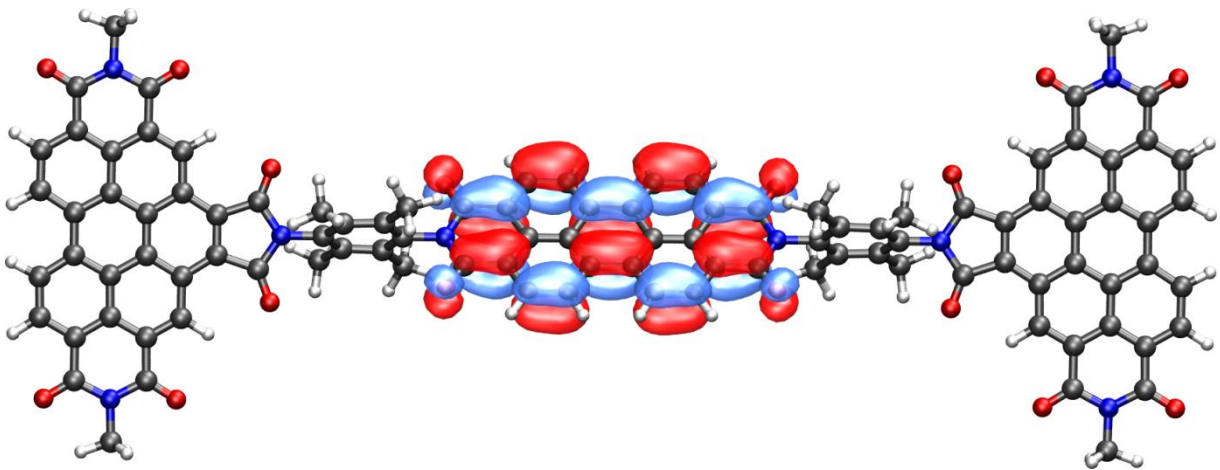


Energie- und Elektronenübertragungen in multichromophoren *peri*-Arylenen



Alexander Philipp Hofer

2012

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

**Energie- und Elektronenübertragungen in multichromophoren
peri-Arylenen**



Alexander Philipp Hofer
aus
Trostberg, Deutschland

2012

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Professor Dr. Heinz Langhals betreut.

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 25.10.2012

Alexander Hofer

Dissertation eingereicht am: 25.10.2012

1. Gutachter: Prof. Dr. Heinz Langhals
2. Gutachter: Prof. Dr. Paul Knochel

Mündliche Prüfung am: 19.12.2012

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 2010 bis August 2012 unter der Anleitung von Prof. Dr. Heinz Langhals am Department für Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München.

Zu Beginn möchte ich Herrn Prof. Dr. Heinz Langhals für die sehr interessante Themenstellung sowie die optimale Betreuung während dieser Arbeit sehr herzlich danken. In den letzten drei Jahren habe ich Sie, als Chef, sehr schätzen gelernt und konnte mir Ihrer Unterstützung und Förderung zu jeder Zeit sicher sein.

Ebenso gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Paul Knochel für die Übernahme des Koreferates, trotz seines engen Terminkalenders.

Ich möchte auch allen Mitarbeitern des Departments Chemie danken, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Hier sind insbesondere Herr Dr. Werner Spahl, Frau Sonja Kosak, Herrn Armin Anders sowie Frau Brigitte Breitenstein (Massenspektroskopie), Herr Dr. David Stephenson und Frau Claudia Dubler (Kernresonanzspektroskopie), Frau Gertraud Käser, Frau Sabine Saurer und Herr Robert Eicher (mikroanalytisches Labor), sowie Dr. Peter Mayer (Röntgenstrukturanalyse) zu nennen. Für die zahlreichen Messungen der IR-, UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren danke ich Frau Carolin Janker. Für die Messungen der transienten Absorptionsspektren gilt mein Dank Herrn Dr. Igor Pugliesi. Auch bei meinem Kommilitonen Patrick Kölle möchte ich mich für die zahlreichen quantenchemischen Rechnungen bedanken.

Bei meinen ehemaligen Arbeitskreiskollegen, Herrn Dr. Sherif Aly Abdel Moez, Herrn Dr. Bernd Böck, Herrn Dr. Simon Kinzel, Herrn Dr. Tim Pust und insbesondere bei Herrn Dr. Andreas Esterbauer, von dem ich viel lernen konnte und dem ich zusätzlich für die geleisteten Korrekturarbeiten danke, möchte ich mich für ihre Unterstützung recht herzlich bedanken. Bei meinen Arbeitskreiskolleginnen und -kollegen möchte ich mich für ihre Hilfsbereitschaft und die gute Arbeitsatmosphäre bedanken. Insbesondere gilt mein Dank den Herren Markus Herman, Moritz Eberspächer, Christian Dietl und Frau Patricia Braun für ihre große Diskussions- und Hilfsbereitschaft in fachlichen Fragen, sowie die lockere und kollegiale Laboratmosphäre. Des Weiteren möchte ich Matthias Zwiener, Tanja Schmid, Thorben Schlücker und Dominik Zgela für einen stets heiteren und kollegialen Laboralltag und ein geregeltes Laborleben danken.

Auch meinen Forschungspraktikanten Diana Haas, Tobias Bauch, Tom Podewin, Thomas Müller, Golnaz Ebrahimi Manie, Alma Tursic-Wunder, Franziska Gold, Kristina Ritter, Daniel Souchay und insbesondere Johannes Feierfeil, sei an dieser Stelle ebenfalls gedankt. Durch ihr engagiertes Arbeiten haben sie maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Meinem Bruder Christoph Hofer möchte ich für seinen Einsatz und sein Streben nach Perfektion in unserem gemeinsamen Kooperationsprojekt recht herzlich danken.

Mein ganz persönlicher Dank gilt meinen Eltern Waltraud und Wilhelm Hofer, auf deren Rückhalt und Unterstützung ich mich auch in schwierigen Phasen immer verlassen konnte. Auch wäre mir mein Studium ohne ihre finanzielle Hilfe nicht möglich gewesen. Danke vielmals für Eure Unterstützung und Hilfe während dieser Zeit!

Zum Schluss gilt mein größter Dank meiner Freundin Kristina, die mir besonders in der Endphase meiner Promotion bedingungslos zur Seite stand. Durch Deine Liebe hast Du mir immer die nötige Kraft und Motivation gegeben auch schwierige Situationen zu meistern. Vielen, vielen Dank dafür und für noch soviel mehr!

Alexander Hofer

Für meine Eltern

*„Ein Gelehrter in seinem Laboratorium ist nicht nur ein Techniker; er steht auch vor den
Naturgesetzen wie ein Kind vor der Märchenwelt.“*

Marie Curie (1867 - 1934)

Inhaltsverzeichnis

1. Allgemeiner Teil	1
1.1 Einleitung	1
1.2 <i>peri</i> -Arylene	2
1.3 Perylenfarbstoffe	3
1.4 Chirale Perylenfarbstoffe	9
1.5 FRET: Förster Resonanz Energie Transfer	10
1.6 Problemstellung	13
2. Theoretischer Teil	15
2.1 <i>peri</i>-Arylenbisimide	15
2.1.1 Syntheseoptimierung zur Darstellung von Terrylenbisimiden	16
2.1.2 Funktionalisierung von S-13 Terrylen Säurebisimid	23
2.1.3 Syntheseoptimierung und Entwicklung neuer Syntheswege zur Darstellung von Quatterrylenbisimiden	27
2.1.4 Funktionalisierung von Quatterrylenbisimid	32
2.1.5 Syntheseversuch von S-13 Sexterrylenbisimid	34
2.2 Entwicklung geeigneter Modellsysteme mit vergrößertem Stokes-Shift zur Untersuchung molekular dynamischer Effekte	36
2.2.1 Synthese von homo-bichromophoren Farbstoffsystemen mit vergrößertem Stokes-Shift auf Basis der Perylenbisimide und Perylenbis-anhydride	37
2.2.2 Synthese eines hetero-bichromophoren Farbstoffsystems mit vergrößertem Stokes-Shift	53
2.3 Aminosubstituierte <i>peri</i>-Arylendicarboximide	58
2.3.1 Reaktionskinetische Untersuchungen	66
2.4 Synthese eines neuen NIR-Farbstoffes durch laterale Kernerweiterung des S-13 Terrylenbisimids	74
2.5 Thermochromie von S-13-Terrylenbisimid und des lateral kernerweiterten Derivats	76

2.6	Farbstoff sensibilisierte organische Solarzellen (Grätzel-Zelle).....	82
2.6.1.	Versuchsaufbau und Messapparatur	84
2.6.2	Messergebnisse	88
2.7	Förster-Resonanz-Energie-Transfer in multichromophoren Systemen.....	94
2.7.1	Synthese trichromophorer Perylenfarbstoffe mit orthogonal stehenden Übergangsmomenten	96
2.7.2	Synthese eines trichromophoren Perylenfarbstoffes ohne definierte Orientierung der Übergangsmomente	107
2.7.3	Synthese hypsochrom absorbierender Trichromophore mit orthogonal stehenden Übergangsmomenten	110
2.7.4	Syntheseversuch eines Perylen-Purpur-Trichromophors	114
2.7.5	Entwicklung neuer Breitbandfarbstoffe mit linear und orthogonal angeordneten Chromophoren	117
2.8	Synthese von homo und hetero bi- und trichromophoren Systemen auf Basis kernsubstituierter Perylenfarbstoffe.....	123
2.9	Chiroptische Untersuchungen an chiralen, bichromophoren Perylenfarbstoffen... 	132
2.9.1	Axial chirale homo-bichromophore Perylenfarbstoffe	133
2.9.1.1	Synthese eines axial chiralen Homo-Bichromophors auf Basis von S-13 Perylenbisimid	136
2.9.1.2	Synthese eines axial chiralen Homo-Bichromophors auf Basis von S-13 Benzoperylenbisimid	140
2.9.2	Axial chirale hetero-bichromophore Perylenfarbstoffe	142
2.9.2.1	Synthese der monochromophoren Ausgangsverbindungen	142
2.9.2.2	Synthese eines axial chiralen Benzoperylen-Perylen-Bichromophors	144
2.9.2.3	Synthese eines axial chiralen Perylen-OBISIM-Bichromophors.....	147
2.9.2.4	Synthese eines axial chiralen Benzoperylen-OBISIM-Bichromophors.....	149
2.10	Wasserlösliche Terrylen- und Rubicenfarbstoffe.....	151
2.10.1	Fluoreszierende Nanopartikel durch Derivatisierung wasserlöslicher Polymere mit Perylen- und Rubicenfarbstoffen	152
2.10.1.1	Synthese eines langwellig absorbierenden wasserlöslichen Farbstoffs auf Basis des S-19 Terrylenbisimids	153

2.10.1.2	Synthese phosphoreszierender wasserlöslicher Farbstoffe auf Basis von Rubicen	156
2.11	Synthese eines stark fluoreszierenden wasserlöslichen Farbstoffs	162
2.12.	Synthese bi-und trifunktionaler Perylenbisimide	165
3.	Zusammenfassung	173
4.	Experimenteller Teil.....	177
4.1	Allgemeine Arbeitstechniken	177
4.2	Analytik.....	178
4.3	Synthese von <i>peri</i>-Arylendicarboxyimiden.....	181
4.3.1	Synthese von Terrylenbisimiden und deren Derivate sowie Vorstufen.....	181
4.3.1.1	2,9 Bis-(1-hexylheptyl)anthra[2,1-,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (9b) ^[20]	181
4.3.1.2	2,9-Bis-(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ,6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (9a) ^[20]	182
4.3.1.3	<i>N</i> -(1-Hexylheptyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid (10) ^[20]	183
4.3.1.4	<i>N</i> -(1-Nonyldecyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid (10a) ^[20]	184
4.3.1.5	Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (21)	185
4.3.1.6	<i>N</i> -(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (19b).....	186
4.3.1.7	<i>N</i> -(1-Nonyldecyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (19a).....	188
4.3.1.8	2-(1-Hexylheptyl)benzo[<i>de</i>]isochinolin-1,3-dion (20b)	189
4.3.1.9	2-(1-Nonyldecyl)benzo[<i>de</i>]isochinolin-1,3-dion (20a)	190
4.3.1.10	2,11-Bis(1-hexylheptyl)benzo[13,14]pentapheno[3,4,5- <i>def</i> :10,9,8- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,10,12(2 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon (17b)	191
4.3.1.11	11-(1-Hexylheptyl)-1 <i>H</i> -benzo[13,14]isochromeno[6',5',4':8,9,10]pentapheno[3,4,5- <i>def</i>]isochinolin-1,3,10,12(11 <i>H</i>)-tetraon (31b)	193
4.3.1.12	2,11-Bis(1-nonyldecyl)benzo[13,14]pentapheno[3,4,5- <i>def</i> :10,9,8- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,10,12(2 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon (17a)	194
4.3.1.13	11-(1-Nonyldecyl)-1 <i>H</i> -benzo[13,14]isochromeno[6',5',4':8,9,10] pentapheno[3,4,5- <i>def</i>]isochinolin-1,3,10,12(11 <i>H</i>)-tetraon (31a)	196

4.3.1.14	Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisanhydrid (32).....	197
4.3.1.15	2-(2,5-Di- <i>tert</i> -butylphenyl)benzo[<i>de</i>]isochinolin-1,3-dion (22).....	198
4.3.1.16	2-(2,5-Di- <i>tert</i> -butylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (23).....	199
4.3.1.17	2-Aminobenzo[<i>de</i>]isochinolin-1,3-dion (25).....	200
4.3.1.18	<i>N,N'</i> -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N'</i> -[aminobenzo[<i>de</i>]isochinolin-1,3-dion]benzo[<i>ghi</i>]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (27).....	202
4.3.1.19	6-Bromo-2-(1-hexylheptyl)benzo[<i>de</i>]isochinolin-1,3-dion (36).....	203
4.3.1.20	3-Bromoperylen (33).....	205
4.3.1.21	4,4,5,5-Tetramethyl-2-perylene-3-yl[1,3,2]dioxaborolan (34).....	206
4.3.1.22	2-(1-Hexylheptyl)-6-perylene-3-yl-benzo[<i>de</i>]isochinolin-1,3-dion (37).....	207
4.3.1.23	<i>N</i> -(1-Hexylheptyl)terrylen-3,4-dicarbonsäureimid (38).....	209
4.3.1.24	Terrylen (40).....	210
4.3.2	Synthese von Quaterrylenbisimidinen und deren Derivate sowie Vorstufen.....	211
4.3.2.1	9-Bromo- <i>N</i> -(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (41b).....	211
4.3.2.2	9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (42b).....	213
4.3.2.3	9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-nonyldecylimid)] (42a).....	215
4.3.2.4	Quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäure-3,4:13,14-bis(1-nonyldecylimid) (18a).....	217
4.3.2.5	3,10-Dibromoperylen (43).....	218
4.3.2.6	Bis(4,4,5,5-Tetramethyl-2-perylene-3,10-yl[1,3,2]dioxaborolan) (44).....	219
4.3.2.7	Bis[2-(1-Hexylheptyl)-6-perylene-3,10-yl-benzo[<i>de</i>]isochinolin-1,3-dion] (45).....	220
4.3.2.8	Quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäure-3,4:13,14-bis(1-hexylheptylimid) (18b).....	222
4.3.2.9	Quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-13,14-(1-hexylheptylimid) (46b).....	224
4.3.2.10	Quaterrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisanhydrid (47).....	225
4.3.3	Darstellungsversuche von Sexterrylen.....	226
4.3.3.1	<i>N</i> -(1-Heptylhexyl)-9-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-3,4-perylene dicarbonsäureimid (49).....	226
4.3.3.2	8,8'-(Perylen-3,10-diyl)bis(2-(1-hexylheptyl)-1 <i>H</i> -benzo[5,10]anthra[2,1,9- <i>def</i>]isochinolin-1,3(2 <i>H</i>)-dion) (50).....	228
4.4	Synthese von Perylenfarbstoffen mit vergrößertem Stokes-Shift	230
4.4.1	Synthese der verwendeten Vorstufen	230

4.4.1.1	2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,-10,12(2 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon (11b)	230
4.4.1.2	11-(1-Hexylheptyl)-2-phenylisochromeno[7,8- <i>d</i>]imidazoloanthra[2,1,9- <i>fgh</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]isochinolin-1,3,10,12(2 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon (53b)	231
4.4.1.3	2,11-Bis(1-nonyldecyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,-10,12(2 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon (11a).....	232
4.4.1.4	11-(1-Nonyldecyl)-2-phenylisochromeno[7,8- <i>d</i>]imidazoloanthra[2,1,9- <i>fgh</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]isochinolin-1,3,10,12(2 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon (53a).....	234
4.4.1.5	2-Phenyl-5-(1-hexylheptyl)benzo[5,10]anthra[2,1,9- <i>def</i>]imidazo[4,5- <i>h</i>]isochinolin-4,6(3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-dion (54).....	236
4.4.1.6	12-Bromo-2-phenyl-5-(1-hexylheptyl)benzo[5,10]anthra[2,1,9- <i>def</i>]imidazo[4,5- <i>h</i>]isoquinolin-4,6(3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-dion (55)	238
4.4.1.7	9-Bromoperylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (51)	240
4.4.2	Übergangsmetall katalysierte Kopplungen zu den Bichromophorenfarbstoffen mit vergrößertem Stokes Shift.....	241
4.4.2.1	2,2'-Diphenyl-5,5'-di(1-hexylheptyl)-[12,12'-bibenzo[5,10]anthra[2,1,9- <i>def</i>]imidazo[4,5- <i>h</i>]isochinolin]-4,4',6,6'(3 <i>H</i> ,3' <i>H</i> ,5 <i>H</i> ,5' <i>H</i>)-tetraon (58).....	241
4.4.2.2	[8,8'-Bibenzo[5,10]anthra[2,1,9- <i>def</i>]isochromen]-1,1',3,3'-tetraon (52)	243
4.4.2.3	12-(1,3-Dioxo-2-(1-hexylheptyl)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[5,10]anthra[2,1,9- <i>def</i>]isochinolin-8-yl)-2-phenyl-5-1-hexylheptyl-benzo[5,10]anthra[2,1,9- <i>def</i>]imidazo[4,5- <i>h</i>]isoquinolin-4,6(3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-dion (58).....	244
4.4.2.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung einer Farbstoff-PMMA-Platte....	246
4.5	Synthese aminosubstituierter <i>peri</i>-Arylencarboximide	247
4.5.1	<i>N,N'</i> -Bis(1-hexylheptyl)-2-(<i>N</i> -pyrrolidinyl)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimid (59).....	247
4.5.2	<i>N,N'</i> -Bis(1-hexylheptyl)-2,13-bis(<i>N</i> -pyrrolidinyl)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimid (60).....	248
4.5.3	<i>N,N'</i> -Bis(1-hexylheptyl)-2-(<i>N</i> -pyrrolidinyl)terrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurebisimid (61).....	250
4.5.4	<i>N,N'</i> -Bis(1-hexylheptyl)-2,15-bis(<i>N</i> -pyrrolidinyl)terrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurebisimid (61).....	252
4.5.5	Synthese von 63a und 63b	253

4.6	Synthese eines Terrylenfarbstoffes mit lateral heterocyclischer Ringerweiterung (64)	255
4.7	Förster-Resonanz-Energie-Transfer in Multichromophoren Farbstoffsystemen	257
4.7.1	Synthese der verwendeten Vorstufen	257
4.7.1.1	<i>N,N'</i> -Bis(1-hexylheptyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (14).....	257
4.7.1.2	1,2,4,5-Tetramethyl-3,6-dinitrobenzol (68a)	258
4.7.1.3	2,3,5,6-Tetramethylbenzol-1,4-diamin (68).....	259
4.7.1.4	2,9-Bis-(4-amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (69).....	260
4.7.1.5	2,9-Diaminoanthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisoquinolin-1,3,8,10-tetraon (72) ...	261
4.7.1.6	2,9-Bis-(4-aminobutyl)-anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (75)	262
4.7.1.7	2,7-Bis-(4-amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)benzo[<i>lmn</i>][3,8] phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (78).....	263
4.7.1.8	2,7-Diaminobenzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (78).....	263
4.7.1.9	<i>N,N''</i> -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N'</i> -(4-amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-imid (70)	264
4.7.1.10	<i>N,N'</i> -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N'</i> -(amino)benzo[<i>ghi</i>]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-imid (73).....	266
4.7.2	Synthese von Trichromophoren mit orthogonal angeordneten Übergangsmomenten .	268
4.7.2.1	Synthese von 71	268
4.7.2.2	Synthese von 74	270
4.7.3	Synthese eines Trichromophors ohne definierte Orientierung der Übergangsmomente	272
4.7.3.1	Synthese von 76	272
4.7.4	Synthese hypsochrom absorbierender Trichromophore mit orthogonal stehenden Übergangsmomenten	274
4.7.4.1	Synthese von 79	274
4.7.4.2	Synthese von 81	276
4.7.5	Darstellungsversuch eines Purpur-Perylen-Trichromophors.....	278
4.7.5.1	Synthese der verwendeten Vorstufen	278

4.7.5.1.1	Essigsäureacetoxy-(4-brom-2-nitrophenyl)methylester (83).....	278
4.7.5.1.2	4-Brom-2-nitrobenzaldehyd (84)	279
4.7.5.1.3	6,6'-Dibrom-1 <i>H</i> ,1' <i>H</i> -[2,2']biindolylden-3,3'-dion (85)	279
4.7.5.1.4	6,6'-Dibrom-3,3'-dioxo-3 <i>H</i> ,3' <i>H</i> -[2,2']biindolylden-1,1'-dicarboxylsäure-1'-tert-butylester-1-isopropylester (86)	280
4.7.5.1.5	2-(4-Ethynylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (87).....	281
4.7.5.2	Synthese des Perylen-Purpur-Trichromophors 88	283
4.7.6	Synthese von Bichromophoren mit linear und orthogonal angeordneten Übergangsmomenten	284
4.7.6.1	Synthese der verwendeten Vorstufen	284
4.7.6.1.1	2-Amino-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (91).....	284
4.7.6.1.2	2-Amino-11-(1-hexylheptyl)-2-phenylisochromeno[7,8- <i>d</i>]imidazoloanthra[2,1,9- <i>fgh</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]isochinolin-1,3,10,12(2 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon (89)	285
4.7.6.2	Synthese eines Benzoperylen-Obisim-Bichromophors (90).....	287
4.7.6.3	Synthese eines Perylen-Obisim-Bichromophors (92).....	289
4.8	Synthese von multichromophoren kernsubstituierten Perylenfarbstoffen	291
4.8.1	Synthese der verwendeten Vorstufen	291
4.8.1.1	1-Nitro- <i>N,N'</i> -bis-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bisimid (93)	291
4.8.1.2	1,6-Dinitroperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (97a) und 1,7-Dinitroperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (97b)	293
4.8.1.3	1-Amino- <i>N,N'</i> -bis-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bisimid (94).....	294
4.8.1.4	1,6-Diaminoperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (98a) und 1,7-Diaminoperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (98b)	296
4.8.2	Synthese der kernsubstituierten Bichromophore	297
4.8.2.1	2',9,9'-Tris(1-hexylheptyl)-1 <i>H</i> -[2,5'-bianthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin]-1,1',3,3',8,8',10,10'(2' <i>H</i> ,9 <i>H</i> ,9' <i>H</i>)-octaon (95)	297
4.8.2.2	Synthese von 96	299
4.8.3	Synthese der kernsubstituierten Trichromophore	301

4.8.3.1	2',9,9',9''-Tetra(1-hexylheptyl)-1 <i>H</i> ,1'' <i>H</i> -[2,5':13',2''-teranthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin]-1,1',1'',3,3',3'',8,8',8'',10,10',10''(2' <i>H</i> ,9 <i>H</i> ,9' <i>H</i> ,9'' <i>H</i>)-dodecaon (99a) und 2',9,9',9''-Tetra(1-hexylheptyl)-1 <i>H</i> ,1'' <i>H</i> -[2,5':12',2''-teranthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin]-1,1',1'',3,3',3'',8,8',8'',10,10',10''(2' <i>H</i> ,9 <i>H</i> ,9' <i>H</i> ,9'' <i>H</i>)-dodecaon (99b)	301
4.8.3.2	Synthese von 100a und 100b	303
4.9	Synthese axial chiraler Homo- und Hetero Bichromophore	305
4.9.1	Synthese axial chiraler Homo-Bichromophore	305
4.9.1.1	(<i>R</i>)-9,9'-(6,6'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)bis(2-(1-hexylheptyl) anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon) (102)	305
4.9.1.2	(<i>S</i>)-9,9'-(6,6'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)bis(2-(1-hexylheptyl) anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon) (103)	307
4.9.1.3	Synthese von 104	309
4.9.2	Synthese der monochromophoren Farbstoffvorläufer	311
4.9.2.1	(<i>R</i>)-2-(2'-Amino-6,6'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)-9-(1-hexylheptyl) anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon (105)	311
4.9.2.2	Synthese von 106	313
4.9.3	Synthese axial chiraler Hetero-Bichromophore	315
4.9.3.1	Synthese von 107	315
4.9.3.2	Synthese von 108	317
4.9.3.3	Synthese von 109	319
4.10	Wasserlösliche Farbstoffe durch Derivatisierung mit PVA	321
4.10.1	Synthese der verwendeten Vorstufen	321
4.10.1.1	4-[1,3]Dioxolan-2-yl-benzonitril (111)	321
4.10.1.2	4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzylamin (112)	322
4.10.1.3	Synthese von 113	323
4.10.1.4	Rubicen (115)	324
4.10.1.5	5-Acetylrubicen (116) ^[120]	326
4.10.1.6	5-Nitrorubicen (118) ^[119]	328
4.10.1.7	5-Aminorubicen (119) ^[119]	329
4.10.1.8	2-(4-(Bromomethyl)phenyl)-1,3-dioxolan (120)	330
4.10.1.9	4-((Rubicen-13-ylamino)methyl)benzaldehyd (122)	331

4.10.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese eines funktionalen Polyvinylalkohols über eine polymeranaloge Reaktion	332
4.11	Synthese eines wasserlöslichen Perylenfarbstoffes	333
4.11.1	12-Phenyl-1 <i>H</i> -isochromeno[6",5",4":10',5',6']anthra[2',1',9':4,5,6] isochromeno[7,8- <i>d</i>]imidazol-1,3,8,10(11 <i>H</i>)-tetraon (124)	333
4.12	Bifunktionalisierung von Perlyenfarbstoffen	334
4.12.1	Synthese der Vorstufen	334
4.12.1.1	<i>N,N'</i> -Bis-(2,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)perlyen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (127)	334
4.12.1.2	2,5-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>N</i> -tosylanilin (128)	335
4.12.1.3	4-Brom-2,5-di- <i>tert</i> -butylanilin (131)	336
4.12.1.4	4-Brom-2- <i>tert</i> -butylanilin (134)	338
4.12.2	Synthese bifunktionaler Perylenfarbstoffe	339
4.12.2.1	<i>N,N'</i> -Bis-(4-brom-2,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)perlyen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (129)	339
4.12.2.2	<i>N,N'</i> -Bis-(4-brom-2,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)benzo[<i>ghi</i>]perlyen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis-(dicarboximid)-11,12-anhydrid (132)	341
4.12.2.3	<i>N,N'</i> -Bis-(4-brom-2- <i>tert</i> -butylphenyl)perlyen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (135)	342
5.	Anhang	345
5.1	Nomenklatur der aufgeführten Verbindungen	345
5.2	Verwendete Einheiten und Abkürzungen	346
5.3	Kristallstrukturdaten	349
5.4	Abbildungsverzeichnis	358
5.5	Tabellenverzeichnis	369
5.6	Literaturverzeichnis	374

1. Allgemeiner Teil

1.1 Einleitung

„Alle diese Farben von wunderbarer Schönheit entstehen durch noch wunderbarere chemische Umwandlung aus dem einen und dem nämlichen Ausgangsmaterial, aus dem ekelhaften Teer.“^[1]

Farbstoffe faszinieren die Menschheit seit Jahrtausenden und waren begehrte und geschätzte Güter. Bereits vor über 30.000 Jahren fertigten Menschen Höhlengemälde mit Hilfe von Farbpigmenten. Davon zeugen Funde wie die Gemälde in der Chauvet-Höhle in Frankreich.^[2] Mit der Zeit bediente sich der Mensch nicht nur der natürlich vorkommenden Pigmente, sondern begann diese auch künstlich herzustellen. Die Ägypter färbten vor mehr als 4000 Jahren ihre Textilien durch Verküpfung mit dem auch heute noch in der Textilfärbung bedeutsamen Indigo. Auch das Prinzip der Beizenfärbung mit Alizarin in Form von Türkischrot-Färberei stammt aus der Antike. Aufgrund der damaligen „Farbknappheit“ waren schwer zugängliche Pigmente wie der antike Purpur, der aus Purpurschnecken gewonnen wurde, nur Menschen von hohem sozialem Rang vorbehalten. Für die Herstellung von 1.4 g Purpur wurden bis zu 12.000 Schnecken benötigt.^[3] Dies führte dazu, dass die Farbe des Purpurs für Geld und Macht stand und nur den Kaisern, Päpsten und Kardinälen vorbehalten war. Erst ab Mitte des 19. Jahrhunderts änderte sich diese Farbkennzeichnung mit dem Aufkommen von erschwinglichen, synthetisch hergestellten Farbstoffen.

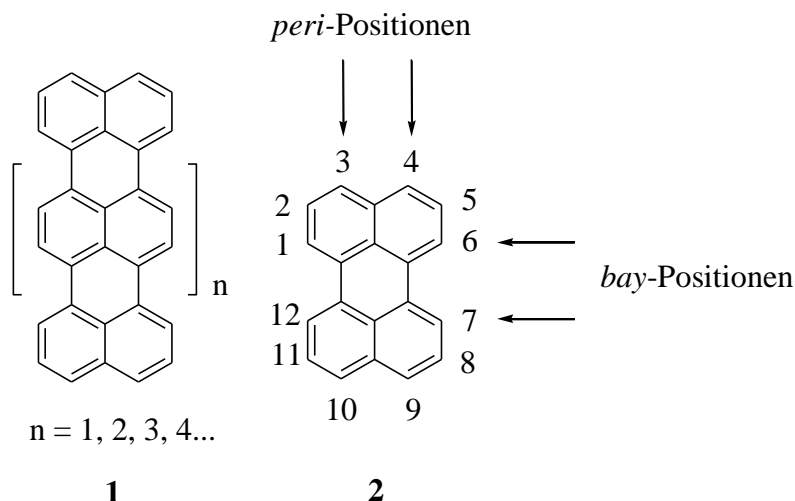
Heutzutage sind die Naturfarbstoffe von den synthetischen Farbstoffen fast vollständig verdrängt worden. Als Begründer der modernen Farbstoffchemie gilt *William H. Perkin*^[4], der im Jahre 1856 einen der ersten organischen Synthetik-Farbstoffe, das Mauvein, entwickelte. Diese Entdeckung war eher zufällig, denn ursprünglich war Perkin auf der Suche nach einem wirksamen Mittel gegen Malaria, dem Chinin, welches er durch die Oxidation von Allyltoluidin mit Kaliumdichromat herstellen wollte. Der Versuch scheiterte, doch nur wenig später erhielt er aus einer Mischung aus Anilin und Toluidinderivaten das Mauvein, einen blauen Farbstoff, welcher sich hervorragend zur Textilfärbung eignete. Er ebnete damit den Weg für eine Vielzahl von neuen synthetischen Farbstoffen. Nur 2 Jahre später erschloss *Johann Peter Griëß* durch die Entdeckung der Azokupplung eine neue Farbstoffklasse, die der

Azofarbstoffe. 1878 gelang *Adolf v. Bayer* die Synthese des auch heute noch wichtigen Textilfarbstoffs Indigo, der der Farbstoff-Industrie nach Weiterentwicklung zur Heumann-Pfleger-Synthese enorme Gewinne einbrachte. Die deutsche Farbstoff-Industrie bestritt früh eine Schlüsselrolle in der Farbstoffsynthese. Zwischen 1860 und 1870 entstanden die wichtigsten Farbstoff-Fabriken Deutschlands. Darunter waren unter anderem *Bayer*, *Hoechst*, *Kalle* (alle 1863), *BASF* (1865), *Agfa* (1867) und *Cassella* (1870). Nach dem 1. Weltkrieg schwand jedoch diese Vormachtstellung und konnte auch mit Gründung der *I. G. Farben* (Interessen-Farbengemeinschaft AG) nicht zurück gewonnen werden.^[5] Die Farbstoffforschung war lange Zeit von der Textilfärbung dominiert. In den letzten Jahrzehnten wurden jedoch über die bloße Textilfärbung hinaus weitere Forderungen physikalischer und chemischer Natur an Farbstoffe gestellt.

In diesem Zusammenhang spricht man von "funktionellen Farbstoffen"^[6], die für ihre Anwendungsgebiete auf molekularer Ebene speziell modifiziert werden. Diese Farbstoffe müssen verschiedenste Anforderungen erfüllen, wie z.B.: photochemische und photoelektrische Aktivität, Lichtemission oder lichtinduzierte Polarisation.^[7] Typische Anwendungsgebiete liegen daher in der Biotechnologie, der Genetik sowie der Energieumwandlung und Datenspeicherung.^[8,9,10]

1.2 *Peri-Arylene*

Als *peri-Arylene* (oft auch verkürzt als Rylene bezeichnet) wird die homologe Reihe der in *peri*-Position verknüpften Naphthalin-Einheiten bezeichnet. Abbildung 1 zeigt die allgemeine Strukturformel der Rylene als Oligo(*peri*-Naphthalen) (**1**) sowie die Nomenklatur der Perylene (**2**). Dabei ergeben zwei verknüpfte Naphthalin-Einheiten Perylen, drei Terrylen und vier Quatterylen, welche bereits im Jahre 1956 von *E. Clar* beschrieben wurden.^[11] Diese Reihe lässt sich mittlerweile bis zum Sexterylen erweitern und schiebt die Absorption somit weit in den Nahen-Infrarot(NIR)-Bereich.^[12] Der bathochrome Shift erklärt sich durch die jeweilige Anhebung des HOMOs aufgrund der Vergrößerung entlang der Anregungsachse und den dadurch resultierenden kleineren HOMO-LUMO Abstand.^[13] Erfolgt eine Substitution an den Positionen 3,4 bzw. 9,10 wird der Präfix *peri* verwendet, während die Positionen 1,12 und 6,7 als *bay*-Region bezeichnet werden.

Abbildung 1: Allgemeine Struktur der *peri*-Arylene.

Die dazu analogen *peri*-Arylencarboximide zeichnen sich vor allem durch ihre hohe chemische und photochemische Stabilität sowie durch hohe Fluoreszenzquantenausbeuten aus.^[12,14] Bis jetzt erschwert jedoch der mit der Ausdehnung des π -Systems einhergehende Löslichkeitsverlust in organischen Medien die Anwendung in Bereichen wie Medizin und Technik.^[12] Die Derivatisierungsmöglichkeiten der *peri*-Arylencarboximide beschränken sich jedoch nicht nur auf die Verlängerung des chromophoren Systems entlang der Achse. Sie können zudem in der *cis*-Butadien ähnlichen Anordnung, der *bay*-Position, funktionalisiert werden. Dabei entscheiden Art und Position der Substituenten über Löslichkeit, optische Eigenschaften und Aggregationsverhalten.

1.3 Perylenfarbstoffe

Perylenfarbstoffe sind die bekanntesten Vertreter der *Peri*-Arylene und wurden erstmals 1913 von *Kardos*^[15] entdeckt. Abbildung 2 zeigt die Synthese ausgehend von Acenaphthen (**3**). Durch eine V_2O_5 katalysierte Oxidation mit Salpetersäure oder Luftsauerstoff von **3** gelangt man zum 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid (**4**), welches durch Kondensation mit Ammoniak weiter zum Naphthalsäureimid (**5**) umgesetzt wird. Anschließend erfolgt die oxidative Kupplung von **5** in einer Kaliumhydroxidschmelze zum Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**6**). Durch die Hydrolyse von **6** mit konzentrierter Schwefelsäure wird das Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**7**) erhalten. Ausgehend von **7** wird Perylen (**2**) durch eine Decarboxylierung synthetisiert. Aufgrund ihrer

schlechten Löslichkeit wurden die Perylenfarbstoffe zuerst nur als Küpenfarbstoffe in der Textilfärbung, später als Pigment im großtechnischen Maßstab verwendet. Erst 1959 entdeckten *Geissler* und *Remy*^[16] ihr Potential als Fluoreszenzfarbstoffe. Das Grundgerüst bildet Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**7**), welches jedoch selbst keine Fluoreszenz zeigt. Durch die Umsetzung von **7** mit sterisch anspruchsvollen primären aromatischen und aliphatischen Aminen werden die Perylenbisimide (**8**) erhalten.

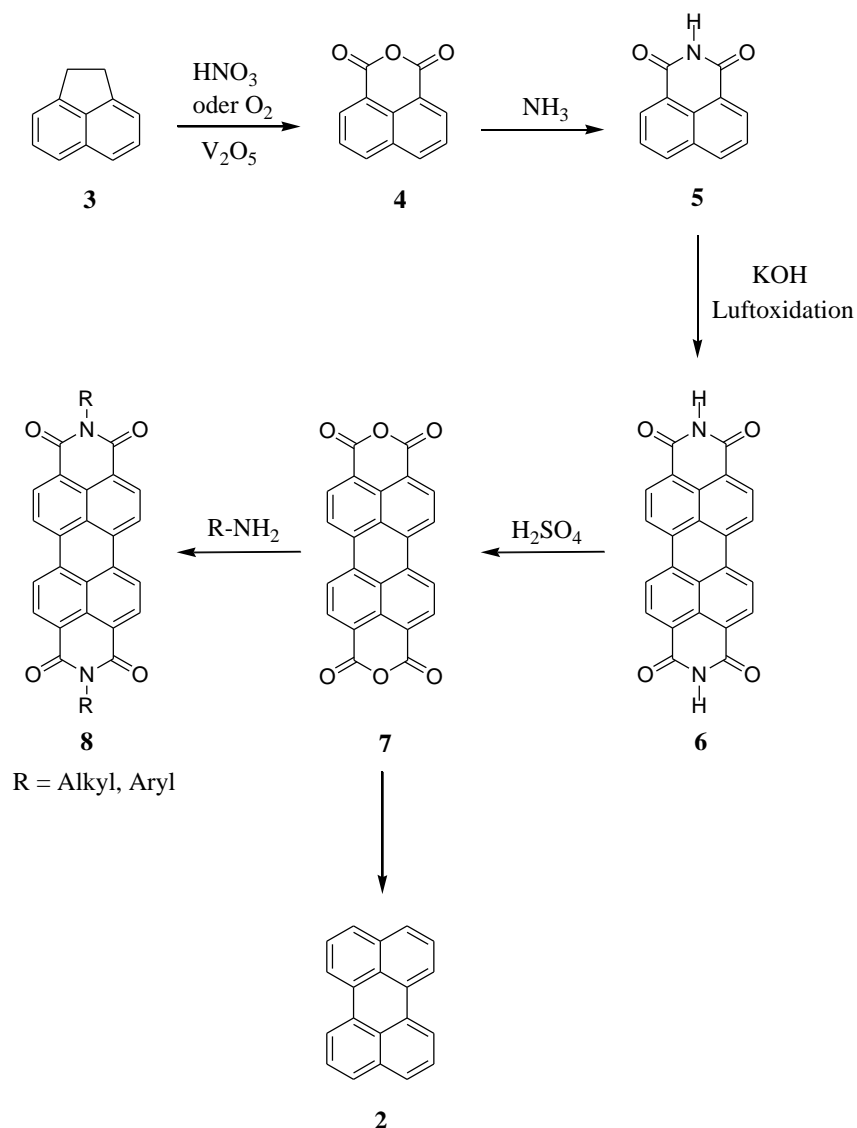


Abbildung 2: Überblick der Synthese von Perylenfarbstoffen und Pigmenten.

Diese zeichnen sich durch ihre sehr guten optischen Eigenschaften (Fluoreszenzquantenausbeute $\Phi \approx 100\%$ in Chloroform (CHCl_3); hoher molarer Extinktionskoeffizient $\epsilon = 88000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ in CHCl_3), ihre chemische Beständigkeit sowie ihre geringe Toxizität aus. Aufgrund der Schwerlöslichkeit sowie der hohen

Aggregationstendenz der Verbindung kann es jedoch zu einer Fluoreszenzlöschung kommen. Deshalb ist es notwendig löslichkeitssteigernde Gruppen einzuführen. Dazu werden 2,5-Di-*tert*-butylphenylamine sowie *sek*-Alkylamine in die Anhydridfunktion des Perylenbis-anhydrids (**7**) einkondensiert.^[17,18,19,20] Bei den *sek*-Alkylaminen werden bevorzugt Amine mit gleich langen Kettensegmenten wie 1-Hexylheptyl-Reste oder 1-Nonyldecyl-Reste verwendet, da diese Substituenten kein stereogenes Zentrum aufweisen und so die Bildung von Diastereomerenpaaren verhindert wird. Die bei der Umsetzung von **7** mit 1-Hexylheptylamin resultierende Substanz S-13¹ (**9b**) wird als Fluoreszenzstandardverbindung^[21] verwendet (Abbildung 3).

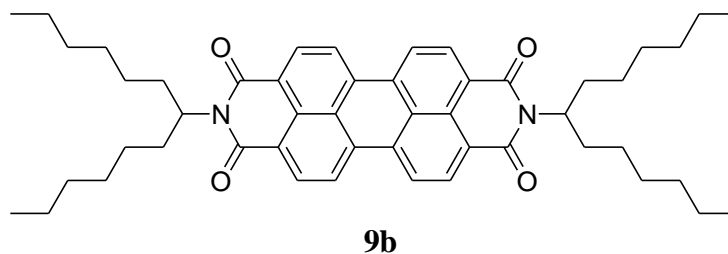


Abbildung 3: Strukturformel der Fluoreszenzstandardverbindung S-13 (**9b**).

Quantenmechanische Rechnungen haben gezeigt, dass sowohl im LUMO als auch im HOMO des Perylenchromophors eine Knotenebene an den Stickstoffatomen vorliegt, so dass die Substituenten R keinerlei Einfluss auf das Absorptionsverhalten des Farbstoffs haben.^[22] Somit ist es möglich verschiedenste Funktionalisierungen durchzuführen, ohne dabei die optischen Eigenschaften zu verändern. Durch partielle Verseifung von **9b** mit KOH wird das S-13-MIMA² (**10b**) erhalten, welches anstelle des Imids eine Carbonsäureanhydridfunktion aufweist.^[23] Dadurch können durch die Umsetzung mit beliebigen Aminen unsymmetrisch substituierte Perylenfarbstoffe synthetisiert werden. Abbildung 4 zeigt die Struktur des einseitig verseiften S-13-Perylenbisimids.

¹ 2,9-Bis-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**9b**) im folgenden als S-13 bezeichnet.

² S-13-Mono-Imid-Mono-Anhydrid (**10b**) nachfolgend als S-13-MIMA bezeichnet.

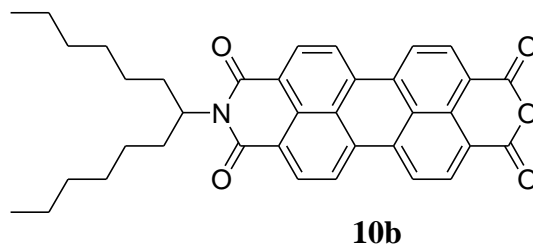


Abbildung 4: Strukturformel von S-13-MIMA (10b).

Eine weitere Möglichkeit zur Veränderung der Absorptionseigenschaften von Perylenfarbstoffen, neben der in Abschnitt 1.2 beschriebenen Erweiterung des aromatischen Systems mit Naphthalineinheiten, ist die Variation des Substitutionsmusters am aromatischen Kern. Durch die Einführung von Donor oder Akzeptorgruppen kommt es somit nach der Farbstofftheorie von *König*^[24] und *Ismalski*^[25] zu bathochromen bzw. zu hypsochromen Verschiebungen der Absorptionsspektren. Diese besagt, dass das chromophore System der meisten organischen Farbstoffe aus Donorsubstituenten (Do.) und Akzeptorsubstituenten (Akz.), welche über ein π -System verbunden werden, aufgebaut sind. Daraus ergeben sich folgende Variationen:^[26,27]

Do. – π – Akz. – π – Do. (I)

Akz. – π – Do – π – Akz. (II)

Die Perylenbisimide (**8**) lassen sich dem System (II) zuordnen. Die Carbonylfunktionen der Imidgruppen dienen dabei als Akzeptoren, jedoch fehlen zusätzliche Donorgruppen, und somit folgt eine relativ kurzweilige Absorption. Im Jahre 2007 gelang es *H. Langhals*, *A. Obermeier* und *S. Kinzel* eine zusätzliche Donorfunktion durch die Umsetzung von S-13 (**9**) mit Natriumamid in Benzonnitril einzuführen.^[28] In Abbildung 5 ist die dabei entstehende Verbindung S-13-OBISIM³ (**11b**) dargestellt.

³ 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**11b**) im folgenden der Arbeit als S-13-OBISIM bezeichnet.

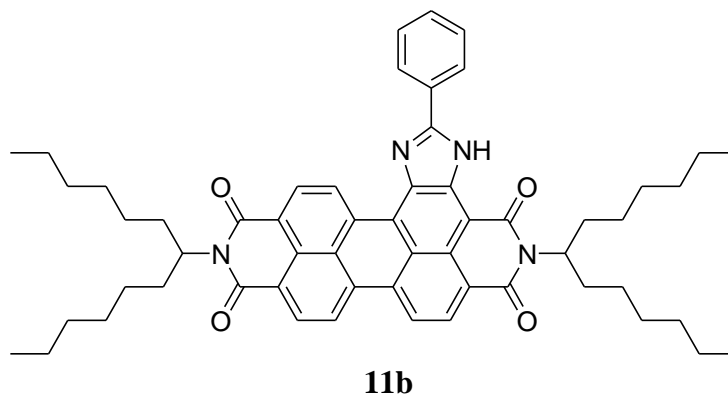


Abbildung 5: Strukturformel von S-13-OBISIM (11b).

Diese Perylenfarbstoffe mit lateraler Ringerweiterung zeigen eine breite Absorption, die vom UV-Bereich bis weit in den sichtbaren Bereich reicht. Zudem besitzen sie ebenfalls eine sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeute von annähernd 100 % sowie einen sehr hohen molaren Extinktionskoeffizienten ($\epsilon = 88000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ in CHCl_3). Eine weitere Möglichkeit einen bathochromen Shift zu erreichen, stellt die Einführung von Pyrrolidin als Donorgruppe am Perylenkern dar. Dies geschieht durch die Umsetzung von S-13-Perylenbisimid (**9b**) in Pyrrolidin und wurde erstmals im Jahre 2011 von *H. Langhals* und *S. Christian* beschrieben. Dabei wird sowohl der monosubstituierte (**12**) als auch der disubstituierte (**13**) Farbstoff erhalten (Abbildung 6).^[29]

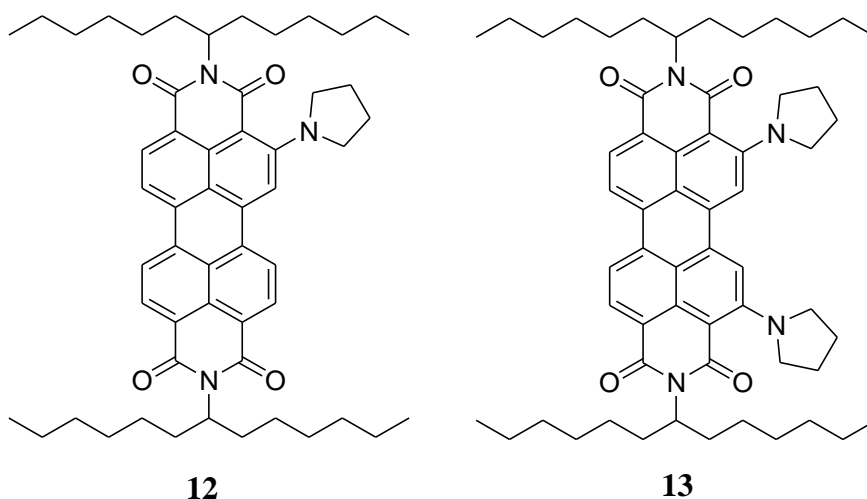


Abbildung 6: Amino-substituierte Perylenfarbstoffe (12) und (13) mit bathochrom verschobener Absorption.

Um den kompletten sichtbaren Bereich abzudecken, bedarf es einer hypsochromen Verschiebung der Absorption ausgehend von S-13-Perylenbisimid (**9b**). Dazu entwickelten *H.*

Langhals und S. Kirner bereits im Jahre 2000 die Darstellung von S-13-Benzoperylen⁴ (**14**) über eine *Diels-Alder-Reaktion* von **9b** mit Maleinsäureanhydrid und anschließender Oxidation mit Chloranil (Abbildung 7).^[30]

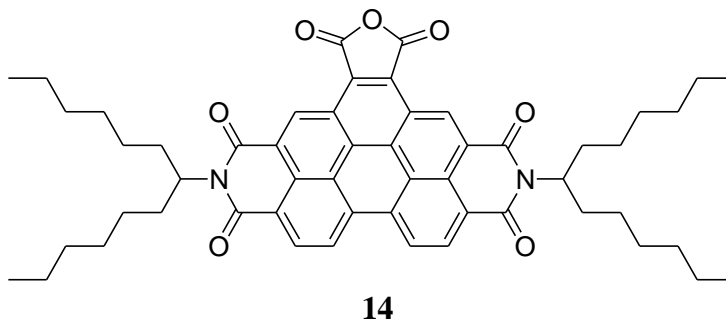
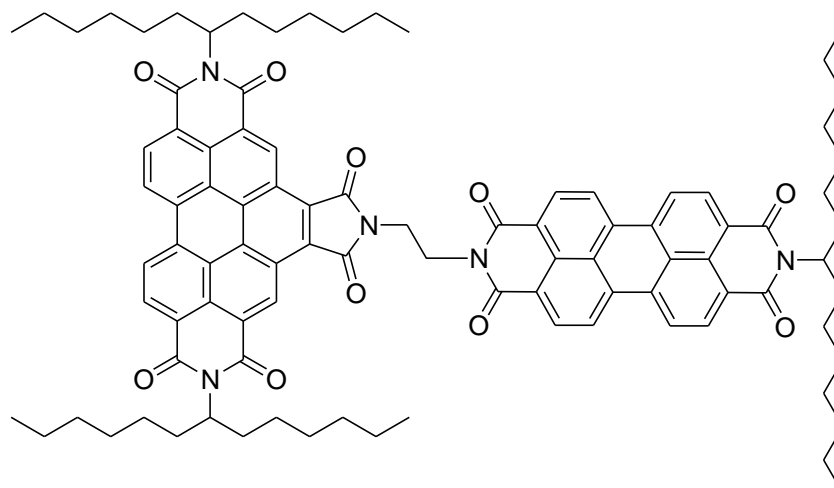


Abbildung 7: Struktur von S-13-Benzoperylen (**14**).

Bei S-13-Benzoperylen (**14**) wurde das π -System durch die Einführung einer C=C-Brücke vergrößert, welches eine hypsochrome Verschiebung der Absorption im Vergleich zu S-13 (**9**) zur Folge hat. Durch die Einführung einer zusätzlichen Carbonsäureanhydridfunktion lassen sich somit weitere Funktionalisierungen orthogonal zur *N-N*-Molekülachse durchführen. Durch eine Kombination des hypsochrom absorbierenden Benzoperylens mit dem stark fluoreszierenden S-13-Perylenbisimids (**9b**) über eine Ethylenbrücke gelangt man zum Breitbandfarbstoff **C25**⁵ (Abbildung 8).

⁴ *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]-perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid wird im folgenden als S-13-Benzoperylen bezeichnet.

⁵ *N*²,*N*³-[Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarboxyl-2,3:8,9:11,12-tris(dicarboximid)]-*N*¹,*N*^{1'}-(1,2-ethyl)-[*N*^{2'}-(1-octylnonyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid)] wird als C25 bezeichnet



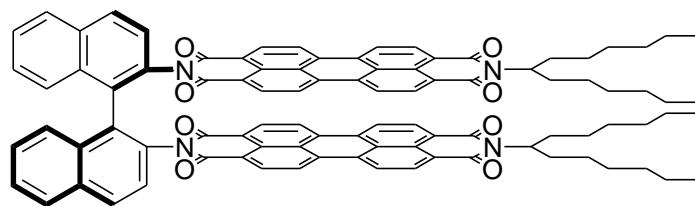
15

Abbildung 8: Strukturformel von C25 (15).

Dieser Farbstoff wurde im Jahre 2001 entwickelt und vereint sowohl die Absorptionseigenschaften von S-13-Benzoperylen, sowie die des **S-13**. Zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten von Benzoperylen-Perylen, Bi- und Trichromophoren wird dieser als Fluoreszenzstandard eingesetzt.^[31]

1.4 Chirale Perylenfarbstoffe

Chirale Farbstoffstrukturen besitzen eine zentrale Bedeutung bei den in der Natur ablaufenden chemischen Prozessen. Das sogenannte „Special Pair“ (SP), welches aus zwei zueinander verschobenen und verdrehten Porphyrin-Chromophoren besteht, stellt eine Teilstruktur des für die Photosynthese verantwortlichen Reaktionszentrums dar. Durch die Entwicklung geeigneter Modellsubstanzen ist es möglich Ordnungsprinzipien und Abläufe in komplexen chiralen Strukturen nachzustellen. Durch den Einsatz chiraler Linker wie das achsenchirale 2,2'-Diamino-1,1'-binaphthyl, welches mit zwei Perylenchromophoren zum bichromophoren Perylenfarbstoff (**16**) umgesetzt wird, konnte so eine ähnliche molekulare Geometrie wie im *SP* geschaffen werden (Abbildung 9).^[32,33]



16

Abbildung 9: Achsenchiraler Perylenbichromophor (16) als Modells substanz für das „Special Pair“ (SP).

Der durch diese chirale Anordnung resultierende chirale Circular dichroismus eignet sich besonders zur Untersuchung intramolekularer Wechselwirkungen. Praktische Anwendungen könnten diese chiralen Perylenfarbstoffe in Sicherheitsmarkierungen finden, um eine eindeutige Identifizierung von Wertgegenständen (z.B.: Banknoten, Pässe oder hochwertige Markenprodukte) zu gewährleisten.^[34]

1.5 FRET: Förster Resonanz Energie Transfer

Die Photosynthese stellt die Grundlage des Lebens auf der Erde dar. Das Chlorophyll überträgt dabei die eingefangene Energie des Sonnenlichts verlustfrei zwischen den Molekülen bis auf das Photosynthese-Reaktionszentrum. Dieser Vorgang kann durch die *Förster-Theorie* beschrieben werden. *Theodor Förster* beschrieb erstmals im Jahre 1946 die Theorie des strahlungslosen Energietransfers zwischen zwei chromophoren Einheiten.^[35] Mit diesem physikalischen Modell lassen sich intermolekulare Chromophor-Abstände im Bereich von 1-10 nm exakt bestimmen. Der Fluoreszenz-Resonanz-Energie-Transfer (FRET) ist ein strahlungsloser Vorgang, bei dem ein hypsochrom absorbierender Farbstoff (Donor) im angeregten Zustand Energie auf ein zweites Farbstoffmolekül (Akzeptor) überträgt. Überlappt das Donor-Emissionspektrum nach thermischer Relaxation zu mindestens 30 %^[36] mit dem Absorptionsspektrum eines nahegelegenen weiteren Farbstoffmoleküls kann die Anregungsenergie auf diesen Akzeptor übertragen werden. Der strahlungsfreie Transfer erfolgt hierbei über intermolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Das nun in einem angeregten Zustand befindliche Akzeptormolekül relaxiert in den Schwingungsgrundzustand und löscht dann je nach Fluophoreigenschaften die Fluoreszenz des Donormoleküls aus oder sensibilisiert, beziehungsweise erhöht sogar die Fluoreszenzemission.

Nach *Förster* nimmt die Effizienz des Energietransfers $E(T)$ sowie deren Rate k_T dabei direkt mit der Lebensdauer des Donors in Gegenwart eines Akzeptors und deren Abstand R

zueinander mit R^6 ab. Die Effizienz $E(T)$ ist durch den Quotienten aus der Transferrate k_T und der Geschwindigkeitskonstante k_{nr} für strahlungslose Desaktivierung definiert (Gleichung I).

$$E(T) = \frac{k_T}{k_T + k_{nr}} \quad (\text{I})$$

Um eine hohe FRET-Effizienz zu erreichen, muss daher k_T im Vergleich zu k_{nr} um mehrere Größenordnungen höher sein. Die *Förster-Energietransferrate* k_T ist wie in Gleichung (II) von mehreren Parametern abhängig.

$$k_T = \frac{1000 \cdot (\ln 10) \cdot \kappa^2 \cdot J \cdot \phi_D}{128 \cdot \pi^5 \cdot N_A \cdot \tau_D \cdot R^6} \quad (\text{II})$$

Der Faktor κ^2 beschreibt die relative Orientierung der Übergangsdipolmomente zueinander. J steht für das Überlappungsintegral des Emissionsspektrums des Donors mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptors, ϕ_D symbolisiert die Fluoreszenzquantenausbeute des Donors. Ein weiterer Parameter, der die FRET-Effizienz beeinflusst, ist die Fluoreszenzlebensdauer des Donors (τ_D), welche sich aus der reziproken Summe der Geschwindigkeitskonstanten für die Fluoreszenz (k_F), des Energietransfers in einen S^1 -Zustand der Donoreinheit und der strahlungslosen Desaktivierung des elektronisch angeregten Zustands zusammensetzt. Bei der letzten Unbekannten in Gleichung (II) handelt es sich um den Abstandsparameter R^6 . Dieser beschreibt die sechste Potenz des Abstandes R zwischen den Zentren der dipolaren Übergangsmomente. Für jedes FRET-Paar kann nun durch spektroskopische Daten der sog. *Förster-Radius* R_0 ermittelt werden. Er gibt den Abstand an, bei dem die FRET-Effizienz auf 50% abgesunken ist.

Der Faktor κ^2 wird in Gleichung (III) beschrieben, worin deutlich wird, dass ein optimaler Energietransfer nur bei Parallelität der Übergangsdipolmomente der Farbstoffmoleküle auftritt und *Förster-Theorie* bei Orthogonalität verhindert wird.

$$\kappa^2 = (\cos \theta_T - 3 \cos \theta_D \cos \theta_A)^2 \quad (\text{III})$$

Gleichung (III) ist definiert über Cosinusfunktionen der Winkel θ_T , als Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten, und θ_D , sowie θ_A , als Winkel zwischen dem jeweiligen Übergangsdipolmoment und dem Vektor zwischen Donor und Akzeptor. Für freibewegliche Farbstoffe wird für $\kappa^2 = 2/3$ angenommen.

Jedoch wird diese klassische Theorie von neueren Studien nicht mehr getragen. So weisen auch Farbstoffsysteme mit fest arretierter Orthogonalität einen *Förster-Resonanzenergietransfer* von nahezu 100 % auf. Es wird davon ausgegangen, dass wahrscheinlich vibratorische Effekte zu einem zeitlich-periodischen Verlust der Orthogonalität führen, woraufhin $\kappa^2 \neq 0$ wird und ein effektiver FRET-Übertrag ermöglicht wird.^[37]

1.6 *Problemstellung*

Aufgrund der voranstehend erläuterten Inhalte sind folgende Arbeitsgebiete von besonderem Interesse:

- ❖ Entwicklung neuer und effizienterer Synthesewege zur Darstellung von *peri*-Arylenbisimidin, sowie deren weitere Funktionalisierung.
- ❖ Darstellung von Bichromophoren mit Absorptionsüberhöhung und vergrößertem Stokes-Shift durch kontrollierte molekulare Dynamik.
- ❖ Entwicklung neuer NIR-Farbstoffe auf Basis der *peri*-Arylenbisimidin durch Einführung von Elektronendonoren (Pyrrolidin) am Kern sowie durch laterale heterocyclische Kernerweiterung.
- ❖ Reaktionskinetische Untersuchungen bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Synthese zu aminosubstituierten *peri*-Arylenbisimide.
- ❖ Untersuchung des Temperatureinflusses auf die optischen Eigenschaften von Farbstoffen auf Basis der *peri*-Arylene.
- ❖ Untersuchung der neu synthetisierten NIR-Farbstoffe auf ihre Anwendbarkeit und Effektivität in organischen Farbstoffsolarzellen (Grätzel-Zelle) im Vergleich zu anderen Farbstoffen.
- ❖ Untersuchung des *Förster-Resonanz-Energie-Transfers* (FRET) in orthogonal angeordneten Trichromophoren-Systemen mit Hilfe der Transienten Absorptionsspektroskopie.
- ❖ Synthese von linear und orthogonal angeordneten Hetero-bichromophoren Farbstoffsystemen und Charakterisierung bezüglich ihrer Energieübertragungsmechanismen durch minimale Separation der Chromophore.
- ❖ Darstellung von kernsubstituierten Bi- und Trichromophoren und Charakterisierung ihrer spektroskopischen Eigenschaften.

- ❖ Synthese neuer chiraler Homo- und Heterobichromophore auf Perylenbasis zur Untersuchung der *Excitonenwechselwirkungen* mittels chiroptischer Spektroskopie.
- ❖ Synthese von fluoreszierenden Nanopartikel durch Derivatisierung wasserlöslicher Polymere mit Perylen- und Rubicenfarbstoffen und Charakterisierung dieser mit Hilfe Dynamischer Lichtstreuung.
- ❖ Entwicklung eines wasserlöslichen Fluoreszenzfarbstoffs mit hoher Fluoreszenzquantenausbeute.
- ❖ Synthese und Charakterisierung von gut löslichen bifunktionalen Perylenfarbstoffen mit fester Orientierung der funktionellen Gruppe zum Chromophor.

2. Theoretischer Teil

2.1 *peri*-Arylenbisimide

Die *peri*-Arylenbisimide stellen, aufgrund der in Abschnitt 1.2 bereits erwähnten positiven Eigenschaften, ideale Ausgangsverbindungen für organische Farbstoffsolarzellen sowie Energieübertragungssysteme dar. Abbildung 10 zeigt die allgemeine Strukturformel der *peri*-Arylenbisimide.

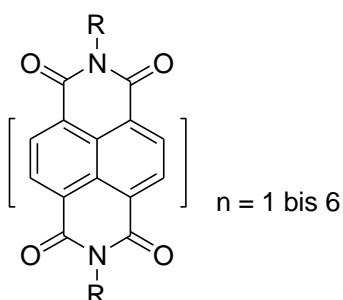


Abbildung 10: Allgemeine Strukturformel der *peri*-Arylenbisimide.

Die Absorptions- sowie Fluoreszenzspektren der *peri*-Arylenbisimide für $n = 2, 3, 4$ sind in Abbildung 11 gezeigt. Das Hinzufügen einer Naphthalin-Einheit geht einher mit einem homologen Anstieg der Extinktionskoeffizienten. Im folgenden Abschnitt wird auf die Terrylen-3,4:11,12-tetracarboximide (**17**) ($n=3$) sowie die Quatterrylen-3,4:11,12-tetracarboximide genauer eingegangen.

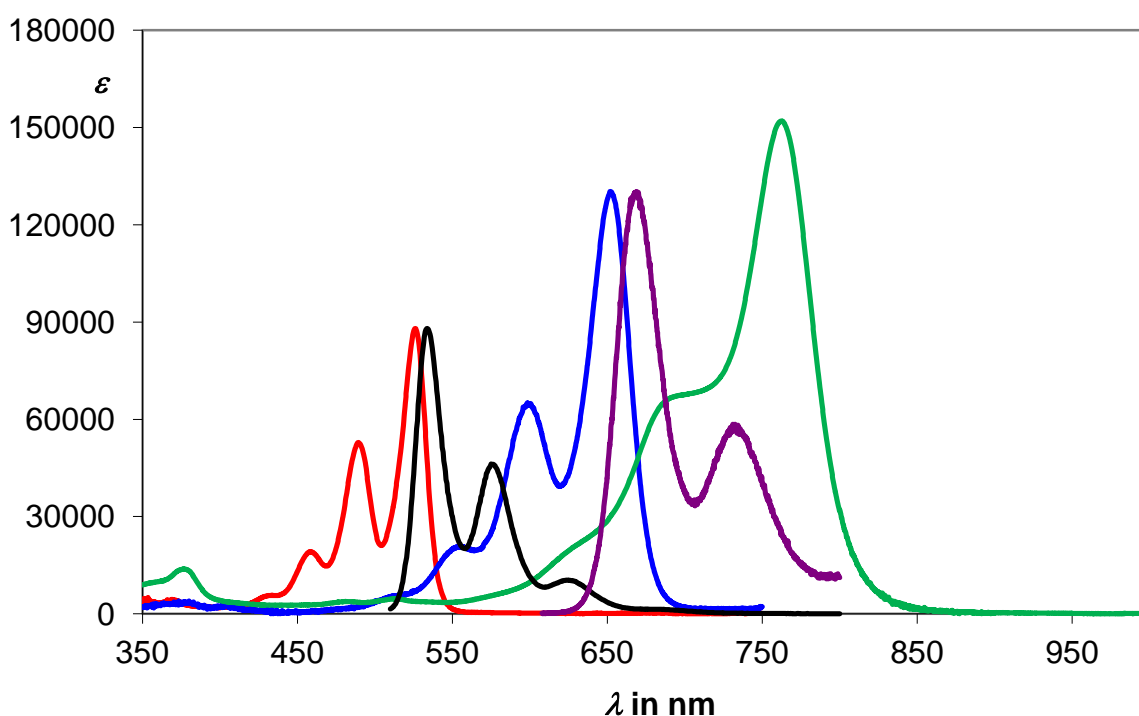


Abbildung 11: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von S-13 Perylenbisimid (9b) (n=2, rot und schwarz), S-13 Terrylenbisimid (17b) (n=3, blau und lila) sowie S-13 Quaterrylenbisimid (18b) (n = 4, grün).

2.1.1 Syntheseoptimierung zur Darstellung von Terrylenbisimiden

Terrylen-3,4:11,12-tetracarboximide (**17**) (im folgenden Terrylenbisimide genannt) sind nach den Perylenbisimiden die nächsthöheren Homologen der *peri*-Arylene (n=3) und zeigen im Vergleich zu den Perylenbisimiden eine um ca. 125 nm bathochrom verschobene Absorption, mit einem Maximum bei $\lambda_{\max} = 653$ nm, sowie eine rot verschobene Fluoreszenz und einen erhöhten molaren Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_{\max} = 130000$ L mol⁻¹ cm⁻¹. Daraus resultiert auch eine im Vergleich zum Perylenbisimid verkürzte Fluoreszenzlebensdauer von 3.1 ns.^[26] Die ersten Terrylderivate wiesen aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit lediglich eine Fluoreszenzquantenausbeute von 60 % auf.^[38] Erst durch die Einführung von *sek*-Alkylketten wie 1-Nonydecyl-, 1-Octylnonyl- und 1-Hexylheptyl-Resten konnte eine Fluoreszenzquantenausbeute von 94 % erreicht werden.^[39,40] Die erste erfolgreiche Synthese gelang der Arbeitsgruppe um K. Müllen im Jahre 1997 durch palladiumkatalysierte Kupplungen von Zinn-, und Bororganylanen.^[41] Mit der Entdeckung einer metallfreien Kupplung zweier Naphthalinimide zum Perylenbisimid der sog. „Green Route“ durch Sakamoto^[42] wurde eine Methode gefunden, die auch auf die Synthese der Terrylenbisimide übertragbar ist.^[38] Abbildung 12 zeigt das Syntheschema der „Green Route“.

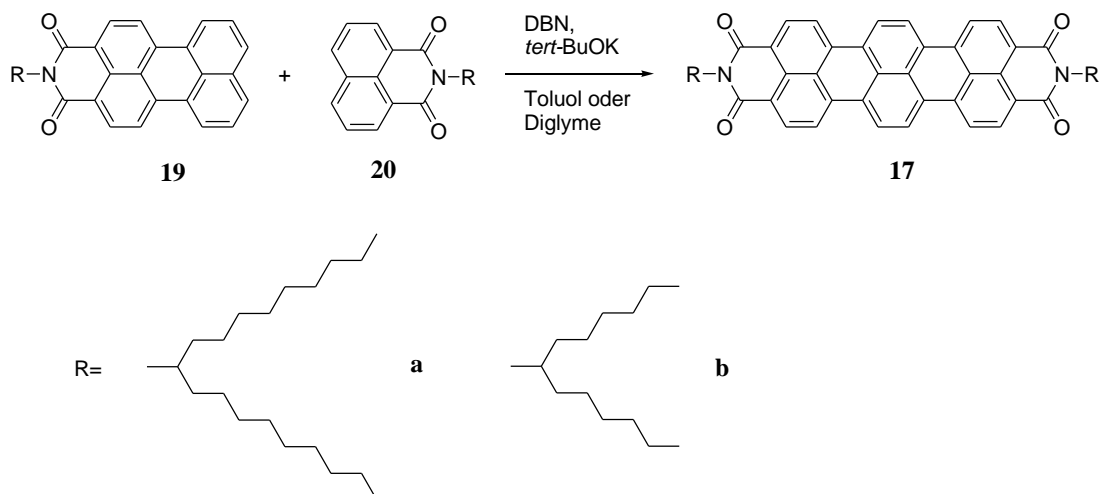


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Terrylenbisimide (17).

Dabei wird in einer Heterokupplung das Perylen-3,4-dicarbonsäureimid (**19**) mit dem Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (**20**) unter Verwendung von Kalium-*tert*-butoxid und einer starken, nicht-nucleophilen Base wie 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) in Diglyme gekuppelt.^[43] Somit gelang *S. Poxleitner* die erfolgreiche Synthese des S-19-Terrylenbisimids (**17a**), jedoch mit relativ schlechten Ausbeuten zwischen 10 und 20 %.^[43] Erst durch den absoluten Sauerstoffausschluss und die Verwendung von Toluol anstelle von Diglyme als Lösemittel konnten Ausbeuten von 50 % erreicht werden. Der Vorteil des Toluols liegt in der besseren Solvataion der Farbstoffe. Der absolute Sauerstoffausschluss ist nötig, da es bereits bei ppm-Mengen an O₂ zu einer Braunfärbung des Ansatzes kommt und damit die Ausbeuten drastisch sinken. Jedoch weisen die bisweilen verwendeten löslichkeitssteigernden Gruppen einige Nachteile auf. Durch Einführung von 2,6-Di-*iso*-propylphenylresten und langkettigen *sec*-Alkylresten, wie dem 1-Octylnonyl- und dem Heptyloctyl-Rest, wurde zwar eine erhebliche Löslichkeitssteigerung erreicht, jedoch neigen Verbindungen, wie 1,3-Di-*iso*-propylbenzol, die tertiäre benzyliche Wasserstoffatome tragen, zu Radikalreaktionen. Die langkettigen *sek*-Alkylresten hingegen verhindern die Ausbildung von Kristallgittern und führen so bei den Farbstoffvorstufen zu einer wachsartigen Konsistenz, welche eine Reinigung sowie ein Ausfällen der Farbstoffe erschwert. Ein weiterer Nachteil ist der hohe Anteil der Alkylreste am Gesamtmolekulargewicht, da nur der Chromophor funktional ist. Im Folgenden wurde nun versucht 1-Hexylheptylamin als löslichkeitssteigernde Gruppe einzuführen und eine neue einfache Syntheseroute zur Darstellung von S-13-Perylen-3,4-carbonsäureimid (**19**) zu entwickeln. Abbildung 13 zeigt in einer Gegenüberstellung das alte relativ aufwendige (links), sowie das neu entwickelte Syntheschema (rechts) zur Darstellung von *N*-1-Hexylheptylperylen-3,4-dicarbonsäureimid (**19b**).

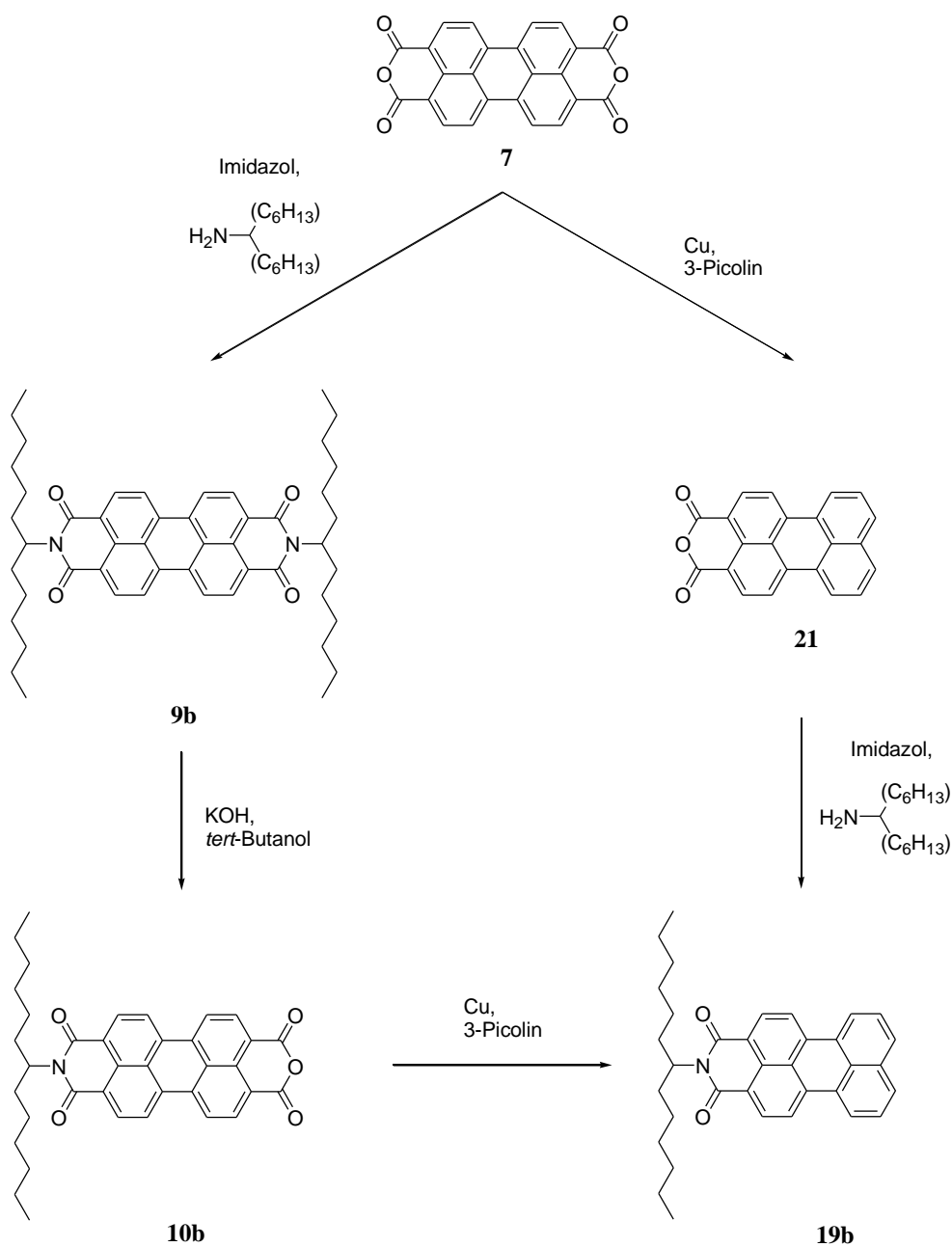


Abbildung 13: Herkömmlicher (links) und neuer Syntheseweg (rechts) zu **19b**.

Beide Wege gehen von dem technischen Massenprodukt Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebis-anhydrid (**7**) aus. Der herkömmliche Weg verläuft über eine Kondensationsreaktion von **7** mit 1-Hexylheptylamin zu S-13-Perylenbisimid (**9b**), das nach einer einseitigen Verseifung über S-13-MIMA (**10b**) und der anschließenden Decarboxylierung mit Kupfer in 3-Picolin, zum gewünschten Endprodukt **19b** führt. Diese drei-stufige Synthese von **19b** ist relativ aufwendig und führt zum Verlust eines Äquivalents an 1-Hexylheptylamin. Das neue Syntheschema verfolgt die vorangestellte Decarboxylierung zum Perylen-3,4-carbonsäureanhydrid (**21**), wodurch nicht nur der

Syntheseweg um eine Stufe verkürzt, sondern auch die Einsparung eines Äquivalents an 1-Hexylheptylamin realisiert werden konnte. Die Decarboxylierung verläuft unter Wasser- und Luftausschluss und der Verwendung von Cu-Pulver in 3-Picolin bei 165°C und einer Reaktionszeit von 48 h. Die Ausbeuten hängen stark von der Qualität des Kupfers, sowie der verwendeten Lösungsmittelmenge an 3-Picolin ab. Je kristalliner das eingesetzte Cu-Pulver und je verdünnter die Reaktionslösungen sind, desto höher erscheint die Ausbeute. So konnte unter optimalen Randbedingungen eine Ausbeute von 32 % des Anhydrids (**21**) erreicht werden. Die darauf folgende Kondensationsreaktion von **21** mit 1-Hexylheptylamin zum gewünschten Endprodukt **19b** verläuft quantitativ und ohne die Bildung von Nebenprodukten, dass auf eine säulenchromatographische Aufreinigung verzichtet werden kann. Durch diese Syntheseoptimierungen ist es folglich gelungen das nicht literaturbekannte S-13-Terrylenbisimid (**17b**) elementaranalysenrein im Gramm-Maßstab zu synthetisieren. Abbildung 14 zeigt die Strukturformel des S-13-Terrylenbisimids (**17b**) sowie 3 g des Farbstoffs als blauen Feststoff.

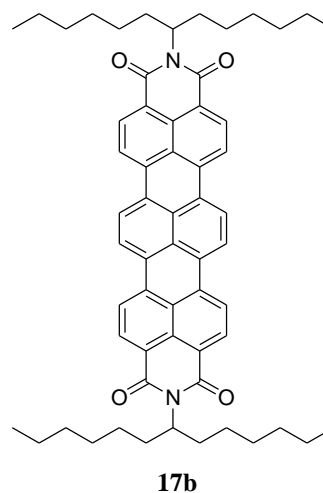
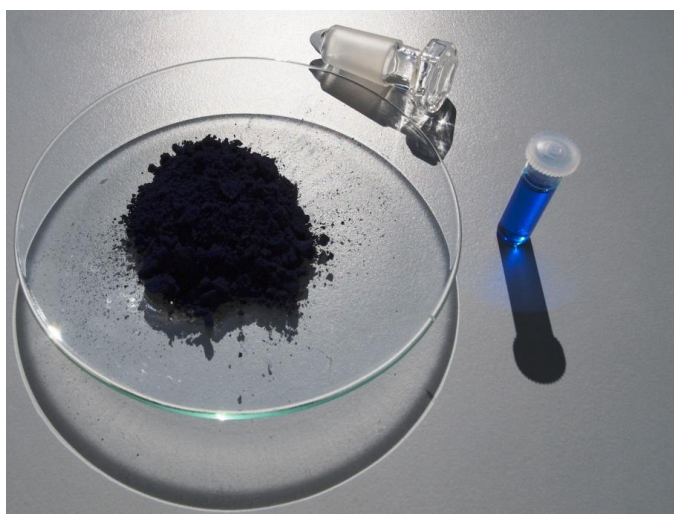


Abbildung 14: Synthetisiertes S-13-Terrylenbisimid (**17b**) als blauer Feststoff (links) sowie die zugehörige Strukturformel (rechts).

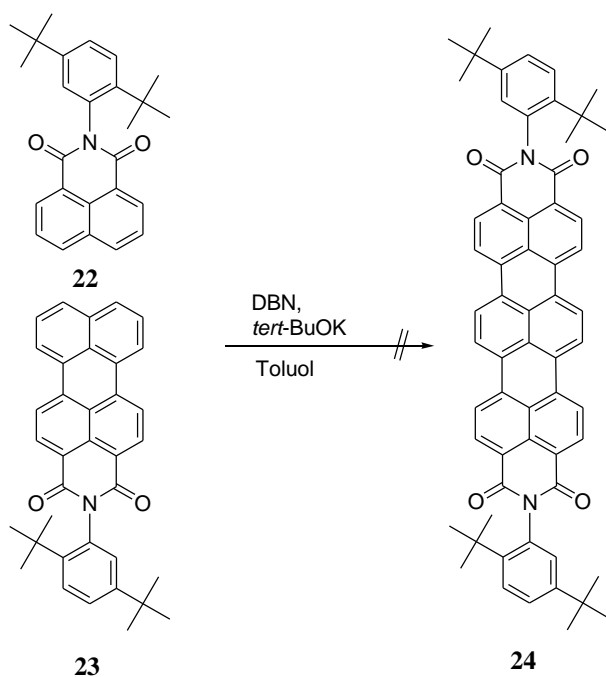
Das dazugehörige Absorptions- und Fluoreszenzspektrum ist in Abbildung 11 gezeigt und weist die charakteristische Schwingungsstruktur der Terrylenbisimide (**17**), mit den drei Absorptionsmaxima bei 555, 599 und 652 nm, sowie den Fluoreszenzmaxima bei 666 und 732 nm auf. Die Fluoreszenzquantenausbeute liegt, wie bei anderen Terrylenbisimiden bei 94 %. Der Reaktionsmechanismus dieser Reaktion ist bis heute noch nicht vollständig geklärt. *Sakamoto* postuliert die Bildung einer reaktiven Spezies, die durch die beiden Basen DBN und *tert*-BuOK unter Sauerstoffausschluss bei Temperaturen von 130°C gebildet wird. Diese

reaktive Spezies greift das Perylen-1,4-dicarbonsäureimid (**19**) an und bildet ein Radikalanion, das nun nucleophil am Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (**20**) angreifen kann, wobei unter Abspaltung eines Protons zunächst das einfach verknüpfte, bichromophore System gebildet wird. Eine erneute Reaktion mit der durch das Basenpaar DBN/*tert*-BuOK gebildeten reaktiven Spezies liefert im Anschluss das zweifach C-C-verknüpfte Intermediat, welches durch Zugabe von Wasser und Sauerstoff zum Produkt **17** abreagiert.^[42] Im folgenden wurde nun versucht DBN durch verschiedene Guanidinsalze zu ersetzen. Tabelle 1 zeigt einen Überblick über die verwendeten Guanidinsalze. Die einzelnen Guanidinsalze wurden im folgenden Verhältnis eingesetzt: (Farbstoff/*tert*-BuOK/Guanidinsalz; 1:5:6).

Tabelle 1: Überblick über die verwendeten Guanidinsalze.

Guanidinsalz	Ausbeute
1,1,3,3-Tetramethylguanidin	Keine Produktbildung
Guanidiniumchlorid	Keine Produktbildung
Guanidiniumnitrat	10 %

Eine Produktbildung konnte lediglich bei der Verwendung von Guanidiniumnitrat beobachtet werden. Allerdings kommt es unter diesen Reaktionsbedingungen hauptsächlich zur direkten Aminierung von **19b** zum literaturbekannten 9-Amino-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid. Das gewünschte Produkt (**17b**) wurde dabei lediglich in Ausbeuten von ca. 10 % erhalten. Somit konnte kein effektiver Ersatz für DBN gefunden werden, jedoch wurde ein einstufiger Syntheseweg zur Darstellung von 9-Amino-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid gefunden. Bisher verlief die Aminierung zweistufig, über eine Nitrierung von *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**19**) und der anschließenden Reduktion zum gewünschten Amin.^[44] Im Folgenden wurde versucht die entwickelte Synthesestrategie auf weitere Systeme, die anstelle von aliphatischen Resten, aromatische besitzen zu übertragen. Ausgehend von **22** und **23** wurde daher eine *Sakamoto*-Kupplung zu **24** versucht (Abbildung 15). Jedoch konnte keine Produktbildung beobachtet werden. Im Massenspektrum sind lediglich die Edukte detektierbar und keine dem Produkt zugehörigen Fragmente.

Abbildung 15: Syntheseversuch zur Produktbildung **24**.

Des Weiteren wurde versucht, ausgehend von S-13 Perylen-3,4-dicarbonsäureimid (**19**), eine Kupplung mit verschiedenen Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimiden, sowie mit Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid (**26**) nach *Sakamoto* durchzuführen. Abbildung 16 zeigt einen Überblick der Syntheseversuche. Das Edukt *N*-(1-Amino)naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid **25** wurde über eine Kondensationsreaktion von **26** mit Hydrazin-Hydrat in geschmolzenem Imidazol nach Aufreinigung elementaranalysenrein erhalten und diente zugleich als Edukt zur Synthese des Bichromophors (**27**). Dieses konnte durch Umsetzung von **25** mit S-13-Benzoperylen (**14**) in Chinolin nach säulenchromatographischer Aufreinigung ebenfalls elementaranalysenrein erhalten werden.

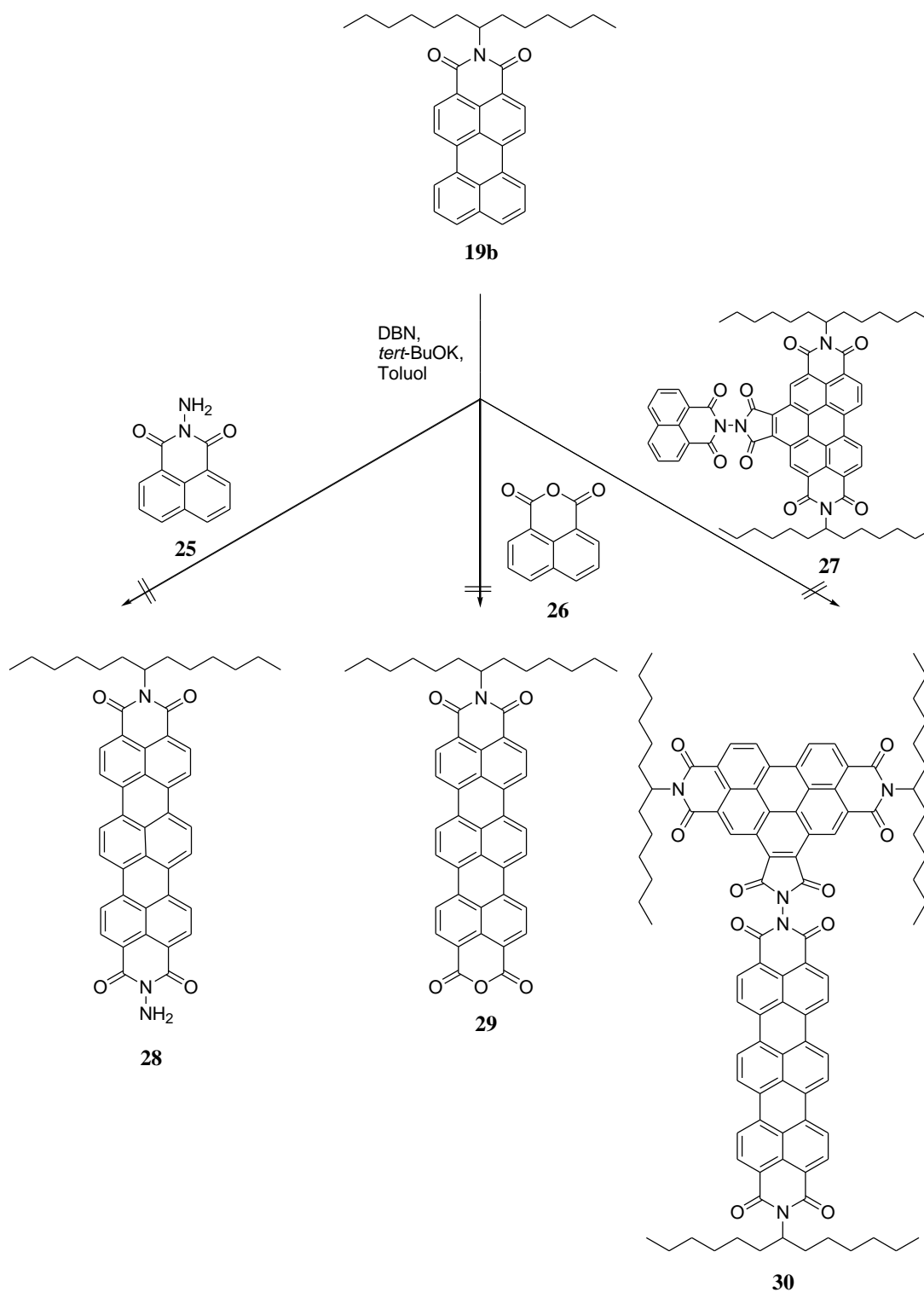


Abbildung 16: Syntheserversuche zur Darstellung weiterer Derivate auf Basis der Terrylenbisimide ausgehend von S-13-Perylen-3,4-dicarbonsäurebisimid (19b).

In keiner dieser Umsetzungen wurde das gewünschte Produkt durch DC-Kontrolle beziehungsweise Massenspektroskopie nachgewiesen, wodurch gezeigt werden konnte, dass dieser Reaktionstyp unter diesen Bedingungen ausschließlich auf Carbonsäureimide mit aliphatischen Resten übertragbar ist.

2.1.2 Funktionalisierung von S-13-Terrylenbisimid

Die gute präparative Zugänglichkeit des S-13-Terrylenbisimid (**17b**) ermöglicht es nun zwei weitere Schlüsselsubstanzen (Abbildung 17) zur Darstellung weiterer Terrylentetracarbonsäurebisimide zu synthetisieren. Das S-13-Terrylen-MIMA **31b** wird dabei durch eine partielle Verseifung von S-13-Terrylenbisimid (**17b**) generiert, analog zur S-13-MIMA-Synthese^[23] mit KOH in *tert*-Butanol. Lediglich die Reaktionszeit muss auf 30 min erhöht werden. Aufgrund einer einhergehenden Löslichkeitsveringerung gestaltet sich die säulenchromatographische Aufreinigung als schwierig. Jedoch konnte **17b** in Ausbeuten von ca. 20 % isoliert und durch Massenspektroskopische Methoden charakterisiert werden. Die vollständige Verseifung gelingt durch die Verlängerung der Reaktionszeit und die saure Aufarbeitung mit halbkonz. Eisessig. Zur Aufreinigung des schwer bis nichtlöslichen Produkts **32** wurde dieses in eine Extraktionshülse gegeben und 8 h in siedendem Chloroform extrahiert um die nicht umgesetzten Edukte zu entfernen.

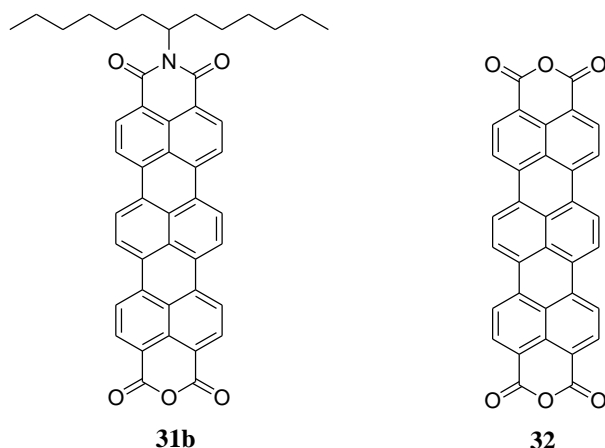


Abbildung 17: S-13-Terrylen-MIMA (**31b**) und Terrylenbisimid (**32**).

Ausgehend von den beiden Verbindungen wurde nun versucht diese in einer Kondensationsreaktion mit primären Aminen umzusetzen. Die Syntheseveruche erfolgten unter den in der Literatur beschriebenen Reaktionsbedingungen.^[26] Sowohl die Umsetzung in einer Imidazolschmelze oder in Chinolin sowie die säurekatalysierte Variante mit DCC und TFA führten zu keiner Produktbildung. Auch der alternative Syntheseweg zur Darstellung unsymmetrischer Perylenbisimide durch die Bildung eines Tetra-propylesters ausgehend von Perylenanhydrid^[45] blieb bei **31b** erfolglos. Um zu unsymmetrisch substituierten Terrylenbisimid zu gelangen, muss somit auf das besser lösliche S-19-Terrylen-MIMA (**31a**) zurückgegriffen werden. Hier ist eine Kondensationsreaktion unter

Standardbedingungen möglich ist.^[46]

Der Versuch ausgehend von S-13-Terrylen-MIMA (**31b**) durch eine Decarboxylierung mit Cu in 3-Picolin zu S-13-Terrylen-3,4-dicarbonsäureimid **38** zu gelangen, führte auf diesem Wege nicht zum Erfolg. Deshalb musste ein alternativer Syntheseweg gefunden werden, der in Abbildung 18 gezeigt ist.

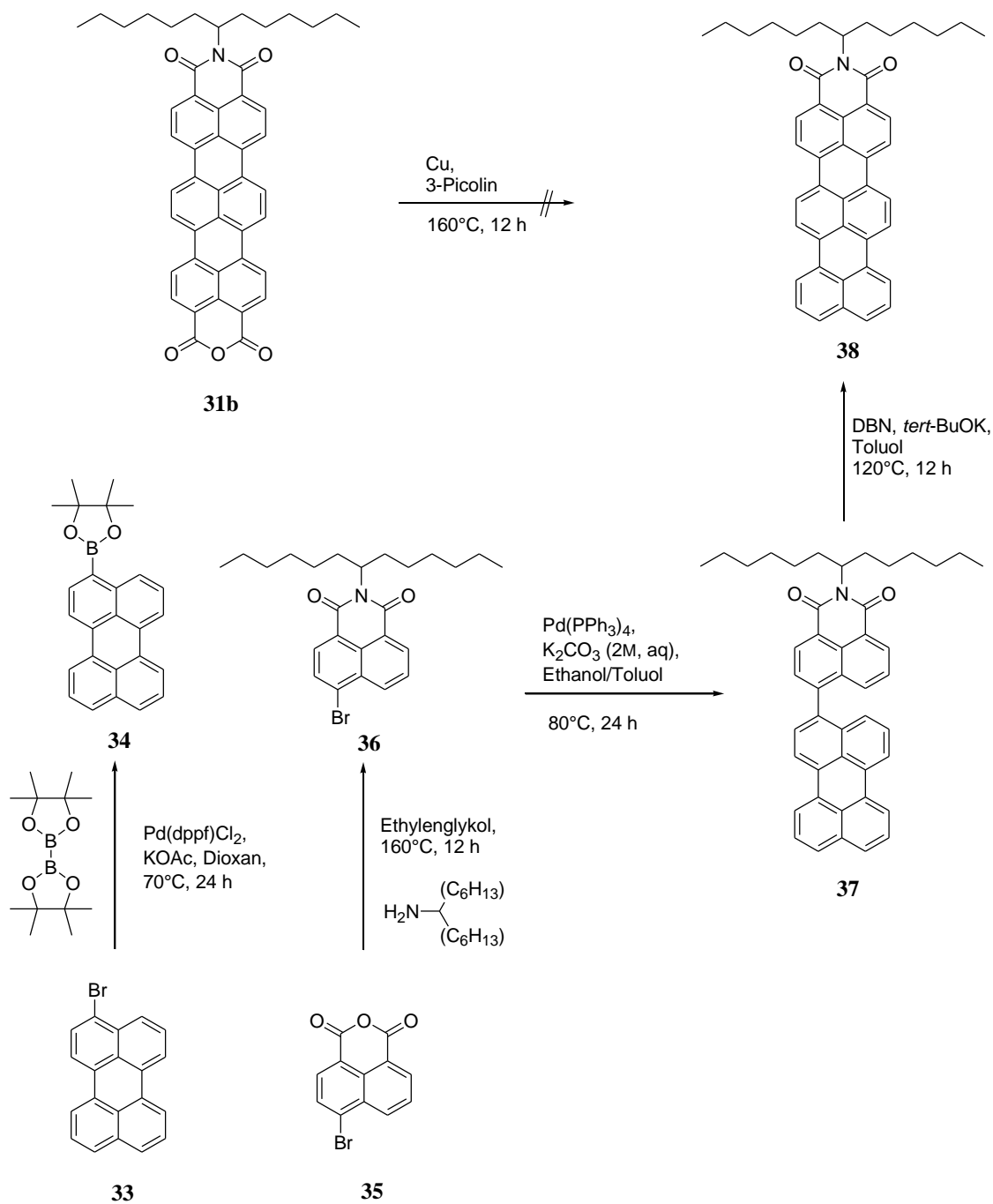


Abbildung 18: Darstellung von S-13-Terrylen-3,4-dicarbonsäureimid (**38**).

Die Synthese von **38** gelang im ersten Schritt durch eine *Suzuki*-Kreuzkupplung^[47] des bromierten Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimids (**36**) mit **34** zur Zwischenstufe **37**. Die Synthese der beiden Edukte erfolgte bei **36** durch eine Kondensationsreaktion von **35** mit 1-Hexylheptylamin in Ethylenglykol.^[48] **34** wurde über eine zweistufige Synthese ausgehend von Perylen (**2**) erhalten, welches zuerst mit *N*-Bromsuccinimid bromiert wurde^[49] und anschließend mit Bispinacolatodiboron, Kaliumacetat in Dioxan^[50,51,52] umgesetzt wurde. Der anschließende Ringschluss von **37** zum gewünschten Produkt **38** erfolgte nach *Sakamoto* mit DBN und *tert*-BuOK in Toluol. Der Reaktionsverlauf kann durch die eintretende Farbveränderung von Gelb nach Blau optisch sehr gut verfolgt werden. Die Ausbeute der *Suzuki*-Kreuzkupplung zur Zwischenstufe **37** liegt nach säulenchromatographischer Aufreinigung bei ca. 60 % und kann auf diesem Wege elementaranalysenrein erhalten werden. Der Ringschluss zu **38** verläuft hingegen in schlechten Ausbeuten von nur etwa 10-20 %. Die Verbindung **38** weist jedoch für eine säulenchromatographische Aufreinigung eine ausreichende Löslichkeit auf und kann über das hochaufgelöste Massenspektrum charakterisiert werden. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **37** und **38** sind in Abbildung 19 gezeigt.

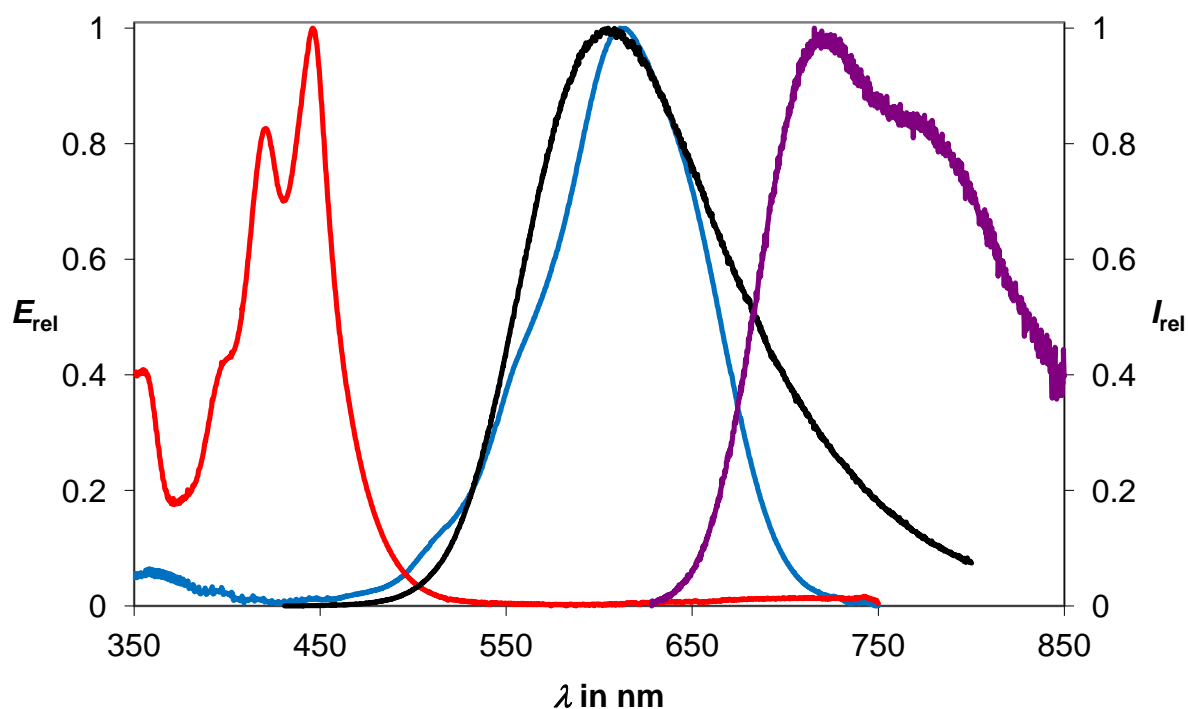


Abbildung 19: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{exc} = 420$ nm) von **37** im Vergleich zum Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (lila, $\lambda_{exc} = 611$ nm) von **38** in Chloroform.

Das Absorptionsspektrum von **37** setzt sich annähernd additiv aus den beiden Komponenten, S-13-Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (**19b**) und Perylen (**2**) zusammen. Die Fluoreszenz ist nicht spiegelbildlich zur Absorption, es wird lediglich eine breite Fluoreszenzbande erhalten. Die Verbindung weist zudem einen sehr großen Stokes-Shift auf. Dieser entsteht aufgrund der einfachen Verknüpfung beider Chromophore in *peri*-Position und der dadurch ablaufenden dynamischen Prozesse, auf die im nächsten Abschnitt genauer eingegangen werden soll. Nach erfolgtem Ringschluss kommt es zu einer langwelligen Verschiebung. Des Weiteren weist das Absorptionsspektrum von **38** nicht mehr die typische Schwingungsstruktur der Terrylenbisimide auf. Eine Strukturierung ist kaum noch erkennbar und die längstwellige Bande besitzt ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 611$ nm. Das Fluoreszenzspektrum ist annähernd spiegelbildlich und an der Grenze des sichtbaren Bereichs. Die Fluoreszenzquantenausbeute liegt immer noch bei ca. 100 %.

Auch bei der zweiten Schlüsselsubstanz, dem Terrylenbisanhydrid (**32**), wurde eine Umsetzung mit primären Aminen unter den eingangsbeschriebenen Bedingungen versucht. Wie schon bei S-13-Terrylen-MIMA (**31b**) gelang auch in diesem Fall keine Umsetzung. Jedoch konnte das Tetrakaliumsalz (**39**) durch Behandlung von **32** mit wässriger Kalilauge und der daraus resultierenden Ringöffnung, erhalten werden. Terrylen (**40**) konnte analog zur Perylensynthese^[53] durch eine Decarboxylierung von **32** mit wässriger Kalilauge im Autoklaven bei 220°C erhalten werden (Abbildung 20).

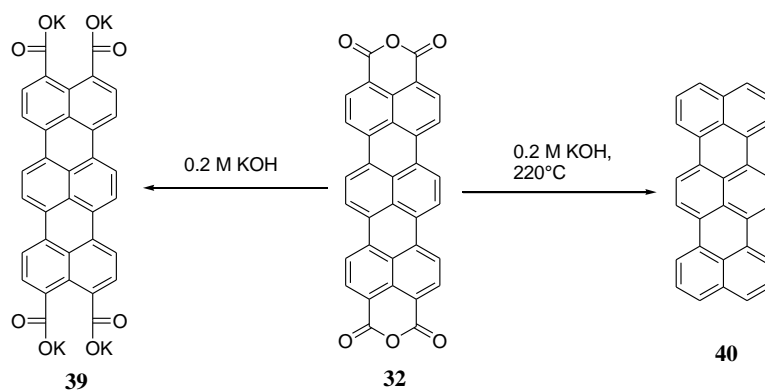


Abbildung 20: Darstellung der beiden Verbindungen **39** und **40** ausgehend von **32**.

Eine Decarboxylierung von **32** kann nur unter den gegebenen rauen Bedingungen im Autoklaven erreicht werden. Der Versuch einer Decarboxylierung mit Cu-Pulver in 3-Picolin führte zu keiner Produktbildung. Die zugehörigen Absorptions- und Fluoreszenzspektren der beiden Verbindungen **39** und **40** sind in Abbildung 21 gezeigt.

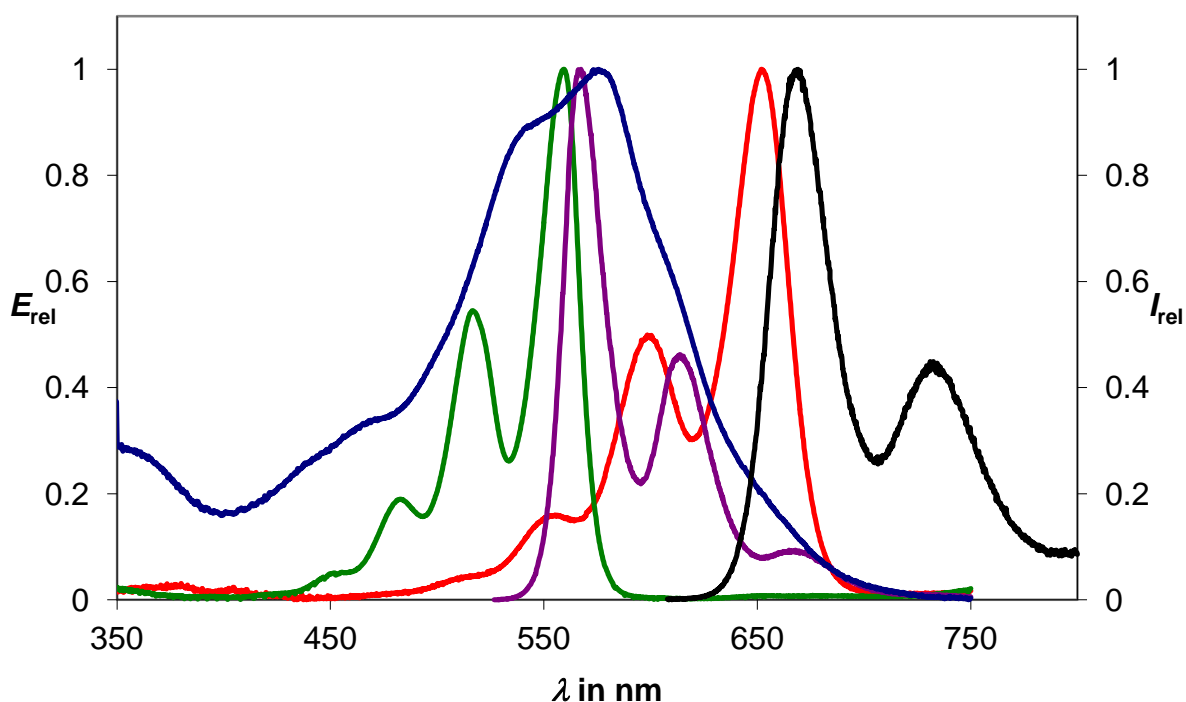


Abbildung 21: Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (lila, $\lambda_{\text{exc}} = 599 \text{ nm}$) von **40** in Chloroform im Vergleich zum Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 517 \text{ nm}$) von **17b** in Toluol und dem Absorptionsspektrum (dunkelblau) von **39** in Wasser.

Das Terrylen (**40**) zeigt sowohl im Absorptions- als auch im Fluoreszenzspektrum die gleiche Schwingungsstruktur wie **17b**, jedoch ist eine hypsochrome Verschiebung aufgrund der fehlenden Imidfunktionen deutlich zu erkennen. Die Fluoreszenzquantenausbeute liegt immer noch bei 87 %. Im Vergleich zu den zugehörigen Imiden weist dieser Farbstoff allerdings keine große Photostabilität mehr auf. Das Absorptionsspektrum von **39** zeigt ebenfalls, aufgrund der Öffnung des Carbonsäureanhydrids, eine Verschiebung in den kurzwelligen Bereich. Jedoch kommt es durch Aggregationseffekte bei **39** zu einer Fluoreszenzlöschung.

2.1.3 *Syntheseoptimierung und Entwicklung neuer Syntheswege zur Darstellung von Quatterrylenbisimiden*

Auf das Terrylenbisimid (**17**) folgt das Quatterrylenbisimid (**18**) ($n=4$), welches ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 781 \text{ nm}$ und einen molaren Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_{\text{max}} = 152000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ aufweist. Das Absorptionsspektrum zeigt nicht mehr die charakteristisch strukturierte Schwingungsstruktur der niederen *peri*-Arylene sondern weist einen zum Absorptionsmaximum hypsochrom verschobenen Sattelpunkt auf. Die erfolgreiche Darstellung gelang erstmals *K. Müllen* im Jahre 1994.^[54] Die Synthese verläuft zweistufig

ausgehend von **41** durch eine *Yamamoto* Kupplung^[55] mit dem stark toxischen Ni(cod)₂ zur Verbindung **42**. Die anschließende C-C-Verknüpfung zu **18** erfolgt mit einer Mischung aus KOH/Glucose bzw. MnO₂ in Ethanol. Eine direkte Kupplung zweier Perylen-3,4-dicarbonsäureimide (**19**), analog zur Perylenbisimidsynthese nach *Sakamoto*, gelingt leider nicht. Jedoch zeigten *Langhals et al.*^[56], dass die direkte Kupplung in einer Alkalischmelze möglich ist, allerdings nur mit sehr geringen Ausbeuten von ca. 4 %. Die im Falle der S-13-Terrylenbisimid (**19b**) erfolgreiche Hetero-Kupplung von **19b** und **20b** (Abschnitt 2.1.1) sollte nun auf die Quaterrylensynthese übertragen werden. Dazu wurde S-13-Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (**20b**) mit S-13-Terrylen-3,4-dicarbonsäureimid (**38**), anstelle des S-13-Perylen-3,4-dicarbonsäureimids (**20b**) in Toluol mit DBN und *tert*-BuOK umgesetzt. Jedoch konnte keine Bildung des gewünschten Produkts (**18b**) beobachtet werden. Zwei weitere alternative Synthesewege konnten *Langhals et al.*^[57,58] im Jahr 1999 publizieren. Hierbei werden zur Kupplung zum Zwischenprodukt **42** zum einen die weniger toxischen Kupplungsreagenzien NiCl₂/(C₆H₅)₃P/Zn eingesetzt, zum anderen wird ein neuer Weg ausgehend von S-13-MIMA (**10**) durch Umsetzung mit Cu in 3-Picolin unter Anwesenheit von Luftsauerstoff beschrieben. Die anschließende, einfache C-C-Verknüpfung zu **18** wird dabei nach *Sakamoto*-Bedingungen erreicht. Abbildung 22 zeigt die Synthesewege.

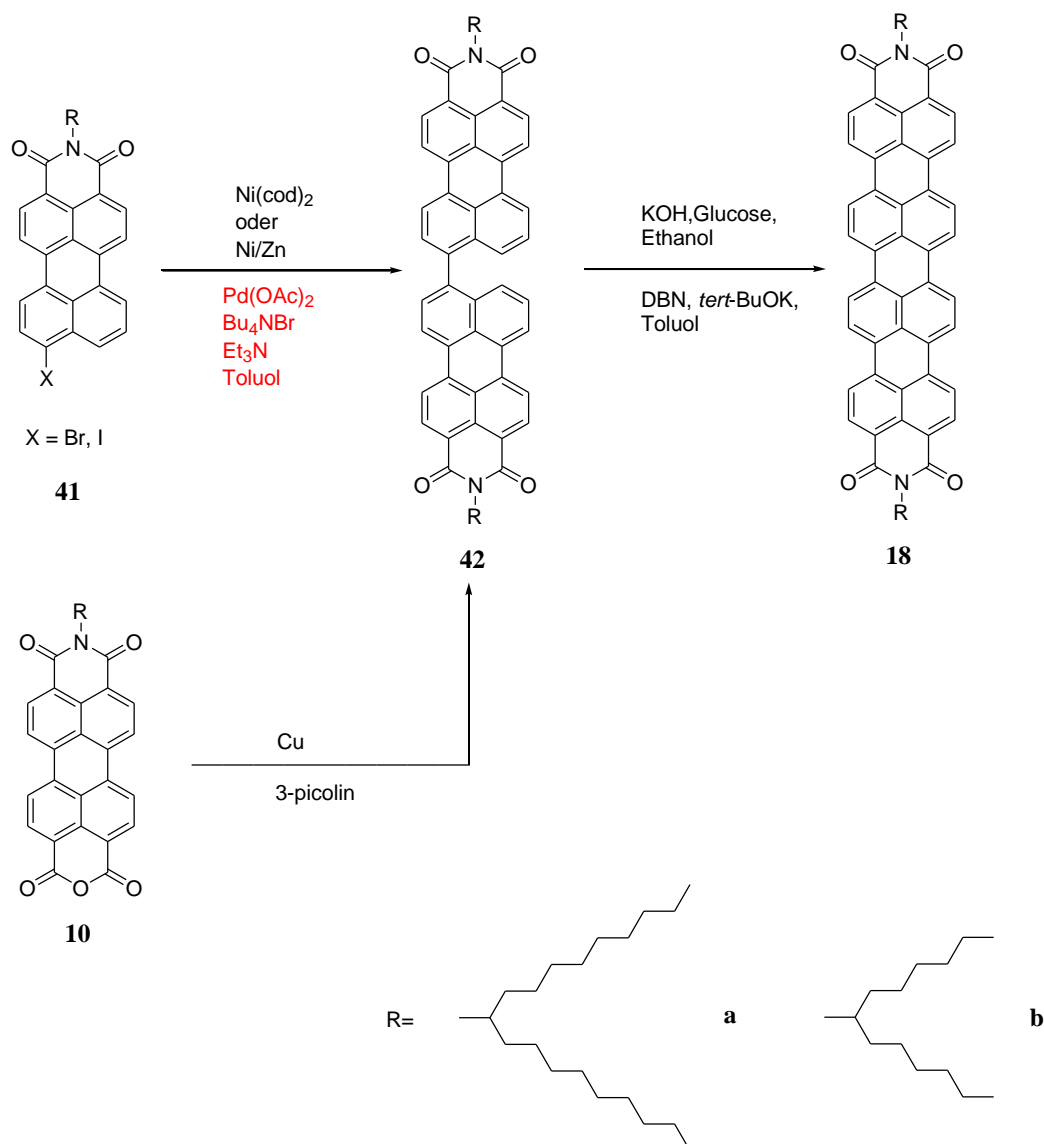


Abbildung 22: Überblick der Synthesewege und verwendeten literaturbekanntem (schwarz) und neuen (rot) Reaktionsbedingungen zum Quaterrylenbisimid **18**.

Die Ausbeuten der einfachverknüpften Verbindung **42** liegen im Falle der Ni/Zn Katalyse bei 54 % und im Falle der Cu/3-Picolin -Methode bei ca. 23 %.^[58] Dieser Schritt stellt somit den Schlüsselfaktor der Synthese zum Quaterrylenbisimid da. Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Ausbeute der Homo-Kupplung von **41b** zu **18b** sowohl im Falle des Bromo- als auch des Iodo-Derivates auf 98 % erhöht werden. Dies wurde durch die Verwendung von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, Bu_4NBr und Et_3N in Toluol erreicht. Eine direkte arylische C-C-Verknüpfung unter diesen Reaktionsbedingungen wurde bereits im Jahr 1975 von *R. O. C. Norman* beschrieben.^[59] Die für die Homo-Kupplung benötigten Edukte (**41**) wurden nach literaturbekannter Methode synthetisiert.^[44,58]

Des Weiteren wurde ein komplett neuer Syntheszugang zum S-13-Quaterrylenbisimid (**18b**)

entwickelt. Dieser verläuft über die Verbindung **45**, welche zusätzlich sehr interessante, dynamische Effekte zeigt. Abbildung 23 zeigt den Syntheseweg.

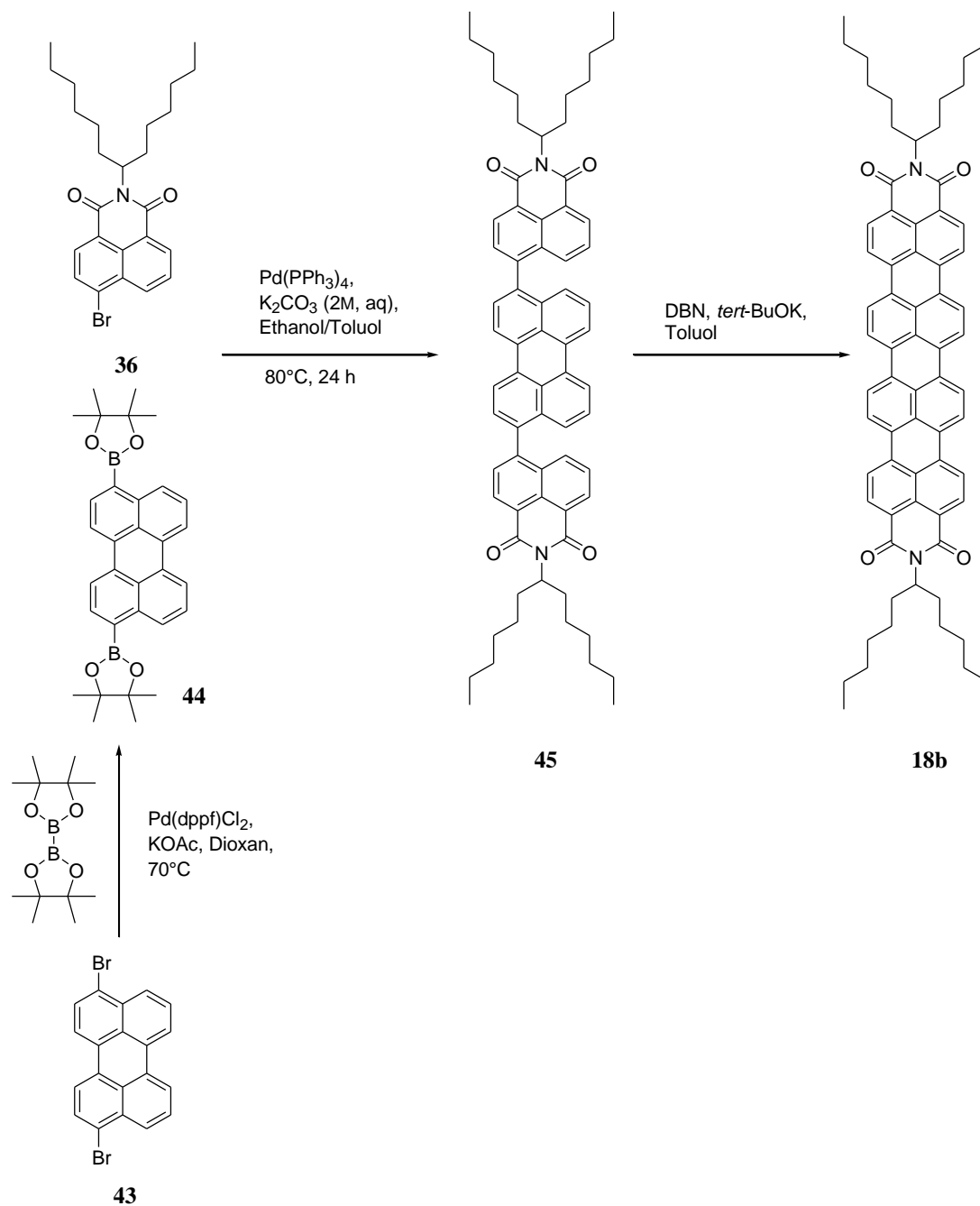


Abbildung 23: Neu entwickelter Syntheseweg zur Darstellung von **18b**.

Das Edukt **36** wird, wie in Abbildung 18 gezeigt, durch eine Kondensationsreaktion von **35** mit 1-Hexylheptylamin erhalten. Im Anschluss erfolgt eine zweifache *Suzuki*-Kreuzkupplung^[47] von **36** mit einem halben Äquivalent von **44** zu **45**. **44** wurde dabei über eine zweistufige Synthese, ausgehend von einer zweifachen Bromierung des Perylens (**2**) mit

N-Bromsuccinimid zu **43** und einer anschließenden zweifachen Borierung, dargestellt.^[50,51,52] Die darauffolgende zweifache C-C-Verknüpfung wird wieder nach *Sakamoto* durchgeführt und ist ebenfalls durch den optischen Farbumschlag von Gelb nach Türkis gut nachvollziehbar. Eine eindeutige Charakterisierung der Verbindung erfolgte durch NMR-spektroskopische Methoden sowie durch ein hochaufgelöstes Massenspektrum. S-13 Quaterrylenebisimid (**18b**) kann nach dem Ringschluss und anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung elementaranalysenrein erhalten werden. In Abbildung 24 sind die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **45** im Vergleich zum Absorptionsspektrum von **18b** gezeigt.

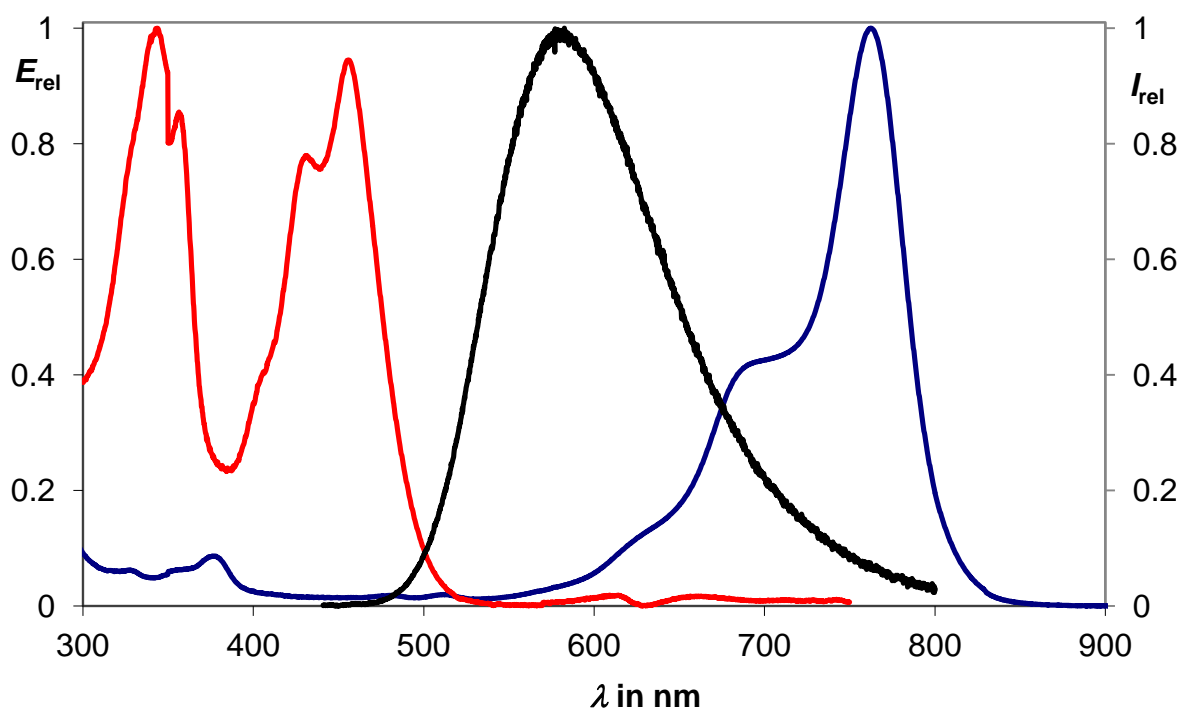


Abbildung 24: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{exc} = 428$ nm) des Farbstoffs **45** im Vergleich zum Absorptionsspektrum von S-13 Quaterrylenebisimid (**18b**) (blau).

Das Absorptionsspektrum von **45** weist die Absorptionseigenschaften des Perylens (**2**), als auch des Naphthylimids (**20**) auf. Da im Molekül zwei Naphthyl-Einheiten vorhanden sind, überwiegt dieser Anteil im Spektrum. Aufgrund des Auftretens von dynamischen Effekten in diesem Molekül, kommt es zu einer Vergrößerung des Stokes-Shift. Dieser beträgt in Bezug auf den Perylenchromophor ca. 150 nm. Auf den genaueren Mechanismus wird später in Abschnitt 2.2 eingegangen. Der anschließende Ringschluss zum S-13-Quaterrylenebisimid (**18b**) führt aufgrund der π -System-Erweiterung zu einer sehr großen langwelligen

Verschiebung.

2.1.4 Funktionalisierung von Quaterrylenbisimid

Aus S-13-Quaterrylenbisimid (**18b**) erhält man ebenfalls durch Verseifung mit KOH S-13-Quaterrylen-MIMA (**46b**) sowie Quaterrylenbisanhydrid (**47**) (Abbildung 25). Aufgrund der besseren Löslichkeit von **18b** wird als Lösungsmittel, hierbei *tert*-Amylalkohol, anstelle von *tert*-Butanol verwendet.

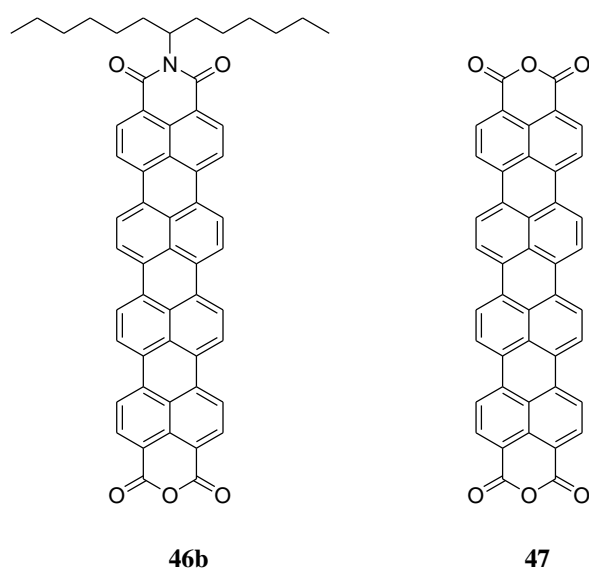


Abbildung 25: S-13-Quaterrylen-MIMA (**46b**) und Quaterrylenbisanhydrid (**47**).

Zur einseitigen Verseifung von S-13-Quaterrylenbisimid (**18b**) zum S-13-Quaterrylen-MIMA (**46b**) wird **18b** in *tert*-Amylalkohol vorgelegt und bei 130°C 1 h gerührt. Nach Zugabe von KOH wird die Reaktionslösung 18 h bei 130°C rühren gelassen und die Reaktion anschließend durch Zugabe einer 1:1 Mischung von 2 M Salzsäure und Eisessig abgebrochen. Die Aufarbeitung erfolgt durch Säulenchromatographie, wobei zunächst nicht reagiertes Edukt eluiert wird, bevor das Produkt **46b** als zweite, blau- bis türkisfarbene Bande erhalten wird. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Produkts in Chloroform und den schlechten Reaktionsausbeuten konnte das Produkt nur mittels Matrix-unterstützter Laser-Desorption/Ionisation und Massenspektrometrie mit Flugzeitanalysator (MALDI-TOF) nachgewiesen werden. Aufgründessen konnte des Weiteren auch keine weitere Umsetzung mit primären Aminen in einer Kondensationsreaktion verwirklicht werden. Auch durch die Verwendung bei der S-19-Quaterrylen-MIMAs (**46a**), welches analog zur Synthese von **46b**

ausgehend von S-19 Quaterrylenbisimid (**18a**) synthetisiert wurde, konnte keine ausreichende Löslichkeitssteigerung erreicht werden und eine Kondensation von **18a** mit primären Aminen gelingt nicht. Dies gilt auch für das Quaterrylenbisanhydrid (**47**), welches mit primären Aminen unter den in Abschnitt 2.1.2 beschriebenen Reaktionsbedingungen keine Reaktion zeigt. Auch ist eine Decarboxylierung des Bisanhydrids (**47**) zum Quaterrylen, analog zur Perylen- und Terrylen synthese mit 0.2 M Kalilauge bei 220°C im Autoklaven nicht erfolgreich. Es lässt sich lediglich das Tetrakaliumsalz (**48**) durch Behandlung von **47** mit 0.2 M Kalilauge darstellen. Abbildung 26 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Quaterrylentetrakaliumsalzes (**48**).

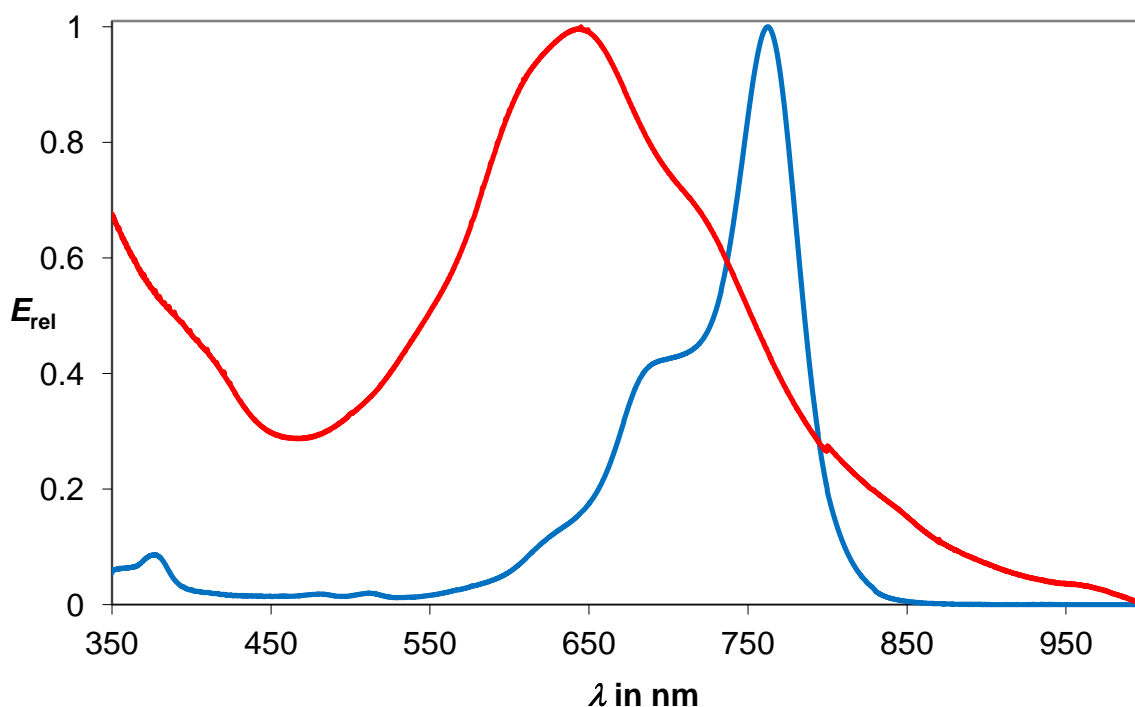


Abbildung 26: Absorptionsspektrum (rot) von **48** im Vergleich zum Absorptionsspektrum (blau) von **18b**.

Die Ringöffnung führt zu einem hypsochromen Shift von ca. 150 nm. Aufgrund des großen aromatischen π -Systems kommt es zu Aggregationseffekten und somit zu einer Fluoreszenzlöschung.

2.1.5 Syntheseversuch von S-13 Sexterrylenbisimid

Im Folgenden sollte die Synthese des sensationsträchtigen, im Jahre 2006 publizierten Sexterrylenbisimids^[12,60] (**51**) reproduziert werden, da sich in dieser Arbeit und auch in späteren Werken keine spektroskopischen Daten zu dieser Verbindung finden lassen. Die in der literaturbeschriebene Methode^[60] wurde auf das S-13-Sexterrylenbisimid (**51**) angewendet und ist in Abbildung 27 gezeigt. Anstelle des verwendeten Octylheptyl-Rests wurde in dieser Arbeit der besser lösliche Hexylheptyl-Rest verwendet.^[26]

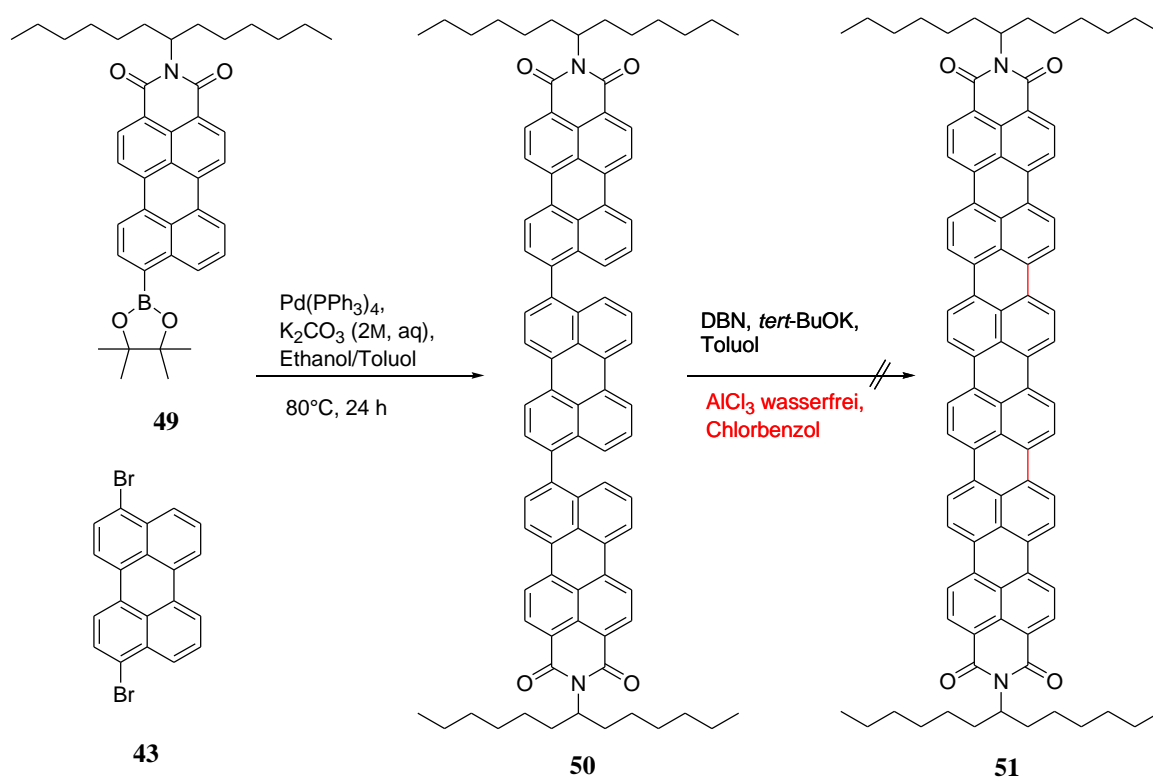


Abbildung 27: Synthese von **50** und der anschließende Versuch der C-C-Verknüpfung zum Produkt **51**.

Verbindung **50** wurde durch eine zweifache *Suzuki*-Kreuzkupplung^[47] von **43** mit **49** erhalten. Das Edukt **49** wird zuvor durch die palladium-katalysierte Umsetzung von **43** mit Bispinacolatodiboron und Kaliumacetat in Dioxan erhalten.^[51,52] Der anschließende Ringschluss mit der Ausbildung der rot-markierten Bindungen zum S-13-Sexterrylen (**51**) erfolgt nach *Müllen* in Chlorbenzol mit wasserfreiem Aluminiumchlorid bei 75°C ^[60]. Unter diesen Reaktionsbedingungen konnte jedoch keine Bildung des Produktes (**51**) nachgewiesen werden. Auch die von ihm publizierte Methode^[61] zur C-C-Verknüpfung mit Hilfe einer

Aluminiumchlorid/Kupferchlorid-Mischung führte zu keinem Erfolg. Daraufhin wurde versucht den Ringschluss nach der bewährten Methode nach *Sakamoto* durchzuführen. Überraschenderweise konnte auch unter diesen Bedingungen kein dem Produkt zugehöriges passendes Fragment im Massenspektrum nachgewiesen werden. Auch das aufgenommene UV/Vis-Spektrum der Rohmischung zeigte keine dem Produkt zugehörigen Absorptionsbanden. Um mögliche Fehlerquellen in der Synthese bzw. inhibierende Stoffe im Reaktionsansatz auszuschließen, wurde als Reaktionskontrolle die Vorstufe **42b** des S-13-Quaterrylenbisimids (**18b**) mit in die Reaktionslösung gegeben. Es erfolgte zwar die C-C-Verknüpfung in diesem System zum S-13-Quaterrylenbisimids (**18b**), eine Reaktion von **50** blieb in dieser Mischung jedoch aus. In Abbildung 28 ist das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **50** dargestellt.

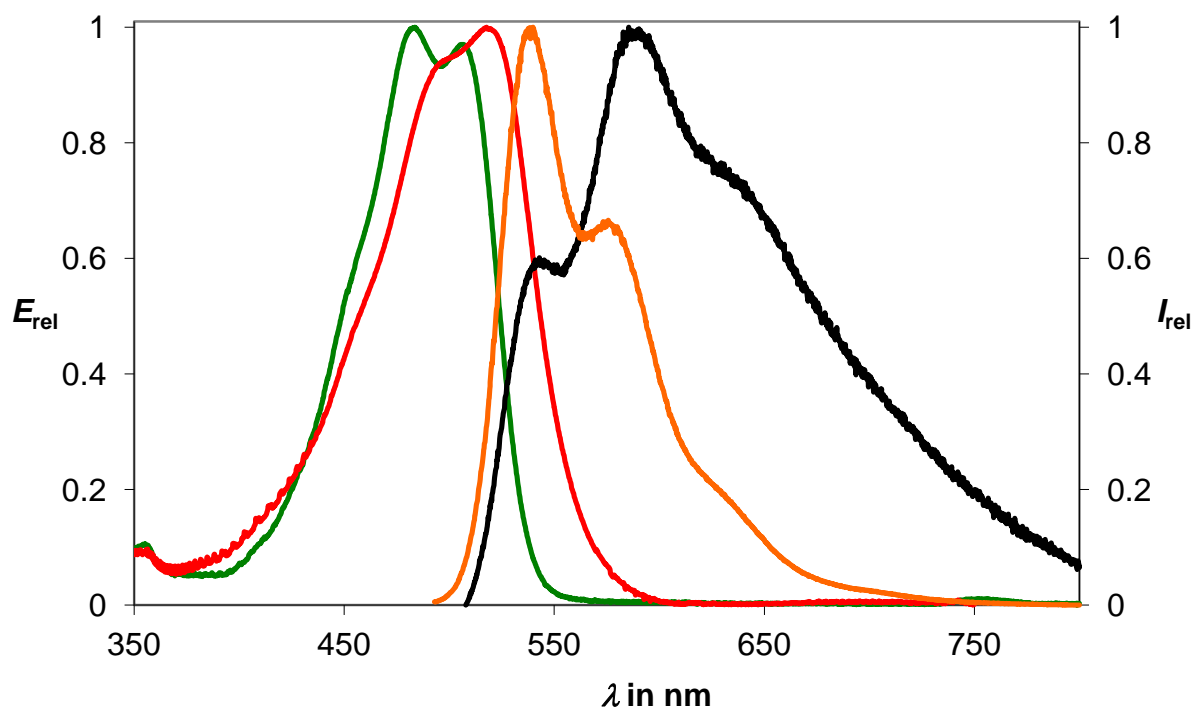


Abbildung 28: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 498$ nm) des Farbstoffs **50** im Vergleich zum Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (orange, $\lambda_{\text{exc}} = 483$ nm) von S-13-Perylen-3,4-dicarbonsäureimid (**19b**).

Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **50** weist nur noch ansatzweise die Schwingungsstruktur des Edukts **19b** auf. Das Fluoreszenzspektrum zeigt eine zusätzliche Schulter im kurzwelligen Bereich die vermutlich auf die zusätzliche Perylenfluoreszenz zurück geführt werden kann. Ähnlich wie bei **45** resultiert auch hier ein vergrößerter Stokes-Shift aufgrund von dynamischen Effekten. Die Fluoreszenzquantenausbeute liegt bei 70 %.

2.2 Entwicklung geeigneter Modellsysteme mit vergrößertem Stokes-Shift zur Untersuchung molekular dynamischer Effekte

Die im vorhergehenden Abschnitt gezeigten, dynamischen Effekte der einfach verbrückten Farbstoffe sollen durch die Synthese geeigneter Modellsubstanzen genauer untersucht werden. Der folgende Abschnitt behandelt die Entwicklung von lichtechten, stark fluoreszierenden Farbstoffen, bei denen es durch *Excitoneneffekte* zu einer verstärkten UV/Vis-Lichtabsorption sowie zu einem erhöhten Stokes-Shift, aufgrund der durch molekulare Dynamik bathochrom verschobenen Fluoreszenz, kommt. Bei diesen Farbstoffsystemen ist aufgrund des großen Stokes-Shifts die Re-Absorption des Fluoreszenzlichts durch den Farbstoff erschwert. Somit ergeben sich vielfältige Anwendungsmöglichkeiten wie z.B. in Farbstoff-Lasern und Fluoreszenzsolarkollektoren.^[17] Zuerst mussten dazu verschiedene Perylendicarboximide und -anhydride synthetisiert werden, welche im Anschluss über ihre freie *peri*-Position zu Bichromophoren umgesetzt wurden. Bei den in der Literatur^[26] beschriebenen Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimiden handelt es sich zwar um sehr stark fluoreszierende, lichtechte Materialien, bei denen es aber aufgrund ihrer starren Struktur bei einer elektronischen Anregung zu keiner großen Geometrieänderung kommt. Damit sind die elektronischen Übergänge in Absorption und Fluoreszenz fast identisch, woraus nur sehr kleine Stokes-Shifts resultieren. Abbildung 29 zeigt eine Lösung des Problems.

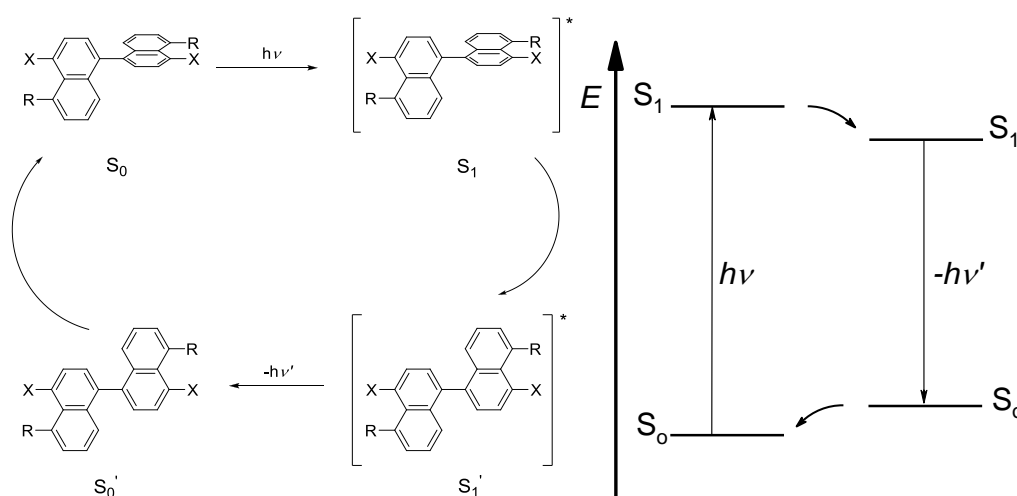


Abbildung 29: Links: Mechanismus der Stokes-Shift Vergrößerung durch dynamische Prozesse in Binaphthylen. Rechts: schematisches Energiediagramm (E) der elektronischen Übergänge und Relaxationsprozesse.

Durch die Verknüpfung zweier Naphthalineinheiten in *peri*-Position über eine Einfachbindung, entsprechend Abbildung 29 wird ein System realisiert, welches starr und aromatisch ist, und dennoch über die Einfachbindung eine gewisse Flexibilität aufweist. Somit können, wie in Abbildung 29 gezeigt, Relaxationsprozesse ablaufen, die zu einer Geometrie-Veränderung und damit zu einer energetischen Absenkung des elektronisch angeregten Zustands führen. Ausgehend vom S_0 -Zustand erfolgt durch Lichtabsorption ($h\nu$) ein vertikaler, elektronischer Übergang zum elektronisch angeregten Zustand S_1 , der nachfolgend zum angeregten Zustand S_1' relaxiert. Durch die Abstrahlung bathochromen Fluoreszenzlichts ($-h\nu$) gelangt man in den Grundzustand S_0' , welcher zurück zum Ausgangszustand S_0 relaxiert. Da Naphthalin selbst kein sichtbares Licht absorbiert, wurde versucht über die Position X einen Chromophor einzubringen. Ein Ringschluss zwischen R und X wäre wünschenswert, da dadurch das System starrer wird und somit hohe Fluoreszenzquantenausbeuten und eine große Photostabilität erreicht werden.

2.2.1 Synthese von homo-bichromophoren Farbstoffsystemen mit vergrößertem Stokes-Shift auf Basis der Perylenbisimide und Perylenbisanhydride

Zuerst wurden, wie in Abbildung 30 dargestellt, zwei Farbstoffsysteme (**42b** und **52**) ausgehend von S-13-MIMA (**10**) und **51** synthetisiert.

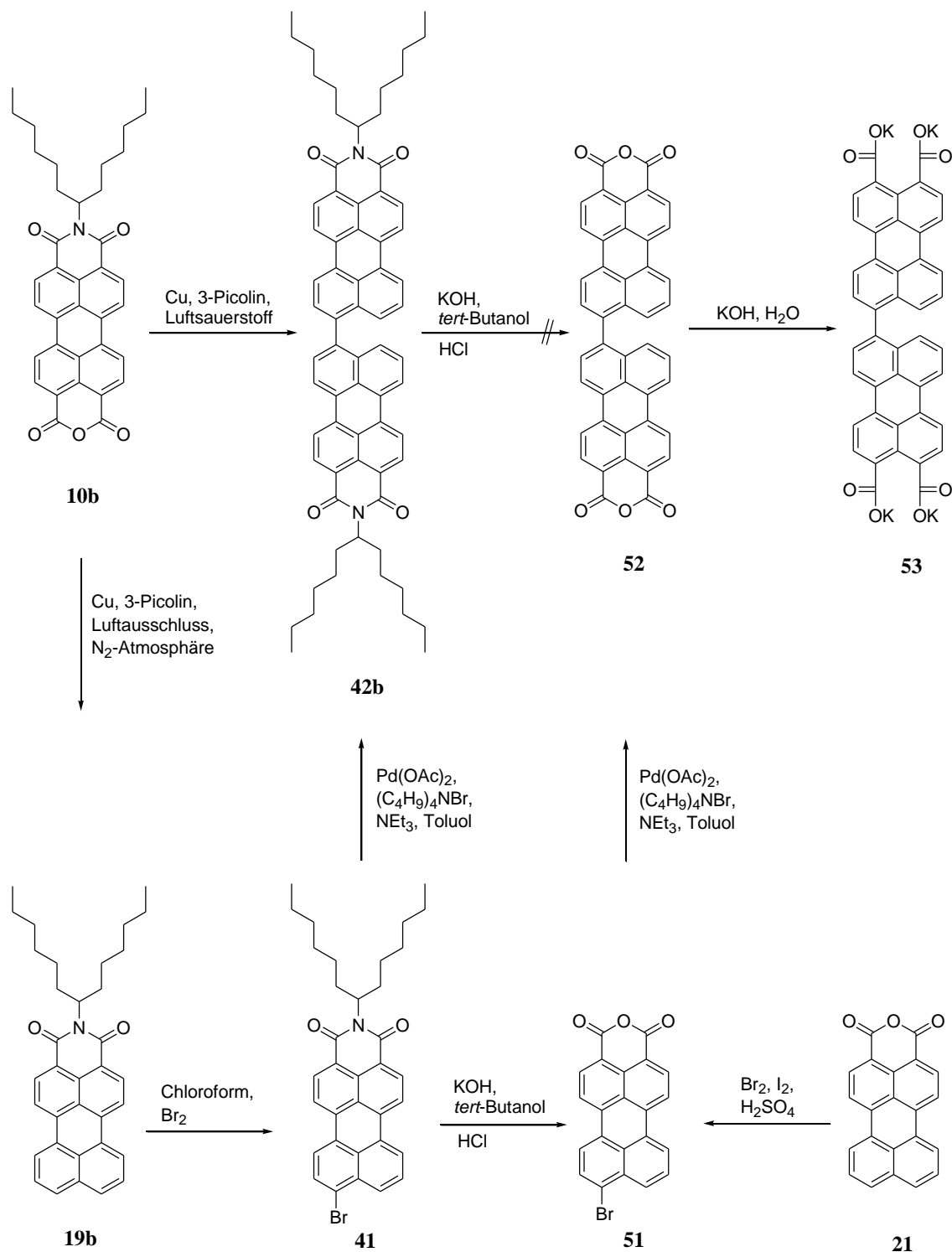


Abbildung 30: Syntheseübersicht der beiden Bichromophore 42b und 52.

Der Bichromophor **42b** wird dabei in einer einstufigen Synthese und einer Ausbeute von 30 % durch Umsetzung von S-13-MIMA (**10**) mit Kupferpulver in 3-Picolin unter Anwesenheit von Luftsauerstoff erhalten. Als Nebenprodukt entstand dabei das Decarboxylierungsprodukt **19b**, welches durch Sauerstoffausschluss zum Hauptprodukt wird. Ein alternativer Syntheseweg

erfolgt durch eine Bromierung von **19b** zu **41**. Dieses kann anschließend in einer palladiumvermittelten Kreuzkupplung zum Bichromophor **42b** in sehr guten Ausbeuten von 98 % umgesetzt werden. Um einen stickstofffreien Farbstoff mit selbigen Eigenschaften zu synthetisieren, wurde versucht, Verbindung **42b** mit KOH in *tert*-Butanol zu hydrolysieren.^[23] Dieser Versuch scheiterte jedoch und so musste die bromierte Verbindung **41** zuerst zum Anhydrid **51** mit KOH in *tert*-Butanol hydrolysiert werden, um über eine metallvermittelte C-C-Verknüpfung den gewünschten Bichromophor **52** zu erhalten. Alternativ dazu kann das Edukt **51** auch durch eine direkte Bromierung des Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrids **21** unter harschen Bedingungen in konzentrierter Schwefelsäure erhalten werden.^[62] Die anschließende Homokupplung liefert die stickstofffreie Verbindung **52**, die vor allem dadurch interessant ist, dass sie eine Unempfindlichkeit gegenüber Übergangsmetallderivaten besitzt, die sonst leicht an den Stickstoff koordinieren können. Allerdings weist diese Verbindung aufgrund der fehlenden Hexylheptyl-Reste eine schlechte Löslichkeit sowie eine dadurch resultierende hohe Aggregationstendenz auf. Dies führt zu sehr breiten verrauschten Signalen im ¹H-NMR-Spektrum, jedoch erfolgt eine eindeutige Charakterisierung sowohl über das hochaufgelöste Massenspektrum als auch durch die deutlichen Schwingungsbanden des Carbonsäureanhydrids im IR-Spektrum. Ausgehend von dieser Verbindung kann eine Ringöffnung des Anhydrids durch die Behandlung mit verdünnter wässriger Kalilauge zum wasserlöslichen Tetrakaliumsalz **53** erfolgen. In Abbildung 31 sind die UV/Vis- und Fluoreszenzspektren des Bichromophors **42b** sowie des monochromophoren Edukts dargestellt.

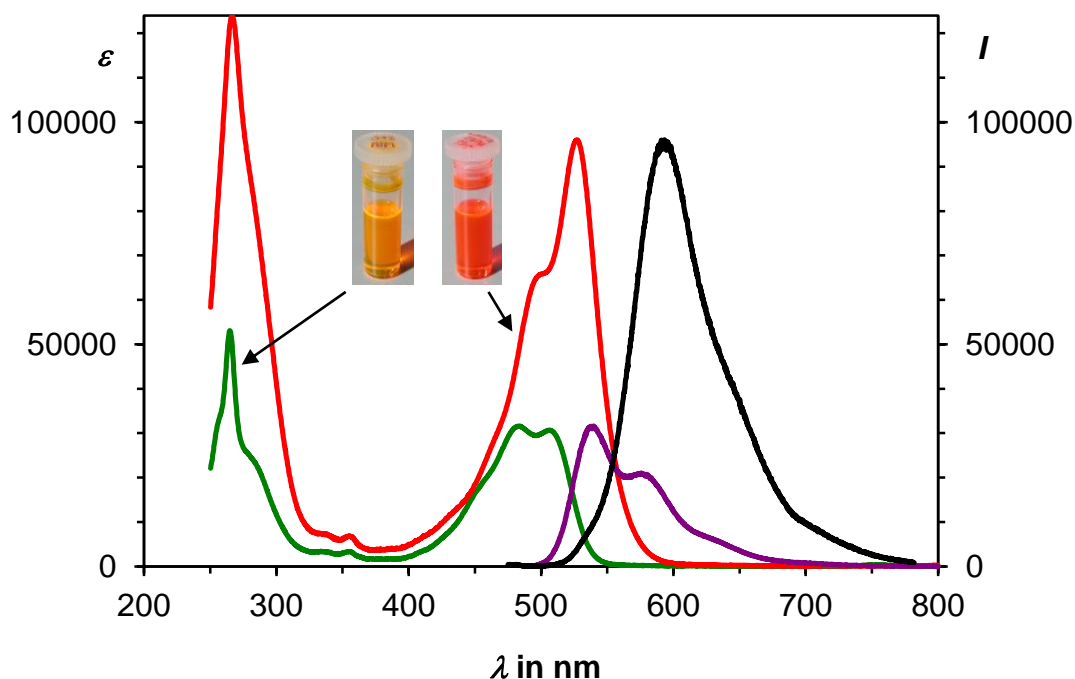


Abbildung 31: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 496 \text{ nm}$) des Farbstoffs **42b** im Vergleich zum Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (lila, $\lambda_{\text{exc}} = 483 \text{ nm}$) von **19b**.

Das gelb fluoreszierende Edukt **19b** weist im Absorptionsspektrum die für Perylen-3,4-dicarbonsäureimide (**19**) typische Schwingungsstruktur mit einem Doppelmaximum bei 483 und 506 nm auf. Das entsprechende Fluoreszenzspektrum ist ungefähr spiegelbildlich zum Absorptionsspektrum und die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt annähernd 100 %. Im Vergleich dazu kommt es durch die Verknüpfung von **41** zum Bichromophor **42b** zu einem starken Anstieg des Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 31600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ des monochromophoren Edukts auf $\varepsilon = 96000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für den Bichromophor **42b**. Diese Überhöhung, welche nicht den erwarteten doppelten Wert, sondern den dreifachen Wert liefert ist durch einen *konstruktiven Excitoneneffekt*, zu erklären.^[26] Die immer noch sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeute des Bichromophors von annähernd 100 % zeigt, dass die bewegliche Einfachbindung zwischen den beiden Chromophoren keinen Einfluss auf die Fluoreszenzquantenausbeute besitzt. Der erhöhte Stokes-Shift von **42b** im Vergleich zum Edukt **19b** kann durch einen dynamischen Prozess, wie er in Abbildung 29 dargestellt ist, interpretiert werden. Wie aus dieser Abbildung hervorgeht, können sich die Einzelchromophore im elektronischen Grundzustand (S_0) durch sterische Wechselwirkungen orthogonal ausrichten. Erfolgt die optische Anregung durch die Lichtabsorption nach dem *Franck-Condon-Prinzip* als vertikaler Prozess, hat dies keinen Einfluss auf die Geometrie.^[63]

Allerdings kommt es durch die optische Anregung zur Einführung einer zusätzlichen Knotenebene am Stickstoffatom, die zu einer Lockerung des π -Systems führt. Dies hat zur Folge, dass die Bindung zwischen den Chromophoren einen höheren Doppelbindungscharakter aufweist und somit eine Rückkehr des Chromphors in die Ebene begünstigt wird. Durch die im Vergleich zur Fluoreszenzdesaktivierung schneller ablaufende Relaxation erreicht die Fluoreszenz als vertikaler Prozess einen Zustand, welcher zu weit einplaniert ist, und somit erfolgt eine Rückkehr des Elektrons in den Anfangszustand. Diese Annahme wird durch die in gezeigten DFT-Rechnungen (CAM-B3LYP) unterstützt. Gezeigt ist die berechnete Struktur von **19** und **42** mit den zugehörigen HOMO und LUMO Orbitale. Die Hexylheptyl-Reste wurden dabei zur einfacheren Berechnung durch Methylgruppen ersetzt. Die Struktur **19** weist ein planares, aromatisches Grundgerüst auf, sowie eine zentrale Knotenebene^[22] durch das Stickstoffatom im HOMO und LUMO.

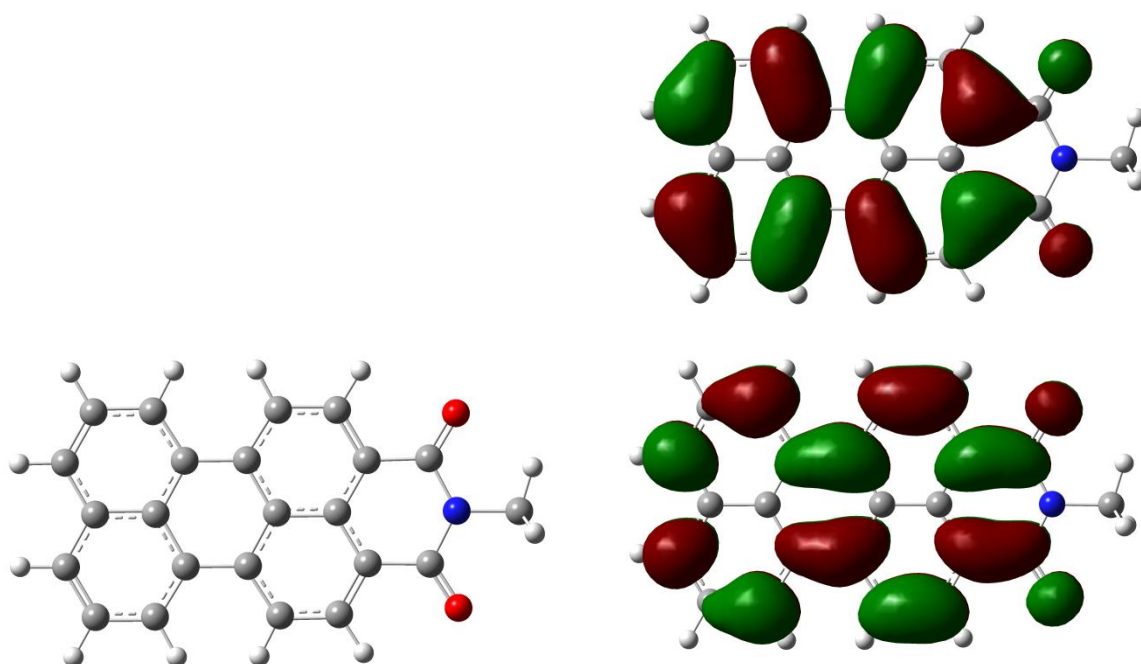


Abbildung 32: Berechnete Struktur von **19** nach der DFT-B3LYP-Methode (links), sowie rechts die berechneten Orbitale HOMO (unten) und LUMO (oben).

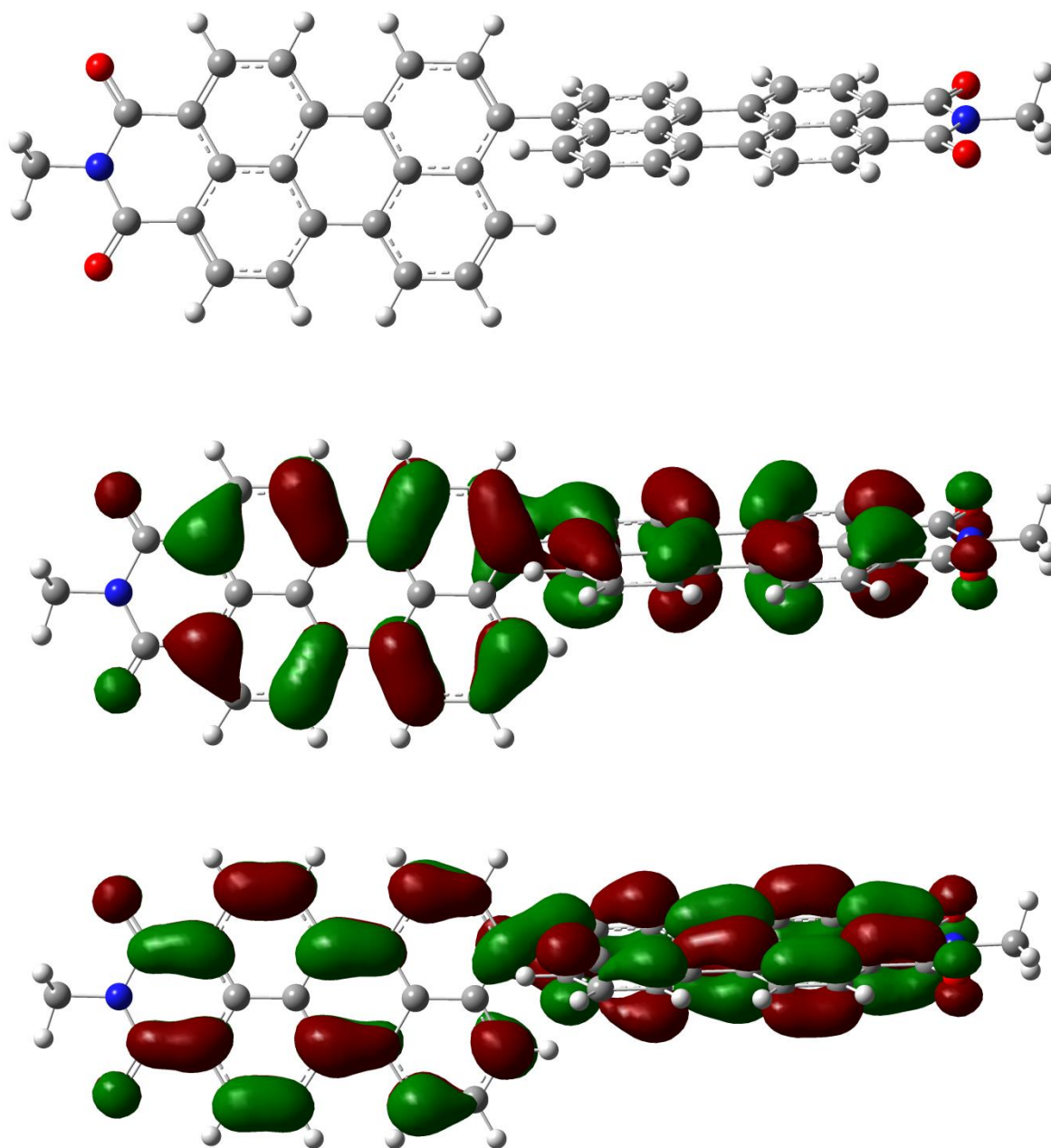


Abbildung 33: Berechnete Struktur von **42** nach der DFT-B3LYP-Methode (oben) sowie die berechneten Orbitale HOMO (unten) und LUMO (Mitte).

Die quantenmechanischen Rechnungen ergeben für den Grundzustand des Bichromophors **42** einen Diederwinkel (C9a-C9-C9'-C9a) von 76° . Der berechnete Diederwinkel im ersten angeregten Zustand liegt nur noch bei 53° . Somit erfolgt eine Einplanierung um 23° , die den gefundenen vergrößerten Stokes-Shift und somit das entwickelte Konzept bestätigt. Die gezeigten Orbitale (HOMO und LUMO) des Bichromophors **42** sind über das gesamte Molekül verteilt und an den beiden Stickstoffatomen befindet sich, auch hier, eine zentrale Knotenebene. Im Folgenden wird nun versucht, die dynamischen Effekte zu unterbinden,

indem der Farbstoff in eine feste Polymermatrix eingebracht wird und somit keine Einplanierung eines der beiden Chromophore mehr möglich ist. Als Polymermatrix wird Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet. Dazu wird der Farbstoff im Monomer (Methylmethacrylat) gelöst und anschließend auspolymerisiert. Die fertigen PMMA-Platten sind in Abbildung 34 gezeigt.

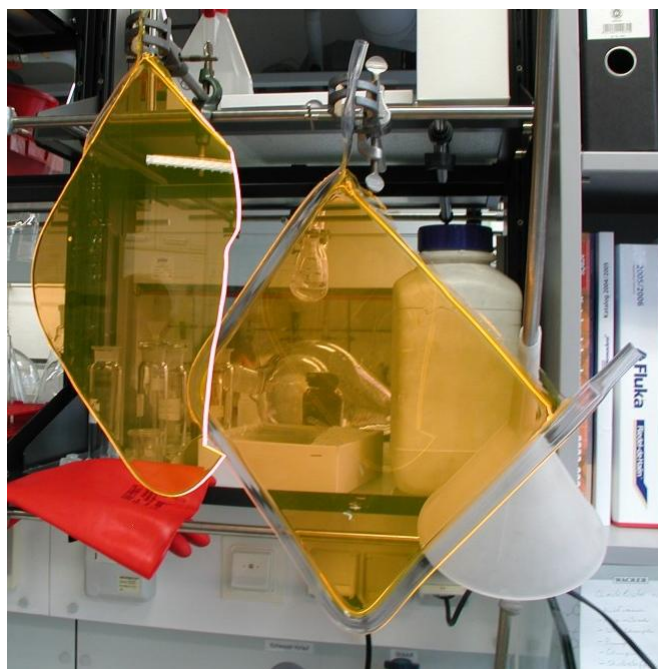


Abbildung 34: Auspolymerisierte mit farbstoffversetzte PMMA-Platten.^[43]

Abbildung 35 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **42b** eingebracht in eine PMMA-Matrix im Vergleich zu den aufgenommenen Spektren von **42b** in einer Chloroform-Lösung.

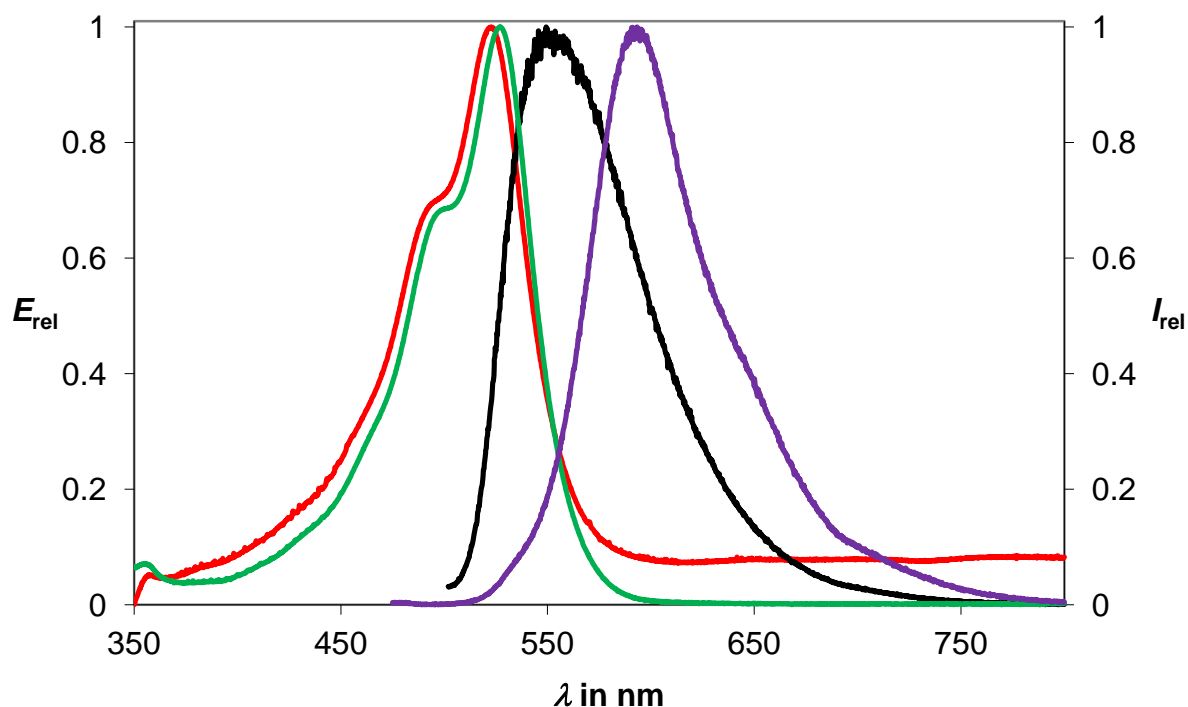


Abbildung 35: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 496 \text{ nm}$) des in eine PMMA-Matrix eingebrachten Farbstoffs 42b im Vergleich zum Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (lila, $\lambda_{\text{exc}} = 496 \text{ nm}$) von 42b in Chloroform-Lösung.

Aufgrund der PMMA-Matrix weisen sowohl das Absorptions-, als auch das Fluoreszenzspektrum eine etwas geringere Strukturierung auf. Es ist deutlich zu erkennen, dass der große Stokes-Shift verschwindet, da in der Polymer-Matrix keine dynamischen Prozesse mehr ablaufen können.

Das Bisanhydrid **52** ist, wie bereits erwähnt, aufgrund seiner stickstofffreien Struktur von besonderem Interesse. Bereits das monochromophore Edukt fluoresziert sehr stark und besitzt eine Quantenausbeute von 78 % sowie einen Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 33000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die durchgeführte Verknüpfung in *peri*-Position führt hier nicht zu einer Überhöhung des Absorptionsmaximums, sondern zu einer etwas anderen Spektrenstruktur, bei dem der langwelligere Teil intensitätsstärker wird. Die Fluoreszenzquantenausbeute liegt, wie im Falle des Edukts, bei 78 %. Der Stokes-Shift des Bichromophors ist jedoch im Vergleich zu **42b** nicht so stark vergrößert. Auch hier erfolgt die Berechnung der Orbitale (HOMO und LUMO) des Monochromophors (**21**), sowie des Bichromophors (**52**) mit Hilfe der DFT-Methode (CAM-B3LYP).

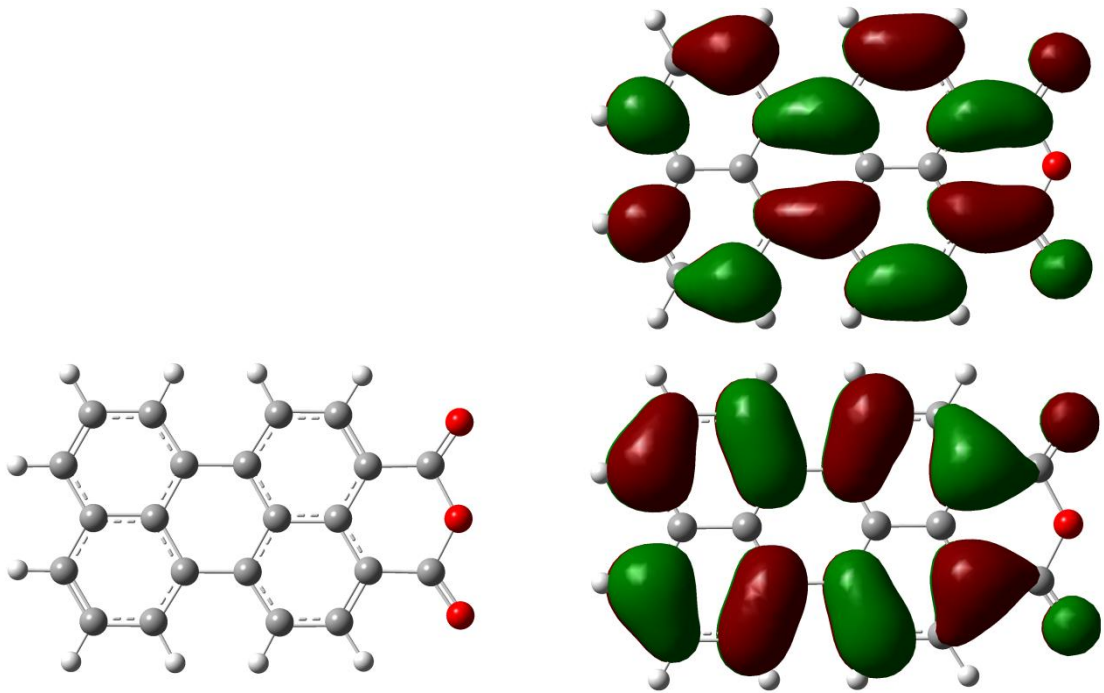
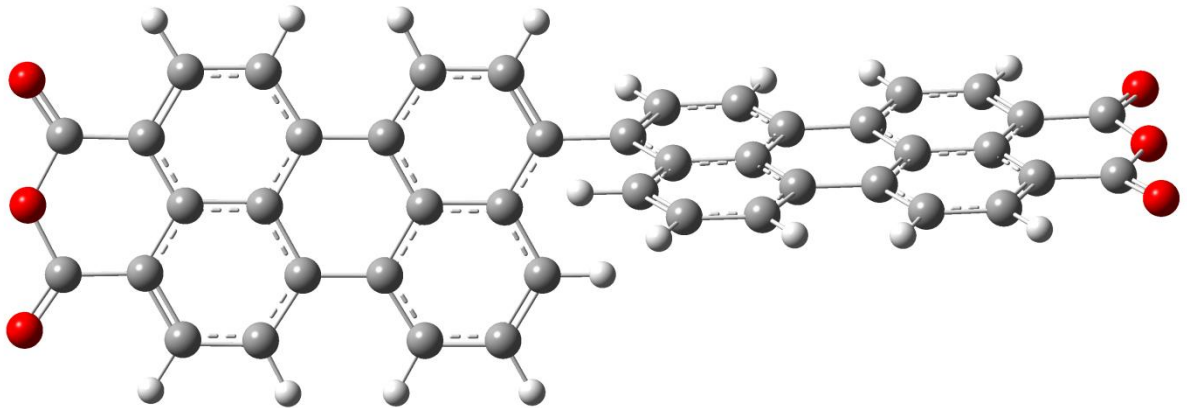


Abbildung 36: Berechnete Struktur von 21 nach der DFT-B3LYP-Methode (links), sowie rechts die berechneten Orbitale HOMO (unten) und LUMO (oben).



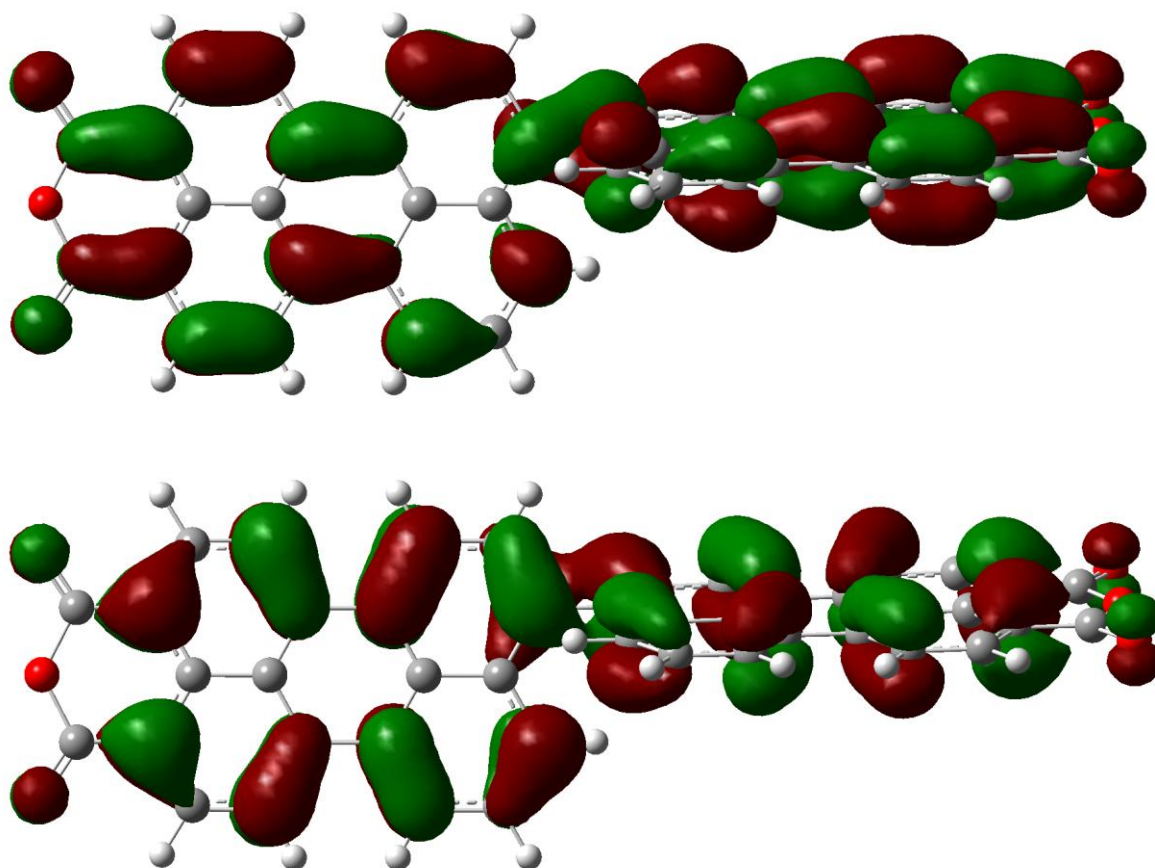


Abbildung 37: Berechnete Struktur von **52** nach der DFT-B3LYP-Methode (oben), sowie die berechneten Orbitale HOMO (unten) und LUMO (Mitte).

Der Diederwinkel liegt hier, wie bei Verbindung **52**, bei 76° für den Grundzustand und 53° für den angeregten Zustand. Damit bestätigt auch hier die berechnete Struktur die gefundenen Messergebnisse. Beide Verbindungen lassen sich durch die Behandlung mit verdünnter wässriger KOH-Lösung in die entsprechenden Carboxylate überführen. Durch die Ringöffnung erfolgt eine hypsochrome Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren. Die Fluoreszenzquantenausbeuten liegen im Falle des Monochromophors (**21**) bei 33 % und im Falle des Bichromophors (**52**) bei 47 % und sind somit unter dem Hintergrund einer wässrigen Lösung noch verhältnismäßig hoch.

Dieses Konzept lässt sich auch auf längerwellig absorbierende Systeme ausweiten. Dazu wurde das S-13-Perylen-3,4-carbonsäureimid (**19**) transversal durch das Ankondensieren eines Imidazol-Rings erweitert und weiter modifiziert. Abbildung 38 zeigt das entsprechende Syntheschema.

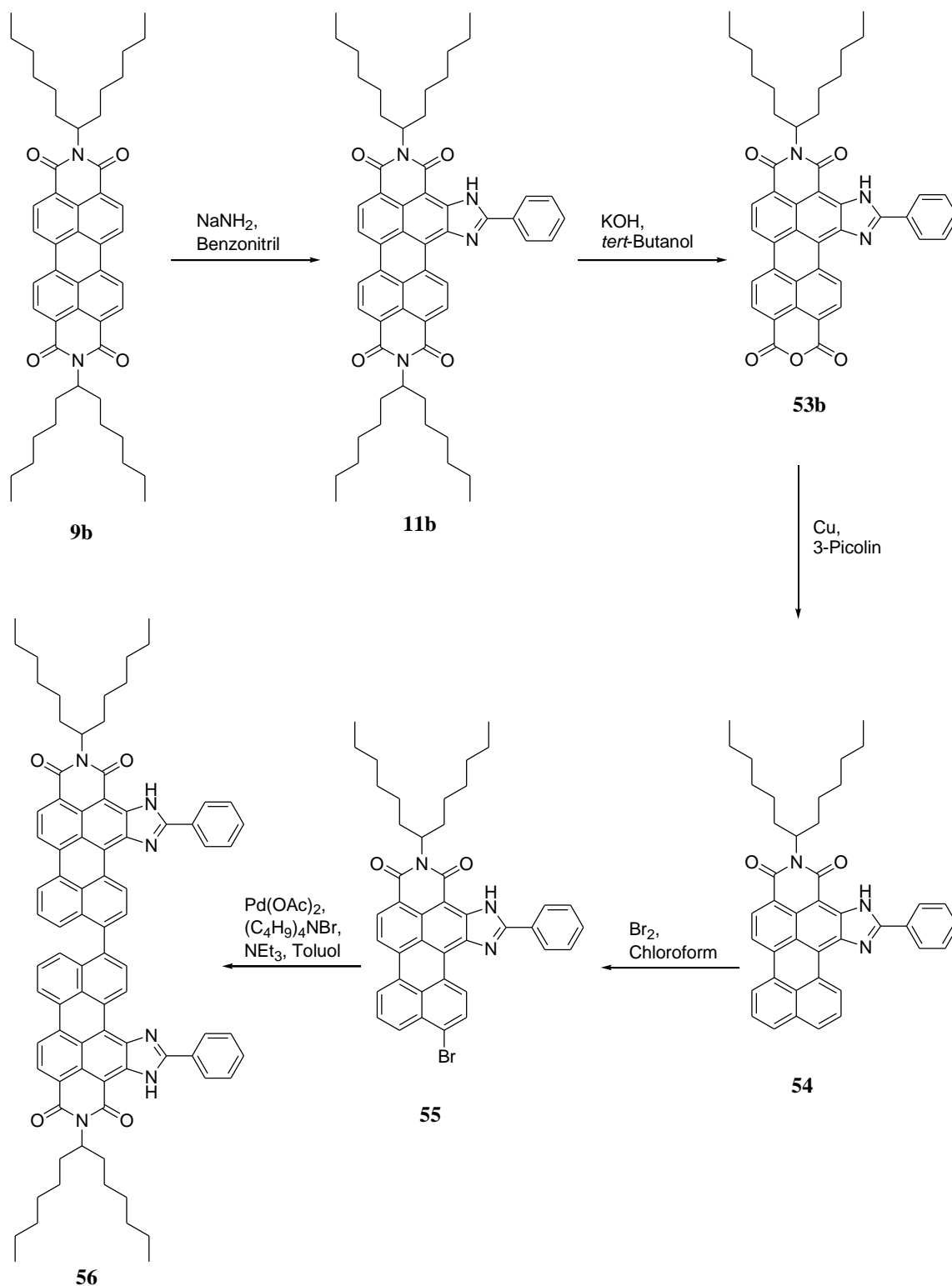


Abbildung 38: Syntheschema zur Darstellung von 56.

Eine direkte Umsetzung von Perylen-3,4-dicarbonsäureimid (19) mit Natriumamid in Benzonitril zu 55 gelang nicht, deshalb wird zuerst ausgehend von S-13-Perylenbisimid (9b) S-13-OBISIM (11b) synthetisiert.^[28] Durch eine partielle Hydrolyse von 11b mit KOH in *tert*-Butanol wird S-13-OBISIM-MIMA (53b) erhalten, welches durch Decarboxylierung mit

Kupfer-Pulver in 3-Picolin zu Verbindung **54** umgesetzt wird. Die Synthese verläuft unter Anwesenheit von Luftsauerstoff und liefert **54** elementaranalysenrein. Die Decarboxylierung führt jedoch nicht wie erwartet nur zum Monochromophor **54**, während die Bildung des zu **42b** analogen Bichromophors **56** nicht beobachtet werden kann. Der alternativ entwickelte Weg startet daher mit einer Bromierung von **54** und einer anschließenden metallvermittelten Homokupplung zum Bichromophor **56**. Die Bromierung verläuft überraschend regioselektiv und in guten Ausbeuten von 88 % zum gewünschten Produkt **55**, welches nach säulenchromatographischer Aufreinigung elementaranalysenrein erhalten wird. Die Bildung weiterer denkbarer Isomere, wie die Bromierung des Phenylrings oder die der weiteren *peri*-Position konnte durch NMR-spektroskopische Untersuchungen eindeutig ausgeschlossen werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist eindeutig alle fünf Arylwasserstoffe des Phenylrings auf, die im COSY-NMR in $^3J(\text{H,H})$ -Kopplungen zueinander stehen. Somit kann eine Bromierung des Phenylrings bereits ausgeschlossen werden. Folglich stehen noch, wie in Abbildung 39 gezeigt, die zwei *peri*-Positionen für eine elektrophile aromatische Substitution zur Verfügung.

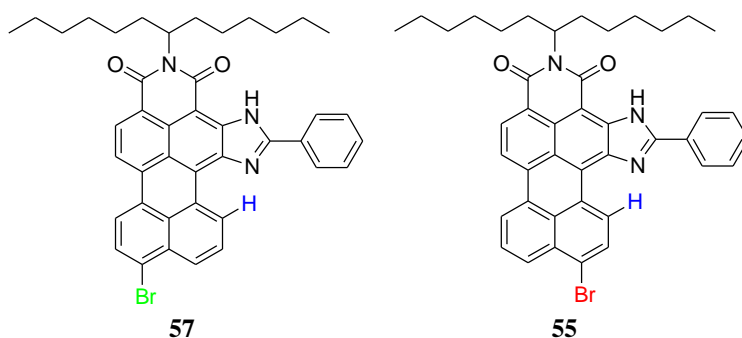


Abbildung 39: Durch die Bromierung von **54** entstandene mögliche Isomere.

Die endgültige Strukturaufklärung erfolgte durch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, verdeutlicht in Abbildung 40. Das Signal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für das blau markierte Wasserstoffatom ist aufgrund des benachbarten Imidazol-Rings tieffeld verschoben und liegt bei 9.95 ppm. Es zeigt im COSY-Spektrum, in dem $^3J(\text{H,H})$ -Kopplungen zu sehen sind, eine starke Kopplung mit dem Signal bei 7.60 ppm. Durch dessen Dublettaufspaltung kann nur von einem direkten Nachbarn ausgegangen werden, was für ein Substitutionsmuster entsprechend der Verbindung **55** spricht. Einen weiteren Strukturbeleg bringt die Analyse des Aufspaltungsmusteres der Protonen am Ring b. Entsprechend den Erwartungen zeigen die Signale bei 8.12 und 7.98 ppm ein Dublett und das Signal bei 7.42 ein Triplet sowie das erforderliche $^3J(\text{H,H})$ -

Kopplungsmuster im COSY-Spektrum.

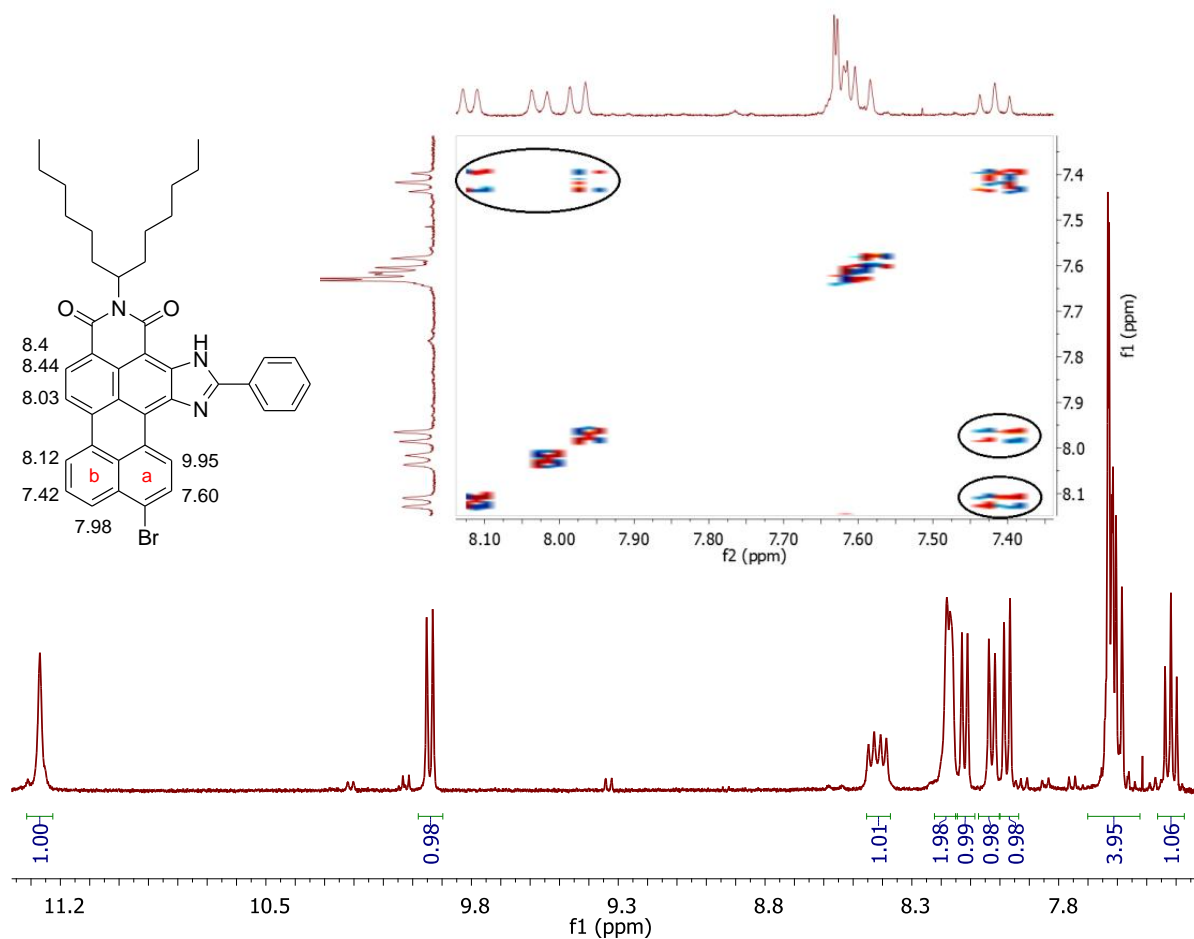


Abbildung 40: $^1\text{H-NMR}$ und Ausschnitt des COSY-NMR-Spektrums der Verbindung **55**.

Somit kann die Bildung von **55** als einziges Regioisomer eindeutig belegt werden. Eine anschließende palladiumkatalysierte Homokupplung führt zum gewünschten Produkt **56**, das nach säulenchromatographische Aufreinigung elementaranalysenrein erhalten wurde. Abbildung 41 zeigt die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Verbindungen **56** und **54**.

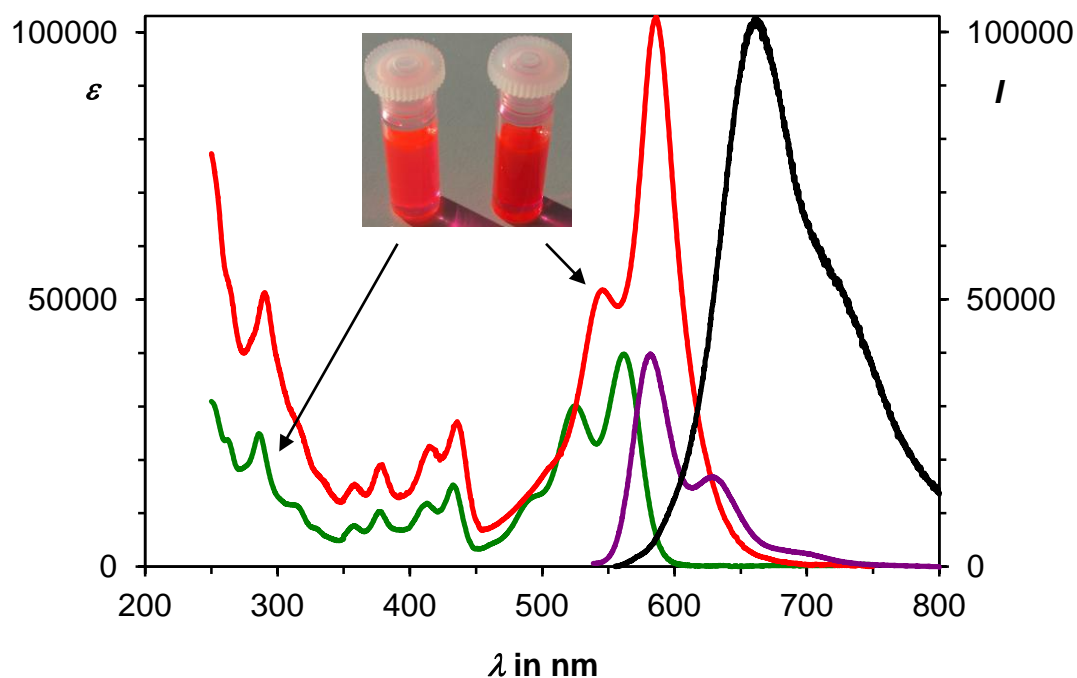


Abbildung 41: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 545 \text{ nm}$) des Farbstoffs **56** im Vergleich zum Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (lila, $\lambda_{\text{exc}} = 525 \text{ nm}$) des Monochromophors **54**.

Der Monochromophor **54** zeigt ein den Perylen-3,4-carbonsäurebisimidinen (**19**) ähnliches, aber stärker strukturiertes UV/Vis-Absorptionsspektrum mit dem Hauptmaximum bei 562 nm und einem molaren Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 40000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die Fluoreszenzquantenausbeute liegt bei nahezu 100 %, wodurch bereits **54** als Vorstufe für die Anwendung als Fluoreszenzfarbstoff interessant ist. Die Verknüpfung in *peri*-Position zum Bichromophor **56** führt, wie auch schon bei den anderen gekoppelten Substanzen, zu einem bathochromen Shift und einer Überhöhung der Absorption, die einen hohen molaren Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 103000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ zur Folge hat. Aufgrund des *konstruktiven Exitoneneffekts*^[26] ist dieser mehr als doppelt so groß im Vergleich zum Monochromophor. Das Fluoreszenzspektrum von **56** ist bathochrom verschoben und in etwa spiegelbildlich zum Absorptionsspektrum. Die Fluoreszenzquantenausbeute liegt bei 88 %, jedoch befindet sich ein großer Anteil des Fluoreszenzlichts bereits im unsichtbaren NIR-Bereich. Auch die Augenempfindlichkeit nimmt in diesem langwelligen Spektralbereich ab, wodurch der Eindruck einer visuell schwächeren Leuchtkraft der Verbindung **56** entsteht. Der vergrößerte Stokes-Shift wird auch in diesem System dem in Abbildung 29 dargestellten Mechanismus begründet. In Abbildung 42 und Abbildung 43 sind die quantenchemischen Rechnungen für die Verbindungen **54** und **56** gezeigt. Auch hier wurde wieder zur

Vereinfachung anstelle der 1-Hexylheptylreste eine Methylgruppe eingefügt.

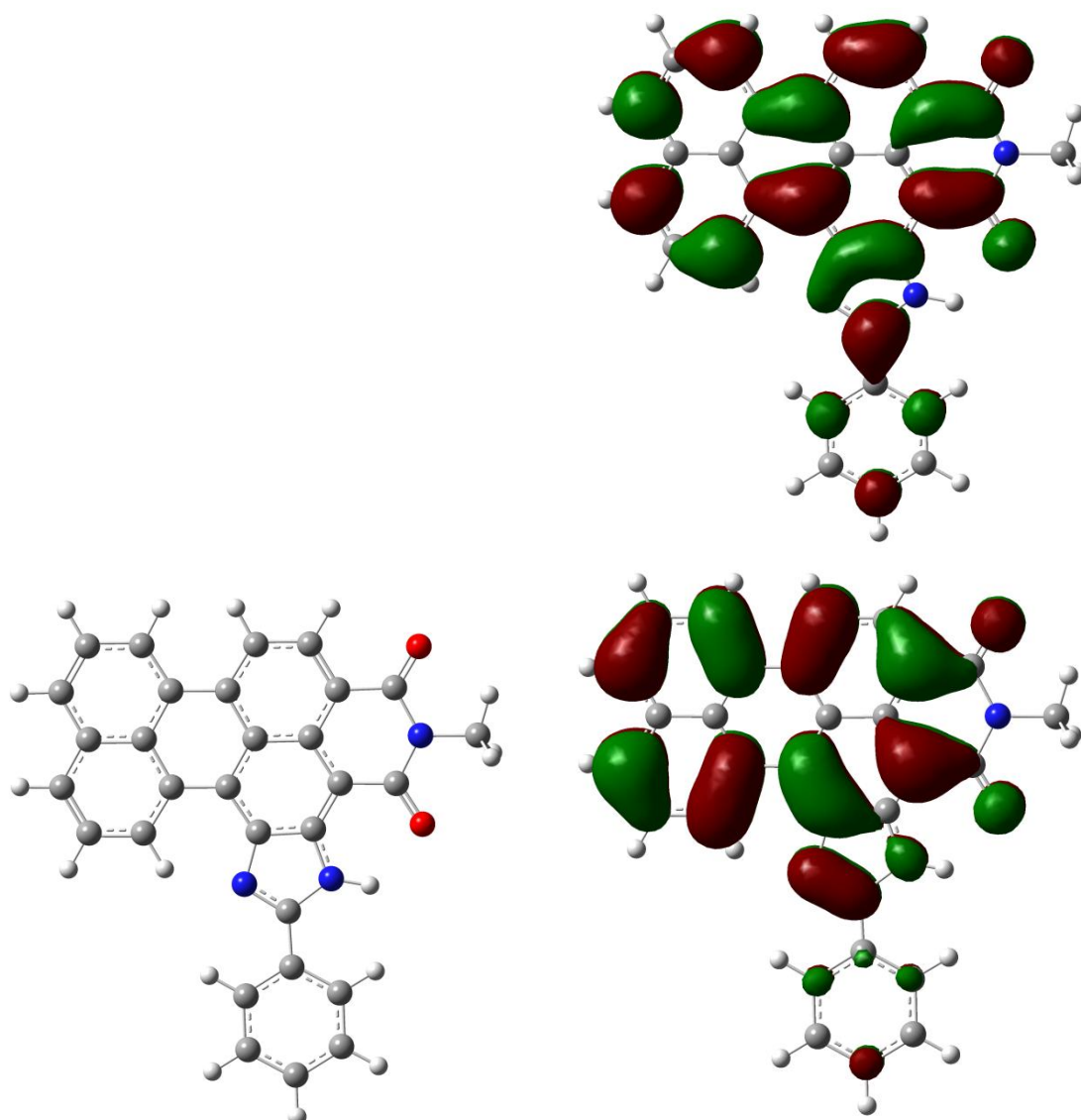
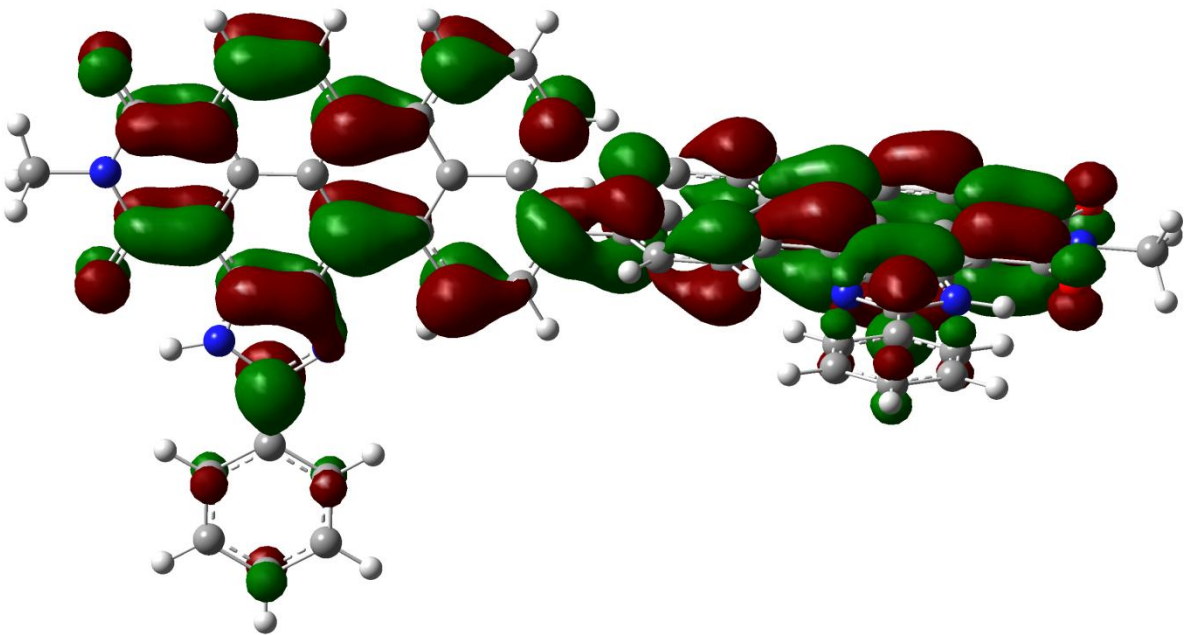
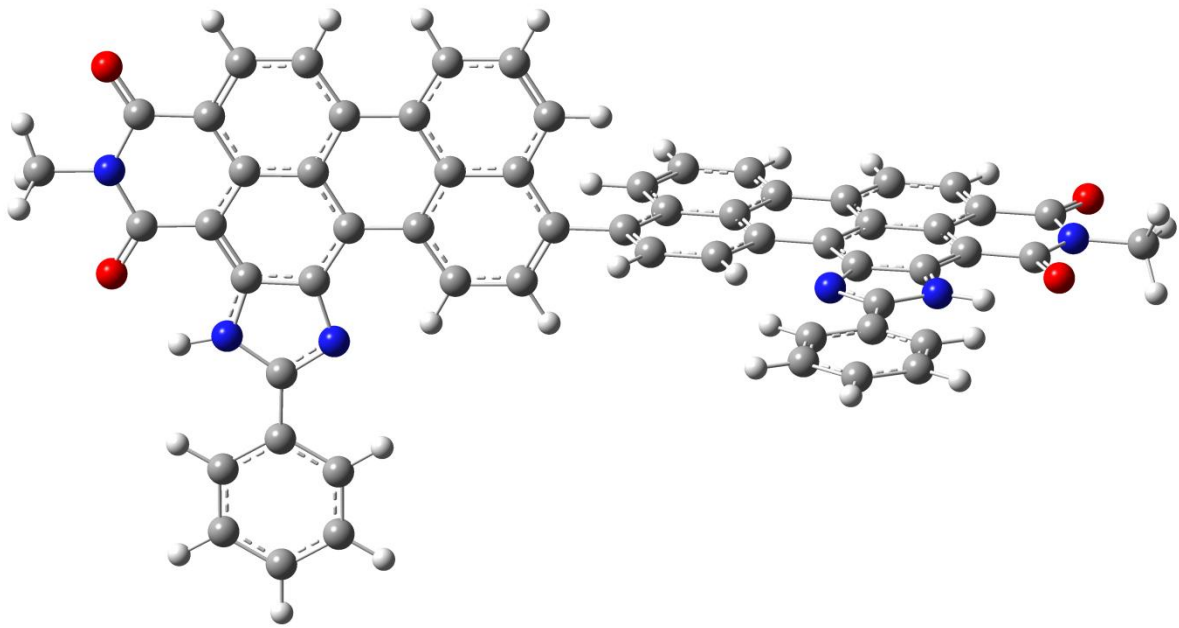


Abbildung 42: Berechnete Struktur von **54** nach der DFT-B3LYP-Methode (links) sowie rechts die berechneten Orbitale HOMO (unten) und LUMO (oben).

Auch in diesem System findet sich im HOMO und LUMO eine zentrale Knotenebene. Die Orbitale befinden sich hauptsächlich auf der Perylen-Einheit, nur ein kleiner Teil erstreckt sich in die Seitenstruktur. Für den Bichromophor **56** sind die berechnete Struktur des Grundzustandes sowie die beiden Orbitale (HOMO und LUMO) in Abbildung 43 gezeigt.



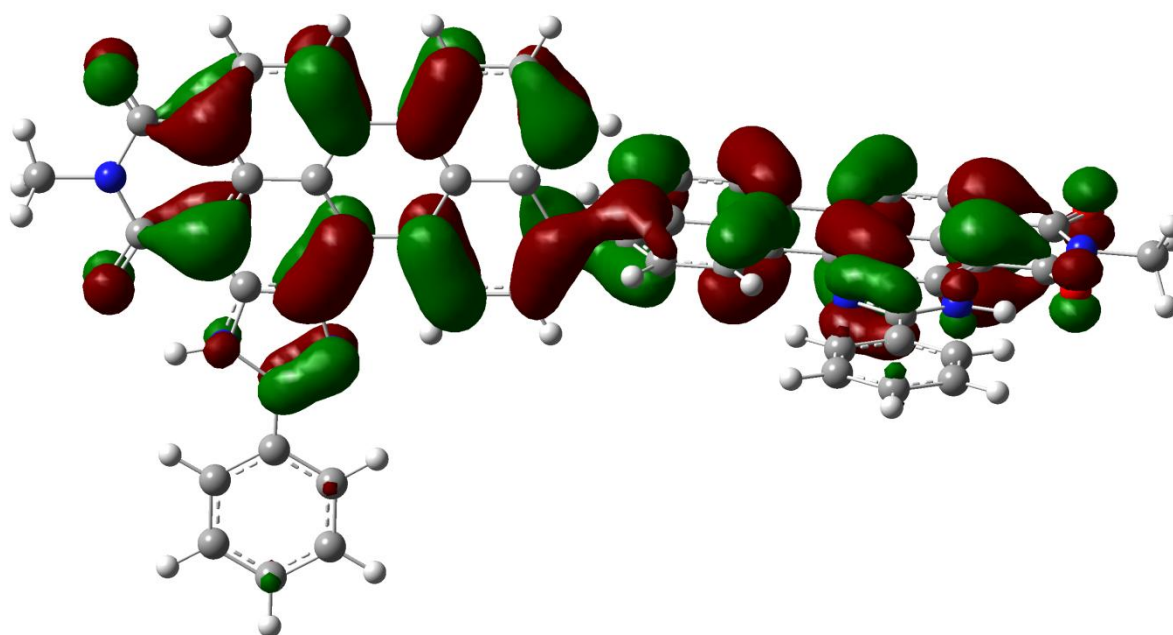


Abbildung 43: Berechnete Struktur von 56 nach der DFT-B3LYP-Methode (oben) sowie rechts die berechneten Orbitale HOMO (unten) und LUMO (Mitte).

Der Bichromophor (**56**) zeigt eine ähnliche Orbitalverteilung wie das monochromophore Ausgangsprodukt (**54**). Es erfolgt eine Konjugation über beide Chromophore. Die zentrale Knotenebene ist auch hier ausgebildet und im Grundzustand wird ein Diederwinkel von 79° berechnet. Im angeregten Zustand kommt es ebenfalls zu einer Eindrehung in die Ebene, jedoch erfolgt diese im Vergleich zu **42** nach außen. Möglicherweise wird dies durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der ankondensierten Imidazolringe verursacht. Der Diederwinkel beträgt für den angeregten Zustand 90° .

2.2.2 *Synthese eines hetero-bichromophoren Farbstoffsystems mit vergrößertem Stokes-Shift*

Im Folgenden wurde nun versucht dieses Konzept auf zwei unterschiedliche Chromophore zu erweitern. Die Synthese des Hetero-Bichromophors **58** erfolgt durch eine *Suzuki*-Kreuzkupplung^[47] aus dem Bromderivat **55** und der borierten Verbindung **49** (Abbildung 44).

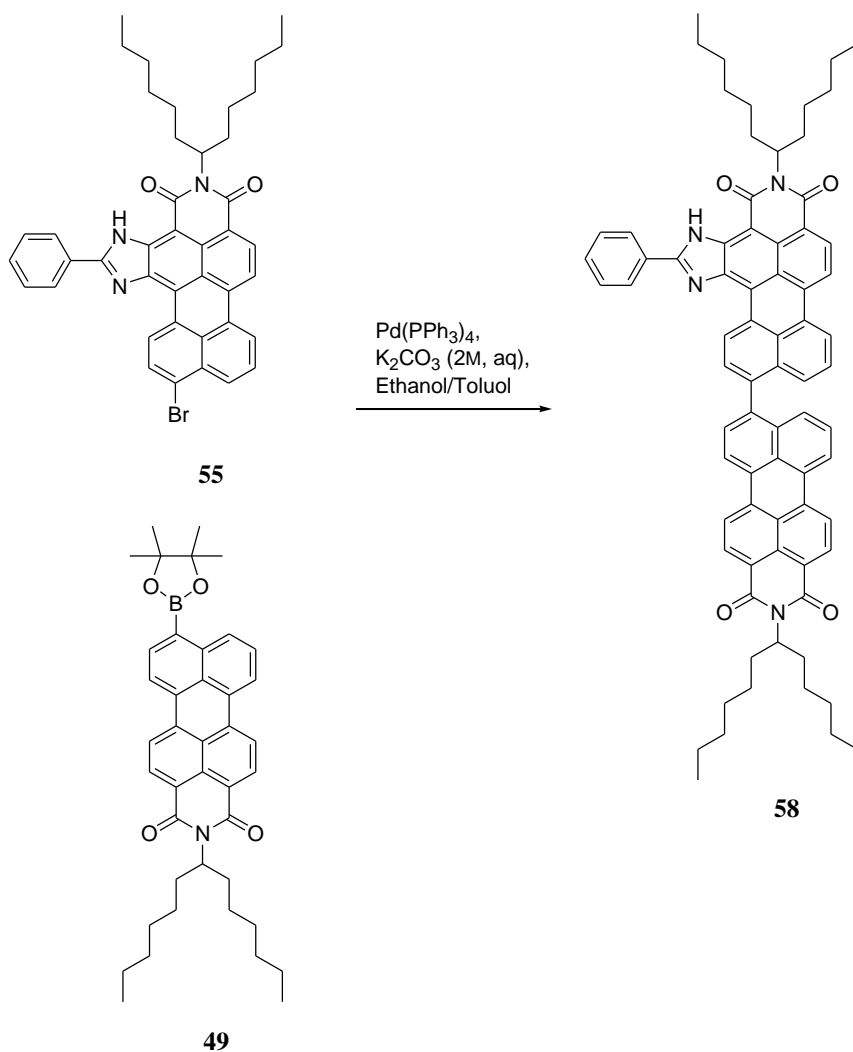


Abbildung 44: Synthese des Bichromophors **58**.

Der Hetero-Bichromophor (**58**) konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung elementaranalysenrein erhalten werden. In Abbildung 45 sind die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **19b** und **55**, sowie des Heterobichromophors **58** gezeigt.

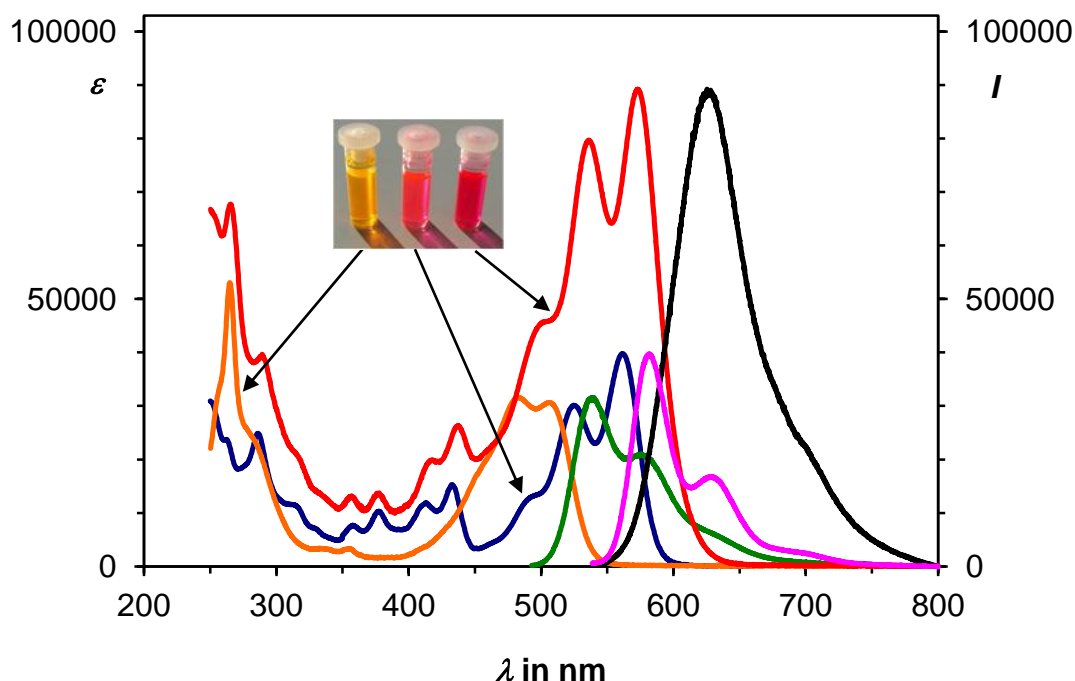
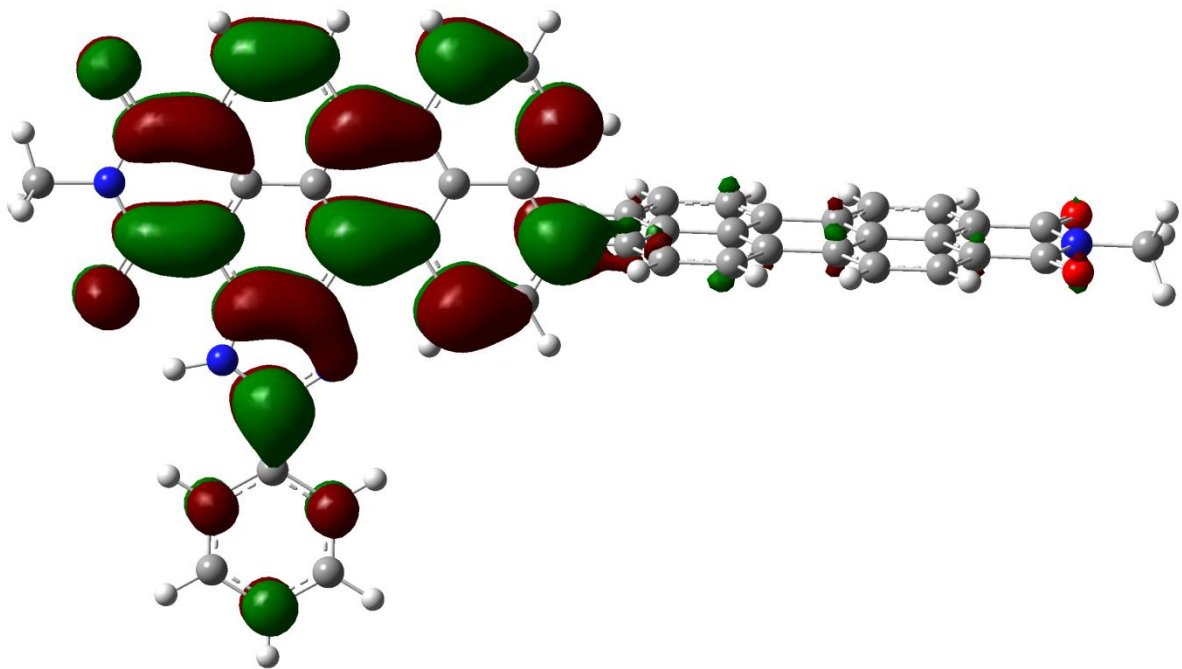
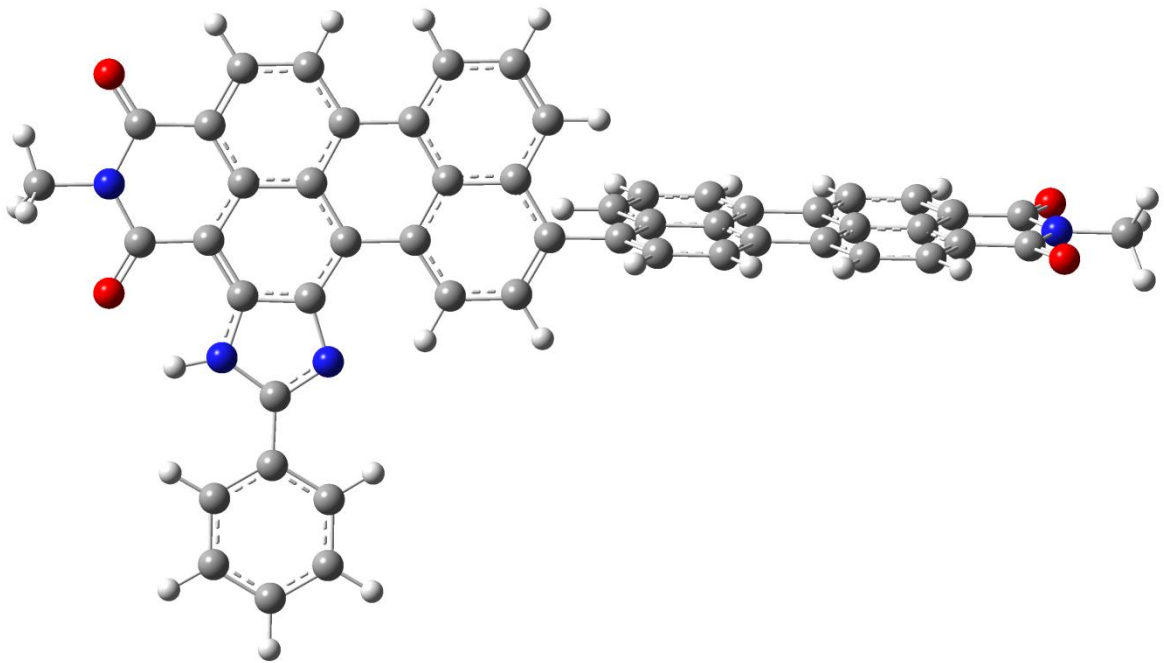


Abbildung 45: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 536 \text{ nm}$) des Farbstoffs **58** im Vergleich zum Absorptions- (orange) und Fluoreszenzspektrum (grün, $\lambda_{\text{exc}} = 483 \text{ nm}$) des Monochromophors **19b** und zum Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rosa, $\lambda_{\text{exc}} = 525 \text{ nm}$) des Monochromophors **54**.

Obwohl beide Chromophore in unterschiedlichen Spektralbereichen absorbieren, kommt es zu einer starken Überhöhung des molaren Extinktionskoeffizienten, der bei $\epsilon = 89250 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ liegt. Das Absorptionsspektrum setzt sich aus den beiden Absorptionsspektren der Edukte zusammen und deckt somit einen breiten Bereich des sichtbaren Lichts ab. Die Substanz fluoresziert mit einer Quantenausbeute von 88 % in Chloroform-Lösung und mit einer Fluoreszenz, die ausschließlich dem Chromophor **19b** zuzuordnen ist, was auf einen *Förster-Resonanz-Energietransfer* hinweist. Die DFT-Rechnungen zeigen eine fast komplette, elektronische Entkopplung der beiden Chromophore.



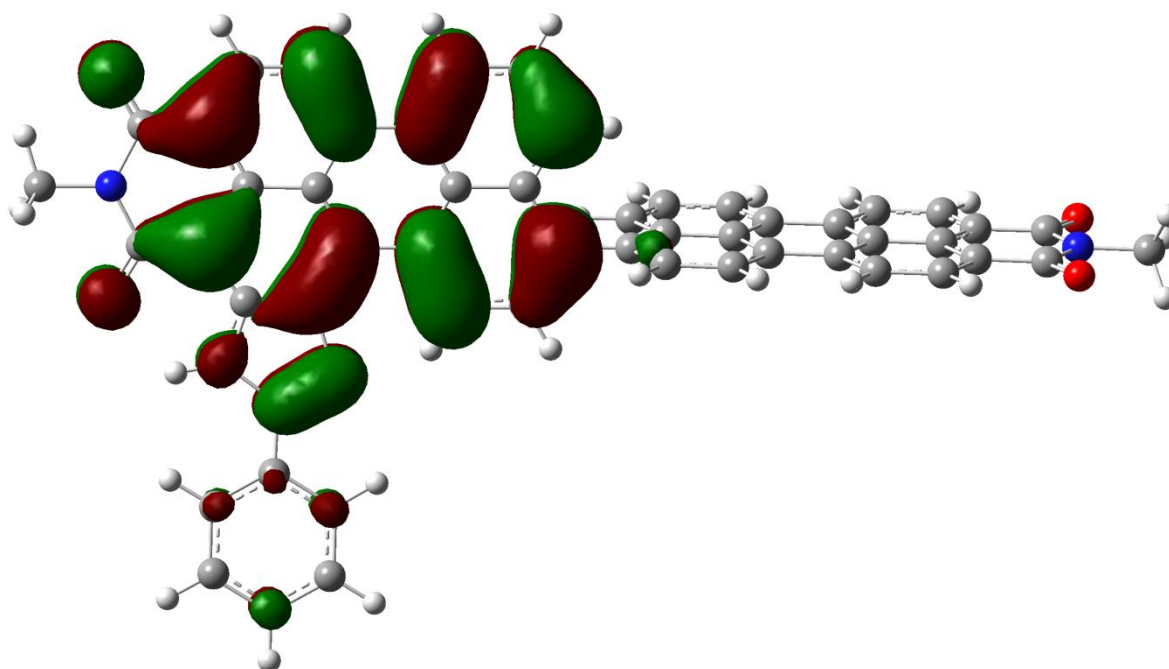


Abbildung 46: Berechnete Struktur von **58** nach der DFT-B3LYP-Methode (oben) sowie rechts die berechneten Orbitale HOMO (unten) und LUMO (Mitte).

In der berechneten Grundzustandsgeometrie weist **58** einen Diederwinkel von 80° auf, der sich durch die stattfindende Einplanierung im angeregten Zustand auf 55° verringert. Die berechneten Geometrien stimmen auch hier mit dem entwickelten Konzept überein. Somit konnte gezeigt werden, dass eine Verknüpfung von starren, aromatischen bzw. heteroaromatischen Verbindungen über eine Einfachbindung in *peri*-Position zu lichtechten und stark fluoreszierenden Farbstoffen führt. Diese weisen aufgrund des entwickelten Konzepts einen vergrößerten Stokes-Shift auf und besitzen trotz der flexiblen Einfachbindung eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute. Somit sind speziell diese Farbstoffe als Breitband-Lichtsammler für Fluoreszenzanwendungen von besonderem Interesse.

2.3 Aminosubstituierte *peri*-Arylendicarboximide

S. Christian konnte im Rahmen ihrer Dissertation einen neuartigen Syntheszugang zu aminosubstituierten Perylenfarbstoffen zeigen.^[29] Der literaturbekannte Weg verlief bis dahin zweistufig über eine Bromierung des Farbstoffes an der *bay*-Region und der anschließenden nucleophilen aromatischen Substitution durch das Amin.^[64,65,66] Das Substitutionsmuster ist somit durch die Regioselektivität der Bromierung bestimmt. *S. Christian* erhielt jedoch durch die Umsetzung von S-13-Perylenbisimid (**9**) in Pyrrolidin bei Raumtemperatur und ohne Schutzgas das in Abbildung 6 gezeigte Substitutionsmuster. Diese Synthesestrategie sollte nun auf die höheren *peri*-Arylene S-13-Terrylenbisimid (**17b**) und S-13-Quaterrylenbisimid (**18b**) sowie auf das S-13-OBISIM (**11b**) übertragen werden, um eine stärker bathochrome Absorption bis in den NIR-Bereich zu generieren. Abbildung 47 zeigt die Synthese der aminosubstituierten S-13-Terrylenbisimide.

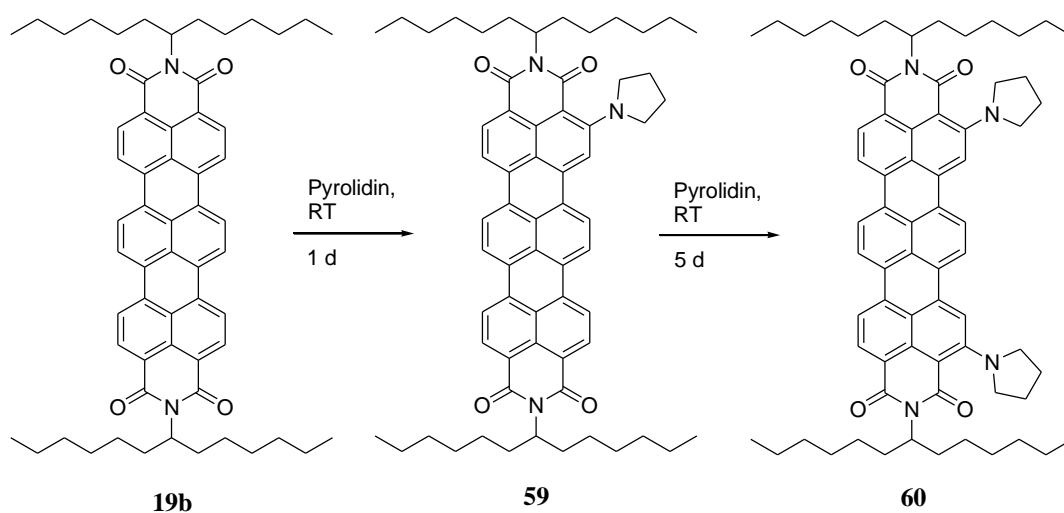


Abbildung 47: Synthese der aminosubstituierten S-13-Terrylenbisimide.

Die Reaktion zum einfach substituierten Farbstoff (**59**) verläuft im Vergleich zu den Perylenbisimiden schneller, da bereits nach einem Tag das monosubstituierte und nach einer Reaktionszeit von fünf Tagen das disubstituierte Produkt (**60**) in guten Ausbeuten gebildet wird. Die Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie zeigt, dass bereits nach fünf Tagen fast ausschließlich das disubstituierte Produkt (**60**) in der Reaktionslösung vorhanden ist, während vom monosubstituierten Produkt (**59**) nur noch Spuren zu nachweisen sind. Beide Farbstoffe konnten so, nach mehrmaliger säulenchromatographischer Aufreinigung, elementaranalysenrein erhalten werden. Aufgrund der Lichtempfindlichkeit

dieser Substanzen wurde sowohl die Synthese als auch die Aufreinigung unter Lichtausschluss durchgeführt. Eine Verlängerung der Reaktionszeit bis auf 30 Tage führte zu keiner Mehrfachsubstitution. Im Falle des monosubstituierten Produkts (**59**) ergeben sich die in Abbildung 48 gezeigten drei möglichen Konstitutionsisomere.

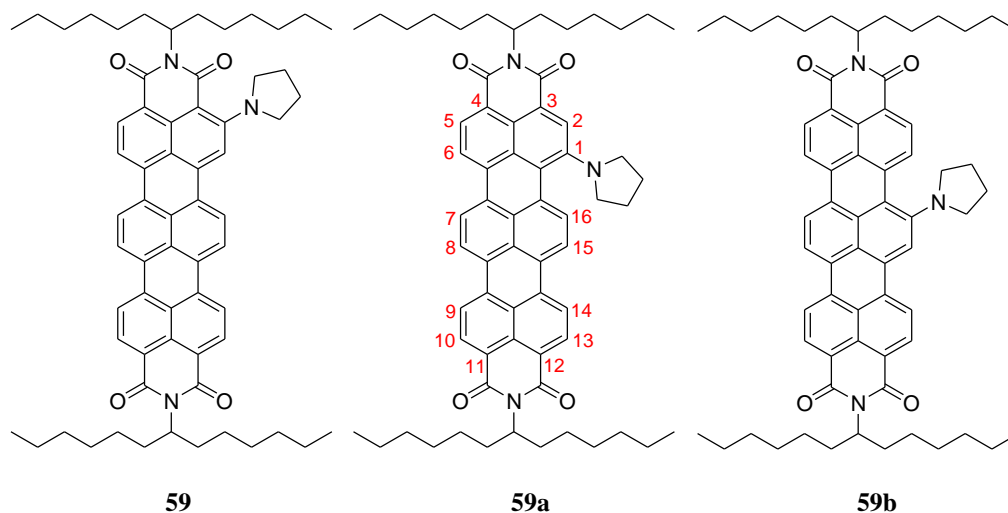


Abbildung 48: Mögliche Konstitutionsisomere des monosubstituierten S-13-Terrylenebisimids.

Die genaue Strukturaufklärung ist aufgrund der Aggregationsneigung dieser Verbindungen schwierig. *S. Christian* gelang die eindeutige Strukturaufklärung des monosubstituierten S-13-Perylenebisimids^[29], so dass nach dem Analogieprinzip eine Substitution in Position 2 zu erwarten ist. Bestätigend wirkt und zum Ausschluss von Isomer **59b** führt das HMBC-Spektrum in dem eindeutig nur drei $^3J(\text{C}/\text{H})$ -Kopplungen ausgehend von den vier Carbonylkohlenstoffen zu sehen sind.

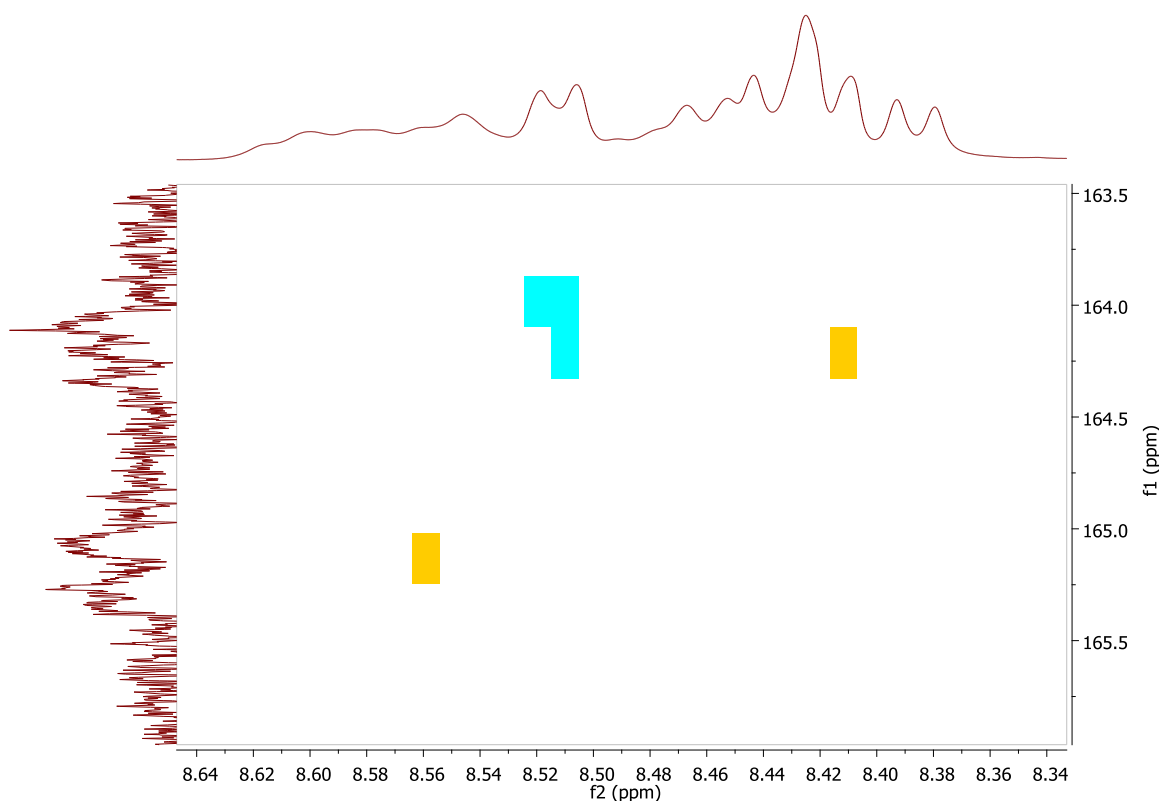


Abbildung 49: HMBC-NMR-Spektrum von Verbindung 59.

Auch das in Abbildung 50 gezeigte UV/Vis-Spektrum, welches nur eine breite Absorptionsbande aufweist, unterstreicht die Annahme der Substitution an Position 2. Eine Substitution von Elektronendonoren, wie Phenoxy- oder *sek*-Amin-Resten in Position 1 würde die für Terrylenbisimide charakteristische Schwingungsstruktur beibehalten.^[38] Bei der zweifachen Substitution gelang eine zweifelsfreie Strukturaufklärung durch NMR-Spektroskopie nicht. Dennoch ist auch hier das UV/Vis-Spektrum ein Indiz für eine Substitution in Nachbarschaft zu den Carbonylgruppen. Eine benachbarte Substitution beider Pyrrolidin-Reste an der *bay*-Region kann aufgrund des Fehlens einer Kopplung der Pyrrolidin-Protonsignale im NOESY-Spektrum ausgeschlossen werden.

Abbildung 50 zeigt die Absorptionsspektren des monosubstituierten und des disubstituierten Produkts **59** und **60**, im Vergleich zur Ausgangsverbindung S-13-Terrylenbisimid (**17b**). In beiden Spektren von **59** und **60** kommt es bei 800 nm durch das Umschalten des Detektors zu einem Stetigkeitssprung in den Graphen.

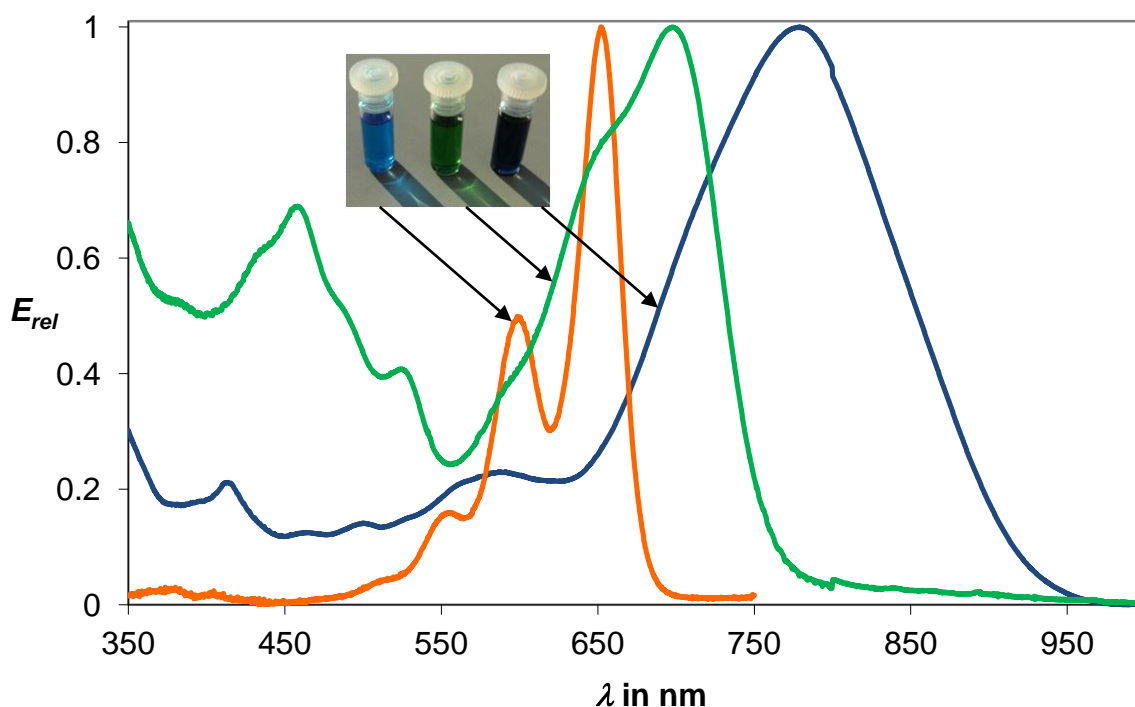


Abbildung 50: Absorptionsspektren von S-13-Terrylenbisimid (**17b**) (orange), der monosubstituierten Verbindung (**59**) (grün) und der disubstituierten Verbindung (**60**) (blau).

Durch die Einführung des zusätzlichen Elektronendonors Pyrrolidin am Kern entsteht ein starker, bathochromer Shift, der im Falle der zweifachen Substitution bis in den NIR-Bereich erstreckt. Für die monosubstituierten Verbindung liegt dieser bei ca. 50 nm (159.1 cm^{-1}) und die disubstituierte Verbindung liefert eine Verschiebung von ca. 130 nm (247.5 cm^{-1}) im Vergleich zum Ausgangsmaterial S-13-Terrylenbisimid (**17b**). Beide Produkte fluoreszieren nicht. Die deutliche Rotverschiebung durch die Einführung des zusätzlichen Elektronendonors ist schön zu sehen und führt beim monosubstituierten Produkt (**59**) zu einer grünen Eigenfarbe. Durch die zweifache Substitution erfolgt eine Verschiebung bis an den NIR-Bereich. Der dabei entstehende dunkelblau-graue Farbton ist für das menschliche Auge nur noch schwer erkennbar.

Die Synthese kann auch auf das nächsthöhere Homologe der *peri*-Arylene, S-13-Quaterrylenbisimid (**18b**) ausgeweitet werden. Auch hier konnte sowohl das monosubstituierte, wie auch das disubstituierte Produkt **61** und **62** erhalten werden. In Abbildung 51 ist das zugehörige Syntheschema dargestellt.

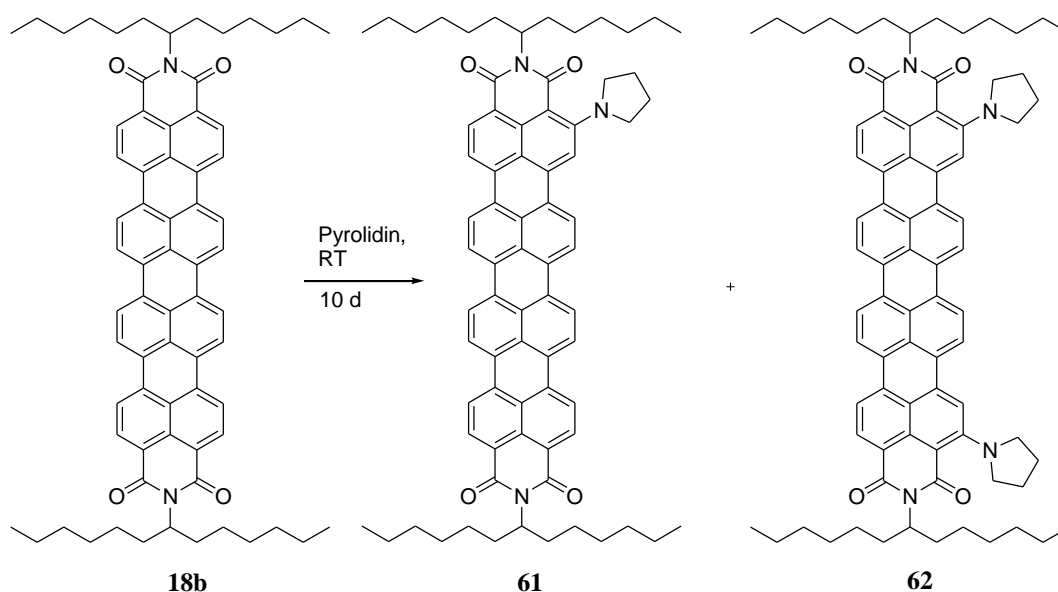


Abbildung 51: Synthese der aminosubstituierten S-13-Quaterrylenbisimide **61** und **62**.

Jedoch musste die Reaktionszeit auf 10 Tage verlängert werden und die Reaktion verlief im Vergleich zu S-13-Terrylenbisimid (**17b**) weniger selektiv. In der Reaktionsmischung fanden sich nach 10 Tagen beide Produkte, die durch mehrfache säulenchromatographische Aufreinigung getrennt und charakterisiert werden konnten. Auch durch die Verlängerung der Reaktionszeit auf 30 Tage wurden noch in der Reaktionsmischung beide Produkte mit einem Überschuss des monosubstituierten Produkts (**61**) gefunden. Eine mehrfache Substitution wurde auch hier nicht durch die Verlängerung der Reaktionszeit beobachtet. Aufgrund des großen π -Systems kommt es zu sehr starken Aggregationseffekten, die eine aussagekräftige NMR-spektroskopische Strukturaufklärung verhinderten. Daher wird nach dem Analogieprinzip für diese beiden Verbindungen **61** und **62** das bei der Umsetzung von S-13-Perylenbisimid mit Pyrrolidin erhaltene Substitutionsmuster angenommen, wenn gleich dieses nicht sicher belegt werden kann. Abbildung 52 zeigt die Absorptionsspektren des monosubstituierten und des disubstituierten Produkts **61** und **62**, im Vergleich zur Ausgangsverbindung S-13-Quaterrylenbisimid (**18b**).

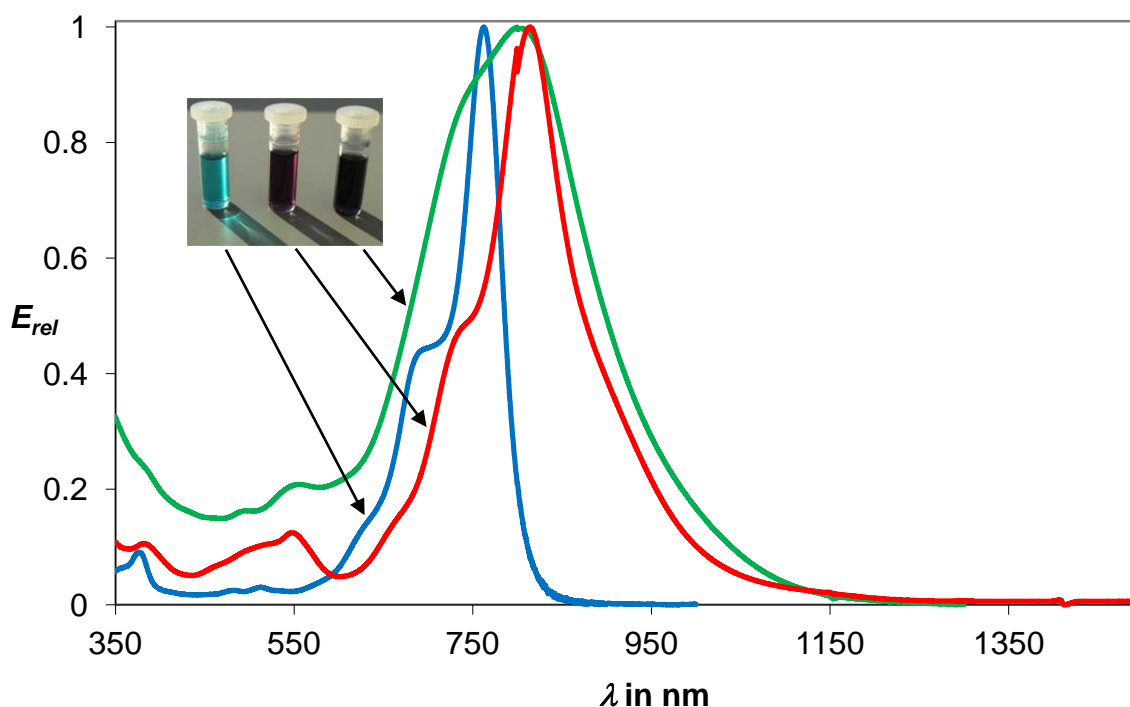


Abbildung 52: Absorptionsspektren von S-13 Quaterrylenbisimid (**18b**) (blau), der monosubstituierten Verbindung (**61**) (rot) und der disubstituierten Verbindung (**62**) (grün).

Für das einfach pyrrolidinylsubstituierte S-13-Quaterrylenbisimid (**61**) wird ein im Vergleich zu **18b** um ca. 38 nm (97.7 cm^{-1}) langwellig verschobenes Absorptionsmaximum erhalten. Das Spektrum weist noch eine dem S-13-Quaterrylenbisimid (**18b**) ähnliche Strukturierung mit einem Sattelpunkt bei ca. 747 nm auf. Überraschenderweise liefert das zweifach substituierte Produkt (**62**) einen etwas geringeren Shift als die monosubstituierte Verbindung **61**. In beiden Fällen ergibt sich im Vergleich zu den aminosubstituierten S-13-Terrylenbisimididen eine deutlich geringere Verschiebung, aufgrund des vergrößerten π -Systems und dem damit schwindenden Einflusses des Elektronendonors Pyrrolidin. Dieses Konzept sollte auch auf das S-13-OBISIM (**11b**) übertragen werden. Dazu erfolgte ebenfalls eine Umsetzung von **11b** bei Raumtemperatur in Pyrrolidin.

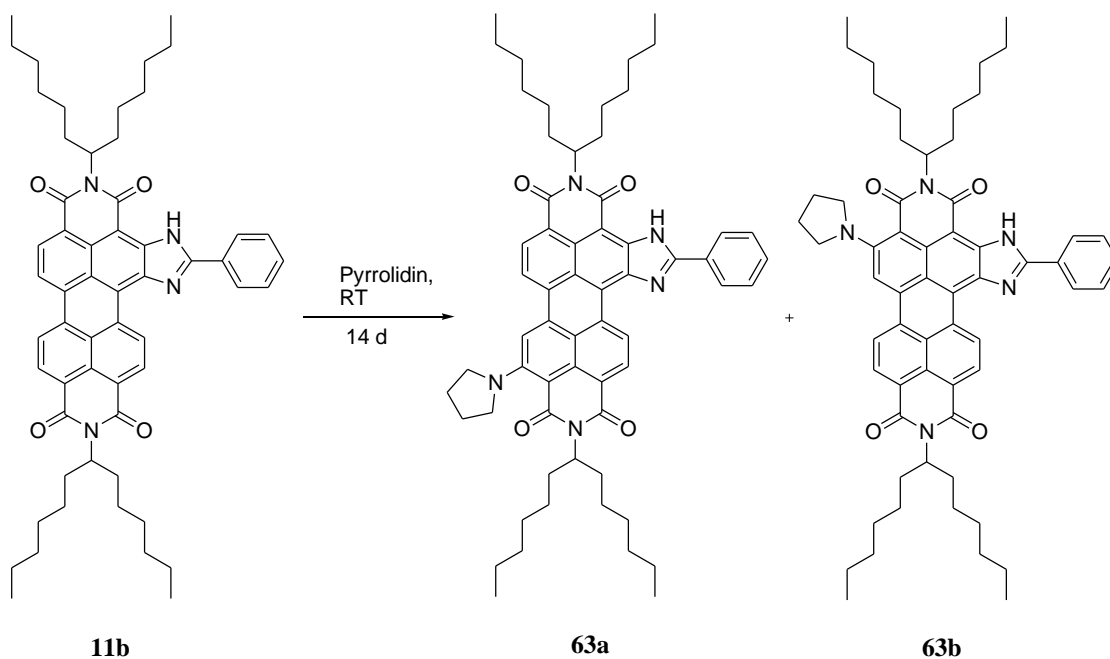


Abbildung 53: Synthese des aminosubstituierten S-13-OBISIM (**11b**) und die dabei entstehenden Isomere **63a** und **63b**.

Die Reaktion verläuft in guten Ausbeuten von 78 %, liefert jedoch zwei monosubstituierte Isomere **63a** und **63b**. Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 30 Tage führte zu keiner Mehrfachsubstitution. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte **63a** und **63b** ebenfalls elementaranalysen rein erhalten werden. Eine Trennung der beiden Isomere gelang nicht. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist die Signale beider Isomere auf. Das genaue Substitutionsmuster konnte nicht geklärt werden, nach dem Analogieprinzip sollte es sich allerdings um diese beiden Isomere handeln. Die ebenfalls denkbare Substitution auf Seiten des Imidazolrings ist auszuschließen, da im COSY-NMR-Spektrum eine $^3J(\text{H}/\text{H})$ -Kopplung bei beiden Isomeren mit dem tieffeld verschobenen, zum Imidazolring benachbarten Proton erfolgt.

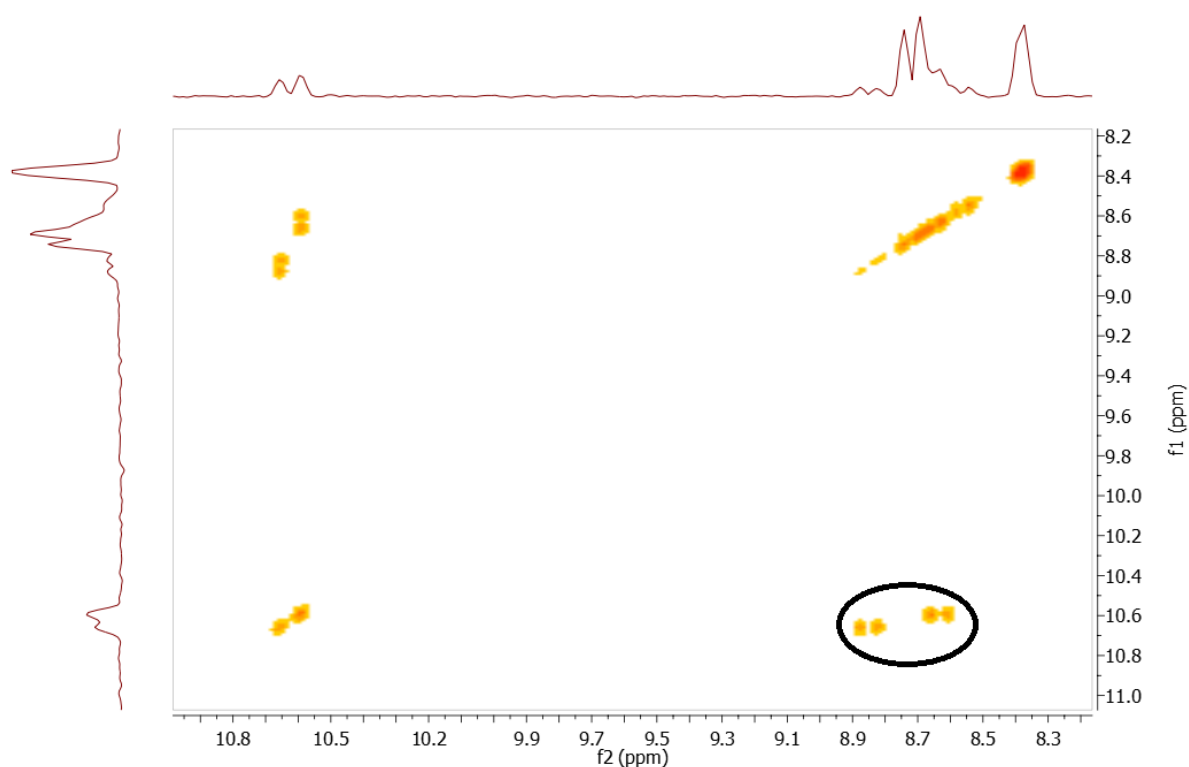


Abbildung 54: Ausschnitt des COSY-NMR-Spektrums der Verbindungen 63a und 63b.

In Abbildung 55 sind die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **63a** und **63b** gezeigt.

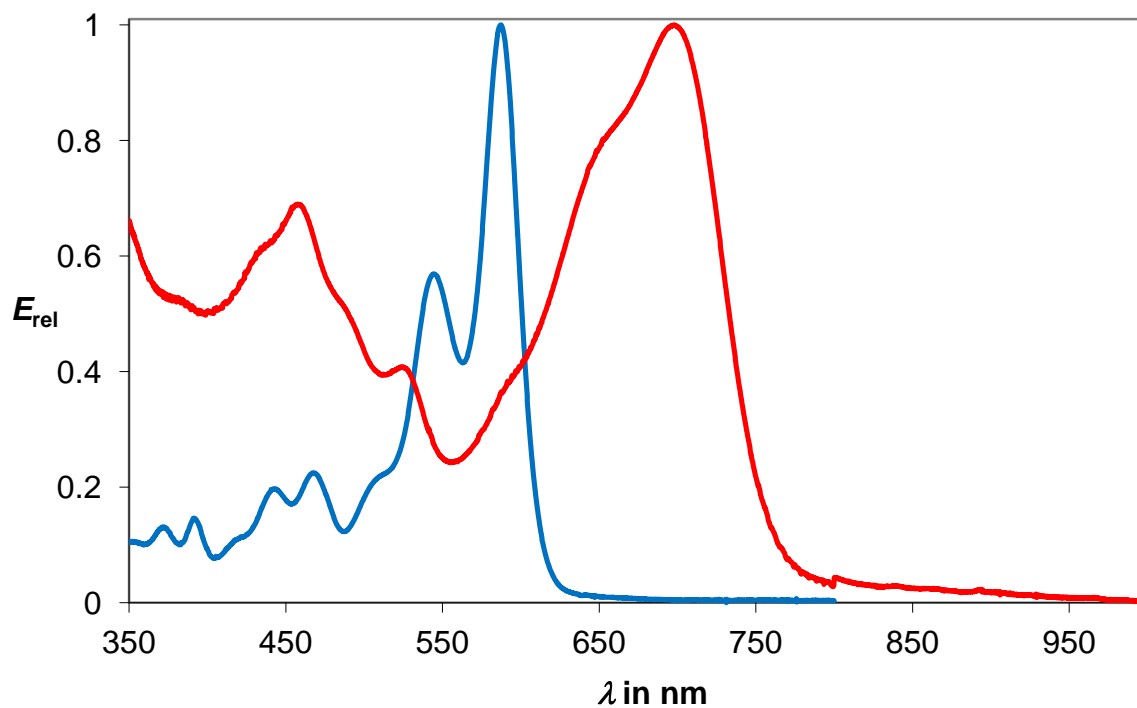


Abbildung 55: Absorptionsspektren von S-13-OBISIM (11b) (blau) und den monosubstituierten Verbindungen 63a und 63b (rot).

Auch hier ist die langwellige Verschiebung des Absorptionsmaximums im Vergleich zum Edukt **11b** deutlich zu erkennen. Das Spektrum des Isomerengemisches **63a** und **63b** weist kaum noch eine Strukturierung auf und besitzt nur noch ein breites Absorptionsmaximum. Auch bei dieser Verbindung war keine Fluoreszenz detektierbar.

2.3.1 Reaktionskinetische Untersuchungen

Mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie sollte der Reaktionsverlauf der Umsetzung von S-13-Terrylenbisimid (**17b**) und S-13-Quaterrylenbisimid (**18b**) mit Pyrrolidin verfolgt werden. Die Messungen fanden dazu im Falle von **17b** bei 20°C und im Falle von **18b** bei 27°C statt. Die Einstellungen wurden so gewählt, dass 40mal alle 20 Minuten ein Spektrum aufgenommen wurde. Abbildung 56 und Abbildung 57 zeigen die Messergebnisse der beiden Umsetzungen.

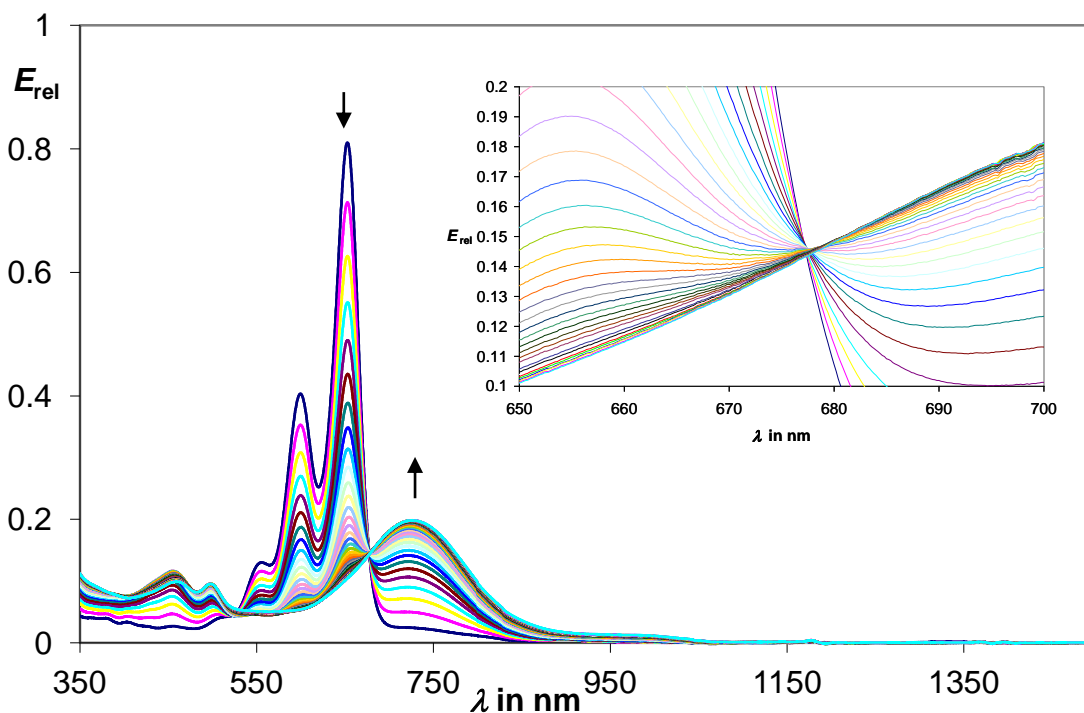


Abbildung 56: Reaktionskinetische Untersuchung von S-13-Terrylenbisimid (**17b**) in Pyrrolidin bei 20°C. Einschub: Isobestischer Punkt bei 680 nm.

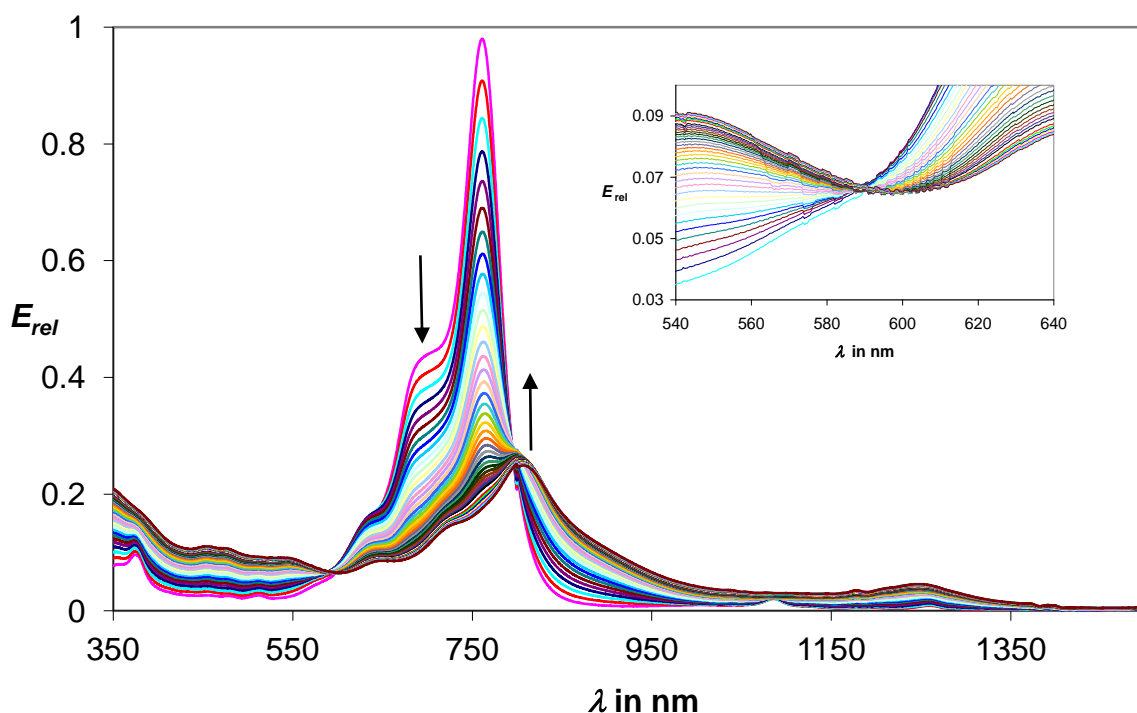


Abbildung 57: Reaktionskinetische Untersuchung von S-13-Quaterrylenbisimid (**18b**) in Pyrrolidin bei 27°C.
Einschub: Isosbestischer Punkt bei 598 nm.

Beide Spektren verdeutlichen die gleichmäßige Umsetzung von **17b** bzw. **18b** zum monosubstituierten Produkt **59** und **61**. Im Falle von **59** nehmen die drei Banden des Edukts bei 555, 692 und 682 nm stetig ab, während es bei den zugehörigen Absorptionsbanden des monosubstituierten Produkts **59** bei 421, 453, 473, 500 und 727 nm im gleichem Maße zu einer Zunahme kommt. Analog dazu nehmen die Absorptionsbanden des S-13-Quaterrylenbisimid (**18b**) bei 628, 691 und 762 nm ebenfalls stetig ab, während die dem monosubstituierten Produkt (**61**) zugehörigen Absorptionsbanden bei 381, 470, 516, 547, 671 und 812 nm wieder im gleichen Maße zunehmen. Auch die Bildung isosbestischer Punkte^[67], welche die Schnittpunkte aller Graphen zeigen, ist deutlich zu erkennen. Diese liegen im Falle von **17b** bei 528 und 680 nm und im Falle von **18b** bei 598 und 799 nm. Diese Punkte deuten darauf hin, dass die Reaktion in beiden Fällen sehr glatt und einheitlich ohne Folge- oder Nebenreaktionen abläuft, da diese eine Entstehung der isosbestischen Punkte verhindern würden.

Da es sich hier in Bezug auf den Farbstoff um eine unimolekulare Reaktion handelt, läuft diese nach erster Ordnung ab. Hierbei zerfällt das Edukt mit einer Reaktionsgeschwindigkeit, die proportional zur Konzentration des Edukts ist. Um die Geschwindigkeitskonstante k der Umsetzung von **17b** und **18b** mit Pyrrolidin zu ermitteln, wurde sowohl die Abnahme der Extinktion der intensivsten, dem Edukt zugehöriger Absorptionsbande, als auch die

Zunahme der Extinktion der Absorptionsbande des Produkts gegen die Zeit aufgetragen. Eine Auftragung von $\ln(E_0 - E_\infty)/(E_t - E_\infty)$ gegen die Zeit ergibt eine Gerade mit der Steigung k (Abbildung 58 und Abbildung 59).

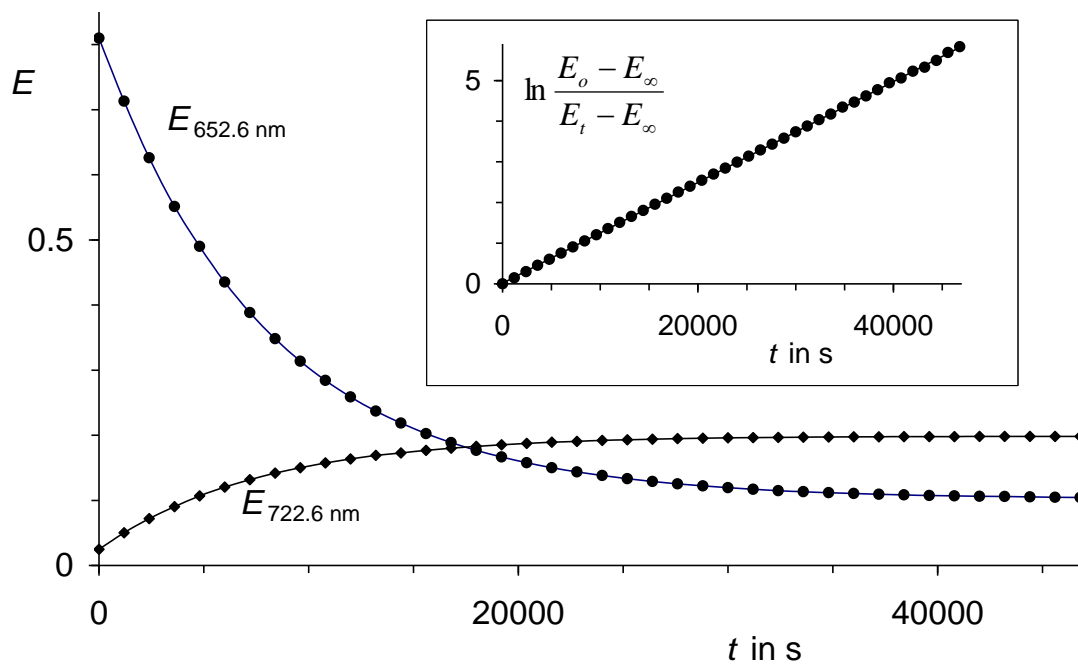


Abbildung 58: UV/Vis-spektroskopisch aufgenommene Reaktionskinetik für 17b mit Pyrrolidin bei 20°C: Abbau der Ausgangsverbindung bei 652.6 nm und Bildung von 59 bei 722.6 nm. Einschub: Kinetik erster Ordnung bei 652.6 nm ($k_t = 1.24 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $R = 0.99998$, $n = 39$ Messungen).

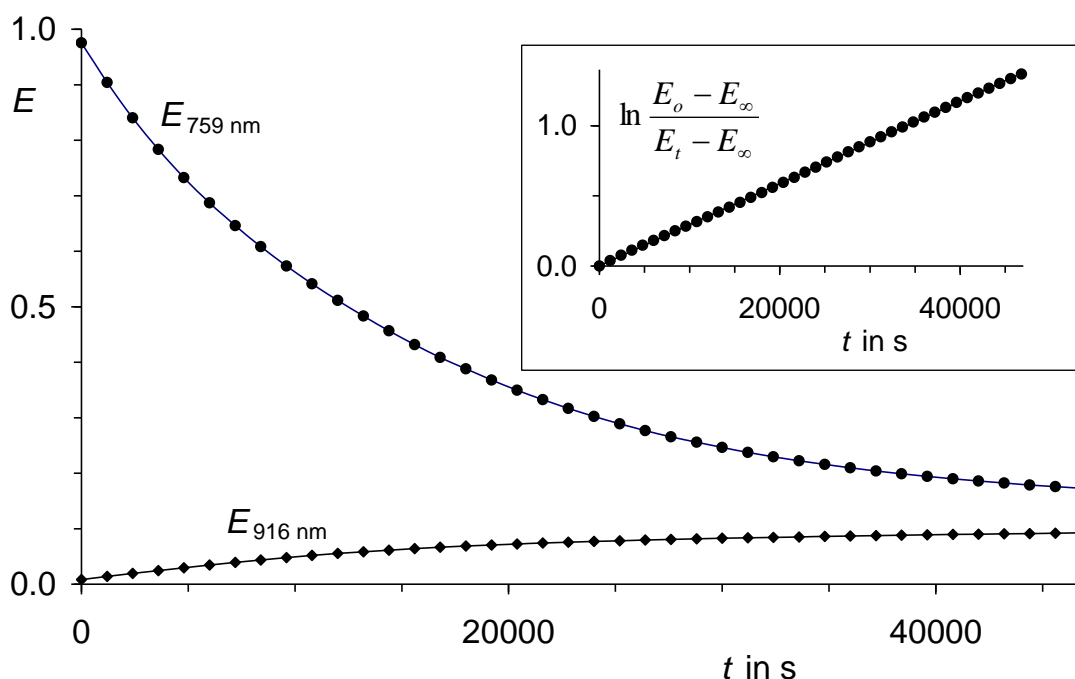
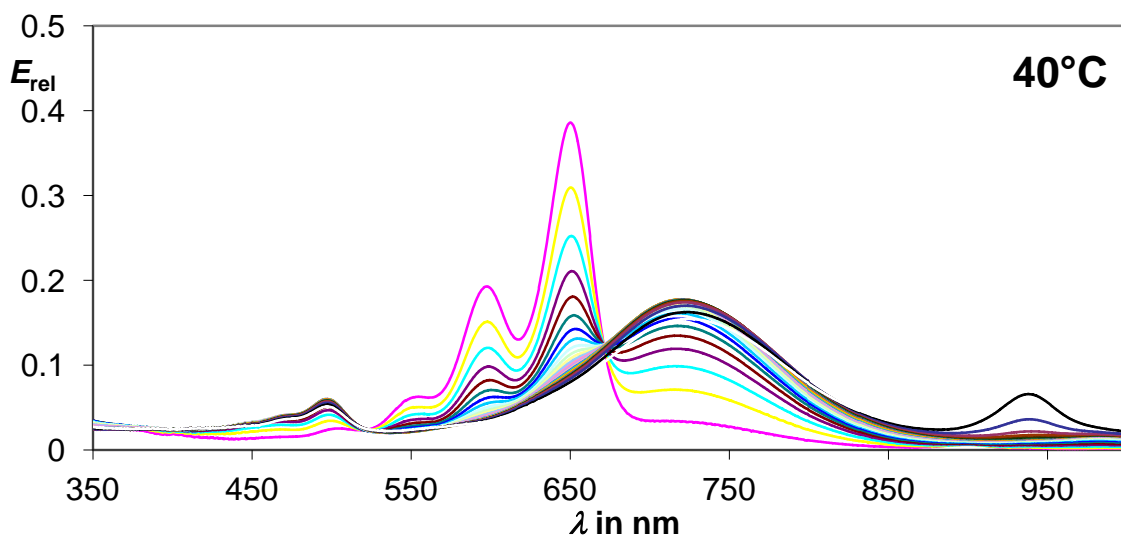
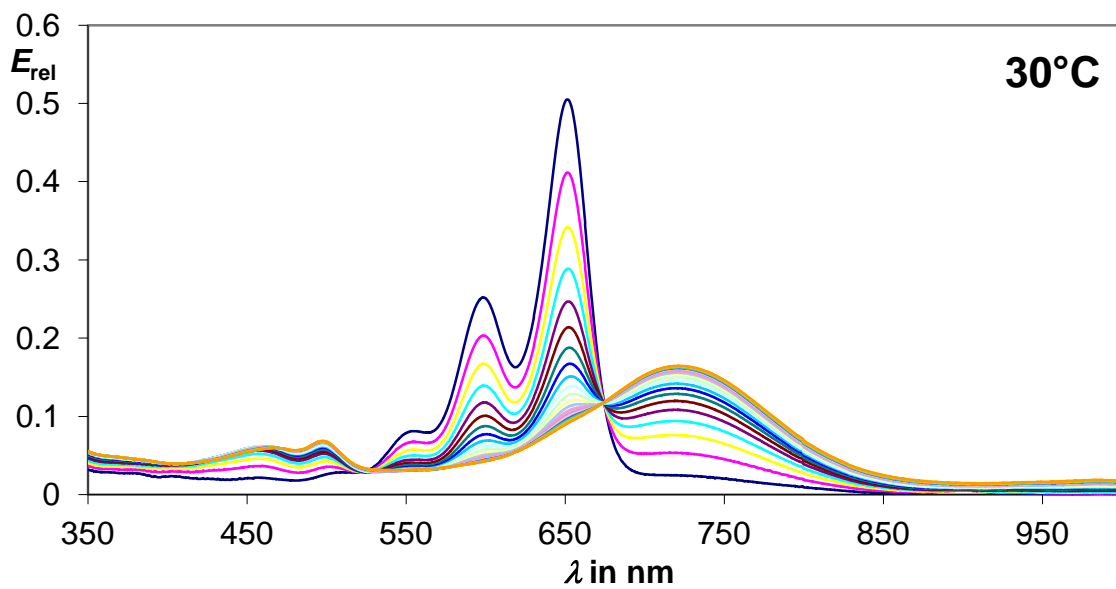
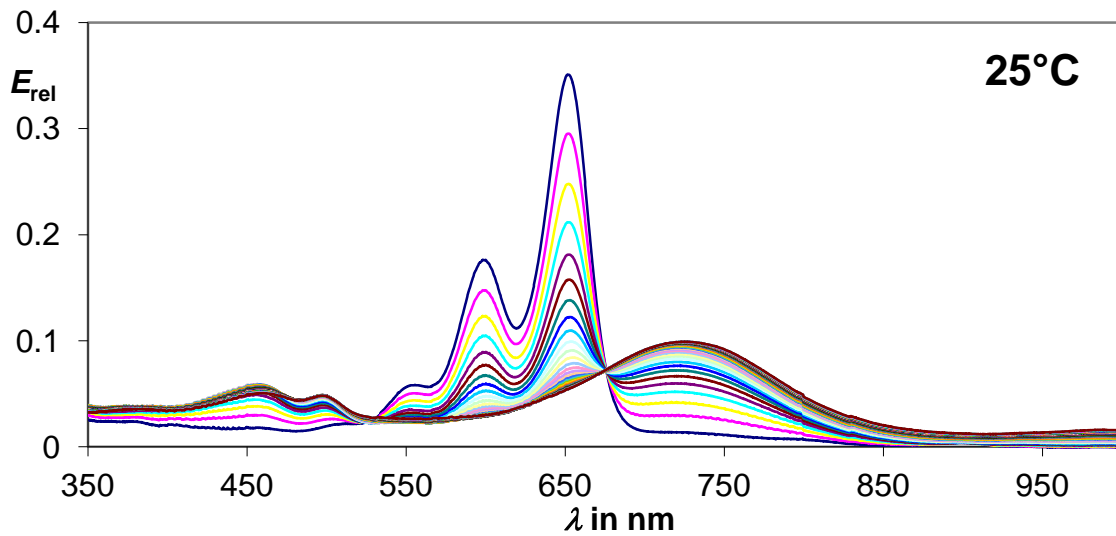


Abbildung 59: UV/Vis-spektroskopisch aufgenommene Reaktionskinetik für **18b** mit Pyrrolidin bei 27°C: Abbau der Ausgangsverbindung bei 759 nm und Bildung von **62** bei 916 nm. Einschub: Kinetik erster Ordnung bei 759 nm ($k_1 = 2.9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $R = 0.99996$, $n = 39$ Messungen).

Die ermittelte Geschwindigkeitskonstante für die Umsetzung von S-13-Quaterrylenbisimid (**18b**) ist mit $k = 2.9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ fast um eine Zehnerpotenz geringer als die für die Umsetzung von S-13-Terrylenbisimid (**17b**) erhaltene von $k = 1.24 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Da **18b** aufgrund der zusätzlichen Naphthalin-Einheit im Vergleich zu **17b** elektronenreicher ist, wird ein möglicher nucleophiler Angriff des Pyrrolidins erschwert.

Für das S-13-Terrylenbisimid (**17b**) wurden zusätzlich die Geschwindigkeitskonstanten k bei 20, 25, 30, 40 und 45°C bestimmt um den linearen Zusammenhang zwischen k und der Temperatur (T) nach *Arrhenius* und *Eyring* zu zeigen. Dazu wurden UV/Vis-Messungen bei diesen Temperaturen in Pyrrolidin durchgeführt. Auch hier wurden die Einstellungen so gewählt, dass 40mal alle 20 Minuten ein Spektrum aufgenommen wurde. Aufgrund der rasch einsetzenden Reaktion wurde die Messküvette auf die entsprechende Temperatur thermostatisiert und nach Zugabe der Farbstoffe direkt mit den Messungen der Reaktionslösung begonnen. Im Folgenden sind die Messungen bei den jeweiligen Temperaturen dargestellt.



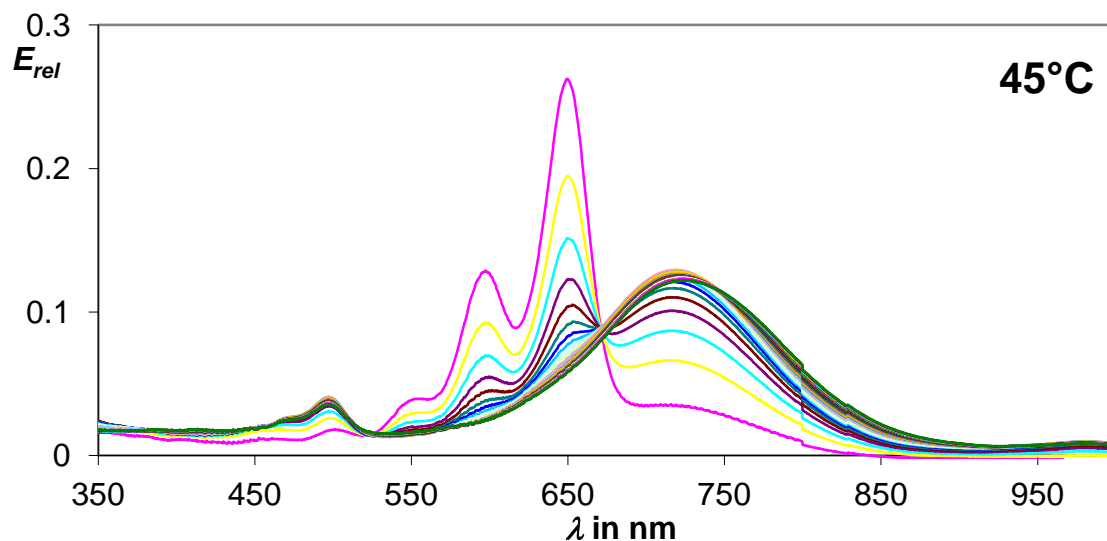


Abbildung 60: Reaktionskinetische Untersuchung der Umsetzung von 17b in Pyrrolidin bei 25, 30, 40 und 45°C.

Aus der *Arrhenius-Gleichung* ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante k und der Temperatur T (Gleichung I).

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (\text{I})$$

Bei R handelt es sich um die allgemeine Gaskonstante, E_A steht für die Aktivierungsenergie der Reaktion, während der Faktor A als Frequenzfaktor bezeichnet wird. In Abbildung 61 ist die graphische Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$ gezeigt aus dieser sich über die Steigung E_A/R , die Aktivierungsenergie E_A nach Gleichung (I) bestimmen lässt. Diese graphische Auftragung wird auch als *Arrhenius-Plot* bezeichnet.

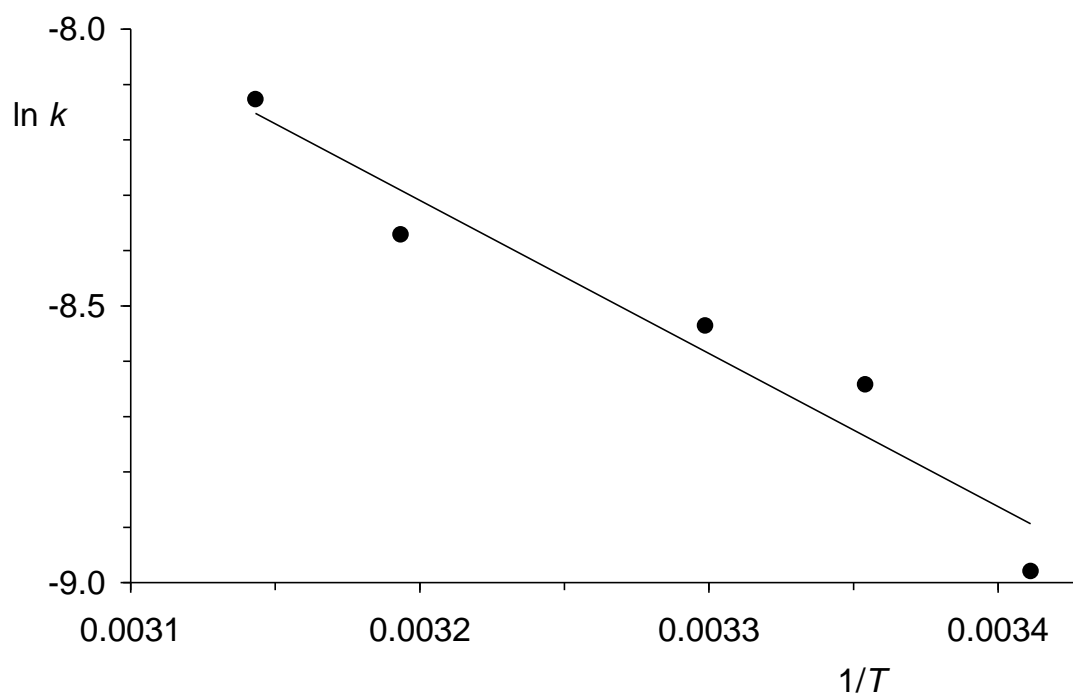


Abbildung 61: Linearer Zusammenhang zwischen $\ln k$ und $1/T$ nach Arrhenius: $E_A = 23 \text{ kJ/mol}$ (5.49 kcal/mol) ($R = 0.97$, $n = 5$; 17b und Pyrrolidin 20-45°C).

Daraus ergibt sich eine geringe positive Aktivierungsenergie von $E_A = 23 \text{ kJ/mol}$. Somit zeigt diese Reaktion nur eine geringe Temperaturabhängigkeit.

Nach der *Eyring-Theorie* erfolgt nach Gleichung (II) eine Auftragung von $\ln(k/T)$ gegen $1/T$ und liefert den in Abbildung 62 gezeigten Graphen.

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (\text{II})$$

k_B steht für die Boltzmannkonstante, h für das Plank'sche Wirkungsquantum, H für die Enthalpie und S für die Entropie.

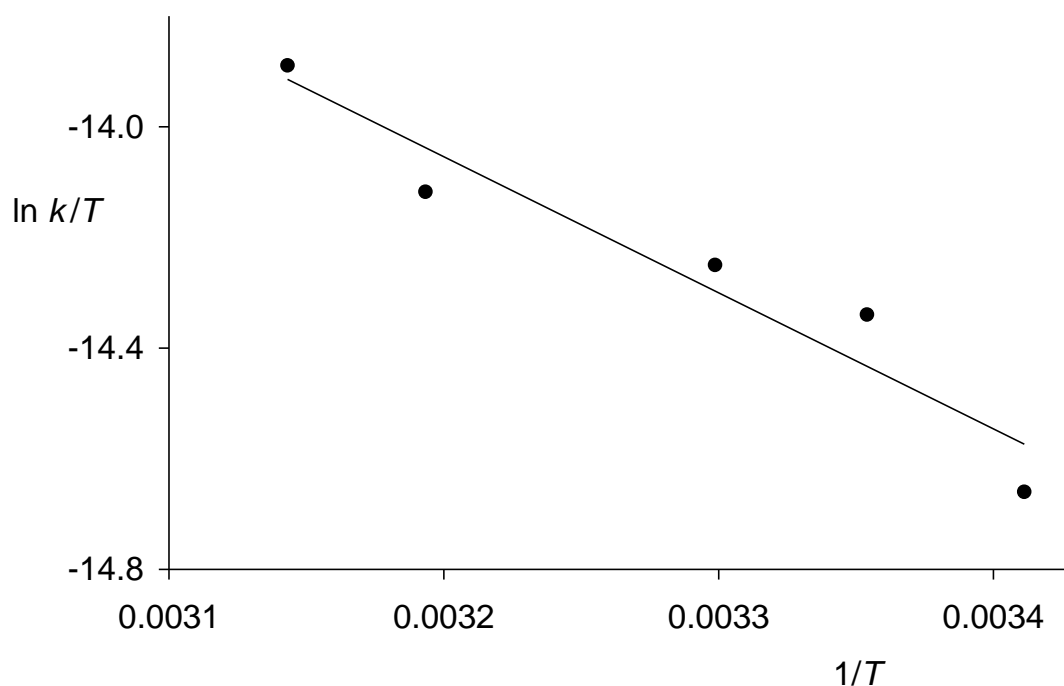


Abbildung 62: Linearer Zusammenhang zwischen $\ln(k/T)$ und $1/T$ nach der Eyring-Theorie: $\Delta H^\ddagger = 20.46$ kJ/mol (4.89 kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = -250$ Jmol⁻¹K⁻¹) ($R = 0.96$, $n = 5$; **17b** und Pyrrolidin 20-45°C).

Die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger lässt sich aus der Steigung des Graphen bestimmen und beträgt $\Delta H^\ddagger = 20.5$ kJ/mol. Aus dem Achsenabschnitt lässt sich die Entropie ΔS^\ddagger ablesen. Diese beträgt $\Delta S^\ddagger = -250$ J mol⁻¹ K⁻¹. Diese Daten lassen auf einen komplexen Reaktionsmechanismus für die Substitution von Pyrrolidin an **17b** schließen.

2.4 *Synthese eines neuen NIR-Farbstoffes durch laterale Kernerweiterung des S-13-Terrylenebisimids*

Da die im vorherigen Abschnitt beschriebenen aminosubstituierten Verbindungen keine oder nur eine sehr geringe Fluoreszenz besitzen, wurde nach alternativen, nahe dem NIR-Bereich absorbierenden Systemen gesucht, welche zusätzlich eine Fluoreszenz aufweisen. Deshalb wurde im Folgenden versucht, die von A. Obermeier und S. Kinzel laterale Ringerweiterung am Perylenkern^[28] auf das S-13-Terrylenebisimid (**17b**) zu übertragen. Abbildung 63 zeigt die Synthese.

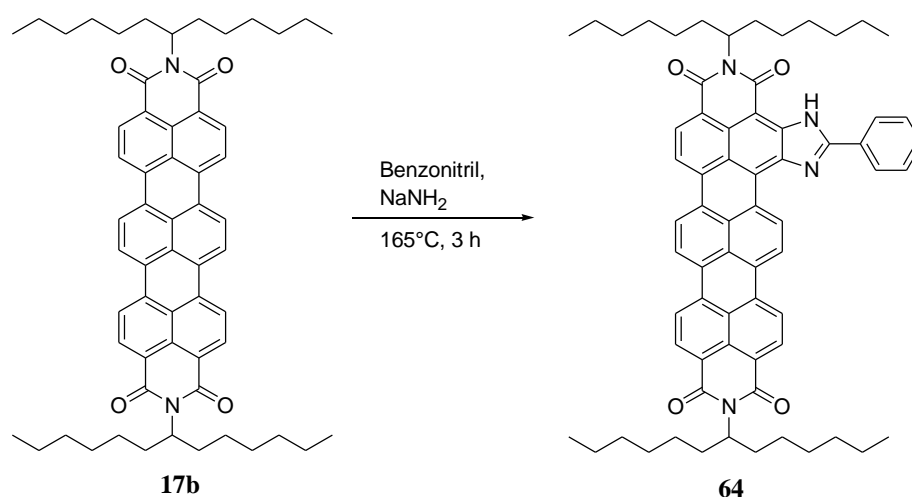


Abbildung 63: Synthese von **64**.

Durch die Umsetzung von S-13-Terrylenebisimid (**17b**) mit Natriumamid in Benzotrionitril wird das gewünschte Produkt (**64**) erstaunlich selektiv und in guten Ausbeuten von 69 % elementaranalysenrein erhalten. Bei **64** handelt es sich um das Hauptprodukt der Reaktion. Eine Verlängerung der Reaktionszeit führt zwar in Spuren zu einer zweifachen Substitution, das Produkt konnte jedoch nicht isoliert werden. Eine Strukturaufklärung durch 2-D-NMR-Spektroskopie gestaltet sich aufgrund der starken Aggregationseigenschaften der Verbindung **64** schwierig. Eine Substitution zwischen den beiden Naphthalineinheiten ist aber sehr unwahrscheinlich, da diese zu zwei tieffeld verschobenen Signalen, der zum Imidazolring benachbarten Protonen führen müsste, was im ¹H-NMR-Spektrum nicht zu sehen ist. Es ist lediglich ein Multiplett von 9.71-9.87 zu sehen, welches ein Integral von eins besitzt. In Abbildung 63 sind Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Verbindung **64** gezeigt.

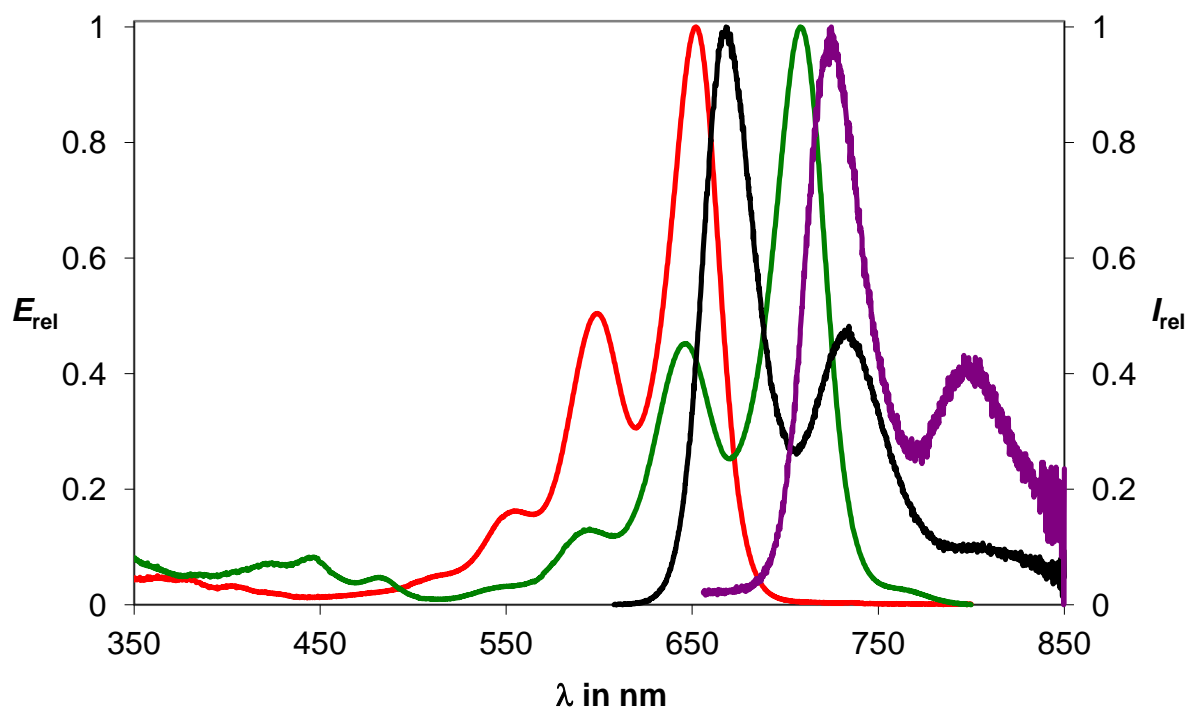


Abbildung 64: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 599 \text{ nm}$) des Farbstoffs 17b im Vergleich zum Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (violett, $\lambda_{\text{exc}} = 645 \text{ nm}$) von 64.

Im Vergleich zu S-13-Terrylenbisimid (**17b**) erfolgte eine Rotverschiebung um ca. 55 nm im Absorptions- und Fluoreszenzspektrum. Die Fluoreszenzquantenausbeute ist mit ca. 25 % für viele Anwendungen in diesem Wellenlängenbereich ausreichend groß. Damit wurde ein System geschaffen, welches eine gute Löslichkeit sowie eine langwellige Fluoreszenz aufweist, die mit herkömmlichen Fluoreszenzspektrometern noch detektiert werden kann. Im Folgenden wurden die UV/Vis-Spektren sowohl des S-13-Terrylenbisimids (**17b**), als auch des S-13-Terrylen-OBISIMs (**64**) auf ihrer Temperaturabhängigkeit überprüft, um eine mögliche Anwendbarkeit als Fluoreszenzthermometer zu bestätigen.

2.5 *Thermochromie von S-13-Terylenbisimid und des lateral kernerweiterten Derivats*

H. Langhals und S. Kinzel konnten bereits an Perylentetracarbonsäurebisimiden (S-13) eine große Temperaturabhängigkeit der UV/Vis- und Fluoreszenzspektren nachweisen.^[68] Grund hierfür ist eine Verdrillung bzw. Deformation der beiden Naphthalineinheiten im Molekül. Praktische Anwendungen liegen in der Konstruktion von Fluoreszenzthermometern, welche zur berührungslosen, großflächigen Temperaturmessungen in verstrahlten und anderen schwer zugänglichen Bereichen, wie havarierte Kernreaktoren, eingesetzt werden können. Des Weiteren zeigen Perylenbisimide erstaunlich große Resistenzen gegen ionisierende Strahlen und eignen sich somit ausgezeichnet als Temperatursonden für Messungen unter starker Strahlenbelastung. Versuche an Perylentetracarbonsäurebisimid-Derivaten (S-9) zeigten, dass die Farbstoff-Kristallite bei einer Bestrahlung von 400 kGy Elektronenstrahlen (750 keV) unverändert ihre Form behielten, trotz der zerstörerischen Wirkung der Elektronenstrahlen auf organisches Material. Auch Strahlungsversuche von weiteren Perylentetracarbonsäurebisimid-Derivaten, mit einer Mikrosonde (500 Mikroampère und 30 keV), welche nur eine Fläche von 10.000 \AA^2 bestrahlte, führten zu keinerlei Veränderungen der Farbstoffeigenschaften, während andere organische Materialien wie z.B. Cellulose unter diesen Bedingungen zu Staub zerfallen. Die molekulardispersen Perylenbisimide emittieren gelbes Fluoreszenzlicht, welches zwar gut detektierbar ist, jedoch für eine stark verschmutzte Umgebung unbrauchbar ist. Aufgrund der häufig auftretenden braunen Verunreinigungen, welche stärker im kurzwelligen Bereich absorbieren, kommt es zu einer Überlagerung der Spektren. Somit wäre eine stärker bathochrome Fluoreszenz wünschenswert, und zudem die zu Lichtverlusten führende, diffuse Lichtstreuung im langwelligen Spektralbereich ebenfalls weniger wirksam ist. Die Aufgabe bestand daher längerwellig fluoreszierende Systeme auf Basis der *peri*-Arylenbisimide zu entwickeln, welche die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigen wie S-13-Perylenbisimid (**9b**) und deren Spektren im noch langwelligen sichtbaren Bereich liegen, da eine Detektion im NIR-Bereich erhöhte Anforderungen stellt. Diese Voraussetzungen erfüllen das S-13 Terylenbisimid (**17b**) sowie das S-13 Terylen-OBISIM (**64**) bestens. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der beiden Verbindungen wurden in Chloroform in Temperaturschritten von 5°C, beginnend bei 20°C bis 50°C, gemessen. Beide Verbindungen zeigen eine hypsochrome Verschiebung des Absorptions- und Fluoreszenzmaximums bei steigender Temperatur und können daher ebenso, wie die Perylenbisimide als optische

Thermometer eingesetzt werden. Im Folgenden sind die jeweiligen Absorptions- und Fluoreszenzspektren sowie der lineare Zusammenhang zwischen der Lage des Absorptions- bzw. Fluoreszenzmaximums (λ in nm) und der Temperatur (T in °C) für die Absorption bzw. Fluoreszenz gezeigt.

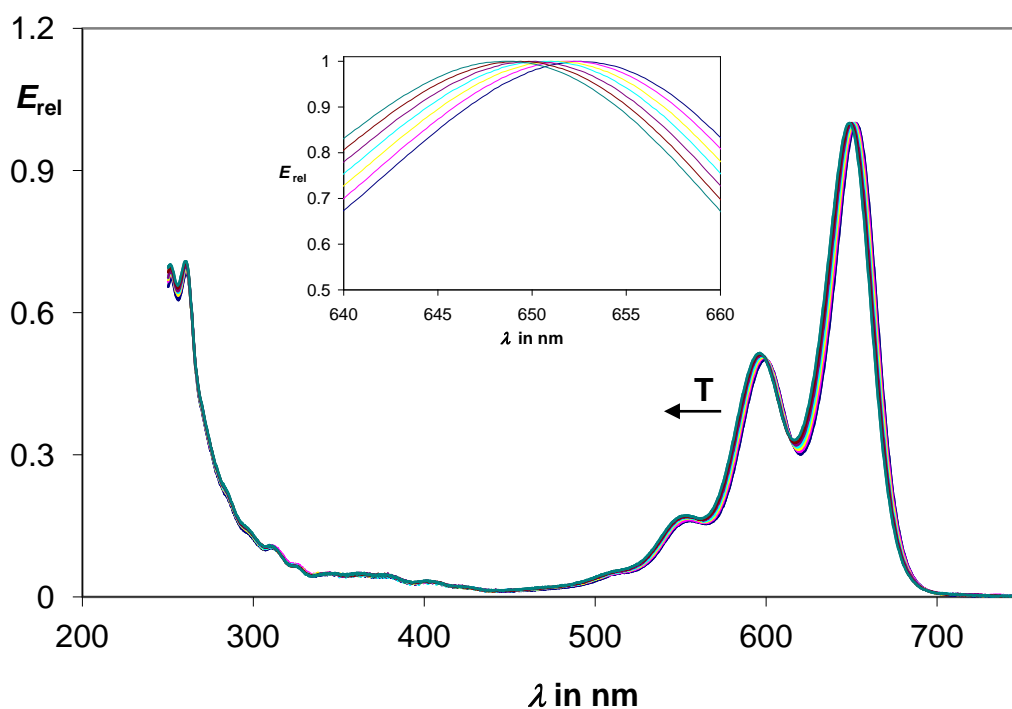


Abbildung 65: Temperaturabhängigkeit der UV/Vis-Absorption von 17b in Chloroform, beginnend mit 20°C in 5°-Schritten bis 50°C mit hypsochromer Verschiebung des Absorptionsmaximums bei steigender Temperatur. Einschub: Vergrößerung des Bereichs um das Absorptionsmaximum.

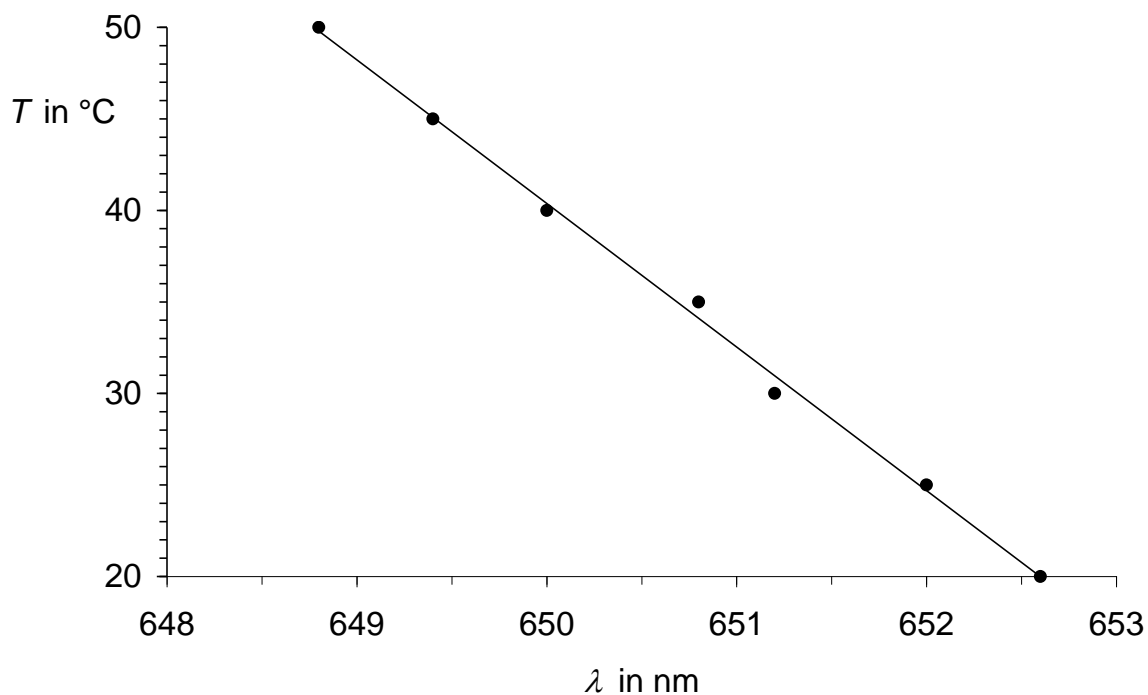


Abbildung 66: Linearer Zusammenhang zwischen der Lage des Absorptionsmaximums (λ in nm) und der Temperatur (T in °C) für die Absorption von 17b in Chloroform; Geradengleichung: $T/^{\circ}\text{C} = -7.84 \lambda_{\text{max}}/\text{nm} + 5138 \pm 0.6$; $R = -0.9986$, $n = 9$.

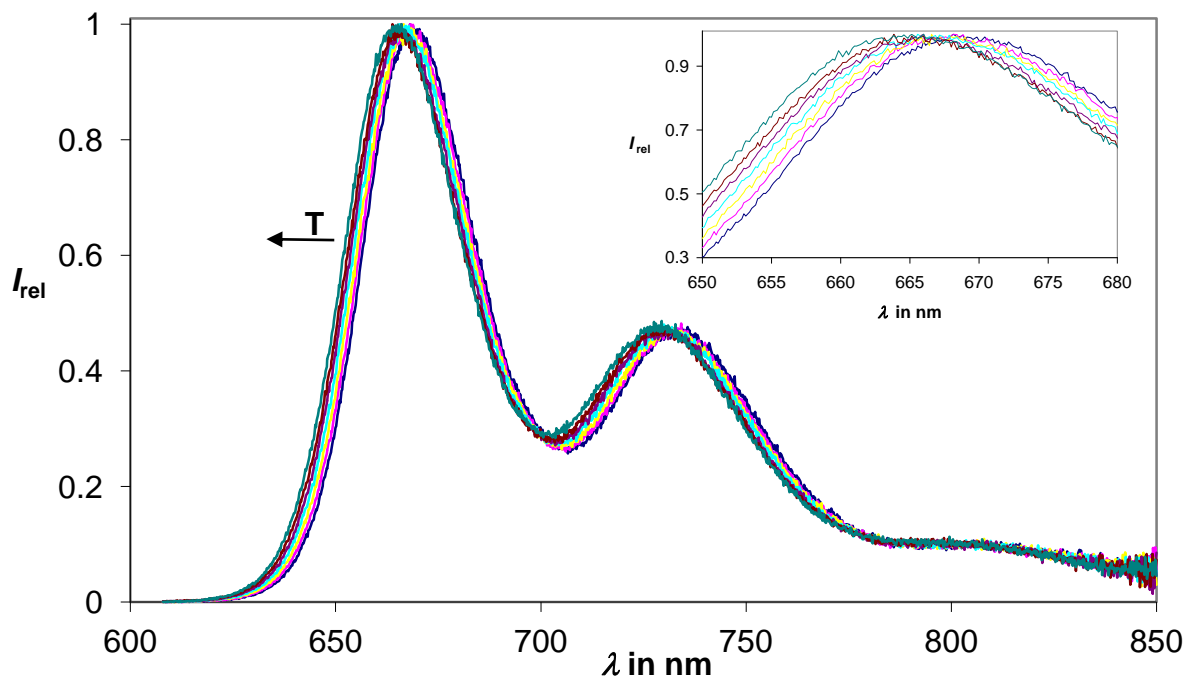


Abbildung 67: Temperaturabhängigkeit der UV/Vis-Fluoreszenz von 17b in Chloroform, beginnend mit 20°C in 5°-Schritten bis 50°C mit hypochromer Verschiebung des Fluoreszenzmaximums bei steigender Temperatur. Einschub: Vergrößerung des Bereichs um das Fluoreszenzmaximum.

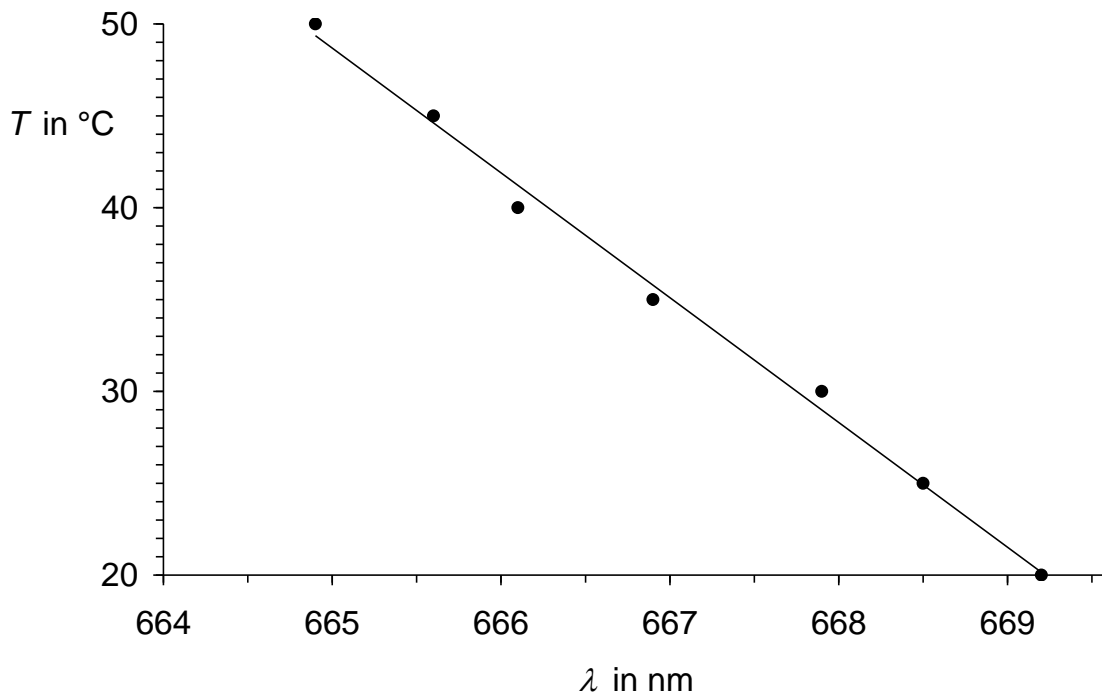


Abbildung 68: Linearer Zusammenhang zwischen der Lage des Fluoreszenzmaximums (λ in nm) und der Temperatur (T in $^{\circ}\text{C}$) für die Fluoreszenz von 17b in Chloroform; Geradengleichung: $T/^{\circ}\text{C} = -6.79 \lambda_{\text{max}}/\text{nm} + 4566 \pm 0.9$; $R = -0.997$, $n = 9$.

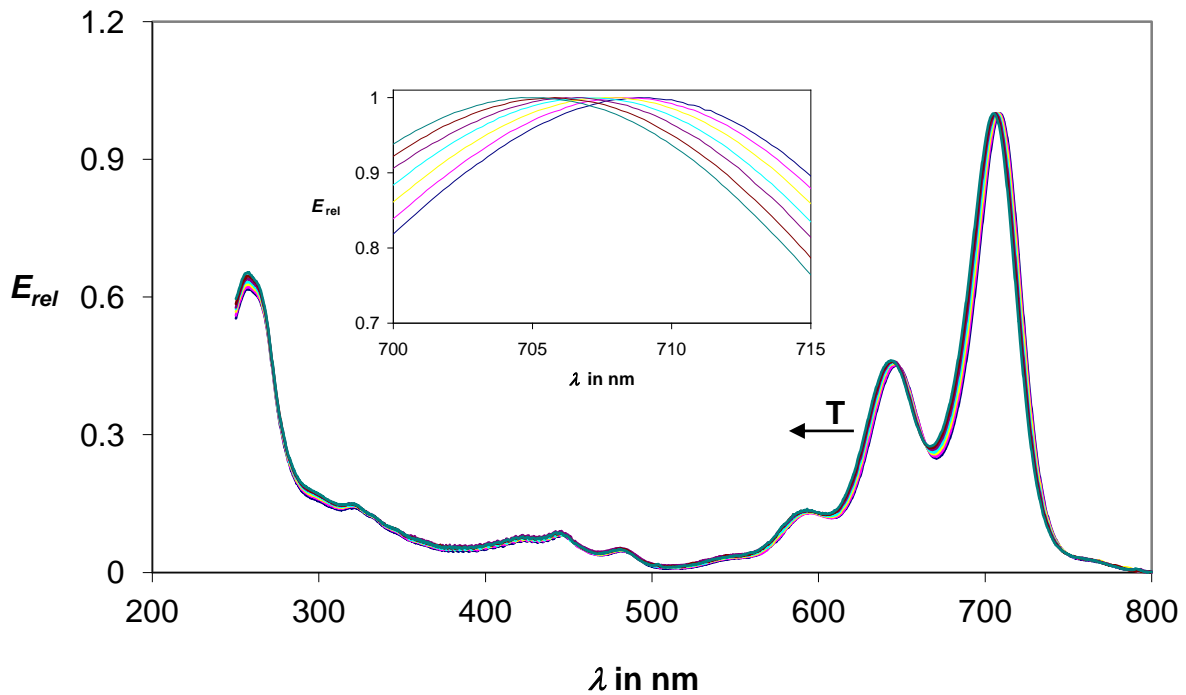


Abbildung 69: Temperaturabhängigkeit der UV/Vis-Absorption von 64 in Chloroform, beginnend mit 20°C in 5° -Schritten bis 50°C mit hypsochromer Verschiebung des Absorptionsmaximums bei steigender Temperatur. Einschub: Vergrößerung des Bereichs um das Absorptionsmaximum.

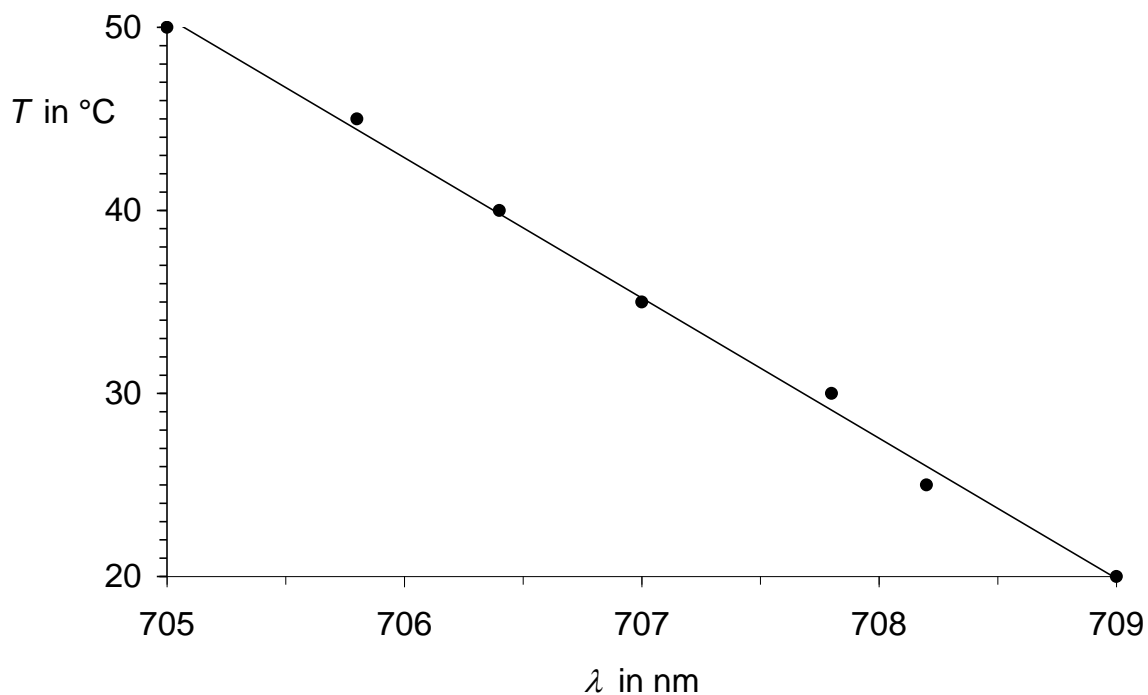


Abbildung 70: Linearer Zusammenhang zwischen der Lage des Absorptionsmaximums (λ in nm) und der Temperatur (T in $^{\circ}\text{C}$) für die Absorption von 64 in Chloroform; Geradengleichung: $T/^{\circ}\text{C} = -7.66 \lambda_{\text{max}}/\text{nm} + 5453 \pm 0.7$; $R = -0.998$, $n = 9$.

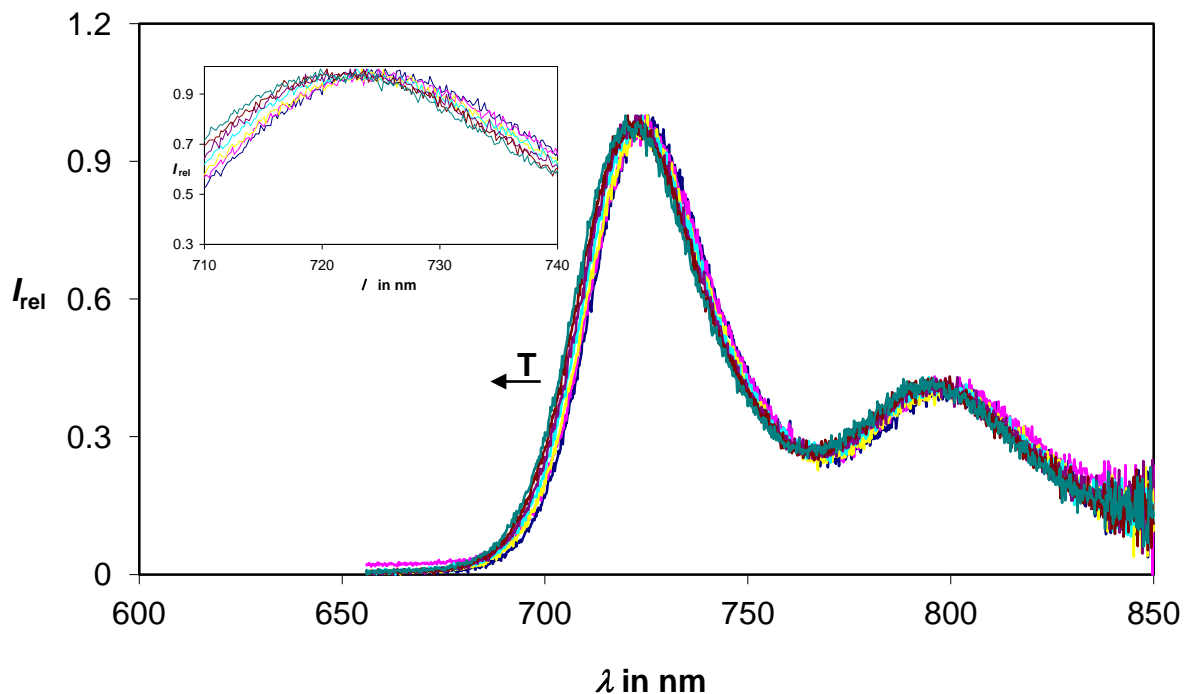


Abbildung 71: Temperaturabhängigkeit der UV/Vis-Fluoreszenz von 64 in Chloroform, beginnend mit 20°C in 5° -Schritten bis 50°C mit hypsochromer Verschiebung des Fluoreszenzmaximums bei steigender Temperatur. Einschub: Vergrößerung des Bereichs um das Fluoreszenzmaximum.

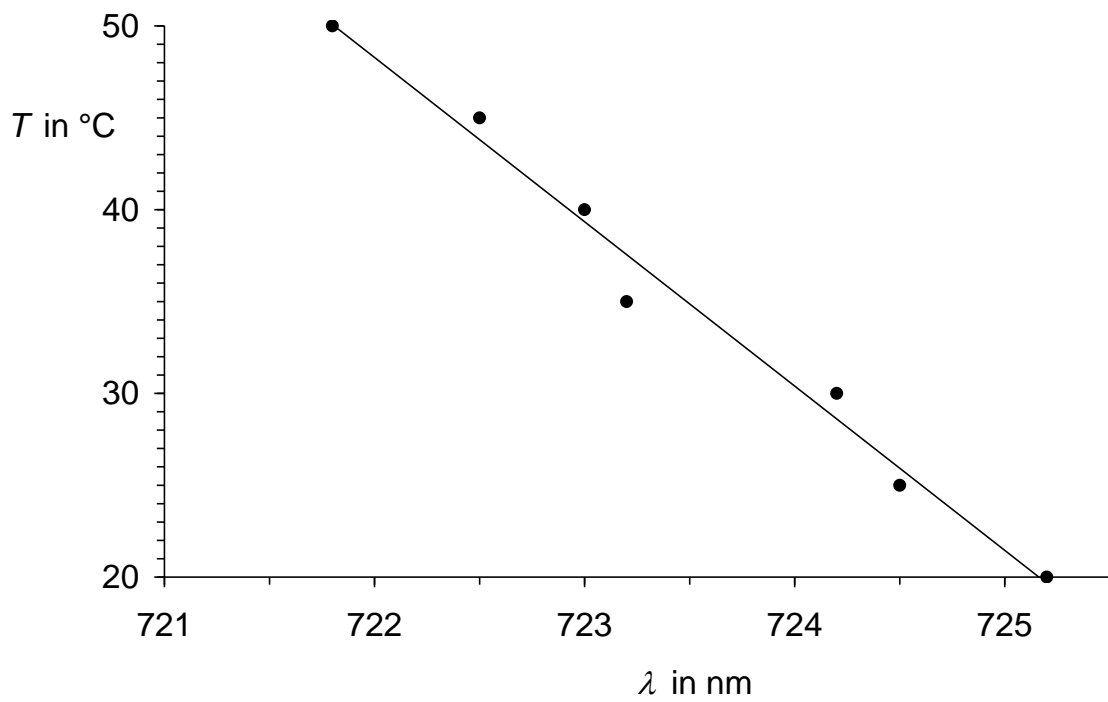


Abbildung 72: Linearer Zusammenhang zwischen der Lage des Fluoreszenzmaximums (λ in nm) und der Temperatur (T in °C) für die Fluoreszenz von 64 in Chloroform; Geradengleichung: $T/^{\circ}\text{C} = -8.94 \lambda_{\text{max}}/\text{nm} + 6506 \pm 1.5$; $R = -0.992$, $n = 9$.

2.6 Farbstoff sensibilisierte organische Solarzellen (Grätzel-Zelle)

In Zeiten des Klimawandels und schwindender Lagerstätten fossiler Brennstoffe gewinnt die Energiegewinnung aus regenerativen Quellen immer mehr an Bedeutung. Daher muss ein vorrangiges Ziel sein, das enorme Energiepotenzial der Sonne (3×10^{24} J/Jahr) zu nutzen. Würden nur 0.1 % der Erdoberfläche mit Solarzellen, die einen Wirkungsgrad von 10 % besitzen, bedeckt sein, so könnte man schon heute den kompletten Energiebedarf der Erde decken.^[69] Bereits im Jahre 1991 entwickelte das Forscherteam um *M. Grätzel* eine auf organischen Farbstoffen basierende Solarzelle.^[70] Bei dieser elektrochemischen Farbstoffsolarzelle (engl. Dye-sensitized-solarcell, kurz DSSC) oder auch Grätzel-Zelle genannt, basiert die Absorption von Licht nicht auf einem Halbleitermaterial, wie bei den herkömmlichen Silicium-Solarzellen, sondern auf der Anregung eines organischen Farbstoffes. Diese Solarzellen sind fünf-mal billiger als die bisher kommerziell verwendeten Silicium basierenden Solarzellen. Im Laufe der Jahre wurden so Grätzel-Zellen entwickelt, die einen Wirkungsgrad von bis zu 10.4 % aufweisen.^[71] Abbildung 73 zeigt den schematischen Aufbau sowie die Funktionsweise einer Grätzel-Zelle^[72].

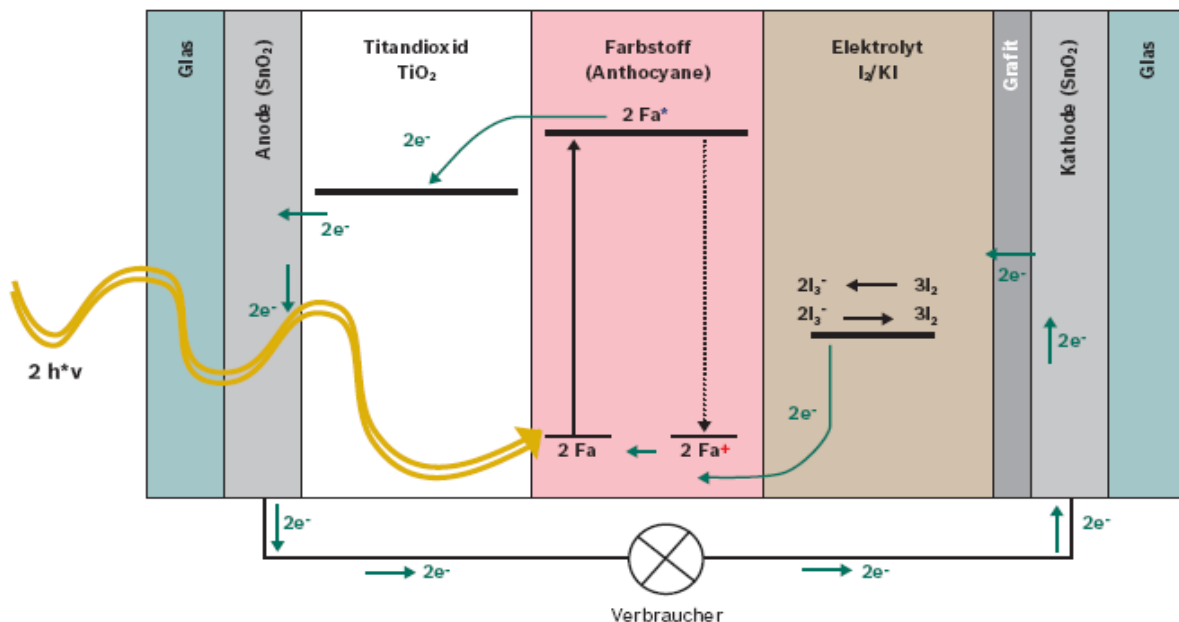
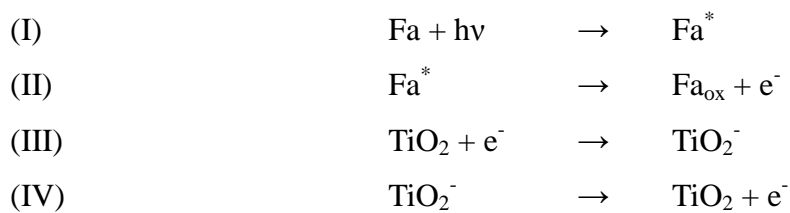


Abbildung 73: Schematischen Aufbau und Funktionsweise einer Grätzel-Zelle.^[72]

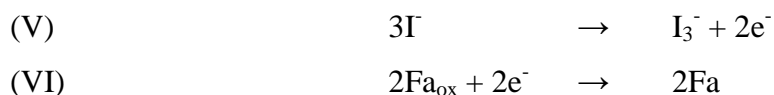
Sie besteht wie in Abbildung 73 gezeigt, aus vier Einheiten: den Elektroden, der halbleitenden Titandioxidschicht, dem Farbstoff und dem Elektrolyten.^[73] Bei den Elektroden handelt es

sich um lichtdurchlässige Glasplatten, welche auf einer Seite mit elektrisch leitfähigem Metalloxid (z.B.: fluorine doped tin-oxide (FTO) oder indium doped tin-oxide (ITO)) beschichtet ist. Auf eine der beiden Elektroden wird eine mesoporöse Schicht Titandioxid aufgebracht, aber auch anderer Halbleitermaterialien wie SnO_2 , ZnO , Nb_2O_3 oder CeO_2 können dafür verwendet werden.^[74] Diese drei Schichten bilden die Arbeitselektrode der Grätzel-Zelle, während bei der Gegenelektrode das ITO oder FTO-Glas mit einer katalytischen Schicht aus Graphit bzw. Silberlack versetzt wird. Auf die Titandioxid-Schicht ist der Farbstoff aufgebracht um das Sonnenlicht zu absorbieren. Zwischen den beiden Elektroden befindet sich ein Elektrolyt, bei dem es sich um eine Iod-Kaliumiodid-Lösung handelt.

Trifft nun Sonnenlicht auf die Zelle wird der Farbstoff angeregt und geht in den angeregten Zustand (Fa^*) über (Gleichung I). Von dort aus werden die Elektronen in das Leitungsband des Titandioxids übertragen (Gleichung II und III).



Aus der Anode fließen die Elektronen über den Verbraucher zur Kathode, um dort zum System zurückgeführt zu werden und den Elektronenfluss aufrecht zu halten (Gleichung IV). Der Elektronenverlust wird zunächst durch die Oxidation des Iodids zum Triiodid ausgeglichen (Gleichung V). Der oxidierte Farbstoff geht dabei innerhalb von Nanosekunden zurück in den Grundzustand (Fa) (Gleichung VI). Dieser Prozess ist 100-mal schneller als mögliche Rekombinationsreaktionen und sogar 108-mal schneller als die eigentliche Lebensdauer des oxidierten Farbstoffes.^[75]



Durch die Elektronen aus der Kathode wird das Iodid wieder regeneriert (Gleichung VII).



Somit befindet sich das System wieder in der Ausgangslage und der Prozess beginnt von neuem.

Die Aufgabe des Farbstoffes ist es nach der Lichtabsorption aus dem angeregten Zustand ein Elektron auf den Titandioxid-Halbleiter zu übertragen. Deshalb ist es sinnvoll, Farbstoffe zu verwenden, die neben einer breiten spektralen Absorption eine hohe Elektronendichte aufweisen. Die in Abschnitt 2.4 synthetisierten, aminosubstituierten *peri*-Arylenbisimide sollten demnach ideale Voraussetzungen für eine Anwendung in organischen Solarzellen besitzen. Kommerziell werden oft Ruthenium haltige Farbstoffe verwendet, welche teuer und vor allem aufgrund des Rutheniumatoms ökologisch bedenklich sind. Ziel war es daher die Effektivität der entwickelten Farbstoffe, im Vergleich zu den kommerziell erhältlichen Rutheniumkomplexen, zu überprüfen. Als Referenzfarbstoff wurde dazu der unter dem Handelsnamen Ruthenizer 535 oder auch in der Literatur als N3 bekannte Rutheniumfarbstoff verwendet.^[76]

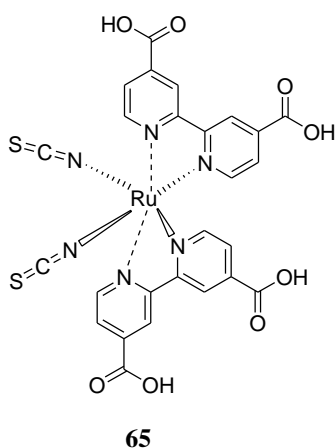


Abbildung 74: Strukturformel des verwendeten Rutheniumfarbstoffes 65.

2.6.1. Versuchsaufbau und Messapparatur

Die mit Titandioxid beschichteten Glasplatten wurden bereits fertig von der Firma Sigma-Bionik bezogen. Die Farbstoffe wurden in Ethylacetat gelöst und auf die Titandioxidschicht aufgetropft bis diese vollständig bedeckt war. Danach wurde das Lösungsmittel bei Raumtemperatur abgedampft und der Vorgang noch zweimal wiederholt bis eine deutliche Farbstoffschicht aufgetragen war. Mit einem Silberlack wurde die leitende Seite der zweiten Glasplatte, welche die Kathode darstellt, beschichtet. Die Elektrolytlösung wird vorsichtig auf eine der beiden Platten getropft, bis diese vollständig bedeckt ist. Im Anschluss wurden die

Platten aufeinander gelegt und mit einer Klammer fixiert. Die fertig zusammengebauten Platten konnten nun an die Messapparatur angeschlossen werden.

Um die Wirkleistung P_W der Grätzelzelle unter Verwendung verschiedener Farbstoffe zu ermitteln und in einem I/U –Diagramm darzustellen wurden die Zellspannung U_Z und der Kurzschlussstrom I_K der Zelle gemessen. Diese Parameter wurden mit Hilfe einer Anpassschaltung und nachfolgender Auswertung mit LabView ermittelt. Abbildung 75 zeigt den schematischen Messaufbau.

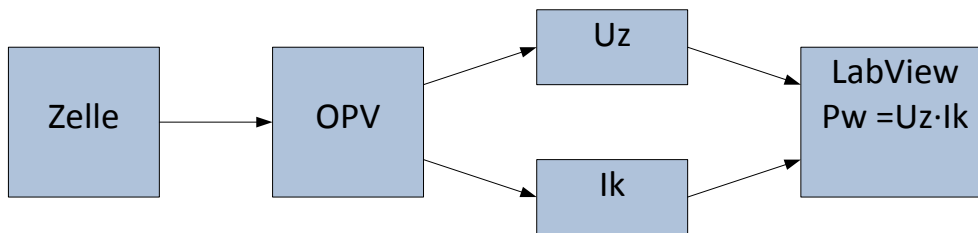


Abbildung 75: Schematischer Messaufbau.

Dabei wurde eine Anpassschaltung mit einem Operationsverstärker (AD8226), im Folgenden als OPV bezeichnet, realisiert. Die Anode (TiO_2 beschichtete Platte) der Zelle wurde in diesem Aufbau mit dem invertierenden Eingang (-) des OPV verbunden, die Kathode wurde auf Masse geschaltet. Vom OPV-Ausgang zum invertierten Eingang (-), dem sogenannten Rückkoppelregelzweig des OPV, wurde ein Digitalmultimeter zur Erfassung des Kurzschlussstromes I_K geschaltet. Die Zellspannung U_Z wurde unmittelbar an der Zelle gemessen. Der nichtinvertierende Eingang (+) des OPV wurde mit Masse verbunden. In der folgenden Funktionsbeschreibung kann der OPV als quasi ideal betrachtet werden, d.h. für die Eingangsbias Ströme gilt $\lim_{I_{+/-} \rightarrow 0}$ ebenso gilt für die Eingangsoffsetspannung $\lim_{U_{offset} \rightarrow 0}$.

Bei einer variablen Zellspannung U_Z regelt der OPV über den Rückkoppelzweig den Strom I_K nach, um die Zellspannung U_Z am OPV Eingang zu kompensieren, d.h. das Potential auszugleichen (virtuelle Masse). Abbildung 76 verdeutlicht den Aufbau.

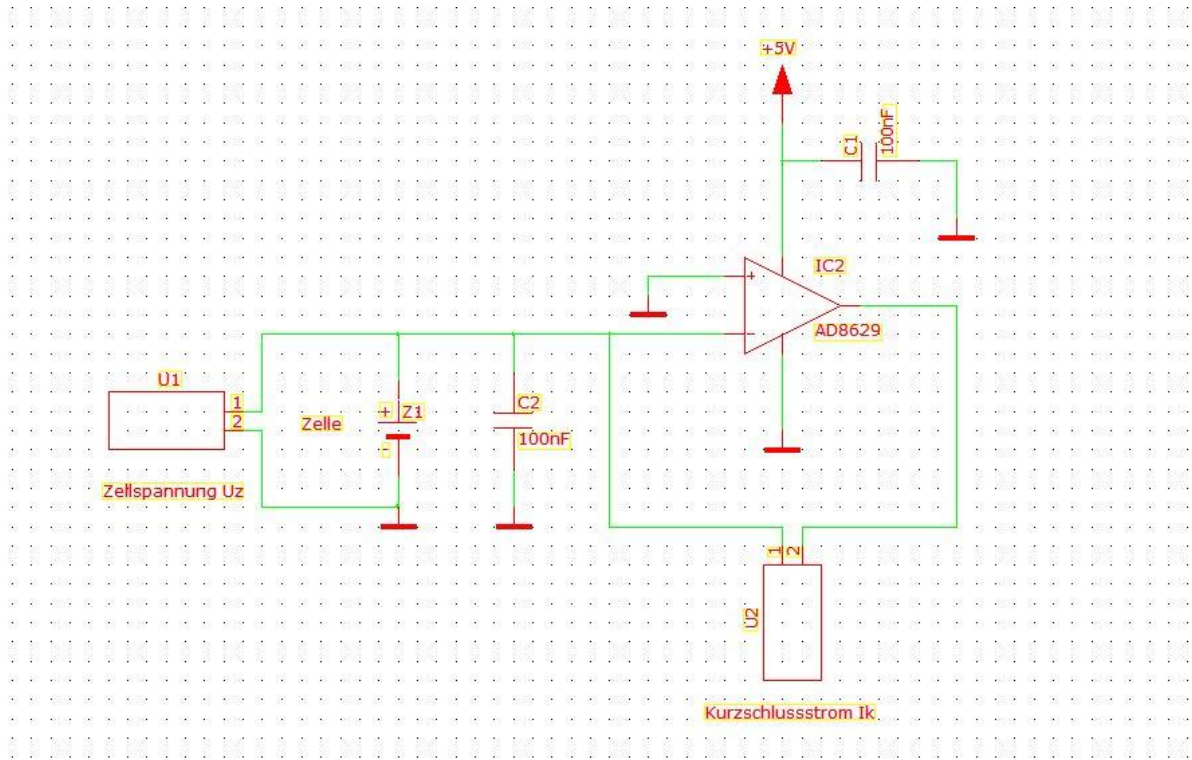


Abbildung 76: Schaltplan der verwendeten Messapparatur.

Die Daten der Zellspannung U_Z und des Kurzschlussstroms I_K wurden mit Digitalmultimetern vom Typ UNI-T, die über eine integrierte USB Schnittstelle verfügen, in den PC eingelesen. Dort fand die weitere Verarbeitung der Daten mithilfe einer LabView Applikation statt. Dabei errechnete die Applikation durch eine Multiplikation aus den Zellspannungs- sowie Kurzschlussstromdaten das Produkt der Wirkleistung $P_W = U_Z \cdot I_K$. Die Daten werden zur weiteren Auswertung in Excel im csv Format gespeichert. Abbildung 77 zeigt die schematische Verarbeitung der Daten in LabView als Blockdiagramm.

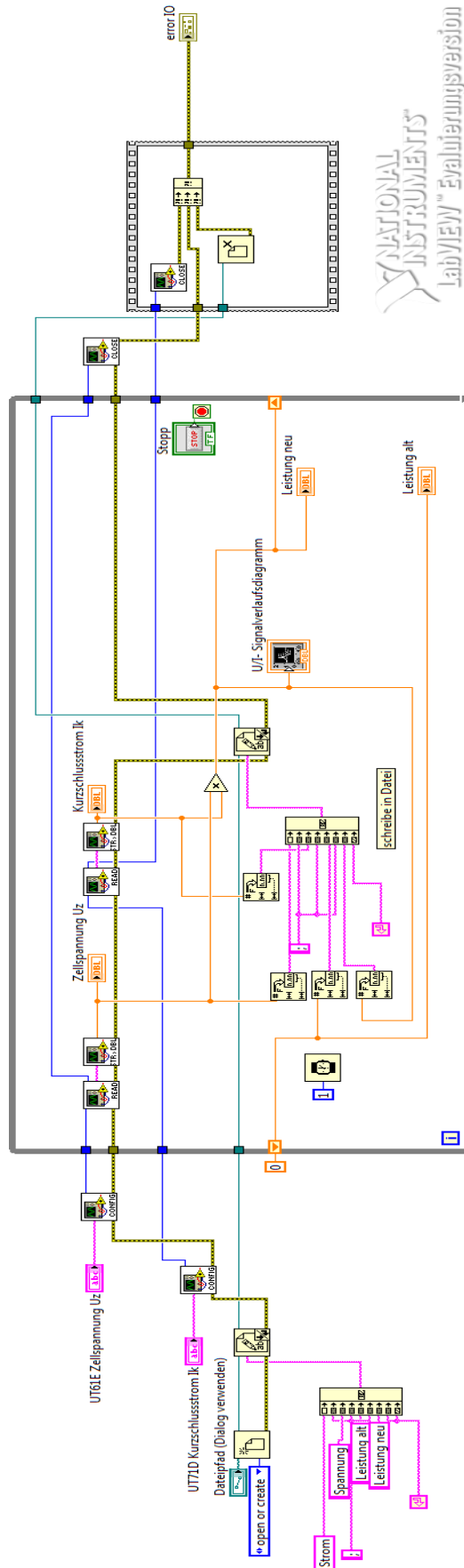


Abbildung 77: Darstellung der schematischen Daten in LabVIEW als Blockdiagramm.

2.6.2 Messergebnisse

Die Messungen wurden unter Sonnenlicht an einem bewölkten Tag bei einer Lichtstärke der Sonne von 20.000-30.000 LUX gemessen. Die Messdauer betrug dabei 5 Minuten. Im Folgenden sind die Messergebnisse aufgeführt.

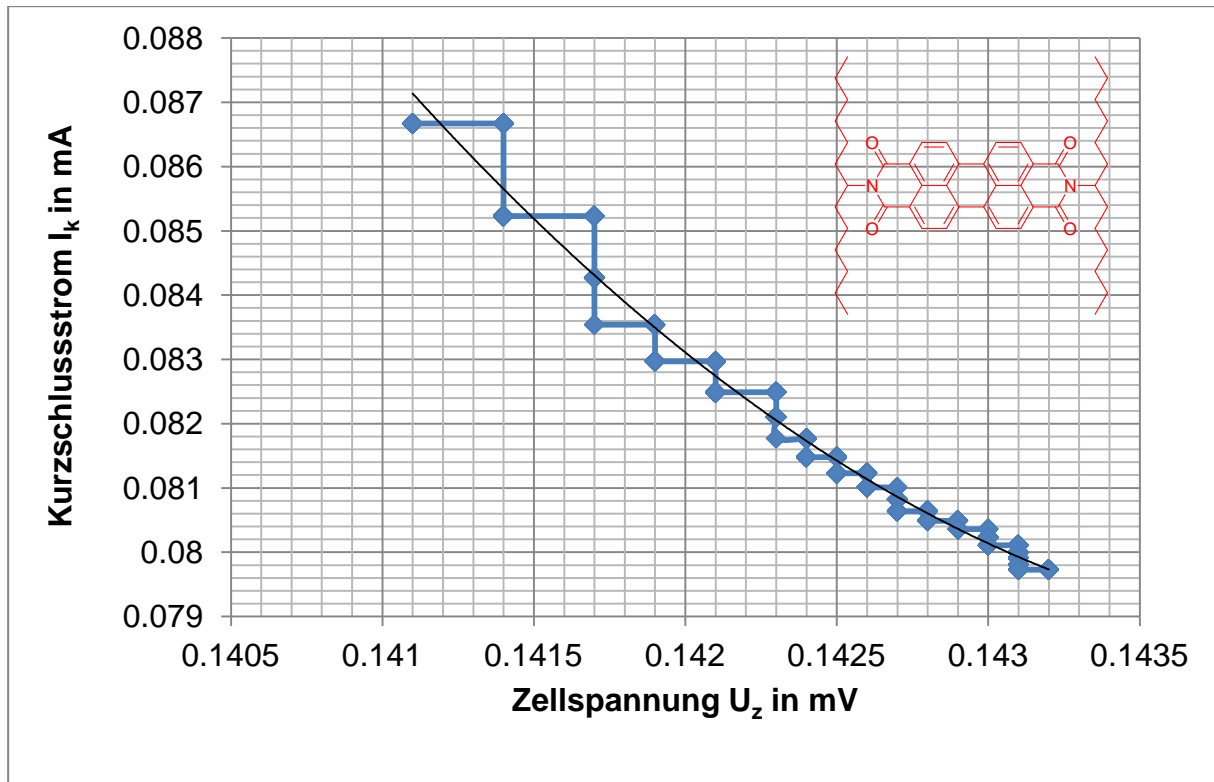


Abbildung 78: I/U-Diagramm des Farbstoffs 9b.

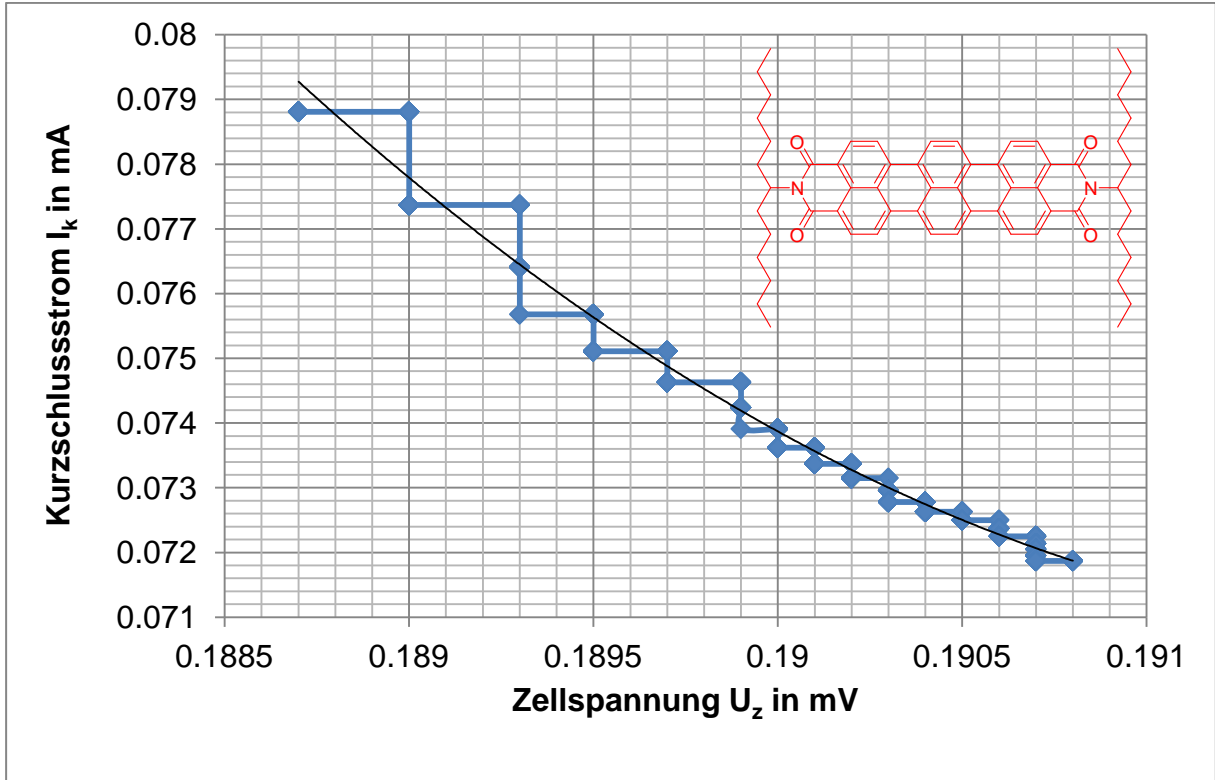


Abbildung 79: I/U-Diagramm des Farbstoffs 17b.

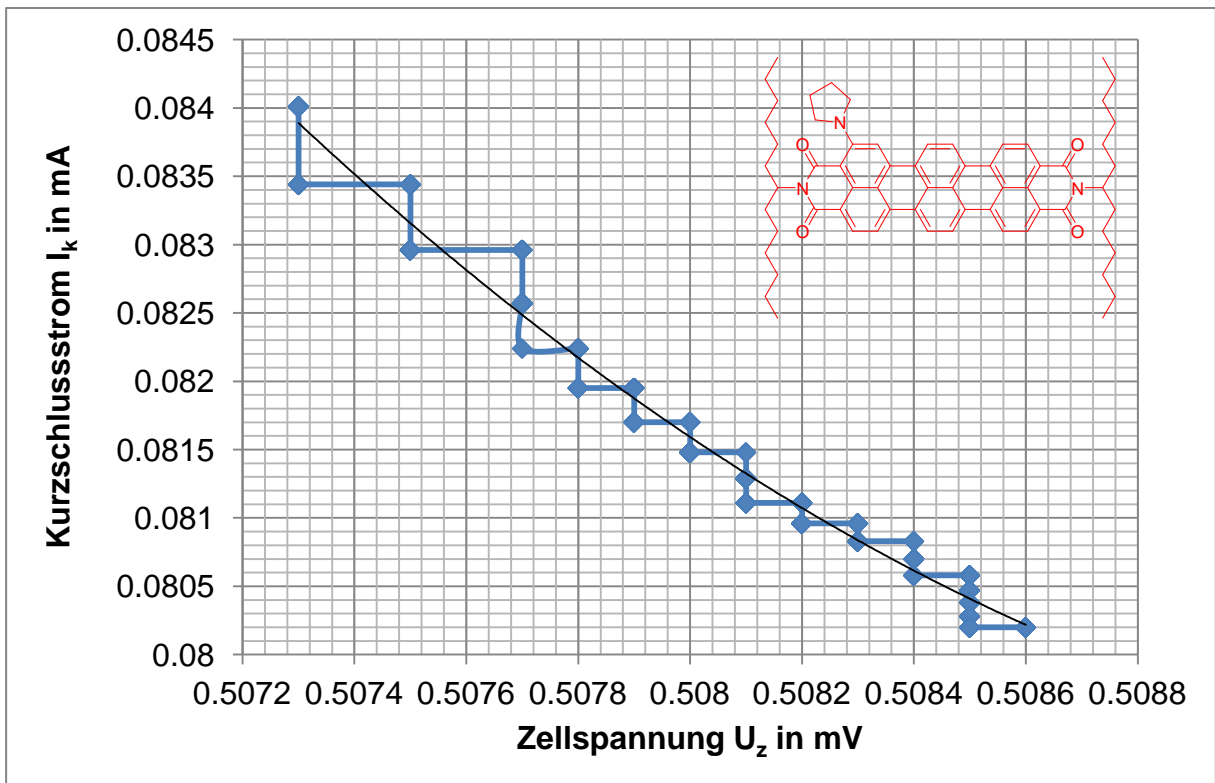


Abbildung 80: I/U-Diagramm des Farbstoffs 59.

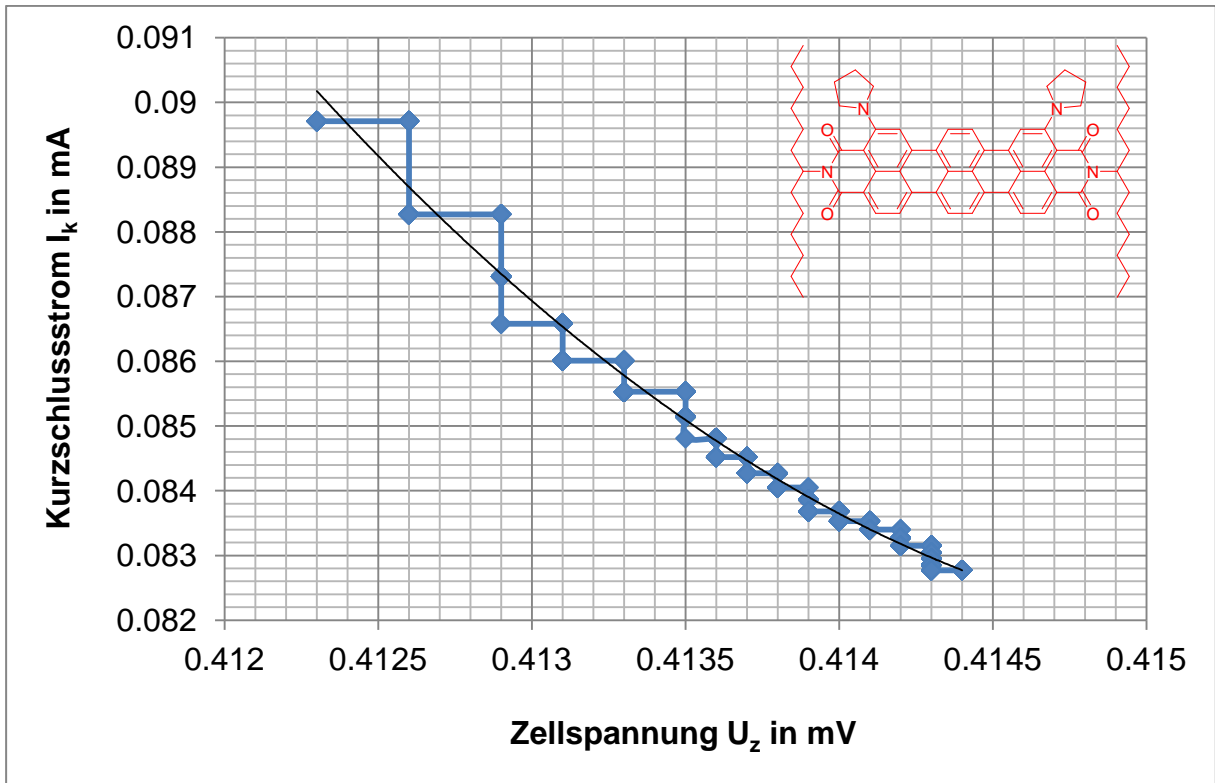


Abbildung 81: I/U-Diagramm des Farbstoffs 60.

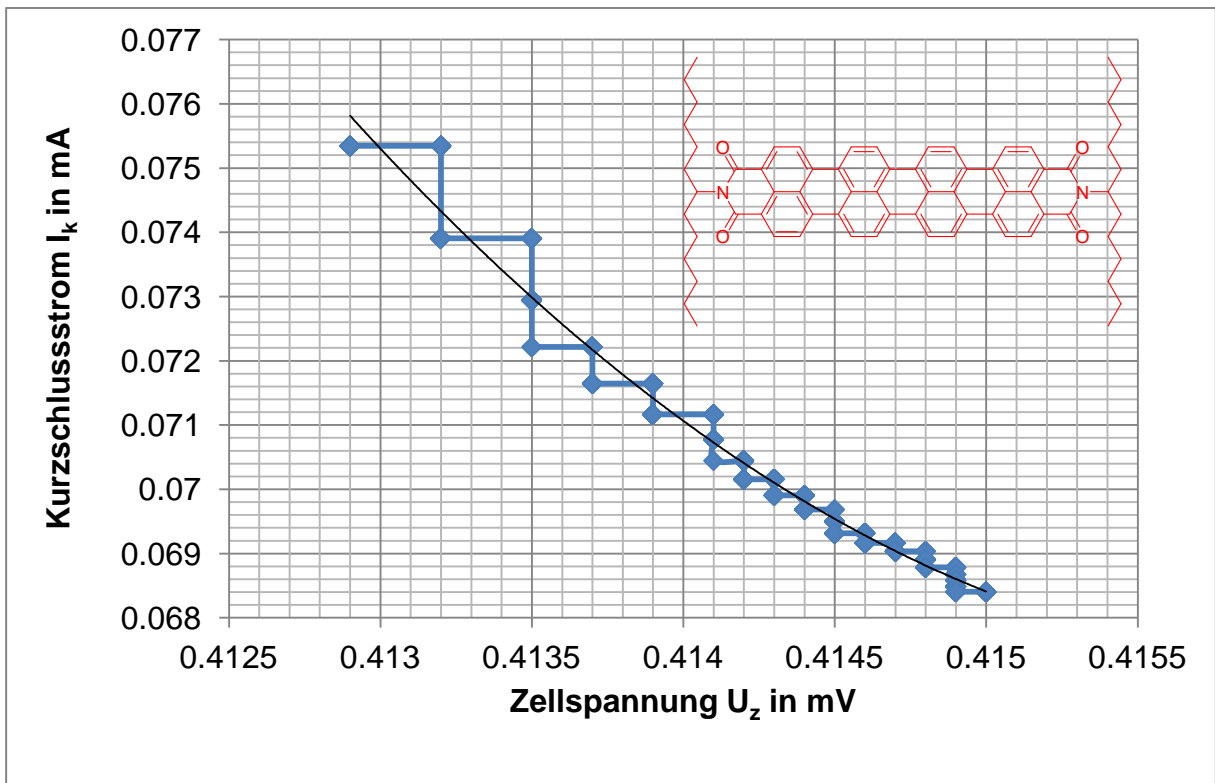


Abbildung 82: I/U-Diagramm des Farbstoffs 18b.

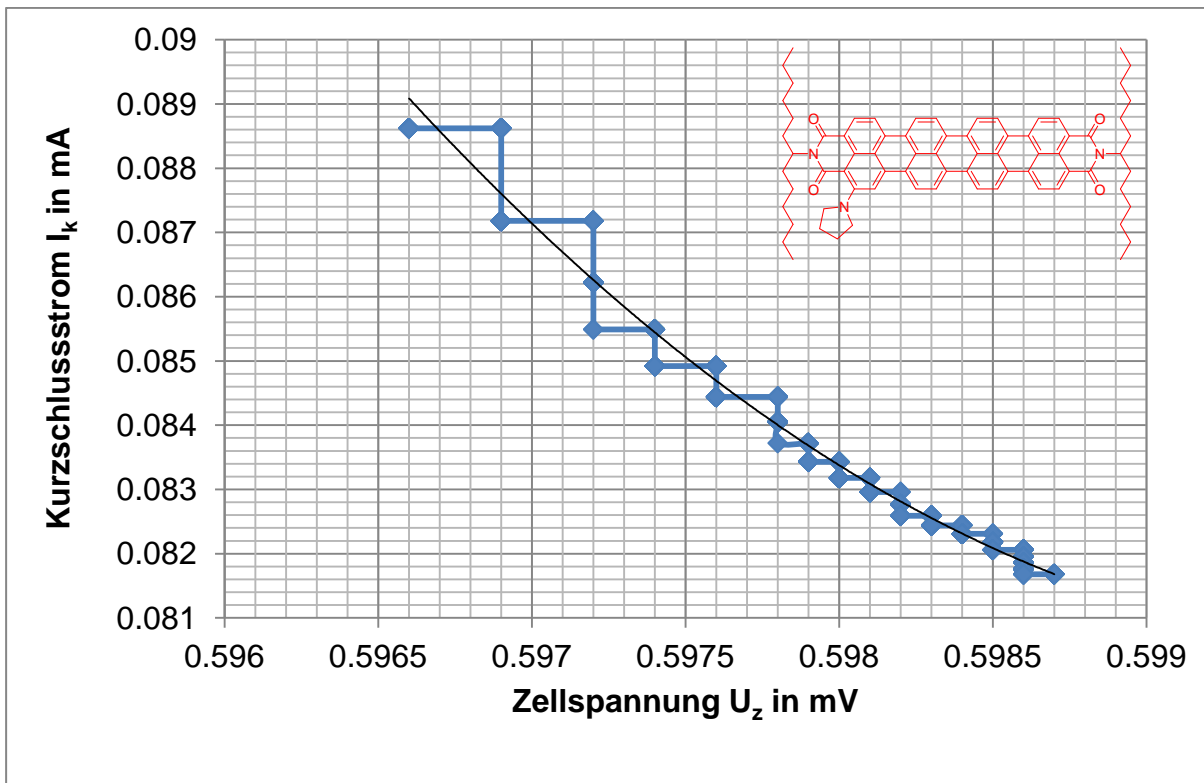


Abbildung 83: I/U-Diagramm des Farbstoffs 61.

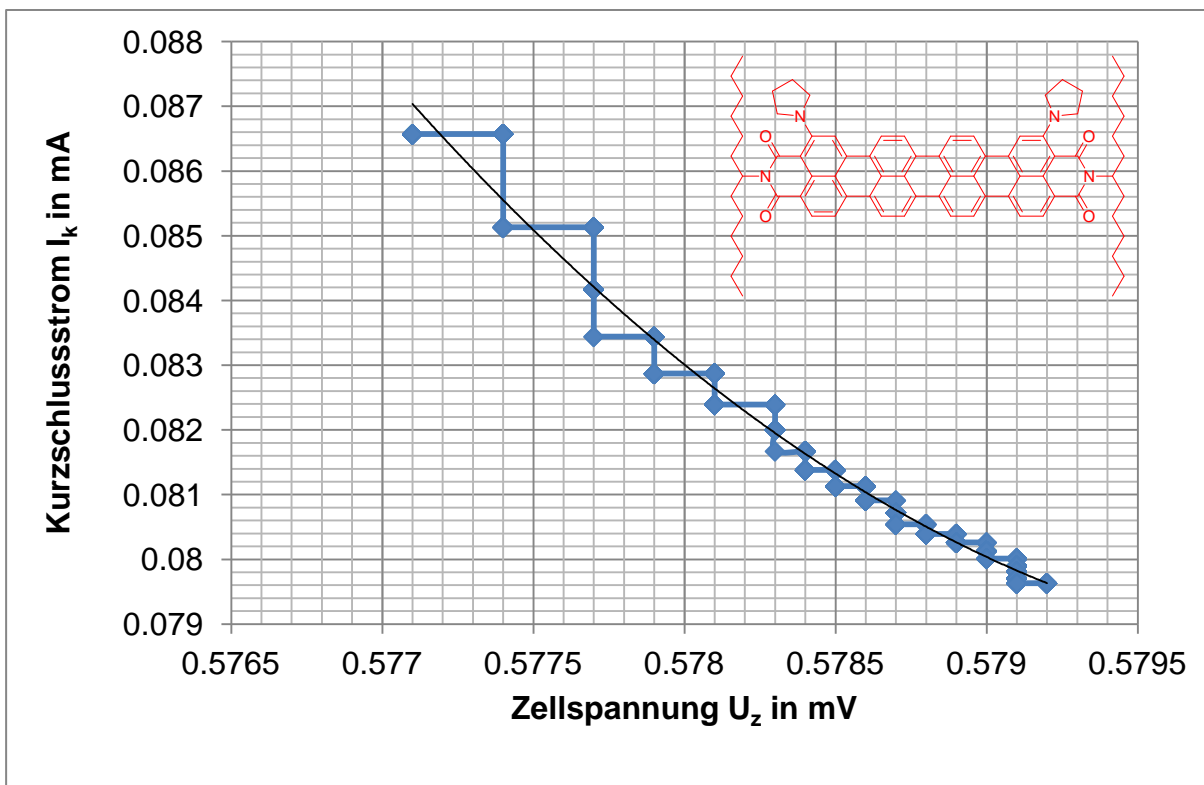


Abbildung 84: I/U-Diagramm des Farbstoffs 62.

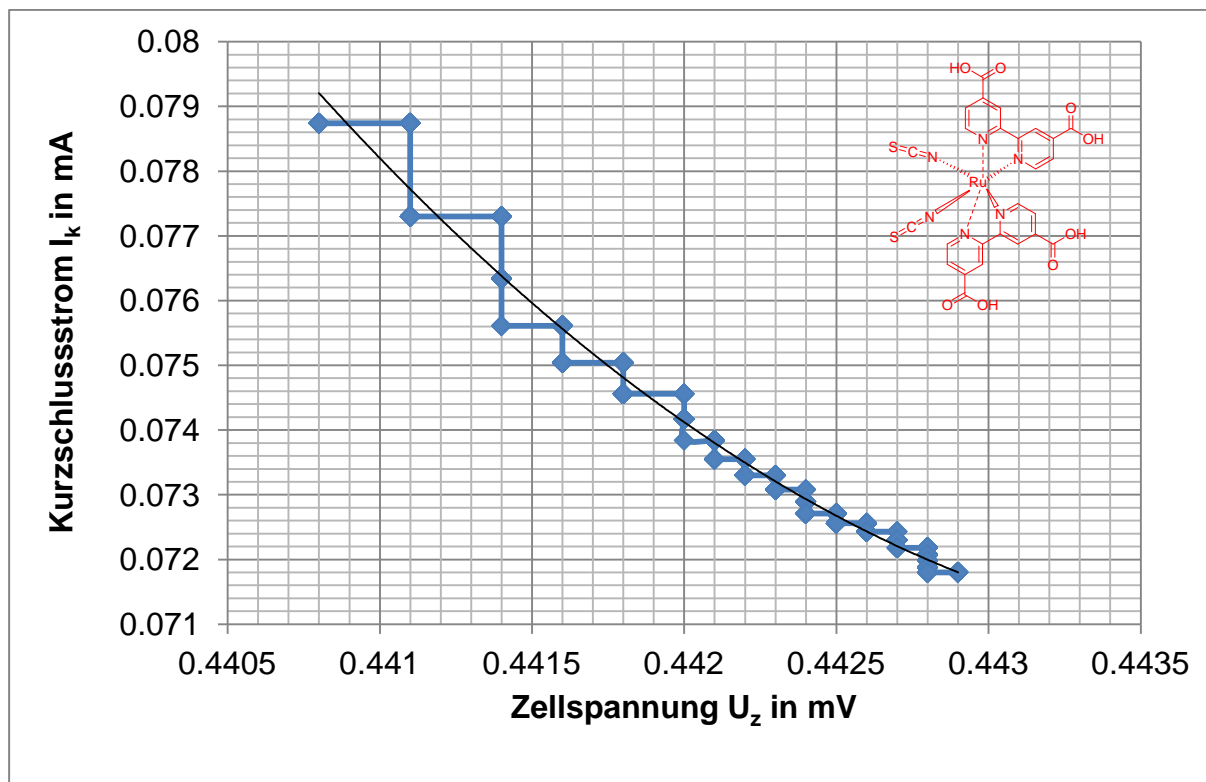


Abbildung 85: I/U-Diagramme der Farbstoffe 65.

Um die Daten miteinander vergleichen zu können, wird die Leistung P_w am Punkt der maximalen Leistungsanpassung berechnet (Tabelle 2).

Tabelle 2: Überblick über die gemessene Spannung (U) und Stromstärke (I) sowie die daraus berechnete Leistung P_w am Punkt der maximalen Leistungsanpassung.

Farbstoff	Spannung (U) in mV	Stromstärke (I) in mA	Leistung (P) in mW
9b	0.1421	0.0825	0.0117
17b	0.1897	0.0751	0.0143
59	0.5080	0.0817	0.0415
60	0.4130	0.0860	0.0437
18b	0.4139	0.0712	0.0295
61	0.5976	0.0849	0.0507
62	0.5779	0.08287	0.0479
65	0.4418	0.07504	0.0332

Die berechneten Werte zeigen, dass ein kontinuierlicher Anstieg von S-13-Perylenbisimid (**9b**) über S-13-Terrylenbisimid (**17b**) bis hin zum S-13-Quaterrylenbisimid (**18b**) erfolgt.

Diese drei Farbstoffe besaßen jedoch eine schlechtere Leistung als der Vergleichsfarbstoff **65**. Erst durch die Substitution von Aminoderivaten kommt es zu einer höheren Elektronendichte und somit zu einer Leistungssteigerung, die durch die vorangegangenen Messungen eindeutig bestätigt wurden. Alle aminosubstituierten *peri*-Arylendicarboximide besaßen im Rahmen der Messgenauigkeit in etwa die gleichen Werte und liefern somit mehr Leistung als der kommerziell verwendete Farbstoff **65**. Damit konnte gezeigt werden, dass die neu entwickelten Farbstoffsysteme bestens zur Anwendung in organischen Solarzellen geeignet sind.

2.7 Förster-Resonanz-Energie-Transfer in multichromophoren Systemen

Die Bedeutung des *Förster-Resonanz-Energie-Transfers* als Werkzeug zur Bestimmung von Abständen zweier chromophorer Systeme nimmt im Bereich der Chemie und Biochemie stetig zu.^[77] Im Jahre 2010 stellten *Langhals et al.* eine neue Theorie für den Energietransfer in orthogonal arretierten Bichromophoren auf, in der dynamische Prozesse eine relevante Rolle spielen („Noise-induced FRET“).^[78] Die gezeigte Gleichung (I) für die Geschwindigkeitskonstante k_T des Prozesses beruht auf der Theorie von Dipol-Dipolwechselwirkungen.

$$k_T = \frac{1000 \cdot (\ln 10) \cdot \kappa^2 \cdot J \cdot \phi_D}{128 \cdot \pi^5 \cdot N_A \cdot \tau_D \cdot R^6} \quad (\text{I})$$

Diese Gleichung ist, wie in Abschnitt 1.4 beschrieben, von verschiedenen Faktoren abhängig, darunter der Orientierungsparameter κ^2 . Für diesen wird für orthogonal stehende elektronische Übergangsmomenten μ_D und μ_A der Wert $\kappa^2 = 0$ erwartet, was somit zu einer Unterbindung der Energieübertragung führt. Jedoch konnte entgegen der *Förster-Theorie* eine schnelle und effizient verlaufende Energieübertragung für orthogonal stehende Übergangsmomente gezeigt werden. Dies wurde anhand des in Abbildung 86 gezeigten Bichromophores nachgewiesen.

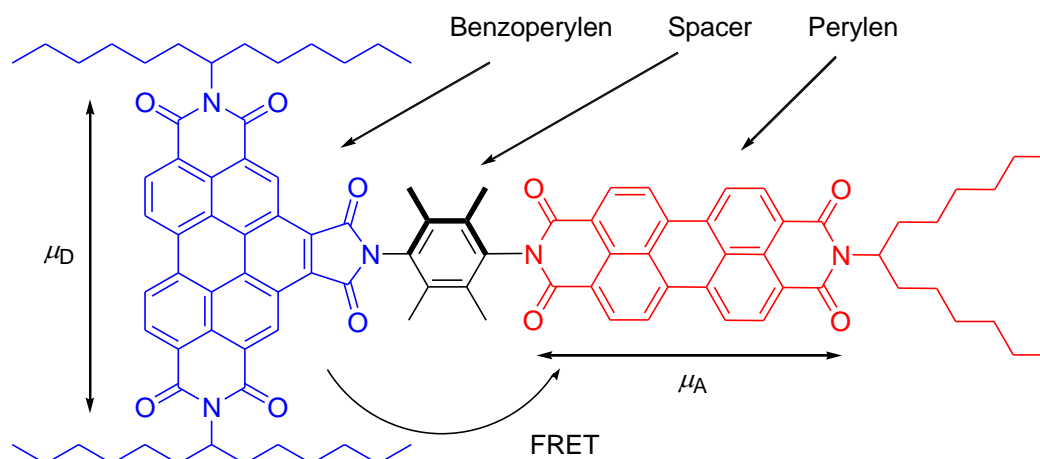


Abbildung 86: Strukturformel des orthogonalen Bichromophores 66 mit farblicher Darstellung des Akzeptors (blau) und des Donors (rot).

Dieses System besteht aus dem hypsochrom absorbierenden Benzoperylen und dem bathochrom absorbierenden Perylen, welches zusätzlich eine Fluoreszenzquantenausbeute von beinahe 100 % besitzt. Die beiden Farbstoffe sind durch einen 2,3,5,6-Tetramethylphenyl-Spacer getrennt, wobei die beiden Übergangsmomente, welche entlang der N-N-Molekülachse verlaufen, orthogonal zueinander angeordnet sind. Der berechnete Abstand zwischen den Mittelpunkten der jeweiligen Übergangsdipolmomente liegt bei 17 Å. Mit Hilfe des Modellsystems **C25** konnte ein *Förster-Radius* für diesen Benzoperylen-Perylen-Bichromophor von 49.3 Å ermittelt werden.^[31] Aufgrund dieser orthogonalen Anordnung der beiden Übergangsdipolmomente sollte es nach der klassischen *Förster-Theorie* zu keinem Energie-Transfer kommen. Doch genau das Gegenteil wurde gefunden. Bei einer Anregung des Benzoperylendonors bei 436 nm wurde überraschenderweise eine Fluoreszenzquantenausbeute von fast 100 % detektiert. Dieser Energietransfer muss, aufgrund der kurzen Fluoreszenzlebensdauer dieses Bichromophors von 4 ns, sehr schnell ablaufen.^[79] Ein alternativer Mechanismus der Energieübertragung ist der *Dexter-Energie-Transfer*^[80], welcher strikt von FRET unterschieden werden muss. Bei letzteren handelt es sich um eine reine Resonanz-Energieübertragung, während der *Dexter-Übergang* auf der Wechselwirkung der beteiligten Orbitale basiert. Dazu ist eine Überlappung der Donor- und Akzeptororbitale notwendig und somit findet dieser Übergang nur bei interchromophoren Abständen von maximal 10 Å statt. Auch der von A. Esterbauer synthetisierte Benzoperylen-Perylen-Bichromophor (**67**) mit orthogonal stehenden Übergangsdipolmomenten und einem minimalen interchromophoren Abstand („Nullspacer“) zeigt exakt die gleichen spektroskopischen Eigenschaften, sowie eine 100 % FRET-Rate wie der oben beschriebene Farbstoff (**66**).^[81]

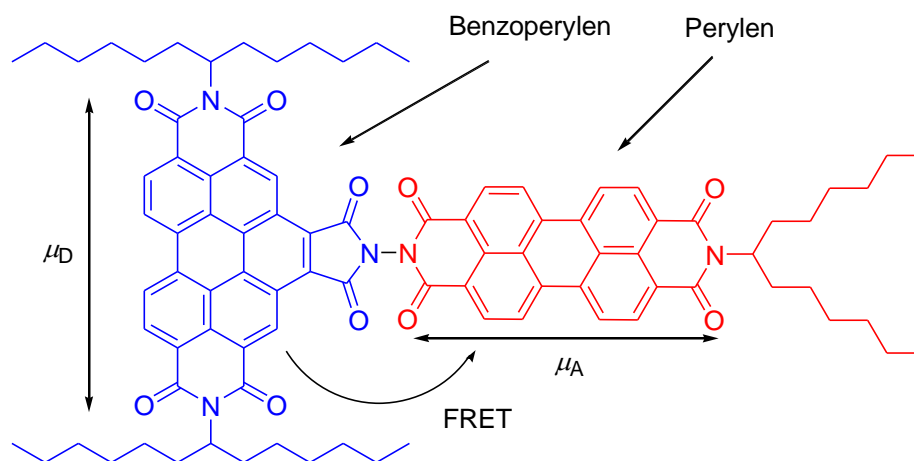


Abbildung 87: Strukturformel des orthogonalen Bichromophores **67** mit farblicher Darstellung des Akzeptors (blau) und des Donors (rot).

Auch hier kann ein *Dexter-Energieübertragungsmechanismus* ausgeschlossen werden, da dieser von der räumlichen Überlappung der Donor- und Akzeptororbitale abhängig ist und somit ein Überlappungsverbot der beteiligten π -Orbitale aufgrund der orthogonal zueinander stehenden Chromophore, resultiert. Diese Theorie ist somit für die hier beschriebenen Systeme nicht anwendbar und kann vernachlässigt werden. Die neue FRET-Theorie basiert daher auf vibratorischen Effekten, welche zu einem zeitlich-periodischen Verlust der Orthogonalität führen, wodurch κ^2 Werte größer 0 annehmen kann. Dies ermöglicht somit einen effektiven FRET-Übertrag.

2.7.1 Synthese trichromophorer Perylenfarbstoffe mit orthogonal stehenden Übergangsmomenten

Die Anwendung dieser Theorie soll nun auf multichromophore Systeme ausgeweitet werden, bei denen die Wahrscheinlichkeit einer Doppelanregung durch die Einführung eines zweiten Donors erhöht werden sollte. Hierzu werden die beiden oben beschriebenen Systeme um einen zusätzlichen Benzoperylendonator erweitert. Abbildung 88 zeigt die Synthese des um einen Donor erweiterten Trichromophor **71**. Es wurden, wie in Abbildung 88 gezeigt, zwei effiziente Synthesewege entwickelt. Ausgehend von Perylenbisanhydrid (**7**) erfolgte zuerst in einer Kondensationsreaktion die Umsetzung mit 2,3,5,6-Tetramethyl-benzol-1,4-diamin (**68**) in geschmolzenem Imidazol zu **69**. Dieses wird ohne weitere Aufreinigung mit S-13-Benzoperylen (**14**) in Chinolin bei 160°C zum gewünschten Produkt **71** umgesetzt. Das multichromophore System wird als stark orange fluoreszierende Bande eluiert und kann nach dem Ausfällen aus Chloroform mit Methanol elementaranalysenrein erhalten werden. Der zweite Syntheseweg startet mit der Umsetzung von S-13-Benzoperylen (**14**) und 2,3,5,6-Tetramethyl-benzol-1,4-diamin (**68**) in Chinolin. Das entstandene Benzoperylenderivat (**70**) konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung elementaranalysenrein erhalten werden. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der Verbindung **70** zeigt die zu S-13-Benzoperylen (**14**) analoge Schwingungsstruktur. Allerdings findet hier, aufgrund der freien Aminogruppe, eine Fluoreszenzdesaktivierung durch einen *SET-Mechanismus* statt. Durch eine Kondensationsreaktion von **70** mit Perylenbisanhydrid (**7**) in Chinolin wird das gewünschte Produkt **71** nach säulenchromatographischer Aufreinigung ebenfalls elementaranalysenrein erhalten. Beide Synthesewege führen zu akzeptablen Ausbeuten von ca. 60 %, der erstbeschriebene Syntheseweg erweist sich jedoch als effizienter, da hier ein zeitaufwändiger Aufreinigungsschritt wegfällt.

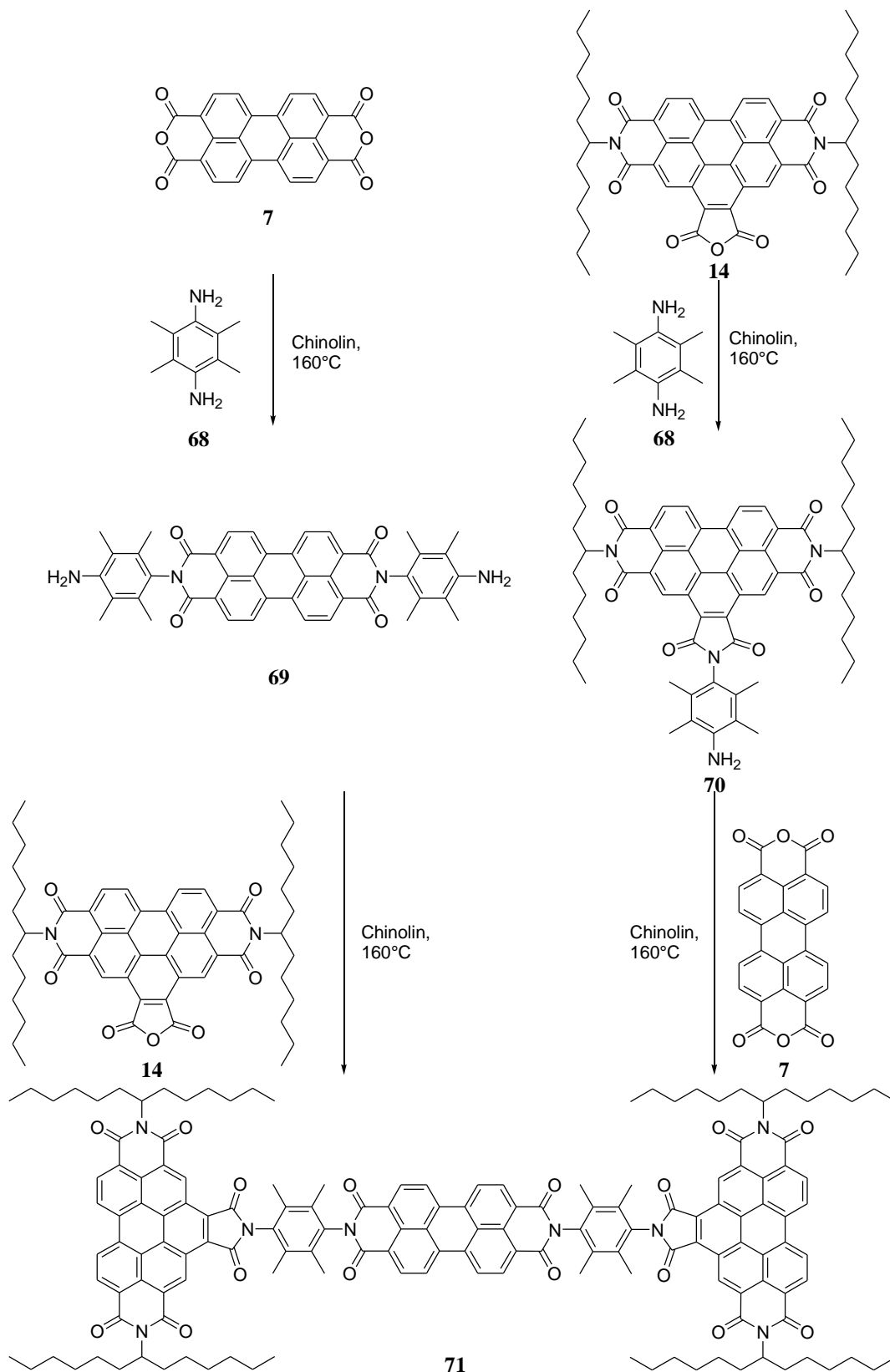


Abbildung 88: Synthesewege zum Produkt 71.

Für dieses Farbstoffsystem wird, wie in Abbildung 89 schematisch gezeigt, ein FRET-Übertrag des hypsochrom absorbierenden S-13 Benzoperylens (blau) auf den Akzeptor (rot)

erwartet. Durch die Einführung eines zweiten Benzoperylenmoleküls als Donor sollte nun überprüft werden, ob es zur einer Doppelanregung und somit zu einer Erhöhung der FRET-Rate kommt.

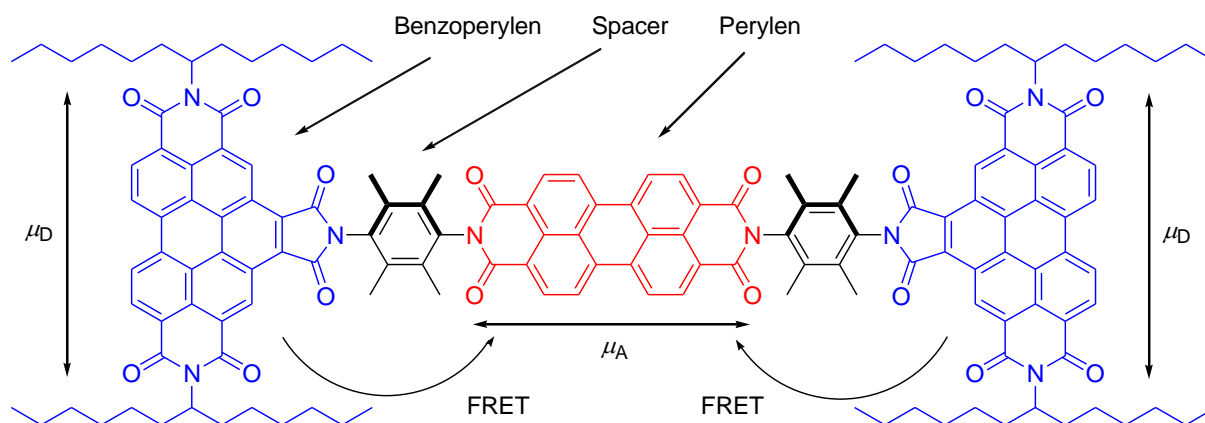
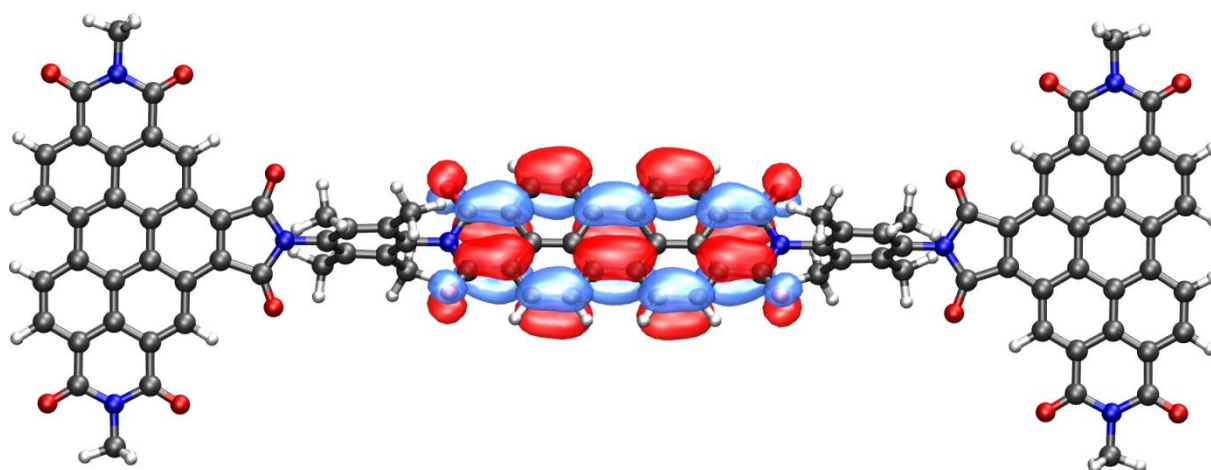


Abbildung 89: Farbliche Darstellung des FRET-Übertrags der beiden Donoren (blau) auf den Akzeptor (rot) in Bezug auf dessen Übergangsmomente.

Durch quantenmechanische Rechnung nach der B3LYP-Methode konnte auch hier eine Orthogonalität der Chromophore zueinander nachgewiesen werden. In Abbildung 90 sind die Orbitale des HOMOs sowie des LUMOs von **71** gezeigt. Zur Berechnung wurde auch hier der 1-Hexylheptylrest durch eine Methylgruppe ersetzt.



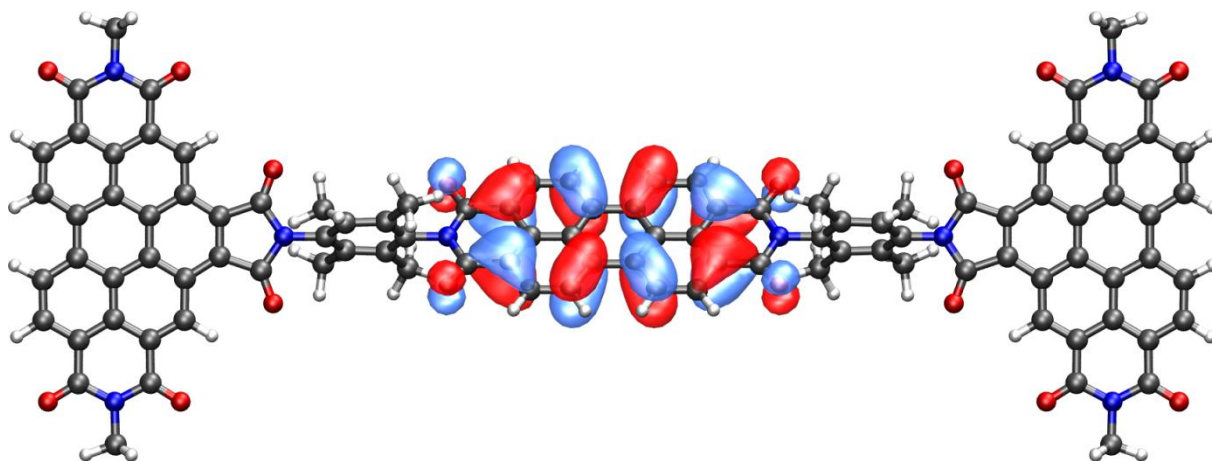


Abbildung 90: Berechnete Orbitale HOMO (oben) und LUMO (unten) des Farbstoffes 71.

Die beiden Chromophore des Donors und Akzeptors sind elektronisch getrennt. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die entlang der *N-N*-Molekülachse verlaufenden Übergangsdipolmomente eindeutig orthogonal zueinander stehen.

In Abbildung 91 ist das zugehörige Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **71** gezeigt.

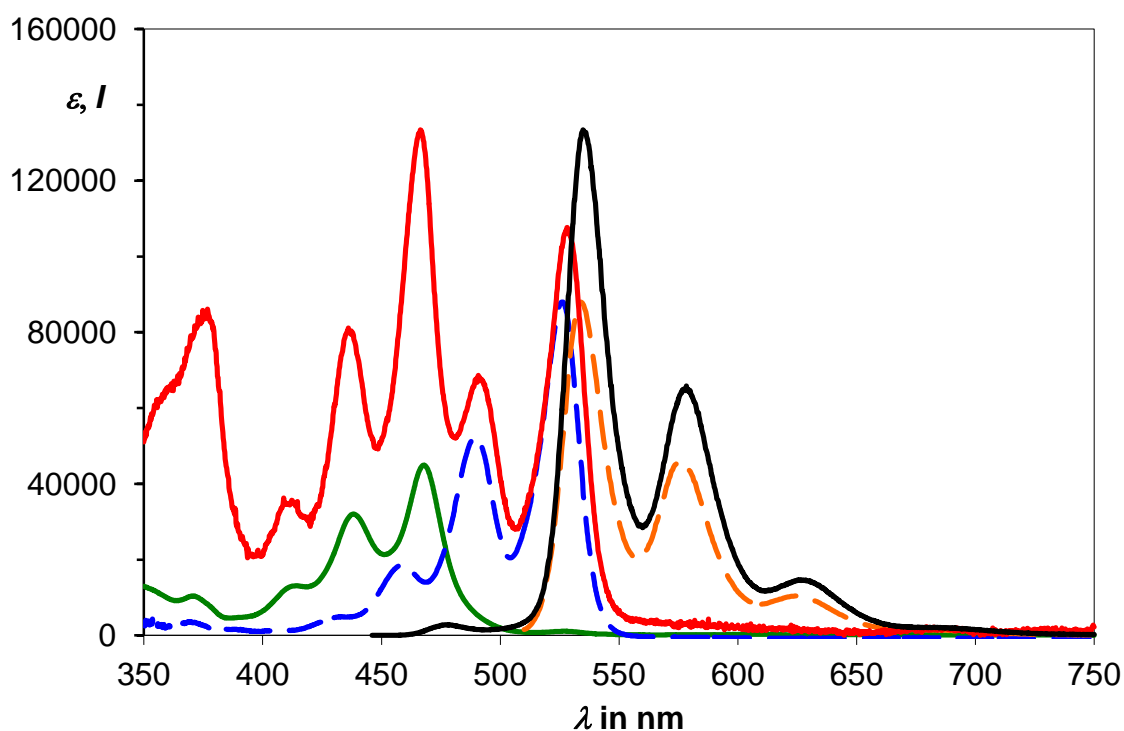


Abbildung 91: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm) des Farbstoffes 71 im Vergleich zum Absorptionsspektrum des Donors (grün) und dem Absorptions- (blau-gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (orange-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm) des Akzeptors.

Das Spektrum weist sowohl Absorptionseigenschaften des Benzoperylen-Donors, als auch des Perylen-Akzeptors auf. Aufgrund der zwei Benzoperylen-Einheiten im Molekül überwiegt

dieser Anteil im Absorptionsspektrum und führt zu einem Verhältnis der Benzoperylen-Einheit zur Perylen-Einheit von 2:1. Auch in diesem System kommt es, trotz der Orthogonalität der Übergangsdipolmomente, zu einem vollständigen FRET-Übertrag. Bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$ wird ausschließlich die Perylenfluoreszenz mit einer Quantenausbeute von annähernd 100 % detektiert. Es findet auch keine Beeinflussung der Fluoreszenzeigenschaften des Perylenbisimids durch die benachbarten Benzoperylen-Einheiten statt, da bei einer Anregung des Perylenchromophors ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) ebenfalls eine Fluoreszenzquantenausbeute von annähernd 100 % resultiert. Jedoch besitzt dieses System gegenüber dem Bichromophor (**66**) aufgrund des zusätzlichen Chromophors einen deutlich erhöhten molaren Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 133400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Zur Ermittlung der FRET-Rate wurde ein transientes Absorptionsspektrum aufgenommen. Bei der *Transienten Absorptionsspektroskopie* (engl.: *pump-probe-experiment*) handelt es sich um eine zeitaufgelöste optische Spektroskopie-Methode.^[82] Zunächst wird der zu untersuchende Farbstoff mit einem Anregungspuls in einen elektronisch angeregten Zustand versetzt und im Anschluss die Transmissionsänderung der Moleküle in spezifischen Wellenlängenbereichen, durch einen zeitlich verzögerten Abfragepuls abgetastet.^[46]

Die Anregung des Trichromophors (**71**) erfolgte bei $\lambda_{\text{exc}} = 465 \text{ nm}$ und einer Wiederholungsrate von 1 KHz mit ultrakurzen Laserpulsen von weniger als 50 fs. Die Änderung des elektronischen Zustands mit der Zeit wird durch einen Weißlicht-Abfrage-Puls detektiert. Die gepulste Anregungsstrahlung wurde speziell auf die Anregung des Benzoperylen-Donors eingestellt. Dazu wird der Laserpuls mit einem NOPA (nichtkollineare optisch parametrische Verstärkung) modifiziert, wodurch Pulse verschiedenster Frequenzen aus dem hier verwendeten Titan-Saphir-Laser realisiert werden können. Der ausführliche Aufbau der Messapparatur ist in Quelle 82 exakt beschrieben. Abbildung 92 zeigt das aufgenommene transientes Absorptionsspektrum von **71**.

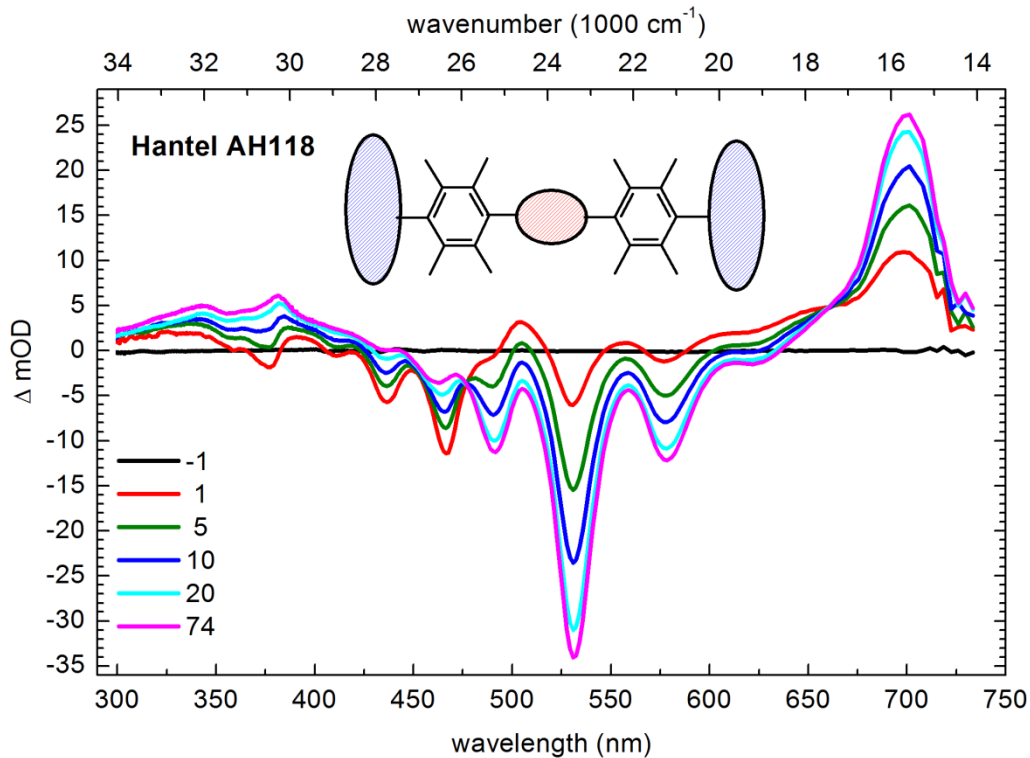


Abbildung 92: Transientes Absorptionsspektrum von 71 in Chloroform mit den zeitaufgelösten Spektren nach 1 (rot), 5 (grün), 10 (blau), 20 (türkis) und 74 (violett) Picosekunden.

Bei einer Bestrahlung der Probe mit einem Laserpuls der Wellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 465 \text{ nm}$ kommt es zu einer selektiven Anregung des Donors. Die bei dieser Wellenlänge ebenfalls stattfindende minimale Anregung des Akzeptors kann dabei vernachlässigt werden. Gemessen wird nun die Transmissionsänderung, welche als Änderung der optischen Dichte (ΔmOD) angegeben wird und sich nach Gleichung (II) ergibt.

$$\Delta OD(\lambda, \Delta t) = -\log\left(\frac{T^*(\lambda, \Delta t)}{T_0(\lambda)}\right) \quad (\text{II})$$

Die Änderung der optischen Dichte ergibt sich folglich aus dem negativen Logarithmus des Verhältnisses von Signal mit Anregung (T^*) zum Signal ohne Anregung (T_0). In diesem Farbstoffsystem kommt es, wie in Abbildung 92 gezeigt, eine Picosekunde nach der Anregung zu einer Ausbleichung des Grundzustandes (GSB⁶) des Benzoperlyen-Donors (unter 500 nm) und somit zu einer Abnahme der optischen Dichte. Dies kommt dadurch zustande, dass sich nun einige Moleküle im elektronisch angeregten Zustand befinden und daher durch den Abtast-Puls nicht erfasst werden können. Im Bereich von 650 bis 750 nm ist

⁶ ground state bleach

eine breite Absorption des angeregten Zustandes (ESA⁷) des Donors zu sehen. Dabei handelt es sich um energetisch höhere Übergänge ($S_1 \rightarrow S_n$) der bereits angeregten Benzoperyleneinheit. Im Wellenlängenbereich von 500 bis 650 nm wird keine bzw. nur eine sehr geringe Änderung der optischen Dichte detektiert. Daraus lässt sich ableiten, dass es nach 1 ps zu keiner stimulierten Emission (SE) des Donors kommt. Stimulierte Emission tritt dann auf, wenn ein Photon auf einen angeregten Zustand trifft. Die Energie des Photons muss dabei identisch mit der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregten Zustand sein. Dann kann das Molekül in den Grundzustand zurückkehren und dabei ein Photon der gleichen Wellenlänge und Richtung, wie das Eintreffende, emittieren. Aus dem Spektrum geht hervor, dass mit zunehmender Zeit die Signale im Absorptionsbereich des Donors abnehmen. Grund hierfür ist das zunehmende Grundzustandsausbleichen des Akzeptors. Dies kommt aufgrund der Anregung des Akzeptors durch die resonante Energieübertragung des Donors und der stimulierten Emission der Peryleneinheit zustande. Im langwelligen Bereich des Spektrums ist zudem eine Zunahme der ESA zu beobachten. Nach etwa 74 ps ist die Energieübertragung beendet. Durch eine exponentielle Auftragung der zeitlichen Änderung der optischen Dichte des Akzeptors gegen die des Donors kann die Geschwindigkeitskonstante des Energietransfers ermittelt werden. Diese beträgt für dieses Farbstoffsystem $\tau_{\text{RET}} = 9.4$ ps. Anfängliche Versuche, eine Doppelanregung durch einen höher energetischen Laserpuls zu erreichen, führten jedoch zu keiner signifikanten Änderung der FRET-Rate.

⁷ Excited state absorption

Im Folgenden sollte nun eine minimale Separation der Übergangsdipolmomente der Benzoperylen- und Peryleneinheiten durch eine direkte Verknüpfung dieser Chromophore erfolgen. Auch hier wird, wie in Abbildung 93 gezeigt, eine Energieübertragung des hypsochrom absorbierenden Donors auf den Akzeptor erwartet.

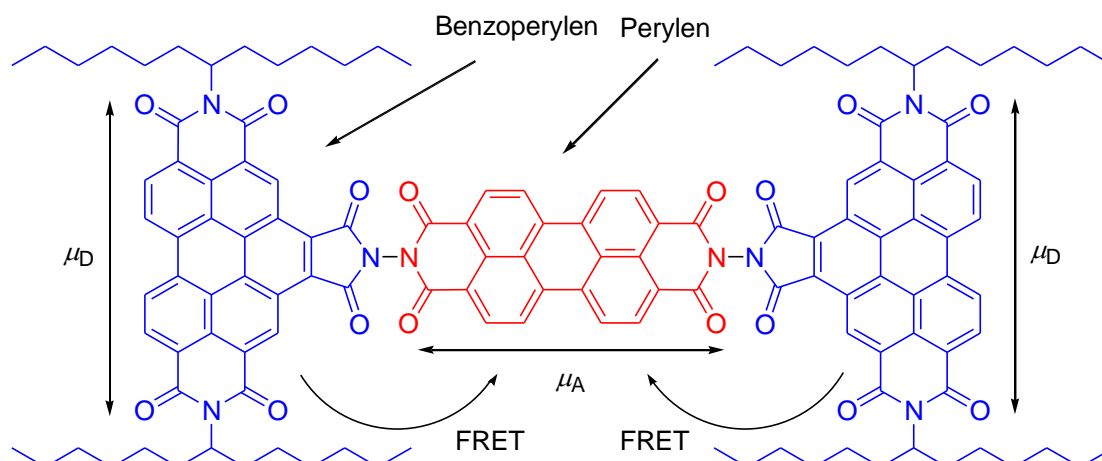


Abbildung 93: Farbliche Darstellung des FRET-Übertrags der beiden Donoren (blau) auf den Akzeptor (rot) in Bezug auf dessen Übergangsmomente.

Die Synthese erfolgte analog zu **71** und ist in Abbildung 94 gezeigt. Auch hier wurden beide Synthesewege realisiert.

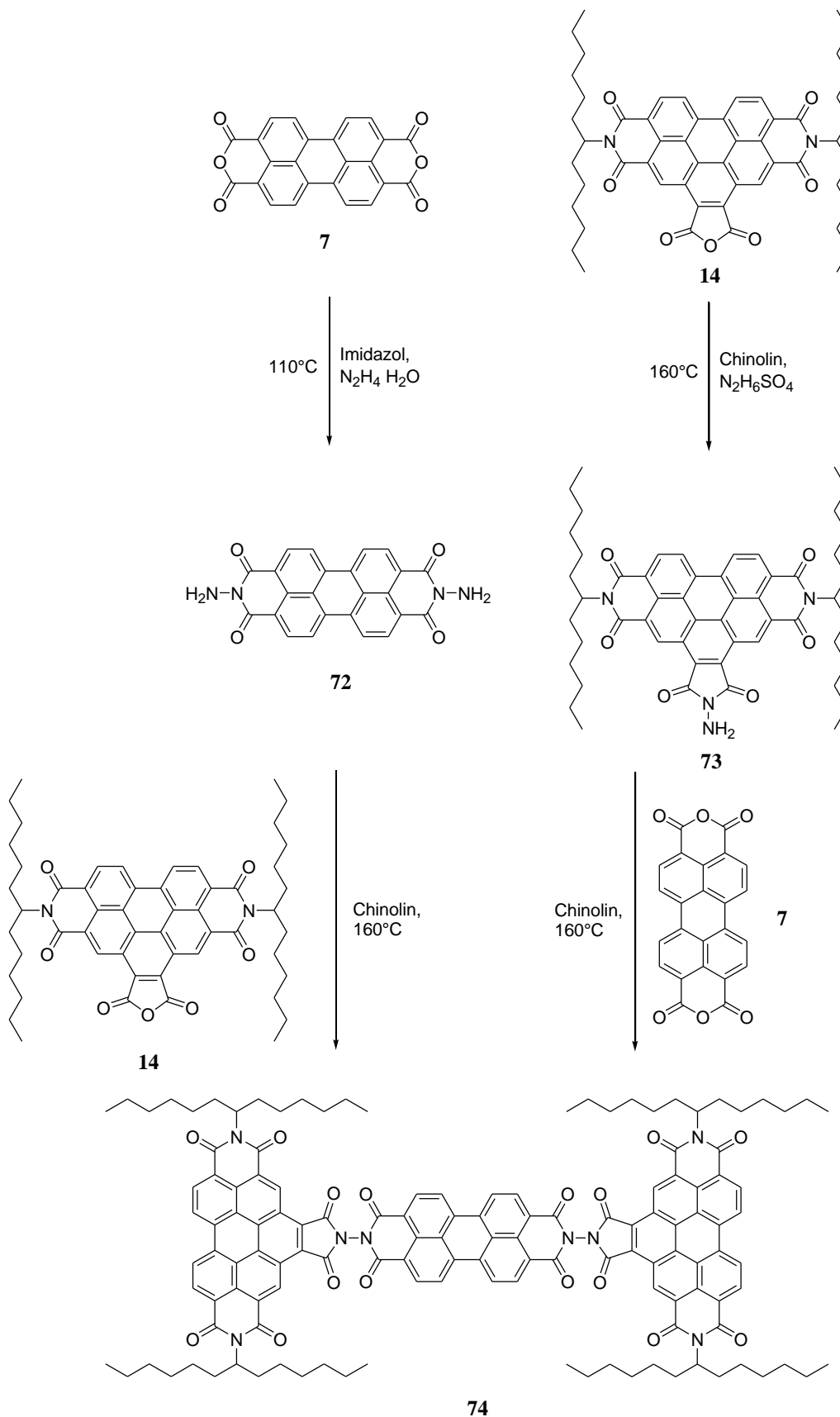


Abbildung 94: Zwei mögliche Synthesewege zur Verbindung 74.

Beide Zwischenstufen **72** und **73** wurden durch Umsetzung mit Hydrazin-Hydrat bzw. im Falle von **73** mit Hydrazin-Salzen in einer Imidazolschmelze bzw. in Chinolin erhalten. Verbindung **72** wurde direkt ohne weitere Aufreinigung mit S-13-Benzoperylen (**14**) in Chinolin zu **74** umgesetzt. **73** hingegen wurde säulenchromatographisch aufgereinigt und konnte so elementaranalysenrein erhalten werden. Die anschließende Umsetzung mit Perylenbisanhydrid in Chinolin lieferte das gewünschte Produkt **74**. Auch hier war es mit beiden Wegen möglich **74** elementaranalysenrein zu erhalten. Der effizientere Weg läuft hier über **72**, da sich so ein Aufreinigungsschritt einsparen lässt. In Abbildung 95 ist das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **74** gezeigt.

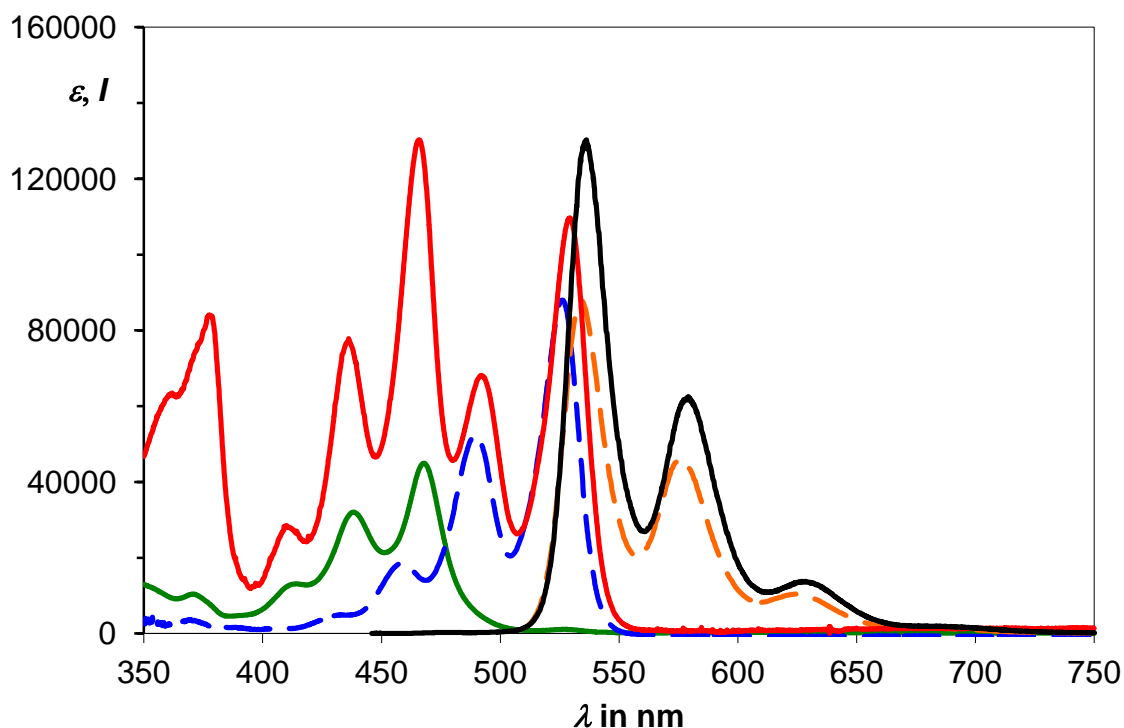


Abbildung 95: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$) des Farbstoffs **74** im Vergleich zum Absorptionsspektrum des Donors (grün) und dem Absorptions- (blau-gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (orange-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) des Akzeptors.

Das Absorptionsspektrum der Verbindung **74** weist in seiner Schwingungsstruktur ebenfalls die Absorptionseigenschaften der beiden Chromophore S-13-Benzoperylen (**14**) und S-13 Perylenbisimid (**9b**) auf und gleicht praktisch der Verbindung **71**. Auch hier überwiegt der Benzoperylenanteil im Spektrum und es wird bei einer Anregung des Donors $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$ ausschließlich die Perylenfluoreszenz mit 100 % Quantenausbeute detektiert. In Abbildung 96 ist das aufgenommene transienten Absorptionsspektrum gezeigt.

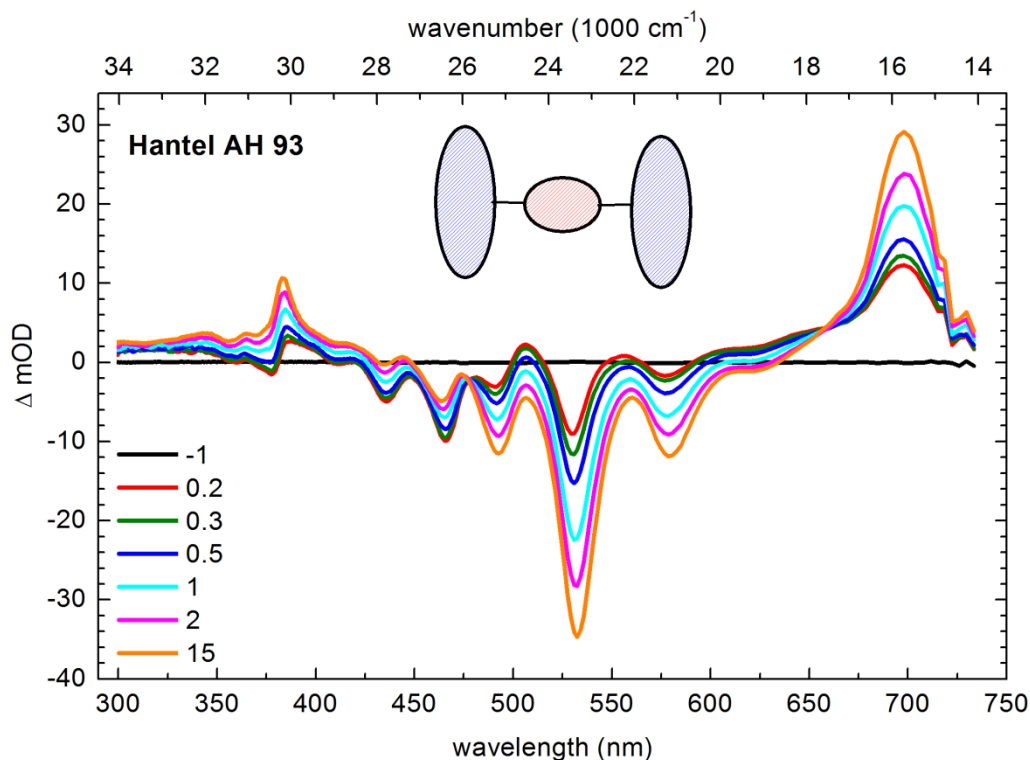


Abbildung 96: Transientes Absorptionsspektrum von **74** in Chloroform Chloroform mit den zeitaufgelösten Spektren nach 0.2 (rot), 0.3 (grün), 0.5 (blau), 1 (türkis), 2 (violett) und 15 (orange) Picosekunden.

Das Spektrum ist dem vorher gezeigten sehr ähnlich. Es laufen die gleichen photophysikalischen Effekte, wie im Farbstoffsystem **71** ab. Der einzige Unterschied liegt in der Zeitkonstante. Die Prozesse verlaufen im Vergleich zu **71** aufgrund der direkten Verknüpfung der Chromophore schneller ab und der Energietransfer ist in diesem System bereits nach 15 ps beendet. Die nachgewiesene Zeitkonstante für den Anregungsenergietransfer beträgt 1.04 ps und liegt somit im Bereich des von A. Esterbauer synthetisierten bichromophoren Nullspacers.^[81]

2.7.2 *Synthese eines trichromophoren Perylenfarbstoffes ohne definierte Orientierung der Übergangsmomente*

Durch Aufhebung der minimalen Separation und der Orthogonalität des Donors und Akzeptors sollte untersucht werden, ob hier eine Beeinflussung des *Förster-Resonanz-Energietransfers* erfolgt. Dazu wurde, wie in Abbildung 101 gezeigt, ein Butanspacer eingebaut. In einer zweistufigen Synthese wird dabei Butan-1,4-diamin in einer Kondensationsreaktion in einer Imidazolschmelze mit **7** zu **75** umgesetzt und anschließend direkt, ohne weitere Aufreinigung, in einer erneuten Kondensationsreaktion mit S-13-Benzoperylen (**14**) in Chinolin zum Trichromophoren **76** umgesetzt. Das gewünschte Produkt konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung, die sich aufgrund der schlechten Löslichkeit als aufwendig erwies, elementaranalysenrein erhalten werden. Die Schwerlöslichkeit und starke Aggregation der Verbindung **76** verwehrt die Aufnahme eines aussagekräftigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erhalten werden. Eine korrekte Elementaranalyse sowie ein hochaufgelöstes Massenspektrum bestätigten jedoch die Existenz des Produkts **76**.

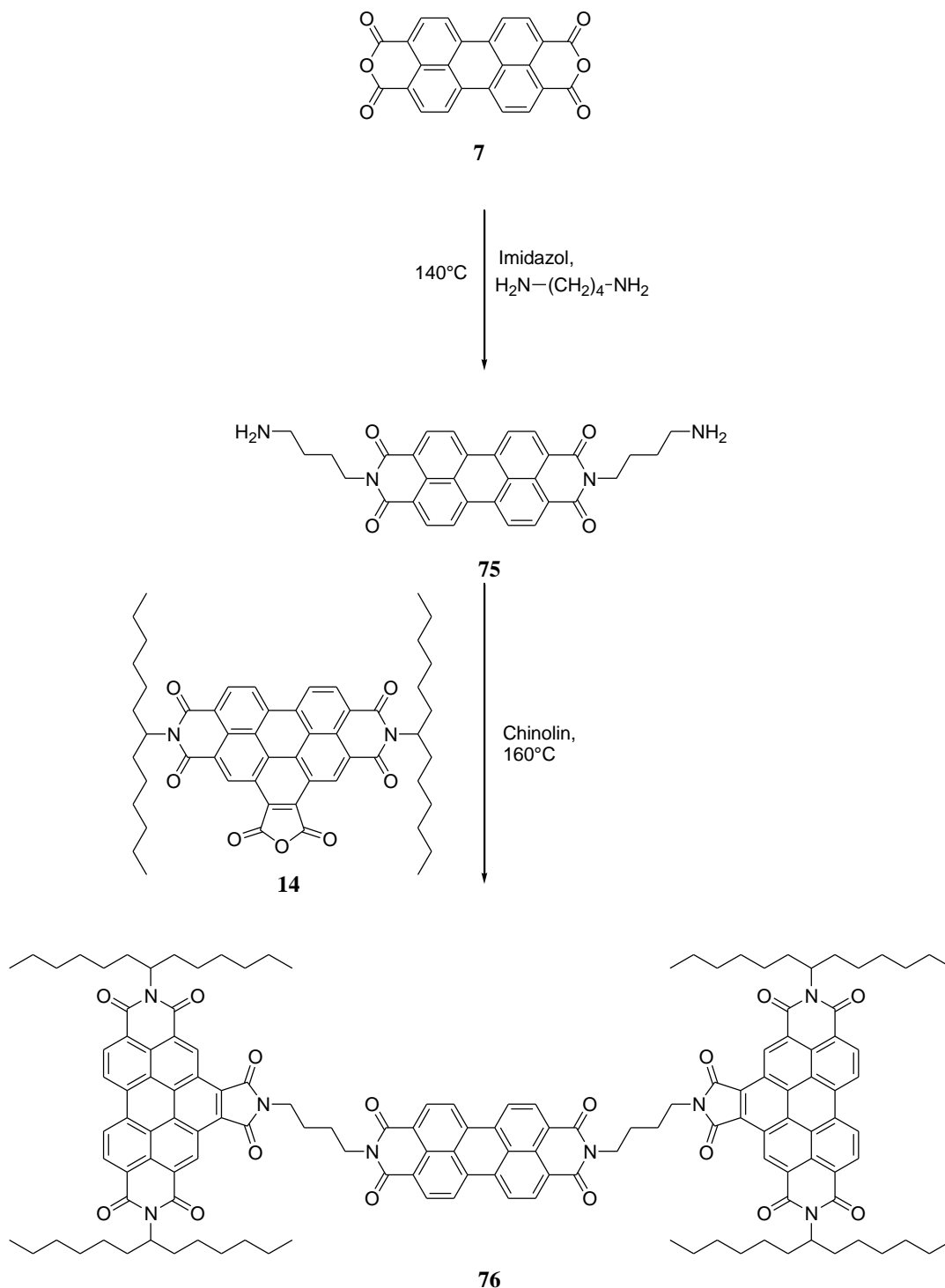


Abbildung 97: Syntheseweg zu 76.

Aufgrund der Drehbarkeit der langen Alkylketten weisen die Chromophore keine definierte Orientierung zueinander auf. Somit sind die auftretenden Wechselwirkungen zwischen den Benzoperylen- und Peryleneinheiten relativ gering. Abbildung 98 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der Verbindung **76**.

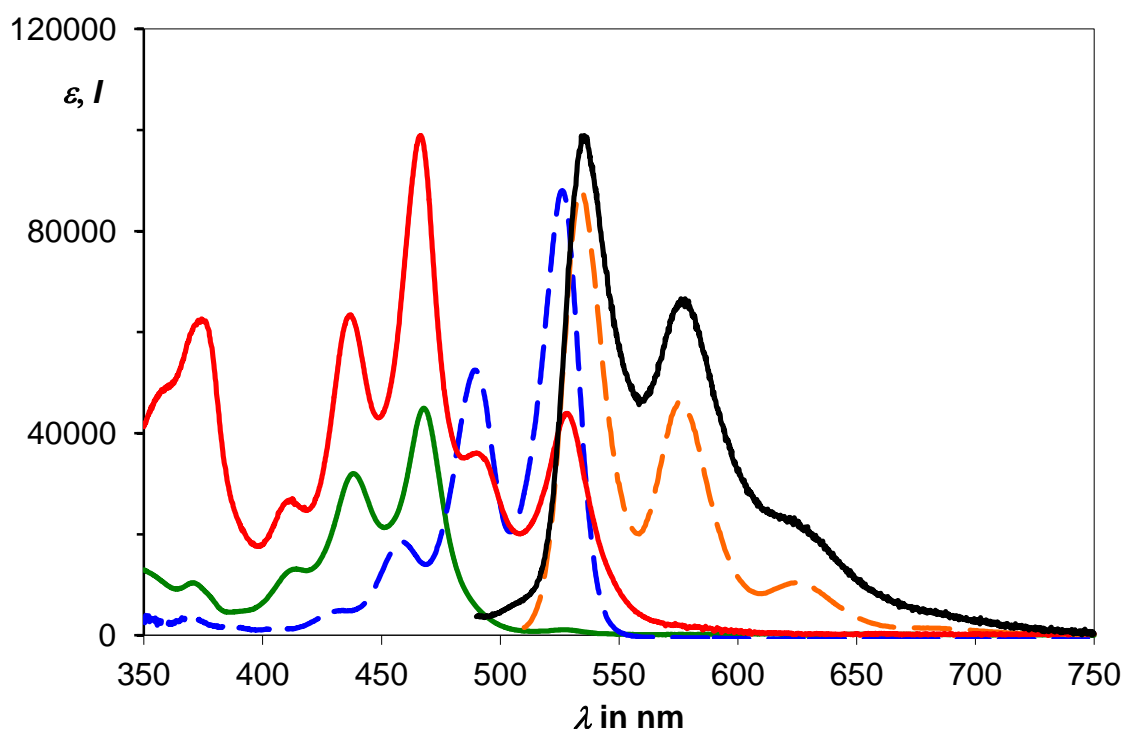


Abbildung 98: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm) des Farbstoffs 76 im Vergleich zum Absorptionsspektrum des Donors (grün) und dem Absorptions- (blau-gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (orange-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm) des Akzeptors.

Das Absorptionsspektrum weicht etwas von den zuvor beschriebenen Hanteln ab. Die Strukturierung des Benzoperylens ist noch deutlich zu erkennen, jedoch sind die Banden der Peryleneinheit stark unterdrückt und auch der molare Extinktionskoeffizient liegt nur noch bei $\epsilon = 98900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm wird ausschließlich die Perylenfluoreszenz detektiert und es kommt zu keiner dualen Fluoreszenz. Allerdings kann kein 100 % FRET-Übertrag nachgewiesen werden. Die Fluoreszenzquantenausbeute liegt lediglich bei 25 %, die einer Benzoperylen-Einheit zuzuordnen ist. Auch eine spezifische Anregung des Perylenchromophors bei $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm liefert überraschenderweise nur eine Fluoreszenzquantenausbeute von 60 %. Dies deutet auf eine intramolekulare Aggregatbildung hin, in der die beiden Benzoperylen-Einheiten ein *H-Aggregat* bilden und es so zu einer Fluoreszenzlöschung kommt.^[26]

2.7.3 *Synthese hypsochrom absorbierender Trichromophore mit orthogonal stehenden Übergangsmomenten*

Im folgenden Teil sollte analog zu **71** ein Trichromophor realisiert werden, bei dem der Acceptor Perylen durch das kurzwellig absorbierende Naphthalin als Donor ausgetauscht wird. Auch hier sollte eine nähere Untersuchung der im Molekül stattfindenden Energieübertragung erfolgen.

Die Synthese über das Diaminoderivat (**78**), welche sich bei der Synthese der Perylen-Benzoperylen-Hantel (**71**) als effektiver erwiesen hat, wird auf die Darstellung der Naphthalin-Benzoperylen-Hantel (**79**) übertragen. Ausgehend von Naphthalincarbonsäureanhydrid (**77**) erfolgt eine Umsetzung mit 2,3,5,6-Tetramethyl-benzol-1,4-diamin (**68**) in einer Imidazolschmelze. Das entstandene Diamin (**78**) wird ohne weitere Aufreinigung direkt in einer Kondensationsreaktion zum gewünschten Produkt **79** umgesetzt (Abbildung 99).

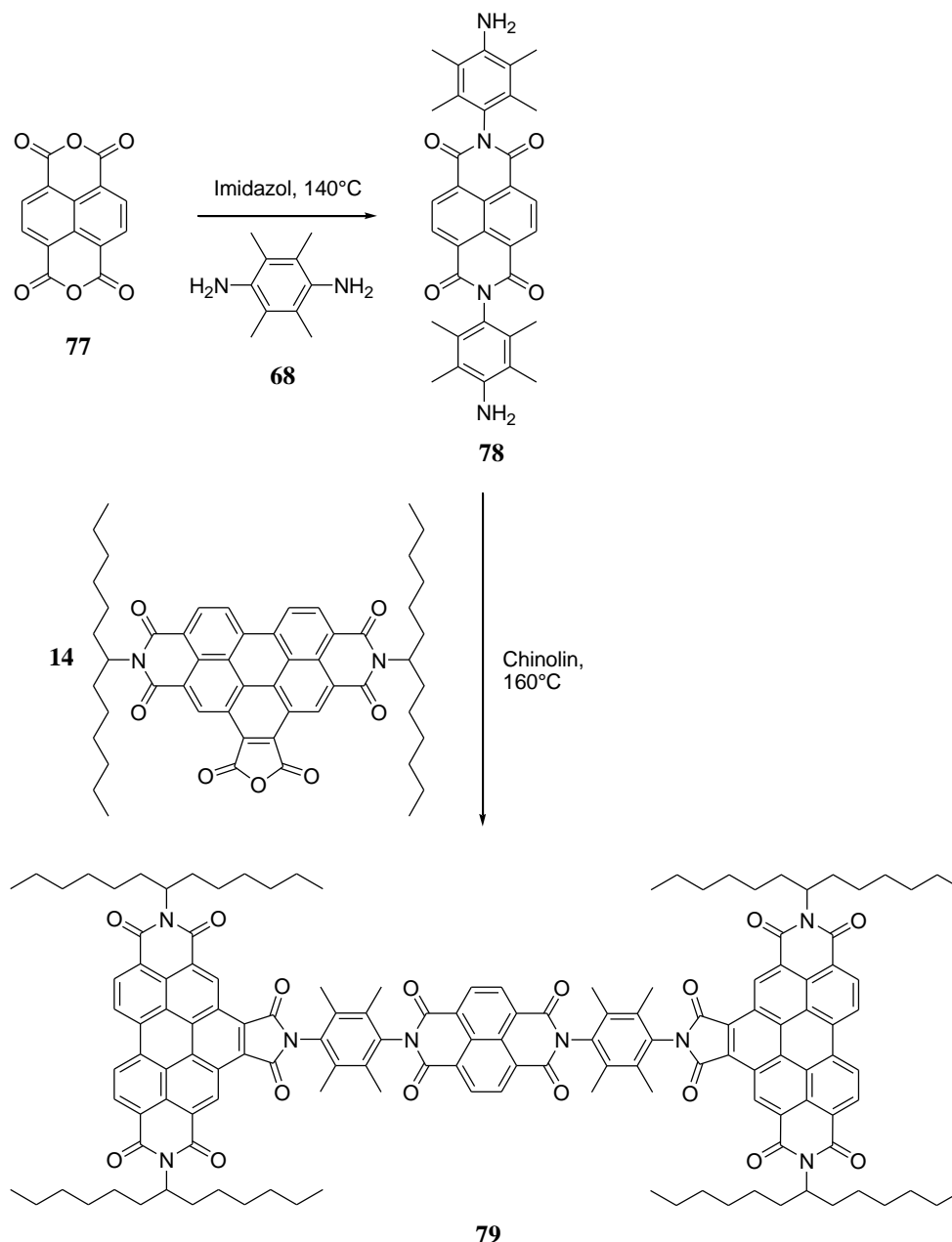


Abbildung 99: Darstellung von 79.

Nach erfolgreicher Aufreinigung mittels Säulenchromatographie konnte **79** in Ausbeuten von 63 % erhalten werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die charakteristischen Singulettssignale der Methylgruppen des Spacers bei 2.22 und 2.32 ppm. Durch das hochaufgelöste Massenspektrum kann **79** eindeutig charakterisiert werden. Abbildung 100 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **79**.

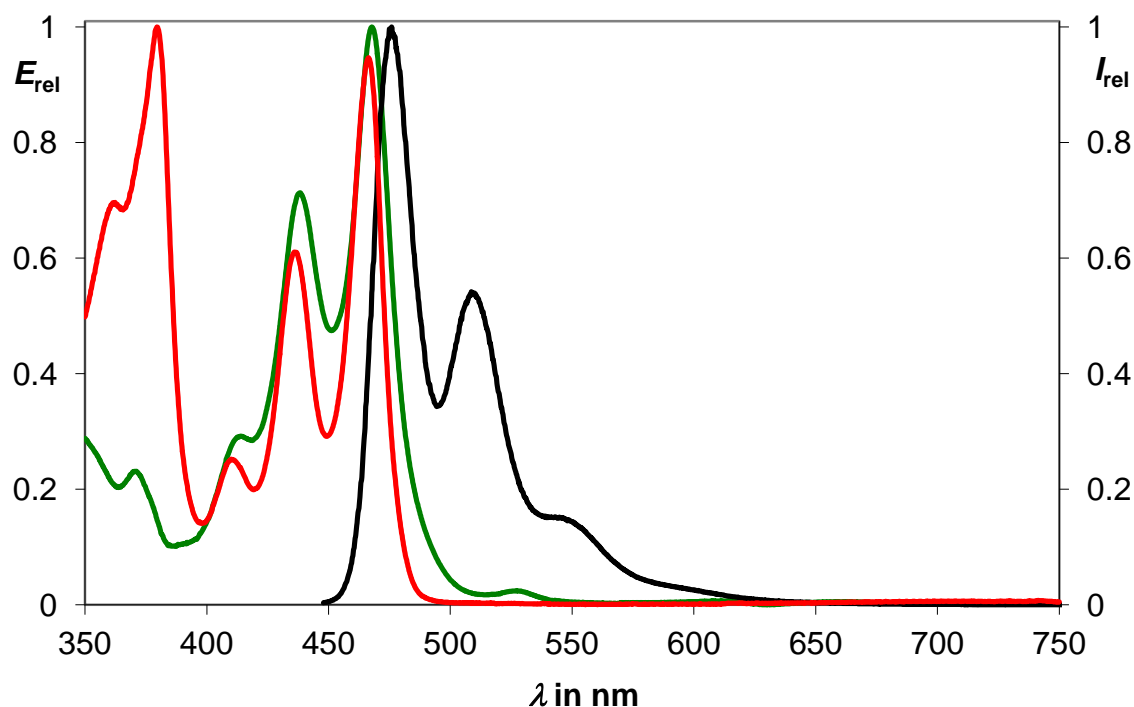


Abbildung 100: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$) des Farbstoffs **79** im Vergleich zum Absorptions- (grün) des Donors.

Das Absorptionsspektrum setzt sich sowohl aus dem Absorptionsspektrum des S-13-Benzoperylens (**14**) wie auch aus dem des Naphthalins zusammen. Trotz zweier Benzoperyleneinheiten im Molekül überwiegt der kurzwellige Anteil des Naphthalins im Spektrum. Entgegen des systematischen stereochemischen Aufbaus des Systems, findet entsprechend der Grundlagen ein Energietransfer des kurzwellig absorbierenden Naphthalins auf das längerwellig absorbierende Benzoperylen statt. Bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{exc}} = 382 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$ wird das gezeigte Fluoreszenzspektrum erhalten. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt in beiden Fällen 20 %.

Auch in diesem System sollte eine minimale Separation der Chromophore zueinander vorgenommen werden. Daher wurde ausgehend von Naphthalincarbonsäureanhydrid (**77**) eine Kondensationsreaktion mit Hydrazin-Hydrat in geschmolzenem Imidazol durchgeführt. Das entstandene Diamin (**80**) wird ohne weitere Aufreinigung direkt in einer Kondensationsreaktion zum gewünschten Produkt **81** umgesetzt.

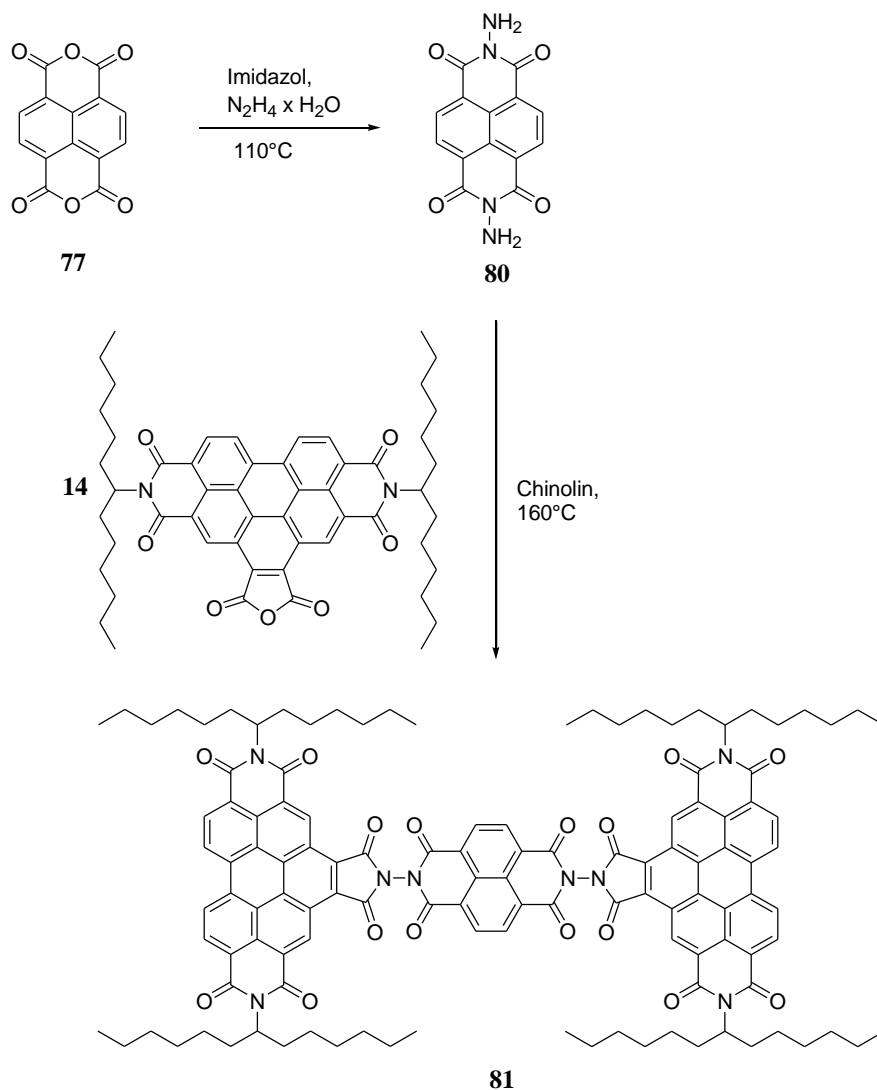


Abbildung 101: Synthese von **81**.

Der Farbstoff wurde ebenfalls säulenchromatographisch aufgereinigt und konnte anschließend elementaranalysenrein erhalten werden. Die eindeutige Charakterisierung erfolgte durch das 1H -NMR-Spektrum in dem die charakteristischen vier tieffeldverschobenen Protonen der beiden Benzoperylen-Einheiten zu sehen sind. In Abbildung 102 ist das zugehörige Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der Verbindung **81** gezeigt.

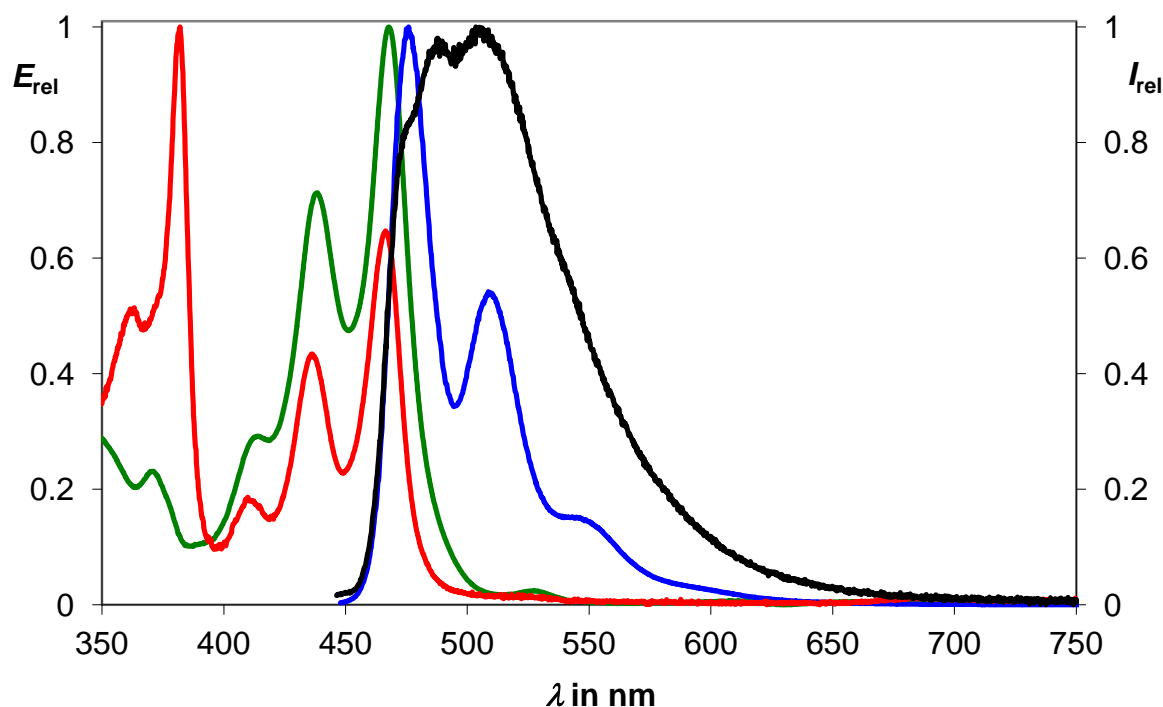
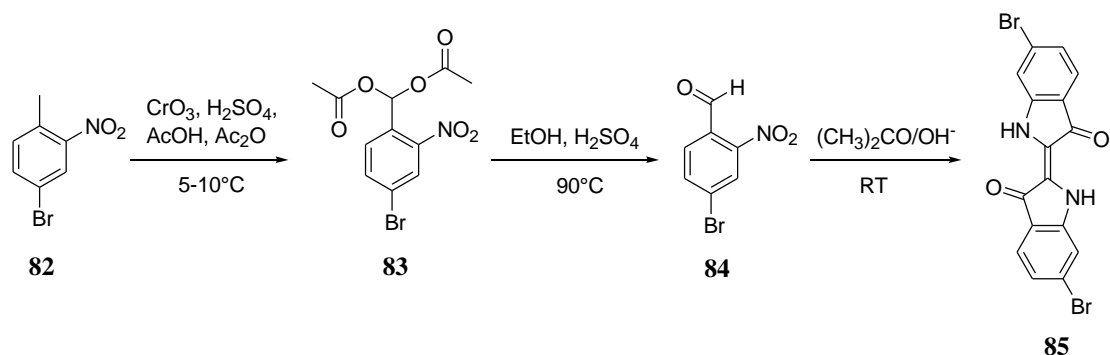


Abbildung 102: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{exc} = 436$ nm) des Farbstoffs 81 im Vergleich zum Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (blau) von S-13-Benzoperylen (14).

In diesem System kommt es im Vergleich zu **79** zu einer Überhöhung der kurzwelligen Absorptionsbande. Ein möglicher Grund hierfür sind *Excitonenwechselwirkungen*, die aufgrund der direkten Verknüpfung und der damit resultierenden räumlichen Nähe der Chromophore zueinander, entstehen. Dies spiegelt sich auch im Fluoreszenzspektrum wider, in dem die strukturierten Banden der detektierten Benzoperylen-Fluoreszenz nicht mehr erkennbar sind. Auch hier wird, unabhängig der Anregungswellenlänge, ausschließlich eine Fluoreszenz des bathochromen Benzoperylens detektiert. Der Extinktionskoeffizient der stärksten Absorptionsbande liegt bei $\epsilon = 124400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und deutet somit auf einen *konstruktiven Excitonen effekt* hin.^[26]

2.7.4 Syntheseversuch eines Perylen-Purpur-Trichromophors

Abschließend sollte ein trichromophores System aus Perylen- und Purpur geschaffen werden, um weitere Energietransfer-Untersuchungen durchzuführen. Purpur (**85**) wurde dabei ausgehend von **82** über eine literaturbekannte Synthese, wie in Abbildung 103 gezeigt, hergestellt.^[83]

Abbildung 103: Purpursynthese ausgehend von **82**.

Beginnend mit **82** erfolgt zuerst eine Oxidation mit Chrom(VI)oxid zu **83**. Nach anschließender Esterhydrolyse zum Aldehyd (**84**) erfolgt die Kupplung zu 6,6'-Dibromindigo (**85**). Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[83] Im nächsten Schritt sollte der Purpur mit **85** zum Trichromophor **88** umgesetzt werden. Da es sich bei Purpur um ein Pigment handelt und eine weitere Umsetzung in organischen Lösungsmitteln schwierig ist, wurde dieser an den Stickstoffatomen mit einer *Boc*-Schutzgruppe versehen, um so die Löslichkeit zu steigern. Die Schützung verläuft dabei in THF mit BocO_2 und 4-DMAP.^[84] Das nun in organischen Lösungsmitteln sehr gut lösliche Purpur kann weiter umgesetzt werden. Es wurde versucht, den *Boc*-geschützten Purpur (**86**) in einer *Sonogashira*-Kreuzkupplung mit **87** umzusetzen. Das dafür benötigte Edukt wurde zuvor durch eine Kondensationsreaktion von 4-Ethynylanilin mit S-13-MIMA (**10**) in einer Imidazolschmelze synthetisiert. Die anschließende Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplung führte jedoch nicht zu einer Produktbildung. Im Massenspektrum (FAB^+) konnte kein dem Produkt zugehöriges Fragment gefunden werden. Deshalb wurde mit Hilfe einer *Suzuki*-Kreuzkupplung^[47] versucht, **86** mit **49** umzusetzen (Abbildung 104).

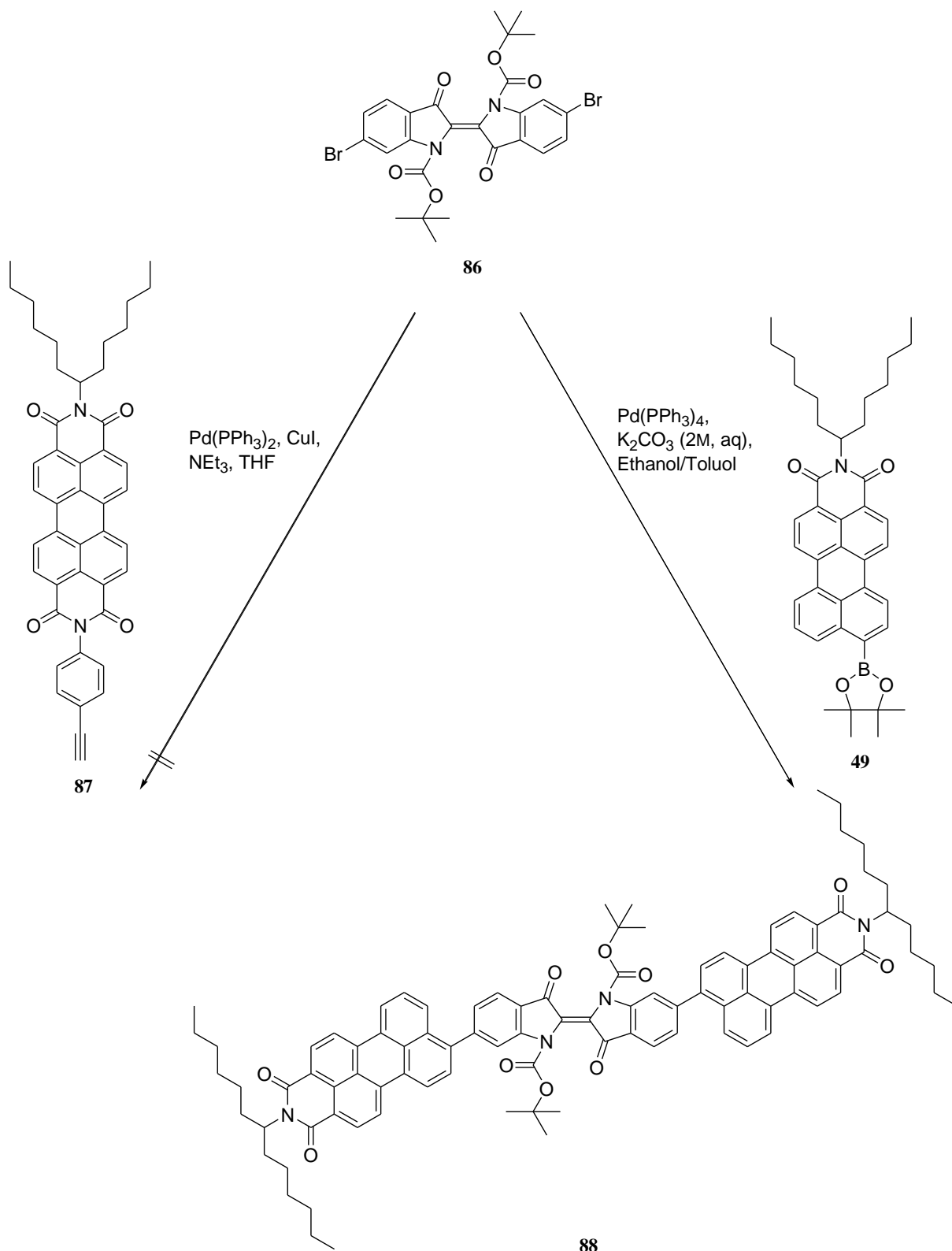


Abbildung 104: Synthese von 88.

Das gewünschte Produkt konnte zwar massenspektroskopisch (FAB^+) nachgewiesen werden, eine Isolierung und genaue Charakterisierung gelingt jedoch, aufgrund der kleinen Ausbeuten, nicht.

2.7.5 *Entwicklung neuer Breitbandfarbstoffe mit linear und orthogonal angeordneten Chromophoren*

Im Folgenden sollte bei dem von A. Esterbauer entwickelten Nullspacer-Benzoperylen-Perylen-Bichromophor^[81], der Akzeptor Perylen durch das bathochromer absorbierende S-13-OBISIM (**11b**) ersetzt werden, um somit eine weitere Separation der Absorptionsspektren zu erhalten und den Einfluss auf die FRET-Rate zu untersuchen. Die Synthese ist in Abbildung 105 gezeigt und kann auf zwei verschiedenen Wegen stattfinden. Zum einen über das Aminoderivat des Benzoperylens (**73**) zum anderen über das des S-13-OBISIM (**89**). Der Weg über **89** lieferte bessere Ausbeuten, da sich sterisch anspruchsvollere Aminoverbindungen wie **73** nur schwer mit S-13-OBISIM-MIMA (**53b**) umsetzen lassen. **89** wurde durch die Reaktion von Hydrazin-Hydrat mit **53b** in einer Imidazolschmelze erhalten.

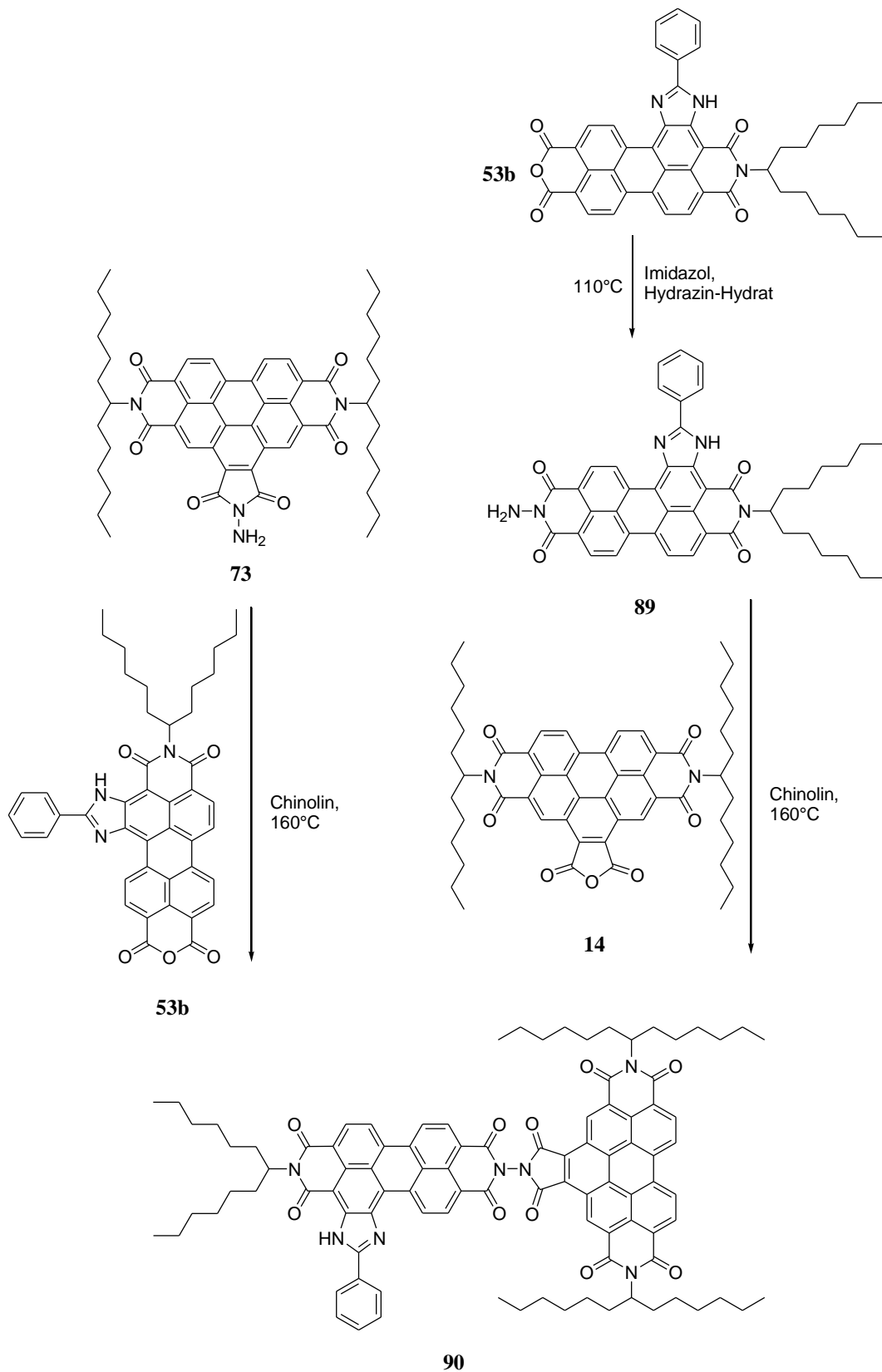


Abbildung 105: Synthese von 90.

Der Farbstoff konnte auf beiden Wegen nach säulenchromatographischer Aufreinigung elementaranalysen rein erhalten werden. In Abbildung 106 ist das zugehörige Absorptions-

und Fluoreszenzspektrum von **90** dargestellt.

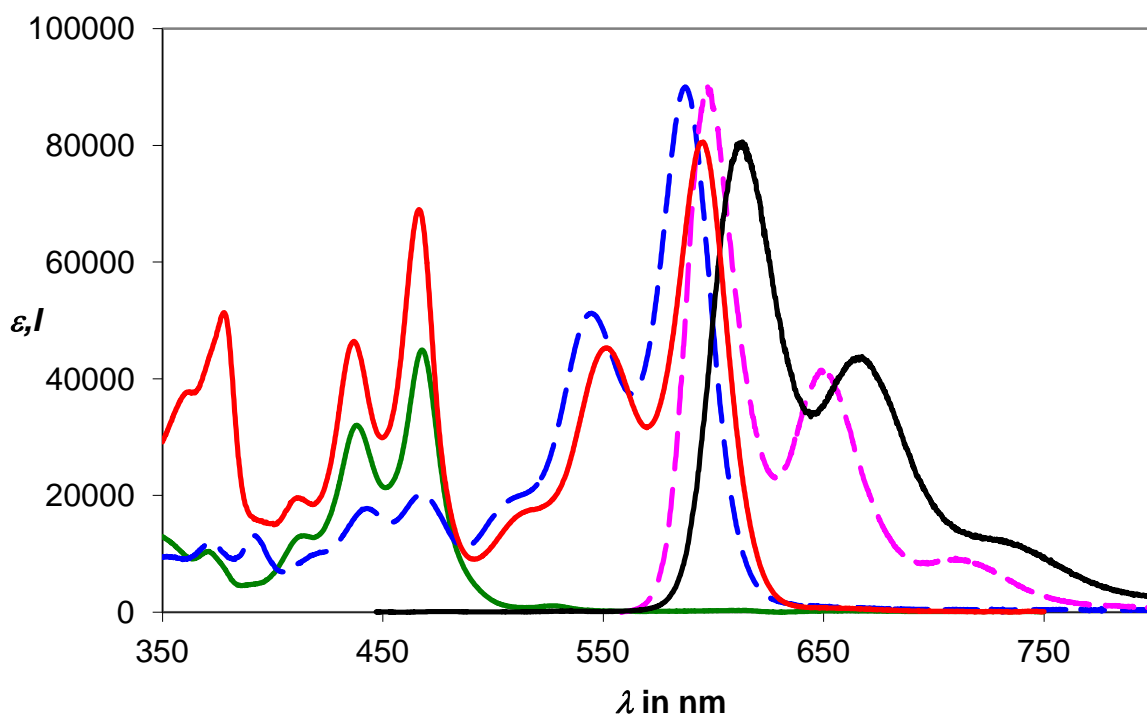


Abbildung 106: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm) des Farbstoffs **90** im Vergleich zum Absorptionsspektrum des Donors (grün) und dem Absorptions- (blau-gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (rosa-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 542$ nm) von S-13-OBISIM (**11b**).

Das Absorptionsspektrum zeigt auch hier wieder deutlich beide Absorptionseigenschaften sowohl des Donors S-13-Benzoperylen (**14**) als auch des Akzeptors S-13-OBISIM (**11b**). Trotz der geringen Überlappung der beiden Donor- und Akzeptorspektren kommt es zu einem 100 % FRET-Übertrag. Auch hier wird bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm ausschließlich die Fluoreszenz des Akzeptors mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 100 % detektiert. Somit konnte ein neuer langwellig verschobener Breitbandfarbstoff synthetisiert werden, der als Fluoreszenzstandard in einem Absorptionbereich von 300 bis 600 nm eingesetzt werden kann.

Durch den Austausch des Donors S-13-Benzoperylen (**14**) mit S-13-Perylenbisimid (**9b**) soll eine lineare Anordnung der Dipolmomente zueinander erreicht werden, resultierend in einem *konstruktiven Excitoneneffekt*. Langhals *et al.* zeigten, dass eine solche Geometrie der Dipolmomente in Bi- und Trichromophoren zu einer deutlichen Überhöhung des Extinktionskoeffizienten führt.^[85]

Auch hier wurden zwei Synthesewege entwickelt, die in Abbildung 107 gezeigt sind. Beide Synthesewege verlaufen über die Bildung löslicher Perylenimide mit einer freien

Aminogruppe. Diese lassen sich durch die Umsetzung der jeweiligen Monoanhydride (**10b**, **53b**) mit Hydrazin-Hydrat oder Hydraziniumsalzen unter moderaten Reaktionsbedingungen in geschmolzenen Imidazol synthetisieren. Die Aminoverbindungen **89** und **91** konnten nach säulenchromatographischer Aufreinigung elementaranalysenrein erhalten werden und wurden im Anschluss in einer Kondensationsreaktion mit S-13-MIMA (**10b**) bzw. S-13-OBISIM-MIMA (**53b**) umgesetzt.

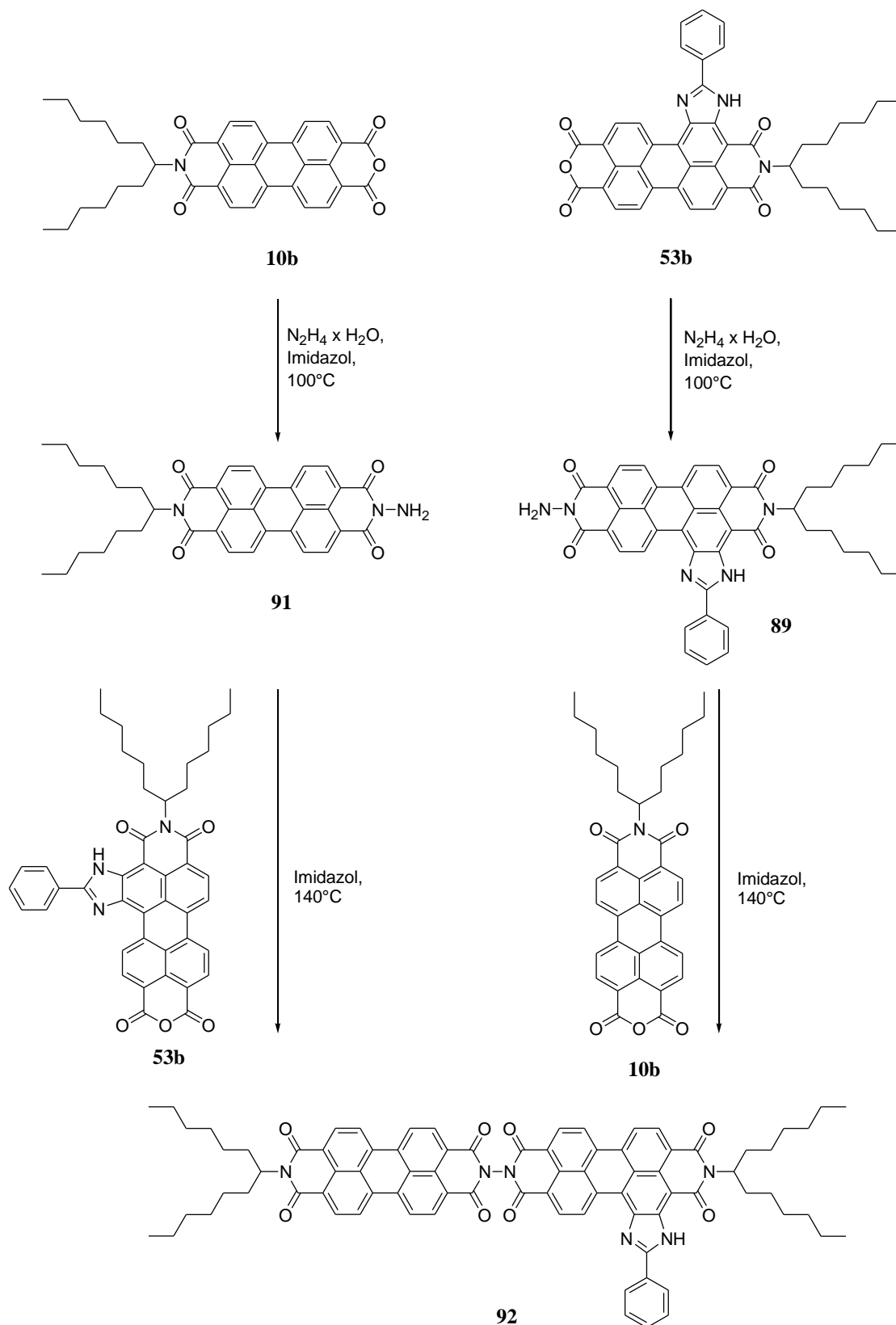


Abbildung 107: Synthesewege zur Bildung des Bichromophors 92.

Auf beiden Wegen konnte auch das gewünschte Produkt **92** nach säulenchromatographischer Aufreinigung elementaranalysenrein erhalten werden. Jedoch liefert der Weg über das Amino-

OBISIM (**89**) mit der anschließenden Kondensationsreaktion mit S-13-MIMA (**10b**) bessere Ausbeuten von ca. 50 %, da sich sterisch größere Aminoverbindungen nur schwer mit dem ebenfalls sterisch anspruchsvollem S-13-OBISIM-MIMA (**53b**) umsetzen lassen. Das zugehörige Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **92** ist in Abbildung 108 gezeigt.

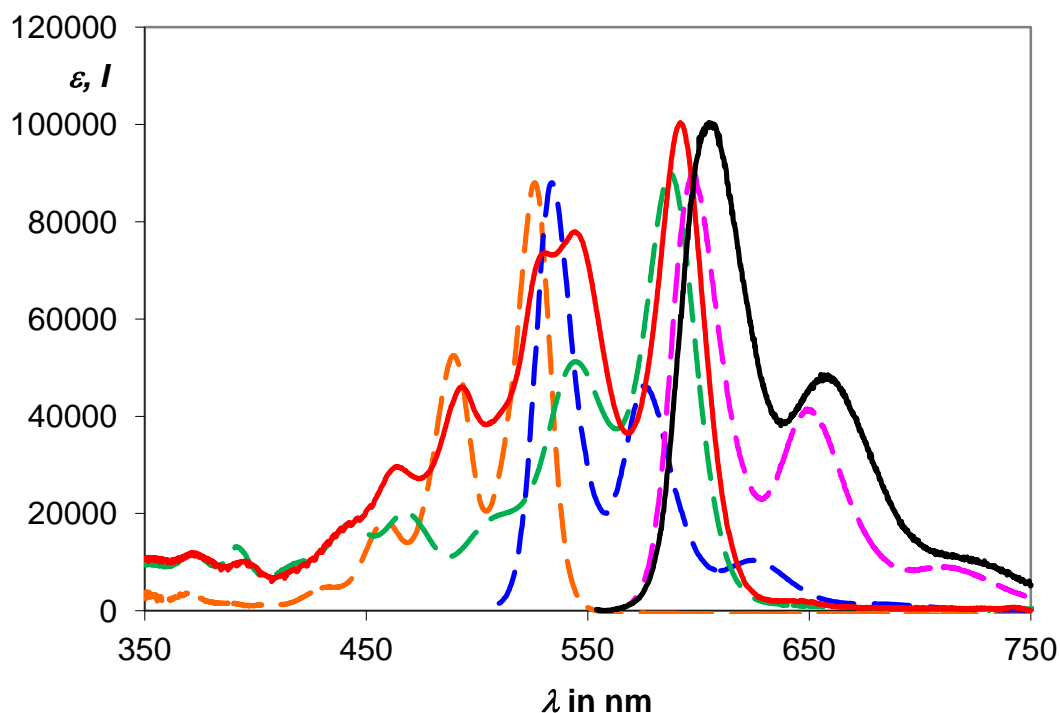


Abbildung 108: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm) des Farbstoffs **92** im Vergleich zum Absorptions- (orange-gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (blau-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm) von S-13-Perylenbisimid (**9b**) und dem Absorptions- (grün-gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (rosa-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 542$ nm) von S-13-OBISIM (**11b**).

Das Absorptionsspektrum der Verbindung **92** zeigt, dass durch die direkte Verknüpfung eine lineare Orientierung der Übergangsdipolmomente zueinander sowie ein *konstruktiver Excitoneneffekt* erreicht werden konnte. Dieser Effekt ist jedoch aufgrund der verschiedenen Oszillatorfrequenzen und der daraus resultierenden off-resonance sehr abgeschwächt und führt nur zu einer leichten Überhöhung des Extinktionskoeffizienten auf $\epsilon = 100400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Das Absorptionsspektrum setzt sich aus den Absorptionsbanden der beiden Monochromophore zusammen. Aus dieser Überlappung resultiert eine zusätzliche Schulter als zweithöchste Bande. Bei einer Anregung des hypsochromeren Perylen-Chromophors bei $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm wird ausschließlich die Fluoreszenz des Akzeptors mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 100 % detektiert. Auch eine noch hypsochromere Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 459$ nm liefert ebenfalls ausschließlich Fluoreszenz des bathochromen S-13-

OBISIMs (**11b**). Somit kann auf einen sehr effizienten Resonanz-Energietransfer vom Perylendonor auf den OBISIM-Akzeptor geschlossen werden. Aufgrund dieser Tatsache kann diese Verbindung gleichfalls als Fluoreszenzstandardverbindung für Imidazol anellierter Perylenbisimide verwendet werden.

2.8 *Synthese von homo und hetero bi- und trichromophoren Systemen auf Basis kernsubstituierter Perylenfarbstoffe*

Multichromophore Perylenfarbstoffe, welche über den Imidstickstoff miteinander verknüpft sind, sind bereits seit längerem in der Literatur bekannt.^[26,85] In diesem Abschnitt sollten nun über eine Kernsubstitution miteinander verknüpfte Bi- und Trichromophore-Systeme entwickelt werden.

Die Einführung einer Aminogruppe am Kern verläuft wie in Abbildung 115 gezeigt, über eine zweistufige Reaktion. Zuerst erfolgt eine Nitrierung der *bay*-Region, die durch die Reaktion von S-13-Perylenbisimid mit gesättigter N₂O₄-Lösung realisiert wird. Durch Zugabe von katalytischen Mengen an Methansulfonsäure lässt sich die Ausbeute der Reaktion bis auf 90 % erhöhen.^[86] Die anschließende Reduktion der Nitrogruppe erfolgte mit Eisen und konzentrierter Salzsäure in THF. Die analytischen Daten beider Verbindungen stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[86] Durch die Einführung des zusätzlichen Elektronendonors erfolgt eine starker bathochromer Shift und der Farbstoff ist stark positiv solvatochrom.^[86] Die Aminogruppe führt auch hier zu einer Fluoreszenzdesaktivierung. Über diese freie Aminogruppe besteht nun die Möglichkeit eine Kondensationsreaktion mit S-13-MIMA (**10b**) sowie S-13 Benzoperylen (**14**) durchzuführen um zu den in Abbildung 115 gezeigten Bichromophoren **95** und **96** zu gelangen.

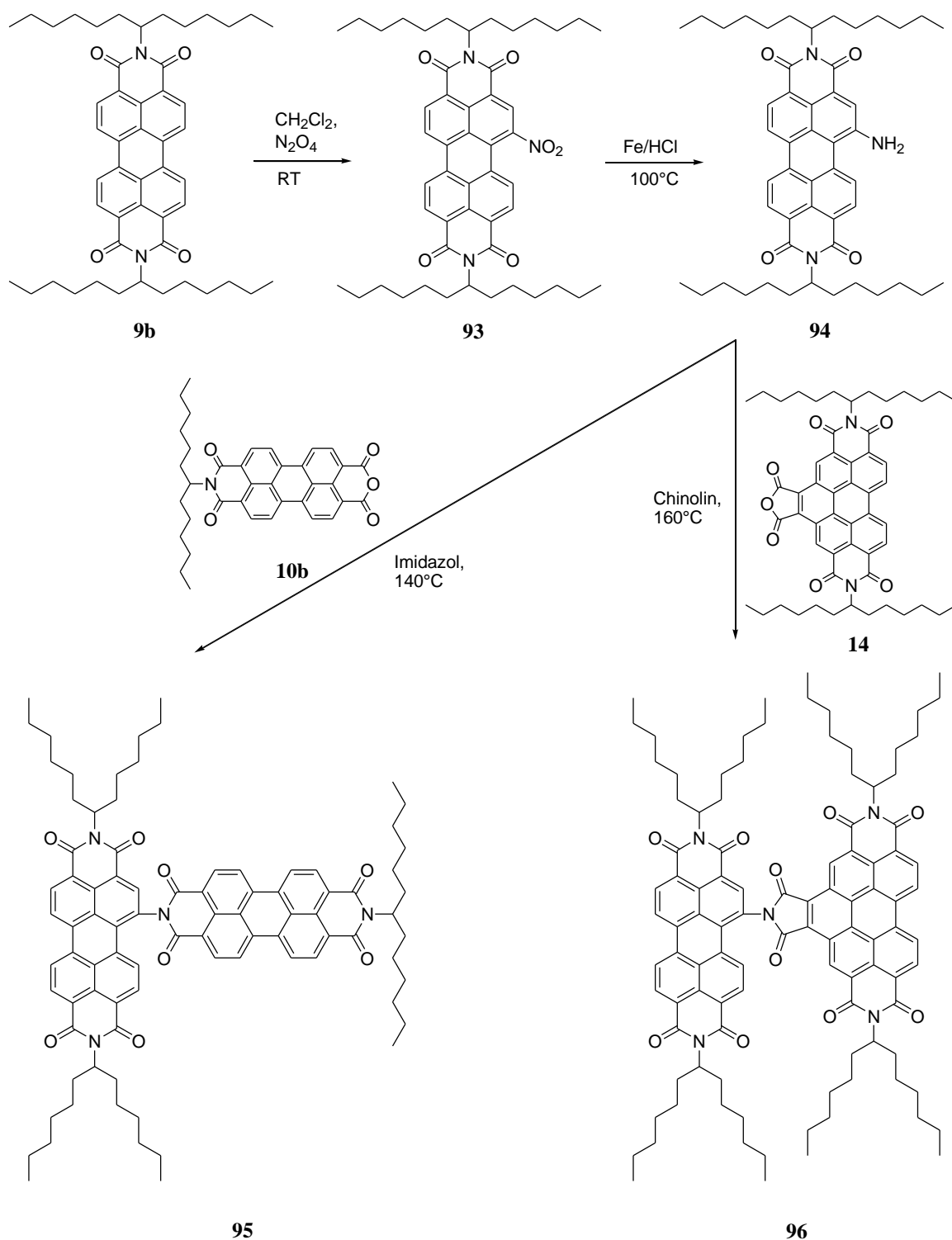


Abbildung 109: Synthese der beiden Bichromophore **95** und **96**.

Der Bichromophor **95** wurde durch eine Kondensationsreaktion von S-13-MIMA (**10b**) mit **94** in einer Imidazolschmelze erhalten. Um zur Verbindung **96** zu gelangen wurde anstelle des Imidazols Chinolin als Lösungsmittel eingesetzt. Erfahrungsgemäß liefert Chinolin bei Kondensationsreaktionen mit Fünfring-Anhydriden bessere Ausbeuten. Beide Verbindungen

konnten nach säulenchromatographischer Aufreinigung elementaranalysenrein erhalten werden. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **95** ist in Abbildung 110 gezeigt.

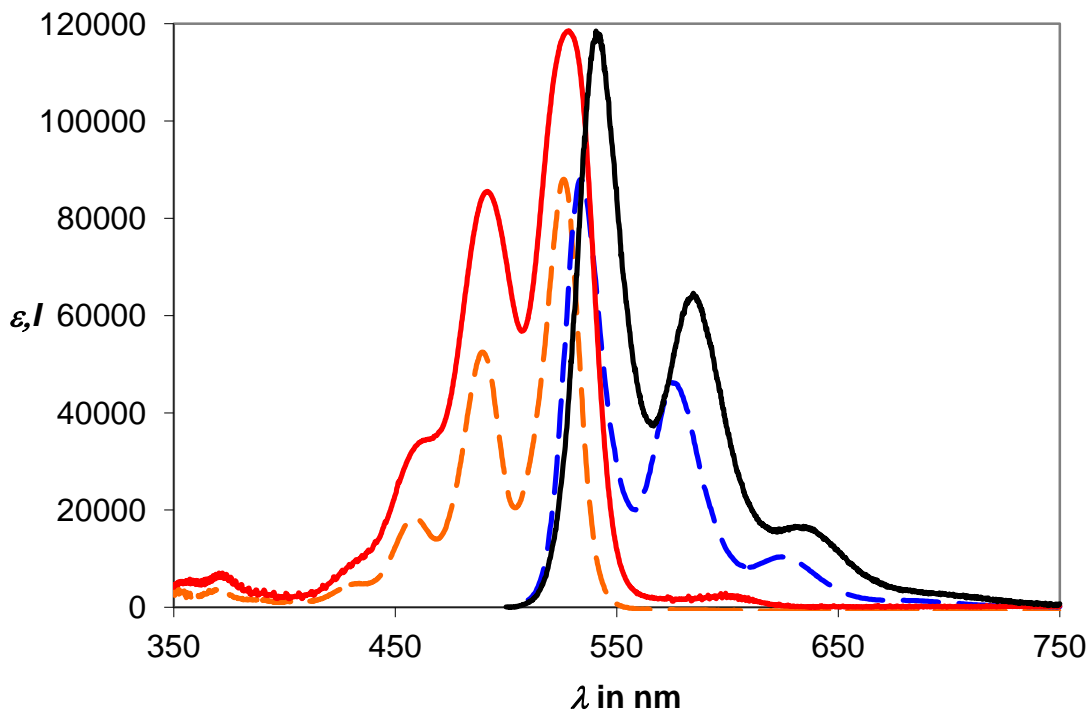


Abbildung 110: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{exc} = 492$ nm) des Farbstoffs **95** im Vergleich zum Absorptions- (orange-gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (blau-gestrichelt, $\lambda_{exc} = 490$ nm) von S-13-Perylenbisimid (**9b**).

95 zeigt die charakteristische Schwingungsstruktur der Perylenbisimide. Mit Absorptionsmaxima bei 461, 492 und 527 nm sowie eine etwas langwellig verschobene Fluoreszenz mit den Fluoreszenzmaxima bei 541, 585 und 634 nm weicht es nur wenig von den Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des S-13-Perylenbisimids (**9b**) ab. Die Fluoreszenzquantenausbeute liegt aufgrund der Kernsubstitution im erwarteten Bereich bei 24 %. Es ist eine deutliche Signalverbreiterung im Absorptionsspektrum zu erkennen, durch der ein sehr matter Farbton resultiert, während es bei Farbstoffen, welche eine geringe Halbwertsbreite aufweisen zu brillianten Farbtönen kommt.^[85]

Wie in Abbildung 109 gezeigt, kann auch ausgehend von **94** durch die Umsetzung mit S-13-Benzopyrylen (**14**) in einer Kondensationsreaktion in Chinolin der Heterobichromophor **96** erhalten werden. Dieser ist in guten Ausbeuten von 78 % zugänglich und konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung elementaranalysenrein erhalten werden. Das zugehörige Absorptions- und Fluoreszenzspektrum ist in Abbildung 111 gezeigt.

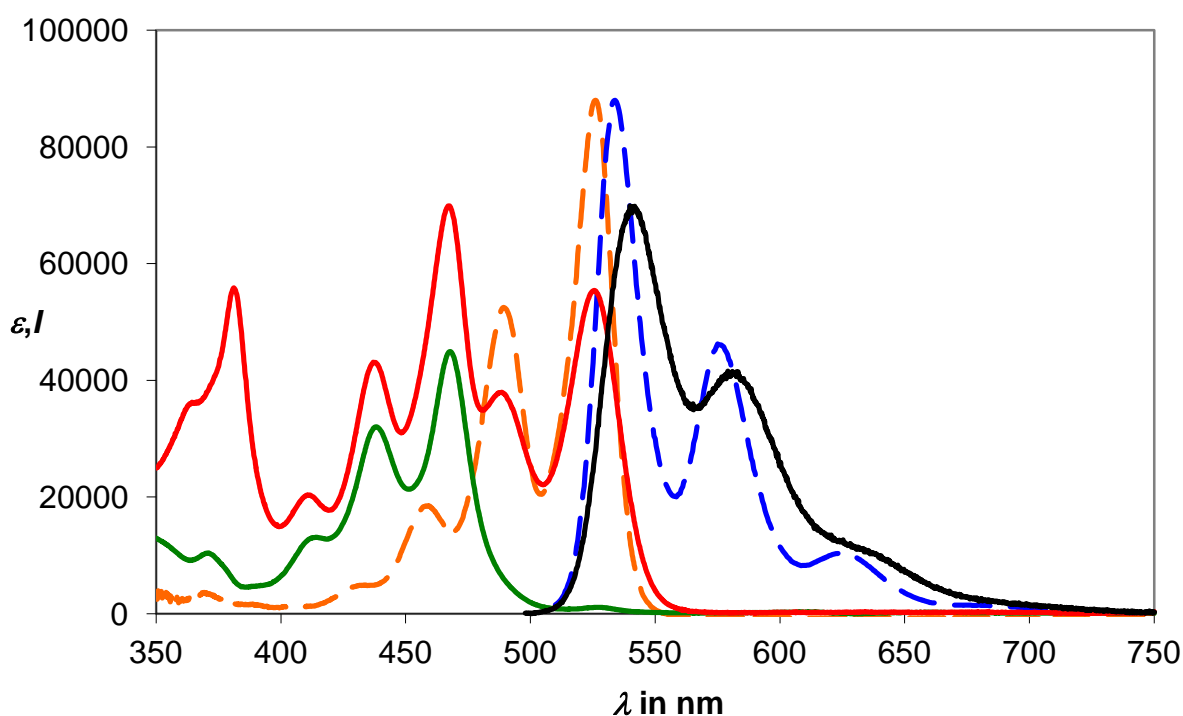


Abbildung 111: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$) des Farbstoffs **96** im Vergleich zum Absorptionsspektrum von S-13-Benzoperylen (**14**) (grün) sowie dem Absorptions- (orange-gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (blau-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) von S-13-Perylenbisimid (**9b**).

Das Absorptionsspektrum zeigt sowohl die Schwingungsstruktur von S-13-Benzoperylen (**14**) als auch die des S-13-Perylenbisimids (**9b**), die allerdings aufgrund der Kernsubstitution leicht verbreitert ist. Bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$ wird ausschließlich eine etwas bathochrom verschobene Perylenfluoreszenz detektiert, wobei es zu keiner dualen Fluoreszenz kommt. Es muss also ein effizienter FRET-Prozess erfolgen. Die Fluoreszenzquantenausbeute liegt allerdings bei 25 %, die einer isolierten Benzoperylen-Einheit zuzuordnen ist. Eine Anregung des Perylenchromophors bei $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$ liefert überraschenderweise nur eine Fluoreszenzquantenausbeute von 60 %. Der Extinktionskoeffizient liegt bei $\epsilon = 69900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und ergibt sich daher aus der Summe der Extinktionskoeffizienten der beiden Ausgangsverbindungen mit $\epsilon = 24500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei **94** und im Falle von S-13-Benzoperylen (**14**) mit $\epsilon = 44900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Diese Systeme sollten nun um einen weiteren Chromophor vergrößert werden. Dazu wurde am Kern beidseitig an der *bay*-Region je eine Aminogruppe eingeführt. Wie in Abbildung 112 gezeigt, musste dazu erst eine zweifache Nitrierung von S-13-Perylenbisimid (**9b**) erfolgen. Dies konnte durch einen großen Überschuss an N_2O_4 -Lösung und unter katalytischer Wirkung von Methansulfonsäure sowie durch Erhöhung der Reaktionszeit auf drei Tage erreicht werden.^[87] Die Nitrierung erfolgte jedoch nicht selektiv und lieferte die gezeigten Isomere mit

einem Substitutionsmuster der Nitrogruppe in 1,7 bzw. 1,6-Position. Aufgrund der sehr ähnlichen R_f -Werte beider Isomere gelang weder eine Trennung durch Säulen- noch durch Dünnschichtchromatographie. Die anschließende Reduktion erfolgte analog zur Monoaminoverbindung (**94**), mit Eisenpulver und Salzsäure in siedendem Ethanol. Aus den nicht getrennten nitrierten Isomeren wurde 1,6- und 1,7-Diamino-perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(1-hexylheptylimid) (**98a** und **98b**) als dunkelblau-violetter Feststoff erhalten. Auch dieses Isomerengemisch ergab im Dünnschichtchromatogramm nur eine Bande und ließ sich somit nicht auftrennen. Die analytischen Daten beider Isomerengemische stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[87]

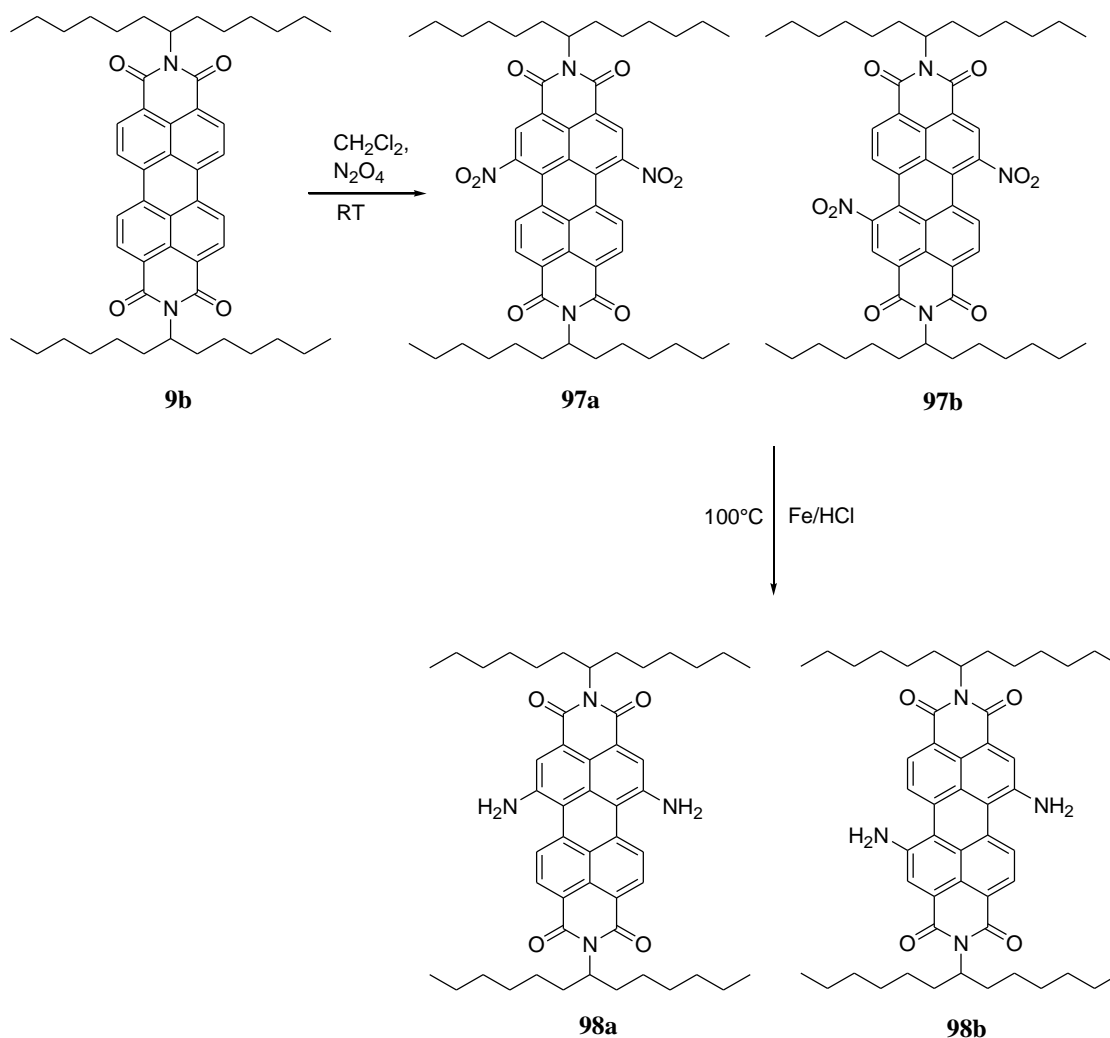


Abbildung 112: Synthese von 1,6- und 1,7-Diaminoperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(1-hexylheptylimid) **98a** und **98b**.

Durch die zusätzliche Einführung der Aminogruppe als Elektronendonator resultiert ein bathochromer Shift der mit 40 nm etwas geringer ausfällt als der Übergang von S-13-

Perylenbisimid (**9b**) zum 1-Aminoperylenbisimid (**94**) mit 46 nm. Auch bei diesen Verbindungen ist die Fluoreszenz gelöscht und sie zeigen eine deutliche Solvatochromie.^[87]

Ausgehend von den Aminoverbindungen (**98a** und **98b**) konnten aufbauend die Trichromophore (**99a** und **99b**) in einer Kondensationsreaktion von S-13-MIMA (**10b**) mit (**98a** und **98b**) als Isomergemisch erhalten werden.

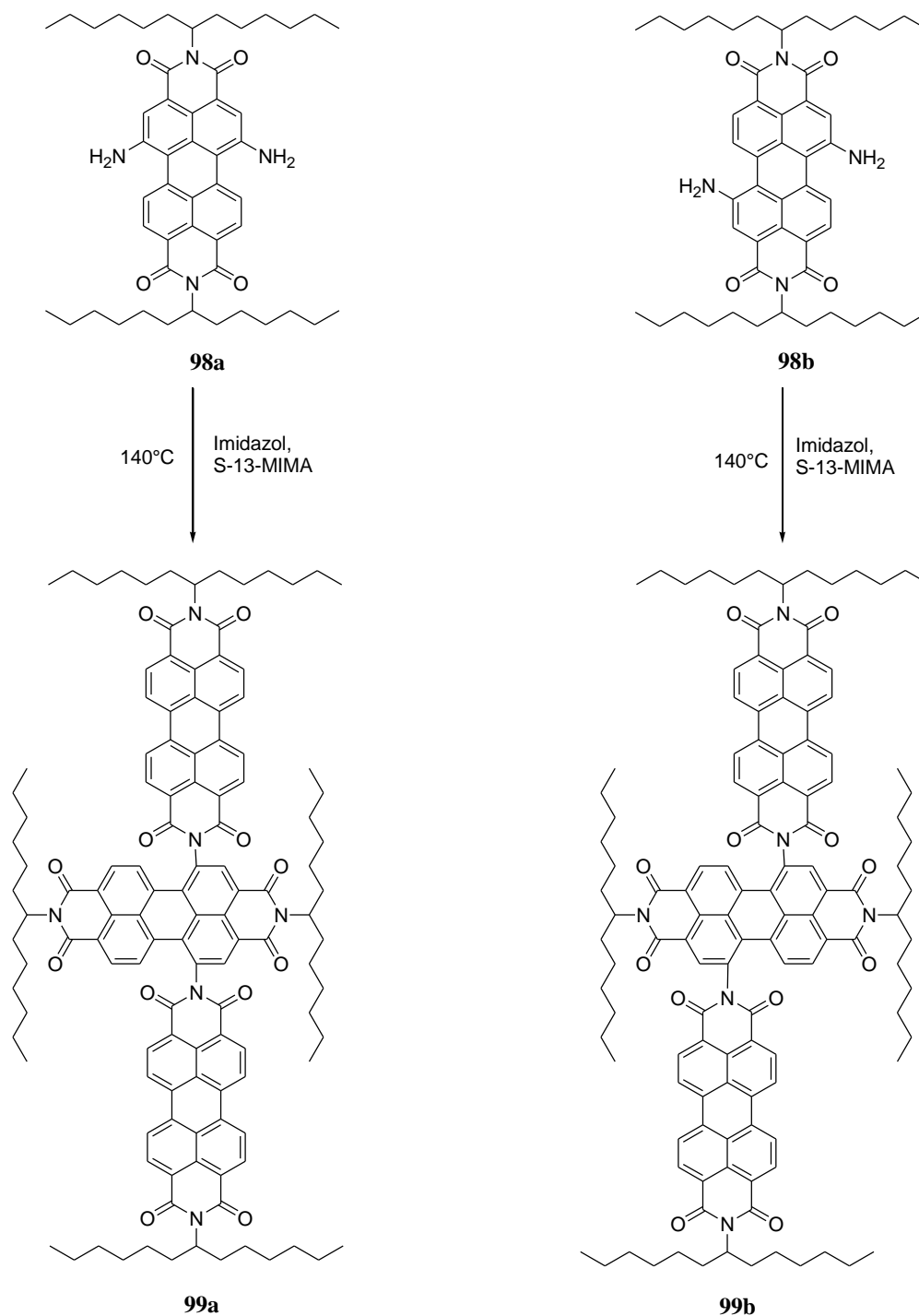


Abbildung 113: Darstellung der beiden Isomere **99a** und **99b**.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist Signale beider Isomere auf und ist daher nicht sehr aussagekräftig. Jedoch konnte die Verbindung nach säulenchromatographischer Aufreinigung elementaranalysenrein erhalten werden. Auch das hochaufgelöste Massenspektrum belegt eindeutig die Entstehung von **99a** und **99b**.

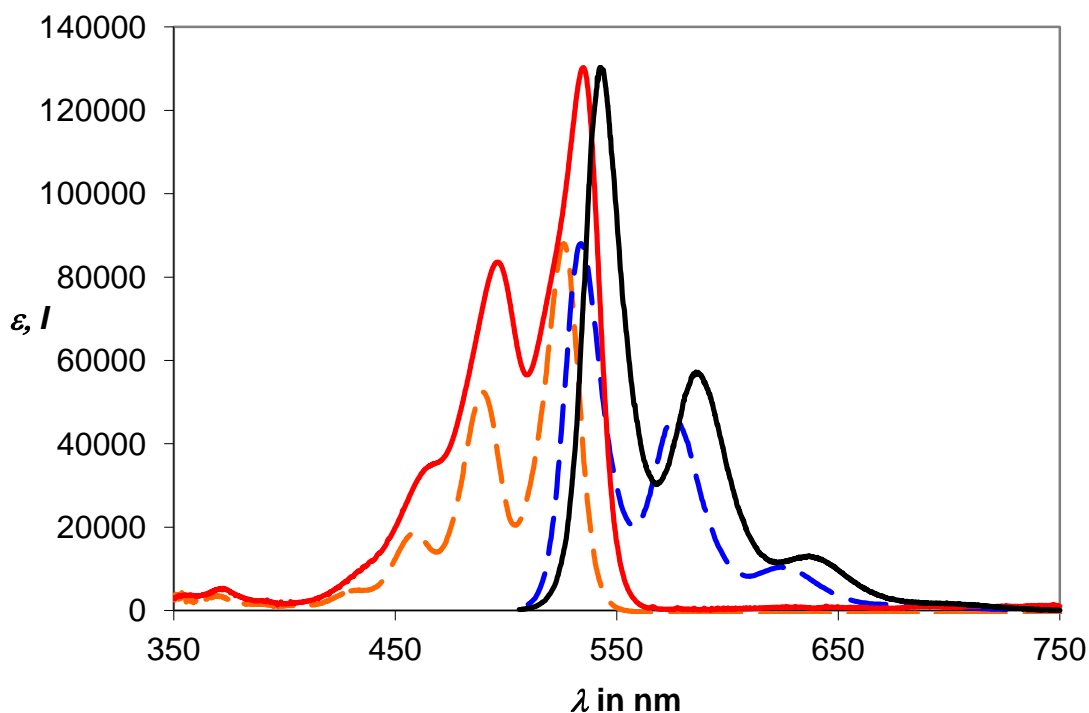


Abbildung 114: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 495 \text{ nm}$) des Farbstoffs **99a** und **99b** im Vergleich dem Absorptions- (orange-gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (blau-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) von S-13-Perylenbisimid (**9b**).

Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **100a** und **100b** zeigt die charakteristische Schwingungsstruktur der Perylenbisimide. Beide Spektren sind gegenüber S-13-Perylenbisimid (**9b**) leicht bathochrom verschoben. Der Extinktionskoeffizient ist mit $\epsilon = 130300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ nur um etwa $12000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ höher im Vergleich zum Bichromophor (**95**), der trotz des zusätzlichen Perylenchromophors einen Wert von $\epsilon = 88000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ besitzt. Dies lässt sich durch die nicht lineare Lage der Übergangsdipolmomente zueinander und der daraus resultierenden *Excitonenwechselwirkungen* erklären.^[26] Die Fluoreszenzquantenausbeute liegt hier im Vergleich zum Bichromophor (**95**) bei annähernd 100 %, resultierend aus dem zusätzlichen Chromophor.

Analog dazu kann das Diaminoperylen (**99a** und **99b**) mit S-13 Benzoperylen (**14**) in einer Kondensationsreaktion in Chinolin nach dem in Abbildung 115 gezeigten Syntheschema erhalten werden. Auch hier liefert die Umsetzung beide Isomere **100a** und **100b**.

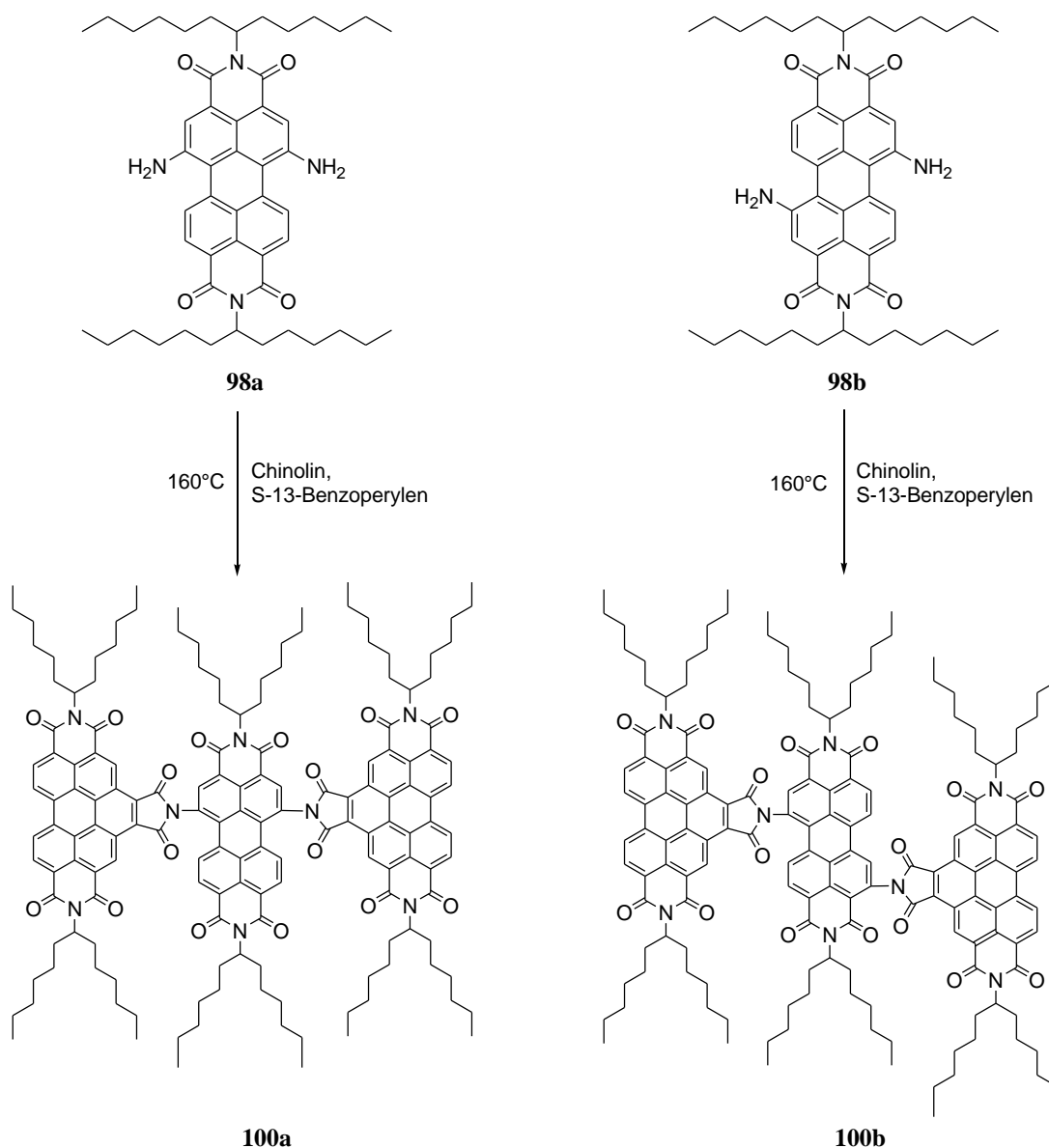


Abbildung 115: Syntheschema zur Darstellung der beiden Isomere **100a** und **100b**.

Eine Charakterisierung der Verbindung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie gestaltet sich aufgrund des vorliegenden Isomerengemischs als schwierig. Jedoch belegt eine korrekte Elementaranalyse sowie das hochaufgelöste Massenspektrum eindeutig die Existenz der Verbindung **100a** und **100b**. Abbildung 116 zeigt das zugehörige Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **100a** und **100b**.

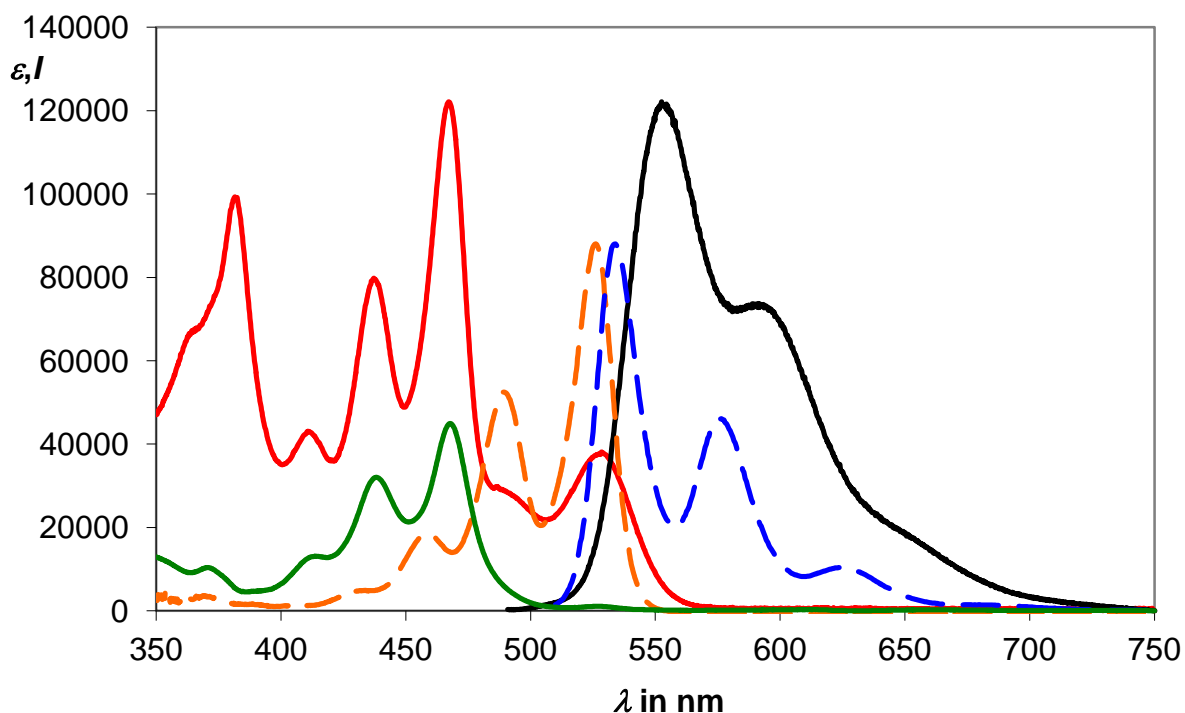


Abbildung 116: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$) des Farbstoffs **100a** und **100b** im Vergleich zum Absorptionsspektrum von S-13-Benzoperylen (**14**) (grün) und dem Absorptions- (orange-gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (blau-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) von S-13-Perylenbisimid (**9b**).

Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **100a** und **100b** zeigt sehr gut die Absorptionseigenschaften des S-13-Benzoperylens (**14**), die aufgrund der zwei Einheiten dominieren. Im Vergleich dazu sind die Banden des S-13-Chromophors nur sehr schwach ausgeprägt. Bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$ wird ausschließlich die Fluoreszenz von S-13-Perylenbisimid (**9b**) detektiert, welche aufgrund der Kernsubstitution etwas weniger strukturiert und bathochrom verschoben ist, detektiert. Folglich findet in diesem System ein FRET-Übertrag statt. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt dabei 46 % und ist durch den zusätzlichen kernsubstituierten Perylenchromophor etwas höher als die einer isolierten S-13-Benzoperyleneinheit mit 40 %.

2.9 *Chiroptische Untersuchungen an chiralen, bichromophoren Perylenfarbstoffen*

Die Klassifizierung der absoluten Konfiguration in Form von Sequenzregeln erfolgte 1966 durch *Cahn, Ingold* und *Prelog* (CIP-System), die dafür 1975 den Chemie-Nobelpreis erhielten.^[88] Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration haben sich chiroptische Methoden etabliert. Dabei handelt es sich um optische Messungen, welche auf der Chiralität des untersuchenden Moleküls fundieren und für zwei Enantiomere jeweils Messwerte mit unterschiedlichen Vorzeichen liefern. Im Rahmen dieser Arbeit werden zur Untersuchung der chiralen Perylenfarbstoffe die CD-(Circulardichroismus) sowie die CPL (zirkular polarisierte Lumineszenz) Spektroskopie verwendet. Mit diesen Methoden lassen sich Aussagen zur molekularen Struktur chiraler Verbindungen bezüglich ihrer Konformation und Konformationsänderung machen. Die Messmethode der CD-Spektroskopie basiert darauf, dass bei der Anregung chiraler Verbindungen mit zirkular polarisiertem Licht die beiden Enantiomeren das polarisierte Licht unterschiedlich stark absorbieren und somit bei gleichem Betrag des Messwerts, ein spiegelbildliches Spektrum mit verschiedenen Vorzeichen erhalten wird. Links und rechts zirkular polarisiertes Licht wird unterschiedlich stark absorbiert. Die Differenz daraus gibt ΔA (Gleichung (I)).

$$\Delta A = A_L - A_R \quad (\text{I})$$

Die meisten CD-Spektrometer messen direkt die Elliptizität ψ in mdeg. Eine Umrechnung in den differentiellen molaren Extinktionskoeffizienten erfolgt nach den Gleichungen (II) und (III).

$$\Psi = 33000 \cdot \Delta A \quad (\text{II})$$

$$\Delta \varepsilon = \frac{\Psi}{33000 \cdot c \cdot d} \quad (\text{III})$$

Bei der zirkular polarisierten Lumineszenzspektroskopie (CPL) hingegen, handelt es sich um das Emissionsanalogon zur CD-Spektroskopie^[89]. Die CPL-Spektroskopie gibt Auskunft über

die chiralen Eigenschaften der Moleküle in ihrem angeregten Zustand. Grundlegend für sie ist die unterschiedliche spontane Emission des fluoreszierenden chiralen Farbstoffes von links- und rechts-polarisiertem Licht. Aufgrund der Schwierigkeit absolute Emissionsintensitäten zu berechnen, wird stattdessen die asymmetrische Emission (g_{em}) verwendet. Diese berechnet sich laut Gleichung (IV) aus dem Verhältnis der Differenz der Emissionsintensität (ΔI) zur Gesamtintensität (I).

$$g_{em}(I) = \frac{\Delta I}{\frac{1}{2}I} = \frac{I_L - I_R}{I_L + I_R} \quad (\text{IV})$$

I_L und I_R beziehen sich hier auf die Intensität der links und rechts zirkular polarisierten Fluoreszenz. Im Gegensatz zur CD-Spektroskopie handelt es sich bei der CPL-Spektroskopie um keine standardspektroskopische Methode.

2.9.1 Axial chirale homo-bichromophore Perylenfarbstoffe

Perylenbisimide mit chiralen, aliphatischen Seitenketten zeigen trotz ihrer starken Farbigkeit keinen CD-Effekt. Grund hierfür ist das Vorliegen von zentralen Knotenebenen an den Imidstickstoffatomen sowohl im HOMO als auch im LUMO, wie in Abschnitt 1.2 beschrieben wurde. Dies führt zu einer elektronischen Entkopplung der Substituenten am Imidstickstoffatom des Chromophors, so dass diese keinen Einfluss auf die Farbigkeit des Farbstoffes besitzen.^[90] Somit kommt es zu einer reinen π - π^* -Anregung im Farbstoff, aus der nur ein sehr kleines magnetisches Übergangsmoment resultiert. Folglich existiert keine Kopplung der chiralen Information mit dem Elektronensystem.^[91] Um bei Perylenfarbstoffen einen CD-Effekt zu generieren, muss über ein magnetisches Moment die Chiralität mit einem zusätzlichen Mechanismus in die lichtabsorbierende Einheit induziert werden. Dies wird durch *Excitoneneffekte* erreicht, die durch Wechselwirkung der Chromophore untereinander entstehen.^[92] Axial chirale Diamino-Binaphthyle und Biphenyle stellen ideale Ausgangsprodukte zur Darstellung von multichromophoren Systemen mit spezieller Orientierung der elektronischen Übergangsmomente dar. Dadurch können *Excitonenwechselwirkungen*^[26], Ladungs- und Energietransfers näher untersucht werden. Im Jahre 1998 gelang *H. Langhals* und *J. Gold* die Synthese eines axial chiralen Bichromophors

16 mit 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diamin als Spacerelement.^[32,33] Dieses System stellt eine ideale Modellsubstanz zur Untersuchung von Wechselwirkungen zweier zueinander räumlich nahestehender, identischer Chromophore da. Der daraus resultierende *Excitoneneffekt* wurde erstmals durch *Kuhn*^[93] und *Förster*^[94] beschrieben. Die Wechselwirkung benachbarter Chromophore führt laut *Davydov*^[95,96] zu einer Aufspaltung der energetisch gleichwertigen, farbgebenden HOMOs und LUMOs sowie zur Synchronisation der Elektronenbewegung und in Folge dessen zur elektronischen Kopplung beider Systeme. Dadurch ergibt sich ein bathochromerer α -Übergang oder ein hypsochromerer β -Übergang im Vergleich zu den entkoppelten Chromophoren. Dieses Konzept ist in Abbildung 117 dargestellt. In Lehrbüchern wird häufig die Wechselwirkung der Grundzustände vernachlässigt.^[26]

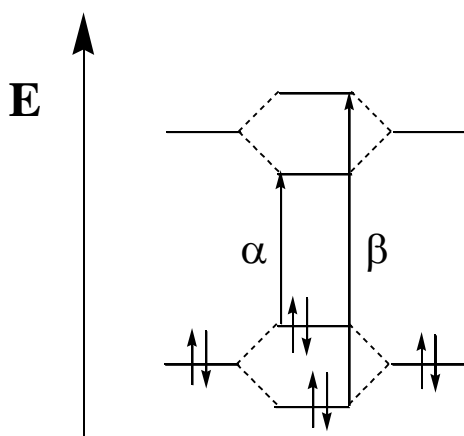


Abbildung 117: Aufspaltung des farbgebenden HOMOs und LUMOs in einem bichromophoren Systems und die dadurch resultierenden α - und β -Übergänge.^[81]

Dieser Effekt kann z.B. durch eine Signalverbreiterung der langwelligsten Absorptionsbande im UV-Spektrum beobachtet werden. Im CD-Spektrum hingegen zeigt sich dieser Effekt noch deutlicher und liefert nahe der UV-Absorptionsbande ein CD-Dublett. Die Intensität der Aufspaltung resultiert aus der Stärke der Kopplung zwischen den Chromophoren. Für die Orientierung der Chromophore in solchen Chromophorensystemen existieren im Wesentlichen zwei verschiedene räumliche Anordnungen: *H-Aggregate* und *J-Aggregate* bzw. *H- und J-Anordnung* für Bichromophore. Diese wurden durch *Scheibe*^[97] und *Jelly*^[98] beschrieben und geben Auskunft über die Ausrichtung der elektronischen Übergangsdipolmomente zueinander und den daraus resultierenden elektronischen Übergang des Systems (siehe Abbildung 118).

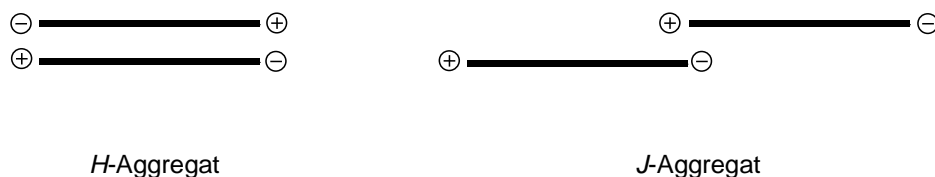


Abbildung 118: Grenzorientierungen der dipolaren Übergangsdipolmomente mit momentanen Ladungsverteilungen.^[81]

Bei *J-Aggregaten* sind die jeweiligen Übergangsdipolmomente der Chromophore um einen Winkel von 90-180° gegeneinander verdreht. Der dadurch stattfindende α -Übergang führt zu einer langwellig verschobenen Absorption bzw. Fluoreszenz. Stehen die Übergangsdipolmomente in einem 90°-Winkel zueinander, liegen beide Chromophore elektronisch entkoppelt vor. *H-Aggregate* führen zu einem höher energetischen β -Übergang und somit zu einer hypsochromen Absorption sowie einer Fluoreszenzlöschung aufgrund der Punktsymmetrie der korrelierten Elektronenbewegung. Dieser Übergang findet nur dann statt, wenn der Übergangsmomentwinkel beider Chromophore zwischen 0-90° liegt.

Im folgenden Abschnitt sollten nun axial chirale Bichromophore synthetisiert werden, welche auf ihre CD-Effekte und *Excitonenwechselwirkungen* näher untersucht werden. Durch die Verwendung von 6,6'-Dimethyl-biphenyl-2,2'-diamin (**101**) anstelle des von *J. Gold* verwendeten 1,1'-Binaphthalenyl-2,2'-diamins als Linker sollte nun kein Licht im sichtbaren und UVA-Bereich mehr durch den Linker absorbiert werden, wodurch es zu keinerlei Beeinflussungen seitens des Linkers bezüglich der Absorption der Chromophore kommt. Abbildung 119 zeigt die Kristallstruktur sowie die quantenchemische Rechnung des (*M*)- 6,6'-Dimethyl-biphenyl-2,2'-diamins (**101**).

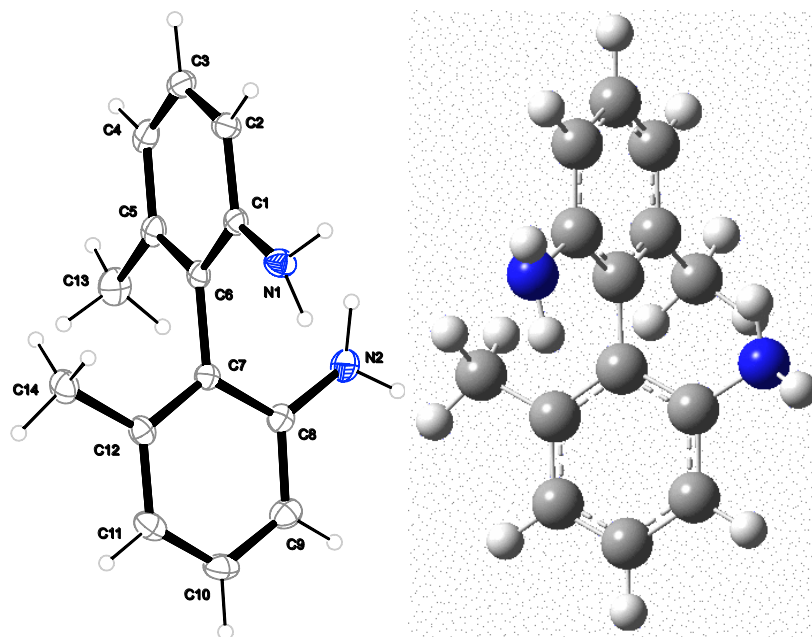


Abbildung 119: Kristallstruktur (links) und quantenchemische Rechnung (DFT B3-LYP) des (*M*)-6,6'-Dimethyl-biphenyl-2,2'-diamins (**101**).

Die zwei Phenylringe sind 1,493 Å voneinander entfernt, stehen nahezu orthogonal zueinander und besitzen einen interplanaren Winkel von 85,97°. Der Diederwinkel, den die beiden Phenylkohlenstoffatome am Stickstoff aufspannen, beträgt -93,95°. Des Weiteren wurde die Struktur des (*M*)-6,6'-Dimethyl-biphenyl-2,2'-diamins, wie in Abbildung 119 gezeigt, mit Hilfe von DFT und AM-1 Rechnungen berechnet. Die DFT-Rechnung liefert dabei einen Diederwinkel von -103°, während die AM-1-Methode einen Diederwinkel von -94° berechnet, dieser stimmt nahezu mit dem experimentell ermittelten Wert von -93,95° überein. Dieses chirale Amin wird nun im Folgenden über eine Kondensationsreaktion mit verschiedensten Perylenfarbstoffsystemen umgesetzt, um sowohl axial chirale Homo- als auch Hetero-Bichromophore zu erhalten und diese auf ihre Chromophorenwechselwirkungen zueinander zu untersuchen.

2.9.1.1 *Synthese eines axial chiralen Homo-Bichromophors auf Basis von S-13 Perylenbisimid*

Die Synthese des in Abbildung 120 gezeigten axial chiralen Bichromophors läuft über eine Kondensationsreaktion mit 6,6'-Dimethyl-biphenyl-2,2'-diamin (**101**) und S-13-MIMA (**10b**) in einer Imidazolschmelze bei 140°C ab. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnten beide Enantiomere (**102** und **103**) elementaranalysen rein erhalten werden.

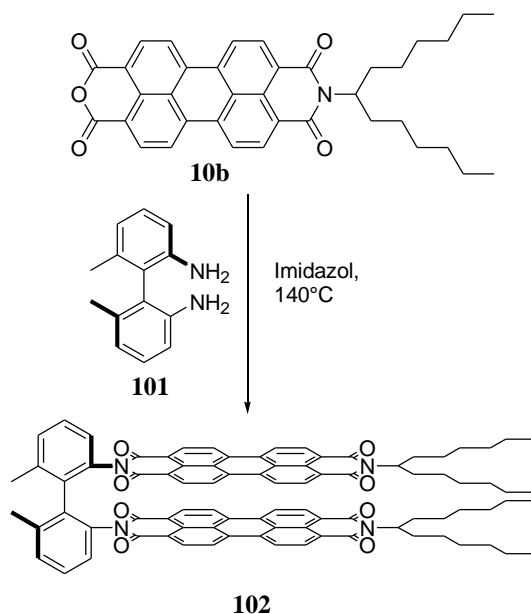


Abbildung 120: Synthese des axial chiralen Perylenfarbstoffs (**102**).

Der Farbstoff weist eine sehr hohe Stabilität auf und zeigte auch nach 30 h Rühren bei 200°C in Dowtherm A^[99] keine Racemisierung. Daraufhin wurde die Verbindung thermogravimetrisch mit Hilfe einer DTA-Messung untersucht und es wurde kein Abbau der Substanz bis zu einer Temperatur von 380°C gefunden. Erst zwischen 380°C und 450°C kam es zu einem Masseverlust von 26.9 %, der auf den Abbau der aliphatischen Seitenketten zurückzuführen ist. Das aromatische Grundgerüst blieb hingegen bis zu einer Temperatur von 520°C stabil. Die Geometrie des axial chiralen Perylenfarbstoffs (**102**) wurde ebenfalls durch quantenchemische Rechnungen ermittelt. Zur Berechnung wurden die 1-Hexylheptylreste durch Methylgruppen ersetzt. Abbildung 121 zeigt die Stellung der beiden Chromophore zueinander.

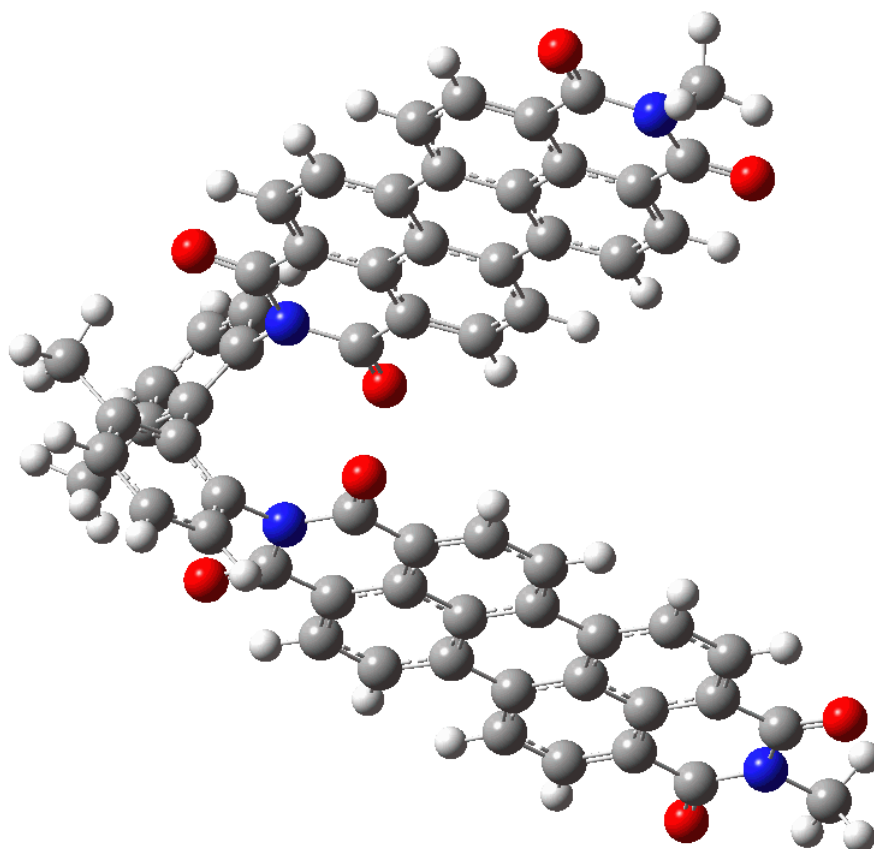


Abbildung 121: Berechnete Struktur von Farbstoff 102 (DFT B3-LYP).

Es wurde ein etwas kleinerer Diederwinkel für den Bichromophor ermittelt. Im Falle von AM-1 beträgt dieser -91° und im Falle der DFT-Rechnung nach der B3LYP-Methode -83° . Dieses bichromophore System (**102**) weist daher, aufgrund dieser spezifischen Chromophoren-Anordnung, einen *Excitoneneffekt* auf, woraus eine deutliche Signalverbreiterung der längstwelligen Absorptionsbande im UV/Vis-Spektrum sowie große CD-Effekte im Größenbereich von $\Delta\epsilon = \pm 500$ resultieren. Des Weiteren ist das UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von **102** im Vergleich zur monochromophoren Ausgangsverbindung (**10b**) etwas bathochrom verschoben, was auf einen niederenergetischen α -Übergang hinweist und somit auf die Bildung einer *J-Anordnung*. Abbildung 122 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum, welches für beide Enantiomere identisch ist, sowie die beiden spiegelbildlichen CD-Spektren.

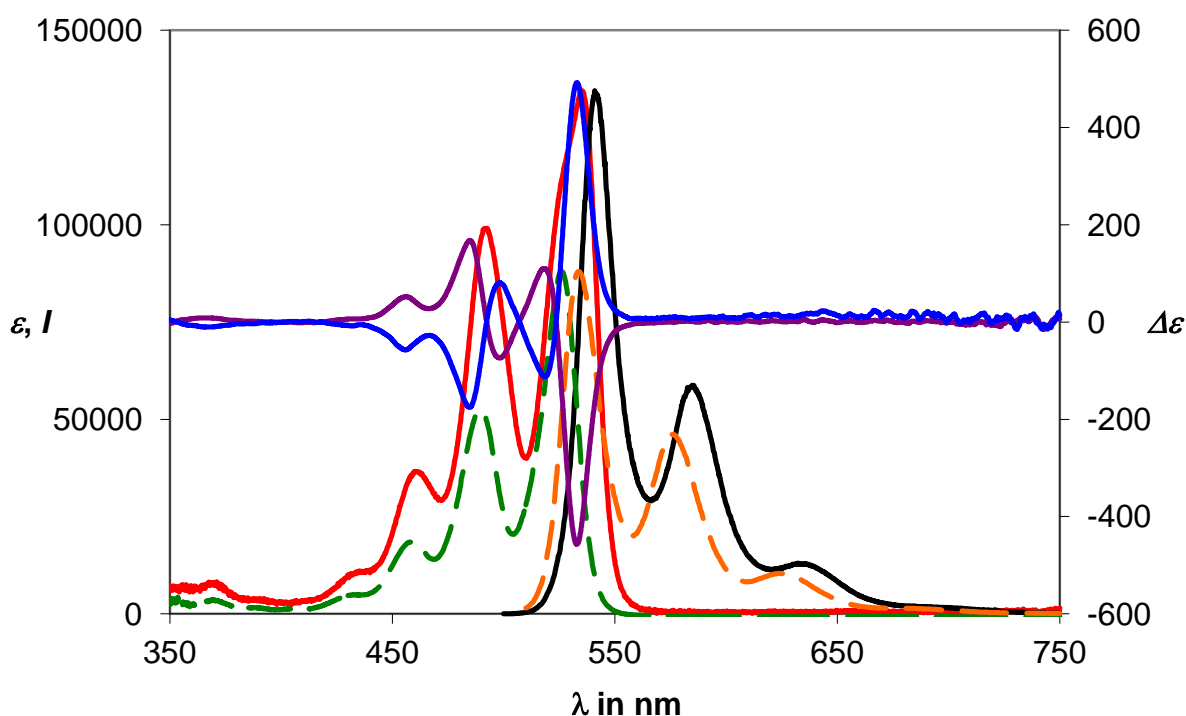


Abbildung 122: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm) des Farbstoffs **102** im Vergleich zum Absorptions- (grün-gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (orange-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm) von S-13-Perylenbisimid (**9b**), sowie die CD-Spektren (blau) für das *P*-Enantiomer (**103**) und (lila) für das *M*-Enantiomer (**102**).

Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt für beide Enantiomere annähernd 100 %. Dieses Ergebnis bestätigt zusätzlich den quantenchemisch berechneten Winkel zwischen den beiden Übergangsmomenten der Chromophore von $> 90^\circ$ und das Vorliegen einer *J*-Anordnung, da es bei einem kleineren Winkel zu einer Fluoreszenzdeaktivierung kommen würde.^[26] Der molare Extinktionskoeffizient von **102** beträgt $\varepsilon = 134500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und ist somit erheblich kleiner als der doppelte Wert der monochromophoren Ausgangsverbindung **10b** mit $\varepsilon = 88000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Fluoreszenzlebensdauer, die 4.59 ns beträgt und im Vergleich zu anderen Perylenfarbstoffen von circa 3.9 ns^[26] etwas größer ist. CPL-Messungen für **102** und **103** sind in Abbildung 123 gezeigt. Zur besseren Darstellung der Messwerte von $\Delta I/I$ wurde dieser Term um den Faktor 2 erweitert. Beide Enantiomere emittieren chiral polarisiertes Fluoreszenzlicht, wobei der zirkular polarisierte Anteil bei ca. 0.1 % liegt, woraus ein spiegelbildliches CPL-Spektrum resultiert.

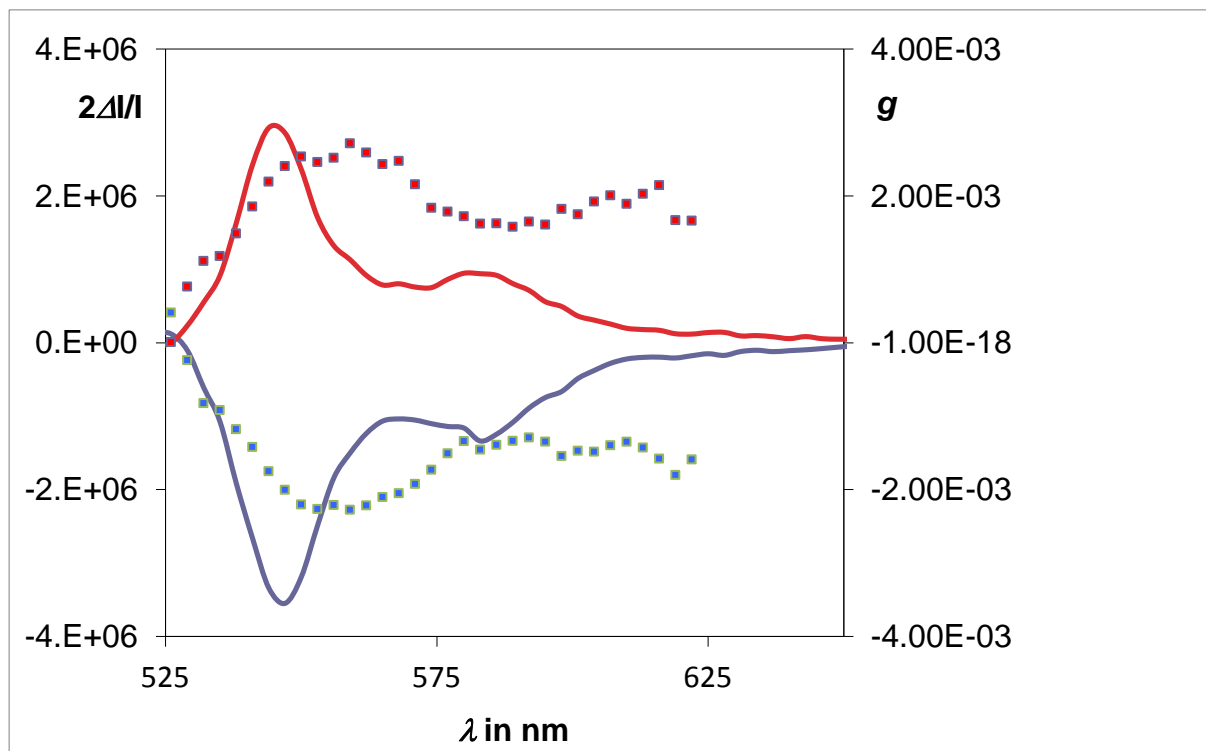


Abbildung 123: CPL-Spektren für das *P*-Enantiomer (103) (rot) und das *M*-Enantiomer (102) (blau), sowie die daraus resultierenden g -Werte für 103 (rot-gepunktet) und für 102 (blau-gepunktet).

Die leichten Unsymmetrien in den Spektren sind durch die Messmethode bedingt.^[100] Überraschenderweise finden sich im CPL-Spektrum keine Vorzeichenwechsel, wie sie im CD-Spektrum für die Absorption zu sehen sind. Die nach Gleichung (IV) berechneten g -Werte liegen im Bereich von 0.2 %. Diese chiralen Fluoreszenzeffekte lassen sich ebenfalls auf *Excitonenwechselwirkungen* zurückführen, wenn gleich sie hier deutlich weniger ausgeprägt sind.

2.9.1.2 *Synthese eines axial chiralen Homo-Bichromophors auf Basis von S-13 Benzoperylenbisimid*

Anstelle von S-13-MIMA (**10b**) kann auch das stärker hypsochrom absorbierende S-13-Benzoperylen (**14**) eingesetzt und mit dem chiralen Diamin (**101**) umgesetzt werden. Abbildung 124 zeigt das Syntheschema.

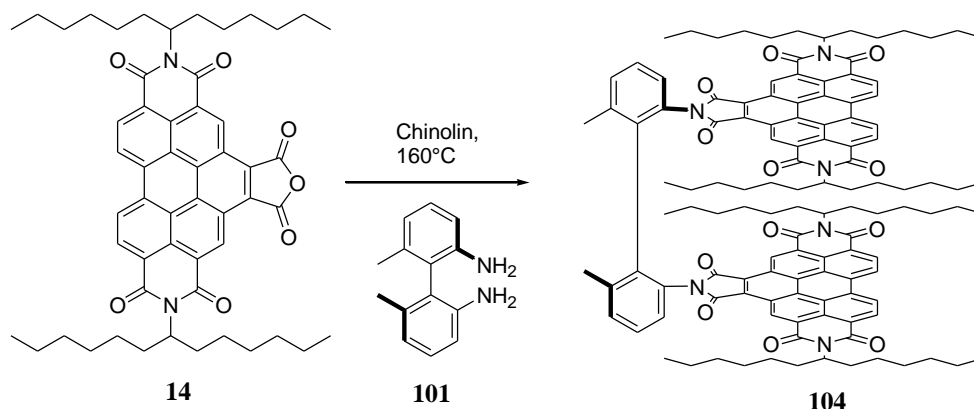


Abbildung 124: Synthese des axial chiralen Homo-Bichromophors (**104**).

Die Synthese wurde in Chinolin bei 160°C durchgeführt. Hier wurde das (*M*)-Enantiomer (**104**) elementaranalysenrein dargestellt. Abbildung 125 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum sowie das zugehörige CD-Spektrum des (*M*)-Enantiomers (**104**).

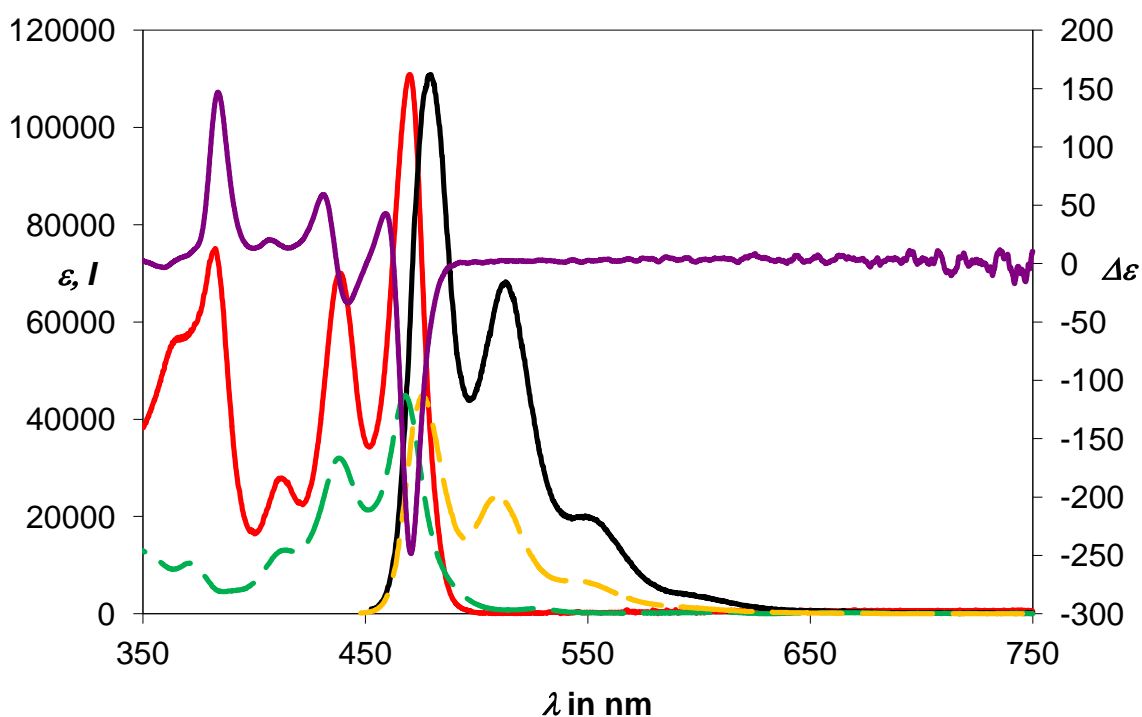


Abbildung 125: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$) des Farbstoffs **104** im Vergleich zum Absorptions- (grün-gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (orange-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$) von S-13-Perylenebisimid (**9b**), sowie das CD-Spektrum (lila) für **104**.

Aufgrund des geringeren Extinktionskoeffizienten von Benzoperylen (**14**) im Vergleich zu S-13-MIMA (**10b**) wird für den Bichromophor (**104**) ein etwas niedrigerer Wert von $\epsilon = 110900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ gefunden. Daraus resultiert, wie aus dem CD-Spektrum ersichtlich,

ein geringerer $\Delta\varepsilon$ -Wert von $\Delta\varepsilon = -250$. Dennoch ist der Extinktionskoeffizient des Bichromophors (**104**) mehr als doppelt so groß als die Summe der beiden Einzelchromophore, die einen Wert von $\varepsilon = 89860 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ erwarten lassen. Somit bildet dieses System, aufgrund der Orientierung der Übergangsmomente der beiden Chromophoren zueinander, eine *J-Anordnung* aus, welche aufgrund der größeren effektiven Oszillatorlänge und der daraus resultierenden Antenneneigenschaften für elektromagnetische Strahlung, einen *konstruktiven Excitoneneffekt* zur Folge hat.^[26] Die Fluoreszenzquantenausbeute liegt bei 27 % und ist somit identisch zum Monochromophor S-13-Benzoperylen (**14**). Das UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von **104** zeigt die typische Schwingungsstruktur der S-13-Benzoperylene, wobei ebenfalls eine leichte langwellige Verschiebung aufgrund des beobachteten α -Übergangs zu erkennen ist.

2.9.2 Axial chirale hetero-bichromophore Perylenfarbstoffe

2.9.2.1 Synthese der monochromophoren Ausgangsverbindungen

Im Folgenden wurde nun versucht dieses System auf Hetero-Bichromophore zu erweitern. Somit ist es zum einen möglich das gesamte sichtbare Spektrum abzudecken, zum anderen kann es bei diesen Systemen zu Energieübertragungen zwischen den beiden Chromophoren kommen. Um solche Farbstoffe zu realisieren, mussten zuerst die Monochromophoren Farbstoffvorläufer **105** und **106** synthetisiert werden. Der chirale Biphenyllinker **101** wird dabei im fünffachen Überschuss eingesetzt um die Bildung der Bichromophore **104** und **102** zu verhindern. Abbildung 126 zeigt das Syntheschema für die beiden Farbstoffe **105** und **106**.

Farbstoffelektrons aus dem Farbstoff-HOMO ins -LUMO, kann ein Elektron aus dem nicht bindenden Molekülorbital in das neu entstandene energetisch niedrigere Farbstoff-SOMO springen. Aufgrund des *Pauli-Verbots* ist keine Rückkehr des Farbstoffelektrons in das Farbstoff-HOMO möglich und es kommt zu einer Fluoreszenzdesaktivierung. Durch Ansäuern der Farbstofflösung mit TFA kommt es zu einer Protonierung der Aminogruppe und resultierend in einer Aufhebung der Fluoreszenzdesaktivierung.

Diese Ausgangsverbindungen ermöglichen es jetzt, über das noch zur Verfügung stehende freie Amin, axial chirale Hetero-Bichromophore durch eine weitere Kondensationsreaktion zu realisieren. Einer der beiden Chromophore absorbiert dabei kürzerwellig und dient als Akzeptor. Die Synthese erfolgt jeweils durch Umsetzung des Monochromophors (**105**) bzw (**106**) über das freie Amin mit dem jeweiligen Farbstoff-Anhydrid. Auf diesem Wege wurden so drei axial chirale Hetero-Bichromophore realisiert, auf die in folgendem Abschnitt näher eingegangen werden soll.

2.9.2.2 *Synthese eines axial chiralen Benzoperylen-Perylen-Bichromophors*

Abbildung 128 zeigt die Darstellung des Benzoperylen-Perylen-Bichromophor (**107**), welcher durch die Umsetzung des monochromophoren Edukts (**105**) mit S-13 Benzoperylen (**14**) in Chinolin erhalten wurde.

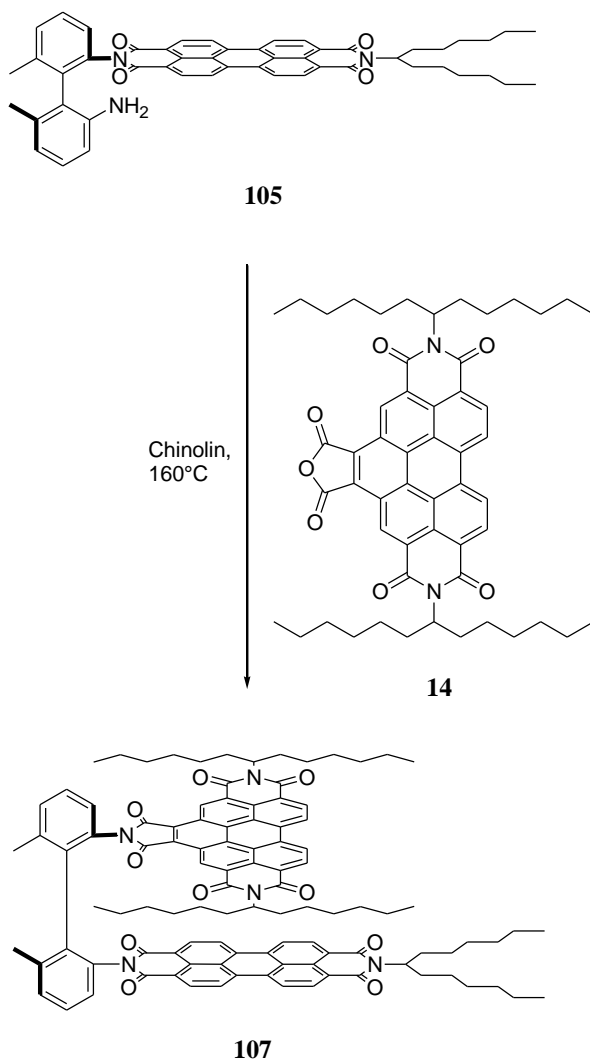


Abbildung 128: Synthese des Benzoperylen-Perylen-Bichromophors **107**.

Neben einer korrekten Elementaranalyse konnte die Verbindung **107** sowohl massenspektroskopisch (FAB⁺), als auch durch NMR-spektroskopische Methoden eindeutig nachgewiesen und charakterisiert werden. Abbildung 129 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum, sowie das CD-Spektrum der Verbindung **107**.

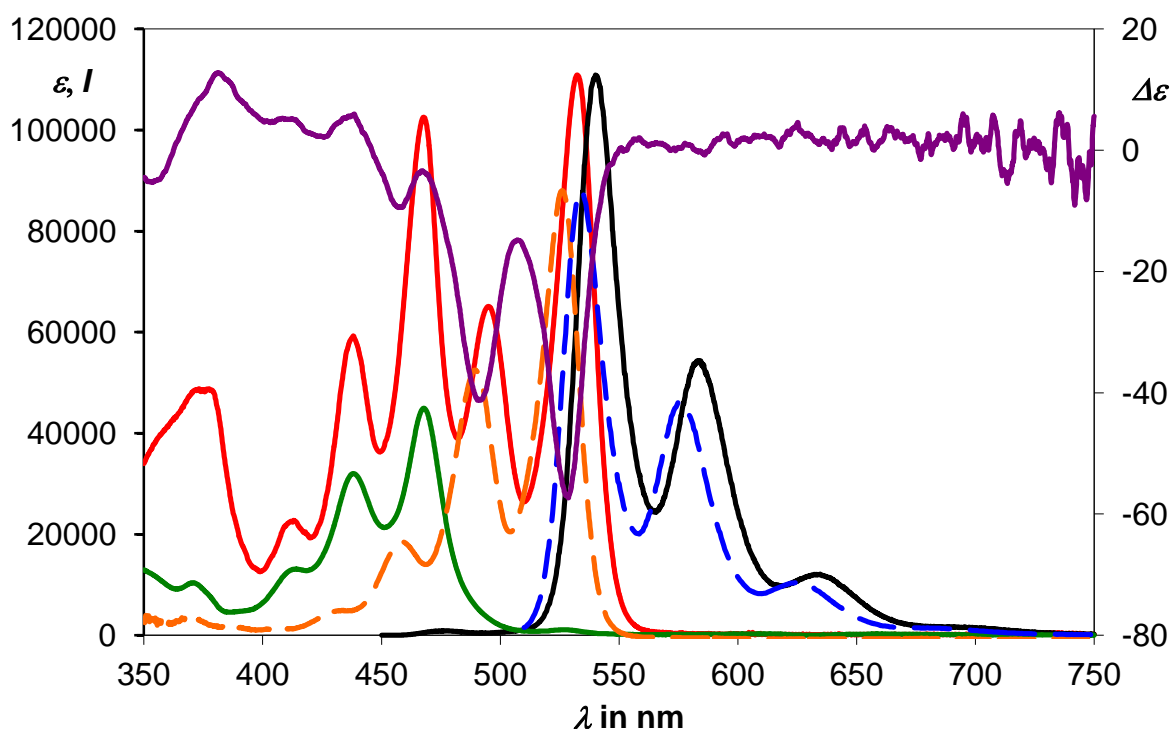


Abbildung 129: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm) des Farbstoffs 107 im Vergleich zum Absorptions- (orange-gestrichelt,) und Fluoreszenzspektrum (blau-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm) und dem Absorptionsspektrum von S-13-Benzoperylen (14) (grün), sowie das CD-Spektrum (lila) für 107.

Der Bichromophor (**107**) zeigt sowohl die Absorptionseigenschaften der Benzoperylen- wie auch die der Peryleneinheit. Die Schwingungsstruktur ist typisch für Benzoperylen-Perylen-Bichromophore und ist identisch mit der des Breitbandfarbstoffs **C25**. Aufgrund von *Excitonenwechselwirkungen* resultiert auch hier eine gegenüber von S-13-Perylenbisimid (**9b**) 7 nm bathochrom verschobene Absorption und Fluoreszenz. Der molare Extinktionskoeffizient liegt bei $\epsilon = 110900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, während der CD-Effekt gegenüber den beiden Homo-Bichromophoren Verbindungen **102** und **104** stark verringert ist und nur noch ein $\Delta\epsilon$ -Wert von $\Delta\epsilon = -60$ erreicht wird. Bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm resultiert eine Fluoreszenzquantenausbeute von nahezu 100 %, somit kann von einem vollständigen FRET-Übertrag von der Benzoperylen- auf die Perylenbisimideinheit ausgegangen werden. Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass eine vollständige Energieübertragung auch in chiralen Systemen stattfindet und die Elektronenübertragung formal helikal ablaufen muss.

2.9.2.3 *Synthese eines axial chiralen Perylen-OBISIM-Bichromophors*

In diesem System kommt es zum Ersatz der Benzoperylen-Einheit durch eine OBISIM-Einheit, welche nun aufgrund der im Vergleich zur Peryleneinheit bathochromeren Absorption als Akzeptor wirkt. Abbildung 130 zeigt das Syntheschema.

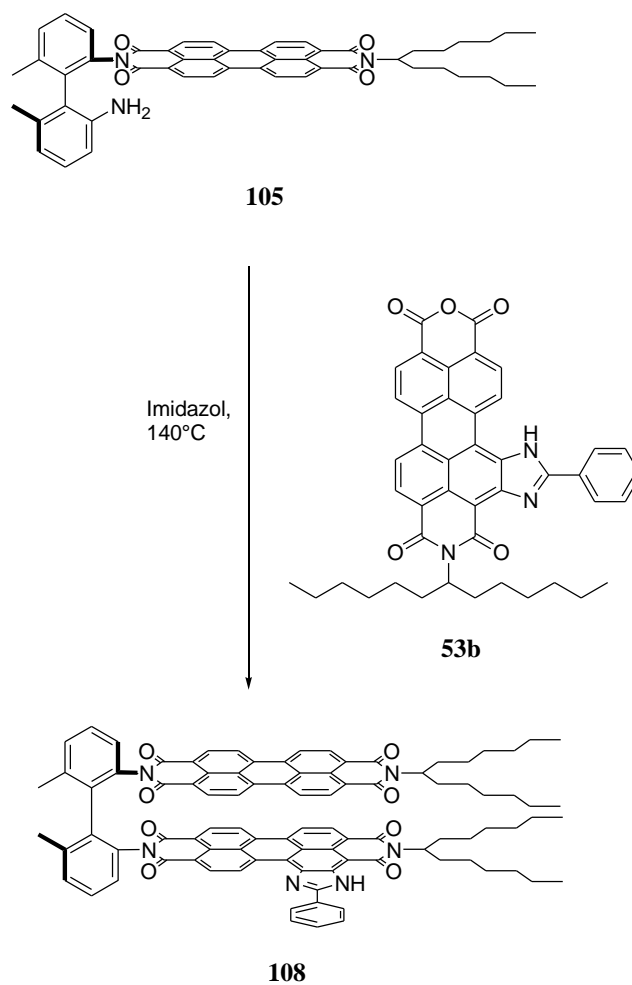


Abbildung 130: Synthese des Bichromophors 108.

Die Umsetzung erfolgte in einer Imidazolschmelze bei 140°C und lieferte das gewünschte Produkt nach säulenchromatographischer Aufreinigung elementaranalysenrein in akzeptabler Ausbeute von 66 %. Die zugehörigen Absorptions- und Fluoreszenzspektren sowie das CD-Spektrum sind in Abbildung 131 dargestellt.

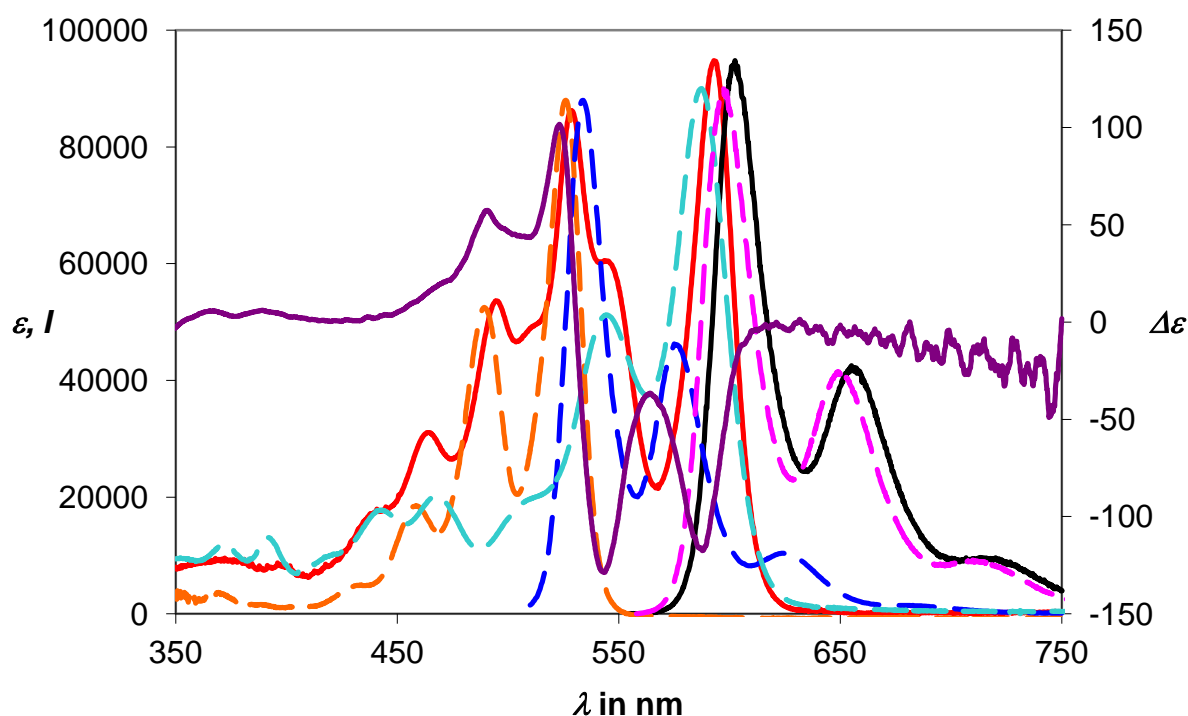


Abbildung 131: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 464$ nm) des Farbstoffs 108 im Vergleich zum Absorptions- (orange-gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (blau-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm) von S-13-Perylenbisimid (9b) und dem Absorptions- (hellblau-gestrichelt) und dem Fluoreszenzspektrum (rosa-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 542$ nm) für S-13-OBISIM (11b) sowie das zugehörige CD-Spektrum (lila) für 108.

Das UV-Spektrum setzt sich aus der Summe der Absorptionsspektren der Perylen- und OBISIM-Einheiten zusammen, wobei eine eindeutige Überlagerung beider Spektren erkennbar ist. Auch das CD-Spektrum zeigt noch eine eindeutige Strukturierung mit einem Vorzeichenwechsel und einem $\Delta\epsilon$ -Wert von $\Delta\epsilon = -125$. Der molare Extinktionskoeffizient liegt bei $\epsilon = 94800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Im Vergleich zum Benzoperylen-Perylen-Bichromophor (107) findet hier eine Energieübertragung vom hypsochromen Donor Perylen auf den bathochromen Akzeptor OBISIM statt. Die Fluoreszenzquantenausbeute liegt sowohl bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{exc}} = 464$ nm im Bereich des Donors als auch bei der einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{exc}} = 592$ nm im Bereich des Akzeptors bei 100 % und es wird ausschließlich die Fluoreszenz des Akzeptors beobachtet. Somit zeigt dieses System ebenfalls einen 100 % FRET-Übertrag.

2.9.2.4 *Synthese eines axial chiralen Benzoperylen-OBISIM-Bichromophors*

Die Synthese verläuft ebenfalls über eine Kondensationsreaktion von **106** mit **53b** in Chinolin und ist in Abbildung 132 dargestellt.

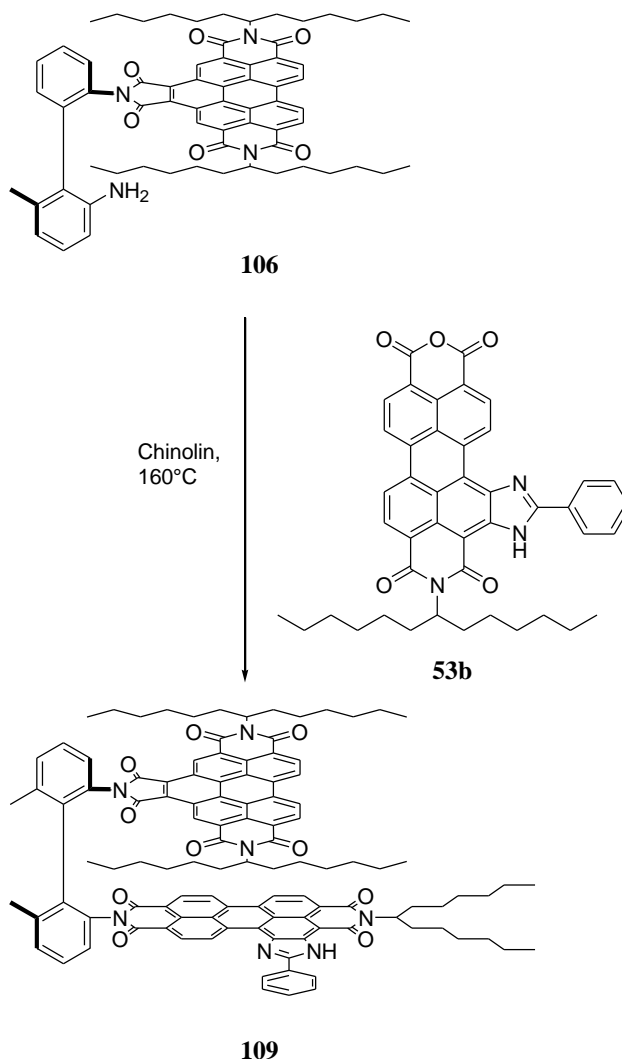


Abbildung 132: Synthese des axial chiralen Bichromophors **109**.

Die Ausbeuten liegen bedingt durch die sterisch anspruchsvolle Struktur der Edukte nur bei 30 %. Dennoch konnte die Verbindung nach säulenchromatographischer Aufreinigung elementaranalysenrein erhalten werden. Das $^1\text{H-NMR}$ zeigt aufgrund der hohen Aggregationstendenz dieses Farbstoffes sehr breite Signale. Durch das hochaufgelöste Massenspektrum erfolgte jedoch eine eindeutige Charakterisierung der Verbindung **109**. Die zugehörigen Absorptions- und Fluoreszenzspektren sowie das CD-Spektrum sind in Abbildung 133 gezeigt.

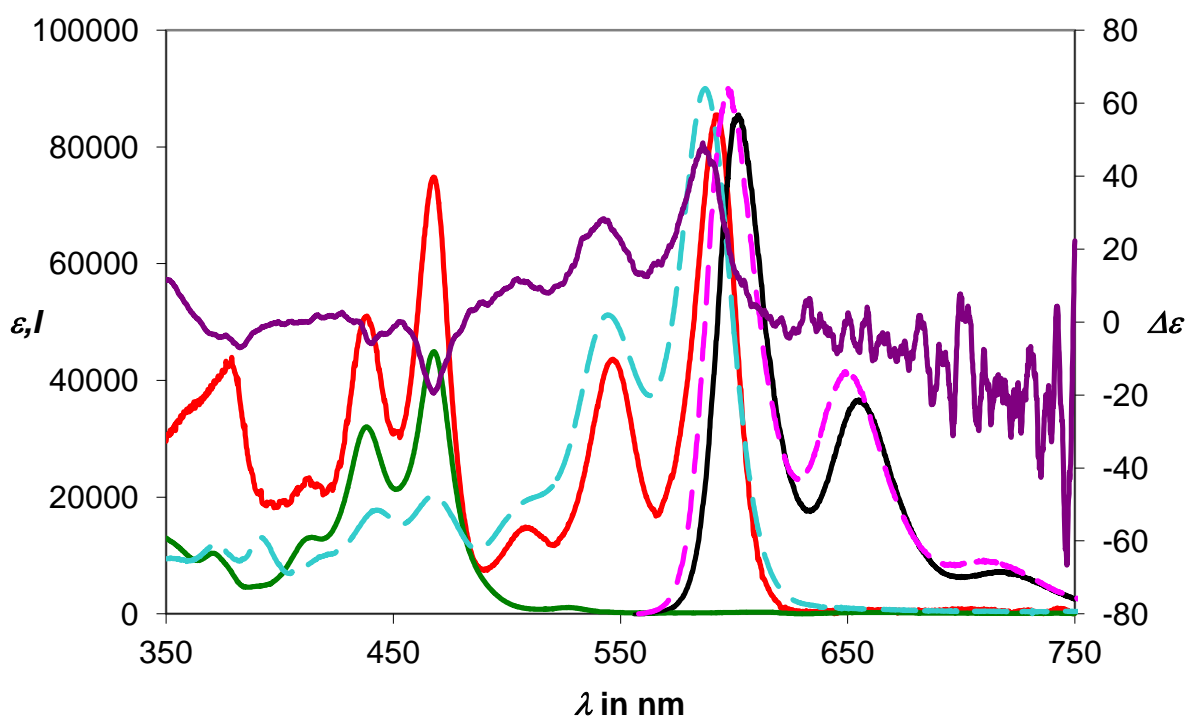


Abbildung 133: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) des Farbstoffs 109 im Vergleich zum Absorptions- (hellblau-gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (rosa-gestrichelt) von S-13-OBISIM (11b) und dem Absorptionsspektrum von S-13 Benzoperylen (14b) (grün) sowie das dazugehörige CD-Spektrum (lila) für 109.

Der Benzoperylen-OBISIM-Bichromophor (**109**) System besitzt im Vergleich zum Benzoperylen-Perylen-Bichromophor (**107**) einen langwelliger absorbierenden Akzeptor. Das System zeigt ebenfalls einen vollständigen FRET-Energieübertrag auf, da bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$ im Bereich des hypsochrom absorbierenden Benzoperylens eine Fluoreszenzquantenausbeute von 100 % detektiert werden kann. Der Extinktionskoeffizient liegt bei $\varepsilon = 85500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und ist somit sogar kleiner als die der jeweiligen monochromophoren Ausgangsverbindungen **105** und **106**. Dies lässt sich auf die Anordnung der Übergangsmomente zurückführen, welche im Vergleich zum isolierten Chromophor eine geringere effektive Oszillatorlänge aufweisen und somit einen *destruktiven Excitoneneffekt* verursachen. Dieses Ergebnis spiegelt sich auch im CD-Spektrum wieder, welches kaum noch strukturiert ist und keinen eindeutigen Vorzeichenwechsel mehr aufweist. Vor diesem Hintergrund liegt die Vermutung nahe, dass die elektrischen und magnetischen Übergangsmomente annähernd orthogonal zueinander stehen und somit den CD-Effekt aufheben.^[92]

2.10 Wasserlösliche Perylen- und Rubicenfarbstoffe

In den letzten Jahren wurde zunehmend das Interesse auch an wasserlöslichen Perylenfarbstoffen geweckt. Ihre geringe Toxizität in Kombination mit hoher Photostabilität und hervorragenden Quantenausbeuten machen sie zu vielversprechenden Farbstoffen in der Fluoreszenztechnik für *in-vivo* oder *in-vitro* Experimente an biologischen Systemen. Dennoch stehen dieser potentiellen Anwendung die geringe Löslichkeit der Perylenfarbstoffe in polaren Medien sowie die durch Aggregatbildung verursachte Fluoreszenzlöschung entgegen. Ausschlaggebend hierfür sind ihre weitgehend planare Struktur und der durch das aromatische Gerüst hervorgerufene lipophile Charakter. Zur Lösung des Problems sind viele unterschiedliche Konzepte entwickelt worden. Die kovalente Bindung stark hydrophiler Substituenten, wie Sulfonsäure-^[101], Polyether-^[102] oder Pyridylgruppen^[103] an das Perylengerüst führt zwar grundsätzlich zu einer Erhöhung der Löslichkeit in polaren Medien, jedoch wird auch die Tendenz zur Aggregatbildung schon bei niedriger Konzentration verstärkt und zusätzlich durch irreversible Bindung von Schwermetallionen, in Form von Salzen, eine Aufarbeitung und Charakterisierung erschwert.^[101] Auch aus Ultraschall-induzierten Dispersionen spezieller Perylenderivate^[104] mit labilem Kristallgitter und spontan dispergierenden Fluoreszenzfarbstoffen mit Kronenetherderivaten in der Peripherie konnten keine allgemeinen Schlüsse gezogen werden^[105]. Zudem sind diese Anwendungen wiederum aufgrund von Flokkulationseffekten auf niedrige Konzentrationen beschränkt. Jedoch konnte vor diesem Hintergrund ein Konzept von *Langhals* und *Pust* entwickelt werden, wobei durch geeignete lipophile Dispergiermittel, wie maleiniertes Leinöl (Bomol-4N[®]) oder Natriumdodecylsulfat (SDS) langzeitstabile, fluoreszierende Lösungen von symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Perylenderivaten in Wasser erhalten werden.^[106,107] Einen großen Nachteil dieser Nanodispersionen stellt die Abhängigkeit des optischen Verhaltens von der Verdünnung der Lösung dar. Grundlage hierfür ist die Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts zwischen Einzeltensiden und Assoziat, das die Ausbildung der lipophilen Mikrostruktur und somit die Löslichkeit des Farbstoffes beeinflusst. Weiterhin kann keine beliebige Farbstoffkonzentration gewählt werden, da diese durch die Löslichkeit im Dispergiermittel beschränkt ist.^[107] Hinsichtlich dieser Problematik konnte ein Konzept entwickelt werden bei dem keine direkte Abhängigkeit vom Verhältnis zwischen Farbstoff, Dispergiermittel und Dispergiermedium mehr besteht. Hierbei wird über eine *Polymeranaloge-Reaktion* ein Perylenfarbstoff kovalent an ein wasserlösliches Polymer

gebunden, wodurch ein konstantes Verhältnis zwischen Farbstoff und Dispergiermittel generiert wird.^[108]

2.10.1 *Fluoreszierende Nanopartikel durch Derivatisierung wasserlöslicher Polymere mit Perylen- und Rubicenfarbstoffen*

In Abwesenheit von ordnenden Prinzipien bilden Polymere aufgrund von Entropieeffekten bevorzugt sphärische Knäuel. Bei entsprechendem Molekulargewicht werden Partikel in Nanodimensionen erwartet, die sich durch Funktionalisierung mit Farbstoffen in hohem Maße für nanooptische Bausteine eignen. Die Derivatisierung des Polymers erfolgt in Form einer *Polymeranalogen-Reaktion*. Hierbei wird aus Monomeren, die unterschiedliche funktionelle Gruppen tragen, durch direkte Polymerisation oder Copolymerisation chemoselektiv ein Polymerrückgrat generiert, das über nachfolgende Schritte weiter funktionalisiert werden kann.^[109] Die Reaktion findet dabei unter Erhalt des Polymerisationsgrades statt. Polyvinylalkohol wird als Polymerrückgrat gewählt da, es aufgrund seiner 1,3-Diolstruktur einerseits sehr gut wasserlöslich ist und andererseits sehr effizient mit Aldehyden und Ketonen in einer *Polymeranalogen-Reaktion* reagiert.^[110] Des Weiteren zeigt Polyvinylalkohol als gewähltes Dispergiermittel in einem spektralen Fenster von 350 – 800 nm fast keine Eigenabsorption und bildet optisch klare Lösungen.

Die Derivatisierung des Polyvinylalkohols erfolgt nach einer Synthesevorschrift von *T. Pust*^[107]. Der jeweilige Farbstoff wird dabei in Dimethylsulfoxid gelöst und mit Polyvinylalkohol unter Zusatz von *p*-Toluolsulfonsäure umgesetzt. Die Reaktion wird anschließend durch Zugabe von Aceton abgebrochen, wobei das farbige Polymer ausfällt.

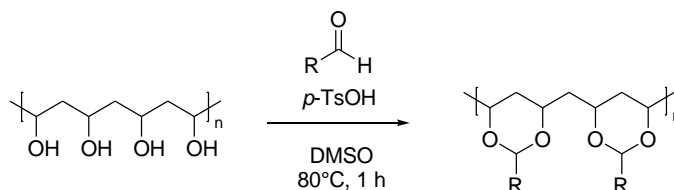


Abbildung 134: Derivatisierung des Polyvinylalkohols über eine Acetalbildung mit einem Aldehyd.

In dieser Arbeit soll zum einen ein System entwickelt werden, welches den langwelligen Bereich des sichtbaren Spektrums abdeckt, da keine für den Syntheseweg geeignete wasserlösliche, entsprechend absorbierende Farbstoffe, bekannt sind. So können empfindliche biologische Systeme durch langwellige Anregung der Marker geschont werden, wodurch sich

ein neues weites Feld der analytischen Untersuchung von *in vitro* und *in vivo* Systemen öffnet. Zum Anderen soll durch die Verwendung von Rubicen-Derivaten wasserlösliche, phosphoreszierende Systeme geschaffen werden, bei denen durch Anblitzen mit Hilfe eines Fotoblitzes ein Nachleuchten zu beobachten ist.

2.10.1.1 Synthese eines langwellig absorbierenden wasserlöslichen Farbstoffs auf Basis des S-19 Terrylenbisimids

Als langwellig absorbierender Fluoreszenzfarbstoff wurde S-19-Terrylen-MIMA (**31a**) verwendet, welcher über eine *Polymeranaloge-Reaktion* kovalent an Polyvinylalkohol gebunden wird, um somit blaue Nanopartikel zu generieren. Für eine erfolgreiche Derivatisierung mit hohen Ausbeuten sind aromatische Amine mit geschützter Aldehydfunktion, als zusätzliche *Spacergruppe* zwischen Polymer und Farbstoff, erforderlich. In Abbildung 135 ist die Darstellung des Spacers gezeigt. Die Synthese des aromatischen Amin-Linkers erfolgt nach einer literaturbekannten Synthesevorschrift^[111] ausgehend von 4-Cyanobenzaldehyd (**110**), dessen Aldehydfunktion in einem ersten Schritt als cyclisches Acetal (**111**) maskiert wird. Die darauffolgende Reduktion des Nitrils (**111**) zum Amin (**112**) erfolgt mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether.

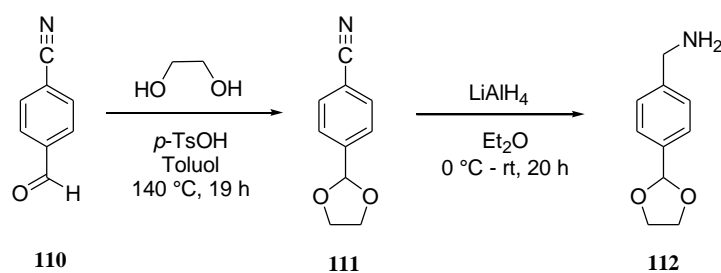


Abbildung 135: Synthese des Acetal-geschützten aromatischen Amin-Spacers (**112**).

Dieser Spacer wird wie Abbildung 136 in gezeigt mit **31a**, welches zuvor durch die literaturbekannte partielle Verseifung von **17a** synthetisiert wurde, durch eine Kondensationsreaktion in geschmolzenem Imidazol umgesetzt. Durch den Abbruch der Kondensationsreaktion mit 2 M Salzsäure erfolgt zu gleich die Entschützung des Acetals. Der Farbstoff (**113**) kann somit durch die unter Abschnitt 9.2 beschriebene Methode mit Polyvinylalkohol zu **114** umgesetzt werden.

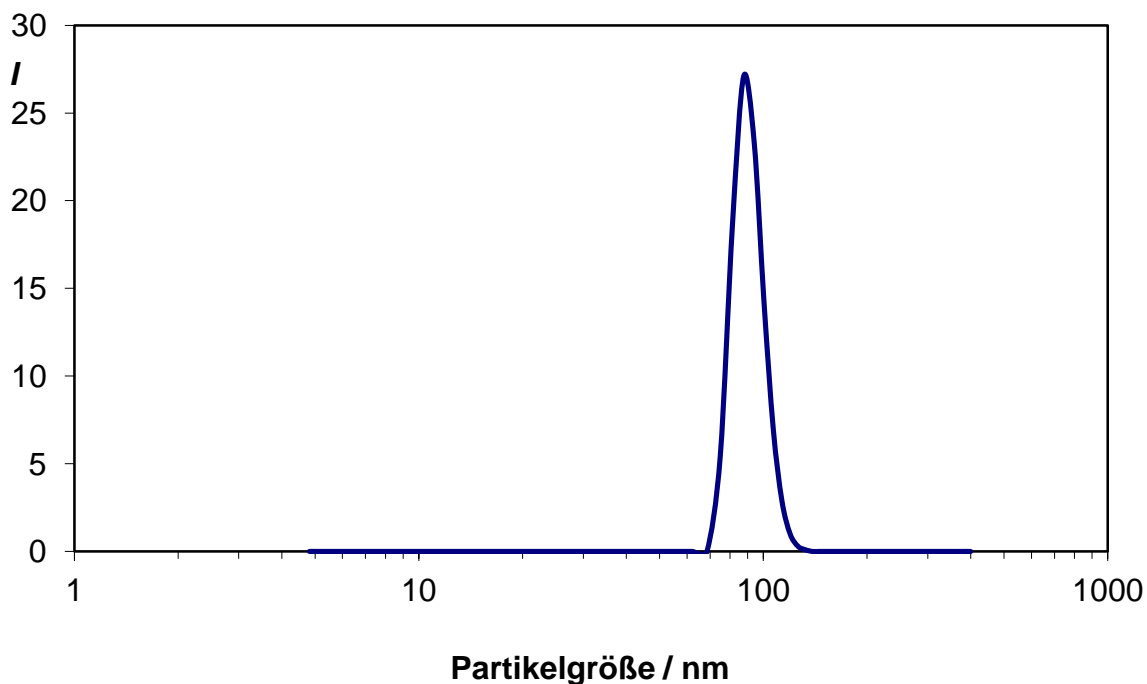


Abbildung 137: Partikelgrößenverteilung von 114.

Die DLS-Messung zeigt eine scharfe Partikelgrößenverteilung der Terrylen-PVA-Lösung in Wasser mit einem Intensitätsmaximum bei 88 nm. Nach Messung von *Pust*^[107] zeigt reiner Polyvinylalkohol ein Verteilungsmaximum bei 80 nm. Dies lässt vermuten, dass selbst durch Funktionalisierung durch Terrylen eine dichte Anordnung in den Polymerknäuel, und somit kleinste Nanopartikel vorliegen. Auch das Fluoreszenzspektrum lässt auf diese Annahme zurückschließen, denn wird das funktionalisierte Polymer in Wasser gelöst, tritt eine Fluoreszenzlöschung auf. Durch die feste Anordnung der Farbstoffmoleküle am Polymerrückgrat und die räumliche Nähe zu den Nachbarmolekülen kann eine optimale Ausrichtung und somit eine starke Aggregation der Terrylenfarbstoffe untereinander stattfinden. Das Absorptionsspektrum von **114** im Vergleich zum Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **17b** ist in Abbildung 138 gezeigt.

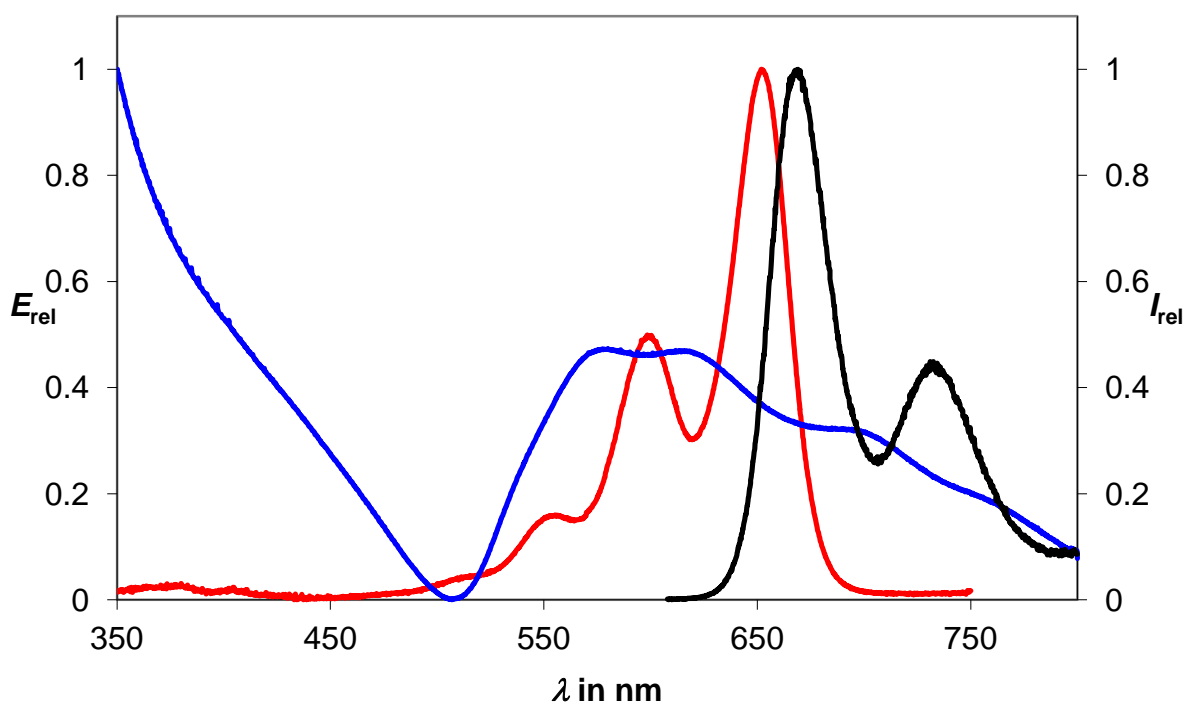


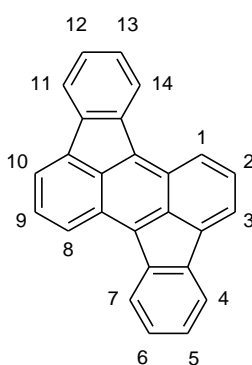
Abbildung 138: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz) von S-13-Terrylenbisimid (17b) in Chloroform, im Vergleich zum Absorptionsspektrum von 114 (blau) in Wasser.

Der derivatisierte Farbstoff (**114**) weist im Absorptionsspektrum nicht mehr die charakteristischen Schwingungsbanden der Terrylenbisimide auf. Es ist nur noch eine leichte Strukturierung erkennbar. Des Weiteren konnte keine Fluoreszenz mehr in diesem System detektiert werden. Mögliche Gründe hierfür könnte zum einen die durch das große π -System verursachte Aggregatbildung sein, zum anderen ein nur sehr geringer Reaktionsumsatz. Dies führt zu einer kleinen Anzahl an Molekülen die an PVA derivatisiert wurden. Auch die von *Pust*^[107] postulierte *H-Aggregat*-Bildung und eine damit verbundene hypsochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums sowie die daraus resultierende Fluoreszenzlöschung kann nicht ausgeschlossen werden.

2.10.1.2 Synthese phosphoreszierender wasserlöslicher Farbstoffe auf Basis von Rubicen

Ein weiteres Ziel war die Entwicklung eines wasserlöslichen phosphoreszierenden Farbstoffs. Bei Phosphoreszenz erfolgt im Gegensatz zur Fluoreszenz ein Übergang vom Singulett in den Triplett-Zustand durch *intersystem crossing* (ISC). Aus dem Schwingungsgrundzustand des Triplett-Zustands erfolgt dann die Relaxation in den elektronischen Grundzustand. Durch den Singulett-Triplett-Übergang ist die Lebensdauer der Phosphoreszenz mit 10^{-4} bis 10^2

Sekunden deutlich länger als die entsprechende Fluoreszenzlebensdauern (ca. 10^{-8} s).^[112] Zudem kann nach erfolgter Anregung dadurch ein Nachleuchten beobachtet werden. Als phosphoreszierender Farbstoff wurde dazu Rubicen verwendet, welches erstmals im Jahre 1873 von *R. Fittig* und *E. Ostermayer*^[113] bei der Synthese von Fluorenon durch Destillation von Diphensäure als Nebenprodukt erhalten wurde. Die Konstitutionsaufklärung des Rubicens gelang erst 55 Jahre später durch die Kondensation von Fluorenon mit Calciumhydrid^[114] oder Magnesium.^[114] Abbildung 139 zeigt die Strukturformel des Rubicens.

**115****Abbildung 139: Strukturformel des Rubicens (115).**

Rubicen (**115**) wird nach einer von *Langhals et al.*^[115] publizierten Methode synthetisiert. Dabei wurde Fluorenon in Biphenyl mit Magnesium-Spänen erhitzt. Die Reaktion setzt nach einer Induktionsperiode bei ca. 290°C schlagartig ein. Die Induktionsperiode ließ sich durch Anätzen der Magnesium-Späne mit Iod deutlich verkürzen. Die Ausbeuten lagen jedoch lediglich bei 15-20%. Das Grundgerüst von Rubicen ist für die Verwendung als Fluoreszenzfarbstoff interessant, da der Grundkörper bereits langwellig, orange fluoresziert. Der Extinktionskoeffizient der längstwelligsten Absorption hat einen Wert von $\epsilon = 12880 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ in Chloroform. Die Anwendungsmöglichkeiten finden sich bis jetzt vor allem in Farbstofflasern, Fluoreszenz-Solarkollektoren und als Singulett-Sauerstoff-Stabilisator^[116]. Um eine Funktionalisierung mit Polyvinylalkohol zu erreichen, musste zuerst eine Acetyl bzw. Aldehydgruppe eingeführt werden. Dies erfolgt durch die Monoacetylierung von Rubicen (**115**). Dabei wird **115** in Nitrobenzol mit Acetylchlorid umgesetzt, wobei Eisen(III)chlorid als Friedel-Crafts-Katalysator eingesetzt wurde. Die analytischen Daten von **116** stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein^[116]. Abbildung 140 zeigt die Synthese von 5-Acetylrubicen (**116**).

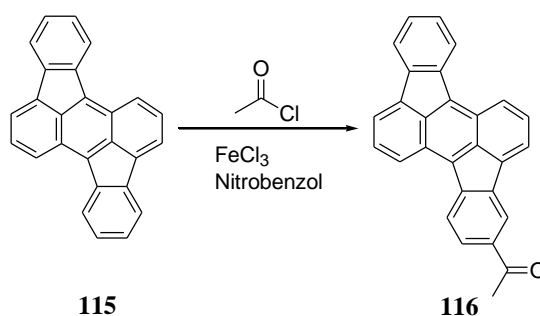


Abbildung 140: Synthese von 116.

Dieser Farbstoff lässt sich jetzt wieder nach der in Abbildung 134 gezeigten Synthese mit Polyvinylalkohol zu **117** umsetzen. Das zugehörige Absorptions- und Fluoreszenzspektrum ist in Abbildung 141 gezeigt.

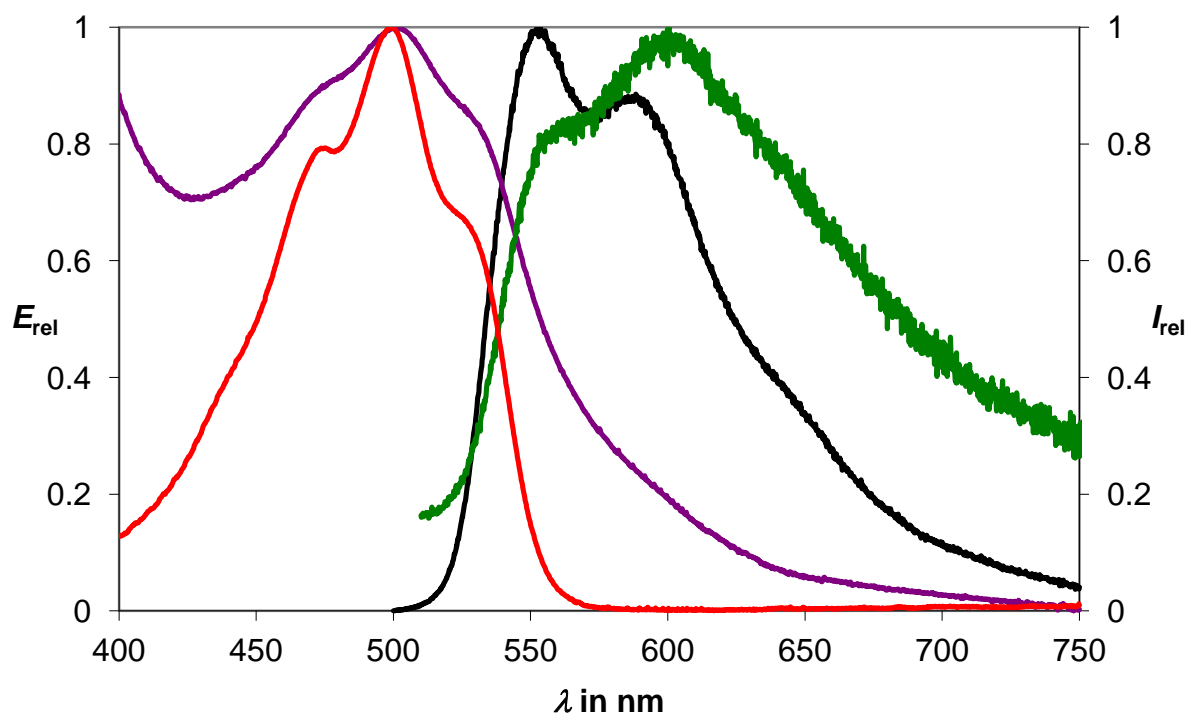
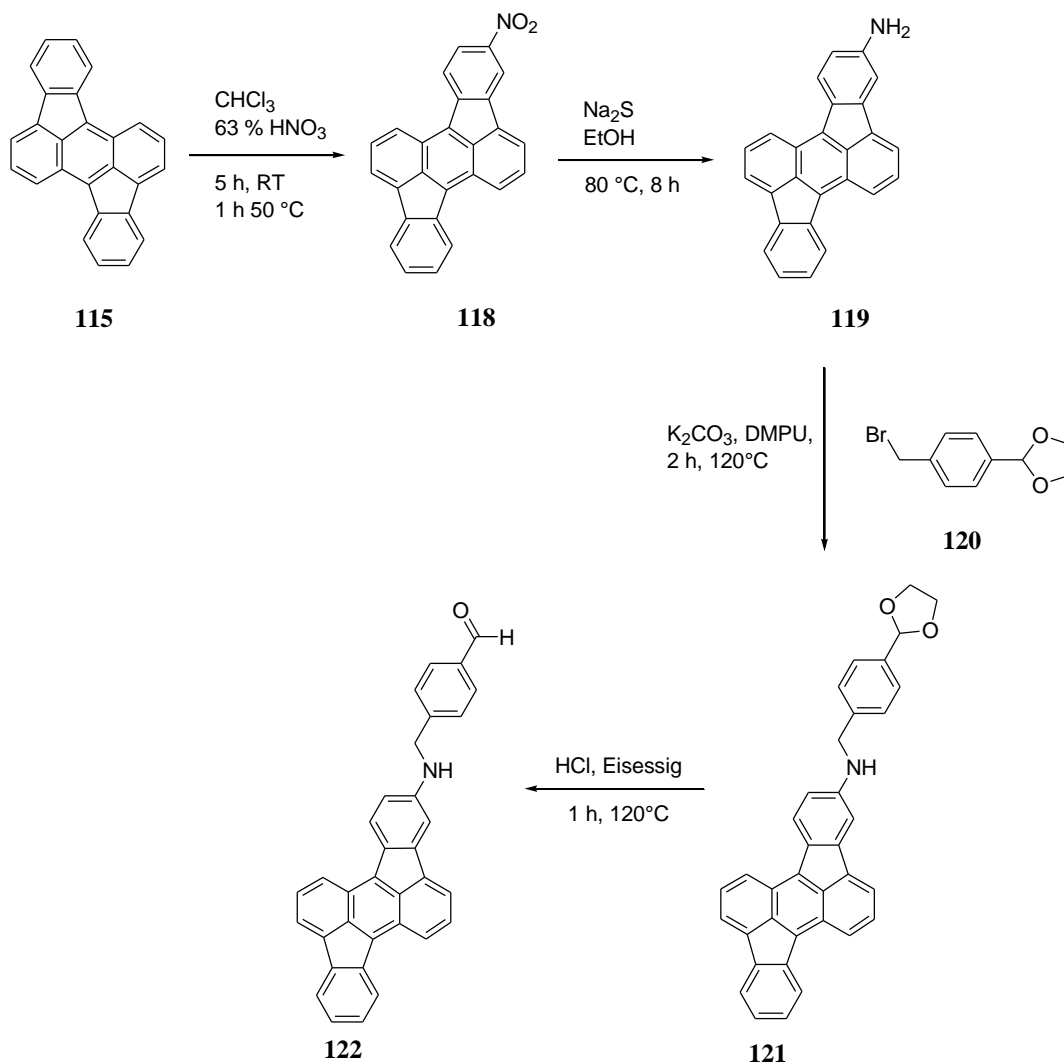


Abbildung 141: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 499 \text{ nm}$) des Farbstoffs 116 im Vergleich zum Absorptions- (lila) und Fluoreszenzspektrum (grün, $\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$) von 117.

Das Absorptionsspektrum von **117** weist die typische Schwingungsstruktur von Rubicen mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 499 \text{ nm}$ auf. Das Fluoreszenzspektrum ist in etwa spiegelbildlich zum Absorptionsspektrum und die Fluoreszenzquantenausbeute liegt bei 24 % in Chloroform-Lösung. Nach der Derivatisierung mit PVA zeigt das UV/Vis-Spektrum von

117 eine abgeschwächte Schwingungsstruktur im Vergleich zum Edukt (**116**). Das Fluoreszenzspektrum von **117** ist gegenüber **116** langwellig verschoben. Auch hier erfolgt eine Fluoreszenzdesaktivierung und es wird ein sehr stark verwaschtes Spektrum erhalten, woraus lediglich eine Quantenausbeute von 10 % festgestellt werden kann.

Durch die Einführung eines Elektronendonors wie etwa einer Aminogruppe kommt es zu einem bathochromen Shift und ein phosphoreszierendes System konnte geschaffen werden, welches an der Grenze des sichtbaren Bereichs absorbiert. Abbildung 142 zeigt eine Übersicht der Synthese. Zuerst wird in einer zweistufigen Synthese das aminosubstituierte Rubicen (**119**) dargestellt. Die Nitrierung des Rubicens (**115**) wurde in Chloroform mit konzentrierter Salpetersäure durchgeführt und wird durch Extraktion mit Chloroform aufgereinigt, um nichtumgesetztes Rubicen abzutrennen. Die Analytik des 5-Nitrorubicens (**118**) stimmt mit den in der Literatur angegebenen Daten überein^[115]. Die Reduktion von **118** erfolgte mit einer 35 % Natriumsulfidlösung in Ethanol. Die rote Reaktionslösung verfärbte sich nach kurzer Zeit violett bis blau. Auch hier erfolgte die Aufreinigung durch extraktive Umkristallisation des Produkts **119**. Die Einführung der Aldehydgruppe wurde durch die Umsetzung von **119** mit 2-(4-Bromomethylphenyl)-[1,3]dioxolan (**120**) in einer S_N2-Reaktion realisiert. Nach beendeter Reaktion erfolgte die Entschützung von **121** durch die Zugabe von 2 M Salzsäure und Eisessig zu **122**.

Abbildung 142: Syntheschema zur Darstellung von **122**.

Die anschließende Derivatisierung mit PVA verlief wieder nach der in Abbildung 134 gezeigten Synthese. In Abbildung 143 sind die Absorptionsspektren von **119** und dem derivatisierten Produkt (**123**) dargestellt. Aufgrund der nicht vorhandenen Fluoreszenz der beiden Proben sind die Fluoreszenzspektren nicht abgebildet.

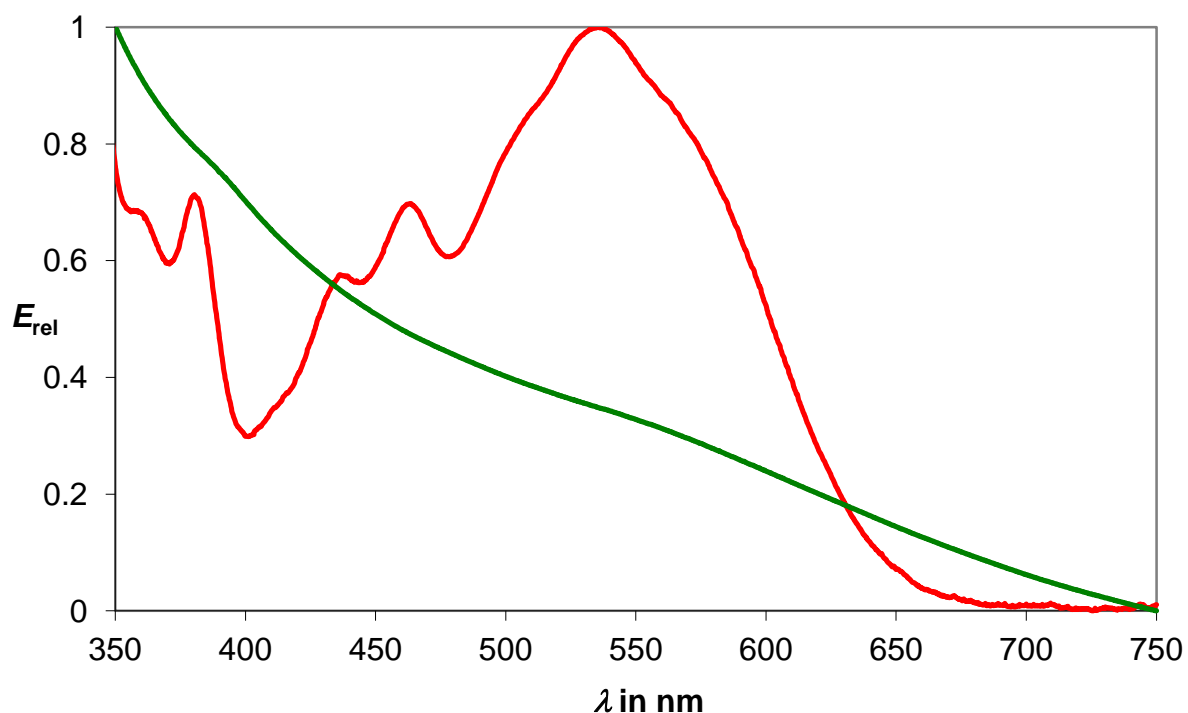


Abbildung 143: Absorptionsspektren von 119 (rot) im Vergleich zu 123 (grün).

Das Edukt (**119**) zeigt die erwartete Schwingungsstruktur von Rubicen (**115**), während es nach der Verknüpfung mit PVA zu einem kompletten Verlust dieser kommt. Es ist nur noch eine breite Absorption im Bereich von 700 bis 400 nm zu sehen. Ein möglicher Grund hierfür ist die Entstehung von Agglomeraten, durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in wässriger Lösung aufgrund der guten H-Donoreigenschaften des Amins. Der starke Anstieg im Spektrum bei kürzeren Wellenlängen kommt durch die Eigenabsorption des PVA zu Stande. Die Partikelgröße der beiden Rubicenderivate wurde auch hier mit *Dynamischer Lichtstreuung* bestimmt und ist in Abbildung 144 gezeigt.

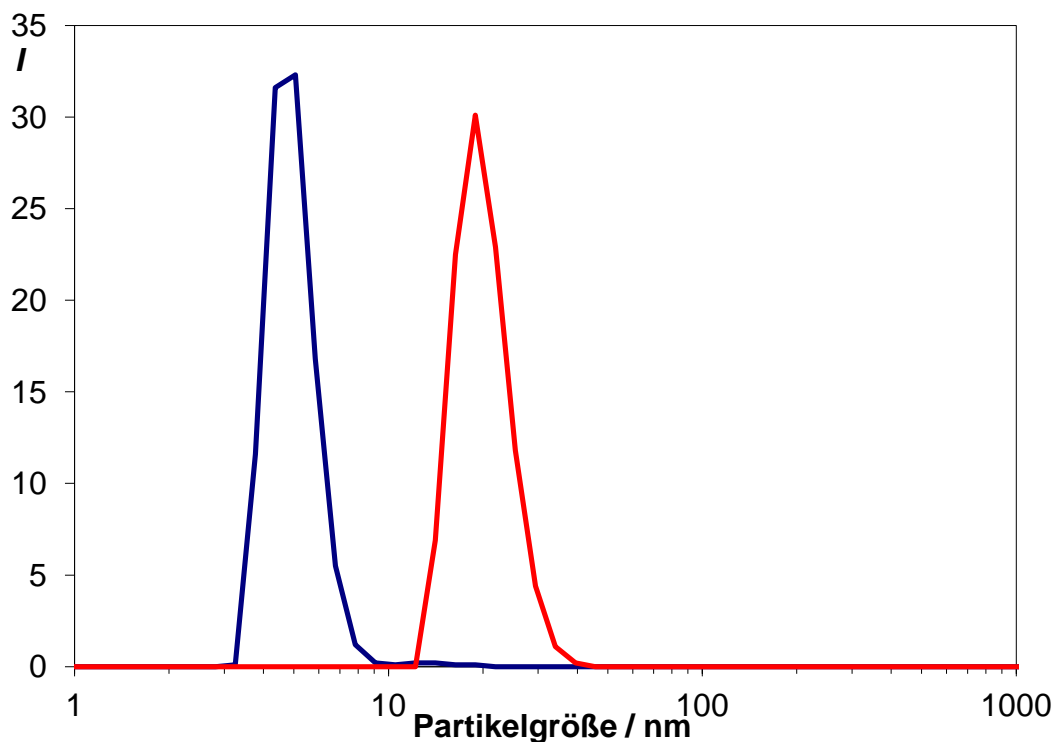


Abbildung 144: Größenverteilung der wässrigen derivatisierten Polyvinylalkohol-Lösungen von **117** (blau) und **123** (rot).

Nicht-derivatisierter Polyvinylalkohol weist Strukturen einer Größe von 80 nm auf.^[107] Die Größenverteilung der Lösungen zeigt jedoch die Ausbildung extrem kleiner Nanostrukturen. **117** zeigt eine durchschnittliche Partikelgröße von 5.85 nm. Der mit Verbindung **122** derivatisierte Polyvinylalkohol (**123**) weicht von der Tendenz ab und zeigt eine Partikelgröße von 18.92 nm. Begründet ist dies ebenfalls durch die guten H-Donoreigenschaften des Amins, das dadurch in wässriger Lösung zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken und somit zur Aggregation neigt.

2.11 *Synthese eines stark fluoreszierenden wasserlöslichen Farbstoffs*

Leider kommt es bei einer Verknüpfung der Farbstoffe an PVA häufig zu einer Abnahme der Fluoreszenz, was den Anwendungsbereich in der Medizintechnik oder anderen Bereichen teilweise einschränkt. Daher wurde in diesem Abschnitt versucht einen wasserlöslichen Farbstoff zu entwickeln der eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute aufweist. Die Tetra-Kaliumsalze der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Terrylyene und Quatterlyene weisen zwar eine Wasserlöslichkeit auf, jedoch ist die Fluoreszenz aufgrund von starken Aggregationseffekten

des großen π -Systems gelöscht oder unter 10 %. Das Perylentetrakaliumsalz hingegen weist eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute von annähernd 100 % auf, die Absorption liegt jedoch durch die Ringöffnung in einem sehr kurzwelligen Bereich. Deshalb wurde nach einem bathochrom absorbierenden System gesucht, welches jedoch kein zu großes π -System besitzt um eine Fluoreszenzminderung durch Aggregationseffekte zu vermeiden. Der Farbstoff **125** vereint all diese Eigenschaften und wurde wie in Abbildung 145 gezeigt, ausgehend von **11b** über eine komplette Verseifung zum nicht literaturbekannten OBISIM-Bisanhydrid (**124**) und anschließender Ringöffnung mit wässriger Kalilauge erhalten.

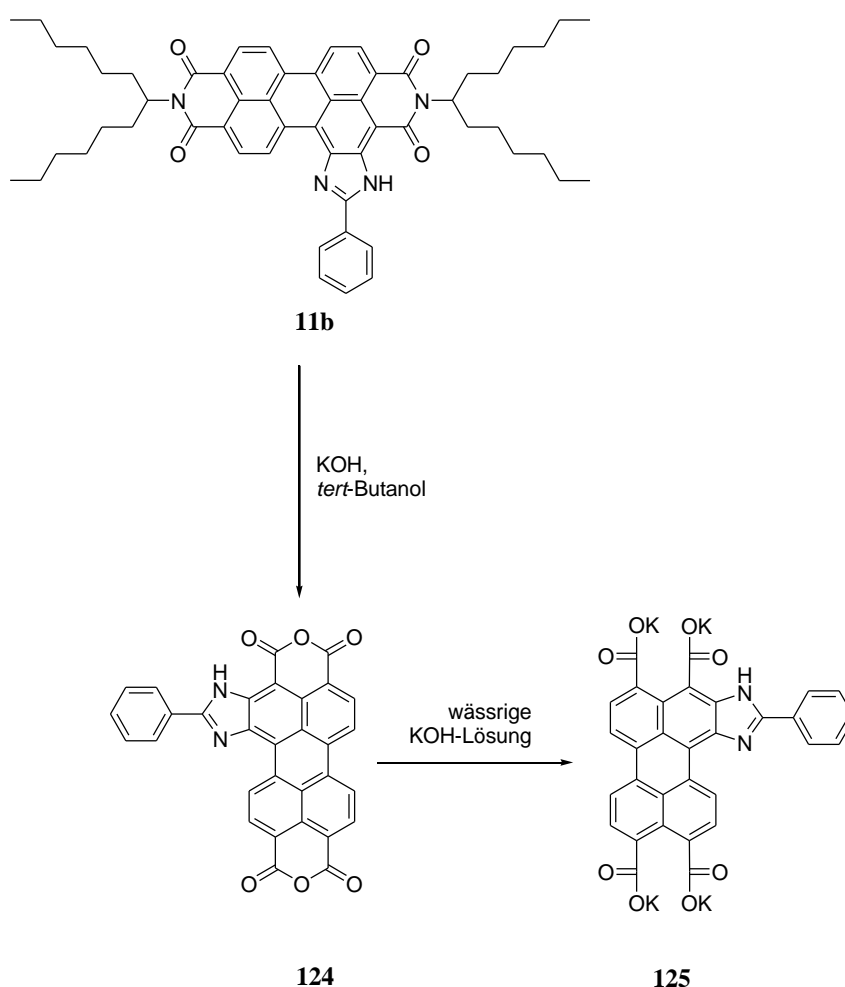


Abbildung 145: Synthese des wasserlöslichen Farbstoffes **125**.

Die Verseifung verläuft dabei analog zur S-13-MIMA-Synthese^[23] mit KOH in *tert*-Butanol, jedoch musste die Reaktionszeit auf 12 h verlängert werden sowie eine Erhöhung der Äquivalente an KOH. Wie schon bei Terrylen- und Quatterrylenbisanhydrid ist auch hier keine weitere Umsetzung mit aliphatischen und aromatischen Aminen möglich. Durch die anschließende Behandlung von **124** mit wässriger KOH-Lösung erfolgte die Ringöffnung des

Carbonsäureanhydrids zum Tetrakaliumsalz (**125**). Abbildung 146 zeigt das zugehörige Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der Verbindung **125**.

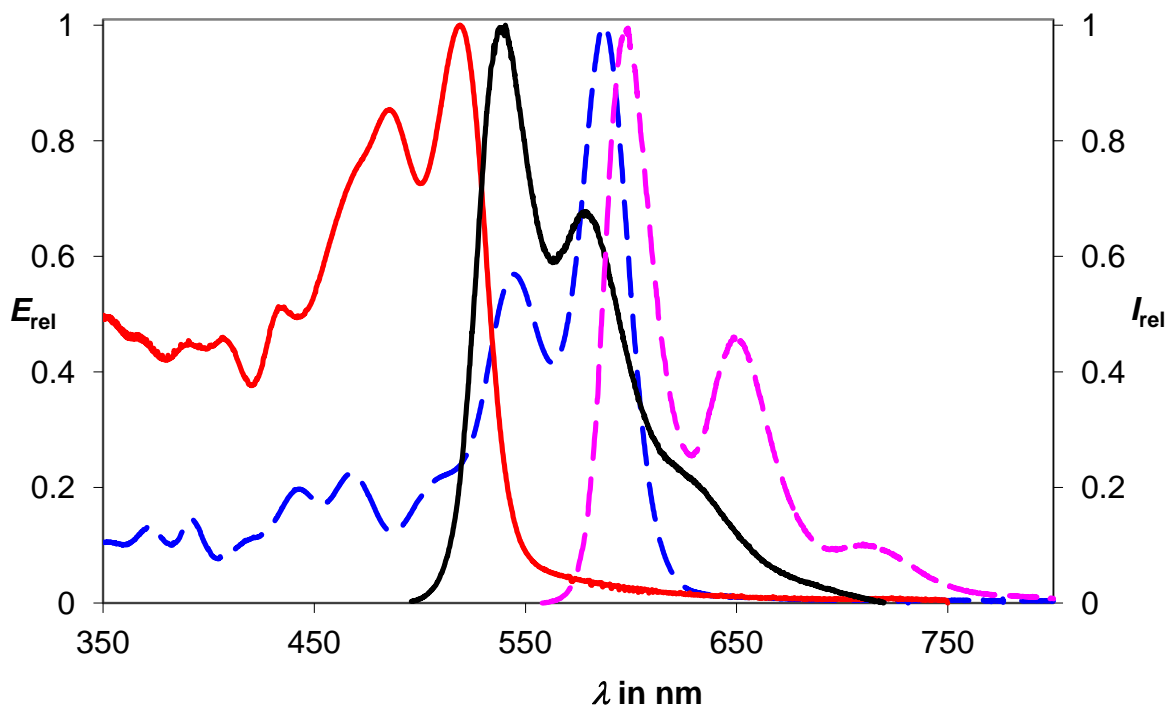


Abbildung 146: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$) des Farbstoffs **125** im Vergleich zum Absorptions- (dunkelblau-gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (rosa-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 542 \text{ nm}$) von S-13-OBISIM (**11b**).

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **125** zeigen noch die Schwingungsstruktur des S-13-OBISIMs (**11b**). Die Ringöffnung bewirkt zwar eine deutlich kurzwellige Verschiebung, jedoch liegt das Absorptionsmaximum von **125** noch bei $\lambda_{\text{max}} = 519 \text{ nm}$ und somit im Bereich der S-13-Perylenbisimide (**9b**). Wie bereits eingangs erwähnt, besitzt diese Verbindung eine Fluoreszenzquantenausbeute von ca. 100 % in Wasser und kann somit als wasserlösliche Fluoreszenzstandardverbindung verwendet werden.^[117]

2.12 *Synthese bi- und trifunktionaler Perylenbisimide*

Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Perylensäurebisanhydrids gelingt eine Bifunktionalisierung nur mit sterisch anspruchsvollen Aminen, die eine ausreichende Löslichkeit des Produkts garantieren. A. Esterbauer verwendet dazu sterisch sehr anspruchsvolle aliphatische Amine mit endständigen Alkinfunktionen die so durch metallorganische Reaktionen weiter umgesetzt werden konnten.^[81] Aufgrund der aliphatischen Kette ist eine fest definierte Orientierung der Reste in Bezug auf den Perylenchromophor unmöglich. Deshalb sollten im folgenden Abschnitt bifunktionale Perylenfarbstoffe entwickelt werden, die sowohl eine ausreichende Löslichkeit als auch eine definierte Orientierung des Restes zum Perylenchromophor aufweisen. Die Bifunktionalität sollte durch das Einführen eines Bromrestes gewährleistet werden. Eine definierte Orientierung ist nur durch die Einführung eines sp^2 -Zentrums zum benachbarten Imidstickstoffatom möglich. Langhals *et al.*^[18] synthetisierten bereits 1982 den in Abbildung 147 gezeigten Perylenfarbstoff (**127**) der diese Eigenschaften aufweist.

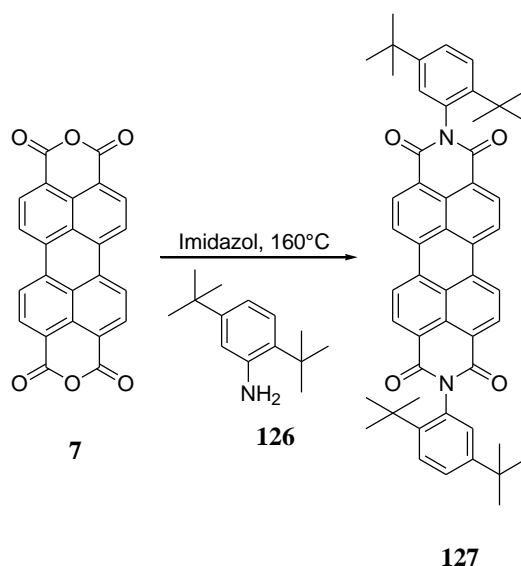


Abbildung 147: Synthese des Farbstoffes **127**.

Dieser wird durch die Umsetzung von R10-Amin (**126**) mit Perylenbisanhydrid (**7**) erhalten. Die *tert*-Butylgruppen sind nötig um eine ausreichende Löslichkeit des Farbstoffs zu gewährleisten. Um die genaue Struktur und Orientierung des Phenylrings zum Chromophor bzw. die Stellung der *tert*-Butylgruppen zueinander aufzuklären, wäre eine Kristallstruktur von **127** sehr hilfreich. Aufgrund der schlechten Kristallisierungseigenschaften von

Perylenbisimiden wurde versucht eine Kristallstruktur des Edukts zu erhalten. Die gezüchteten Kristalle waren jedoch für eine aussagekräftige Kristallstruktur zu klein. Daraufhin wurde durch Einführung eines Tosylrestes versucht die Kristallisationstendenz zu erhöhen. Wie in Abbildung 148 gezeigt, wurde dazu **126** in Pyridin mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid umgesetzt.^[118]

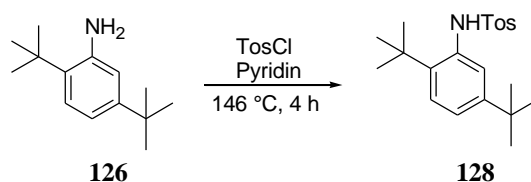


Abbildung 148: Synthese des 2,5-Di-*tert*-butyl-*N*-tosylanilins (**128**).

Durch eine Umkristallisation von **128** aus siedendem Ethanol und anschließendes langsames Einengen der Mutterlauge wurden vermessbare Kristalle erhalten. In Abbildung 149 ist die Kristallstruktur abgebildet.

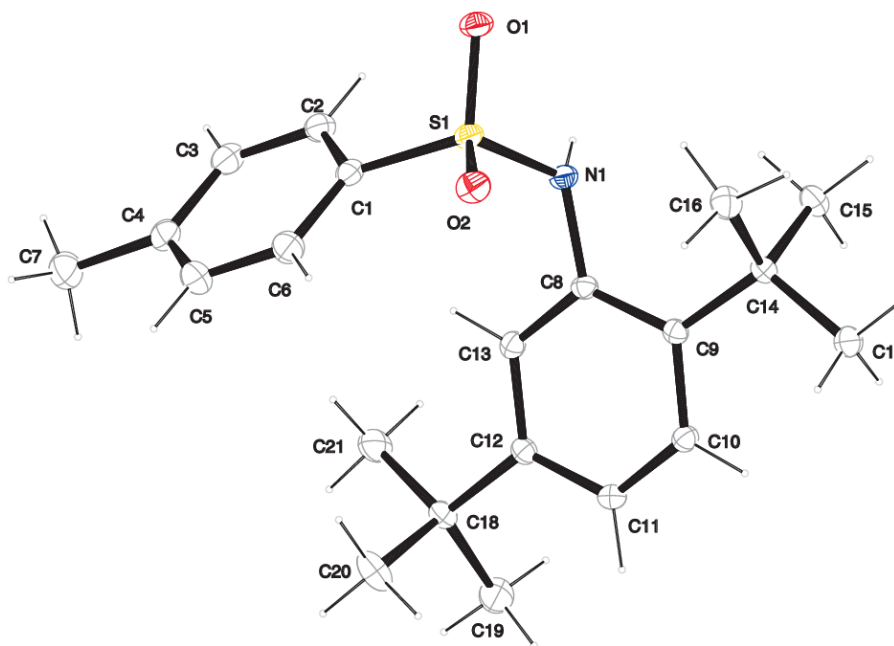


Abbildung 149: Kristallstruktur von 2,5-Di-*tert*-butyl-*N*-tosylanilin (**128**).

Jedoch handelt es sich bei **127** um keinen bifunktionalen Farbstoff, da dieser keine weiteren funktionalen Gruppen besitzt. Deshalb wurde, wie in Abbildung 150 gezeigt, versucht durch eine direkte Bromierung mit elementarem Brom in Chloroform ein Bromatom in *para*-

Stellung einzuführen.

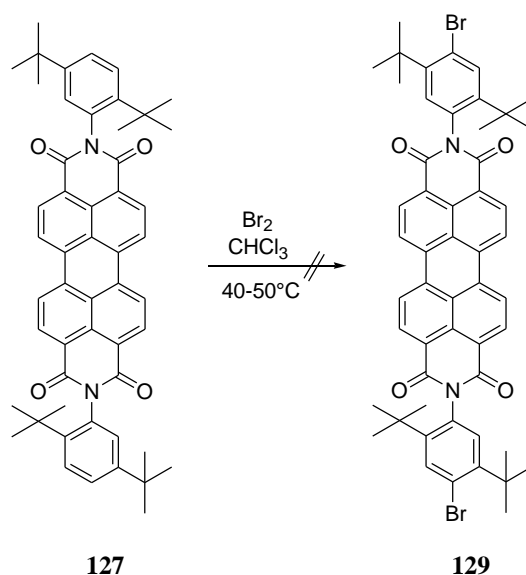


Abbildung 150: Syntheseversuch zum gewünschten Produkt 129.

Dies führte leider nicht zum gewünschten Produkt, bei einer Erhöhung der Äquivalente kam es nach einiger Zeit zu einer Bromierung der *bay*-Region. Somit musste ein alternativer Syntheseweg gesucht werden. Dieser verläuft über die direkte Bromierung des Edukts, welches anschließend in einer Kondensationsreaktion zu **129** umgesetzt werden kann. Aufgrund des +M-Effekts der Aminogruppe läuft die Reaktion bereits bei Raumtemperatur ab und nach 10 Minuten ist ein vollständiger Umsatz erreicht. Jedoch wurde zuerst das Hydrobromid (**130**) erhalten, welches in Methanol gelöst und durch die Zugabe von Natronlauge entfernt werden konnte. Durch Fällung mit dest. Wasser wurde 4-Brom-2,5-di-*tert*-butylanilin (**131**) elementaranalysenrein erhalten.

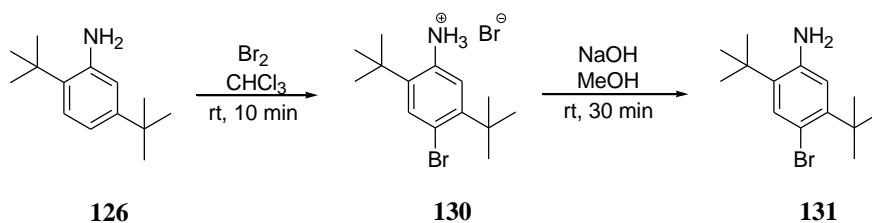


Abbildung 151: Synthese von 131.

Es wurde versucht eine Substitution des Broms in *para*-Stellung zur Aminogruppe über eine Kristallstruktur zu belegen. Jedoch kristallisierte nur das Hydrobromid aus. Abbildung 152 zeigt die Kristallstruktur von Verbindung **131**. Deutlich ist zu erkennen, dass die Substitution

in *para*-Position erfolgte. Durch Fehlordnungen im Kristallaufbau konnte aber keine genauere Kristallstruktur berechnet werden. Die Bindungen Br1-C1 und N1-C4 sind nicht ganz parallel zu C5-C6 und C2-C3. Jedoch ist die erhaltene Kristallstruktur zu schlecht um genauere Aussagen treffen zu können. Aber es konnte gezeigt werden, dass die Bromierung wie erwartet in *para*-Stellung erfolgt.

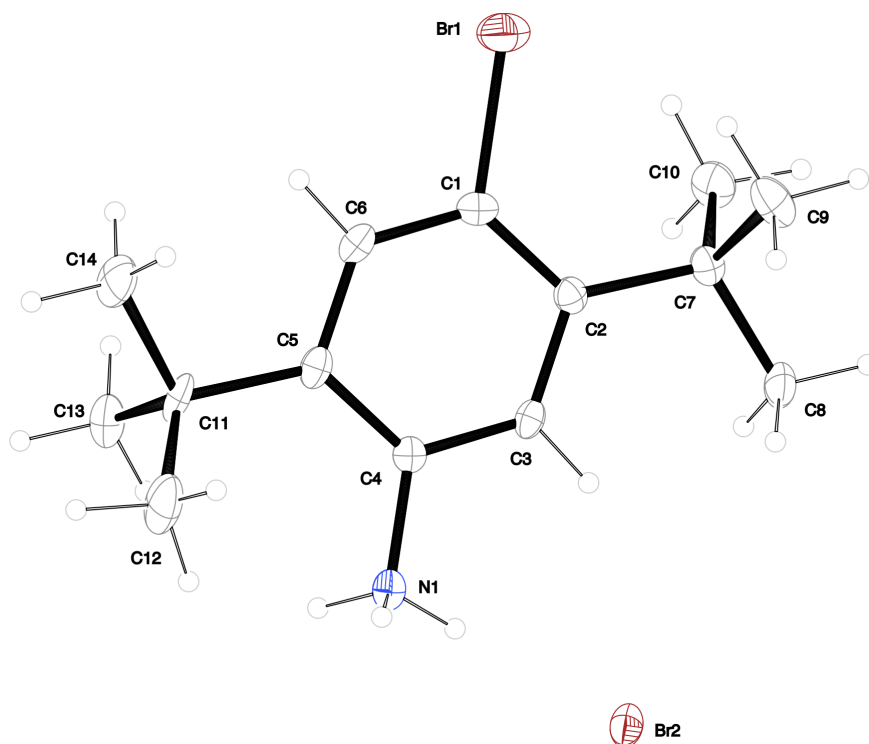


Abbildung 152: Kristallstruktur von 131.

Nach der Entfernung des Hydrobromids mit 2 M Natronlauge konnte das aromatische Amin mit Perylenbisanhydrid (**7**) durch eine Kondensationsreaktion in einer Imidazolschmelze zum gewünschten Produkt **129** umgesetzt werden. Durch die anschließende säulenchromatographische Aufreinigung wurde der Farbstoff **129** elementaranalysenrein und in Ausbeuten von 20 % erhalten. Die verhältnismäßig schlechten Ausbeuten lassen sich durch den $-I$ -Effekt des Bromatoms erklären, der die Nucleophilie desamins etwas abschwächt und somit einen Angriff an den Carbonylkohlenstoff des Carbonsäureanhydrids erschwert. Die Verbindung weist die gleichen optischen Eigenschaften wie **127** auf. In Abbildung 153 ist das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der Verbindung **129** im Vergleich zu **127** gezeigt.

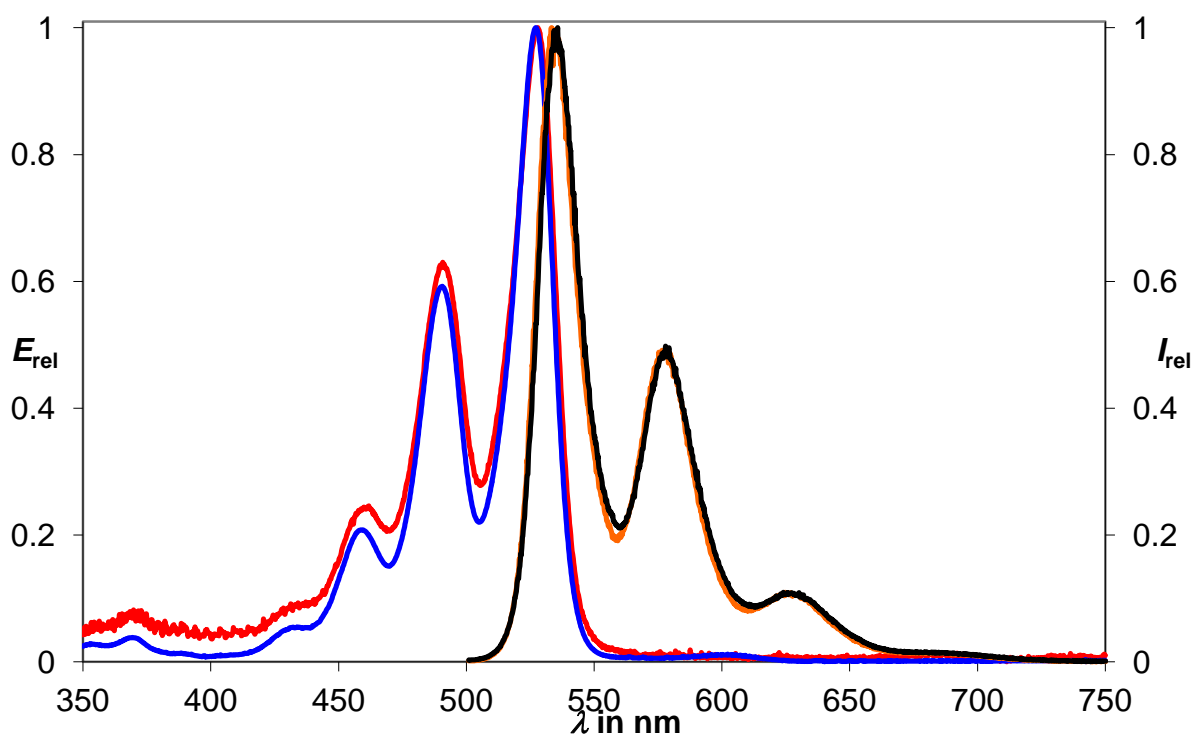


Abbildung 153: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 493$ nm) des Farbstoffs 129 im Vergleich zum Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (orange, $\lambda_{\text{exc}} = 493$ nm) von 127.

Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **129** zeigt wie erwartet die charakteristische Schwingungsstruktur der Perylenbisimide. Mit Absorptionsmaxima bei 461, 491 und 527 nm sowie Fluoreszenzmaxima bei 534, 578 und 627 nm weicht es nur wenig von den Absorptions- und Fluoreszenzspektren des Perylenfarbstoffs **127** ab. Auch die Fluoreszenzquantenausbeute liegt bei nahezu 100 %. Mit diesem bifunktionalen Perylenfarbstoff ist nun eine Ausgangsverbindung für stark fluoreszierende metallorganische Gerüstverbindungen (engl. *metal organic frameworks*, MOFs) geschaffen. Um diesen Farbstoff noch weiter zu funktionalisieren wurde dieser, wie in Abbildung 154 gezeigt, analog zur S-13-Benzoperylensynthese^[86] in geschmolzenem Maleinsäureanhydrid mit Chloranil umgesetzt. Die Verbindung konnte durch NMR-spektroskopische Methoden und durch ein hochaufgelöstes Massenspektrum vollständig charakterisiert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum sind die zwei tiefeldverschobenen charakteristischen Singulettssignale der *ortho*-Wasserstoffe am Perylen zu sehen.

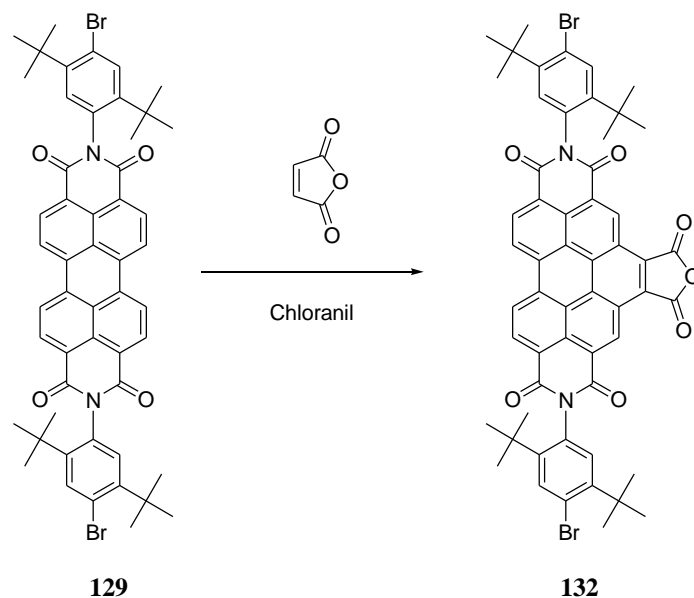


Abbildung 154: Synthese des trifunktionalen Farbstoffs 132.

Dieser Farbstoff besitzt nun drei reaktive Stellen, an denen eine weitere Möglichkeit zur Funktionalisierung besteht. Durch die Kernmodifizierung kommt es jedoch zu einer hypsochromen Verschiebung, welche sowohl im Absorptions- als auch im Fluoreszenzspektrum zu sehen ist (Abbildung 155).

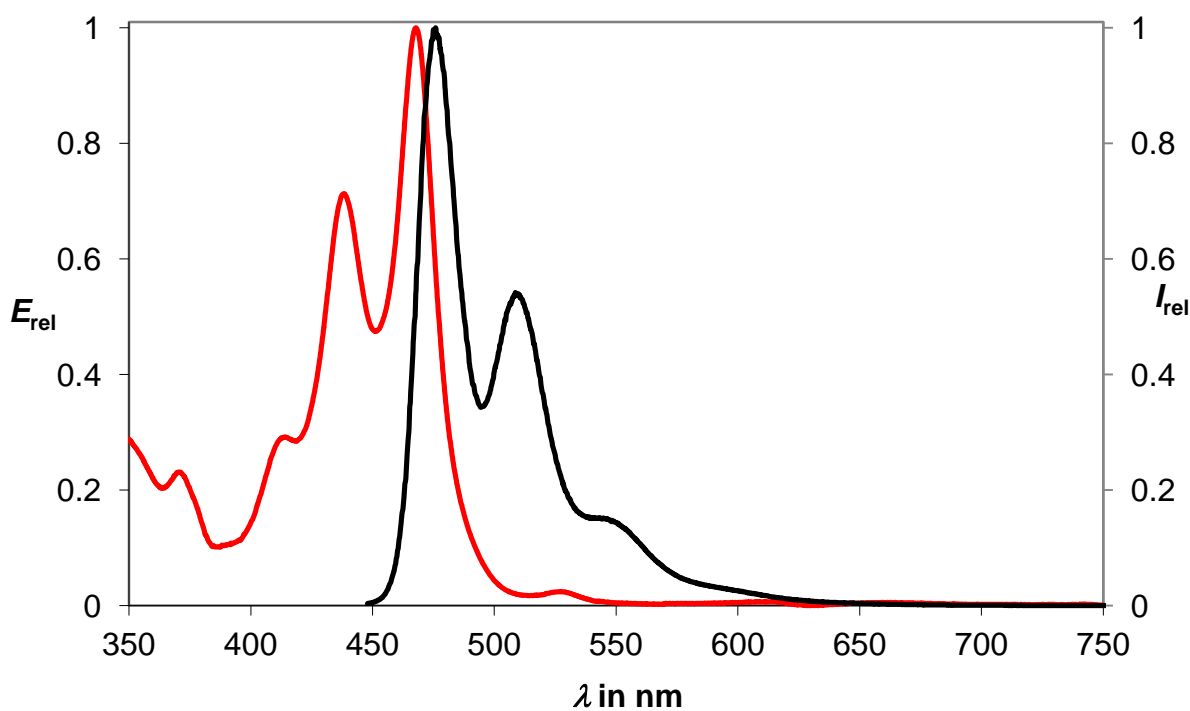


Abbildung 155: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$) des Farbstoffs 132.

Der Farbstoff **132** zeigt identische Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften wie S-13-Benzoperlyen (**14**). Auch die Fluoreszenzquantenausbeute liegt im vergleichbaren Bereich bei 30 %.

Ein störender Faktor bei der Ausbildung mehrdimensionaler Netzwerke könnte in der durch die beiden *tert*-Butylgruppen verursachten sterischen Hinderung liegen. Deshalb wurde im Folgenden versucht jeweils eine *tert*-Butylgruppe wegzulassen und zu prüfen ob die Löslichkeit dennoch hoch genug für weitere chemische Synthesen ist. Dazu wurde unter identischen Reaktionsbedingungen eine Bromierung von 2-*tert*-Butylanilin (**1**) mit elementarem Brom in Chloroform versucht. Überraschenderweise kam es dabei nicht zur Bildung des gewünschten 4-Brom-2-*tert*-butylanilin (**134**).

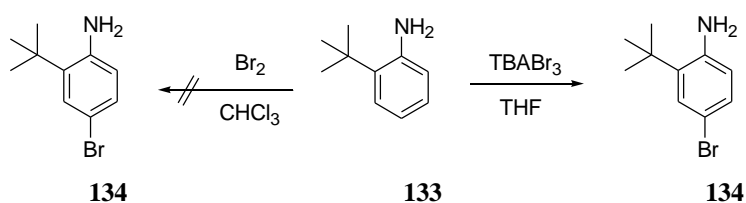


Abbildung 156: Synthese des 4-Brom-2-*tert*-butylanilins (**133**).

Die Synthese von 4-Brom-2-*tert*-butylanilin (**134**) gelingt jedoch durch Bromierung von 2-*tert*-Butylanilin (**133**) mit Tetrabutylammoniumtribromid (TBABr_3) in Tetrahydrofuran. Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein^[119] Durch Umkristallisation aus wenig siedendem Ethylacetat wird **134** in Form eines farblosen Feststoffes erhalten. Dieses Amin kann nun, wie in Abbildung 157 gezeigt, mit Perylencarbonsäureanhydrid (**7**) zu Verbindung **135** durch eine Kondensationsreaktion in geschmolzenem Imidazol umgesetzt werden.

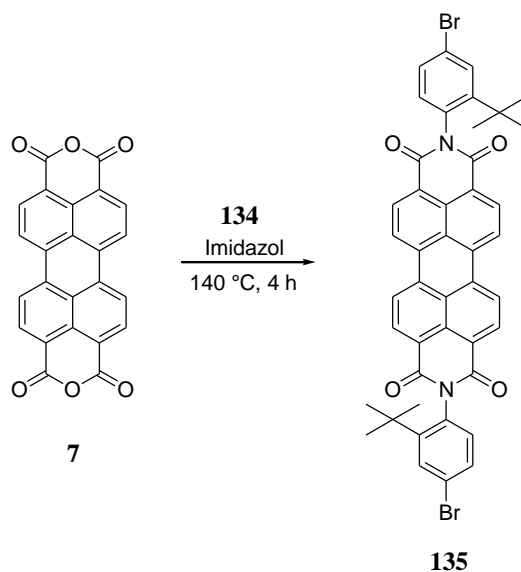


Abbildung 157: Synthese von 135.

Trotz des Fehlens zweier *tert*-Butylgruppen weist diese Verbindung eine ausreichende Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf und kann somit säulenchromatographisch aufgereinigt werden. Die Ausbeuten liegen jedoch auch hier nur bei 15 %. Grund hierfür ist die verringerte Nucleophilie des Amins (**134**). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist deutlich das charakteristische Singulettsignal der beiden *tert*-Butylgruppen zu sehen. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum ist identisch mit **129** und weist ebenfalls die charakteristische Schwingungsstruktur der Perylenbisimide mit Absorptionsmaxima bei 460, 491 und 528 nm sowie Fluoreszenzmaxima bei 534, 578 und 626 nm auf. Auch die Fluoreszenzquantenausbeute liegt bei nahezu 100 %. Somit konnten drei Farbstoffsysteme geschaffen werden, die eine weitere Funktionalisierung mit definierter Orientierung zum Perylenchromophor ermöglichen.

3. Zusammenfassung

Durch die Entwicklung einer einstufigen Synthese des Perylen-3,4-dicarbonsäureimids (**21**) konnte ein effizienter Zugang zur Synthese von Terrylenbisimiden geschaffen werden. Dies ermöglichte die Darstellung des nicht literaturbekannten S-13-Terrylenbisimids (**17b**), welches auf diesem Weg im Grammmaßstab in Laboratorien synthetisierbar ist. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl die einseitige als auch die beidseitige Verseifung von **17b** möglich ist. Das einseitig verseifte Produkt (**31b**) konnte nicht direkt durch eine Decarboxylierung zum S-13-Terrylen-3,4-dicarbonsäureimid (**38**) umgesetzt werden. Infolgedessen wurde ein alternativer Syntheseweg über die Verbindung (**37**) erschlossen. Ausgehend von Terrylenbis-anhydrid (**32**), gelang die Synthese von Terrylen (**40**) sowie die des Tetrakaliumsalzes (**39**) seiner Tetracarbonsäure.

Bei den Quaterrylenbisimiden konnte durch die Verwendung von Pd(OAc)₂ anstelle des bisher verwendeten toxischen Ni(cod)₂ eine Syntheseoptimierung erreicht werden und so der Zugang zum S-13-Quaterrylenbisimid (**18b**) und zum nicht literaturbekannten S-19-Quaterrylenbisimids (**18a**) ermöglicht werden. Des Weiteren konnte über die Verbindung **45** eine völlig neue Synthese von S-13-Quaterrylenbisimid (**18b**) entwickelt werden. Auch hier gelangen sowohl die einseitige als auch die beidseitige Verseifung von **18b** zu **46b** und **47**, sowie die Darstellung des Tetrakaliumsalzes (**48**).

Bei den Farbstoffen **37**, **45** und **50** wurde ein vergrößerter Stokes-Shift beobachtet, der auf dynamische Effekte zurückgeführt wurde, aus denen ein Konzept für den Aufbau von Farbstoffen mit vergrößertem Stokes-Shift entwickelt werden konnte. Zu dessen Verifizierung wurden durch übergangsmetallkatalysierte Reaktionen neue Modellsysteme, wie die Verbindungen **42b**, **52**, **56** und **58** synthetisiert und zusätzlich durch quantenchemische Rechnungen bearbeitet.

Durch die Umsetzung von S-13-OBISIM (**11b**), S-13-Terrylenbisimid (**17b**) und S-13-Quaterrylenbisimid (**18b**) mit Pyrrolidin wurden die nicht literaturbekannten NIR-Farbstoffe **59**, **60**, **61**, **62** sowie **63a** und **63b** auf Basis der *peri*-Arylendicarboxyimide erhalten. Durch reaktionskinetische Untersuchungen der Umsetzung von **17b** und **18b** mit Pyrrolidin konnten die beiden Geschwindigkeitskonstanten *k* ermittelt werden. Diese ist bei S-13-Quaterrylenbisimid (**18b**) um fast eine Zehnerpotenz niedriger, was auf den höheren Elektronenreichtum von **18b** zurückgeführt wurde, der eine nucleophile Substitution

erschwert. Im Falle von **17b** erfolgte eine genauere reaktionskinetische Untersuchung bei verschiedenen Temperaturen. Mit Hilfe der *Arrhenius-Gleichung* und der *Eyring-Theorie* konnte für diese unimolekulare Reaktion die Aktivierungsenergie sowie die Aktivierungsenthalpie und Entropie bestimmt werden.

Diese neuen NIR-Farbstoffe wurden auf ihre Anwendbarkeit in organischen Solarzellen (Grätzel-Zelle) getestet, für die eigens eine Messapparatur entwickelt wurde. Die Testergebnisse zeigten im Vergleich zum kommerziell verwendeten Rutheniumfarbstoff (**65**) eine höhere Effizienz. Somit konnten effizientere, günstigere und ökologisch unbedenkliche Farbstoffsysteme geschaffen werden, die sich bestens für die Anwendung in organischen Farbstoffsolarzellen eignen.

Mit der Synthese von **64** konnte ein neuer NIR-Farbstoff geschaffen werden bei dem im Vergleich zu den pyrrolidiny substituierten Farbstoffen keine komplette Fluoreszenzlöschung stattfindet. Bei dieser Verbindung sowie bei S-13 Terrylenbisimid konnte eine Temperaturabhängigkeit sowohl der Absorptions- als auch der Fluoreszenzspektren festgestellt werden. Dadurch ergeben sich, aufgrund des günstigen Fluoreszenzbereichs beider Verbindungen, Anwendungen als Fluoreszenzthermometer.

Durch die Synthese der Trichromophore **71** und **74**, welche zueinander orthogonal stehende Übergangsmomente besitzen, konnte die neu entwickelte Theorie des *Förster-Resonanz-Energietransfer* auf diese Systeme ausgedehnt werden. Durch die Aufnahme transienter Absorptionsspektren konnte die Geschwindigkeitskonstante des stattfindenden Energietransfers ermittelt werden. Zudem konnte dadurch gezeigt werden, dass in diesen Systemen eine Doppelanregung des Donors möglich ist. Durch die Einführung eines Butan-Spacers konnte der Trichromophor **76** realisiert werden, bei dem die Orthogonalität der Übergangsmomente zueinander aufgehoben ist. In diesem System lässt sich ein effizienter FRET-Übertrag beobachten.

Des Weiteren wurden analog zu **71** und **74** die Trichromophore **79** und **81** synthetisiert bei denen im Vergleich zu **71** und **74**, der Akzeptor Perylen durch das kürzerwellig absorbierende Naphthalin ausgetauscht wurde, welches somit die Eigenschaften des Donors übernimmt. Beide Verbindungen zeigen einen Energietransfer, jedoch kommt es bei **81** aufgrund der räumlich sehr nahe stehenden Chromophore zu *Excitonenwechselwirkungen*, die sich deutlich im Fluoreszenzspektrum widerspiegeln.

Mit den Bichromophoren **90** und **92** wurden zwei neue Breitbandfarbstoffe mit linear und orthogonal stehenden Übergangsmomenten geschaffen, die sich aufgrund ihres breiten Absorptionsbereichs als Fluoreszenzstandardverbindungen zur Bestimmung von

Fluoreszenzquantenausbeuten in diesem Wellenlängenbereich eignen. Diese beiden Verbindungen zeigen zudem eine FRET-Rate nahe bei 100 %.

Mit der Einführung einer Aminogruppe in den Perylenkern wurde die Basis geschaffen, um die Bi- und Trichromophore **95**, **96** und **99a**, **99b** sowie **100a** und **100b** zu synthetisieren. Diese Farbstoffe weisen aufgrund ihrer Kernsubstitution breite Absorptionsspektren auf und können somit als Breitbandlichtsammelsysteme verwendet werden.

Durch die Verwendung des axial chiralen Diamins (**101**) konnten sowohl axial chirale Homos als auch Heterobichromophore synthetisiert werden. Für die Homobichromophore **102**, **103** und **104** wurden ausgeprägte excitonengekoppelte CD-Spektren erhalten, aus denen die absolute Konfiguration der Verbindungen in Bezug auf den Schraubensinn der Chromophore bestimmt werden konnte. Im Falle von **102** und **103** wurden zusätzlich CPL-Messungen durchgeführt, die den zirkular polarisierten Anteil des Fluoreszenzlichts zeigen. Die heterobichromophoren Verbindungen **107**, **108**, und **109** wurden sowohl auf ihre chiroptischen Eigenschaften untersucht als auch auf einen eventuell stattfindenden *Förster-Resonanz-Energie-Transfer*. Bei **107**, **108** ist ein vollständiger Energietransfer des Donors auf den Akzeptor zu beobachten und es wird zusätzlich ein für Heterochromophore stark ausgeprägtes CD-Spektrum erhalten. **109** zeigt ebenfalls eine FRET-Rate nahe bei 100 %, jedoch kommt es in diesem System zu einem *destruktiven Excitoneneffekt*, wodurch nur noch ein geringer CD-Effekt detektierbar ist.

Durch die Derivatisierung von **113** an PVA konnte ein langwellig absorbierender, wasserlöslicher Farbstoff geschaffen werden. Auch die Darstellung phosphoreszierender Nanopartikel konnte durch die *Polymeranaloge-Reaktion* der Rubicenderivate **116** und **121** mit PVA realisiert werden. Mit der zweifachen Verseifung des S-13-OBISIMs (**11b**) zum Bis-anhydrid (**124**) und der anschließenden Umsetzung zum Tetrakaliumsalz (**125**), gelang die Synthese eines wasserlöslichen Farbstoffs mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von annähernd 100 %. Somit eignet sich **125** bestens als Fluoreszenzstandardverbindung für die Bestimmung von Fluoreszenzquantenausbeuten in Wasser.

Abschließend konnten durch die Verbindungen **129**, **135** und **132** bi- und im Falle von **132** trifunktionale Perylenfarbstoffe entwickelt werden, die eine definierte Orientierung der funktionellen Gruppen zum Chromophor aufweisen und so ideale Ausgangsverbindungen zur Synthese dreidimensionaler Netzwerke darstellen.

4. Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Für die Synthesen wurden Lösungsmittel in technischer Qualität verwendet, die bei Bedarf entsprechend gängigen in der Literatur beschriebenen Methoden absolutiert wurden.^[120] Alle verwendeten Chemikalien wurden über die Firmen Merck/VWR, Fluka, Acros, BASF, Sigma, Riedel-de-Häen oder Aldrich bezogen.

1-Hexylheptylamin, 1-Nonyldecylamin sowie 2,5-Di-*tert*-Butylanilin werden nach einer Standardvorschrift synthetisiert und gereinigt.^[121]

Soweit nötig wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet. Versuche wurden dabei in *Schlenktechnik* an einer Feinvakuumanlage durchgeführt. Der Arbeitsdruck der verwendeten zweistufigen Drehschieberpumpe RZ-2 der Firma Vaccubrand betrug hierbei höchstens 1×10^{-3} mbar. Die Glasgeräte wurden im Feinvakuum mit einem Heißluftgebläse bei 650 °C ausgeheizt und anschließend mit Inertgas befüllt. Als Inertgase wurden Stickstoff der Reinheit 5.0 oder Argon der Reinheit 4.8 verwendet. Lösungsmittel wurden unter reduziertem Druck an einem Rotationsverdampfer der Firma Heidolph oder Büchi im Membranpumpen-Vakuum bei min. 1 mbar entfernt. Die Einwaage der verwendeten Substanzen erfolgte an einer Analysewaage PG503 der Firma Mettler Toledo mit einer Genauigkeit von ± 0.1 mg. Proben für quantitative UV/Vis-Spektren wurden an einer Ultramikrowaage der Firma Satorius mit einer Genauigkeit von ± 0.01 µg eingewogen.

Die dargestellten Produkte wurden mit den folgenden Methoden gereinigt:

Dünnschichtchromatographie:

Die Dünnschichtchromatogramme wurden auf DC-Aluminiumfolien (Kieselgel 60 F₂₅₄) der Firma Merk und auf DC-Aluminiumfolien (Alugramm[®] Alox N/ UV₂₅₄) der Firma Macherey & Nagel angefertigt.

Säulenchromatographie:

Für die präparative Trennung der synthetisierten Verbindungen wurden Glassäulen

verschiedener Größe eingesetzt. Eine D2-Glasfritte vor dem Auslass der Säule diente zum Filtern des Eulats. Als stationäre Phase wurde Geduran *Kieselgel 60* der Firma Merck mit einer Korngröße von 0.063-0.200 μm oder neutrales bzw. basisches Aluminiumoxid der Firma Machery & Nagel verwendet.

Bei flüssigen Produkten erfolgte die Reinigung mittels fraktionierender Destillation im Feinvakuum.

4.2 Analytik

Für die analytischen Bestimmungen wurden folgende Methoden und Geräte verwendet:

Schmelzpunktbestimmung:

Stuart SMP 10 (Messbereich bis 250 °C)

Büchi 535 Melting Point (Messbereich bis 250 °C)

NMR-Spektroskopie:

200 MHz: *Varian Mercury 200*

300 MHz: *Varian Vnmrs 300*

400 MHz: *Varian Inova 400, Varian Vnmrs 400*

600 MHz: *Varian Vnmrs 600*

IR-Spektroskopie:

Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR System unter Verwendung einer ATR-Einheit. Die Probe kann dabei direkt auf die Probenzelle aufgetragen. Die Absorptionsmaxima werden bei allen Proben in der Einheit cm^{-1} angegeben und erstrecken sich über einen Bereich von 400 bis 4000 cm^{-1} . Für die qualitative Charakterisierung der Absorptionsbanden werden folgende Abkürzungen verwendet: sehr stark (vs), stark (s), mittel (m) und schwach (w).

Optische Spektroskopie:

Messungen wurden in *Hellma* Präzisionsküvetten aus Quarzglas mit einer Schichtdicke von 10 mm durchgeführt. Als Lösungsmittel wurden Uvasol-Lösungsmittel der Firma Merck.

CD-Spektroskopie:

Jasco J 810 Spectropolarimeter – Parameter: Spektrale Bandbreite 0.5 nm (2 nm), Integrationszeit 0.25 s (1 s), Datenintervall 0.2 nm, Abtastrate 200 nm/min.

UV/Vis-Spektroskopie:

Varian Cary 5000: Messungen von 200-3200 nm, Integrationszeit 0.100 s, Datenintervall 0.200 nm, Abtastrate 120 nm min⁻¹, Spektrale Bandbreite 0.200 nm. Temperierung der Proben erfolgt über ein *Varian Cary PCB 150 water peltier system*.

Bruins Instruments Omega 20: Messungen von 350-750 nm, Spaltbreite bei Messungen im UV-Bereich 0.350 mm, Spaltbreite bei Messungen im Vis-Bereich 0.200 mm, Datenintervall 0.200 nm

Fluoreszenzspektroskopie:

Varian Cary Eclipse, Detektor Hamamatsu R3896, Anregungsspalt 5.0 nm, Detektionsspalt 5.0 nm, Datenpunktabstand 0.20 nm, Integrationszeit 0.10 s, Detektorspannung variierend, meist 590 mV, Abtastrate 120 nm min⁻¹, Temperierung erfolgt im thermostatisierbaren 4-fach Küvettenhalter.

Fluoreszenzquantenausbeuten:

Die Messung erfolgte nach der Betriebsanweisung zur Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten.¹²²

Massenspektrometrie:

EI-, CI- und FIB-Messungen:

Messungen wurden an einem *Finnigan MAT 95* durchgeführt. Die Auflösung war bei Niederauflösung auf etwa 1000 und bei Hochauflösung auf etwa 5000 eingestellt. Je nach Methode wurden Massenbereiche von 40 bis 3040 u aufgenommen. Elektronenstoß Ionisation (EI) und Chemische Ionisation (CI) wurde bei einer Quelltemperatur von 250 °C und einer Elektronenenergie von 70 eV durchgeführt. Für EI Spektrenvergleiche diente die *NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library 02*

Für CI wird Isobutan als Reaktantgas bei einem Quellaußendruck von 2×10^{-4} bar verwendet. Direktverdampfungs-Proben (DEP/EI, DEP/CI) wurden auf einem Platinfaden von 20 bis 1600 °C mit einer Rate von 120 Grad/min geheizt, Direktinsertions-Proben (DIP/EI, DIP/CI)

in einem Aluminiumtiegel von 20 bis 400°C mit einer Rate von 60 Grad/min geheizt.

Fast Ion Bombardement-Proben (FIB) werden durch Beschuss mit 20 kV schnellen Cäsium-Ionen einer 2-Nitrobenzylalkohol (NBA) oder Glycerin (G) Matrix auf einem Kupfer-Target ionisiert. Atmosphärendruck Chemische Ionisation (APCI) wird an einem *Thermo Finnigan LTQ FT* durchgeführt. Die Auflösung ist auf 100 000 bei m/z 400 eingestellt. Je nach Methode werden Massenbereiche 100 bis 2000 u aufgenommen. Der Entladungsstrom beträgt 5 μ A, die Verdampfungstemperatur 400°C, die Heizkapillarentemperatur 300°C.

ESI-Messungen:

Messungen wurden an einem *Thermo Finnigan LTQ FT* durchgeführt. Die Auflösung war auf 100.000 bei m/z 400 eingestellt. Je nach Methode wurden Massenbereiche von 50 bis 2000 u aufgenommen.

Elektrospray Ionisation (ESI) Messungen wurden an einer *IonMax* Ionenquelle mit ESI-Kopf durchgeführt. Die Spraykapillarenspannung betrug 3 kV, die Heizerkapillarentemperatur 200°C und der Stickstoff Schießgasdruck 30 arb.

MALDI-Messungen:

Die Messungen wurden an einem *Bruker Daltonics Autoflex II* vorgenommen. Als Matrix wurde dabei eine Lösung aus Anthracen in Chloroform verwendet.

Elementaranalytik

Die molekulare Zusammensetzung von zu charakterisierenden Verbindungen erfolgt im Mikroanalytischen Labor an einem *vario EL cube* der Firma Elementar.

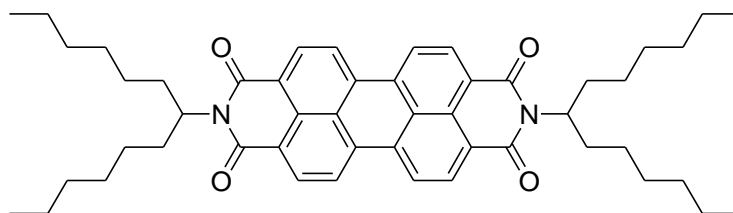
Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Bestimmung der Partikelgröße von wässrigen Lösungen erfolgt über einen *Nano ZS* der Firma Malvern. Dieser wird mit einem 4 mW He-Ne-Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm betrieben, wobei die Detektion über eine Avalanche-Photodiode erfolgt

4.3 *Synthese von peri-Arylendicarboxyimiden*

4.3.1 *Synthese von Terrylenbisimiden und deren Derivate sowie Vorstufen*

4.3.1.1 **2,9 Bis-(1-hexylheptyl)anthra[2,1-,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (9b)^[19]**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid (**7**) (10.0 g, 25.5 mmol) und 1-Hexylheptylamin (12.0 g, 60.0 mmol) werden in Imidazol auf 140°C erhitzt und 1.5 h gerührt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 250 mL 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit Wasser gewaschen und anschließend im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Laufmittel. Das Produkt wird als stark fluoreszierende dritte Bande eluiert.

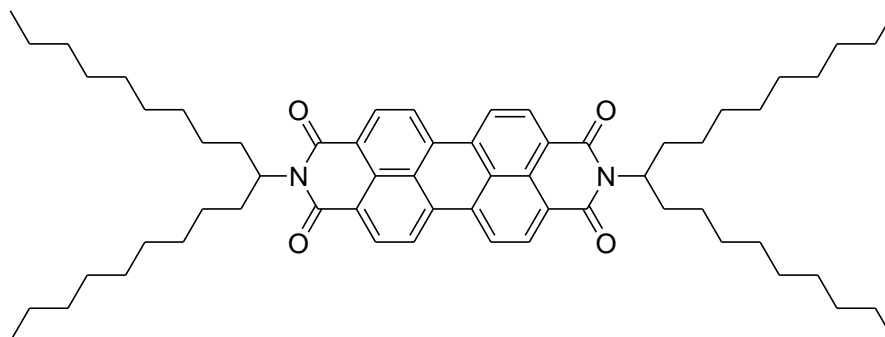
Ausbeute: 13.2 g (69 %) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: 157–158°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.60.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 0.83 (t, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.17–1.38 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.82–1.90 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 2.19–2.27 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 5.14–5.21 (m, 2 H, 2 × NCH), 8.62–8.74 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{arom.}).

4.3.1.2 2,9-Bis-(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9-def,6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (9a)^[19]



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid (**7**) (6.71 g, 17.8 mmol) und 1-Nonyldecylamin (2.00 g, 7.12 mmol) werden in Imidazol auf 140°C erhitzt und 3 h gerührt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit Wasser gewaschen und anschließend im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Laufmittel. Das Produkt wird als stark fluoreszierende dritte Bande eluiert.

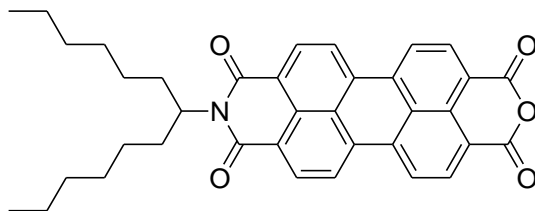
Ausbeute: 13.2 g, (69 %) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: 100-101°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.84.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 0.83 (t, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.17–1.38 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.82–1.90 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 2.19–2.27 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 5.14–5.21 (m, 2 H, 2 × NCH), 8.62–8.74 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{arom.}).

4.3.1.3 N-(1-Hexylheptyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid (10)^[19]



2,9 Bis-(1-hexylheptyl)anthra[2,1-,9-*def*;6,5,10-*d'ef'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **(9b)** (9.00 g, 11.9 mmol) wird in 135 mL *tert*-Butylalkohol aufgeschlämmt und auf 100°C erhitzt, bis eine homogene Lösung vorliegt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend mit fein gemörsertem 85 proz. Kaliumhydroxid (3.90 g, 59.4 mmol) versetzt und genau 12 min. bei 100°C gerührt. Im Anschluss wird die Lösung, mit 180 mL einer 1:1 Mischung aus Eisessig und 2 M Salzsäure abgebrochen und das Produkt ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform und anschließend Chloroform/Eisessig 10:1. Das Produkt wird als dritte, stark fluoreszierende Bande eluiert.

Ausbeute: 5.44 g (80 %) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

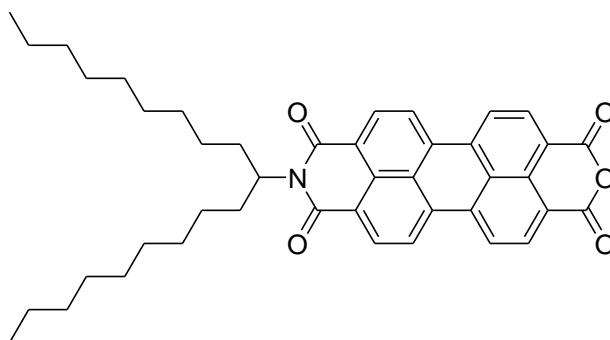
R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.28.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922.9 (vs), 2854.1 (s), 1766.7 (vs), 1722.8 (s), 1698.8 (vs), 1656.0 (vs), 1591.8 (vs), 1505.6 (w), 1455.5 (w), 1404.3 (m), 1353.7 (m), 1312.6 (vs), 1265.4 (m), 1246.1 (s), 1199.4 (m), 1176.3 (w), 1139.4 (m), 1122.4 (m), 1010.3 (br.), 853.6 (w), 807.9 (m), 775.9 (w), 735.6 (m), 634.5 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 0.80 (t, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.17–1.38 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.82–1.90 (m, 2 H, β-CH₂), 2.19–2.27 (m, 2 H, β-CH₂), 5.14 – 5.21 (m, 1 H, NCH), 8.62–8.74 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{arom.}).

MS (DEP/EI): m/z (%): 573 (37) [M^+], 391 (100), 374 (8), 347 (10), 319 (7).

4.3.1.4 *N*-(1-Nonyldecyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid
(10a)^[19]



N,N'-Bis-(1-nonyldecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebis(dicarboximid) (**9a**) (16.7 g, 18.0 mmol) wird in 200 mL *tert*-Butanol aufgeschlämmt und 30 min. bei 100°C gerührt. Zu dieser Lösung wird fein gemörstertes 100 proz. KOH-Pulver (4.05 g, 72.1 mmol) gegeben und 15 min. bei 100°C gerührt. Danach wird die Reaktion durch Zugabe von 200 mL einer 1:1 Mischung aus Eisessig und 2 M Salzsäure beendet. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit Chloroform und anschließend Chloroform/Eisessig 20:1.

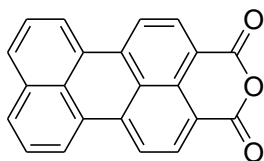
Ausbeute: 9.2 g (78 %) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.10.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$) 1.13-1.40 (m, 28 H, $14 \times \text{CH}_2$), 1.82-1.90 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.11-2.28 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.15-5.31 (m, 1 H, NCH), 8.42-8.63 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$).

MS (DEP/EI): m/z (%): 657 (41) [M^+], 390 (100), 373 (9).

4.3.1.5 Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (21)

Unter Wasser- und Sauerstoffausschluss in Stickstoffatmosphäre wird Kupferpulver (0.162 mg, 2.52 μmol) in 3-Picolin (23 mL) 5 h bei 85°C gerührt. Es erfolgt Zugabe von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid (**7**) (200 mg, 0.510 mmol) und es wird 90 h lang unter Rückfluss bei 165°C erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen, versetzt mit Salzsäurelösung (1.20 L, 2 M) und filtriert das Rohprodukt ab. Der getrocknete und verriebene Filterkuchen wird in eine Extraktionshülse gegeben und über einen Extraktionsaufsatz mit Chloroform extrahiert. Im Anschluss folgt eine säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit Chloroform/Ethanol (50:1) als Laufmittel.

Ausbeute: 52.5 mg (32 %) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: >300°C.

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.25.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): $\delta = 7.67\text{-}7.74$ (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$) 7.99 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.5$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.49 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.52 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.64 ppm (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 489 (1.00), 513 nm (0.87).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 489$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 544 (1.00), 585 nm (0.82).

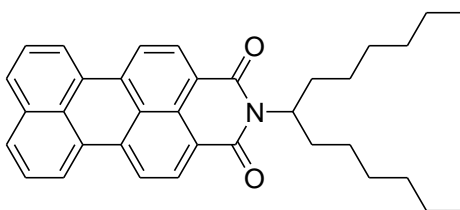
Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 489$ nm, $E_{489 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0256$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (DEP/EI): m/z (%): 322.1 (0.5) [M^+], 94.1 (6), 93.1 (100), 92.1 (28), 84.9 (6), 82.9 (8),

67 (5), 66.0 (25), 65.0 (17), 63.0 (5).

HRMS (C₂₂H₁₀O₃): Ber.: *m/z*: 322.0630; $\Delta = + 0.0010$
 Gef. *m/z*: 322.0640.

4.3.1.6 *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**19b**)^[44]



Methode 1:

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wurde Cu-Pulver (5.06 g, 79.6 mmol) in 600 mL 3-Picolin suspendiert. Nach 6 h Rühren bei 85°C wurde *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäurebisanhydrid (**10b**) (9.13 g, 15.9 mmol) hinzugefügt und 16 h bei 155°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 500 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit CHCl₃ als Laufmittel aufgereinigt. Das Produkt wurde als intensiv rot-orange fluoreszierende Bande isoliert.

Ausbeute: 5.43 g (68 %) roter Feststoff.

Methode 2:

Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**21**) (1.00 g, 3.10 mmol) und 1-Hexylheptylamin (680 mg, 3.41 mmol) werden in 5 g Imidazol 2 h auf 140°C erhitzt. Durch Zugabe von 2 M Salzsäure (200 mL) wird die Reaktion abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert und bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Der Farbstoff kann ohne weitere Aufreinigung verwendet werden.

Ausbeute: 1.54 g (99 %) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: 167 °C.

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.85.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3319 (w), 3069 (w), 2954 (s), 2854 (s), 1769 (s), 1732 (m) 1697 (s), 1657 (s), 1592 (s), 1577 (m), 1538 (m), 1506 (w), 1455 (w), 1404 (m), 1352 (m), 1314 (s), 1266 (m), 1246 (m), 1200 (w), 1175 (w), 1140 (w), 1123 (m), 1014 (m), 852 (w), 807 (w), 750 (w), 735 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.19-1.39 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.84-1.91 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.30 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.16-5.24 (m, 1 H, NCH), 7.58 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{perylene}}$), 7.85 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.32 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.35 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.4 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.50 ppm (br, 2H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 54.3, 119.8, 123.2, 126.7, 127.6, 128.9, 129.6 130.5, 130.8, 131.6, 134.0, 136.5, 164.1, 165.0 ppm.

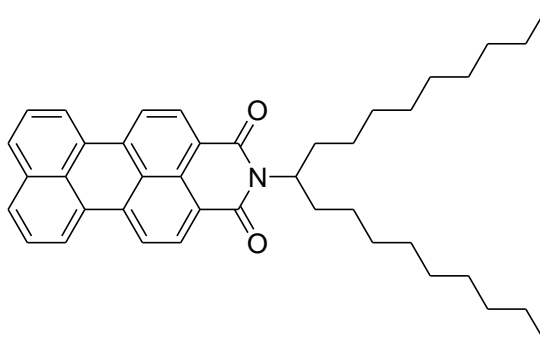
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 483 (1.00), 506 nm (0.98).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{max}}= 483$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 540 (1.00), 568 nm (0.52).

MS (DEP/ED): m/z (%) = 505 (2) [$M + 2\text{H}$] $^+$, 504 (9) [$M + \text{H}$] $^+$, 503 (23) [M] $^+$, 487 (2), 486 (6), 333 (2), 323 (1), 322 (6), 321 (33), 320 (100), 304 (3), 303 (2), 277 (5), 275 (1), 251 (2), 250 (2).

HRMS ($\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{O}_2\text{N}$):

Ber.:	m/z : 503.2824	Δ = -0.0003
Gef.:	m/z : 503.2827	

4.3.1.7 *N*-(1-Nonyldecyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**19a**)^[43,44]**Methode 1:**

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wird Cu-Pulver (5.06 g, 79.6 mmol) in 600 mL 3-Picolin suspendiert. Nach 6 h Rühren bei 85°C wird *N*-(1-Nonyldecyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäureanhydrid (**10a**) (9.35 g, 15.9 mmol) hinzugefügt und 16 h bei 155°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird auf 500 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde über eine D4-Glasfritte abfiltriert, über Nacht im Trockenschrank bei 110°C getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit CHCl₃ als Laufmittel aufgereinigt. Das Produkt wird als intensiv rot-orange fluoreszierende Bande isoliert.

Ausbeute: 5.80 g (62 %) roter Feststoff.

Methode 2:

Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**21**) (1.00 g, 3.10 mmol) und 1-Nonyldecylamin (967 mg, 3.41 mmol) werden in 5 g Imidazol 2 h auf 140°C erhitzt. Durch Zugabe von 2 M Salzsäure wird die Reaktion abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert und bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Der Farbstoff kann ohne weitere Aufreinigung verwendet werden.

Ausbeute: 1.75 g (96 %) roter Feststoff.

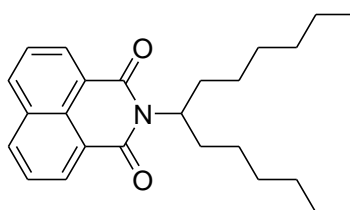
Schmelzpunkt: 144°C.

R_f (CHCl₃/*iso*-Hexan 10:1): 0.80.

^1H NMR (CDCl₃, 600 MHz, 27°C, TMS): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6 H, 2 \times CH₃), 1.16–1.39 (m, 28 H, 14 \times CH₂), 1.82–1.90 (m, 2 H, β -CH₂), 2.20–2.29 (m, 2 H, β -CH₂), 5.16–5.22 (m, 1 H, 1 \times NCH), 7.53 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz, 2 H, 2 \times CH_{Perylen}), 7.80 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 2 H, 2 \times CH_{Perylen}), 8.23 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 2 H, 2 \times CH_{Perylen}), 8.26 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.5 Hz, 2 H, 2 \times CH_{Perylen}), 8.47 ppm (d, br, $^3J(\text{H,H})$ = 17.9 Hz, 2 H, 2 \times CH_{Perylen}).

MS (MALDI, Anthracen): m/z : 588.5 [M⁺].

4.3.1.8 2-(1-Hexylheptyl)benzo[de]isochinolin-1,3-dion (20b)



1-Hexylheptylamin (5.04 g, 25.1 mmol) und 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid (**26**) (5.00 g, 25.2 mmol) werden in 12 g Imidazol unter Argon auf 130°C erhitzt. Nach 3 h wird die Reaktion durch Zugabe von 2 M Salzsäure beendet. Danach wird die Reaktionslösung zweimal mit CHCl₃ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden im Grobvakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt über Säulenchromatographie mit Kieselgel (Korngröße 40–63 μm) und CHCl₃/Isohexan (1:1) als Eluent.

Ausbeute: 6.2 g (65 %) gelbes Öl.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.85.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3068.0 (w), 2953.5 (s), 2921.6 (s), 2852.6 (s), 1700.8 (s), 1659.7 (s), 1628.1 (m), 1588.5 (s), 1515.4 (w), 1463.7 (m), 1435.6 (w), 1397.5 (m), 1372.5 (m), 1339.3 (s), 1236.0 (s), 1176.1 (w, br), 1093.4 (w), 1071.9 (w), 1027.7 (w), 879.7 (w), 844.8 (w), 779.9 (s), 720.9 (w), 696.1 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C , TMS): $\delta = 0.81$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.16-1.35 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.79-1.86 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.18-2.26 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.13-5.20 (m, 1 H, NCH), 7.74 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.18 ppm (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$).

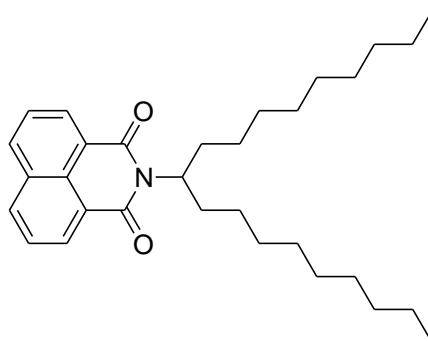
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C , TMS): $\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 54.4, 122.7, 123.4, 126.9, 128.3, 130.8, 131.5, 133.5, 164.3, 165.4$ ppm.

MS (DEI $^+$ /70 eV): m/z (%): 379.3 (6) [M^+], 199.1 (13), 198.1 (100), 180.0 (12), 84.9 (14), 82.9 (23).

HRMS ($\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{NO}_2$): Ber.: m/z : 379.2511; $\Delta = + 0.0004$
 Gef. m/z : 379.2507.

$\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{NO}_2$ (379.3): Ber.: C 79.11 H 8.76 N 3.69;
 Gef. C 78.73 H 8.87 N 3.70.

4.3.1.9 2-(1-Nonyldecyl)benzo[de]isochinolin-1,3-dion (20a)^[43]



1-Nonyldecylamin (7.12 g, 25.1 mmol) und 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid (**26**) (5.00 g, 25.2 mmol) werden in 12 g Imidazol unter Argon auf 130°C erhitzt. Nach 3 h wird die Reaktion durch Zugabe von 2M HCl beendet. Danach wird die Reaktionslösung zweimal mit CHCl_3 extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden im Grobvakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt über Säulenchromatographie mit Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) und CHCl_3 /Isohexan (1:1) als Eluent.

Ausbeute: 7.90 g (68 %) gelbes Öl.

R_f (Kieselgel, Chloroform/*iso*-Hexan 1:1): 0.81.

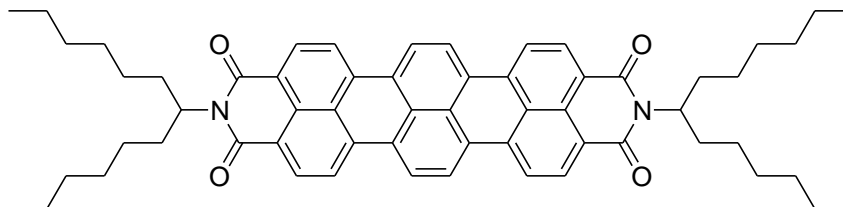
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3068.0 (w), 2953.5 (s), 2921.6 (s), 2852.6 (s), 1700.8 (s), 1659.7 (s), 1628.1 (m), 1588.5 (s), 1515.4 (w), 1463.7 (m), 1435.6 (w), 1397.5 (m), 1372.5 (m), 1339.3 (s), 1236.0 (s), 1176.1 (w, br), 1093.4 (w), 1071.9 (w), 1027.7 (w), 879.7 (w), 844.8 (w), 779.9 (s), 720.9 (w), 696.1 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 0.81 (t, ³*J*(H,H) = 7.1 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.10-1.35 (m, 28 H, 14 × CH₂), 1.90-1.70 (m, 2 H, β-CH₂), 2.35-2.10 (m, 2 H, β-CH₂), 5.13-5.20 (m, 1 H, NCH), .7.74 (t, ³*J*(H,H) = 7.7 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 8.18 ppm (d, ³*J*(H,H) = 8.1 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}).

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 465.7 (2) [*M*⁺ + 2H], 464.7 (9) [*M*⁺ + H], 463.7 (24) [*M*⁺], 199.2 (14), 198.2 (100).

HRMS (C₃₁H₄₅NO₂): Ber.: *m/z*: 463.3450; Δ = - 0.0001
Gef. *m/z*: 463.3451.

4.3.1.10 2,11-Bis(1-hexylheptyl)benzo[13,14]pentapheno[3,4,5-*def*:10,9,8-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (17b)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) werden Kalium-*tert*-butanolat (634 mg, 5.65 mmol), Diazabicyclo[4.3.0.]non-5-en (946 mg, 7.62 mmol) in Toluol (10 mL) vorgelegt und 15 min bei 120°C gerührt. Im Anschluss werden 2-(1-Hexylheptyl)-benzo[*de*]isoquinolin-1,3-dion (**20b**) (850 mg, 2.24 mmol) und 2-(1-Hexylheptyl)-1*H*-benzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (**19b**) (640 mg, 1.27 mmol) in 8 mL

Toluol gelöst und zu der Reaktionslösung innerhalb von 10 min zugetropft. Die Reaktionslösung färbt sich dabei sofort dunkelblau. Nach erfolgter Zugabe wird weitere 2 h bei 120°C gerührt. Durch Zugabe von 2 M Salzsäure (50 mL) wird die Reaktion beendet und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Laufmittel.

Ausbeute: 598 mg (54 %) blauer Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.35.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952 (m), 2919 (s), 2850 (m), 2361 (w), 1691 (s), 1649 (s), 1583 (s), 1572 (s), 1505 (w), 1456 (m), 1418 (w), 1350 (s), 1323 (s), 1302 (m), 1248 (m), 1205 (m), 1172 (w), 1144 (w), 1104 (w), 1022 (w), 954 (w), 852 (w), 840 (w), 806 (s), 790 (m), 748 (m), 723 (w), 693 (w), 680 (m), 667 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 0.84 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.20-1.42 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.88-1.94 (m, 4 H, β-CH₂), 2.24-2.32 (m, 4 H, β-CH₂), 5.18-5.25 (m, 2 H, NCH), 8.38-8.46 (m, 8 H, CH_{Terrylen}), 8.54-8.63 (m, 4 H, CH_{Terrylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 14.1, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 54.6, 121.3, 121.7, 122.5, 124.1, 125.9, 128.5, 129.7, 130.8, 131.0, 131.8, 135.3, 163.8, 164.8 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): $\lambda_{\max}(E_{\text{rel}})$ = 555.2 (0.16), 598.9 (0.51), 651.8 (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 599 nm): $\lambda_{\max}(I_{\text{rel}})$ = 666.2 (1.00), 731.7 (0.47).

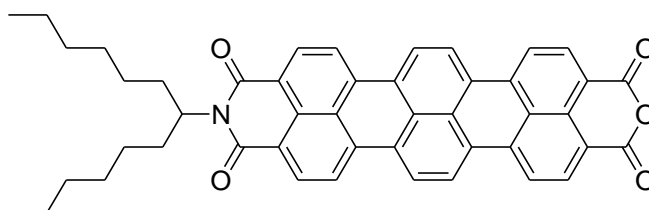
Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 599 nm, $E_{599 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0136, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.93.

MS (DEP/EI) m/z (%): 880 (20) [$M^+ + 2H$], 879 (35) [$M^+ + H$], 878 (72) [M^+], 701 (32), 698 (64), 696 (100), 85 (46), 83 (59), 67 (26), 57 (32), 55 (48), 44 (73), 43 (30), 41 (51).

HRMS (C₆₀H₆₆N₂O₄): Ber.: m/z : 878.5023; $\Delta = + 0.0011$
 Gef. m/z : 878.5012.

C₆₀H₆₆N₂O₄ (878.5): Ber.: C 81.97 H 7.57 N 3.19;
 Gef. C 81.68 H 7.50 N 3.14.

4.3.1.11 11-(1-Hexylheptyl)-1H-benzo[13,14]isochromeno[6',5',4':8,9,10]pentapheno[3,4,5-def]isochinolin-1,3,10,12(11H)-tetraon (31b)



2,11-Bis(1-hexylheptyl)benzo[13,14]pentapheno[3,4,5-*def*:10,9,8-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**17b**) (2.00 g, 2.28 mmol) wird in 70 mL *tert*-Butanol unter Argon auf 110°C erhitzt. Nach einer Stunde Rühren wird fein gemörsertes KOH (1.56 g, 27.8 mol) zugegeben und 40 min unter Rückfluss erhitzt. Danach wird die Reaktion durch Zugabe von 200 mL eines Gemisches von 2 M Salzsäure/Eisessig (1:1) abgebrochen. Der entstandene Feststoff wird abgesaugt, mit 2 M Salzsäure (200 mL) und Wasser (200 mL) gewaschen und bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) zunächst mit Chloroform als Eluent bis das Edukt entfernt ist. Nach Umstellen des Eluents auf CHCl₃/Eisessig = 20:1, kann das Produkt von der Säule eluiert werden.

Ausbeute: 0.19 g (12 %) tiefblauer Feststoff.

R_f-Wert (CHCl₃/Eisessig 20:1): 0.40.

Schmelzpunkt: > 250°C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921.9 (s), 2854.2 (m), 1762.4 (s), 1723.9 (m), 1694.3 (s), 1656.6 (vs), 1591.8 (vs), 1560.3 (s), 1504.3 (m), 1454.4 (m), 1392.2 (w), 1376.3 (m), 1351.1 (s), 1297.3 (s), 1261.8 (m), 1209.3 (m), 1163.1 (w), 1144.2 (w), 1126.7 (m), 1028.1 (w), 1008.0 (m), 843.4 (w), 807.2 (m), 790.3 (w), 749.1 (w), 738.3 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 0.79-0.94 (m, 6 H, 2 \times CH_3), 1.19–1.35 (m, 16 H, 8 \times CH_2), 1.82–1.90 (m, 2 H, β - CH_2), 2.19–2.27 (m, 2 H, β - CH_2), 5.14 –5.21 (m, 1 H, NCH), 8.70-8.63 ppm (m, 12 H, $\text{CH}_{\text{Terrylen}}$).

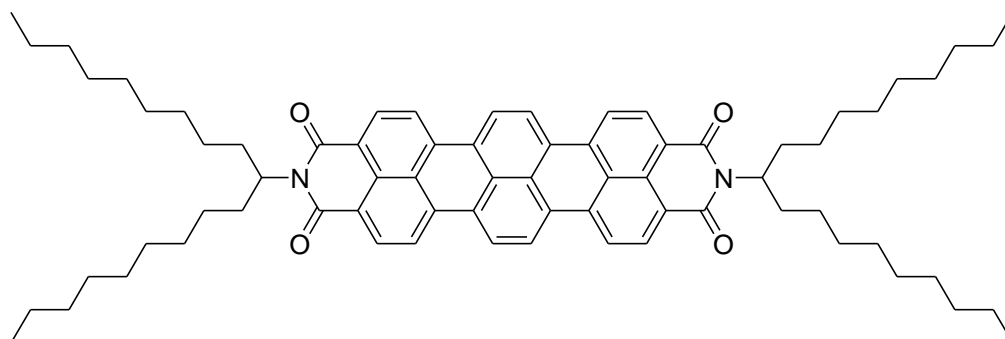
UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 599.1 (0.50), 651.5 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 599 nm) : λ_{max} (I_{rel}) = 672.3 (1.00), 733.8 (0.57).

MS (DEP/EI): m/z (%): 699.3 (12) [M^+ + 2H], 698.3 (34) [M^+ + H], 697.3 (87) [M^+], 517.1 (20), 516.1 (60), 515.1 (100), 444.1 (12), 443.1 (30), 182.2 (13), 97.1 (19), 84.1 (11), 83.1 (20), 69.1 (44), 67.1 (15), 57.1 (17), 56.1 (20), 55.1 (31), 44.0 (10), 43.1 (17), 41.1 (24)..

HRMS ($\text{C}_{47}\text{H}_{39}\text{NO}_5$): Ber.: m/z : 687.2828; Δ = -0.0002
Gef. m/z : 687.2830.

4.3.1.12 2,11-Bis(1-nonyldecyl)benzo[13,14]pentapheno[3,4,5-*def*:10,9,8-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (17a)^[46]



Unter Luft und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) werden Kalium-*tert*-butanolat (2.45 g, 21.9 mmol), Diazabicyclo[4.3.0.]non-5-en (3.62 mL, 29.2 mmol) in 5 mL absol. Toluol vorgelegt und 1.5 h bei 130°C gerührt. Anschließend wird *N*-(1-Nonyldecyl)perylene-3,4-

dicarboximid (**19a**) (1.60 g, 2.43 mmol) gelöst in 5 mL absol. Toluol über 20 min zu der Reaktionslösung zugetropft, wobei sich die Reaktionslösung dunkel färbt. Danach wird 2-(1-Nonyldecyl)-1*H*-benzo[*de*]isoquinolin-1,3(2*H*)-dion (**20a**) (2.25 g, 4.86 mmol) langsam über 30 min zugetropft und die Reaktionslösung für 2.75 h bei 130 °C gerührt. Nachdem Abkühlen wird die Reaktion durch Zugabe von 2 M Salzsäure beendet und die schwarzblaue Lösung mit Chloroform (3 × 80 mL) extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Grobvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Laufmittel aufgereinigt. Das Produkt wird als dritte, tiefblau gefärbte Fraktion erhalten.

Ausbeute: 0.55 g (43 %) blauer Feststoff.

R_f-Wert (Chloroform): 0.70.

Schmelzpunkt: 208°C.

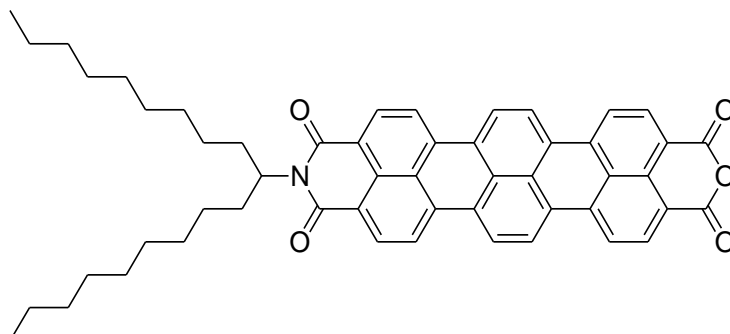
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.1 (m), 2922.3 (vs), 2852.4 (s), 1723.6 (s), 1693.2 (vs), 1654.4 (s), 1586.5 (vs), 1573.9 (m), 1505.0 (w), 1470.2 (w), 1455.6 (w), 1422.3 (s), 1379.1 (s), 1354.5 (vs), 1305.3 (s), 1207.0 (w), 1185.0 (w), 1146.2 (w), 1111.8 (w), 1062.8 (s), 1004.9 (m), 841.1 (m), 829.5 (m) 807.2 (s) 766.3 (m), 750.5 (m) 694.2 (w), 682.0 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 0.80-0.86 (m, 12 H, 4 × CH₃), 1.16-1.38 (m, 56 H, 28 × CH₂), 1.83-1.91 (m, 4 H, 2 × CH₂), 2.23-2.33 (m, 4 H, 2 × CH₂), 5.18-5.24 (m, 2 H, 2 × NCH), 8.32-8.46 (m, 8 H, 8 × CH_{Terrylen}), 8.52-8.64 ppm (m, 4 H, 4 × CH_{Terrylen}).

UV/VIS (CHCl₃): $\lambda_{\max}(E_{\text{rel}})$ = 555.0 (0.16), 599.0 (0.53), 651.9 (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 599 nm): $\lambda_{\max}(I_{\text{rel}})$ = 666.1 (1.00), 731.9 (0.47).

4.3.1.13 11-(1-Nonyldecyl)-1*H*-benzo[13,14]isochromeno[6',5',4':8,9,10] pentapheno [3,4,5-*def*]isochinolin-1,3,10,12(11*H*)-tetraon (31a)^[46]



2,11-Bis(1-nonyldecyl)benzo[13,14]pentapheno[3,4,5-*def*:10,9,8-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**17a**) (1.24 g, 1.18 mmol) wird in 50 mL *tert*-Butanol unter Argon auf 110°C erhitzt. Nach einer Stunde Rühren wird fein gemörstertes 85 proz. KOH-Pulver (0.800 g, 12.2 mmol) zugegeben und 20 min unter Rückfluss erhitzt. Danach wird die Reaktion durch Zugabe von 200 mL eines Gemisches aus 2 M Salzsäure/Eisessig (1:1) abgebrochen. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abgesaugt, mit 2 M Salzsäure (200 mL) und Wasser (200 mL) gewaschen und bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) zunächst mit Chloroform als Eluent bis das Edukt entfernt ist. Nach Umstellen des Eluents auf CHCl₃/Eisessig = 20:1, kann das Produkt von der Säule eluiert werden.

Ausbeute: 0.83 g (60 %) tiefblauer Feststoff.

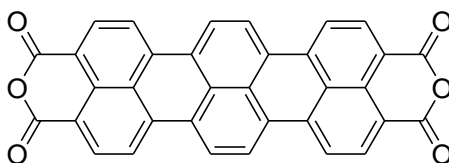
R_f-Wert (CHCl₃/MeOH = 60:1): 0.40.

Schmelzpunkt: > 250°C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2920.3 (s), 2851.1 (m), 1762.8 (s), 1725.3 (m), 1694.2 (s), 1651.1 (vs), 1581.9 (s), 1562.5 (s), 1502.9 (m), 1454.3 (m), 1396.2 (w), 1375.2 (m), 1351.2 (s), 1296.9 (s), 1262.0 (m), 1208.1 (m), 1162.9 (w), 1144.3 (w), 1127.2 (m), 1028.1 (w), 1007.8 (m), 844.2 (w), 803.2 (m), 790.0 (w), 749.7 (w), 738.2 cm⁻¹(w).

MS (MALDI, Anthracen): *m/z*: 781.3 [M⁺].

4.3.1.14 Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisanhydrid (32)



2,11-Bis(1-hexylheptyl)benzo[13,14]pentapheno[3,4,5-*def*:10,9,8-*d'ef'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**17b**) (460 mg, 0.523 mmol) und 85 proz. Kaliumhydroxid (1.17 g, 17.7 mmol) wurden in 50 mL *tert*-Butanol auf 80°C erhitzt und 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung mit 50 gew.-%iger Essigsäure (30 mL) versetzt und weitere 4 h bei 90°C gerührt. Durch die Zugabe von Wasser (100 mL) wurde das Reaktionsprodukt ausgefällt, noch heiß über eine D4-Glasfritte abfiltriert und zunächst mehrmals mit Wasser und im Anschluss mit Methanol gewaschen.

Ausbeute: 265 mg (98 %) bronzefarbener Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300°C.

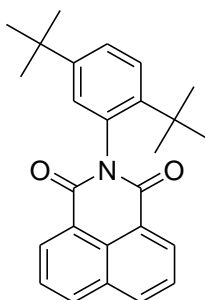
R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.00.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1753.1 (s), 1719.1 (s), 1571.8 (s), 1504.5 (m), 1396.2 (w), 1373.6 (s), 1348.2 (s), 1288.7 (vs), 1210.7 (s), 1128.7 (vs), 1012.9 (s), 935.7 (m), 888.8 (w), 844.6 (m), 807.5 (vs), 789.7 (s), 687.9 (s), 665.7 (w) cm^{-1} .

MS (DEP/EI) m/z (%): 516 (34) [M^+], 372 (18), 111 (18), 105 (26), 97 (39), 91 (43), 83 (53), 70 (41), 67 (44), 57 (51), 55 (100), 41 (97).

HRMS ($\text{C}_{34}\text{H}_{12}\text{O}_6$): Ber.: m/z : 516.0634; Δ = + 0.0015
 Gef.: m/z : 516.0619.

4.3.1.15 2-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)benzo[*de*]isochinolin-1,3-dion (22)



2,5-Di-*tert*-butylphenylamin (500 mg, 2.43 mmol) und 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid (**26**) (241 mg, 1.22 mmol) werden in 5 g Imidazol unter Argon auf 130°C erhitzt. Nach 3 h wird die Reaktion durch Zugabe von 2 M Salzsäure beendet. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert und über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Im Anschluss wird das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Laufmittel aufgereinigt.

Ausbeute: 272 mg (58 %) farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 255-256°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.88.

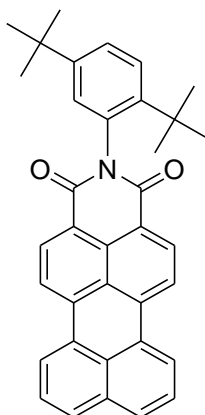
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 1.27 (s, 9 H, 3 × CH₃), 1.30 (s, 9 H, 3 × CH₃), 6.98 (d, ⁴J(H,H) = 2.1 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 7.43 (dd, ³J(H,H) = 8.6 Hz, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.57 (d, ³J(H,H) = 8.5 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 7.79 (dd, ³J(H,H) = 7.2 Hz, ³J(H,H) = 8.2 Hz 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 8.27 ppm (dd, ³J(H,H) = 8.4 Hz, ⁴J(H,H) = 1.1 Hz 2 H, 2 × CH_{aromat.}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 31.2, 31.7, 34.2, 35.5, 123.1, 126.2, 127.0, 127.8, 128.6, 128.7, 131.6, 131.8, 132.9, 134.1, 143.8, 150.0, 165.2 ppm.

MS (DEP/EI) m/z (%): 385 (2) [M⁺], 370 (29), 330 (12), 329 (100), 328 (55), 314 (23), 313 (17), 312 (36), 296 (19), 180 (15), 57 (21), 41 (13).

HRMS (C₂₆H₂₇NO₂): Ber.: m/z : 385.2042; $\Delta = \pm 0.0000$
 Gef.: m/z : 385.2042.

4.3.1.16 2-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)perylen-3,4-dicarbonsäureimid (23)



Perylen-3,4-dicarbonsäureimid (**21**) (1.00 g, 3.10 mmol) und 2,5-Di-*tert*-butylphenylamin (700 mg, 3.41 mmol) werden in 5 g Imidazol 2 h auf 140°C erhitzt. Durch Zugabe von 2 M Salzsäure wird die Reaktion abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, ordentlich mit Methanol gewaschen und bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Der Farbstoff kann ohne weitere Aufreinigung verwendet werden.

Ausbeute: 1.55 g (98 %) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.85.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3060.1$ (w), 2999.9 (w), 2959.8 (m), 2866.4 (w), 2361.0 (w), 2334.1 (w), 1697.8 (vs), 1652.1 (vs), 1588.8 (s), 1568.9 (vs), 1499.5 (m), 1459.3 (w), 1410.3 (w), 1391.9 (w), 1350.9 (vs), 1293.5 (s), 1245.4 (s), 1197.1 (m), 1177.2 (s), 1138.2 (s), 1069.6 (w), 1036.3 (m), 1011.1 (w), 972.1 (w), 921.8 (m), 874.3 (w), 858.1 (m), 836.3 (m), 809.5 (vs), 793.5 (m), 754.6 (vs), 732.9 (m), 669.2 cm⁻¹ (w).

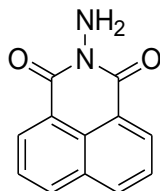
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 1.29 (s, 9 H, 3 × CH₃), 1.33 (s, 9 H, 3 × CH₃), 7.03 (d, ⁴*J*(H,H) = 2.3 Hz, 1 H, CH_{aromat}), 7.45 (dd, ³*J*(H,H) = 8.5 Hz, ⁴*J*(H,H) = 2.3 Hz, 1 H, CH_{aromat}), 7.58 (d, ³*J*(H,H) = 8.5 Hz, 1 H, CH_{aromat}), 7.62 (t, ³*J*(H,H) = 7.8 Hz, 2 H, 2 × CH_{perylene}), 7.89 (d, ³*J*(H,H) = 8.0 Hz, 2 H, 2 × CH_{perylene}), 8.39-8.43 (m, 4 H, 4 × CH_{perylene}), 8.61 ppm (d, ³*J*(H,H) = 8.0 Hz, 2 H, 2 × CH_{perylene}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 29.7, 31.2, 31.7, 35.5, 120.2, 121.3, 123.8, 126.1, 127.0, 127.8, 128.0, 128.7, 129.2, 130.3, 130.9, 131.9, 133.1, 134.3, 137.4, 143.8, 150.0, 164.9 ppm.

MS (DEP/EI) *m/z* (%): 510.2 (3) [*M*⁺ + H], 509.2 (6) [*M*⁺], 453.2 (25), 452.2 (100), 436.1 (10).

HRMS (C₃₆H₃₁NO₂): Ber.: *m/z*: 509.2355; Δ = + 0.0006
 Gef.: *m/z*: 509.2349.

4.3.1.17 2-Aminobenzo[*de*]isochinolin-1,3-dion (25)



1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid (**26**) (241 mg, 1.22 mmol) wird in 5 g Imidazol unter Argon auf 100°C erhitzt. Im Anschluss erfolgt die Zugabe von Hydrazin-Hydrat (117 mg, 3.66 mmol). Nach 3 h wird die Reaktion durch Zugabe von 2 M Salzsäure beendet. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert und über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Im Anschluss wird das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Laufmittel aufgereinigt.

Ausbeute: 215 g (83 %) gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: 262.6°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.08.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3323.0 (w), 3205.7 (w), 1170.9 (w), 1734.3 (w), 1708.4 (m), 1664.6 (vs), 1622.5 (m), 1584.7 (s), 1514.0 (w), 1465.4 (w), 1439.7 (w), 1413.4 (w), 1381.2 (s), 1362.4 (m), 1255.3 (m), 1235.8 (vs), 1201.9 (w), 1182.5 (m), 1155.0 (w), 1127.7 (w), 1083.7 (w), 1066.4 (w), 1027.6 (w), 1009.6 (w), 976.7 (m), 941.4 (w), 900.6 (m), 881.3 (m), 839.8 (s), 791.5 (w), 799.5 (w), 768.9 (vs), 731.1 (w), 723.7 (m), 693.9 (m), 665.4 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 7.77 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 8.5 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.23 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.4 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.0 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.63 ppm (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.1 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$).

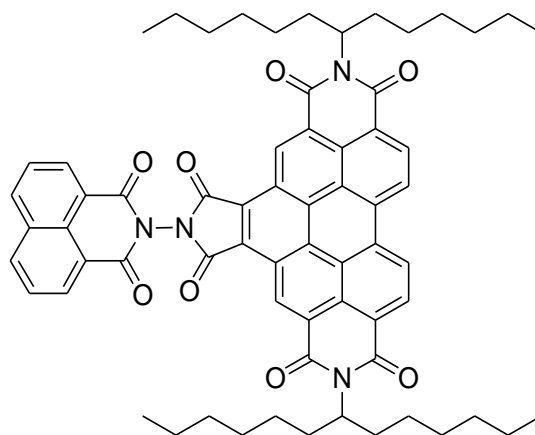
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 121.9, 126.8, 127.0, 131.6, 134.5, 161.0 ppm.

MS (DEP/EI) m/z (%): 213.1 (11) [$M^+ + \text{H}$], 212.1 (100) [M^+], 183.1 (70), 154.0 (10), 127.0 (16), 126.0 (22).

HRMS ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$): Ber.: m/z : 212.0586; Δ = + 0.0007
 Gef.: m/z : 212.0579.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ (212.1): Ber.: C 67.92 H 3.80 N 13.20;
 Gef.: C 67.84 H 3.69 N 13.02.

4.3.1.18 *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-[aminobenzo[*de*]isochinolin-1,3-dion]benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**27**)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) werden 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9:*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**14**) (500 mg, 0.495 mmol) und 2-Aminobenzo[*de*]isoquinolin-1,3-dion (**25**) (163 mg, 0.236 mmol) in 8 mL Chinolin 12 h auf 160°C erhitzt. Nach der vollständigen Umsetzung wird das Reaktionsprodukt durch Zugabe von 20 mL 2 M Salzsäure ausgefällt. Die Reaktionslösung wird dreimal gegen Chloroform ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Laufmittel.

Ausbeute: 215 g (83 %) gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300°C.

***R_f* (Kieselgel, Chloroform):** 0.65.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953.7 (w), 2925.4 (m), 2856.1 (w), 1793.4 (w), 1744.5 (s), 1730.2 (m), 1703.0 (vs), 1661.7 (vs), 1626.8 (w), 1594.1 (m), 1524.0 (w), 1514.3 (w), 1456.9 (w), 1415.2 (m), 1365.5 (s), 1318.9 (vs), 1294.1 (m), 1277.9 (m), 1232.7 (m), 1216.6 (s), 1179.5 (m), 1168.0 (m), 1131.2 (w), 1104.2 (w), 1076.2 (w), 1028.3 (w), 951.7 (w), 939.8 (w), 893.7 (m), 865.1 (w), 846.3 (w), 813.3 (s), 777.5 (s), 762.7 (m), 748.6 (m), 726.5 (w), 696.1 (w), 677.8 (m), 658.0 cm⁻¹ (m).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 0.82 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 12 H, 4 x CH_3), 1.08-1.48 (m, 32 H, 16 x CH_2), 1.87-2.02 (m, 4 H, 2 x $\beta\text{-CH}_2$), 2.26-2.42 (m, 4 H, 2 x $\beta\text{-CH}_2$, 12 x CH_3), 5.22-5.38 (m, 2 H, 2 x NCH), 7.88 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 2 H, 2 x $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.40 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.2 Hz, 2 H, 2 x $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.75 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.1 Hz, 2 H, 2 x $\text{CH}_{\text{aromat.}}$) 9.16-9.32 (m, 2 H, 2 x $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.50 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 2 H, 2 x $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.49 ppm (s, 2 H, 2 x $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.2, 31.7, 32.4, 55.3, 121.9, 123.5, 124.3, 124.3, 125.3, 126.2, 127.2, 127.9, 128.5, 128.6, 132.1, 132.7, 133.5, 136.6, 161.3, 163.9 ppm.

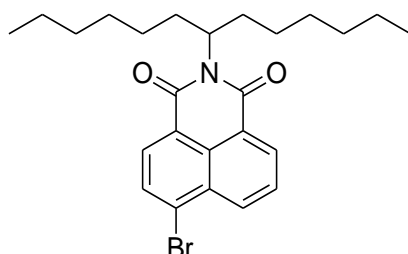
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 357.2 (0.75), 377.6 (0.87), 409.8 (0.30), 435.6 (0.67), 466.2 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 436 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 478.8 (1.00), 509.3 nm (0.83).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 436 nm, $E_{436 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0150, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.24.

$\text{C}_{66}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_8$ (1042.5):	Ber.: C 75.98	H 6.38	N 5.37;
	Gef.: C 75.62	H 6.35	N 5.27.

4.3.1.19 6-Bromo-2-(1-hexylheptyl)benzo[de]isochinolin-1,3-dion (36)



1-Hexylheptylamin (2.00 g, 1.00 mol) und 4-Bromo-1,8-naphthalindicarbonsäureanhydrid (35) (1.85 g, 6.69 mmol) werden in 15 mL Ethylenglycol auf 160°C erhitzt. Nach 12 h wird die Reaktion durch Zugabe von 2 M HCl beendet. Danach wird die Reaktionslösung zweimal

mit CHCl_3 extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden im Grobvakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt über Säulenchromatographie mit Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) und CHCl_3 /Isohexan (1:1) als Eluent.

Ausbeute: 1.78 g (58 %) gelbes Öl.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.88.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.9 (w), 2922.0 (m), 2854.1 (m), 1701.9 (s), 1657.8 (vs), 1617.2 (w), 1587.1 (m), 1571 (m), 1506.3 (w), 1460.3 (m), 1423.1 (w), 1404.2 (m), 1397.2 (m), 1367.4 (w), 1353.5 (m), 1339.2 (vs), 1265.0 (w), 1237.7 (s), 1323.8 (w), 1265.0 (w), 1104.9 (m), 1088.0 (m), 1042.1 (w), 973.4 (w), 915.5 (w), 882.7 (w), 849.3 (m), 827.4 (w), 809.8 (w), 779.2 (vs), 750.1 (s), 723.8 (m), 686.5 (w), 664.4 (w), 652.0 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 0.77 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.11-1.33 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.76-1.84 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.15-2.23 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.08-5.16 (m, 1 H, NCH), .7.77 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 8.5$ Hz 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.95 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.29-8.41 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.44 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.5$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.55-8.65 ppm (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$).

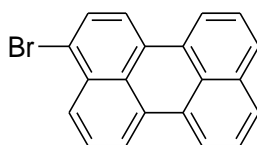
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.0, 14.1, 22.5, 26.9, 29.2, 31.7, 32.3, 54.6, 128.0, 129.1, 129.7, 130.4, 130.8, 131.0, 131.6, 132.3, 132.7, 163.6, 164.7 ppm.

MS (DEP/EI) m/z (%): 458.2 (3) [$M^+ + \text{H}$], 457.2 (9) [M^+], 279.0 (11), 278.0 (100), 277.0 (15), 276.0 (96).

HRMS ($\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{BrNO}_2$): Ber.: m/z : 457.1616; $\Delta = + 0.0013$
 Gef.: m/z : 457.1603.

$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{BrNO}_2$ (457.2): Ber.: C 65.50 H 7.04 N 3.06;
 Gef.: C 65.48 H 7.24 N 2.91.

4.3.1.20 3-Bromoperylen (33)^[49]



Perylen (2) (1.00 g, 3.96 mmol) wird in 20 mL Dichlormethan gelöst. Im Anschluss erfolgt die Zugabe von *N*-Bromsuccinimid (705 mg, 3.96 mmol) und die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Grobvakuum entfernt und das Rohprodukt in eine Extraktionshülse gegeben und 8 h mit Chloroform extrahiert um nicht umgesetztes Perylen zu entfernen.

Ausbeute: 11.69 g (93 %) gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: 241.6-242.1°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.93.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3046.9 (m), 1931.6 (w), 1864.1 (w), 1790.7 (w), 1725.4 (w), 1599.4 (m), 1588.7 (m), 1571.5 (m), 1510.8 (w), 1491.9 (s), 1441.9 (w), 1407.4 (w), 1377.0 (s), 1339.7 (m), 1305.9 (m), 1295.5 (w), 1279.4 (w), 1210.4 (w), 1197.7 (s), 1187.3 (m), 1175.2 (m), 1150.0 (w), 1134.5 (w), 1117.1 (m), 1092.0 (w), 1056.5 (w), 1043.7 (w), 982.0 (m), 963.3 (w), 953.0 (m), 895.8 (w), 888.0 (w), 855.7 (w), 845.0 (w), 832.1 (w), 815.8 (vs), 803.4 (vs), 775.8 (m), 761.7 (vs), 696.7 (w), 668.8 (w), 658.4 (m), 648.1 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 7.74 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 15.5$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 7.56 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 7.69 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.7$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 7.74 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 7.97 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.07 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.14 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.18 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.21 ppm (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C , TMS): $\delta = 14.1, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 54.6, 121.3, 121.7, 122.5, 124.1, 125.9, 128.5, 129.7, 130.8, 131.0, 131.8, 135.3, 163.8, 164.8$ ppm.

UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(E_{\text{rel}}) = 398.0 (0.34), 419.0 (0.78), 446.2 \text{ nm} (1.00)$.

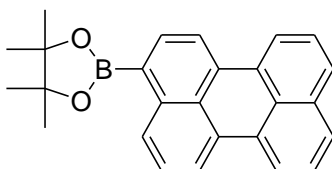
Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(I_{\text{rel}}) = 452.7 (1.00), 282.1 (0.69), 515.1 \text{ nm} (0.22)$.

MS (DEP/EI) m/z (%): 332.0 (94) [$M^+ + 2\text{H}$], 331.0 (24) [$M^+ + \text{H}$], 330.0 (100) [M^+], 253.1 (11), 252.1 (53), 251.1 (27), 250.1 (69), 249.1 (11), 248.1 (19), 166.0 (11), 125.0 (28).

HRMS ($\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{Br}$): Ber.: m/z : 330.5044; $\Delta = + 0.0016$
Gef.: m/z : 330.0028.

$\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{Br}$ (330.0): Ber.: C 72.53 H 3.35;
Gef.: C 72.28 H 3.46.

4.3.1.21 4,4,5,5-Tetramethyl-2-perylen-3-yl[1,3,2]dioxaborolan (**34**)^[50]



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß (Ar-Schutzgas) werden 3-Bromoperylen (**33**) (500 mg, 1.51 mmol), Bispinacolatodiboron (775 mg, 3.05 mmol) und Kaliumacetat (491 mg, 5.01 mmol) in 18 mL Dioxan gelöst. Danach wird $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (43.0 mg, 0.052 mmol) zu der Lösung gegeben und auf 70°C erhitzt. Nach 17 h wird das Dioxan im Grobvakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit Chloroform als Laufmittel.

Ausbeute: 320 mg (56 %) gelber Feststoff.

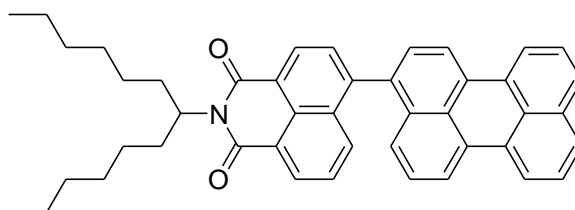
Schmelzpunkt: $> 250^\circ\text{C}$.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.93.

MS (DEP/EI) m/z (%): 380.2 [$M^+ + 2H$], 379.2 (21) [$M^+ + H$], 378.2 (100) [M^+], 377.2 (18), 278.1 (37), 277.1 (10).

HRMS ($C_{26}H_{23}BO_2$): Ber.: 378.1791; $\Delta = -0.0008$
 Gef.: 378.1799.

4.3.1.22 2-(1-Hexylheptyl)-6-perylen-3-yl-benzo[de]isochinolin-1,3-dion (37)



Unter Luftausschluss (Ar-Schutzgas) werden 6-Bromo-2-(1-hexylheptyl)-benzo[de]isoquinolin-1,3-dion (**36**) (100 mg, 0.380 mmol) und 4,4,5,5-Tetramethyl-2-perylen-3-yl-[1,3,2]dioxaborolan (**34**) (62.4 mg, 0.165 mmol) in 15 mL Toluol gelöst. Zu dieser Lösung werden 5 mL 2 M-wäßrige K_2CO_3 -Lösung und 1 mL Ethanol gegeben und es wird auf $80^\circ C$ erhitzt. Im Anschluss wird Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (10.0 mg 8.65 μmol) zu der Reaktionsmischung gegeben und weitere 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und nach entfernen des Lösemittels im Grobvakuum säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Lösemittel gereinigt.

Ausbeute: 139 mg (58 %) gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: $> 250^\circ C$.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.78.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3052.3 (w), 2951.5 (m), 2923.0 (s), 2853.1 (m), 2005.0 (w), 1972.9 (w), 1949.4 (w), 1927.9 (w), 1913.7 (w), 1879.4 (w), 1855.3 (w), 1806.1 (w), 1787.6 (w), 1765.7 (w), 1738.2 (w), 1694.1 (s), 1679.6 (w), 1656.5 (vs), 1631.7 (w), 1620.0 (w), 1612.8 (w), 1586.6 (s), 1573.7 (w), 1535.9 (w), 1529.9 (w), 1512.4 (w), 1467.6 (w), 1400.8 (m), 1385.7 (m), 1347.3 (vs), 1312.3 (m), 1263.9 (w), 1237.6 (s), 1181.8 (m), 1152.1 (w), 1098.5 (m), 1069.7 (w), 1039.8 (w), 987.9 (w), 953.9 (w), 910.2 (w), 867.8 (w), 848.0 (w), 826.2 (s), 811.4 (vs), 786.1 (s), 769.8 (vs), 761.8 (vs), 753.2 (s), 724.3 (m), 694.3 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 0.84 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.7 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.20-1.45 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.78-1.94 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.19-2.35 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.14-5.29 (m, 1 H, NCH), 7.18 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.33 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.34 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.6 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.48 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.6 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.53 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 17.3 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.58 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.74 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.80 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.4 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.89 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.5 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.23 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.28 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.32 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.50-8.75 ppm (m, 2H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.1, 22.6, 26.9, 29.3, 29.7, 31.8, 32.5, 54.5, 119.63, 120.5, 120.6, 120.7, 125.9, 126.7, 127.0, 128.2, 128.4, 128.6, 128.7, 128.8, 128.9, 130.8, 131.0, 131.1, 131.7, 132.1, 132.5, 133.7, 134.7, 138.9, 145.1 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(E_{\text{rel}})$ = 341.8 (0.28), 354.4 (0.47), 420.4 (0.85), 466.2 (1.00) nm.

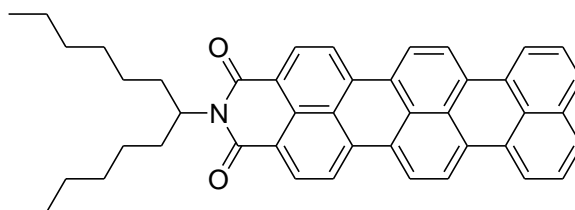
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 420$ nm): $\lambda_{\text{max}}(I_{\text{rel}})$ = 606.9 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 420$ nm, $E_{420 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.1020$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.43.

MS (DEP/EI) m/z (%): 631.4 (14) [$M^+ + 2\text{H}$], 630.3 (42) [$M^+ + \text{H}$], 629.3 (100) [M^+], 448.1 (38), 447.1 (51), 207.0 (27), 182.2 (87), 112.1 (14), 111.1 (23), 98.1 (20), 97.1 (35), 95.1 (14), 84.1 (20), 83.1 (48), 81.1 (17), 71.1 (14), 70.1 (31), 69.1 (66), 67.1 (27), 57.1 (20), 56.1 (27), 55.1 (68), 44.0 (54), 43.1 (18), 41.1 (33).

HRMS (C₄₅H₄₃NO₂):	Ber.: <i>m/z</i> : 629.3294,	$\Delta = - 0.0017$	
	Gef.: <i>m/z</i> : 629.3311;		
C₄₅H₄₃NO₂ (629.3):	Ber.: C 85.81	H 6.88	N 2.22;
	Gef.: C 85.64	H 6.84	N 2.15.

4.3.1.23 *N*-(1-Hexylheptyl)terrylen-3,4-dicarbonsäureimid (38)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) werden Kalium-*tert*-butanolat (634 mg, 5.65 mmol), Diazabicyclo[4.3.0.]non-5-en (946 mg, 7.62 mmol) in Toluol (10 mL) vorgelegt und 15 min bei 120°C gerührt. Im Anschluss wird 2-(1-Hexylheptyl)-6-perylen-3-yl-benzo[*de*]isoquinolin-1,3-dion (**37**) (1.08 g, 1.27 mmol) in 6 mL Toluol gelöst und zu der Reaktionslösung innerhalb von 10 min zugetropft. Die Reaktionslösung färbt sich dabei sofort dunkelblau. Nach erfolgter Zugabe wird weitere 2 h bei 120°C gerührt. Durch Zugabe von 2 M Salzsäure (50 mL) wird die Reaktion beendet und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Laufmittel.

Ausbeute: 96 mg (12 %) blauer Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.32.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953.1 (s), 2922.3 (vs), 2852.9 (s), 1729.8 (w), 1693.4 (s), 1649.8 (vs), 1591.5 (w), 1557.1 (w), 1499.7 (w), 1462.3 (w), 1420.9 (w), 1393.1 (w), 1369.0 (w), 1377.6 (w), 1351.5 (m), 1339.7 (m), 1287.9 (w), 1260.8 (s), 1247.4 (w), 1207.8 (m), 1165.2 (w), 1104.6 (m), 1072.2 (m), 1019.9 (m), 854.0 (w), 829.0 (w), 835.3 (vs), 750.4 (s), 696.0 cm^{-1} (w).

UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(E_{\text{rel}})$ = 269.4 (0.47), 280.0 (0.39), 358.4 (0.06), 611.2 nm (1.00).

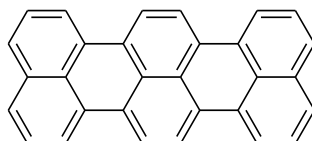
Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 611 nm): $\lambda_{\text{max}}(I_{\text{rel}})$ = 715.6 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , λ_{exc} = 611 nm, $E_{611 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0136, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (DEP/EI) m/z (%): 628.3 (41) [M^+ + H], 627.3 (61) [M^+], 446.12 (100), 83.1 (23), 69.1 (36), 57.1 (27), 55.1 (40), 43.1 (30), 41.0 (28).

HRMS ($\text{C}_{45}\text{H}_{41}\text{NO}_2$): Ber.: m/z : 627.3137, Δ = + 0.0010
Gef.: m/z : 627.3127;

4.3.1.24 Terrylen (40)



Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebis-anhydrid (**40**) (200 mg, 0.194 mmol) wird in 5 mL 15proz. Kalilauge gelöst. Die Lösung wird filtriert und dann 72 h in einem Stahlautoklaven auf 280°C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit einer D4-Glasfritte abgesaugt. Der Farbstoff wird mehrfach aus Toluol umkristalliert.

Ausbeute: 57 mg (78 %) violetter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.80.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3046.8 (m), 2360.5 (s), 2340.3 (s), 2113.4 (w), 1923.2 (w), 1867.9 (w), 1791.0 (w), 1652.0 (w), 1603.8 (m), 1589.2 (m), 1492.4 (s), 1394.2 (w), 1375.2 (m), 1330.4 (m), 1281.2 (m), 1213.8 (w), 1184.4 (s), 1149.7 (m), 1127.8 (w), 1039.2 (m), 970.8 (s), 903.8 (w), 810.3 (vs), 765.0 (vs), 668.0 cm^{-1} (s).

UV/VIS (Toluol): $\lambda_{\text{max}}(E_{\text{rel}})$ = 483.2 (0.14), 517.0 (0.52), 559.4 nm (1.00).

Fluoreszenz (Toluol, λ_{exc} = 517 nm): $\lambda_{\text{max}}(I_{\text{rel}})$ = 567.6 (1.00), 611.9 (0.47), 667.0 nm (0.09).

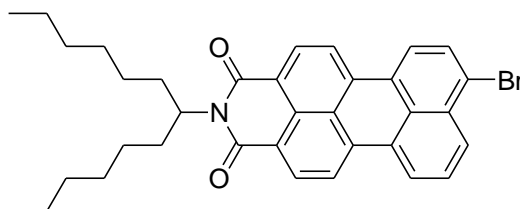
Fluoreszenzquantenausbeute (Toluol, λ_{exc} = 517 nm, $E_{517 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0112, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00) : 0.87.

MS (DEP/EI) m/z (%) : 376.1 (1) [M^+], 86.9 (12), 84.9 (62), 82.9 (100), 47.0 (17).

HRMS ($\text{C}_{30}\text{H}_{16}$): Ber.: m/z : 376.1252; Δ = - 0.0022
Gef.: m/z : 376.1274.

4.3.2 *Synthese von Quaterrylenbisimiden und deren Derivate sowie Vorstufen*

4.3.2.1 **9-Bromo-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (41b)**^[44]



Eine Suspension von *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**19b**) (0.200 g, 0.397 mmol) in Chloroform wird auf 40°C erhitzt und anschließend erfolgt die Zugabe von Br_2 (127 mg, 0.749 mmol). Danach wird weitere 2.5 h bei 40-50 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionslösung dreimal gegen eine gesättigte

Natriumthiosulfat-Lösung ausgeschüttelt und die organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Grobvakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit Chloroform als Eluent.

Ausbeute: 0.208 g (90 %) oranger Feststoff.

Schmelzpunkt: 186-187°C.

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.75.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): $\delta = 0.83$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.20-1.43 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.86-1.91 (m, 2 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.23-2.31 (m, 2 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 5.15-5.24 (m, 1 H, NCH), 7.45 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 7.62 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{perylene}}$), 7.80 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.00 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.01 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.08 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.07 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.41 ppm (m br, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{perylene}}$).

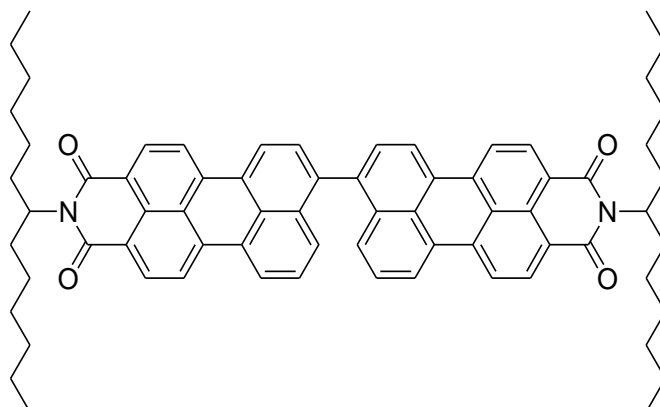
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 483 (0.96), 509 (1.00) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 483$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 540 (1.00), 568 (sh, 0.54) nm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 584.4 (15) [$M^+ + \text{H}$], 583.4 (40) [M^+], 582.4 (16), 581.4 (40), 402.1 (43), 401.1 (100.0), 400.1 (45), 399.1 (96).

HRMS ($\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{BrNO}_2$): Ber.: m/z : 581.1929; $\Delta = + 0.0010$
Gef.: m/z : 581.1919.

4.3.2.2 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (42b)

**Methode 1:**^[58]

Kupferpulver (5.54 g, 87.2 mmol) wird in 800 mL 3-Picolin suspendiert und bei 80°C über Nacht gerührt. Nach Zugabe von *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebis(dicarboximid) (**10a**) (10.0 g, 17.4 mmol) wird die Reaktionslösung 24 h bei 140°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung auf 1400 mL 2 M Salzsäure gegossen, der entstehende Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert und anschließend im Trockenschrank bei 110°C getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Laufmittel aufgereinigt wobei das Produkt als zweite, stark orangerot fluoreszierende Fraktion erhalten wird.

Ausbeute: 4.65 g (27 %) orangeroter Feststoff.

Methode 2:

Unter Luft und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wird 9-Bromo-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**41b**) (150 mg, 0.257 mmol) in 20 mL Toluol gelöst und auf 70°C erhitzt. Bei dieser Temperatur erfolgt die Zugabe von Pd(OAc)₂ (44.4 mg, 0.198 mmol) und Bu₄NBr (146 mg, 0.453 mmol). Anschließend wird die Reaktionslösung auf 100°C erhitzt, 1 mL Triethylamin zugegeben und weitere 15 h bei 120°C gerührt. Im Anschluss wird die Reaktion durch Zugabe von 100 mL 2 M HCl abgebrochen und dreimal mit CHCl₃ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Grobvakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Laufmittel.

Ausbeute: 240 mg (93 %) orangeroter Feststoff.

Methode 3:

Unter Luft und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wird 9-Iodo-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (100 mg, 0.159 mmol) in 20 mL Toluol gelöst und auf 70°C erhitzt. Bei dieser Temperatur erfolgt die Zugabe von Pd(OAc)₂ (27.4 mg, 0.122 mmol) und Bu₄NBr (90.3 mg, 0.280 mmol). Anschließend wird die Reaktionslösung auf 100°C erhitzt, 1 mL Triethylamin zugegeben und weitere 15 h bei 120°C gerührt. Im Anschluss wird die Reaktion durch Zugabe von 100 mL 2 M HCl abgebrochen und dreimal mit CHCl₃ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Grobvakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Laufmittel.

Ausbeute: 152 mg (95 %) orangeroter Feststoff.

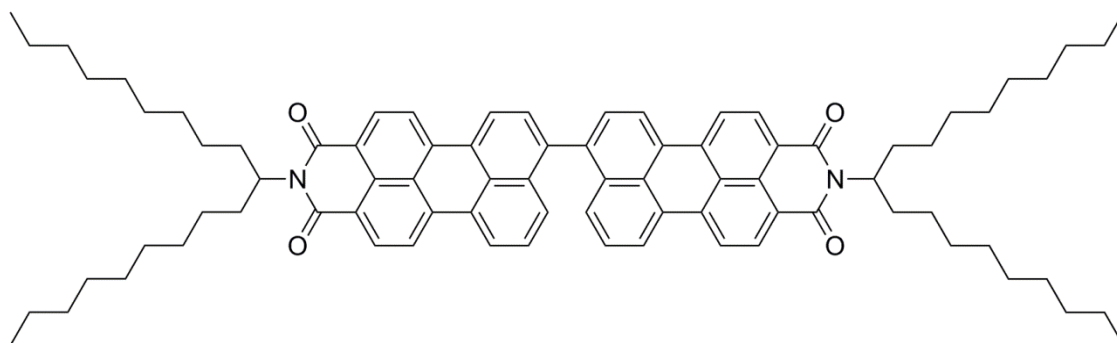
Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/*iso*-Hexan 3:1): 0.31.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 0.81 (t, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.13-1.39 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.76-1.93 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 2.14-2.34 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 5.11-5.25 (m, 2 H, 2 × α-CH), 7.43-7.60 (m, 4 H, 4 × CH_{perylene}), 7.69 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H, CH_{perylene}), 8.42-8.70 ppm (m, 12 H, 12 × CH_{arom.}).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}) = 500 (0.67), 526.4 (1.00) nm.

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 500 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 596.4 nm.

4.3.2.3 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-nonyldecylimid)] (42a)^[56]

Kupfer-Pulver (10.4 g, 0.164 mmol) wird in 1400 mL 3-Picolin suspendiert und 24 h bei 80°C gerührt. Nach Zugabe von *N*-(1-Nonyldecyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid (**10a**) (21.6 g, 32.8 mmol) wird die Reaktionslösung für 24 h bei 140°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf 4000 mL 2 M Salzsäure gegossen, der Niederschlag über eine D4-Glasfritte abfiltriert und anschließend im Trockenschrank bei 110°C getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Laufmittel aufgereinigt wobei das Produkt als zweite, orangerot fluoreszierende Fraktion erhalten wird.

Ausbeute: 5.00 g (12 %) orangeroter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/*iso*-Hexan 1:1): 0.95.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3394.9 (w), 3297.6 (w), 3052.8 (w), 2952.5 (m), 2919.3 (s), 2850.6 (s), 2587.3 (w), 2238.9 (w), 1922.8 (w), 1688.8 (s), 1647.8 (s), 1594.1 (s), 1573.6 (s), 1501.6 (m), 1456.0 (m), 1404.7 (m), 1371.5 (w), 1343.9 (s), 1306.2 (m), 1285.2 (m), 1249.4 (m), 1217.9 (m), 1205.9 (m), 1171.3 (m), 1156.5 (m), 1132.5 (w), 1110.2 (w), 1044.5 (m), 963.5 (w), 945.2 (w), 898.9 (w), 850.2 (w), 836.6 (w), 803.7 (s), 788.5 (m), 747.4 (m), 731.8 (w), 720.7 (w), 669.7 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C , TMS): $\delta = 0.84$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.21-1.37 (m, 56 H, $28 \times \text{CH}_2$), 1.85-1.90 (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.24-2.30 (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.12-5.24 (m, 2 H, NCH), 7.48-7.57 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 7.72 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.45-8.66 ppm (m, 12 H, $12 \times \text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C , TMS): $\delta = 14.0, 22.6, 27.0, 29.3, 29.5, 31.8, 32.4, 54.5, 120.4, 120.5, 123.1, 123.8, 126.6, 127.3, 128.3, 129.2, 129.6, 129.6, 130.0, 131.2, 132.0, 133.7, 136.6, 140.4, 164.1, 165.1$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(E_{\text{rel}}) = 495.6$ (sh, 0.68), 526.8 (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 496$ nm): $\lambda_{\text{max}}(I_{\text{rel}}) = 597.1$ (1.00).

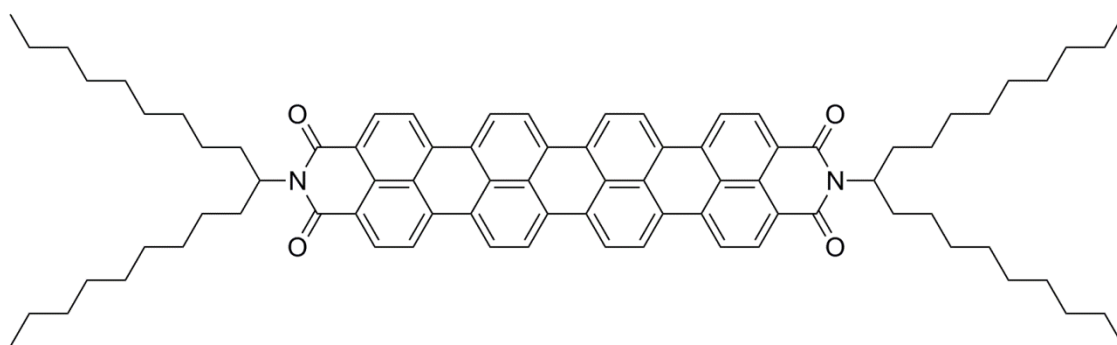
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 496$ nm, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0151$, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.88.

MS (FAB^+): m/z (%): 1173.7 [$M + \text{H}^+$] (7).

MS (FAB^-): m/z (%): 1173.7 [M^-] (11).

HRMS ($\text{C}_{82}\text{H}_{97}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber.: m/z : 1773.7404; $\Delta = -0.0046$
 Gef.: m/z : 1173.7450.

$\text{C}_{82}\text{H}_{96}\text{N}_2\text{O}_4$ (1172.7): Ber.: C 83.92, H 8.24, N 2.39;
 Gef.: C 83.93, H 8.28, N 2.38.

4.3.2.4 Quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäur-3,4:13,14-bis(1-nonyldecylimid) (**18a**)

Es werden unter Argon Kalium-*tert*-butanolat (228 mg, 2.03 mmol), Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (335 mg, 2.70 mmol) in 5 mL absol. Toluol vorgelegt und 0.5 h bei 130°C gerührt. Anschließend wird 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-nonyldecylimid)] (**19a**) (1.00 g, 0.93 mmol) gelöst in 15 mL absol. Toluol über 1 h zu der Reaktionslösung zugetropft, wobei sich die Reaktionslösung dunkel färbt. Nach vollendeter Zugabe wird die Lösung für 2.5 h bei 130°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktion durch Zugabe von 2 M Salzsäure beendet und die schwarze Lösung dreimal mit Chloroform (40 mL) extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Grobvakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Laufmittel wird das Produkt als zweite, türkisgefärbte Fraktion erhalten.

Ausbeute: 0.83 g (83 %) türkiser Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.23.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3376.9 (w), 3306.0 (w), 3056.7 (w), 2953.4 (m), 2920.2 (s), 2851.1 (m), 1930.1 (w), 1803.7 (w), 1693.5 (s), 1649.4 (s), 1615.6 (w), 1591.7 (s), 1570.7 (s), 1506.7 (w), 1455.8 (m), 1408.0 (m), 1391.8 (m), 1371.9 (w), 1349.1 (vs), 1317.9 (m), 1242.9 (s), 1207.5 (m), 1188.0 (m), 1170.3 (m), 1138.8 (w), 1110.8 (m), 1045.4 (w), 1008.8 (w), 965.1 (w), 950.3 (w), 920.4 (w), 903.2 (w), 843.9 (m), 811.6 (s), 791.5 (m), 752.1 (s), 719.8 (m), 697.7 (w), 669.3 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): $\delta = 0.85$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.24-1.42 (m, 56 H, $28 \times \text{CH}_2$), 1.94-2.05 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.24-2.31 (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.15-5.29 (m, 2 H, $2 \times \text{NCH}$), 7.47-8.02 (m, 12 H, $12 \times \text{CH}_{\text{arom}}$), 8.0-8.32 ppm (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{perylene}}$).

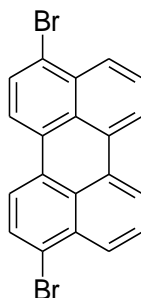
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): $\delta = 13.1, 22.7, 27.3, 29.4, 29.7, 32.0, 32.5, 54.7, 76.8, 77.0, 77.2, 130.7$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 632.3 (0.13), 684.2 (0.83), 762.2 (1.00)$ nm.

$\text{C}_{82}\text{H}_{96}\text{N}_2\text{O}_4$ (1172.7):

Ber.:	C 84.06,	H 8.09,	N 2.39;
Gef.:	C 84.08,	H 8.18,	N 2.28.

4.3.2.5 3,10-Dibromoperylen (43)



Perylen (**2**) (1.00 g, 4.00 mmol) und *N*-Bromsuccinimid (1.78 g, 10.0 mmol) werden in 100 mL Dichlormethan gelöst und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel im Grobvakuum entfernt und der Rückstand wird in eine Extraktionshülse gegeben und 8 h mit Chloroform extrahiert um nicht umgesetztes Perylen zu entfernen.

Ausbeute: 1.49 g (91 %) gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: $> 250^\circ\text{C}$.

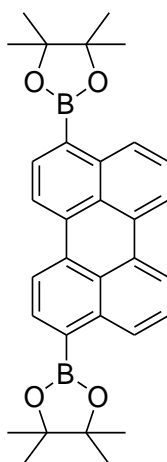
R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.00.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3049.1 (w), 2957.3 (w), 1932.5 (w), 1851.2 (w), 1771.9 (w), 1692.1 (m), 1599.9 (w), 1586.2 (w), 1571.7 (m), 1509.8 (w), 1493.0 (m), 1451.0 (w), 1429.7 (w), 1411.5 (w), 1378.0 (s), 1346.8 (m), 1306.6 (w), 1295.7 (w), 1262.8 (w), 1193.9 (s), 1181.6 (s), 1150.9 (w), 1135.4 (w), 1108.5 (m), 1057.1 (w), 1018.1 (w), 984.0 (w), 963.0 (m), 935.0 (w), 889.2 (w), 856.0 (m), 816.7 (vs), 798.3 (vs), 781.5 (s), 757.9 (vs), 667.4 (m).

MS (DEP/EI) m/z (%): 409.9 (55) [$M^+ + 2H$], 407.9 (29) [M^+], 330.0 (88), 251.1 (29), 250.1 (100), 249.1 (33), 248.1 (35), 125.5 (85), 124.0 (32), 84.9 (52), 82.9 (75), 47.0 (36), 44.0 (59), 43.0 (24).

HRMS (C₂₀H₁₀Br₂): Ber.: m/z : 407.9149; $\Delta = + 0.0003$
 Gef.: m/z : 407.9146.

4.3.2.6 Bis(4,4,5,5-Tetramethyl-2-perylen-3,10-yl[1,3,2]dioxaborolan) (**44**)^[50]



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß (Ar-Schutzgas) werden 1,4-Dibromoperylen (**43**) (500 mg, 1.22 mmol), Bispinacolatodiboron (775 mg, 3.05 mmol) und Kaliumacetat (491 mg, 5.01 mmol) in 18 mL Dioxan gelöst. Danach wird PdCl₂(dppf) (43.0 mg, 0.052 mmol) zu der Lösung gegeben und auf 70°C erhitzt. Nach 17 h wird das Dioxan im Grobvakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Laufmittel.

Ausbeute: 320 mg (52 %) gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

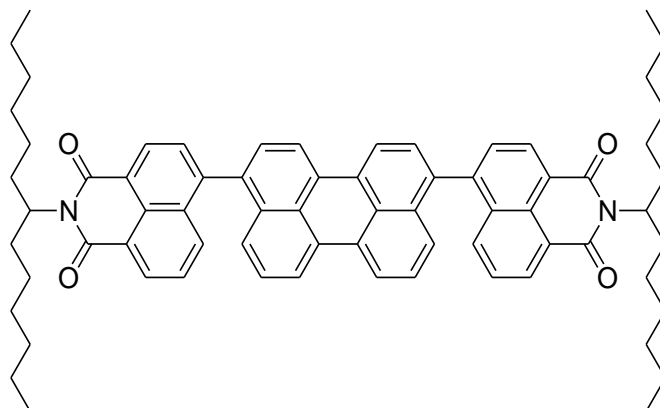
R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.92.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.5 (s), 2923.6 (vs), 2853.3 (s), 1736.6 (w), 1736.6 (w), 1711.5 (w), 1697.5 (w), 1658.8 (w), 1649.2 (w), 1588.1 (w), 1492.9 (w), 1461.4 (w), 1453.2 (w), 1433.5 (w), 1370.0 (m), 1347.7 (m), 1316.0 (w), 1294.2 (w), 1228.8 (w), 1209.1 (w), 1189.2 (w), 1144.9 (w), 1105.9 (w), 1082.4 (w), 1018.7 (w), 964.8 (w), 893.8 (w), 850.8 (w), 813.8 (w), 804.4 (w), 765.3 cm⁻¹ (w).

MS (DEP/EI) m/z (%): 505.3 (28) [M⁺ + H], 504.3 (100) [M⁺], 503.3 (48), 458.1 (62), 457.1 (32), 456.1 (68), 409.9 (47), 407.9 (23), 378.2 (31), 358.0 (25), 356.0 (29), 302.9 (26), 301.9 (21), 277.4 (39), 276.4 (32), 275.4 (38), 251.7 (36), 249.7 (64), 248.7 (21), 247.7 (23), 125.0 (34), 124.0 (22), 41.0 (21).

HRMS (C₃₂H₃₄B₂O₄): Ber.: m/z: 504.2643; Δ = + 0.0008
 Gef.: m/z: 504.2635.

4.3.2.7 Bis[2-(1-Hexylheptyl)-6-perylene-3,10-yl-benzo[de]isoquinolin-1,3-dion] (45)



Unter Luftausschluss (Ar-Schutzgas) werden 6-Bromo-2-(1-hexylheptyl)-benzo[de]isochinolin-1,3-dion (**36**) (100 mg, 0.380 mmol) und 1,4-Dibromoperylen (**44**) (83.3 mg, 0.165 mmol) in 15 mL Toluol gelöst. Zu dieser Lösung werden 5 mL 2 M-wässrige K₂CO₃-Lösung und 1 mL Ethanol gegeben und es wird auf 80°C erhitzt. Im Anschluss wird Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0) (10.0 mg 8.65 µmol) zu der Reaktionsmischung

gegeben und weitere 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und nach entfernen des Lösemittels im Grobvakuum säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit Chloroform als Lösemittel gereinigt.

Ausbeute: 166 mg (88 %) gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.85.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.3 (w), 2923.0 (m), 2854.5 (w), 1697.0 (s), 1655.2 (vs), 1615.4 (w), 1586.7 (s), 1511.6 (w), 1455.6 (w), 1398.5 (w), 1391.7 (w), 1344.5 (vs), 1266.7 (w), 1237.9 (s), 1179.1 (w), 1163.9 (w), 1132.3 (w), 1103.5 (w), 1072.2 (w), 1034.8 (w), 970.1 (w), 936.5 (w), 862.4 (w), 840.6 (w), 813.5 (m), 784.0 (vs), 771.5 (m), 759.9 (s), 723.9 (w), 701.0 (w), 689.8 cm^{-1} (w).

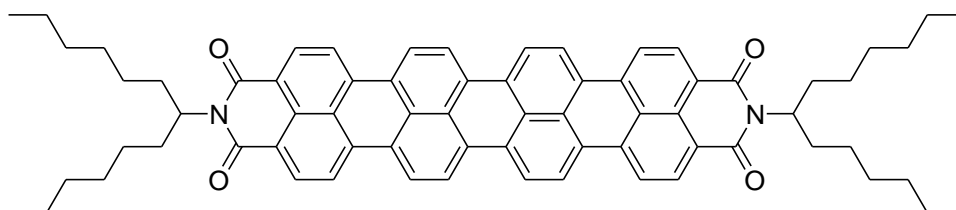
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 0.68-0.93 (m, 12 H, 2 \times CH_3), 1.12-1.46 (m, 32 H, 16 \times CH_2), 1.78-1.95 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 2.16-2.37 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 5.14-5.29 (m, 2 H, 2 \times NCH), 7.19-7.32 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.31-7.45 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$) 7.52-7.57 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.58-7.64 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.69 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.82-7.86 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.91 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.28 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.33 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.38 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.42 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.54-8.78 ppm (m br, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.1, 22.6, 26.9, 27.0, 29.2, 29.3, 29.7, 31.8, 31.9, 32.4, 54.6, 54.7, 120.0, 120.2, 120.9, 121.1, 122.4, 123.1, 123.7, 126.2, 126.4, 127.0, 127.2, 127.3, 127.4, 128.6, 128.7, 128.8, 128.9, 130.1, 130.7, 131.1, 131.2, 131.4, 131.6, 131.7, 131.8, 132.4, 133.6, 136.3, 136.5, 142.6, 144.9, 164.4, 165.3 ppm.

MS (DEP/EI) m/z (%): 1006.6 (32) [M^+], 756.5 (17), 643.2 (14), 575.3 (100), 394.1 (18), 393.1 (39), 57.1 (17), 56.1 (16), 55.1 (86), 47.0 (22), 43.0 (44), 41.0 (38).

HRMS ($C_{70}H_{74}N_2O_4$): Ber.: m/z : 1006.5649; $\Delta = + 0.0055$
 Gef.: m/z : 1006.5584.

4.3.2.8 Quaterrylene-3,4:13,14-tetracarbonsäure-3,4:13,14-bis(1-hexylheptylimid) (18b)



Methode 1:^[58]

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) werden Kalium-*tert*-butanolat (0.290 g, 2.03 mmol), Diazabicyclo[4.3.0.]non-5-en (0.340 mL, 2.70 mmol) in 10 mL absol. Toluol vorgelegt und 0.5 h bei 130°C gerührt. Anschließend wird 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (**42b**) (0.670 g, 0.680 mmol) gelöst in 15 mL absol. Toluol über 1 h zu der Reaktionslösung zugetropft, wobei sich die Reaktionslösung dunkel färbt. Nach vollendeter Zugabe wird die Lösung für 2.5 h bei 130°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktion durch Zugabe von 2 M Salzsäure beendet und die Lösung mit Chloroform (3 × 40 mL) extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Grobvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Laufmittel aufgereinigt. Das Produkt wird als zweite, türkisfarbene Fraktion erhalten.

Ausbeute: 573 mg (84 %) türkisfarbener Feststoff.

Methode 2:

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) werden Kalium-*tert*-butanolat (0.290 g, 2.03 mmol), Diazabicyclo[4.3.0.]non-5-en (0.340 mL, 2.70 mmol) in 10 mL absol. Toluol vorgelegt und 0.5 h bei 130°C gerührt. Anschließend wird **45** (685 mg, 0.680 mmol)

gelöst in 15 mL absol. Toluol über 1 h zu der Reaktionslösung zugetropft, wobei sich die Reaktionslösung dunkel färbt. Nach vollendeter Zugabe wird die Lösung für 2.5 h bei 130°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktion durch Zugabe von 2 M Salzsäure beendet und die Lösung mit Chloroform (3 × 40 mL) extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Grobvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Laufmittel aufgereinigt.

Ausbeute: 464 mg (68 %) türkisfarbener Feststoff.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.20.

Schmelzpunkt: > 250°C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 0.89 (t, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 12 H, 6 × CH₃), 1.20-1.40 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.99 (m, 4 H, β-CH₂), 2.31 (m, 4 H, β-CH₂), 5.18 (m, 2 H, NCH), 7.59 (m, 4 H 4 × CH_{perylene.}), 7.95 (m, 8 H, 8 × CH_{perylene.}), 8.27 ppm (m, 4 H, 4 × CH_{perylene.}).

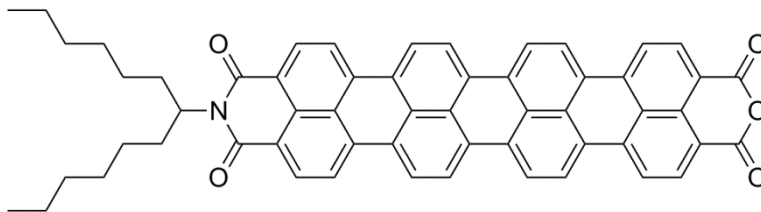
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 14.1, 22.7, 27.2, 29.4, 31.9, 32.5, 54.6, 120.1, 122.2, 123.5, 127.0, 127.6, 128.9, 129.6, 131.0, 135.1 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 628.2 (18360), 691.4 (62900), 762.2 nm (151800).

MS (DEP/ED): m/z (%): 1004.5 (9) [M⁺ + 2H], 1003.5 (22) [M⁺ + H], 1002.5 (28) [M⁺], 640.0 (11), 639.0 (27), 638.0 (42), 182.0 (23), 111.0 (12), 97.0 (30), 84.0 (25), 83.0 (51), 82.0 (12), 71.1 (17), 70.1 (55), 69.1 (99) 68.1 (10), 67.1 (22), 57.1 (38), 56.1 (55), 55.1 (100), 54.0 (21), 43.0 (47), 42.0 (17), 41.0 (67).

HRMS (C₇₀H₇₀N₂O₄): Ber.: m/z: 1002.5336; Δ = - 0.0013
Gef.: m/z: 1002.5349.

C₇₀H₇₀N₂O₄ (1002.5): Ber.: C 83.80, H 7.03, N 2.79;
Gef.: C 83.75, H 7.02, N 2.67.

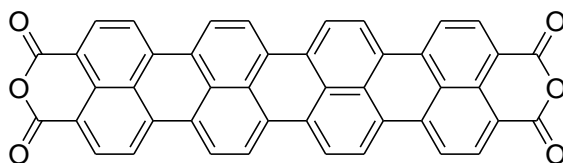
4.3.2.9 Quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-13,14-(1-hexylheptylimid) (46b)

Quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäure-3,4:13,14-bis(1-hexylheptylimid) (**18b**) (0.431 g, 0.430 mmol) werden in 20 mL *tert*-Amylalkohol unter Argon auf 120°C erhitzt. Nach 1 h wird fein gemörstertes 100 proz. KOH (685 mg, 12.2 mmol) zugegeben und 18 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Danach wird die Reaktion durch Zugabe von 100 mL eines Gemisches aus 2 M Salzsäure/Eisessig (1:1) abgebrochen. Der entstandene Feststoff wird abgesaugt, mit 2 M Salzsäure (50 mL) und Wasser (50 mL) gewaschen und bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) zunächst mit Chloroform als Eluent bis das Edukt entfernt ist. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Produktes wurde der obere Teil des Kieselgels aus der Säule in eine Extraktionshülle überführt und mit heißem Dimethylformamid extrahiert. Anschließend wird das Lösungsmittel im Feinvakuum destillativ entfernt.

Ausbeute: nicht bestimmbar.

MS (MALDI, Anthracen): m/z : 822.0 [M^+].

4.3.2.10 Quaterrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisanhydrid (**47**)



Quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäure-3,4:13,14-bis(1-nonyldecylimid) (**18b**)

(1.00 g, 0.996 mmol) und 85 % Kaliumhydroxid (2.25 g, 40.0 mmol) wurden in 90 mL *tert*-Butanol auf 80°C erhitzt und 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung mit 50 gew.-%iger Essigsäure (30 mL) versetzt und weitere 4 h bei 90°C gerührt. Durch die Zugabe von Wasser (100 mL) wurde das Reaktionsprodukt ausgefällt, noch heiß über eine D4-Glasfritte abfiltriert und zunächst mehrmals mit Wasser und im Anschluss mit Methanol gewaschen.

Ausbeute: 523 mg (82%) dunkelgrüner Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.00.

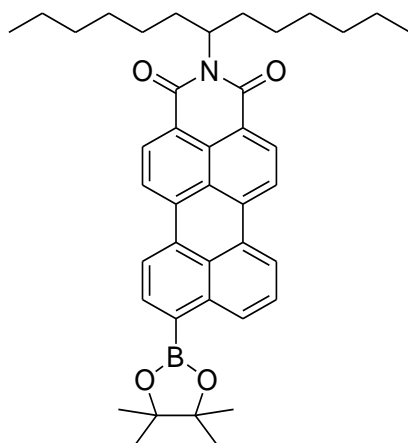
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1753.9 (s), 1720.0 (s), 1572.8 (s), 1504.0 (m), 1394.2 (w), 1373.8 (s), 1347.9 (s), 1287.3 (vs), 1211.1 (s), 1127.2 (vs), 1013.0 (s), 935.9 (m), 888.8 (w), 844.2 (m), 807.9 (vs), 788.9 (s), 686.9 (s), 665.7 (w) cm^{-1} .

MS (DEP/EI): m/z (%): 641.1 (18) [$M^+ + H$], 640.1 (33) [M^+], 570.1 (25), 498.1 (20), 496.1 (21), 69.1 (33), 56.1 (23), 55.1 (40), 44.0 (100), 43.1 (25), 41.1 (40).

HRMS (C₄₄H₁₆O₆): Ber.: m/z : 640.0947; Δ = + 0.0013
 Gef.: m/z : 640.0934.

4.3.3 *Darstellungsversuche von Sexterrylene*

4.3.3.1 *N*-(1-Heptylhexyl)-9-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-3,4- perylendicarbonsäureimid (**49**)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß (Ar-Schutzgas) werden *N*-(1-Hexylheptyl)-9-brom-3,4-perylendicarbonsäureimid (**41b**) (770 mg, 1.32 mmol), Bispinacolatodiboron (369 mg, 1.45 mmol) und Kaliumacetat (376 mg, 3.83 mmol) in 15 mL Dioxan gelöst. Danach wird PdCl₂(dppf) (29.0 mg, 0.040 mmol) zu der Lösung gegeben und auf 70°C erhitzt. Nach 17 h wird das Dioxan im Grobvakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Laufmittel.

Ausbeute: 524 mg (63%) orangeroter Feststoff.

Schmelzpunkt: 179-181°C.

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.79.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953.4 (m), 2924.3 (m), 2855.6 (m), 1689.6 (s), 1650.4 (vs), 1616.1 (w), 1591.5 (s), 1577.0 (m), 1523.0 (w), 1507.8 (m), 1459.5 (m), 1411.4 (m), 1377.6 (m), 1351.3 (s), 1328.3 (vs), 1293.0 (m), 1272.5 (m), 1245.6 (m), 1207.1 (m), 1170.3 (m), 1137.1 (s), 1114.6 (s), 1068.0 (m), 1051.1 (m), 966.6 (m), 934.5 (w), 900.1 (w), 858.9 (m), 840.2 (m), 809.1 (s), 764.3 (m), 751.0 (s), 724.7 (w), 713.5 (w), 700.0 (m), 681.8 (m), 666.6 (w), 657.4 (w), 619.2 (w), 608.1 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): $\delta = 0.81$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 6H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.15-1.36 (m, 16H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.45 (s, 9H, 12H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.80-1.88 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.20-2.29 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.14-5.22 (m, 1H, N-CH), 7.63 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.16 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.35-8.43 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.50-8.60 (m, 2H, $2 \times \text{CH}_{\text{perylene}}$) 8.38 ppm (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): $\delta = 14.0, 22.6, 25.0, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 54.4, 84.2, 120.2, 120.7, 122.5, 123.4, 126.6, 127.2, 127.7, 129.0, 129.8, 131.5, 131.7, 136.2, 138.0$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 488.6 (0.96), 514.8 nm (1.00).

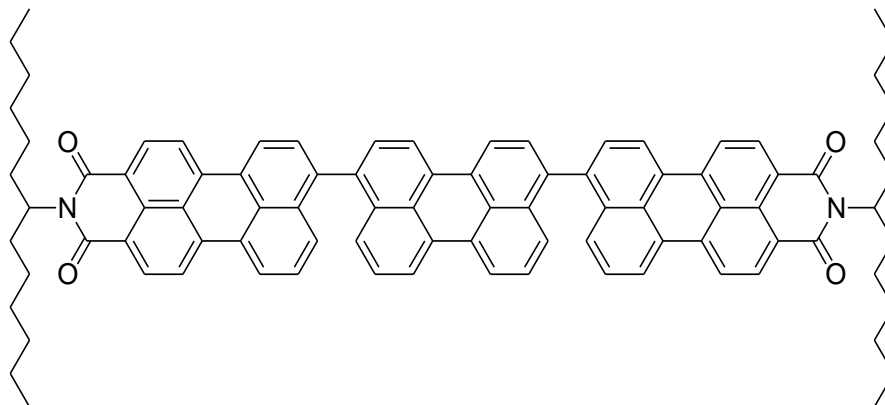
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{max}} = 489$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 546.5 (1.00), 587.5 nm (0.79).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 489$ nm, $E_{489 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0115$, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.82.

MS (DEP/EI): m/z (%): 631.4 (9.2) [$M^+ + 2\text{H}$], 630.4 (42.8) [$M^+ + \text{H}$], 629.4 (100) [M^+], 628.4 (21.7), 448.2 (42.6), 447.2 (84.4), 446.2 (20.0), 348.1 (11.2), 347.1 (14.7), 84.9 (15.3), 82.9 (24.9).

HRMS ($\text{C}_{41}\text{H}_{48}\text{BNO}_4$): Ber.: m/z : 629.3676; $\Delta = -0.0002$
 Gef.: m/z : .629.3678.

4.3.3.2 8,8'-(Perylen-3,10-diyl)bis(2-(1-hexylheptyl)-1H-benzo[5,10]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3(2H)-dion) (50)



Unter Luftausschluss (Ar-Schutzgas) werden *N*-(1-Hexylheptyl)-9-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-3,4-peryldicarbonsäureimid (**49**) (200 mg, 0.38 mmol) und 1,4-Dibromoperylen (**43**) (68.5 mg, 0.167 mmol) in 15 mL Toluol gelöst. Zu dieser Lösung werden 5 mL 2 M-wäßrige K₂CO₃-Lösung und 1 mL Ethanol gegeben und es wird auf 80°C erhitzt. Im Anschluss wird Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (10.0 mg 8.65 µmol) zu der Reaktionsmischung gegeben und weitere 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und nach entfernen des Lösemittels im Grobvakuum säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 58 mg (35 %) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.78.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.7 (s), 2922.3 (vs), 2852.8 (s), 1690.8 (s), 1651.4 (vs), 1615.4 (w), 1591.5 (s), 1573.9 (s), 1501.0 (w), 1455.6 (w), 1408.4 (w), 1389.7 (w), 1373.9 (w), 1351.2 (vs), 1319.7 (w), 1291.7 (w), 1245.2 (w), 1212.9 (w), 1189.2 (w), 1173.1 (w), 1136.5 (w), 1107.2 (w), 1048.8 (w), 1026.6 (w), 967.1 (w), 901.7 (w), 839.1 (w), 811.6 (m), 792.7 (w), 755.0 (m), 725.9 (w), 698.1 (w), 668.3 cm⁻¹ (w).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 265.0 (0.92), 333.6 (0.15), 498.1 (0.82) 535.7 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 498 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 542.9 (0.62), 585.4 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 498 nm, $E_{498\text{nm} / 1\text{cm}}$ = 0.0113, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.72.

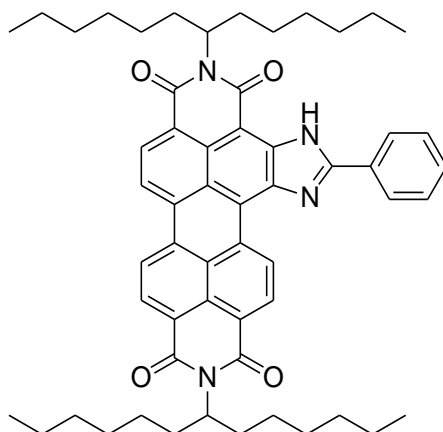
MS (FAB⁻): m/z (%): 1256.0 (10) [M^+ + H].

HRMS (C₉₀H₈₃N₂O₄): Ber.: m/z : 1255.6331; Δ = + 0.0056
Gef.: m/z : 1255.6275.

4.4 Synthese von Perylenfarbstoffen mit vergrößertem Stokes-Shift

4.4.1 Synthese der verwendeten Vorstufen

4.4.1.1 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10 d'e'f']diisochinolin-1,-10,12(2H,11H)-tetraon (11b)^[28]



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**9b**) (2.00 g, 2.65 mmol) und Natriumamid (2.00 g, 51.3 mmol) werden in Benzonitril (250 mL) suspendiert und auf 165°C erhitzt. Nach 3 h wird das Reaktionsgemisch wieder abgekühlt und Benzonitril destillativ im Feinvakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit einem Laufmittelgemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (3:1) aufgereinigt.

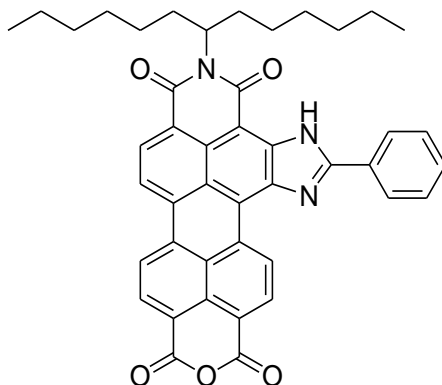
Ausbeute: 1.62 g (70 %) metallisch glänzender, violetter Farbstoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.85.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 0.80-0.86 (m, 12 H, 4 × CH_3), 1.25-1.41 (m, 32 H, 16 × CH_2), 1.85-1.97 (m, 4 H, 2 × $\beta\text{-CH}_2$), 2.24-2.39 (m, 4 H, 2 × $\beta\text{-CH}_2$), 5.15-5.28 (m, 2 H, NCH), 7.65-7.69 (m, 3 H, 3 × CH_{aryl}), 8.32-8.36 (m, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 8.55-8.77 (m, 6 H, 6 × $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.74 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 1 H; CH_{aryl}), 11.54 ppm (s, 1 H, N-H).

4.4.1.2 11-(1-Hexylheptyl)-2-phenylimidazo[7,8-*d*]imidazoloanthra[2,1,9-*fgh*:6,5,10-*d'e'f'*]isochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**53b**)^[123]



2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**11b**) (0.500 g, 0.574 mmol) wird in *tert*-Butanol (50 mL) suspendiert und 1 h lang bei 110°C gerührt. Im Anschluss erfolgt Zugabe von fein gemörstertem 100 proz. Kaliumhydroxid (0.943 g, 16.8 mmol) und es wird weitere 5 h lang bei 110°C gerührt. Durch Zugabe von 100 mL 2 M Salzsäure wird die Reaktion abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform und anschließend Chloroform/Eisessig 100:1. Zur Entfernung von zweifach verseiftem Produkt wird der Feststoff in eine Extraktionshülse überführt und mit siedendem Chloroform extrahiert.

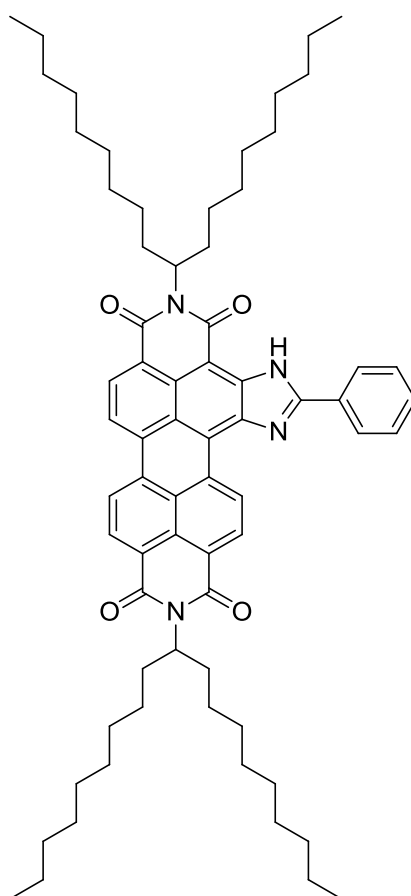
Ausbeute: 100 mg (26 %) violetter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel/Chloroform:Methanol 50:1): 0.50.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 0.80-0.85 (m, 6 H, 2 × CH₃), 1.20-1.45 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.93-2.05 (m, 2 H, 2 × β -CH₂), 2.25-2.39 (m, 2 H, 2 × β -CH₂), 5.25-5.37 (m, 1 H, NCH), 7.65-7.72 (m, 3 H, 3 × CH_{aryl}), 8.20-8.29 (m, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 8.43-8.51 (s, 3 H, 3 × CH_{perylene}), 8.55-8.69 (m, 2 H, 2 × CH_{perylene}), 10.52 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 1 H, CH_{perylene}), 11.39 ppm (s, 1H, NH).

4.4.1.3 2,11-Bis(1-nonyldecyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,-10,12(2H,11H)-tetraon (11a)



2,9-Bis-(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**9a**) (2.20 g, 2.38 mmol) und frisch gemörseretes Natriumamid (99 Proz. in kristallinen Plättchen, 1.86 g, 47.6 mmol) werden in Benzonitril (250 mL) suspendiert und auf 165°C erhitzt. Währenddessen verfärbt sich die entstandene Lösung blau. Nach 3 h wird das Reaktionsgemisch wieder abgekühlt und Benzonitril im Feinvakuum destillativ entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird in Chloroform aufgenommen und säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 μ m) mit einem Laufmittel-Gemisch aus Chloroform und

iso-Hexan (3:1) als Eluent gereinigt.

Ausbeute: 1.42 g (57 %) metallisch glänzender, violetter Farbstoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.93.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3742.0 (w), 3317.4 (w), 2919.1 (s), 2850.0 (m), 2361.0 (w), 2337.3 (w), 2019.8 (w), 1732.3 (w), 1690.0 (m), 1680.8 (m), 1653.0 (m), 1622.7 (m), 1606.0 (w), 1590.0 (s), 1563.8 (w), 1531.1 (m), 1489.1 (m), 1456.2 (m), 1431.0 (m), 1411.9 (m), 1371.5 (m), 1339.1 (s), 1302.8 (m), 1254.6 (m), 1220.9 (m), 1121.4 (m), 1105.9 (w), 1059.6 (m), 1028.6 (w), 953.1 (m), 929.5 (w), 889.8 (w), 873.8 (w), 845.7 (m), 812.9 (m), 774.3 (w), 752.6 (m), 689.5 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 0.79–0.84 (m, 12 H, 6 \times CH_3), 1.16–1.27 (m, 44 H, 22 \times CH_2), 1.29–1.41 (m, 12 H, 6 \times CH_2), 1.89–1.95 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 2.24–2.37 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 5.12–5.33 (m, 2 H, 2 \times NCH), 7.65–7.69 (m, 3 H, 3 \times CH_{aryl}), 8.30–8.34 (m, 2 H, 2 \times CH_{aryl}), 8.58–8.75 (m, 5 H, 5 \times $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.70 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.47 ppm (s, 1 H, NH).

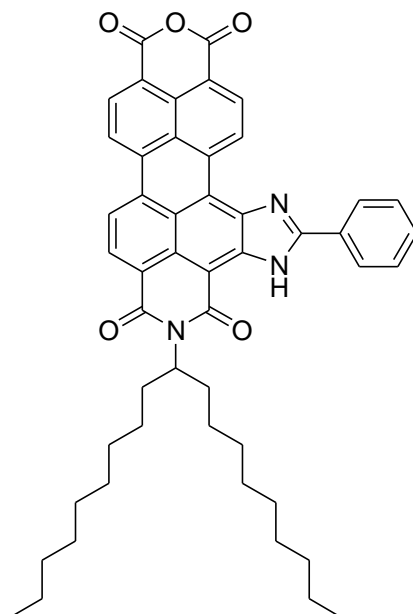
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS) δ = 14.24, 22.81, 27.22, 29.43, 29.45, 29.73, 29.75, 32.00, 32.60, 54.80, 121.25, 122.74, 123.58, 126.65, 126.74, 127.87, 128.31, 128.70, 129.00, 129.25, 129.57, 130.46, 130.79, 131.21, 132.33, 132.60, 136.25, 139.06, 139.30, 143.95, 157.37, 164.00, 165.03, 165.79 ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 1041 [$M^+ + 2\text{H}$] (43), 1039 [M^+] (57), 774 (21), 508 (23), 507 (72), 506 (100), 391 (22), 390 (26), 97 (23), 83 (29), 69 (30), 57 (28), 55 (34), 43 (29), 41 (22).

HRMS ($\text{C}_{69}\text{H}_{90}\text{N}_4\text{O}_4$): Ber.: m/z : 1038.6962; $\Delta = + 0.0012$
 Gef.: m/z : 1038.6950.

$\text{C}_{69}\text{H}_{90}\text{N}_4\text{O}_4$ (1038.7): Ber.: C 79.73, H 8.73, N 5.39;
 Gef.: C 79.71, H 8.47, N 5.98.

4.4.1.4 11-(1-Nonyldecyl)-2-phenylisochromeno[7,8-*d*]imidazoloanthra[2,1,9-*fgh*:6,5,10-*d'e'f'*]isochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (53a)



2,11-Bis(1-nonyldecyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**11a**) (1.00 g, 0.96 mmol) wird in *tert*-Butanol (50 mL) suspendiert und 1 h lang bei 110°C bis zur vollständigen Lösung gerührt. Es erfolgt die Zugabe von 100 proz. Kaliumhydroxid (1.58 g, 28.1 mmol) und die Reaktionslösung wird für 3 h bei 110°C refluxiert. Durch Zugabe von 150 mL 2 M Salzsäure wird die Reaktion beendet und der ausgefallene Farbstoff wird über eine D-4-Glasfritte abfiltriert und getrocknet im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit einem Gemisch aus Chloroform und Methanol (50:1) als Eluent.

Ausbeute: 0.15 g (20%) violetter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform:Methanol 50:1) = 0.45.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3522.0 (w), 3117.4 (w), 2922.0 (m), 2859.4 (w), 2628.5 (m), 2325.3 (w), 2009.4 (w), 1764.7 (m), 1702.0 (s), 1677.3 (m), 1590.7 (m), 1563.8 (w), 1530.4 (m), 1490.7 (w), 1464.9 (w), 1426.7 (m), 1395.1 (m), 1340.1 (m), 1301.4 (m), 1253.8 (s), 1200.4 (m), 1120.7 (w), 1107.1 (w), 1064.4 (s), 1013.0 (s), 951.0 (w), 871.8 (w), 844.7 (w), 809.3 (m), 772.3 (w), 739.1 (m), 691.2 cm^{-1} (m).

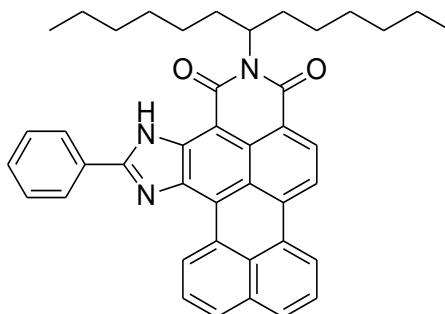
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 0.81 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6 H, 2 \times CH_3), 1.28–1.18 (m, 24 H, 12 \times CH_2), 1.99–1.92 (m, 2 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 2.35–2.25 (m, 2 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 5.24–5.20 (m, 1 H, NCH), 7.72–7.64 (m, 3 H, 3 \times CH_{aryl}), 8.29–8.25 (m, 2 H, 2 \times CH_{aryl}), 8.51 (s, 3 H, 3 \times $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.63–8.59 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.58 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.45 ppm (s, 1 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.2, 22.8, 29.4, 29.7, 29.7, 31.4, 31.9, 31.6, 32.0, 52.6, 117.9, 118.6, 122.1, 122.7, 123.5, 126.3, 126.8, 127.8, 127.8, 129.7, 130.5, 131.3, 132.6, 132.8, 134.0, 134.0, 136.5, 144.4, 158.0, 160.1, 160.3, 164.4 ppm.

MS (DEP/ED): m/z (%): 775 [M^+ + 2H] (6), 774 [M^+ + 1H] (25), 773 [M^+] (47), 757 (2), 521 (2), 520 (3), 510 (3), 509 (12), 508 (53), 507 (100), 464 (2), 463 (5), 437 (3), 436 (7), 435 (14), 295 (2), 221 (3), 97 (2), 83 (2), 69 (4), 57 (3), 55 (5), 43 (6), 41 (3).

HRMS ($\text{C}_{50}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_5$): Ber.: m/z : 773.3829; Δ = + 0.0019
 Gef.: m/z : 773.3810.

4.4.1.5 2-Phenyl-5-(1-hexylheptyl)benzo[5,10]anthra[2,1,9-def]imidazo[4,5-h]isochinolin-4,6(3H,5H)-dion (54)



Unter Wasser- und Sauerstoffausschluss in Stickstoffatmosphäre wird Kupferpulver (1.28 g, 20.1 mmol) in 3-Picolin (160 mL) 5 h bei 85°C gerührt. Es erfolgt Zugabe von S-13-OBISIM-MIMA (**53b**) (2.50 g, 4.02 mmol) und es wird 24 h lang unter Rückfluss bei 165°C erhitzt. Im Anschluss wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 2 M Salzsäure (500 mL) versetzt, der dabei ausgefallene Farbstoff wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert. Das Rohprodukt wird über Nacht bei 110°C getrocknet und mittels Säulenchromatographie über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform gereinigt.

Ausbeute: 1.20 g (48 %) violetter Feststoff.

Schmelzpunkt: 167°C.

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.89.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3422.0 (w), 2953.6 (m), 2920.0 (m), 2853.1 (m), 1725.5 (m), 1673.9 (s), 1635.9 (vs), 1619.6 (vs), 1564.2 (s), 1564.2 (m), 1534.5 (w), 1486.8 (w), 1486 (w), 1466.8 (m), 1453.8 (m), 1410.6 (w), 1397.0 (m), 1376.3 (w), 1340.2 (vs), 1318.2 (m), 1279.0 (s), 1250.1 (s), 1226.0 (m), 1155.9 (w), 1118.1 (m), 1068.4 (w), 1053.3 (m), 1025.4 (w), 1001.5 (w), 951.9 (w), 939.8 (w), 920.3 (w), 893.4 (w), 878.1 (w), 831.4 (m), 809.9 (s), 775.6 (m), 759.4 (s), 724.4 (w), 703.2(w), 682.2 cm⁻¹ (s).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 0.82 (t, ³*J*(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.20-1.48 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.88-2.00 (m, 2 H, β-CH₂), 2.28-2.40 (m, 2 H, β-CH₂), 5.21-5.34 (m, 1H, N-CH), 7.58 (t, ³*J*(H,H) = 7.7 Hz, 1 H, CH_{perylene}), 7.60-7.68 (m, 3 H, 3 × CH_{aryl}), 7.71 (t, ³*J*(H,H) = 7.8 Hz, 1 H, CH_{perylene}), 7.85 (d, ³*J*(H,H) = 8.34 Hz, 1 H, CH_{perylene}), 8.27-8.32 (m, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 8.35 (d, ³*J*(H,H) = 8.1 Hz, 1 H, CH_{perylene}), 8.42 (d, ³*J*(H,H) = 7.3 Hz, 1 H, CH_{perylene}), 8.58 (d, ³*J*(H,H) = 7.9 Hz, 1 H, CH_{perylene}), 10.54 (d, ³*J*(H,H) = 7.6 Hz, 1 H, CH_{perylene}), 11.46 ppm (s, 1 H, N-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 27.1, 27.2, 29.3, 29.7, 31.8, 32.4, 32.6, 118.3, 123.5, 123.8, 126.4, 127.3, 127.4, 128.2, 128.7, 129.2, 129.5, 130.5, 130.8, 131.5, 133.7 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 357.4 (7400), 376.4 (9900), 412.8 (11000), 432.8 (14500), 489.6 (11800), 525.6 (29900), 561.8 nm (39800).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 525 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 581.8 (1.00), 633.0 (0.58), 692.6 nm (0.12).

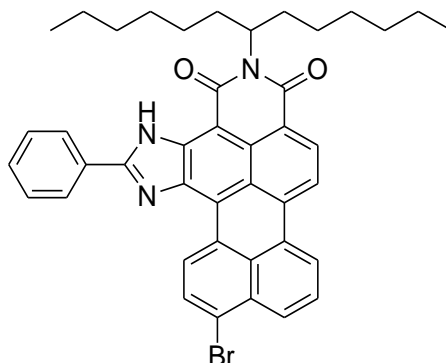
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 525 nm, $E_{525 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0168, Referenz S-13 mit Φ = 1.00): 0.96.

MS (DEP/ED): *m/z* (%): 620.3 (32.8) [*M*⁺ + H], 619.3 (69.1) [*M*⁺], 438.1 (52.6), 437.1 (100), 322.1 (13.0), 321.1 (30.7).

HRMS (C₄₂H₄₁N₃O₂): Ber.: *m/z*: 619.3199; Δ = + 0.0014
 Gef.: *m/z*: 619.3185.

C₄₂H₄₁N₃O₂ (619.3): Ber.: C 81.37 H 6.67 N 6.78;
 Gef.: C 81.49 H 6.86 N 6.75.

4.4.1.6 12-Bromo-2-phenyl-5-(1-hexylheptyl)benzo[5,10]anthra[2,1,9-def]imidazo[4,5-h]isochinolin-4,6(3H,5H)-dion (55)



54 (540 mg, 0.871 mmol) wird in Chloroform gelöst und auf 40°C erhitzt. Danach erfolgt die Zugabe von Brom (0.18 mL, 1.60 mmol) und es wird weitere 2.5 h bei 40 -50 °C gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionslösung dreimal gegen eine Natriumthiosulfat-Lösung ausgeschüttelt und das Lösungsmittel wird im Grobvakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Eluent.

Ausbeute: 536 mg (88 %) violetter Feststoff.

Schmelzpunkt: 186-187°C.

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.80.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3412.6 (w), 3073.6 (w), 2953.0 (m), 2920.2 (s), 2853.6 (s), 1730.3 (w), 1708.5 (w), 1678.3 (s), 1636.3 (vs), 1619.5 (vs), 1605.4 (vs), 1591.7 (s), 1560.3 (s), 1534.2 (m), 1520.2 (w), 1504.2 (w), 1485.8 (m), 1453.4 (s), 1408.2 (m), 1393.6 (w), 1341.7 (vs), 1321.9 (vs), 1294.2 (m), 1282.3 (w), 1255.6 (s), 1222.5 (m), 1204.9 (m), 1170.3 (w), 1157.0 (w), 1116.0 (w), 1054.3 (w), 968.2 (w), 951.8 (w), 917.7 (w), 881.9 (w), 835.7 (w), 821.5 (w), 802.9 (m), 775.2 (w), 749.8 (s), 706.2 (w), 684.2 cm⁻¹ (s).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 0.82 (t, ³*J*(H,H) = 7.0 Hz, 6H, 2 × CH₃), 1.22-1.41 (m, 16H, 8 × CH₂), 1.90-1.98 (m, 2H, β-CH₂), 2.28-2.43 (m, 2H, β-CH₂), 5.20-5.32 (m, 1H, N-CH), 7.60 (t, ³*J*(H,H) = 7.9 Hz, 1H, CH_{perylene}), 7.61-7.65 (m, 3H, CH_{aryl}), 8.19 (d, ³*J*(H,H) = 7.5 Hz, 1H, CH_{perylene}), 8.25-8.31 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.38 (d, ³*J*(H,H) = 7.5 Hz, 1H, CH_{perylene}), 8.56 (d, ³*J*(H,H) = 7.8 Hz, 1H, CH_{perylene}), 10.27 (d, ³*J*(H,H) = 8.2 Hz, 1H, CH_{perylene}), 11.46 ppm (s, 1H, N-H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 27.1, 27.2, 29.3, 31.8, 32.4, 32.6, 118.7, 123.9, 127.4, 127.5, 129.2, 129.7, 129.8, 131.7 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 357.4 (6400), 376.4 (8300), 417.6 (11800), 438.2 (14600), 491.4 (12900), 526.6 (34000), 564.0 nm (47800).

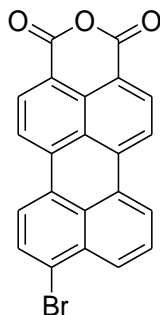
Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{\max} = 527 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 584.3 (1.00), 634.1 (0.56), 692.6 nm (0.10).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 527 nm, $E_{527 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0163, Referenz S-13 mit Φ = 1.00): 0.69.

MS (DEP/EI): m/z (%): 700.2 (46.6), 699.2 (81.7) [M^+ + 2H], 698.2 (49.3) [M^+ + H], 697.2 (100) [M^+], 619.3 (12.2), 519.0 (18.4) 516.0 (59.9), 438.1 (14.7), 437.1 (24.7), 56.9 (14.1), 54.9 (24.9), 43.1 (20.1), 41.2 (16.6).

HRMS (C₄₂H₄₀BrN₃O₂): Ber.: m/z : 697.2304; Δ = + 0.0004
 Gef.: m/z : 697.2308.

C₄₂H₄₀BrN₃O₂ (679.2): Ber.: C 72.20 H 5.77 N 6.01;
 Gef.: C 71.95 H 5.76 N 6.03.

4.4.1.7 9-Bromoperylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (51)^[62]

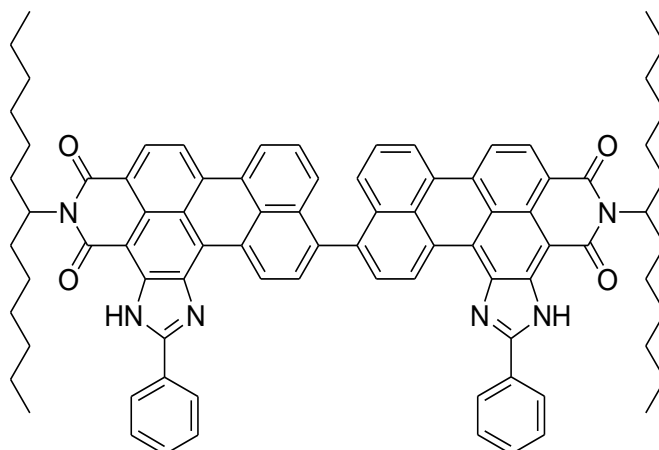
Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**21**) (0.450 g, 1.40 mmol) wird mit 20.0 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Unter Rühren bei 0-10 °C wird Iod (9.00 mg, 0.0355 mmol) und anschließend tropfenweise Brom (0.215 mL, 4.20 mmol) zugegeben. Nach vierstündigem Rühren und vorsichtiger Zugabe von 250 mL einer Mischung aus Natriumhydrogensulfit- und Natriumthiosulfatlösung (1:1) wird das ausgefallene Produkt über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit Wasser gewaschen und anschließend im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet.

Ausbeute: 449 mg (80 %) roter Feststoff.

MS (MALDI, Anthracen): m/z : 401.2 [M^+].

4.4.2 *Übergangsmetall katalysierte Kopplungen zu den Bichromophorenfarbstoffen mit vergrößertem Stokes Shift*

4.4.2.1 **2,2'-Diphenyl-5,5'-di(1-hexylheptyl)-[12,12'-bibenzo[5,10]anthra[2,1,9-def]imidazo[4,5-h]isochinolin]-4,4',6,6'(3H,3'H,5H,5'H)-tetraon (58)**



55 (100 mg, 0.143 mmol) wird in einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten Schlenkrohr vorgelegt und unter Erwärmung in 8 mL Toluol gelöst. Der Reaktionslösung werden bei 70°C Tetrabutylammoniumbromid (81.2 mg, 0.252 mmol) und Pd(OAc)₂ (24.7 mg, 0.110 mmol). Im Anschluss erfolgt bei 100°C die Zugabe von 1 mL Triethylamin. Die Reaktionslösung wird 15 h bei 120°C gehalten und anschließend mit 50 mL 2 M Salzsäure behandelt. Nach der Extraktion des Rohgemisches mit Chloroform und anschließender Trocknung über MgSO₄ erfolgt die säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Laufmittel.

Ausbeute: 53 mg (60 %) violetter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.70.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3413.9 (w), 2953.8 (m), 2924.7 (vs), 2854.0 (s), 2359.9 (w), 2339.3 (w), 2097.0 (w), 1734.3 (w), 1718.5 (w), 1683.9 (s), 1637.9 (vs), 1622.4 (vs), 1606.5 (s), 1562.4 (m), 1535.2 (w), 1486.8 (w), 1455.0 (m), 1408.0 (w), 1408.0 (w), 1375.5 (w), 1344.1 (vs), 1294.2 (w), 1256.7 (w), 1224.8 (w), 1207.0 (w), 1120.5 (w), 1053.8 (w), 1024.6 (w), 947.3 (w), 811.9 (w), 796.8 (w), 758.2 (w), 685.7 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 0.68-0.90 (m, 12 H, 4 \times CH_3), 1.20-1.50 (m, 32 H, 16 \times CH_2), 1.85-2.05 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 2.25-2.45 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 5.25-5.40 (m, 2 H, N-CH), 7.47-7.55 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 7.57-7.83 (m, 6 H, 6 \times CH_{aryl}), 7.68-7.79 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{perylene}}$) 7.89-8.00 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.29-8.38 (m, 4 H, 4 \times CH_{aryl}), 8.40-8.79 (m, 6 H, 6 \times $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.62-10.80 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.45-11.56 ppm (m, 2 H, 2 \times N-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.1, 22.6, 27.2, 29.3, 31.8, 123.7, 127.2, 127.4, 128.5, 129.2, 129.9, 131.6 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 358.2 (12400), 378.0 (16800), 415.4 (20600), 436.4 (25300), 545.2 (51300), 586.0 nm (10300).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{max}} = 545$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 661.6 (1.00), 732.0 nm (0.49).

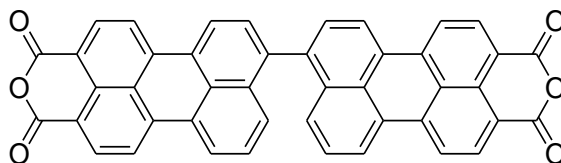
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 545$ nm, $E_{545 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0115$, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): ca. 0.65.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1238.6 (47.5) [$M^+ + \text{H}$], 1237.5 (47.5) [M^+].

HRMS ($\text{C}_{84}\text{H}_{80}\text{N}_6\text{O}_4$): Ber.: m/z : 1236.6241, $\Delta = -0.0051$
 Gef.: m/z : 1236.6292.

$\text{C}_{84}\text{H}_{80}\text{N}_6\text{O}_4$ (1236.6): Ber.: C 81.52 H 6.79 N 6.52;
 Gef.: C 81.34 H 6.72 N 6.75.

4.4.2.2 [8,8'-Bibenzo[5,10]anthra[2,1,9-def]isochromen]-1,1',3,3'-tetraon (52)



9-Bromoperylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**41**) (300 mg, 0.748 mmol) wird in einer ausgeheizten Schlenkapparatur zusammen mit 40 mL frisch destilliertem Toluol unter Argon vorgelegt und auf 70°C erhitzt. Nach der Zugabe von Palladium(II)acetat (129 mg, 0.576 mmol) und Tetrabutylammoniumbromid (424 mg, 1.32 mmol) wird die Temperatur auf 100°C erhöht, 2 mL Triethylamin hinzugefügt und weitere 12 h bei 120°C gerührt. Der Ansatz wird mit 2 M Salzsäure versetzt, das Rohprodukt abgefrittet, mit Wasser gewaschen und über Nacht bei 110°C getrocknet. Die säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) erfolgt mit einer Mischung aus Chlorform und Essigsäure (100:1), wobei das Produkt als zweite, rote Bande eluiert werden kann.

Ausbeute: 81.7 mg (34 %) dunkelroter Feststoff.

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.12.

Schmelzpunkt: > 250°C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3091.2 (w), 3052.0 (w), 2922.4 (w), 2852.8 (w), 2348.5 (w), 1749.7 (vs), 1717.9 (s), 1653.8 (w), 1590.4 (s), 1568.6 (s), 1521.8 (w), 1498.7 (w), 1457.6 (w), 1408.9 (w), 1370.7 (w), 1339.6 (s), 1306.1 (w), 1282.3 (s), 1231.8 (w), 1191.5 (w), 1151.6 (w), 1130.3 (m), 1018.2 (s), 995.7 (s), 902.1 (w), 857.4 (w), 834.1 (w), 807.8 (s), 762.0 (m), 739.6 (s), 675.2 (w), 657.1 cm⁻¹ (w).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 489.0 (61300), 511.0 nm (59600).

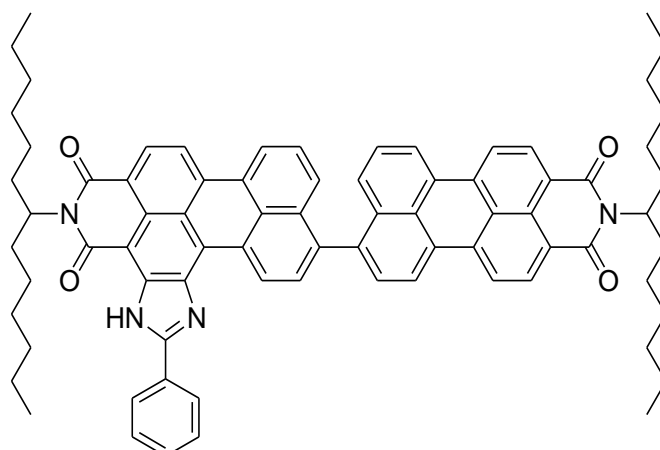
Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{\max} = 490 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 548.5 (1.00), 586.8 nm (0.87).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0192$, **Referenz S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.78.

MS (DEP/EI) m/z (%): 643 (21) [$M^+ + \text{H}$], 642 (45) [M^+], 336 (23), 323 (26), 322 (100), 278 (24), 250 (76), 249 (28), 248 (42), 128 (25), 125 (29), 124 (43), 97 (25), 85 (46), 83 (83), 82 (19), 71 (21), 70 (20), 69 (54), 57 (37), 55 (57), 43 (28), 41 (25).

HRMS ($\text{C}_{44}\text{H}_{18}\text{O}_6$): Ber.: m/z : 642.1103; $\Delta = -0.0002$
 Gef.: m/z : 642.1101.

4.4.2.3 12-(1,3-Dioxo-2-(1-hexylheptyl)-2,3-dihydro-1H-benzo[5,10]anthra[2,1,9-def]isoquinolin-8-yl)-2-phenyl-5-(1-hexylheptyl)benzo[5,10]anthra[2,1,9-def]imidazo[4,5-*h*]isochinolin-4,6(3*H*,5*H*)-dion (58)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß (Ar-Schutzgas) werden *N*-(1-Hexylheptyl)-9-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-3,4-perylendicarbonsäureimid (**49**) (164 mg, 0.260 mmol), **55** (200 mg, 0.286 mmol) werden zu 20 mL Toluol gegeben. Zu dieser Lösung werden 16 mL 1 M wäßrige Na_2CO_3 -Lösung und 2 mL Ethanol gegeben. Im Anschluss wird die Reaktionslösung auf 80°C erhitzt und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (34.6 mg, 0.03 mmol) zugegeben. Die Lösung wird weitere 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die organische Phase abgetrennt und über MgSO_4 getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Toluol als Laufmittel.

Ausbeute: 53.1 mg (60.0 %) violetter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.72.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3410.8 (w), 2951.6 (w), 2923.0 (m), 2854.2 (w), 1690.4 (s), 1651.8 (s), 1638.6 (vs), 1605.7 (s), 1591.8 (s), 1571.2 (s), 1534.4 (w), 1485.9 (w), 1453.8 (m), 1408.2 (m), 1374.3 (w), 1346.3 (vs), 1324.3 (s), 1291.5 (m), 1246.0 (s), 1208.1 (m), 1171.6 (m), 1106.8 (w), 1053.3 (w), 955.2 (w), 917.6 (w), 843.0 (m), 811.9 (vs), 777.7 (w), 757.4 (s), 723.0 (w), 687.1 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 0.83 (t, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 12H, 4 × CH₃), 1.19-1.40 (m, 32H, 16 × CH₂), 1.83-1.97 (m, 4H, β-CH₂), 2.25-2.38 (m, 4H, β-CH₂), 5.18-5.35 (m, 2H, N-CH), 7.46-7.58 (m, 2H, 2 × CH_{perylene}), 7.60-7.63 (m, 3H, CH_{aryl}), 7.65-7.80 (m, 4H, 4 × CH_{perylene}), 7.87 (d, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1H, CH_{perylene}), 8.22-8.37 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.45-8.50 (m, 2H, 2 × CH_{perylene}), 8.50-8.57 (m, 2H, 2 × CH_{perylene}), 8.58-8.70 (m, 4H, 4 × CH_{perylene}), 10.78-10.84 (m, 1H, CH_{perylene}), 11.52-11.60 ppm (m, 1H, N-H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 25.7, 27.0, 29.3, 31.8, 52.0, 54.4, 118.5, 120.0, 120.3, 122.0, 122.2, 123.7, 123.8, 124.0, 126.0, 126.1, 127.0, 127.9, 128.2, 130.1, 131.7, 147.6 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 265.6 (62530), 289.4 (37360), 356.4 (12370), 377.0 (13220), 437.0 (25840), 501.0 (43470), 536.4 (77650), 573.0 nm (89250).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{\max} = 536 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 631.6 (1.00), 688.2 nm (0.54).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 536 nm, $E_{536\text{ nm} / 1\text{ cm}}$ = 0.01780, CHCl₃, Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = ca. 0.88.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1121.4 (8) [M^+ + H], 1120.4 (6) [M^+].

MS (FAB⁺): m/z (%): 1121.4 (8) [M^+ + H], 1120.4 (6) [M^+].

HRMS (C₇₇H₇₆N₄O₄): Ber.: *m/z*: 1120.5867; $\Delta = + 0.0057$
 Gef.: *m/z*: 1120.5924.

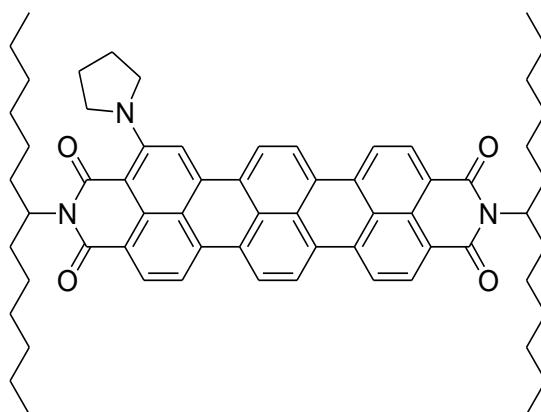
C₇₇H₇₆N₄O₄ (1120.6): Ber.: C 82.47 H 6.83 N 5.00;
 Gef.: C 82.62 H 6.91 N 4.66.

4.4.2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung einer Farbstoff-PMMA-Platte^[121]

Zur Herstellung einer PMMA-Platte wird zwischen zwei staub- und fettfreien Glasplatten ein PVC-Schlauch U-förmig eingeklemmt. Die Form wird über Nacht bei 70°C getempert. Danach wird der Abstand der Platten über weitere Schraubzwängen auf 3-4 mm verringert. 264 mL frisch destilliertes Methylmethacrylat werden mit 10 Gew.-% (26.4 g) PMMA-Granulat über Nacht angedickt. Zu dieser Lösung werden 2 mg Farbstoff gegeben. Nach vollständigem Lösen des Farbstoffes werden 134 mg AIBN (Azobisisobutyronitril) zugegeben und die Reaktionslösung für 30 min gerührt. Über einen Faltenfilter wird die farbige Polymerlösung in die auf Raumtemperatur abgekühlte Form gegossen, für 3 h bei 70°C und anschließend für eine Woche bei 50°C polymerisiert. Die auspolymerisierte Platte lässt sich leicht durch Eiskühlung aus der Form lösen.

4.5 *Synthese aminosubstituierter peri-Arylencarboximide*

4.5.1 *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-2-(*N*-pyrrolidinyl)terryen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimid (**59**)



2,11-Bis(1-hexylheptyl)benzo[13,14]pentapheno[3,4,5-def:10,9,8-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**17b**) (100 mg, 0.114 mmol) wird in 40 mL Pyrrolidin gelöst und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird Pyrrolidin destillativ entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit Chloroform als Laufmittel aufgereinigt.

Ausbeute: 73 mg (68 %) grüner Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.75.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 0.82 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 12H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.13-1.39 (m, 32 H, $16 \times \text{CH}_2$), 1.82-1.91 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 1.95-2.11 (m, 4H, $2 \times 2 \times \beta\text{-CH}_{\text{pyrrolidinyl}}$), 2.21-2.32 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.85 (s (br), 2 H, $2 \times \alpha\text{-CH}_{\text{pyrrolidinyl}}$), 3.77 (s (br), 2 H, $2 \times \alpha\text{-CH}_{\text{pyrrolidinyl}}$), 5.19-5.25 (m, 2 H, $2 \times \text{NCH}$), 7.82-7.88 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{Terrylen}}$), 8.37-8.60 ppm (m, 10 H, $10 \times \text{CH}_{\text{Terrylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C , TMS): $\delta = 14.0, 22.6, 25.7, 27.0, 29.3, 29.7, 31.8, 31.9, 32.4, 32.5, 52.0, 54.4, 118.5, 120.0, 120.3, 122.1, 122.2, 123.7, 123.8, 124.0, 126.0, 126.2, 127.0, 127.9, 128.2, 129.5, 130.1, 131.8, 132.1, 136.2, 147.6$ ppm.

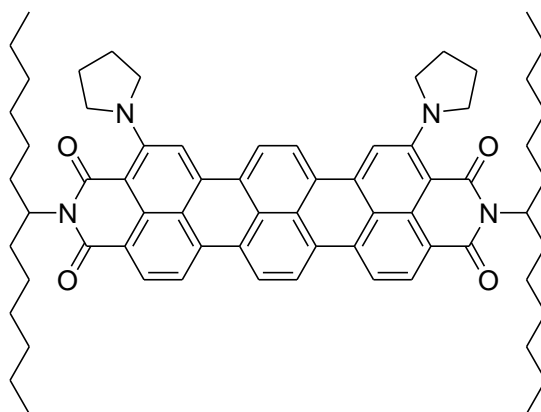
UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 421.3 (4130), 452.7 (7010), 472.6 (10100), 499.7 (19700), 727.2$ nm (56800).

MS (DEP/EI) m/z (%): 949.6 (31.8) [$M^+ + 2\text{H}$], 948.6 (76.5) [$M^+ + \text{H}$], 947.6 (100) [M^+], 766.4 (11.4), 584.2 (19.8), 583.2 (30.2), 69.1 (13.0), 55.1 (14.9), 41.0 (12.0).

HRMS ($\text{C}_{64}\text{H}_{73}\text{N}_3\text{O}_4$): Ber.: m/z : 947.5601; $\Delta = + 0.0013$
 Gef.: m/z : 947.5588.

$\text{C}_{64}\text{H}_{73}\text{N}_3\text{O}_4$ (947.6): Ber.: C 81.06 H 7.76 N 4.43;
 Gef.: C 80.65 H 7.97 N 4.18.

4.5.2 *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-2,13-bis(*N*-pyrrolidinyl)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimid (60)



2,11-Bis(1-hexylheptyl)benzo[13,14]pentapheno[3,4,5-*def*:10,9,8-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**17b**) (100 mg, 0.114 mmol) wird in 40 mL Pyrrolidin gelöst und 5 d bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird Pyrrolidin destillativ entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit Chloroform als Laufmittel aufgereinigt.

Ausbeute: 96 mg (83 %) blauer Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.83.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.1 (m), 2919.4 (s), 2850.2 (m), 2361.3 (w), 1691.5 (s), 1649.0 (s), 1583.2 (s), 1572.1 (s), 1505.9 (w), 1456.7 (m), 1418.1 (w), 1350.0 (s), 1323.3 (s), 1302.4 (m), 1248.5 (m), 1205.2 (m), 1172.8 (w), 1144.8 (w), 1104.2 (w), 1022.1 (w), 954.6 (w), 852.3 (w), 840.4 (w), 806.1 (s), 790.0 (m), 748.5 (m), 723.2 (w), 693.9 (w), 680.7 (m), 667.3 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 0.82 (td, ³J(H,H) = 7.0 Hz, ²J(H,H) = 1.8 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.13-1.42 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.81-1.91 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 1.91-2.19 (m, 8 H, 2 × 4 × β-CH_{pyrrolidiny}l), 2.19-2.35 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 2.86 (s (br), 4 H, 4 × α-CH_{pyrrolidiny}l), 3.76 (s (br), 4 H, 4 × α-CH_{pyrrolidiny}l), 5.13-5.30 (m, 2 H, 2 × NCH), 8.38-8.46 (m, 8 H, 8 × CH_{Terrylen}), 8.54-8.63 ppm (m, 4 H, 4 × CH_{Terrylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 25.6, 26.9, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 32.5, 52.1, 54.4, 54.6, 117.8, 118.0, 118.6, 119.2, 119.4, 123.5, 125.3, 126.1, 130.6, 131.1, 131.9, 132.3, 148.8 ppm.

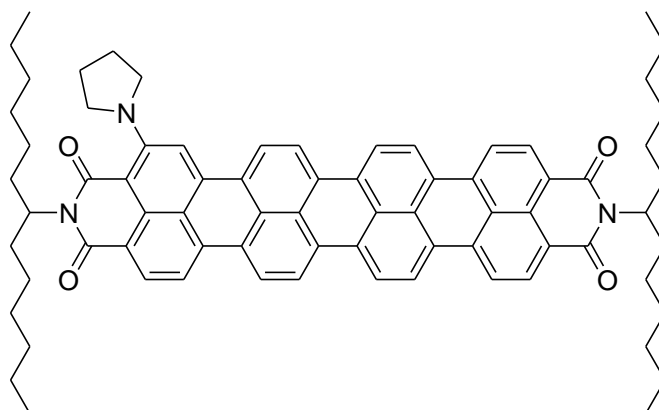
UV/VIS (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\epsilon)$ = 413.8 (8780), 468.7 (4610), 499.9 (5800), 562.2 (9800), 589.0 (10900), 777.2 nm (52120).

MS (DEP/EI) m/z (%): 1019.6 (25) [M^+ + 3H], 1018.6 (51) [M^+ + 2H], 1017.6 (77) [M^+ + H], 1016.6 (100) [M^+], 947.6 (21), 652.2 (21), 391.0 (19), 182.2 (17), 97.1 (28), 85.1 (30), 84.1 (27), 83.1 (54), 81.1 (19), 71.1 (40), 70.1 (39), 69.1 (84), 67.1 (23), 57.1 (68), 56.1 (50), 55.1 (84), 43.0 (57), 43.0 (23), 42.0 (20), 41.0 (59).

HRMS (C₆₈H₈₀N₄O₄): Ber.: m/z: 1016.6180; Δ = + 0.0026
 Gef.: m/z: 1016.6154.

C₆₈H₈₀N₄O₄ (1016.6):	Ber.:	C 80.28	H 7.93	N 5.51;
	Gef.:	C 80.20	H 7.90	N 5.32.

4.5.3 *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-2-(*N*-pyrrolidinyl)terrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurebisimid (**61**)



Quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäure-3,4:13,14-bis(1-hexylheptylimid) (**18b**) (100 mg, 0.100 mmol) wird in 40 mL Pyrrolidin gelöst und 10 d bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird Pyrrolidin destillativ entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit Chloroform als Laufmittel aufgereinigt.

Ausbeute: 65 mg (61 %) violetter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.73.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.8 (m), 2924.9 (s), 2855.0 (m), 1688.7 (vs), 1650.3 (s), 1594.9 (m), 1568.6 (vs), 1542.3 (w), 1500.3 (w), 1484.0 (w), 1457.4 (w), 1414.5 (w), 1391.1 (w), 1346.2 (vs), 1322.1 (m), 1287.6 (s), 1248.1 (w), 1230.1 (m), 1174.2 (w), 1126.3 (w), 1105.6 (w), 1077.9 (w), 1052.0 (w), 946.4 (w), 908.5 (w), 840.0 (w), 807.8 (m), 751.9 (w), 732.0 (w), 668.6 cm^{-1} (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 0.78-0.89 (m, 12 H, 4 × CH₃), 1.21-1.41 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.86-1.94 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 1.99-2.10 (m, 4 H, 2 × 2 × β -CH_{pyrrolidiny}l), 2.23-2.35 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 2.84 (s (br), 2 H, 2 × α -CH_{pyrrolidiny}l), 3.75 (s (br), 2 H, 2 × α -CH_{pyrrolidiny}l), 5.19-5.25 (m, 2 H, 2 × NCH), 7.95-8.61 ppm (m, 15 H, 15 × CH_{Quaterrylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 25.5, 25.6, 27.1, 29.3, 29.5, 29.7, 31.9, 32.5, 32.6, 54.4, 54.5, 114.3, 121.4, 123.8, 123.9, 124.2, 126.0, 128.1, 130.0, 130.9, 131.9, 134.4, 135.7, 146.8, 147.8, 164.1, 164.8, 165.1 ppm.

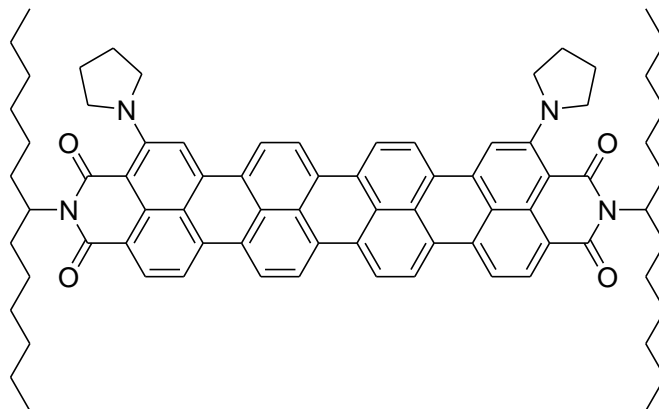
UV/VIS (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\epsilon)$ = 381.2 (9630), 470.2 (6270), 515.5 (9300), 546.7 (11200), 671.3 (14960), 811.8 nm (86600).

MS (FAB⁺): m/z (%): 1072 (1) [M^+ + H], 1071 (1) [M^+].

HRMS (C₇₄H₇₇N₃O₄): Ber.: m/z : 1071.5914; Δ = + 0.0003
 Gef.: m/z : 1071.5911.

C₇₄H₇₇N₃O₄ (1071.6): Ber.: C 82.88 H 7.24 N 3.92;
 Gef.: C 82.47 H 7.60 N 3.81.

4.5.4 *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-2,15-bis(*N*-pyrrolidinyl)terrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurebisimid (**61**)



Quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäure-3,4:13,14-bis(1-hexylheptylimid) (**18b**) (100 mg, 0.100 mmol) wird in 40 mL Pyrrolidin gelöst und 14 d bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird Pyrrolidin destillativ entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit Chloroform als Laufmittel aufgereinigt.

Ausbeute: 43 mg (38 %) violetter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.81.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.8 (m), 2924.9 (s), 2855.0 (m), 1688.7 (vs), 1650.3 (s), 1594.9 (m), 1568.6 (vs), 1542.3 (w), 1500.3 (w), 1484.0 (w), 1457.4 (w), 1414.5 (w), 1391.1 (w), 1346.2 (vs), 1322.1 (m), 1287.6 (s), 1248.1 (w), 1230.1 (m), 1174.2 (w), 1126.3 (w), 1105.6 (w), 1077.9 (w), 1052.0 (w), 946.4 (w), 908.5 (w), 840.0 (w), 807.8 (m), 751.9 (w), 732.0 (w), 668.6 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 0.78-0.89 (m, 12 H, 4 \times CH_3), 1.21-1.41 (m, 32 H, 16 \times CH_2), 1.86-1.94 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 1.99-2.10 (m, 4 H, 2 \times 2 \times β - $\text{CH}_{\text{pyrrolidinyl}}$), 2.23-2.35 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 2.84 (s (br), 2 H, 2 \times α - $\text{CH}_{\text{pyrrolidinyl}}$), 3.75 (s (br), 2 H, 2 \times α - $\text{CH}_{\text{pyrrolidinyl}}$), 5.19-5.25 (m, 2 H, 2 \times NCH), 7.95-8.61 ppm (m, 15H, 15 \times $\text{CH}_{\text{Quaterrylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C , TMS): $\delta = 14.0, 22.6, 25.5, 25.6, 27.1, 29.3, 29.5, 29.7, 31.9, 32.5, 32.6, 54.4, 54.5, 114.3, 121.4, 123.8, 123.9, 124.2, 126.0, 128.1, 130.0, 130.9, 131.9, 134.4, 135.7, 146.8, 147.8, 164.1, 164.8, 165.1$ ppm.

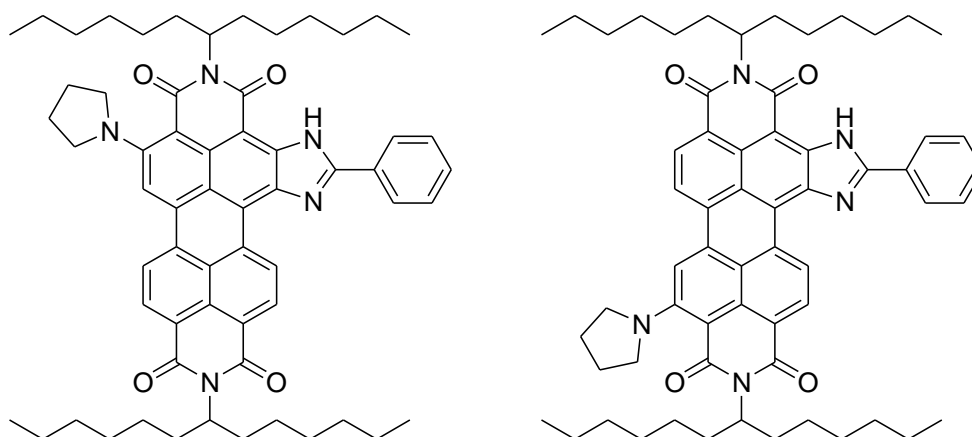
UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 463.5 (7350), 490.3 (9350), 555.6 (7610), 589.7 (8210), 851.0 \text{ nm} (73390)$.

MS (FAB^+): m/z (%): 1140.7 (100) [M^+].

HRMS ($\text{C}_{78}\text{H}_{84}\text{N}_4\text{O}_4$): Ber.: m/z : 1140.6493; $\Delta = + 0.0004$

Gef.: m/z : 1140.6497.

4.5.5 Synthese von 63a und 63b



11b (100 mg, 0.114 mmol) wird in 40 mL Pyrrolidin gelöst und 14 d bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird Pyrrolidin destillativ entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit Chloroform als Laufmittel aufgereinigt.

Ausbeute: 74 mg (78 %) grüner Feststoff.

Schmelzpunkt: $> 250^\circ\text{C}$.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.73.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3316.6 (w), 2951.9 (w), 2919.4 (m), 2852.1 (m), 1694.6 (m), 1669.6 (s), 1639.7 (m), 1622.8 (s), 1598.7 (s), 1585.6 (vs), 1551.0 (s), 1529.6 (m), 1483.1 (m), 1450.7 (m), 1411.4 (m), 1332.8 (vs), 1321.1 (s), 1290.2 (s), 1235.5 (s), 1217.3 (m), 1179.9 (m), 1117.3 (m), 1088.1 (w), 1060.7 (m), 1027.8 (w), 954.1 (w), 934.3 (w), 900.0 (w), 865.3 (m), 811.9 (s), 780.6 (m), 755.0 (m), 736.5 (w), 690.5 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 0.79-0.84 (m, 12 H, 6 \times CH_3), 1.18-1.42 (m, 32 H, 16 \times CH_2), 1.86-1.97 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 1.99 (s (br), 2 H, 2 \times β - $\text{CH}_{\text{pyrrolidinyl}}$), 2.24-2.37 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 5.18-5.30 (m, 2 H, 2 \times NCH), 7.67-7.69 (m, 3 H, 3 \times CH_{aryl}), 8.33-8.35 (m, 2 H, 2 \times CH_{aryl}), 8.56-8.77 (m, 6 H, 6 \times $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.74 (d, 3J = 8.2 Hz, 1 H; $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.52 ppm (s, 1H, N-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 25.8, 26.9, 29.3, 31.8, 32.4, 32.5, 32.6, 54.4, 122.6, 127.6, 129.3, 131.7, 148.5 ppm.

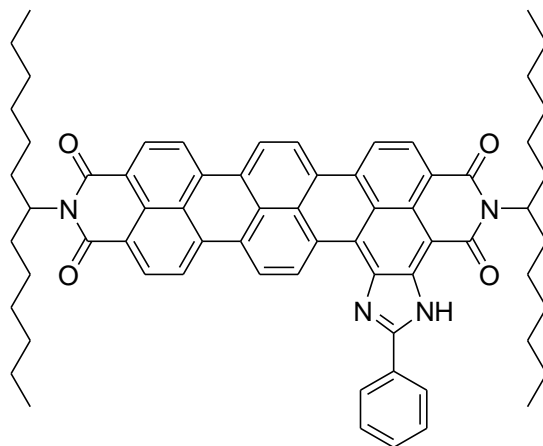
UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 436.1 (12890), 458.3 (16760), 484.3 (11530), 525.9 (8490), 592.7 (9770), 653.5 (27040), 697.3 nm (35200).

MS (DEP/EI) m/z (%): 942.6 (5) [M^+ + 3H], 941.6 (26) [M^+ + 2H], 940.6 (65) [M^+ + H], 939.6 (100) [M^+], 576.2 (11), 575.2 (12), 97.1 (13), 83.1 (14), 70.1 (15), 69.1 (26), 57.1 (19), 56.1 (16), 55.1 (31), 43.9 (19), 42.9 (19), 40.9 (17).

HRMS ($\text{C}_{61}\text{H}_{73}\text{N}_5\text{O}_4$): Ber.: m/z : 939.5663; Δ = + 0.0011
 Gef.: m/z : 939.5652.

$\text{C}_{61}\text{H}_{73}\text{N}_5\text{O}_4$ (939.6): Ber.: C 77.92 H 7.83 N 7.83;
 Gef.: C 77.51 H 7.45 N 8.12.

4.6 *Synthese eines Terrylenfarbstoffes mit lateral heterocyclischer Ringerweiterung (64)*



Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäure-3,4:11,12-bis(1-hexylheptylimid) (**17b**) (100 mg, 0.114 mmol) und frisch gemörseretes Natriumamid (99 Proz. in kristallinen Plättchen, 86.0 mg, 2.20 mmol) werden in Benzonitril (11 mL) suspendiert und auf 165 °C erhitzt. Nach 3 h wird das Reaktionsgemisch wieder abgekühlt und mit einem 1:1-Gemisch aus HCl-Lösung (2 N) und Chloroform (15 mL) ausgeschüttelt. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend zuerst im Rotationsverdampfer das Chloroform und dann im Feinvakuum das Benzonitril destillativ entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird in Chloroform aufgenommen, filtriert und säulen-chromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit einem Gemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (3:1) als Eluent gereinigt.

Ausbeute: 78 mg (69 %) grüner Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.89.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3409.5 (w), 2951.5 (w), 2919.5 (m), 2851.9 (m), 1680.6 (m), 1652.6 (m), 1636.3 (s), 1617.0 (s), 1576.3 (s), 1531.8 (m), 1516.2 (w), 1483.8 (m), 1462.7 (m), 1452.7 (m), 1419.9 (m), 1384.1 (w), 1336.8 (vs), 1311.3 (s), 1296.7 (s), 1252.5 (m), 1206.3 (m), 1168.1 (m), 1052.6 (m), 1023.6 (m), 952.8 (m), 911.6 (m), 875.0 (m), 838.7 (m), 806.0 (s), 774.3 (m), 764.9(m) 750.2 (m), 722.6 (m), 694.6 (m), 682.0 (s), 657.6 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C , TMS): $\delta = 0.88\text{--}0.99$ (m, 12 H, CH_3), $1.30\text{--}1.55$ (m, 32 H, CH_2), $1.95\text{--}2.13$ (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$), $2.25\text{--}2.41$ (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$), $5.15\text{--}5.32$ (m, 2 H, NCH), $6.96\text{--}7.21$ (m, 3 H, CH_{aryl}), $7.30\text{--}7.40$ (m, 2 H, CH_{aryl}), $7.51\text{--}8.747$ (m, 9 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), $9.71\text{--}9.87$ (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.42 ppm (s, 1 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C , TMS): $\delta = 14.2, 22.7, 27.2, 27.4, 29.4, 29.5, 29.7, 31.9, 32.5, 54.4, 118.5, 120.4, 120.8, 121.8, 122.3, 126.1, 128.3, 129.2, 129.9, 134.8, 141.3, 154.1, 163.6$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 258.6 (50700), 320.8 (11700), 444.8 (6720), 481.6 (3960), 595.8 (11500), 645.8 (37970), 709.0 nm (82600).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{max}} = 645$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 581.8 (1.00), 633.0 (0.58), 692.6 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 645$ nm, $E_{645 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0101$, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.25.

MS (DEP/ED): m/z (%): 995.5 [$M^+ + \text{H}$] (42), 995.5 [M^+] (16), 746.2 (12), 631.1 (20), 630.1 (33), 182.2 (29), 111.1 (13), 98.1 (16), 97.1 (36), 91.1 (20), 84.1 (29), 83.1 (53), 71.1 (17), 70.1 (56), 69.1 (94), 68.1 (12), 67.1 (21), 57.1 (43), 56.1 (61), 55.1 (100), 54.1 (25), 53.1 (11), 42.9 (51), 41.9 (24), 40.8 (58).

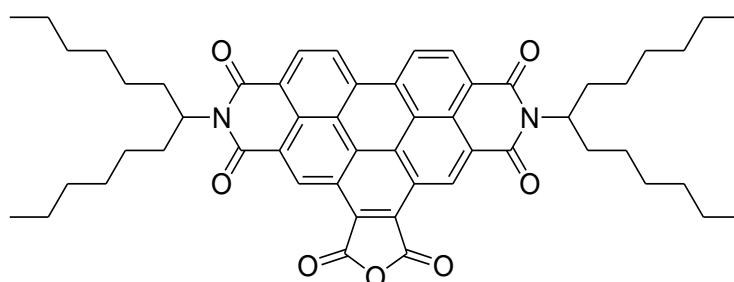
HRMS ($\text{C}_{67}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{O}_4$): Ber.: m/z : 994.5397; $\Delta = -0.0010$
 Gef.: m/z : 994.5387.

$\text{C}_{67}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{O}_4$ (994.5): Ber.: C 80.85, H 7.09, N 5.63;
 Gef.: C 79.97, H 6.87, N 5.84.

4.7 Förster-Resonanz-Energie-Transfer in Multichromophoren Farbstoffsystemen

4.7.1 Synthese der verwendeten Vorstufen

4.7.1.1 *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (14)^[86]



In einer Schmelze von Maleinsäureanhydrid (34.1 g, 0.34 mmol) wird *N,N'*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (**9b**) (5.00 g, 6.60 mmol) gelöst und auf 140°C erhitzt. Zum Reaktionsgemisch wird *p*-Chloranil (3.31 g, 13.2 mmol) gegeben und weitere 4 d bei 140°C gerührt. Danach wird die abgekühlte, aber immer noch flüssige Reaktionsmischung in 50.0 mL Aceton dispergiert und auf 250 mL 2 M HCl-Lösung gegossen. Der rotbraune Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abgesaugt und bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Danach folgt zunächst eine säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts an Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform. Dadurch konnte sowohl nicht umgesetztes Edukt als auch Chloranil aus dem Rohprodukt entfernt werden. Das gewünschte Produkt wird mit einem Laufmittelgemisch aus Chloroform und Eisessig (19:1) als intensiv gelb fluoreszierende Bande eluiert.

Ausbeute: 3.32 g (59 %) rot-oranger Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, CHCl₃/Eisessig 19:1): 0.30.

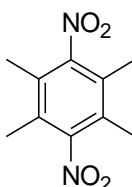
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.4 (s), 2923.8 (vs), 2855.2 (s), 1844.1 (m), 1767.9 (s), 1704.9 (s), 1657.7 (vs), 1624.4 (s), 1594.4 (s), 1523.0 (w), 1455.9 (m), 1413.9 (s), 1364.9 (s), 1318.6 (vs), 1295.1 (s), 1280.8 (s), 1248.2 (m), 1199.9 (s), 1164.0 (vs), 1122.2 (s), 909.5 (vs), 863.2 (s), 813.7 (vs), 762.8 (s), 748.0 (s), 723.7 (m), 659.2 (s), 584.6 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 0.82 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.5 Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 0.97-1.43 (m, 32 H, $16 \times \text{CH}_2$), 1.82-2.04 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.12-2.42 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 5.24-5.36 (m, 2 H, NCH), 9.31 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.52 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.35 ppm (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 54.5, 123.4, 124.7, 124.9, 127.4, 127.9, 128.7, 129.0, 129.2, 130.9, 131.6, 133.5, 162.3.

MS (DEP/ED): m/z (%): 849 (30) $[M + \text{H}]^+$, 848 (45) $[M]^+$, 669 (21), 668 (62), 667 (100) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 665 (24) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 487 (18), 486 (72), 485 (74) 484 (22) 413 (14), 69 (10), 55 (16).

4.7.1.2 1,2,4,5-Tetramethyl-3,6-dinitrobenzol (68a)^[124]



Über einen Tropftrichter wird eine Lösung aus 1,2,4,5-Tetramethylbenzol (7.70 g, 57.4 mmol) in 50 mL Chloroform zu 40 mL konz. Schwefelsäure gegeben. Die Reaktionlösung wird auf 10°C abgekühlt und tropfenweise mit 6 mL rauchender Salpetersäure versetzt, so dass die Reaktionstemperatur nicht über 50°C steigt. Nach erfolgter Zugabe wird die Lösung dreimal gegen eine 10 % Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt. Das Lösungsmittel wird im Grobvakuum entfernt und das Produkt wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 9.4 g (73 %) gelblicher Feststoff.

Schmelzpunkt: 206-207°C.

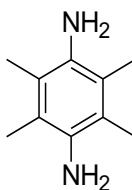
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2890.4 (w), 1526.6 (vs), 1467.1 (s), 1431.5 (m), 1385.6 (s), 1366.2 (vs), 1273.4 (m), 1216.1 (m), 1135.9 (w), 1092.7 (w), 1026.8 (m), 875.9 (w), 852.1 (vs), 755.8 (w), 739.7 (w), 724.4 (w), 698.5 (s), 678.3 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 2.19 ppm (s, 12 H, 4 \times CH_3).

MS (DEP/EI): m/z (%): 225.1 (3) [M^+ + H], 224.1 (25) [M^+], 207.1 (56), 161.1 (15), 133.1 (20), 132.1 (14), 115.1 (15), 91.1 (30), 84.9 (64), 82.9 (100), 77.0 (15), 65.0 (11), 48.0 (11), 47.0 (25), 43.0 (11).

HRMS ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber.: m/z : 224.0797; Δ = + 0.0009
 Gef.: m/z : 224.0788.

4.7.1.3 2,3,5,6-Tetramethylbenzol-1,4-diamin (68)



1,2,4,5-Tetramethyl-3,6-dinitro-benzol (**68a**) (612 mg, 2.73 mmol), Palladium/Kohle (51.2 mg, 10 %) werden in einen Glasautoklaven gegeben und in 51 mL Methanol suspendiert. Im Anschluss wird Wasserstoff eingeleitet und bei 40 bar, 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionslösung über Celite filtriert und mit Methanol gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Grobvakuum wird das Produkt erhalten.

Ausbeute: 395 mg (88 %) farbloser Feststoff.

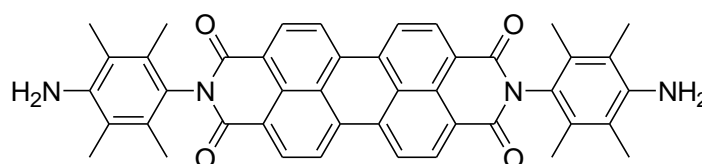
Schmelzpunkt: 206-207°C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 2.15 (s, 12 H, 4 \times CH_3), 3.29 ppm (s, 4 H, 2 \times NH_2).

MS (DEP/EI): m/z (%): 165.1 (12) [$M^+ + H$], 164.1.1 (100) [M^+], 163.1 (19), 84.9 (14), 82.9 (24).

HRMS (C₁₀H₁₆N₂): Ber.: m/z : 164.1300; $\Delta = -0.0001$
 Gef.: m/z : 164.1301.

4.7.1.4 2,9-Bis-(4-amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (69)



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid (**7**) (1.00 g, 2.55 mmol) wird in 10 g Imidazol auf 140°C erhitzt. Im Anschluss erfolgt die Zugabe von 2,3,5,6-Tetramethyl-p-phenylendiamin (**68**) (2.10 g, 12.8 mmol) und es wird für weitere 4 h gerührt. Nach der vollständigen Umsetzung wird das Reaktionsprodukt durch Zugabe von 300 mL 2 M Salzsäure ausgefällt. Der Niederschlag wurde über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 1.66 g (95 %) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20 : 1): 0.36.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 461.4 (0.23), 489.8 (0.61), 526.6 nm (1.00).

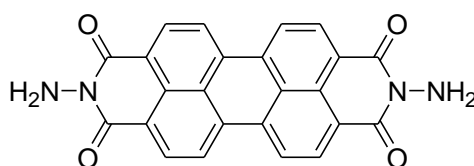
Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 490 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 531.8 (1.00), 574.6.0 nm (0.55).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 490 nm, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0992, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.10.

MS (DEP/EI): m/z (%): 686.3 (11) [$M^+ + 2H$] 685.3 (21) [$M^+ + H$], 684.3 (62) [M^+], 149.1 (40), 148.1 (40), 147.1 (100), 134.1 (42), 132.1 (15), 105.1 (12), 91.1 (21), 77.0 (12), 55.1 (10), 44.0 (56), 41.1 (13).

HRMS (C₄₄H₃₆N₄O₄): Ber.: m/z : 684.2737; $\Delta = \pm 0.0000$
 Gef.: m/z : 684.2737.

4.7.1.5 2,9-Diaminoanthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisoquinolin-1,3,8,10-tetraon (72)



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid (**7**) (1.00 g, 2.55 mmol) und 5 g Imidazol werden auf 100°C erhitzt. Im Anschluss erfolgt die Zugabe von Hydrazin-Hydrat (417 mg, 0.013 mmol) und es wird weitere 5 h bei 100°C gerührt. Nach der vollständigen Umsetzung wurde das Reaktionsprodukt durch Zugabe von 300 mL 2 M Salzsäure ausgefällt. Der Niederschlag wurde über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 1.05 g (95 %) roter Feststoff.

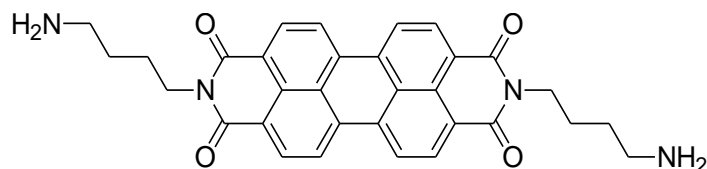
Schmelzpunkt: > 300°C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3258.6 (w), 1733.0 (w), 1699.7 (vs), 1662.2 (s), 1633.2 (w), 1593.8 (s), 1575.8 (m), 1558.2 (m), 1505.5 (w), 1456.3 (w), 1436.3 (w), 1417.1 (w), 1401.4 (m), 1368.2 (m), 1253.9 (m), 1174.3 (m), 1123.7 (w), 976.4 (w), 959.2 (w), 901.6 (w), 805.7 (vs), 798.0 (w), 791.7 (w), 747.9 (w), 733.5 (vs), 663.7 cm⁻¹ (w).

MS (DEP/EI) m/z (%): 420.1 (12) [M^+], 97.1 (12), 83.1 (12), 69.1 (27), 67.1 (11), 57.1 (19), 56.1 (12), 55.1 (20), 44.0 (100), 43.0 (24), 41.0 (26).

HRMS (C₂₄H₁₂N₄O₄): Ber.: *m/z*: 420.0859; $\Delta = - 0.0004$
 Gef.: *m/z*: 420.0863.

4.7.1.6 2,9-Bis-(4-aminobutyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (75)



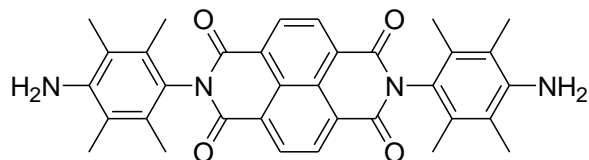
Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid (**7**) (1.00 g, 2.55 mmol) wird in 10 g Imidazol auf 140°C erhitzt. Im Anschluss erfolgt die Zugabe von Butan-1,4-diamin (1.13 g, 12.8 mmol) und es wurde weitere 4 h gerührt. Nach der vollständigen Umsetzung wurde das Reaktionsprodukt durch Zugabe von 300 mL 2 M Salzsäure ausgefällt. Der Niederschlag wurde über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 1.20 g (95 %) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

MS (MALDI, Anthracen): *m/z*: 533.6 [M⁺ + H].

4.7.1.7 2,7-Bis-(4-amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)benzo[*lmn*][3,8] phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (78)



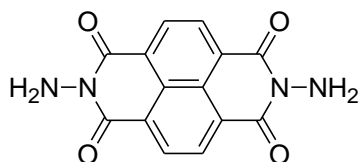
Isochromeno[6,5,4-*def*]isochromen-1,3,6,8-tetraon (**77**) (2.00 g, 7.46 mmol) wird in 10 g geschmolzenem Imidazol gelöst und mit 2,3,5,6-Tetramethylbenzen-1,4-diamin (**68**) (3.06 g, 18.6 mmol) versetzt. Im Anschluss wird die Reaktionslösung auf 110°C erhitzt und 17 h gerührt. Nach der vollständigen Umsetzung wird das Reaktionsprodukt durch Zugabe von 500 mL 2 M Salzsäure ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 4.2 g (98 %) ockerfarbener Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300°C.

MS (MALDI, Anthracen): m/z : 560.4 [M^+].

4.7.1.8 2,7-Diaminobenzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (78)



Isochromeno[6,5,4-*def*]isochromen-1,3,6,8-tetraon (**77**) (500 mg, 1.87 mmol) wurde in 5 g geschmolzenem Imidazol gelöst und mit Hydrazin-Hydrat (234 mg, 4.68 mmol) versetzt. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung auf 100°C erhitzt und 17 h gerührt. Nach der vollständigen Umsetzung wurde das Reaktionsprodukt durch Zugabe von 300 mL 2 M Salzsäure ausgefällt. Der Niederschlag wurde über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet.

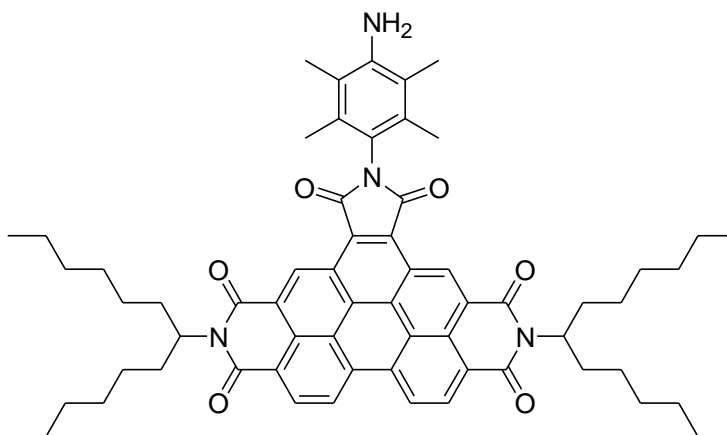
Ausbeute: 526 mg (95 %) ockerfarbener Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.00.

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 297.2 (15) [*M*⁺ + H], 296.2 (100) [*M*⁺], 294.2 (11), 281.2 (24), 267.2 (47), 266.2 (14), 252.2 (16), 238.2 (15), 181.1 (11).

4.7.1.9 *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(4-amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-imid (**70**)



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**14**) (300 mg, 0.353 mmol) und 2,3,5,6-Tetramethylbenzol-1,4-diamin (**68**) (290 mg, 1.77 mmol) werden in Chinolin 12 h auf 160°C erhitzt. Nach der vollständigen Umsetzung wird die Reaktion durch Zugabe von 40 mL 2 M Salzsäure gestoppt. Die Reaktionslösung wird dreimal gegen Chloroform ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63µm) mit Toluol als Laufmittel.

Ausbeute: 446 mg (76 %) gelb-brauner Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{Ethanol 5:1}$): 0.93.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3407.8 (w), 2956.3 (w), 2924.8 (w), 2856.9 (w), 1983.4 (w), 1772.7 (w), 1712.9 (s), 1662.3 (s), 1625.5 (m), 1595.2 (w), 1521.8 (w), 1563.8 (w), 1521.8 (w), 1457.7 (w), 1414.6 (m), 1394.6 (w), 1363.8 (m), 1317.2 (vs), 1275.1 (w), 1250.0 (w), 1233.4 (w), 1201.1 (w), 1174.9 (w), 1113.4 (w), 946.2 (w), 873.2 (w), 843.9 (w), 811.3 (m), 766.0 (w), 746.0 (w), 724.9 (w), 660.2 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 0.81 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, 12 H, 4 \times CH_3), 1.06-1.65 (m, 32 H, 16 \times CH_2), 1.85-2.04 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 2.14-2.44 (m, 16 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$, 12 \times CH_3), 5.20-5.36 (m, 2 H, 2 \times NCH), 9.06-9.53 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.51 ppm (s, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

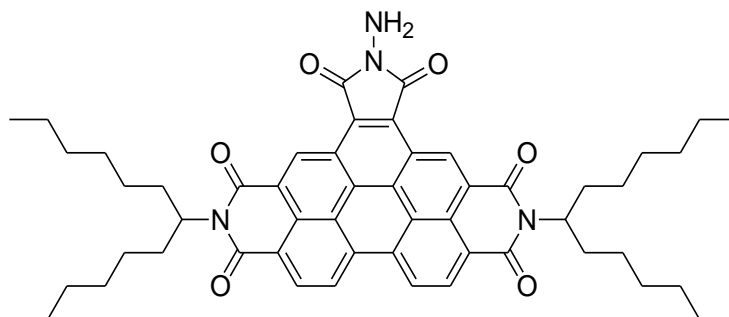
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.0, 15.7, 15.9, 22.6, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 55.3, 123.5, 123.8, 124.1, 125.0, 125.2, 126.9, 127.3, 127.4, 127.7, 128.3, 130.4, 133.0, 133.4, 133.8 ppm.

MS (DEP/EI) m/z (%): 996 (77) [M^+ + H], 995 (100) [M^+], 814 (18), 813 (34), 812 (21), 657 (10), 632 (12), 631 (23), 630 (26), 149 (20), 148 (59), 147 (25), 134 (14), 97 (11), 83 (19), 70 (15), 69 (38), 57 (14), 56 (18), 55 (51), 43 (21), 41 (24).

HRMS ($\text{C}_{64}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_6$): Ber.: m/z : 994.5608; Δ = - 0.0013
 Gef.: m/z : 994.5595.

$\text{C}_{64}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_6$ (994.6): Ber.: C 77.23, H 7.49, N 5.63;
 Gef.: C 77.44, H 7.47, N 5.47.

4.7.1.10 *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(amino)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-imid (73)



Methode 1:

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (14) (300 mg, 0.360 mmol) und Hydrazin-Hydrat (88.6 mg, 1.77 mmol) werden in Imidazol 4 h auf 120°C erhitzt. Nach der vollständigen Umsetzung wird die Reaktion durch Zugabe von 40 mL 2 M Salzsäure gestoppt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63µm) mit Toluol als Laufmittel.

Ausbeute: 87.0 mg (28 %) gelber Feststoff.

Methode 2:

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**14**) (100 mg, 0.118 mmol) und Hydraziniumsulfat (67.8 mg, 0.590 mmol) werden in Imidazol 4 h auf 140°C erhitzt. Nach der vollständigen Umsetzung wird die Reaktion durch Zugabe von 20 mL 2 M Salzsäure gestoppt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63µm) mit Toluol als Laufmittel.

Ausbeute: 79.4 mg (78 %) gelber Feststoff.

Methode 3:

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**14**) (100 mg, 0.118 mmol) und Hydraziniumchlorid (37.1 mg, 0.353 mmol) werden in Imidazol 12 h auf 140°C erhitzt. Nach der vollständigen Umsetzung wird die Reaktion durch Zugabe von 20 mL 2 M Salzsäure gestoppt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63µm) mit Toluol als Laufmittel.

Ausbeute: 76.4 mg (75 %) gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, CHCl₃/Ethanol 5:1): 0.74.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3509.7 (w), 3396.2 (w), 3138.8 (w), 3114.8 (w), 2953.1 (w), 2921.9 (m), 2853.3 (m), 2630.9 (w), 1748.8 (w), 1699.5 (m), 1651.1 (vs), 1595.8 (m), 1576.0 (m), 1499.7 (w), 1456.5 (w), 1440.8 (w), 1404.0 (w), 1363.0 (m), 1349.7 (s), 1321.7 (m), 1270.3 (w), 1252.0 (m), 1177.7 (w), 1145.4 (w), 1119.4 (w), 1050.8 (w), 938.3 (w), 901.7 (w), 842.2 (w), 812.9 (s), 802.9 (w), 761.8 (w), 749.6 (m), 723.1 cm⁻¹ (w).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 344 (0.66), 359 (0.73), 433 (0.42), 457 (0.86), 489 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 460 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 478 (0.61), 499 (1.00), 533 nm (0.71).

Fluoreszenzquantenausbeute:(CHCl₃, λ_{exc} = 460 nm, $E_{460\text{nm}} / 1\text{cm}$ = 0.0267, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.04.

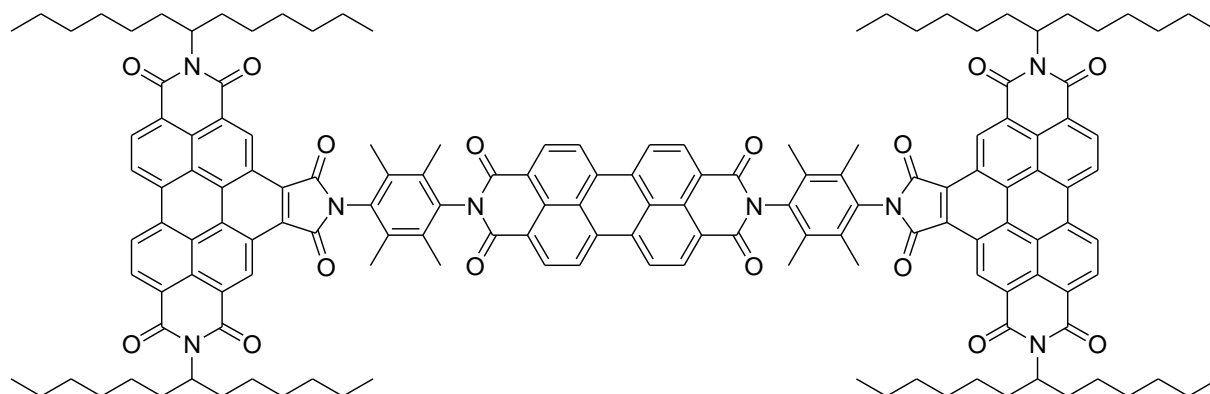
MS (DEP/EI) m/z (%): 863 (21) [M^+ + H], 862 (34) [M^+], 722 (14), 682 (29), 681 (71), 680 (41), 666 (18), 500 (43), 499 (97), 498 (100), 484 (17), 483 (14), 85 (27), 83 (61), 70 (15), 69 (35), 67 (18), 57 (29), 56 (14), 55 (36), 44 (98), 43 (21), 41 (65).

HRMS (C₅₄H₆₂N₄O₆): Ber.: m/z : 862.4669; Δ = + 0.0114
 Gef.: m/z : 862.4783.

C₅₄H₆₂N₄O₆ (862.5): Ber.: C 75.15, H 7.24, N 6.49;
 Gef.: C 74.83, H 7.37, N 5.58.

4.7.2 *Synthese von Trichromophoren mit orthogonal angeordneten Übergangsmomenten*

4.7.2.1 *Synthese von 71*



Methode 1:

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonyl-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**14**) (1.00 g, 1.18 mmol) und 2,9-Bis-(4-amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'ef'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**69**) (384 mg, 0.561 mmol) wurden in 5 mL Chinolin 12 h auf 160°C erhitzt. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung mit 20 mL 2 M Salzsäure versetzt und dreimal gegen jeweils 50 mL Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63µm) mit Toluol als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 830 mg (63 %) oranger Feststoff.

Methode 2

Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid (**7**) (100 mg, 0.255 mmol) und **70** (635 mg, 0.638 mmol) wurden in 3 mL Chinolin 12 h bei 160°C erhitzt. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung mit 15 mL 2 M Salzsäure versetzt und dreimal gegen jeweils 50 mL Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63µm) mit Toluol als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 419 mg (63 %) oranger Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20 : 1): 0.80.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924.8 (m), 2855.3 (m), 2362.0 (m), 2337.0 (m), 1983.3 (w), 1949.8 (w), 1929.0 (w), 1900.3 (w), 1875.1 (w), 1853.3 (w), 1834.6 (w), 1819.9 (w), 1806.2 (w), 1797.0 (w), 1787.7 (w), 1777.6 (w), 1765.7 (w), 1754.5 (w), 1744.4 (w), 1738.2 (w), 1722.1 (m), 1709.8 (s), 1691.8 (w), 1678.7 (w), 1665.5 (vs), 1659.5 (vs), 1649.8 (w), 1641.6 (w), 1630.8 (w), 1620.4 (w), 1611.8 (w), 1594.0 (s), 1572.9 (w), 1565.1 (w), 1548.4 (w), 1529.9 (w), 1513.1 (w), 1501.8 (w), 1493.7 (w), 1480.4 (w), 1432.3 (w), 1426.4 (w), 1413.5 (w), 1365.9 (m), 1344.3 (s), 1334.6 (s), 1317.7 (vs), 1274.0 (w), 1233.0 (w), 1250.1 (w), 1233.0 (w), 1200.4 (w), 1174.2 (w), 1118.6 (w), 1017.4 (w), 957.9 (w), 851.9 (w), 811.8 (m), 767.6 (w), 748.2 (w), 724.2 (w), 662.7 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 0.82 (t, 24 H, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 8 × CH₃), 1.18-1.65 (m, 64 H, 16 × CH₂), 1.89–2.01 (m, 8 H, β-CH₂), 2.22 (s, 12 H, 4 × CH₃), 2.30 (s, 12 H, 4 × CH₃), 2.28-2.43 (m, 8 H, β-CH₂), 5.24-5.39 (m, 4 H, NCH), 8.76-8.95 (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}), 9.10-9.30 (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}), 9.41-9.54 ppm (m, 4 H, 4 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 14.0, 15.5, 15.9, 22.6, 27.0, 29.2, 29.7, 31.8, 32.4, 55.3, 123.5, 123.6, 124.2, 125.3, 126.9, 127.5, 127.8, 128.4, 130.3, 132.2, 132.9, 133.5, 134.2, 135.2, 162.8, 167.1 ppm.

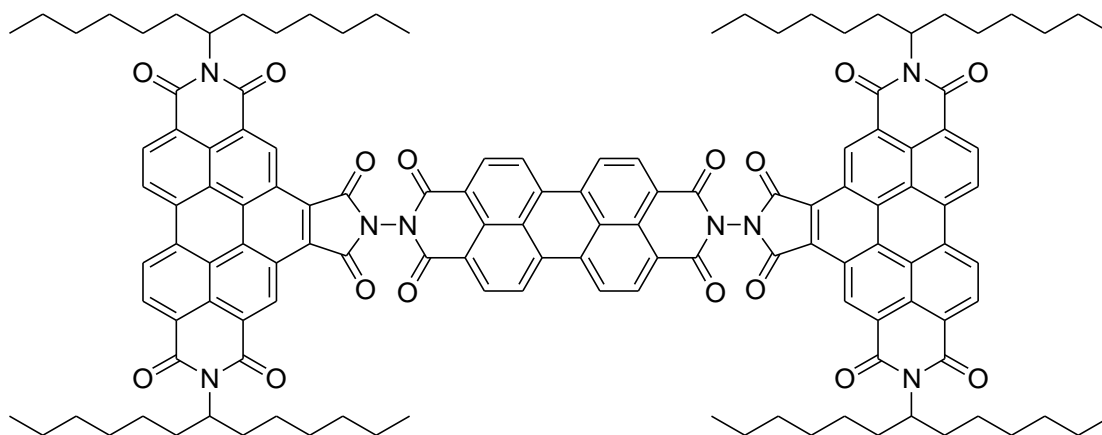
UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 376.3 (80600), 410.9 (33500), 436.5 (81400), 466.5 (133400), 491.4 (66400), 528.2 nm (107600).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 436 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 535.8 (1.00), 579.4 (0.49), 626.5 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 436 nm, $E_{436 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0045, Referenz: C25 mit Φ = 1.00) : 1.00.

C₁₅₂H₁₅₂N₈O₁₆ (2345.1):	Ber.:	C 77.79	H 6.39	N 4.77;
	Gef.:	C 77.61	H 6.46	N 4.64.

4.7.2.2 Synthese von 74



Methode 1

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**14**) (200 mg, 0.236 mmol) und 2,9-Diaminoanthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**72**) (40.0 mg, 0.094 mmol) wurden in 5 mL Chinolin 12 h bei 160°C erhitzt. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung mit 20 mL 2 M Salzsäure versetzt und dreimal gegen jeweils 50 mL Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63µm) mit Toluol als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 110 mg (56 %) oranger Feststoff.

Methode 2

Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid (**7**) (100 mg, 0.255 mmol) und **73** (551 mg, 0.638 mmol) wurden in 3 mL Chinolin 12 h auf 160°C erhitzt. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung mit 15 mL 2 M Salzsäure versetzt und dreimal gegen jeweils 50 mL Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63µm) mit Toluol als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 345 mg (65 %) oranger Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 40 : 1): 0.65.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2923.1 (m), 2854.1 (m), 2360.0 (m), 2338.0 (m), 1974.5 (w), 1950.0 (w), 1936.8 (w), 1913.6 (w), 1903.3 (w), 1875.1 (w), 1862.6 (w), 1839.4 (w), 1819.9 (w), 1796.4 (w), 1778.0 (w), 1765.4 (w), 1744.6 (m), 1726.7 (m), 1704.2 (s), 1698.0 (m), 1692.5 (m), 1659.4 (vs), 1649.9 (w), 1642.0 (w), 1629.2 (w), 1612.0 (w), 1592.0 (s), 1573.3 (w), 1565.3 (w), 1548.5 (w), 1535.8 (w), 1529.8 (w), 1513.1 (w), 1493.7 (w), 1483.5 (w), 1467.8 (w), 1462.0 (w), 1451.9 (w), 1443.3 (w), 1432.7 (w), 1422.2 (w), 1413.2 (m), 1402.3 (m), 1391.8 (w), 1365.6 (m), 1345.4 (w), 1309.9 (vs), 1241.5 (m), 1211.0 (m), 1170.3 (m), 1126.3 (m), 968.1 (w), 954.0 (w), 939.5 (w), 903.0 (w), 877.9 (w), 849.1 (w), 808.1 (m), 776.4 (w), 762.1 (w), 748.0 (w), 734.0 (m), 698.4 (w), 672.1 (w), 658.0 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 0.82 (t, 24 H, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 8 × CH₃), 1.19-1.68 (m, 64 H, 16 × CH₂), 1.92–2.05 (m, 8 H, β-CH₂), 2.28-2.44 (m, 8 H, β-CH₂), 5.25-5.37 (m, 4 H, NCH), 8.25-8.72 (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}), 9.18-9.58 (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}), 10.32-10.46 ppm (m, 4 H, 4 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.3, 29.7, 31.8, 32.4, 55.4, 122.7, 123.2, 123.5, 124.6, 125.1, 125.9, 127.7, 128.3, 129.4, 132.6, 133.4, 134.9, 160.1, 163.7 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 378.6 (83700), 410.9 (30900), 436.5 (80300), 466.5 (130300), 492.1 (70400), 528.9 nm (112400).

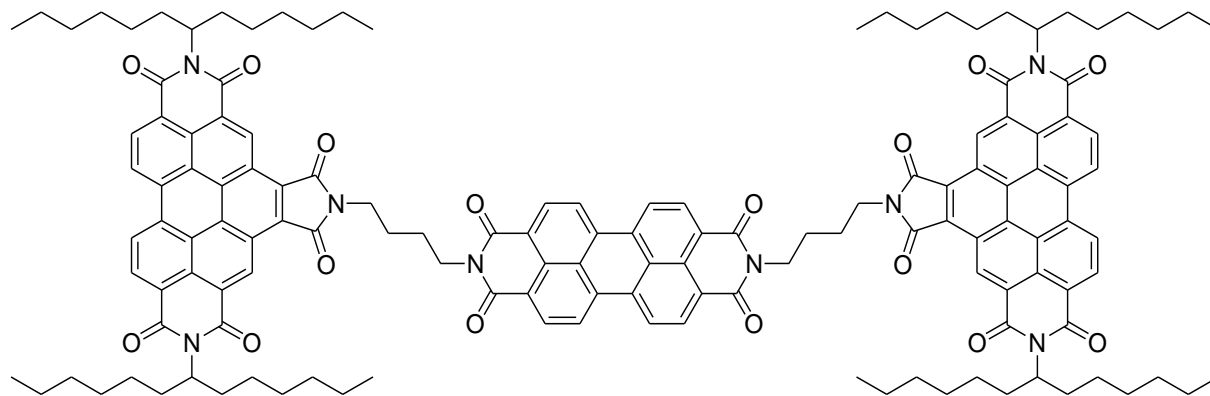
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$): λ_{max} (I_{rel}) = 536.3 (1.00), 579.1 (0.48), 627.0 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$, $E_{436 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0088$, Referenz: C25 mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

$\text{C}_{132}\text{H}_{128}\text{N}_8\text{O}_{16}$ (2080.9):	Ber.:	C 76.13	H 6.20	N 5.38;
	Gef.:	C 75.96	H 6.31	N 5.24.

4.7.3 Synthese eines Trichromophors ohne definierte Orientierung der Übergangsmomente

4.7.3.1 Synthese von 76



2,10-Bis(1-hexylheptyl)-furo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*,10*H*)-hexon (**14**) (350 mg, 0.413 mmol) und 2,9-Bis-(4-aminobutyl)-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**75**) (100 mg, 0.188 mmol) wurden in 8 mL Chinolin 12 h bei 160°C erhitzt. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung mit 20 mL 2 M Salzsäure versetzt und dreimal gegen jeweils 50 mL Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit Toluol als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 198 mg (48 %) dunkelroter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20 : 1): 0.25.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.7 (m), 2924.6 (s), 2855.5 (m), 1768.6 (w), 1700.4 (vs), 1659.2 (vs), 1625.4 (m), 1593.9 (s), 1578.0 (w), 1559.6 (w), 1540.2 (w), 1522.2 (w), 1506.8 (w), 1456.7 (w), 1438.0 (w), 1400.2 (m), 1363.3 (m), 1343.4 (m), 1316.2 (s), 1272.2 (m), 1239.2 (m), 1204.0 (w), 1173.1 (w), 1125.5 (w), 1125.5 (w), 1101.2 (w), 973.8 (w), 943.4 (w), 846.5 (w), 810.1 (m), 795.1 (w), 765.7 (w), 744.9 (w), 659.1 (w), 626.0 (w), 616.6 cm⁻¹ (w).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 374.1 (61000), 410.9 (26900), 436.5 (64000), 466.5 (98900), 489.8 (36600), 528.2 nm (43000).

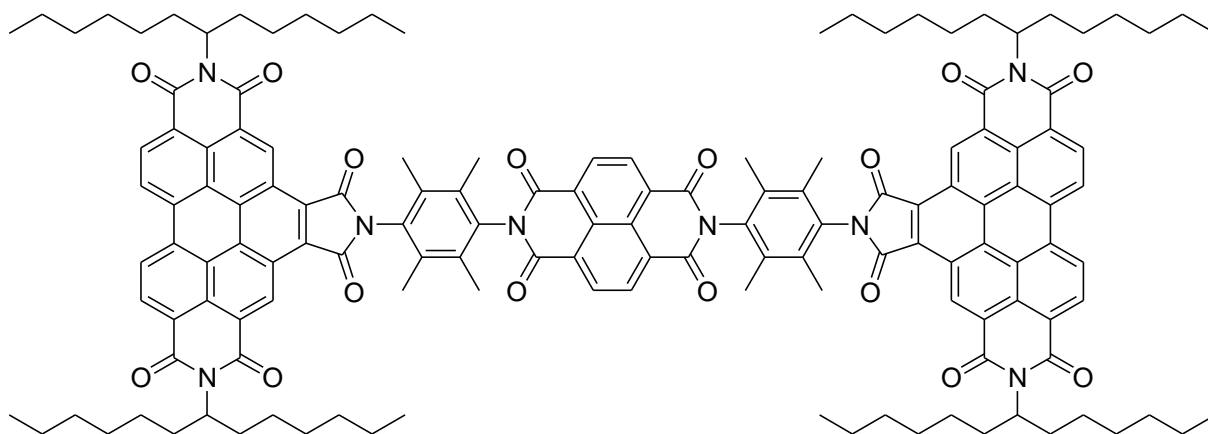
Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 436 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 535.4 (1.00), 576.0 nm (0.68).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 436 nm, $E_{436\text{nm}/1\text{cm}}$ = 0.0120, Referenz: C25 mit Φ = 1.00): 0.20.

C₁₄₀H₁₄₄N₈O₁₆ (2193.1):	Ber.:	C 76.62	H 6.61	N 5.11;
	Gef.:	C 76.53	H 6.72	N 5.17.

4.7.4 *Synthese hypsochrom absorbierender Trichromophore mit orthogonal stehenden Übergangsmomenten*

4.7.4.1 *Synthese von 79*



2,7-Bis-(4-amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (**78**) (105 mg, 0.187 mmol) und *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**14**) (350 mg, 0.411 mmol) wurden in 8 mL Chinolin 12 h auf 160°C erhitzt. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung mit 40 mL 2 M Salzsäure versetzt und dreimal gegen jeweils 80 mL Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63µm) mit Toluol als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 276 mg (69 %) gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 40 : 1): 0.65.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2948.0 (w), 2923.2 (m), 2855.0 (w), 1794.7 (w), 1739.0 (m), 1704.0 (s), 1661.9 (vs), 1624.5 (w), 1595.2 (w), 1583.7 (w), 1557.9 (w), 1538.1 (w), 1520.0 (w), 1456.5 (w), 1412.7 (w), 1393.0 (w), 1363.2 (m), 1337.7 (w), 1306.0 (vs), 1274.2 (w), 1240.5 (m), 1211.8 (w), 1199.0 (w), 1183.2 (w), 1172.1 (m), 1123.7 (w), 1099.1 (w), 1020.7 (w), 981.3 (w), 937.0 (w), 879.4 (w), 866.5 (w), 849.5 (w), 829.0 (w), 812.5 (s), 778.4 (w), 764.2 (m), 748.3 (m), 657.5 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 0.82 (t, 24 H, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, $8 \times \text{CH}_3$), 1.20-1.48 (m, 64 H, $16 \times \text{CH}_2$), 1.91–2.00 (m, 8 H, $4 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.22 (s, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 2.32 (s, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 2.29-2.40 (m, 8 H, $4 \times \beta\text{-CH}_2$), 5.26-5.35 (m, 4 H, $4 \times \text{NCH}$), 9.06-9.10 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{Naphthalin}}$), 9.20-9.30 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.50 (d, 4 H, $^3J(\text{H,H}) = 8.5$ Hz $4 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.43-10.46 ppm (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

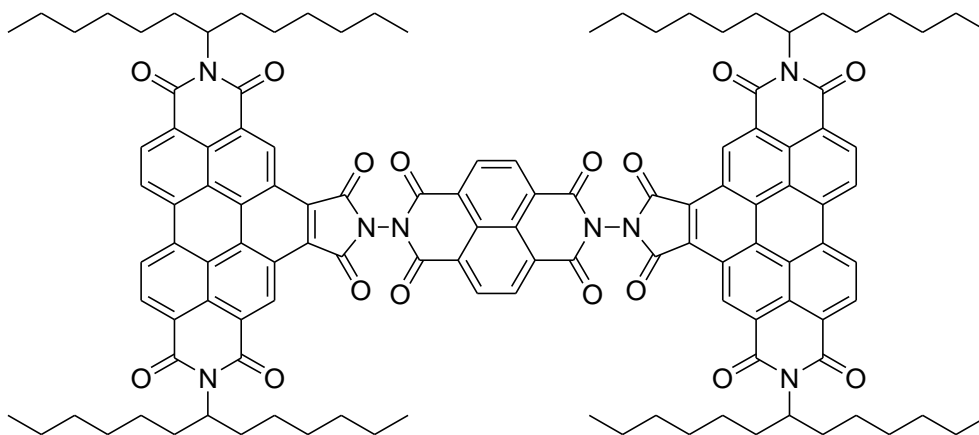
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.0, 15.4, 16.0, 22.6, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 55.3, 123.6, 124.2, 125.3, 127.0, 127.5, 127.8, 128.4, 131.8, 132.8, 134.4, 162.2, 167.0 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 362.2 (0.69), 379.4 (1.00), 410.4 (0.24), 436.5 (0.61), 466.4 nm (0.94).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 475.8 (1.00), 508.1 nm (0.70).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm, $E_{436\text{nm}/1\text{cm}} = 0.0135$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.27.

MS (FAB⁺): m/z (%): 2220.2 (10) [$M^+ - \text{H}$].

4.7.4.2 Synthese von **81**

2,7-Diaminobenzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (**80**) (83.0 mg, 0.280 mmol) und *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**14**) (500 mg, 0.588 mmol) werden in 8 mL Chinolin 12 h auf 160°C erhitzt. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung mit 40 mL 2 M Salzsäure versetzt und dreimal gegen jeweils 80 mL Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63µm) mit Toluol als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 340 mg (62 %) gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 40 : 1): 0.60.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2948.4 (w), 2923.4 (m), 2854.9 (w), 1794.2 (w), 1739.1 (m), 1704.0 (s), 1661.7 (vs), 1624.9 (w), 1595.4 (w), 1583.7 (w), 1558.1 (w), 1538.5 (w), 1520.5 (w), 1456.0 (w), 1412.7 (w), 1393.3 (w), 1363.3 (m), 1337.8 (w), 1306.5 (vs), 1274.4 (w), 1240.1 (m), 1212.0 (w), 1199.1 (w), 1183.2 (w), 1172.1 (m), 1123.7 (w), 1099.1 (w), 1020.7 (w), 981.3 (w), 937.3 (w), 879.4 (w), 866.0 (w), 849.0 (w), 829.0 (w), 812.5 (s), 778.4 (w), 764.2 (m), 748.0 (m), 726.4 (w), 657.7 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): $\delta = 0.82$ (t, 24 H, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, $8 \times \text{CH}_3$), 1.20-1.48 (m, 64 H, $16 \times \text{CH}_2$), 1.91–2.00 (m, 8 H, $4 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.22 (s, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 2.29 (s, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 2.30-2.40 (m, 8 H, $4 \times \beta\text{-CH}_2$), 5.26-5.35 (m, 4 H, $4 \times \text{NCH}$), 9.06-9.10 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.20-9.30 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{Naphthalin}}$), 9.50 (d, 4 H, $^3J(\text{H,H}) = 8.5$ Hz $4 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.43-10.46 ppm (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): $\delta = 14.0, 22.6, 27.0, 29.2, 31.7, 55.4, 123.4, 124.4, 125.3, 125.9, 127.0, 127.7, 127.9, 128.6, 132.6, 133.5, 159.8, 163.5$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 362.8 (66600), 382.3 (124400), 410.2 (30100), 436.5 (73000), 466.5 nm (105000).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 489.4 (0.99), 505.1 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm, $E_{436 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0075$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.19.

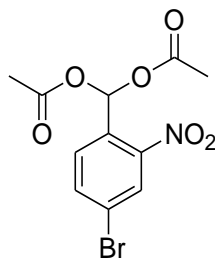
MS (FAB^+): m/z (%): 1958.8 (10) [$M^+ + 2\text{H}$], 1957.7 (1) [$M^+ + \text{H}$], 1956.8 [M^+], 1230.1 (25), 1230.1 (25).

$\text{C}_{122}\text{H}_{124}\text{N}_8\text{O}_{16}$ (1956.9):	Ber.:	C 74.82	H 6.38	N 5.72;
	Gef.:	C 74.51	H 6.47	N 5.72.

4.7.5 Darstellungsvorversuch eines Pupur-Perylen-Trichromophors

4.7.5.1 Synthese der verwendeten Vorstufen

4.7.5.1.1 Essigsäureacetoxy-(4-brom-2-nitrophenyl)methylester (83)^[83]



4-Brom-2-nitromethylbenzol (**82**) (13.0 g, 0.060 mol), wird in einer Mischung aus Eisessig (26 mL) und Acetanhydrid (15 mL) suspendiert. Nach vorsichtiger Zugabe von Schwefelsäure (96 %, 14 mL), wird die Lösung auf 5°C gekühlt. Zu dieser wird innerhalb von 8 h eine Lösung aus Chrom(VI)oxid (16.5 g, 0.165 mol) in Wasser (10 mL) und Eisessig (66 mL) zugetropft, wobei die Temperatur zwischen 5 und 10°C gehalten werden muss. Im Anschluss wird die dunkelgrüne Lösung für weitere 60 min gerührt und auf 200 g Eiswasser gegeben. Der dabei entstehende farblose Niederschlag wird abfiltriert mit Wasser gewaschen und über Nacht im Trockenschrank bei 110°C getrocknet.

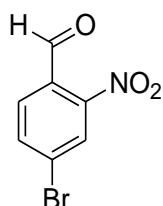
Ausbeute: 12.0 g (60%) farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 132°C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3394.0 (w), 1756.5 (s), 1606.3 (w), 1529.6 (s), 1477.0 (w), 1436.1 (w), 1369.7 (m), 1345.4 (s), 1269.5 (w), 1228.9 (m), 1196.0 (vs), 1156.0 (m), 1101.7 (w), 1085.1 (w), 1060.0 (m), 1009.9 (s), 998.7 (s), 974.3 (m), 953.4 (s), 909.7 (m), 895.6 (m), 875.6 (m), 839.6 (m), 825.0 (m), 794.1 (w), 759.1 (m), 726.8 (m), 677.7 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 2.13 (s, 6H, 2 × CH₃), 7.59 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 1H, CH_{aromat}), 7.81 (dd, ⁴J(H,H) = 2.0 Hz, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 1H, CH_{aromat}), 8.12 (s, 1H, α -CH), 8.18 ppm (d, ⁴J(H,H) = 2.0 Hz, CH_{aromat}).

4.7.5.1.2 4-Brom-2-nitrobenzaldehyd (**84**)^[83]

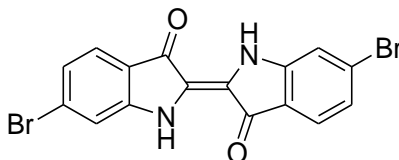


4-Brom-2-nitrobenzylidendiethanoat (**83**) (9.30 g, 0.028 mol), wird in Ethanol (65 mL) und 1 M Schwefelsäure (65 mL) gelöst und 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wird die abgekühlte Lösung auf 100 mL Eiswasser gegeben und der Aldehyd als gelber Feststoff ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und über Silicagel getrocknet. Das Produkt wird ohne weitere Charakterisierung weiter umgesetzt.

Ausbeute: 5.8 g (90 %) gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: 95°C.

4.7.5.1.3 6,6'-Dibrom-1*H*,1'*H*-[2,2']biindolylden-3,3'-dion (**85**)^[83]



Zu einer Lösung aus 4-Bromo-2-nitrobenzaldehyd (**84**) (5.00 g, 0.022 mol) in Aceton (225 mL), wird portionsweise 250 mL Wasser gegeben. Im Anschluss wird solange eine 2 M Natronlauge zugegeben bis ein *pH*-Wert von 12 erreicht ist und das gewünschte Produkt ausfällt. Die Suspension wird über Nacht gerührt und danach über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit Wasser und Aceton gewaschen und über Nacht im Trockenschrank bei 110°C getrocknet.

Ausbeute: 2.24 g (25 %) violetter Feststoff.

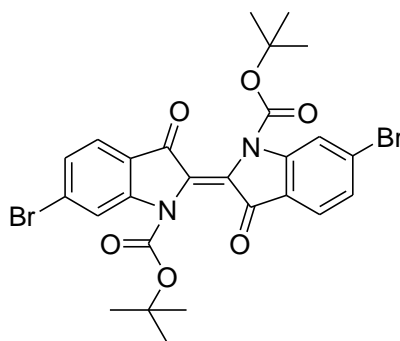
Schmelzpunkt: > 300°C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3380.3 (m), 3075.6 (w), 2975.2 (w), 2881.0 (w), 1882.5 (w), 1707.0 (w), 1662.1 (w), 1630.8 (vs), 1607.9 (vs), 1575.1 (s), 1524.8 (s), 1472.5 (m), 1435.0 (s), 1385.3 (m), 1346.3 (m), 1310.8 (vs), 1278.3 (m), 1245.2 (m), 1202.4 (m), 1153.5 (vs), 1103.7 (m), 1079.1 (m), 1044.9 (s), 895.6 (m), 875.8 (m), 847.5 (m), 812.0 (m), 793.6 (w), 775.1 (w), 762.0 (s), 724.8 (m), 691.6 cm^{-1} (s).

MS (DEP/EI) m/z (%): 419.9 (100) [$M^+ + 2H$], 418.9 (10) [$M^+ + H$], 417.9 (52) [M^+], 339.9 (12), 284.9 (14), 282.9 (14), 235.9 (11), 209.9 (10), 204.1 (12), 183.9 (26), 182.9 (11), 181.9 (29), 155.9 (10), 102.0 (14), 76.0 (11), 75.0 (30), 74.0 (12).

HRMS ($\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4$): Ber.: m/z : 417.8952; $\Delta = + 0.0008$
Gef.: m/z : 417.8944.

4.7.5.1.4 6,6'-Dibrom-3,3'-dioxo-3H,3'H-[2,2']biindolylden-1,1'-dicarboxylsäure-1'-tert-butylester-1-isopropylester (**86**)



6,6'-Dibrom-1H,1'H-[2,2']biindolylden-3,3'-dion (**85**) (300 mg, 0.710 mol) wird in 25 mL THF gelöst. Im Anschluss erfolgt die Zugabe von Boc_2O (513 mg, 2.35 mol) und 4-DMAP (36.7 mg, 0.300 mol) und es wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach 24 h erfolgt erneut eine Zugabe von Boc_2O (165 mg, 0.75 mol) und es wird weiter über Nacht gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Grobvakuum entfernt, der Rückstand mit Methanol aufgeschlämmt und über D4-Glasfritte abfiltriert.

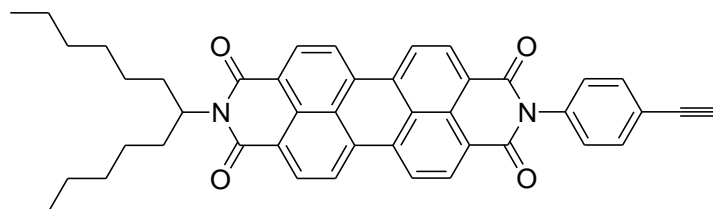
Ausbeute: 260 mg (59 %) rosafarbener Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300°C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3118.4 (w), 2972.8 (w), 1737.8 (m), 1694.7 (w), 1673.9 (s), 1619.2 (w), 1673.9 (s), 1594.6 (s), 1581.1 (m), 1496.4 (w), 1469.7 (w), 1469.7 (w), 1450.8 (w), 1420.1 (m), 1391.0 (w), 1367.4 (m), 1340.1 (w), 1312.5 (m), 1271.8 (s), 1241.8 (s), 1225.3 (w), 1184.0 (m), 1139.0 (vs), 1117.4 (w), 1107.7 (w), 1083.8 (s), 1052.5 (s), 1039.5 (m), 1021.6 (w), 1002.8 (s), 972.0 (w), 921.3 (w), 868.9 (m), 842.1 (s), 828.5 (s), 790.0 (w), 774.0 (s), 748.7 (m), 709.0 (m), 688.7 (m), 663.0 cm^{-1} (w).

MS (MALDI, Anthracen): m/z : 417.9 [M^+].

4.7.5.1.5 2-(4-Ethynylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (87)^[III]



4-Ethynylanilin (470 mg, 4.01 mmol) und *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**10b**) (1.86 g, 3.24 mmol) werden in Imidazol (12.5 g, 18.6 mmol) unter Rückfluss 4 h auf 140°C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung zunächst mit Ethanol (15 mL) und anschließend mit 2 M Salzsäure (200 mL) versetzt und 1 h gerührt. Der dunkelrote Farbstoff wird mit einer D4-Glasfritte abfiltriert und im Trockenschrank bei 110°C getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit Chloroform als Laufmittel gereinigt. Das Produkt wird mit einem Gemisch aus Chloroform/Ethanol (100:1) von der Säule eluiert.

Ausbeute: 1.40 g (64 %) dunkelroter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 60:1): 0.50.

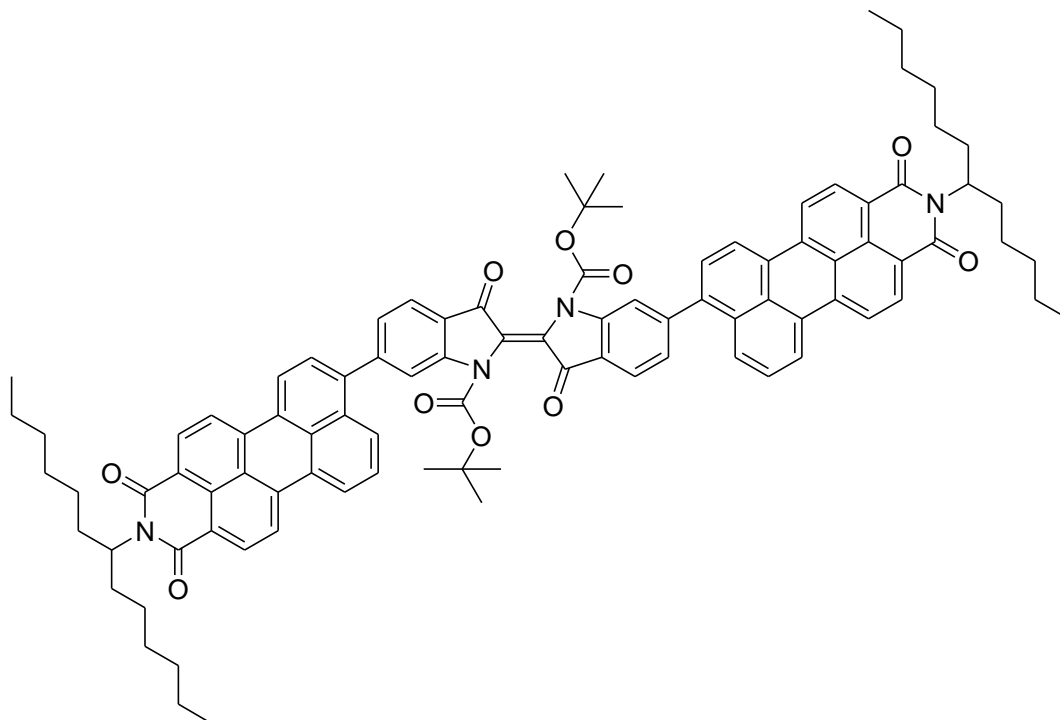
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): $\delta = 0.82$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.20-1.36 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.82-1.92 (m, 2 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.18-2.29 (m, 2 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 3.15 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{alkinyl}}$), 5.13–5.21 (m, 1 H, NCH), 7.33 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.69 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.55–8.70 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): $\delta = 14.1, 22.6, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 54.9, 78.2, 82.9, 122.9, 123.0, 123.3, 126.3, 126.6, 128.8, 129.4, 131.8, 133.2, 134.1, 135.2, 135.3, 163.3$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 459.0 (0.23), 489.8 (0.61), 526.6 (1.00).

MS (DEP/EI) m/z (%): 673 [$M^+ + \text{H}$] (17), 672 [M^+] (37), 573 (21), 492 (22), 491 (61), 490 (100), 489 (11), 393 (16), 392 (47), 391 (71), 374 (11), 373 (18), 82 (12), 55 (19), 41 (12).

HRMS ($\text{C}_{45}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber.: m/z : 672.2988; $\Delta = + 0.0015$
Gef.: m/z : 672.3003.

4.7.5.2 Synthese des Perylen-Purpur-Trichromophors **88**

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß (Ar-Schutzgas) werden *N*-(1-Hexylheptyl)-9-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-3,4-perylenedicarbonsäureimid (**49**) (164 mg, 0.260 mmol) und **86** (73.3 mg, 0.118 mmol) zu 20 mL Toluol gegeben. Zu dieser Lösung werden 16 mL 1 M wäßrige Na₂CO₃-Lösung und 2 mL Ethanol gegeben. Im Anschluss wird die Reaktionslösung auf 80°C erhitzt und Pd(PPh₃)₄ (34.6 mg, 0.03 mmol) zugegeben. Die Lösung wird weitere 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die organische Phase abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Toluol als Laufmittel.

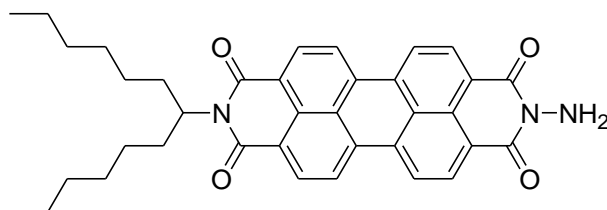
Ausbeute: in Spuren.

MS (FAB⁻): *m/z* (%): 1467.7 [M⁺ + 2H].

4.7.6 *Synthese von Bichromophoren mit linear und orthogonal angeordneten Übergangsmomenten*

4.7.6.1 **Synthese der verwendeten Vorstufen**

4.7.6.1.1 *2-Amino-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (91)*^[123]



N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**10b**) (2.00 g, 3.49 mmol) wird in 10 g Imidazol gelöst. Im Anschluss erfolgt die Zugabe von Hydrazinmonohydrat (0.34 mL, 6.98 mmol) und es wird auf 110°C erhitzt. Nach 4 h wird die Reaktion durch Zugabe von 50 mL 2 M Salzsäure abgebrochen. Der ausgefallene Farbstoff wird abfiltriert und bei 110°C über Nacht im Trockenschrank getrocknet. Die Reinigung erfolgt im ersten Schritt mittels Säulenchromatographie über Aluminiumoxid (neutral) mit einem Laufmittelgemisch aus Chloroform und Ethanol (20:1). Darauf folgt eine zweite säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit einem Gemisch aus Chloroform und Ethanol (20:1) als Eluent.

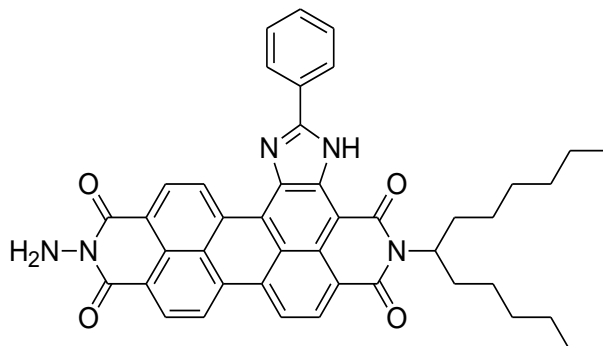
Ausbeute: 1.66 g (81 %) dunkelroter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel/Chloroform:Ethanol 20:1): 0.22.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 0.81 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.1 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.15-1.38 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.82-1.90 (m, 2 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.18-2.28 (m, 2 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 5.12-5.20 (m, 1 H, NCH), 5.55 (br, 2 H, NH_2), 8.55 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.57 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.60-8.71 ppm (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{perylene}}$).

4.7.6.1.2 2-Amino-11-(1-hexylheptyl)-2-phenylisochromeno[7,8-d]imidazoloanthra[2,1,9-fgh:6,5,10-d'e'f']isochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**89**)



53b (0.152 g, 0.220 mmol) wird mit Imidazol überschichtet und auf 100°C erhitzt. Im Anschluss erfolgt die Zugabe von Hydrazinmonohydrat (14.0 mg, 0.44 mmol) und es wird auf 130°C erhitzt. Nach 4 h wird die Reaktion durch Zugabe von 15 mL 2 M Salzsäure abgebrochen. Der ausgefallene Farbstoff wird abfiltriert und über Nacht im Trockenschrank bei 110°C getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63µm) mit Chloroform/Ethanol 20:1 als Laufmittel.

Ausbeute: 97.6 mg (63 %) violetter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20 : 1): 0.42.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3412.0 (m), 3332.2 (w), 3256.7 (w), 3073.3 (w), 2952.1 (m), 2922.0 (s), 2853.3 (s), 1686.9 (vs), 1638.1 (vs), 1622.8 (vs), 1589.5 (vs), 1532.6 (s), 1485.1 (m), 1455.5 (m), 1431.7 (m), 1412.1 (m), 1372.6 (m), 1343.9 (s), 1302.4 (m), 1248.3 (m), 1202.3 (w), 1180.0 (w), 1121.8 (w), 1053.1 (w), 1015.3 (w), 978.3 (w), 951.9 (w), 917.0 (w), 867.9 (w), 841.8 (w), 809.1 (w), 775.4 (w), 739.2 (w), 684.1 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): $\delta = 0.80 - 0.90$ (m, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.21-1.46 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.93-2.04 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.24-2.36 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.12-5.28 (m, 1 H, NCH), 7.57-7.70 (m, 3 H, $3 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 8.09-8.25 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 8.43-8.51 (s, 3 H, $3 \times \text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.55-8.68 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.15 – 10.41 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.10 – 11.31 ppm (m, 1 H, NH).

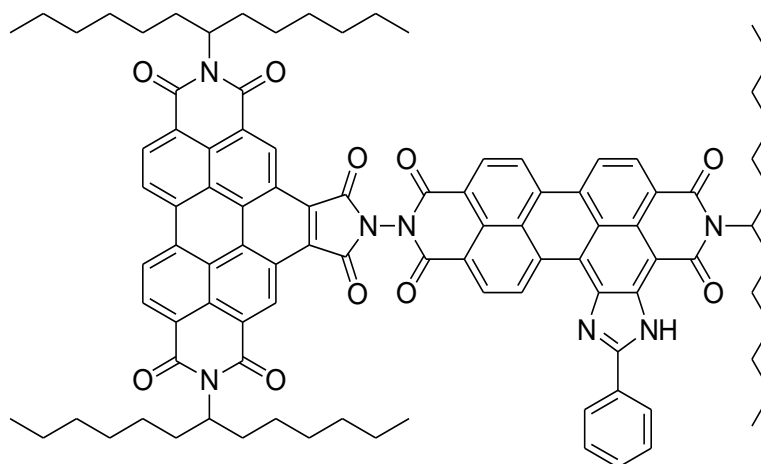
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 443.6 (12800), 467.6 (14700), 511.7 (15100), 548.1 (42900), 592.2 nm (76900).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 548$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 608.7 (1.00), 658.7 nm (0.61).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 548$ nm, $E_{548\text{nm}/1\text{cm}} = 0.0098 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.02.

HRMS ($\text{C}_{44}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{O}_4$): Ber.: m/z : 703.3159; $\Delta = + 0.0031$
 Gef.: m/z : 703.3128.

$\text{C}_{44}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{O}_4$ (703.3): Ber.: C 75.09 H 5.87 N 9.95;
 Gef.: C 74.82 H 5.93 N 9.62

4.7.6.2 Synthese eines Benzoperylen-Obisim-Bichromophors (**90**)**Methode 1:**

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**14**) (73.0 mg, 0.091 mmol) und **89** (40.0 mg, 0.057 mmol) werden in Imidazol 4 h auf 120°C erhitzt. Nach der vollständigen Umsetzung wird die Reaktion durch Zugabe von 20 mL 2 M Salzsäure gestoppt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63µm) mit Chloroform als Laufmittel.

Ausbeute: 25 mg (29 %) dunkelgrüner Feststoff.

Methode 2:

53b (62.1 mg, 0.090 mmol) und **91** (64.7 mg, 0.075 mmol) werden in Imidazol 4 h auf 120°C erhitzt. Nach der vollständigen Umsetzung wird die Reaktion durch Zugabe von 20 mL 2 M Salzsäure gestoppt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63µm) mit Chloroform als Laufmittel.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.40.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3335.3 (w), 3079.3 (w), 2953.2 (m), 2924.7 (s), 2855.5 (m), 2349.2 (w), 2242.2 (w), 1792.0 (w), 1742.6 (m), 1721.0 (s), 1703.8 (s), 1663.5 (vs), 1646.0 (s), 1625.9 (m), 1591.2 (vs), 1531.3 (w), 1486.4 (w), 1456.2 (w), 1414.1 (m), 1366.0 (m), 1341.3 (s), 1321.2 (vs), 1279.7 (w), 1242.0 (w), 1257.8 (w), 1218.7 (m), 1170.8 (w), 1147.6 (w), 1124.3 (w), 1101.1 (w), 1059.8 (w), 1018.4 (w), 972.4 (w), 951.2 (w), 937.9 (w), 869.3 (w), 849.0 (w), 812.0 (w), 780.1 (w), 764.1 (w), 740.2 (w), 687.3 (w), 657.9 (w), 641.1 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 0.45– 1.03 (m, 18 H, 6 \times CH_3), 1.03-1.50 (m, 48 H, 24 \times CH_2), 1.77-2.06 (m, 6 H, 3 \times β - CH_2), 2.24-2.36 (m, 6 H, 3 \times β - CH_2), 5.17-5.27 (m, 1 H, NCH), 5.28-5.38 (m, 2 H, 2 \times NCH), 7.61-7.77 (m, 3 H, 3 \times CH_{aryl}), 8.09-8.25 (m, 2 H, 2 \times CH_{aryl}), 8.28-8.87 (m, 5 H, 5 \times $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 9.16-9.71 (m, 6 H, 6 \times $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.35–10.65 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.66–12.05 ppm (m, 1 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 27.1, 29.3, 29.7, 31.8, 32.5, 55.3, 123.4, 124.4, 125.2, 126.1, 127.9, 128.4, 133.4, 164.1 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 378.2 (97700), 412.3 (18400), 436.8 (46100), 466.5 (69100), 514.7 (16400), 551.1 (45100), 594.9 nm (80700).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 436 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 612.0 (1.00), 666.2 (0.61), 732.0 nm (0.10).

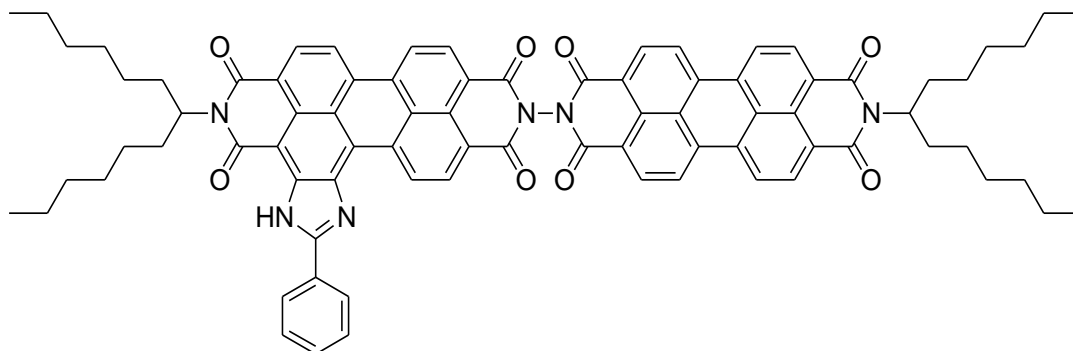
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 436 nm, $E_{436\text{nm} / 1\text{cm}}$ = 0.0154, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.92.

MS (FAB $^+$): m/z (%): 1534.8 (0.3) [M^+].

HRMS ($\text{C}_{98}\text{H}_{99}\text{N}_7\text{O}_{10}$): Ber.: m/z : 1533.7453; Δ = + 0.0017
Gef.: m/z : 1533.7470.

$\text{C}_{98}\text{H}_{99}\text{N}_7\text{O}_{10}$ (1533.8): Ber.: C 76.69 H 6.50 N 6.39;
Gef.: C 77.03 H 6.71 N 5.99.

4.7.6.3 Synthese eines Perylen-Obisim-Bichromophors (92)



Methode 1:

2-Amino-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'ef'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**91**) (32.0 mg, 0.054 mmol) und **53b** (20.0 mg, 0.030 mmol) werden in Imidazol 4 h auf 120°C erhitzt. Nach der vollständigen Umsetzung wird die Reaktion durch Zugabe von 20 mL 2 M Salzsäure gestoppt. Der Niederschlag wurde über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63µm) mit Chloroform als Laufmittel.

Ausbeute: 34 mg (38 %) violetter Feststoff.

Methode 2:

N-(1-Hexylheptyl)-3,4,9,10-perylen-tetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid (**10b**) (100 mg, 0.174 mmol) und **89** (102 mg, 0.145 mmol) werden in Imidazol 4 h auf 120°C erhitzt. Nach der vollständigen Umsetzung wird die Reaktion durch Zugabe von 20 mL 2 M Salzsäure gestoppt. Der Niederschlag wurde über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63µm) mit Chloroform als Laufmittel.

Ausbeute: 183 mg (50 %) violetter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.65.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.3 (w), 2924.8 (m), 2854.1 (w), 2359.6 (w), 2335.0 (w), 1694.8 (s), 1655.0 (vs), 1591.4 (s), 1577.4 (m), 1532.1 (w), 1505.7 (w), 1493.4 (w), 1466.7 (w), 1455.6 (w), 1431.7 (w), 1403.6 (m), 1338.9 (vs), 1250.6 (s), 1197.1 (w), 1174.9 (m), 1139.6 (w), 1125.1 (w), 1106.3 (w), 1025.4 (w), 965.2 (w), 925.5 (w), 889.8 (w), 851.3 (w), 831.7 (w), 809.0 (vs), 743.1 (m), 722.2 (w), 687.6 (m), 667.6 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 0.66-0.94 (m, 12 H, 4 \times CH_3), 1.07-1.48 (m, 32 H, 16 \times CH_2), 1.77-2.01 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 2.13-2.38 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}$), 4.96-5.39 (m, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 7.45-9.16 (m, 13 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 9.91–10.29 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.46–11.80 ppm (m, 1 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.2, 29.7, 31.8, 32.3, 54.8, 122.5, 122.8, 123.5, 127.8, 129.2, 132.3, 160.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 371.8 (13300), 395.9 (11350), 441.7 (19300), 464.3 (30700), 492.9 (47500), 530.5 (75100), 544.0 (79000), 590.6 nm (100400).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 544 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 604.7 (1.00), 655.3 nm (0.50).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 544 nm, $E_{544\text{nm}/1\text{cm}}$ = 0.0098, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (FAB $^+$): m/z (%): 1259.9 (3) [M^+ + H], 1258.9 (1) [M^+].

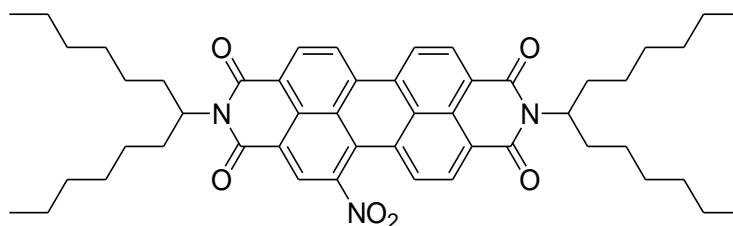
HRMS ($\text{C}_{81}\text{H}_{75}\text{N}_6\text{O}_8$): Ber.: m/z : 1259.5646; Δ = - 0.0023
Gef.: m/z : 1259.5673.

$\text{C}_{81}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{O}_8$ (1258.6): Ber.: C 77.24 H 5.92 N 6.67;
Gef.: C 76.80 H 5.97 N 6.70.

4.8 *Synthese von multichromophoren kernsubstituierten Perylenfarbstoffen*

4.8.1 *Synthese der verwendeten Vorstufen*

4.8.1.1 1-Nitro-*N,N'*-bis-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bisimid (93)^[86]



Festes Blei(II)nitrat (200 g, 604 mmol) wird in einem Rundkolben mit einem Bunsenbrenner erhitzt und die entstehenden nitrosen Gase werden solange in einen Vorlagekolben mit Dichlormethan (2000 mL) eingeleitet, bis die Dichlormethan-Lösung gesättigt ist.

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**9b**) (3.00 g, 3.97 mmol) wird in Dichlormethan (200 mL) gelöst und Methansulfonsäure (2 mL, 30.8 mmol) wird als Katalysator im Überschuss zugegeben. Zu der Reaktionslösung wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von Distickstofftetraoxid in Dichlormethan. Die Reaktionskontrolle erfolgt durch Dünnschichtchromatographie. Es wird solange zugetropft bis die vollständige Umsetzung zum Produkt nachgewiesen werden kann. Währenddessen erfolgt ein Farbumschlag von Rot nach Dunkelrot. Durch Zugabe von Wasser (100 mL) wird die Reaktion beendet und die Phasen getrennt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Grobvakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Dichlormethan als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 2.40 g (76 %) dunkelroter Feststoff.

Schmelzpunkt: 120°C.

R_f (Kieselgel/CHCl₃): 0.80.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.9 (m), 2923.1 (s), 2854.6 (m), 1697.7 (s), 1652.6 (vs), 1616.1 8 (w), 1594.4 (s), 1535.2 (s), 1504.4 (w), 1456.0 (w), 1424.0 (w), 1403.9 (s), 1372.7 (w), 1333.6 (vs), 1288.5 (w), 1247.5 (s), 1208.5 (w), 1177.3 (m), 1135.8 (w), 1108.5 (w), 1018.7 (w), 990.9 (w), 975.3 (w), 917.0 (w), 851.9 (m), 810.7 (s), 795.5 (w), 764.8 (w), 744.5 (s), 664.0 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 0.84 (t, 6H, $^3J = 7.0$ Hz, CH_3), 1.20-1.39 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.85-1.91 (m, 2 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.21-2.28 (m, 2 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 5.12-5.19 (m, 2 H, NCH), 8.23 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.57 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.71-8.77 ppm (m, 5 H, $5 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

MS (DEP/EI): m/z (%): 801.5 (19) [$M^+ + 2\text{H}$] 800.5 (66) [$M^+ + \text{H}$], 799.5 (100) [M^+], 770.5 (21), 769.5 (33), 619.3 (41), 618.3 (90), 617.2 (76), 438.1 (14), 437.1 (42), 436.1 (56), 435.0 (80), 406.1 (35), 405.1 (46), 391.1 (38), 390.1 (74), 362.1 (14), 344.1 (14), 83.1 (15), 55.1 (60), 43.1 (26), 41.0 (28).

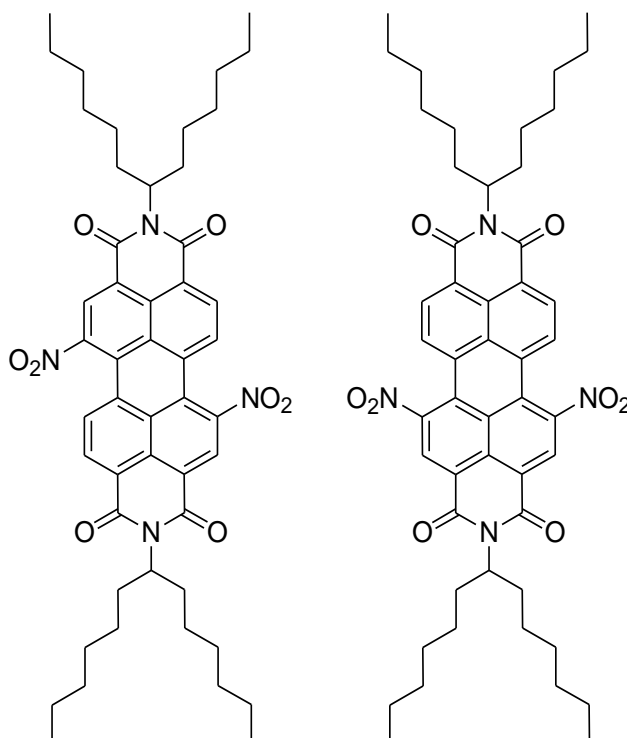
HRMS ($\text{C}_{50}\text{H}_{61}\text{N}_3\text{O}_6$):

Ber.: m/z : 799.4560;

$\Delta = + 0.0024$

Gef.: m/z : 799.4536.

4.8.1.2 1,6-Dinitroperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**97a**) und 1,7-Dinitroperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**97b**)^[87]



Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**9b**) (3.19 g, 4.23 mmol) wird in etwas Dichlormethan gelöst. Im Anschluss wird Methansulfonsäure (etwa 2 mL) und 100 mL Distickstofftetroxid-Lösung, zugegeben und 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach erneuter Zugabe von 50 mL N₂O₄-Lösung wird 24 h weiter gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von Wasser (100 mL) beendet und die Reaktionslösung wird dreimal gegen Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Grobvakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel. Eine Trennung der beiden Isomere aus 1,6-Dinitroperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**97a**) und 1,7-Dinitroperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**97b**) gelang nicht.

Ausbeute: 2.72 g (76 %) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: 174-175°C.

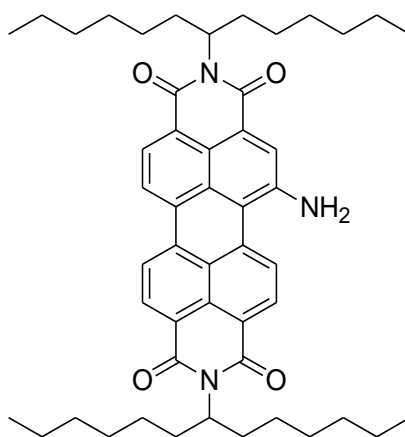
R_f (Kieselgel/ CHCl_3): 0.70.

IR (ATR): = 3056.1 (w), 2953.5 (w), 2923.4 (m), 2851.8 (w), 1739.3 (w), 1698.1 (s), 1656.9 (vs), 1616.3 (w), 1595.5 (m), 1567.3 (w), 1538.2 (s), 1519.9 (w), 1456.2 (w), 1425.3 (w), 1365.0 (w), 1405.4 (m), 1365.0 (w), 1348.0 (m), 1333.0 (vs), 1246.0 (s), 1199.3 (w), 1182.6 (w), 1112.9 (w), 1018.9 (w), 918.2 (w), 866.6 (w), 844.3 (w), 812.6 (w), 776.9 (w), 769.2 (w), 742.7 (m), 723.0 (w), 716.2 (w), 708.9 (w), 675.5 (w), 665.4 (w), 665.4 (w), 659.4 cm^{-1} (w).

MS (DEP/EI) m/z (%): 846.6 (14) [$M^+ + 2H$], 845.4 (44) [$M^+ + H$], 844.4 (85) [M^+], 665.2 (21), 664.2 (39), 663.2 (52), 662.2 (33), 482.1 (47), 481.0 (23), 389.1 (27), 69.1 (42), 55.1 (66), 44.0 (100), 43.1 (27), 41.2 (39).

HRMS ($\text{C}_{50}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_8$): Ber.: m/z : 844.4411; $\Delta = + 0.0009$
 Gef.: m/z : 844.4402.

4.8.1.3 1-Amino- N,N' -bis-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bisimid (**94**)^[86]



1-Nitro- N,N' -bis-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bisimid (**93**) (1.00 g, 1.25 mmol) werden in THF (100 mL) gelöst und mit Eisen-Pulver (500 mg, 8.93 mmol) und konzentrierter Salzsäure (5 mL) versetzt. Danach wird auf Rückfluss erhitzt und 30 min gerührt. In dieser Zeit erfolgte ein Farbumschlag von Dunkelrot nach Dunkelblau. Nach Abkühlen wird durch Zugabe von Wasser (500 mL) der Farbstoff ausgefällt, über eine D4-Glasfritte abfiltriert und über Nacht

im Trockenschrank bei 110°C gerocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63µm) mit Chloroform als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 780 mg (81 %) dunkelblauer Feststoff.

Schmelzpunkt: 92-94°C.

R_f (Kieselgel/CHCl₃): 0.81.

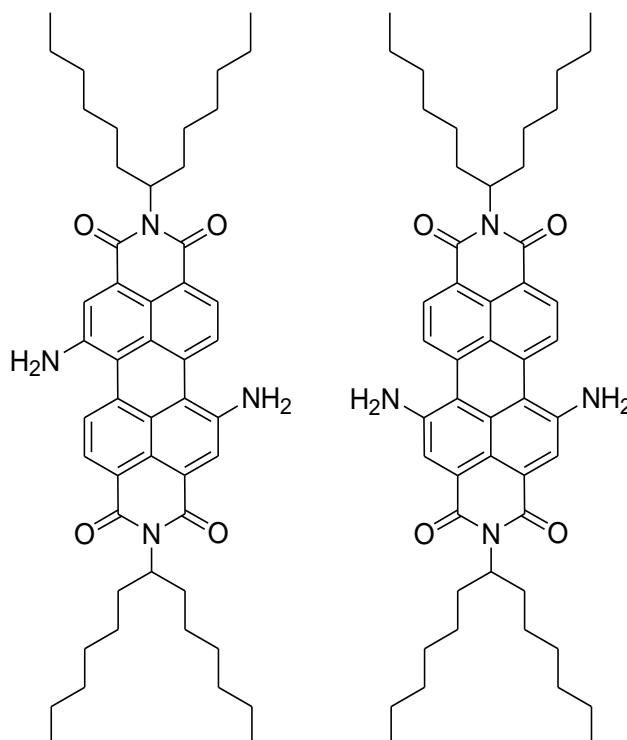
IR (ATR): = 3339.1 (m), 3243.0 (w), 2951.8 (s), 2920.9 (vs), 2853.6 (s), 2360.3 (m), 2338.6 (m), 1741.1 (w), 1690.1 (s), 1641.7 (s), 1612.7 (s), 1600.6 (s), 1586.0 (vs), 1571.8 (s), 1562.1 (s), 1509.2 (w), 1461.4 (w), 1453.4 (w), 1425.4 (m), 1395.8 (w), 1370.9 (m), 1334.5 (vs), 1265.9 (m), 1246.9 (s), 1175.9 (m), 1121.0 (w), 971.2 (w), 871.8 (w), 843.2 (w), 807.2 (m), 748.7 (w), 722.6 (w), 667.7 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 0.84 (t, 6 H, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 2 × CH₃), 1.21-1.38 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.85-1.91 (m, 2 H, 2 × β-CH₂), 2.21-2.29 (m, 2 H, 2 × β-CH₂), 5.11-5.19 (m, 2 H, NCH), 8.25 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 1 H, CH_{Perylen}), 8.60 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 1 H, CH_{Perylen}), 8.71-8.77 ppm (m, 5 H, CH_{Perylen}).

MS (DEP/ED): m/z (%): 771.5 (15) [M⁺ + 2H] 770.5 (52) [M⁺ + H], 769.5 (100) [M⁺], 588.3 (17), 587.3 (16), 407.1 (13), 406.1 (51), 405.1 (80), 55.1 (11).

HRMS (C₅₀H₆₄N₄O₄): Ber.: m/z: 769.4819; Δ = + 0.0008
Gef.: m/z: 769.4811.

4.8.1.4 1,6-Diaminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**98a**) und 1,7-Diaminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**98b**)^[87]



Ein Gemisch aus 1,6-Dinitroperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**97a**) und 1,7-Dinitroperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**97b**) (1.00 g, 1.19 mmol) wird in Ethanol (150 ml) suspendiert und auf 100°C erhitzt. Nach Zugabe von Eisenpulver (500 mg, 8.93 mmol) und Salzsäure (konz., 5.00 mL) wird 30 min gerührt. Durch Zugabe von 500 ml Wasser wird die Reaktion abgebrochen, weitere 60 min bei Raumtemperatur gerührt und der ausgefallene Farbstoff wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert und über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Die Reinigung erfolgt über Kieselgel (Korngröße 40-63µm) mit Dichlormethan als Laufmittel.

Ausbeute: 814 mg (88 %) dunkelvioletter Feststoff.

Schmelzpunkt: 146-148°C.

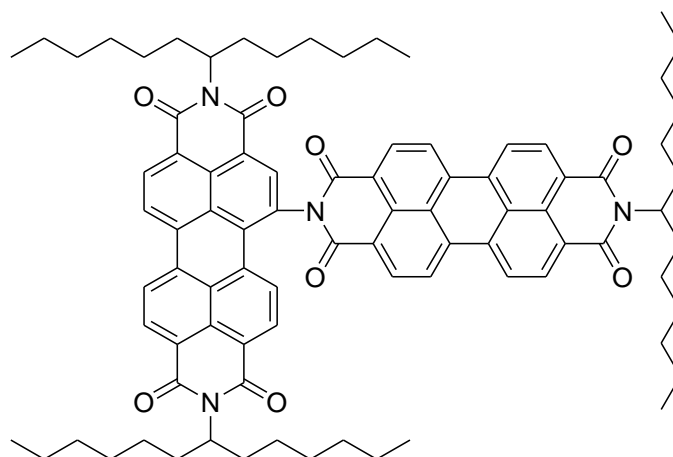
R_f (Kieselgel/Dichlormethan): 0.20.

MS (DEP/EI) m/z (%): 786.5 (19) [$M^+ + 2H$], 784.5 (59) [$M^+ + H$], 784.5 (100) [M^+], 603.3 (16), 602.3 (18), 422.1 (11), 421.1 (46), 420.1 (74), 55.1 (12).

HRMS ($C_{50}H_{64}N_4O_4$): Ber.: m/z : 784.4928; $\Delta = +0.0019$
 Gef.: m/z : 784.4909.

4.8.2 *Synthese der kernsubstituierten Bichromophore*

4.8.2.1 **2',9,9'-Tris(1-hexylheptyl)-1*H*-[2,5'-bianthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diischinolin]-1,1',3,3',8,8',10,10'(2'*H*,9*H*,9'*H*)-octaon (95)**



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) werden 5-Amino-2,9-bis(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisoquinolin-1,3,8,10-tetraon (**94**) (100 mg, 0.130 mmol) und 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**10b**) (63.1 mg, 0.156 mmol) in 5 g Imidazol 4 h auf 140°C erhitzt. Nach der vollständigen Umsetzung wurde das Reaktionsprodukt durch Zugabe von 100 mL 2 M Salzsäure ausgefällt. Der Niederschlag wurde über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63µm) mit Chloroform/Ethanol 40:1 als Laufmittel.

Ausbeute: 114 mg (78 %) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 40 : 1): 0.56.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955.3 (m), 2926.4 (s), 2856.5 (m), 2016.5 (w), 1698.2 (vs), 1658.5 (vs), 1594.1 (s), 1578.5 (w), 1507.3 (w), 1459.0 (w), 1433.1 (w), 1404.1 (m), 1334.2 (s), 1250.6 (m), 1175.7 (w), 1128.1 (w), 1110.0 (w), 965.8 (w), 860.0 (w), 848.2 (w), 810.0 (m), 749.4 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 0.78-0.87 (m, 18 H, 6 × CH₃), 1.12-1.38 (m, 48 H, 24 × CH₂), 1.70-1.92 (m, 6 H, 2 × β-CH₂), 2.22-2.32 (m, 6 H, 2 × β-CH₂), 5.00-5.12 (1 H, NCH), 5.12-5.24 (m, 2 H, NCH), 8.11-8.26 (m, 1 H, 1 × CH_{aromat.}), 8.44 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 1 H, 1 × CH_{Perylen}), 8.49-8.58 (m, 2 H, 2 × CH_{Perylen}), 8.53-8.81 ppm (m, 10 H, 10 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 27°C): δ = 14.0, 22.5, 22.6, 26.8, 26.9, 27.0, 29.2, 29.7, 31.7, 32.3, 32.4, 54.7, 54.9, 122.4, 123.3, 123.8, 123.9, 125.3, 126.5, 126.9, 127.1, 128.3, 129.3, 129.6, 130.3, 132.7, 133.0, 134.0, 136.4, 163.5 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 392.4 (5410), 431.6 (11300), 462.9 (36100), 492.0 (85900), 528.8 nm (118500).

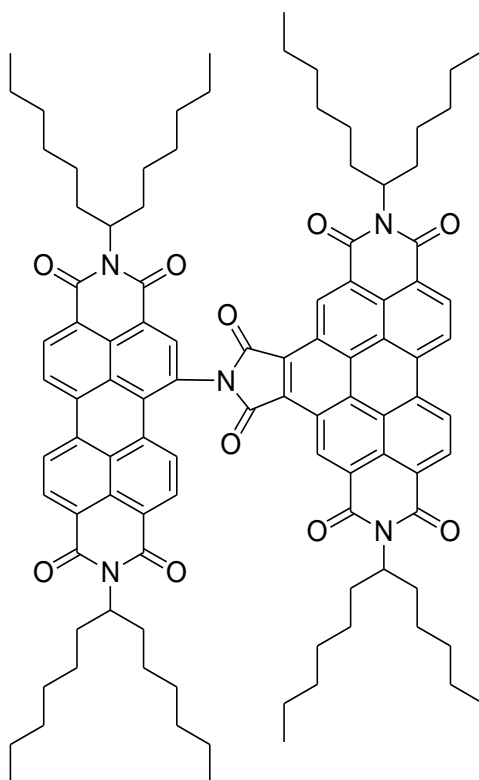
Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 492 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 541.0 (1.00), 585.0 (0.55), 634.0 nm (0.14).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 492 nm, $E_{492\text{nm}} / 1 \text{ cm}$ = 0.0128, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.24.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1326.3 (3.0) [M^+ + H].

C₈₇H₉₆N₄O₈ (1324.7):	Ber.:	C 78.82	H 7.30	N 4.23;
	Gef.:	C 78.73	H 7.52	N 4.16.

4.8.2.2 Synthese von **96**



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**14**) (200 mg, 0.243 mmol) und 5-Amino-2,9-bis-(1-hexylheptyl)-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisoquinolin-1,3,8,10-tetraon (**96**) (220 mg, 0.292 mmol) werden in Chinolin 12 h auf 160°C erhitzt. Nach der vollständigen Umsetzung wird die Reaktion durch Zugabe von 20 mL 2 M Salzsäure gestoppt. Die Reaktionslösung wird dreimal gegen Chloroform ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Toluol als Laufmittel.

Ausbeute: 0.30 g (78 %) oranger Feststoff.

Schmelzpunkt: 220-221°C.

***R_f* (Kieselgel, Toluol):** 0.50.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3087.9 (w), 2954.7 (m), 2925.2 (s), 2856.4 (m), 2349.3 (m), 1972.3 (w), 1702.3 (s), 1659.5 (vs), 1595.2 (s), 1461.8 (w), 1413.6 (m), 1365.8 (w), 1320.5 (s), 1248.0 (m), 1222.1 (w), 1174.5 (w), 1114.9 (w), 850.1 (w), 813.0 (m), 749.7 (w), 661.1 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 0.74-0.85 (m, 18 H, 6 \times CH_3), 1.12-1.88 (m, 32 H, 16 \times CH_2), 1.76–1.97 (m, 6 H, 3 \times $\beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.36 (m, 6 H, 3 \times $\beta\text{-CH}_2$), 5.16-5.23 (m, 1 H, NCH), 5.25-5.31 (m, 2 H, 2 \times NCH), 8.07-8.18 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{Perylen.}}$), 8.40 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.3 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Perylen.}}$), 8.69-8.86 (m, 5 H, 5 \times $\text{CH}_{\text{Perylen.}}$), 9.21-9.31 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen.}}$) 9.53 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen.}}$), 10.43-10.54 ppm (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 26.8, 26.9, 29.1, 29.2, 31.6, 31.7, 32.2, 32.4, 55.3, 123.6, 124.5, 125.3, 127.3, 128.4, 128.9 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 381.2 (54900), 410.9 (20100), 437.6 (43000), 467.3 (69900) 488.0 (37500), 525.9 nm (55500).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 437 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 542.0 (1.00), 583.0 nm (0.58).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 437 nm, $E_{437\text{nm}} / 1\text{cm}$ = 0.0128, Referenz: C25 mit Φ = 1.00): 0.16.

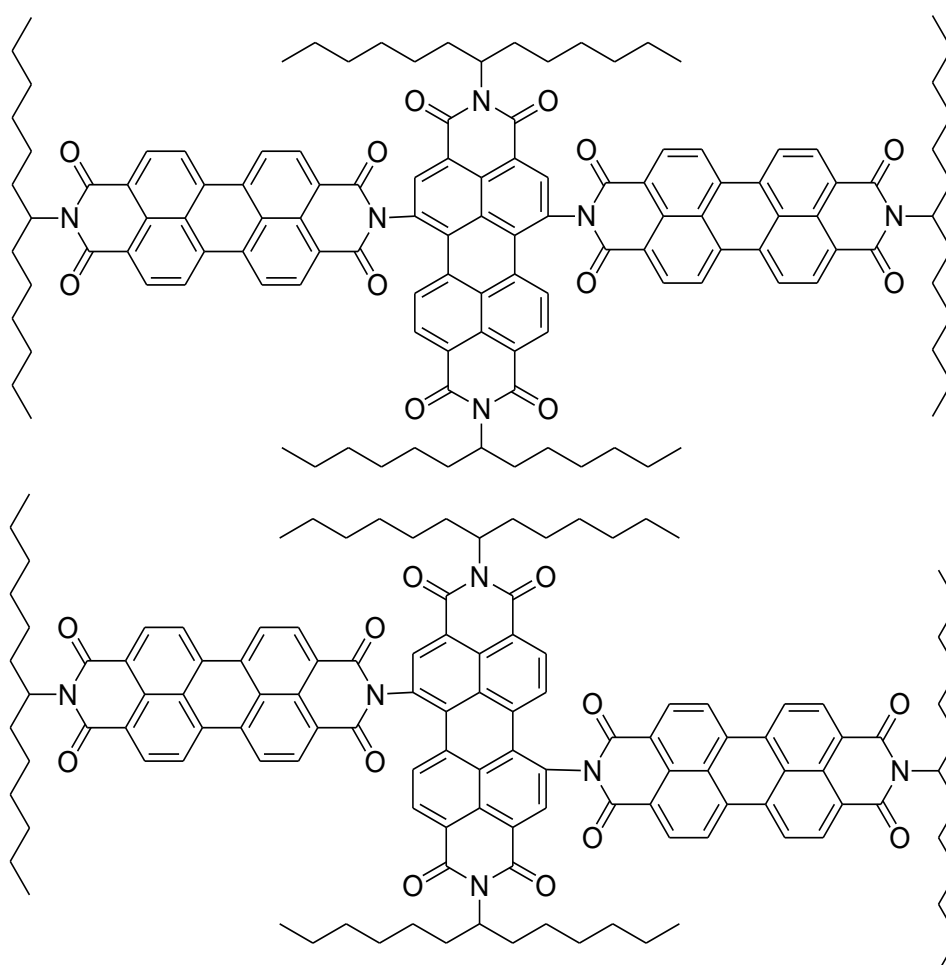
MS (FAB⁺): m/z (%): 1600.9 (0.9) [M^+ + H], 1599.9 (0.9) [M^+].

HRMS ($\text{C}_{104}\text{H}_{121}\text{N}_5\text{O}_{10}$): Ber.: m/z : 1599.9113; Δ = - 0.0052
Gef.: m/z : 1599.9165.

$\text{C}_{104}\text{H}_{121}\text{N}_5\text{O}_{10}$ (1599.9): Ber.: C 78.02 H 7.62 N 4.37;
Gef.: C 77.86 H 7.59 N 4.34.

4.8.3 *Synthese der kernsubstituierten Trichromophore*

- 4.8.3.1 **2',9,9',9''-Tetra(1-hexylheptyl)-1H,1''H-[2,5':13',2''-teranthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin]-1,1',1'',3,3',3'',8,8',8'',10,10',10''(2'H,9H,9'H,9''H)-dodecaon (99a) und 2',9,9',9''-Tetra(1-hexylheptyl)-1H,1''H-[2,5':12',2''-teranthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin]-1,1',1'',3,3',3'',8,8',8'',10,10',10''(2'H,9H,9'H,9''H)-dodecaon (99b)**



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) werden **98a** und **98b** (100 mg, 0.123 mmol) sowie 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9:def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**10b**) (154 mg, 0.268 mmol) in 3 g Imidazol 4 h auf 140°C erhitzt. Nach der vollständigen Umsetzung wird das Reaktionsprodukt durch Zugabe von 100 mL 2 M Salzsäure ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert,

mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Laufmittel.

Ausbeute: 123 mg (63 %) oranger Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.80.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2951.0 (w), 2923.2 (m), 2854.0 (w), 1697.4 (s), 1654.4 (vs), 1592.0 (s), 1577.5 (m), 1505.6 (w), 1456.1 (w), 1428.6 (w), 1403.9 (m), 1352.3 (m), 1329.0 (vs), 1246.6 (m), 1191.1 (w), 1172.0 (m), 1155.5 (w), 1136.0 (w), 1123.0 (w), 1107.4 (w), 1034.6 (w), 963.9 (w), 919.6 (w), 889.9 (w), 851.8 (m), 833.0 (w), 809.7 (s), 770.3 (w), 747.8 (s), 723.0 (w), 711.0 (w), 699.8 (w), 689.4 (w), 663.5 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 0.82 (t, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 24 H, 8 × CH₃), 1.19-1.68 (m, 64 H, 16 × CH₂), 1.92-2.05 (m, 8 H, β-CH₂), 2.28-2.44 (m, 8 H, β-CH₂), 5.25-5.37 (m, 4 H, NCH), 8.25-8.72 (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}), 9.18-9.58 (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}), 10.32-10.46 ppm (m, 4 H, 4 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.3, 29.7, 31.8, 32.4, 55.4, 122.7, 123.2, 123.5, 124.6, 125.1, 125.9, 127.7, 128.3, 129.4, 132.6, 133.4, 134.9, 160.1, 163.7 ppm.

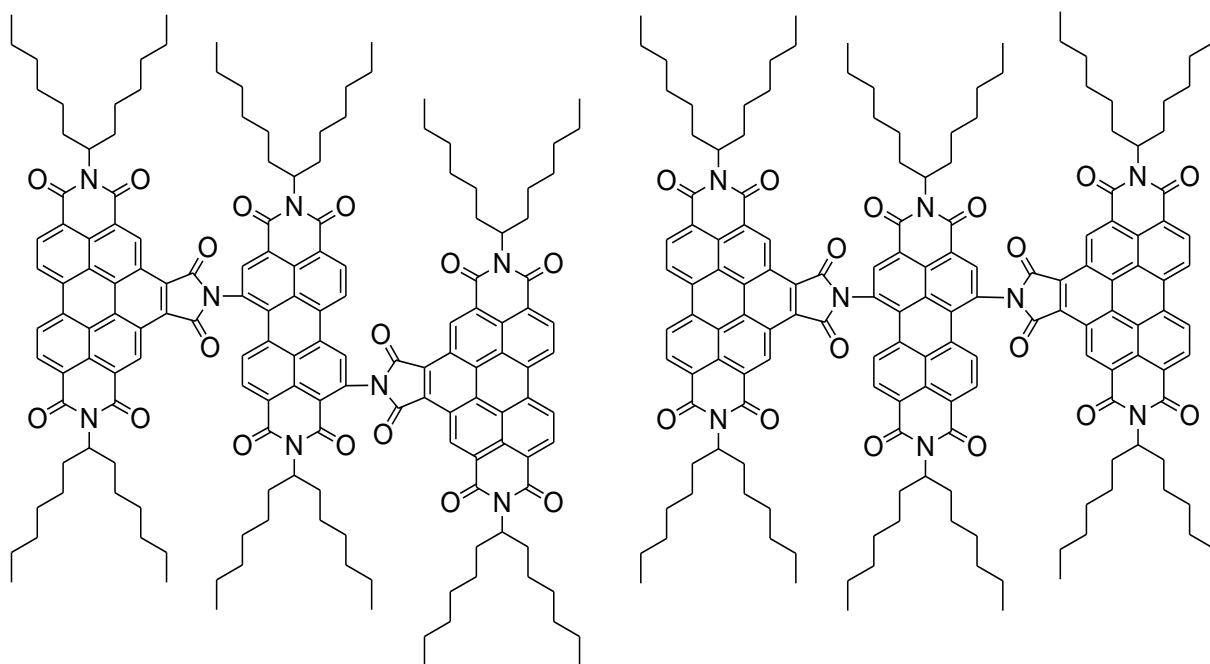
UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ε) = 378.6 (83700), 410.9 (30900), 436.5 (80300), 466.5 (130300), 492.1 (70400), 528.9 nm (112400).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 548 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 608.7 (1.00), 658.7 nm (0.61).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 548 nm, E_{548nm} / 1 cm = 0.0098, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00) : 1.00.

C₁₃₂H₁₂₈N₈O₁₆ (2080.9):	Ber.: C 76.13	H 6.20	N 5.38;
	Gef.: C 75.96	H 6.31	N 5.24.

4.8.3.2 Synthese von 100a und 100b



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**14**) (221 mg, 0.263 mmol) sowie 1,6-Diaminoperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**98a**) und 1,7-Diaminoperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**98b**) (100 mg, 0.123 mmol) werden in 5 mL Chinolin 12 h bei 160°C erhitzt. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung mit 20 mL 2 M Salzsäure versetzt und dreimal gegen jeweils 50 mL Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Toluol als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 452 mg (76 %) oranger Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.65.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953.9 (m), 2925.0 (s), 2856.0 (m), 1776.8 (w), 1723.5 (m), 1703.9 (s), 1660.3 (vs), 1626.4 (w), 1595.1 (m), 1551.3 (w), 1523.8 (w), 1460.9 (w), 1414.3 (m), 1391.2 (w), 1364.3 (m), 1345.7 (w), 1318.8 (vs), 1249.8 (w), 1204.4 (w), 1165.5 (w), 1101.2 (w), 1023.2 (w), 943.7 (w), 847.7 (w), 812.1 (m), 766.0 (w), 748.6 (w), 723.4 (w), 699.2 (w), 659.9 (w), 626.0 cm^{-1} (w).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 382.3 (99100), 411.7 (44420), 437.2 (80820), 467.3 (122200), 492.9 (28800), 527.4 nm (40130).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$): λ_{max} (I_{rel}) = 552.5 (1.00), 586.5 nm (0.61).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0138$, Referenz: C25 mit $\Phi = 1.00$): 0.46.

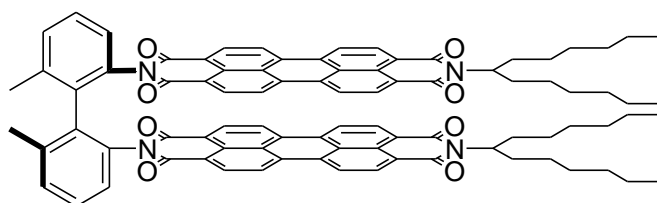
MS (FAB^+): m/z (%): 2438.2 (0.2)

$\text{C}_{158}\text{H}_{180}\text{N}_8\text{O}_{10}$ (2445.4):	Ber.:	C 77.55	H 7.41	N 4.58;
	Gef.:	C 77.30	H 7.13	N 4.57.

4.9 *Synthese axial chiraler Homo- und Hetero Bichromophore*

4.9.1 *Synthese axial chiraler Homo-Bichromophore*

4.9.1.1 *(M)*-9,9'-(6,6'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)bis(2-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon) (**102**)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) werden 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9:*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**10b**) (284 mg, 0.495 mmol) und 6,6'-Dimethylbiphenyl-2,2'-diamin (+) (**101**) (50.0 mg, 0.236 mmol) in Imidazol 4 h auf 140°C erhitzt. Nach der vollständigen Umsetzung wird das Reaktionsprodukt durch Zugabe von 2 M Salzsäure ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform/Ethanol (50 : 1) als Laufmittel.

Ausbeute: 0.20 g (65 %) rotbrauner Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20 : 1): 0.78.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921.9 (s), 2855.2 (m), 2361.5 (m), 2337.6 (m), 1697.4 (s), 1656.6 (vs), 1592.0 (vs), 1576.4 (s), 1505.8 (w), 1455.7 (w), 1492.2 (w), 1403.9 (m), 1338.1 (vs), 1250.3 (m), 1172.8 (m), 1124.5 (w), 1105.6 (w), 963.5 (w), 850.8 (w), 809.2 (m), 774.4 (w), 745.1 (w), 681.9 (w), 668.0 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 0.74-0.82 (m, 12 H, 2 × CH₃), 1.02-1.11 (m, 6 H, 2 × CH₃), 1.12-1.88 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.88–2.01 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 2.24-2.39 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 2.71 (s, 6 H, 2 × CH₃), 5.19-5.35 (m, 2 H, 2 × NCH), 7.16 (d, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.40 (t, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.82 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 8.20-8.79 ppm (m, 16 H, 16 × CH_{Perylen.}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 14.0, 14.3, 20.5, 22.5, 22.9, 26.9, 27.0, 27.4, 27.6, 29.2, 29.5, 29.7, 31.7, 32.0, 32.9, 33.1, 122.5, 123.0, 124.0, 124.7, 125.9, 126.0, 127.1, 128.5, 129.2, 130.2, 131.4, 132.3, 134.1, 134.4, 134.5, 134.8, 135.9, 141.7, 162.9, 163.8, 164.6 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 461.3 (36400), 492.1 (100400), 535.7 nm (134500).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 492 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 542.0 (1.00), 585.0 (0.44), 635.0 nm (0.10).

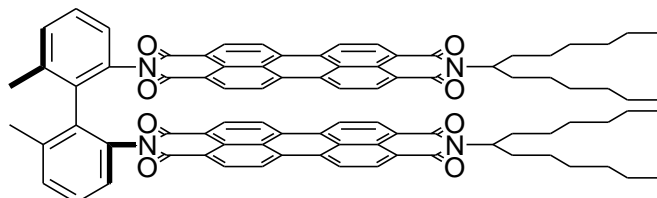
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 492 nm, $E_{492\text{nm}} / 1\text{cm}$ = 0.0155, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1323.6 (0.6) [M^+ + H], 1322.6 (0.3) [M^+].

HRMS (C₈₈H₈₂N₄O₈): Ber.: m/z : 1322.6133; Δ = + 0.0016
Gef.: m/z : 1322.6117.

C₈₈H₈₂N₄O₈ (1322.6): Ber.: C 79.85 H 6.24 N 4.23;
Gef.: C 79.56 H 6.33 N 4.16.

4.9.1.2 (P)-9,9'-(6,6'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)bis(2-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon) (103)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) werden 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9:def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**10b**) (284 mg, 0.495 mmol) und 6,6'-Dimethylbiphenyl-2,2'-diamin (-) (50.0 mg, 0.236 mmol) in Imidazol 4 h auf 140°C erhitzt. Nach der vollständigen Umsetzung wird das Reaktionsprodukt durch Zugabe von 2 M Salzsäure ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform/Ethanol (50 : 1) als Laufmittel.

Ausbeute: 0.20 g (65 %) rotbrauner Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20 : 1): 0.78.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921.9 (s), 2855.2 (m), 2361.5 (m), 2337.6 (m), 1697.4 (s), 1656.6 (vs), 1592.0 (vs), 1576.4 (s), 1505.8 (w), 1455.7 (w), 1492.2 (w), 1403.9 (m), 1338.1 (vs), 1250.3 (m), 1172.8 (m), 1124.5 (w), 1105.6 (w), 963.5 (w), 850.8 (w), 809.2 (m), 774.4 (w), 745.1 (w), 681.9 (w), 668.0 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 0.74-0.82 (m, 6 H, 2 × CH₃), 1.02-1.11 (m, 6 H, 2 × CH₃), 1.12-1.88 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.88–2.01 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 2.24-2.39 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 2.71 (s, 6 H, 2 × CH₃), 5.19-5.35 (m, 2 H, 2 × NCH), 7.16 (d, ³*J*(H,H) = 6.5 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.40 (t, ³*J*(H,H) = 7.5 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.82 (d, ³*J*(H,H) = 6.8 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 8.20-8.79 ppm (m, 16 H, 16 × CH_{Perylen.}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 14.0, 14.3, 20.5, 22.5, 22.9, 26.9, 27.0, 27.4, 27.6, 29.2, 29.5, 29.7, 31.7, 32.0, 32.9, 33.1, 122.5, 123.0, 124.0, 124.7, 125.9, 126.0, 127.1, 128.5, 129.2, 130.2, 131.4, 132.3, 134.1, 134.4, 134.5, 134.8, 135.9, 141.7, 162.9, 163.8, 164.6 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 461.3 (36400), 492.1 (100400), 535.7 nm (134500).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 492 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 542.0 (1.00), 585.0 (0.44), 635.0 nm (0.10).

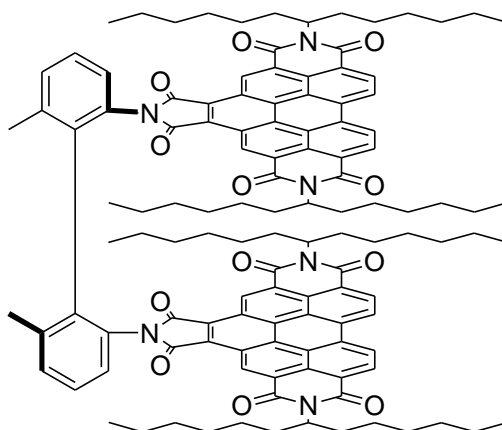
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 492 nm, $E_{492\text{nm}} / 1\text{cm}$ = 0.0155, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1323.6 (0.6) [M^+ + H], 1322.6 (0.3) [M^+].

HRMS (C₈₈H₈₂N₄O₈): Ber.: m/z : 1322.6133; Δ = + 0.0016
 Gef.: m/z : 1322.6117.

C₈₈H₈₂N₄O₈ (1322.6): Ber.: C 79.85 H 6.24 N 4.23;
 Gef.: C 79.47 H 6.26 N 4.15.

4.9.1.3 Synthese von 104



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**14**) (401 mg, 0.472 mmol) und 6,6'-Dimethylbiphenyl-2,2'-diamin (+) (**101**) (50.1 mg, 0.236 mmol) werden in Chinolin 12 h auf 160°C erhitzt. Nach der vollständigen Umsetzung wird die Reaktion durch Zugabe von 20 mL 2 M Salzsäure gestoppt. Die Reaktionslösung wird dreimal gegen Chloroform ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Laufmittel. Das Produkt wird als erste gelb fluoreszierende Bande eluiert.

Ausbeute: 0.37 g (83 %) gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300°C.

***R_f* (Kieselgel, Chloroform):** 0.83.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953.4 (m), 2925.5 (m), 2856.1 (m), 2349.7 (w), 1772.6 (w), 1713.2 (s), 1662.1 (vs), 1625.8 (w), 1595.2 (w), 1523.6 (w), 1458.3 (w), 1414.3 (w), 1364.6 (s), 1317.9 (s), 1277.6 (w), 1211.2 (w), 1164.2 (w), 1102.3 (w), 972.1 (w), 942.0 (w), 846.1 (w), 812.3 (w), 766.4 (w), 748.3 (w), 659.4 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 0.82-0.88 (m, 24 H, 8 × CH₃), 1.24-1.40 (m, 64 H, 32 × CH₃), 1.93-2.05 (m, 8 H, 4 × β -CH₂), 2.31–2.43 (m, 8 H, 4 × β -CH₂), 2.61 (s, 6 H, 2 × CH₃), 5.30-5.38 (m, 4 H, 2 × NCH), 7.04-7.09 (m, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.41 (t, ³*J*(H,H) = 7.7 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.65 (d, ³*J*(H,H) = 7.5 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 8.20-8.79 (m, 16 H, 16 × CH_{Perylen.}), 9.45 (d, ³*J*(H,H) = 8.0 Hz, 4 H, 2 × CH_{Perylen.}), 9.48 (d, ³*J*(H,H) = 8.4 Hz, 4 H, 2 × CH_{Perylen.}), 10.31-10.35 ppm (m, 4 H, 2 × CH_{Perylen.}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 14.0, 20.6, 22.6, 27.0, 28.9, 29.2, 30.9, 31.8, 32.5, 123.8, 124.0, 125.3, 126.4, 127.2, 127.8, 128.4, 128.5, 129.6, 131.7, 133.6, 136.0, 141.4, 166.0, 169.6, 206.9 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 382.3 (73900), 412.4 (28000), 438.7 (70900), 470.3 nm (110900).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 439 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 479.5 (1.00), 512.9 (0.62), 548.8 nm (0.18).

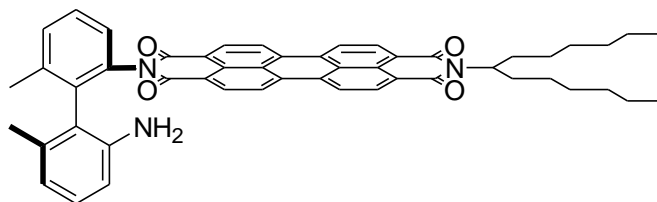
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 439 nm, $E_{439\text{nm} / 1\text{cm}}$ = 0.0124, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.27.

MS (MALDI⁺, Anthracen): m/z (%): 1873.1 [M^+ + H], 1872.1 [M^+].

C₁₂₂H₁₃₂N₆O₁₂ (1872.9):	Ber.:	C 78.18	H 7.10	N 4.48;
	Gef.:	C 78.24	H 7.12	N 4.35.

4.9.2 *Synthese der monochromophoren Farbstoffvorläufer*

4.9.2.1 *(M)*-2-(2'-Amino-6,6'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (**105**)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) werden 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9:def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**10b**) (270 mg, 0.472 mmol) und 6,6'-Dimethylbiphenyl-2,2'-diamin (+) (**101**) (100 mg, 0.472 mmol) in Imidazol 4 h auf 140°C erhitzt. Nach der vollständigen Umsetzung wurde das Reaktionsprodukt durch Zugabe von 2 M Salzsäure ausgefällt. Der Niederschlag wurde über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform/Ethanol 20 : 1 als Laufmittel.

Ausbeute: 0.29 g (73 %) rotbrauner Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20 : 1): 0.43.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3455.9 (w), 3368.7 (w), 3063.5 (w), 3018.0 (w), 2953.6 (m), 2924.0 (s), 2855.0 (m), 2360.4 (m), 2340.6 (w), 1738.8 (w), 1699.2 (vs), 1659.2 (vs), 1617.0 (w), 1593.3 (s), 1577.5 (m), 1506.2 (w), 1460.1 (m), 1430.7 (m), 1403.9 (m), 1340.7 (vs), 1253.9 (m), 1217.5 (w), 1175.3 (w), 1124.1 (w), 1106.1 (w), 1004.0 (w), 965.2 (w), 855.0 (w), 808.4 (m), 775.2 (w), 743.4 (m), 667.2 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 0.79-0.87 (m, 6 H, 2 × CH₃), 1.16–1.40 (m, 16 H, 8 × CH₃), 1.82–1.93 (m, 2 H, β-CH₂), 2.07 (s, 3 H, CH₃), 2.14 (s, 3 H, CH₃), 2.21-2.32 (m, 2 H, β-CH₂), 3.76 (s, 2 H, NH₂), 5.16-5.22 (m, 1 H, NCH), 6.45 (d, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 6.54 (d, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 6.82 (t, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 7.27-7.30 (m, 1 H, CH_{aromat.}), 7.50-7.54 (m, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 8.22-8.62 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 14.0, 19.8, 22.6, 27.0, 29.2, 29.7, 31.8, 32.3, 54.8, 112.9, 120.0, 122.5, 124.0, 124.7, 125.9, 126.0, 127.1, 128.5, 129.2, 130.2, 131.4, 132.3, 134.1, 134.4, 134.5, 134.8, 135.9, 141.7, 162.9, 163.8, 164.6 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 460.7 (18800), 491.4 (51700), 527.8 nm (82800).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 535.7 (1.00), 578.2 (0.60), 626.2 nm (0.19).

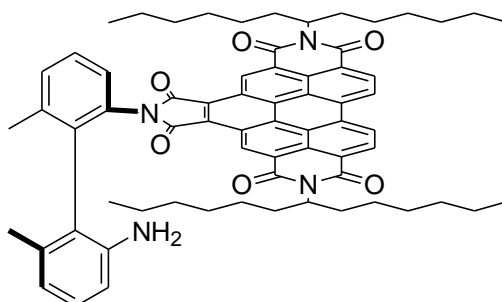
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, $E_{491\text{nm}} / 1\text{cm}$ = 0.0180, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.01.

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%): 768.4 (58) [M^+ + H], 767.4 (100) [M^+], 750.4 (14), 749.4 (25), 587.2 (11), 586.2 (19), 585.2 (11), 568.2 (13), 567.2 (19), 566.2 (12), 195.1 (54).

HRMS (C₅₁H₄₉N₃O₄): Ber.: m/z : 767.3723; Δ = + 0.0001
 Gef.: m/z : 767.3722.

C₅₁H₄₉N₃O₄ (967.5): Ber.: C 79.76 H 6.43 N 5.47;
 Gef.: C 79.64 H 6.44 N 5.46.

4.9.2.2 Synthese von 106



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**14**) (401 mg, 0.472 mmol) und 6,6'-Dimethylbiphenyl-2,2'-diamin (+) (**101**) (100 mg, 0.472 mmol) werden in Chinolin 12 h auf 160°C erhitzt. Nach der vollständigen Umsetzung wird die Reaktion durch Zugabe von 20 mL 2 M Salzsäure gestoppt. Die Reaktionslösung wird dreimal gegen Chloroform ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Laufmittel. Das Produkt wird als zweite Bande eluiert.

Ausbeute: 0.93 g (20 %) gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 40:1): 0.81.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3377.4 (w), 2953.9 (m), 2923.6 (vs), 2855.1 (s), 2362.1 (w), 2337.3 (w), 1774.8 (w), 1716.4 (s), 1702.2 (s), 1660.6 (vs), 1625.9 (m), 1594.4 (m), 1524.3 (w), 1463.5 (m), 1413.8 (m), 1364.4 (s), 1317.3 (s), 1276.4 (m), 1242.6 (m), 1209.8 (w), 1174.1 (w), 1163.7 (w), 1121.2 (w), 971.5 (w), 941.8 (w), 850.5 (w), 812.1 (m), 766.2 (m), 747.6 (w), 659.4 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 0.72-0.86 (m, 12 H, 4 \times CH_3), 0.87-1.43 (m, 32 H, 32 \times CH_3), 1.87-1.98 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 2.16 (s, 3 H, CH_3), 2.18 (s, 3 H, CH_3), 2.31–2.38 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 5.28-5.32 (m, 2 H, NCH), 6.85-7.00 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.40-7.80 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 9.10-9.26 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.30-9.45 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.33-10.48 ppm (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.0, 19.9, 22.6, 27.0, 29.1, 29.2, 31.7, 32.5, 55.3, 124.1, 125.1, 127.7, 128.5 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 377.5 (37400), 410.9 (15600), 436.8 (39400), 467.3 nm (60900).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 478.7 (1.00), 511.9 (0.69), 548.8 nm (0.18).

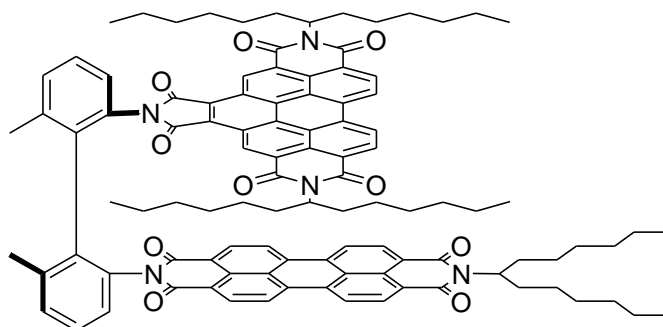
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm, $E_{437\text{nm} / 1\text{cm}} = 0.0127$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.02.

MS (FAB $^+$): m/z (%): 1670.8 (100) [$M^+ + \text{H}$], 1669.9 (59) [M^+].

$\text{C}_{68}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_6$ (1042.6):	Ber.:	C 78.28	H 7.15	N 5.37;
	Gef.:	C 78.26	H 7.09	N 5.24.

4.9.3 Synthese axial chiraler Hetero-Bichromophore

4.9.3.1 Synthese von 107



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**14**) (44.2 mg, 0.052 mmol) und 2-(6'-Amino-6,2'-dimethylbiphenyl-2-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisoquinolin-1,3,8,10-tetraon (**105**) (50 mg, 0.04 mmol) werden in Chinolin 12 h auf 160°C erhitzt. Nach der vollständigen Umsetzung wird die Reaktion durch Zugabe von 20 mL 2 M Salzsäure gestoppt. Die Reaktionslösung wird dreimal gegen Chloroform ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Grobvakuum entfernt und die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform/Ethanol 60:1 als Laufmittel.

Ausbeute: 0.67 g (67 %) oranger Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 60 : 1): 0.32.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953.3 (m), 2924.7 (s), 2855.7 (m), 1774.1 (w), 1715.8 (m), 1700.4 (s), 1659.0 (vs), 1625.7 (w), 1594.1 (s), 1578.8 (w), 1523.5 (w), 1475.7 (w), 1405.0 (w), 1365.4 (m), 1341.3 (s), 1318.2 (s), 1277.7 (w), 1245.0 (m), 1200.5 (w), 1174.0 (w), 1106.1 (w), 971.3 (w), 943.7 (w), 851.6 (w), 811.3 (m), 768.7 (w), 747.7 (w), 659.9 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 0.68-0.96 (m, 18 H, 6 × CH₃), 1.14-1.51 (m, 48 H, 24 × CH₃), 1.85–2.10 (m, 6 H, 3 × β-CH₂), 2.25-2.40 (m, 6 H, 3 × β-CH₂), 2.42-2.53 (m, 3 H, CH₃), 2.63 (s, 3 H, CH₃), 5.21-5.31 (m, 2 H, 2 × NCH), 5.46-5.57 (m, 1 H, NCH), 6.97-7.03 (m, 1 H, CH_{aromat.}), 7.07-7.17 (m, 1 H, CH_{aromat.}), 7.31-7.40 (m, 1 H, CH_{aromat.}), 7.41-7.54 (m, 1 H, CH_{aromat.}), 7.55-7.64 (m, 1 H, CH_{aromat.}), 8.38-8.97 (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}), 9.10-9.22 (m, 2 H, 2 × CH_{Perylen}), 9.31-9.48 (m, 2 H, 2 × CH_{Perylen}), 10.22-10.61 ppm (m, 2 H, 2 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 14.0, 20.7, 22.6, 27.0, 29.2, 29.5, 29.7, 31.8, 32.4, 123.4, 123.6, 124.0, 126.4, 126.7, 128.3, 129.4, 135.0, 164.8, 166.3 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 378.9 (37400), 412.3 (18100), 438.3 (46700), 468.0 (80200), 495.5 (51400), 532.6 nm (87200).

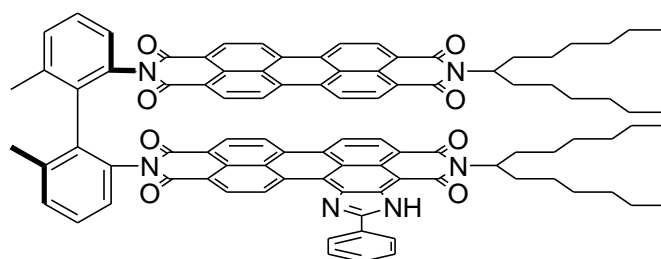
Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 438 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 540.0 (1.00), 583.5 (0.49), 635.0 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 438 nm, $E_{438\text{nm}} / 1\text{cm}$ = 0.0180, Referenz: C25 mit Φ = 1.00): 0.98.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1598.8 (100) [M^+ + H], 1597.8 (46) [M^+].

C₁₀₅H₁₀₇N₅O₁₀ (1597.8):	Ber.:	C 78.87	H 6.74	N 4.38;
	Gef.:	C 78.69	H 6.87	N 4.26.

4.9.3.2 Synthese von 108



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) werden 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-phenylimidazolo-[4',5':3,4]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**53b**) (35.1 mg, 0.051 mmol) und 2-(6'-Amino-6,2'-dimethylbiphenyl-2-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisoquinolin-1,3,8,10-tetraon (**105**) (35.0 mg, 0.035 mmol) in Imidazol 4 h auf 140°C erhitzt. Nach der vollständigen Umsetzung wird das Reaktionsprodukt durch Zugabe von 2 M Salzsäure ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform/Ethanol (20 : 1) als Laufmittel.

Ausbeute: 33 mg (66 %) violetter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20 : 1): 0.47.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3414.2 (w), 3066.9 (w), 2923.6 (m), 2854.3 (w), 2360.8 (w), 2339.4 (w), 1708.6 (m), 1694.5 (s), 1659.2 (vs), 1642.7 (s), 1624.3 (m), 1591.7 (vs), 1533.9 (w), 1485.4 (w), 1454.6 (m), 1430.1 (m), 1405.7 (s), 1374.8 (w), 1339.0 (vs), 1302.0 (s), 1249.9 (s), 1190.7 (s), 1174.4 (s), 1137.6 (w), 1123.3 (w), 1105.7 (w), 1054.9 (w), 1016.7 (w), 1016.7 (w), 965.1 (w), 926.0 (w), 887.2 (w), 869.0 (w), 851.2 (w), 809.8 (s), 773.3 (m), 745.7 (s), 721.3 (w), 707.2 (w), 687.1 (w), 668.1 (w), 641.2 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.75-0.98 (m, 12 H, 4 × CH₃), 1.16-1.50 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.84–2.14 (m, 4 H, β -CH₂), 2.20-2.43 (m, 4 H, β -CH₂), 2.44-2.63 (m, 6 H, 2 × CH₃), 5.18-5.34 (m, 2 H, NCH), 7.64-7.01 (m, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.30-7.58 (m, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.60-7.72 (m, 3 H, 3 × CH_{aromat.}), 7.72-7.89 (m, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 8.26-8.35 (m, 3 H, 3 × CH_{aromat.}), 8.36-8.96 (m, 13 H, 13 × CH_{Perylen.}), 10.70-10.75 (m, 1 H; CH_{aryl}), 11.52 ppm (s, 1H, N-H).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 464.3 (32700), 494.7 (54900), 528.8 (87200), 544.4 (61400), 562.7 nm (94800).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 529 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 602.4 (1.00), 655.4 (0.45), 715.3 nm (0.11).

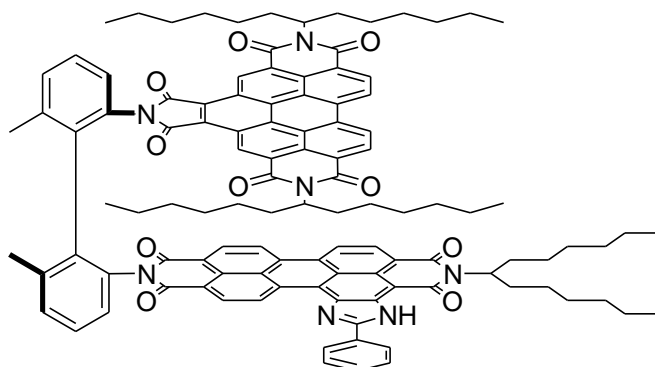
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 529 nm, $E_{529 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0155, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1439.3 (15) [M^+ + H], 1438.6 (10) [M^+], 1075.7 (20), 1059.7 (10).

HRMS (C₉₅H₈₆N₆O₈): Ber.: m/z : 1438.6507; Δ = + 0.0068
 Gef.: m/z : 1438.6439.

C₉₅H₈₆N₆O₈ (1438.7): Ber.: C 79.25 H 6.02 N 5.84;
 Gef.: C 78.87 H 6.13 N 5.62.

4.9.3.3 Synthese von 109



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) werden 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-phenylimidazo-[4',5':3,4]anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisoquinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**53b**) (78.4 mg, 0.114 mmol) 2-(6'-Amino-6,2'-dimethylbiphenyl-2-yl)-9-(1-hexylheptyl)-anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisoquinolin-1,3,8,10-tetraon (**106**) (57.6 mg, 0.075 mmol) in 3 mL Chinolin suspendiert und über Nacht auf 160°C erhitzt. Nach der vollständigen Umsetzung wird das Reaktionsprodukt durch Zugabe von 2 M Salzsäure ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Laufmittel.

Ausbeute: 32 mg (30 %) violetter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.29.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3415.4 (w), 2922.5 (m), 2854.1 (m), 2196.1 (w), 1774.1 (w), 1702.8 (s), 1689.1 (m), 1660.7 (vs), 1642.3 (s), 1624.0 (s), 1591.8 (vs), 1533.6 (w), 1485.8 (w), 1456.0 (m), 1412.8 (m), 1364.8 (s), 1343.9 (vs), 1317.0 (vs), 1276.9 (m), 1243.7 (s), 1163.2 (m), 1188.2 (m), 1163.2 (m), 1117.9 (m), 1054.7 (w), 1017.9 (w), 974.2 (w), 925.0 (w), 871.6 (w), 845.7 (w), 811.7 (s), 767.6 (m), 749.1 (m), 687.9 (w), 659.8 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 0.65-0.96 (m, 18 H, 6 × CH₃), 1.19-1.55 (m, 48 H, 24 × CH₃), 1.90–2.10 (m, 6 H, 3 × β -CH₂), 2.27-2.42 (m, 6 H, 3 × β -CH₂), 2.49 (s, 3 H, CH₃), 2.62 (s, 3 H, CH₃), 5.26-5.34 (m, 2 H, 2 × NCH), 5.48-5.57 (m, 1 H, NCH), 6.98-7.20 (m, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.26-7.38 (m, 4 H, 4 × CH_{aromat.}), 7.40-7.56 (m, 3 H, 3 × CH_{aromat.}) 7.57-7.71 (m, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 8.32-8.99 (m, 7 H, 7 × CH_{Perylen.}), 9.09-9.25 (m, 2 H, 2 × CH_{Perylen.}), 9.32-9.45 (m, 2 H, 2 × CH_{Perylen.}), 10.25-10.33 (m, 2 H, 2 × CH_{Perylen.}), 10.75-10.83 (m, 1 H; CH_{aryl}), 11.59 ppm (s, 1H, N-H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 14.1, 20.0, 22.6, 27.1, 29.3, 29.5, 29.7, 31.8, 31.9, 32.5, 55.2, 122.4, 123.5, 124.1, 125.0, 126.5, 126.8, 127.0, 128.3, 128.6, 129.1, 129.3, 131.0, 131.7, 132.0, 133.2, 134.1, 135.6, 135.9, 157.3, 163.2, 165.0, 166.3 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 378.6 (29600) 412.7 (13500), 438.2 (41300), 467.6 (63300), 510.2 (9400), 548.1 (40800), 593.7 nm (85500).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 548 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 604.1 (1.00), 656.9 (0.44), 720.0 nm (0.09).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 548 nm, $E_{548\text{nm} / 1\text{nm}}$ = 0.0099, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1714.2 (15) [M^+ + H], 1713.8 (10) [M^+], 1168.4 (40).

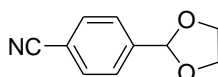
HRMS (C₁₁₂H₁₁₁N₇O₁₀): Ber.: m/z : 1713.8392; Δ = + 0.0577
Gef.: m/z : 1713.7815.

C₁₁₂H₁₁₁N₇O₁₀ (1713.8): Ber.: C 78.43 H 6.52 N 5.72;
Gef.: C 78.48 H 6.72 N 5.48.

4.10 Wasserlösliche Farbstoffe durch Derivatisierung mit PVA

4.10.1 Synthese der verwendeten Vorstufen

4.10.1.1 4-[1,3]Dioxolan-2-yl-benzonitril (**111**)^[111]



Zu einer Lösung von 4-Cyanobenzaldehyd (**110**) (4.90 g, 37.4 mmol) in Toluol (70 mL) werden Ethylenglycol (10.0 g, 150 mmol) und eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure gegeben. Das Reaktionsgemisch wird am Wasserabscheider 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die gelbe Reaktionslösung mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung (5%, 40 mL) versetzt. Die organische Phase wird extrahiert, mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (30 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Grobvakuum entfernt und das Rohprodukt wird aus Diethylether/*n*-Pentan (3:1) (5 mL) umkristallisiert.

Ausbeute: 4.13 g (63 %) farbloser, kristalliner Feststoff.

Schmelzpunkt: 41–42 °C.

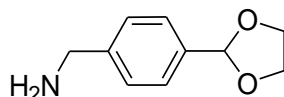
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 4.01–4.16 (m, 4 H, 2 × CH₂O), 5.85 (s, 1 H, CHO₂), 7.58 (d, ³*J*(H,H) = 8.4 Hz, 2 H, CH_{aryl}), 7.68 ppm (d, ³*J*(H,H) = 8.6 Hz, 2 H, 2 × CH_{aryl}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 65.4, 102.4, 112.9, 118.6, 127.2, 132.2, 143.1 ppm.

MS (DEP/ED): *m/z* (%): 175 (55) [*M*⁺], 174 (100) [*M*⁺ – H], 144 (14), 130 (31), 115 (19), 102 (29), 76 (14), 73 (33).

HRMS (C₁₀H₉NO₂): Ber.: *m/z*: 175.063; $\Delta = \pm 0.0000$
 Gef.: *m/z*: 175.063.

4.10.1.2 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzylamin (**112**)^[111]



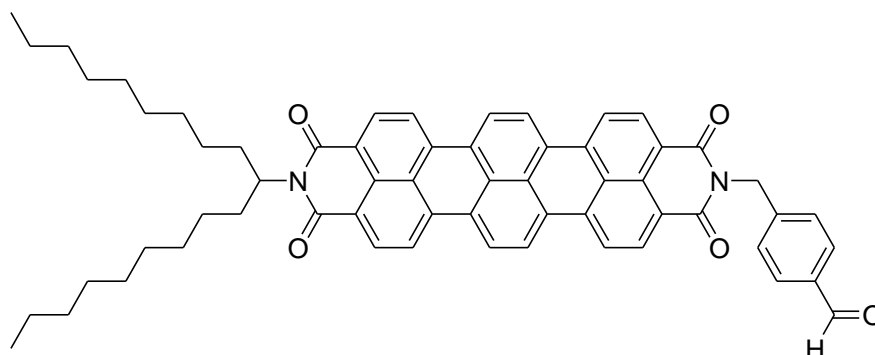
Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) werden bei 0 °C zu einer Suspension von LiAlH₄ (1.72 g, 45.4 mmol) in Diethylether (50 mL) über 10 min 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzonnitril (**111**) (3.97 g, 22.7 mmol) in Diethylether abs. (30 mL) getropft. Nach 2 Stunden bei 0°C wird die Eiskühlung entfernt und das Reaktionsgemisch 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Unter Eiskühlung wird eine 20 proz. Natriumhydroxid-Lösung (40 ml) zugetropft und die wässrige Phase dreimal mit Ether (je 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Grobvakuum entfernt und das Produkt wird als gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 2.31 g (57 %) gelbes Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 1.67 (s, 2 H, NH₂), 3.84 (s, 2 H, CH₂N), 3.94–4.15 (m, 4 H, 2 × CH₂O), 5.78 (s, 1 H, CHO₂), 7.30 (d, ³*J*(H,H) = 8.3 Hz, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 7.43 ppm (d, ³*J*(H,H) = 8.1 Hz, 2 H, 2 × CH_{aryl}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 46.4, 65.5, 103.9, 126.9, 127.3, 136.7, 144.6 ppm.

4.10.1.3 Synthese von 113



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) werden Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-11,12-(1-nonyldecylimid) (150 mg, 0.192 mmol) (**17a**) mit 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzylamin (68.8 mg, 0.384 mmol) in Chinolin und Imidazol für 20 h bei 180 C gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktion wird durch Zugabe von 2 M Salzsäure (15 mL) beendet. Die wässrige Phase wird fünfmal mit CHCl_3 (je 60 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel im Grobvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Aluminiumoxid mit Chloroform als Laufmittel aufgereinigt und als dritte leuchtend blaue Bande eluiert.

Ausbeute: 20 mg (12 %) violettblauer Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (AlOx, Chloroform): 0.20.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954 (s), 2923 (vs), 2853 (s), 1726 (w), 1689 (s), 1649 (m), 1595 (w), 1576 (s), 1543 (w), 1494 (w), 1462 (m), 1413 (w), 1390 (w), 1349 (s), 1287 (m), 1248 (w), 1215 (w), 1187 (w), 1126 (w), 1081 (w), 1052 (w), 965 (w), 892 (w), 846 (w), 805 (w), 758 (m), 667 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): $\delta = 0.74\text{-}0.94$ (m, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), $0.95\text{-}2.45$ (m, 36 H, $14 \times \text{CH}_2$, $2 \times 4 \beta\text{-CH}_2$), 4.75 (s, 2 H, NCH_2), $5.15\text{-}5.45$ (m, 2 H, NCH), $7.40\text{-}8.75$ (m, 12 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Terrylen}}$, $4 \times \text{CH}_{\text{aromat}}$), 10.0 ppm (s, 1 H, CHO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): $\delta = 14.1, 22.7, 29.3, 29.4, 29.6, 29.7, 31.9, 127.7, 128.3, 130.3$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 555.1 (0.40), 599.6 (0.73), 654.0 nm (1.00).

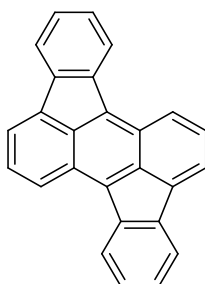
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 600$ nm): (I_{rel}) = 671.9 (1.00), 734.4 nm (0.47).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 600$ nm, $E_{600 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.00150$, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.58

MS(FAB $^-$): m/z (%): 898.4 (20) [M $^-$], 780.4 (15).

HRMS ($\text{C}_{61}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_5$): Ber.: m/z : 898.4346 ; $\Delta = +0.0026$
 Gef.: m/z : 898.4320 .

4.10.1.4 Rubicen (115)^[115]



Mg-Späne (10.0 g, 411 mmol) werden in einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer mit etwas Iod angeätzt. 2-Fluorenol (30.0 g, 156 mmol) und Biphenyl (100 g, 650 mmol) werden hinzugegeben, der Kolben wird tief in ein Luftbad gesenkt und 48 h auf 280°C erhitzt. Die erstarrte Schmelze wird aus Toluol extraktiv umkristallisiert. Das Rohprodukt wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert und mit kaltem Toluol gewaschen, um überschüssiges Biphenyl zu entfernen.

Ausbeute: 6.11 g (24 %), roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, Toluol): 0.83.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3051.2 (w), 1940.4 (w), 1575.6 (w), 1525.6 (w), 1454.5 (s), 1421.7 (w), 1378.4 (w), 1332.1 (w), 1241.4 (w), 1177.9 (w), 1157.3 (w), 1094.2 (w), 1038.8 (w), 929.7 (w), 910.2 (w), 900.1 (w), 866.0 (w), 794.2 (m), 773.4 (vs), 743.9 (vs), 732.4 (m), 722.5 (w), 660.5 cm⁻¹ (s).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 7.40 (dd, ³J(H,H) = 7.2 Hz, ⁵J(H,H) = 0.8 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.46 (dd, ³J(H,H) = 7.5 Hz, ⁵J(H,H) = 0.8 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.60–7.82 (m, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.98 (d, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 8.03 (d, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 8.34 (d, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 8.61 ppm (d, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 120.2, 121.6, 123.7, 124.5, 125.5, 126.9, 128.1, 128.9, 133.1, 133.5, 138.2, 129.4, 139.9 ppm.

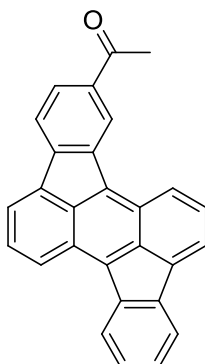
UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (*E*_{rel}) = 296 (1.00), 317.2 (0.44), 359 (0.08), 378 (0.17), 470 (0.27), 495 (0.30), 530 nm (0.17).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 495 nm): λ_{\max} (*I*_{rel}) = 556 (1.00), 591 nm (0.92).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 495 nm, *E*_{495 nm/1 cm} = 0.0208, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.21.

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 327 [*M*⁺+H] (30), 326 [*M*⁺] (2), 324 [*M*⁺-2H] (30), 322 (13), 162 (22), 162 (20), 161 (17), 149 (11).

HRMS (C₂₆H₁₄): Ber.: *m/z*: 326.1096; Δ = - 0.0014
Gef.: *m/z*: 326.1082.

4.10.1.5 5-Acetylrubicen (**116**)^[116]

Acetylchlorid (1.89 mL, 26.1 mmol) und wasserfreies Eisen(III)chlorid (4.35 g, 26.7 mmol) werden bei 0°C unter Rühren in Nitrobenzol (72.5 mL) gelöst. Im Anschluss wird in Nitrobenzol (87.0 mL) gelöstes Rubicen (**115**) (2.90 g, 8.89 mmol) langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei 0°C gerührt und anschließend 5 h auf 40°C erwärmt. Durch Geben auf Eiswasser (400 mL) wird die Reaktion beendet und mit 2 M Salzsäure (200 mL) versetzt. Nitrobenzol wird mittels einer Wasserdampfdestillation entfernt. Das Rohprodukt wird abfiltriert, getrocknet und in wenig CHCl₃ aufgenommen. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit CHCl₃ und anschließend CHCl₃/Essigsäure 20:1 als Laufmittel.

Ausbeute: 2.24 g (68 %), roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, CHCl₃): 0.37.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3051.1 (w), 2963.4 (w), 2198.8 (w), 2161.9 (w), 1956.9 (w), 1669.6 (vs), 1602.4 (vs), 1525.8 (w), 1449.9 (vs), 1462.8 (m), 1449.9 (vs), 1430.6 (m), 1356.4 (m), 1286.8 (s), 1239.0 (vs), 1181.6 (w), 1110.1 (w), 960.4 (w), 910.8 (w), 809.5 (m), 791.4 (w), 740.8 (vs), 659.7 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 2.74 (s, 3 H, CH₃), 7.41 (td, ³*J*(H,H) = 7.1 Hz, ⁵*J*(H,H) = 0.7 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 7.47 (td, ³*J*(H,H) = 7.4 Hz, ⁵*J*(H,H) = 0.9 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 7.79 (td, ³*J*(H,H) = 7.1 Hz, ⁵*J*(H,H) = 0.9 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 7.95 (d, ³*J*(H,H) = 7.3 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 7.99 (d, ³*J*(H,H) = 6.4 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 8.05 (dd, ³*J*(H,H) = 7.9 Hz, ⁵*J*(H,H) = 1.4 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 8.07 (d, ³*J*(H,H) = 6.6 Hz, 2 H, 2 × CH_{arom.}), 8.51–8.52 (m, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 8.59 ppm (d, ³*J*(H,H) = 8.5 Hz, 1 H, CH_{aromat.}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 26.8, 120.4, 121.1, 121.7, 123.1, 124.1, 124.3, 125.0, 125.3, 126.0., 127.5, 128.3, 128.8, 129.0, 129.6, 131.8, 133.0, 134.2, 135.2, 137.1, 138.3, 139.3, 139.6, 143.8 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (*E*_{rel}) = 293 (1.00), 325 (0.57), 382 (0.18), 378 (0.17), 475 (0.39), 499 (0.49), 529 nm (0.32).

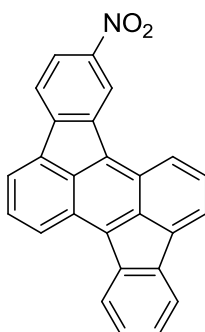
Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 495 nm): λ_{\max} (*I*_{rel}) = 553 (1.00), 588 nm (0.89).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 495 nm, *E*_{495 nm/1 cm} = 0.0208, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.24.

MS (DEP/ED): *m/z* (%): 370 [*M*⁺+2H] (5), 369 [*M*⁺+H] (31), 368 [*M*⁺] (100), 353 (26), 325 (48), 324 (50), 162 (28).

HRMS (C₂₈H₁₆O₁): Ber.: *m/z*: 368.1201; Δ = - 0.0003
Gef.: *m/z*: 368.1198.

4.10.1.6 5-Nitrorubicen (118)^[115]



Rubicen (**115**) (1.86 g, 5.70 mmol) wird in CHCl_3 (100 mL) digeriert. Innerhalb von 30 min wird Salpetersäure (65%, 0.721 mL) zugetropft. Der Reaktionsansatz wird 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Grobvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird bei 100°C im Trockenschrank getrocknet und anschließend extraktiv aus CHCl_3 umkristallisiert.

Ausbeute: 1.36 g (64%), rotbrauner Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

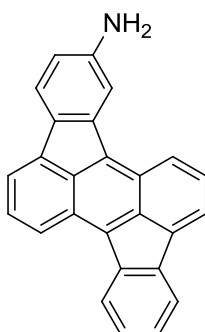
R_f (Kieselgel, Toluol): 0.61.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1602.0 (m), 1586.7 (m), 1518.6 (s), 1460.5 (s), 1440.6 (m), 1407.4 (w), 1335.5 (vs), 1293.7 (m), 1254. (w), 1160.5 (w), 1125.7 (w), 1111.4 (w), 1079.9 (w), 1038.7 (w), 993.5 (w), 914.1 (w), 901.2 (w), 887.5 (w), 863.0 (m), 821.9 (m), 790.3 (w), 776.4 (w), 726.5 (m), 726.5 cm^{-1} (m).

MS (DEP/ED): m/z (%): 372 [$M^+ + H$] (22), 371 [M^+] (76), 342 (20), 341 (67), 326 (31), 325 (55), 324 (67), 322 (30), 313 (27), 162 (43), 161 (25), 85 (67), 83 (100).

HRMS ($\text{C}_{26}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$): Ber.: m/z : 371.0946; $\Delta = \pm 0.0000$
 Gef.: m/z : 371.0946.

4.10.1.7 5-Aminorubicen (**119**)^[115]



5-Nitrorubicen (**118**) (1.36 g, 3.66 mmol) und Natriumsulfid-Hydrat (6.84 g, 71.2 mmol, 35 %) werden in Ethanol (130 mL) suspendiert. Die Reaktionsmischung wird 8 h auf 70°C erhitzt. Das Rohprodukt wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 100°C im Trockenschrank getrocknet. Zur Aufreinigung wird das Rohprodukt 12 h extraktiv mit Toluol behandelt.

Ausbeute: 1.22 g (3.57 mmol, 98 %), dunkelblauer Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, Toluol): 0.11.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3384.1 (vs), 3053.5 (s), 2833.7 (vs), 2589.7 (s), 1669.8 (w), 1606.3 (m), 1537.8 (m), 1475.1 (s), 1464.2 (s), 1450.0 (s), 1405.3 (w), 1384.0 (m), 1299.4 (w), 1244.1 (w), 1177.7 (w), 1152.3 (w), 1110.6 (w), 1039.7 (w), 994.0 (w), 911.3 (w), 884.2 (w), 818.9 (m), 796.0 (m), 767.9 (w), 741.5 (m), 680.3 (w), 661.8 cm⁻¹ (m).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 295 (0.74), 304 (0.71), 317 (0.78), 329 (1.00), 361 (0.97), 380 (0.32), 436 (0.27), 464 (0.31), 508 (0.36), 537 (0.41), 572 nm (0.35).

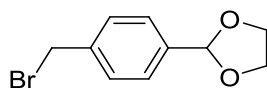
Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 537 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 558 (0.54), 599 (0.53), 685 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 537 nm, $E_{537 \text{ nm}/1 \text{ cm}}$ = 0.0253, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.08.

MS (DEP/EI): m/z (%): 343 [$M^+ + 2H$] (5), 342 [$M^+ + H$] (19), 341 [M^+] (100), 313 (13), 171 (15).

HRMS (C₂₆H₁₆N): Ber.: m/z : 342.1204; $\Delta = -0.0029$
 Gef.: m/z : 342.1233.

4.10.1.8 2-(4-(Bromomethyl)phenyl)-1,3-dioxolan (120)^[123]



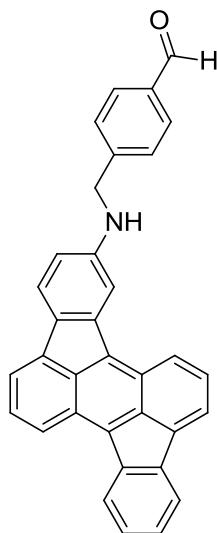
4-(Bromomethyl)benzaldehyd (1.00 g, 5.03 mmol) und Ethylenglykol (1.25 g, 20.1 mmol) werden mit einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure in Toluol (12.5 mL) gelöst und 12 h bei 130°C unter Verwendung eines Wasserabscheiders refluxiert. Anschließend wird der Reaktionsansatz mit 6 proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und dann zweimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Grobvakuum entfernt.

Ausbeute: 1.15 g (94 %), gelbliches Öl.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3419.8$ (s), 2866.3 (vs), 2738.3 (m), 1844.2 (w), 1693.7 (vs), 1636.1 (w), 1608.9 (s), 1578.0 (m), 1512.8 (w), 1455.6 (m), 1353.9 (m), 1274.0 (s), 1209.9 (s), 1082.6 (vs), 1018.0 (vs), 942.2 (m), 889.0 (m), 849.1 (m), 814.8 (s), 778.3 (m), 756.8 (m), 682.6 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): $\delta = 3.98$ – 4.14 (m, 4 H, CH₂O), 4.48 (s, 2 H, CH₂Br), 5.79 (s, 1 H, O-CH-O), 7.33– 7.50 ppm (m, 4 H, 4 × CH_{aromat.}).

4.10.1.9 4-((Rubicen-13-ylamino)methyl)benzaldehyd (**122**)



5-Aminorubicen (**119**) (0.500 g, 1.46 mmol), 2-(4-(Bromomethyl)phenyl)-1,3-dioxolan (**120**) (0.430 g, 1.76 mmol) und Kaliumcarbonat (1.00 g, 7.24 mmol) werden in Dimethylpropylenharnstoff suspendiert und 2 h auf 120°C erhitzt. Im Anschluss wird konzentrierte Salzsäure und Eisessig zugegeben und 1 h weiter bei 120°C gerührt. Nach beendeter Reaktion wird der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Ausbeute: 0.14 g (19 %), dunkelblauer Feststoff.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3854.1 (w), 3745.9 (w), 3367.6 (s), 3045.7 (m), 2159.7 (w), 1954.2 (w), 1734.2 (w), 1653.5 (w), 1559.7 (vs), 1540.8 (s), 1507.1 (m), 1458.1 (s), 1406.4 (s), 1380.2 (s), 1229.0 (w), 1153.7 (w), 1099.4 (w), 1015.5 (w), 813.3 (w), 741.6 (w), 661.7 (w), 615.3 cm^{-1} (w).

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%): 503 [M^+] (13), 368 (24), 367 (85), 342 (27), 341 (100), 339 (21), 338 (50), 326 (20), 156 (26), 100 (20), 85 (31), 83 (49), 81 (27), 44 (31).

4.10.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese eines funktionalen Polyvinylalkohols über eine polymeranaloge Reaktion^[107]

Der Farbstoff wird in Dimethylsulfoxid auf 80°C erhitzt und so lange gerührt, bis eine homogene Lösung vorliegt. Anschließend wird Polyvinylalkohol (M = 15.000) in Dimethylsulfoxid auf 60°C erhitzt, mit einer Spatelspите *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und zur Farbstoff-Lösung getropft. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei 80°C gerührt und daraufhin auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion wird durch Zugabe von Aceton abgebrochen, wobei das fluoreszierende Polymer ausfällt. Der entstandene Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit Aceton gewaschen und getrocknet.

Tabelle 3: Synthese funktionaler Polyvinylalkohole.

FS	Menge	PVA ⁸	DMSO (PVA) ⁹	DMSO (FS) ¹⁰	UV/Vis (E_{rel})	Fluoreszenz (I_{rel})	FQA ¹¹
117	50.0 mg	5.0 g	75.0 mL	25.0 mL	470.6 (0.89)	546.8 (0.85)	0.12
					497.2 (1.00)	601.2 (1.00)	
					526.4 (0.86)		
123	100 mg	10 g	150 mL	50.0 mL	350.0 (1.00)	-	-
114	50.0 mg	5.0 g	75.0 mL	25.0 mL	350.0 (1.00)		-
					544.8 (0.47)		

Tabelle 4: Partikelgrößenbestimmung der Polyvinylalkohole in wässriger Phase.

Farbstoff	Partikelgröße
123	5.9 nm
117	5.1 nm
114	88 nm

⁸ Polyvinylalkohol

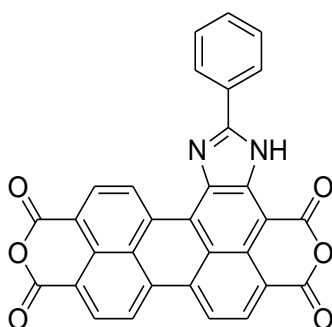
⁹ Lösungsmittelmenge für Polyvinylalkohol

¹⁰ Lösungsmittelmenge für Farbstoff

¹¹ Fluoreszenzquantenausbeute

4.11 *Synthese eines wasserlöslichen Perylenfarbstoffes*

4.11.1 *12-Phenyl-1H-isochromeno[6'',5'',4'':10',5',6']anthra[2',1',9':4,5,6]isochromeno[7,8-d]imidazol-1,3,8,10(11H)-tetraon (124)*



11b (1.00 g, 1.15 mmol) und Kaliumhydroxid (6.45 g, 0.115 mol) wurden in 90 mL *tert*-Butanol auf 80°C erhitzt und 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung mit 2 M Salzsäure (100 mL) versetzt und der Niederschlag über eine D4-Glasfritte abfiltriert und über Nacht im Trockenschrank bei 110°C getrocknet. Das getrocknete Rohprodukt wurde mit 0.1 M Kalilauge versetzt und erneut über eine D4-Glasfritte filtriert. Das Filtrat wurde mit 2 M Salzsäure versetzt und das ausgefallene Produkt abfiltriert und über Nacht im Trockenschrank bei 110°C getrocknet.

Ausbeute: 485 mg (83 %) violetter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300°C.

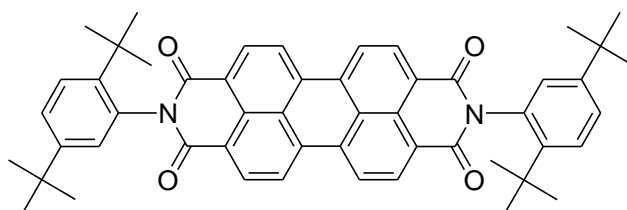
MS (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%): 510.1 (6) [*M*⁺ + 2H], 509.1 (34) [*M*⁺ + H], 508.1 (100) [*M*⁺], 436.1 (24), 364.1 (20), 242.1 (13), 122.0 (15), 105.0 (48), 103.1 (18), 85.0 (30), 83.0 (46), 77.0 (24), 69.1 (11), 55.1 (10), 43.0 (17), 41.0 (11).

HRMS (C₃₁H₁₂N₂O₆): Ber.: *m/z*: 508.0695; $\Delta = + 0.0012$
Gef.: *m/z*: 508.0683.

4.12 Bifunktionalisierung von Perlyenfarbstoffen

4.12.1 Synthese der Vorstufen

4.12.1.1 *N,N'*-Bis-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)perlyen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (127)^[18]



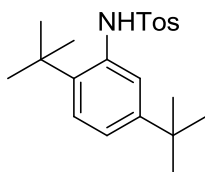
2,5-Di-*tert*-butylanilin (**126**) (4.00 g, 10.2 mmol), Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**7**) (8.20 g, 39.9 mmol) und Zinkacetat-Dihydrat (1.40 g, 6.38 mmol) werden in Imidazol (20.0 g, 29.8 mmol) unter Rückfluss 4 h auf 140°C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung zunächst mit Ethanol (15 mL) und anschließend mit 2 M Salzsäure (200 mL) versetzt und 1 h gerührt. Der dunkelrote Farbstoff wird mit einer D4-Glasfritte abfiltriert und im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Laufmittel gereinigt und mit einem Gemisch aus Chloroform/Ethanol (100:1) von der Säule eluiert.

Ausbeute: 6.50 g (83 %) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 1.31 (s, 18 H, 6 × CH₃), 1.34 (s, 18 H, 6 × CH₃), 6.98 (s, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.45 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.57 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 8.73 (d, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 2 H, 2 × CH_{perlyen.}), 8.78 ppm (d, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 2 H, 2 × CH_{perlyen.}).

4.12.1.2 2,5-Di-*tert*-butyl-*N*-tosylanilin (**128**)



Zu einer Lösung aus 2,5-Di-*tert*-butylanilin (**126**) (5.73 g, 27.9 mmol) in getrocknetem Pyridin (50 mL) wird 4-Toluolsulphonylchlorid (6.12 g, 32.1 mmol) gegeben und anschließend 4 h auf 146°C erhitzt. Das noch heiße Reaktionsgemisch wird unter Rühren in 2 M Salzsäure (25 mL) gegeben, wobei eine orange Lösung entsteht, aus der während des Abkühlens ein gelber Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 6.51 g (65 %) blass-gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: 164.4°C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3247.7 (m), 3011.9 (w), 2955.4 (m), 2928.5 (m), 2904.7 (m), 2865.0 (m), 2789.6 (w), 2706.3 (w), 2357.1 (w), 2337.3 (w), 1962.3 (w), 1920.7 (w), 1655.0 (w), 1611.4 (w), 1595.9 (w), 1557.9 (w), 1494.4 (w), 1480.6 (w), 1462.7 (w), 1452.8 (w), 1452.8 (w), 1401.7 (m), 1384.2 (m), 1361.4 (m), 1325.2 (s), 1304.4 (m), 1281.9 (w), 1268.5 (w), 1256.6 (w), 1205.4 (w), 1183.9 (w), 1156.2 (s), 1137.6 (m), 1119.8 (w), 1093.2 (s), 1070.9 (m), 1034.5 (w), 1021.0 (w), 958.0 (w), 909.1 (m), 867.6 (m), 838.1 (m), 812.2 (s), 757.5 (m), 723.3 (w), 706.8 (m), 666.2 (s), 653.9 (m).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 1.21 (s, 9 H, 3 × CH₃), 1.35 (s, 9 H, 3 × CH₃), 2.40 (s, 3 H, 3 × CH₃), 6.60 (s, 1 H, CH_{aromat.}), 7.05 (dd, ³*J*(H,H) = 8.4, 2.2 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 7.26–7.21 (m, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.34 (d, ³*J*(H,H) = 2.2 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 7.75 ppm (d, ³*J*(H,H) = 8.4 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}).

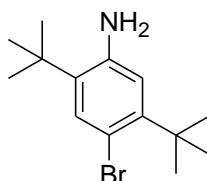
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 21.7, 31.2, 34.1, 34.4, 120.1, 122.1, 126.9, 127.8, 129.70, 134.7, 137.4, 137.7, 144.0, 150.0 ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 360 (10) [$M^+ + H$], 359 (47) [M^+], 344 (22), 204 (20), 190 (17), 189 (81), 188 (8), 174 (17), 148 (23), 146 (5), 134 (4), 133 (7), 132 (9), 92 (5), 91 (28), 87 (11), 85 (69), 83 (100), 65 (7), 57 (24), 50 (4), 49 (9), 48 (13), 47 (24), 41 (12).

HRMS (C₂₁H₂₉NO₂S): Ber.: m/z : 359.1919; $\Delta = + 0.0006$
 Gef.: m/z : 359.1925.

C₂₁H₂₉NO₂S (359.2): Ber.: C 70.15, H 8.13, N 3.90, S 8.92;
 Gef.: C 70.14, H 8.06, N 3.87, S 9.09.

4.12.1.3 4-Brom-2,5-di-*tert*-butylanilin (131)



Zu einer Lösung aus 2,5-Di-*tert*-butylanilin (**126**) (700 mg, 3.41 mmol) in Chloroform (10 mL) werden bei Raumtemperatur Brom (817 mg, 5.12 mmol) getropft und weitere 10 min gerührt. Der Niederschlag wird mit einer D4-Glasfritte abfiltriert, mit Chloroform und einer gesättigten wässrigen Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen und bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Das Rohprodukt wird in Methanol gelöst, mit 2 M Natronlauge versetzt und die Lösung 30 min bei Raumtemperatur weitergerührt. Durch Zugabe von dest. Wasser wird das Produkt ausgefällt, mit einer D4-Glasfritte abfiltriert und mit dest. Wasser gewaschen. Das Produkt wird im Exsikkator bei Normaldruck über Kieselgel getrocknet.

Ausbeute: 0.95 g (98 %) farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 88 - 89°C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3493.9 (w), 3399.7 (w), 2962.7 (m), 2913.1 (m), 2868.0 (m), 1773.6 (w), 1733.3 (w), 1699.8 (w), 1684.1 (w), 1653.4 (w), 1615.9 (s), 1558.8 (w), 1532.9 (m), 1506.2 (w), 1484.6 (s), 1450.6 (w), 1412.3 (w), 1399.3 (w), 1370.0 (vs), 1310.0 (w), 1279.1 (m), 1268.0 (m), 1253.9 (vs), 1234.2 (m), 1200.0 (w), 1188.7 (w), 1144.2 (w), 1104.3 (m), 1067.7 (m), 1020.0 (w), 948.1 (m), 930.3 (w), 888.2 (s), 589.8 (m), 837.9 (w), 812.2 (w), 752.6 (w), 718.6 (w), 682.7 (w), 654.0 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD , 27°C , TMS): δ = 1.43 (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$), 1.51 (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$), 7.43 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.76 ppm (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$).

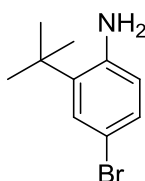
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3OD , 27°C , TMS): δ = 28.3, 29.6, 34.1, 35.9, 124.5, 135.6, 142.1, 147.7 ppm.

MS (DEP/ED): m/z (%): 286 (7) [$M^+ + 3\text{H}$], 285 (44) [$M^+ + 2\text{H}$], 284 (7) [$M^+ + \text{H}$], 283 (44) [M^+], 271 (14), 270 (95), 269 (15), 268 (100), 174 (22), 172 (11), 104 (14), 73 (31), 57 (15).

HRMS ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{BrN}$): Ber.: m/z : 283.0936; Δ = + 0.0004
 Gef.: m/z : 283.0932.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{BrN}$ (283.1): Ber.: C 59.16, H 7.80, N 4.93;
 Gef.: C 59.61, H 7.89, N 4.79.

4.12.1.4 4-Brom-2-*tert*-butylanilin (134)^[119]



2-*tert*-Butylanilin (**133**) (25.0 g, 168 mmol) werden in Tetrahydrofuran (250 mL) gelöst. Die Lösung wird unter Rühren auf 0°C abgekühlt. Zu der Lösung wird Tetrabutylammoniumtribromid (81.0 g, 168 mmol) gegeben, wobei die Temperatur zwischen 0 und 5 °C gehalten wird. Nach erfolgter Zugabe wird 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von Wasser (250 mL) gestoppt und es wird mit Ethylacetat (250 mL) extrahiert. Die organische Phase wird mit einer ges. Natriumthiosulfatlösung (1000 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel werden entfernt und der Rückstand in einem 1:1 Gemisch aus Heptan und Ethylacetat gelöst. Die Lösung wird über Silicagel filtriert und die Lösungsmittel anschließend entfernt. Der Rückstand wird aus wenig Ethylacetat umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Trockenschrank wird das Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

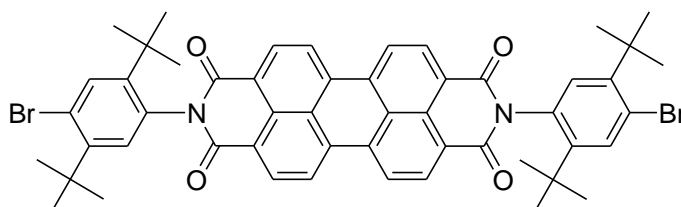
Ausbeute: 30.9 g (81 %) farbloser Feststoff.

MS (DEP/EI): m/z (%): 229 (38) [$M^+ + 2H$], 227 (38) [M^+], 214 (95), 213 (9), 212 (100), 186 (17), 184 (17), 133 (28), 132 (12), 118 (9), 117 (12), 115 (8), 80 (11), 43 (10), 41 (11).

HRMS (C₁₀H₁₄BrN): Ber.: m/z : 227.0310; $\Delta = - 0.0008$
 Gef.: m/z : 227.0302

4.12.2 *Synthese bifunktionaler Perylenfarbstoffe*

4.12.2.1 *N,N'*-Bis-(4-brom-2,5-di-*tert*-butylphenyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**129**)



4-Brom-2,5-di-*tert*-butylanilin (**131**) (0.90 g, 2.81 mmol) und Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**7**) (0.44 g, 1.12 mmol) werden in Imidazol (2.50 g, 3.72 mmol) unter Rückfluss 4 h auf 140°C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung zunächst mit Ethanol (15 mL) und anschließend mit 2 M Salzsäure (200 mL) versetzt und 1 h gerührt. Der dunkelrote Farbstoff wird mit einer D4-Glasfritte abfiltriert und im Trockenschrank bei 110°C getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Laufmittel gereinigt und mit einem Gemisch aus Chloroform/Ethanol (100:1) von der Säule eluiert. Das Lösungsmittel wird im Grobvakuum entfernt, der Farbstoff in wenig Chloroform gelöst und durch Zugabe von Methanol ausgefällt. Das Produkt wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert und bei 110°C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 207 mg (20 %) dunkelroter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 100:1) = 0.20.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2960.5 (m), 2918.4 (m), 2870.0 (w), 2359.5 (w), 2339.8 (w), 1707.2 (vs), 1668.0 (vs), 1593.3 (s), 1578.1 (m), 1559.7 (w), 1540.3 (w), 1506.4 (w), 1482.7 (m), 1457.9 (m), 1430.1 (m), 1404.2 (m), 1357.1 (vs), 1337.4 (s), 1251.1 (s), 1195.6 (m), 1177.2 (m), 1137.3 (m), 1123.0 (m), 1078.7 (m), 970.6 (s), 929.7 (w), 913.0 (w), 852.2 (m), 818.0 (m), 809.2 (s), 747.2 (m), 702.8 (w), 668,0 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C , TMS): $\delta = 1.30$ (m, 36 H, $12 \times \text{CH}_3$), 7.05 (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.85 (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.74 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.78 ppm (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C , TMS): $\delta = 29.4, 29.6, 31.2, 31.4, 31.7, 35.4, 36.2, 123.2, 123.3, 123.4, 123.5, 129.9, 130.5, 131.9, 132.0, 135.1, 136.5, 146.2, 146.9, 164.2$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 528.1$ (87300), 490.3 (55100), 459.8 nm (23900).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 535.7$ (1.00), 577.9 (0.50), 628.1 nm (0.10).

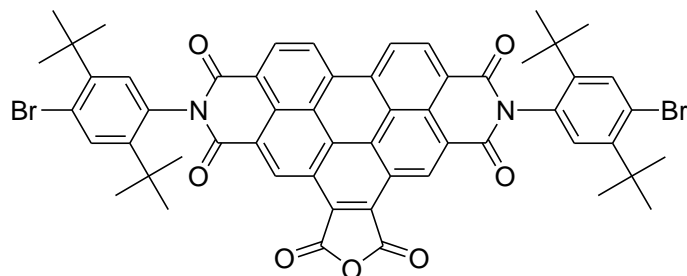
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0060$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (DEP/EI): m/z (%): 924 [$M^+ + 2\text{H}$] (6), 922 [M^+] (3), 870 (18), 869 (37), 868 (35), 867 (66), 866 (18), 865 (31), 811 (12), 791 (14), 790 (44), 789 (100), 788 (52), 787 (95), 785 (10), 710 (15), 709 (25), 707 (14), 82 (10), 80 (11), 57 (37), 41 (15).

HRMS ($\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4$): Ber.: m/z : 922.1981; $\Delta = + 0.0001$
 Gef.: m/z : 922.1982.

$\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (922.2): Ber.: C 67.54, H 5.23, N 3.03;
 Gef.: C 67.92, H 5.21, N 2.94.

4.12.2.2 *N,N'*-Bis-(4-brom-2,5-di-*tert*-butylphenyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis-(dicarboximid)-11,12-anhydrid (132)



In einer Schmelze aus Maleinsäureanhydrid (10.5 g, 0.110 mmol) wird 2,9-Bis-(4-brom-2,5-di-*tert*-butylphenyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**129**) (2.00 g, 2.16 mmol) und *p*-Chloranil (1.10 g, 2.73 mmol) gelöst und auf 180°C erhitzt und 4 d bei 180°C gerührt. Anschließend wird die abgekühlte, flüssige Reaktionsmischung mit wenig Aceton (10 mL) und 2 M Salzsäure (200 mL) versetzt und 4 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Der dabei entstandene Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert und bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel gereinigt und das Produkt mit einem Gemisch aus Chloroform/Eisessig (20:1) von der Säule eluiert.

Ausbeute: 1.76 g (80 %) gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 10:1): 0.20.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2958.5 (w), 2904.7 (w), 2869.0 (w), 1777.9 (w), 1716.0 (vs), 1672.9 (vs), 1629.2 (m), 1597.3 (m), 1483.3 (m), 1435.0 (m), 1409.8 (m), 1366.4 (s), 1328.9 (m), 1292.2 (m), 1257.9 (s), 1215.9 (s), 1203.0 (s), 1177.3 (m), 1165.4 (m), 1137.6 (m), 1090.0 (w), 1079.7 (m), 1006.8 (w), 980.2 (w), 953.3 (w), 932.2 (w), 913.6 (w), 885.9 (w), 844.2 (w), 811.7 (s), 759.0 (m), 748.0 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): $\delta = 1.34$ (m, 36 H, 12 x CH_3), 7.16 (s, 2 H, 2 x $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.91 (s, 2 H, 2 x $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 9.34–9.37 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 2 H, 2 x $\text{CH}_{\text{Perylen.}}$), 9.57–9.63 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 2 H, 2 x $\text{CH}_{\text{Perylen.}}$), 10.45 ppm (s, 2 H, 2 x $\text{CH}_{\text{Perylen.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): $\delta = 14.1, 21.4, 29.5, 29.6, 31.2, 31.5, 31.8, 34.3, 35.6, 36.3, 123.6, 123.8, 125.0, 126.7, 127.6, 127.7, 128.2, 129.0, 129.7, 130.5, 131.6, 136.7, 143.8, 146.1, 150.4, 162.2, 164.3$ ppm.

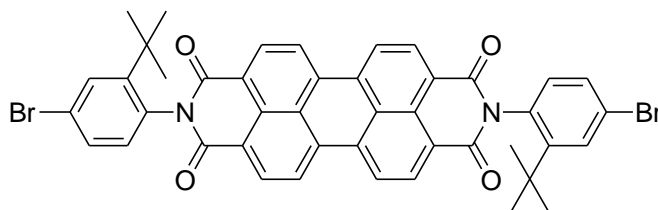
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 468.2 (1.00), 437.6 (0.65), 411.8 nm (0.28).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 438$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 476.2 (1.00), 511.2 (0.47), 601.5 nm (0.13).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 438$ nm, $E_{438 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0073$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.30.

MS (FAB $^-$): m/z (%): 1017.6 [M] (61).

4.12.2.3 *N,N'*-Bis-(4-brom-2-*tert*-butylphenyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (135)



4-Brom-2-*tert*-butylanilin (**134**) (13.4 g, 58.7 mmol) und Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**7**) (7.68 g, 19.6 mmol) werden in Imidazol (7.50 g, 11.2 mmol) unter Rückfluss 4 h auf 140°C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung zunächst mit Ethanol (50 mL) und anschließend mit 2 m Salzsäure (500 mL) versetzt und 1 h gerührt. Der dunkelrote Farbstoff wird mit einer D4-Glasfritte abfiltriert und im Trockenschrank bei 110°C getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel gereinigt und mit einem Gemisch aus Chloroform/Ethanol (100:1) von der Säule eluiert. Das Lösungsmittel wird im Grobvakuum entfernt, der Farbstoff in wenig

Chloroform gelöst und durch Zugabe von Methanol ausgefällt. Das Produkt wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert und bei 110°C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 2.04 g (15 %) dunkelroter Farbstoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 100:1) = 0.20.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2962.9 (m), 2870.3 (m), 2547.6 (w), 2360.9 (w), 2338.9 (w), 1924.6 (w), 1733.3 (w), 1706.4 (s), 1662.0 (s), 1621.8 (m), 1590.2 (s), 1576.0 (m), 1505.6 (w), 1485.8 (s), 1428.7 (m), 1401.1 (m), 1380.3 (m), 1365.1 (w), 1354.7 (s), 1343.1 (s), 1282.1 (m), 1249.7 (s), 1195.6 (m), 1176.5 (m), 1150.7 (w), 1137.1 (w), 1122.9 (m), 1099.8 (m), 1090.8 (m), 1076.7 (m), 1050.4 (w), 1020.7 (w), 967.9 (w), 954.0 (m), 931.4 (w), 879.9 (w), 860.7 (s), 850.8 (m), 818.6 (s), 808.4 (s), 796.6 (s), 755.8 (w), 747.0 (s), 700.8 (w), 683.7 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 1.31 (s, 18 H, 6 × CH₃), 7.17 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat}), 7.50 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat}), 7.81 (s, 2 H, 2 × CH_{aromat}), 8.73 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 4 H, 4 × CH_{Perylen}), 8.78 ppm (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 4 H, 4 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 29.5, 29.7, 29.8, 31.7, 34.6, 36.4, 123.6, 123.6, 123.7, 129.9, 123.0, 130.1, 130.8, 132.3, 132.4, 132.8, 132.8, 135.4, 149.7, 164.4 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 528.0 (87300), 491.2 (55100), 459.8 nm (23900).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 535.4 (1.00), 578.4 (0.49), 627.8 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0060, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.91.

MS (DEP/EI): m/z (%): 814 [$M^+ + 4H$] (5), 813 [$M^+ + 3H$] (4), 812 [$M^+ + 2H$] (8), 811 [$M^+ + H$] (3), 810 [M^+] (4), 797 (3), 795 (3), 758 (23), 757 (59), 756 (42), 755 (100), 754 (22), 753 (59), 738 (2), 734 (2), 733 (4), 732 (2), 731 (4), 700 (4), 699 (4), 698 (6), 697 (3), 696 (4), 678 (3), 677 (7), 676 (4), 675 (6), 543 (2), 515 (4), 513 (4), 473 (2), 115 (2), 82 (2), 80 (3), 57 (3), 41 (3).

HRMS (C₄₄H₃₂Br₂N₂O₄):

Ber.: m/z : 812.0885;

$\Delta = - 0.0028$

Gef.: m/z : 812.0913.

5. Anhang

5.1 *Nomenklatur der aufgeführten Verbindungen*

Die in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen wurden nach der Nomenklatur der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) benannt, welche gemäß dem Hantzsch-Widmann-Patterson-System durchgeführt wird. Bei monochromophoren Perylenbisimidin wird der systematische Name auf den größten Heterocyclus (im Falle der Perylenbisimide ist dies Isochinolin) zurückgeführt. Bei größeren Strukturen oder multichromophoren Systemen gelingt die systematische Nomenklatur in vielen Fällen nur noch sehr schwer.

Aus diesem Grund wurde auf eine Benennung teilweise verzichtet, bzw. auf die vereinfachte in der Literatur bekannte Perylennomenklatur zurückgegriffen.

Die systematische Benennung der in dieser Arbeit aufgeführten Verbindungen wurde zum Teil mit Unterstützung des Programms ChemBioDraw Ultra 12.0 durchgeführt.

5.2 Verwendete Einheiten und Abkürzungen

A	Ampere
Å	Ångström = 10^{-10} m
abs.	absolut
Äquiv.	Äquivalent
ATR	Abgeschwächte Total Reflexion
Ber.	Berechnet
bzw.	beziehungsweise
°C	Temperaturskala in Grad Celsius
CD	Circulardichroismus
CHCl₃	Chloroform
cm⁻¹	Wellenzahlen
δ	Chemische Verschiebung gegen den jeweiligen Standard in ppm
DC	Dünnschichtchromatographie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DLS	Dynamic light scattering
DMF	Dimethylformamid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ε	Molarer Extinktionskoeffizient
EI	Elektronenstoß Ionisation
FAB	Fast Atom Bombardement
Gef.	Gefunden
ges.	gesättigt
h	Stunde
HCl	Salzsäure
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HMRS	Hochauflösende Massenspektrometrie
Hz	Hertz
insges.	Insgesamt
I	Stromstärke
IR	Infrarot
IUPAC	„International Union of Pure and Applied Chemistry“

<i>J</i>	Kopplungskonstante
λ_{exc}	Anregungswellenlänge
Lit.	Literatur
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	molar
MALDI	Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization
mg	Milligramm = 10^{-3} g
MHz	Megahertz = 10^6 Hz
μmol	Mikromol = 10^{-6} Mol
min.	Minute
mL	Milliliter = 10^{-3} L
MMA	Methylmethacrylat
mmol	Millimol = 10^{-3} Mol
Mol%	Molprozent
MS	Massenspektrometrie
NIR	Nahes Infrarot
nm	Nanometer = 10^{-9} m
ns	Nanosekunde = 10^{-9} s
NMR	Kernresonanzspektroskopie
OPV	Operationsverstärker
P	Leistung
Φ	Fluoreszenzquantenausbeute
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	parts per million
proz.	prozentig
ps	Pikosekunde = 10^{-12} s
PVA	Polyvinylalkohol
R	Rest
R_f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
s, d, t, q, qi, m	Singulett, Duplett, Triplett, Quartett, Quintett, Multiplett
sog.	so genannt
Temp.	Temperatur
TFA	Trifluoressigsäure

TGA	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
U	Spannung
u.a.	unter anderem
UV	Ultraviolett
UV/Vis	Absorptionsspektroskopie im Ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich
w, m, s, vs	schwach (= weak), mittel (= medium), stark (= strong), sehr stark (= very strong)

5.3 Kristallstrukturdaten

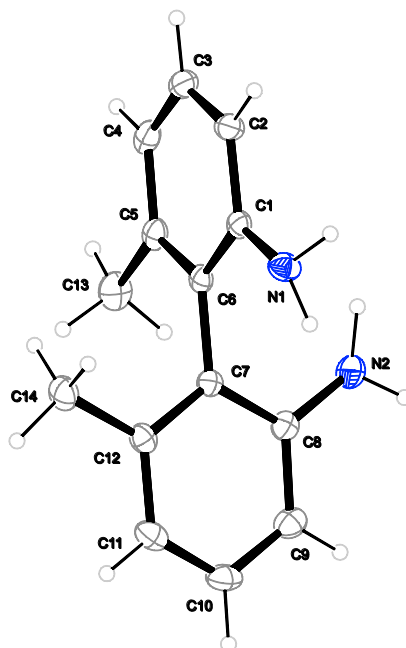


Abbildung 158: Kristallstruktur von Verbindung 101.

Tabelle 5: Kristallographische Daten von 101.

101	
Summenformel	$C_{14}H_{16}N_2$
$M_r/g\ mol^{-1}$	212.290
Kristallgröße/mm	$0.23 \times 0.22 \times 0.17$
T/K	173(2)
Strahlung	MoK α
Diffraktometer	'Oxford XCalibur'
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
$a/\text{\AA}$	7.4997(4)
$b/\text{\AA}$	7.9251(4)
$c/\text{\AA}$	19.9447(11)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	1185.43(11)
Z	4

Anhang

ber. Dichte/g cm ⁻³	1.18951(11)
μ/mm ⁻¹	0.071
Absorptionskorrektur	'multi-scan'
Transmissionsfaktoren	0.96681–1.00000
Gemessene Reflexe	5114
R_{int}	0.0325
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0432
$\theta/^\circ$	4.26–26.34
Beobachtete Reflexe	1017
Flack Parameter	2(4)
Verfeinerte Reflexe	1409
Parameter	163
Restraints	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0333
$R_w(F^2)$	0.0740
S	0.919
shift/error _{max}	0.001
Max. Restdichte/e Å ⁻³	0.129
Min. Restdichte/e Å ⁻³	-0.121

Tabelle 6: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) der Nicht-Wasserstoffatome von 101; $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
N1	0.0667(3)	0.0268(3)	0.76992(10)	0.0380(7)
N2	-0.2069(3)	-0.1848(3)	0.62874(11)	0.0444(7)
C1	0.1648(2)	-0.0855(3)	0.73051(10)	0.0298(6)
C2	0.2857(3)	-0.1945(3)	0.76155(11)	0.0364(7)
C3	0.3855(3)	-0.3044(3)	0.72335(13)	0.0408(8)
C4	0.3663(3)	-0.3077(3)	0.65452(12)	0.0389(8)
C5	0.2486(2)	-0.1991(3)	0.62228(11)	0.0337(7)
C6	0.1469(2)	-0.0855(2)	0.66058(10)	0.0283(6)
C7	0.0199(2)	0.0322(2)	0.62691(9)	0.0278(6)
C8	-0.1537(3)	-0.0234(3)	0.61184(9)	0.0333(7)
C9	-0.2684(3)	0.0830(3)	0.57708(11)	0.0408(7)
C10	-0.2154(3)	0.2434(3)	0.55885(11)	0.0439(8)
C11	-0.0466(3)	0.2993(3)	0.57504(10)	0.0410(7)
C12	0.0730(3)	0.1954(3)	0.60892(10)	0.0334(7)
C13	0.2287(3)	-0.2037(3)	0.54711(11)	0.0482(8)
C14	0.2572(3)	0.2569(3)	0.62601(13)	0.0440(8)

Tabelle 7: Bindungslängen (Å) von 101.

N1-C1	1.397(3)	C9-C10	1.381(3)
N2-C8	1.382(3)	C10-C11	1.380(3)
N1-H1A	0.89(2)	C11-C12	1.393(3)
N1-H1B	0.92(3)	C12-C14	1.504(3)
N2-H2A	0.97(2)	C2-H2	0.9500
N2-H2B	0.86(2)	C3-H3	0.9500
C1-C2	1.397(3)	C4-H4	0.9500
C1-C6	1.401(3)	C9-H9	0.9500
C2-C3	1.378(3)	C10-H10	0.9500
C3-C4	1.381(4)	C11-H11	0.9500
C4-C5	1.391(3)	C13-H13A	0.9800
C5-C13	1.507(3)	C13-H13B	0.9800
C5-C6	1.406(3)	C13-H13C	0.9800
C6-C7	1.493(2)	C14-H14A	0.9800
C7-C8	1.407(3)	C14-H14B	0.9800
C7-C12	1.400(3)	C14-H14C	0.9800
C8-C9	1.390(3)		

Tabelle 8: Bindungswinkel (°) von 101.

C1-N1-H1B	111.9(15)	C11-C12-C14	120.7(2)
H1A-N1-H1B	107(2)	C7-C12-C11	119.2(2)
C1-N1-H1A	116.4(15)	C7-C12-C14	120.17(19)
H2A-N2-H2B	112(2)	C1-C2-H2	120.00
C8-N2-H2A	119.0(14)	C3-C2-H2	120.00
C8-N2-H2B	116.7(16)	C2-C3-H3	120.00
N1-C1-C6	120.64(18)	C4-C3-H3	120.00
N1-C1-C2	119.11(19)	C3-C4-H4	120.00
C2-C1-C6	120.22(18)	C5-C4-H4	120.00
C1-C2-C3	119.9(2)	C8-C9-H9	120.00
C2-C3-C4	120.3(2)	C10-C9-H9	120.00
C3-C4-C5	121.0(2)	C9-C10-H10	120.00
C6-C5-C13	120.16(18)	C11-C10-H10	120.00
C4-C5-C6	119.3(2)	C10-C11-H11	120.00
C4-C5-C13	120.5(2)	C12-C11-H11	119.00
C1-C6-C7	120.59(16)	C5-C13-H13A	109.00
C5-C6-C7	120.13(17)	C5-C13-H13B	109.00
C1-C6-C5	119.27(17)	C5-C13-H13C	109.00
C8-C7-C12	119.85(17)	H13A-C13-H13B	109.00
C6-C7-C8	119.40(16)	H13A-C13-H13C	109.00
C6-C7-C12	120.74(15)	H13B-C13-H13C	109.00
N2-C8-C9	120.3(2)	C12-C14-H1	109.00
N2-C8-C7	120.33(19)	C12-C14-H14B	109.00
C7-C8-C9	119.3(2)	C12-C14-H14C	109.00
C8-C9-C10	120.8(2)	H14A-C14-H14B	110.00
C9-C10-C11	119.9(2)	H14A-C14-H14C	110.00
C10-C11-C12	121.0(2)	H14B-C14-H14C	109.00

Tabelle 9: Torsionswinkel (°) von 101.

N1-C1-C2-C3	-179.1(2)	C5-C6-C7-C8	85.4(2)
C6-C1-C2-C3	-1.1(3)	C5-C6-C7-C12	-93.2(2)
N1-C1-C6-C5	179.47(19)	C6-C7-C8-N2	0.8(3)
N1-C1-C6-C7	-1.2(3)	C6-C7-C8-C9	-176.35(18)
C2-C1-C6-C5	1.6(3)	C12-C7-C8-N2	179.33(19)
C2-C1-C6-C7	-179.15(17)	C12-C7-C8-C9	2.2(3)
C1-C2-C3-C4	-0.2(3)	C6-C7-C12-C11	177.30(18)
C2-C3-C4-C5	1.0(4)	C6-C7-C12-C14	-2.6(3)
C3-C4-C5-C6	-0.5(3)	C8-C7-C12-C11	-1.3(3)
C3-C4-C5-C13	180.0(2)	C8-C7-C12-C14	178.85(19)
C4-C5-C6-C1	-0.7(3)	N2-C8-C9-C10	-178.8(2)
C4-C5-C6-C7	179.96(17)	C7-C8-C9-C10	-1.7(3)
C13-C5-C6-C1	178.75(18)	C8-C9-C10-C11	0.2(3)
C13-C5-C6-C7	-0.6(3)	C9-C10-C11-C12	0.8(3)
C1-C6-C7-C8	-93.9(2)	C10-C11-C12-C7	-0.3(3)
C1-C6-C7-C12	87.5(2)	C10-C11-C12-C14	179.6(2)

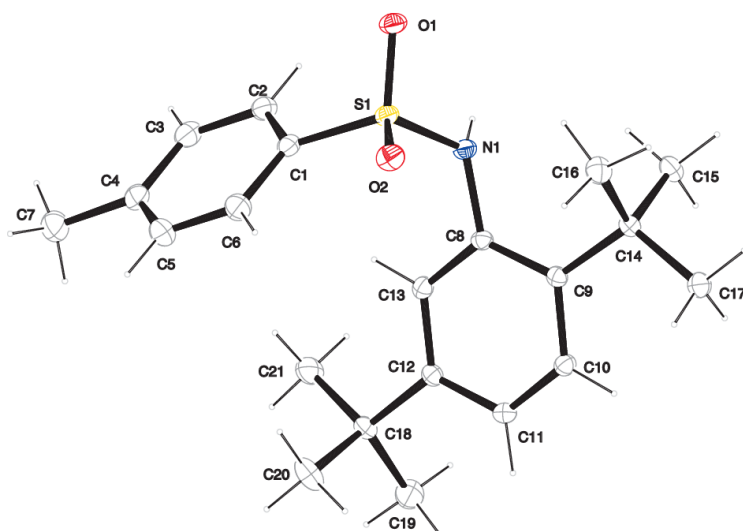


Abbildung 159: Kristallstruktur von Verbindung 128.

Tabelle 10: Kristallographische Daten der Verbindung 128.

	128
Summenformel	$C_{21}H_{29}NO_2S$
$M/(g/mol)$	359.527
Farbe	Gelb
Habitus	Stab
Größe (mm ³)	$0.22 \times 0.20 \times 0.09$
T/K	173(2)
$\lambda/\text{\AA}$	0.71073
Diffraktometer	KappaCCD
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	11.1916(2)
$b/\text{\AA}$	17.4559(3)
$c/\text{\AA}$	11.5495(2)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	118.5886(11)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	1981.21(6)
Z	4

$\rho_{\text{calc}}/(\text{g cm}^{-3})$	1.20536(4)
μ/mm^{-1}	0.177
Gemessene Reflexe	15465
$\theta/^\circ$	3.70–27.49
Indizierungsbereich	$-14 \leq h \leq 14,$
Unabhängige Reflexe	4518
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	3864
R_{int}	0.0249
R_{σ}	0.0239
Reflexe in der Verfeinerung	4518
Parameter	237
Restraints	0
Wichtung	0.7983, 0.0479
R_{all}	0.0381
wR_{all}	0.1028
S	1.036
max. shift/esd	0.001
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}/(e\text{\AA}^{-3})$	-0.400, 0.314

Tabelle 11: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) der Nicht-Wasserstoffatome von 128; $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
S1	0.55865(3)	0.45540(2)	0.20611(3)	0.0266(1)
O1	0.59184(11)	0.52361(6)	0.15694(10)	0.0327(3)
O2	0.65628(11)	0.42414(6)	0.32978(9)	0.0352(3)
N1	0.52331(12)	0.39213(6)	0.09138(11)	0.0248(3)
C1	0.41016(15)	0.47468(8)	0.21856(14)	0.0290(4)
C2	0.30102(16)	0.51163(8)	0.11609(15)	0.0336(4)
C3	0.18360(17)	0.52443(9)	0.12542(16)	0.0381(5)
C4	0.17347(17)	0.50029(9)	0.23556(17)	0.0392(5)
C5	0.28402(19)	0.46432(10)	0.33677(17)	0.0439(5)
C6	0.40247(17)	0.45099(9)	0.32945(15)	0.0383(5)
C7	0.0443(2)	0.51303(11)	0.2443(2)	0.0525(6)
C8	0.48821(13)	0.31390(7)	0.10563(12)	0.0224(3)
C9	0.57489(12)	0.25311(7)	0.11701(12)	0.0217(3)
C10	0.52997(13)	0.18081(7)	0.13217(12)	0.0247(3)
C11	0.40775(13)	0.16936(8)	0.13306(13)	0.0257(3)
C12	0.31987(13)	0.22989(7)	0.11595(12)	0.0233(3)
C13	0.36416(13)	0.30209(7)	0.10282(12)	0.0241(3)

Anhang

C14	0.70505(13)	0.26142(8)	0.10427(13)	0.0247(3)
C15	0.66292(15)	0.28427(9)	-0.03866(14)	0.0325(4)
C16	0.80500(14)	0.32055(9)	0.20073(15)	0.0345(4)
C17	0.78245(15)	0.18547(8)	0.13193(16)	0.0336(4)
C18	0.18483(13)	0.21758(8)	0.11684(13)	0.0272(4)
C19	0.11499(16)	0.14445(10)	0.04089(18)	0.0425(5)
C20	0.21494(17)	0.20919(12)	0.26014(16)	0.0458(5)
C21	0.08738(15)	0.28473(10)	0.05259(18)	0.0409(5)

Tabelle 12: Bindungslängen (Å) von 128.

S1-O1	1.4422(12)	C3-H3	0.9500
S1-O2	1.4276(10)	C5-H5	0.9500
S1-N1	1.6219(11)	C6-H6	0.9500
S1-C1	1.7676(19)	C7-H7A	0.9800
N1-C8	1.4519(17)	C7-H7B	0.9800
N1-H1	0.819(18)	C7-H7C	0.9800
C1-C6	1.387(2)	C10-H10	0.9500
C1-C2	1.388(2)	C11-H11	0.9500
C2-C3	1.387(3)	C13-H13	0.9500
C3-C4	1.395(3)	C15-H15A	0.9800
C4-C5	1.381(3)	C15-H15B	0.9800
C4-C7	1.513(3)	C15-H15C	0.9800
C5-C6	1.388(3)	C16-H16A	0.9800
C8-C13	1.389(2)	C16-H16B	0.9800
C8-C9	1.4008(19)	C16-H16C	0.9800
C9-C10	1.4002(18)	C17-H17A	0.9800
C9-C14	1.539(2)	C17-H17B	0.9800
C10-C11	1.387(2)	C17-H17C	0.9800
C11-C12	1.392(2)	C19-H19A	0.9800
C12-C13	1.3889(18)	C19-H19B	0.9800
C12-C18	1.531(2)	C19-H19C	0.9800
C14-C16	1.538(2)	C20-H20A	0.9800
C14-C17	1.531(2)	C20-H20B	0.9800
C14-C15	1.537(2)	C20-H20C	0.9800
C18-C20	1.530(2)	C21-H21A	0.9800
C18-C21	1.530(2)	C21-H21B	0.9800
C18-C19	1.534(2)	C21-H21C	0.9800
C2-H2	0.9500		

Tabelle 13: Bindungswinkel (°) von 128.

O1-S1-O2	119.44(7)	C13-C12-C18	122.21(13)
O1-S1-N1	104.39(6)	C11-C12-C18	121.68(12)
O1-S1-C1	107.71(7)	C8-C13-C12	122.50(13)
O2-S1-N1	109.14(6)	C9-C14-C16	112.80(12)
O2-S1-C1	106.90(7)	C9-C14-C15	108.01(12)
N1-S1-C1	108.96(7)	C15-C14-C17	107.52(12)
S1-N1-C8	121.42(9)	C9-C14-C17	111.42(12)
S1-N1-H1	112.0(13)	C15-C14-C16	110.30(12)

C8-N1-H1	116.7(14)	C16-C14-C17	106.69(12)
C2-C1-C6	120.52(17)	C12-C18-C20	108.27(12)
S1-C1-C2	119.82(13)	C12-C18-C21	111.47(12)
S1-C1-C6	119.64(13)	C19-C18-C21	108.08(13)
C1-C2-C3	119.25(15)	C20-C18-C21	109.57(14)
C2-C3-C4	121.03(16)	C19-C18-C20	109.09(14)
C5-C4-C7	120.53(17)	C12-C18-C19	110.32(13)
C3-C4-C7	120.90(17)	C1-C2-H2	120.00
C3-C4-C5	118.57(19)	C3-C2-H2	120.00
C4-C5-C6	121.31(17)	C2-C3-H3	119.00
C1-C6-C5	119.30(16)	C4-C3-H3	119.00
N1-C8-C13	117.31(12)	C4-C5-H5	119.00
N1-C8-C9	120.69(14)	C6-C5-H5	119.00
C9-C8-C13	121.97(12)	C1-C6-H6	120.00
C8-C9-C14	124.34(12)	C5-C6-H6	120.00
C10-C9-C14	120.64(12)	C4-C7-H7A	110.00
C8-C9-C10	114.87(13)	C4-C7-H7B	109.00
C9-C10-C11	123.03(13)	C4-C7-H7C	110.00
C10-C11-C12	121.46(13)	H7A-C7-H7B	109.00
C11-C12-C13	116.08(14)	H7A-C7-H7C	110.00
H7B-C7-H7C	109.00	H17A-C17-H17B	109.00
C9-C10-H10	118.00	H17A-C17-H17C	109.00
C11-C10-H10	119.00	H17B-C17-H17C	109.00
C10-C11-H11	119.00	C18-C19-H19A	109.00
C12-C11-H11	119.00	C18-C19-H19B	109.00
C8-C13-H13	119.00	C18-C19-H19C	109.00
C12-C13-H13	119.00	H19A-C19-H19B	109.00
C14-C15-H15A	109.00	H19A-C19-H19C	110.00
C14-C15-H15B	109.00	H19B-C19-H19C	110.00
C14-C15-H15C	109.00	C18-C20-H20A	109.00
H15A-C15-H15B	109.00	C18-C20-H20B	109.00
H15A-C15-H15C	109.00	C18-C20-H20C	109.00
H15B-C15-H15C	109.00	H20A-C20-H20B	109.00
C14-C16-H16A	109.00	H20A-C20-H20C	109.00
C14-C16-H16B	109.00	H20B-C20-H20C	110.00
C14-C16-H16C	109.00	C18-C21-H21A	109.00
H16A-C16-H16B	110.00	C18-C21-H21B	109.00
H16A-C16-H16C	109.00	C18-C21-H21C	109.00
H16B-C16-H16C	109.00	H21A-C21-H21B	109.00
C14-C17-H17A	109.00	H21A-C21-H21C	109.00
C14-C17-H17B	109.00	H21B-C21-H21C	109.00
C14-C17-H17C	109.00		

Tabelle 14: Torsionswinkel (°) von 128.

O1-S1-N1-C8	178.16(12)	C13-C8-C9-C10	-3.20(18)
O2-S1-N1-C8	49.40(14)	C13-C8-C9-C14	172.45(12)
C1-S1-N1-C8	-67.00(13)	N1-C8-C13-C12	-179.76(11)
O1-S1-C1-C2	45.10(13)	C9-C8-C13-C12	2.45(19)
O1-S1-C1-C6	-136.51(12)	C8-C9-C10-C11	1.37(18)

Anhang

O2-S1-C1-C2	174.60(12)	C14-C9-C10-C11	-174.46(12)
O2-S1-C1-C6	-7.00(14)	C8-C9-C14-C15	-66.39(16)
N1-S1-C1-C2	-67.58(13)	C8-C9-C14-C16	55.78(17)
N1-S1-C1-C6	110.81(12)	C8-C9-C14-C17	175.75(12)
S1-N1-C8-C9	-112.93(13)	C10-C9-C14-C15	109.03(14)
S1-N1-C8-C13	69.24(15)	C10-C9-C14-C16	-128.81(13)
S1-C-C2-C3	178.14(12)	C10-C9-C14-C17	-8.84(17)
C6-C1-C2-C3	-0.2(2)	C9-C10-C11-C12	1.4(2)
S1-C1-C6-C5	-178.10(12)	C10-C11-C12-C13	-2.21(19)
C2-C1-C6-C5	0.3(2)	C10-C11-C12-C18	180.00(12)
C1-C2-C3-C4	-0.4(2)	C11-C12-C13-C8	0.38(18)
C2-C3-C4-C5	1.1(2)	C18-C12-C13-C8	178.15(12)
C2-C3-C4-C7	-178.85(15)	C11-C12-C18-C19	-41.15(17)
C3-C4-C5-C6	-1.0(3)	C11-C12-C18-C20	78.16(16)
C7-C4-C5-C6	178.89(16)	C11-C12-C18-C21	-161.24(13)
C4-C5-C6-C1	0.4(3)	C13-C12-C18-C19	141.19(13)
N1-C8-C9-C10	179.08(11)	C13-C12-C18-C20	-99.50(15)
N1-C8-C9-C14	-5.27(19)	C13-C12-C18-C21	21.10(17)

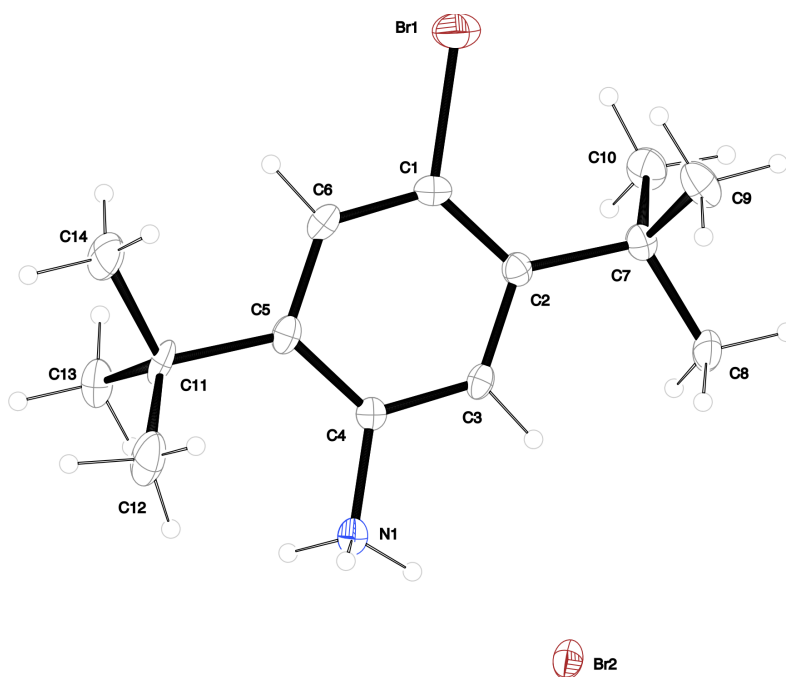


Abbildung 160: Kristallstrukturaufnahme von 131.

Aufgrund der schlechten Strukturqualität von Verbindung **131** werden keine weiteren kristallographischen Daten angegeben.

5.4 *Abbildungsverzeichnis*

Abbildung 1:	Allgemeine Struktur der <i>peri</i> -Arylene.	3
Abbildung 2:	Überblick der Synthese von Perylenfarbstoffen und Pigmenten.	4
Abbildung 3:	Strukturformel der Fluoreszenzstandardverbindung S-13 (9b).	5
Abbildung 4:	Strukturformel von S-13-MIMA (10b).	6
Abbildung 5:	Strukturformel von S-13-OBISIM (11b).	7
Abbildung 6:	Amino-substituierte Perylenfarbstoffe (12) und (13) mit bathochrom verschobener Absorbtion.	7
Abbildung 7:	Struktur von S-13-Benzoperylene (14).	8
Abbildung 8:	Strukturformel von C25 (15).	9
Abbildung 9:	Achsenchiraler Perylenbichromophor (16) als Modellsubstanz für das „Special Pair“ (SP).	10
Abbildung 10:	Allgemeine Strukturformel der <i>peri</i> -Arylencarboximide.	15
Abbildung 11:	Absorptions- und Fluoreszenzspektren von S-13 Perylenbisimid (9b) (n=2, rot und schwarz), S-13 Terrylenbisimid (17b) (n=3, blau und lila) sowie S- 13 Quatterylenebisimid (18b) (n = 4, grün).	16
Abbildung 12:	Schematische Darstellung der Terrylenbisimide (17).	17
Abbildung 13:	Herkömmlicher (links) und neuer Syntheseweg (rechts) zu 19b	18
Abbildung 14:	Synthetisiertes S-13-Terrylenbisimid (17b) als blauer Feststoff (links) sowie die zugehörige Strukturformel (rechts).	19
Abbildung 15:	Syntheseversuch zur Produktbildung 24	21
Abbildung 16:	Syntheseversuche zur Darstellung weiterer Derivate auf Basis der Terrylenbisimide ausgehend von S-13-Perylen-3,4-dicarbonsäurebisimid (19b).	22
Abbildung 17:	S-13-Terrylen-MIMA (31b) und Terrylenbisanhydrid (32).	23
Abbildung 18:	Darstellung von S-13-Terrylen-3,4-dicarbonsäureimid (38).	24
Abbildung 19:	Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 420 \text{ nm}$) von 37 im Vergleich zum Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (lila, $\lambda_{\text{exc}} = 611 \text{ nm}$) von 38 in Chloroform.	25
Abbildung 20:	Darstellung der beiden Verbindungen 39 und 40 ausgehend von 32	26

Abbildung 21:	Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (lila, $\lambda_{\text{exc}} = 599 \text{ nm}$) von 40 in Chloroform im Vergleich zum Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 517 \text{ nm}$) von 17b in Toluol und dem Absorptionsspektrum (dunkelblau) von 39 in Wasser.	27
Abbildung 22:	Überblick der Synthesewege und verwendeten literaturbekannten (schwarz) und neuen (rot) Reaktionsbedingungen zum Quaterrylenbisimid 18	29
Abbildung 23:	Neu entwickelter Syntheseweg zur Darstellung von 18b	30
Abbildung 24:	Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 428 \text{ nm}$) des Farbstoffs 45 im Vergleich zum Absorptionsspektrum von S-13 Quaterrylenbisimid (18b) (blau).	31
Abbildung 25:	S-13-Quaterrylen-MIMA (46b) und Quaterrylenbisanhydrid (47).	32
Abbildung 26:	Absorptionsspektrum (rot) von 48 im Vergleich zum Absorptionsspektrum (blau) von 18b	33
Abbildung 27:	Synthese von 50 und der anschließende Versuch der C-C-Verknüpfung zum Produkt 51	34
Abbildung 28:	Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 498 \text{ nm}$) des Farbstoffs 50 im Vergleich zum Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (orange, $\lambda_{\text{exc}} = 483 \text{ nm}$) von S-13-Perylen-3,4-dicarbonsäureimid (19b).	35
Abbildung 29:	Links: Mechanismus der Stokes-Shift Vergrößerung durch dynamische Prozesse in Binaphthylen. Rechts: schematisches Energiediagramm (E) der elektronischen Übergänge und Relaxationsprozesse.	36
Abbildung 30:	Syntheseübersicht der beiden Bichromophore 42b und 52	38
Abbildung 31:	Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 496 \text{ nm}$) des Farbstoffs 42b im Vergleich zum Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (lila, $\lambda_{\text{exc}} = 483 \text{ nm}$) von 19b	40
Abbildung 32:	Berechnete Struktur von 19 nach der DFT-B3LYP-Methode (links), sowie rechts die berechneten Orbitale HOMO (unten) und LUMO (oben).	41
Abbildung 33:	Berechnete Struktur von 42 nach der DFT-B3LYP-Methode (oben) sowie die berechneten Orbitale HOMO (unten) und LUMO (Mitte).	42
Abbildung 34:	Auspolymerisierte mit farbstoffversetzte PMMA-Platten.	43

Abbildung 35:	Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 496 \text{ nm}$) des in eine PMMA-Matrix eingebrachten Farbstoffs 42b im Vergleich zum Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (lila, $\lambda_{\text{exc}} = 496 \text{ nm}$) von 42b in Chloroform-Lösung.	44
Abbildung 36:	Berechnete Struktur von 21 nach der DFT-B3LYP-Methode (links), sowie rechts die berechneten Orbitale HOMO (unten) und LUMO (oben).	45
Abbildung 37:	Berechnete Struktur von 52 nach der DFT-B3LYP-Methode (oben), sowie die berechneten Orbitale HOMO (unten) und LUMO (Mitte).	46
Abbildung 38:	Syntheschema zur Darstellung von 56	47
Abbildung 39:	Durch die Bromierung von 54 entstandene mögliche Isomere.	48
Abbildung 40:	$^1\text{H-NMR}$ und Ausschnitt des COSY-NMR-Spektrums der Verbindung 55	49
Abbildung 41:	Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 545 \text{ nm}$) des Farbstoffs 56 im Vergleich zum Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (lila, $\lambda_{\text{exc}} = 525 \text{ nm}$) des Monochromophors 54	50
Abbildung 42:	Berechnete Struktur von 54 nach der DFT-B3LYP-Methode (links) sowie rechts die berechneten Orbitale HOMO (unten) und LUMO (oben).	51
Abbildung 43:	Berechnete Struktur von 56 nach der DFT-B3LYP-Methode (oben) sowie rechts die berechneten Orbitale HOMO (unten) und LUMO (Mitte).	53
Abbildung 44:	Synthese des Bichromophors 58	54
Abbildung 45:	Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 536 \text{ nm}$) des Farbstoffs 58 im Vergleich zum Absorptions- (orange) und Fluoreszenzspektrum (grün, $\lambda_{\text{exc}} = 483 \text{ nm}$) des Monochromophors 19b und zum Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rosa, $\lambda_{\text{exc}} = 525 \text{ nm}$) des Monochromophors 54	55
Abbildung 46:	Berechnete Struktur von 58 nach der DFT-B3LYP-Methode (oben) sowie rechts die berechneten Orbitale HOMO (unten) und LUMO (Mitte).	57
Abbildung 47:	Synthese der aminosubstituierten S-13-Terrylenbisimide.	58
Abbildung 48:	Mögliche Konstitutionsisomere des monosubstituierten S-13-Terrylenbisimids.	59
Abbildung 49:	HMBC-NMR-Spektrum von Verbindung 59	60
Abbildung 50:	Absorptionsspektren von S-13-Terrylenbisimid (17b) (orange), der monosubstituierten Verbindung (59) (grün) und der disubstituierten Verbindung (60) (blau).	61

Abbildung 51:	Synthese der aminosubstituierten S-13-Quaterrylenbisimide 61 und 62	62
Abbildung 52:	Absorptionsspektren von S-13 Quaterrylenbisimid (18b) (blau), der monosubstituierten Verbindung (61) (rot) und der disubstituierten Verbindung (62) (grün).....	63
Abbildung 53:	Synthese des aminosubstituierten S-13-OBISIM (11b) und die dabei entstehenden Isomere 63a und 63b	64
Abbildung 54:	Ausschnitt des COSY-NMR-Spektrums der Verbindungen 63a und 63b .	65
Abbildung 55:	Absorptionsspektren von S-13-OBISIM (11b) (blau) und den monosubstituierten Verbindungen 63a und 63b (rot).....	65
Abbildung 56:	Reaktionskinetische Untersuchung von S-13-Terrylenbisimid (17b) in Pyrrolidin bei 20°C. Einschub: Isosobestischer Punkt bei 680 nm.....	66
Abbildung 57:	Reaktionskinetische Untersuchung von S-13-Quaterrylenbisimid (18b) in Pyrrolidin bei 27°C. Einschub: Isosobestischer Punkt bei 598 nm.....	67
Abbildung 58:	UV/Vis-spektroskopisch aufgenommene Reaktionskinetik für 17b mit Pyrrolidin bei 20°C: Abbau der Ausgangsverbindung bei 652.6 nm und Bildung von 59 bei 722.6 nm. Einschub: Kinetik erster Ordnung bei 652.6 nm ($k_I = 1.24 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $R = 0.99998$, $n = 39$ Messungen).	68
Abbildung 59:	UV/Vis-spektroskopisch aufgenommene Reaktionskinetik für 18b mit Pyrrolidin bei 27°C: Abbau der Ausgangsverbindung bei 759 nm und Bildung von 62 bei 916 nm. Einschub: Kinetik erster Ordnung bei 759 nm ($k_I = 2.9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $R = 0.99996$, $n = 39$ Messungen).	69
Abbildung 60:	Reaktionskinetische Untersuchung der Umsetzung von 17b in Pyrrolidin bei 25, 30, 40 und 45°C.	71
Abbildung 61:	Linearer Zusammenhang zwischen $\ln k$ und $1/T$ nach Arrhenius: $E_A = 23$ kJ/mol (5.49 kcal/mol) ($R = 0.97$, $n = 5$; 17b und Pyrrolidin 20-45°C).	72
Abbildung 62:	Linearer Zusammenhang zwischen $\ln(k/T)$ und $1/T$ nach der Eyring-Theorie: $\Delta H^\ddagger = 20.46$ kJ/mol (4.89 kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = -250 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) ($R = 0.96$, $n = 5$; 17b und Pyrrolidin 20-45°C).....	73
Abbildung 63:	Synthese von 64	74
Abbildung 64:	Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 599$ nm) des Farbstoffs 17b im Vergleich zum Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (violett, $\lambda_{\text{exc}} = 645$ nm) von 64	75

Abbildung 65:	Temperaturabhängigkeit der UV/Vis-Absorption von 17b in Chloroform, beginnend mit 20°C in 5°-Schritten bis 50°C mit hypsochromer Verschiebung des Absorptionsmaximums bei steigender Temperatur. Einschub: Vergrößerung des Bereichs um das Absorptionsmaximum.....	77
Abbildung 66:	Linearer Zusammenhang zwischen der Lage des Absorptionsmaximums (λ in nm) und der Temperatur (T in °C) für die Absorption von 17b in Chloroform; Geradengleichung: $T/^\circ\text{C} = -7.84 \lambda_{\text{max}}/\text{nm} + 5138 \pm 0.6$; $R = -0.9986$, $n = 9$.	78
Abbildung 67:	Temperaturabhängigkeit der UV/Vis-Fluoreszenz von 17b in Chloroform, beginnend mit 20°C in 5°-Schritten bis 50°C mit hypsochromer Verschiebung des Fluoreszenzmaximums bei steigender Temperatur. Einschub: Vergrößerung des Bereichs um das Fluoreszenzmaximum.....	78
Abbildung 68:	Linearer Zusammenhang zwischen der Lage des Fluoreszenzmaximums (λ in nm) und der Temperatur (T in °C) für die Fluoreszenz von 17b in Chloroform; Geradengleichung: $T/^\circ\text{C} = -6.79 \lambda_{\text{max}}/\text{nm} + 4566 \pm 0.9$; $R = -0.997$, $n = 9$.	79
Abbildung 69:	Temperaturabhängigkeit der UV/Vis-Absorption von 64 in Chloroform, beginnend mit 20°C in 5°-Schritten bis 50°C mit hypsochromer Verschiebung des Absorptionsmaximums bei steigender Temperatur. Einschub: Vergrößerung des Bereichs um das Absorptionsmaximum.....	79
Abbildung 70:	Linearer Zusammenhang zwischen der Lage des Absorptionsmaximums (λ in nm) und der Temperatur (T in °C) für die Absorption von 64 in Chloroform; Geradengleichung: $T/^\circ\text{C} = -7.66 \lambda_{\text{max}}/\text{nm} + 5453 \pm 0.7$; $R = -0.998$, $n = 9$.	80
Abbildung 71:	Temperaturabhängigkeit der UV/Vis-Fluoreszenz von 64 in Chloroform, beginnend mit 20°C in 5°-Schritten bis 50°C mit hypsochromer Verschiebung des Fluoreszenzmaximums bei steigender Temperatur. Einschub: Vergrößerung des Bereichs um das Fluoreszenzmaximum.....	80
Abbildung 72:	Linearer Zusammenhang zwischen der Lage des Fluoreszenzmaximums (λ in nm) und der Temperatur (T in °C) für die Fluoreszenz von 64 in Chloroform; Geradengleichung: $T/^\circ\text{C} = -8.94 \lambda_{\text{max}}/\text{nm} + 6506 \pm 1.5$; $R = -0.992$, $n = 9$.	81
Abbildung 73:	Schematischen Aufbau und Funktionsweise einer Grätzel-Zelle.....	82

Abbildung 74:	Strukturformel des verwendeten Rutheniumfarbstoffes 65	84
Abbildung 75:	Schematischer Messaufbau.	85
Abbildung 76:	Schaltplan der verwendeten Messapparatur.	86
Abbildung 77:	Darstellung der schematischen Daten in LabView als Blockdiagramm.	87
Abbildung 78:	I/U-Diagramm des Farbstoffs 9b	88
Abbildung 79:	I/U-Diagramm des Farbstoffs 17b	89
Abbildung 80:	I/U-Diagramm des Farbstoffs 59	89
Abbildung 81:	I/U-Diagramm des Farbstoffs 60	90
Abbildung 82:	I/U-Diagramm des Farbstoffs 18b	90
Abbildung 83:	I/U-Diagramm des Farbstoffs 61	91
Abbildung 84:	I/U-Diagramm des Farbstoffs 62	91
Abbildung 85:	I/U-Diagramme der Farbstoffe 65	92
Abbildung 86:	Strukturformel des orthogonalen Bichromophores 66 mit farblicher Darstellung des Akzeptors (blau) und des Donors (rot).	94
Abbildung 87:	Strukturformel des orthogonalen Bichromophores 67 mit farblicher Darstellung des Akzeptors (blau) und des Donors (rot).	95
Abbildung 88:	Synthesewege zum Produkt 71	97
Abbildung 89:	Farbliche Darstellung des FRET-Übertrags der beiden Donoren (blau) auf den Akzeptor (rot) in Bezug auf dessen Übergangsmomente.	98
Abbildung 90:	Berechnete Orbitale HOMO (oben) und LUMO (unten) des Farbstoffes 71	99
Abbildung 91:	Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{exc} = 436$ nm) des Farbstoffs 71 im Vergleich zum Absorptionsspektrum des Donors (grün) und dem Absorptions- (blau-gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (orange- gestrichelt, $\lambda_{exc} = 490$ nm) des Akzeptors.	99
Abbildung 92:	Transientes Absorptionsspektrum von 71 in Chloroform mit den zeitaufgelösten Spektren nach 1 (rot), 5 (grün), 10 (blau), 20 (türkis) und 74 (violett) Picosekunden.	101
Abbildung 93:	Farbliche Darstellung des FRET-Übertrags der beiden Donoren (blau) auf den Akzeptor (rot) in Bezug auf dessen Übergangsmomente.	103
Abbildung 94:	Zwei mögliche Synthesewege zur Verbindung 74	104

Abbildung 95:	Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$) des Farbstoffs 74 im Vergleich zum Absorptionsspektrum des Donors (grün) und dem Absorptions- (blau-gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (orange-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) des Akzeptors.	105
Abbildung 96:	Transientes Absorptionsspektrum von 74 in Chloroform Chloroform mit den zeitaufgelösten Spektren nach 0.2 (rot), 0.3 (grün), 0.5 (blau), 1 (türkis), 2 (violett) und 15 (orange) Picosekunden.	106
Abbildung 97:	Syntheseweg zu 76	108
Abbildung 98:	Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$) des Farbstoffs 76 im Vergleich zum Absorptionsspektrum des Donors (grün) und dem Absorptions- (blau-gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (orange-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) des Akzeptors.	109
Abbildung 99:	Darstellung von 79	111
Abbildung 100:	Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$) des Farbstoffs 79 im Vergleich zum Absorptions- (grün) des Donors.	112
Abbildung 101:	Synthese von 81	113
Abbildung 102:	Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$) des Farbstoffs 81 im Vergleich zum Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (blau) von S-13-Benzoperylen (14).	114
Abbildung 103:	Purpursynthese ausgehend von 82	115
Abbildung 104:	Synthese von 88	116
Abbildung 105:	Synthese von 90	118
Abbildung 106:	Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$) des Farbstoffs 90 im Vergleich zum Absorptionsspektrum des Donors (grün) und dem Absorptions- (blau-gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (rosa-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 542 \text{ nm}$) von S-13-OBISIM (11b).	119
Abbildung 107:	Synthesewege zur Bildung des Bichromophors 92	121
Abbildung 108:	Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) des Farbstoffs 92 im Vergleich zum Absorptions- (orange-gestrichelt,) und Fluoreszenzspektrum (blau-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) von S-13-Perylenbisimid (9b) und dem Absorptions- (grün-gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (rosa-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 542 \text{ nm}$) von S-13-OBISIM (11b).	122
Abbildung 109:	Synthese der beiden Bichromophore 95 und 96	124

Abbildung 110: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 492$ nm) des Farbstoffs 95 im Vergleich zum Absorptions- (orange-gestrichelt,) und Fluoreszenzspektrum (blau-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm) von S-13-Perylenbisimid (9b).....	125
Abbildung 111: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm) des Farbstoffs 96 im Vergleich zum Absorptionsspektrum von S-13-Benzoperylen (14) (grün) sowie dem Absorptions- (orange-gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (blau-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm) von S-13-Perylenbisimid (9b).....	126
Abbildung 112: Synthese von 1,6- und 1,7-Diaminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(1-hexylheptylimid) 98a und 98b	127
Abbildung 113: Darstellung der beiden Isomere 99a und 99b	128
Abbildung 114: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 495$ nm) des Farbstoffs 99a und 99b im Vergleich dem Absorptions- (orange-gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (blau-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm) von S-13-Perylenbisimid (9b).....	129
Abbildung 115: Syntheschema zur Darstellung der beiden Isomere 100a und 100b	130
Abbildung 116: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm) des Farbstoffs 100a und 100b im Vergleich zum Absorptionsspektrum von S-13-Benzoperylen (14) (grün) und dem Absorptions- (orange-gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (blau-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm) von S-13-Perylenbisimid (9b).....	131
Abbildung 117: Aufspaltung des farbgebenden HOMOs und LUMOs in einem bichromophoren Systems und die dadurch resultierenden α - und β -Übergänge.	134
Abbildung 118: Grenzorientierungen der dipolaren Übergangsdipolmomente mit momentanen Ladungsverteilungen.	135
Abbildung 119: Kristallstruktur (links) und quantenchemische Rechnung (DFT B3-LYP) des (<i>M</i>)- 6,6'-Dimethyl-biphenyl-2,2'-diamins (101).	136
Abbildung 120: Synthese des axial chiralen Perylenfarbstoffes (102)	137
Abbildung 121: Berechnete Struktur von Farbstoff 102 (DFT B3-LYP).....	138

- Abbildung 122: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm) des Farbstoffs **102** im Vergleich zum Absorptions- (grün-gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (orange-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm) von S-13-Perylenbisimid (**9b**), sowie die CD-Spektren (blau) für das *P*-Enantiomer (**103**) und (lila) für das *M*-Enantiomer (**102**). 139
- Abbildung 123: CPL-Spektren für das *P*-Enantiomer (**103**) (rot) und das *M*-Enantiomer (**102**) (blau), sowie die daraus resultierenden *g*-Werte für **103** (rot-gepunktet) und für **102** (blau-gepunktet). 140
- Abbildung 124: Synthese des axial chiralen Homo-Bichromophors (**104**). 141
- Abbildung 125: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm) des Farbstoffs **104** im Vergleich zum Absorptions- (grün-gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (orange-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm) von S-13-Perylenbisimid (**9b**), sowie das CD-Spektrum (lila) für **104**. 141
- Abbildung 126: Synthese der beiden monochromophoren Ausgangsverbindungen **105** und **106**. 143
- Abbildung 127: Mechanismus der Fluoreszenzdesaktivierung. 143
- Abbildung 128: Synthese des Benzoperylen-Perylen-Bichromophors **107**. 145
- Abbildung 129: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm) des Farbstoffs **107** im Vergleich zum Absorptions- (orange-gestrichelt,) und Fluoreszenzspektrum (blau-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm) und dem Absorptionsspektrum von S-13-Benzoperylen (**14**) (grün), sowie das CD-Spektrum (lila) für **107**. 146
- Abbildung 130: Synthese des Bichromophors **108**. 147
- Abbildung 131: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 464$ nm) des Farbstoffs **108** im Vergleich zum Absorptions- (orange-gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (blau-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm) von S-13-Perylenbisimid (**9b**) und dem Absorptions- (hellblau-gestrichelt) und dem Fluoreszenzspektrum (rosa-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 542$ nm) für S-13-OBISIM (**11b**) sowie das zugehörige CD-Spektrum (lila) für **108**. 148
- Abbildung 132: Synthese des axial chiralen Bichromophors **109**. 149

Abbildung 133: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm) des Farbstoffs 109 im Vergleich zum Absorptions- (hellblau-gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (rosa-gestrichelt) von S-13-OBISIM (11b) und dem Absorptionsspektrum von S-13 Benzoperylen (14b) (grün) sowie das dazugehörige CD-Spektrum (lila) für 109 .	150
Abbildung 134: Derivatisierung des Polyvinylalkohols über eine Acetalbildung mit einem Aldehyd.	152
Abbildung 135: Synthese des Acetal-geschützten aromatischen Amin- <i>Spacers</i> (112).	153
Abbildung 136: Syntheschema zur Darstellung des langwellig absorbierenden derivatisierten Farbstoffs 114 .	154
Abbildung 137: Partikelgrößenverteilung von 114 .	155
Abbildung 138: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz) von S-13-Terrylenbisimid (17b) in Chloroform, im Vergleich zum Absorptionsspektrum von 114 (blau) in Wasser.	156
Abbildung 139: Strukturformel des Rubicens (115).	157
Abbildung 140: Synthese von 116 .	158
Abbildung 141: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 499$ nm) des Farbstoffs 116 im Vergleich zum Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (lila, $\lambda_{\text{exc}} = 500$ nm) von 117 .	158
Abbildung 142: Syntheschema zur Darstellung von 122 .	160
Abbildung 143: Absorptionsspektren von 119 (rot) im Vergleich zu 123 (grün).	161
Abbildung 144: Größenverteilung der wässrigen derivatisierten Polyvinylalkohol-Lösungen von 117 (blau) und 123 (rot).	162
Abbildung 145: Synthese des wasserlöslichen Farbstoffes 125 .	163
Abbildung 146: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm) des Farbstoffs 125 im Vergleich zum Absorptions- (dunkelblau-gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (rosa-gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 542$ nm) von S-13-OBISIM (11b).	164
Abbildung 147: Synthese des Farbstoffes 127 .	165
Abbildung 148: Synthese des 2,5-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>N</i> -tosylanilins (128).	166
Abbildung 149: Kristallstruktur von 2,5-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>N</i> -tosylanilin (128).	166
Abbildung 150: Syntheseversuch zum gewünschten Produkt 129 .	167
Abbildung 151: Synthese von 131 .	167
Abbildung 152: Kristallstruktur von 131 .	168

Abbildung 153: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 493 \text{ nm}$) des Farbstoffs 129 im Vergleich zum Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (orange, $\lambda_{\text{exc}} = 493 \text{ nm}$) von 127	169
Abbildung 154: Synthese des trifunktionalen Farbstoffs 132	170
Abbildung 155: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$) des Farbstoffs 132	170
Abbildung 156: Synthese des 4-Brom-2- <i>tert</i> -butylanilins (133).	171
Abbildung 157: Synthese von 135	172
Abbildung 158: Kristallstruktur von Verbindung 101	349
Abbildung 159: Kristallstruktur von Verbindung 128	353
Abbildung 160: Kristallstrukturaufnahme von 131	357

5.5 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Überblick über die verwendeten Guanidinsalze.....	20
Tabelle 2: Überblick über die gemessene Spannung (U) und Stromstärke (I) sowie die daraus berechnete Leistung P_w am Punkt der maximalen Leistungsanpassung.	92
Tabelle 3: Synthese funktionaler Polyvinylalkohole.....	332
Tabelle 4: Partikelgrößenbestimmung der Polyvinylalkohole in wässriger Phase.....	332
Tabelle 5: Kristallographische Daten von 101	349
Tabelle 6: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) der Nicht-Wasserstoffatome von 101 ; $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.....	350
Tabelle 7: Bindungslängen (\AA) von 101	351
Tabelle 8: Bindungswinkel ($^\circ$) von 101	351
Tabelle 9: Torsionswinkel ($^\circ$) von 101	352
Tabelle 10: Kristallographische Daten der Verbindung 128	353
Tabelle 11: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) der Nicht-Wasserstoffatome von 128 ; $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.....	354
Tabelle 12: Bindungslängen (\AA) von 128	355
Tabelle 13: Bindungswinkel ($^\circ$) von 128	355
Tabelle 14: Torsionswinkel ($^\circ$) von 128	356

Lebenslauf

Alexander Hofer

Dipl. Chem. (Univ.)

PERSÖNLICHE DATEN

Geburtsdatum: 15.03.1984

Geburtsort: Trostberg

Familienstand: ledig

Staatsangehörigkeit: deutsch

AUSBILDUNGSDATEN

1990-1994 Grundschule Hart/Alz

1994-1995 Grund-und Teilhauptschule Unterneukirchen

1995-2004 König-Karlmann-Gymnasium Altötting

2004-2006 Grundstudium im Diplomstudiengang Chemie (LMU München)

2006-2009 Hauptstudium im Diplomstudiengang Chemie (LMU München)

seit 01/2010 Promotion am Lehrstuhl für Organische und Makromolekulare Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. Heinz Langhals (LMU München)

BERUFSERFAHRUNG

2004 Werkstudententätigkeit bei B/S/H Bosch und Siemens-Haugeräte GmbH

2006-2008 Werkstudententätigkeit bei Wacker-Chemie AG

2010-2012 wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis Prof. Dr. Heinz Langhals, LMU München; Leiter des Wahlfachpraktikum „Makromolekulare Chemie“ und Exkursionsleiter des Departments Chemie

WEITERBILDUNGEN

- 2007/2008 Businessplaning für Naturwissenschaftler (GraduateCenter, LMU München)
2010 Messeseminar (Bayern Innovativ, Nürnberg)
2010/2011 Betriebswirtschaftliches Grundwissen (Student und Arbeitsmarkt, LMU München)
2011 Projektmanagement (Student und Arbeitsmarkt, LMU München)

MESSEAUFTTRITTE

Laser-World of PHOTONICS, München Mai 2009

Hannovermesse, Hannover April 2010

Analytica, München Mai 2010

Laser-World of photonics, Shanghai März 2011

Hannovermesse, Hannover April 2011

Laser-World of PHOTONICS, München Mai 2011

VERÖFFENTLICHUNGEN

- M. Zeuner, A. Hofer, W. Schnick, ' $\text{Cs}_{10}\text{Ta}_{29,27}\text{O}_{78}$ ', *Acta Crystallogr.* **2009**, E65, i12.
- H. Langhals, A. Hofer, S. Bernhard, J. S. Siegel, P. Mayer, 'Axially chiral bichromophoric fluorescent dyes', *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 990-992.
- H. Langhals, A. Hofer, 'Controlling UV/vis Absorption and Stokes Shifts in Highly Fluorescent Chromophores by Molecular Dynamics in Targeted Construction of Dyads', *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 9585-9592.

PATENTE

- H. Langhals, A. Hofer, 'S-13-Terrylenebisimid und Terrylene-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisanhydrid',
Ger. Offen. DE 102011018815.0 (4.4.2011).
- H. Langhals, A. Hofer, 'Eine einstufige Synthese von Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid',
Ger. Offen. DE 102012002678.1 (9.2.2012).
- H. Langhals, A. Hofer, 'Fluoreszenzfarbstoffe mit Absorptionsüberhöhung und vergrößertem Stokes-Shift durch kontrollierte molekulare Dynamik in Bichromophoren',
Ger. Offen. DE 102012005897.7 (14.3.2012).
- H. Langhals, A. Hofer, 'Die berührungslose, großflächige Temperaturmessung in verstrahlten und anderen schwer zugänglichen Bereichen',
Ger. Offen. DE 102012000000.0 (16.4.2012).
- H. Langhals, T. Schmid, M. Herman, M. Zwiener, A. Hofer, 'Markierung von Polymermaterialien mit Fluoreszenzfarbstoffen für deren eindeutige automatische Sortierung',
Ger. Offen. DE 102012012772.3 (22.6.2012).
- H. Langhals, A. Hofer, 'Fluoreszenzstandard für die wässrige Phase',
Ger. Offen. DE 102012019495.1 (02.10.2012).
- H. Langhals, A. Hofer, 'Terrylene- und Quaterrylenefarbstoffe mit Carbonylgruppen benachbarten Amino-Gruppen und ihre Verwendung in Grätzel-Zellen',
Ger. Offen. DE 102012023247.0 (27.11.2012).

5.6 Literaturverzeichnis

- ¹ A. Andersen, G. Spelsberg (Hrsg.), *Das blaue Wunder. Zur Geschichte der synthetischen Farben*, Köln, Volksblatt Verlag, **1990**.
- ² H. Valladas, J. Clottes, J.-M. Geneste, M. A. Garcia, M. Arnold, H. Cachier, N. Tisnérat-Laborde, *Nature* **2001**, *413*, 479.
- ³ P. Friedländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, *42*, 765–770.
- ⁴ K. Hübner, *Chemie in unserer Zeit* **40**, *4*, 274-275.
- ⁵ J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.), *CD Römpp Chemie Lexikon*, Version 1.0, 9. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1995**.
- ⁶ R. M. Christie, *Colour Chemistry, RSC Paperbacks*, Cambridge **2001**.
- ⁷ J. Griffiths, *Chem. unserer Zeit* **1993**, *27*, 21-31.
- ⁸ H. Langhals, H. G. Löhmannsröben, *Appl. Phys.[Part B]* **1989**, *48*, 449-452.
- ⁹ S. Becker, *Dissertation*, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, **2000**.
- ¹⁰ H. Langhals, *Z. Anal. Chem.* **1985**, *320*, 361-364.
- ¹¹ E. Clar, W. Kelly, R.M. Laird, *Monatsh. Chem.* **1956**, *87*, 391-398.
- ¹² N. G. Pschirer, C. Kohl, F. Nolde, J. Qu, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1429-1432; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1404-1404.
- ¹³ M. Adachi, Y. Nagao, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 662-669.
- ¹⁴ A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5732-5772; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5592-5629.
- ¹⁵ M. Kardos, *Ger. Offen.* DE 276357 A, 14. Juni **1913**; *Friedländers Fortschr. Teerfarbenfabr.* **1917**, *12*, 492; *Chem. Abstr.* **1914**, *8*, 3243.
- ¹⁶ G. Geissler, H. Remy, *Hoechst AG, Ger. Offen.* DE 1130099 B1, (24.05.1962); *Chem. Abstr.* **1962**, *57*, P11346f.
- ¹⁷ H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, *28*, 716-718.
- ¹⁸ A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2927-2934.
- ¹⁹ H. Langhals, S. Demmig, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 225-230.
- ²⁰ H. Langhals, S. Demmig, T. Potrawa, *J. Prakt. Chem.* **1991**, *333*, 733-748.
- ²¹ H. Langhals, L. B-Å. Johansson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2919-2922.
- ²² H. Langhals, S. Demmig, H. Huber, *Spectrochim. Acta* **1988**, *44A*, 1189-1193.
- ²³ H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 529-535.
- ²⁴ W. König, *J. Prakt. Chem.* **1925**, *112*, 1-36.
- ²⁵ W. Ismailsky, *Dissertation*, Universität Dresden, **1913**.

- ²⁶ H. Langhals, *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 1309-1343.
- ²⁷ M. J. S. Dewar, R. C. Dougherty, *The PMO Theory of Organic Chemistry*, 1st ed., Plenum Press, New York, **1975**, S.410-418; ISBN 0-306-20010-4.
- ²⁸ H. Langhals, A. Obermeier, S. Kinzel, *Ger Offen.* DE 102007059683.0 (12.12.2007)
- ²⁹ S. Christian, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2011**.
- ³⁰ H. Langhals, S. Kirner, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 365-380.
- ³¹ S. Kalinin, M. Speckbacher, H. Langhals, L. B.-Å. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 172-174.
- ³² J. Gold, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **1998**.
- ³³ H. Langhals, J. Gold, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 1151-1153.
- ³⁴ W. Gierling, *Ger. Offen.* DE 10023004 A1, 11. Mai **2000**; *Chem. Abst.* **2000**, 135, 378845.
- ³⁵ a) T. Förster, *Naturwiss.* **1946**, 33, 166-175; *Chem. Abstr.* **1947**, 41, 36668. b) T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, 6. Folge, 2, 55-75; *Chem. Abstr.* **1949**, 43, 31172. (c) T. Förster, *Z. Naturforsch.* **1949**, 4a, 321-327.
- ³⁶ H. Gaethje, *Biospektrum* **2005**, 11, 688-690.
- ³⁷ H. Langhals, A. J. Esterbauer, A. Walter, E. Riedle, I. Pugliesi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 16777.
- ³⁸ F. Nolde, J. Qu, C. Kohl, N. G. Pschirer, E. Reuter, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3959-3967.
- ³⁹ H. Langhals, A. Walter, E. Rosenbaum, L. B.-Å. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 11055-11059.
- ⁴⁰ H. Langhals, A. Hofer, *Ger. Offen.* DE 102011018815.0 (04.04.2011).
- ⁴¹ F. Holtrup, G. Müller, H. Quante, S. De Feyter, F. De Schryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 219-225.
- ⁴² T. Sakamoto, C. Pac, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 94-98.
- ⁴³ S. Poxleitner, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2007**.
- ⁴⁴ L. Feiler, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **1995**.
- ⁴⁵ J. Kelber, H. Bock, O. Thiebaut, E. Grelet, H. Langhals, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 702-712.
- ⁴⁶ A. Walter, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2011**.
- ⁴⁷ N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457-2483.
- ⁴⁸ F. Nolde, W. Pisula, S. Müller, C. Kohl, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 3715-3725.
- ⁴⁹ K Shioji, H. Nakagawa, K. Okuma, WO2009113543. (17.09.2009); *Chem. Abst.* **2009**, 151, 358915.

- ⁵⁰ Y. Avlasevich, K. Müllen, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 10243-10246.
- ⁵¹ A. Suzuki, N. Miyaura, M. Murata, T. Ishiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018-11020.
- ⁵² N. Miyaura, M. Murata, T. Ishiyama, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508-7510.
- ⁵³ H. Langhals, S. Grundner, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2373-2376.
- ⁵⁴ (a) H. Quante, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1487-1489; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1323-1325. (b) K. Müllen, H. Quante, (BASF AG) Ger. Patent DE 4236885 (31.10.1992); *Chem. Abstr.* **1994**, *121*, 303055.
- ⁵⁵ T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miydzaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214-1223.
- ⁵⁶ H. Langhals, G. Schönmann, L. Feiler, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6423 - 6424.
- ⁵⁷ H. Langhals, F. Süßmeier, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 309-311.
- ⁵⁸ H. Langhals, J. Büttner, P. Blanke, *Synthesis*, **2005**, 364-366.
- ⁵⁹ R. O. C. Norman, F. R. S. Clark, C. B. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1975**, 121-125.
- ⁶⁰ (a) F. Nolde, W. Pisula, S. Müller, C. Kohl, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2715-3725. (b) T. Kato, T. Harada, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* JP 2009046525 (5.3.2009); *Chem. Abstr.* **2009**, *150*, 295122.
- ⁶¹ K.-H. Koch, K. Müllen, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2091-2100.
- ⁶² (a) T. Dentani, K. Funabiki, Ji-Ye Jin, T. Yoshida, H. Minoura, M. Matsui, *Dyes Pigm.* **2007**, *72*, 303-307. (b) A. Boehm, P. Blaschka, W. Helfer, D. Hammel, P. Schlichting, K. Muellen, *Ger Offen.* DE 10243906 (20.09.2002); *Chem. Abstr.* **2002**, *140*, 305382. (c) C.-W. Lee, H.-P. Lu, N. M. Reddy, H.-W. Lee, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, *Dyes Pigm.* **2011**, *91*, 317-323.
- ⁶³ P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- ⁶⁴ R. Dubey, A. Efimov, H. Lemmetyinen, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 778-788.
- ⁶⁵ Y. Zhao, M. R. Wasielewski, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7047-7050.
- ⁶⁶ M. J. Ahrens, M. J. Tauber, M. R. Wasielewski, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2107-2114.
- ⁶⁷ H. L. Schläfer, O. Kling, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 667-670.
- ⁶⁸ H. Langhals, S. Kinzel, *Spectrochim. Acta A* **2011**, *78*, 1212-1214.
- ⁶⁹ M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6841-6851.
- ⁷⁰ B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, *353*, 737-740.
- ⁷¹ M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Bake, *J.*

Am. Chem. Soc. **2001**, *123*, 1613-1624.

⁷² AkadDir. W. Wagner, Didaktik der Chemie, Universität Bayreuth, **2010**, URL: http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/cnat/kunststoffe/solarzelle_e_1.htm (Stand: 05.10.212).

⁷³ C-Y. Kuo, S-Y. Lu, *Nanotechnology*, **2008**, *19*, 1-8.

⁷⁴ M. Grätzel, *Nature*, **2001**, *414*, 338-344.

⁷⁵ M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2004**, *164*, 3-14.

⁷⁶ M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2003**, *4* 145–153.

⁷⁷ a) S. W. Hell, *Nachr. Chem. Tech.* **2007**, *55*, 47-50; *Chem. Abstr.* **2007**, *146*, 38018. b) H.-P. Braun, U. K. Schmitz, *Ann. Plant Revs.* **2006**, *28*, 55-70; *Chem. Abstr.* **2006**, *146*, 311667. c) F. D. Lewis Pure, *Appl. Chem.* **2006**, *78*, 2287-2295. d) I. L. Medintz, *Trends in Biotech.* **2006**, *24*, 539-542; *Chem. Abstr.* **2006**, *146*, 117068.

⁷⁸ (a) P. Nalbach, I. Pugliesi, H. Langhals, M. Thorwart, *Physical Review. Lett.* **2012**, *108*, 218302-1 – 218302-5 (b) H. Langhals, A. J. Esterbauer, A. Walter, E. Riedle, I. Pugliesi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16777-16782. (c) I. Pugliesi, A. Walter, H. Langhals, E. Riedle, 'Highly efficient energy transfer in a dyad with orthogonally arranged transition dipole moments: Beyond the Limits of Förster?', in M. Chergui, D. Jonas, E. Riedle, R. W. Schoenlein, A. Taylor (eds.), *Ultrafast Phenomena XVII*, Oxford University Press, Inc., New York **2011**, 343-345; ISBN-10: 0199768374, ISBN-13: 9780199768370.

⁷⁹ H. Langhals, S. Poxleitner, O. Krotz, T. Pust, A. Walter, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4559-4562.

⁸⁰ D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **1953**, *21*, 836-850.

⁸¹ A. Esterbauer, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians Universität, München, **2010**.

⁸² U. Megerle, I. Pugliesi, C. Schriever, C.F. Sailer, E. Riedle, *Appl. Phys. B.* **2009**, *96*, 215-231.

⁸³ P. Imming, I. Imhof, M. Zentgraf, *Synth. Commun.* **2001**, *31*, 3721-3727.

⁸⁴ C. J. H. Morton, R. Gilmour, D. M. Smith, P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin, E. J. MacLean, *Tetrahydron*, **2002**, *58*, 5547-5565.

⁸⁵ H. Langhals, W. Jona, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 998-1001; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 952-955.

⁸⁶ S. Kirner, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians Universität, München, **1998**.

⁸⁷ P. Blanke, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians Universität, München, **2002**.

⁸⁸ R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog; *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 413–447; *Angew. Chem. Int.*

Ed. Engl. **1966**, *5*, 385–415.

- ⁸⁹ J. P. Riehl, F. S. Richardson, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1-16.
- ⁹⁰ H. Langhals, S. Demming, H. Huber, *Spectrochim. Acta* **1988**, *44A*, 1189-1193.
- ⁹¹ S. Nakamura, A. Murakami, M. Adachi, M. Irie, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1441-1442.
- ⁹² O. Krotz, Dissertation, Ludwig-Maximilians Universität, München, **2006**.
- ⁹³ W. Kuhn, *Trans. Faraday Soc.* **1930**, *26*, 293-308.
- ⁹⁴ M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371-392.
- ⁹⁵ A. S. Davydov, *Zhur. Eksptl. I Teoret. Fiz.* **1948**, *18*, 210-218.
- ⁹⁶ A. S. Davydov, `Theory of Molecular Excitations` übers. H. Kasaha, M. Oppenheimer Jr., McGraw-Hill, New York, **1962**.
- ⁹⁷ G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1936**, *49*, 563.
- ⁹⁸ E. Jelley, *Nature (London)* **1936**, *138*, 1009-1010.
- ⁹⁹ (a) E. F. Holser, *J. Ind. Eng. Chem.* **1936**, *28*, 691–698. *Chem. Abstr.* **1936**, *30*, 35957. (b) D. S. Ullock, G. A. Gaffert, P. R. Konz, G. G. Brown, *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* **1936**, *32*, 73–86. *Chem. Abstr.* **1937**, *31*, 43447. (c) M. A. J. Br. Rathur, *J. Appl. Phys.* **1964**, *15*, 437–438.
- ¹⁰⁰ K.D. Oyler; F. J. Coughlin, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 210–217.
- ¹⁰¹ H. Langhals, *Ger. Offen.* DE 3703513 (5.02.1987); *Chem. Abstr.* **1988**, *109*, P212376w.
- ¹⁰² H. Langhals, H. Jaschke, H. Bastani-Oskoui, M. Speckbacher, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4313-4321.
- ¹⁰³ (a) C. Kohl, T. Weil, J. Qu, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5297; (b) J. Qu, C. Kohl, M. Pottek, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1554; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1528-1531.
- ¹⁰⁴ H. Langhals, B. Hock, *Immunochemical Detection of Pesticides and their Metabolites in the Water Cycle*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim **1995**, ISBN 3-527-27137-6 [*Chem. Abstr.* **1996**, *124*, 24966z].
- ¹⁰⁵ H. Langhals, W. Jona, F. Einsiedl, S. Wohnlich, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1022-1024.
- ¹⁰⁶ H. Langhals, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 21-23.
- ¹⁰⁷ T. Pust, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians München, **2009**.
- ¹⁰⁸ H. Langhals, T. Pust, *Spectrochimica Acta Part A* **2010**, *77*, 541-544.
- ¹⁰⁹ M. A. Gauthier, M. I. Gibson, H. A. Klock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 48-58.
- ¹¹⁰ H.-G. Elias, *Makromoleküle, vol. 2, Technologie*, 5th ed., Hüthig und Wepf, Basel, **1992**,

- ¹¹¹ A. Obermeier, *Dissertation*, LMU-München, **2008**.
- ¹¹² H. Ebert, *Spektroskopie und Beugung I*, Vorlesungsskriptum, 2. Ausgabe, LMU München, **2005**.
- ¹¹³ R. Fittig, E. Ostermayer, *Liebigs Ann. Chem.* **1873**, 166, 361-382.
- ¹¹⁴ W. Schlenk, M. Karplus, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1928**, 61, 1675-1680.
- ¹¹⁵ V. Sachweh, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1981-1987.
- ¹¹⁶ N. von Fürner, *Dissertation*, LMU-München, **1994**.
- ¹¹⁷ H. Langhals, A. Hofer, *Ger. Offen.* DE 102012019495.1 (02.10.**2012**).
- ¹¹⁸ C. A. Hunter, *Chem. Eur. J.* **2002**, 13, 2848–2859.
- ¹¹⁹ Galderma Research & Development S.N.C., *PCT WO 2006066978*, (29.06.**2006**); *Chem. Abstr.* **2006**, 145, 103438.
- ¹²⁰ H. G. O. Becker, W. Berger, et al., *Organikum*, 21. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2001**.
- ¹²¹ H. Langhals, *Anleitung Polymerpraktikum*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2009**.
- ¹²² H. Langhals, Betriebsanweisung (arbeitsplatz- und tätigkeitsbezogen) Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1997**.
- ¹²³ S. Kinzel, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians Universität, München, **2010**.
- ¹²⁴ L. I. Smith, *Organic Syntheses, Coll.* **1930**, 10, 254.