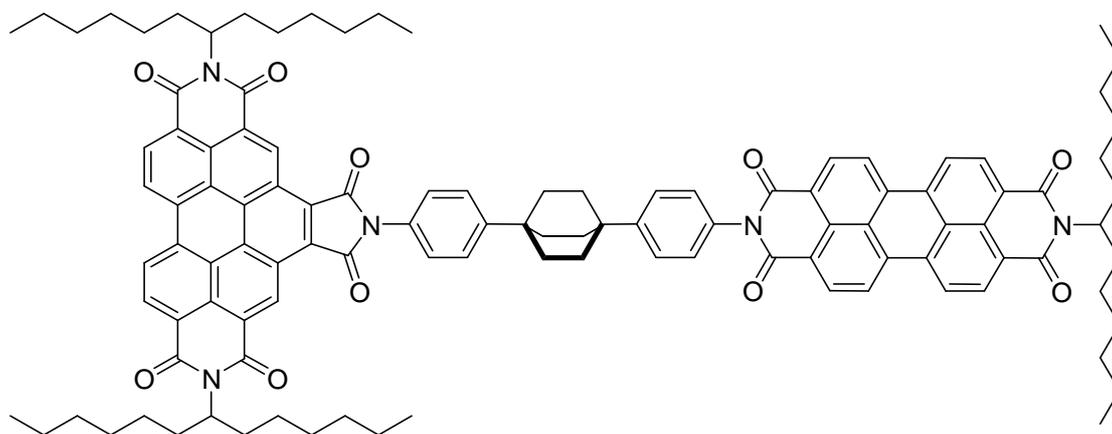


Dissertation zur Erlangung
des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Multichromophore Perylenderivate mit orientierten
elektronischen Übergangsmomenten –
Grenzen des Förster Energie Transfer Mechanismus**

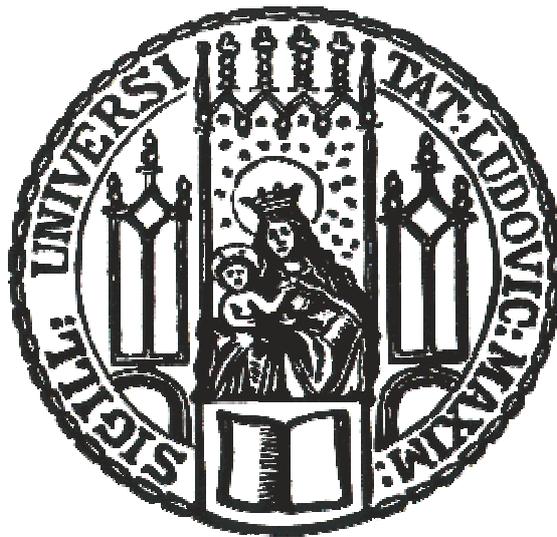


Andreas Johann Esterbauer

2010

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

**Multichromophore Perylenderivate mit orientierten
elektronischen Übergangsmomenten –
Grenzen des Förster Energie Transfer Mechanismus**



Andreas Johann Esterbauer

aus

Trostberg

2010

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von §13 Abs. 3 der Promotionsordnung der Ludwig-Maximilians-Universität München vom 29.01.1998 von Prof. Dr. Heinz Langhals betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 09.04.2010

Andreas Esterbauer

Dissertation eingereicht am 12.04.2010

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

Mündliche Prüfung am 01.06.2010

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Februar 2008 bis April 2010 unter Anleitung von Prof. Dr. Heinz Langhals am Department für Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München. Meinem verehrten Doktorvater Prof. Dr. Heinz Langhals danke ich sehr herzlich für die interessante Themenstellung, die sehr gute und andauernde Betreuung in fachlichen Fragen, sowie für die großartige Unterstützung und Förderung und im Besonderen für das mir stets entgegengebrachte Vertrauen.

Bei Prof. Dr. Paul Knochel bedanke ich mich recht herzlich für die Übernahme des Koreferats dieser Arbeit.

Ich möchte mich bei meinen Arbeitskreiskollegen Patricia Braun, Sandra Christian, Alexander Hofer, Simon Kinzel, Sherif Aly Abdel Moez, Tim Pust und Andreas Walter für die stets kollegiale und heitere Arbeitsatmosphäre während meiner Promotionszeit bedanken. Den ehemaligen Arbeitskreismitgliedern Armin Pfreintner und Andreas Obermeier danke ich ebenfalls für die sehr gute Arbeitsatmosphäre und die Unterstützung in fachlichen Fragestellungen während meines Promotionsstudiums.

Mein besonderer Dank gilt meinem Laborkollegen und gutem Freund Andreas Walter, der mit mir in den vergangenen Jahren durch so manche Höhen und Tiefen des Chemiestudiums und der Promotionszeit ging. Durch seine offene und heitere Art verstand er es, den Laboralltag stets humorvoll zu gestalten. Zudem danke ich ihm für die geleisteten Korrekturarbeiten.

Simon Kinzel und Alexander Hofer danke ich für die stets kollegiale und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre, für das konstruktive Zusammenarbeiten bei diversen Kooperationsprojekten und für die geleisteten Korrekturarbeiten.

Zusätzlicher Dank gilt meinen Forschungspraktikanten Fabian Schönfeld, Christian Dietl, Sophia Manolikakes und Isabelle Koenig, die durch ihre engagierte und selbständige Arbeitsweise wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich möchte auch den Mitarbeitern des Departments Chemie meinen persönlichen Dank für die zahlreichen analytischen Messungen aussprechen. Ich danke Birgit Bischoff-Förstner und Carolin Janker für die Aufnahme von UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektren, Claudia Dubler und Dr. David Stephenson für die Messung der NMR-Spektren, Gertraud Käser, Heidi Buchholz und Robert Eicher für die Durchführung der Elementaranalytik, sowie Sonja Kosak und Armin Andres für die Anfertigung der massenspektrometrischen Analysen.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern Angela und Werner Esterbauer, die durch ihre immerwährende Unterstützung maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit und meines beruflichen Werdegangs beigetragen haben.

Meine abschließenden Dankesworte gelten dem Menschen, der mich die letzten Jahre tagtäglich auf meinem Lebensweg durch Dick und Dünn begleitet hat. Liebe Barbara, ich danke Dir von Herzen für Deine Unterstützung, Dein Verständnis und Deine bedingungslose Liebe während meines Studiums und der Promotion. Dies gab mir die Kraft auch in schwierigen Momenten meinen Weg unbeirrt fortzusetzen. Ich danke Gott, dass es Dich gibt.

Andreas Esterbauer

Meinen Eltern und Barbara

1. Allgemeiner Teil	1
1.1. Fluoreszenzfarbstoffe auf Basis der Perylenbisimide	1
1.2. Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen	5
1.3. FRET: Förster Resonanz Energie Transfer	7
1.4. Problemstellung.....	11
2. Theoretischer Teil	13
2.1. Übergangsmetall-vermittelte Kupplungsreaktionen als Synthesewerkzeug zur terminalen Funktionalisierung arylhalogenerter Perylenbisimide.....	13
2.1.1. Derivatisierung von Perylenbisimididen mittels Palladium-katalysierter sp^2 - sp - Kreuzkupplung	14
2.1.1.1. Peripherie-Funktionalisierung arylhalogenerter Perylenbisimide mit terminal-alkinylischen Substraten	14
2.1.1.2. Darstellung bichromophorer Homo- und Heteroperylensysteme unter Verwendung der <i>Sonogashira-Kreuzkupplung</i>	20
2.1.1.3. Benzothiadiazolperylene als neuartige funktionale Perylenfarbstoffe ..	27
2.1.1.4. Darstellung eines trigonal-trichromophoren Antennensystems auf Perylenbasis.....	36
2.1.2. Entwicklung bisacetylenischer Verknüpfungsmethoden zur Darstellung orientierter bichromophorer Perylensysteme.....	41
2.1.2.1. Darstellung von symmetrischen bisacetylenischen Perylen- Bichromophoren mittels oxidativer Alkindimerisierung	41
2.1.2.2. Darstellung von Cyclophan-Strukturen unter Verwendung oxidativer terminaler Acetylenkupplungen	54
2.1.2.3. Synthese unsymmetrischer bisacetylenischer Perylen-Bichromophore mittels <i>Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung</i>	60
2.1.3. Alkenylfunktionalisierung von Perylenbisimididen unter Verwendung der Palladium-katalysierten <i>Heck-Reaktion</i>	67
2.1.4. Palladium-katalysierte Aryl-Aryl-Kreuzkupplungen zur Funktionalisierung arylhalogenerter Perylenbisimide	76
2.1.4.1. Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen von arylischen Zinkorganylen mit arylhalogenierten Perylenbisimididen.....	77

2.1.4.2.	Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen von arylischen Boronsäurederivaten mit arylhalogenierten Perylenbisimididen	81
2.2.	Förster Resonanz Energie Transfer in orthogonal angeordneten Perylenbichromophoren	85
2.2.1.	FRET-Effizienz bei Veränderung des Abstands orthogonalgestellter Übergangsmomente von Perylenchromophoren.....	88
2.2.1.1.	FRET bei einem orthogonal angeordneten Benzoperylen-Perylen- Bichromophor mit einem Interchromophor-Abstand von 12 Å.....	88
2.2.1.2.	Orthogonale Verlängerung des Benzoperylen-Perylen-Abstands auf 20 Å und ihre Auswirkung auf die FRET-Effizienz	93
2.2.1.3.	Orthogonale Verlängerung des Benzoperylen-Perylen-Abstands auf 23 Å und ihre Auswirkung auf die FRET-Effizienz	105
2.2.1.4.	Orthogonale Verlängerung des Benzoperylen-Perylen-Abstands auf 25 Å und ihre Auswirkung auf die FRET-Effizienz	111
2.2.1.5.	Vergrößerung der räumlichen Separation von Benzoperylen-Perylen- Bichromophoren auf 32 Å und Untersuchung ihres Einflusses auf die FRET-Effizienz	116
2.2.1.6.	Untersuchung der FRET-Effizienz bei einem orthogonalen Benzoperylen-Perylen-Bichromophor mit aliphatischer Spacereinheit	120
2.3.	Fluoreszierende Nano-Hybridmaterialien	127
2.3.1.	Darstellung fluoreszierender Silica-Nanopartikel durch Oberflächen- modifikation mit terminal-silylfunktionalisierten Perylenbisimididen.....	129
2.3.2.	Darstellung rot-fluoreszierender makroskopischer Pigmente und Silica- Nanopartikel durch Oberflächenmodifikation mit terminal-silyl- funktionalisierten Perylenbisimididen	143
3.	Zusammenfassung	151
4.	Experimenteller Teil.....	155
4.1.	Allgemeine Arbeitstechniken	155
4.2.	Analytische Methoden und verwendete Gerätschaften	156
4.3.	Allgemeine Synthesevorschriften	157

4.3.1.	Synthese unsymmetrisch-substituierter Perylenbisimide.....	157
4.3.2.	α -Alkylierung von Carbonsäurenitrilen	157
4.3.3.	Reduktion von alkylierten Carbonsäurenitrilen	158
4.3.4.	Synthese symmetrisch-substituierter Perylenbisimide.....	158
4.3.5.	Synthese substituierter Benzoperylenfarbstoffe.....	159
4.3.5.1.	Saure Variante	159
4.3.5.2.	Basische Variante	159
4.3.6.	<i>Sonogashira-Kreuzkupplung</i> zur Funktionalisierung unsymmetrisch-substituierter Perylenbisimide mit terminal-alkynylischen Substraten	159
4.3.7.	<i>Heck-Kupplungsreaktion</i> zur Funktionalisierung unsymmetrisch-substituierter Perylenbisimide mit terminal-alkenylischen Substraten	160
4.3.8.	<i>Glaser-Kupplungsreaktion</i> zur Darstellung symmetrischer Perylenbichromophore.....	160
4.3.9.	Funktionalisierung von Silica-Nanopartikel mit Perylenfarbstoffen	161
4.4.	Synthetisierte Verbindungen	162
4.4.1.	Funktionalisierung von Perylenbisimiden unter Verwendung Übergangsmetall-vermittelter Kupplungsreaktionen	162
4.4.1.1.	<i>Sonogashira-Kreuzkupplung</i> zur terminalen Funktionalisierung von Perylenfarbstoffen und Darstellung bichromophorer Systeme	162
4.4.1.1.1.	2-(4-Bromophenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (6).....	162
4.4.1.1.2.	2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-iodophenyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (7).....	163
4.4.1.1.3.	2-(4-Bromobenzyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (8).....	165
4.4.1.1.4.	2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-iodobenzyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (9).....	166
4.4.1.1.5.	2-(4-Hept-1-inylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (10).....	168
4.4.1.1.6.	2-(4-Hept-1-inylbzyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (11).....	170
4.4.1.1.7.	2-[4-(3-Benzoyloxyprop-1-inyl)phenyl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (12).....	172

4.4.1.1.8.	2-(1-Hexylheptyl)-9-[4-(17-hydroxy-3-methoxy-13-methyl-7,8,9,11,12,13,14,15,16,17-decahydro-6 <i>H</i> -cyclopenta[<i>a</i>]phenanthren-17-ylethynyl)phenyl]anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (13).....	173
4.4.1.1.9.	2-(1-Hexylheptyl)-9-[4-(17-hydroxy-3-methoxy-13-methyl-7,8,9,11,12,13,14,15,16,17-decahydro-6 <i>H</i> -cyclopenta[<i>a</i>]phenanthren-17-ylethynyl)benzyl]anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (14)	176
4.4.1.1.10.	2-Butyl-2-prop-2-inylhexasnitril (15).....	178
4.4.1.1.11.	2,2-Dibutylhex-5-innitril (16)	179
4.4.1.1.12.	2,2-Dibutylhept-6-innitril (17)	179
4.4.1.1.13.	2-Butyl-2-prop-2-inylhexasamin (18)	180
4.4.1.1.14.	2,2-Dibutylhex-5-inylsamin (19)	181
4.4.1.1.15.	2,2-Dibutylhept-6-inylsamin (20).....	182
4.4.1.1.16.	2-(2-Butyl-2-prop-2-inylhexasyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (21).....	183
4.4.1.1.17.	2-(2,2-Dibutylhex-5-inyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (22).....	185
4.4.1.1.18.	2-(2,2-Dibutylhept-6-inyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (23).....	186
4.4.1.1.19.	2-(1-Hexylheptyl)-9-{1'-(2-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-9-yl)-2,2-dibutyl-6-phenylhex-5-inyl}anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (24)....	188
4.4.1.1.20.	<i>N,N'</i> -Bis-(1-hexylheptyl)- <i>N'</i> -(4-iodphenyl)benzoperylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (25) ..	190
4.4.1.1.21.	2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[4-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl)-2,2-dibutyl-6-phenylhex-5-inyl]-1 <i>H</i> -pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)hexon (26) ...	192
4.4.1.1.22.	2-[7-(4-Benzo[1,2,5]thiadiazol-4-yl)phenyl]-2,2-dibutylhept-6-inyl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (29)	194

4.4.1.1.23.	9-Iodo- <i>N</i> -(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (30).....	196
4.4.1.1.24.	9-(Trimethylsilylethynyl)- <i>N</i> -(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (31).....	197
4.4.1.1.25.	9-(Ethynyl)- <i>N</i> -(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (32)....	198
4.4.1.1.26.	9-(4-(4-Ethynylphenyl)benzo[1,2,5]thiadiazol)- <i>N</i> -(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (33).....	199
4.4.1.1.27.	2-[7-(7-Bromobenzo[1,2,5]thiadiazol-4-yl)-2,2-dibutylhept-6-ynyl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (35)	201
4.4.1.1.28.	Trichromophor 1 (37).....	204
4.4.1.1.29.	2,4,6-Triiodomesitylen (39)	206
4.4.1.1.30.	2,4,6-Tris(trimethylsilyl)ethynylmesitylen (40).....	207
4.4.1.1.31.	2,4,6-Triethynylmesitylen (41)	208
4.4.1.1.32.	Trichromophor 2 (42).....	209
4.4.1.2.	Oxidative Alkinkupplungen zur Darstellung bichromophorer Perylensysteme	211
4.4.1.2.1.	<i>Glaser-Kupplung</i> zur Darstellung orientierter Bichromophore	211
4.4.1.2.1.1.	2-(1-Hexylheptyl)-9-{1'-(2-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-9-yl)-hex-3',5'-diin-6'-yl}anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (44)	211
4.4.1.2.1.2.	Hex-5-ynylamin (45).....	212
4.4.1.2.1.3.	2-(1-Hexylheptyl)-9-hex-5-ynyl-anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (46).....	213
4.4.1.2.1.4.	2-(1-Hexylheptyl)-9-{1'-(2-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-9-yl)-dodeca-5',7'-diin-12'-yl}anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (47)	215
4.4.1.2.1.5.	2-(1-Hexylheptyl)-9-{1'-(2-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-9-yl)-decyl-2,2',9,9'-tetrabutyl-4',6'-diin-10-yl}anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (48)	217

4.4.1.2.1.6.	2-(1-Hexylheptyl)-9-{1'-(2-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>])diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-9-yl)dodecyl-2,2',11,11'-tetrabutyl-5',7'-diin-12-yl}anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>])diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (49).....	218
4.4.1.2.1.7.	2-(1-Hexylheptyl)-9-{1'-(2-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>])diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-9-yl)-tetradecyl-2,2',13,13'-tetrabutyl-6',8'-diin-14'-yl}anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>])diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (50).....	220
4.4.1.2.1.8.	2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-trimethylsilanylethynylphenyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>])diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (51)	222
4.4.1.2.1.9.	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 (52).....	223
4.4.1.2.1.10.	2-(1-Hexylheptyl)-9-{4''-(2-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>])diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-9-yl)buta-1',3'-diinyldiphenyl-4''-yl}anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>])diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (53)	225
4.4.1.2.1.11.	Buta-1,3-diinyltrimethylsilan (54).....	226
4.4.1.2.1.12.	2-(1-Hexylheptyl)-9-[4-(4-trimethylsilanylbuta-1,3-diinyl)phenyl]anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>])diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (55)	227
4.4.1.2.1.13.	2-(4-Buta-1,3-diinylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>])diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (56)	229
4.4.1.2.1.14.	2-(1-Hexylheptyl)-9-{4''-(2-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>])diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-9-yl)octa-1',3',5',7'-tetrainyldiphenyl-4''-yl}anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>])diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (57).....	230
4.4.1.2.1.15.	<i>N,N'</i> -Bis-(1-hexylheptyl)- <i>N'</i> -(4-ethynylphenyl)benzoperylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (58)	232
4.4.1.2.1.16.	<i>N</i> ² , <i>N</i> ^{2'} : <i>N</i> ³ , <i>N</i> ^{3'} -Bis-[bis-1-hexylheptyl]- <i>N,N'</i> -(4,4-butadiinylphenyl)-bis-benzo[<i>ghi</i>]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9:-11,12-tris(dicarboximid) (59).....	234

4.4.1.2.2.	Cyclophandarstellung über zweifache <i>Glaser-Kupplung</i>	236
4.4.1.2.2.1.	2,9-Bis-(2-butyl-2-prop-2-inylhexyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (62).....	236
4.4.1.2.2.2.	2,9-Bis-(2,2-dibutylhex-5-ynyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (63).....	238
4.4.1.2.2.3.	2,9-Bis-(2,2-dibutylhept-6-ynyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (64).....	239
4.4.1.2.2.4.	2,9-Bis-{2,9-bis-(2,2,11,11-tetrabutyl-dodec-5,7-diinyl-12-yl)yl}anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon}anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (65).....	241
4.4.1.2.2.5.	2,9-Bis-{2,9-bis-(2,2,13,13-tetrabutyl-tetradec-6,8-diinyl-14-yl)yl}anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon}anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (66).....	242
4.4.1.2.3.	<i>Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung</i> zur Darstellung unsymmetrischer Perylenbichromophore	244
4.4.1.2.3.1.	1-Brom-2-phenylacetylen (67).....	244
4.4.1.2.3.2.	2-Prop-2-nylisoindol-1,3-dion (68).....	244
4.4.1.2.3.3.	2-(3-Bromoprop-2-ynyl)isoindol-1,3-dion (69).....	245
4.4.1.2.3.4.	2-(2,2-Dibutyl-8-phenylocta-5,7-diinyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (70).....	246
4.4.1.2.3.5.	2-[2,2-Dibutyl-9-(1,3-dioxo-1,3-dihydroisoindol-2-yl)nona-5,7-diinyl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (71).....	248
4.4.1.2.3.6.	2-(3-Bromoprop-2-ynyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (72).....	249
4.4.1.2.3.7.	2-(1-Hexylheptyl)-9-{1'-(2-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-9-yl)-8',8'-dibutylnona-2',4'-diin-9'-yl}anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (73).....	251
4.4.1.2.3.8.	2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[4-{4-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl]-5-phenylpenta-2,4-diinyl]-1 <i>H</i> -	

	pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (74).....	253
4.4.1.3.	<i>Heck-Kupplung</i> zur terminalen Alkenylfunktionalisierung von Perylenbisimiden	255
4.4.1.3.1.	2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-oct-1-enylphenyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (75).....	255
4.4.1.3.2.	2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-styrylphenyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (76).....	257
4.4.1.3.3.	2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-iodopyridin-2-yl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (78).....	259
4.4.1.3.4.	2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-styrylpyridin-2-yl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (79).....	261
4.4.1.3.5.	2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[4-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl]-2,2-dibutyl-7-phenylhept-6-enyl]-1 <i>H</i> -pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)hexon (81) ...	263
4.4.1.3.6.	<i>N,N''</i> -Bis-(1-hexylheptyl)- <i>N''</i> -(4-vinylphenyl)benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (82) ..	265
4.4.1.3.7.	2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[4'-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl]-4-styrylphenyl)-1 <i>H</i> -pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)hexon (83).....	267
4.4.1.4.	<i>Suzuki</i> - und <i>Negishi</i> -Kupplung zur terminalen Perylenbismid-Funktionalisierung	269
4.4.1.4.1.	4'-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-3,8,9,10-tetrahydro-1 <i>H</i> -anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2-yl]biphenyl-4-carbonsäureethylester (85)	269
4.4.1.4.2.	2-Biphenyl-4-yl-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (88).....	271
4.4.2.	FRET in orthogonal angeordneten Benzoperylen-Perylen-Bichromophoren	273
4.4.2.1.	Interchromophore Spacerlänge 12 Å.....	273
4.4.2.1.1.	2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6-[4'-{2-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10-	

	<i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl]-1 <i>H</i> -pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)hexon (92) ...	273
4.4.2.2.	Interchromophore Spacerlänge 20 Å.....	275
4.4.2.2.1.	2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[4'-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)- 1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2(1 <i>H</i>)- yl]biphen-4-yl)-1 <i>H</i> -pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (93)	275
4.4.2.2.2.	<i>N,N'</i> -Bis-(1-hexylheptyl)- <i>N'</i> -(5-iodopyridin-2-yl)benzoperylen- 1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (94)	277
4.4.2.2.3.	2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[2'-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)- 1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-y]- 5,5'-bipyrid-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)hexon (95).....	279
4.4.2.2.4.	2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-iodo-3-methylpyridin-2-yl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (96).....	281
4.4.2.2.5.	<i>N,N'</i> -Bis-(1-hexylheptyl)- <i>N'</i> -(5-iodo-3-methylpyridin-2- yl)benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris- (dicarboximid) (97)	283
4.4.2.2.6.	2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[2'-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)- 1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-y]- 5,5'-dimethyl-[3,3']bipyridinyl-6-yl)-1 <i>H</i> - pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin- 1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)hexon (98)	285
4.4.2.2.7.	2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[4-{4'-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1- hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl]-4-pyridin-3-ylphenyl)-1 <i>H</i> - pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin- 1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)hexon (99)	287
4.4.2.2.8.	2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[4-{4-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1- hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl]-5-phenylpyridin-2-yl)-1 <i>H</i> - pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin- 1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)hexon (100)	289

4.4.2.3.	Interchromophore Spacerlänge 23 Å.....	291
4.4.2.3.1.	2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[4-{4-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl]phenyl}ethinylphenyl]-1 <i>H</i> -pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)hexon (101)	291
4.4.2.3.2.	2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-trimethylsilanylethinylpyridin-2-yl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (102).....	293
4.4.2.3.3.	2-(5-Ethinylpyridin-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-tetraon (103).....	295
4.4.2.3.4.	2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[5-{2-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl]-pyrid-5-yl}ethinylpyrid-2-yl]-1 <i>H</i> -pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)hexon (104)	297
4.4.2.3.5.	2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[5-{2-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl]-pyrid-5-yl}ethinylphenyl]-1 <i>H</i> -pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)hexon (105)	299
4.4.2.4.	Interchromophore Spacerlänge 25 Å.....	301
4.4.2.4.1.	2-(4-Bromoethinylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (106).....	301
4.4.2.4.2.	2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[4-{4-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl]phenyl}butadiinylphenyl]-1 <i>H</i> -pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)hexon (107)	303
4.4.2.4.3.	2-(1-Hexylheptyl)-9-[5-(4-trimethylsilanylbuta-1,3-diinyl)pyridin-2-yl]anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (108)	305
4.4.2.4.4.	2-(5-Buta-1,3-diinylpyridin-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-tetraon (109).....	307
4.4.2.4.5.	2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[5-{2-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10-	

	<i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl]pyrid-5-yl}butadiinylpyrid-2-yl]-1 <i>H</i> - pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin- 1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)hexon (110)	309
4.4.2.5.	Interchromophore Spacerlänge 32 Å.....	311
4.4.2.5.1.	4-(4'-Iodobiphenyl-4-yl)-2-methylbut-3-in-2-ol (112).....	311
4.4.2.5.2.	2-Methyl-4-(4'-trimethylsilanylethynylbiphenyl-4-yl)but-3-in-2-ol (113)	312
4.4.2.5.3.	(4'-Ethynylbiphenyl-4-ylethynyl)trimethylsilan (114).....	313
4.4.2.5.4.	2-(1-Hexylheptyl)-9-[5-(4'-trimethylsilanylethynylbiphenyl-4-ylethynyl)- pyridin-2-yl]anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (115)	313
4.4.2.5.5.	2-[5-(4'-Ethynylbiphenyl-4-ylethynyl)pyridin-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-tetraon (116)	315
4.4.2.5.6.	2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6-[4'-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)- 1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl]- 5-(4'-pyridin-3-ylethynylbiphenyl-4-ylethynyl)pyridin-2-yl]-1 <i>H</i> - pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin- 1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)hexon (117)	317
4.4.2.6.	Darstellung eines orthogonalen Benzoperylen-Perylen-Bichromophors mit aliphatischem Spacerfragment	319
4.4.2.6.1.	<i>N,N'</i> -Bis-(1-hexylheptyl)- <i>N</i> -(4- <i>tert</i> -butylphenyl)benzoperylen- 1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (119)	319
4.4.2.6.2.	2-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (118).....	321
4.4.2.6.3.	4-Acetyl-4-phenylheptandinitril (120)	323
4.4.2.6.4.	4-Acetyl-4-phenylheptandicarbonsäure (121).....	324
4.4.2.6.5.	4-Acetyl-4-phenylcyclohexanon (122).....	324
4.4.2.6.6.	4-Hydroxy-1-phenylbicyclo[2.2.2]octan-2-on (123)	325
4.4.2.6.7.	4-Phenylbicyclo[2.2.2]octan-1-ol (124)	326
4.4.2.6.8.	1,4-Diphenylbicyclo[2.2.2]octan (125).....	327
4.4.2.6.9.	1,4-Bis-(4-nitrophenyl)bicyclo[2.2.2]octan (126).....	328
4.4.2.6.10.	1,4-Bis-(4-aminophenyl)bicyclo[2.2.2]octan (127)	328

4.4.2.6.11.	2-{4-[4-(4-Aminophenyl)bicyclo[2.2.2]oct-1-yl]phenyl}-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (128)	329
4.4.2.6.12.	2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-{4-[4-(4-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl)phenyl)bicyclo[2.2.2]oct-1-yl]phenyl}1 <i>H</i> -pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)hexon (129)	330
4.4.3.	Fluoreszierende Nano-Hybridmaterialien	332
4.4.3.1.	2-Allyl-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (130)	332
4.4.3.2.	2-(1-Hexylheptyl)-9-(3-trimethoxysilylpropyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (132)	333
4.4.3.3.	2,11-Bis-(1-hexylheptyl)-4-(3-trimethoxysilylpropyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,10,12[2 <i>H</i> ,11 <i>H</i>]tetraon (135)	335
5.	Anhang	339
5.1.	Nomenklatur der aufgeführten Verbindungen	339
5.2.	Verwendete Einheiten und Abkürzungen	340
5.3.	Abbildungsverzeichnis	342
5.4.	Literaturverzeichnis	350

1. Allgemeiner Teil

1.1. Fluoreszenzfarbstoffe auf Basis der Perylenbisimide

Die Welt der Farben übt seit Jahrtausenden eine große Faszination auf die Menschheit aus. Bereits vor mehr als 30.000 Jahren waren Menschen in der Lage, farbige Strukturen und Zeichnungen mithilfe von Farbpigmenten anzufertigen. Neben den in Frankreich gefundenen Höhlengemälden (etwa 30.000 v. Chr.) zeugten vor allem Funde im östlichen Mittelmeerraum von der damals weit verbreiteten Kunst der präantiken, farbigen Malerei¹. Das Färben von Kleidungsstücken oder von Keramiken stellte neben den künstlerischen Gestaltungen eine wichtige Anwendung der damals verfügbaren farbgebenden Substanzen dar. Als Erstes entwickelten vor mehr als 4000 Jahren die Ägypter das Prinzip der Küpfenfärbung mit dem heute noch allgegenwärtigen Farbstoff Indigo. Eine weitere in der Antike entwickelte Färbetechnik war die Beizenfärbung mit Alizarin in Form von Türkischrot-Färberei.

Es dauerte bis ins 18. Jahrhundert, bis erste synthetische Strategien zur industriellen Farbstoffherstellung erfolgreich ausgearbeitet wurden, woraus als einer der ersten synthetischen Farbstoffe das von *Diesbach* im Jahre 1704 hergestellte Berliner Blau (auch Pariser Blau genannt) resultierte. In der Folgezeit konnten durch eine Vielzahl wissenschaftlicher und industrieller Entwicklungen eine große Vielfalt diverser Farbstoffe dargestellt werden, die zum Teil heute noch in verschiedenen Bereichen des täglichen Lebens ihre Anwendung finden. Vor allem Deutschland galt in dieser Zeit, durch den raschen Aufschwung zahlreicher namhafter Unternehmen wie der *BASF* oder *Agfa*, als technologie- und marktführende Nation im Bereich der synthetischen Farbstoffchemie².

In der heutigen Zeit ist die Entwicklung von funktionalisierten Farbstoffen das vorrangige Feld der wissenschaftlichen und kommerziellen Farbstoffforschung. Spezielle Anwendungen erfordern meist eine molekulare Anpassung der Farbstoffstruktur, so dass die gezielte Modifikation von Farbstoffen und Farbstoffsystemen immer mehr an Bedeutung gewinnt. Typische Anwendungsgebiete für funktionalisierte Farbstoffe sind, z. B. Bereiche der Biotechnologie oder der Genetik, sowie der Energieumwandlung und Datenspeicherung.

Grundlage des Prinzips der Farbigkeit sind stets Verbindungen, die aufgrund ihrer molekularen Struktur einen farbgebenden Eindruck beim Betrachter hinterlassen. Diese

Farbmittel werden generell in Farbstoffe und Pigmente eingeteilt. Während sich Farbstoffe als lösliche Substanzen gut in den gewünschten Medien verteilen, sind Pigmente unlösliche Farbstoffe, die meist als kleine Kristallite vorkommend, in Form von Dispersionen auf zu färbende Objekte aufgebracht werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit behandelte Farbstoffklasse der Perylene bietet ebenfalls verschiedene Möglichkeiten der molekularen Funktionalisierung und somit ein breites Anwendungsgebiet in Forschung und Technik. Anfang des 20. Jahrhunderts wurden Perylenfarbstoffe zunächst als Pigmente und Küpenfarbstoffe verwendet, wobei die schlechte Löslichkeit einen Einsatz als Fluoreszenzfarbstoffe lange Zeit erschwerte. Erst durch Einführung sterisch anspruchsvoller Gruppen in die Molekülstruktur konnte eine Aggregation der einzelnen Farbstoffmoleküle unterbunden und deren Löslichkeit enorm gesteigert werden. Hierfür wurden verzweigte aromatische und aliphatische Amine in die Anhydridfunktionen des Perylenbisanhydridⁱ (**1**) bei hoher Temperatur einkondensiert und ermöglichten auf diese Weise die Gewinnung in lipophilen Lösemitteln gut löslicher Perylenbisimide.

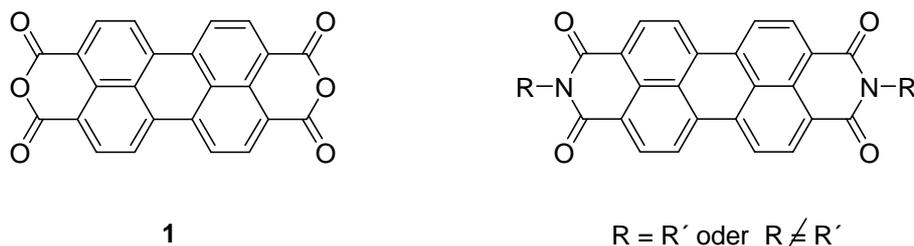


Abbildung 1: links: Perylenbisanhydrid (**1**); rechts: Struktur eines Perylenbisimids.

Des Weiteren zeigte sich, dass durch Verwendung von 1-Hexylheptylamin in den entsprechenden Kondensationsreaktionen Perylenfarbstoffe mit äußerst guter Handhabbarkeit bezüglich ihrer Löslichkeit und Kristallisationsfähigkeit synthetisieren lassen³. Die daraus resultierende Substanz S-13ⁱⁱ (**2**) wird aufgrund ihrer herausragenden optischen Eigenschaften (hoher molarer Extinktionskoeffizient $\epsilon = 87000$, Fluoreszenzquantenausbeute $\Phi = 100\%$) als Fluoreszenzstandardverbindung⁴ verwendet und fungiert des Weiteren als Ausgangsverbindung für die Synthese von unsymmetrisch-substituierten Perylenbisimiden.

ⁱ Perylo[3,4-*cd*:9,10-*c'd*]dipyran-1,3,8,10-tetraon

ⁱⁱ 2,9-Bis-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'ef'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**2**) wird auch als **S-13** bezeichnet

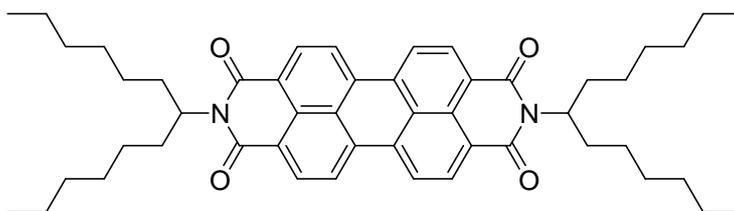


Abbildung 2: Struktur des Fluoreszenzstandards S-13 (2).

Die molekulare Struktur der Perylenbisimide hat interessante Auswirkung auf deren Absorptions- und Fluoreszenzspektren. Quantenmechanische Berechnungen⁵ konnten zeigen, dass sowohl im HOMO als im LUMO des Farbstoffsystems die Stickstoffatome der Imidgruppierungen auf Knotenebenen liegen, so dass die an den Stickstoffatomen gebundenen Reste für die farbgebenden Eigenschaften der Moleküle keinen Einfluss haben. Somit stellt diese Position eine ideale Stelle dar, Funktionalisierungen verschiedenster Art durchzuführen, ohne die optischen Eigenschaften des Perylenbisimids zu verändern. So zeigen z. B. unsymmetrisch-substituierte Perylenbisimide oder z. B. das S-13-MIMAⁱⁱⁱ (3) identische Absorptions- und Fluoreszenzspektren wie die Fluoreszenzstandardverbindung 2.

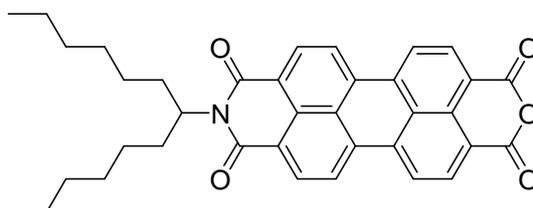


Abbildung 3: Struktur des 1-Hexylheptyl-substituierten Perylenmonoimidmonoanhydrids 3.

Dagegen können durch gezielte Annelierung diverser Funktionalitäten am aromatischen Perylenkern die optischen Eigenschaften des Farbstoffsystems gezielt modifiziert werden. Die von H. Langhals und S. Kirner 2001 entwickelte Darstellung von S-13-Benzoperylen^{iv} (4) über eine *Diels-Alder-Reaktion* von S-13 mit Maleinsäureanhydrid und anschließender Oxidation mit Chloranil⁶ ermöglichte nun weitere Funktionalisierungen der Farbstoffstruktur orthogonal zur *N-N*-Molekülachse.

ⁱⁱⁱ S-13-Mono-Imid-Mono-Anhydrid (3) wird als S-13-MIMA bezeichnet.

^{iv} *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 der Arbeit als Benzoperylen bezeichnet.

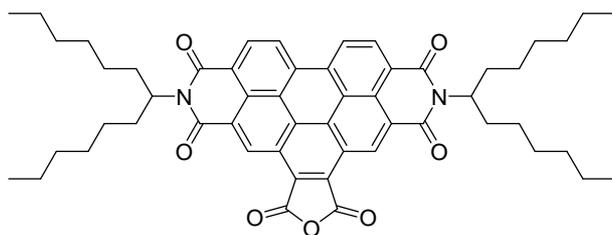


Abbildung 4: Struktur von S-13-Benzoperylen (4).

Die gezielte Kernmodifikation von **S-13** ermöglichte, neben einer Modifikation der optischen Eigenschaften, die Synthese heterogener bichromophorer Systeme, bestehend aus einer Benzoperylen- und einer Perylenbisimideinheit. Der im Jahre 2001 entwickelte Breitbandfarbstoff **C25^v** (5) kombiniert die Absorptionseigenschaften beider chromophorer Systeme und wird zudem als Fluoreszenzstandardverbindung für Untersuchung der optischer Eigenschaften von Benzoperylen-Perylen-Bichromophoren eingesetzt⁷.

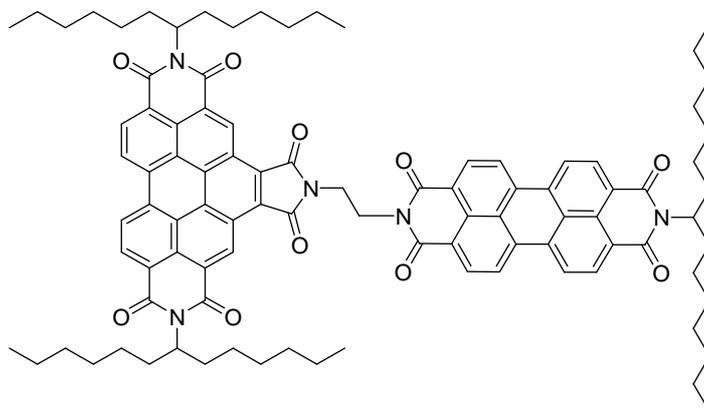


Abbildung 5: Struktur des Breitbandfarbstoffs C25 (5).

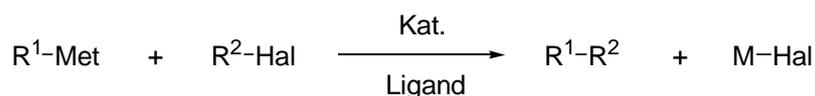
Perylenfarbstoffe zeichnen sich neben ihrer herausragenden optischen Eigenschaften (u. a. hohe Lichtechtheit) sowohl durch eine hohe chemische Inertheit gegenüber konzentrierter Mineralsäuren (z. B. Schwefelsäure) und Laugen (Kaliumhydroxid oder konz. Bleichlauge (25 %))⁸ als auch durch eine hohe thermische Stabilität aus⁹.

^v 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-octylonyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid)] wird als **C25** bezeichnet

1.2. Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen

Kreuzkupplungsreaktionen metallorganischer Reagenzien mit organischen Halogeniden oder Triflaten haben sich in den letzten Jahrzehnten zu einem der wichtigsten C-C-Verknüpfungsverfahren in der chemischen Synthese entwickelt. Bis in die Mitte der 1960er Jahre war die großflächige Anwendung metallorganische Syntheseprozesse bei der Darstellung komplexer chemischer Strukturen stark begrenzt. Die meist verwendeten hochreaktiven Grignard- und Organolithiumreagenzien ermöglichten meist nur C-C-Verknüpfungen mit Alkylhalogeniden im Rahmen nucleophiler Substitutionsreaktionen und zeigten zudem äußerst geringe Chemoselektivitäten gegenüber diversen funktionellen Gruppierungen.

Erst durch den Zusatz von Ni(II)-Komplexen konnten in den frühen 1970er Jahren metallorganische C-C-Verknüpfungsreaktionen auf die Kupplung von Aryl- oder Alkenylhalogeniden mit Grignard-Reagenzien ausgedehnt werden^{10,11}. Vor allem die Entwicklung Palladium-katalysierter Kreuzkupplungen unter Verwendung von Phosphin-Liganden ermöglichte in den Folgejahren die Entwicklung neuartiger Reaktions- und Funktionalisierungsprinzipien in der organischen Synthesechemie (siehe Abbildung 6).



R¹, R² = Alkyl-, Alkenyl-, Alkenyl-
Hal = Halogen; Met = Metall

Abbildung 6: Allgemeines Reaktionsschema Übergangsmetall-katalysierter Kreuzkupplungen.

So konnten z. B. durch *Heck* und *Sonogashira* Pd-katalysierte Methoden entwickelt werden, die eine gezielte Synthese alkenyl- bzw. alkynylsubstituierter arylischer Verbindungen ermöglichten^{12,13}. Die Bereitstellung neuartiger Pd-katalysierter Aryl-Aryl-Verknüpfungstechniken eröffneten in der Folge selektivere Synthesen und höhere Gesamtausbeuten der jeweiligen Reaktionen. So konnte die bereits bekannte Ni(II)-katalysierte *Kumada-Kreuzkupplung* von Magnesiumorganen um eine Reihe neuartiger Kreuzkupplungsmethoden erweitert werden. Im Jahr 1976 wurde durch *Negishi* eine Reaktionsvorschrift zur

Pd-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion von arylischen Zinkorganyleen mit Arylhalogeniden vorgestellt¹⁴. *Suzuki* verwendete Boronsäure-funktionalisierte Arylderivate für die anschließende Pd-katalysierte Kreuzkupplung mit Arylhalogeniden¹⁵, während *Stille* vom erfolgreichen Einsatz von Zinnorganyleen in den entsprechenden Reaktionsmethoden berichtete¹⁶. In Abbildung 7 ist der Katalysezyklus einer Pd- Kreuzkupplung dargestellt.

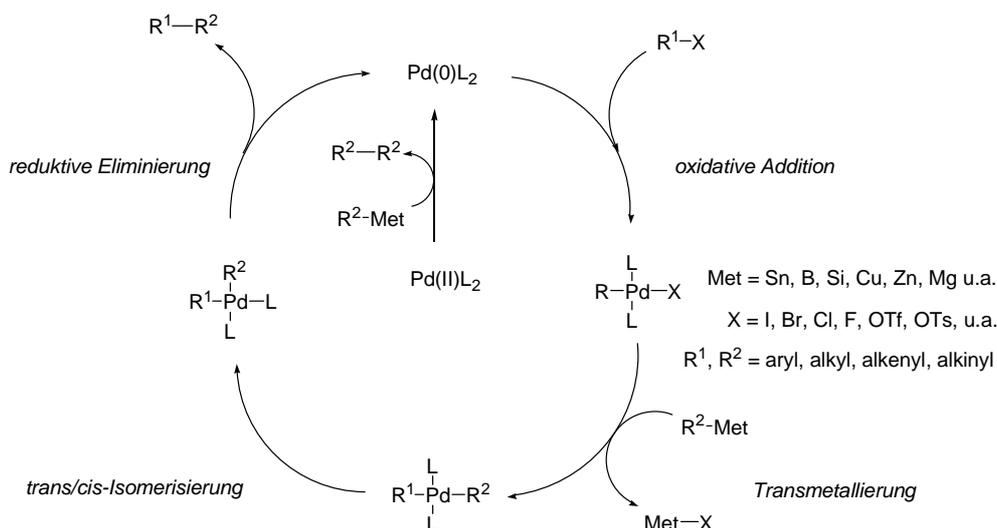


Abbildung 7: Mechanismus einer Pd-katalysierten Kreuzkupplung, Met = Metall.

Zunächst erfolgt die *in situ*-Synthese der katalytisch aktiven Pd(0)-Spezies durch Reduktion mit einem Überschuss am metallorganischen Reagenz R²-Met. Im Anschluss erfolgt eine oxidative Addition der elektrophilen, arylhalogenierten Verbindung R¹-X an das Pd(0)-Zentrum. Über einen Transmetallierungsschritt wird der organische Rest R² vom metallorganischen Reagens R²-Met auf den Pd(II)-Komplex übertragen. Nach einer *trans/cis*-Isomerisierung und abschließender reduktiver Eliminierung wird das gekuppelte Produkt R¹-R² generiert und die katalytisch aktive Pd(0)-Spezies zurückerhalten¹⁷.

Mithilfe metallorganischer Kupplungsreaktionen konnte in den vergangenen Jahrzehnten Methodiken zur selektiven Funktionalisierung arylischer Derivate entwickelt werden, welche neuartige Substitutionsmuster und Funktionalitäten an arylischen Grundstrukturen generieren können. Anwendungen dieser Synthesetechniken finden sich in nahezu allen wissenschaftlichen und technischen Bereichen der chemischen Synthese wieder. So werden diese Funktionalisierungsprinzipien sehr erfolgreich u. a. in der Naturstoffsynthese, zur

Darstellung von supramolekularen Synthesebausteinen oder in der pharmazeutischen Wirkstoffsynthese angewandt.

1.3. FRET: Förster Resonanz Energie Transfer

Die Theorie eines strahlungslosen Energietransfers zwischen zwei chromophoren Einheiten wurde erstmals im Jahre 1946 von Theodor Förster umfassend beschrieben¹⁸. Heute stellt dieses physikalische Modell die Grundlage für zahlreiche analytische Anwendungen in den verschiedensten naturwissenschaftlichen Bereichen, wie z. B. der Biophysik und Biochemie, dar, denn mit Hilfe der *Förster Theorie* können intermolekulare Chromophorenabstände im Bereich von 1-10 nm exakt bestimmt werden.

Die physikalische Theorie des *Förster Resonanz Energie Transfers* (FRET) geht von einem System aus, welches in Nanometerdimensionen zwei Farbstoffmoleküle mit einem bestimmten Abstand zueinander besitzt. Zunächst wird hierbei ein hypsochrom absorbierender Farbstoff (Donor) durch elektromagnetische Strahlung in einen elektronisch angeregten Zustand versetzt. Ein kleiner Energiebetrag der aufgenommenen Anregungsenergie wird im Anschluss durch thermische Relaxation an die Umgebung abgegeben, bis sich das Farbstoffsystem (Donor) energetisch im Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands befindet. Aus diesem Zustand erfolgt anschließend über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ein strahlungsloser Energieübertrag auf ein zweites Farbstoffmolekül (Akzeptor), welches dadurch in einen angeregten elektronischen Zustand versetzt wird. Nach thermischer Relaxation des Akzeptormoleküls in den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands kann eine Energieabgabe in Form von Fluoreszenzlicht an die Umgebung erfolgen. Diese ist jedoch nicht in allen bioanalytischen Anwendungen des *Förster Energie Transfers* notwendig, da in vielen Beispielen die Anregungsenergie auf nicht fluoreszierende Chromophore übertragen wird und somit nicht das abgestrahlte Fluoreszenzlicht, sondern eine resultierende Fluoreszenzlöschung der Donoreinheit als analytisches Kriterium gilt.

Die Effizienz E des *Förster Energie Übertrags* von einer lichtabsorbierenden Donoreinheit auf eine lichtemittierende Akzeptoreinheit kann durch Gleichung (1) verdeutlicht werden, wobei k_T die Förster-Energietransferrate und k_{nr} die Geschwindigkeitskonstante für strahlungslose Desaktivierung des elektronisch angeregten Zustands der Donoreinheit, darstellt.

$$E = \frac{k_T}{k_T + k_{nr}} \quad (1)$$

Für eine hohe Effizienz von FRET ist somit eine um Größenordnungen höhere Förster-Energietransferrate k_T im Vergleich zu k_{nr} notwendig. k_T ist wie in Gleichung 2 gezeigt von mehreren Faktoren beeinflusst.

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

J bezeichnet das Überlappungsintegral zwischen dem Fluoreszenzspektrum des Energie-Donors und dem Absorptionsspektrum des Energie-Akzeptors (siehe Gleichung 3).

$$J = \frac{\int d\lambda \cdot F_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4}{\int d\lambda \cdot F_D(\lambda)} \quad (3)$$

Die Fluoreszenzquantenausbeute des Donors wird mit dem Faktor ϕ_D in Gleichung 2 berücksichtigt, so dass sowohl ein großes Überlappungsintegral J des Fluoreszenzspektrums des Donors und des Absorptionsspektrum des Akzeptors, als auch eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute der Donoreinheit einen effizienten *Förster Energie Übertrag* begünstigen. Zudem spielt die relative Orientierung κ^2 der elektronischen Übergangsdipolmomente der beiden Farbstoffkomponenten zueinander eine entscheidende Rolle bzgl. der Effizienz der Übertragungsrate (siehe Abbildung 8).

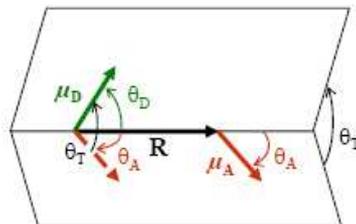


Abbildung 8: Mögliche Orientierungen der dipolaren Übergangsmomente in einem bichromophoren System¹⁹.

Gleichung 4 verdeutlicht nun, dass eine optimale Energieübertragung im Falle einer Parallelität der Übergangsdipolmomente zu erwarten wäre, während eine Orthogonalität den *Förster Energie Transfer* verhindern würde. Im Fall frei beweglicher Farbstoffe wird ein über alle Orientierungsmöglichkeiten gemittelter Wert von $2/3$ für κ^2 angenommen.

$$\kappa^2 = (\cos\theta_T - 3\cos\theta_D \cos\theta_A)^2 \quad (4)$$

Zudem ist die FRET-Rate von der Fluoreszenzlebensdauer des Donors abhängig, die aus der reziproken Summe der Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenz, eines Energietransfers in den T^1 -Zustand der Donoreinheit und der strahlungslosen Desaktivierung des elektronisch angeregten Zustandes resultiert (siehe Gleichung (5)).

$$\tau_D = \frac{1}{k_F + k_{isc} + k_{nr}} \quad (5)$$

Gemäß Gleichung 2 ist die Geschwindigkeitskonstante k_T indirekt proportional zur sechsten Potenz des Abstandes R zwischen den Mittelpunkten der dipolaren Übergangsmomente. Im Rahmen der analytischen Anwendung der Methodik kann für jedes bichromophore Farbstoffsystem der sog. *Förster-Radius* R_0 bestimmt werden, welcher den Abstand zwischen den Chromophoren bezeichnet, an dem die Effizienz des strahlungslosen *Förster Energie Übertrags* nur noch 50 % beträgt. Damit besteht die Möglichkeit für ein standardisiertes Farbstoffsystem, Chromophorenabstände präzise und zeiteffizient zu analysieren.

1.4. Problemstellung

1. Entwicklung Übergangsmetall-katalysierter Methoden zur selektiven Funktionalisierung von Perylenbisimiden

- Entwicklung von Funktionalisierungsmethoden arylhalogener Perylenfarbstoffe zur Darstellung multichromophorer Systeme mit Alkynyl-Linkern unter Verwendung der *Sonogashira-Kreuzkupplung*
- Entwicklung oxidativer Kupplungsmethoden von Alkylgruppen zur Darstellung orientierter symmetrischer, cyclophanartiger und unsymmetrischer homo- und heterochromophorer Perylensysteme
- Entwicklung von Funktionalisierungsmethoden arylhalogener Perylenfarbstoffe zur Darstellung multichromophorer Systeme mit Alkin-Brücke unter Verwendung der *Heck-Kupplungsreaktion*

2. FRET in orthogonal angeordneten Benzoperylen-Perylen-Bichromophoren

- Untersuchung der Abstandsabhängigkeit der FRET-Effizienz durch Synthese geeigneter Benzoperylen-Perylen-Modellsysteme mit orthogonal stehenden elektronischen Übergangsdipolmomenten mit Hilfe Übergangsmetall-katalysierter Kupplungsmethoden
- Einführung eines linearen, aliphatischen Spacerfragment zur effizienten elektronischen Entkopplung von zwei chromophoren Einheiten und Untersuchung der optischen Eigenschaften derartiger Substanzen

3. Herstellung und Charakterisierung fluoreszierender Nano-Hybridstrukturen auf Silica-Perylen-Basis

- Entwicklung von Funktionalisierungsmethoden zur Synthese terminal-silylierter Perylenderivate
- Entwicklung einer geeigneten Verknüpfungsmethodik zur kovalenten Bindung terminal-silylierter Perylenfarbstoffe an oberflächlich hydroxylierten Nanostrukturen
- Synthese von fluoreszierenden Silica-Nanodispersionen für diverse Wellenlängenbereiche und verschiedene Lösemittel

2. Theoretischer Teil

2.1. Übergangsmetall-vermittelte Kupplungsreaktionen als Synthesewerkzeug zur terminalen Funktionalisierung arylhalogenierter Perylenbisimide

Übergangsmetall-vermittelte Kupplungsreaktionen zur C-C-Bindungsknüpfung sind eine der wichtigsten Funktionalisierungsmethoden der modernen organischen Chemie. Durch die Entwicklung neuartiger Katalysatorsysteme ist es seit Mitte der 1970er Jahre gelungen, diese Syntheseprozesse in der organischen Chemie zu etablieren und in den verschiedensten wissenschaftlich- und industriell-chemischen Bereichen als wichtiges Synthesewerkzeug zu verankern. Im ersten Teil dieser Dissertationsarbeit sollten nun die unterschiedlichen Funktionalisierungsprinzipien der Übergangsmetall-katalysierten Kupplungsreaktionen auf die Derivatisierung der Substanzklasse der Perylenfarbstoffe ausgedehnt werden. Die Entwicklung geeigneter Synthesemethodiken für die selektive Funktionalisierung von Perylenbisimiden mit geeigneten Alkynyl-, Alkenyl- und Aryl-Substraten, steht in diesem Abschnitt ebenso im Vordergrund wie die Synthese bichromophorer Farbstoffsysteme mittels der bereits erwähnten Methoden. Durch die Anwendung Übergangsmetall-vermittelter Kupplungsreaktionen sollten zum einen neuartige Substitutionsmuster in der Peripherie der Perylenchromophore bereitgestellt und die eventuell daraus resultierenden, neuartigen optischen Eigenschaften der Farbstoffe charakterisiert werden. Zum anderen würden die verschiedenen Reaktionstypen die Verknüpfung der Perylenbisimide mit diversen funktionalisierten Derivaten z. B. aus der Substanzklasse der Naturstoffe ermöglichen. Die Synthese bichromophorer oder multichromophorer Systeme, deren interchromophore Spacerfragmente eine definierte Gestalt und definierte geometrischen Eigenschaften aufweisen, sowie die spektroskopisch-optische Analyse sind ebenfalls Ziele dieses Abschnitts. Es sollten in diesem ersten Teil der Arbeit somit Methodiken entwickelt und getestet werden, die zum einen eine effiziente Bichromophorsynthese garantieren und zum anderen eine gezielte Orientierung der einzelnen chromophoren Einheiten im System erlauben.

2.1.1. Derivatisierung von Perylenbisimiden mittels Palladium-katalysierter sp^2 - sp -Kreuzkupplung

2.1.1.1. Peripherie-Funktionalisierung arylhalogener Perylenbisimide mit terminal-alkinylischen Substraten

Palladium-katalysierte sp^2 - sp -Kupplungsreaktionen zwischen Aryl- oder Alkenylhalogeniden/triflaten und terminalen Alkinen sind ein wichtiges Synthesewerkzeug für die Darstellung von Arylalkinen und konjugierten Eninen. Derartige Strukturelemente dienen u. a. als Precursorsubstanzen für die Darstellung von Naturstoffen, Pharmazeutika oder einer Reihe weiterer Produkte der organischen Synthesechemie²⁰. Nachdem *Heck*¹² und *Cassar*²¹ im Jahre 1975 von der erfolgreichen Palladium-katalysierten Aryl- und Alkenylierung von Alkenen berichteten, erweiterten *Sonogashira* und *Hagihara* im gleichen Jahr dieses Konzept um die Alkinylierung von Arylhalogeniden und Aryltriflaten²². Diese sp^2 - sp -Kupplungsreaktion wird im Allgemeinen als *Sonogashira-Kreuzkupplung* bezeichnet und bedient sich in ihrer klassischen Variante neben einem Palladium-Katalysator, an katalytischen Mengen von CuI.

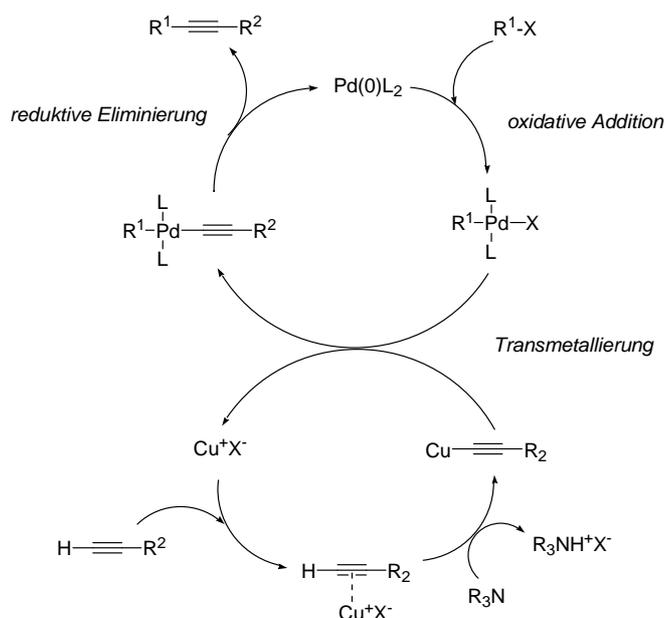


Abbildung 9: Mechanismus der *Sonogashira-Kreuzkupplung*.

Wie in Abbildung 9 dargestellt besteht der Katalysezyklus aus zwei unabhängigen Einheiten, die über eine Ummetallierungsreaktion miteinander verknüpft sind. Zunächst erfolgt eine relativ rasche oxidative Addition eines Aryl-, Heteroaryl-, oder Vinylhalogenids/triflats an die effektive Katalysatorspezies Pd(0)L₂, welche aus Reduktion der eingesetzten Palladium(II)-Substrate durch *n*-Elektronen-Donoren (z. B. Phosphine, Amine, Ether) über σ -Komplexierung, Dehydropalladierung und abschließender reduktiver Eliminierung gebildet wird. Im nächsten Schritt wird der Pd-Katalysezyklus mit dem des Cu(I)-Co-Katalysators verknüpft. Im Cu-Zyklus erfolgt zunächst die π -Komplexierung des Cu(I)-Kations an die acetylenische Funktion des eingesetzten terminalen Alkinderivats. Durch diese Koordination sinkt der *pK_a*-Wert des alkinylischen Protons soweit ab, dass eine Deprotonierung durch eine zugesetzte Trialkylaminbase ermöglicht wird. Dadurch wird die Bildung eines terminalen Kupferacetylids mit σ -Komplexierung ermöglicht. Dieses wird durch eine Transmetallierungsreaktion auf das Palladium(II)-Zentrum übertragen und nach anschließender *trans/cis*-Isomerisierung und reduktiver Eliminierung wird die acetylenische Aryl-Spezies erhalten.

Im Folgenden sollte das Konzept der acetylenischen Funktionalisierung arylhalogenerter Substrate auf die Stoffklasse der Perylenbisimide übertragen werden, wobei eine terminale Funktionalisierung entlang der *N-N*-Molekülachse des Perylenbisimids im Fokus des Forschungsinteresses stand. Hierfür mussten zunächst geeignete Arylhalogenid-funktionalisierte, unsymmetrisch-substituierte Perylenbisimide bereitgestellt werden, die sowohl die entsprechende Funktionalität tragen, als auch eine gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln aufweisen. Ausgehend von **S-13** wurde zunächst über eine Verseifungsreaktion mit KOH in *tert*-Butanol das unsymmetrische Derivat **S-13-MIMA (3)** hergestellt²³, welches in Kondensationsreaktionen in geschmolzenem Imidazol bei 140°C mit *para*-halogenierten Phenyl- bzw. Benzylaminen umgesetzt wurde. In sehr guten Ausbeuten von bis zu 85 % konnten auf diese Weise die terminal-halogenierten Perylenbisimide **6**, **7**, **8** und **9** als halogenierte Perylenvorstufen elementaranalysenrein erhalten werden (siehe Abbildung 10). Die neu eingefügten halogenierten Substituenten haben aufgrund ihrer Position entlang der *N-N*-Molekülachse keinen Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Perylenchromophors und sind folglich von diesem elektronisch entkoppelt.

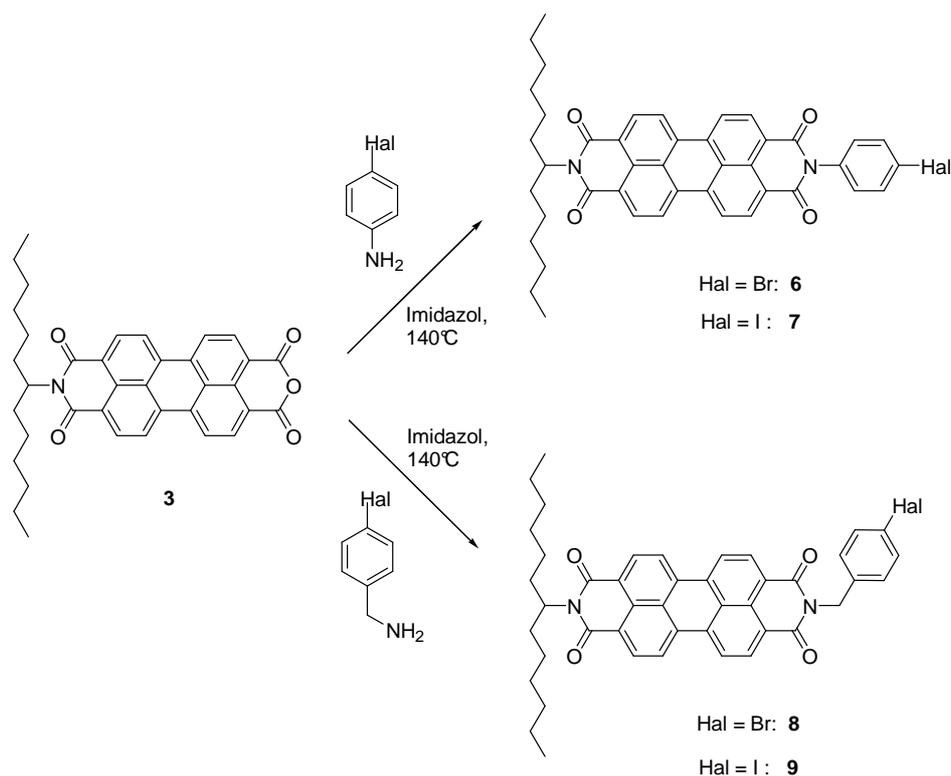


Abbildung 10: Synthese unsymmetrisch-substituierter *para*-arylhalogenerter Perylenvorstufen.

Als acetylenische Ausgangsverbindungen für die *Sonogashira*-Reaktionen mit arylhalogenierten Perylenbisimiden wurden 1-Heptin und Benzylpropargylether verwendet. Unter Bereitstellung des Katalysatorsystems $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2/\text{CuI}$, des Phosphinliganden Triphenylphosphin, der Trialkylaminbase Triethylamin und des Lösemittels THF konnten bei der Umsetzung der iodierten Perylenderivate **7** und **9** mit den jeweiligen terminalen Alkinen bei 80°C die acetylenisch-funktionalisierten Perylenbisimide **10**, **11** und **12** in guten Ausbeuten und hoher Reinheit erhalten werden (siehe Abbildung 11). Charakteristisch für eine erfolgreiche terminale Alkin-Kupplung der halogenierten Perylenfarbstoffe sind zum einen die im Vergleich zu den terminal-alkinylischen Edukten unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der acetylenischen Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum und zum anderen die jeweils positiven Ergebnisse der hochauflösenden Massenspektroskopie (HRMS). Aus Versuchen unter Verwendung der entsprechenden bromierten Perylenspezies **6** und **8** und vergleichbaren Reaktionsbedingungen resultierten sowohl deutlich längere Reaktionszeiten, als auch schlechtere Ausbeuten an den entsprechenden Reaktionsprodukten, so dass im Folgenden iodierte Perylenvorstufen für die Übergangsmetall-vermittelten Kupplungsreaktionen verwendet wurden.

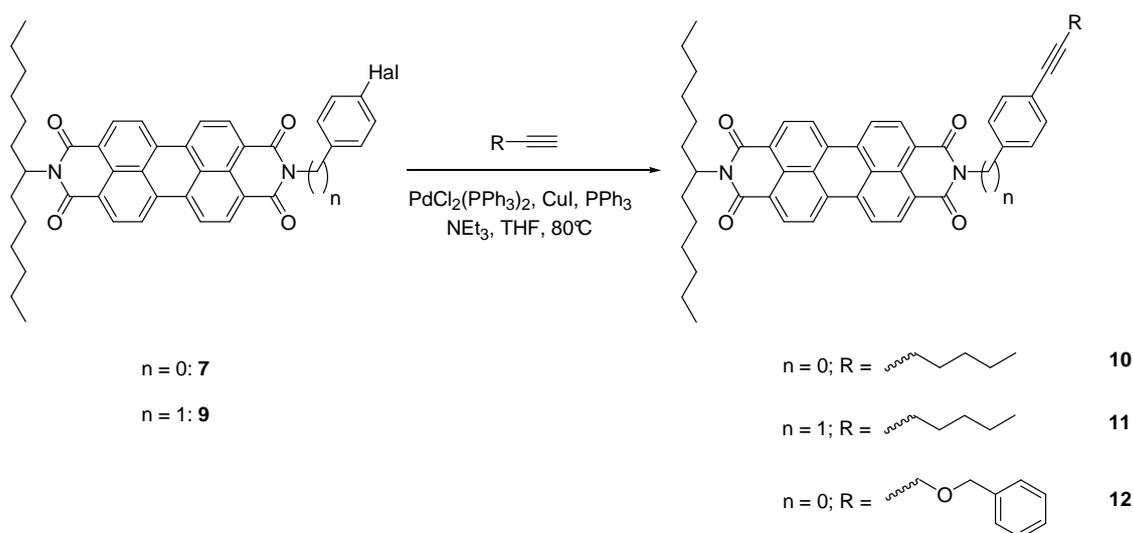
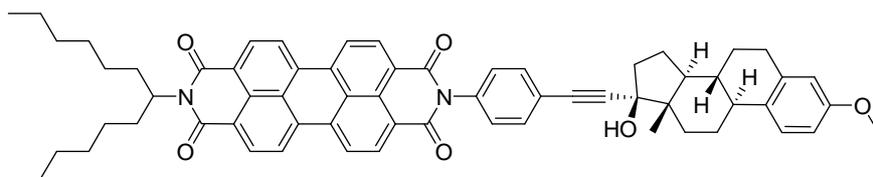
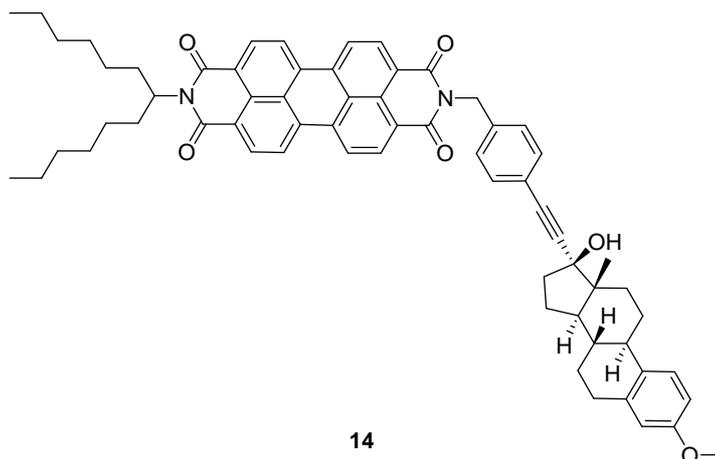


Abbildung 11: Sonogashira-Kreuzkupplungen an arylhalogenierten Perylenfarbstoffen.

Diese Ergebnisse der terminalen Acetylenfunktionalisierung wurden nun auf die Fluoreszenzmarkierung von halogenierten Perylenbisimiden mit alkinylfunktionalisierten Hormonderivaten angewendet. *H. Langhals* und *A. Obermeier* berichteten bereits im Jahr 2008 von der erfolgreichen Markierung der Hormonwirkstoffe Ethisteron und Mestranol an azidobenzylfunktionalisierte Perylenbisimide unter Verwendung der dipolaren [3+2]-Cycloaddition (*Click-Reaktion*)²⁴. Diese Reaktionen verliefen jedoch zum einen unter Verlust der acetylenischen Teilstruktur ab und zum anderen konnte durch die spezifische Eduktgeometrie keine starre Orientierung des Übergangsdipolmoments des Chromophors zur Molekülachse des Steroid-Derivats erreicht werden. Beide Aspekte können bei einer *Sonogashira-Kupplung* halogenerter Perylenderivate mit den entsprechenden Hormonderivaten vermieden werden. Unter Verwendung der Standardbedingungen, die sich in den Testreaktionen bewährt haben, konnten die Mestranol-funktionalisierten Perylenbisimide **13** und **14** in sehr guten Ausbeuten bis zu 80 % erhalten werden (siehe Abbildung 12). Durch Kupplung von Mestranol an das Phenyljodid-funktionalisierte Perylenbisimid **7** konnte zudem eine Linearität des Übergangsdipolmoments des Chromophors mit der Molekülachse des Mestranols erzielt werden.



13



14

Abbildung 12: Darstellung der Mestranol-substituierten Perylenbisimide **13** und **14**.

Durch den Einsatz in kompetitiven Rezeptorassays wären derartige Substanzen für eine Hormontiterbestimmung im menschlichen Organismus prädestiniert. Allerdings weisen Perylenbisimid-Derivate im Allgemeinen eine Unlöslichkeit in wässrigen Medien auf, welche die analytischen Anwendungsmöglichkeiten der Derivate **13** und **14** im Bezug auf biologische Systeme stark begrenzt. Als Lösungsansatz hierfür könnte eine von *H. Langhals* und *T. Pust* entwickelten Methode^{25,26} dienen, mit der lipophile Perylenfarbstoffe in wässrige Tensid-Nanodispersionen eingebracht und im Nanomaßstab gelöst werden können. Gemäß dieser Methode konnten mit **14** besetzte Natriumdodecylsulfat-Nanomicellen in wässriger Lösung hergestellt werden. Hierbei wurden um einen Eindruck von den Massenverhältnissen zu vermitteln zunächst 1.16 g Natriumdodecylsulfat in 15 mL destilliertem Wasser gelöst und auf 50°C erhitzt, bis sich ein farbloses Gel bildete. Im Anschluss wurden 100 µg des Farbstoffs **14** und wenige Tropfen Chloroform dem Gel zugegeben, bei 50°C einer Ultraschallbehandlung unterzogen und mit 30 mL Wasser verdünnt. Es resultierte eine stark fluoreszierende wässrige Lösung aus mit **14** beinhaltenden Natriumdodecylsulfat-Nanomicellen (siehe Abbildung 13).

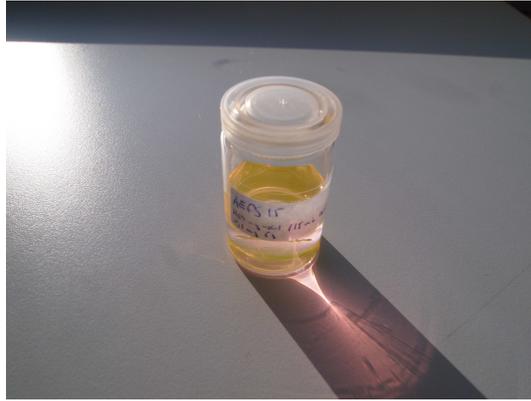


Abbildung 13: Wässrige Lösung von mit Farbstoff 14 besetzten SDS^{vi}-Nanomicellen.

Die optischen Spektren der wässrigen Lösungen deuten auf größtenteils isolierte Perylenbisimid-Chromophore im Innern der Micellen hin. Diese Annahme wird durch die hohe Fluoreszenzquantenausbeute der wässrigen Lösungen von 79 % bestätigt (siehe Abbildung 14).

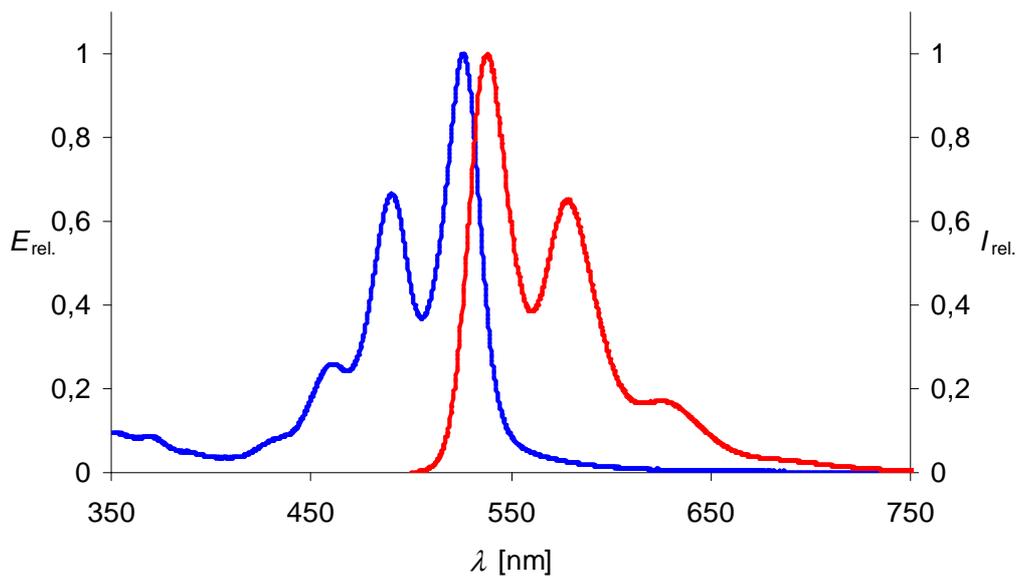


Abbildung 14: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot) einer wässrigen Natriumdodecylsulfat Nanodispersion mit Farbstoff 14.

Derartige wässrige, nanomicellare Medien von fluoreszenzmarkierten Naturstoffderivaten könnten zukünftig wichtige Nachweis-Systeme in biologischen Systemen darstellen.

^{vi} SDS = Natriumdodecylsulfat

2.1.1.2. Darstellung bichromophorer Homo- und Heteroperylensysteme unter Verwendung der *Sonogashira-Kreuzkupplung*

In Kapitel 2.1.1.1 gelang eine terminale Alkynyl-Funktionalisierung von Perylenbisimiden über Übergangsmetall-vermittelte Kupplungsmethoden. Im folgenden Abschnitt sollte dieses Modifikationsschema auf die Darstellung homogener und heterogener, bichromophorer Systeme mittels *Sonogashira-Kreuzkupplung* ausgedehnt werden.

Für die Synthese gut-löslicher, terminal-alkynylischer Perylenbisimide wurden zunächst β -bisbutylsubstituierte, terminal-acetylenische Amine unterschiedlicher Kettenlänge benötigt, welche im Anschluss in einer Kondensationsreaktion mit **S-13-MIMA (3)** zu den unsymmetrisch-substituierten, terminal-alkynylischen Perylenbisimiden umgesetzt wurden. Zunächst erfolgte durch Reaktion mit LDA und BuI in THF eine zweifache Butylierung der jeweiligen terminal-acetylenischen Nitrile zu den β -dibutylsubstituierten, alkynylischen Verbindungen **15**, **16** und **17**. Eine anschließende Reduktion der jeweiligen Nitrilfunktionen zu den terminalen Aminderivaten **18**, **19** und **20** gelang mit LiAlH_4 in Diethylether (siehe Abbildung 15).

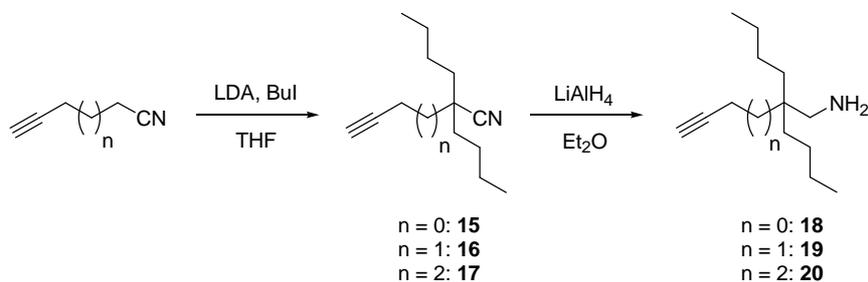


Abbildung 15: Reaktionsschema zur Darstellung β -dibutylsubstituierter terminal-alkynylischer Amine.

Die entsprechend substituierten Amine konnten in guten Ausbeuten von bis zu 67 % und hoher Reinheit erhalten werden und wurden in der Folge Kondensationsreaktionen mit **S-13-MIMA (3)** in geschmolzenem Imidazol bei 140°C unterzogen. In sehr guten Ausbeuten von bis zu 81 % konnten die unsymmetrisch-substituierten, terminal-acetylenischen Perylenbisimide **21**, **22** und **23** elementaranalysenrein erhalten werden und stellten nun geeignete alkynylische Ausgangsprodukte für die folgenden Bichromophordarstellungen mit terminal-halogenierten Perylenspezies mittels *Sonogashira-Kreuzkupplung* dar (siehe Abbildung 16).

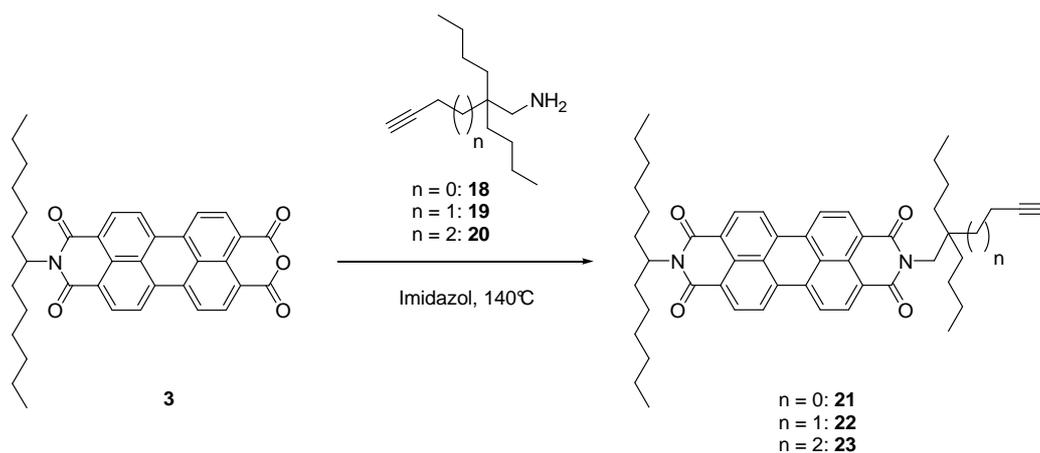


Abbildung 16: Syntheschema zur Darstellung der terminal-alkynylischen Perylenbisimide **21**, **22** und **23**.

Unter den in Abschnitt 2.1.1.1 entwickelten Reaktionsbedingungen gelang durch den Einsatz des terminal-alkynylischen Perylenbisimids **22** und des *para*-Iodphenyl-substituierten Perylenderivats **7** die Synthese des in organischen Lösemitteln gut löslichen Perylenbisimid-Homobichromophors **24** (siehe Abbildung 17).

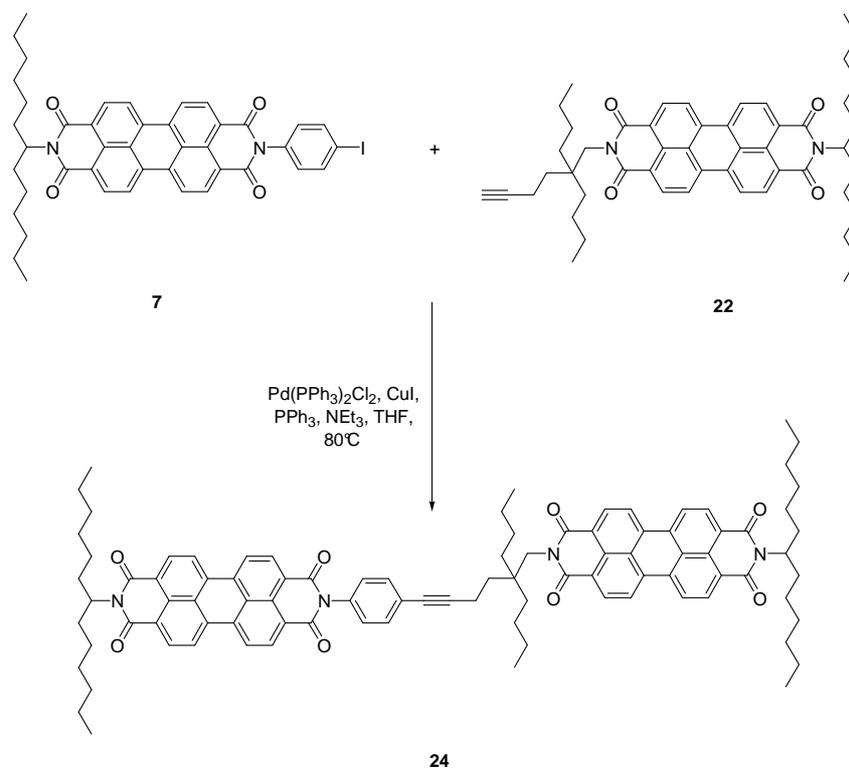


Abbildung 17: Synthese des bichromophoren Farbstoffs **24**.

Neben dem massenspektrometrischen Nachweis der Substanz mittels der FAB⁺-Methode belegen die deutlich veränderten chemischen Verschiebungen der Signale der acetylenischen C-Atome im ¹³C-NMR-Spektrum im Vergleich zu Verbindung **22** die erfolgreiche sp²-sp-Kreuzkupplungsreaktion zwischen den beiden Perylenbisimid-Edukten. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **24** in Chloroform entsprechen bzgl. ihrer Bandenlage und relativen Bandenintensitäten denen der Fluoreszenzstandardverbindung **2**. Die unveränderte Banden- und Intensitätsverteilung, sowie eine Fluoreszenzquantenausbeute von 100 % schließen zudem Aggregatbildungen aus, so dass von unabhängigen Perylenchromophoren in verdünnter Lösung ausgegangen werden kann.

Nach erfolgreicher Synthese homochromophorer Perylenbisimid-Systeme war es das Ziel, dieses Synthesekonzept auf die Darstellung heterochromophorer Perylenfarbstoffe auszudehnen. Hierzu sollte ein Bichromophor-System, bestehend aus einer Perylen- und einer Benzoperyleneinheit unter Verwendung der *Sonogashira-Kreuzkupplung* generiert werden.

Als *para*-Iodaryl-Kupplungskomponente diente das iodierte Benzoperylenderivat **25**, welches durch eine von *H. Langhals* und *S. Kirner*⁶ entwickelte Kondensationsreaktion von Benzoperylen (**4**) und 4-Iodanilin unter Verwendung von DCC^{vii} und TFA^{viii} in Chloroform in einer Ausbeute von 70 % elementaranalysenrein erhalten werden konnte (siehe Abbildung 18).

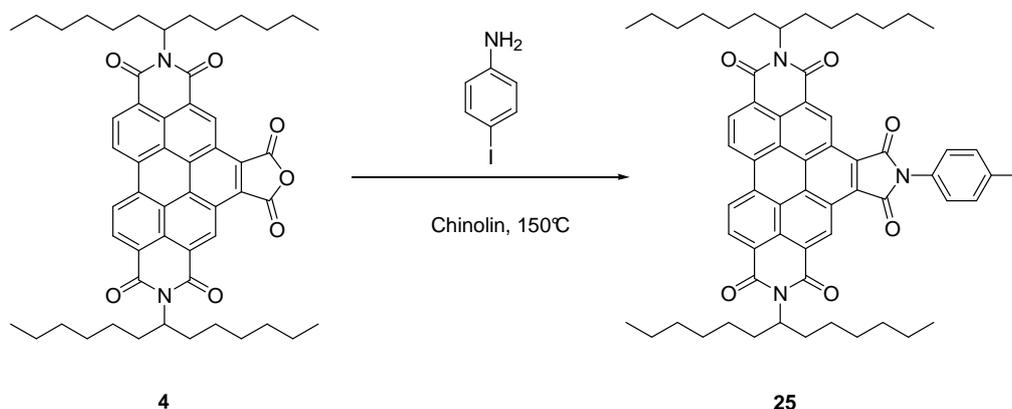


Abbildung 18: Synthese des *para*-Iodaryl-substituierten Benzoperylen-Farbstoffs **25**.

Durch die mittels *Diels-Alder-Reaktion* eingeführte Fünfring-Anhydridstruktur bzw. Imidstruktur an den Perylengrundkörpern, zeigen dass sowohl Benzoperylen (**4**) als auch das Reaktionsprodukt **25** im Vergleich zu **S-13** (**2**) deutlich hypsochrom verschobene

^{vii} DCC = *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid

^{viii} TFA = Trifluoressigsäure

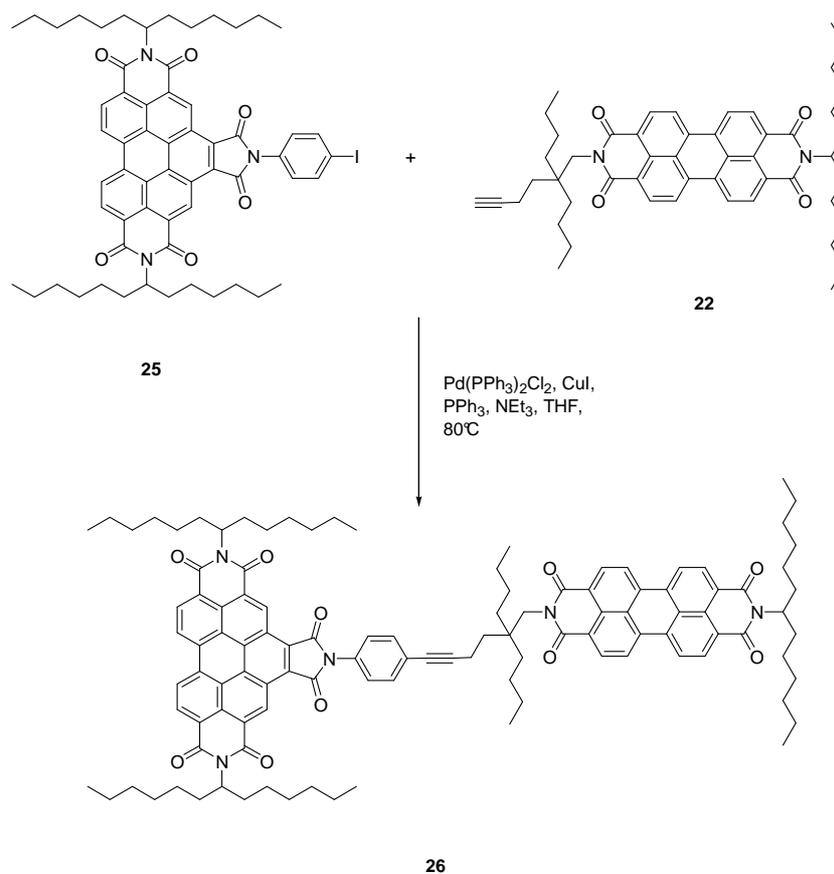


Abbildung 20: Synthese des heterogenen Bichromophors **26**.

Signifikante Belege für die erfolgreiche Synthese von **26** sind neben einer korrekten massenspektrometrischen Analyse die Ergebnisse aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen. So weisen die α -CH₂-Funktionalitäten, die sich in Nachbarschaft zu den beiden Butylresten befinden, ein korrektes Verhältnis der Integralwerte zu den α -CH-Gruppen der drei 1-Hexylheptylreste im ¹H-NMR-Spektrum auf. Zudem zeigen die acetylenischen C-Atome der Verbindung **26** im Vergleich zum Edukt **22** eine deutliche chemische Tieffeldverschiebung, was eine arylische Substitution der terminalen Alkynyl-Einheit belegt.

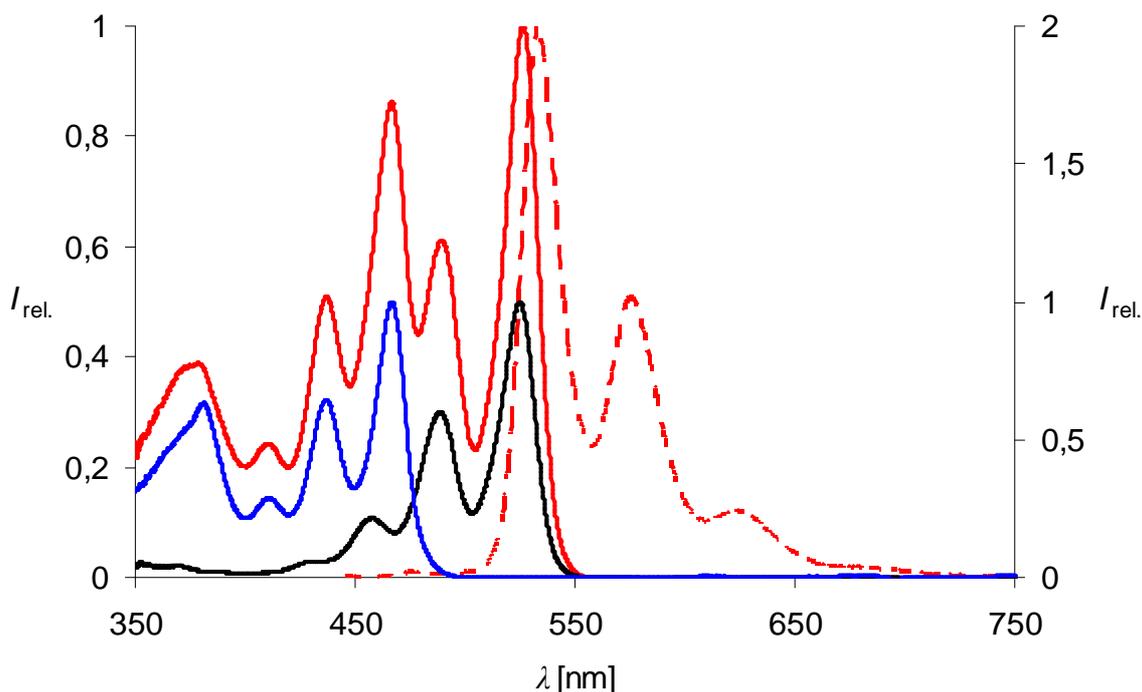


Abbildung 21: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (rot-gestrichelt) von 26 (linke Achse) im Vergleich zu den Absorptionsspektren von 25 (blau) und 22 (schwarz) (jeweils rechte Achse; zur besseren Übersichtlichkeit gestaucht).

In Abbildung 21 ist deutlich erkennbar, dass das Absorptionsspektrum von **26** als Additionsprodukt der Absorptionsspektren der jeweiligen Edukte interpretiert werden kann. Sowohl die Lage der einzelnen Banden, als auch deren Intensitätsverteilung entspricht den Erwartungen für die Synthese derartiger bichromophorer Systeme. Die Fluoreszenzspektren, welche aus der Anregung des Farbstoffs an den relativen Maxima der Absorptionsbanden resultieren, sind bezüglich ihrer Bandenlagen und –intensitäten deckungsgleich und entsprechen denen des Perylenmonochromophors **22**. Grund hierfür ist ein *Förster Energie Transfer* (FRET) der Fluoreszenzenergie der Benzoperylen- auf die Peryleneinheit, der sämtliche unabhängige Eigenfluoreszenz der Benzoperylen-Einheit unterbindet. Die Fluoreszenzquantenausbeute bei einer Anregungswellenlänge von 436 nm, bei der vornehmlich die Benzoperylen-Einheit absorbiert, beträgt 25 %. Demnach wird maximal ein Viertel der bei 436 nm absorbierten Photonen auf den Perylenchromophor übertragen. Ein möglicher Grund hierfür ist neben einer Abstandsabhängigkeit des FRET-Mechanismus, eine nach wie vor existente Fluoreszenzdesaktivierung der Benzoperyleneinheit durch SET des arylischen Spacerfragments. Allerdings zeigt eine Fluoreszenzquantenausbeute von 25 % im

Vergleich zu 1 % im Falle des Benzoperylenedukts **25**, dass im Falle von Farbstoff **26**, sowohl FRET als auch SET als zwei konkurrierende energetische Prozesse gleichzeitig ablaufen. Eine systematische Untersuchung des SET und des *Förster Energie Transfers* am Modellsystem von Benzoperylen-Perylen-Bichromophoren ist die Thematik des Kapitels 2.2 dieser Arbeit.

2.1.1.3. Benzothiadiazolperylene als neuartige funktionale Perylenfarbstoffe

Funktionale organische Materialien mit spezifischen elektronischen und optischen Eigenschaften stehen in zunehmenden Maße im Fokus des Interesses von Wissenschaft und Technik^{28,29}. So sind OLEDs (*Organic Light Emitting Diodes*) oder photovoltaische Zellen auf organischer Basis, deren optische Eigenschaften aus einem delokalisierten π -Elektronensystem polycyclischer Aromaten oder Heteroaromaten resultieren in diesem Anwendungsbereich von großer Bedeutung. Perylenbisimide könnten in dem Zusammenhang aufgrund ihrer hohen chemischen und photochemischen Stabilität wertvolle Beiträge zur Entwicklung neuartiger Materialien leisten. Diese Substanzklasse zeigt meist eine hohe Kristallisationstendenz. Die daraus resultierenden Molekülpackungsgeometrien sind allerdings kaum steuerbar und somit auch kaum zu beeinflussen. Zudem treten an den Grenzflächen der einzelnen Kristallite Interferenzeffekte auf, die die Effektivität derartiger Substanzen für technische Anwendungen nachteilig beeinflussen.

Die Lösung dieses Kristallisationsproblems stellte die erfolgreiche Synthese amorpher Materialien auf Basis einer Kombination von Perylen- und Benzothiadiazoleinheiten durch ein Kooperationsprojekt der Arbeitskreise Prof. Dr. Heinz Langhals und Prof. Dr. Paul Knochel der LMU München dar³⁰. A. Walter und S. Zimdars gelang durch eine modifizierte *Negishi-Kreuzkupplungsreaktion* die selektive Funktionalisierung diverser, von mir zur Verfügung gestellter, iodierter Perylenbisimide, wobei im Falle der Farbstoffs **27** ein durch XRD-Messungen bestätigtes, vollständig amorphes Material erhalten werden konnte (siehe Abbildung 22)^{31,32}.

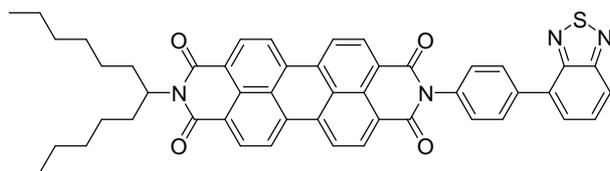


Abbildung 22: Amorphes Benzothiadiazol-substituiertes Perylenbisimid **27**.

Neben einer amorphen Festkörperstruktur zeigt Farbstoff **27** des Weiteren interessante optische Effekte, wie z. B. einen nahezu quantitativen *Förster Energie Übertrag* von der Benzothiadiazol- auf die Peryleneinheit.

Ziel dieses Abschnitts sind Verbindungen mit Abstandsverlängerungen zwischen der Perylenbisimid- bzw. Perylenmonoimid- und der Benzothiadiazoleinheit, sowie die Untersuchung der optischen und kristallographischen Eigenschaften der neu dargestellten Verbindungen. Hiefür sollten geeignete Synthesemethoden entwickelt werden. Zusätzlich sollte ein trichromophores System, welches aus einem Benzothiadiazol-, einem Perylen- und einem imidazol-annelierten Perylenchromophor besteht, erstmals synthetisiert und dessen Eigenschaften charakterisiert werden. Als geeignete Kupplungsmethode sollte die im vorherigen Abschnitt bereits ausführlich diskutierte, *Sonogashira-Reaktion* zur Kupplung sp^2 - und sp -hybridisierter Kohlenstoffatome dienen.

Als terminal-acetylenisches Ausgangsmaterial mit möglichst großem Alkin-Chromophor-Abstand wurde Farbstoff **23** gewählt, während als iodiertes Benzothiadiazol-Edukt, das von *S. Zimdars* zur Verfügung gestellte 4-(4-Iodophenyl)benzo[1,2,5]thiadiazol (**28**) in der nachfolgenden *Sonogashira-Kreuzkupplungsreaktion* verwendet wurde. Unter *Sonogashira*-Standardbedingungen mit $Pd(PPh_3)_2Cl_2/CuI$ als Katalysatorsystem und Triethylamin als Base konnte das gewünschte Produkt **29** in sehr guter Ausbeute von 78 % elementaranalysenrein erhalten werden (siehe Abbildung 23).

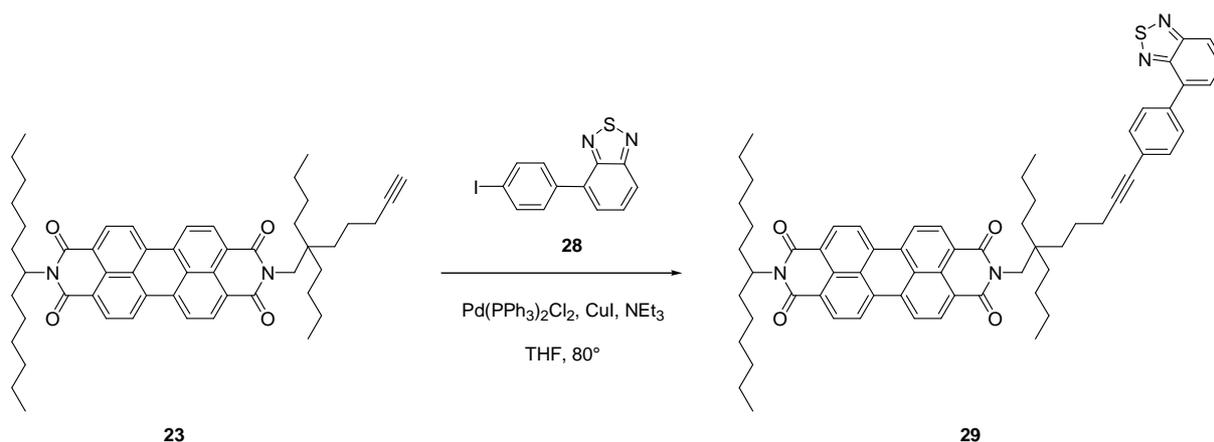


Abbildung 23: Synthese des Benzothiadiazol-funktionalisierten Perylenfarbstoffs **29**.

Die Analyse des Absorptionsspektrums von **29** zeigt, dass die überwiegende Integralfäche des Spektrums aufgrund des weitaus höheren Extinktionskoeffizienten im Vergleich zur

Benzothiadiazoleinheit dem Perylenchromophor zuzuordnen ist. Die Absorptionsbanden des Benzothiadiazols sind deutlich im Bereich von 280–410 nm zu erkennen, wobei durch die neu an das Benzothiadiazol-System angefügte Acetyleneinheit das chromophore System verlängert ist. Damit ist eine leichte bathochrome Verschiebung der entsprechenden Banden im Vergleich zum eingesetzten Edukt zu beobachten. Das Fluoreszenzspektrum, welches bei einer Anregungswellenlänge von 368 nm aufgenommen wurde, ist deckungsgleich mit dem Fluoreszenzspektrum bei einer spezifischen Perylen-Anregungswellenlänge von 488 nm (siehe Abbildung 24). Zudem wurde keinerlei Eigenfluoreszenz des Benzothiadiazol detektiert, so dass eine Fluoreszenzquantenausbeute von 71 % bezogen auf den **C25**-Standard (**5**) in Chloroform ermittelt werden konnte. Somit ist von einem *Förster-Anregungsenergietransfer* auszugehen, der durch die gute spektrale Überlappung der Fluoreszenzbande der Benzothiadiazoleinheit und des Absorptionsspektrums der Perylen-Teilstruktur gefördert wird. Im Gegensatz zu Verbindung **27** konnte durch die Verlängerung der interchromophoren Spacereinheit sowohl eine abstandsbedingte, als auch durch einen SET-Mechanismus verursachte Schwächung der FRET-Effizienz beobachtet werden.

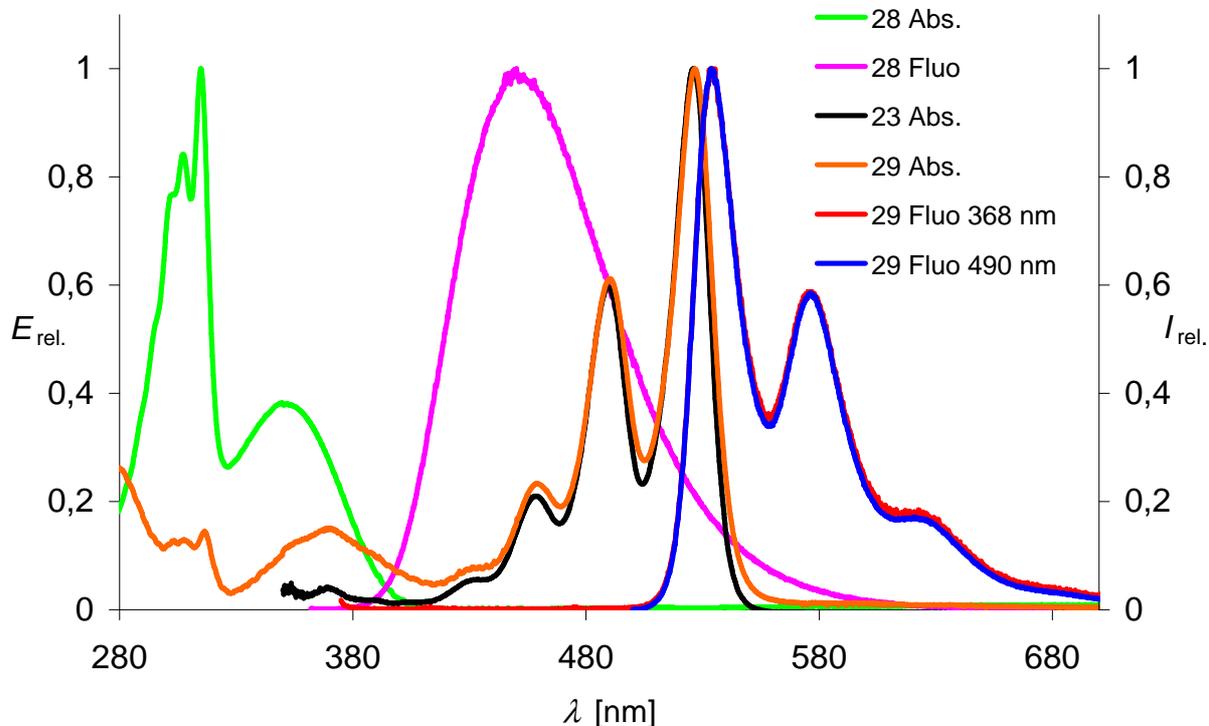


Abbildung 24: Optische Spektren des Farbstoffs 29 im Vergleich zu den Edukten der *Sonogashira-Kreuzkupplung*.

Pulverdiffraktrometriemessungen zeigten im Gegensatz zu Farbstoff **27** eine kristalline Festkörperstruktur des Farbstoffs **29**. Möglicherweise trägt die Einführung eines langkettigen Alkylspacerfragments aktiv zur Bildung kristalliner Strukturen bei derartigen Benzothiadiazol-Perylenbisimid-Bichromophoren bei.

Neben der Synthese und Eigenschaftscharakterisierung eines Perylenbisimid-Benzothiadiazol-Bichromophors sollte nun das Konzept der alkinylischen Verknüpfung beider Teilstrukturen auf die Farbstoffklasse der Perylenmonoimide erweitert werden.

Hierzu wurde zunächst *N*-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4-dicarbonsäureimid mit elementarem Iod, Orthoperiodsäure in einem Schwefelsäure-Eisessig-Gemisch selektiv an der aromatischen Position 9 monoiodiert und das entstandene iodierte Perylenmonoimid **30** im Anschluss mit Ethinyltrimethylsilan im Rahmen einer *Sonogashira-Kreuzkupplung* zu Verbindung **31** umgesetzt. Die Entschützungsreaktion der Trimethylsilylfunktion zur Darstellung des terminal-alkinylischen Perylenmonoimids **32** gelang des Weiteren durch die halbminütige Reaktion von Tetrabutylammoniumfluorid mit **31** in THF. Somit stand die gewünschte Ausgangsverbindung für die *Sonogashira-Kreuzkupplung* von **32** mit 4-(4-Iodophenyl)benzo[1,2,5]thiadiazol (**28**) zur Verfügung. Unter *Sonogashira*-Standardbedingungen wurde abschließend in guter Ausbeute von 65 % das geplante bichromophore System **33** elementaranalysenrein erhalten (siehe Abbildung 25).

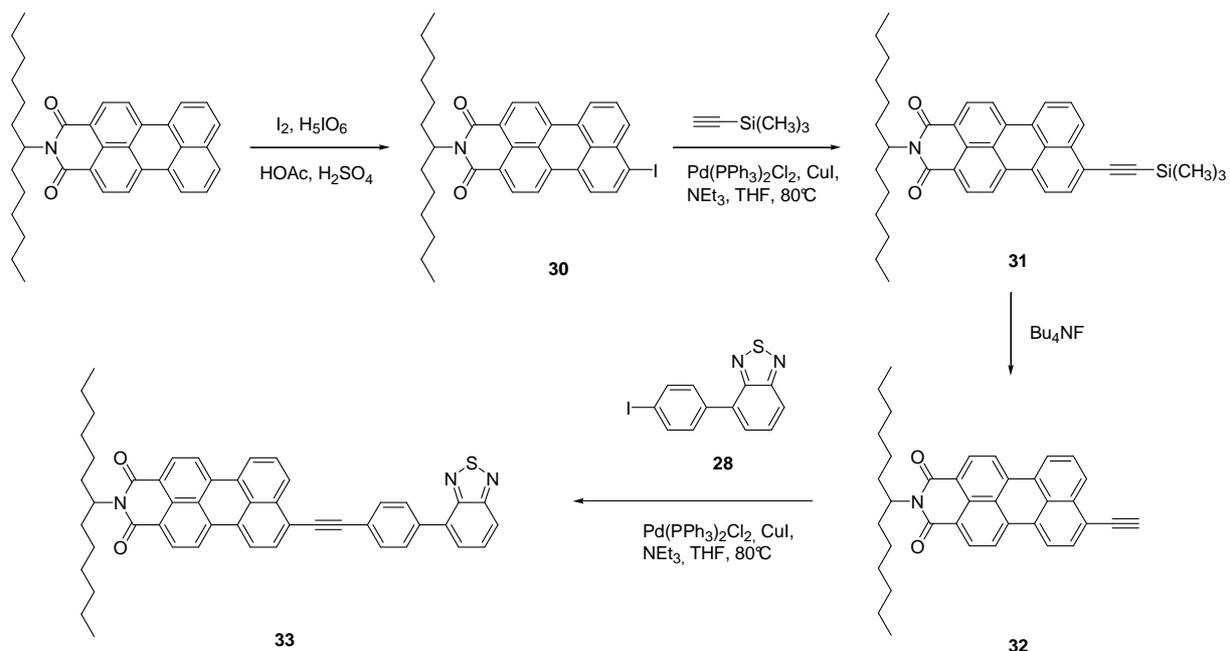


Abbildung 25: Synthese von Farbstoff **33**.

Das Absorptionsspektrum von Verbindung **33** verdeutlicht die Existenz zweier verschiedenartiger, chromophorer Systeme. Während der bathochrome Teil des Absorptionsspektrums von der Absorptionsstruktur des Perylenmonoimids bestimmt wird, dominieren im hypsochromen Teil des Spektrums die Banden des Phenyl-Benzothiadiazol-Fragments. Eine Fluoreszenzquantenausbeute von 80 % bei einer Anregungswellenlänge von 372 nm (**C25**-Standard) zeigt, dass trotz der Einführung der Phenylacetyleneinheit im Falle des Farbstoffs **33** die Effektivität der FRET-Rate ein hohes Niveau aufweist. Eine Ursache für die nach wie vor hohe FRET-Effektivität ist u. a. eine gute spektrale Überlappung des Fluoreszenzspektrums der Benzothiadiazol- und des Absorptionsspektrums der Perylenmonoimid-Einheit (siehe Abbildung 26). Diese weist bei einer Anregungswellenlänge von 510 nm eine Fluoreszenzquantenausbeute von 100 % auf.

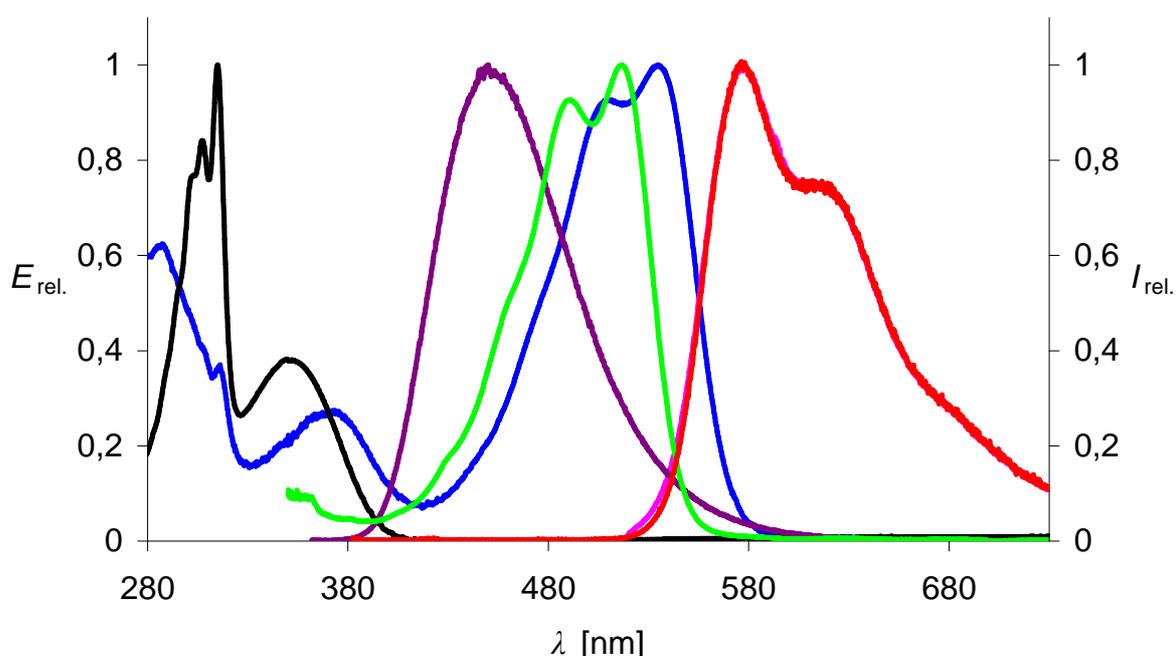


Abbildung 26: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektren ($\lambda_{\text{exc}} = 372$ nm [rot], $\lambda_{\text{exc}} = 510$ nm [magenta]) von Farbstoff 33 im Vergleich zum Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (violett) von 28 und zum Absorptionsspektrum von 32 (grün).

Pulverdiffraktometrie-messungen der Verbindung **33** zeigten eine kristalline Festkörperstruktur des Farbstoffs. Möglicherweise trägt die Einführung eines

Phenylacetylen-spacer-Fragments im Vergleich zur Verbindung aktiv zur Bildung kristalliner Strukturen bei derartigen Benzothiadiazol-Perylenbisimid-Bichromophoren bei.

Die Synthese eines trichromophoren Systems, bestehend aus einem Perylenbisimid-, einem Benzothiadiazol- und einem imidazol-annelierten Perylenbisimid-Chromophor, war die abschließende Zielsetzung bei der Untersuchung der Benzothiadiazol-Perylen-Derivate. Zusätzlich sollte durch den Einsatz langer Spacerfragmente zwischen den einzelnen Chromophoren, ein Breitbandfluoreszenzfarbstoff entwickelt werden. Abbildung 27 zeigt die zweistufige Synthese des trichromophoren Farbstoffs **37**.

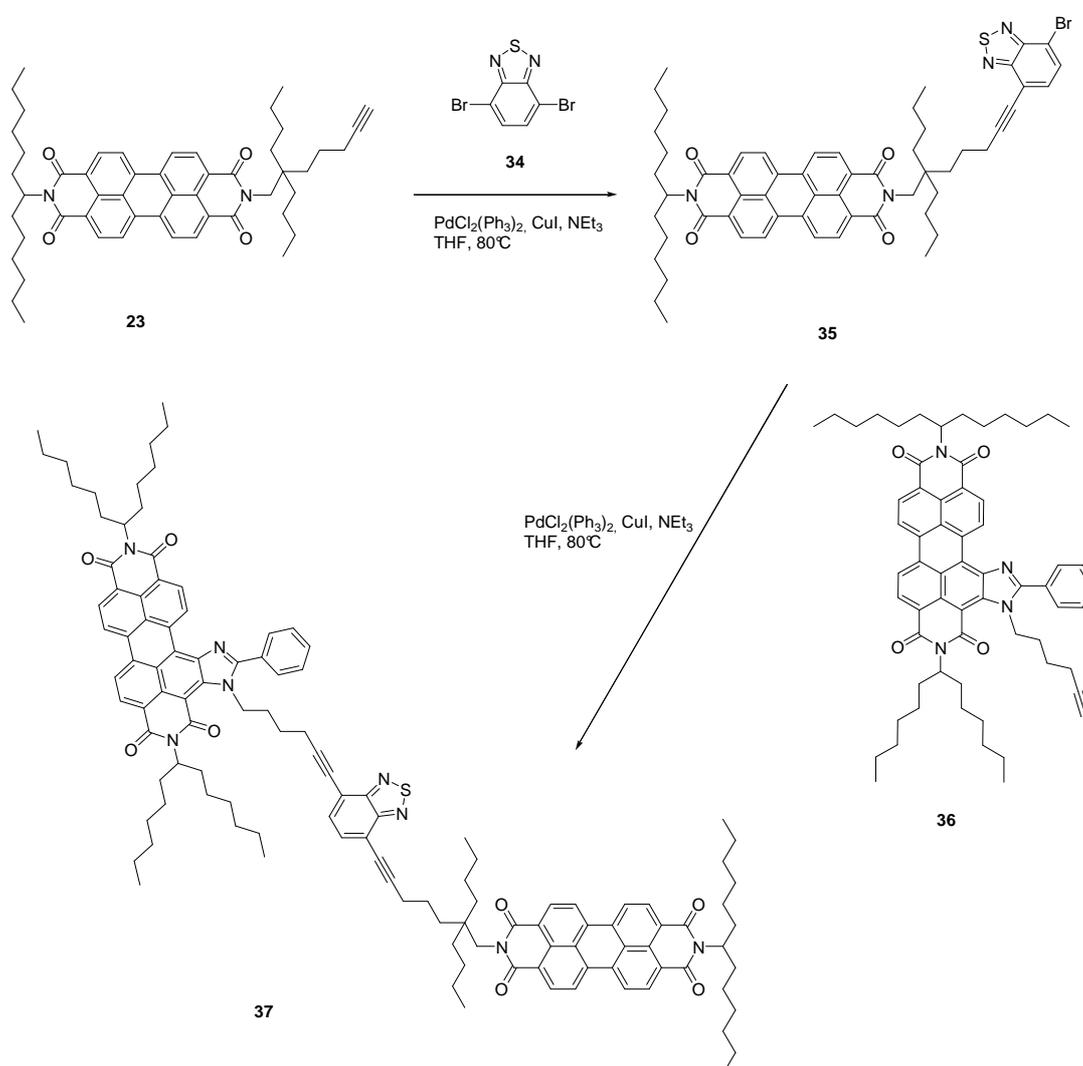


Abbildung 27: Synthese des trichromophoren Farbstoffs **37**.

23 wurde in einer *Sonogashira-Reaktion* mit einem Äquivalent 4,7-Dibromobenzo[1,2,5]thiadiazol (**34**) unter Standardbedingungen umgesetzt. Dabei wurde

Farbstoff **23** zunächst in THF gelöst und dann binnen 90 min. tropfenweise der 4,7-Dibromobenzo[1,2,5]thiadiazol-Katalysator-Lösung in Triethylamin und THF zugegeben, um eine möglich Doppelsubstitution der Brom-Funktionen zu minimieren. In sehr guter Ausbeute von 75 % konnte der gewünschte monobromierte Benzothiadiazol-Perylen-Bichromophor **35** erhalten werden. Die Existenz der Verbindung konnte NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch belegt werden. Anschließend wurde der mit einer arylischen Bromfunktion versehene, Farbstoff **34** mit dem von *S. Kinzel* (Arbeitskreis Prof. Dr. Langhals, LMU München) zur Verfügung gestellten imidazol-anellierten und 1-hexinyl-funktionalisierten Perylenfarbstoff **36** in einer abschließenden *Sonogashira-Kreuzkupplungsreaktion* zum heterogenen, trichromophoren Farbstoff **37** umgesetzt. Das Absorptionsspektrum von **37** zeigt deutlich eine additive Zusammensetzung des Spektrums aus den Absorptionsspektren der jeweiligen Edukt-Chromophore. Während die stark hypsochromen Absorptionsbanden (bis 400 nm) von der Benzothiadiazoleinheit und der imidazol-anellierten Perylenbisimideinheit erzeugt werden, zeigen sich im bathochromen Bereich des Absorptionsspektrums deutlich die Einflüsse der Perylen- bzw. der imidazol-anellierten Perylenbisimid-Fragmente (siehe Abbildung 28).

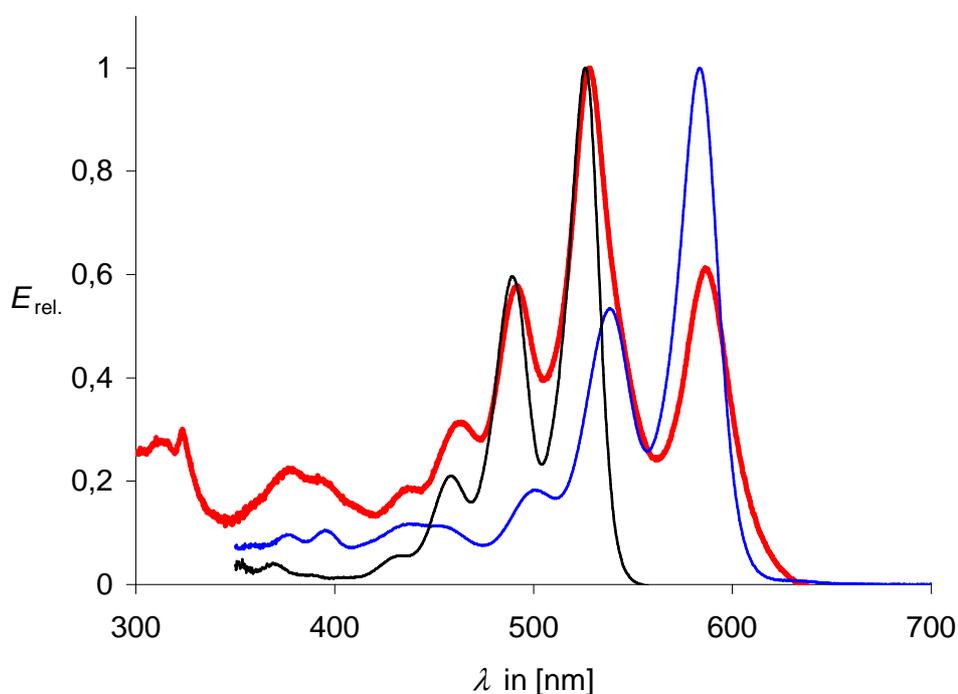


Abbildung 28: Absorptionsspektren der Farbstoffe **37** (rot, dick), **23** (schwarz, dünn) und **36** (blau, dünn).

Aus den Fluoreszenzspektren der Verbindung **37** können wertvolle Erkenntnisse über die Energieübertragungsmechanismen innerhalb des Farbstoffsystems erhalten werden (siehe Abbildung 29). Die Benzothiadiazoleinheit, deren Absorptionsbande den Bereich um 376 nm mitbestimmt, zeigt keinerlei Eigenfluoreszenz, sondern transferiert die aufgenommene Energie zu den endständig angeordneten Chromophoren des Perylenbisimids und des Imidazol-annelierten Perylenbisimids. Während die Perylenbisimideinheit bei einer Anregungswellenlänge von 376 nm nur äußerst schwach selbst angeregt wird, wird der größte Teil der aufgenommenen Energie vom Benzothiadiazol-Teil bereitgestellt.

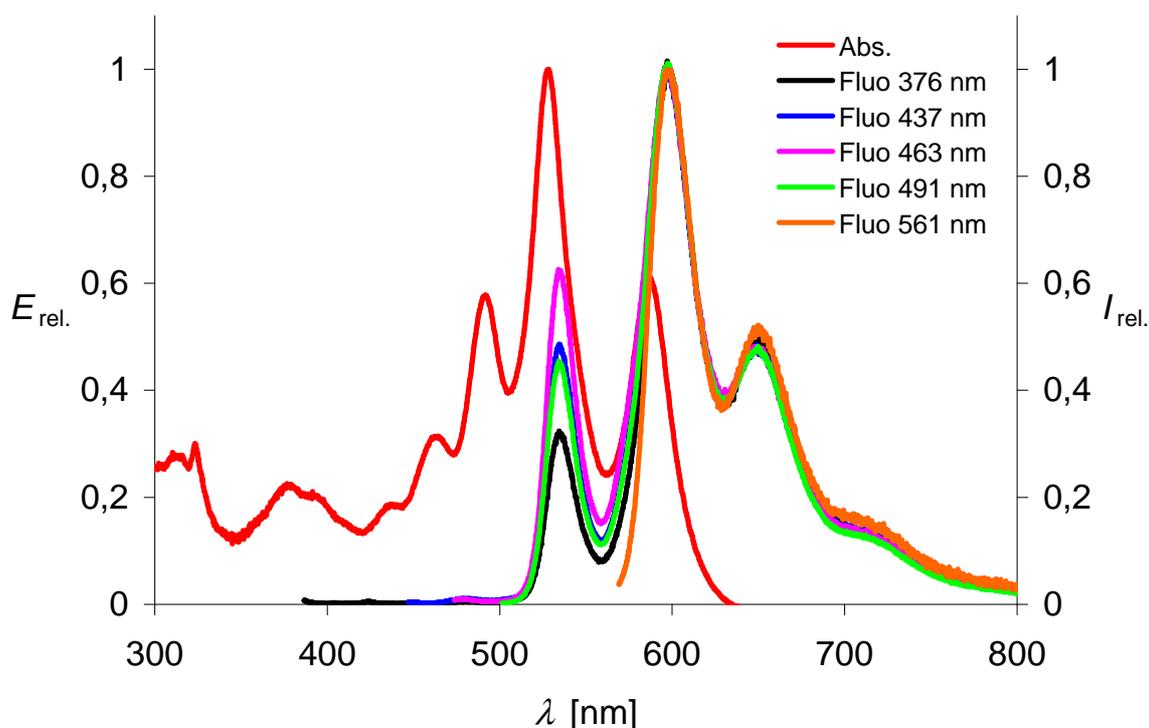


Abbildung 29: Absorptionsspektrum und Fluoreszenzspektren bei verschiedenen Anregungswellenlängen von Farbstoff 37.

Im Perylenbisimid-Derivat laufen im Folgenden zwei konkurrierende Prozesse ab. Ein Teil der aufgenommenen Energie kann durch Eigenfluoreszenz wieder abgegeben werden, was eine definierte Fluoreszenzbande im Bereich von 535 nm verdeutlicht. Ein anderer Teil wird durch *Förster Energie Transfer* auf die lateral, Imidazol-erweiterte Perylenbisimideinheit übertragen. Dieser Chromophor besitzt jedoch im Anregungsbereich von 376 nm selbst eine merkliche Absorptionsbande, so dass dieses Farbstoffelement einen beträchtlichen

Eigenfluoreszenzanteil am Fluoreszenzspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 376 \text{ nm}$) aufweist. Mögliche Energieübertragungsmechanismen aus den resultierenden Fluoreszenzspektren bei den weiteren Anregungswellenlängen konnten aufgrund des jeweilig vorhandenen Absorptionsvermögens der Perylenbisimid-Teilstrukturen nicht vollständig aufgeklärt werden. Aus der Intensitätsverteilung der jeweiligen Fluoreszenzbanden ist jedoch ersichtlich, dass ein Teil der von der Perylenbisimideinheit absorbierten Energie auf die Imidazol-annelierte Perylenbisimid-Struktur transferiert und schließlich von dieser als Fluoreszenzstrahlung emittiert wird. Durch diese zwei konkurrierenden Prozesse der Eigenfluoreszenz und der *Förster Energie Übertragung* erhält Farbstoff **37** die Eigenschaften eines Breitbandfluoreszenzfarbstoffs.

2.1.1.4. Darstellung eines trigonal-trichromophoren Antennensystems auf Perylenbasis

Der folgende Abschnitt befasst sich mit der Darstellung und spektroskopischen Charakterisierung trigonaler Perylen-Antennensysteme. Im Jahre 1996 gelang *H. Langhals* und *J. Gold* die Synthese des trigonal angeordneten Trichromophors **38** mit 1,3,5-tri-Perylen-substituiertem Benzol als zentralem Spacerelement³³ (siehe Abbildung 30). Dieses multichromophore System wies aufgrund der spezifischen Chromophorenanordnung (interchromophorer Winkel = 120°) einen konstruktiven *Excitonen-Effekt* auf, woraus höhere molare Extinktionskoeffizienten pro Chromophoreinheit resultierten als bei isolierten Perylenbisimiden. Im Folgenden sollte nun durch die Anwendung Übergangsmetall-vermittelter Kupplungsreaktionen die spezifische Spacerlänge zwischen den einzelnen Chromophoren verlängert und die Abstandsabhängigkeit des konstruktiven *Excitonen-Effekts* untersucht werden.

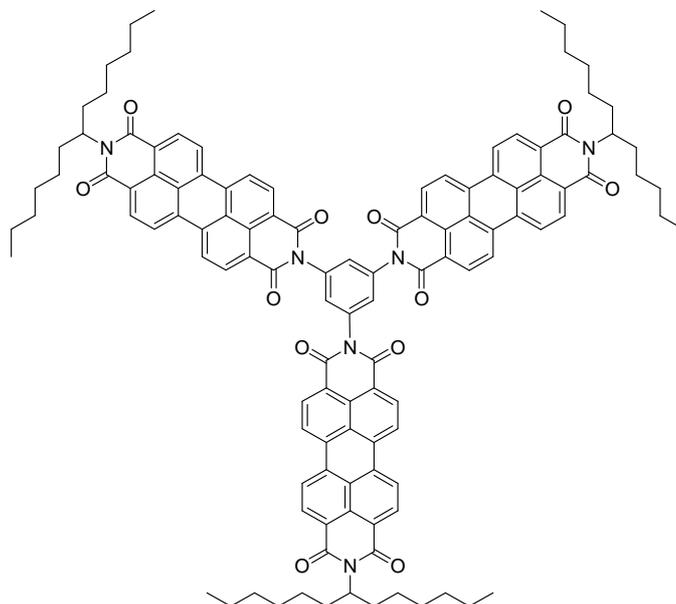


Abbildung 30: Von *H. Langhals* und *J. Gold* entwickeltes trigonales Antennensystem **38**.

Die Untersuchung von Wechselwirkungen zweier chromophorer Einheiten zueinander ist seit geraumer Zeit von großem Interesse. Die aus der räumlichen Nähe zweier Chromophore resultierenden physikalisch-optischen Effekte (*Excitonen-Effekte*) wurden erstmals durch

*Kuhn*³⁴ erfasst und durch *Förster*³⁵ präzise beschrieben. *Davydov*³⁶ postulierte, dass die Wechselwirkung zweier Chromophore zu einer konstruktiven und destruktiven Interferenz der jeweiligen energetisch identischen, farbgebenden HOMOs und LUMOs führen. Hieraus ergeben sich Aufspaltungen von besetzten und unbesetzten Energieniveaus, die nun einen niederenergetischen α -Übergang oder einen höherenergetischen β -Übergang im Vergleich zum ursprünglichen elektronischen Übergang eines nicht-wechselwirkenden Chromophors erlauben (*Davydov-Aufspaltung*³⁷) (siehe Abbildung 31). Zudem führt die elektronische Wechselwirkung zweier Chromophore zu einer Synchronisation der Elektronenbewegung und dadurch zur elektronischen Kopplung beider Systeme.

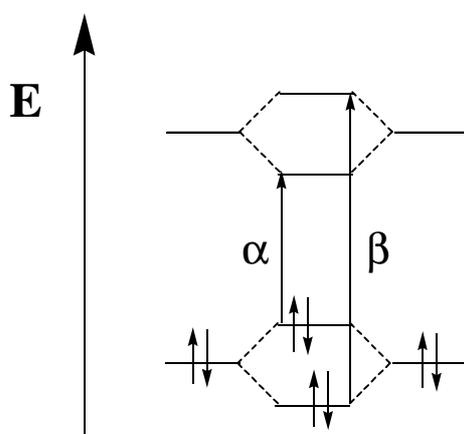


Abbildung 31: Aufspaltung der farbgebenden Energieniveaus eines bichromophoren Systems durch Linearkombination (*Excitonen-Wechselwirkung*) gemäß A. S. Davydov.

Je nach Orientierung der Chromophore zueinander ist jeweils nur ein möglicher Übergang erlaubt. Durch *Scheibe*³⁸ und *Jelley*³⁹ wurden zwei Grenzfälle beschrieben, wie sich die elektronischen Übergangsdipolmomente zueinander ausrichten können und welchen elektronischen Übergang diese Systeme jeweils bevorzugen. Bei *H-Aggregaten* liegen die Übergangsdipolmomente im Idealfall co-planar übereinander, so dass eine antisynchrone Elektronenbewegung im Aggregat bevorzugt und ein kurzwelliger β -Übergang favorisiert wird, der ausschließlich bei einem Übergangsmoment-Winkel von $0-90^\circ$ zueinander zu beobachten ist. Eine entscheidende Folge von *H-Aggregaten* ist, neben der resultierenden hypsochromen Verschiebung der Absorption, auch die durch die Punktsymmetrie der Elektronenbewegung gelöschte Fluoreszenz. Bei *J-Aggregaten* weisen die jeweiligen Übergangsdipolmomente einen Winkel von $90-180^\circ$ zueinander auf, so dass bei diesem Aggregattypus eine synchrone Elektronenbewegung vorliegt und gleichzeitig ein

bathochromer α -Übergang zu beobachten ist (siehe Abbildung 32). Bei einem interchromophoren Winkel von 90° ist die aus einer Linearkombination resultierende Wellenfunktion gleich 0, so dass in diesem Fall beide Chromophore elektronisch entkoppelt vorliegen.

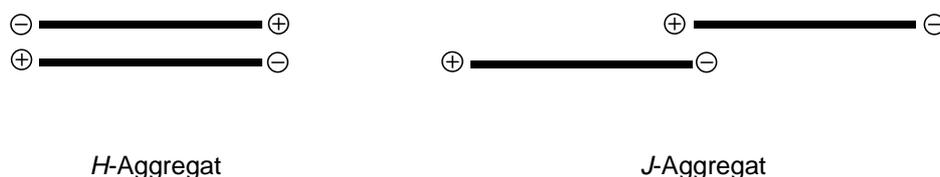


Abbildung 32: Mögliche Grenzorientierungen der dipolaren Übergangsmomente und die daraus resultierenden idealisierten Aggregatstrukturen.

J-Aggregate weisen wegen ihrer größeren effektiven Oszillatorlänge und der daraus resultierenden Antenneneigenschaften für elektromagnetische Strahlung, einen konstruktiven *Excitonen-Effekt* auf, der einen Anstieg der molaren Extinktion zur Folge hat. *H-Aggregate* zeigen aufgrund ihrer Anordnung eine geringere effektive Oszillatorlänge und weisen, verglichen mit isolierten Chromophoren, in der Regel geringere molare Extinktionskoeffizienten auf.

Für die Synthese molekularer Antennensysteme ist die interchromophore Orientierung eines *J-Aggregats* wünschenswert, da nur in dieser Anordnung durch einen konstruktiven *Excitonen-Effekt* die molare Extinktion größer ist als bei jeweilig isolierten Einzelchromophoren. Ein ideales Antennensystem mit einem interchromophoren Winkel von 180° wurde 1998 von *H. Langhals* und *W. Jona* vorgestellt, bei dem insgesamt drei Perylenbisimideinheiten über zwei *N-N*-Bindungen direkt linear verbunden wurden. Es zeigte sich in diesem Fall ein sehr deutlicher Anstieg des molaren Extinktionskoeffizienten, weit über das Maß eines isolierten Monochromophors hinaus⁴⁰. Trigonale Antennensysteme wie von *H. Langhals* und *J. Gold* vorgestellt (**38**), weisen durch einen Einschlusswinkel der Übergangsmomente von 120° ebenfalls die Struktur- und Absorptionseigenschaften von *J-Aggregaten* auf.

Im folgenden Abschnitt sollte der Chromophorenabstand zum Antennenmittelpunkt um jeweils eine Phenylacetyleneinheit verlängert werden. Für die Synthese eines derartigen,

trigonalen Antennensystems musste zunächst ein geeignetes und reaktives Spacerfragment synthetisiert werden, welches dann im Anschluss in einer *Sonogashira-Reaktion* dreifach mit einem halogenierten Perylenbisimid funktionalisiert werden sollte. Als geeignetes Edukt wurde hierfür, mittels dreistufiger Synthese aus Mesitylen, 2,4,6-Triethinylmesitylen (**41**) über eine literaturbekannte Route dargestellt (siehe Abbildung 33)⁴¹.

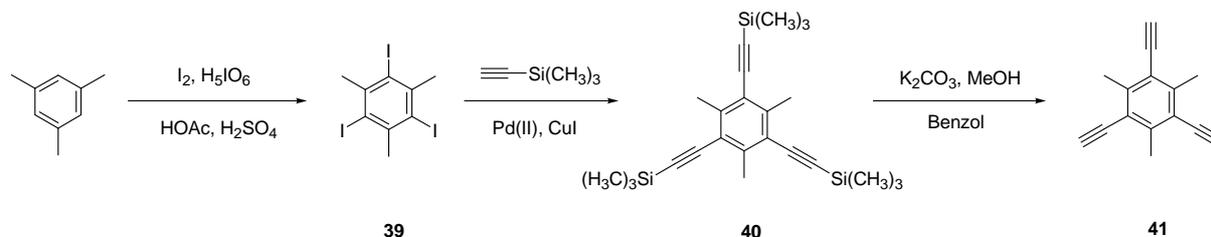


Abbildung 33: Darstellung von 2,4,6-Triethinylmesitylen (**41**).

Anschließend konnte der geplante, trigonale Perylen-Trichromophor **42** unter *Sonogashira*-Standardbedingungen in moderater Ausbeute erhalten werden.

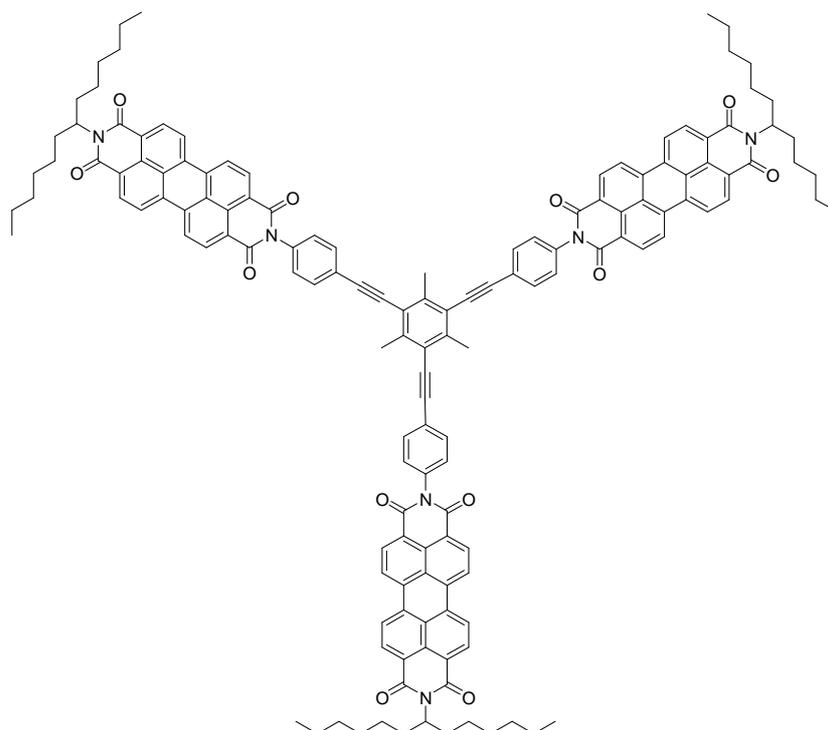


Abbildung 34: Trigonales Antennensystem **42**.

Sowohl die korrekte massenspektrometrische Analyse (MALDI-TOF) als auch die signifikanten acetylenischen Signale mit einer chemischen Verschiebung von 87.5 bzw. 97.2 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum belegen u. a. die in Abbildung 34 dargestellte Struktur. Das Absorptionsspektrum von **42** zeigt deutlich einen konstruktiven *Excitonen-Effekt* bzgl. der molaren Extinktionskoeffizienten im Vergleich zu einem Perylen-Monochromophor. Der durchschnittliche molare Extinktionskoeffizient pro Chromophor ist gegenüber isolierten Chromophoren deutlich erhöht. Eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima weist zudem auf einen elektronischen α -Übergang und somit auf die Existenz einer *J-Anordnung* hin (siehe Abbildung 35). Die Vergrößerung des interchromophoren Abstands, sowie des Abstands zum Spacermittelpunkt um jeweils eine Phenylacetyleneinheit im Vergleich zur Substanz **38**, hat nahezu keinerlei Auswirkungen auf den absoluten Betrag des konstruktiven *Excitonen-Effekts*. Die absolute Erhöhung des molaren Extinktionskoeffizienten um ca. 10000 pro chromophorer Einheit ist bei beiden Systemen nahezu identisch.

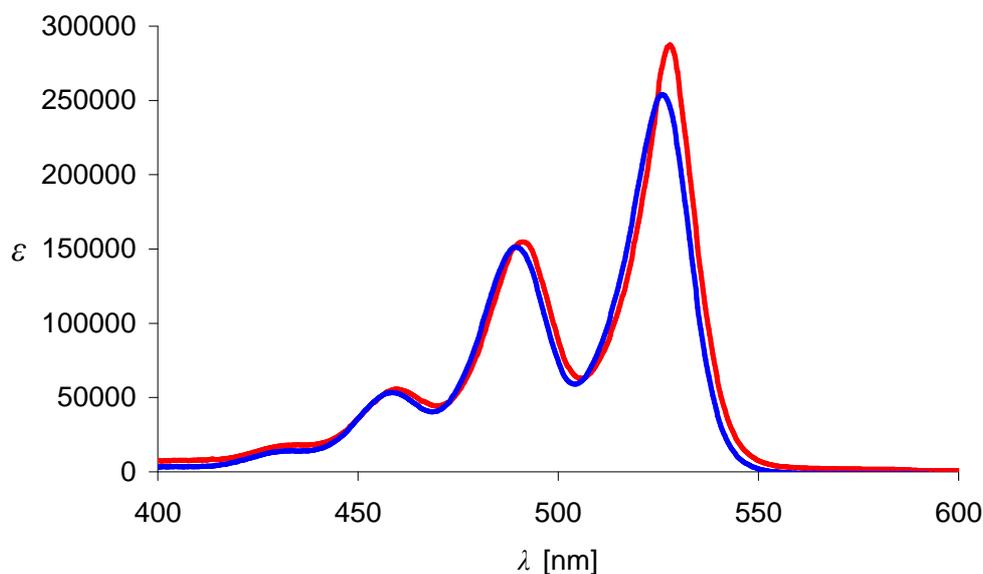


Abbildung 35: Absorptionsspektrum der Verbindung **42 im Vergleich zur dreifachen molaren Extinktionsverteilung eines isolierten Perylen-Monochromophors.**

2.1.2. Entwicklung bisacetylenischer Verknüpfungsmethoden zur Darstellung orientierter bichromophorer Perylensysteme

2.1.2.1. Darstellung von symmetrischen, bisacetylenischen Perylen-Bichromophoren mittels oxidativer Alkindimerisierung

Nachdem im vorherigen Kapitel dieser Dissertationsarbeit die Acetylen-Derivatisierung von Perylenfarbstoffen und die spezifische Perylenbichromophor-Darstellung mittels der *Sonogashira-Kreuzkupplung* eingehend besprochen wurde, ist die Synthese und Charakterisierung geeigneter symmetrischer, bisacetylenischer Perylenbichromophore Thema dieses Abschnitts (siehe Abbildung 36).

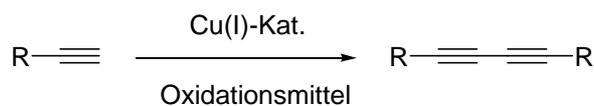


Abbildung 36: Syntheschema der Cu(I)-katalysierten, oxidativen terminal-acetylenischen Kupplung.

Bereits im Jahre 1869 beobachtete *C. Glaser* die oxidative Dimerisierung von Phenylacetylen unter Einwirkung von CuCl in ammoniakalischem Ethanol. Hierbei erfolgt zunächst die Bildung von Cu(I)-Phenylacetylid, welches im Anschluss zu Diphenyldiacetylen reagiert⁴². Unter Verwendung von $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ als Oxidationsmittel wurde dieses Konzept der Darstellung symmetrischer, bisacetylenischer Derivate 1882 von *Adolf von Baeyer* in dessen Synthesestrategie zur Herstellung von Indigo erfolgreich weiterentwickelt⁴³. Durch die Verwendung von CuCl und NH_4Cl unter Sauerstoffatmosphäre gelang im Jahr 1937 *Zalkind* und *Aizikovich* schließlich die Synthese von Bisacetylenen, ohne vorherige Abtrennung der oftmals explosiven Kupferacetylide⁴⁴. Weitere entscheidende Entwicklungen, wie der Einsatz von Cu(II)-Salzen in methanolischem Pyridin oder des Liganden TMEDA^{ix}, welcher eine bessere Löslichkeit der reaktiven Spezies gewährleistet, wurden in den folgenden Jahrzehnten von *Eglinton*⁴⁵ bzw. *Hay*⁴⁶ veröffentlicht.

^{ix} TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin

Moderne Varianten der oxidativen *Glaser-Kupplung*, vor allem bei der Umsetzung arylsubstituierter Alkine in unpolaren Lösemitteln, zeichnen sich durch die Verwendung eines Pd(II)/Cu(I)-Co-Katalysatorsystems und Diisopropylamin als Base aus, bei dem ähnlich zur *Sonogashira-Kreuzkupplung*, zwei separate Katalysezyklen über einen Transmetallierungsschritt ineinander greifen⁴⁷ (siehe Abbildung 37). Zunächst erfolgt ähnlich zum Mechanismus der *Sonogashira-Kreuzkupplung* die Bildung eines Kupfer(I)-Acetylids. Zwei Äquivalente dieser Cu(I)-Verbindung addieren in einem Transmetallierungsschritt oxidativ an die katalytisch aktive Pd(0)-Spezies. Nach *trans/cis*-Isomerisierung der Ligandenanordnung und reduktiver Eliminierung wird zum einen das terminal-bisacetylenisch gekuppelte Reaktionsprodukt gebildet und zum anderen die Pd(0)-Katalysatorspezies zurückerhalten.

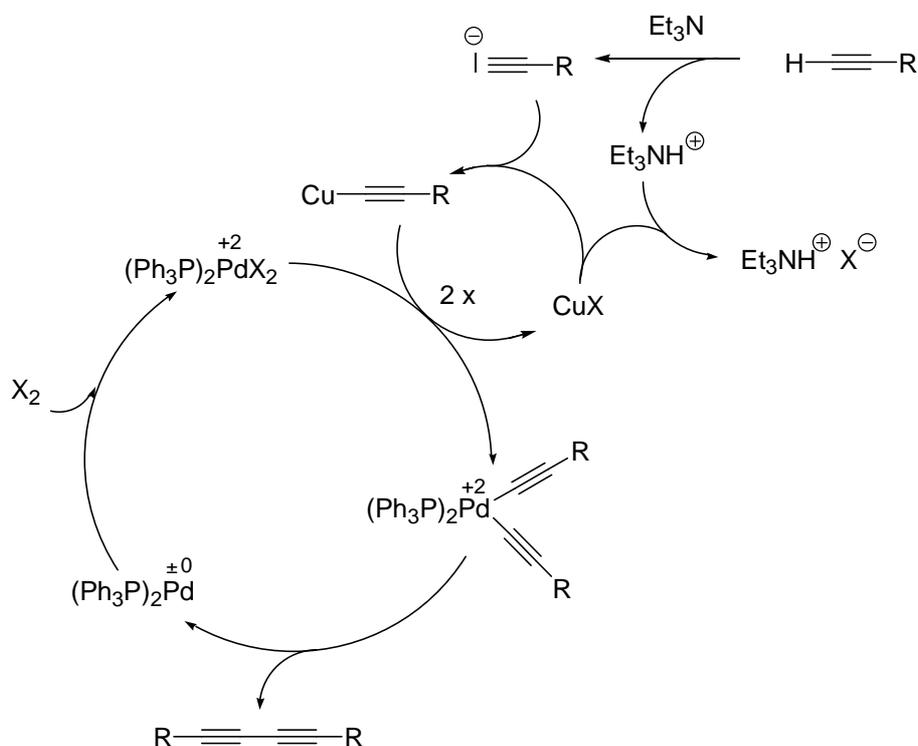


Abbildung 37: Mechanismus der oxidativen Acetylenkupplung mit Pd(II)/Cu(I)-Co-Katalyse.

Im Folgenden wurden nun an unsymmetrisch-substituierten, terminal-alkinyllischen Perylensubstraten die optimalen Reaktionsbedingungen für die Synthese symmetrischer, bisacetylenverbrückter Bichromophore untersucht.

Bei der Umsetzung des terminal-alkinyllischen Perylenbisimids **43** unter Verwendung eines Katalysatorsystems aus $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ und CuI , konnte, bei gleichzeitiger Bereitstellung von

Triphenylphosphin und Triethylamin in THF, binnen 24 h bei Raumtemperatur und unter Luft kein zufrieden stellender Reaktionsumsatz beobachtet werden. Erst die Reaktionsführung in einer Sauerstoffatmosphäre ermöglichte einen vollständigen Umsatz und die Bildung des geplanten bichromophoren Systems **44** innerhalb von 12 h bei Raumtemperatur. Durch diese Variation der Reaktionsbedingungen konnte somit eine hohe Ausbeute des Reinprodukts von 74 % bei gleichzeitig deutlich verringerter Reaktionszeit bei Raumtemperatur erreicht werden (siehe Abbildung 38). Durch die Verwendung geeigneter analytischer Methoden konnte die erfolgreiche Bildung des Perylenbichromophors **44** nachgewiesen werden. So zeigt das ^1H -NMR-Spektrum, im Gegensatz zum eingesetzten Edukt **43**, kein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 2.23 ppm, so dass die Existenz terminal-alkynylischer Protonen im erhaltenen Produkt ausgeschlossen und die *Glaser-Kupplung* als erfolgreich bezeichnet werden kann. Diese Annahme bestätigt auch eine Veränderung der chemischen Verschiebungen der acetylenischen Kohlenstoffsignale im ^{13}C -NMR-Spektrum des Zielmoleküls. Während das terminal-alkynylische Edukt **43** typische chemische Verschiebungen von terminalen Acetylenfunktionen zeigt, weisen die alkynylischen ^{13}C -NMR-Signale des Produkts wegen einer deutlichen Hochfeldverschiebung, welche auf einen acetylenischen Abschirmeffekt zurückzuführen ist, auf eine interne, bisacetylenische Funktion im geplanten Molekül hin. Ein erfolgreicher Nachweis des Produkts mittels der FAB^+ -MS-Methode und ein positiver elementaranalytischer Befund runden den Strukturnachweis ab. Die optischen Spektren der Zielverbindung sind bzgl. ihrer Lage, Form und Intensitätsverteilung der Banden identisch mit denen der Fluoreszenzstandardverbindung **S-13**. Eine Fluoreszenzquantenausbeute nahe bei 100 % weist zusätzlich auf keinerlei Aggregatbildungen in verdünnter Lösung hin.

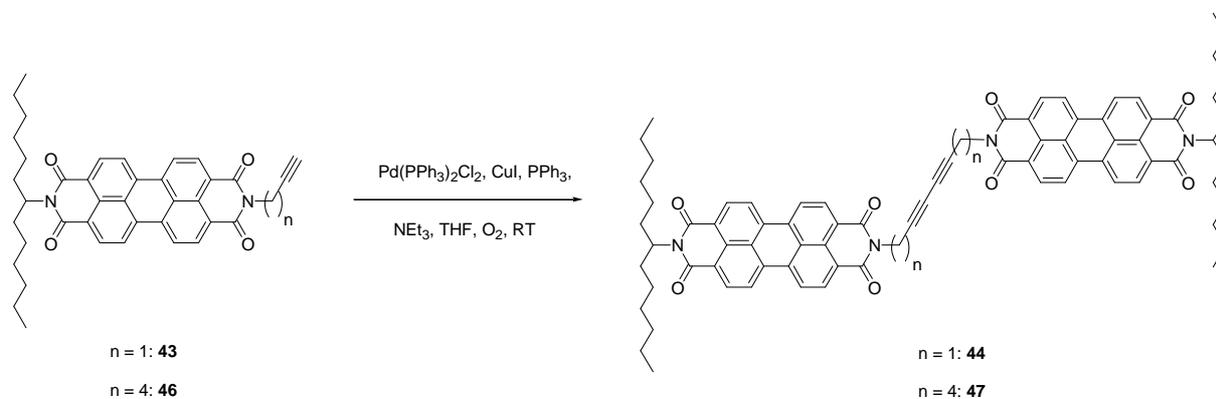


Abbildung 38: Synthese der flexiblen *Glaser*-Perylenbichromophore **44** und **47**.

Unter Verwendung der optimierten *Glaser*-Bedingungen sollte nun der interchromophore Abstand der Peryleneinheiten im symmetrischen Chromophorensystem vergrößert werden. Hierfür wurde zunächst Hex-5-ynlnitril (**45**) durch Reaktion mit LiAlH_4 in Diethylether zu Hex-5-ynylamin reduziert und im Anschluss in einer Kondensationsreaktion mit **S-13**-MIMA in Imidazol zum terminal-alkinylischen Ausgangsprodukt **46** umgesetzt. Im Folgenden konnte der Bichromophor **47** durch oxidative *Glaser-Kupplung* in sehr guter Gesamtausbeute von 78 % elementaranalysenrein erhalten werden (siehe Abbildung 38). Trotz der Erweiterung der Spacerlänge zwischen beiden Perylenchromophoren um insgesamt sechs Methyleinheiten, konnten keine spektroskopischen Befunde bzgl. einer Selbstaggregation in verdünnter Lösung gefunden werden.

Durch das Fehlen löslichkeitssteigernder Funktionalitäten an den jeweiligen Interchromophorspacern, weisen die Farbstoffe **44** und **47** erheblich schlechtere Löslichkeitseigenschaften im Vergleich zu **S-13** (**2**) in lipophilen Lösemitteln auf.

Durch die Verwendung β -dibutylfunktionalisierter, terminal-alkinylischer Perylenfarbstoffe wie **21**, **22** und **23**, konnten in *Glaser-Kupplungen* die gut löslichen Bichromophore (**48**, **49**, **50**) elementaranalysenrein und in exzellenten Ausbeuten bis zu 91 % nach säulenchromatographischer Reinigung erhalten werden (siehe Abbildung 39).

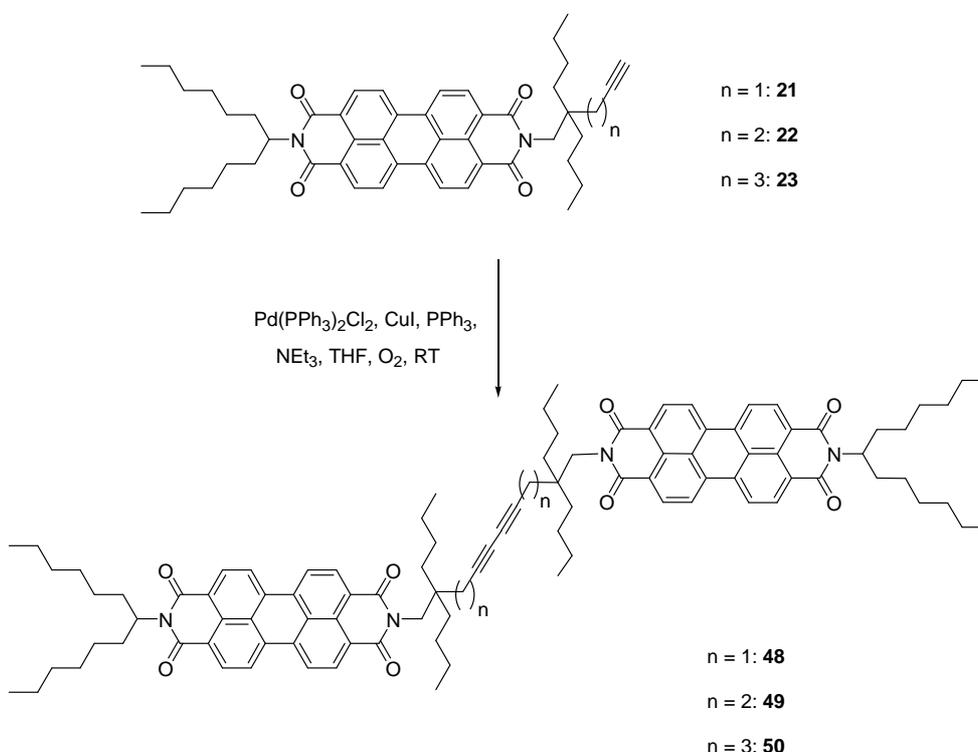


Abbildung 39: Synthese der gut löslichen *Glaser*-Bichromophore **48**, **49** und **50**.

Die Ergebnisse der NMR-analytischen Untersuchungen der jeweiligen Verbindungen entsprechen denen der bereits diskutierten Bichromophore **44** und **47**. Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrenvergleich zwischen **19** und **49** verdeutlicht das Fehlen des acetylenischen Triplettsignals ($\delta = 1.97$ ppm, $^4J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz) im *Glaser*-Produkt.

Die dipolaren Übergangsmomente der bisher in diesem Abschnitt besprochenen bichromophoren Systeme sind durch die sp^3 -Hybridisierung des α -Kohlenstoffatoms flexibel zueinander angeordnet. Durch die Anwendung neuartiger, metallorganischer Synthesekonzepte sollte nun eine Methodik entwickelt werden, die die jeweiligen Übergangsmomente in den symmetrischen, homogenen Bichromophoren molekular fixieren und zueinander orientieren.

Zunächst war daher die Synthese von symmetrischen Bichromophoren mit linear zueinander angeordneten Übergangsmomenten von Interesse. Als Synthesekonzept wurde die terminale *para*-Arylhalogenid-Funktionalisierung eines unsymmetrisch-funktionalisierten Perylenbisimids mit der bereits im vorherigen Kapitel eingehend vorgestellten *Sonogashira-Kreuzkupplung* verfolgt. Die Einführung einer *para*-Ethinylfunktion entlang der *N-N*-Molekülachse des Perylenbisimids stellt das Schlüsselprinzip zur Synthese von Perylenbisimiden mit einer linearen Anordnung der Übergangsmomente mittels abschließender oxidativer *Glaser-Kupplung* dar.

Abbildung 40 zeigt das Reaktionsschema bei der Synthese des linearen *Glaser*-Bichromophors **53**. Zunächst wurde mittels einer *Sonogashira-Kreuzkupplung* die terminal-Aryliodid-funktionalisierte Farbstoffvorstufe **7** unter Standardbedingungen bei Raumtemperatur mit Trimethylsilylacetylen bei Raumtemperatur zum Aryl-TMS-funktionalisierten^x Perylenbisimid **51** umgesetzt. **51** konnte unter diesen Reaktionsbedingungen in exzellenter Ausbeute von 95 % elementaranalysenrein erhalten werden.

^x TMS = trimethylsilyl-

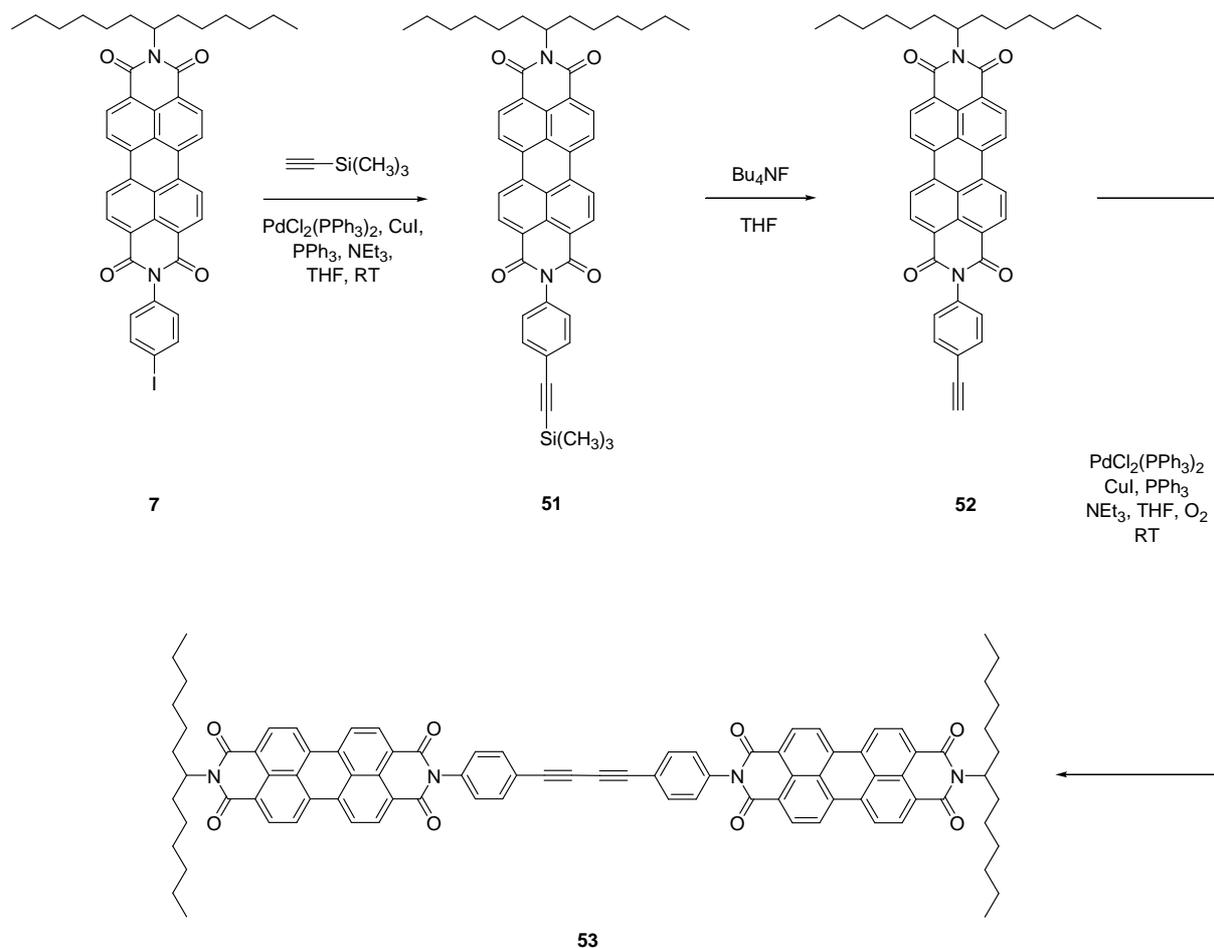


Abbildung 40: Synthese des starren *Glaser*-Homobichromophors **53**.

Die anschließende Entschützungsreaktion der Trimethylsilylfunktion erfolgte durch die Zugabe von Tetrabutylammoniumfluorid zu einer THF-Lösung des silylierten Edukts **51** bei Raumtemperatur. Die Reaktion wurde nach 10 min. durch Zugabe von Wasser beendet und nach säulenchromatographischer Reinigung konnte das entschützte Reaktionsprodukt **52** in sehr guter Ausbeute von 72 % elementaranalysenrein erhalten werden. Die erfolgreiche Entschützungsreaktion kann des Weiteren durch NMR-spektroskopische Methoden anschaulich belegt werden. Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **52** zeigt deutlich ein Singulett-Signal bei einer chemischen Verschiebung von 3.15 ppm, was dem terminal-alkynylischen Proton zuzuordnen ist. In Abbildung 41 ist ein Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von **51** und **52** dargestellt. Die Veränderung der chemischen Verschiebungen der beteiligten acetylenischen C-Atome verdeutlicht, dass durch die Entschützungsreaktion eine Modifikation der entsprechenden chemischen Umgebungen der C-Atome stattfand.

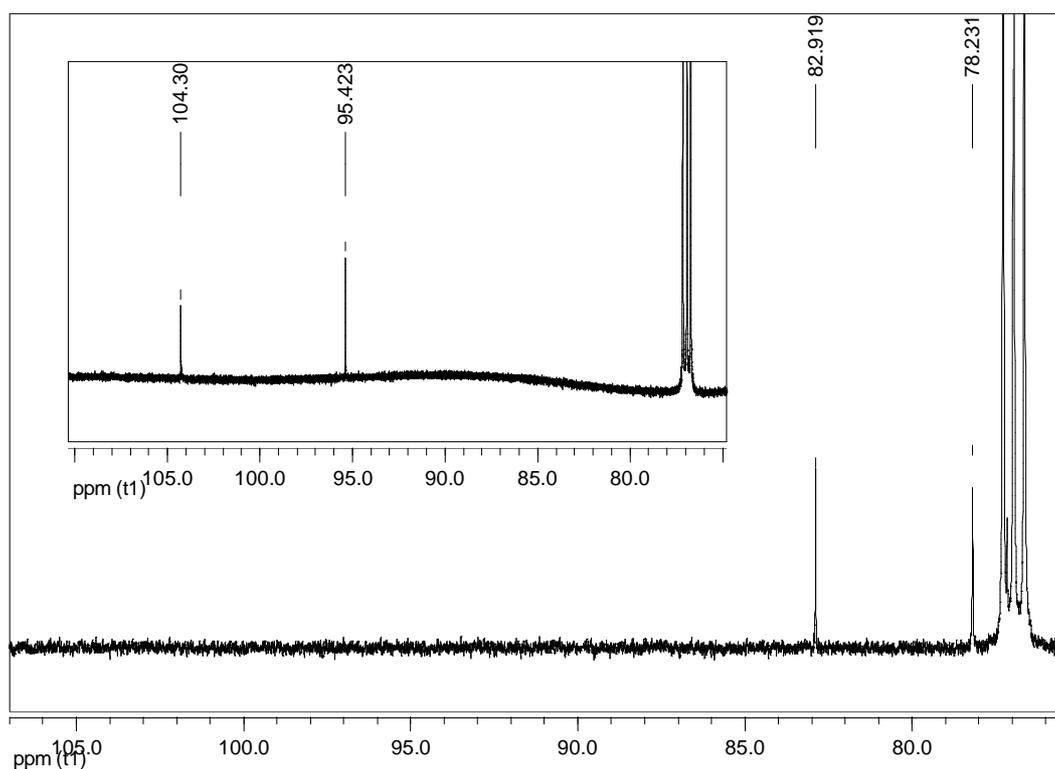


Abbildung 41: ¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen **51** (kleines Spektrum links oben) und **52** (großes Spektrum) im Bereich der acetylenischen C-Atome.

Durch abschließende oxidative *Glaser-Kupplung* von **52** konnte der linear angeordnete Perylenbichromophor **53** nach säulenchromatographischer Reinigung in 78 proz. Ausbeute erhalten werden. Das Absorptionsspektrum von **53** zeigt bzgl. des molaren Extinktionskoeffizienten ϵ einen deutlichen konstruktiven *Excitonen-Effekt* im Vergleich zum doppelten molaren Extinktionskoeffizienten $2 \times \epsilon$ des Monochromophors **52** (siehe Abbildung 42). Diese Erhöhung der molaren Absorptivität resultiert aus einer *J-Typ-Aggregation* der jeweiligen Übergangsdipolmomente (interchromophorer Winkel = 180°) zueinander. Zudem bewirkt der, in dieser Aggregationsform begünstigte β -Übergang, eine bathochrome Verschiebung der Banden des Absorptionsspektrums um ca. 4 nm. Eine im Vergleich zu **S-13** auf 94 % erniedrigte Fluoreszenzquantenausbeute deutet zudem auf eine Fluoreszenzdesaktivierung der Perylenchromophore durch das konjugierte Spacerfragment mittels eines SET-Mechanismus hin.

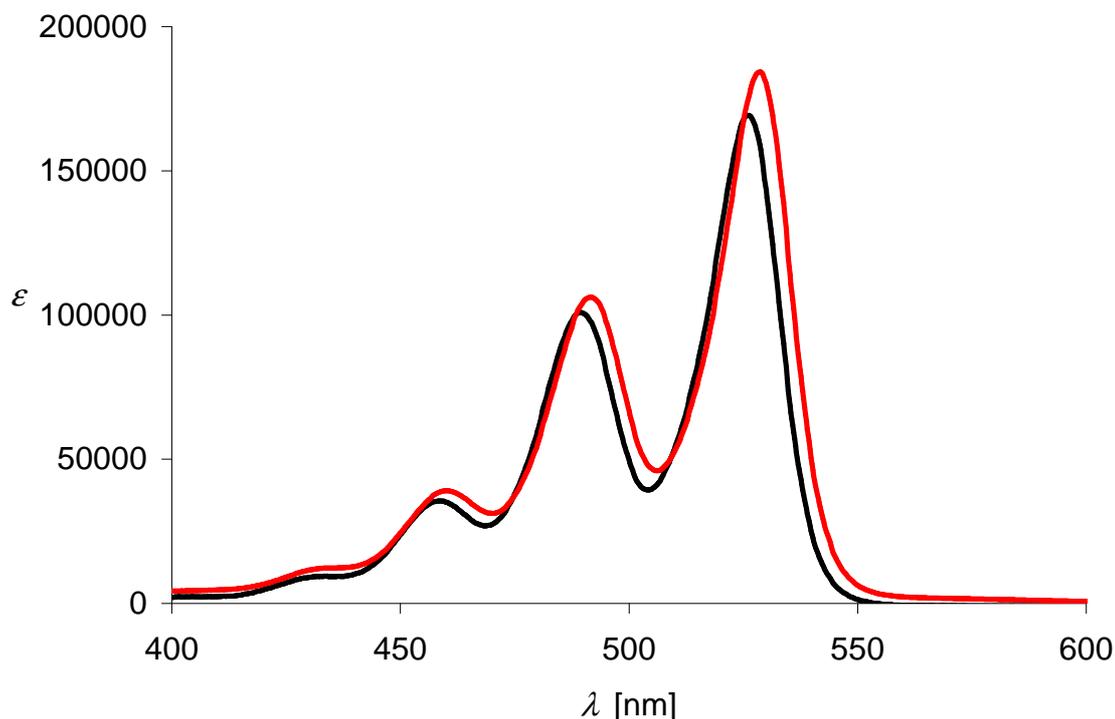


Abbildung 42: Absorptionsspektrum von 53 (rot) im Vergleich zum doppelt-gewichteten Absorptionsspektrum von 52.

Zur erweiterten, linearen Separation der Perylenchromophore um eine zusätzliche Bisacetyleneinheit wurde im Folgenden eine ähnliche Synthesestrategie wie im vorangegangenen Abschnitt verfolgt. Anstelle von Trimethylsilylacetylen wurde nun Buta-1,3-diinyltrimethylsilan (**54**), welches durch Umsetzung von 1,4-Bistrimethylsilylbuta-1,3-diin mit Methyllithium in Diethylether erhalten wurde⁴⁸, mit **7** in einer *Sonogashira-Kreuzkupplung* bei Raumtemperatur umgesetzt (siehe Abbildung 43). Das resultierende Produkt **55** konnte in sehr guter Ausbeute von 72 % elementaranalysenrein isoliert werden.

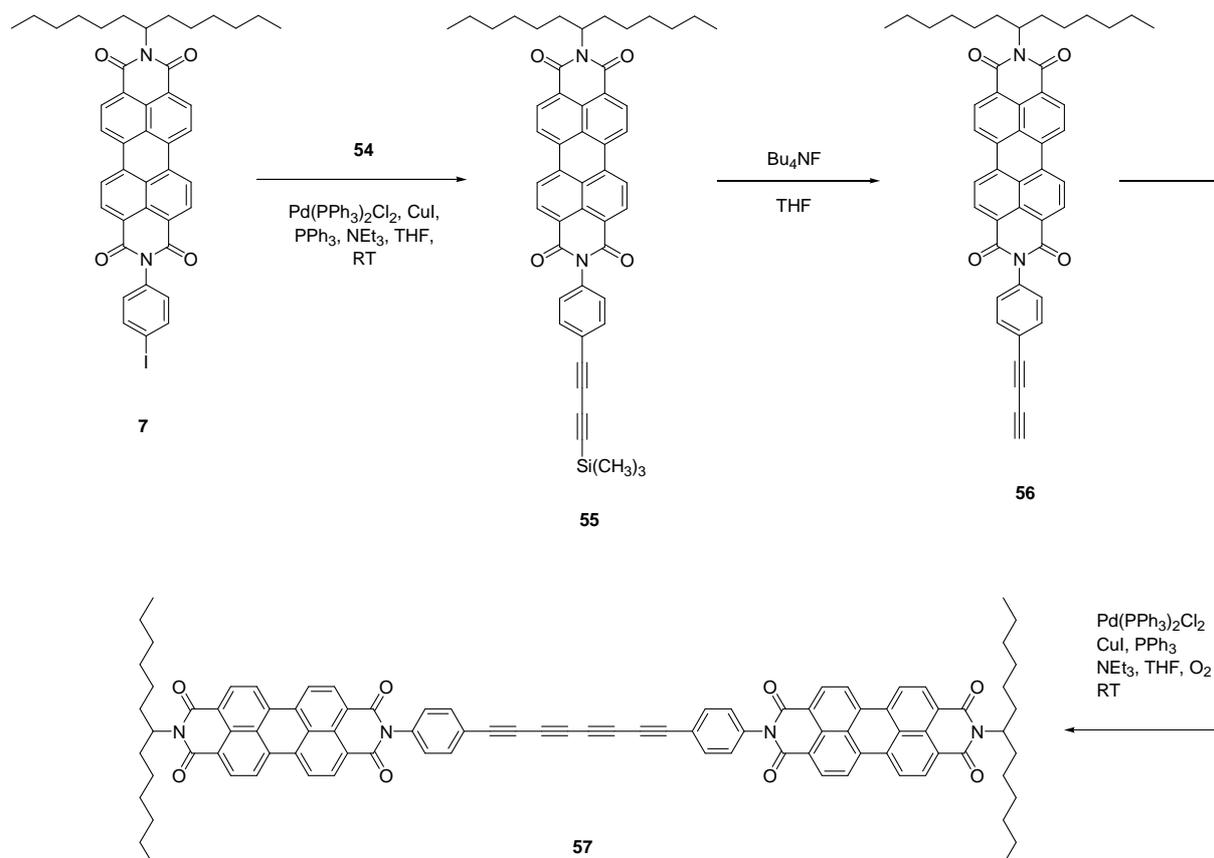


Abbildung 43: Synthese des Farbstoffs **57**.

Die anschließende Entschützungsreaktion mit Abspaltung der TMS-Funktionalität und Darstellung des Farbstoffs **56** wurde unter identischen Bedingungen (Tetrabutylammoniumfluorid in THF) wie die Synthese von **52** durchgeführt. Ein deutlicher Unterschied der chemischen Umgebung und folglich unterschiedliche chemische Verschiebungen der acetylenischen Kohlenstoffatome zeigt ein ¹³C-NMR-Spektrenvergleich der Verbindungen **55** und **56** und beweist damit die erfolgreiche Synthese des endständigen bisacetylenischen Perylenfarbstoffs **56** (siehe Abbildung 44). Die anschließende oxidative *Glaser-Kupplung* von **56** zu **57** wurde unter den *Glaser*-Standardbedingungen durchgeführt. In sehr guter Ausbeute von 74 % konnte der mit insgesamt vier Acetyleneinheiten verbrückte, lineare *Glaser*-Bichromophor erhalten werden.

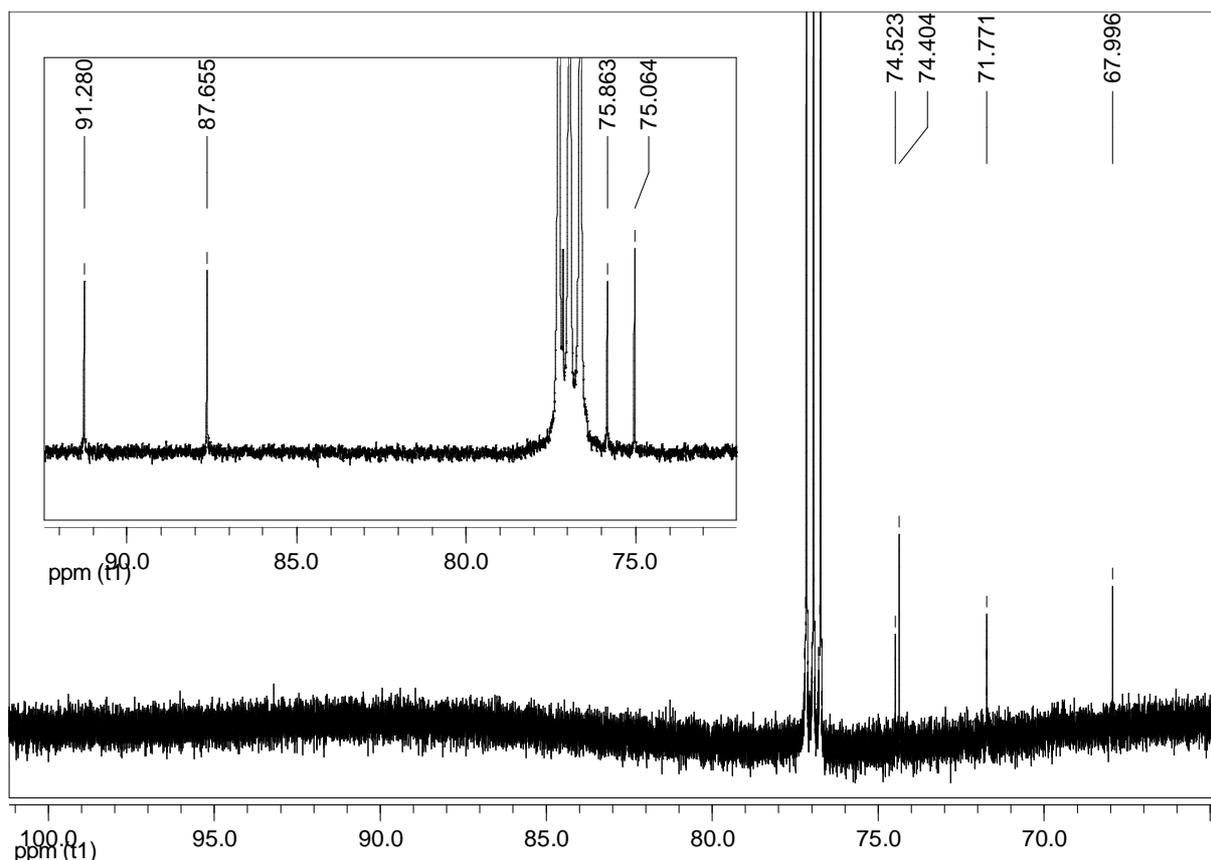


Abbildung 44: ^{13}C -NMR-Spektrenvergleich von **55** (kleines Bild oben links) und **56** (großes Bild).

Die optischen Eigenschaften des über vier Acetyleneinheiten verbrückten Bichromophors **57** zeigen leichte Unterschiede zur Fluoreszenzstandardverbindung **2** (siehe Abbildung 45). Neben einer bathochromen Verschiebung der jeweiligen Absorptions- und Fluoreszenzmaxima um ca. 2 nm im Vergleich zu **S-13**, sind im Absorptionsspektrum zudem neuartige Banden bei 370 nm bzw. 400 nm zu erkennen, die eindeutig dem konjugierten Polyacetylenbiaryl-Spacer zuzuordnen sind. Ein deutlicher konstruktiver *Excitonen-Effekt*, wie er im Falle von **53** nachgewiesen wurde, konnte trotz der linearen Anordnung der Übergangsdipolmomente zueinander im Falle von **57** aufgrund der zunehmenden Chromophoren-Separation nicht beobachtet werden.

Eine im Vergleich zu **S-13** auf 94 % erniedrigte Fluoreszenzquantenausbeute deutet auf eine Fluoreszenzdesaktivierung der Perylenchromophore durch das konjugierte Spacerfragment mittels eines SET-Mechanismus hin.

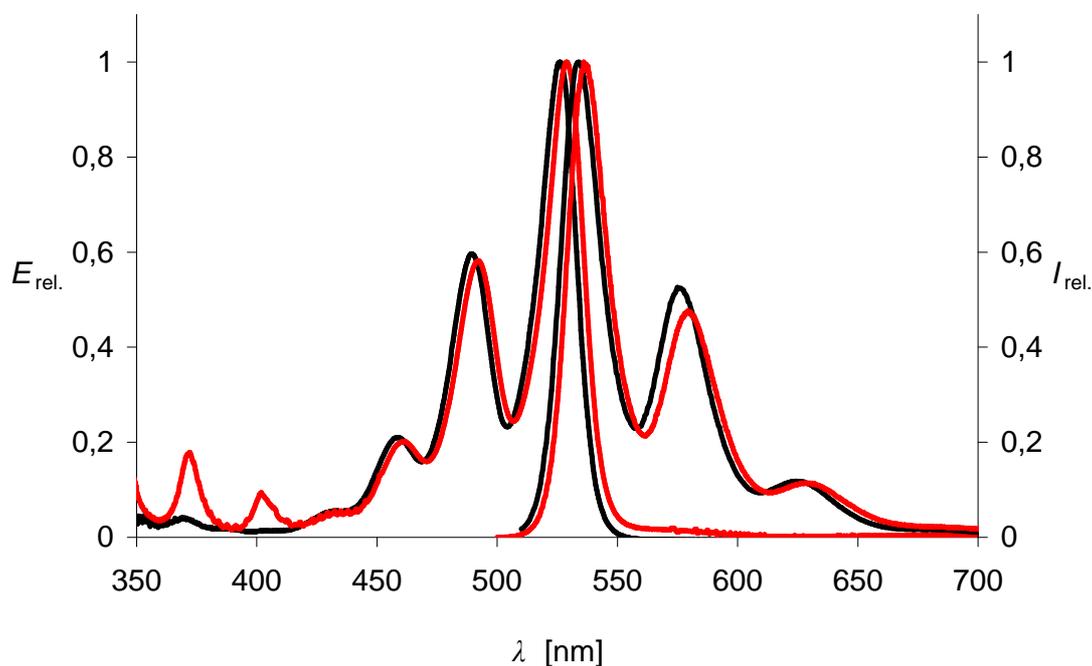


Abbildung 45: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 57 (rot) im Vergleich zum Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von S-13 (schwarz).

Neben der bereits vorgestellten linearen Abstandsvariation der Perylenchromophore war es nun das Ziel, die Orientierung der Übergangsmomente parallel zueinander auszurichten. Durch die orthogonal zur *N-N*-Molekülachse orientierten Funktionalisierungsmöglichkeiten von Benzoperylenderivaten ist diese Farbstoffklasse für die gewünschte Übergangsdipolmoment-Orientierung prädestiniert.

Zunächst wurde durch eine Kondensationsreaktion von 4-Ethynylanilin und Benzoperylen (**4**) im sauren Milieu die *para*-substituierte terminal-alkynylische Benzoperylen-Vorstufe **58** elementaranalysenrein bereitgestellt. Über sie ist die nachfolgende *Glaser-Kupplung* zur Darstellung der gewünschten bichromophoren Anordnung zugänglich (siehe Abbildung 46). **58** zeigt die für Benzoperylen-Derivate typische hypsochrome Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima im Vergleich zum Perylenbisimid **S-13**. Die Fluoreszenzquantenausbeute für den orthogonal zur *N-N*-Molekülachse terminal-ethinyl-substituierten Benzoperylenfarbstoff **58** beträgt, aufgrund eines SET-Übergangs der elektronenreichen 4-Ethynylphenyl-Funktion auf den Chromophor, lediglich 1 %.

Durch anschließende *Glaser-Kupplung* des Farbstoffs **58** konnte der symmetrische Benzoperylen-*Glaser*-Bichromophor **59** in sehr guter Ausbeute von 77 % elementaranalysenrein dargestellt werden.

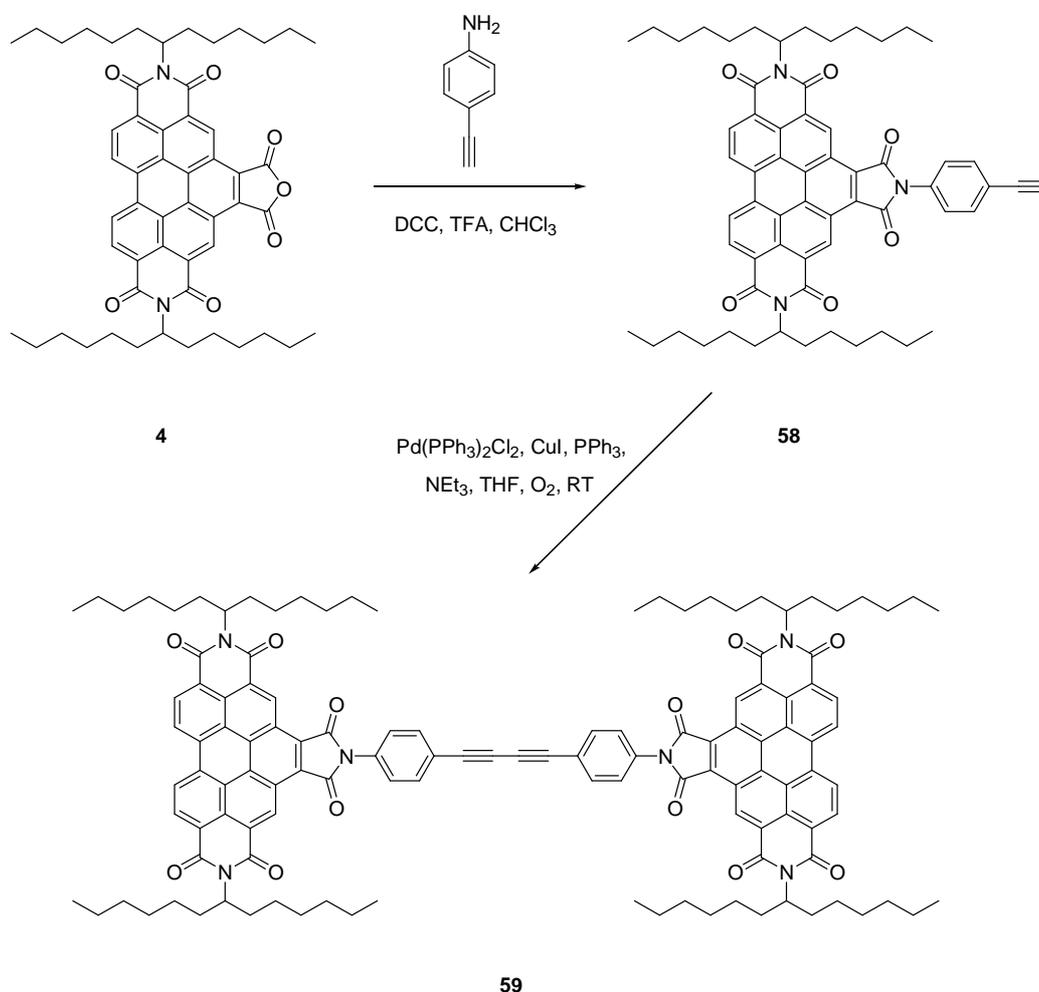


Abbildung 46: Synthese des Farbstoffs **59**.

Die parallele Anordnung der dipolaren Übergangsmomente (ideales *H-Typ-Aggregat* mit einem interchromophorem Winkel von 0°) führt nach *H. Langhals*⁴⁹ zu einem destruktivem *Excitonen-Effekt* und somit zu einer Erniedrigung des molaren Extinktionskoeffizienten ϵ im Vergleich zum zweifachen molaren Extinktionskoeffizienten des jeweiligen Monochromophors (siehe Abbildung 47).

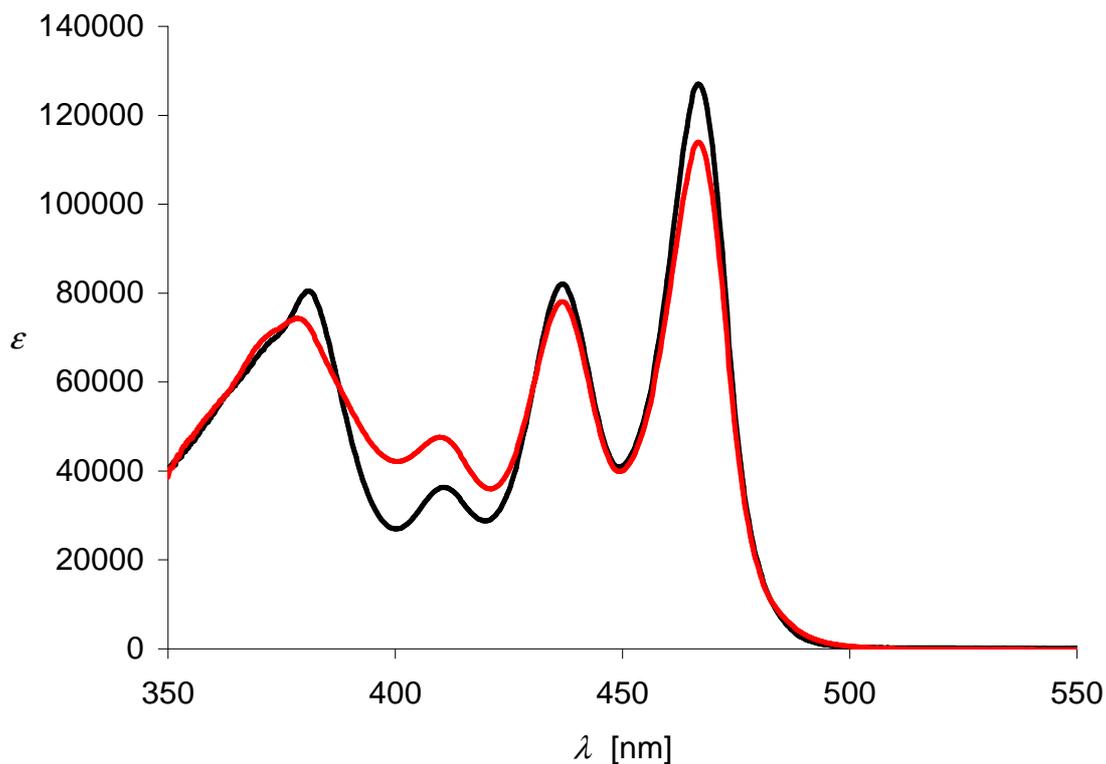


Abbildung 47: Absorptionsspektrum von 59 (rot) im Vergleich zum doppelt-gewichteten Absorptionsspektrum von 58 (schwarz).

Durch die Entwicklung geeigneter Pd(II)/Cu(I)-katalysierter Synthesemethoden gelang eine lineare bzw. parallele Orientierung der dipolaren Übergangsmomente von bisacetylenverbrückten, symmetrischen Perylenbichromophoren und die daraus resultierende gezielte Modifikation der Extinktionseigenschaften.

2.1.2.2. Darstellung von Cyclophan-Strukturen unter Verwendung oxidativer terminaler Acetylenkupplungen

Die Ergebnisse des vorigen Abschnitts zeigen, dass durch die Übergangsmetallkatalysierte, oxidative Dimerisierung terminal-alkinylischer Perylenbisimide symmetrische, bisacetylenverbrückte Homobichromophore in hoher Reinheit und in sehr guten Ausbeuten dargestellt werden können. Zudem erlaubten die linearen bis- bzw. tetraacetylenphenyl-Spacer zwischen den Chromophoren eine Fixierung der Übergangsdipolmomente im bichromophoren System. Dieses Synthesekonzept sollte im Folgenden auf die Darstellung cyclischer, bichromophorer Perylenbisimide, den sog. Perylenbisimid-Cyclophanen, ausgedehnt werden. Über diesen Strukturtyp kann ebenfalls eine definierte Orientierung der Übergangsdipolmomente der Farbstoffkomponente erreicht werden. Diese fixierten Anordnungen von co-planar, übereinander angeordneten aromatischen Einheiten haben eine Vielzahl interessanter quantenmechanischer Effekte und Wechselwirkungen zur Folge, von denen im folgenden Abschnitt einige näher behandelt und untersucht werden.

Die Synthese cyclophanartiger Perylenbichromophore gelang erstmals durch *H. Langhals* und *R. Ismail* im Jahre 1998 durch eine präparativ äußerst aufwendige Methode der kontrollierten Feststoffdosierung nach dem Verdünnungsprinzip, woraus der Perylencyclophan **60** als Reaktionsprodukt resultierte⁵⁰. Dieses Syntheseverfahren eignete sich daher nicht zur systematischen Darstellung einer Vielzahl derartiger Verbindungen. In der Folge berichteten *H. Langhals* und *M. Rauscher* von der erfolgreichen Darstellung gut löslicher Perylencyclophane durch zweifache, ringschließende Metathesereaktion von symmetrisch-substituierten terminal-alkenylischen Perylenbisimid⁵¹ (siehe Abbildung 48). Trotz deutlicher Reduzierung des präparativen Aufwands und guter Gesamtausbeuten an diversen metathetisch-geknüpften Cyclophanen (wie z. B. **61**) lagen die resultierenden Farbstoffe stets als chromatographisch nicht separierbares *cis/trans*-Gemisch verschiedener Isomere und folglich strukturell nicht einheitlich vor.

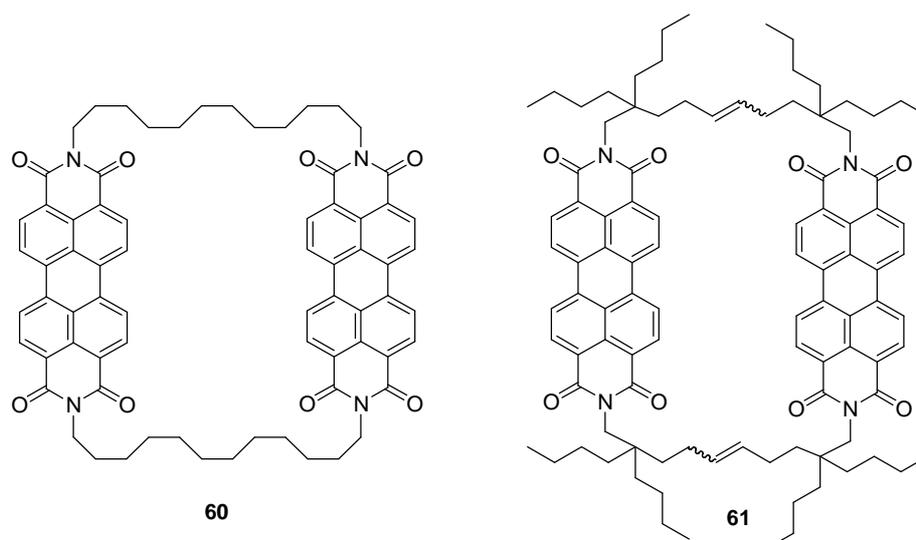


Abbildung 48: Struktur der Cyclophane 60 und 61.

Zudem zeigten die derartig verknüpften Farbstoffe keine außerordentlich hohe Langzeitstabilität gegenüber einer möglichen Ringöffnung und damit verbunden einer Aufhebung der cyclisch-fixierten Anordnung der Chromophore. Ursachen hierfür könnten zum einen katalytisch aktive Spuren des verwendeten Ruthenium-Katalysators im resultierenden Produkt sein, die eine ringöffnende Metathesereaktion fördern würden. Zum anderen sind in den Molekülen durch die spezifische Reaktionsart oxidationsempfindliche Allyl-Positionen existent, die leicht zu Radikalbildungen neigen und somit zum Abbau der Cyclophanstruktur beitragen.

Diese Problematik könnte durch eine zweifache oxidative *Glaser-Kupplung* symmetrisch-substituierter, terminal-alkinylischer Perylenbisimide vermieden werden. Die resultierenden Bisacetylen-Brücken würden zum einen keinerlei Isomerenbildung erlauben und zum anderen wäre die Bildung oxidationsempfindlicher Allyl-Positionen durch diese Kupplungsmethode ausgeschlossen.

Als Ausgangsverbindungen für die Cyclophandarstellung mittels oxidativer *Glaser-Kupplung* wurden Verbindungen aus der bereits erwähnten Substanzklasse der symmetrisch-substituierten terminal-acetylenischen Perylenbisimide gewählt. Diese konnten jeweils in guten Ausbeuten mittels Kondensationsreaktionen von Perylenbisimid (1) mit den entsprechenden alkylsubstituierten, verzweigten Aminen in geschmolzenem Imidazol erhalten werden (62, 63, 64) (siehe Abbildung 49). Durch Verwendung von terminalen Alkynyl-

Fragmenten unterschiedlicher Länge sollte zudem die Ringgröße der entsprechenden Cyclophan-Strukturen variiert werden.

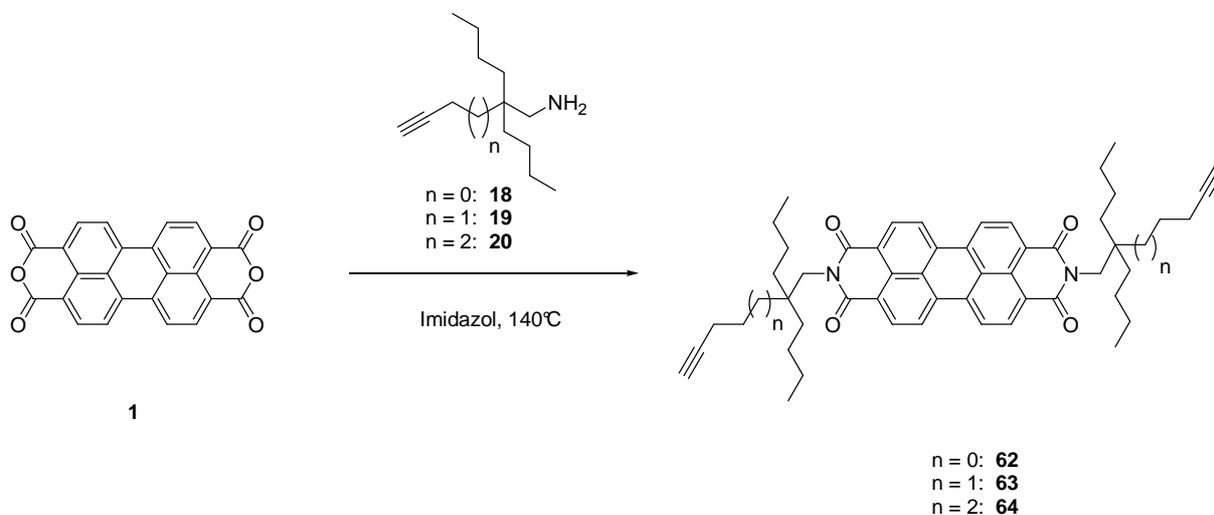


Abbildung 49: Synthese der symmetrischen alkylnischen Perylenbisimide 62, 63 und 64.

Unter Einstellung der in Abschnitt 2.1.2.1 optimierten Reaktionsbedingungen mit dem Katalysatorsystem $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2/\text{CuI}$, der Base Triethylamin in THF und des Liganden Triphenylphosphin gelang unter Einwirkung einer Sauerstoffatmosphäre die Synthese der *Glaser*-gekuppelten Cyclophane **65** und **66** in guten Ausbeuten von bis zu 55 % (siehe Abbildung 50).

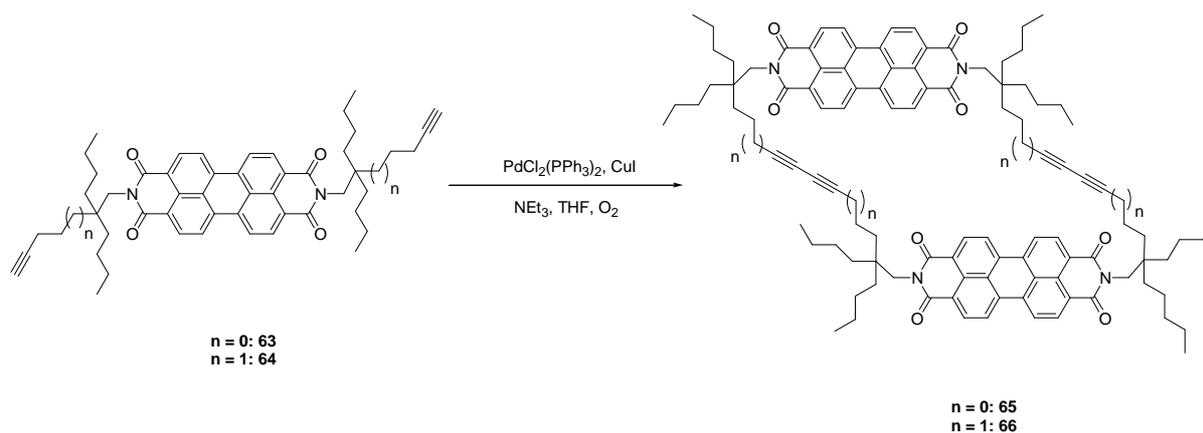


Abbildung 50: Reaktionsschema zur Cyclophansynthese mittels zweifacher *Glaser-Kupplung*.

Die Reaktionen wurden in sehr verdünnter Lösung ausgeführt, um bei einfach erfolgter *Glaser-Kupplung* die räumliche Nähe zur zweiten reaktiven Stelle im Molekül optimal

auszunutzen und die Bildung von polymerem Farbstoffmaterial durch intermolekulare Kupplungen zu verhindern. Im Falle der Reaktion von **62** zur möglichen Cyclophanstruktur konnte lediglich offenkettiges Produkt in der Reaktionslösung nachgewiesen werden. Offensichtlich war hierbei die beidseitige Spacerlänge von jeweils 12 Kohlenstoffatomen, im Vergleich zu den Cyclophanen **60** und **61**, welche eine gleiche Kohlenstoffanzahl in den jeweiligen Alkyl- und Alkenylspacern aufweisen, wegen der mangelnden sterischen Flexibilität der beiden Bisacetylenbrücken nicht ausreichend für eine erfolgreiche Cyclophanbildung.

Die ringgrößen-variierten Perylencyclophane **65** und **66** konnten sowohl durch massenspektrometrische Methoden wie auch durch ihre optische Eigenschaften eindeutig identifiziert werden. Die co-planare Anordnung der elektronischen Übergangsdipolmomente der beiden chromophoren Einheiten in den Cyclophanen ermöglicht die Bildung einer *H-Typ-Aggregation*, welche ihrerseits durch die von *Davydov* postulierte Linearkombination der jeweiligen HOMOs und LUMOs der Chromophorensysteme einen kurzwelligeren β -Übergang der Lichtabsorption ermöglicht (siehe Abschnitt 2.1.1.4). Die Absorptionsspektren der Farbstoffe **65** und **66** (siehe Abbildung 51 und Abbildung 52) zeigen eine, im Vergleich zu den Monochromophoren, deutlich erhöhte zweite Schwingungsbande und damit einen hypsochrom verschobenen Schwerpunkt der jeweiligen Absorptionsspektren, welcher die Existenz des *H-Typ-Aggregats* belegt. Durch die punktsymmetrische Synchronisation der Elektronenbewegung und die dadurch bedingten Auslöschung des elektrischen Dipolmoments verlieren die *H-Typ-Aggregate* ihre Fluoreszenzeigenschaften.

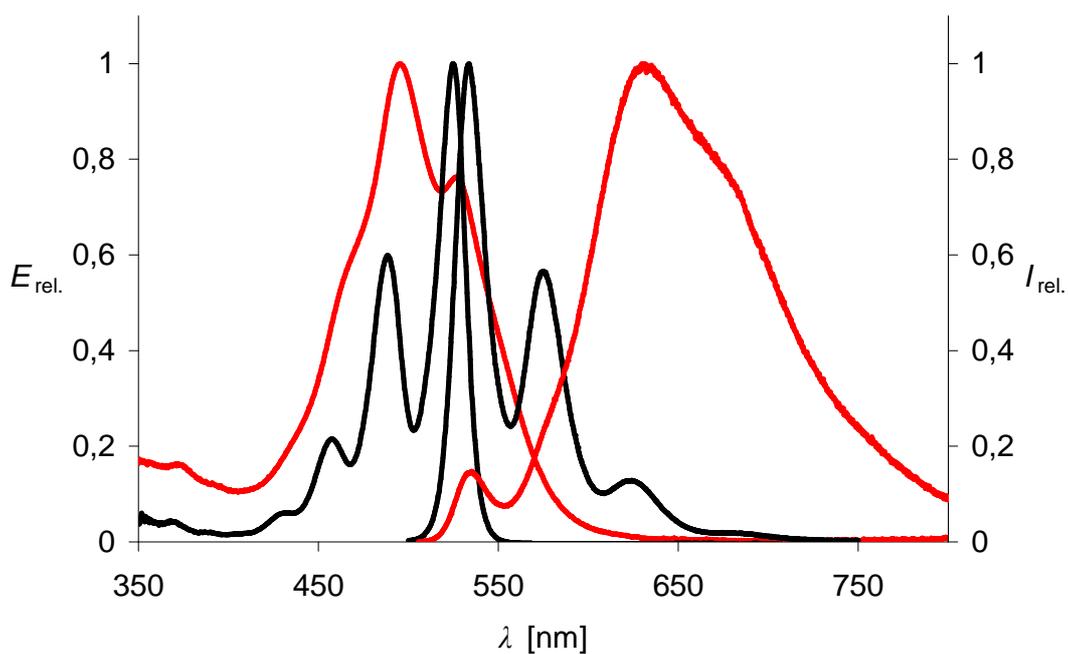


Abbildung 51: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum (rot) des Cyclophans 65 im Vergleich zum Edukt 63 (schwarz) in Chloroform.

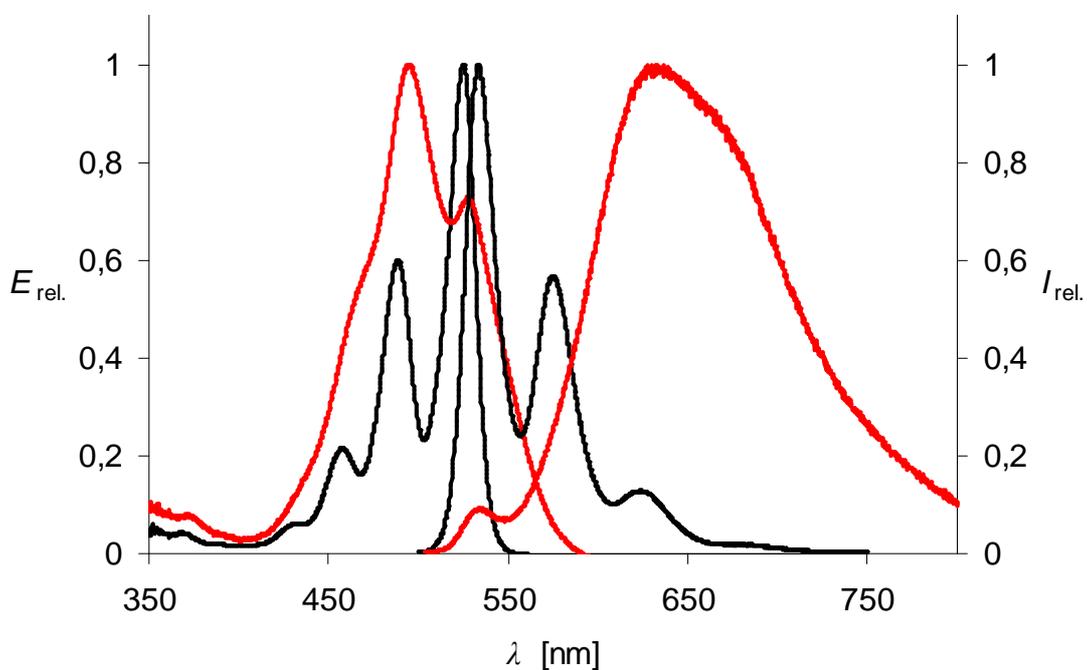


Abbildung 52: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum (rot) des Cyclophans 66 im Vergleich zum Edukt 64 (schwarz) in Chloroform.

Die Cyclophane **65** und **66** zeigen neben den besprochenen *H-Typ*-Eigenschaften auch Eigenschaften der fluoreszierenden *J-Typ-Aggregation*. Beide Verbindungen weisen stark bathochrom verschobene Schwerpunkte ihrer Fluoreszenzspektren, mit einer sehr deutlichen Verbreiterung der zweiten Schwingungsbande, auf. Aufgrund der relativ hohen Fluoreszenzquantenausbeuten zwischen 35 und 40 % und einer signifikanten Vergrößerung des jeweiligen Stokesshift im Vergleich zu den entsprechenden Monochromophoren kann möglicherweise von einem dynamischen Prozess nach der Anregung ausgegangen werden. Hierbei würden die Moleküle während des Absorptionsvorgangs vorwiegend in der *H-Typ-Aggregation* vorliegen, während durch eine molekulare Konformationsänderung die Aussendung der Fluoreszenzstrahlung über eine *J-Typ-Aggregation* verläuft, welche eine Strahlungsemission erlaubt.

Eine zweite Erklärungsmöglichkeit für das ambidente optische Verhalten der dargestellten Cyclophan-Strukturen stellt die von *T. Pust* postulierte windschiefe Anordnung bichromophorer Systeme dar, bei denen die beiden Chromophoren-Ebenen mit einem Winkel von 60° gegeneinander gedreht und versetzt sind. Solche Aggregationsstrukturen ermöglichen sowohl eine Absorption über einen kurzwelligen β -Übergang und zeigen daher die optischen Merkmale einer *H-Typ-Aggregation* als auch eine bathochrom verschobene Fluoreszenz, die auf die Existenz von *J-Typ-Aggregaten* hindeutet. Die Fluoreszenzquantenausbeute von ca. 40 % belegt, dass der für die Emission verantwortliche α -Übergang intensitätsschwächer als der zugehörige β -Übergang ist und somit eine geringere Übergangswahrscheinlichkeit als dieser besitzt. Somit konkurriert die Fluoreszenz des windschiefen Aggregats mit strahlungslosen Desaktivierungsprozessen.

Die Variation der Ringgröße der einzelnen Cyclophane, wie sie bei den Strukturen **65** und **66** vorliegt, hat offensichtlich keine Auswirkungen auf die intrachromophoren Wechselwirkungen und die optischen Eigenschaften.

2.1.2.3. Synthese unsymmetrischer, bisacetylenischer Perylen-Bichromophore mittels *Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung*

Nach der Synthese symmetrisch-offenkettiger und cyclophanartiger bichromophorer Perylenbisimid-Systeme mittels oxidativer *Glaser-Kupplung* steht im folgenden Abschnitt die Synthese bisacetylen-substituierter Perylenfarbstoffe, über die unsymmetrisch-bisacetylenverbrückte Perylenbichromophore erhalten werden konnten, im Mittelpunkt. Als geeignetes Synthesekonzept wurden hierfür die Reaktionsprinzipien der *Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung*⁵² ausgewählt, welche die selektive terminale Verknüpfung terminaler Alkine und Bromalkine zu unsymmetrischen, bisacetylenischen Derivaten erlauben und somit ein wertvolles synthetisches Werkzeug für die Synthese neuartiger, unsymmetrischer Polyacetylderivate darstellen^{53,54}. Die klassische Variante der Reaktion läuft Kupfer(I)-katalysiert in Anwesenheit einer Aminbase ab (siehe Abbildung 53).

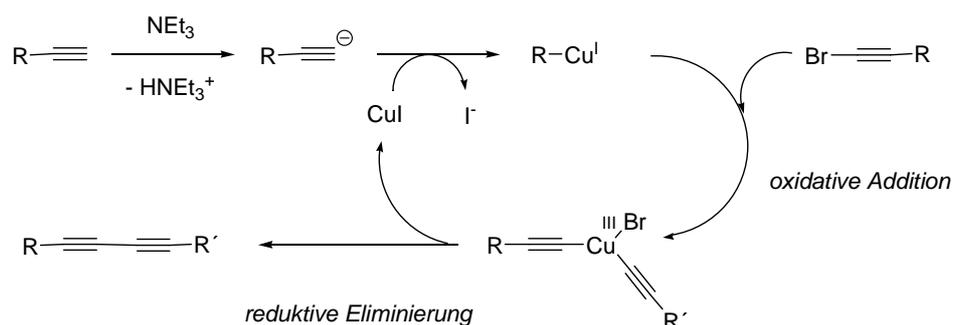


Abbildung 53: Mechanismus der klassischen Variante der *Cadiot-Chodkiewicz-Reaktion*.

Durch die Aminzugabe und die daraus resultierende Deprotonierung der Acetylenfunktion erfolgt zunächst die Bildung eines Kupfer(I)-Acetylids mit CuI . Im Anschluss erfolgt die oxidative Additionsreaktion des Bromalkin-Derivats an das $Cu(I)$ -Zentrum, wobei sich ein $Cu(III)$ -Komplex bildet. Durch abschließende reduktive Eliminierung am $Cu(III)$ -Zentrum wird unter Rückbildung der ursprünglichen Katalysatorspezies die unsymmetrische Diinverbindung gebildet. Eine moderne Variation der *Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung* ist die Kombination des $Cu(I)$ -Katalysators mit einer $Pd(II)$ -Quelle, wobei analog zur klassischen *Sonogashira-Reaktion* und der modernen Variante der *Glaser-Kupplung* eine Transmetallierung der Acetylenfunktion von einem $Cu(I)$ - auf ein $Pd(II)$ -Komplexzentrum erfolgt.

Die Synthese geeigneter Ethynylbromid-Derivate stellte die Voraussetzung für Untersuchungen bzgl. der Anwendung der *Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung* auf die Farbstoffklasse der Perylenbisimide dar. Hierzu wurde zunächst Ethynylbenzol durch Zugabe von Bromtrichlormethan, Tetrabutylammoniumfluorid und Kaliumcarbonat in THF zu 1-Brom-2-phenylacetylen (**67**) umgesetzt (siehe Abbildung 54)⁵⁵.

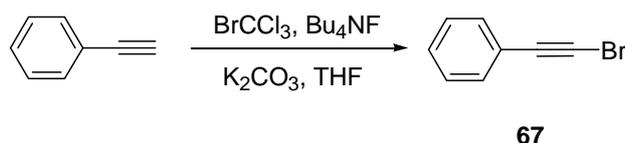


Abbildung 54: Synthese von Verbindung **67**.

Als zweites terminal-bromiertes Acetylderivat wurde 2-(3-Bromoprop-2-ynyl)isoindol-1,3-dion (**69**) im Rahmen einer zweistufigen Synthese ausgehend von Kaliumphthalimid und Propargylbromid dargestellt. Bei dieser nucleophilen Substitutionsreaktion über einen S_N2 -Mechanismus wurde mit DMF ein dipolares, aprotisches Lösungsmittel verwendet, welches sowohl eine gute Löslichkeit der Reaktionsedukte als auch eine ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit ermöglichte (siehe Abbildung 55). In sehr guter Ausbeute konnte schließlich 2-Prop-2-ynylisoindol-1,3-dion (**68**) als Zwischenprodukt erhalten werden. Dieses wurde abschließend mit NBS und Silbernitrat in Aceton zum terminalen Bromacetylderivat **69** umgesetzt.

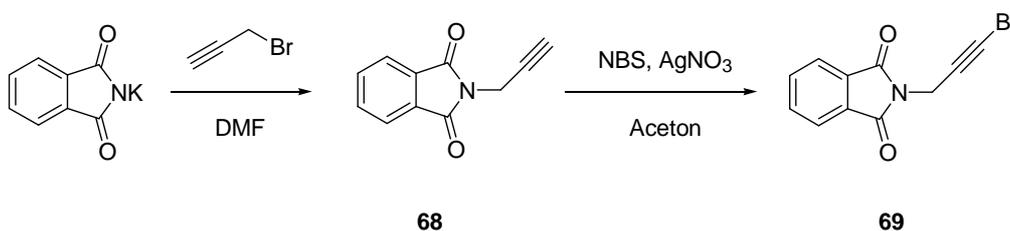


Abbildung 55: Synthese von Verbindung **69**.

Damit standen zwei Precursorsubstanzen für die anschließenden *Cadiot-Chodkiewicz-Kupplungen* mit dem terminal-alkynylischen Perylenderivat **22** zur Verfügung, um optimale Reaktionsbedingungen für die Kupplungsreaktion zu testen. Unter Verwendung des binären Katalysatorsystems $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2/\text{CuI}$ und $i\text{Pr}_2\text{NH}$ in THF wurden die Vorstufen 1-Brom-2-

phenylacetylen (**67**) und 2-(3-Bromoprop-2-ynyl)isoindol-1,3-dion (**69**) mit **22** unter Inertgasatmosphäre zu den unsymmetrisch, bisacetylen-funktionalisierten Perylenbisimiden **70** und **71** umgesetzt (siehe Abbildung 56).

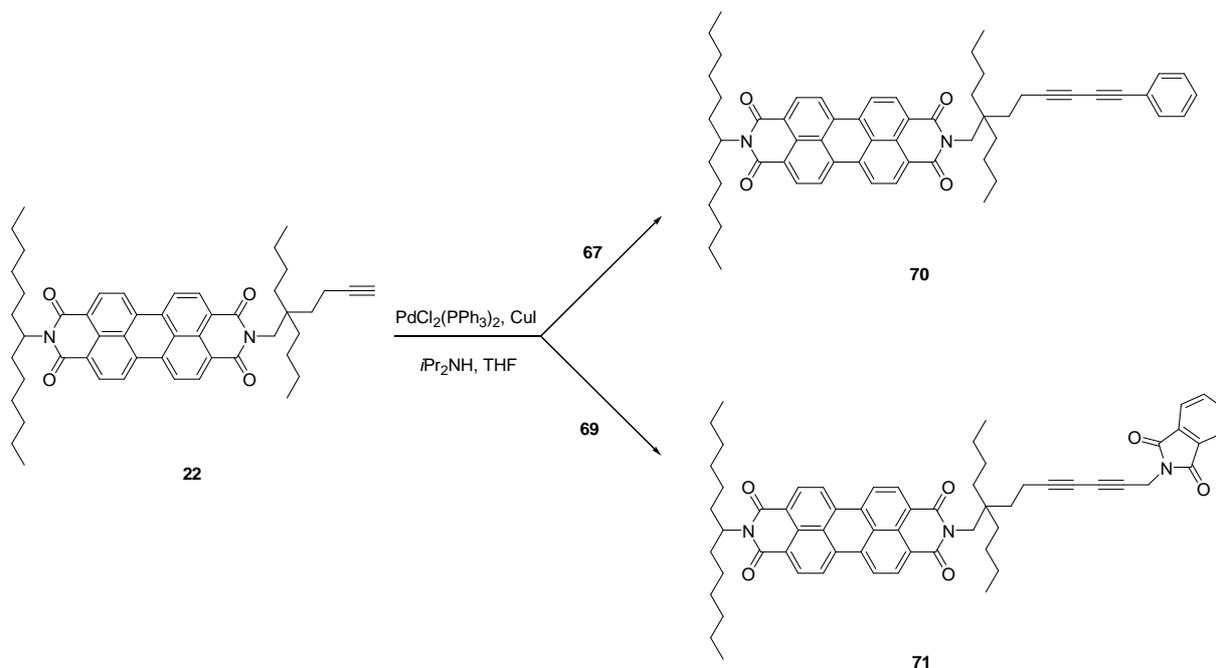


Abbildung 56: Cadiot-Chodkiewicz-Reaktion zur terminalen Perylenbisimidfunktionalisierung.

Nachdem nun ein geeignetes Synthesewerkzeug für die selektive Bisacetylen-Funktionalisierung von terminal-alkynylischen Perylenfarbstoffen gefunden worden war, sollten diese Ergebnisse auf die Darstellung unsymmetrischer, bisacetylenisch-verknüpfter Bichromophore auf Perylenbasis ausgedehnt werden.

Hierfür musste zunächst eine geeignete Synthesemethode zur Darstellung terminal-Bromacetylen-substituiertes Perylenbisimide entwickelt werden. Zuerst wurde der terminal-alkynylische Perylenfarbstoff **43** äquivalent zur Darstellung von **69** mit NBS und Silbernitrat in Aceton behandelt. Im Gegensatz zu **69** konnten keine zufrieden stellenden Ausbeuten erzielt werden. Farbstoff **43** wurde deshalb in einer Appel-analogen Reaktion mit Tetrabromkohlenstoff und Triphenylphosphin in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt (siehe Abbildung 57). In 80 proz. Ausbeute konnte das gewünschte terminal-alkynylbromierte Perylenbisimid **72** erhalten werden. Ein signifikanter Beleg für die erfolgreiche terminale Bromierung der Acetylenfunktion ist die Existenz des im Vergleich

zum Edukt stark hochfeldverschobenen ^{13}C -NMR-Signals des bromierten Kohlenstoffatoms mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 42.5$ ppm.

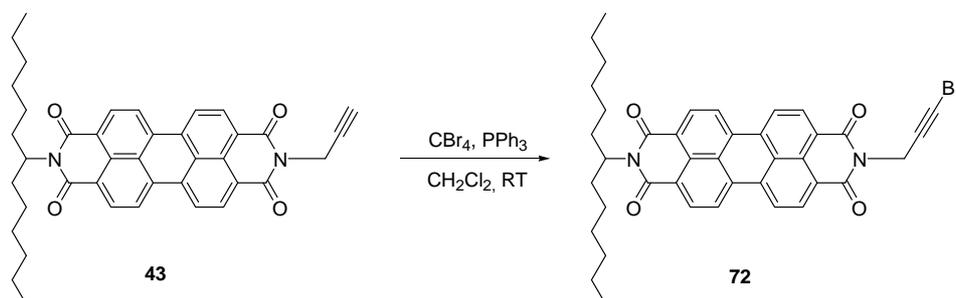
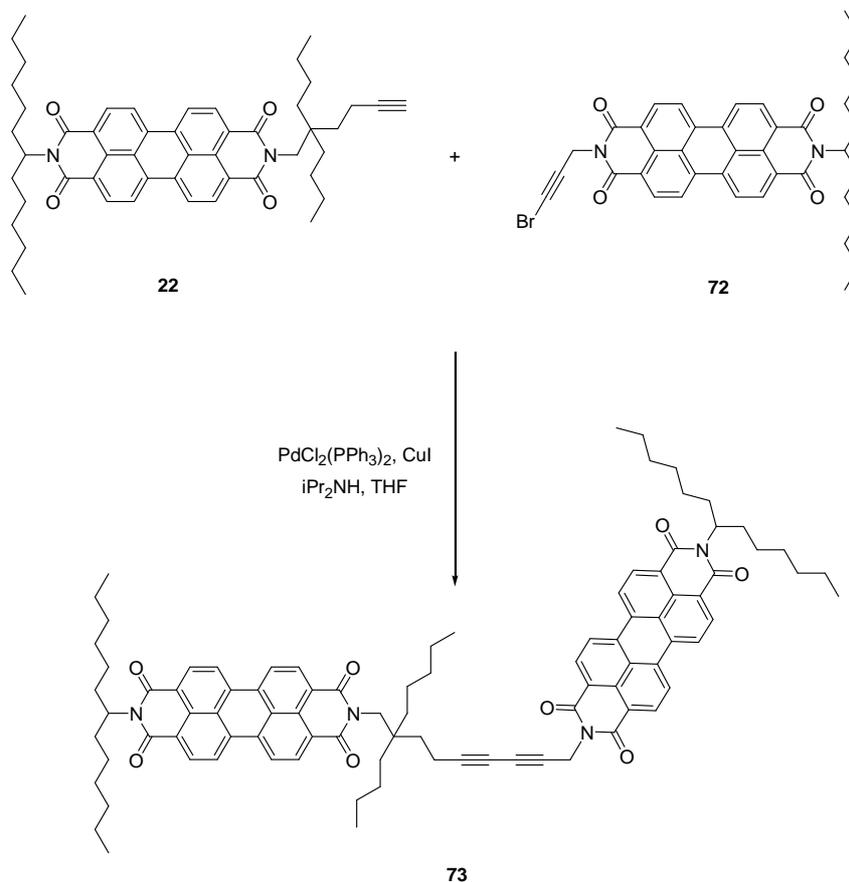


Abbildung 57: Synthese des Farbstoffs 72.

Damit standen geeignete Synthesemethoden zur Verfügung, die es zum einen erlauben, terminal-alkynylische Perylenfarbstoffe selektiv zu bromieren und zum anderen terminal-acetylenische Perylenbisimide mit terminal-bromsubstituierten Acetylderivaten im Rahmen einer *Cadiot-Chodkiewicz-Reaktion* zu verknüpfen. Das abschließende Ziel dieses Projekts war es diese Methodiken auf die Synthese von unsymmetrischen, bisacetylenverbrückten Perylenbichromophoren anzuwenden. Dazu wurden das bromsubstituierte, alkynylische Perylenbisimid **72** und das terminal-acetylenische Perylenfarbstoff **22** für die abschließende Bichromophordarstellung unter *Cadiot-Chodkiewicz*-Bedingungen umgesetzt (siehe Abbildung 58). Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte der geplante bichromophore Perylenfarbstoff **73** elementaranalysenrein erhalten werden.

Abbildung 58: Synthese des Farbstoffs **73**.

Eindeutige spektroskopische Belege für die Synthese von **73** liefern sowohl die ^1H - als auch die ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Singulett-Signale der beiden chemisch nicht-äquivalenten N-CH_2 -Protonenpaare mit den entsprechenden chemischen Verschiebungen von 4.12 und 4.99 ppm. Zudem sind im ^{13}C -NMR-Spektrum insgesamt vier acetylenische Kohlenstoffatome mit jeweils unterschiedlichen chemischen Verschiebungen zu beobachten, was auf jeweils unterschiedliche chemische Umgebungen und somit auf ein unsymmetrisches Verknüpfungsmuster des Bichromophors **73** hindeutet. Die optischen Spektren von Farbstoff **73** entsprechen denen der Fluoreszenzstandardverbindung **S-13** und weisen somit auf keine interchromophoren Wechselwirkungen hin.

Neben der Synthese von unsymmetrischen, bisacetylenverbrückten Perylenbichromophoren auf Perylenbisimidbasis mittels *Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung*, wurde im Folgenden dieses Konzept auf die Darstellung unsymmetrisch-bisacetylenverbrückter Heterobichromophore, welche aus einer Benzoperylen- und Perylen-Einheit aufgebaut sind, übertragen. Hierzu dienten der terminal-alkylnische Benzoperylenfarbstoff **58** und das terminal-bromierte Perylen-Alkinderivat **72** als Ausgangsverbindungen für die nachfolgende unsymmetrische

Bisacetylenkupplung. Unter äquivalenten Reaktionsbedingungen wie bei der Darstellung von **73** konnte der gewünschte heterobichromophore Farbstoff **74** nach säulenchromatographischer Reinigung elementaranalysenrein erhalten werden (siehe Abbildung 59).

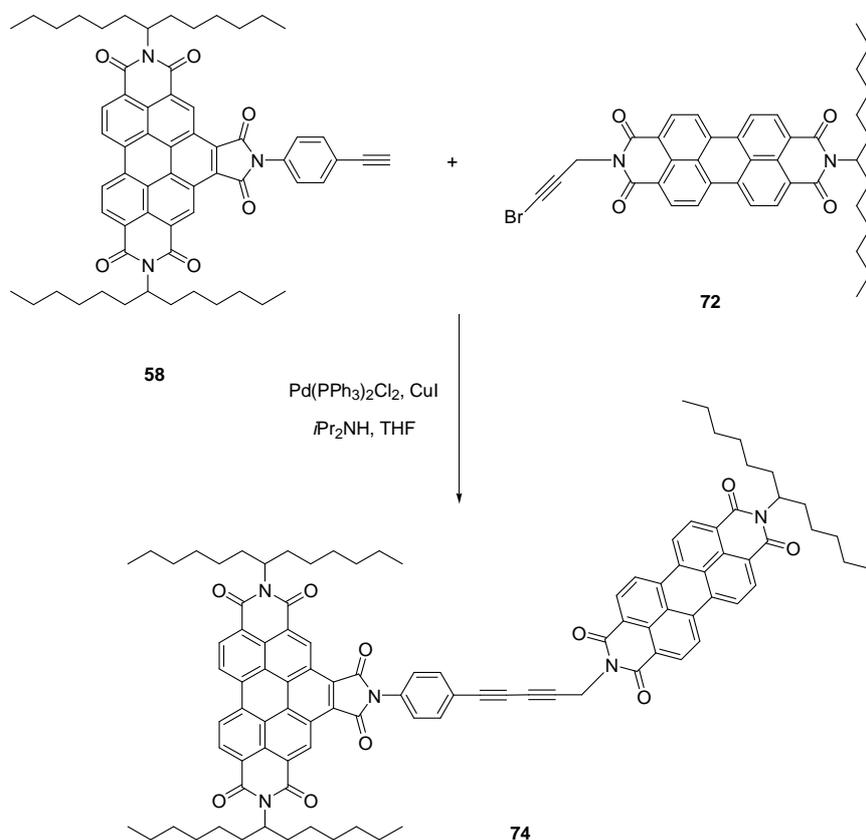


Abbildung 59: Synthese des Farbstoffs **74**.

Die NMR-spektroskopische Analyse von Farbstoff **74** bestätigt eindeutig die erwartete Struktur. Vier chemisch nicht äquivalente acetylenische Kohlenstoffatome mit den chemischen Verschiebungen 67.3, 74.8, 76.3 und 78.0 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum, sowie ein korrektes ^1H -NMR-Integral-Verhältnis von 2:1, resultierend aus den N-CH-Signalen der entsprechenden Schwabenschwanz-Reste im Bereich von 5.20 ppm, verifizieren zusätzlich die Molekülstruktur von **74**. Die optischen Spektren von **74** weisen typische Merkmale einer Benzoperylen-Perylenbisimid-Bichromophor-Struktur auf, wobei im speziellen das Absorptionsspektrum der Addition aus den Absorptionsspektren der beiden Einzelchromophore entspricht. Das Fluoreszenzverhalten der Verbindung **74** zeigt, dass bei einer spezifischen Anregung der Benzoperylen-Einheit ausschließlich das Fluoreszenzspektrum der Peryleneinheit zu beobachten ist (siehe Abbildung 60). Da eine

Eigenfluoreszenz des Benzoperylen-Teils ($\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) im bichromophoren System nicht detektiert wurde, ist von einem effektiven *Förster Energie Transfer* von der Benzoperylen- auf die Perylen-Struktur auszugehen. Diese Annahme wird durch eine Fluoreszenzquantenausbeute von 74 % bei einer Anregungswellenlänge von 436 nm, im Vergleich zu einer Fluoreszenzquantenausbeute von 90 % bei einer Anregung von 490 nm, bestätigt.

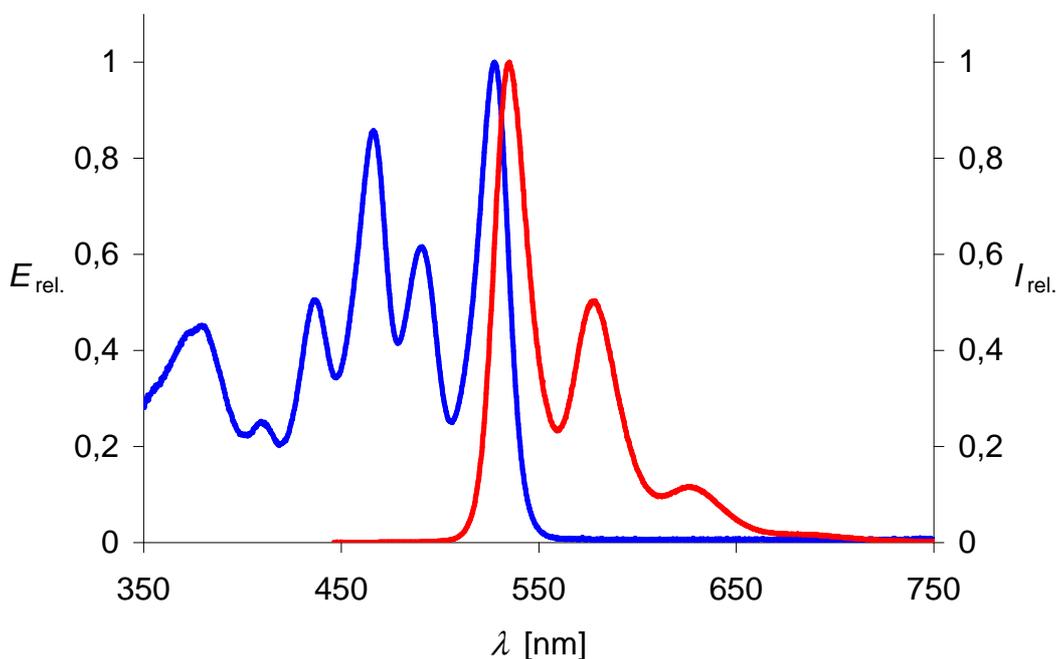


Abbildung 60: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$, rot) von Farbstoff 74.

Symmetrische und unsymmetrische bisacetylenischen Verknüpfungsmethoden terminaler Alkin- bzw. Alkinhalogenid-Derivaten konnten somit als effektive Methode zur selektiven Funktionalisierung auf die Stoffklasse der Perylenfarbstoffe übertragen werden. Diese Reaktionsprinzipien ermöglichten zum einen die Darstellung von homogenen bichromophoren Systemen mit orientierten Übergangsdipolmomenten und den daraus resultierenden *Excitonen-Effekten*, zum anderen die Synthese Benzoperylen-Perylen-Heterobichromophore, die eine gerichtete *Förster Energie Übertragung* innerhalb der Moleküle zeigen.

2.1.3. Alkenylfunktionalisierung von Perylenbisimiden unter Verwendung der Palladium-katalysierten *Heck-Reaktion*

Das Syntheseprinzip der selektiven Alkenylfunktionalisierung terminaler Arylhalogenid- und Aryltriflate mit Hilfe der Palladium-katalysierten *Heck-Reaktion* sollte im folgenden Abschnitt auf die Funktionalisierung terminal-arylhalogener Perylenbisimide mit endständigen olefinischen Substraten übertragen werden. Wichtige Ziele sind neben der Entwicklung geeigneter Synthesebedingungen für die arylische Alkenylfunktionalisierung an Perylenbisimiden, die Untersuchung der optischen Eigenschaften der dargestellten Verbindungen und die Darstellung heterogener bichromophorer Perylenfarbstoffe mittels dieser Kupplungsmethodik.

In den Jahren 1971/72 entwickelten japanische und amerikanische Forschungsgruppen um *K. Mori*⁵⁶ und *R. F. Heck*⁵⁷ unabhängig voneinander Palladium-katalysierte Kupplungsmethoden von Aryl- und Alkenylhalogeniden mit olefinischen Derivaten. In den Folgejahren wurde dieser Reaktionstypus durch *Heck et al.* als neuartiges Synthesewerkzeug in der organischen Synthesechemie etabliert, so dass diese Übergangsmetall-katalysierte Verknüpfungsmethode heute in der Literatur meist als *Heck-Reaktion* bezeichnet wird. Zahlreiche neue Anwendungsgebiete, welche von der Darstellung neuartiger Polymere und Farbstoffe bis hin zu enantioselektiven Synthesen diverser Naturstoffe reichen, spiegeln das enorme synthetische Potential dieses Reaktionstypus wider.

Der Mechanismus der *Heck-Reaktion* (siehe Abbildung 61) durchläuft mehrere Stufen und beginnt zunächst mit der Bildung eines 14-Elektronen Pd(0)-Komplexes durch Elektronenübertragung der Liganden (häufig Phosphinliganden) auf die eingesetzte Pd(II)-Spezies. Der Katalysezyklus startet mit der oxidativen Addition eines Phenylhalogenids bzw. Phenyltriflats an den Pd(0)-Komplex, worauf sich die Koordinationszahl des Pd-Atoms auf vier vergrößert und sich gemäß der Ligandenfeldtheorie ein quadratisch-planarer Komplex bildet. Der Pd(II)-Komplex insertiert nun im Folgeschritt, nach der Formierung eines π -Komplexes, in die Doppelbindung des eingesetzten Olefins (*syn*-Addition), wobei das Pd(II)-Zentrum an das sterisch weniger gehinderte olefinische Kohlenstoffatom angreift. Der phenylische Rest bindet gleichzeitig an das andere olefinische Kohlenstoffatom, so dass insgesamt ein σ -Komplex gebildet wird. Nach erfolgter interner Rotation der C-C-Einfachbindung wird durch β -Hydrid-Eliminierung das *trans*-substituierte Alken aus dem

Pd(II)-Komplex entfernt (*syn*-Eliminierung). Die Regenerierung der Pd(0)-Katalysatorspezies erfolgt abschließend durch baseninduzierte HX-Eliminierung aus dem Pd(II)-Komplex (*reduktive Eliminierung*).

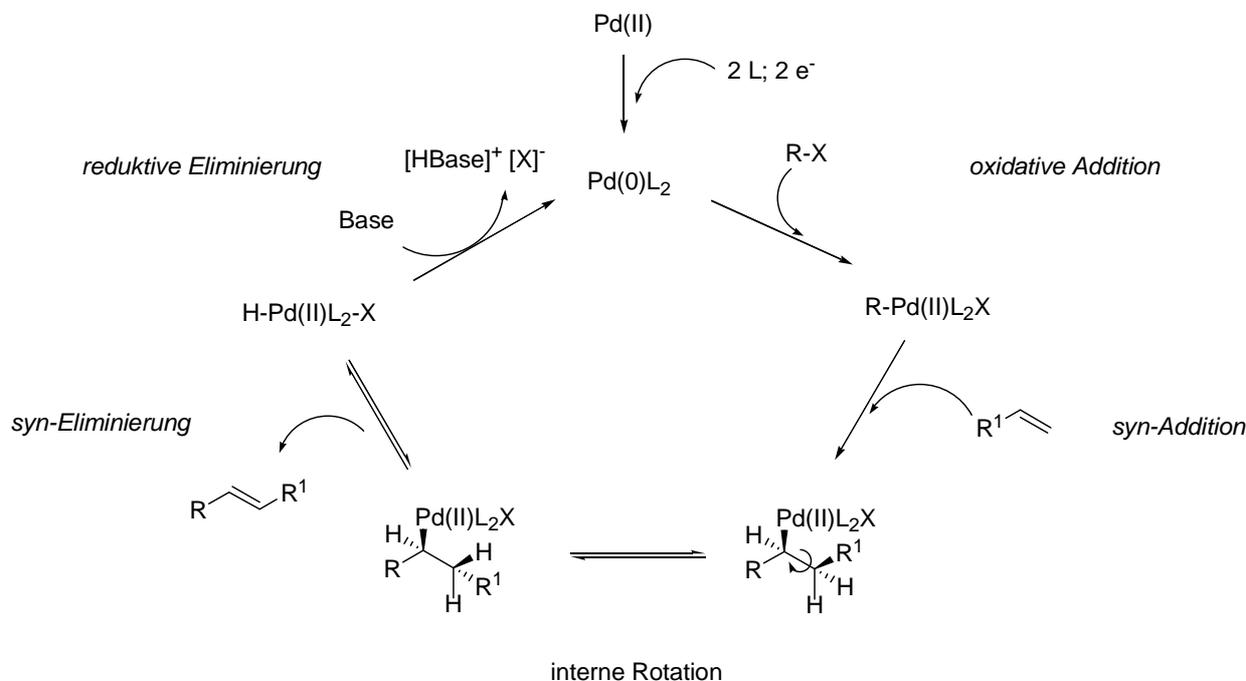


Abbildung 61: Mechanismus der Heck-Reaktion⁵⁸.

Zunächst wurden in Testreaktionen geeignete Reaktionsbedingungen für die olefinische Funktionalisierung arylhalogener Perylenbisimid-Derivate mittels der übergangsmetallkatalysierten *Heck-Kupplung* entwickelt. Der terminal-aryliodierte Perylenfarbstoff **7** diente, wie bereits bei der acetylenischen Funktionalisierung von Perylenbisimiden, als Ausgangsprodukt für die folgenden Kupplungsreaktionen. Als Katalysatorspezies wurde das für diesen Reaktionstyp etablierte, kostengünstige und luftstabile Pd(OAc)₂ verwendet. In Kombination mit der Feststoffbase NaOAc, des Phasentransferkatalysators Bu₄NBr im polar-aprotischen Lösemittel DMF und ohne Zusatz eines Phosphinliganden wurden die für die Umsetzung von Aryliodiden notwendigen optimalen Reaktionsbedingungen geschaffen⁵⁹. Diese Reaktionsbedingungen sind in der Literatur als *Jeffery-Bedingungen*^{60,61} für die Umsetzung von Iodarylen und Iodalkenylen mit Alkenen bei milden Reaktionsbedingungen bekannt, wobei das eingesetzte tertiäre Ammoniumsalz die Regeneration der katalytisch-aktiven Pd(0)-Spezies aktiv fördert⁶².

Für die Versuche wurden die terminal-olefinischen Substrate 1-Octen und Styrol ausgewählt, die unter Verwendung von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, NaOAc und Tetrabutylammoniumbromid in DMF gelöst, mit **7** umgesetzt wurden. Nach mehrstündigem Rühren unter Argonatmosphäre bei 120°C , konnten die unsymmetrisch-substituierten, olefinischen Perylenbisimide **75** und **76** in akzeptablen Ausbeuten von 47 bzw. 74 % und hoher Reinheit erhalten werden (siehe Abbildung 62).

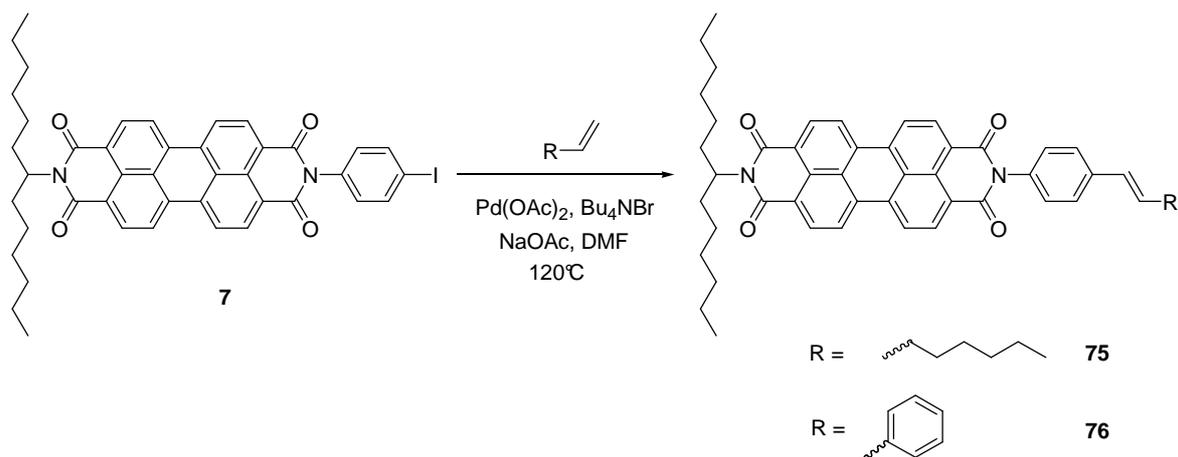


Abbildung 62: Synthese der olefinischen Perylenbisimide **75** und **76** mittels Pd-katalysierter *Heck-Kupplungsreaktion* unter *Jeffery-Bedingungen*.

Die *Heck-Kupplung* an terminal-halogenierten Perylenbisimiden läuft gemäß des literaturbekannten Mechanismus unter Ausbildung einer *trans*-ständigen Doppelbindung im Reaktionsprodukt ab. Dies kann durch die $^3J(\text{H},\text{H})$ -Kopplungskonstante der olefinischen Protonen H_A und H_B von 15.9 Hz im ^1H -NMR-Spektrums (siehe Abbildung 63) des Farbstoffs **75** belegt werden.

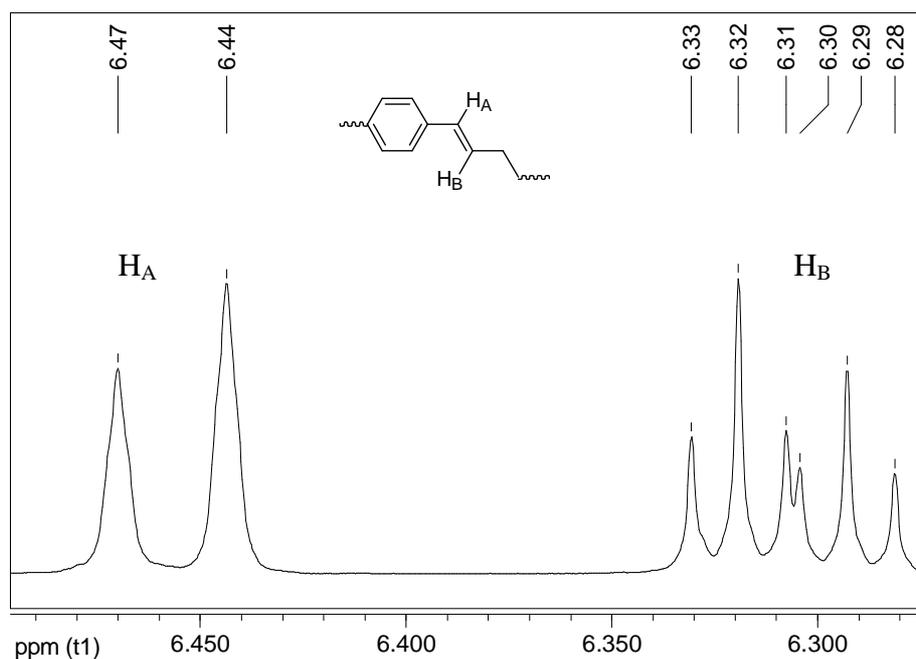


Abbildung 63: Olefinische Protonen des Farbstoffs 75 im ^1H -NMR-Spektrum.

Bei der Kondensationsreaktion von **S-13**-MIMA mit 4-Vinylanilin in geschmolzenem Imidazol konnte durch *O. Krotz* das *para*-styrylsubstituierte Perylenbisimid **77** synthetisiert werden, welches ein äquivalentes Fluoreszenzverhalten wie die Standardverbindung **S-13** mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 100 % zeigt (siehe Abbildung 64)⁶³.

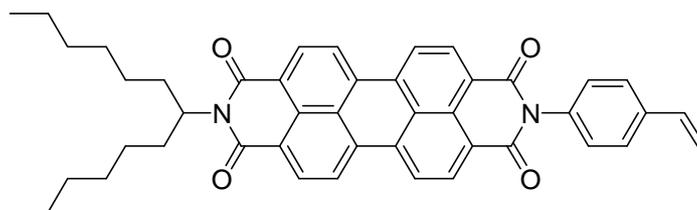


Abbildung 64: Struktur des Farbstoffs 77.

Im Gegensatz dazu weisen die über *Heck-Kupplung* dargestellten olefinischen Perylenbisimide deutlich verminderte Fluoreszenzquantenausbeuten auf. Im Vergleich zur Verbindung **77** zeigt die *trans*-ständige Einführung einer Hexylfunktion eine Verringerung der Fluoreszenzquantenausbeute des Perylenchromophors auf 66 % (**75**). Hierbei bewirkt der zusätzliche induktive Effekt der Alkylfunktionalität eine Anhebung des energetischen HOMO-Niveaus der terminalen Styrylfunktionalität und somit eine mit dem Fluoreszenzmechanismus konkurrierende Fluoreszenzdesaktivierung über einen SET-Prozess

der substituierten Styryleinheit auf den Perylenchromophor. Dieser Desaktivierungsprozess lässt sich durch die Bereitstellung einer terminalen Stilben-Struktur in der Peripherie des Perylenchromophors maximieren (**76**). Ein zusätzlich zum induktiven stark ausgeprägter mesomerer Effekt der Phenylfunktion führt zu einer noch weiteren energetischen Anhebung des HOMOs der Aryl-Alkenyl-Funktion in der Perylen-Peripherie und somit zu einer fast vollständigen Fluoreszenzlöschung ($FQA^{xi} = 2\%$) durch eine Ein-Elektronen-Übertragung in das SOMO des angeregten Chromophors.

Für die Einführung eines elektronegativen Heteroatoms, welches innerhalb des aromatischen Systems einen $-M$ -Effekt und somit eine Absenkung des HOMOs der Vinyl-Arylfunktion der Peripherie zur Folge hätte, wurde zunächst das aryliodierte, unsymmetrisch-substituierte Perylenbisimid **78** durch eine Kondensationsreaktion von **S-13-MIMA** und 5-Iodo-pyridin-2-ylamin in geschmolzenem Imidazol dargestellt. In sehr guter Ausbeute von 77 % konnte der terminal-iodierte Farbstoff **78** elementaranalysenrein erhalten werden (siehe Abbildung 65).

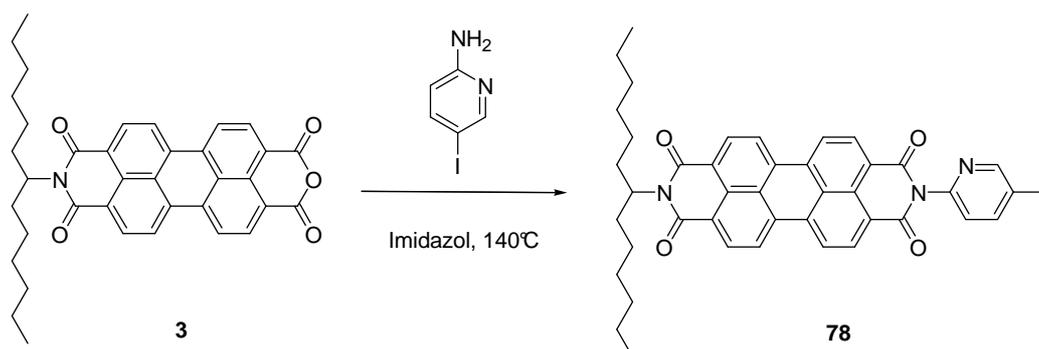


Abbildung 65: Synthese des Farbstoffs **78**.

Die nachfolgende *Heck-Kupplung* unter äquivalenten Reaktionsbedingungen mit Styrol als terminal-alkenylische Komponente lieferte das 3-styrylpyridyl-funktionalisierte Perylenbisimid **79** (siehe Abbildung 66). Durch die Einführung einer Pyridylfunktionalität konnte im Vergleich zu **76** eine Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute von 2 auf 93 % beobachtet werden. Dies verdeutlicht, dass durch die gezielte heteroatomare Modifikation der peripheren, aromatischen Funktionalität und der daraus resultierenden energetischen Absenkung des HOMOs der Vinyl-Arylfunktion, zum einen ein fluoreszenzdesaktivierender SET-Mechanismus auf den Perylenchromophor weitgehend vermieden und zum anderen eine

^{xi} FQA = Fluoreszenzquantenausbeute

fast vollständige Wiederherstellung der ursprünglichen Fluoreszenzeigenschaften des Perylenchromophors erzielt werden kann.

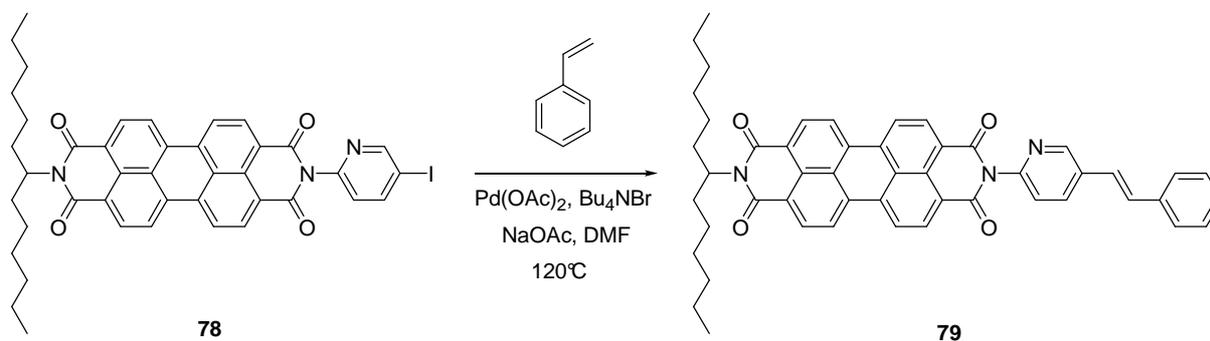


Abbildung 66: Synthese des Farbstoffs 79.

Neben den terminalen Alkenylfunktionalisierungen halogener Perylenbisimide sollte diese Methodik im Folgenden auf die gezielte Darstellung heterogener, bichromophorer Perylensysteme übertragen werden. Als Synthesebeispiele für derartige Bichromophore sollten Benzoperylen- und Peryleneinheiten mittels der *Heck-Kupplung* miteinander verknüpft werden.

Als Kupplungskomponenten wurden zunächst gut lösliche Benzoperylen- und Perylenvorstufen für die Bichromophordarstellung eingesetzt. Der halogenierte Benzoperylenfarbstoff **25** und das terminal-alkenylische Perylenderivat **80**⁶⁴ wurden unter *Jeffery-Bedingungen* zum bichromophoren Farbstoff **81** umgesetzt, welcher nach säulenchromatographischer Reinigung isoliert werden konnte (siehe Abbildung 67).

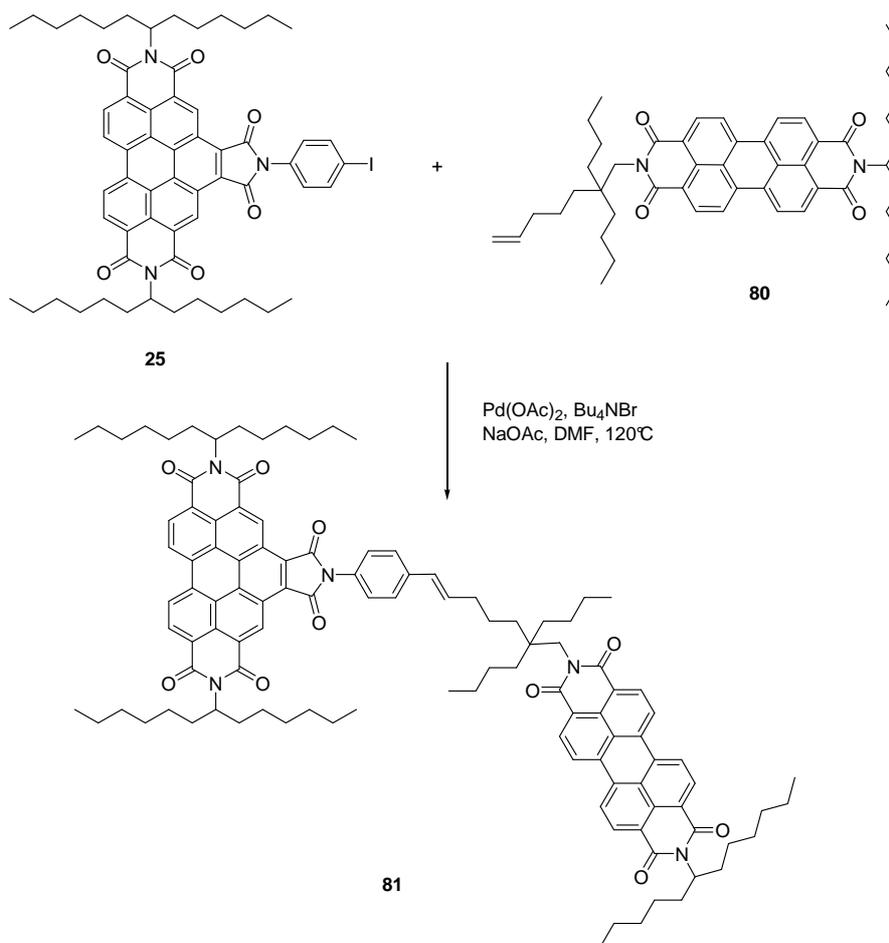


Abbildung 67: Synthese von Farbstoff 81.

Das Absorptionsspektrum von **81** zeigt eine für Benzoperylen-Perylen-Bichromophore typische Bandenstruktur, welche sich aus den Absorptionsbanden jeweiligen Einzelchromophore additiv zusammensetzt. Die durch Anregung bei den jeweiligen Absorptionsmaxima resultierenden Fluoreszenzspektren weisen identische Strukturen bzgl. ihrer Bandenlagen und -intensitäten auf. Zudem sind nur sehr geringe Anteile an Eigenfluoreszenz der Benzoperyleneinheit zu beobachten. Eine Fluoreszenzquantenausbeute von 23 % bei einer Anregungswellenlänge von 437 nm zeigt, dass in diesem Falle die *Förster Energie Übertragung* von der Benzoperylen- auf die Peryleneinheit mit einem SET-Fluoreszenz-Desaktivierungsmechanismus von der alkylsubstituierten Styryleinheit auf das Benzoperylen-Fragment konkurriert.

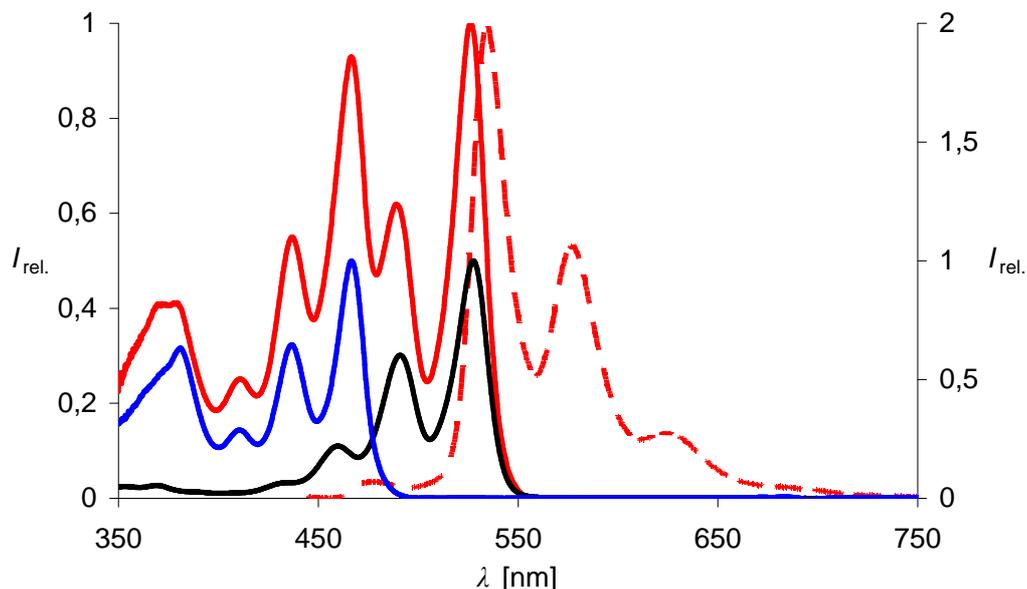


Abbildung 68: Absorptions- (rot; linke y-Achse) und Fluoreszenzspektrum (rot-gestrichelt; linke y-Achse) des Farbstoffs **81** im Vergleich zu den Absorptionsspektren von **25** (blau; rechte Achse) und **80** (schwarz; rechte Achse; zur besseren Übersichtlichkeit gestaucht).

Eine weitere synthetische Variation der Bichromophordarstellung stellte die Einführung eines *trans*-Stilben-Spacerfragments zwischen Benzoperylen- und Peryleneinheit mittels der *Heck-Reaktion* dar. Als terminal-alkenylisches Farbstoffedukt wurde hierfür das über eine saure Kondensationsvariante⁶ aus Benzoperylen und 4-Vinylanilin in exzellenter Ausbeute elementaranalysenrein dargestellte Benzoperylenderivat **82** verwendet (siehe Abbildung 69). Dieser styryl-funktionalisierte Benzoperylenfarbstoff weist, ähnlich wie dessen alkynylische Variante **58**, eine Fluoreszenzquantenausbeute von 1 % auf, was auf einen ausgeprägten SET-Fluoreszenz-Desaktivierungsmechanismus von der Styryleinheit in das SOMO der optisch-angeregten Benzoperyleneinheit hindeutet.

Unter *Jeffrey-Bedingungen* wurde im Anschluss **82** mit dem terminal-iodierten Perylenbisimid **7** zum bichromophoren Perylenfarbstoff **83** umgesetzt.

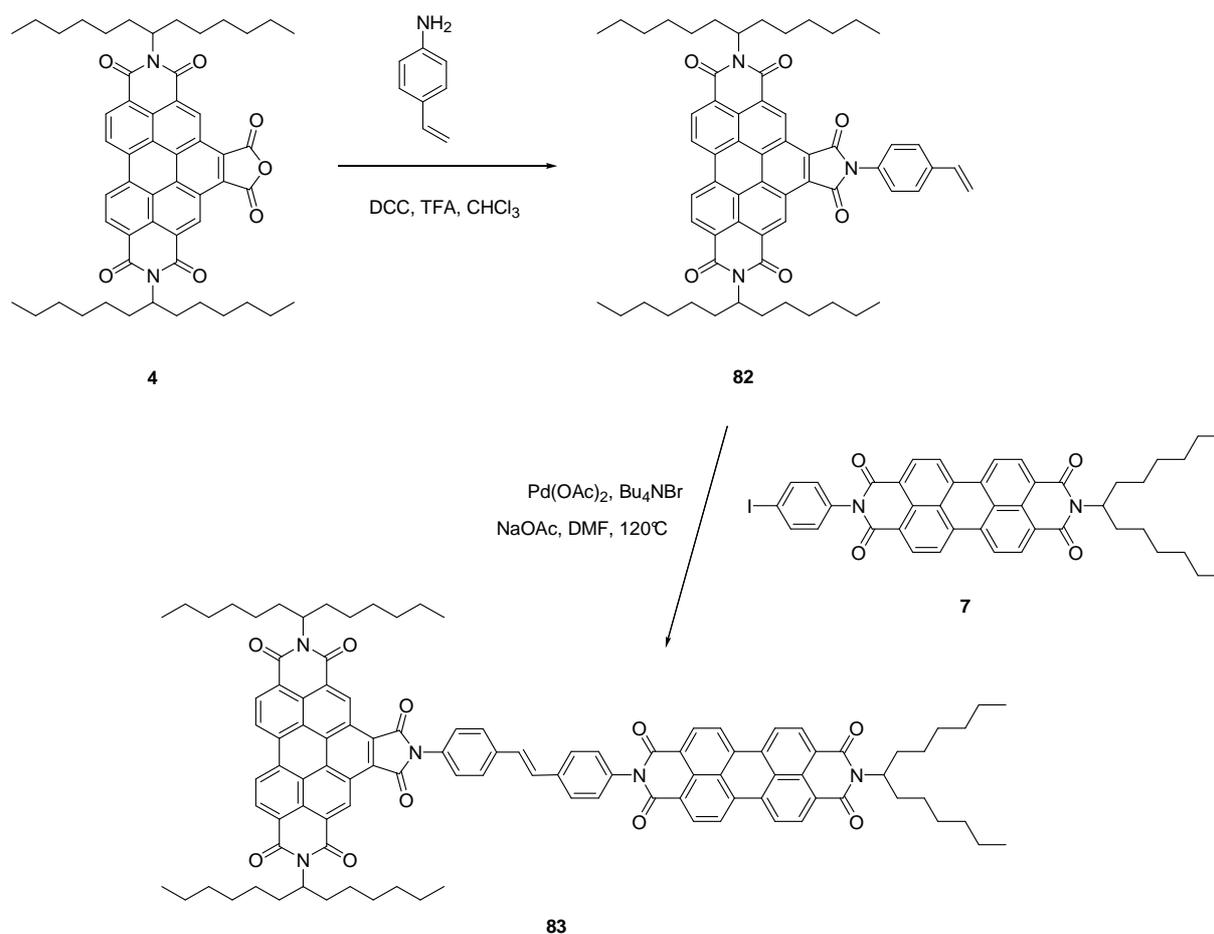


Abbildung 69: Synthese des Farbstoffs 83.

Farbstoff **83** zeigt ähnlich wie **81** ein für einen Benzoperylen-Perylen-Bichromophor typisches Absorptionsverhalten. Der Einbau des elektronenreichen *trans*-Stilben-Spacerfragments bewirkt einen effektiven SET vom HOMO des Spacers in die jeweiligen SOMOs der angeregten Chromophore und somit deutliche Fluoreszenzlöschungen beider Farbstoffeinheiten. Die Fluoreszenzquantenausbeuten bei einer Anregungswellenlänge von 437 nm beträgt demnach lediglich 3 %. Dieser im Vergleich zu **82** höhere Wert lässt sich vermutlich durch eine verminderte rotatorische Fluoreszenzdesaktivierung durch das Stilben-Spacerfragments im Vergleich zur Styrylfunktionalität erklären. Ein ähnlicher Effekt ist bei einer Anregungswellenlänge von 490 nm zu beobachten, bei der die Fluoreszenzquantenausbeute lediglich 6 % beträgt. Dieser im Vergleich zu **76** höhere Wert deutet ähnlich wie bei einer Anregung mit 437 nm auf eine verminderte Fluoreszenzdesaktivierung der Perylenbisimideinheit hin.

2.1.4. Palladium-katalysierte Aryl-Aryl-Kreuzkupplungen zur Funktionalisierung arylhalogener Perylenbisimide

In den bisherigen Abschnitten dieser Arbeit konnte die erfolgreiche Funktionalisierung arylhalogener Perylenderivate mit Hilfe verschiedener Übergangsmetall-vermittelter Kupplungsreaktionen erreicht werden. Neben den Pd-katalysierten terminalen Alkynyl- und Alkenylierungen meist arylodierter Perylenspezies konnten durch gezielte Pd/CuI-katalysierte Bisacetylenverknüpfungen sowohl neuartige Substitutionsmuster und Funktionalitäten in der Peripherie des Perylenchromophors, als auch homogene und heterogene bichromophore Systeme mit interessanten optischen Eigenschaften synthetisiert werden.

Ziel dieses Abschnitts sollte es nun sein, dieses Übergangsmetall-katalysierte Modifikationsprinzip auf die Synthese bisarylfunktionalisierter Perylenbisimide und Perylen-Bichromophore zu übertragen.

Die ersten Versuche zur Darstellung von Bisaryl-Derivaten mit Hilfe Übergangsmetall-vermittelter Reaktionsprinzipien reichen bis in die 70er Jahre des 20. Jahrhunderts zurück. Forschungsgruppen um *M. Kumada* und *R. Corriu* berichteten unabhängig voneinander, dass sich der Zusatz von Ni(II)-Komplexen zur Reaktion von Grignard-Reagenzien mit Aryl- und Alkenylhalogeniden positiv auf die Effizienz der Kupplungsreaktion auswirkt^{65,11}. Durch *Kochi et al.* wurden im gleichen Zeitraum zudem ähnliche Verfahren mit Hilfe von Cu-katalysierten Prozessen entwickelt⁶⁶. Die Entdeckung Palladium-katalysierter Kreuzkupplungsmethoden durch den Einsatz von Palladium-Phosphin-Komplexen, war der Beginn der Entwicklung verschiedenster Übergangsmetall-vermittelter arylischer Funktionalisierungsprinzipien.

Alle klassischen Pd-katalysierten Kreuzkupplungen (z. B. nach *Negishi*, *Suzuki*, *Stille*) verlaufen nach einem ähnlichen Mechanismus, der mit der Insertion des Pd-Katalysators in die σ -Kohlenstoff-Halogenid-Bindung beginnt. Im weiteren Verlauf folgt eine oxidative Addition eines Metall- bzw. Boronsäure-Organyls an das Pd-Zentrum, woraus eine Erhöhung der Koordinationszahl am katalytischen Zentrum resultiert. Eine *trans/cis*-Isomerisierung der Komplexgeometrie, gefolgt von einer reduktiven Eliminierung liefert schließlich das gekuppelte Reaktionsprodukt und die regenerierte Pd-Katalysatorspezies.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Pd-katalysierten Kreuzkupplungen von arylischen Zink- und Bor-Organen mit aryliodierten Perylenderivaten auf ihre Anwendbarkeit bzgl. der Darstellung bichromophorer Systeme mittels Aryl-Aryl-Kupplung, untersucht.

2.1.4.1. Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen von arylischen Zinkorganen mit arylhalogenierten Perylenbisimiden

Die Untersuchung des chemischen Verhaltens von Perylenbisimiden gegenüber Magnesiumorganen- bzw. Magnesiumorganfunktionalitäten in der molekularen Peripherie war zunächst Gegenstand des wissenschaftlichen Interesses. Hierzu wurde eine von *Knochel et al.* entwickelte Methode zur Darstellung funktionalisierter Grignard-Reagenzien⁶⁷ auf die Substanzklasse der iodierten Perylenbisimide angewandt. Das aryliodierte Perylenderivat **7** wurde hierzu in wasserfreiem THF unter Argonatmosphäre gelöst, die Reaktionsmischung auf -40°C abgekühlt und im Anschluss ein Gemisch von *i*PrMgCl und LiCl über ein Septum langsam zutropft. Dabei konnte die sofortige Zersetzung des Perylenbisimidgerüsts binnen weniger Sekunden anhand der Entstehung einer deutlichen Braunfärbung der Reaktionslösung beobachtet werden. In einem nachfolgenden Versuch wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen nach Zugabe von *i*PrMgCl/LiCl unmittelbar ein Überschuss an Butyraldehyd der Reaktionsmischung beigemischt. Nach halbstündigem Rühren bei -40°C und anschließender wässriger Aufarbeitung konnte aus der Rohmischung mit einer Gesamtausbeute von lediglich 1 % das gewünschte sekundäre Perylenbisimid-Alkoholderivat **84** erhalten werden (siehe Abbildung 70). Obwohl dadurch der Nachweis einer erfolgreichen Magnesiumfunktionalisierung des iodierten Perylenbisimids gelang, ist die hohe Tendenz der Chromophorzersetzung durch die Mg-Funktionalität ungünstig bzgl. eines möglichen Einsatzes dieses Derivats in einer Ni-katalysierten *Kumada-Kreuzkupplungsreaktion* zur Darstellung bisarylischer Perylensysteme.

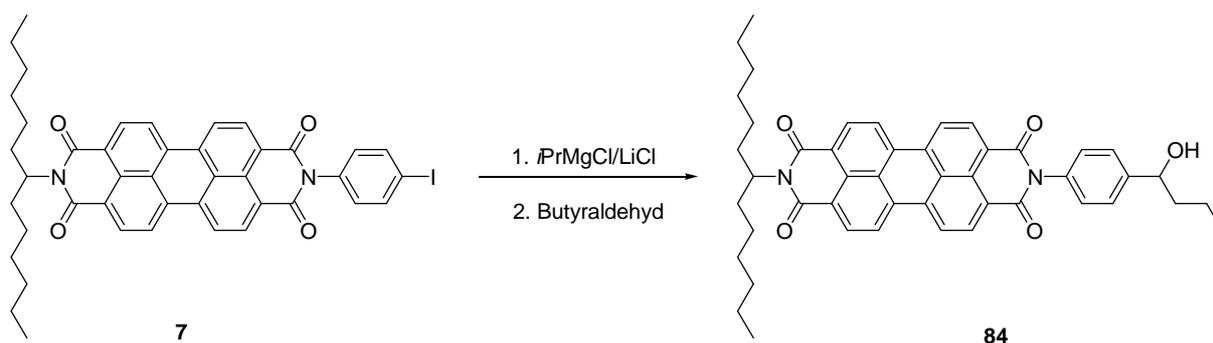


Abbildung 70: Syntheserversuch zur Darstellung von Farbstoff **84**.

Nachdem eine Funktionalisierung aryliodierter Perylenbisimide als Grignardreagenz nicht zufrieden stellend verlief, wurden im Folgenden geeignete Reaktionsbedingungen zur Zinkierung arylischer Perylenfarbstoffe für eine nachfolgende *Negishi-Kreuzkupplung* mit arylhalogenierten Derivaten gesucht. Die direkte Zinkinsertion in Arylhalogenid-Strukturen ist eine äußerst effektive Methode zur Darstellung funktionalisierter Organozink-Reagenzien⁶⁸.

Die Zinkfunktionalisierung iodierter Spezies in THF gelang allerdings nur durch Verwendung von *Rieke-Zink* oder durch Bereitstellung elektronenziehender Funktionalitäten in *ortho*-Stellung zur Insertionsposition^{69,70}. *Knochel et al.* entwickelten im Jahr 2006 eine äußerst milde und effiziente Methode der direkten Zinkinsertion in THF unter Verwendung von kommerziell erhältlichem Zink-Staub und LiCl ⁷¹. Im Folgenden sollte nun diese Zinkierungsmethode auf die Stoffklasse der aryliodierten Perylenbisimide angewendet werden. Hierfür wurde zunächst wasserfreies LiCl im Feinvakuum getrocknet, mit Zink-Staub versetzt, abermals unter gleichen Bedingungen getrocknet, der Reaktionskolben im Anschluss mehrmals mit Argon gespült und mit THF versetzt. Durch Zugabe von 1,2-Dibromethan und TMSCl wurde der Zink-Staub aktiviert und es erfolgte die Zugabe des aryliodierten Perylenbisimids **7**. Nach 48 h Reaktionsdauer bei Raumtemperatur wurden $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und der iodierten Kupplungspartner 4-Ethyljodbenzoat der Reaktionsmischung zugeführt. Nach 24 stündiger Reaktionsdauer konnte kein Umsatz zum gewünschten Reaktionsprodukt **85** beobachtet werden (siehe Abbildung 71). Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung der Rohmischung konnte als Hauptprodukt lediglich das enthalogenierte Perylenbisimid **86** gefunden werden. Offensichtlich weist das intermediär gebildete Zinkierungsprodukt eine äußerst geringe Stabilität, sowie Tendenzen für eine rasche

Defunktionalisierungsreaktion auf, so dass für die anschließende *Negishi-Kreuzkupplung* kein reaktives Zinkorganyl mehr zur Verfügung stand.

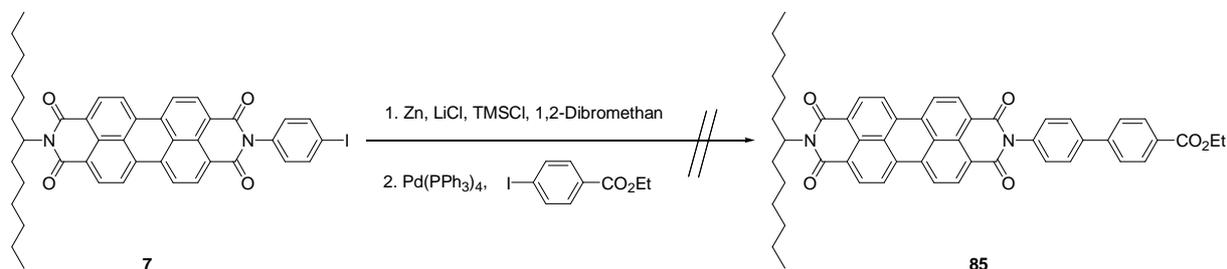


Abbildung 71: Syntheserversuch zur Darstellung von Farbstoff 85.

Zur Klärung dieses Sachverhalts wurde die direkte Zinkierung von **7** nach *Knochel* unter Verwendung von achtfach-deutერიertem THF als Lösemittel wiederholt. Nach 24 stündiger Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser beendet und die Rohmischung im Anschluss massenspektroskopisch analysiert. Das Reaktionsedukt **7** konnte in dieser nicht nachgewiesen werden, was als Indiz für eine vollständig erfolgte Zinkinsertion gilt. Allerdings weist die massenspektroskopische Analyse das deuterierte Derivat **87** als Hauptprodukt der Reaktion auf, so dass womöglich von einem chromophorinduziertem, radikalischen Abbau der Zinkfunktionalität unter Substitution eines Deuterium-Atoms auszugehen ist (siehe Abbildung 72). Eine Variation des Lösemittels zur Vermeidung der radikalischen Wasserstoffabspaltung ist zum einen wegen der notwendigen stabilisierenden Wechselwirkungen der Etherfunktion gegenüber des Zinkorganyls und zum anderen wegen der Löslichkeitseigenschaften der Perylenbisimide nicht möglich.

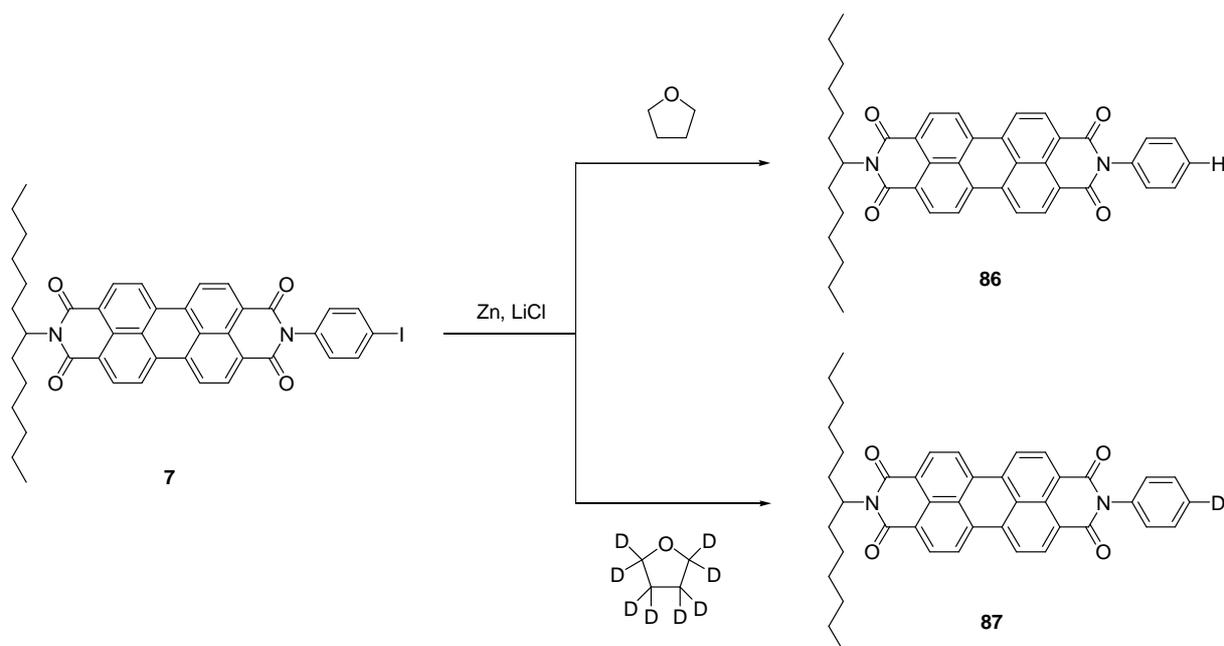


Abbildung 72: Arylische Iod-Defunktionalisierung durch direkte Zinkierung von **7** in THF und d_8 -THF.

Nachdem eine Zinkierung aryliodierter Perylenbisimide aufgrund einer radikalischen Defunktionalisierungsreaktion nicht gelang, wurde im Folgenden die Peripheriefunktionalisierung halogensubstituierter Perylenfarbstoffe mit zinkierten Derivaten mittels der *Negishi-Kreuzkupplung* untersucht. Als iodiertes Edukt wurde 4-Ethyljodbenzoat verwendet, welches im ersten Schritt mit der bereits besprochenen direkten Zinkinsertion nach *Knochel* zur gewünschten Arylzink-Zwischenstufe umgesetzt werden konnte. Mit einer abschließenden Pd-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion in THF mit **7** konnte das geplante Kupplungsprodukt **85** in sehr guter Ausbeute erhalten werden (siehe Abbildung 73).

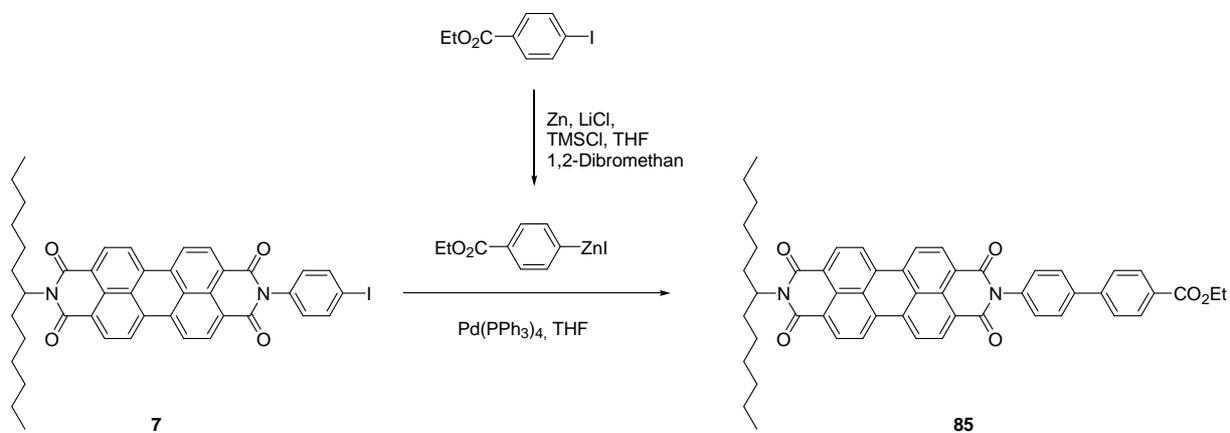


Abbildung 73: Synthese des Farbstoffs **85**.

Es konnte gezeigt werden, dass die Bereitstellung eines Zinkorganyls auf Basis der Perylenbisimide für nachfolgende *Negishi-Kreuzkupplungen*, wegen einer chromophorinduzierten, radikalischen Defunktionalisierungsreaktion nicht realisiert werden konnte. Die Darstellung von bichromophoren Perylenbisimiden über eine gezielte Biphenyl-Verknüpfung ist folglich über eine Pd-katalysierte Kreuzkupplung mittels Zink-Perylenfunktionalisierung nicht möglich. Die direkte Zinkinsertion von sonstigen arylischen Iodderivaten und die anschließende *Negishi-Kreuzkupplung* stellen im Gegensatz dazu allerdings wertvolle Synthesekonzepte zur selektiven Peripheriefunktionalisierung halogener Perylenbisimide dar.

2.1.4.2. Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen von arylischen Boronsäurederivaten mit arylhalogenierten Perylenbisimiden

Als zweite Methodik zur Darstellung biarylverknüpfter homogener und heterogener Perylen-Bichromophore wurden die durch *N. Miyaura* und *A. Suzuki* entwickelte, Pd-katalysierte Kreuzkupplung von Organoborverbindungen mit halogenierten organischen Derivaten angewandt. Hierbei sollte, nach erfolgreicher Darstellung Boronsäure- bzw. Boronsäureester-substituierter Perylenbisimide, die generelle Anwendbarkeit dieser Kupplungsvariante auf die Darstellung biphenylisch-verknüpfter Perylenbichromophore untersucht werden.

Organoborverbindungen tragen einen stark elektrophilen Charakter, wobei die organische Funktionalität dieser Verbindungen ihrerseits lediglich schwache nucleophile Merkmale aufweist, welche sich negativ bzgl. einer ionischen Koordination an ein Lewis-saures Metallzentrum auswirken. Erst durch die Bindung einer negativ geladenen Base an das Boratom steigt die Nucleophilie des borgebundenen Kohlenstoffatoms soweit an, dass dessen Koordination an das Metallzentrum ermöglicht wird und eine Umsetzung stattfinden kann.

Organoborverbindungen zeigen effiziente Transmetallierungstendenzen gegenüber einer Reihe von verschiedenen Metallzentren wie Ag(I), Mg(II), Zn(II), Al(III), Sn(IV), Cu(I) oder Hg(II)⁷². Die Transmetallierungsreaktion auf ein Pd(II)-Zentrum entwickelte sich in den letzten Jahrzehnten zu einer der effektivsten Methoden der selektiven sp^2 - sp^2 -Kupplung überhaupt^{15,73}. Diese Methodik ist in der Literatur als *Suzuki-Kupplung* bekannt. Vorteile

dieser Methode sind die thermische Stabilität der eingesetzten Organoboronsäurederivate, sowie deren chemische Inertheit gegenüber Wasser und Sauerstoff.

Für die terminale Funktionalisierungsreaktionen arylhalogener Perylenbisimide mit Organoboronsäure-Verbindungen wurden, wegen der Löslichkeitseigenschaften von Perylenbisimiden, wasserfreie Bedingungen gewählt⁷⁴. Unter Bereitstellung von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ und Cs_2CO_3 konnte **7** mit Phenylboronsäure in DMF bei 100°C zum biphenylsubstituierten Perylenbisimid **88** umgesetzt werden (siehe Abbildung 74). Nach lediglich 30 minütiger Reaktionsdauer konnte das erwartete Reaktionsprodukt in sehr guter Ausbeute und elementaranalysenrein erhalten werden.

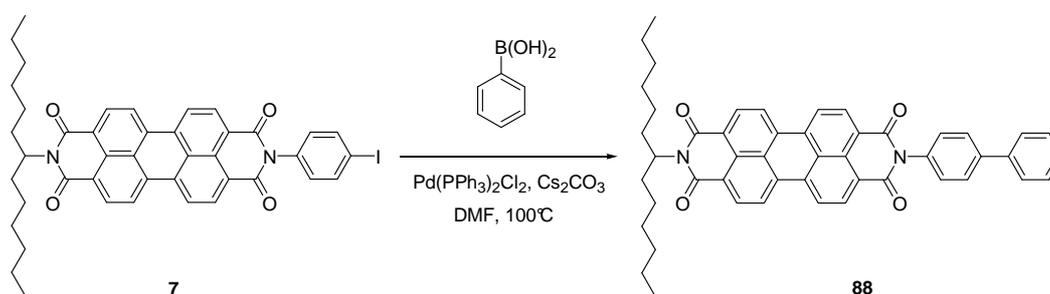


Abbildung 74: Synthese des biphenylsubstituierten Farbstoffs **88**.

Nach der Entwicklung eines geeigneten *Suzuki*-Kreuzkupplungsverfahrens zur terminalen Funktionalisierung halogener Perylenbisimide sollte nun darauf aufbauend, eine geeignete Methodik zur selektiven Darstellung Biphenyl-verknüpfter Perylenbichromophore gefunden werden.

Zur Darstellung des Pinakolboran-substituierten Perylenfarbstoffs **89** als Ausgangsverbindung für eine nachfolgende *Suzuki*-Kupplung wurden insgesamt drei unterschiedliche Synthesestrategien getestet (siehe Abbildung 75).

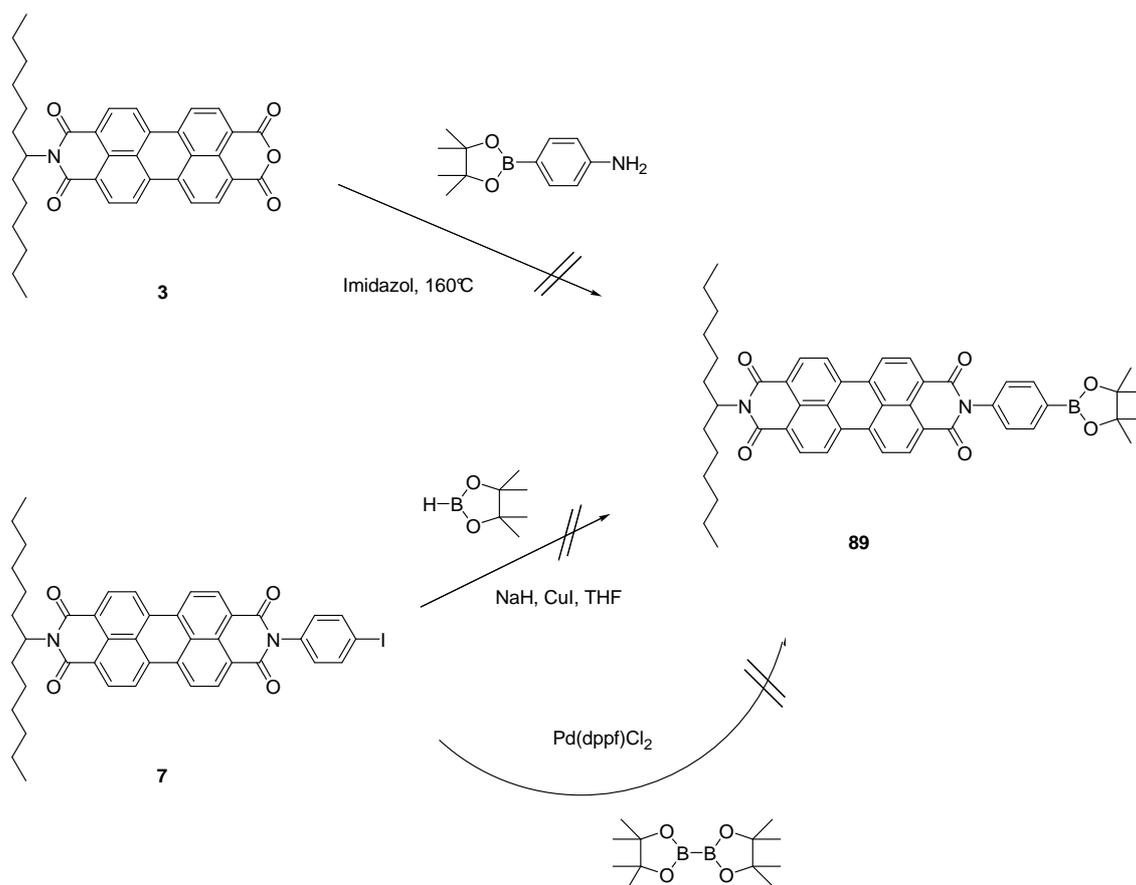


Abbildung 75: Syntheseveruche zur Darstellung des Pinakolboran-substituierten Perylenfarbstoffs **89**.

Zunächst wurde mittels einer Kondensationsreaktion versucht, **S-13-MIMA** mit 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)phenylamin in geschmolzenem Imidazol zum Pinakolboran-substituierten Farbstoff **89** umzusetzen. Trotz des positiven massenspektrometrischen Nachweises von **89** in der Rohmischung konnte der Farbstoff nach säulenchromatographischer Reinigung nicht isoliert werden. Als zweite Synthesemethode wurde eine Umsetzung des iodierten Farbstoffs **7** mit Pinakolboran unter Zusatz von NaH und CuI in THF versucht⁷⁵. Auch diese Route lieferte nicht den gewünschten Farbstoff **89**. Als dritter Syntheseweg zur Darstellung von **89** wurde eine von *K. Müllen* publizierte Pinakolboranfunktionalisierung⁷⁶ eines halogenierten Arylderivats angewandt, bei der mittels einer *Miyaura-Borylierungsreaktion*⁷⁷ die Pinakolboranfunktionalität durch Einsatz eines Pd(II)-Katalysators und Bis-Pinakolboran eingeführt werden sollte. Diese Methode führte ebenfalls nicht zum gewünschten Synthesergebnis, so dass die *Suzuki-Kreuzkupplung* als Synthesewerkzeug zur Darstellung bichromophorer, biphenylverbrückter Perylenfarbstoffe keine Anwendung fand. Die terminale Funktionalisierung arylhalogenerter Perylenbisimide durch Pd-vermittelte Kreuzkupplungsmethoden gelang sowohl durch Anwendung der

Negishi-, als auch der *Suzuki-Kupplung*. Die selektive Bichromophordarstellung über eine Aryl-Aryl-Kupplung gelang wegen einer radikalischen Defunktionalisierungsreaktion im Falle der *Negishi*-Variante und aufgrund der nicht erfolgreichen Synthese eines Boronsäure-substituierten Perylenderivats hingegen nicht.

2.2. Förster Resonanz Energie Transfer in orthogonal angeordneten Perylenbichromophoren

Der *Förster Resonanz Energie Transfer* zwischen zwei chromophoren Systemen mit aufeinander abgestimmten Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften gewinnt in den verschiedenen wissenschaftlichen Bereichen der Chemie und Biochemie zunehmend an Bedeutung⁷⁸. FRET ist daher in der modernen naturwissenschaftlichen Forschung eine anerkannte und häufig angewandte Analysenmethode zur Bestimmung von molekularen Abständen lichtabsorbierender und fluoreszierender Strukturen.

Wie in Gleichung (2) des Abschnitts 1.3 dargestellt, ist die Geschwindigkeitskonstante für FRET von einer Reihe verschiedener Faktoren abhängig. Neben einer hohen Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_D der Donoreinheit beeinflusst ein maximaler spektraler Überlapp J des Fluoreszenzspektrums der Donor- und des Absorptionsspektrums der Akzeptoreinheit positiv die FRET-Rate k_T , die umgekehrt proportional zur Fluoreszenzlebensdauer der Donoreinheit τ_D ist.

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

FRET ist als reine Resonanz-Energieübertragung zu verstehen und muss daher streng gegenüber der *Dexter-Energieübertragung*⁷⁹ abgegrenzt werden, die auf der Wechselwirkung beteiligter Orbitale basiert. In diesem Fall ist der Energieübertrag von der Überlappung der beteiligten Orbitale abhängig, so dass die Wahrscheinlichkeit für einen *Dexter-Übergang* rasch exponentiell mit dem Abstand der Komponenten abnimmt. Daher ist in der Regel eine effektive *Dexter-Energieübertragung* nur bei interchromophoren Abständen von bis zu 10 Å zu beobachten.

Der FRET-Prozess ist demgegenüber weiterreichend und nimmt mit der sechsten Potenz des Abstands zwischen den Chromophoren ab. Das empfindliche Ansprechen der Geschwindigkeitskonstante k_T auf Abstandsänderungen dient als effektives molekulares Werkzeug zur Strukturaufklärung und zur Untersuchung von Strukturänderungen.

Bei den bisherigen Untersuchungen und analytischen Anwendungen von FRET wurde allerdings der Einfluss der Orientierungen der Übergangsdipolmomente κ^2 der beiden chromophoren Einheiten meist vernachlässigt und im Falle frei beweglicher Chromophore ein gemittelter Wert von $2/3$ für κ^2 angenommen, obwohl diese Faktoren gemäß Gleichung (2) die FRET-Rate in erheblichem Maße beeinflussen. Auf diesen Aspekt wurde in der neueren Literatur bereits kritisch hingewiesen⁸⁰.

$$\kappa = \mu_D \cdot \mu_A - 3(\mu_D \cdot R_{DA})(\mu_A \cdot R_{DA}) \quad (6)$$

Gleichung (6) zeigt die Zusammenhänge an, die den Orientierungsfaktor κ beeinflussen. μ_D und μ_A beschreiben die Einheitsvektoren in Richtung der elektronischen Übergangsdipolmomente des Energiedonors bzw. des Energieakzeptors, während R_{DA} den Einheitsvektor in Richtung der Verbindung der elektrischen Übergangsvektoren der Donor- und der Akzeptoreinheit bezeichnet.

Der Einfluss des κ^2 -Faktors auf die FRET-Effektivität wurde im Jahre 2008 von *Langhals et al.* systematisch anhand von Benzoperylen-Perylen-Bichromophoren untersucht⁸¹. Bei orthogonaler Anordnung der elektrischen Übergangsdipolmomente der beiden Chromophore zueinander und bei senkrechter Anordnung des Verbindungsvektors auf einem der Einheitsvektoren sollte der Orientierungsfaktor κ^2 gemäß Gleichung (4) den Wert 0 erhalten und somit ein Anregungstransfer von der Benzoperylen- auf die Peryleneinheit verhindert werden. Hierfür wurde der in Abbildung 76 gezeigte Bichromophor **90** in einer zweistufigen Synthese dargestellt.

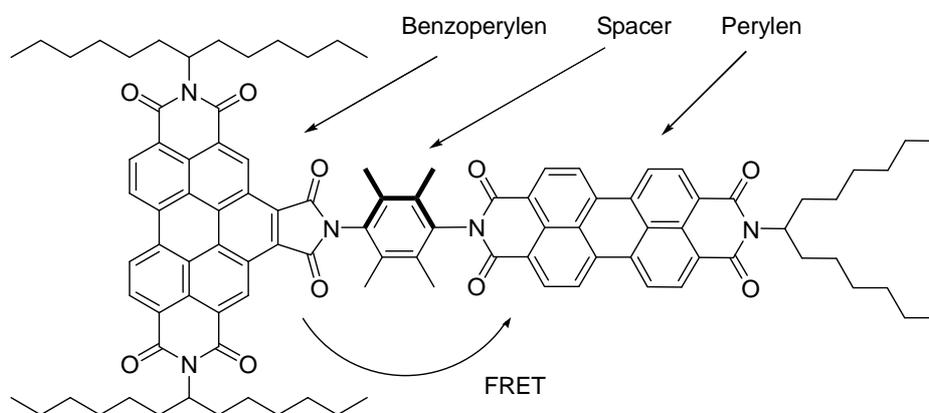


Abbildung 76: Struktur des orthogonalen Bichromophors **90**.

Die beiden chromophoren Einheiten sind durch ein 2,3,5,6-Tetramethylphenyl-Spacerfragment voneinander separiert, wobei die entlang der *N-N*-Molekülachsen (Sechsring-Bisimid-Stickstoffatome) verlaufenden Übergangsmomente der beiden Chromophore orthogonal zueinander angeordnet sind.

Der *Förster-Radius* derartiger Benzoperylen-Perylen-Bichromophore konnte, mit Hilfe des Modellsystems **C25**, mit 49.3 Å bestimmt werden⁷. Im Falle von **C25** konnten zudem die Geschwindigkeitskonstante für den FRET-Übertrag und für die strahlungslose Desaktivierung ermittelt werden. Hierbei zeigte sich, dass in diesem System mit einer maximalen Chromophor-Separation von 12.3 Å (Abstände der Mittelpunkte der jeweiligen Übergangsdipolmomente), der *Förster Energie Transfer* den dominierenden Prozess gegenüber der strahlungslosen Desaktivierung darstellt und somit eine effektive Energieübertragung auf die Peryleneinheit ermöglicht wird ($k_T = 3.6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$; $k_{nr} = 8.8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$). **C25** zeigt daher bei einer Anregungswellenlänge von 437 nm eine Fluoreszenzquantenausbeute von 100 % (gegenüber **S-13** bei 490 nm), obwohl die Fluoreszenzquantenausbeute einer isolierten Benzoperyleneinheit lediglich 40 % beträgt. Durch die räumliche Nähe des Akzeptorchromophors Perylen kann die Anregungsenergie des Benzoperylen vollständig über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auf dieses übertragen werden. Im Gegensatz zu **C25**, in dessen Struktur die chromophoren Einheiten in Lösung statistisch zueinander orientiert vorliegen, konnte im Falle von **90** ein Farbstoffsystem mit orthogonalen Übergangsdipolmomenten geschaffen werden, dass gemäß der klassischen *Förster-Theorie* aufgrund der Chromophor-Orientierung keinerlei FRET-Übertrag von der Benzoperylen- auf die Peryleneinheit erfolgen sollte. Überraschenderweise war das Gegenteil der Fall und es konnte auch in diesem Falle eine Fluoreszenzquantenausbeute von 100 % bei einer Anregungswellenlänge von 435 nm und somit ein *Förster Resonanz Energie Transfer* höchster Effektivität über einen Interchromophor-Abstand von ca. 17 Å, ohne Eigenfluoreszenz der Benzoperyleneinheit nachgewiesen werden. Dieser Prozess besitzt zudem eine hohe Geschwindigkeitskonstante, da er erfolgreich mit einer Fluoreszenzlebensdauer von ca. 5 ns des Systems konkurriert.

Trotz der fixierten Chromophor-Anordnung bewirken wahrscheinlich vibratorische Effekte einen zeitlich-periodischen Verlust der Orthogonalität, woraufhin κ^2 Werte größer 0 annehmen kann und somit einen effektiven FRET-Übertrag ermöglicht. Ein Energietransfer über einen *Dexter-Mechanismus* konnte aufgrund des vernachlässigbaren interchromophoren Orbitalüberlapps ausgeschlossen werden.

2.2.1. FRET-Effizienz bei Veränderung des Abstands orthogonalgestellter Übergangsmomente von Perylenchromophoren

2.2.1.1. FRET bei einem orthogonal angeordneten Benzoperylen-Perylen-Bichromophor mit einem Interchromophor-Abstand von 12 Å

Im folgenden Abschnitt wurde der Einfluss von Abstandsvariationen bei gleichzeitiger orthogonaler Anordnung der Übergangsdipolmomente der beiden chromophoren Systeme auf die Effektivität des FRET-Prozesses untersucht. Gemäß Gleichung (2) sollte die Geschwindigkeitskonstante des *Förster Resonanz Energie Transfers* äußerst empfindlich auf Veränderungen bzgl. des Chromophor-Abstands reagieren.

Zunächst sollte ein Benzoperylen-Perylen-Bichromophor mit orthogonal gestellten Übergangsmomenten und minimalem Interchromophor-Abstand synthetisiert („Nullwert“) und dessen optische Eigenschaften charakterisiert werden. Durch eine Kondensationsreaktion von Benzoperylen (4) und 2-Amino-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (91) in Chinolin, konnte der über eine *N-N*-Verknüpfung orthogonal gestellter Übergangsmomente gekennzeichnete Bichromophor 92 in akzeptabler Ausbeute von 52 % elementaranalysenrein dargestellt werden (siehe Abbildung 77).

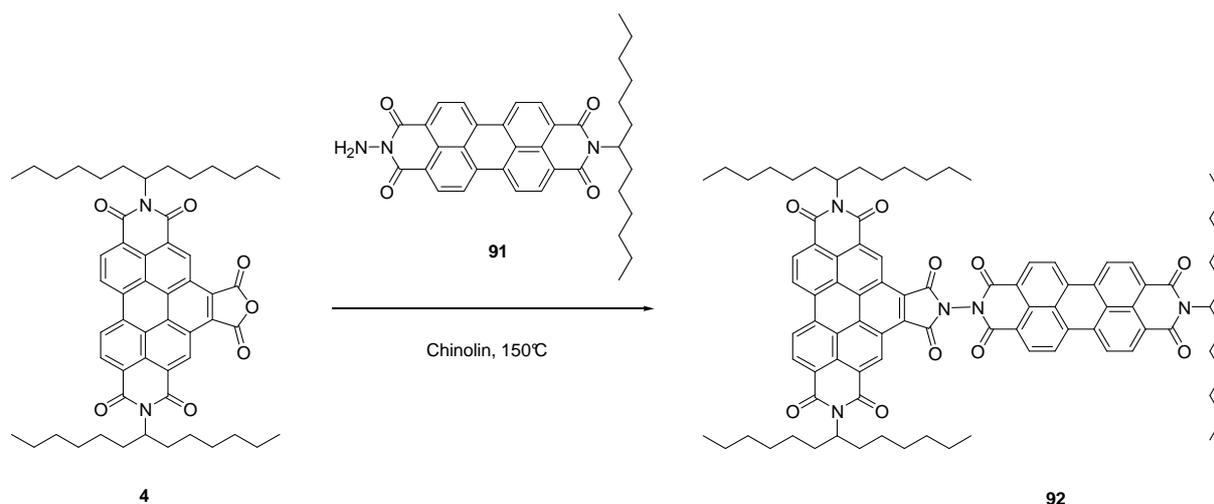


Abbildung 77: Synthese des bichromophoren Systems 92.

In den Abbildungen 78 und 79 sind die, über die DFT-Methodik B3LYP berechneten, Strukturen des Trimethylderivats der Verbindung **92** in den entsprechenden geometrischen Ebenen gezeigt, wobei deutlich die um exakt 90° zueinander orientierten, planaren aromatischen Systeme der beteiligten Einzelchromophore zu erkennen sind. Durch diese Anordnung werden die sterischen Wechselwirkungen der Einzelchromophore zueinander auf ein Minimum reduziert.

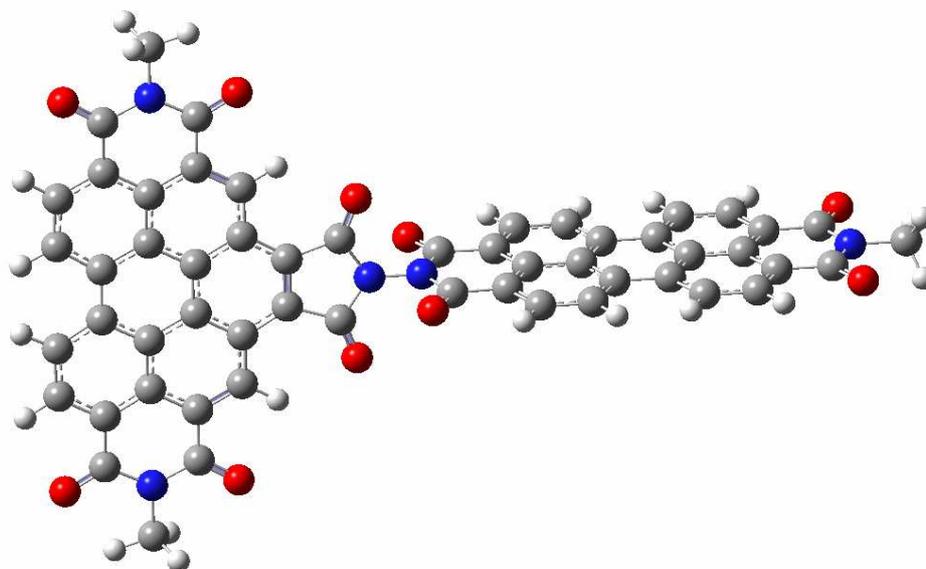


Abbildung 78: Berechnete Struktur des Trimethylderivats von Farbstoff **92** (DFT, B3LYP) [xy-Ebene].

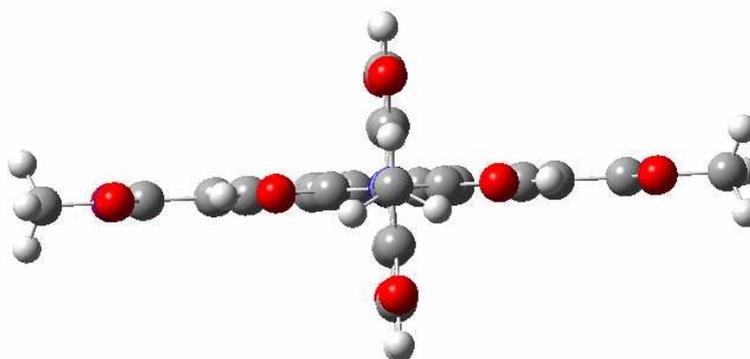


Abbildung 79: Berechnete Struktur des Trimethylderivats von Farbstoff **92** (DFT, B3LYP) [yz-Ebene].

Das Absorptionsspektrum der Verbindung **92** zeigt deutlich, dass die Molekülstruktur einen Benzoperylen- und ein Perylenbisimidteil enthält (siehe Abbildung 80). Ein Vergleich mit den Absorptionsspektren der jeweiligen Standardchromophore verdeutlicht dies. Die Fluoreszenzeigenschaften von **92** entsprechen denen der bichromophoren Verbindung **90**. Bei einer Anregungswellenlänge von 437 nm konnte ausschließlich das Fluoreszenzspektrum des Perylenbisimids detektiert werden und die daraus resultierende Fluoreszenzquantenausbeute betrug nahezu 100 %. Deshalb wurde im Fall der minimalen Separation der elektrischen Übergangsdipolmomente ein nahezu vollständiger FRET-Übertrag von der Benzoperylen- auf die Peryleneinheit bei einem Abstand der Mittelpunkte der Übergangsdipolmomente von ca. 12 Å beobachtet. Die Fluoreszenzeigenschaften der Perylenbisimideinheit werden von der veränderten chemischen Umgebung nicht beeinflusst, so dass bei einer Anregungswellenlänge von 490 nm eine Fluoreszenzquantenausbeute von 100 % ermittelt worden ist.

Ein *Dexter-Energieübertragungsmechanismus*, der stark vom räumlichen Überlapp der beteiligten Orbitale abhängt, kann wegen der orthogonalen Orientierung der aromatischen Chromophorebenen und des daraus resultierenden Überlappungsverbots der beteiligten π -Orbitale ausgeschlossen werden.

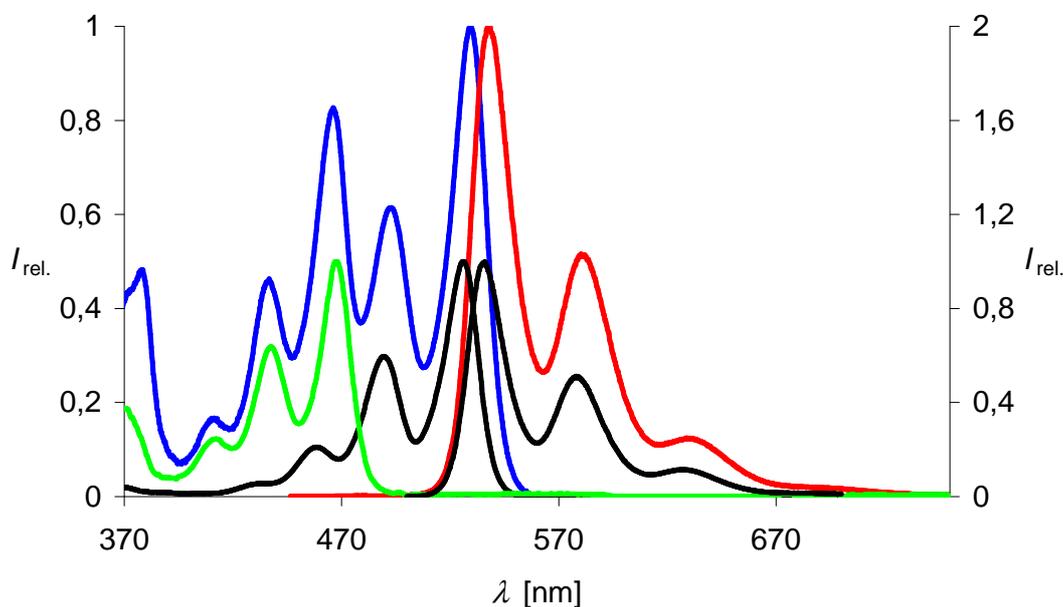


Abbildung 80: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm) des Farbstoffs **92** (linke Achse) im Vergleich zum Absorptionsspektren von **4** (grün) und zum Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **2** (schwarz)(rechte Achse, zur besseren Übersichtlichkeit gestaucht).

In weiteren Untersuchungen wurde für den Anregungsenergie transfer im Farbstoffmolekül **92** eine Zeitkonstante von 1 ps nachgewiesen. Damit ist die Übertragungsgeschwindigkeit bei gleichzeitigem nahezu 100 proz. FRET-Effizienz im Vergleich zu den maßgeblichen Übertragungsraten innerhalb des Photosynthesereaktionszentrums, welche eine Zeitkonstante von 3 ps aufweisen, um das dreifache erhöht. Derartige Systeme, die sowohl eine ähnlich hohe Übertragungsgeschwindigkeit und gleichzeitig einen nahezu vollständigen Energieübertrag aufweisen, sind bisher in der Literatur nicht bekannt.

Durch eine weitere DFT-Rechnung nach der B3LYP-Methode wurden die Orbitale HOMO-1, HOMO, LUMO und LUMO-1 des Farbstoffsystems **92** bestimmt. Hierbei zeigt sich deutlich die komplette elektronische Trennung der aromatischen Chromophorensysteme, da die entsprechenden Molekülorbitale jeweils nur elektronische Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in einem einzigen Chromophor besitzen (siehe Abbildung 81).

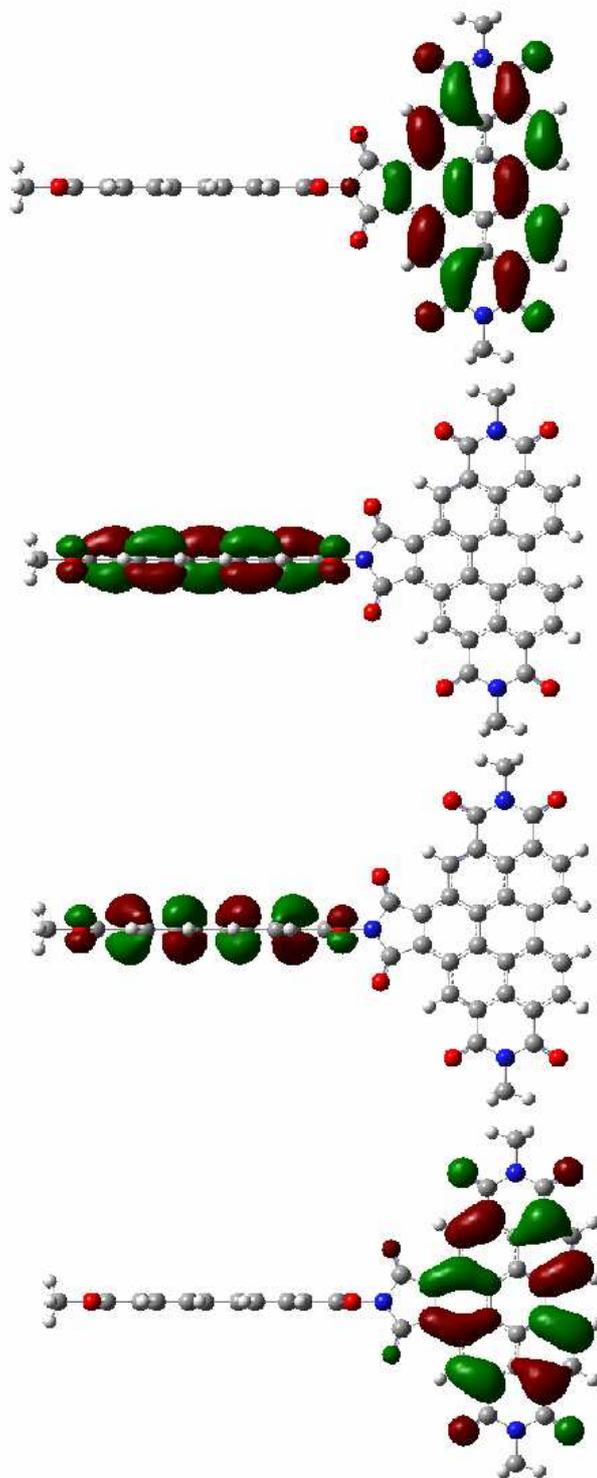


Abbildung 81: HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO-1 des Trimethylderivats des Farbstoffsystems 92 (von unten nach oben); DFT-B3LYP.

2.2.1.2. Orthogonale Verlängerung des Benzoperylen-Perylen-Abstands auf 20 Å und ihrer Auswirkung auf die FRET-Effizienz

Nachdem eine Verkürzung des Interchromophor-Abstands im Farbstoffsystem **92** wie erwartet keinen Einfluss auf die FRET-Übertrag auf die Peryleneinheit zeigt, sollte im Folgenden der Abstand zwischen den Chromophoren durch den Einschub einer weiteren Phenyleinheit im Vergleich zum Farbstoff **90** vergrößert und der Einfluss dieser Abstandsverlängerung auf die FRET-Effektivität untersucht werden.

Die Ergebnisse aus Abschnitt 2.1.4, wo die Funktionalisierung von Perylenbisimiden mittels der *Suzuki*- und *Negishi-Kreuzkupplung* diskutiert wurden, zeigten, dass im Rahmen dieser Arbeit keine geeigneten Pd-katalysierten Methoden gefunden werden konnten, die eine gezielte Aryl-Aryl-Verknüpfung von Perylenderivaten zur selektiven Darstellung heterogener Bichromophore erlauben. Als alternatives Synthesekonzept wurde daher eine von *R. O. C. Norman* im Jahr 1975 vorgestellte Variante gewählt, die Pd(OAc)₂-katalysiert eine direkte arylische C-C-Verknüpfung unter moderaten Reaktionsbedingungen ermöglicht⁸². Zudem berichteten *M. Lemaire* und *J. Hassan* im Jahr 2001 von der erfolgreichen Darstellung unsymmetrischer Bisaryle aus aryliodierten Vorstufen unter Verwendung von Pd(OAc)₂ und Tetrabutylammoniumbromid⁸³, welches neben der Wirkung als Phasentransferkatalysator, die Regeneration der katalytisch-aktiven Pd(0)-Spezies fördert und die desaktivierende Pd-Clusterbildung durch Stabilisierung der Pd-Nanopartikel verhindert. Zur Darstellung des geplanten Benzoperylen-Perylen-Bichromophors **93**, in dessen Struktur die chromophoren Einheiten über eine Biphenyleinheit orthogonal miteinander verbunden sind, wurden die aryliodierten Vorstufen **25** und **7** mit Pd(OAc)₂, Tetrabutylammoniumbromid und Triethylamin in Toluol bei 120°C zur Reaktion gebracht (Abbildung 82). Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte der heterogene bichromophore Farbstoff **93** elementaranalysenrein erhalten werden. Neben dem geplanten heterogenen bichromophoren Produkt **93** wurden auch die entsprechenden homogenen biarylverknüpften Bichromophore bei dieser Reaktion gebildet.

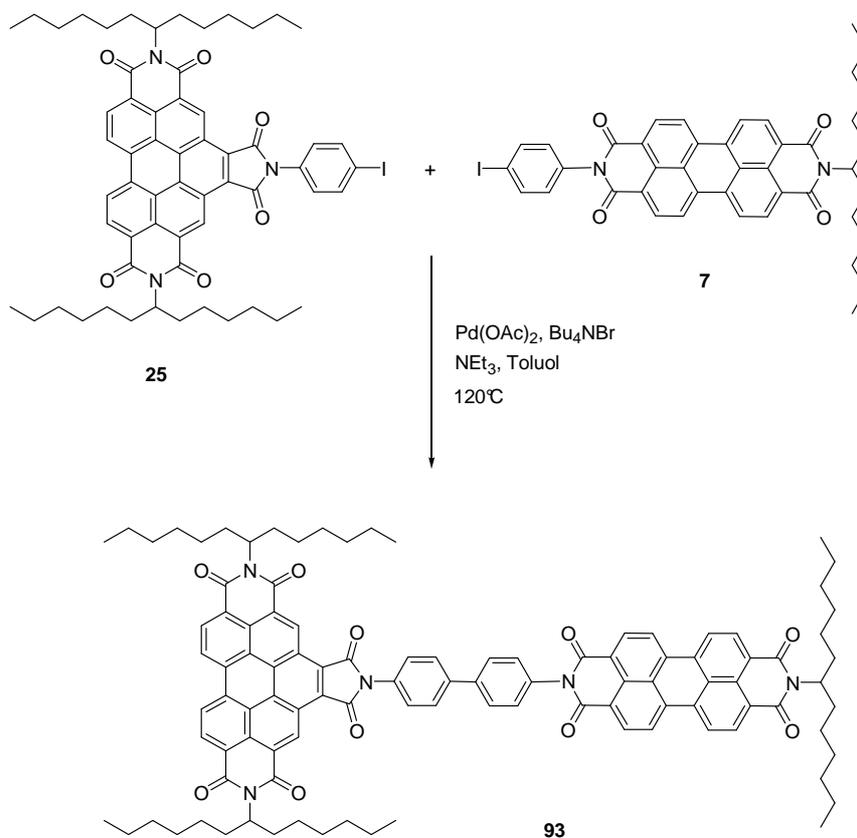


Abbildung 82: Synthese des Farbstoffs **93**.

Das Absorptionsspektrum des Farbstoffs **93** setzt sich aus der Summe der Absorptionsspektren der Benzoperylen- und der Peryleneinheit zusammen (siehe Abbildung 83). Die Fluoreszenzspektren bei den jeweiligen Anregungswellenlängen entsprechend der relativen Maxima des Absorptionsspektrums, sind deckungsgleich und entsprechen dem der isolierten Peryleneinheit. Bei einer Anregungsstrahlung von 437 nm, bei der hauptsächlich die Benzoperyleneinheit den Extinktionswert bestimmt, resultierte keine Eigenfluoreszenz der Benzoperyleneinheit. Stattdessen wurde das Fluoreszenzspektrum des Perylenbisimids detektiert und eine Fluoreszenzquantenausbeute von 58 % gefunden.

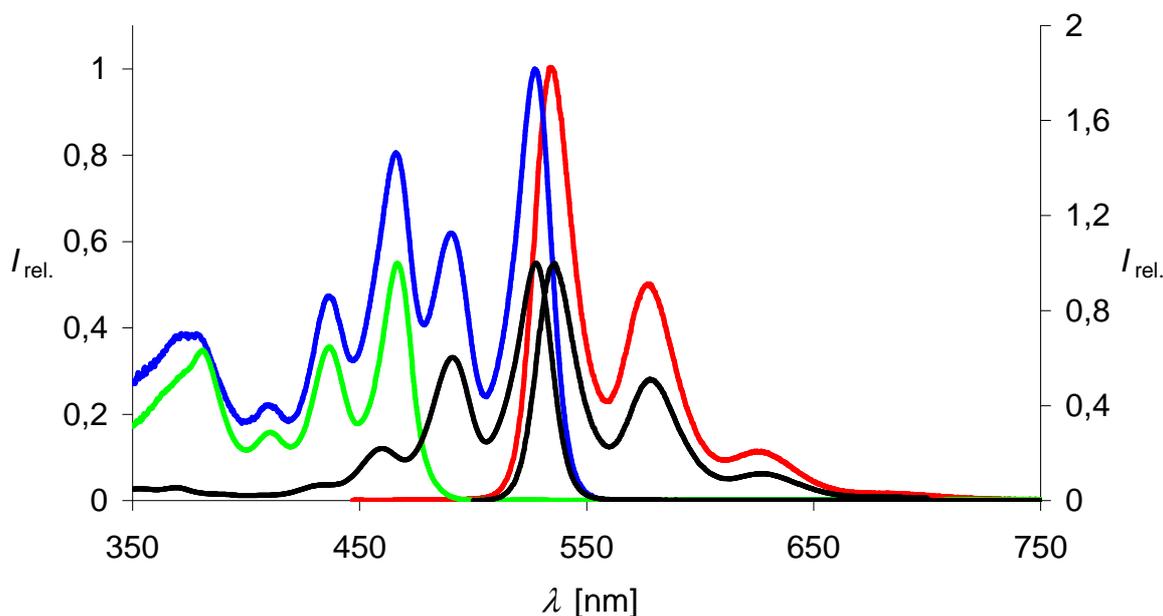


Abbildung 83: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{exc} = 437$ nm) des Farbstoffs 93 (linke Achse) im Vergleich zum Absorptionsspektrum von 25 (grün) und zum Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 7 (schwarz) (rechte Achse; zur besseren Übersichtlichkeit gestaucht).

Eine Anregungswellenlänge von 490 nm ergab eine Fluoreszenzquantenausbeute von 75 %, woraus ein 25-proz. SET-Übertrag vom Biphenylspacer auf die optisch angeregte Perylenbisimideinheit resultiert. Nach Einberechnung der Perylenbisimiddirektabsorption bei einer Wellenlänge von 437 nm wurde eine FRET-Effizienz von 60 % für dieses Molekül berechnet. Für die Benzoperyleneinheit resultiert somit eine SET-Desaktivierung des FRET-Übertrags von 40 % (siehe Abbildung 84).

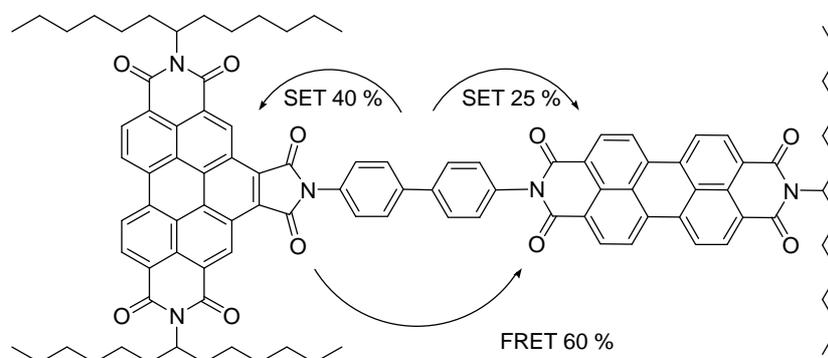


Abbildung 84: Energieübertragungsmechanismen im Farbstoffsystem 93.

In der Folge sollte eine Desaktivierung des FRET-Übertrags von der Benzoperylen- auf die Peryleneinheit und die durch SET-Prozesse bedingte Fluoreszenzdesaktivierung des Perylenbisimidteils verhindert werden. Durch die Einführung elektronenziehender Funktionalitäten in das bisaryliche Spacerelement sollte dessen HOMO energetisch so weit abgesenkt werden, dass effektive Wechselwirkungen mit den entsprechenden Farbstoff-SOMOs in den angeregten Zuständen verhindert und daraus resultierend SET-Überträge von dem elektronenreichen Bisarylspace auf die Chromophore vermieden werden. In diesem Fall wäre ein vollständiger, gerichteter *Förster Resonanz Energie Transfer* vom Benzoperylen- auf den Perylenbisimidteil theoretisch ermöglicht. Unter Anwendung der äquivalenten Synthesestrategie wurde nun in der Folge versucht, einen Bichromophor mit orthogonal gestellten Übergangsmomenten auf Basis von **93** darzustellen, der anstelle eines Biphenylspacers einen elektronenärmeren Bipyridyl-Spacer zur Separation der Chromophore enthält. Als entsprechende Ausgangsverbindungen wurden die pyridyliodierten Farbstoffe **94** und **78** verwendet, wobei **94** durch eine Kondensationsreaktion von 5-Iodopyridin-2-ylamin und Benzoperylen (**4**) in Chinolin bei 150°C elementaranalysenrein hergestellt wurde (siehe Abbildung 85).

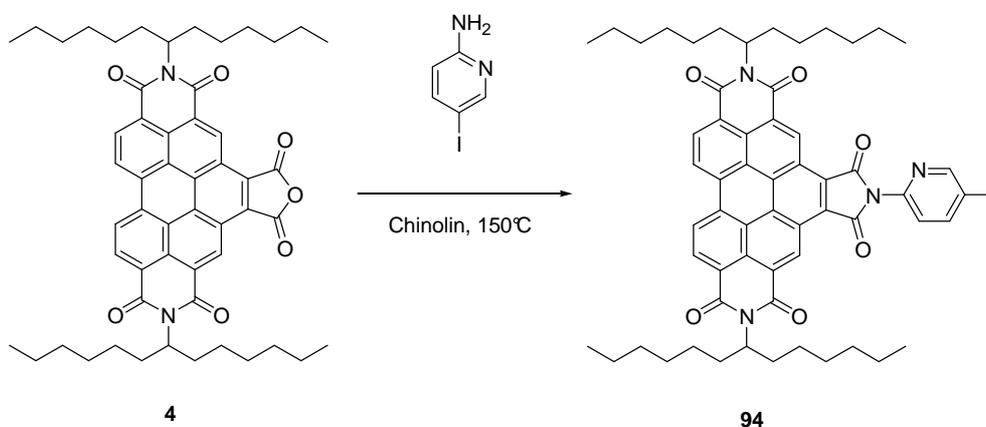


Abbildung 85: Synthese des Farbstoffs **94**.

Unter Verwendung identischer Reaktionsbedingungen im Vergleich zur Synthese von **93**, konnte der bichromophore Farbstoff **95** nach säulenchromatographischer Reinigung isoliert werden (siehe Abbildung 86). Die optischen Spektren der Verbindung **95** entsprechen denen von **93**. Die Einführung eines elektronenärmeren Biarylspace hatte den gewünschten Effekt der Vermeidung der SET-Desaktivierung des FRET-Übertrags und der Perylenbisimidfluoreszenz. Bei einer Anregungswellenlänge von 437 nm konnte eine

Fluoreszenzquantenausbeute von nahezu 100 % beobachtet werden, so dass von einem vollständigen FRET-Übertrag von der Benzoperylen- auf die Perylenbisimideinheit ausgegangen werden kann.

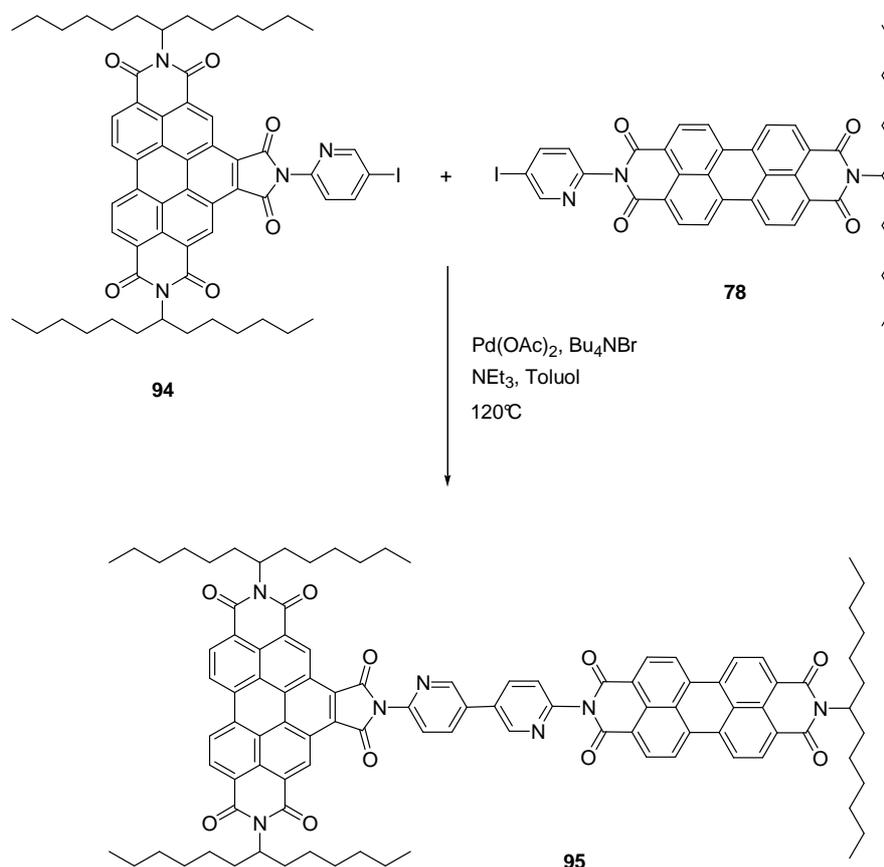


Abbildung 86: Synthese des Farbstoffs **95**.

Die selektive Anregung des Perylenbisimidteils des Bichromophors bei 490 nm ergab ebenfalls eine Fluoreszenzquantenausbeute von 100 % (siehe Abbildung 87). Die Fluoreszenzlebensdauer für das System **95** beträgt 4.3 ns und befindet sich im erwarteten Rahmen. Somit zeigte die Einführung von Stickstoffatomen in die Bisaryleinheit den gewünschten Effekt der energetischen Absenkung des Spacer-HOMOs und folglich einer verhinderten Wechselwirkung mit den Farbstoff-SOMOs in den angeregten Zuständen. Eine nachfolgende Protonierung der Farbstofflösung von **95** in Chloroform mit TFA liefert identische optische Spektren und Fluoreszenzquantenausbeuten. Die zusätzliche energetische Absenkung des Spacer-HOMOs hat somit keinen weiteren Einfluss auf den *Förster Resonanz Energie Übertrag* auf die Perylenbisimideinheit. Überraschenderweise hat eine

Abstandsverlängerung der beiden Chromophore auf 20 Å keinerlei Auswirkungen auf die Effektivität des FRET-Übertrags. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zur in Gleichung (2) postulierten Abstandsabhängigkeit der klassischen *Förster Resonanz Übertragung*, wo bereits kleinste Abstandsvariationen ($\sim 1/R^6$) die effektive FRET-Rate merklich beeinflussen.

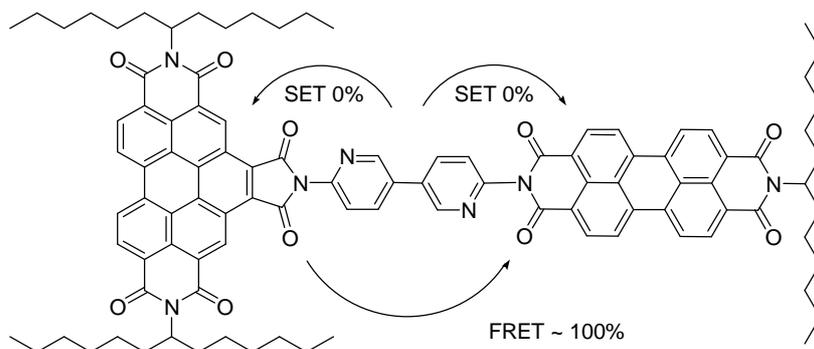


Abbildung 87: FRET-Übertrag in der Farbstoffstruktur 95.

Durch die Einführung von Methylgruppen in den *meta*-Positionen der arylischen Heteroatome des Spacerfragments sollte die Planarität des Bipyridylspacers zu den beiden chromophoren Einheiten aufgehoben werden. Durch die Verminderung von π -Wechselwirkungen der Spacer Molekülorbitale mit den aromatischen Systemen der beiden Chromophoren durch sterische Hinderungen der Methylgruppierungen, sollte eine Anregungsübertragung durch Orbital-Wechselwirkungen (*Dexter-Mechanismus*), noch weiter ausgeschlossen werden. Hierfür mussten zunächst geeignete Benzoperylen- und Perylenvorstufen für die Darstellung eines derartigen Bichromophors über das bei den Verbindungen **93** und **95** entwickelte Synthesekonzept bereitgestellt werden.

Durch eine Kondensationsreaktion von **3** und 5-Iod-3-methylpyridin-2-ylamin in geschmolzenem Imidazol konnte das 5-Iodo-3-methylpyridin-2-yl-substituierte unsymmetrische Perylenbisimidderivat **96** nach säulenchromatographischer Reinigung elementaranalysenrein erhalten werden (siehe Abbildung 88).

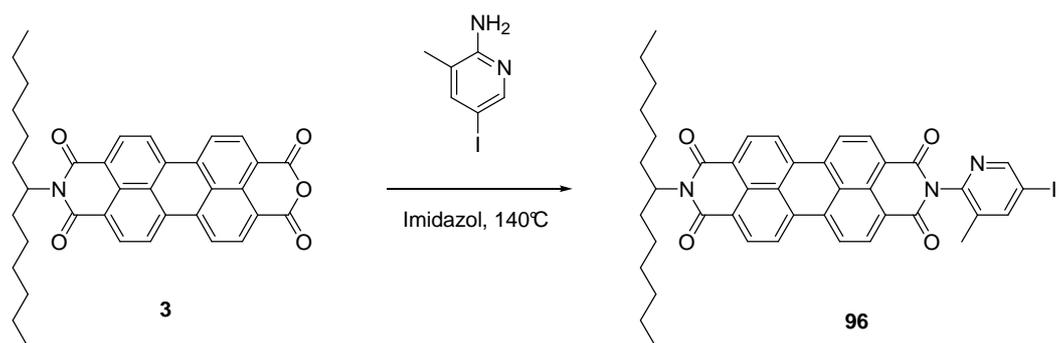


Abbildung 88: Synthese des Farbstoffs 96.

Das Benzoperylenanalogon **97** stand nach einer Kondensationsreaktion von 5-Iod-3-methylpyridin-2-ylamin und Benzoperylen (**4**) in Chinolin ebenfalls elementaranalysenrein zur Verfügung (siehe Abbildung 89), so dass beide 5-Iodo-3-methylpyridin-2-yl-substituierten Perylenderivate unter den bekannten Synthesebedingungen zum entsprechenden Bichromophor **98** umgesetzt werden konnten (siehe Abbildung 90).

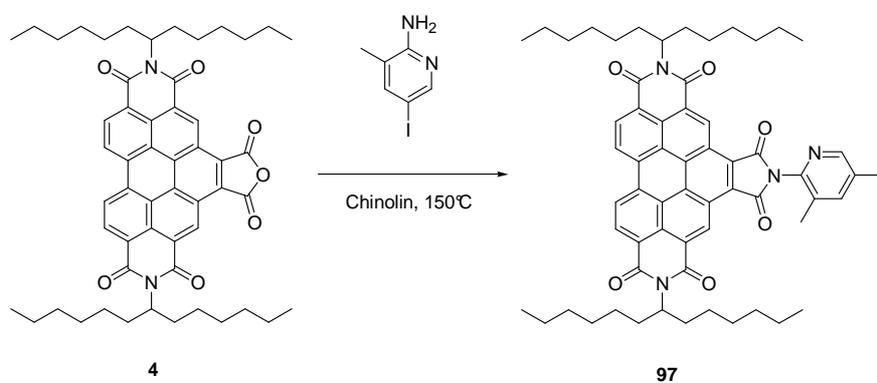


Abbildung 89: Synthese des Farbstoffs 97.

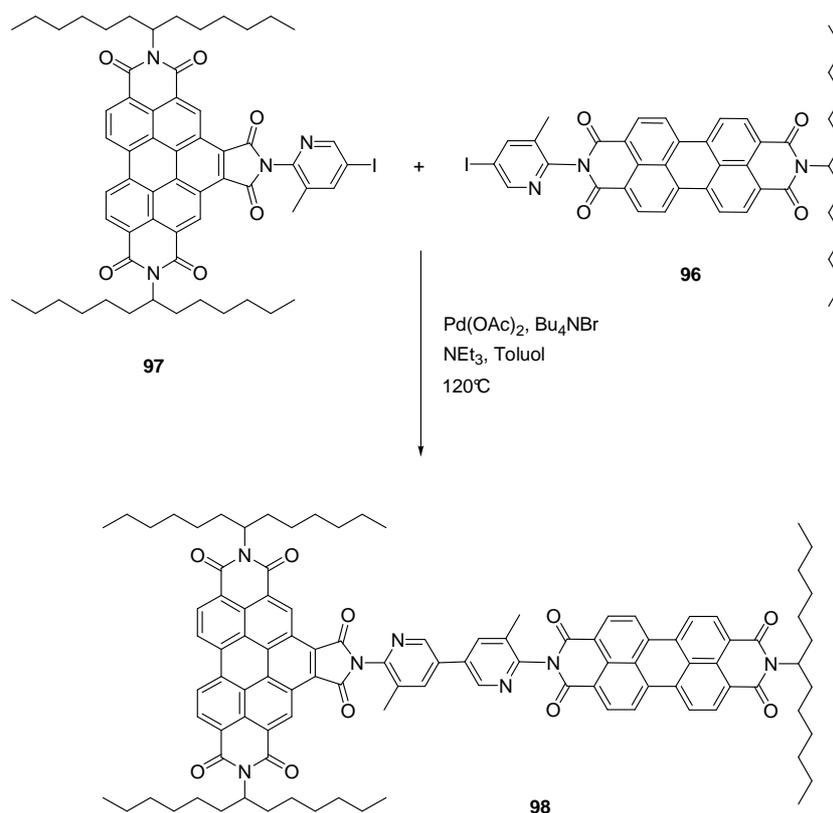


Abbildung 90: Synthese des Bichromophors **98**.

Die Struktur von **98** konnte sowohl durch die massenspektrometrische Analyse (FAB^+), als auch durch NMR-spektroskopische Methoden eindeutig nachgewiesen werden. Die optischen Spektren von **98** entsprechen denen von Farbstoff **95**. Zudem konnten keine Unterschiede im spektroskopischen Verhalten bzgl. des FRET-Übertrags der Benzoperylen- auf die Peryleneinheit beobachtet werden, so dass durch die Einführung von Methylfunktionalitäten und der daraus resultierenden Aufhebung der Planarität des Spacerfragments zu den π -Systemen der Chromophore, kein Effekt der Minderung des FRET-Übertrags von 100 % erzielt werden konnte. Dieses Ergebnis widerlegt somit eine orbitalinvolvierte Energieübertragung und bestätigt den strahlungslosen *Förster Resonanz Energie Transfer*. Durch die Einführung eines elektronegativen Stickstoffatoms in das bisaryliche Spacerfragment gelang somit eine Unterdrückung einer SET-Desaktivierung des FRET-Übertrags und der Perylenbisimidfluoreszenz. Die bisherigen Untersuchungen konzentrierten sich auf die Einführung von zwei, jeweils in *ortho*-Position zu den Chromophoren befindlicher, Stickstoffatomen in der bisarylichen Spacerstruktur zur energetischen Absenkung von dessen HOMO. Des Weiteren wurde nun die Entwicklung der FRET-

Effizienz untersucht, wenn lediglich ein elektronegatives Heteroatom im bisarylischen Spacerfragment vorhanden ist.

Zunächst sollte ein bichromophores System generiert werden, in dem die jeweiligen chromophoren Einheiten zum einen über eine Pyridylphenyl-Einheit orthogonal voneinander separiert sind und zum anderen sich das Stickstoff-Heteroatom in *ortho*-Position zur Benzoperyleneinheit befindet. Durch Reaktion von **94** und **7** unter den bekannten Synthesebedingungen konnte der bichromophore Farbstoff **99** nach säulenchromatographischer Reinigung elementaranalysenrein erhalten werden (siehe Abbildung 91). Das Absorptionsspektrum von **99** zeigt die typische Bandenstruktur von Benzoperylen-Perylen-Bichromophoren, während bei verschiedenen Anregungswellenlängen deckungsgleiche Fluoreszenzspektren der Perylenbisimideinheit resultieren (siehe Abbildung 92). Bei einer Anregungstrahlung von 437 nm konnte eine Fluoreszenzquantenausbeute von 100 % beobachtet werden, welche eine FRET-Effizienz von 100 % belegt. Auch bei einer Anregungswellenlänge von 490 nm wurde eine Fluoreszenzquantenausbeute von 100 % gemessen, so dass trotz der Reduzierung der Anzahl an elektronegativen Heteroatomen im bisarylischen Spacerfragment ein SET vom Spacer auf die Farbstoffeinheiten und die daraus resultierenden FRET- und Fluoreszenzminderung nicht auftreten.

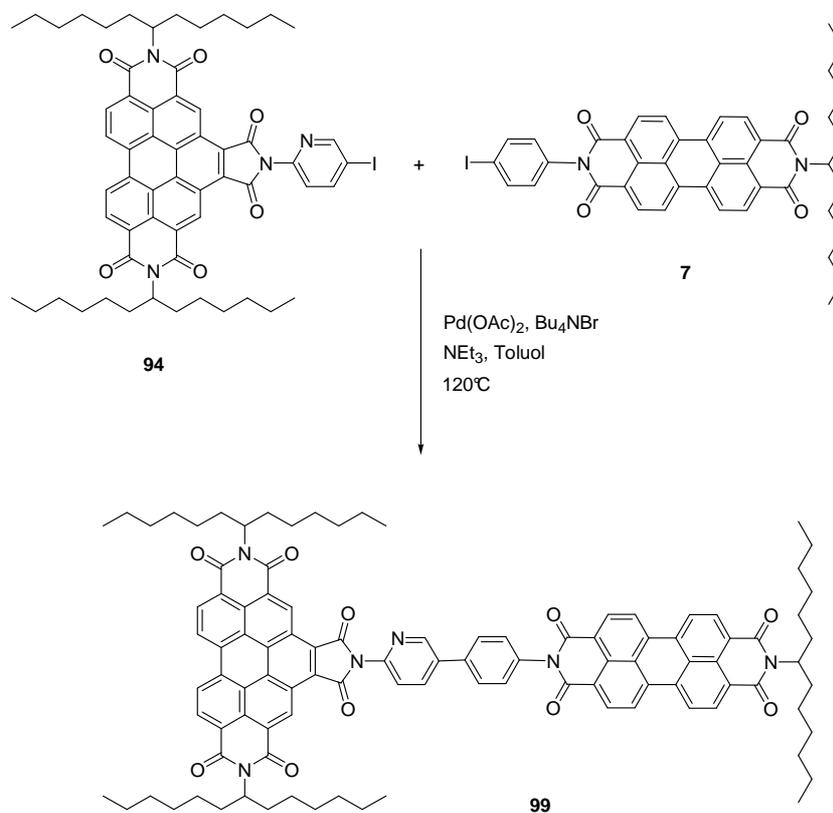


Abbildung 91: Synthese des Bichromophors **99**.

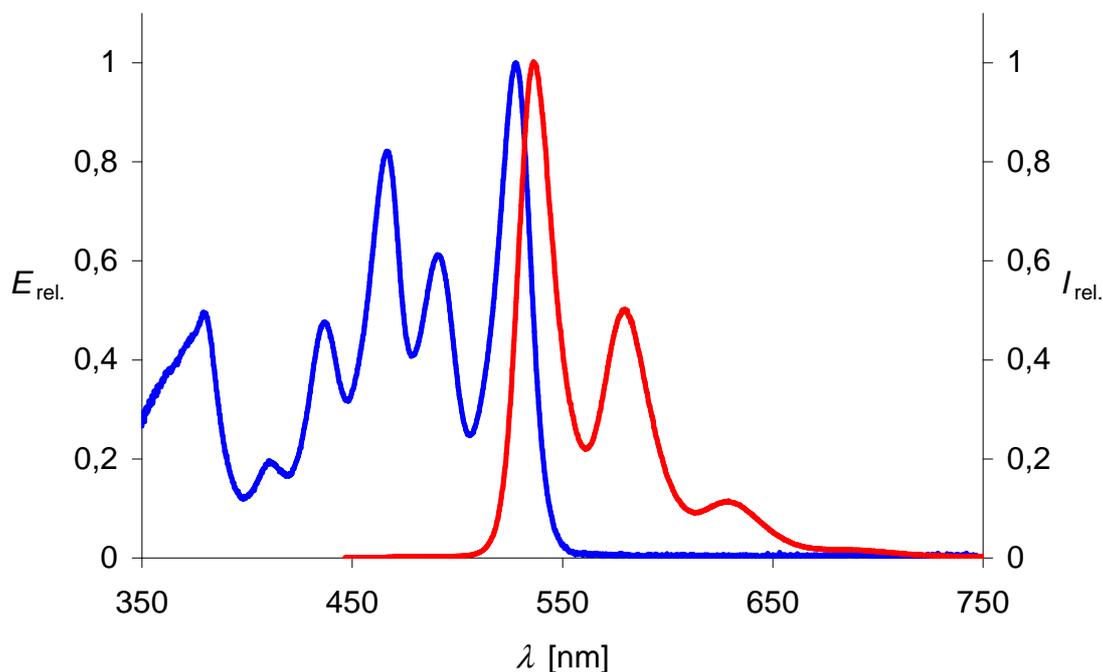
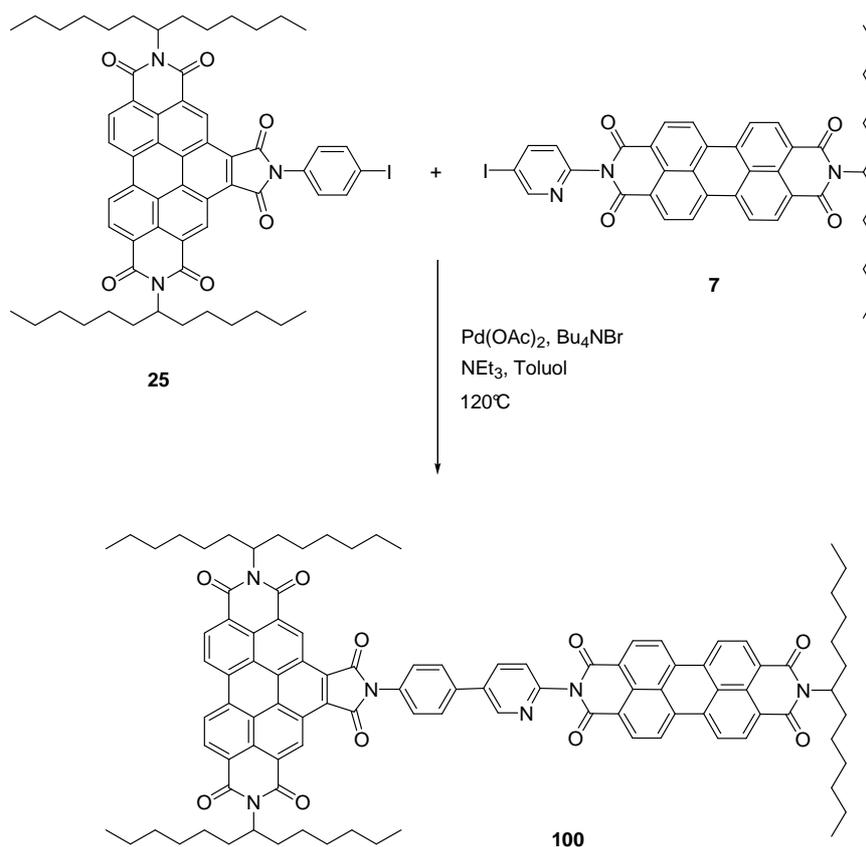


Abbildung 92: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{exc} = 437$ nm) des Farbstoffs 99.

Es konnte gezeigt werden, dass durch die Einführung eines einzigen Stickstoffatoms in das aromatische Spacersystem dessen elektronische Energieniveaus soweit abgesenkt werden können, dass es gelang, eine effektive Wechselwirkung des Spacer-HOMO mit den SOMOs beider Chromophore und damit eine SET auf die Chromophore effektiv zu verhindern. Im Folgenden wurde nun untersucht, die Position des Stickstoffatoms im aromatischen Spacerfragment zu variieren und die Pyridylfunktionalität auf die *ortho*-Position zum Perylenchromophor zu verlagern.

Hierfür wurden **25** und **78** unter den bekannten Bedingungen zur Reaktion gebracht, woraufhin Farbstoff **100** resultierte (siehe Abbildung 93).

Abbildung 93: Synthese des Bichromophors **100**.

Verbindung **100** konnte sowohl massenspektrometrisch (FAB^+), als auch durch NMR-spektroskopische Methoden eindeutig nachgewiesen werden. Die optischen Spektren von **100** entsprechen zudem denen der Verbindung **99**. Während die Fluoreszenzquantenausbeute bei einer Anregungswellenlänge von 490 nm nach wie vor 100 % beträgt, ist bei einer Anregung von 437 nm ein verminderter Wert von 93 % im Vergleich zu **99** zu beobachten. Eine Behandlung der Farbstofflösung mit Trifluoressigsäure hatte auf die FRET-Effizienz keinen Einfluss. Die Position des elektronegativen Atoms im aromatischen System des Spacers entscheidet daher über die Effektivität des FRET-Übertrags von der Benzoperylen- auf die Peryleneinheit. Falls die sich Heterofunktionalität der aromatischen Einheit in *ortho*-Position zur Perylenbisimideinheit befindet, tritt der FRET-Übertrag vom Benzoperylen- auf das Perylenbisimidfragment in Konkurrenz mit einem SET-Mechanismus von der Spacereinheit auf den Benzoperylenteil, was zu einer Erniedrigung der FRET-Rate auf 77 % führt. Ein möglicher Grund hierfür ist, dass im HOMO dieses Spacerfragments die Elektronendichte vor allem auf der Phenyleinheit des Pyridylphenylspacers lokalisiert ist und sich somit in unmittelbarer Nähe zur Benzoperylenteilstruktur des Bichromophors befindet. Im Gegensatz

zum SOMO der Perylenbisimideinheit im Falle des Farbstoffs **99** kann das SOMO des Benzoperylenfragments nun mit dem am Phenylrest elektronenreichen HOMO des Spacerfragments wechselwirken und somit in einem SET-Konkurrenzprozess den FRET-Übertrag auf die Perylenbisimideinheit mindern.

2.2.1.3. Orthogonale Verlängerung des Benzoperylen-Perylen-Abstands auf 23 Å und ihrer Auswirkung auf die FRET-Effizienz

Es konnte gezeigt werden, dass durch eine Abstandserweiterung um eine Phenyl- bzw. Pyridyleinheit die Effektivität des FRET-Übertrags im Vergleich zum Standardfarbstoff **90** erhalten bleibt. Im Folgenden sollte durch eine lineare Abstandsverlängerung des Spacerfragments über das Maß einer Biphenyleinheit hinaus, die Abstandsabhängigkeit von FRET in einem orthogonalen Benzoperylen-Perylen-System weiter untersucht werden.

Zur weiteren Separation der beiden chromophoren Einheiten wurden nun in der Folge Übergangsmetall-katalysierte Methodiken verwendet, welche selektiv den Einbau von acetylenischen Fragmenten ermöglichen.

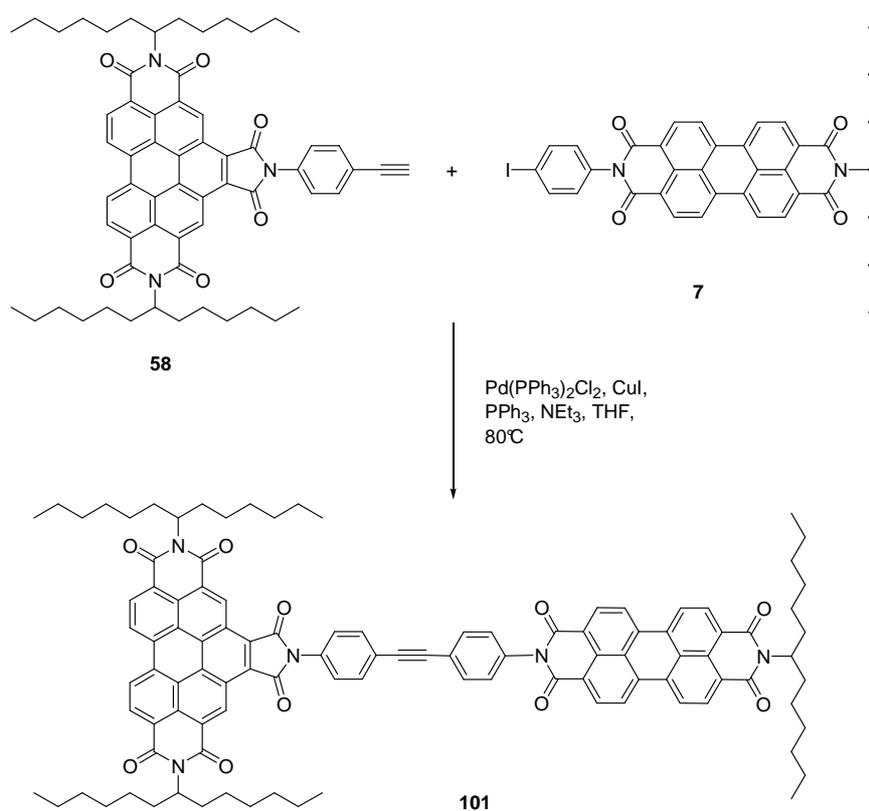


Abbildung 94: Synthese des Farbstoffs **101**.

Zunächst wurden die in 2.1 entwickelten Synthesepinzipien zur Darstellung heterobichromophorer Perylensysteme auf diese spezielle Problemstellung angewandt. Durch den Einsatz von **58** und **7** in einer *Sonogashira-Kreuzkupplungsreaktion* konnte unter den in 2.1.1 optimierten Reaktionsbedingungen der Bichromophor **101** elementaranalysenrein dargestellt werden (siehe Abbildung 94). Durch die erfolgreiche Einführung einer acetylenverbrückten biphenylischer Spacereinheit konnte der Abstand der jeweiligen Mittelpunkte der orthogonal zueinander angeordneten elektrischen Übergangsdipolmomente der Chromophore auf 23 Å erweitert werden. Die optischen Spektren von **101** entsprechen denen des biphenylseparierten Bichromophors **93** (siehe Abbildung 95). Bei Anregungswellenlängen von 436 nm bzw. 490 nm weist **101** lediglich Fluoreszenzquantenausbeuten von 33 % bzw. 51 % auf, welche auf eine ausgeprägte SET-Desaktivierung des FRET-Prozesses und der Fluoreszenz der Perylenbisimideinheit durch den elektronenreichen Phenylethynylbenzol-Spacer hindeutet.

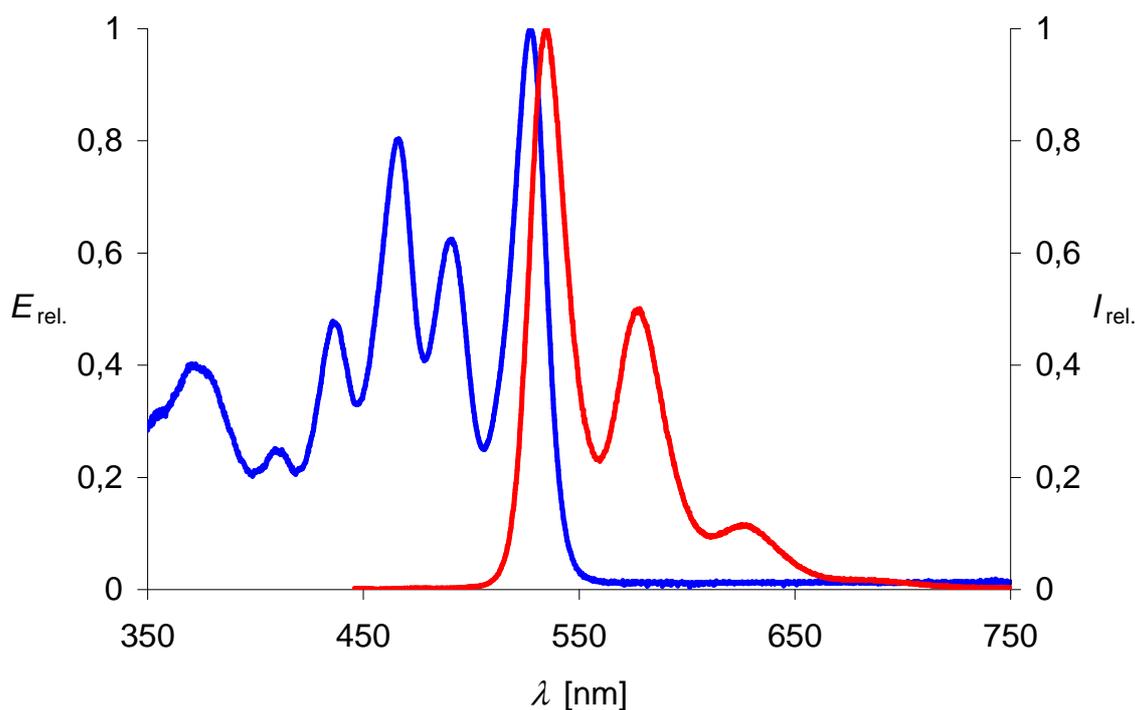


Abbildung 95: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$) des Farbstoffs **101**.

Durch den Einbau von Pyridyleinheiten in das lineare Spacerfragment sollten in der Folge die SET-Desaktivierung vermieden werden, um die Änderung der FRET-Effektivität mit zunehmendem Chromophor-Abstand untersuchen zu können. Zunächst mussten geeignete

Vorstufen gefunden werden, welche die Synthese derartiger orthogonaler Bichromophore ermöglichen (siehe Abbildung 96). Als Edukt für die an der Synthese von **101** orientierten Darstellungen, eines geeigneten Farbstoffs musste zunächst ein 5-Ethynyl-pyridin-2-yl-substituiertes Perylenbisimid bereitgestellt werden. Äquivalent zur Darstellung von **52** wurde hierfür zunächst in einer *Sonogashira-Kreuzkupplungsreaktion* **78** mit TMS-Acetylen unter Verwendung des Katalysatorsystems Pd(PPh₃)₂Cl₂/CuI umgesetzt und der 5-Trimethylsilanylethynyl-pyridin-2-yl-substituierte Farbstoff **102** in 90 proz. Ausbeute elementaranalysenrein erhalten. Die anschließende Entfernung der TMS-Funktion erfolgte nach halbminütiger Reaktion von **102** mit Bu₄NF in THF. Der resultierende terminal-acetylenische Farbstoff **103** konnte mit einer Ausbeute von 95 % elementaranalysenrein isoliert werden.

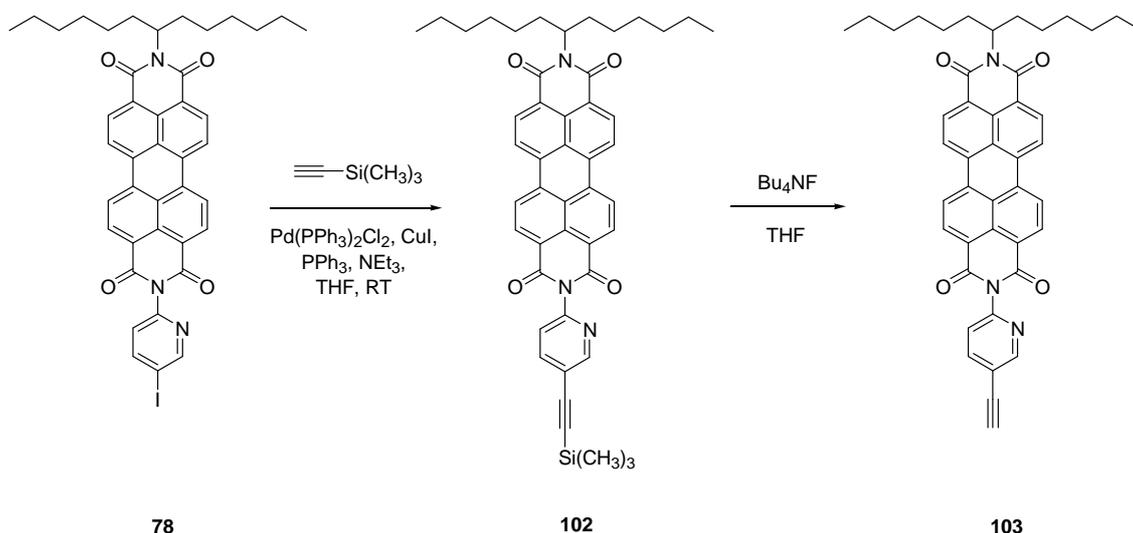
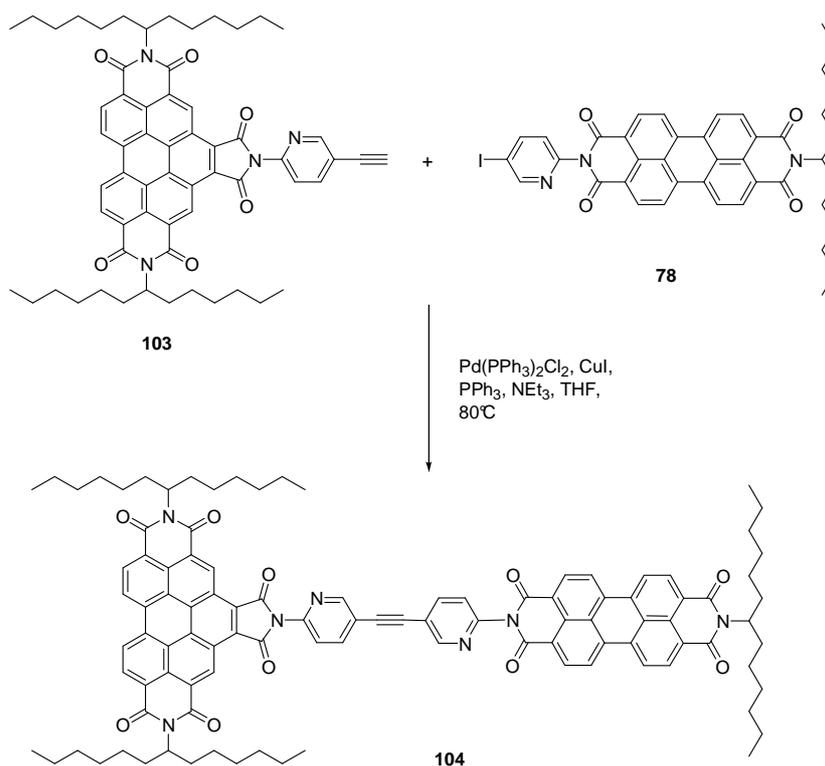


Abbildung 96: Syntheschema zur Darstellung der Farbstoffe **102** und **103**.

103 wurde im Folgenden unter äquivalenten Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese von **101** in einer *Sonogashira-Kreuzkupplungsreaktion* mit **94** zur Reaktion gebracht, woraufhin der Heterobichromophor **104** mit einem elektronenarmen und ethynylverbrückten Bipyridylspacer elementaranalysenrein nach säulenchromatographischer Reinigung isoliert werden konnte (siehe Abbildung 97).

Abbildung 97: Synthese des Farbstoffs **104**.

In Abbildung 98 ist das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der Verbindung **104** im Vergleich zu den Absorptionsspektren der Edukte **103** und **25** gezeigt. Hierbei wird deutlich, dass die Bandenstruktur des Absorptionsspektrums eine für derartige Bichromophore typische Form aufweist. Bei einer Anregungswellenlänge von 438 nm ist eine Fluoreszenzquantenausbeute von nahezu 100 % zu beobachten ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$, FQA $\sim 100 \%$), was auf einen vollständigen Anregungsenergieübertrag nach dem *Förster-Mechanismus* von der Benzoperylen- auf die Perylenbisimideinheit hinweist. Auch nach einer Behandlung der Farbstofflösung mit TFA weist der Farbstoff identische optische Eigenschaften auf. Eine Minderung der FRET-Rate konnte demnach durch den Einbau von Pyridyleinheiten im Spacerfragment im Vergleich zu **101** verhindert werden. Es konnte somit gezeigt werden, dass selbst bei einer Chromophorensparation von 23 Å keine Minderung der FRET-Effektivität beim interchromophoren Anregungsübertrag vorliegt. In diesem Fall wurde der Abstand der Mittelpunkte der jeweiligen Übergangsdipolmomente nahezu verdoppelt, ohne dass die Effektivität des FRET-Übertrags im Bichromophor **104** im Vergleich zu Verbindung **92** sank. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch mit der klassischen *Förster-Theorie*, bei der bereits geringste Abstandsvariationen eine deutliche Abnahme der Geschwindigkeitskonstante k_T hervorrufen.

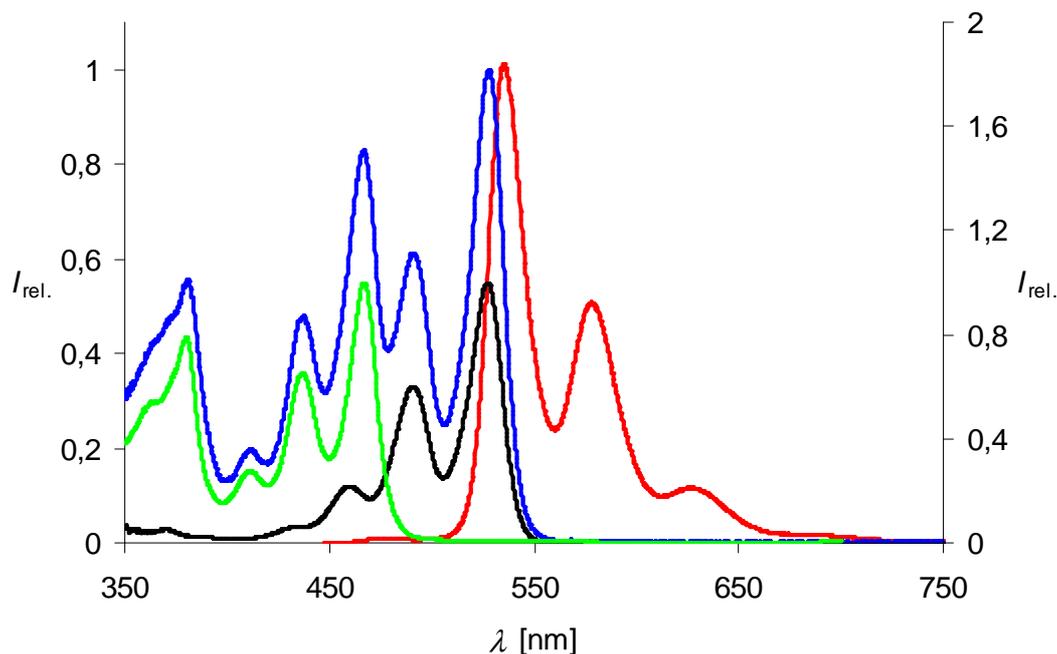


Abbildung 98: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{exc} = 437$ nm) des Farbstoffs 104 (linke Achse) im Vergleich zu den Absorptionsspektren von 25 (grün) und 103 (schwarz) (rechte Achse; zur besseren Übersichtlichkeit gestaucht).

Ähnlich wie im Fall von Farbstoff **99** sollte im Folgenden die Anzahl der elektronegativen Heteroatome im Spacerfragment auf eins reduziert werden. Der ethinylverbrückte Bipyridylspacer von Verbindung **104** sollte durch einen ethinylverbrückten Pyridylphenylspacer ersetzt werden, wobei, in Anbetracht der Ergebnisse von Farbstoff **100** zur Vermeidung einer SET-bedingten FRET-Minderung, die Pyridylfunktion auf die Seite des Benzoperylenfragments positioniert werden sollte.

94 und **52** wurden im Rahmen einer *Sonogashira-Reaktion* unter den in Abschnitt 2.1.1.2 optimierten Bedingungen zum heterogenen bichromophoren Farbstoff **105** umgesetzt (siehe Abbildung 99). Dieser zeigt identische optische Eigenschaften wie **104**, sowie einen 100 proz. FRET-Übertrag von der Benzoperylen- auf die Peryleneinheit. Auch nach einer Behandlung der Farbstofflösung mit TFA weist der Farbstoff identische optische Eigenschaften auf. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Erkenntnissen, die aus der Synthese von **99** gewonnen werden konnten. Auch in diesem Falle bedarf es offensichtlich im Spacerfragment lediglich ein Stickstoffatom in *ortho*-Position zur Benzoperylenstruktur, um sowohl eine SET-Fluoreszenzdesaktivierung der Perylenbisimideinheit, als auch eine SET-begründete

Minderung der FRET-Effizienz zu verhindern. So ist auch bei dieser Struktur ein vollständiger Übertrag der Anregungsenergie über 23 Å nach dem *Förster-Mechanismus* möglich.

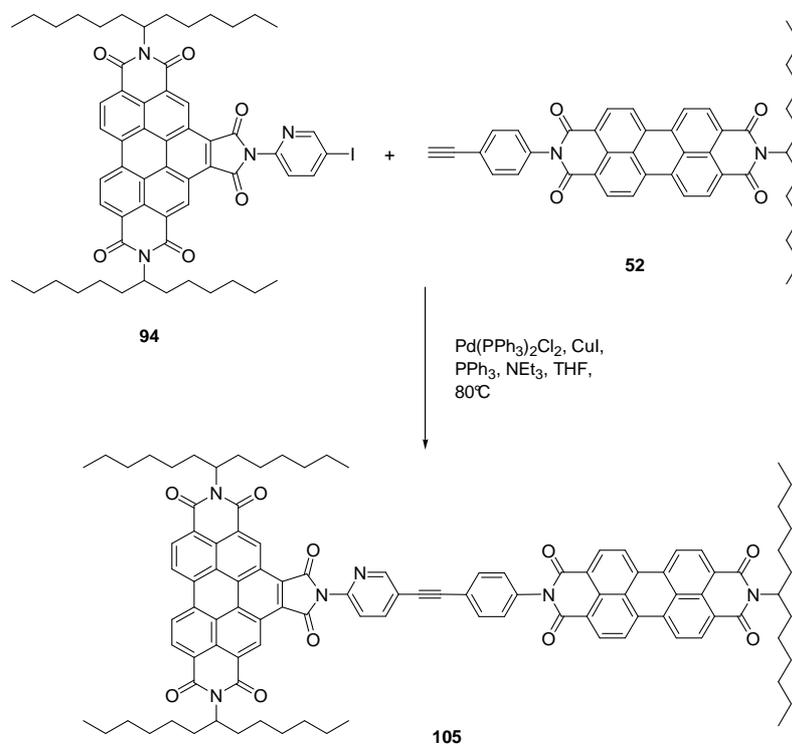


Abbildung 99: Synthese des Bichromophors 105.

2.2.1.4. Orthogonale Verlängerung des Benzoperylen-Perylen-Abstands auf 25 Å und ihrer Auswirkung auf die FRET-Effizienz

Eine weitere orthogonale Separation der beiden chromophoren Einheiten sollte im nachfolgenden Abschnitt durch die Einführung einer bisacetylenischen Brücke zwischen den beiden terminal-arylischen Einheiten der Benzoperylen- bzw. Perylenteilstruktur erzielt werden. Es war das Ziel die Entwicklung der FRET-Effizienz bei einer Erweiterung des interchromophoren Abstands von nunmehr 25 Å zu untersuchen.

Für die Synthese derartiger bisacetylenischer Strukturen bieten sich prinzipiell zwei Übergangsmetall-katalysierte Synthesestrategien an: Zum einen die in Abschnitt 2.1.2.3 vorgestellte *Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung* zur Darstellung heterogener Bichromophore und zum anderen eine *Sonogashira-Kreuzkupplung* von terminal bisacetylenischen Perylenstrukturen mit arylhalogenierten Benzoperylenen zu den entsprechenden butadiinylfunktionalisierten bichromophoren Derivaten.

Für die Darstellung eines Phenylbutadiinphenyl-separierten Benzoperylen-Perylen-Bichromophors wurde unter äquivalenten Reaktionsbedingungen wie bei der Darstellung von **72** der terminal-acetylenische Perylenfarbstoff **52** mit Triphenylphosphin und Tetrabromkohlenstoff in Dichlormethan zum terminal-bromierten Farbstoff **106** umgesetzt (siehe Abbildung 100). Dieses Bromalkin-Derivat konnte nach säulenchromatographischer Reinigung elementaranalysenrein erhalten werden.

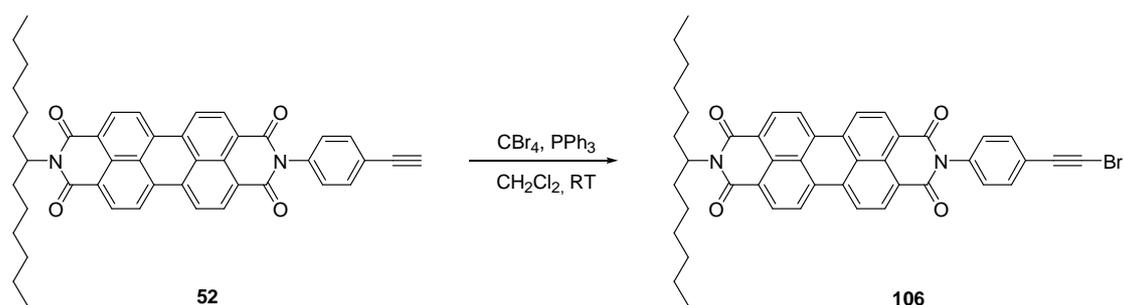


Abbildung 100: Synthese des Farbstoffs **106**.

In einer anschließenden *Cadiot-Chodkiewicz-Reaktion* von **58** und **106** konnte der geplante Bichromophor **107** in akzeptabler Ausbeute von 44 % elementaranalysenrein isoliert werden (siehe Abbildung 101).

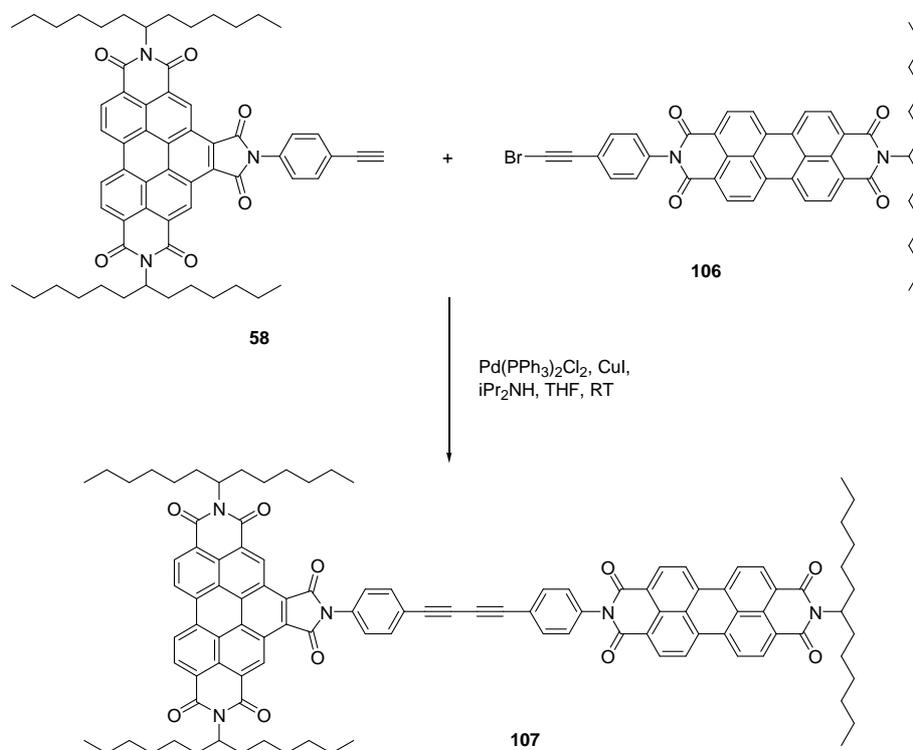


Abbildung 101: Synthese des Farbstoffs 107.

Bei diesem Farbstoff mit einer interchromophoren Separation von 25 Å kann, durch einen vom elektronenreichen Phenylbutadiinylphenyl-Spacer hervorgerufenen SET, eine verminderte Fluoreszenzquantenausbeuten von 53 % ($\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$ entspricht einer Anregung des Benzoperylenchromophors) und 78 % ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$ entspricht einer Anregung des Perylenchromophors) beobachtet werden.

Im Folgenden wurden zur Verhinderung des SET-Prozesses ähnlich wie im Falle des Farbstoffs **104** Pyridyleinheiten in das Spacerfragment eingeführt. Zur Darstellung des Pyridyl-Analogons zu **107** wurde jedoch eine alternative Syntheseroute gewählt. Äquivalent zur Synthese des terminal-bisacetylenischen Perylenbisimids **56**, wurde zunächst mittels einer *Sonogashira-Kreuzkupplung* der pyridyliodierte Perylenfarbstoff **78** mit **54** zum TMS-butadiinyl-substituierten Farbstoff **108** umgesetzt, wobei dieser nach säulenchromatographischer Reinigung mit 86 proz. Ausbeute elementaranalysenrein erhalten

werden konnte. Die anschließende TMS-Entschützungsreaktion wurde durch Zugabe von Bu_4NF in THF und halbminütigem Rühren induziert, so dass der terminal butadiinyl-substituierte Farbstoff **109** nach säulenchromatographischer Reinigung mit 74 proz. Ausbeute erhalten wurde (siehe Abbildung 102).

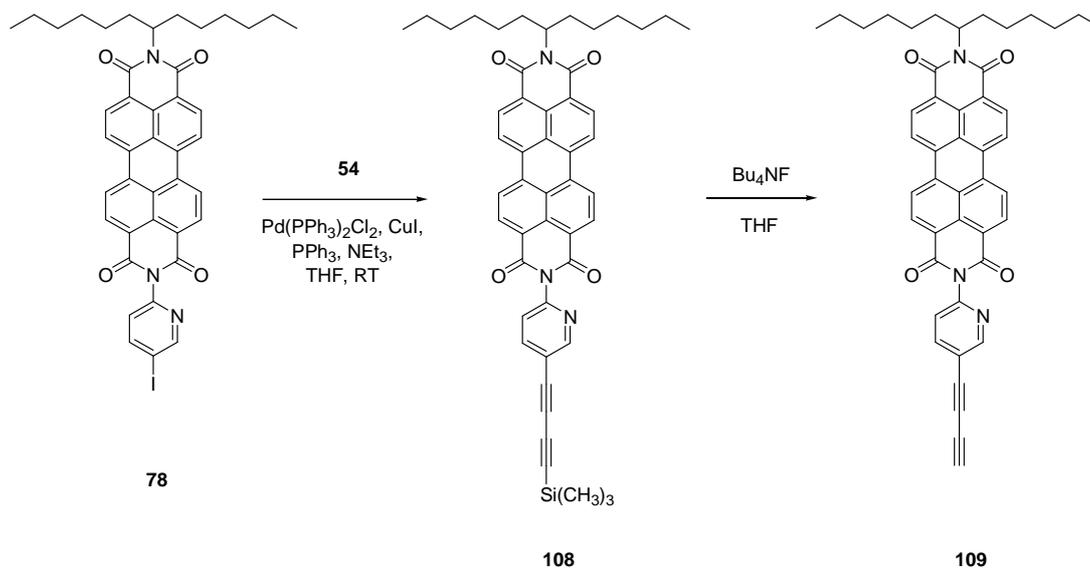


Abbildung 102: Syntheschema zur Darstellung der Farbstoffe **108** und **109**.

Abschließend konnte durch eine *Sonogashira-Kreuzkupplung* des iodierten Benzoperylenderivats **94** und des butadiinyl-substituierten Perylenderivats **109** unter *Sonogashira*-Standardbedingungen der orthogonale bichromophore Perylenfarbstoff **110** isoliert werden (siehe Abbildung 103).

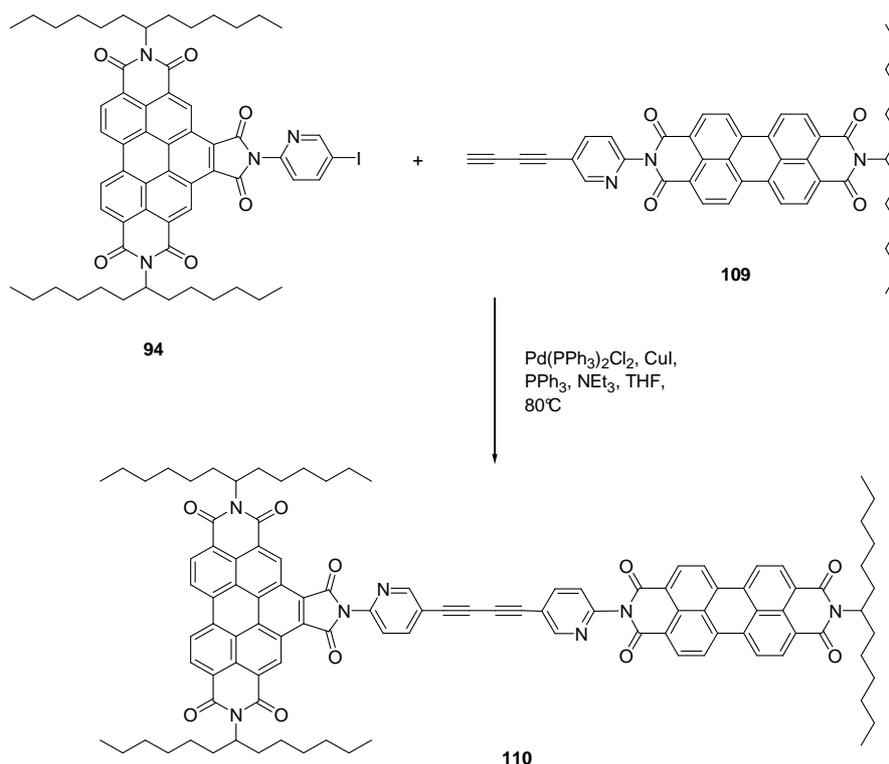


Abbildung 103: Synthese des Bichromophors **110**.

Die Struktur der Verbindung **110** konnte durch massenspektrometrische und NMR-spektroskopische Methoden eindeutig belegt werden. Deren Absorptionsspektrum setzt sich aus den jeweiligen Absorptionsspektren der Edukte **94** und **109** additiv zusammen (siehe Abbildung 104). Bei einer Anregungswellenlänge von 436 nm ist eine Fluoreszenzquantenausbeute von nahezu 100 % zu beobachten, was auf einen vollständigen Anregungsenergietransfer nach dem *Förster-Mechanismus* von der Benzoperylen- auf die Perylenbisimideinheit hinweist. Auch nach einer Behandlung der Farbstofflösung mit TFA weist der Farbstoff zudem identische optische Eigenschaften auf. Bei einer Anregungswellenlänge von 490 nm konnte ebenfalls eine Fluoreszenzquantenausbeute von 100 % detektiert werden, so dass bei beiden Anregungen ein konkurrierender SET-Übertrag vom Spacerfragment auf den Peryleneinheiten ausgeschlossen werden kann. Durch die Darstellung von Farbstoff **110** konnte gezeigt werden, dass selbst bei einer Chromophor-Separation von mehr als 25 Å keine Minderung der FRET-Effektivität beim interchromophoren Anregungsübertrag zu beobachten ist.

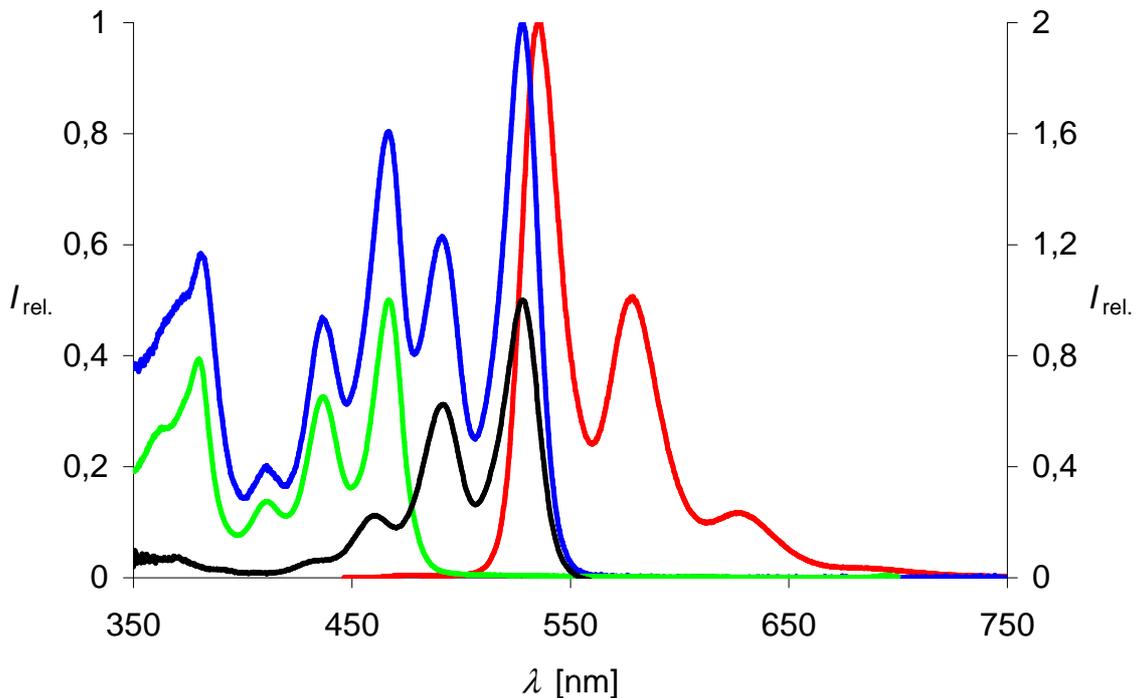


Abbildung 104: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{exc} = 436$ nm) des Farbstoffs 110 (linke y-Achse) im Vergleich zu den Absorptionsspektren von 25 (grün) und 109 (schwarz) (rechte y-Achse; zur besseren Übersichtlichkeit gestaucht).

Bei Abstandsvariationen in orthogonal angeordneten Benzoperylen-Perylen-Bichromophoren konnten bis zu einem Interchromophor-Abstand von 25 Å keine Minderung bzgl. der FRET-Effektivität beobachtet werden. Diese Ergebnisse stehen im deutlichen Gegensatz zur Abstandsabhängigkeit der klassischen FRET-Rate des *Förster Energie Transfers*. In diesem Abstandsbereich bichromophorer Perylensysteme ist die Interpretation der Ergebnisse gemäß der klassischen *Förster-Theorie* zur Anregungsübertragung nicht korrekt möglich.

2.2.1.5. Vergrößerung der räumlichen Separation von Benzoperylen-Perylen-Bichromophoren auf 32 Å und Untersuchung ihres Einflusses auf die FRET-Effizienz

Nach der erfolgreichen orthogonalen Separation der beiden Chromophore über 25 Å und den überraschenden Ergebnissen bzgl. der Abstandsabhängigkeit der FRET-Effizienz im Abstandsbereich von 12-25 Å, sollte im folgenden Teil der Arbeit durch weitere Abstandsverlängerung bei gleich bleibender Orthogonalität der Übergangsmomente derjenige Längenbereich gefunden werden, in dem die FRET-Rate abstandsbedingt abnimmt.

Durch die formale Insertion einer Biphenyleinheit in das lineare Spacerfragment des Farbstoffs **110** würde sich die interchromophore Separation auf insgesamt 32 Å erweitern und es könnte somit ein ideales Modellsystem für eine erheblich erweiterte orthogonale Separation geschaffen werden. *O. Schiemann et al.* entwickelten im Jahr 2007 eine Synthesemethode zur Darstellung von (4'-Ethynylbiphenyl-4-ylethynyl)trimethylsilan (**114**)⁸⁴, welches durch anschließende Übergangsmetall-vermittelte Kupplungsreaktionen Möglichkeiten bieten würde, Arylhalogenid-funktionalisierte Perylenfarbstoffe terminal mit alkynylischen Substraten zu derivatisieren. Die Darstellung von **114** erfolgte über ein in Abbildung 105 gezeigtes Syntheschema ausgehend von 4,4'-Diiodobiphenyl (**111**).

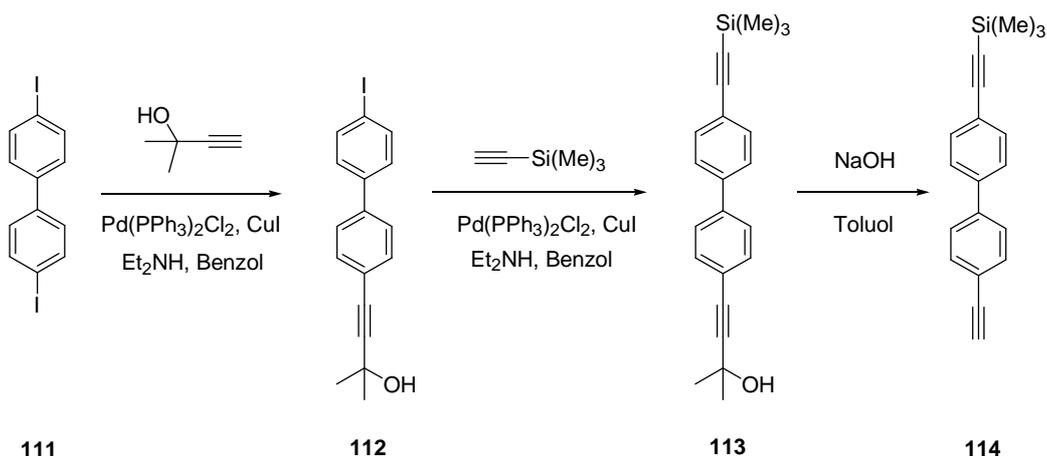


Abbildung 105: Syntheschema zur Darstellung des Spacermoleküls **114**.

Zunächst wurde mit stöchiometrisch eingesetztem 2-Methyl-3-butin-2-ol eine *Sonogashira-Kreuzkupplung* an **111** durchgeführt, aus der das einfach acetylen-substituierte,

unsymmetrische Substrat **112** in 29 proz. Ausbeute resultierte. Die verbleibende Iodfunktionalität am aromatischen System wurde im Anschluss über eine weitere *Sonogashira-Reaktion* mit TMS-Acetylen umgesetzt, so dass das unsymmetrische, acetylen-substituierte Biphenylderivat **113** mit einer Ausbeute von 86 % erhalten wurde. Durch die abschließende Reaktion von **113** mit gepulvertem NaOH in wasserfreiem Toluol konnte eine selektive Entschützung der Propargylalkoholfunktionalität erzielt werden und es resultierte das TMS-substituierte, terminal-acetylenische Derivat **114** mit einer Ausbeute von 74 %. Mit Verbindung **114** stand nun ein terminal-alkynylisches Derivat für die, in Abschnitt 2.1.1.1 an Perylenbisimiden optimierte, *Sonogashira-Kreuzkupplung* zur terminalen acetylenischen Funktionalisierung von arylischen Perylenfarbstoffen zur Verfügung. Das weitere Vorgehen zur Synthese eines orthogonalen Benzoperylen-Perylen-Bichromophors mit einem Interchromophor-Abstand von 32 Å ist in Abbildung 106 gezeigt.

114 wurde im Rahmen einer *Sonogashira-Kreuzkupplung* zunächst mit dem Iodpyridyl-substituierten Perylenfarbstoff **78** zum terminalen alkynylfunktionalisierten Perylenbisimid **115** umgesetzt. Dieser Farbstoff konnte nach säulenchromatographischer Reinigung mit einer exzellenten Ausbeute von 83 % elementaranalysenrein erhalten werden. Die optischen Spektren der Verbindung entsprechen denen der Fluoreszenzstandardverbindung **2**. Im Anschluss wurde der TMS-substituierte Farbstoff **115** in einer zehnssekündigen Reaktion mit Bu₄NF in THF zum terminal-acetylenischen Perylenbisimid **116** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte die Verbindung **116** in sehr guter Ausbeute von 80 % elementaranalysenrein erhalten werden. Das Derivat **116** weist gegenüber **115**, eine, durch die terminale Acetylenfunktionalität verursachte, erhöhte Polarität auf, welche zu einer wesentlich schlechteren Löslichkeit in lipophilen Lösemitteln führt.

Im Rahmen einer abschließenden *Sonogashira-Kreuzkupplung* konnte der orthogonale Heterobichromophor **117** aus dem alkynylische Derivat **116** und dem Iodpyridyl-substituierten Benzoperylenfarbstoff **94** erfolgreich synthetisiert werden. Mit einer Ausbeute von 55 % konnte Farbstoff **117**, welcher einen Interchromophor-Abstand von mehr als 32 Å aufweist, elementaranalysenrein dargestellt werden. Die optischen Spektren von **117** werden in Abbildung 107 im Vergleich zu denen der jeweiligen Eduktverbindungen gezeigt. Das Absorptionsspektrum von **117** kann als Addition der Absorptionsspektren der Ausgangsverbindungen **116** und **94** interpretiert werden. Bei einer Anregungswellenlänge von 437 nm kann mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 88 % ausschließlich das Fluoreszenzspektrum der Perylenbisimideinheit detektiert werden.

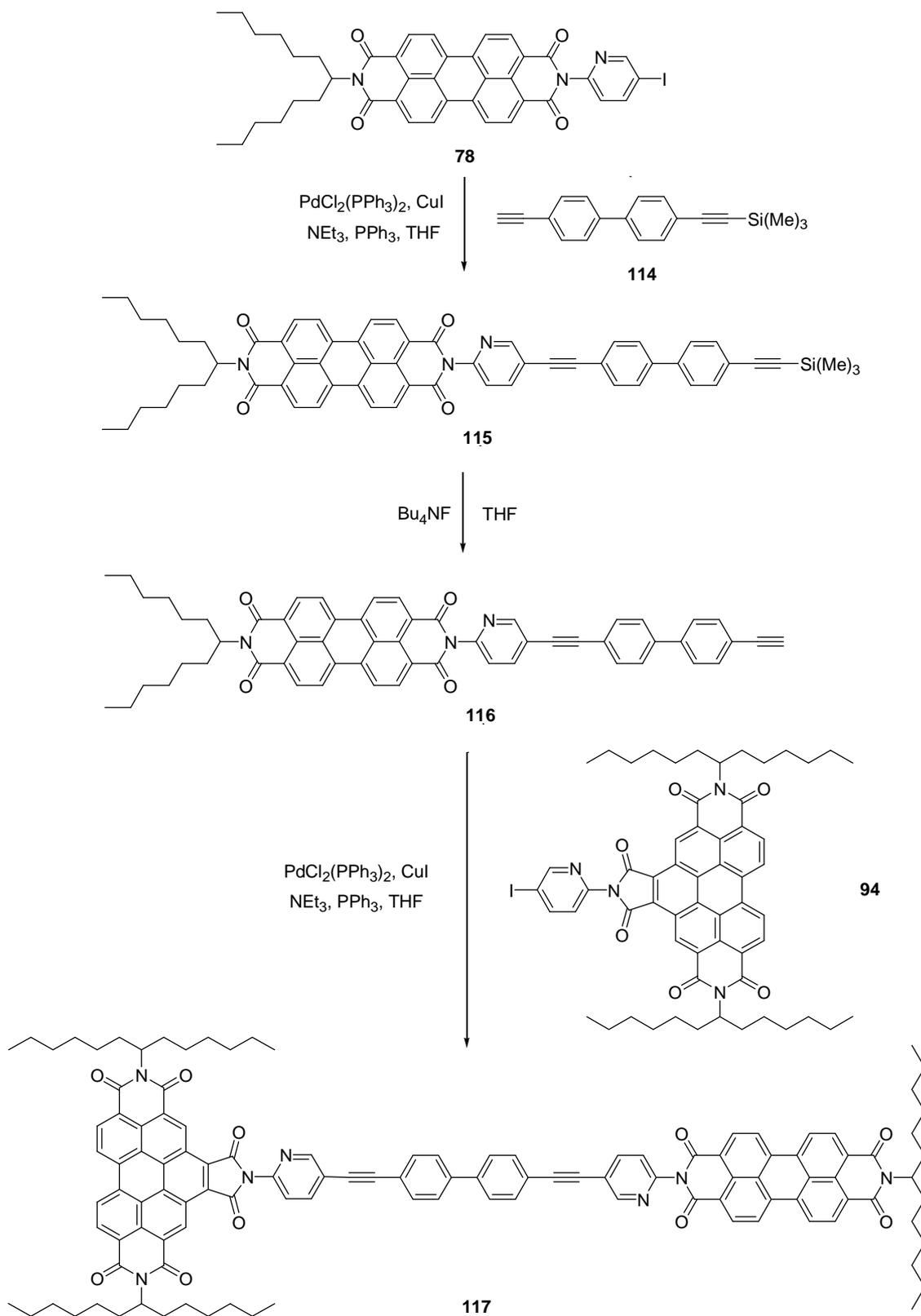


Abbildung 106: Syntheschema zur Darstellung des Farbstoff 117.

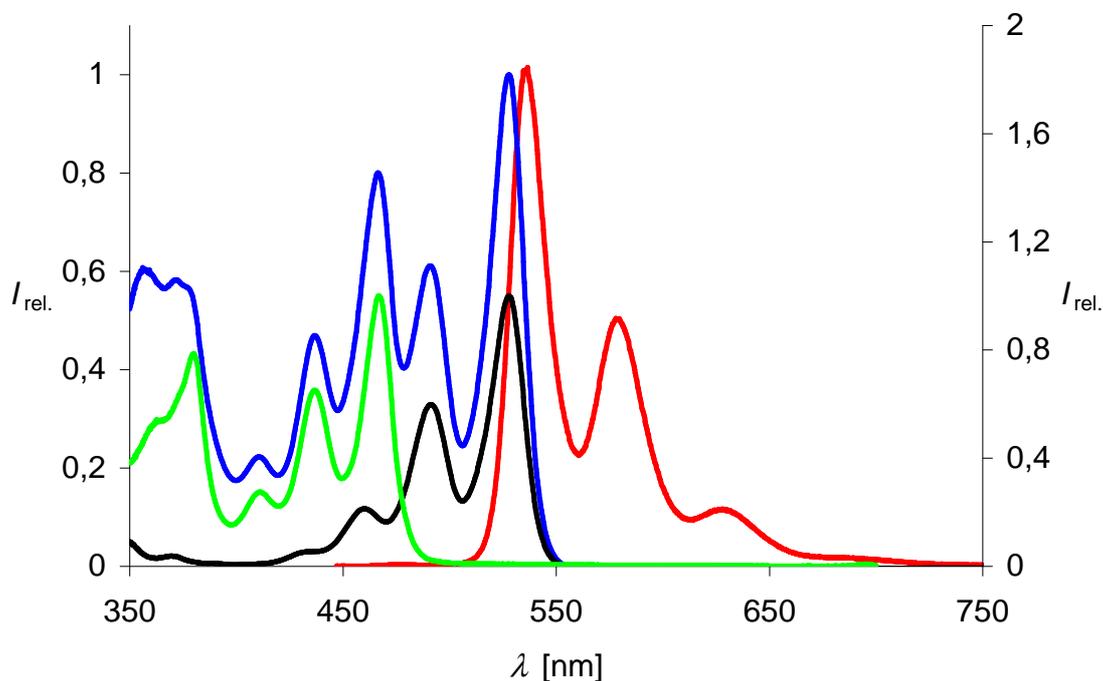


Abbildung 107: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{exc} = 437$ nm) des Farbstoffs **117** (linke y-Achse) im Vergleich zu den Absorptionsspektren von **94** (grün) und **116** (schwarz) (rechte y-Achse; zur besseren Übersichtlichkeit gestaucht).

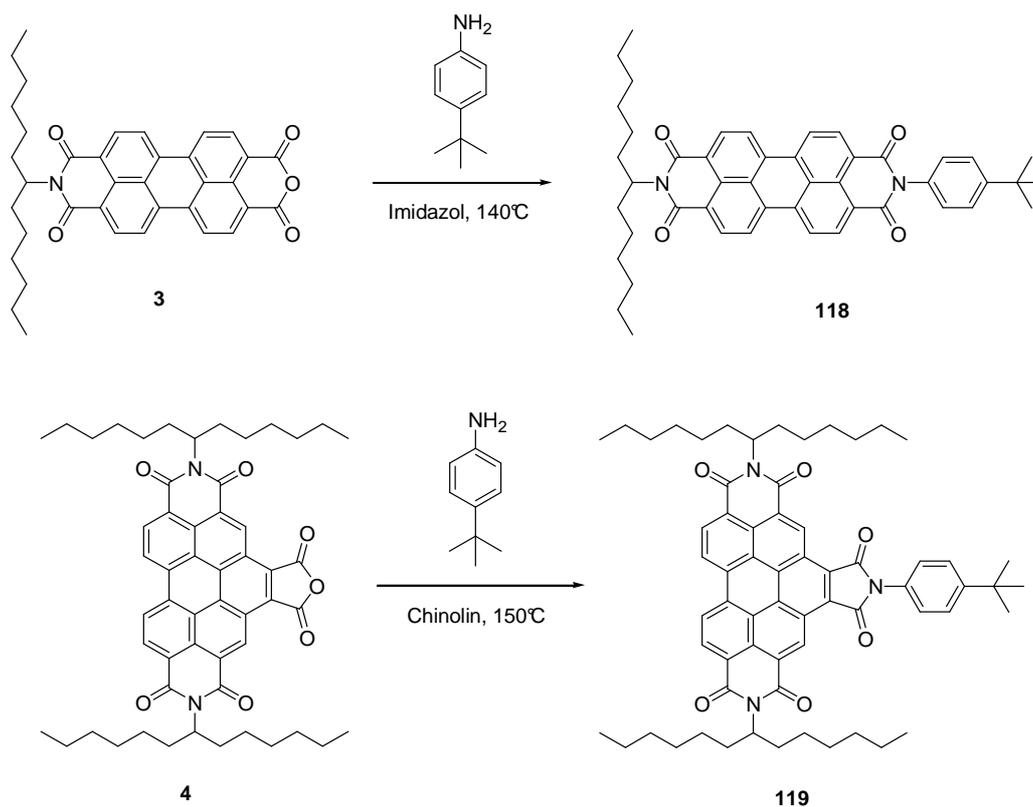
Die Fluoreszenzquantenausbeute bei selektiver Anregung der Perylenbisimideinheit (490 nm) liegt nahe bei 100 %.

Verbindung **117**, welche einen Interchromophor-Abstand von 32 \AA aufweist, zeigt bei einer Anregungswellenlänge von 437 nm eine verminderte FQA von 88 %. Unter Berücksichtigung der Direktabsorption der Perylenbisimideinheit konnte für den Farbstoff **117** eine FRET-Effektivität von 80 % ermittelt werden. Trotz einer orthogonalen Chromophor-Separation von 32 \AA , die weit über den halben Förster-Radius für derartige Systeme hinausreicht, vermindert sich die effektive FRET-Rate für diesen Bichromophor auf lediglich 80 %. Das Benzoperylen-Perylen-Modellsystem **117** zeigt deutlich, dass bei einer Chromophor-Separation von mehr als 25 \AA zwar die FRET-Effektivität vermindert wird, eine Interpretation des Anregungstransfers nach der klassischen *Förster-Theorie* aber aufgrund der veränderten Abstandsabhängigkeit nicht ausreicht.

2.2.1.6. Untersuchung der FRET-Effizienz bei einem orthogonalen Benzoperylen-Perylen-Bichromophor mit aliphatischer Spacereinheit

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Abstandsabhängigkeit des *Förster Energie Transfers* bei orthogonal angeordneten Benzoperylen-Perylen-Bichromophoren eingehend untersucht. Für die Separation der jeweiligen Einzelchromophore wurden z. B. lineare Phenyl-, Pyridyl, Biphenyl- und Bipyridyl-Spacer verwendet, die mit Hilfe von Übergangsmetall-katalysierten Kupplungsmethoden mit acetylenische und bisacetylenische Einheiten verknüpft sind. Sämtliche in Kapitel 2.2.1 vorgestellten Spacerfragmente weisen jedoch vollständig konjugierte π -Systeme auf und bieten zumindest theoretisch die Interpretationsmöglichkeit einer Energieübertragung mittels des *Dexter-Mechanismus*. Ziel dieses Abschnitts sollte nun die formale Einführung eines linearen aliphatischen Spacerfragments in den Biphenylspacers des Bichromophors sein, um die Konjugation der π -Elektronen über die gesamte Spacergeometrie effektiv zu verhindern. In diesem Falle sollte die Energieübertragung über einen orbitalkontrollierten Energietransfer minimiert und ein *Dexter-Mechanismus* für die Energie-Übertragung ausgeschlossen werden können.

Als lineares aliphatisches Spacerelement wurde im Folgenden die Synthese eines funktionalisierten Bicyclo[2.2.2]octan-Derivats angestrebt, welches im Anschluss mit den jeweiligen chromophoren Einheiten verknüpft werden sollte. Für die spätere Interpretation der optischen Eigenschaften eines Bicyclo[2.2.2]octan-verbrückten Heterobichromophors wurden zunächst geeignete Benzoperylen- bzw. Perylenbisimid-Standardsubstanzen bereitgestellt, anhand derer die spektroskopischen Eigenschaften der isolierten Chromophore untersucht werden können. Durch Kondensationsreaktionen von 4-*tert*-Butylanilin mit **3** bzw. **4** konnten zwei Verbindungen gewonnen werden, die ein ähnliches peripheres Substitutionsmuster aufweisen wie ein Bicyclo[2.2.2]octan-separierter Bichromophor. In Abbildung 108 ist die Synthese der beiden Referenzsubstanzen dargestellt. Die Farbstoffe **118** und **119** konnte durch Kondensationsreaktionen von **3** bzw. **4** mit 4-*tert*-Butylanilin mit Ausbeuten von 90 % bzw. 92 % jeweils elementaranalysenrein bereitgestellt werden.

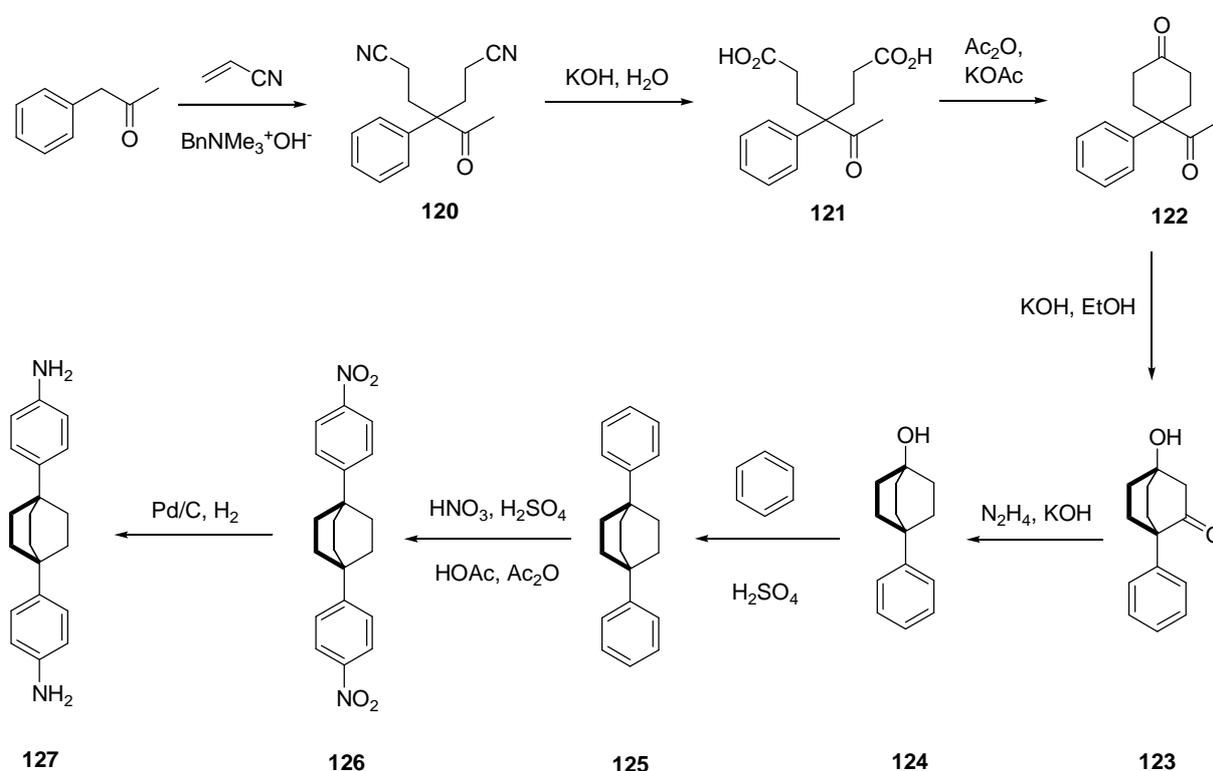
Abbildung 108: Synthese der Farbstoffe **118** und **119**.

Farbstoff **118** zeigt äquivalente optische Eigenschaften wie die Fluoreszenzstandardverbindung **2**. Im Falle von Farbstoff **119** ist jedoch keinerlei Fluoreszenz des Benzoperylenchromophors zu beobachten. Eine durch den elektronenreichen 4-*tert*-Butylphenylsubstituenten verursachte, effektive SET-Desaktivierung der Fluoreszenz ist die Ursache für dieses optische Phänomen. Dieses Ergebnis ist konsistent mit den von *Langhals et al.* beobachteten Fluoreszenzlöschungen in Perylensystemen^{85,86}. Unter Berücksichtigung der Fluoreszenzlebensdauer der für das Farbstoffsystem Benzoperylen charakteristischen Fluoreszenzquantenausbeute⁶ von 45 % und dem Detektionslimit der FQA von 1 % wird eine Zeitspanne von weniger als 150 ps für der SET-Prozess zur Fluoreszenzdesaktivierung abgeschätzt.

Im Rahmen einer von *G. Rapenne et al.* entwickelten achtstufigen Synthese konnte im Anschluss eine aliphatische Bicyclo[2.2.2]octan-Struktur aufgebaut und diese zum symmetrischen Diaminoderivat funktionalisiert werden (siehe Abbildung 109)⁸⁷.

Zunächst wurde über eine zweifache *Michael-Addition* in der ersten Synthesestufe Phenylaceton mit Acrylnitril zu 4-Acetyl-4-phenylheptandinitril (**120**) umgesetzt. Unter

Verwendung von wässriger Kaliumhydroxyldlösung und nachfolgender Acidifizierung mit 2 M Salzsäure wurden im Anschluss zwei terminale Carbonsäurefunktionalitäten im Molekül bereitgestellt und die Verbindung **121** generiert. Die Zugabe von Acetanhydrid und KOAc zu 4-Acetyl-4-phenylheptandicarbonsäure (**121**) konnte im Rahmen einer Kondensationsreaktion unter Rückfluss bei 140°C mit anschließender CO₂-Abspaltung ein aliphatischer Ringschluss zum Derivat **122** erzielt werden. Ein weiterer aliphatischer Ringschluss unter Bildung einer Bicyclo[2.2.2]octan-Struktur wurde durch Einwirkung von KOH in EtOH auf **122** erzielt. Im Rahmen einer *Wolff-Kishner-Reaktion* erfolgte anschließend die Reduktion der Carbonylfunktion der Verbindung **123** und die Darstellung von 4-Phenylbicyclo[2.2.2]octan-1-ol (**124**). Im nächsten Reaktionsschritt wurde durch eine elektrophile aromatische Substitution der tertiären Carbeniumstruktur nach Protonierung von **124** an Benzol das symmetrische Bicyclo[2.2.2]octan-separierte Biphenylderivat **125** hergestellt. Durch zweifache aromatische Nitrierung und anschließende Reduktion der Nitrofunktionalitäten mit Pd/C in einer Wasserstoffatmosphäre konnte die lineare symmetrische Verbindung **127** für die nachfolgenden Kondensationsreaktionen bereitgestellt werden.

Abbildung 109: Reaktionsschema zur Darstellung von **127**.

Im Überschuss wurde das symmetrische Bicyclo[2.2.2]octan-separierte Diaminoderivat **127** in einer Kondensationsreaktion mit **S-13-MIMA (3)** zum unsymmetrisch-substituierten Perylenbisimid **128** umgesetzt. In einer abschließenden Kondensationsreaktion von **128** und **4** in Chinolin konnte der orthogonale Bicyclo[2.2.2]octan-separierte Heterobichromophor **129** synthetisiert werden (siehe Abbildung 110).

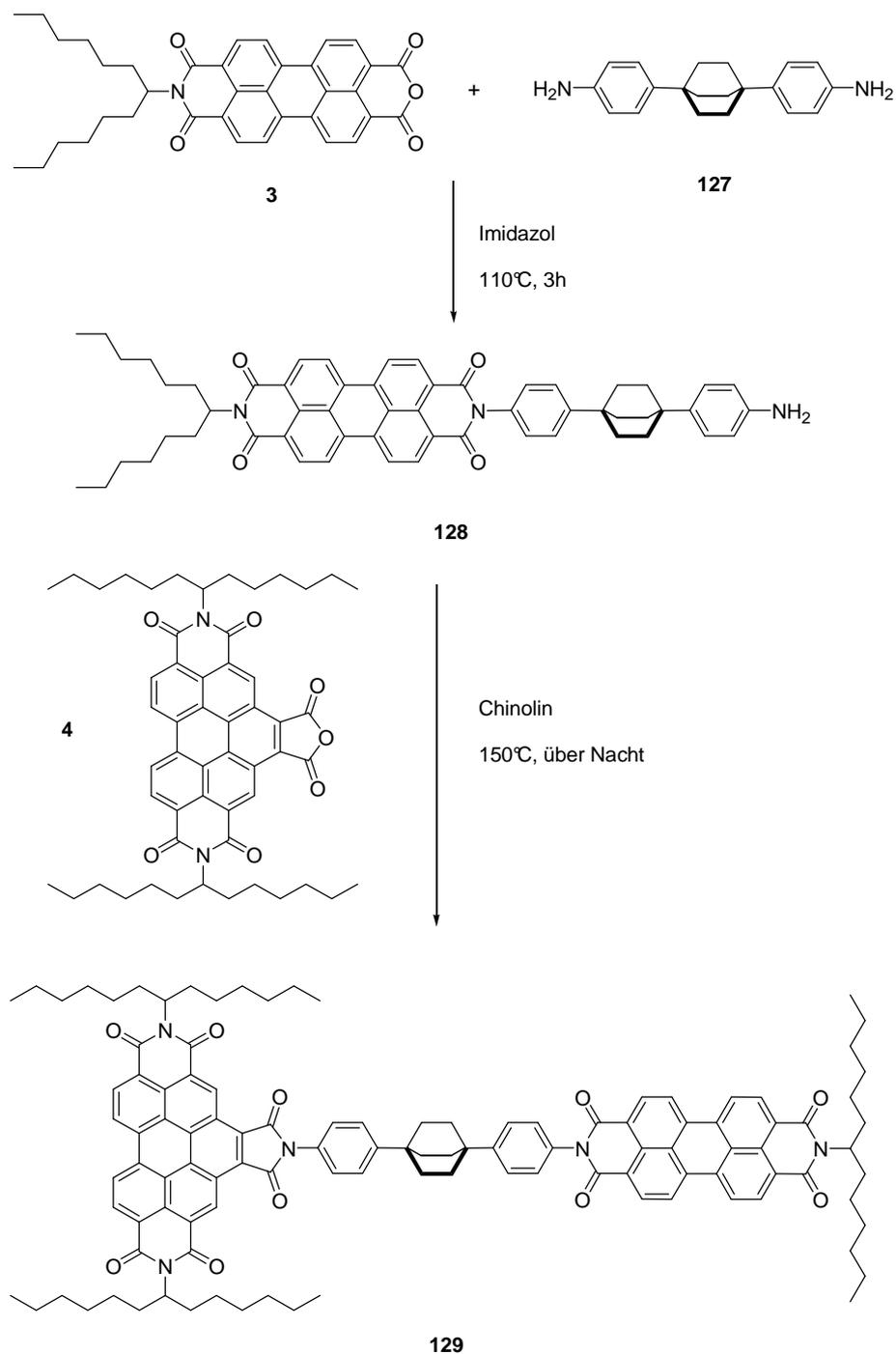


Abbildung 110: Syntheschema zur Darstellung von Farbstoff **129**.

Die Struktur des Farbstoffs **129** konnte durch hochauflösende Massenspektrometrie eindeutig nachgewiesen werden. Weitere signifikante Belege für die Bicyclo[2.2.2]octan-Struktur liefern die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopische. Zusätzlich zu den jeweiligen chromophorenspezifischen NMR-Signalen zeigt zum einen das ^1H -NMR-Spektrum ein Singulettsignal mit einer chemischen Verschiebung 2.16 ppm, welches auf die sechs Methylenfunktionalitäten des Bicyclo[2.2.2]octan-Spacers hindeutet. Zum anderen sind im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **129** deutlich zwei Signale bei 35.2 und 35.3 ppm zu erkennen, die eindeutig den quartären C-Atomen der linearen aliphatischen Spacereinheit zuzuordnen sind.

Das Absorptionsspektrum des Farbstoffs **129** kann als Addition der Absorptionsspektren der Einzelchromophore **118** und **119** interpretiert werden (siehe Abbildung 111).

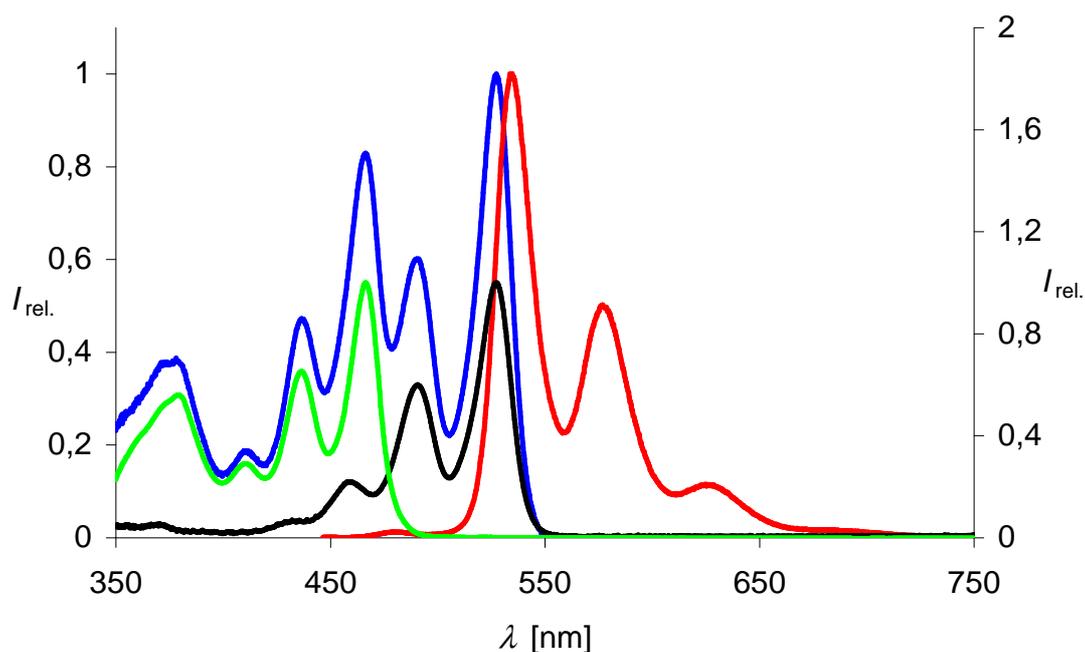


Abbildung 111: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm) von **129** (linke y-Achse) im Vergleich zu den Absorptionsspektren von **119** (grün) und **118** (schwarz) (rechte y-Achse; zur besseren Übersichtlichkeit gestaucht).

Bei einer Anregungswellenlänge von 490 nm wurde eine Fluoreszenzquantenausbeute nahe bei 100 % nachgewiesen, was auf eine nicht durch SET verminderte Emission hinweist. Eine spezifische Strahlungsanregung bei einer Wellenlänge von 436 nm liefert, ähnlich wie in den

Fällen der in den vorherigen Abschnitten dargestellten orthogonalen Heterobichromophore, keine Eigenfluoreszenz des Benzoperylenmolekülfragments, sondern ausschließlich das Fluoreszenzspektrum der Perylenbisimideinheit mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 44 %. Unter Berücksichtigung einer Eigenabsorption von 15 % der Perylenbisimideinheit bei einer Wellenlänge von 436 nm konnte eine FRET-Effektivität für den Anregungstransfer von der Benzoperylen- auf die Perylenbisimideinheit von 37 % ermittelt werden. Dieser Prozess steht in unmittelbarer Konkurrenz mit einer Fluoreszenzdesaktivierung der Benzoperyleneinheit, die in einem Zeitrahmen von weniger als 150 ps abläuft. Der Energietransfer zwischen den orthogonal orientierten Übergangsdipolmomenten erfolgt über eine Distanz von 25 Å und muss wegen des Konkurrenzprozesses der SET-bedingten Fluoreszenzdesaktivierung der Benzoperyleneinheit innerhalb weniger Pikosekunden stattfinden. Trotz Verhinderung der elektronischen π -Konjugation über die komplette Länge des linearen Spacerfragments durch den formalen Einbau einer linearen aliphatischen Bicyclo[2.2.2]octan-Einheit in eine Biphenyleinheit konnte trotz teilweiser Desaktivierung durch einen SET ein effektiver Anregungsenergie transfer von der Benzoperylen- auf die Perylenbisimideinheit beobachtet werden. Ein *Dexter-Energie-Übertrag* wird durch die Einführung einer aliphatischen Spacereinheit und der daraus resultierende fehlenden π -Orbitalüberlappungen sehr wenig wahrscheinlich, so dass für die Interpretation des Anregungsenergie transfers in diesem orthogonalen Heterobichromophor eine Überarbeitung der klassischen *Förster-Theorie* notwendig wird. Abbildung 112 zeigt die mit Hilfe der DFT-Methode B3-LYP berechnete Struktur des Trimethylderivats des Farbstoffs **129**.

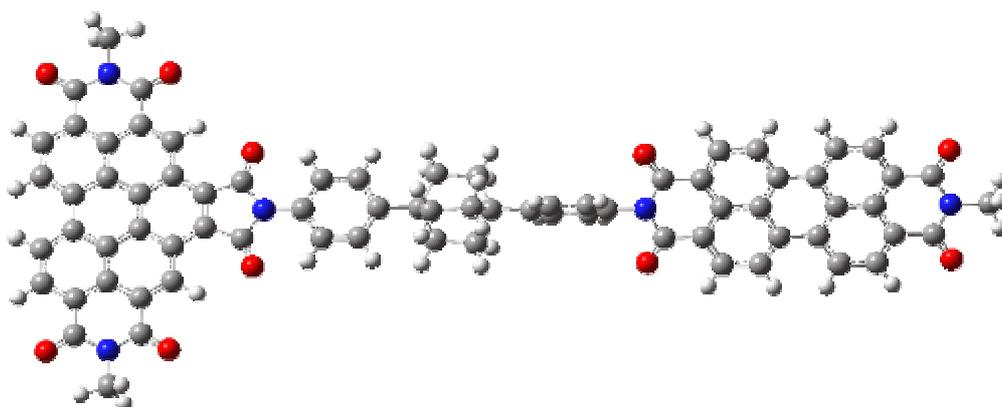


Abbildung 112: Berechnete Struktur des Trimethylderivats des Farbstoffs **129** (DFT B3-LYP).

Hierbei wird deutlich, dass beide chromophore Einheiten orthogonal zueinander angeordnet sind und durch die um 90° zu den chromophoren Ebenen orientierte Phenyleinheit an der Perylenbisimidgruppierung, elektronisch vollständig voneinander entkoppelt vorliegen.

Gekoppelte vibratorische Effekte mit einem periodischen Verlust der Orthogonalität könnten wichtige Faktoren für die Begünstigung dieses Energietransfers sein. Zudem stellen womöglich quantenmechanische Austauschprozesse und Quadrupolwechselwirkungen mögliche Einflussfaktoren auf die Energieübertragung dar. Im Falle des Einflusses von Quadrupolwechselwirkungen auf die Energieübertragung bedarf es einer generellen Reformierung der *Förster-Theorie*, da diese in ihrer klassischen Form dipolare Wechselwirkungen als verantwortliche Austauschprozesse für den Energieübertrag definiert.

Das Wissen um Energieübertragungsprozesse ist in vielen naturwissenschaftlichen Disziplinen der Chemie und Physik von ausgesprochen hohem Interesse. So werden die Mechanismen der photochemischen Energieübertragungsprozesse im Photosynthesereaktionszentrum intensiv untersucht und stellen ein natürliches Modellsystem für die Entwicklung künstlicher Energieübertragungszentren dar. Das Wissen um den Einfluss von Molekülgeometrien multichromophorer Systeme und der gezielten Steuerung derartiger Übertragungsprozesse kann in Zukunft ein wichtiger Faktor zur Lösung von energietechnologischen Problemen sein.

2.3. Fluoreszierende Nano-Hybridmaterialien

Der abschließende Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Kopplung anorganischer Nanostrukturen mit funktionalisierten organischen Einheiten zur Bildung neuartiger Hybridmaterialien im Nanomaßstab. Die Kombination dieser beiden Grundelemente bietet zudem ein hohes Potential an synergetischen Effekten^{88,89}. Eindrucksvolle Beispiele hierfür waren unter anderem die Darstellungen neuartiger Pigmentmaterialien auf Betonbasis⁹⁰, bei denen die Verknüpfung anorganischer Medien mit den unveränderten optischen Eigenschaften von organischen Farbstoffkomponenten erfolgreich gelang.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten nun Methoden entwickelt werden, die es erlauben stark fluoreszierende, chemisch stabile und in organischem Milieu unlösliche Hybridmaterialien aus einem nanodimensionierten anorganischen Trägermaterial und organischen Farbstoffmolekülen aus der Substanzklasse der Perylenbisimide herzustellen. Zur Maximierung der Stabilität sollte die dominierende chemische Wechselwirkung zwischen den molekularen Bauelementen der Hybride von kovalenter Natur sein. Des Weiteren sollten geeignete analytische Techniken zur Untersuchung der optischen und größenspezifischen Eigenschaften angewandt werden. Aufgrund der hohen Dichte an oberflächlichen Hydroxylgruppen und der daraus resultierenden chemischen Kopplungsmöglichkeiten mit organischen Materialien⁹¹ diene zunächst kommerziell erhältliches Kieselgel Silica 60 (Merck) als anorganisches Testmaterial für die Bildung derartiger fluoreszierender Hybridmaterialien. Während in der Literatur Funktionalisierungen von Silica-Oberflächen (z. B. Aminosilanfunktionalisierung⁹²) eine häufig verwendete Modifikationsmethode darstellt, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein dazu inverses Prinzip der selektiven Farbstoffmodifikation in Form einer terminalen Trialkoxy-Silylierung mit Trimethoxysilan zur anschließenden kovalenten Kopplung an die Silica-Komponente (*grafting*-Reaktion) angewandt. Diese Vorgehensweise ermöglicht die effektive kovalente Kopplung unterschiedlichster, oberflächlich-hydroxylierter Nanomaterialien mit einer funktionalisierten organischen Farbstoffstruktur ohne die Notwendigkeit einer vorherigen chemischen Modifikation der hydroxylierten anorganischen Teilstruktur.

Als organische, stark fluoreszierende Farbstoffkomponente wurde sowohl ein funktionalisiertes Derivat aus der Substanzklasse der Perylenbisimide, als auch ein Derivat

aus der neuartigen Substanzklasse der Imidazol-annelierten Perylenbisimide verwendet. Beide Substanzklassen sind durch ihre hohe Lichtechtheit und chemische Stabilität für die Anwendung in derartigen fluoreszierenden Hybridsystemen prädestiniert. Die Imidazol-annelierten Perylenbisimide zeichnen sich im Vergleich zu den herkömmlichen Perylenbisimiden zudem durch eine signifikante Rotverschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren aus und bieten so neue Anwendungsmöglichkeiten in der Fluoreszenzsolarkollektortechnik und im Forschungsfeld organischer Solarzellen.

2.3.1. Darstellung fluoreszierender Silica-Nanopartikel durch Oberflächenmodifikation mit terminal-silyl-funktionalisierten Perylenbisimiden⁹³

Zur Darstellung terminal-silylierter Perylenfarbstoffe, die als Precursorsubstanzen für die anschließenden *grafting*-Reaktionen auf hydroxylierten, nanodimensionierten Oberflächen dienen sollten, wurde das Synthesekonzept der Übergangsmetall-vermittelten Hydrosilylierungsreaktion an terminal-alkenylischen Perylenbisimiden gewählt.

Als Strukturmerkmal für derartige Additionsreaktionen ist zunächst ein unsymmetrisches Substitutionsmuster am Perylenchromophor notwendig, welches durch die von *Langhals et al.* entwickelte unsymmetrische Verseifungsreaktion von **S-13** zu **S-13-MIMA** bereitgestellt wurde. Der verbleibende 1-Hexylheptyl-Rest gewährleistet nach wie vor die Löslichkeit in einer Reihe organischer Lösemittel, während die entstandenen Anhydridfunktion als Reaktionsäquivalent für eine folgende Kondensationsreaktion mit einem terminal-alkenylischen Amin fungiert, welches die benötigte terminal-olefinische Funktionalität trägt. Die abschließende Synthese des entsprechenden Perylenbisimids **130** erfolgte schließlich mittels einer Kondensationsreaktion von Allylamin und **S-13-MIMA** in Imidazol bei 90°C (siehe Abbildung 113).

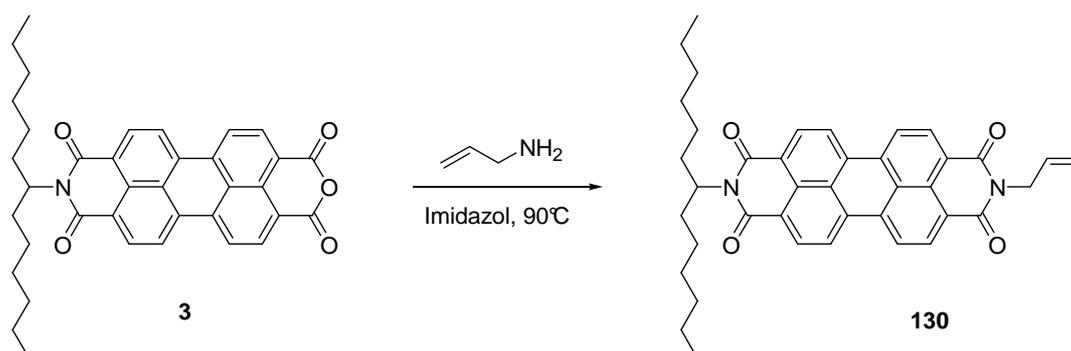


Abbildung 113: Darstellung des terminal-olefinischen Perylenbisimids **130**.

Katalytische Hydrosilylierungen von C=C-Doppelbindungen wurden bereits in der Vergangenheit als wichtige Synthesewerkzeuge für die Darstellung biologisch-aktiver Organo-Silicium-Derivate⁹⁴ oder zur Darstellung geeigneter Zwischenstufen in der

organischen Synthese verwendet. Durch den Einsatz von in Isopropanol gelöster Hexachloroplatinsäure gelang *J. L. Speier* erstmals im Jahr 1957 die erfolgreiche Übergangsmetall-katalysierte α -Hydrosilylierung von C=C-Doppelbindungen⁹⁵. Im Folgenden wurden neben weiteren Pt(IV)-Spezies wie PtCl₄ und K₂PtCl₆ auch Pt(II)- und Pt(0)-Verbindungen bzgl. ihrer katalytischen Aktivität in olefinischen Hydrosilylierungsreaktionen eingehend getestet. Die jeweilige katalytisch-aktive Verbindung wird, gemäß dem *Chalk-Harrod-Mechanismus*, durch Silan-Addition an die eingesetzten Pt-Komplexe *in situ* generiert⁹⁶.

Ein Ziel dieser Arbeit ist neben der kovalenten Perylenfunktionalisierung nanodimensionierter Strukturen und der daraus folgenden Synthese neuartiger, fluoreszierender anorganisch-organischer Hybridmaterialien und Pigmente, die Untersuchung der Übertragbarkeit des Funktionalisierungsprinzips der katalytischen Hydrosilylierung auf die Substanzklasse der terminal-alkenylischen Perylenbisimide.

Im Folgenden wurde hierzu die katalytische Aktivität gängiger Katalysatorsysteme bezüglich der bereits dargestellten Funktionalisierungsreaktion untersucht und zunächst H₂PtCl₆ in diesen Systemen getestet. Hierzu wurde das olefinische Perylenbisimid **131** (siehe Abbildung 114) in THF gelöst und bei Raumtemperatur mit H₂PtCl₆ versetzt.

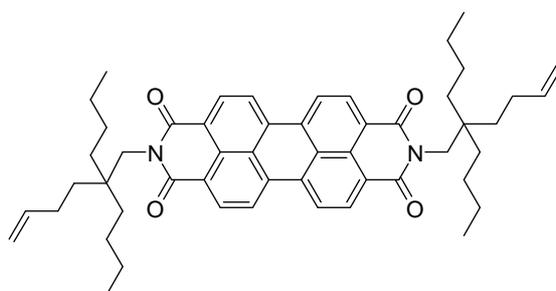


Abbildung 114: Struktur des Farbstoffs 131.

Aufgrund der geringen Löslichkeit der Perylenbisimide in polaren Lösemitteln musste bei der Synthese zusätzlich auf das Co-Solvens Methanol verzichtet werden. Das Resultat war die Bildung eines heterogenen Zweiphasengemisches, bestehend aus der flüssigen Edukt- und der festen Katalysatorphase, welches einen effektiven Kontakt der Katalysatorspezies mit der terminal-alkenylischen Farbstoffvorstufe verhinderte. Als Silyierungsreagenz kam bei dieser Testreaktion luftstabiles Diethoxymethylsilan zum Einsatz, welches bei Raumtemperatur im Überschuss der Edukt-Katalysatormischung zugeführt wurde. Nach mehrstündigem Rühren konnte zwar die Bildung von elementarem Platin im Reaktionskolben, jedoch keine Bildung

eines polaren Reaktionsproduktes *via* Dünnschichtchromatographie beobachtet werden. Die Reaktionsmischung wurde im Anschluss über Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt und eine Hauptfraktion mit nahezu identischem R_f -Wert im Vergleich zum Edukt isoliert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Produktfraktion konnten weder die Signale der olefinischen, noch die der Protonen der Ethoxygruppierungen eines silylierten Perylenbisimids nachgewiesen werden. Eine massenspektroskopische Analyse der Produktfraktion zeigte hingegen die Bildung eines vollständig hydrierten Perylenbisimids. Diese durch H_2PtCl_6 katalysierte Hydrierungsreaktion konnte auch bei der Reaktion von **130** mit Triethoxysilan bei identischen Reaktionsbedingungen beobachtet werden. Der dominierende Reaktionspfad der terminalen Doppelbindungshydrierung bei Verwendung von Hexachloroplatinsäure als Katalysatorspezies entspricht den Ergebnissen von *A. Behr* und *D. Obst*⁹⁷ bzgl. der Hydrosilylierungsreaktionen an terminalen-olefinischen Fettsäureestern. Im Lösemittelsystem Cyclohexan-Toluol-Propylencarbonat wurde in einer Zweiphasenkatalyse mit H_2PtCl_6 im ersten Katalyseumlauf vorwiegend die Hydrierung der terminalen Doppelbindung beobachtet. Erst nach Abtrennung und Recycling der festen Katalysatorphase und neuerlichem Einsatz in einem zweiten Reaktionsumlauf, zeigten die eingesetzten ungesättigten Fettsäureester die gewünschte Hydrosilylierungsreaktion mit Triethoxysilan. Da diese Synthesestrategie einen erhöhten materiellen und zeitlichen Aufwand darstellt, war die Suche nach alternativen Reaktionsbedingungen für die erfolgreiche α -Hydrosilylierung von C=C-Doppelbindungen an Perylenbisimiden von großer Bedeutung.

A. Behr und *D. Obst* zeigten zudem, dass ein von *B. D. Karstedt*⁹⁸ entwickelter Pt(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplex (siehe Abbildung 115) bereits im ersten Katalyseumlauf hauptsächlich die gewünschte α -Hydrosilylierungsreaktion an terminalen Alkenen induziert und somit keine Katalysatorregeneration für einen akzeptablen Reaktionsumsatz mehr notwendig ist. Weitere Vorteile dieses Katalysatorsystems sind dessen flüssiger Aggregatzustand und die daraus resultierende bessere Reaktionsführung.

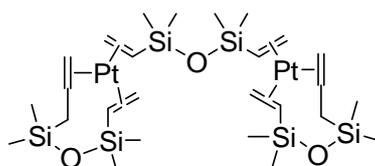


Abbildung 115: Pt(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplex (Karstedt-Katalysator).

Im Folgenden wurden nun die optimalen Reaktionsbedingungen für eine erfolgreiche Anwendung des Karstedt-Katalysators in Hydrosilylierungsreaktionen olefinischer Perylenbisimide untersucht. Unter Argonatmosphäre wurde der unsymmetrisch-substituierte Perylenfarbstoff **130** in Chloroform gelöst und mit einem zehnfachen molaren Überschuss an Trimethoxysilan und 0.1 Mol% Karstedt-Katalysator bei Raumtemperatur versetzt (siehe Abbildung 116). Der Reaktionsverlauf wurde mittels dünnschichtchromatographischer Analyse beobachtet und nach einer Gesamtreaktionsdauer von 24 h konnte kein Umsatz festgestellt werden. Erst durch weitere Zugabe von Trimethoxysilan und des Karstedt-Katalysators zeigte sich die Bildung eines polaren Reaktionsproduktes.

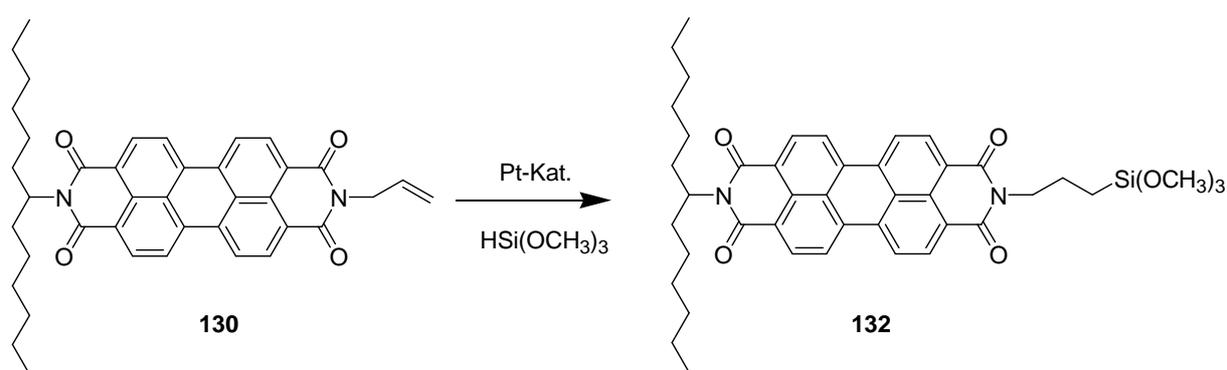


Abbildung 116: Synthese des terminal-silylierten Perylenbisimids 132.

Der Reinigungsversuch des Rohprodukts über Kieselgel führte zu einer Immobilisierung der Produktfraktion auf der Chromatographiesäule binnen weniger Stunden. Das auf diese Weise mit Perylenfarbstoff markierte Kieselgel (siehe Abbildung 117) wurde im Anschluss über mehrere Stunden in einer Chloroform/Methanol-Mischung (5:1) unter Rückfluss erhitzt, ohne dass eine Entfernung der Perylenchromophore von der Kieselgeloberfläche und somit eine Färbung des Lösemittelgemisches beobachtet werden konnte. Selbst abschließendes mehrstündiges Rühren in siedendem DMF zeigte ein äquivalentes Ergebnis, so dass von einer kovalenten Bindung des silylierten Perylenfarbstoffs an der mit Hydroxylfunktionen besetzten Kieselgeloberfläche ausgegangen werden konnte. Die kovalente Verknüpfung von Perylenfarbstoffen mit der hydroxylierten Oberfläche der Kieselgelpartikel eröffnet die Möglichkeit zur Synthese chemisch hochstabiler, fluoreszierender Pigmente.



Abbildung 117: Mit **132** beschichtetes Kieselgel Silica 60 in Chloroform.

Nachdem eine säulenchromatographische Reinigung des silylierten Farbstoffs über Kieselgel erfolglos blieb, gelang diese durch Verwendung von Florisil® (60-100 mesh) als stationäre Phase. Dieses mit MgO desaktivierte Kieselgel weist einerseits zwar eine geringere Polarität und somit eine geringere Trennleistung während des chromatographischen Reinigungsvorgangs auf, andererseits konnte durch das Fehlen oberflächlicher Hydroxylfunktionen und der dadurch unterdrückten *grafting*-Reaktion mit dem Kieselgel das gewünschte hydrosilylierte Perylenbisimid 2-(1-Hexylheptyl)-9-(3-trimethoxysilylpropyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**132**) in guter Reinheit und 62 proz. Ausbeute erhalten werden.

Signifikante Belege für die Existenz von **132** zeigen die Ergebnisse der verwendeten NMR-spektroskopischen Methoden. Im ^1H -NMR-Spektrum lässt sich ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 3.57 ppm den neun Protonen des Trimethoxysilyl-Restes zuordnen. Zudem zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum zum einen bei einer Verschiebung von 7.0 ppm ein für das $\alpha\text{-CH}_2\text{-Si}$ -Kohlenstoffatom und bei 50.8 ppm für die $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ -Kohlenstoffatome jeweils ein charakteristisches Signal. Zudem konnte durch Verwendung der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von -43.2 ppm beobachtet werden, das die Existenz einer trialkoxy-substituierten Alkylsilanstruktur belegt. Weitere wertvolle strukturelle Erkenntnisse liefert zudem die 2D-COSY-NMR-Methode, mit deren Hilfe eine eindeutige Zuordnung aller Signale im ^1H -NMR-Spektrum ermöglicht wurde. So befindet sich das Signal für die $\alpha\text{-CH}_2\text{-Si}$ -Protonen stark hochfeldverschoben im Bereich von 0.78 ppm und koppelt ausschließlich zu den $\beta\text{-CH}_2\text{-Si}$ -Protonen im Bereich um 1.90 ppm. Die $\beta\text{-CH}_2\text{-Si}$ -Protonen koppeln ihrerseits sowohl mit den N- CH_2 - und den $\alpha\text{-CH}_2$ -

Si-Protonen des silylierten Alkylrestes. Das Triplettssignal der N-CH₂-Protonen mit einer chemischen Verschiebung von 4.19 ppm zeigt deutlich die terminale Addition von Trimethoxysilan an das terminal-alkenylische Perylenbisimid und bestätigt somit den bekannten Mechanismus der *anti*-Markovnikov-Silicium-Addition an die olefinische Teilstruktur.

Die Ähnlichkeit des Festkörperabsorptions- bzw. -fluoreszenzspektrums der farbstoffgelabelten Silicapartikel mit den optischen Spektren der Fluoreszenzstandardverbindung **2** in Chloroform (siehe Abbildung 118) und die hohe Fluoreszenzquantenausbeute von nahe 100 % sind ein Indiz für das Vorliegen von isolierten Farbstoffmolekülen auf der Silicapartikeloberfläche. Die im Vergleich zum Standardfarbstoff in Chloroformlösung höhere Bandenintensitäten des Absorptionsspektrums können mit der erhöhten Streuintensität von SiO₂ im kürzerwelligen Spektralbereich erklärt werden.

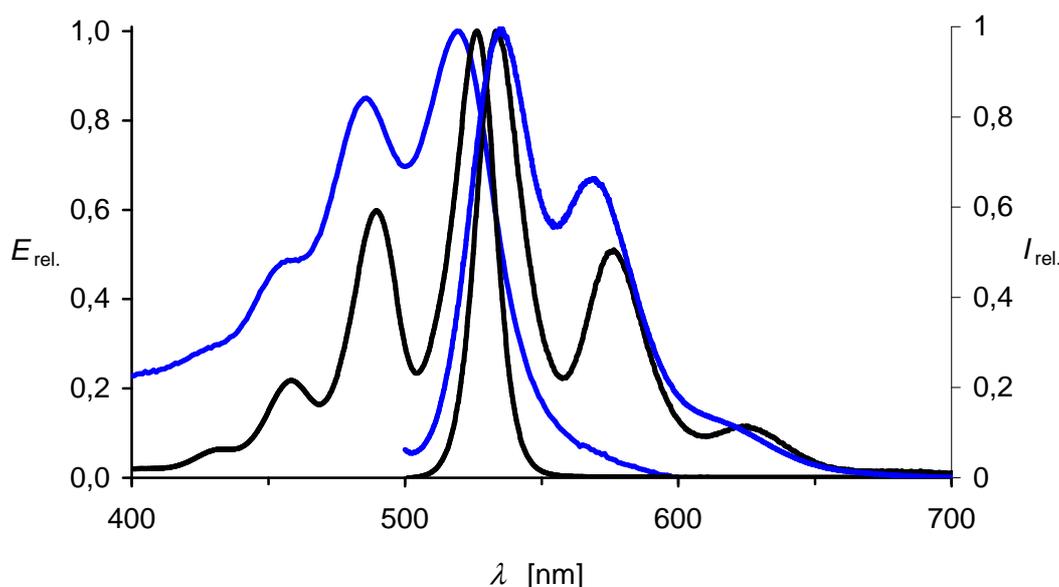


Abbildung 118: Festkörper-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum (blau) von Perylen-gegraftetem Silicagel 60 im Vergleich zum Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **132** in Chloroform (schwarz).

Während Kieselgel relativ große mit Perylenchromophoren beschichtete Partikel liefert, war es nach erfolgreicher Methodenentwicklung das Ziel, den Partikeldurchmesser auf Nanometer-Dimensionen zu reduzieren. Dafür musste zunächst sowohl ein Verfahren zur Darstellung stabiler Nanodispersionen, als auch zur kovalenten Verknüpfung des anorganischen Trägermaterials mit dem silylierten Perylenfarbstoff **132** entwickelt werden.

Als anorganisches Grundmaterial wurden zunächst die Silica-Nanopartikel Cabosil[®] M-5 (Merck) mit einem Durchmesser von 100 nm verwendet. *In vacuo* wurden die Nanopartikel 1 h auf 80°C erhitzt, um oberflächlich gebundenes Wasser von der Partikeloberfläche zu entfernen. Anschließend folgte über Nacht die Dispergierung von jeweils 100 mg der Partikel in Ethanol bzw. 1-Butanol, bis eine leicht trübe kolloidale Lösung entstand. Für das kovalente Farbstoff-*grafting* wurde nun ein zehnfacher molarer Überschuss an der bei der Synthese von **132** erhaltenen Rohmischung eingesetzt und unter Rühren in die jeweiligen Dispersionen eingebracht. Die Mischungen wurden mindestens 5 h lang unter Rückfluss erhitzt, über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt und im Anschluss mittels Zentrifugation (15 min. 19000 rpm) vom Lösemittel-Überstand befreit und anschließend im jeweiligen Lösemittel redispergiert. Die Prozedur wurde solange wiederholt (mindestens dreimal), bis der Überstand nach der Zentrifugation farblos und ohne Fluoreszenz erschien und somit keine nicht-kovalent gebundenen Chromophore mehr in den jeweiligen Nanodispersionen vorlagen. Es resultierten stark fluoreszierende Nanodispersionen deren große Ähnlichkeit bzgl. der Spektrenform (Absorptions-, Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektrum) zur Fluoreszenzstandardverbindung **2** interchromophore Excitoneneffekte ausschließt und somit auf isolierte Perylenchromophore an der Nanopartikeloberfläche hindeutet (siehe Abbildung 119). Diese Annahme wird durch eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute (76 % bezogen auf **S-13**) der Dispersionen in Ethanol bzw. 1-Butanol verifiziert. Unterschiede im Intensitätsmuster der Absorptions- und Fluoreszenzanregungsspektren bei kürzeren Wellenlängen sind womöglich auf die erhöhte Streuintensität der Nanopartikel in diesem Bereich zurückzuführen.

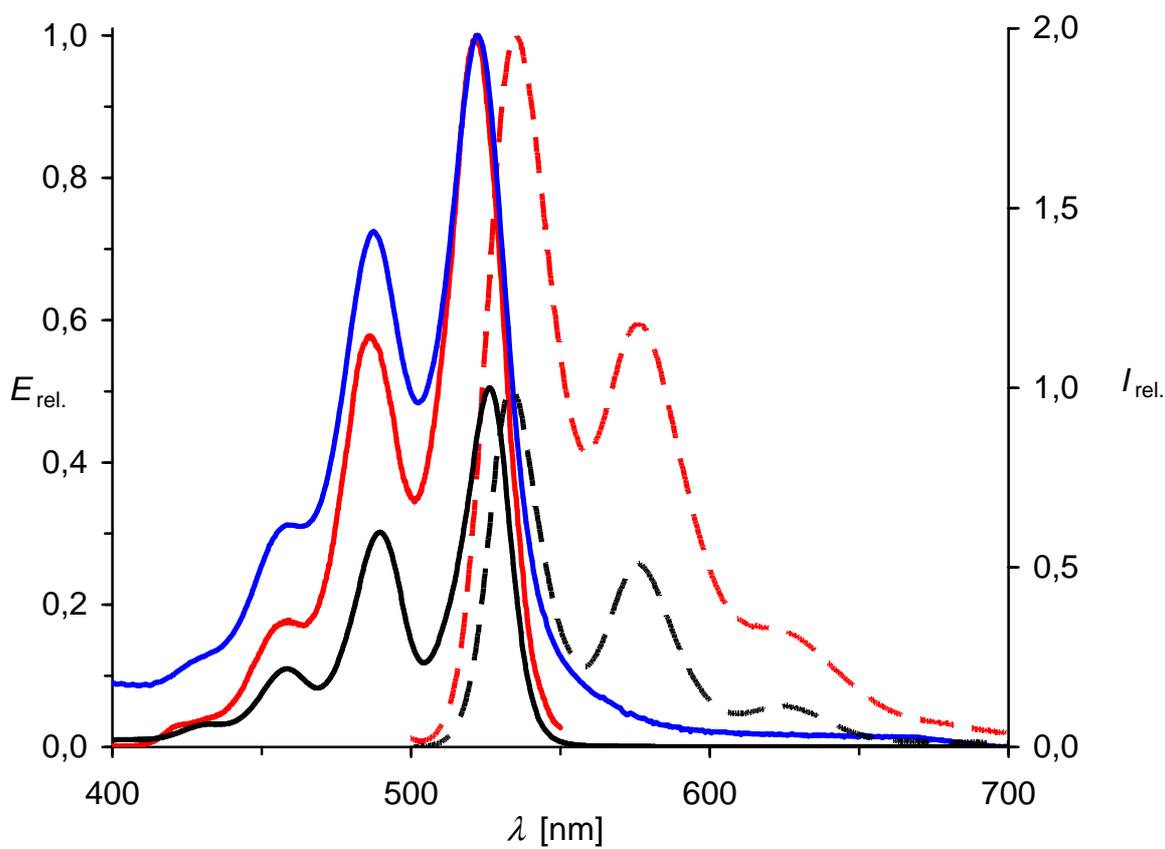


Abbildung 119: Absorptions-(rot), Fluoreszenz- (rot-gestrichelt) und Fluoreszenzanregungsspektrum (blau) einer 132 beschichteten Cabosil® M-5 Nanodispersion in EtOH (linke y-Achse) im Vergleich zum Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von S-13 in Chloroform (schwarz bzw. schwarz-gestrichelt, rechte y-Achse; zur besseren Übersichtlichkeit gestaucht).

Bei den *grafting*-Versuchen in polaren Lösemitteln konnten lediglich geringe Beschichtungskonzentrationen an eingesetztem Perylenfarbstoff **132** beobachtet werden. Offenbar treten bei der Verwendung hydroxyfunktionalisierter Dispersionsmittel wie z. B. Ethanol und 1-Butanol konkurrierende Kondensationsreaktionen des terminal-silylierten Farbstoffs mit den jeweiligen Hydroxyfunktionen der polaren Lösemitteln auf, wobei folglich die effektive Beschichtungsdichte an Perylenchromophoren an der hydroxylierten Partikeloberfläche relativ gering war. Es musste daher eine Methodik entwickelt werden, um zum einen eine hohe Beladungsdichte der funktionalisierten Chromophore während der *grafting*-Reaktion zu gewährleisten und zum anderen eine Bildung fluoreszierender Dispersionen im Nanometer-Maßstab zu ermöglichen.

Dieses Problem konnte schließlich durch die Verwendung von Chloroform als Lösemittel in der bereits besprochenen Beschichtungsreaktion der Nanopartikel gelöst werden (siehe allgemeine Synthesvorschriften 4.3.9). Zum einen verfügt der silyl-funktionalisierte Farbstoff **132** über eine hervorragende Löslichkeit in Chloroform und zum anderen können die zuvor erwähnten Konkurrenzreaktionen mit einem hydroxyfunktionalisierten Lösemittel im Falle von Chloroform vermieden werden. Die anfängliche Dispergierprozedur der unbeschichteten Partikel in Chloroform erzeugte zwar Konglomerate im Mikrometer-Maßstab, die allerdings nach erfolgter Beschichtung mit **132**, anschließender Reaktion sowie Zentrifugation problemlos nach mehreren Tagen in Ethanol redispergiert werden konnten und äquivalente Partikeldurchmesserverteilungen (siehe Abbildung 120) und optische Spektren, wie die in polaren Lösemitteln geprafteten Nanodispersionen zeigten.

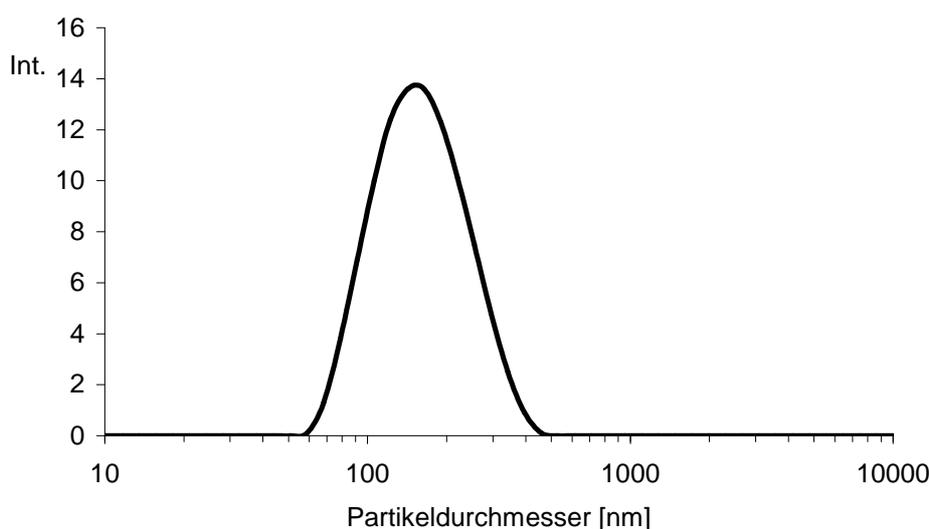


Abbildung 120: DLS-Größenverteilung der 132-geprafteten Cabosil® M-5 Nanopartikel in Ethanol.

Die mittels DLS (*D*ynamic *L*ight *S*cattering) bestimmte Größenverteilung der mit Perylenfarbstoff-gelabelten Cabosil® M-5 Nanopartikel konnte zudem durch eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme (REM) visuell bestätigt werden (siehe Abbildung 121).

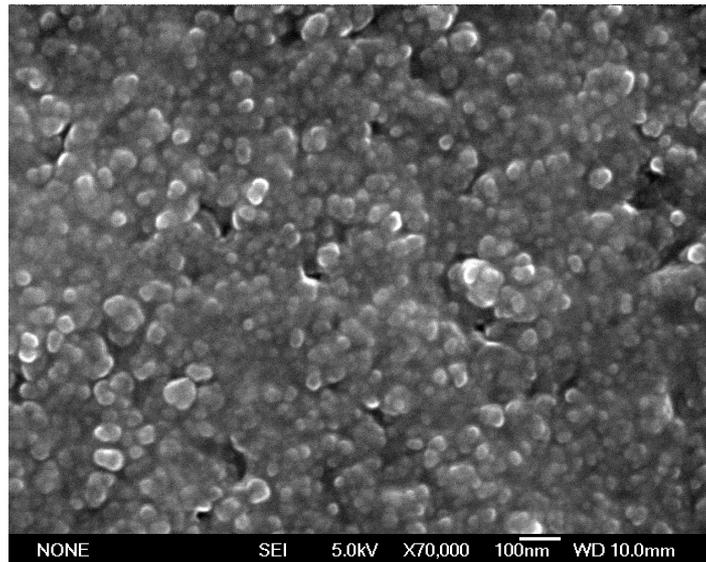


Abbildung 121: REM-Aufnahme von Perylen-beschichteten Cabosil® M-5 Nanopartikel nach Entfernung des Lösemittels.

Die kovalente Verknüpfung der terminal-silylierten Farbstoffmoleküle auf der nanodimensionierten Silicaoberfläche konnte durch die Aufnahme eines MAS-²⁹Si-Festkörper-NMR-Spektrums gezeigt werden (siehe Abbildung 122). Neben den typischen ²⁹Si-Signalen bei einer chemischen Verschiebung im Bereich von -101 ppm, die auf tetraedrisch-Sauerstoff-koordinierte Siliciumatome hinweisen, sind deutlich Signale im Bereich von -84 ppm zu beobachten, die die Existenz von kohlenstoffgebundenen Siliciumatomen im Hybridmaterial (Silicon-Struktur) und somit die kovalente Verknüpfung von anorganischem Trägermaterial und organischer Farbstoffkomponente darlegen.

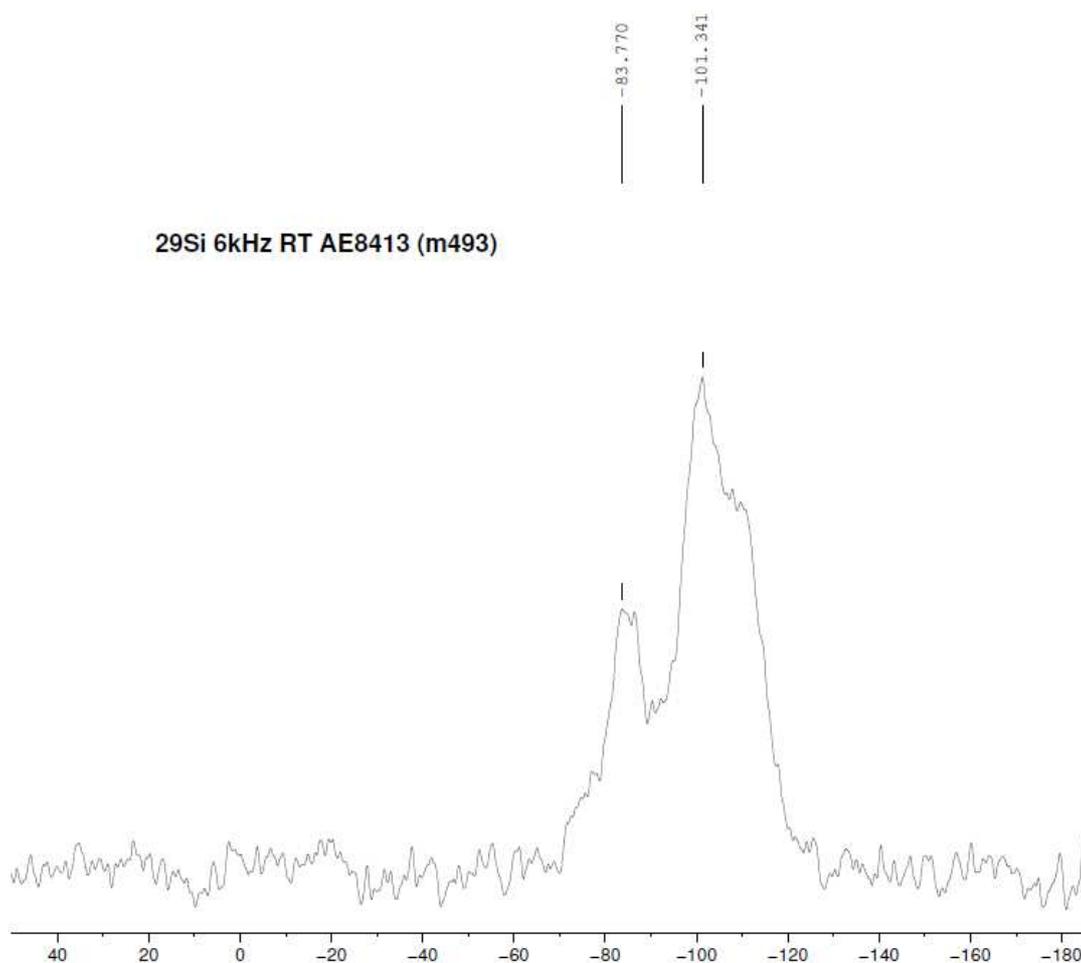


Abbildung 122: MAS-²⁹Si-Festkörper-NMR-Spektrum von Perylenfarbstoff-gelabelten Cabosil® M-5-Partikel.

Die außerordentliche Stabilität dieser kovalenten Verknüpfung kann des Weiteren durch die Anwendung der Dynamischen Differenz-Kalorimetrie (DSC) und der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) gezeigt werden. Hierbei wurden die gegrifteten Nanopartikel zunächst vom Lösemittel befreit und im Anschluss sukzessive auf eine Temperatur von über 900°C erhitzt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 123 grafisch dargestellt, wobei jeweils die beschichteten Cabosil®-Partikel mit den unbeschichteten Partikeln verglichen wurden. Hierbei konnte mittels der TGA-Analyse ein signifikanter Massenverlust im Temperaturbereich von 400°C bis 550°C im Vergleich zu unbehandelten Cabosil®-Partikeln beobachtet werden, was auf eine Zersetzungsreaktion und somit auf den chemischen Abbau der organischen Teilstruktur im genannten Temperaturbereich hindeutet. Zudem zeigt die DSC-Analyse, dass in diesem Temperaturbereich eine signifikante Wärmeabgabe an die Umgebung erfolgt und somit eine exotherme Reaktion der organischen Teilstruktur zu beobachten ist. Diese

Ergebnisse runden den Nachweis einer kovalenten Verbindung des silylierten Perylenfarbstoffs mit einer hydroxylierten Silica-Nanopartikeloberfläche erfolgreich ab.

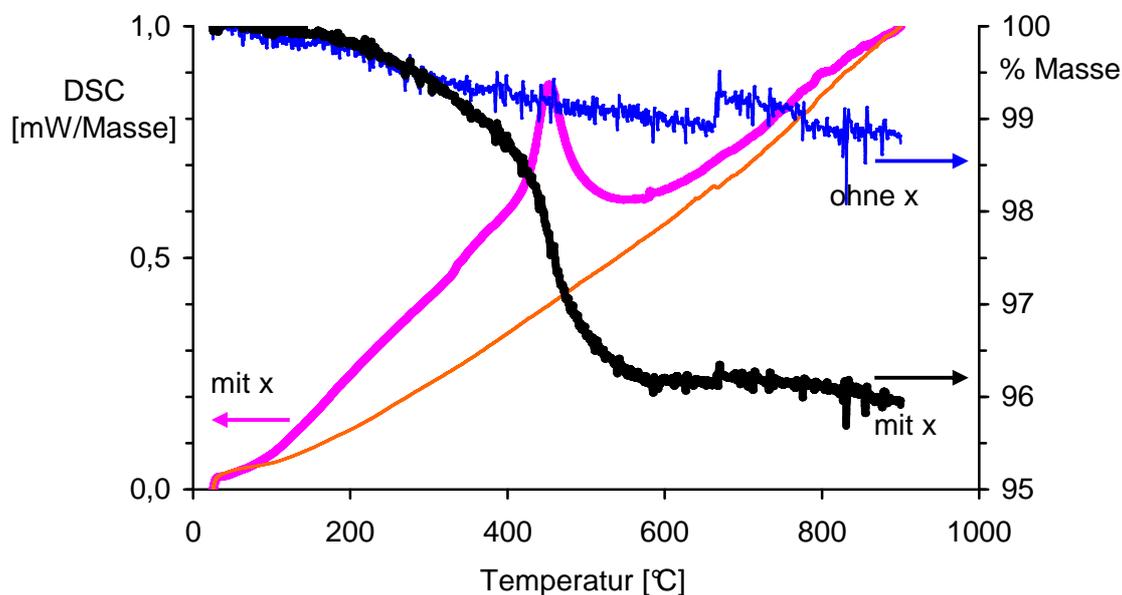


Abbildung 123: Differential scanning calorimetry (DSC; linke y-Achse) und Thermogravimetrische Analyse (TGA; rechte y-Achse) von mit 132 gegrifteten Cabosil[®] M-5-Nanopartikeln (—, —) und unbeschichteten Cabosil[®] M-5-Nanopartikeln (—, —).

Nachdem die Partikelgröße der fluoreszierenden Hybridmaterialien durch die Verwendung von Cabosil[®] M-5 auf Nanometer-Dimensionen reduziert werden konnte, war es nun das Ziel, diese Ergebnisse auf die Oberflächenbeschichtung großtechnisch hergestellter Silica-Derivate anzuwenden. Als Ausgangssubstanzen wurden hierbei zwei Materialien der WACKER-CHEMIE AG, HDK CMKS13 und HDK T40, aus dem Bereich der hochdispersen Kieselsäuren (HDK⁹⁹) verwendet, bei denen, äquivalent zu Cabosil[®] M-5 ebenfalls, Silica-Partikel im Nanometer-Maßstab generiert werden können¹⁰⁰.

Unter Verwendung der bereits besprochenen *grafting*-Prozedur in Chloroform und anschließender Redispergierung in Ethanol konnten sowohl im Falle von HDK CMKS13 als auch von HDK T40 hochfluoreszente Silica-Nanodispersionen erhalten werden. Die Größenverteilung der beschichteten HDK-Partikel in den jeweiligen Nanodispersionen ist in Abbildung 124 dargestellt und zeigt, dass die HDK-Partikel ungefähr um einen Faktor zwei größer sind als diejenigen bei einer vergleichbaren Cabosil[®] M-5 Dispersion. Die HDK T40-Dispersion zeigt eine ähnlich schmale Größenverteilung wie die entsprechende Cabosil[®] M-5-

Dispersion, während im Falle von HDK CMK13 die Partikelgrößenverteilung etwas breiter ausfällt.

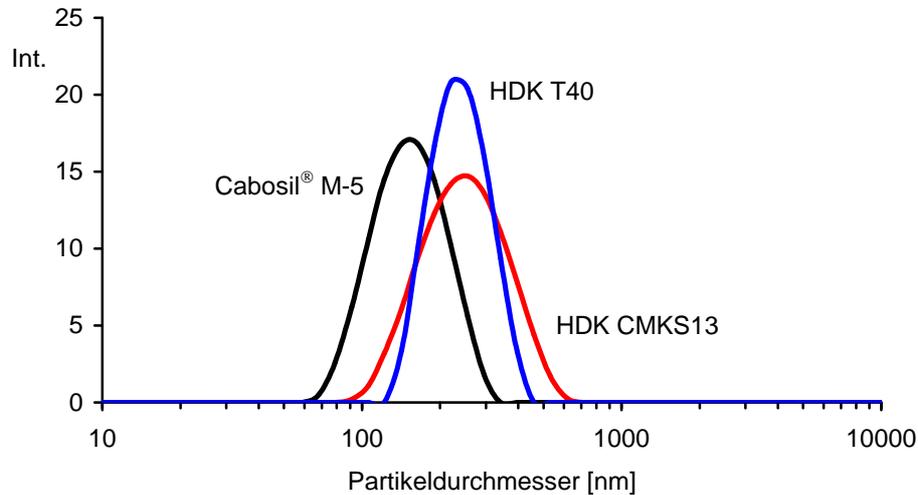


Abbildung 124: Größenvergleich Perylenfarbstoff-beschichteter Cabosil® M-5 (schwarz), HDK CMK13 (rot) und HDK T40 (blau) Nanopartikel in Ethanol.

Die UV/Vis-Spektren der farbstoffbeschichteten HDK T40- und HDK CMK13-Nanodispersionen in Ethanol sind bezüglich ihrer Spektrenform und ihrer Bandenlage äquivalent zu den Spektren der Fluoreszenzstandardverbindung **2** in Chloroform (siehe Abbildung 125). Fluoreszenzquantenausbeuten der ethanolischen Dispersionen von jeweils über 80% sind ein starkes Indiz für die Existenz unabhängiger Chromophore auf der Partikeloberfläche.

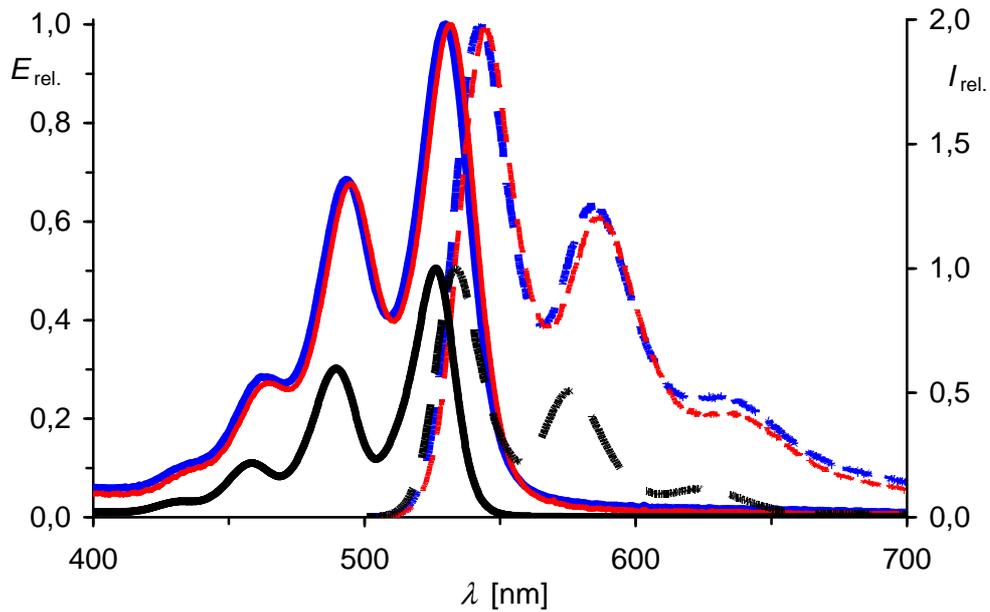


Abbildung 125: Fluoreszenz- (gestrichelte Linien) und Fluoreszenzanregungsspektren (normale Linien) von in Ethanol dispergierten HDK CMK13 (blau) und HDK T40 (rot) im Vergleich zum Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von S-13 in Chloroform (schwarz).

Die erfolgreiche Übertragung der Syntheseprozesse für hochfluoreszente Nano-Hybridmaterialien auf die Stoffklasse der hochdispersen Kieselsäuren (HDK) ermöglicht nun eine einfache und kostengünstige Synthese derartiger fluoreszierender Pigmente.

2.3.2. Darstellung rot-fluoreszierender makroskopischer Pigmente und Silica-Nanopartikel durch Oberflächenmodifikation mit terminal-silylfunktionalisierten Perylenbisimiden¹⁰¹

Im folgenden Abschnitt sollte zunächst das Funktionalisierungsprinzip der α -Hydrosilylierung terminal-olefinischer Perylenbisimide auf die Substanzklasse der rot-fluoreszierenden Imidazol-annelierten Perylenbisimide erweitert werden. Nach erfolgreicher Synthese des entsprechenden terminal-silylierten Farbstoffs ist die Herstellung und Charakterisierung lichteicher, rot-fluoreszierender Nanodispersionen auf Silica-Basis das Ziel.

Abbildung 126 zeigt das Reaktionsschema, nach dem zunächst der terminal-silylierte Farbstoff **135** synthetisiert und anschließend mit Hilfe der bereits im vorherigen Kapitel besprochenen *grafting*-Reaktion die gewünschten rot-fluoreszierenden silica-Nanodispersionen hergestellt werden sollten. Zunächst wurde durch eine von *A. Obermeier* und *S. Kinzel* entwickelte laterale Imidazolannelierung am Perylenkerngerüst der Grundstein für die Synthese neuartiger rot-fluoreszierender Perylenbisimide und deren weiterer Funktionalisierung gelegt^{102,103}. Hierbei wurde zunächst von *S. Kinzel* die Fluoreszenzstandardverbindung **2** in Benzotrinitril mit NaNH_2 zu **133** umgesetzt, gefolgt von einer nucleophilen Substitutionsreaktion mit Allylbromid unter Verwendung von K_2CO_3 in DMPU zu **134**, welches als terminal-olefinisches Ausgangsprodukt der nachfolgenden Hydrosilylierungsreaktion mit Trimethoxysilan diente.

Für die Synthese von **135** wurden identische Reaktionsbedingungen wie für die Darstellung des Perylenbisimidanalogons **132** eingesetzt. Durch die Verwendung des Karstedt-Katalysators (siehe Abbildung 115) und Trimethoxysilan gelang in Chloroform die erfolgreiche α -Hydrosilylierung von **134** zum terminal-silylierten Phenylimidazolfarbstoff **135**.

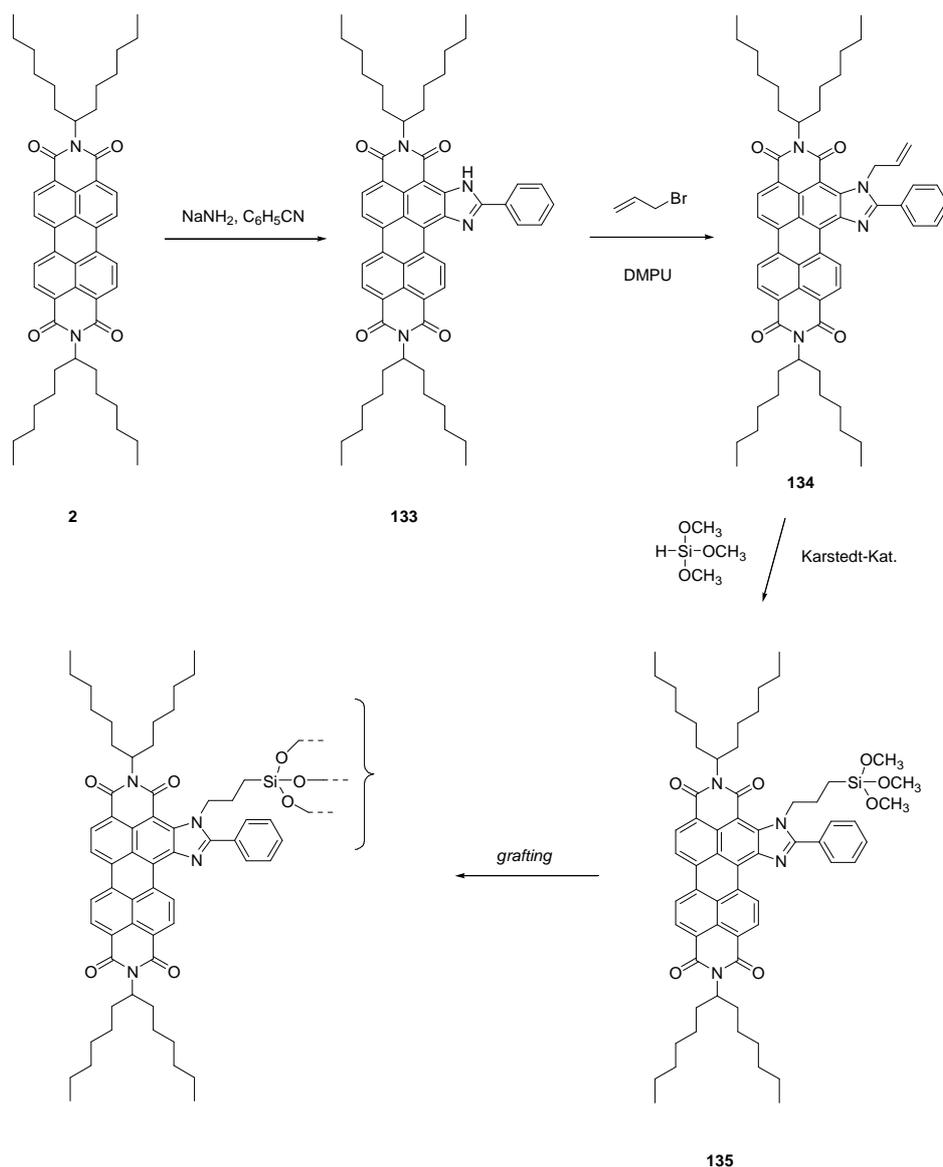


Abbildung 126: Reaktionsschema zur Darstellung des terminal-silylierten Farbstoffs 135 und der anschließenden *grafting*-Reaktion.

Die Verwendung von Florisil[®] als stationäre Phase für die nachfolgende säulenchromatographische Reinigung der Rohmischung blieb, im Gegensatz zur Reinigung des Farbstoffs **132**, wegen des offensichtlich für dieses Farbstoffsystem schlechten Trennvermögens erfolglos. Eine chromatographische Reinigung des silylierten Farbstoffs **135** gelang erst durch den Einsatz eines Rotationschromatographen (Chromatotron[®]). Hierbei wurde im Vorfeld eine radiale Chromatographieplatte aus einer Silica-Gips-Mischung gefertigt, die nach Aushärtung als stationäre Phase für die anschließende Separation diente. Mit Chloroform als mobiler Phase und einer Gesamtchromatographiedauer von lediglich

20 min. wurde der gewünschte terminal-trimethoxysilylierte Farbstoff **135** in akzeptabler Ausbeute erhalten.

Die Existenz des gereinigten Farbstoffs **135** konnte durch eine Vielzahl von NMR-spektroskopischen Untersuchungen belegt werden. Neben den charakteristischen chemischen ^1H -NMR-Verschiebungen von -0.05 - 0.03 ppm für die beiden α - CH_2 -Si-Protonen und 1.43 - 1.51 ppm für die beiden β - CH_2 - CH_2 -Si-Protonen sind das ^{13}C -NMR-Signal bei 5.4 ppm für das Kohlenstoffatom in α -Stellung zum Siliziumatom und das ^{29}Si -NMR-Signal bei -43.3 ppm signifikante Belege für die erwartete Struktur des Farbstoffs. Die optischen Spektren von **135** entsprechen exakt denen der Eduktverbindung **134** und sind im Vergleich zur Fluoreszenzstandardverbindung **S-13** um 60 nm bathochrom verschoben (siehe Abbildung 127).

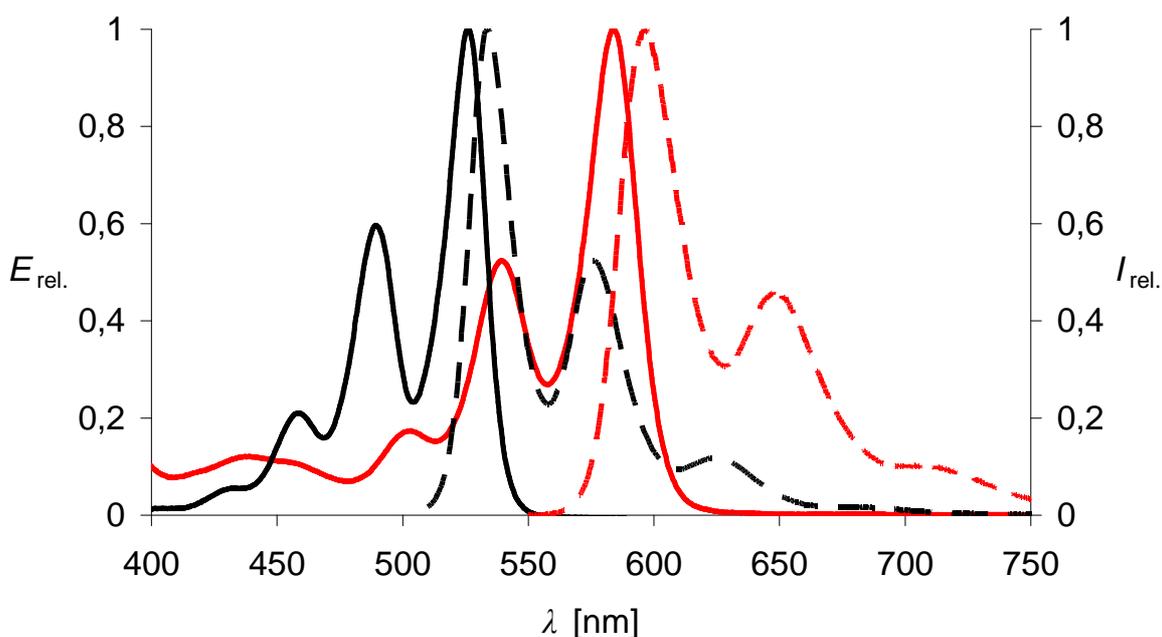


Abbildung 127: Absorptions-(rot) und Fluoreszenzspektrum (rot-gestrichelt) von 135 in Chloroform im Vergleich zum Absorptions-(schwarz) und Fluoreszenzspektrum (schwarz-gestrichelt) von S-13 in Chloroform.

Bei der Reaktion in Chloroform über Nacht konnte des Weiteren gezeigt werden, dass **135** äquivalente kovalente Bindungseigenschaften gegenüber kommerziell erhältlichen Kieselgel Silica 60 zeigt, wie Farbstoff **132** (siehe Abbildung 128). Die Farbstoffbeladung auf der

Silica-Oberfläche beträgt $1.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ Chromophore und ist damit ca. um 60 % niedriger als im Falle der Beschichtung mit **132**. Ein möglicher Grund hierfür könnte die größere sterische Abschirmung der Trimethoxysilylfunktion im Farbstoff **135** im Vergleich zum Farbstoff **132** und daraus resultierend eine geringere Reaktivität sein.



Abbildung 128: Mit **135** gelabeltes Silicagel **60** in Chloroform.

Auch bei den Partikeln auf Basis der Phenylimidazolfarbstoffe konnte durch mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluss in Chloroform/Methanol (5:1) bzw. DMF keine Ablösung der kovalent gebundenen Chromophore beobachtet werden. TGA- und DSC-Messungen zeigten zudem äquivalente Ergebnisse, zu denen, die in Kapitel 2.3.1 dargestellt wurden. Selbst nach halbjähriger Belichtung durch Sonnenlicht konnte keine Farbveränderung bzw. Ablösungstendenzen des Farbstoffs beobachtet werden.

Im Folgenden wurde nun die bereits in Abschnitt 2.3.1 besprochene *grafting*-Prozedur auch auf die Farbstoffbeschichtung von Silica-Nanopartikeln mit dem silylierten Farbstoff übertragen. Hierbei dienten wiederum Cabosil[®] M-5 und die hochdispersen Kieselsäure HDK T40 der WACKER-CHEMIE AG als anorganische Trägermaterialien für die Darstellung rot-fluoreszierender, lichtechter und chemisch-hochstabiler Nanodispersionen und unlöslicher Hybridmaterialien. Die *grafting*-Reaktion erfolgte wegen der höheren Farbstoffbeladung in Chloroform, während die Redispersierung schließlich in Ethanol erfolgte. Es resultierten rot-fluoreszierende Nanodispersionen mit jeweils einer durchschnittlichen Partikelgröße von ca. 150 nm für Cabosil[®] M-5 und HDK T40 (DLS-Messung; siehe Abbildung 129).

Die Partikelgröße konnte des Weiteren durch das Dispersionsmedium gesteuert werden. So wurden bei der Verwendung von Wasser als Dispersiermedium (Redispersierdauer min. 3 h)

eine inhomogene Partikelgrößenverteilung in den resultierenden, fluoreszierenden Cabosil[®] M-5-Dispersionen detektiert, wobei ein kleiner Teil der Partikel nach wie vor ca. 150 nm Durchmesser und ein größerer Teil Durchmesser von ca. 50 nm aufweist. Die Redispergierung von HDK T40 in einem 1:1-Gemisch von Wasser/Methanol zeigte ein singuläres Partikeldurchmessermaximum bei ca. 40 nm, während die Durchmesser-Verteilung zu größeren Partikelgrößen hin abklingt (siehe Abbildung 129). Die Verwendung polarer, protischer Lösemittel wie Methanol oder Wasser führt vermutlich zu einer gesteigerten Wechselwirkung der freien Silanolfunktionen an der Partikeloberfläche mit dem Dispersionsmedium. Dieser Effekt führt zu einer erhöhten Löslichkeit der Aggregate und zu einer Deaggregation der Partikel, in deren Folge kleinere durchschnittliche Partikelgrößen in der Nanodispersion vorliegen.

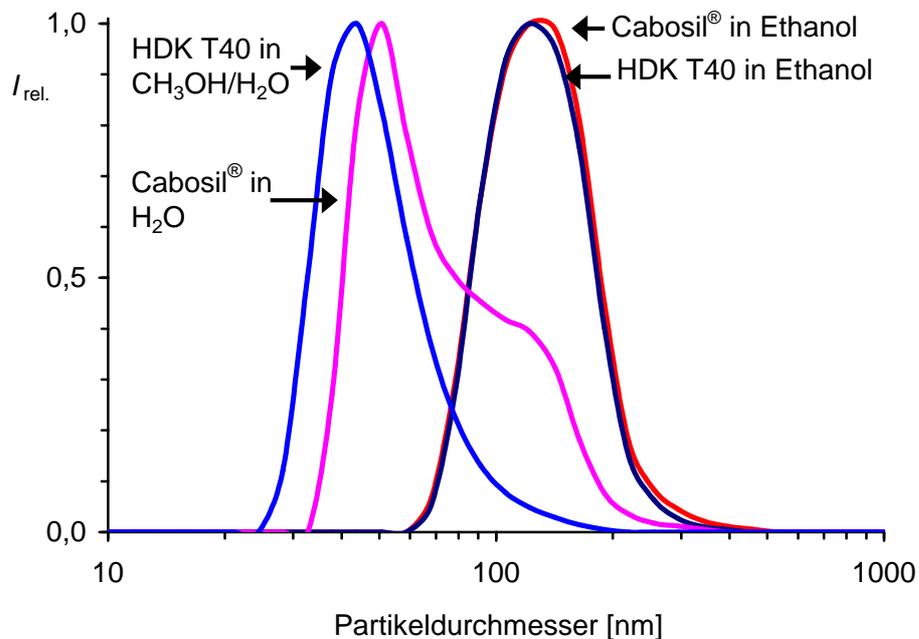


Abbildung 129: Größenverteilung der mit 135 ge-grafteten Nanopartikel : Cabosil[®] M-5 (rot), HDK T40 (schwarz). In wässriger Phase: Cabosil[®] M-5 (magenta), HDK T40 (blau).

Zudem gelang es durch Verwendung spezieller Filtrationstechniken zum einen eine Reduktion der jeweiligen durchschnittlichen Partikelgrößen und zum anderen eine Reduktion der Verteilungsbreite der Partikeldurchmesser in den entsprechenden Nanodispersionen zu kontrollieren. Der Effekt der Nanofiltration wurde mit der Verwendung eines Blauband[®]-Filter-Papiers (Schleicher & Schuell) an den wässrigen, farbstoffgelabelten HDK T40

Nanodispersionen getestet. Durch dieses Verfahren konnte die durchschnittliche Partikelgröße auf ca. 70 nm eingestellt und die Verteilungsbreite der Partikelgrößen reduziert werden. Einen ähnlichen Effekt zeigte die Filtration durch einen Millex[®] Filter, welche die durchschnittliche Partikelgröße auf 50 nm reduzierte und ebenfalls zu einer Verengung der Größenverteilungsfunktion führte (siehe Abbildung 130).

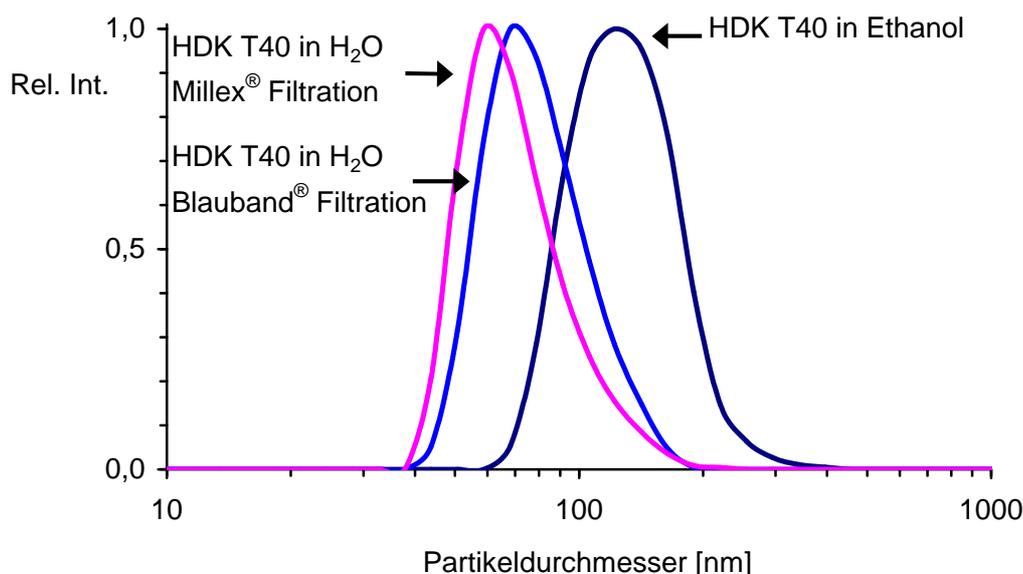


Abbildung 130: Auswirkungen einer Nanofiltration auf die Größenverteilung der mit **135** gebräuteten HDK T40 Nanopartikel. Schwarz: mit **135** gebräutete HDK T40 Nanopartikel in Ethanol dispergiert. **Blau:** Nach Filtration mit **Blauband[®]**-Filter. **Magenta:** Nach Filtration durch **Millex[®]** Nanofilter.

Das Fluoreszenzanregungsspektrum der mit **135** gelabelten Nanodispersion von Cabosil[®] M-5 in Ethanol gibt nahezu exakt das Absorptionsspektrum von **135** in einem unpolaren Lösemittel wie Chloroform wieder (siehe Abbildung 131). Das entsprechende Spektrum einer HDK T40 Dispersion in Ethanol ist hierzu identisch. Die Fluoreszenzspektren der mit **135** gelabelten Nanodispersionen von Cabosil[®] M-5 und HDK T40 in Ethanol ähneln dem Fluoreszenzspektrum von **135** in Chloroform, wobei die Existenz von Excimeren ein möglicher Grund für das Auftreten von höheren Intensitäten im bathochromen Bereich des Spektrums ist. Der Wechsel des externen Mediums von Ethanol zu Wasser induziert eine teilweise Aggregation der aromatischen Teilstrukturen auf den Partikeloberflächen und führt bei gebräuteten Cabosil[®] M-5 Partikeln in Wasser einerseits zu einem bathochromen shift im Fluoreszenzspektrum und andererseits zur Ausbildung von Excimeren, deren Existenz durch

die zunehmende räumliche Nähe der Chromophore begünstigt wird. Dieser Effekt wird auch bei geprafteten Silicagel 60 in Chloroform beobachtet.

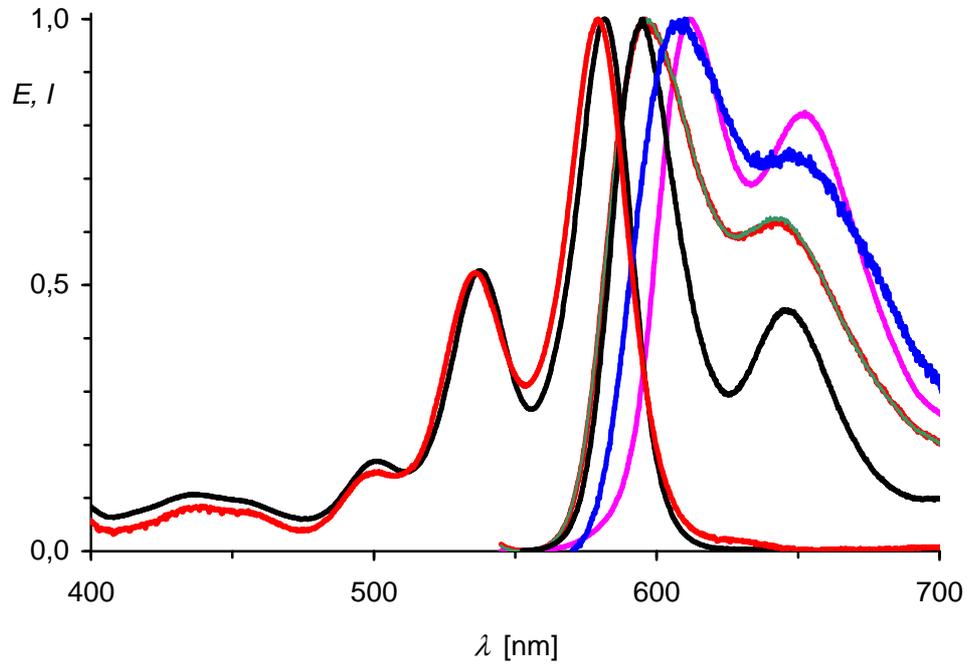


Abbildung 131: Fluoreszenzanregungs- (links) und Fluoreszenzspektren (rechts) der mit 135 geprafteten Nanopartikel. Rot: Cabosil® M-5 in Ethanol. Grün: HDK T40 in Ethanol. Blau: Cabosil® M-5 in Wasser. Magenta: Silicagel 60 in Chloroform. Schwarz: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von S-13 in Chloroform.

3. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich in ihrem ersten Teil mit der Übergangsmetall-vermittelten terminalen Funktionalisierung von Perylenfarbstoffen.

Durch die in Abschnitt 2.1.1.1 vorgestellte Entwicklung geeigneter Reaktionsbedingungen für die terminale acetylenische Funktionalisierung mittels der *Sonogashira-Kreuzkupplung* konnte eine Reihe neuartiger Perylenbisimide synthetisiert werden. Des Weiteren gelang die Darstellung der Mestranol-verknüpften Perylenfarbstoffe **13** und **14**, sowie deren Einbringung in wässrige nanomicellare SDS-Dispersionen. Durch die Bereitstellung geeigneter chromophorer Kupplungskomponenten konnte die Variabilität dieser Methode auf die Synthese der homo- bzw. heterobichromophoren Systeme **24** bzw. **26** erweitert werden (siehe Abschnitt 2.1.1.2). Die Entwicklung der neuartigen Benzothiadiazol-Perylenfarbstoffe **29**, **33** und **37** durch Pd-katalysierte, alkynylische Kreuzkupplungsmethoden, sowie die Untersuchung von Energieübertragungsmechanismen zwischen den entsprechenden chromophoren Einheiten, wurde im Abschnitt 2.1.1.3 ausführlich behandelt. Die Darstellung des trigonalen Perylentrichromophors **42** durch eine *Sonogashira-Kupplung* des arylodierten Substrats **7** mit dem triethinyl-substituierten Benzolderivat **41** rundete das Kapitel der selektiven acetylenischen Funktionalisierung von Perylenfarbstoffen ab (Abschnitt 2.1.1.4).

Die Etablierung oxidativer, Übergangsmetall-katalysierter Methoden (*Glaser-Kupplung*) zur selektiven Alkinkupplung für die Darstellung bichromophorer Perylenfarbstoffe mit orientierten elektronischen Übergangsdipolmomenten war eines der Ziele in Abschnitt 2.1.2. Durch die erfolgreiche Entwicklung geeigneter Synthesemethoden konnten u. a. die bichromophoren Systeme **53**, **57** und **59** hergestellt und deren optische Eigenschaften studiert werden. Zudem gelang die Synthese der Perylocyclophane **65** und **66** durch zweifache *Glaser-Kupplung* der terminal-alkynylischen Edukte **63** und **64**, sowie die Charakterisierung der optischen Eigenschaften derartiger cyclischer Perylenbisimidsysteme (Abschnitt 2.1.2.2). Durch die Entwicklung geeigneter Methoden zur unsymmetrischen Alkinkupplung acetylen-substituierter Perylenfarbstoffe konnten die bichromophoren Systeme **73** und **74** dargestellt und die *Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung* als effiziente Darstellungsmethode heterobichromophorer Perylensysteme etabliert werden (Abschnitt 2.1.2.3).

Die Synthese der alkenyl-substituierten Perylenbisimide **75**, **76** und **79** mittels der *Heck-Kupplungsreaktion* sowie die Untersuchung ihrer optischen Eigenschaften waren die Hauptziele des Kapitels 2.1.3. Zudem konnten mit Hilfe dieser Pd-katalysierten Funktionalisierungsmethode die bichromophoren Perylenfarbstoffe **81** und **83** dargestellt werden.

Die Anwendbarkeit Übergangsmetall-katalysierter Aryl-Aryl-Kreuzkupplungsmethoden zur terminalen Funktionalisierung von Perylenbisimiden wurde im Abschnitt 2.1.4 eingehend getestet. Eine Funktionalisierung von arylhalogenierten Perylenbisimiden mit Zinkorganylen oder arylischen Boronsäurederivaten konnte durch die erfolgreiche Synthese der Verbindungen **85** und **88** erzielt werden. Eine Ausweitung dieses Funktionalisierungsprinzips auf die Darstellung bisarylgekuppelter Perylenbichromophore gelang hingegen nicht.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Abstandsvariation orthogonal angeordneter Benzoperylen-Perylen-Bichromophore mit Hilfe Übergangsmetall-katalysierter Kupplungsreaktionen und der Untersuchung des *Förster Resonanz Energie Transfers* innerhalb dieser Systeme. Durch die Anwendung Pd-katalysierter Kupplungsreaktionen konnte eine Variation des interchromophoren Abstands im Bereich von 20-32 Å erzielt werden. Die Vermeidung einer SET-bedingten Fluoreszenzdesaktivierung durch die formale Einführung von elektronenziehenden Pyridylfunktionalitäten ermöglichte einen nahezu 100 proz. FRET-Übertrag von der Benzoperylen- auf die Peryleneinheiten innerhalb der Bichromophore **95**, **98**, **99**, **104**, **105** und **110**. Im Abstandsbereich von 17-25 Å konnte bei den genannten orthogonalen Bichromophoren keine Abstandsabhängigkeit der FRET-Effizienz beobachtet werden. Dies widerspricht den Prinzipien der klassischen *Förster-Theorie* innerhalb dieser Modellsysteme, so dass es einer theoretischen Überarbeitung dieses Anregungstransfermechanismus bedarf. Zudem konnten orbitalkontrollierte Übertragungsmechanismen wie sie für einen *Dexter Energie Transfer* notwendig wären, durch die Insertion einer linearen, aliphatischen Bicyclo[2.2.2]octan-Einheit im Farbstoff **129** ausgeschlossen werden, die durch ihre sp^3 -Zentren eine Konjugationsbarriere darstellt.

Das Hauptthema des dritten Teils dieser Arbeit war die Synthese von fluoreszierenden Nano-Hybridmaterialien auf Basis von Silica-Nanopartikeln, die mit funktionalisierten Perylenfarbstoffen kovalent verbunden wurden. Zunächst konnten durch eine Pt-katalysierte Hydrosilylierungsreaktionen von terminal-alkenylischen Perylenderivaten mit Trimethoxysilan die terminal-silylierten Perylenfarbstoffe **132** und **135** dargestellt werden. Im

Rahmen von *grafting*-Reaktionen der silylfunktionalisierten Farbstoffe mit diversen nanodimensionierten Silicamaterialien konnten gelb- bzw. rotfluoreszierende Nanodispersionen der Hybridmaterialien in verschiedenen Lösemitteln erhalten werden. Die nanodimensionierten Hybride wurden durch diverse analytische Methoden wie DSC, TGA, DLS oder REM vollständig charakterisiert. Durch geeignete Lösemittelwahl wurde zudem eine selektive Kontrolle der jeweiligen Partikelgrößen ermöglicht. Derartige fluoreszierende Nano-Hybridmaterialien stellen eine neuartige Pigmentklasse dar, die sich vor allem durch ihre hohe chemische Stabilität und hervorragende Fluoreszenzeigenschaften auszeichnen.

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Bei Versuchen, die unter Luft- bzw. Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt wurden, erfolgte die Arbeit mit Hilfe der Schlenktechnik. Dafür stand, neben der aus Glas gefertigten Schlenkapparatur, eine Feinvakuumanlage zur Verfügung, mittels derer ein Druck von bis zu 1×10^{-3} mbar eingestellt werden konnte. Die Reaktionsdurchführung erfolgte entweder in Ein-, Zwei- oder Dreihalskolben, in Schlenkkolben diverser Größe oder in 10, 25, oder 50 mL Schlenkrohren. Als Inertgas wurde Argon mit einer Reinheit von 4.8 verwendet.

Zur Reaktionskontrolle und chromatographischen Charakterisierung der Reaktionsprodukte kamen Dünnschichtchromatographieplatten „Alugramm SIL G/UV₂₅₄“ (Kieselgel 60; Schichtdicke 0.25 mm) oder Aluminiumoxid 60 F₂₅₄ neutral Typ E (Schichtdicke 0.2 mm) zum Einsatz. Die Reinigung und Isolierung der jeweiligen Reaktionsprodukte erfolgte mittels Säulenchromatographie. Hierfür diente entweder Kieselgel 60 (Korngröße zwischen 0.063 und 0.200 mm) und Kieselgel 40 (Korngröße zwischen 0.040 und 0.063 mm) der Firmen Merck und Acros oder neutrales Aluminiumoxid der Firma Machery & Nagel als stationäre Phase. Als mobile Phase wurde meist ein an das Reaktionsgemisch angepasstes Lösemittelgemisch aus destilliertem Chloroform und Ethanol verwendet.

Die verwendeten Lösemittel wurden gemäß der allgemein bekannten Verfahren gereinigt bzw. getrocknet. Kommerziell erhältliche Edukte wurden ohne weitere Reinigung in den jeweiligen Reaktionssequenzen verwendet.

4.2. Analytische Methoden und verwendete Gerätschaften

- **IR-Spektroskopie:** Perkin Elmer BX II FT-IR System mit ATR-Einheit
- **NMR-Spektroskopie:** Varian Mercury 200, Varian VXR 400S, Bruker, AMX 600.
- **UV-Vis-Spektroskopie:** Bruins Instruments Omega 20, Varian Cary 5000.
- **Fluoreszenzspektroskopie:** Varian Cary Eclipse.
- **Massenspektrometrie:** Finnigan MAT 95Q, JEOL JMS-700.
- **Gaschromatographie:** Agilent *6850 Series GC System*.
- **GC/MS-Kombination:** Hewlett Packard *HP 6890/MSD 5*.
- **Schmelzpunktbestimmung:** Büchi *535 melting point*.
- **Elementaranalyse:** Elementar EL, Elementar micro cube.
- **Dynamic Light Scattering :** Malvern Nano-ZS ZEN 3600.

4.3. Allgemeine Synthesevorschriften

4.3.1. Synthese unsymmetrisch-substituierter Perylenbisimide

9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**) wird mit Imidazol und einer Spatelspitze Zinkacetat versetzt. Bei 140°C wird das entsprechende Amin der flüssigen Reaktionsmischung zugeführt. Die rote Schmelze wird für insgesamt 3 h bei 140°C gerührt, anschließend auf 50°C abgekühlt und mit 50 mL Ethanol versetzt. Durch Zugabe von 2 M Salzsäure wird das Rohprodukt ausgefällt. Der entstandene Niederschlag wird mittels einer D4-Filternutsche abfiltriert, getrocknet und säulenchromatographisch aufgereinigt.

4.3.2. α -Alkylierung von Carbonsäurenitrilen

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten Dreihalskolben wird frisch destilliertes Diisopropylamin in abs. THF vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Binnen 25 min. wird *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexanfraktionen) bei dieser Temperatur zugetropft, woraufhin eine gelblich-klare Lösung entsteht. Nach halbstündigem Rühren bei 0°C wird das entsprechende Carbonsäurenitril und das jeweilige Alkyljodid (beide Edukte jeweils als Lösungen in abs. THF) zur Reaktionslösung hinzugetropft. Die gelbliche Reaktionslösung wird 2 h bei 0°C gerührt, bevor sie über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt wird.

Nach Zugabe von 100 mL Wasser wird Reaktionsgemisch dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden daraufhin zweimal mit je 50 mL 2 M Salzsäure und 50 mL ges. NaCl-Lösung behandelt, im Folgenden über MgSO₄ getrocknet und nach Entfernung des Lösemittels im Vakuum fraktioniert destilliert.

4.3.3. Reduktion von alkylierten Carbonsäurenitrilen

In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Dreihalskolben wird Lithiumaluminiumhydrid in absolutem Diethylether suspendiert. Zu dieser grauen Suspension wird binnen 10 Minuten das entsprechende Carbonsäurenitril getropft und das entstandene Reaktionsgemisch 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mit 30 proz. Natronlauge basisch gestellt, mit 100 mL Wasser verdünnt und über Nacht ruhen gelassen. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal gegen je 100 mL Diethylether ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen mit 50 mL ges. NaCl-Lösung behandelt. Nach Entfernung des Lösemittels wird die organische Phase im Feinvakuum fraktioniert destilliert.

4.3.4. Synthese symmetrisch-substituierter Perylenbisimide

In einer ausgeheizten Reaktionsapparatur wird Perylo[3,4-*cd*:9,10-*c'd'*]dipyran-1,3,8,10-tetraon (**1**) bei Raumtemperatur vorgelegt und anschließend mit Imidazol überschichtet. Das Reaktionsgemisch wird auf 140°C erhitzt und portionsweise mit dem jeweiligen Amin versetzt. Die Reaktionsmischung wird 4 h bei 140°C gerührt und anschließend mit 50 mL Ethanol versetzt. Die Zugabe von 2 M Salzsäure initiiert die Fällung des Rohprodukts als tiefroter Niederschlag. Dieser wird über eine D4-Mikrofilternutsche abgesaugt und mit destilliertem Wasser und Methanol solange gewaschen, bis ein farbloser Filtratablauf zu erkennen ist. Das Rohprodukt wird über Nacht bei 110°C getrocknet und im Anschluss säulenchromatographisch gereinigt.

4.3.5. Synthese substituierter Benzoperylenfarbstoffe

4.3.5.1. Saure Variante

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**4**), DCC und das entsprechende Amin werden bei Raumtemperatur vorgelegt und in wenig Chloroform gelöst. Zur Lösung wird Trifluoressigsäure getropft und diese 18 h bei 95°C gerührt. Im Anschluss wird 100 mL destilliertes Wasser zugegeben und nach Phasentrennung die wässrige Phase mit 100 mL Chloroform gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und säulenchromatographisch gereinigt.

4.3.5.2. Basische Variante

Eine Lösung von *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**4**) in Chinolin wird bei Raumtemperatur mit dem entsprechenden Amin versetzt und 6 h bei 150°C gehalten. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung mit 50 mL 2 M Salzsäure und anschließend 100 mL Chloroform versetzt. Danach wird die wässrige Phase mehrmals mit Chloroform gewaschen, bevor die organische Produktlösung nach Trocknung über MgSO₄ säulenchromatographisch gereinigt wird.

4.3.6. Sonogashira-Kreuzkupplung zur Funktionalisierung unsymmetrisch-substituierter Perylenbisimide mit terminal-alkinylischen Substraten

In einem ausgeheizten und mit Argon gefülltem Schlenkrohr werden der jeweilige Arylhalogenid-substituierte Perylenfarbstoff, Pd(PPh₃)₂Cl₂, Triphenylphosphin und CuI vorgelegt und anschließend in THF gelöst. Darauf folgend wird zu dieser Lösung das entsprechende terminale Alkin und Triethylamin gegeben. Die Reaktionsmischung wird im Anschluss für eine definierte Dauer bei einer definierten Temperatur gerührt. Nach beendeter

Reaktion erfolgen die Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und die Reinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie.

4.3.7. Heck-Kupplungsreaktion zur Funktionalisierung unsymmetrisch-substituierter Perylenbisimide mit terminal-alkenylischen Substraten

In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkrohr werden der jeweilige Arylhalogenid-substituierte Perylenfarbstoff, Pd(OAc)₂, Tetrabutylammoniumbromid und wasserfreies Natriumacetat in DMF suspendiert. Nach mehrminütigem Rühren bei Raumtemperatur erfolgt die tropfenweise Zugabe des entsprechenden terminalen Alkens und im Anschluss die Erwärmung der Reaktionsmischung auf 120°C. Nach mehrstündigem Rühren wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure die Reaktion beendet, das Rohprodukt abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und mindestens 4 h bei 100°C getrocknet. Anschließend erfolgt die säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts.

4.3.8. Glaser-Kupplungsreaktion zur Darstellung symmetrischer Perylenbichromophore

In einem ausgeheizten Schlenkkolben werden der entsprechende terminal-alkinylische Perylenfarbstoff, Pd(PPh₃)₂Cl₂, Triphenylphosphin und CuI vorgelegt und anschließend in THF und Triethylamin gelöst. Im Folgenden wird die Apparatur mit Sauerstoff gespült und die Reaktionsmischung 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und die Rohsubstanz mittels Säulenchromatographie gereinigt.

4.3.9. Funktionalisierung von Silica-Nanopartikel mit Perylenfarbstoffen

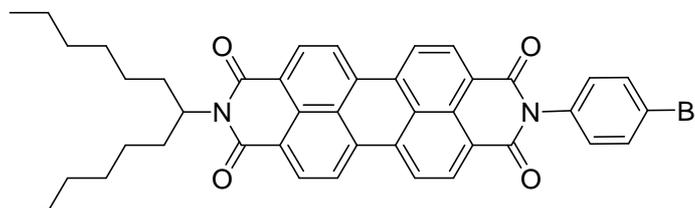
Die verwendeten Silica-Partikel werden vor der Beschichtungsreaktion 1 h unter Feinvakuum auf 80°C erhitzt, um oberflächlich gebundenes Wasser zu entfernen. 100 mg der entsprechenden Silica-Partikel werden in je 8 mL des jeweils verwendeten Lösemittels über Nacht bei Raumtemperatur dispergiert. Anschließend wird ein definiertes Volumen der entsprechenden Farbstoffmischung zu den jeweiligen Dispersionen (1.55 µmol trimethoxysilylierter Perylenfarbstoff pro 100 mg Cabosil-Partikel) gegeben. Die entsprechend verwendeten Reaktionstemperaturen und eingestellten Reaktionszeiten können den einzelnen Versuchsreihen entnommen werden. Nach Beendigung der Reaktionen werden die Dispersionen zentrifugiert (min. 15 min. bei 19.000 rpm) und anschließend im gleichen Lösemittel durch Rühren bei Raumtemperatur redispergiert (min. 30 min.). Diese Sequenz wird solange wiederholt (min. dreimal), bis die überstehende Lösung nach der Zentrifugation farblos erscheint. Im Anschluss wird die Größenverteilung der beschichteten Partikel mit Hilfe der DLS-Methode bestimmt.

4.4. Synthetisierte Verbindungen

4.4.1. Funktionalisierung von Perylenbisimiden unter Verwendung Übergangsmetall-vermittelter Kupplungsreaktionen

4.4.1.1. *Sonogashira-Kreuzkupplung* zur terminalen Funktionalisierung von Perylenfarbstoffen und Darstellung bichromophorer Systeme

4.4.1.1.1. 2-(4-Bromophenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (6)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.1:

1.00 g (1.75 mmol) 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**), 452 mg (2.63 mmol) 4-Bromanilin, 12 g Imidazol, 80 mL Eisessig, 80 mL 2 M Salzsäure.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1, 800 × 44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1) = 0.56.

Ausbeute: 1.13 g (89 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: > 250°C

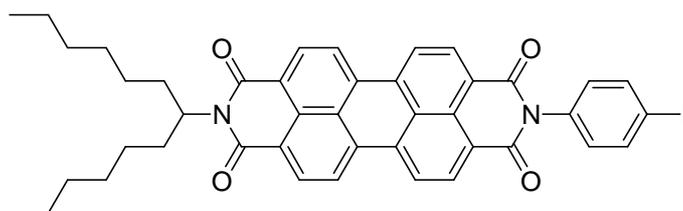
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.0 (m), 2923.7 (m), 2855.6 (m), 1918.0 (w), 1868.5 (w), 1733.8 (w), 1698.2 (vs), 1593.0 (s), 1576.9 (m), 1559.4 (w), 1540.3 (w), 1521.8 (w), 1506.0 (w), 1488.5 (m), 1457.3 (w), 1432.3 (m), 1403.8 (m), 1340.8 (vs), 1300.7 (m), 1252.3 (s), 1197.6 (m), 1175.8 (s), 1139.1 (w), 1123.5 (m), 1108.6 (w), 1071.7 (m), 1014.6 (m), 966.8 (m), 857.8 (m), 840.6 (m), 828.6 (m), 808.9 (vs), 792.4 (s), 756.0 (w), 744.2 (vs), 725.3 (m), 672.0 (w), 663.5 (w), 641.3 (w), 613.8 (w), 605.9 cm^{-1} (w).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 459.1 (19700), 490.0 (54100), 527.2 nm (89400).

MS (DEP/EI) m/z (%): 728 (33) [M^+], 727 (14) [$M^+ - \text{H}$], 726 (29), 548 (14), 547 (52), 547 (100), 545 (63), 544 (85), 543 (8), 501 (5), 500 (5), 467 (6), 466 (11), 373 (13), 55 (8).

$\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$ (727.7)	Ber.	C 70.97,	H 5.40,	N 3.85;
	Gef.	C 70.58,	H 5.17,	N 3.73.

4.4.1.1.2. 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-iodophenyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (7)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.1:

1.00 g (1.75 mmol) 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**), 495 mg (2.26 mmol) 4-Iodanilin, 12 g Imidazol, 80 mL Eisessig, 80 mL 2 M Salzsäure.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CH₂Cl₂, 1000 × 44 mm)

R_F-Wert (Kieselgel, CH₂Cl₂) = 0.33.

Ausbeute: 1.05 g (78 %) leuchtend roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2951.4 (m), 2921.2 (s), 2852.7 (s), 1696.2 (vs), 1656.2 (vs), 1592.1 (s), 1576.5 (s), 1505.2 (w), 1484.0 (m), 1456.0 (w), 1431.6 (w), 1403.8 (m), 1339.1 (vs), 1301.0 (w), 1251.1 (s), 1196.8 (w), 1173.8 (w), 1137.4 (w), 1123.0 (w), 1106.1 (w), 1057.2 (w), 1010.0 (w), 965.1 (w), 851.6 (w), 825.4 (w), 808.9 (m), 789.7 (w), 743.9 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.83 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.21-1.36 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.84-1.90 (m, 2 H, β-CH₂), 2.23-2.28 (m, 2 H, β-CH₂), 5.16-5.21 (m, 1 H, N-CH), 7.11 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.90 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 8.65-8.74 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 29.1, 31.7, 32.3, 54.8, 94.6, 123.1, 123.4, 126.4, 126.7, 129.5, 129.8, 130.6, 131.9, 135.3, 138.6, 163.3 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 459.1 (19400), 490.3 (53100), 526.6 nm (88000).

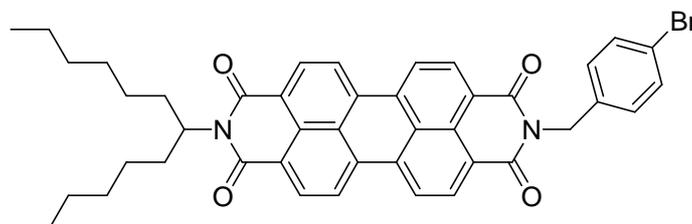
Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 490 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 534.3 (1.00), 576.6 (0.52), 625.0 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 488 nm, $E_{488 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0320, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (DEP/EI): m/z (%): 775 (17) [M^+ +H], 774 (35) [M^+], 594 (21), 593 (69), 592 (100), 591 (10), 467 (11), 466 (18), 373 (11).

C ₄₃ H ₃₉ N ₂ O ₄ (774.2):	Ber.	C 66.67,	H 5.07,	N 3.62;
	Gef.	C 66.51,	H 4.87,	N 3.52.

4.4.1.1.3. 2-(4-Bromobenzyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (8)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.1:

1.16 g (2.02 mmol) 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**), 883 mg (4.74 mmol) 4-Bromobenzylamin, 18 g Imidazol, 80 mL Eisessig, 80 mL 2 M Salzsäure.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1, 800 × 44 mm)

R_f-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1) = 0.69.

Ausbeute: 1.21 g (80 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922.8 (m), 2854.6 (m), 1694.5 (vs), 1647.3(vs), 1593.1 (vs), 1578.0 (s), 1506.2 (w), 1488.1 (m), 1434.8 (m), 1403.8 (s), 1377.4 (m), 1334.4 (vs), 1298.5 (m), 1248.2 (s), 1171.1 (s), 1125.5 (m), 1103.9 (m), 1072.1 (m), 1011.5 (m), 987.6 (m), 848.3 (m), 824.3 (w), 808.3 (vs), 778.3 (s), 722.8 (m), 666.8 (m), 644.8 (m), 610.8 (m), 588.7 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.82 (t, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.19-1.39 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.80-1.84 (m, 2 H, β-CH₂), 2.26-2.28 (m, 2 H, β-CH₂) 5.16-5.21 (m, 1 H, N-CH), 5.33 (s, 2 H, N-CH₂), 7.43-7.47 (m, 4 H, 4 × CH_{aromat.}), 8.51-8.66 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 43.1, 54.8, 121.7, 122.8, 122.9, 123.2, 126.3, 126.4, 129.4, 131.0, 131.6, 134.9, 136.0, 163.3$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 459.3 (18700), 490.6 (51700), 527.0 \text{ nm} (86400)$.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 535.7 (1.00), 578.6 (0.50), 627.6 \text{ nm} (0.11)$.

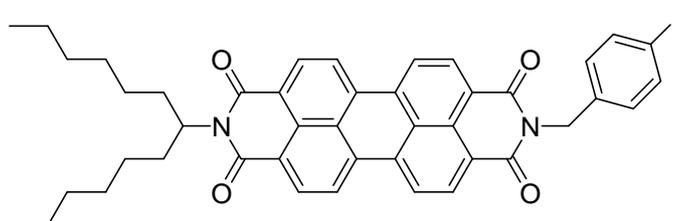
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0135$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (DEP/EI) m/z (%): 742 (41) [$M^+ + \text{H}$], 741 (18) [M^+], 740 (38), 725 (5), 562 (16), 561 (58), 560 (100), 559 (57), 558 (79), 376 (5), 375 (9), 374 (25), 373 (6), 347 (9), 346 (28), 55 (7).

HRMS ($\text{C}_{44}\text{H}_{41}\text{BrO}_4\text{N}_2$): Ber.: 740.2250; $\Delta = + 0.0011$
Gef.: 740.2261.

$\text{C}_{44}\text{H}_{41}\text{BrN}_2\text{O}_4$ (740.2) Ber. C 71.25, H 5.57, N 3.78;
Gef. C 71.16, H 5.35, N 3.73.

4.4.1.1.4. 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-iodobenzyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (9)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.1:

1.20 g (2.15 mmol) 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**), 1.00 g (4.29 mmol) 4-Iodobenzylamin, 10 g Imidazol, 80 mL Eisessig, 80 mL 2 M Salzsäure.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1, 800 × 44 mm)

R_f-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1) = 0.58.

Ausbeute: 1.03 g (60 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953.7 (w), 2922.6 (m), 2859.9 (m), 1696.3 (s), 1647.3 (vs), 1593.4 (s), 1576.6 (m), 1559.5 (m), 1540.4 (w), 1521.8 (w), 1506.8 (w), 1484.5 (w), 1419.7 (w), 1403.8 (m), 1376.8 (w), 1337.7 (s), 1299.7 (m), 1249.9 (m), 1198.2 (w), 1172.3 (m), 1125.9 (m), 1111.0 (w), 1061.7 (w), 1007.3 (m), 981.9 (m), 856.2 (m), 847.9 (m), 821.8 (m), 808.7 (vs), 795.7 (m), 777.4 (s), 745.6 (vs), 723.5 (m), 701.5 (w), 666.1 (w), 644.0 (m), 626.0 (w), 614.8 (w), 586.8 (m), 562.1 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.82 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.18-1.36 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.83-1.89 (m, 2 H, β-CH₂), 2.21-2.27 (m, 2 H, β-CH₂), 5.16-5.21 (m, 1 H, N-CH), 5.34 (s, 2 H, N-CH₂), 7.50 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 4 H, 4 × CH_{aromat.}), 8.64-8.72 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.3, 43.2, 54.8, 93.3, 122.9, 123.0, 123.3, 126.4, 126.6, 129.5, 129.5, 131.1, 131.8, 135.1, 136.7, 137.6, 163.4 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 459.3 (18700), 490.7 (51700), 527.4 nm (86800).

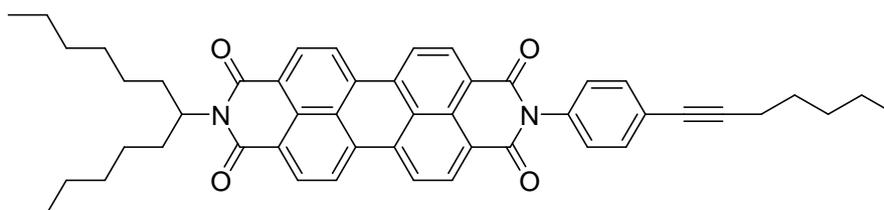
Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 543.8 (1.00), 578.2 (0.50), 627.6 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 490 nm, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0085, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (DEP/EI) m/z (%): 790 (7) [$M^+ + H$], 789 (27) [M^+], 788 (55), 771 (6), 663 (5), 662 (10), 608 (24), 607 (76), 606 (100), 588 (6), 481 (15), 480 (24), 375 (11), 374 (27), 373 (8), 347 (8), 346 (29), 192 (5), 69 (7), 55 (6), 43 (24), 41 (8).

$C_{44}H_{41}N_2O_4$ (788.2): Ber. C 67.00, H 5.24, N 3.55;
 Gef. C 67.24, H 5.25, N 3.50.

4.4.1.1.5. 2-(4-Hept-1-ynylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (10)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.6:

Reaktionstemperatur: 80°C, Reaktionsdauer: 8 h.

100 mg (129 μ mol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-iodophenyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (7), 15 mg (22 μ mol) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, 4.0 mg (13 μ mol) Triphenylphosphin, 3.0 mg (16 μ mol) CuI, 0.33 mL (2.6 mmol) 1-Heptin, 10 mL abs. THF, 5 mL Triethylamin.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $CHCl_3/EtOH$ 40:1, 800 \times 44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, $CHCl_3/EtOH$ 40:1) = 0.23.

Ausbeute: 51 mg (54 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3343.8 (w), 3070.0 (w), 2953.2 (m), 2922.9 (s), 2855.0 (m), 2240.7 (w), 1695.6 (vs), 1653.8 (vs), 1591.8 (s), 1576.8 (s), 1507.0 (w), 1456.0 (w), 1431.6 (w), 1403.8 (m), 1339.5 (vs), 1251.3 (s), 1196.9 (w), 1173.5 (m), 1136.6 (w), 1123.4 (w), 1105.1 (w), 1019.4 (w), 965.1 (w), 907.3 (w), 838.2 (w), 808.8 (m), 795.1 (m), 744.3 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 0.94 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, 3 H, CH_3), 1.23-1.35 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.38 (m, 2 H, CH_2), 1.46 (qi, $^3J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, 2 H, CH_2), 1.64 (qi, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 2 H, CH_2), 1.85-1.90 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.21-2.27 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.44 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.1 Hz, 2 H, CH_2), 5.15-5.20 (m, 1 H, N-CH), 7.29 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.59 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.3 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.55-8.68 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 14.0, 19.4, 22.2, 22.6, 27.0, 28.4, 29.2, 31.1, 31.7, 32.3, 54.8, 80.0, 91.7, 123.0, 123.1, 123.2, 125.0, 126.2, 126.5, 128.5, 129.5, 129.7, 131.7, 132.7, 134.0, 134.1, 135.0, 163.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 458.3 (18800), 489.5 (51000), 526.6 nm (85300).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 490 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.3 (1.00), 578.0 (0.52), 630.0 nm (0.13).

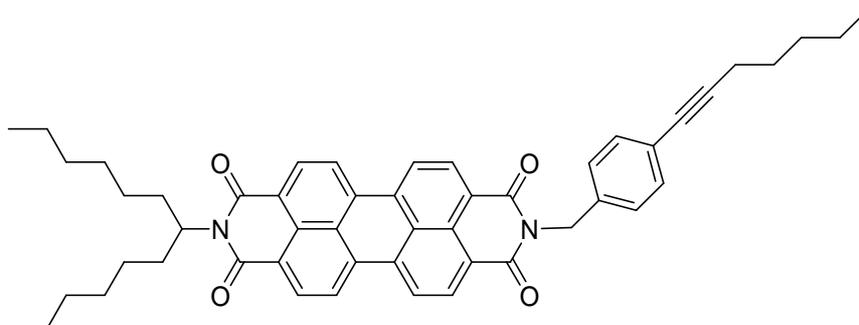
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 490 nm, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0132, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (DEP/EI): m/z (%): 742.4 (69) [M^+], 562.2 (47), 561.2 (100), 560.2 (70), 531.1 (35), 517.1 (57), 505.1 (41), 373.1 (71).

HRMS ($\text{C}_{50}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber.: 742.3771; Δ = - 0.0009
Gef.: 742.3762.

$\text{C}_{50}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4$ (742.4): Ber. C 80.83, H 6.78, N 3.77;
Gef. C 80.91, H 6.76, N 3.67.

4.4.1.1.6. 2-(4-Hept-1-ynylbenzyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (11)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.6:

Reaktionstemperatur: 80°C, Reaktionsdauer: 6 h.

100 mg (129 µmol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-iodobenzyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**9**), 0.50 mL (3.8 mmol) 1-Heptin, 15 mL THF, 6.0 mg (32 µmol) CuI, 7.0 mg (27 µmol) Triphenylphosphin, 23 mg (33 µmol) PdCl₂(PPh₃)₂.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 70:1, 800 × 44 mm)

R_F-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 70:1) = 0.73.

Ausbeute: 45 mg (46 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.8 (m), 2924.8 (m), 2856.2 (m), 2361.0 (w), 2341.4 (w), 1694.5 (vs), 1647.3 (vs), 1613.8 (m), 1593.1 (vs), 1577.7 (m), 1555.7 (w), 1536.4 (w), 1530.4 (w), 1508.8 (m), 1462.1 (m), 1453.9 (m), 1434.4 (m), 1402.9 (s), 1378.8 (m), 1335.2 (vs), 1298.7 (s), 1273.6 (m), 1248.9 (s), 1219.8 (m), 1203.3 (m), 1225.6 (m), 1106.3 (m), 1017.7 (m), 985.8 (m), 900.2 (m), 857.5 (m), 846.5 (m), 809.6 (vs), 794.7 (m), 781.7 (m), 746.3 (vs), 724.6 (m), 678.2 (m), 668.3 (m), 648.0 (m), 624.8 (s), 588.6 cm⁻¹ (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 0.82$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 0.89 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 3 H, CH_3), 1.20-1.42 (m, 20 H, $10 \times \text{CH}_2$), 1.55-1.56 (m, 2 H, CH_2), 1.84-1.91 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.28 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.35-2.37 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 2 H, CH_2), 5.16-5.21 (m, 1 H, CH), 5.37 (s, 2 H, N- CH_2), 7.34 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.48 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.57-8.66 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 14.0, 19.4, 22.2, 22.6, 26.9, 28.4, 29.2, 31.1, 31.7, 32.4, 43.5, 54.8, 80.3, 90.7, 123.0, 123.2, 123.5, 126.3, 126.5, 129.0, 129.4, 129.5, 131.6, 131.7, 136.3, 163.4$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 459.1 (19500), 491.0 (52600), 527.4 nm (87200).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.4 (1.00), 578.2 (0.50), 627.1 nm (0.11).

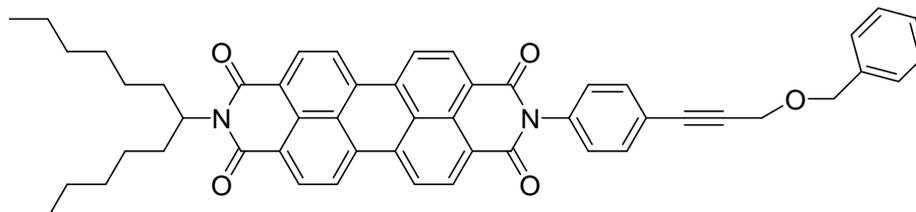
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0076$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (DEP/EI) m/z (%): 758 (22) [$M^+ + \text{H}$], 757 (57) [M^+], 756 (97), 739 (14), 577 (18), 576 (46), 575 (100), 574 (71), 545 (12), 404 (15), 403 (19), 392 (20), 391 (76), 390 (77), 375 (13), 374 (20), 373 (17), 346 (36), 345 (12), 184 (17), 155 (36), 141 (12), 129 (60), 55 (18), 44 (17).

HRMS ($\text{C}_{51}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber.: 756.3927; $\Delta = +0.0015$
Gef.: 756.3942.

$\text{C}_{51}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_4$ (756.4)	Ber.	C 80.92,	H 6.92,	N 3.70;
	Gef.	C 80.39,	H 6.90,	N 3.56.

4.4.1.1.7. 2-[4-(3-Benzoyloxyprop-1-ynyl)phenyl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (12)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.6:

Reaktionstemperatur: 80°C, Reaktionsdauer: 18 h.

100 mg (129 µmol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-iodophenyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**7**), 0.370 mL (258 µmol) Benzylpropargylether, 13 mL THF, 3.0 mg (16 µmol) CuI, 4.0 mg (16 µmol) Triphenylphosphin, 15 mg (21 µmol) PdCl₂(PPh₃)₂.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 80:1, 800 × 44 mm)

R_F-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 80:1) = 0.19.

Ausbeute: 87 mg (85 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922.9 (vs), 2854.1 (vs), 1697.4 (m), 1655.7 (vs), 1593.5 (m), 1577.8 (s), 1507.5 (vs), 1432.1 (vs), 1404.6 (s), 1443.2 (w), 1250.9 (l), 1174.1 (m), 1071.7 (s), 1026.4 (vs), 964.5 (vs), 858.0 (vs), 842.5 (s), 809.5 (vs), 795.0 (m), 745.9 (w), 695.5 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.81 (t, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.12-1.40 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.82-1.90 (m, 2 H, β-CH₂), 2.19-2.28 (m, 2 H, β-CH₂), 4.43 (s, 2 H, O-CH₂), 4.69 (s, 2 H, Ar-CH₂), 5.17-5.21 (m, 1 H, N-CH), 7.29-7.42 (m, 7 H, 7 × CH_{aromat.}), 7.64 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 8.60-8.72 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.3, 54.8, 57.9, 71.7, 85.8, 86.1, 123.0, 123.1, 123.3, 123.5, 126.4, 126.7, 127.9, 128.2, 128.5, 128.7, 129.5, 129.8, 131.9, 132.8, 134.2, 135.0, 135.2, 137.4, 163.4$ ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 459.0 (0.22), 491.0 (0.60), 527.20 nm (1.00)

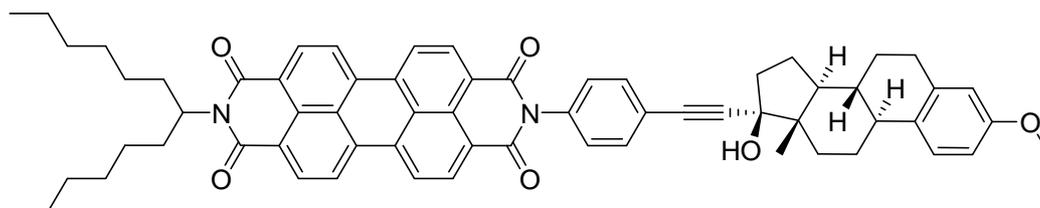
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 534.9 (1.00), 576.6 (0.51), 626.2 nm (0.12)

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0111$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (DEP/EI) m/z (%): 794 (16) [$M^+ + 2\text{H}$], 793 (44) [$M^+ + \text{H}$], 792 [M^+] (74), 686 (17), 612 (32), 611 (54), 610 (27), 582 (25), 581 (42), 506 (65), 504 (100), 503 (18), 374 (21), 373 (70), 346 (15), 345 (19), 105 (51), 104 (67), 90 (37), 77 (46), 69 (14), 55 (20), 51 (14), 44 (15).

HRMS ($\text{C}_{53}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_5$): Ber.: 792.3563; $\Delta = -0.0008$
Gef.: 792.3555.

4.4.1.1.8. 2-(1-Hexylheptyl)-9-[4-(17-hydroxy-3-methoxy-13-methyl-7,8,9,11,12,13,14,15,16,17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren-17-ylethynyl)phenyl]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (13)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.6:

Reaktionstemperatur: 80°C, Reaktionsdauer: 16 h.

100 mg (0.129 mmol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-iodophenyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**7**), 200 mg (645 µmol) Mestranol, 10 mL THF, 4.0 mg (21 µmol) CuI, 4.0 mg (16 µmol) Triphenylphosphin, 15 mg (21 µmol) PdCl₂(PPh₃)₂.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1, 800 × 44 mm)

R_f-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1) = 0.22.

Ausbeute: 42 mg (34 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924.4 (m), 2855.4 (m), 1697.2 (s), 1652.5 (vs), 1593.6 (s), 1576.6 (m), 1558.7 (m), 1540.3 (w), 1506.1 (m), 1456.6 (m), 1433.2 (m), 1404.1 (m), 1340.2 (vs), 1278.1 (m), 1252.3 (s), 1196.9 (m), 1174.6 (m), 1138.3 (m), 1123.7 (m), 1106.0 (m), 1038.7 (m), 965.3 (m), 902.2 (w), 847.1 (m), 809.5 (vs), 795.7 (m), 776.3 (m), 744.3 (s), 723.7 (m), 690.0 (m), 643.3 (m), 614.0 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.81 (t, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 0.95 (s, 3 H, CH₃), 1.19-1.35 (m, 17 H, 8 × CH₂, CH), 1.76-1.93 (m, 7 H, 2 × β-CH₂, 3 × CH), 1.97-2.16 (m, 4 H, 2 × CH₂), 2.19-2.29 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 2.37-2.48 (m, 2 H, CH₂), 2.85-2.87 (m, 2 H, CH₂), 3.77 (s, 3 H, O-CH₃), 5.13-5.20 (m, 1 H, N-CH), 6.63 (d, ⁴J(H,H) = 2.8 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 6.71 (dd, ⁴J(H,H) = 2.9 Hz, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 7.22-7.24 (m, 1 H, CH_{aromat.}), 7.33 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.66 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 8.58-8.70 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 12.9, 14.0, 22.6, 23.0, 26.5, 26.9, 27.3, 29.2, 29.8, 31.7, 32.3, 33.1, 39.1, 39.5, 43.7, 47.7, 49.8, 54.8, 55.2, 80.3, 85.4, 93.9, 111.5, 113.8, 123.0, 123.1, 123.3, 123.8, 126.3, 126.4, 126.6, 128.7, 128.8, 128.8, 129.5, 129.8, 131.8, 131.9, 132.6, 132.6, 132.6, 132.7, 134.2, 134.8, 135.2, 138.0, 157.4, 163.3 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 459.1 (17900), 490.3 (49000), 527.4 nm (81800).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 490 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 534.3 (1.00), 578.2 (0.50), 628.0 nm (0.12).

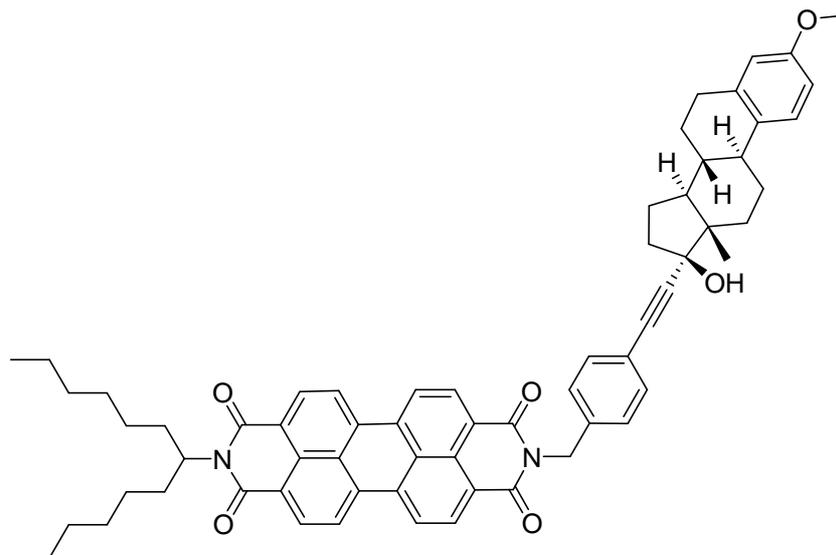
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 490 nm, E_{490 nm / 1 cm} = 0.0093, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (DEP/EI) *m/z* (%): 957 (10) [M⁺+H], 956 (14) [M⁺], 939 (13), 938 (11), 673 (13), 672 (20), 492 (13), 491 (37), 490 (53), 385 (21), 384 (18), 373 (17), 285 (23), 284 (100), 227 (13), 200 (12), 199 (44), 187 (10), 186 (26), 174 (24), 173 (20), 171 (11), 160 (34), 159 (15), 147 (15).

HRMS (C₆₄H₆₄N₂O₆): Ber.: 956.4764; Δ = - 0.0017
 Gef.: 956.4747.

C ₆₄ H ₆₄ N ₂ O ₆ (956.5)	Ber.	C 80.31	H 6.74	N 2.93;
	Gef.	C 79.81	H 6.72	N 2.56.

4.4.1.1.9. 2-(1-Hexylheptyl)-9-[4-(17-hydroxy-3-methoxy-13-methyl-7,8,9,11,12,13,14,15,16,17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren-17-ylethynyl)benzyl]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (14)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.6:

Reaktionstemperatur: 80°C, Reaktionsdauer: 16 h.

100 mg (126 µmol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-iodobenzyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**9**), 195 mg (630 µmol) Mestranol, 10 mL THF, 4.0 mg (21 µmol) CuI, 4.0 mg (16 µmol) Triphenylphosphin, 15 mg (21 µmol) PdCl₂(PPh₃)₂.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 40:1, 800 × 44 mm)

R_f-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 40:1) = 0.13.

Ausbeute: 98 mg (80 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924.9 (m), 2855.8 (m), 1695.3 (s), 1654.0 (vs), 1593.7 (s), 1577.4 (m), 1559.4 (w), 1540.4 (w), 1505.9 (m), 1498.6 (m), 1456.3 (m), 1435.7 (m), 1403.8 (m), 1377.9

(m), 1333.3 (vs), 1301.2 (m), 1277.9 (m), 1249.7 (s), 1219.6 (m), 1170.3 (m), 1143.4 (m), 1126.0 (m), 1103.0 (m), 1081.0 (m), 1039.9 (m), 1019.9 (m), 987.6 (m), 902.0 (w), 852.5 (m), 809.6 (vs), 795.0 (m), 781.7 (m), 749.2 (m), 749.9 (m), 723.3 (m), 684.2 (w), 663.5 (w), 647.0 (m), 627.1 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 0.82 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 0.90 (s, 3 H, CH_3), 1.22-1.37 (m, 19 H, $9 \times \text{CH}_2$, CH), 1.40-1.51 (m, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 1.70-1.82 (m, 2 H, CH_2), 1.84-1.96 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.05-2.20 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}$), 2.22-2.28 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.33-2.41 (m, 2 H, CH_2), 2.79-2.88 (m, 2 H, CH_2), 3.77 (s, 3 H, O- CH_3), 5.16-5.21 (m, 1 H, N-CH), 6.61 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 6.69 (dd, $^4J(\text{H,H}) = 2.7$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 8.5$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.18 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.41 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$) 7.52 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.55-8.67 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 12.9, 14.0, 22.6, 22.9, 26.5, 26.9, 27.2, 29.2, 29.8, 31.7, 32.4, 33.0, 39.0, 39.5, 43.5, 43.6, 47.6, 49.7, 54.8, 55.2, 80.3, 85.7, 93.0, 111.4, 113.7, 122.3, 122.9, 122.9, 123.2, 126.3, 126.3, 126.4, 129.0, 129.4, 129.5, 131.6, 131.8, 132.5, 134.9, 137.8, 137.9, 157.4, 163.3 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 459.8 (0.20), 491.0 (0.59), 528.1 nm (1.00).

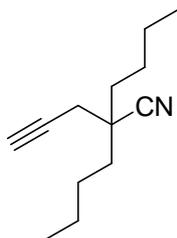
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.2 (1.00), 577.6 (0.50), 627.7 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0094$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (DEP/EI) m/z (%): 970 (1.4) [$M^+ + \text{H}$], 969 (1.0) [M^+] 687 (13), 686 (23), 618 (8), 506 (15), 505 (36), 504 (50), 398 (16), 391 (8), 385 (9), 374 (16), 361 (11), 346 (15), 285 (19), 284 (100), 228 (10), 227 (23), 225 (9), 213 (8), 200 (15), 199 (46), 187 (11), 186 (27), 174 (22), 173 (28), 172 (10), 171 (17), 161 (12), 160 (35), 159 (19), 158 (10), 147 (24), 145 (8), 134 (9), 128 (8), 121 (8), 115 (14), 91 (9), 55 (8).

HRMS (C₆₅H₆₆O₆N₂) Ber. 970.4921; Δ = + 0.0001
 Gef. 970.4922.

4.4.1.1.10. 2-Butyl-2-prop-2-inylhexannitril (15)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.2:

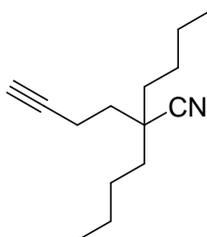
5.00 g (63.2 mmol) 4-Pentinnitril in 5 mL abs. THF, 25.6 g (139 mmol) Butyljodid in 41 mL abs. THF, 55.6 mL (139 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexanfraktionen), 19.4 mL (139 mmol) Diisopropylamin in 61 mL abs. THF, 300 mL Diethylether, 100 mL 2 M Salzsäure, 50 mL ges. NaCl-Lösung.

Ausbeute: 6.21 g (51 %) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 68°C bei 8.0 × 10⁻³ mbar

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.88-0.95 (m, 6 H, 2 × CH₃), 1.25-1.65 (m, 12 H, 6 × CH₂), 2.10 (t, ⁴J(H,H) = 2.5 Hz, 1 H, CH_{alkinyl.}), 2.26-2.36 ppm (d, ⁴J(H,H) = 2.5 Hz, 2 H, CH₂).

4.4.1.11. 2,2-Dibutylhex-5-ynitril (16)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.2:

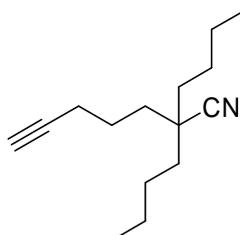
5.00 g (46.2 mmol) 5-Hexinnitril in 15 mL abs. THF, 18.2 g (98.9 mmol) Butyljodid in 40 mL abs. THF, 60 mL (148 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexanfraktionen), 15.0 g (148 mmol) Diisopropylamin in 60 mL abs. THF, 300 mL Diethylether, 100 mL 2 M Salzsäure, 50 mL ges. NaCl-Lösung.

Ausbeute: 5.08 g (46 %) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 68°C bei 9×10^{-3} mbar

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): $\delta = 0.92$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.24-1.60 (m, 12 H, $6 \times \text{CH}_2$), 1.79-1.90 (m, 2 H, CH_2), 1.97-2.01 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{alkinyl}}$), 2.26-2.36 ppm (m, 2 H, CH_2).

4.4.1.12. 2,2-Dibutylhept-6-ynitril (17)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.2:

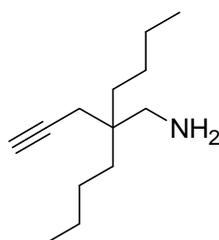
5.00 g (46.7 mmol) 6-Heptinnitril in 15 mL abs. THF, 18.9 g (103 mmol) Butyljodid in 40 mL abs. THF, 60.4 mL (149 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexanfraktionen), 15.1 g (149 mmol) Diisopropylamin in 60 mL abs. THF, 300 mL Diethylether, 100 mL 2 M Salzsäure, 50 mL ges. NaCl-Lösung.

Ausbeute: 8.18 g (78 %) farblose Flüssigkeit

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): $\delta = 0.92$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.31-1.42 (m, 8 H, $4 \times \text{CH}_2$), 1.54-1.56 (m, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 1.61-1.69 (m, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 1.97 (t, $^4J(\text{H,H}) = 2.7$ Hz 1 H, $\text{CH}_{\text{alkinyl}}$), 2.23 ppm (td, $^3J(\text{H,H}) = 6.5$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.6$ Hz, 2 H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): $\delta = 13.9, 18.5, 22.8, 23.3, 26.3, 35.1, 35.8, 40.3, 69.0, 83.4, 124.1$ ppm.

4.4.1.1.13. 2-Butyl-2-prop-2-inylhexylamin (18)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.3:

6.21 g (32.5 mmol) 2-Butyl-2-prop-2-inylhexannitril (**15**) in 37 mL abs. Diethylether, 3.10 g (81.6 mmol) LiAlH_4 in 310 mL abs. Diethylether, 31.8 mL 30 proz. NaOH, 160 mL dest. Wasser.

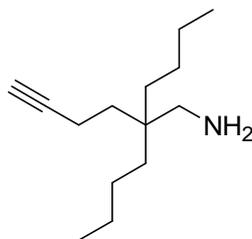
Ausbeute: 2.53 g (40 %) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 60°C bei 2.3×10^{-2} mbar

HRMS ($C_{13}H_{25}N$): Ber.: 195.1987; $\Delta = -0.0002$

Gef.: 195.1985.

4.4.1.1.14. 2,2-Dibutylhex-5-ynylamin (19)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.3:

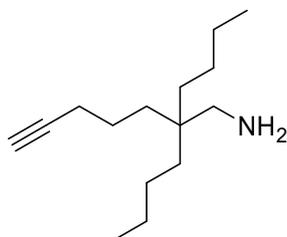
5.08 g (24.7 mmol) 2,2-Dibutylhex-5-ynitril (**16**) in 30 mL abs. Diethylether, 2.00 g (51.3 mmol) $LiAlH_4$ in 200 mL abs. Diethylether, 20.5 mL 30 proz. NaOH, 100 mL dest. Wasser.

Ausbeute: 2.60 g (50 %) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 70°C bei 1.0×10^{-2} mbar

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): $\delta = 0.92$ (t, $^3J(H,H) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times CH_3$), 1.24-1.60 (m, 12 H, $6 \times CH_2$), 1.79-1.90 (m, 2 H, $2 \times CH_2$), 1.97-2.01 (m, 1 H, CH_{alkin}), 2.26-2.36 ppm (m, 2 H, $2 \times CH_2$).

4.4.1.15. 2,2-Dibutylhept-6-inylamin (20)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.3:

8.18 g (37.3 mmol) 2,2-Dibutylhept-6-innitril (**17**) in 48 mL abs. Diethylether, 3.54 g (57.6 mmol) LiAlH₄ in 355 mL abs. Diethylether, 40 mL 30 proz. NaOH, 200 mL dest. Wasser.

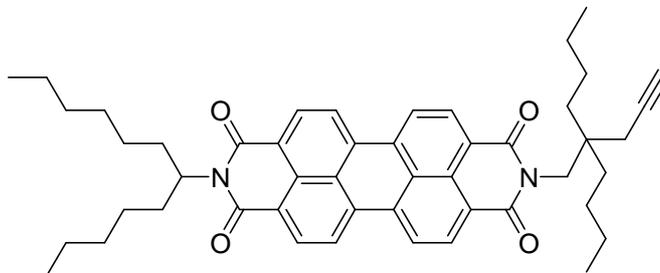
Ausbeute: 5.60 g (67 %) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 85°C bei 1.3×10^{-2} mbar

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.89 (t, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.12-1.15 (m, 8 H, 4 × CH₂), 1.23-1.30 (m, 6 H, 3 × CH₂), 1.38-1.43 (m, 2 H, CH₂), 1.94 (t, ⁴J(H,H) = 2.6 Hz, 1 H, CH_{alkinyl.}), 2.14 (td, ³J(H,H) = 7.0 Hz, ⁴J(H,H) = 2.6 Hz, 2 H, 2 × CH₂), 2.44 ppm (s, 2 H, H₂N-CH₂).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 14.1, 19.2, 22.3, 23.6, 25.1, 33.6, 34.1, 38.7, 47.1, 68.3, 84.6 ppm.

4.4.1.1.16. 2-(2-Butyl-2-prop-2-inylhexyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (21)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.1:

300 mg (523 μmol) 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8-10-tetraon (**3**), 204 mg (1.05 mmol) 2-Butyl-2-prop-2-inylhexylamin (**18**), 5 g Imidazol, Spatelspitze $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, 25 mL Ethanol, 80 mL 2 M Salzsäure.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl_3 , 800 \times 44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl_3) = 0.29.

Ausbeute: 218 mg (55 %) leuchtend roter Feststoff

Schmelzpunkt: 146°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.5 (s), 2925.7 (vs), 2856.4 (s), 1693.7 (vs), 1650.4 (vs), 1592.5 (s), 1577.5 (m), 1506.4 (w), 1456.3 (w), 1435.5 (w), 1404.1 (m), 1334.7 (vs), 1247.1 (s), 1211.7 (w), 1174.0 (w), 1113.8 (w), 1106.0 (w), 1077.6 (w), 1042.9 (w), 964.3 (w), 851.5 (m), 809.2 (s), 746.9 cm^{-1} (s).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6 H, 2 \times CH_3), 0.93 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.1 Hz, 6 H, 2 \times CH_3), 1.20-1.44 (m, 26 H, 13 \times CH_2), 1.47-1.50 (m, 2 H, CH_2), 1.59 (t, $^4J(\text{H,H})$ = 2.5 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{alkinyl}}$), 1.84-1.90 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.28 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$).

CH₂), 2.33 (d, ⁴J(H,H) = 2.5 Hz, 2 H, CH_{2,propargyl}), 4.31 (s, 2 H, N-CH₂), 5.16-5.21 (m, 1 H, N-CH), 8.58-8.68 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 14.0, 14.1, 22.6, 25.7, 26.9, 27.0, 29.2, 31.7, 32.4, 36.0, 40.7, 46.0, 54.8, 69.9, 82.6, 123.0, 123.4, 126.3, 126.4, 129.3, 129.6, 131.4, 134.5, 164.4 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 458.3 (17900), 488.8 (49300), 525.1 nm (82200).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 489 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 533.9 (1.00), 576.5 (0.50), 626.3 nm (0.11).

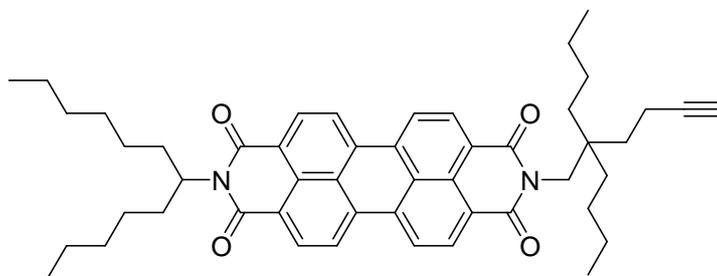
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 488 nm, E_{488 nm / 1 cm} = 0.0132, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (DEP/EI): m/z (%): 751.4 [M⁺+H] (29), 750.4 [M⁺] (45), 586.3 (17), 573.3 (26), 405.1 (53), 404.1 (100), 403.1 (18), 392.1 (23), 391.1 (65), 390.1 (76), 373.1 (20), 165.2 (19).

HRMS (C₅₀H₅₈N₂O₄): Ber.: 750.4397; Δ = + 0.0011
Gef.: 750.4409.

C₅₀H₅₈N₂O₄ (750.4): Ber. C 79.96, H 7.78, N 3.73,
Gef. C 79.74, H 7.75, N 3.56.

4.4.1.1.17. 2-(2,2-Dibutylhex-5-ynyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (22)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.1:

1.20 g (2.10 mmol) 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8-10-tetraon (**3**), 571 mg (2.73 mmol) 2,2-Dibutylhex-5-ynylamin (**19**), 22 g Imidazol, Spatelspitze Zn(OAc)₂, 100 mL Ethanol, 200 mL 2 M Salzsäure.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃, 800 × 44 mm)

R_f-Wert (Kieselgel, CHCl₃) = 0.25.

Ausbeute: 1.30 g (81 %) leuchtend roter Feststoff

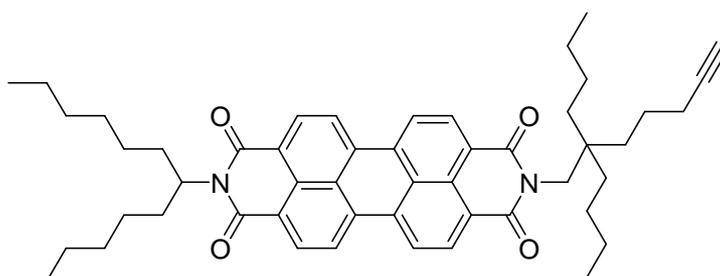
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.83 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 0.90 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.20-1.38 (m, 28 H, 14 × CH₂), 1.61-1.64 (m, 2 H, CH₂), 1.85-1.90 (m, 2 H, β-CH₂), 1.93 (t, ⁴J(H,H) = 2.5 Hz, 1 H, 1 × CH_{alkinyl}), 2.22-2.29 (m, 2 H, β-CH₂), 2.31-2.35 (m, 2 H, CH₂), 4.21 (s, 2 H, N-CH₂), 5.17-5.22 (m, 1 H, N-CH), 8.57-8.68 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 13.2, 14.0, 14.1, 22.6, 23.7, 25.6, 26.9, 29.2, 31.8, 32.4, 35.3, 35.4, 40.6, 44.9, 54.8, 67.7, 85.5, 123.0, 123.3, 126.4, 129.3, 129.6, 131.5, 134.6, 164.3 ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 765.5 [$M^+ + H$] (49), 764.5 [M^+] (82), 586.3 (21), 585.3 (13), 583.3 (11), 573.3 (12), 405.1 (39), 404.1 (100), 403.1 (15), 391.1 (24), 390.1 (16), 373.1 (14), 81.1 (12), 55.1 (16).

HRMS ($C_{51}H_{60}N_2O_4$): Ber.: 764.4553; $\Delta = -0.0003$
 Gef.: 764.4550.

4.4.1.18. 2-(2,2-Dibutylhept-6-ynyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (23)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.1:

1.00 g (1.75 mmol) 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]-isochinolin-1,3,8-10-tetraon (**3**), 558 mg (2.50 mmol) 2,2-Dibutylhept-6-ynylamin (**20**), 12 g Imidazol, Spatelspitze $Zn(OAc)_2$, 50 mL Ethanol, 200 mL 2 M Salzsäure.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $CHCl_3$, 800×44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, $CHCl_3$) = 0.23.

Ausbeute: 975 mg (72 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: $178^\circ C$

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953.7 (s), 2926.7 (vs), 2857.2 (s), 1697.6 (vs), 1654.0 (vs), 1594.8 (m), 1578.1 (m), 1506.1 (w), 1456.4 (w), 1435.5 (w), 1405.3 (m), 1335.5 (vs), 1253.7 (m), 1211.5 (w), 1175.5 (w), 1123.8 (w), 1107.9 (w), 850.6 (m), 808.7 (s), 746.1 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6 H, 2 \times CH_3), 0.90 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.1 Hz, 6 H, 2 \times CH_3), 1.20-1.44 (m, 30 H, 15 \times CH_2), 1.61-1.66 (m, 2 H, CH_2), 1.85-1.90 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.91 (t, $^4J(\text{H,H})$ = 2.6 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{alkinyl}}$), 2.17 (dt, $^3J(\text{H,H})$ = 7.1 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 2.6 Hz, 2 H, CH_2), 2.22-2.28 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.22 (s, 2 H, N- CH_2), 5.16-5.21 (m, 1 H, N-CH), 8.57-8.68 ppm (m, 8 H, 8 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 14.0, 14.2, 19.3, 22.6, 22.9, 23.7, 25.7, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 35.5, 35.7, 40.6, 45.4, 54.7, 68.1, 84.8, 123.0, 123.4, 126.4, 129.3, 129.6, 131.4, 134.4, 134.5, 164.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 458.3 (18700), 488.8 (51000), 525.1 nm (85900).

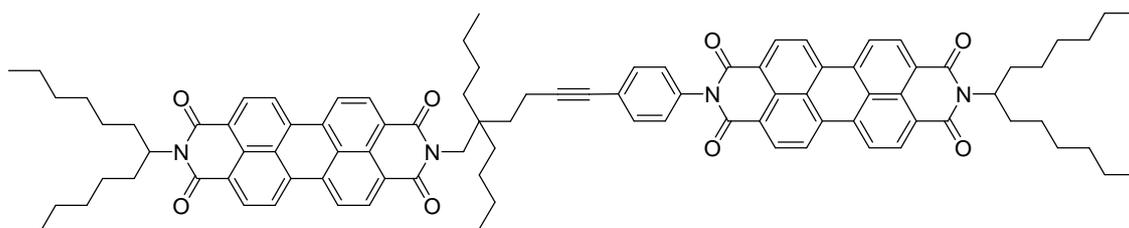
Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 489 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 533.9 (1.00), 576.5 (0.50), 626.3 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 488 nm, $E_{488 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0092, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (DEP/EI): m/z (%): 780 [$M^+ + \text{H}$] (32), 779 [M^+] (55), 586 (21), 405 (45), 404 (100), 391 (23), 55 (18), 44 (38).

$\text{C}_{52}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_4$ (778.5):	Ber.	C 80.17,	H 8.02,	N 3.60,
	Gef.	C 80.16,	H 7.93,	N 3.54.

4.4.1.1.19. 2-(1-Hexylheptyl)-9-{1'-(2-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]-diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-9-yl)-2,2-dibutyl-6-phenylhex-5-*inyl*}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]-diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (24)



70 mg (90 μmol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-iodophenyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]-diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**7**), 83 mg (108 μmol) 2-(2,2-Dibutylhex-5-ynyl)-9-(1-hexylheptyl)-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]-diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**22**), 11 mg (16 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 3.0 mg (11 μmol) Triphenylphosphin und 2.0 mg (11 μmol) CuI werden unter Argonatmosphäre in 10 mL THF gelöst und anschließend mit 5 mL Triethylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf 80°C erwärmt und 16 h bei dieser Temperatur gehalten, bevor durch Zugabe von 2 M Salzsäure die Reaktion beendet wird. Nach Filtration und Trocknung des Rohprodukts erfolgt die säulenchromatographische Reinigung des Produkts.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 100:1, 800 \times 44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 60:1) = 0.44.

Ausbeute: 50 mg (39 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 240°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953.6 (m), 2925.0 (s), 2855.9 (m), 2232.2 (w), 1697.1 (vs), 1655.3 (vs), 1593.4 (s), 1577.8 (m), 1507.7 (w), 1455.4 (w), 1434.0 (w), 1404.4 (m), 1336.9 (vs), 1251.2 (m), 1194.1 (w), 1174.2 (m), 1137.5 (w), 1123.6 (w), 1105.6 (w), 1018.4 (w), 965.3 (w), 851.2 (w), 808.8 (m), 795.8 (m), 774.8 (w), 745.1 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 0.82$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 0.83 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), $1.23\text{-}1.42$ (m, 44 H, $22 \times \text{CH}_2$), 1.72 (t, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 2 H, CH_2), $1.85\text{-}1.90$ (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), $2.22\text{-}2.28$ (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.57 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, 2 H, CH_2), 4.27 (s, 2 H, N-CH_2), $5.15\text{-}5.20$ (m, 2 H, $2 \times \text{N-CH}$), 7.27 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.55 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), $8.55\text{-}8.71$ ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 14.0, 14.2, 14.4, 22.5, 23.7, 25.7, 27.0, 29.2, 31.1, 31.7, 32.4, 35.5, 40.7, 54.8, 79.7, 92.6, 123.0, 123.1, 123.2, 123.3, 125.1, 126.3, 126.6, 128.5, 129.2, 129.5, 129.8, 131.4, 131.8, 132.5, 134.0, 134.5, 135.0, 163.4, 164.2$ ppm.

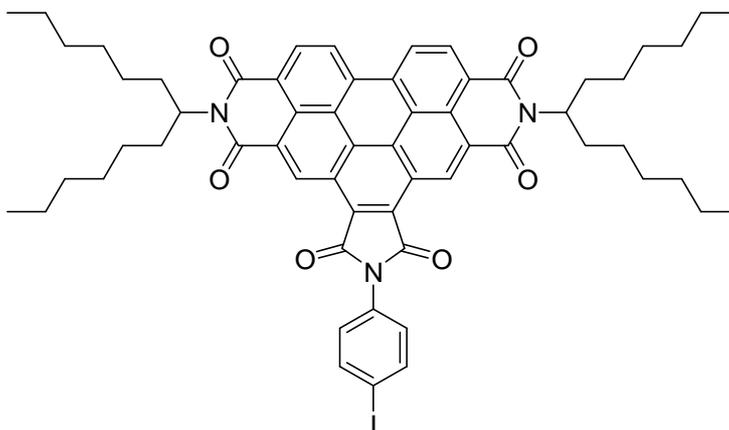
UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 459.4 (0.22), 490.1 (0.60), 527.1 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.4 (1.00), 577.8 (0.50), 627.2 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 489$ nm, $E_{489 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0109$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (FAB $^+$) m/z (%): 1411.7 [$M^+ + H$] (0.33), 1410.7 [M^+] (0.27).

4.4.1.1.20. *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N'*-(4-iodphenyl)benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (25)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.5.1:

1.00 g (1.18 mmol) *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]-perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**4**), 1.29 g (5.90 mmol) 4-Iodanilin, 1.22 g (5.90 mmol) DCC, 10 Tropfen TFA, 20 mL CHCl₃.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Toluol, 800 × 44 mm)

R_f-Wert (Kieselgel, Toluol) = 0.71.

Ausbeute: 870 mg (70 %) orangefarbener Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953.4 (m), 2923.5 (s), 2854.6 (m), 1772.7 (w), 1711.8 (vs), 1661.8 (vs), 1625.2 (m), 1594.8 (m), 1522.4 (w), 1487.8 (s), 1455.8 (m), 1413.6 (m), 1391.5 (m), 1363.7 (vs), 1315.8 (vs), 1274.8 (m), 1241.4 (s), 1201.7 (m), 1176.3 (m), 1156.3 (m), 1121.0 (s), 1103.5 (m), 1089.9 (w), 1007.6 (m), 960.1 (w), 943.8 (w), 878.4 (w), 847.0 (w), 829.5 (w), 810.2 (vs), 796.5 (m), 773.5 (m), 763.0 (m), 747.6 (m), 724.4 (w), 699.4 (w), 658.4 (m), 639.5 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): $\delta = 0.84$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.26-1.45 (m, 32 H, $16 \times \text{CH}_2$), 1.96-2.02 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.32-2.38 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 5.26-5.32 (m, 2 H, $2 \times \text{N-CH}$), 7.54 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.00 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.5$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 9.06-9.20 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.20-10.30 ppm (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): $\delta = 14.0, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.5, 55.4, 93.8, 122.8, 123.8, 126.6, 127.4, 128.3, 131.1, 138.5, 166.5$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 381.0$ (41100), 411.0 (18300), 436.8 (39400), 466.8 nm (60300).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 477.9$ (1.00), 510.6 nm (0.86).

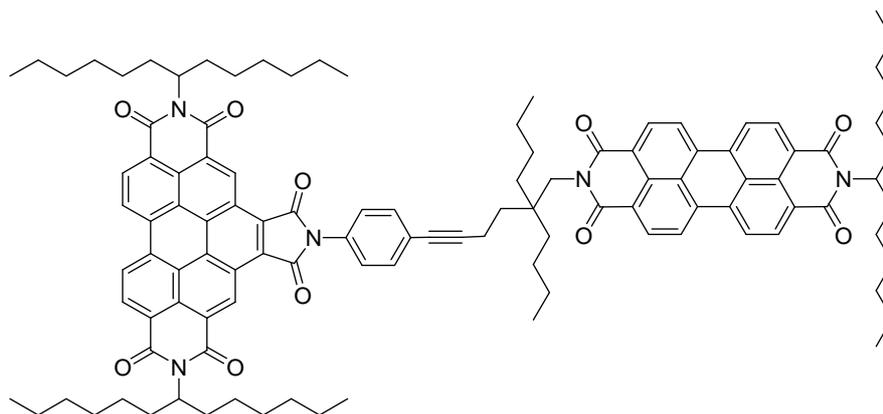
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 435$ nm, $E_{435 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0089$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.01.

MS (DEP/EI): m/z (%): 1050.4 (26) [$M^+ + \text{H}$], 1049.4 (41) [M^+], 869.2 (42), 868.2 (76), 867.2 (36), 742.3 (31), 687.0 (56), 686.0 (100), 685.0 (90), 560.1 (59), 559.1 (47), 484.1 (26).

HRMS ($\text{C}_{60}\text{H}_{64}\text{N}_3\text{O}_6\text{I}$): Ber.: 1049.3840; $\Delta = -0.0005$
Gef.: 1049.3835.

$\text{C}_{60}\text{H}_{64}\text{N}_3\text{O}_6\text{I}$ (1049.4): Ber. C 68.63, H 6.14, N 4.00;
Gef. C 68.73, H 6.03, N 3.94.

4.4.1.1.21. 2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[4-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2(1H)-yl)-2,2-dibutyl-6-phenylhex-5-ynyl]-1H-pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2H,6H,10H)hexon (26)



100 mg (95.3 μmol) *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N'*-(4-iodphenyl)benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (**25**), 87.4 mg (114 μmol) 2-(2,2-Dibutylhex-5-ynyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**22**), 10 mg (14 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 4.0 mg (14 μmol) Triphenylphosphin und 3.0 mg (16 μmol) CuI werden unter Argonatmosphäre in 10 mL THF gelöst und anschließend mit 5 mL Triethylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf 80°C erwärmt und 18 h bei dieser Temperatur gehalten, bevor durch Zugabe von 2 M Salzsäure die Reaktion beendet wird. Nach Filtration und Trocknung des Rohprodukts erfolgt die säulenchromatographische Reinigung des Produkts.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 100:1, 800 \times 44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl_3) = 0.53.

Ausbeute: 29 mg (18 %) orangeroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953.1 (m), 2925.2 (s), 2855.8 (m), 1771.3 (w), 1700.1 (s), 1658.8 (vs), 1626.3 (w), 1594.2 (s), 1578.3 (m), 1511.2 (m), 1456.3 (m), 1436.4 (w), 1405.3 (m), 1392.1 (m), 1364.1 (s), 1334.2 (vs), 1317.2 (vs), 1275.6 (m), 1244.2 (m), 1209.3 (w), 1174.7 (m), 1157.0 (m), 1122.3 (m), 1015.1 (w), 961.7 (w), 943.7 (w), 879.7 (w), 851.7 (m), 810.0 (vs), 778.3 (w), 764.1 (m), 747.2 (s), 724.5 (w), 659.5 (m), 642.5 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 0.84 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, 18 H, 6 \times CH_3), 0.93 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6 H, 2 \times CH_3), 1.23-1.42 (m, 56 H, 28 \times CH_2), 1.75 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 2 H, CH_2), 1.86-1.92 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.96-2.03 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 2.24-2.30 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.32-2.40 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 2.68 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.9 Hz, 2 H, CH_2), 4.30 (s, 2 H, N-CH_2), 5.18-5.23 (m, 1 H, N-CH), 5.25-5.35 (m, 2 H, 2 \times N-CH), 7.72 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.27-8.43 (m, 8 H, 8 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.06-9.23 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.29-10.36 ppm (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

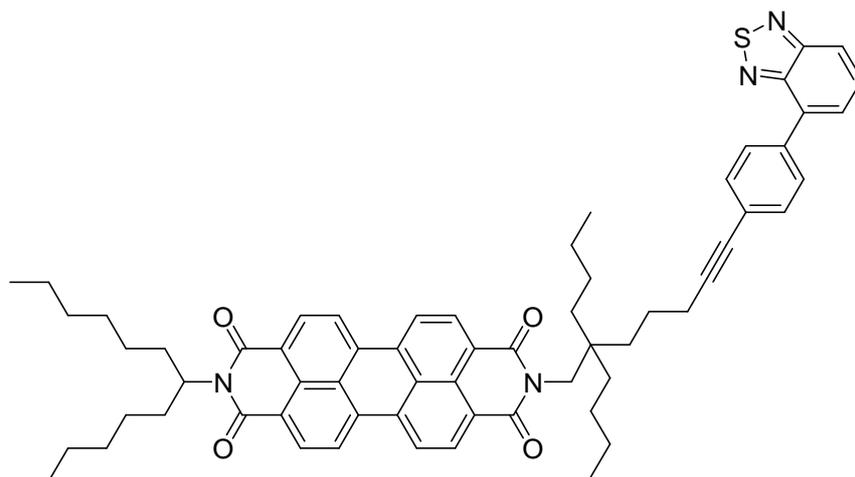
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 14.0, 14.2, 22.6, 23.7, 25.7, 26.9, 27.1, 29.3, 29.7, 31.8, 32.4, 35.4, 40.6, 44.9, 54.8, 55.4, 79.6, 92.8, 122.5, 122.7, 122.8, 123.0, 123.7, 124.5, 126.4, 127.0, 129.4, 131.0, 132.4, 133.9, 164.0, 166.9 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 378.9 (0.39), 410.1 (0.24), 436.8 (0.51), 466.4 (0.86), 489.2 (0.61), 525.8 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 534.0 (1.00), 576.5 (0.51), 626.0 nm (0.13).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm, $E_{436 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.00891$, Referenz: **C25** mit $\Phi = 1.00$): 0.25.

MS (FAB^+): m/z (%): 1687 (0.065) [$M^+ + \text{H}$], 1686 (0.055) [M^+], 887 (0.11), 573 (0.6), 443 (0.8), 404 (1.2).

4.4.1.1.22. 2-[7-(4-Benzo[1,2,5]thiadiazol-4-ylphenyl)-2,2-dibutylhept-6-ynyl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (29)

In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkrohr werden 50 mg (148 μmol) 4-(4-Iodophenyl)benzo[1,2,5]thiadiazol (**28**), 156 mg (200 μmol) 2-(2,2-Dibutylhept-6-ynyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**23**), 14 mg (20 μmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 5.0 mg (26 μmol) CuI und 4.0 mg (15 μmol) Triphenylphosphin in 8 mL THF gelöst und im Anschluss mit 4 mL Triethylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei 80°C gerührt und nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit 100 mL 2 M Salzsäure versetzt. Die Farbstoffroh Mischung wird mehrmals mit Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen im Anschluss über MgSO_4 getrocknet und einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CH_2Cl_2 , 800 \times 44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, CH_2Cl_2) = 0.25.

Ausbeute: 115 mg (78 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 162°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.0 (m), 2927.2 (s), 2857.7 (m), 1696.4 (vs), 1654.2 (vs), 1594.7 (s), 1578.5 (m), 1538.5 (w), 1508.1 (w), 1482.0 (w), 1457.6 (w), 1436.4 (w), 1405.6 (m), 1378.8 (w), 1353.6 (m), 1336.4 (vs), 1252.3 (m), 1213.3 (w), 1175.4 (w), 1125.3 (w), 1107.9 (w), 1075.8 (w), 998.8 (w), 965.1 (w), 895.9 (w), 852.0 (m), 830.5 (w), 809.5 (s), 783.6 (w), 749.1 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 0.82 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 0.91 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.25-1.47 (m, 28 H, $14 \times \text{CH}_2$), 1.44-1.49 (m, 2 H, CH_2), 1.67-1.72 (m, 2 H, CH_2), 1.87-1.93 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.24-2.30 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.43 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.5$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{propargyl}}$), 4.23 (s, 2 H, N-CH_2), 5.15-5.20 (m, 1 H, N-CH), 7.29 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.49 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.54 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.70 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.90 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.39-8.54 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 14.0, 14.2, 20.3, 22.6, 22.7, 23.7, 25.7, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 35.2, 36.0, 40.7, 45.3, 54.8, 80.7, 91.8, 120.6, 122.7, 122.9, 123.3, 124.2, 126.1, 126.2, 127.1, 128.6, 129.1, 129.2, 129.4, 131.3, 131.4, 133.2, 134.3, 135.7, 153.0, 155.5, 164.2 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 458.3 (18300), 489.5 (48500), 525.9 nm (79700).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 533.9 (1.00), 576.5 (0.50), 626.3 nm (0.11).

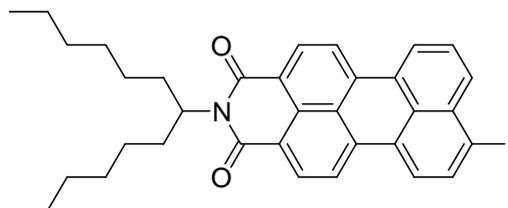
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm, $E_{488 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0092$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (DEP/EI): m/z (%): 990.5 [$M^+ + 2\text{H}$] (16), 989.5 (32), [$M^+ + \text{H}$], 988.5 [M^+] (42), 711.4 (19), 586.3 (25), 573.3 (22), 405.1 (52), 404.1 (100), 403.1 (23), 392.1 (40), 391.1 (82), 390.1 (60), 373.1 (27), 346.1 (16), 245.1 (20), 275.1 (15), 263.1 (15), 251.1 (18), 249.1 (14), 225.0 (35), 81.1 (13), 69.1 (21), 55.1 (31), 43.1 (15), 41.1 (19).

HRMS (C₆₄H₆₈N₄O₄S): Ber.: 988.4961; $\Delta = -0.0002$
 Gef.: 988.4959.

C₆₄H₆₈N₄O₄S (988.5): Ber. C 77.70, H 6.93, N 5.66,
 Gef. C 77.90, H 7.05, N 5.54.

4.4.1.1.23. 9-Iodo-N-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (30)



2.83 g (5.62 mmol) *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid, 1.27 g (5.00 mmol, 0.90 Äquiv.) Iod und 639 mg (2.81 mmol, 0.5 Äquiv.) Orthoperiodsäure werden in einer Mischung aus 1.13 mL Schwefelsäure (30 %), 5.66 mL Eisessig und 5.66 mL Chloroform 24 h auf 85°C erhitzt. Anschließend werden nochmals 1.27 g Iod, 639 mg Orthoperiodsäure, 1.13 mL Schwefelsäure, 5.66 mL Eisessig und 5.66 mL Chloroform zugegeben und die Mischung weitere 24 h auf 85°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mit Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumhydrogensulfidlösung behandelt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration und Entfernung des Lösungsmittels *in vacuo*, wird das reine Reaktionsprodukt durch säulenchromatographische Reinigung erhalten.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃, 800 × 44 mm)

R_f-Wert (Kieselgel, CHCl₃) = 0.76.

Ausbeute: 515 mg (63 %) roter Feststoff

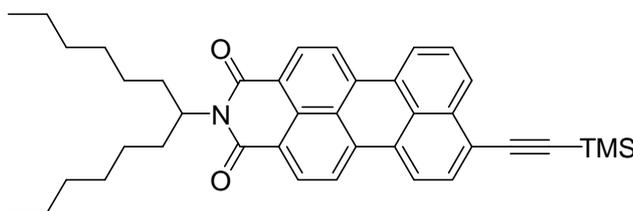
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 0.84 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.22-1.43 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.85-1.94 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.24-2.31 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.17-5.23 (m, 1 H, N-CH), 7.35 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.9 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.53 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.81 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.3 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.85 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.9 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.91 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.96 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.4 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.99 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.38 ppm (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 14.1, 22.6, 27.1, 29.3, 31.8, 32.4, 54.4, 102.9, 120.0, 120.3, 123.3, 123.7, 125.7, 127.8, 128.0, 129.1, 129.3, 129.4, 130.8, 131.6, 134.6, 134.7, 135.4, 138.1, 163.9, 164.8 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} ($E_{\text{rel.}}$) = 485 (0.93), 511 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 485 nm): λ_{max} ($I_{\text{rel.}}$) = 539 (1.00), 578 nm (0.60)

4.4.1.1.24. 9-(Trimethylsilylethynyl)-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (31)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.6:

Reaktionstemperatur: Raumtemperatur, Reaktionsdauer: 16 h.

500 mg (795 μmol) 9-Iodo-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**30**), 56 mg (80 μmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, 15 mg (80 μmol) CuI , 21 mg (80 μmol) Triphenylphosphin, 25 mL THF, 0.80 mL (5.8 mmol) Ethinyltrimethylsilan, 12.5 mL Triethylamin.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl_3 , 800×44 mm)

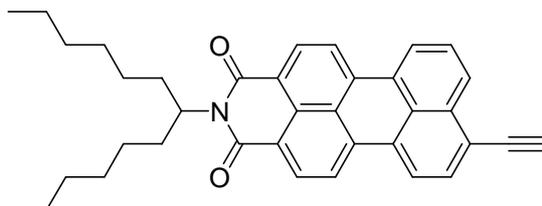
R_f -Wert (Kieselgel, CHCl_3) = 0.80.

Ausbeute: 460 mg (97 %) roter Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): δ = 0.36 (s, 9 H, $3 \times \text{Si-CH}_3$), 0.80 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.15-1.38 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.79-1.90 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.19-2.28 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.14-5.21 (m, 1 H, N-CH), 7.63 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.72 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.24 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.30 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.34 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.7$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.37 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.50-8.62 ppm (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$).

HRMS ($\text{C}_{40}\text{H}_{45}\text{NO}_2\text{Si}$): Ber.: 599.3220; $\Delta = + 0.0005$
 Gef.: 599.3225.

4.4.1.1.25. 9-(Ethinyl)-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**32**)



420 mg (701 μmol) 9-(Trimethylsilylethinyl)-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**31**) werden in 150 mL THF gelöst und mit 1.24 mL Bu_4NF -Lösung (1 M in THF)

(1.24 mmol) versetzt. Nach 30 Sekunden wird die Reaktion durch Zugabe von 2 M Salzsäure beendet, das Reaktionsgemisch mehrmals mit Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Farbstoffrohgemisch säulenchromatographisch gereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (ALOX neutral, CHCl_3 , 800×44 mm)

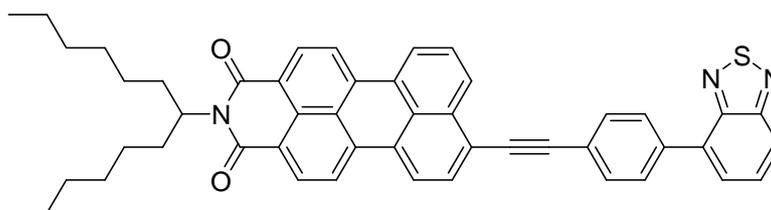
R_f -Wert (ALOX, CHCl_3) = 0.50.

Ausbeute: 293 mg (79 %) roter Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): δ = 0.82 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.5$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.18-1.40 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.82-1.91 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.11-2.31 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.62 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{alkinyl}}$), 5.12-5.24 (m, 1 H, N-CH), 7.46 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.57 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.97 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.05 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.10 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.36-8.48 ppm (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$).

HRMS ($\text{C}_{37}\text{H}_{37}\text{NO}_2$): Ber.: 527.2824; $\Delta = -0.0012$
 Gef.: 527.2812.

4.4.1.1.26. 9-(4-(4-Ethynylphenyl)benzo[1,2,5]thiadiazol)-N-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (33)



In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkkolben werden 50.0 mg (148 μ mol) 4-(4-Iodophenyl)benzo[1,2,5]thiadiazol (**28**), 78.0 mg (148 μ mol) 9-(Ethinyl)-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**32**), 14 mg (20 μ mol) PdCl₂(PPh₃)₂, 5.0 mg (26 μ mol) CuI und 4.0 mg (15 μ mol) Triphenylphosphin in 7 mL THF gelöst und im Anschluss mit 3.5 mL Triethylamin versetzt. Nach 16 h Reaktionszeit bei 80°C wird die Reaktion durch Zugabe von 2 M Salzsäure beendet. Die resultierende Suspension wird mehrmals mit Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und anschließend der säulenchromatographischen Reinigung unterzogen.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃, 800 × 44 mm)

R_F-Wert (Kieselgel, CHCl₃) = 0.50.

Ausbeute: 71 mg (65 %) rot-violetter Feststoff

Schmelzpunkt: 189°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.3 (m), 2925.6 (s), 2855.9 (m), 2361.2 (m), 2337.5 (m), 1691.9 (vs), 1652.2 (vs), 1592.2 (s), 1575.4 (s), 1540.1 (w), 1507.6 (w), 1482.0 (w), 1457.7 (w), 1407.8 (w), 1355.6 (vs), 1319.9 (w), 1291.3 (w), 1246.5 (w), 1173.9 (w), 1106.3 (w), 1019.7 (w), 895.7 (w), 841.3 (w), 807.7 (s), 752.8 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.83 (t, ³*J*(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.22-1.38 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.84-1.90 (m, 2 H, β -CH₂), 2.24-2.30 (m, 2 H, β -CH₂), 5.18-5.23 (m, 1 H, N-CH), 7.69 (m, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.77 (dd, ³*J*(H,H) = 6.9 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.0 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 7.85 (d, ³*J*(H,H) = 8.6 Hz, 3 H, 3 × CH_{aromat.}), 8.04-8.06 (m, 3 H, 3 × CH_{aromat.}), 8.32-8.39 (m, 3 H, 3 × CH_{aromat.}), 8.43 (d, ³*J*(H,H) = 8.6 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 8.50 (d, ³*J*(H,H) = 7.5 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 8.53-8.61 ppm (m, 2 H, 2 × CH_{aromat.}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 54.5, 88.5, 97.3, 120.4, 120.7, 121.1, 122.9, 123.5, 123.9, 126.4, 127.6, 127.8, 129.0, 129.4, 129.5, 129.6, 129.9, 131.2, 132.0, 133.5, 134.2, 136.2, 136.5, 137.8, 153.3, 155.6, 164.1, 165.1 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 373.0 (14400), 510.3 (50000), 534.0 nm (53800).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 510 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 575.6 (1.00), 619.4 nm (0.74).

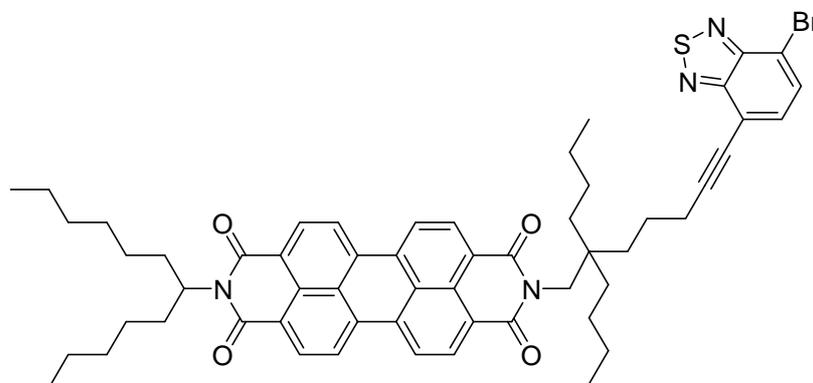
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 510 nm, E_{510 nm / 1 cm} = 0.0191, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (DEP/EI): m/z (%): 739.3 [M⁺+2H] (8), 738.3 [M⁺+H] (22), 737.3 (36), [M⁺], 558.1 (6), 557.1 (21), 556.1 (58), 555.1 (100), 510.1 (7), 278.1 (6), 277.6 (8), 255.1 (6), 85.9 (23), 84.0 (34).

HRMS (C₄₉H₄₃N₃O₂S): Ber.: 737.3076; Δ = - 0.0018
Gef.: 737.3058.

C₄₉H₄₃N₃O₂S (737.3): Ber. C 79.75, H 5.87, N 5.69, S 4.35,
Gef. C 79.37, H 5.54, N 5.68, S 4.35.

4.4.1.1.27. 2-[7-(7-Bromobenzo[1,2,5]thiadiazol-4-yl)-2,2-dibutylhept-6-ynyl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (35)



44 mg (150 μmol) 4,7-Dibromobenzo[1,2,5]thiadiazol (**34**), 14 mg (20 μmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 5.0 mg (26 μmol) CuI und 4.0 mg (15 μmol) Triphenylphosphin werden in 8 mL THF und 8 mL Triethylamin unter Argonatmosphäre gelöst. Die resultierende Reaktionslösung wird auf 80°C erhitzt. Binnen 90 min. wird eine Lösung bestehend aus 100 mg (128 μmol) 2-(2,2-Dibutylhept-6-ynyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**23**) und 8 mL THF zur Reaktionsmischung zugetropft und nach beendeter Zugabe weitere 5 h bei 80°C gerührt. Nach Abbruch der Reaktion durch 2 M Salzsäure wird die Rohmischung mit Chloroform extrahiert und die wässrige Phase mehrmals mit Chloroform behandelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch über feines Kieselgel gereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 50:1, 600 \times 44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, CH_2Cl_2) = 0.30.

Ausbeute: 95 mg (75 %) dunkelroter Feststoff

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2926.5 (s), 2856.2 (m), 2361.7 (vs), 2337.1 (s), 1714.9 (s), 1703.7 (w), 1662.4 (m), 1594.3 (m), 1577.6 (w), 1563.9 (w), 1520.0 (w), 1467.0 (w), 1366.4 (w), 1343.5 (m), 1319.9 (m), 1273.1 (w), 1254.6 (m), 1204.6 (w), 1179.9 (w), 1122.3 (w), 1104.5 (w), 1064.7 (w), 1020.8 (w), 962.1 (w), 850.9 (w), 811.8 (m), 795.9 (w), 764.2 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 0.82 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 0.88 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.20-1.47 (m, 28 H, $14 \times \text{CH}_2$), 1.45-1.48 (m, 2 H, CH_2), 1.70-1.75 (m, 2 H, CH_2), 1.87-1.94 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.28 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.49 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{propargyl}}$), 4.23 (s, 2 H, N-CH_2), 5.14-5.19 (m, 1 H, N-CH), 7.28 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat}}$), 7.52 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat}}$), 8.08-8.58 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 14.1, 14.2, 20.7, 22.6, 23.7, 25.7, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 35.2, 35.9, 40.7, 45.3, 54.8, 76.2, 99.1, 113.4, 117.4, 122.4, 122.6, 122.7, 123.0, 125.5, 125.8, 128.6, 129.3, 130.8, 131.7, 132.2, 133.8, 152.6, 154.3, 163.8 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} ($E_{\text{rel.}}$) = 318.2 (0.18), 460.4 (0.23), 490.0 (0.61), 526.8 nm (1.00).

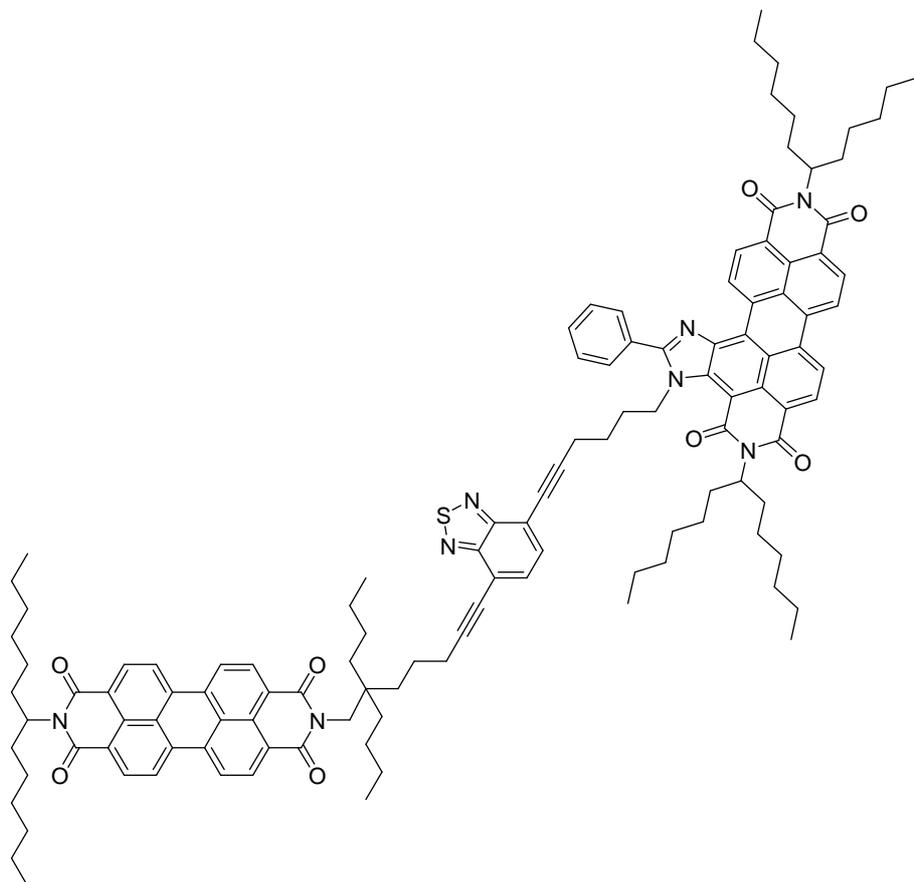
Fluoreszenz (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 533.0 (1.00), 576.0 (0.52), 624.6 nm (0.13).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0109$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.68.

MS (DEP/EI): m/z (%): 992.4 [$M^+ + 2H$] (8), 991.4 [$M^+ + H$] (4), 990.4 [M^+] (6), 752.5 (12), 711.4 (15), 710.4 (12), 586.3 (28), 585.3 (17), 573.3 (46), 572.3 (42), 405.1 (45), 404.1 (100), 403.1 (19), 392.1 (27), 391.1 (71), 390.1 (96), 373.1 (24), 346.0 (14), 277.1 (64), 81.9 (63), 79.9 (68).

HRMS (C₅₈H₆₃N₄O₄SBr): Ber.: 990.3753; $\Delta = + 0.0035$
Gef.: 990.3788.

4.4.1.1.28. Trichromophor 1 (37)



90 mg (91 μmol) 2-[7-(7-Bromobenzo[1,2,5]thiadiazol-4-yl)-2,2-dibutylhept-6-ynyl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'ef'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**35**), 14 mg (20 μmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 5.0 mg (26 μmol) CuI und 4.0 mg (15 μmol) Triphenylphosphin werden in 4 mL THF und 3 mL Triethylamin unter Argonatmosphäre gelöst. Die resultierende Reaktionslösung wird auf 80°C erhitzt. Binnen 90 min. wird eine Lösung bestehend aus 87 mg (91 μmol) 4-(Hex-5-ynyl)-2,11-bis-(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazo[4'5':3,4]anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'ef'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**36**) und 3 mL THF zur Reaktionsmischung zugetropft und nach beendeter Zugabe weitere 5 h bei 80°C gerührt. Nach Abbruch der Reaktion durch Zugabe von 2 M Salzsäure wird die Rohmischung mit Chloroform extrahiert und die wässrige Phase mehrmals mit Chloroform behandelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch über feines Kieselgel gereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 50:1, 300 × 44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 50:1) = 0.14.

Ausbeute: 20 mg (12 %) rot-violetter Feststoff

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955.4 (m), 2924.7 (s), 2856.0 (m), 1696.4 (vs), 1654.6 (vs), 1594.1 (s), 1540.1 (w), 1457.8 (w), 1405.8 (m), 1335.9 (vs), 1254.3 (m), 1222.4 (w), 1177.4 (w), 1111.7 (w), 1023.9 (w), 893.7 (w), 849.5 (w), 809.9 (m), 771.9 (w), 749.7 (w), 719.8 (w), 699.6 (w), 678.7 (w), 668.1 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.82-0.85 (m, 18 H, 6 × CH₃), 0.99 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.20-1.47 (m, 44 H, 22 × CH₂), 1.60-1.70 (m, 4 H, 2 × CH₂), 1.79-1.86 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 1.90-2.04 (m, 4 H, β -CH₂, CH₂), 2.07-2.11 (m, 2 H, CH₂), 2.12-2.16 (m, 2 H, β -CH₂), 2.25-2.35 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 2.68 (t, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 2 H, CH_{propargyl}), 4.30 (s, 2 H, N-CH₂), 4.93-4.98 (m, 2 H, N-CH₂), 5.04-5.09 (m, 1 H, N-CH), 5.17-5.26 (m, 2 H, 2 × N-CH), 6.85-6.94 (m, 1 H, CH_{aromat.}), 7.66-7.70 (m, 3 H, 3 × CH_{aromat.}), 7.78-7.86 (m, 1 H, CH_{aromat.}), 7.97-8.03 (m, 3 H, 3 × CH_{aromat.}), 8.20-8.66 (m, 10 H, 10 × CH_{aromat.}), 10.50 ppm (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1 H, CH_{aromat.}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 14.0, 14.1, 14.2, 18.6, 20.8, 22.6, 22.7, 23.8, 25.8, 26.9, 27.1, 27.4, 29.3, 29.5, 29.7, 31.8, 31.9, 32.3, 36.2, 40.8, 43.0, 44.5, 54.6, 76.0, 77.5, 95.0, 99.0, 115.6, 117.5, 120.0, 122.4, 123.1, 125.7, 126.2, 128.7, 128.8, 129.1, 130.4, 131.0, 133.9, 144.0, 153.8, 154.2, 159.0, 164.0, 164.2 ppm.

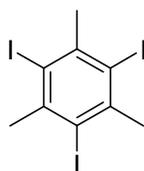
UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 323.4 (0.30), 376.6 (0.23), 436.7 (0.19), 463.6 (0.31), 491.4 (0.58), 528.4 (1.00), 586.4 nm (0.61).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 535.1 (0.45), 599.0 (1.00), 651.0 nm (0.47).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0036, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 0.69.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1863 [$M^+ + 2H$] (2.8), 1862 [$M^+ + H$] (2.2), 507 (40), 391 (35).

4.4.1.1.29. 2,4,6-Triiodmesitylen (39)



12.0 g (0.100 mol) Mesitylen, 50.8 g (0.100 mol) Iod und 22.8 g (0.100 mol) Periodsäure werden in 100 mL Eisessig gelöst und tropfenweise mit konzentrierter Schwefelsäure (3.6 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird im Anschluss auf 100°C erhitzt und 7 d bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit 300 mL einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogensulfidflösung versetzt, für wenige Minuten gerührt und schließlich mit destilliertem Wasser verdünnt. Der resultierende Niederschlag wird anschließend abfiltriert und über Nacht getrocknet. Nach Umkristallisieren aus Toluol werden 29.5 g (59.3 % mmol) eines bräunlichen Feststoffs erhalten.

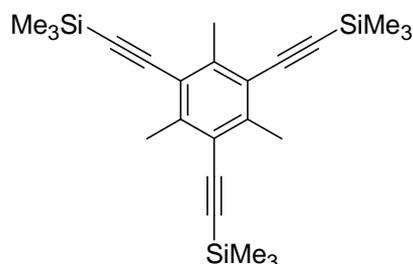
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 2.99 ppm (s, 9 H, 3 × CH₃).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 39.8, 101.4, 144.4 ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 498.8 (9.2), 497.8 (100) [M^+], 371.9 (4.3), 370.9 (31.4) [$M^+ - I$], 244.0 (17.4) [$M^+ - 2 \times I$], 117.2 (22.5) [$M^+ - 3 \times I$].

HRMS (C₉H₉I₃):
 Ber.: 497.7838; Δ = - 0.0013
 Gef.: 497.7825.

4.4.1.1.30. 2,4,6-Tris(trimethylsilyl)ethynylmesitylen (40)



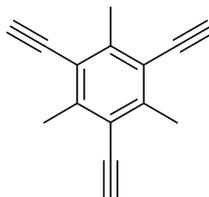
4.22 g (8.48 mmol) 2,4,6-Triiodmesitylen (**39**), 100 mg (142 μ mol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ und 50 mg (263 μ mol) CuI werden unter Argonatmosphäre in 42 mL Triethylamin suspendiert und im Folgenden langsam mit 5.00 g (50.9 mmol) Trimethylsilylacetylen vermengt. Die entstehende braune Suspension wird 3 d bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktion im Anschluss durch die Zugabe von 100 mL destilliertem Wasser beendet. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 70 mL Benzol ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels erfolgt die säulenchromatographische Reinigung des Reaktionsprodukts über neutralem Aluminiumoxid (Eluent: Benzol). Das erhaltene Produkt wird abschließend aus Ethanol umkristallisiert. Es resultieren 532 mg (15.3 %) farblose, kristalline Nadeln.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.24 (s, 27 H, 9 \times CH_3), 2.53 ppm (s, 9 H, 3 \times CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.3, 20.4, 102.5, 102.7, 121.3, 143.2 ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 409.2 (33.0) [$M^+ + \text{H}$], 408.2 (94.0) [M^+], 396.2 (3.3), 395.2 (13.7), 394.2 (34.0), 393.2 (100).

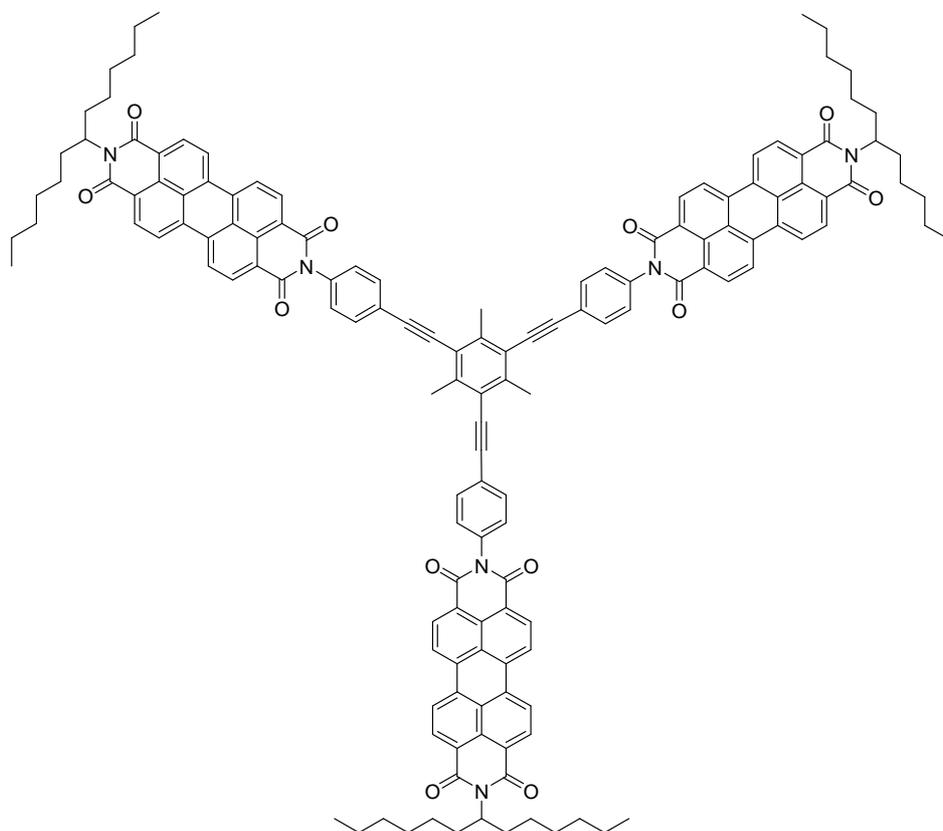
$\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$ (408.2):	Ber.	C 70.51,	H 8.88;
	Gef.	C 70.32,	H 8.32.

4.4.1.1.31. 2,4,6-Triethynylmesitylen (41)

514 mg (1.26 mmol) 2,4,6-Trisilylmesitylen (40) werden in einer methanolischen K_2CO_3 -Lösung (297 mg K_2CO_3 in 14 mL Methanol mit drei Tropfen destilliertem Wasser) dispergiert und 5 h bei 50°C gerührt. Anschließend wird das Lösemittel *in vacuo* entfernt und der Rückstand mehrfach mit Benzol extrahiert. Die vereinigten Benzolphasen werden im Folgenden über Na_2SO_4 getrocknet und vom Lösemittel befreit. Es resultieren 204 mg (84 %) eines rötlich-kristallinen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 2.61$ (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$), 3.49 ppm (s, 3 H, $3 \times \text{CH}_{\text{alkinyl}}$).

4.4.1.1.32. Trichromophor 2 (42)



50 mg (260 μmol) 2,4,6-Triethynylmesitylen (**41**), 1.21 g (1.56 mmol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-iodophenyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**7**), 155 mg (78 μmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ und 22.0 mg (116 μmol) CuI werden in 30 mL THF und 8 mL NEt_3 unter Argonatmosphäre gelöst und die resultierende Reaktionslösung für 16 h auf 80°C erhitzt. Nach Zugabe von 2 M Salzsäure wird die Rohmischung mit Chloroform extrahiert und die wässrige Phase mehrmals mit Chloroform behandelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 50:1, 800×44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 30:1) = 0.07.

Ausbeute: 70 mg (13 %) metallisch-glänzender, rötlicher Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922.3 (m), 2855.1 (m), 2251.7 (w), 1696.6 (s), 1652.7 (vs), 1592.4 (vs), 1577.3 (m), 1507.3 (m), 1456.2 (w), 1432.0 (w), 1403.9 (m), 1338.1 (m), 1251.2 (m), 1196.7 (w), 1173.4 (m), 1137.4 (w), 1123.6 (w), 1105.3 (w), 1019.0 (w), 964.2 (w), 906.8 (w), 851.9 (w), 835.1 (w), 809.7 (m), 795.1 (w), 725.9 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 0.79-0.86 (m, 18 H, 6 \times CH_3), 1.20-1.40 (m, 48 H, 24 \times CH_2), 1.92-2.02 (m, 6 H, 3 \times CH_2), 2.10-2.35 (m, 15 H, 3 \times CH_3 + 3 \times CH_2), 5.08-5.16 (m, 3 H, 3 \times N-CH), 7.35-7.60 (m, 12 H, 12 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.00-8.60 ppm (m, 24 H, 24 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 14.1, 19.8, 22.6, 27.2, 29.3, 29.7, 31.8, 32.4, 50.0, 87.5, 97.2, 120.5, 122.7, 123.0, 123.8, 125.4, 125.7, 128.9, 129.2, 131.0, 132.1, 133.4, 134.8, 141.6, 162.8 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 459.8 (55700), 491.4 (154700), 527.4 nm (286200).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.1 (1.00), 577.4 (0.48), 626.5 nm (0.11).

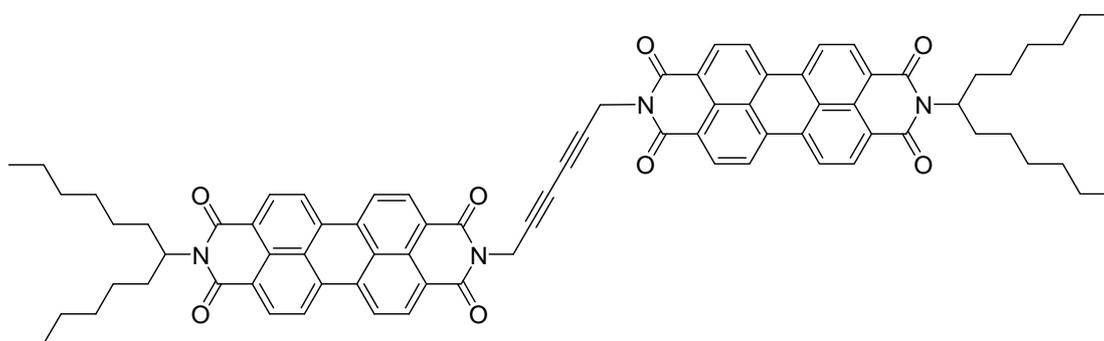
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0112$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.39.

MS (MALDI⁺, Anthracen): m/z (%): 2133 [$M^+ + 2\text{H}$].

4.4.1.2. Oxidative Alkinkupplungen zur Darstellung bichromophorer Perylenderivate

4.4.1.2.1. Glaser-Kupplung zur Darstellung orientierter Bichromophore

4.4.1.2.1.1. 2-(1-Hexylheptyl)-9-{1'-(2-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-9-yl)-hex-3',5'-diin-6'-yl}anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (44)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.8:

150 mg (246 μmol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-prop-2-ynyl-anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**43**), 45 mg (85 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 31.2 mg (167 μmol) CuI , 44.5 mg (167 μmol) Triphenylphosphin, 15.7 mL trockenes Triethylamin, 44.7 mL abs. THF, O_2 -Atmosphäre.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 80:1, 800×44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 40:1) = 0.14.

Ausbeute: 110 mg (74 %) roter Feststoff

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

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2923.0$ (m), 2854.3 (m), 2360.3 (w), 2340.6 (w), 1696.9 (vs), 1651.6 (vs), 1592.2 (vs), 1577.9 (s), 1505.9 (w), 1432.7 (m), 1402.0 (m), 1328.0 (vs), 1247.2 (s), 1216.2

(m), 1169.3 (m), 1132.3 (w), 1106.2 (w), 981.5 (w), 853.8 (m), 809.5 (vs), 744.2 (vs), 637.6 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 0.82$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.22-1.33 (m, 32 H, $16 \times \text{CH}_2$), 1.84-1.89 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.21-2.27 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 5.01 (s, 4 H, $2 \times \text{N-CH}_2$), 5.14-5.19 (m, 2 H, $2 \times \text{N-CH}$), 8.58-8.67 ppm (m, 16 H, $16 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 30.2, 31.8, 32.4, 54.8, 67.0, 73.0, 122.7, 123.0, 123.4, 126.4, 126.6, 129.5, 131.8, 135.2, 162.4$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 459.4 (38200), 490.4 (103400), 526.6 \text{ nm} (167800)$.

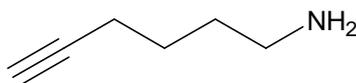
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 536.6 (1.00), 578.4 (0.50), 630.0 \text{ nm} (0.11)$.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0133$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (FAB^+) m/z (%): 1220 [$M^+ + H$] (0.15), 856 (0.10), 574 (0.26).

$\text{C}_{80}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_8$ (1218.5):	Ber.	C 78.79,	H 6.12,	N 4.59;
	Gef.	C 78.65,	H 6.12,	N 4.51.

4.4.1.2.1.2. Hex-5-ynylamin (45)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.2:

5.00 g (53.7 mmol) Hex-5-innitril in 20 mL Diethylether gelöst, 3.15 g (83.3 mmol) LiAlH₄ in 200 mL Diethylether suspendiert.

Ausbeute: 2.35 g (45 %) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 72-76°C bei 43 mbar

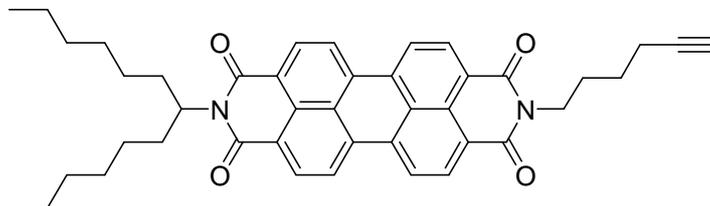
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 1.54-1.58 (m, 4 H, 2 × CH₂), 1.92 (t, ⁴J(H,H) = 2.5 Hz, 1 H, CH_{alkinyl}), 2.15-2.23 (m, 2 H, CH₂), 2.63-2.74 ppm (m, 2 H, N-CH₂).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 18.3, 25.8, 32.8, 41.7, 68.4, 84.4 ppm.

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 97.1 (29) [M⁺], 96.1 (45), 86.0 (38), 84.0 (49), 82.1 (28), 79.1 (27), 71.1 (24), 69.1 (23), 69.1 (93), 57.1 (35), 56.1 (100).

HRMS (C₆H₁₁N): Ber.: 97.0891; Δ = + 0.0012
Gef.: 97.0903.

4.4.1.2.1.3. 2-(1-Hexylheptyl)-9-hex-5-ynyl-anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (46)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.1:

600 mg (1.05 mmol) 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8-10-tetraon (**3**), 136 mg (1.40 mmol) Hex-5-ynylamin (**45**), 15 g Imidazol, Spatelspitze Zn(OAc)₂, 80 mL Ethanol, 250 mL 2 M Salzsäure.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1, 800 × 44 mm)

R_f-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 20:1) = 0.66.

Ausbeute: 602 mg (88 %) leuchtend roter Feststoff

Schmelzpunkt: 221°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3308.6 (w), 3292.6 (w), 3257.2 (m), 3079.1 (w), 2955.6 (m), 2923.5 (s), 2855.8 (s), 2114.1 (w), 1939.4 (w), 1768.6 (w), 1729.6 (w), 1688.2 (vs), 1641.7 (vs), 1592.2 (vs), 1577.5 (s), 1506.8 (w), 1483.8 (w), 1458.3 (m), 1437.8 (m), 1404.2 (m), 1388.5 (w), 1340.5 (vs), 1282.9 (w), 1248.6 (s), 1219.6 (w), 1177.6 (w), 1162.3 (w), 1123.4 (w), 1109.1 (w), 1073.8 (m), 1025.0 (w), 994.0 (w), 959.6 (w), 859.2 (m), 810.0 (m), 794.4 (w), 747.5 (m), 713.0 (w), 681.4 (w), 627.7 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 0.82 (t, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.20-1.35 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.62-1.72 (m, 2 H, CH₂), 1.82-1.92 (m, 2 H, β-CH₂), 1.95 (t, ⁴J(H,H) = 2.6 Hz, 1 H, CH_{alkinyl}), 2.18-2.32 (m, 4 H, β-CH₂, CH_{2,propargyl}), 4.22 (t, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 2 H, N-CH₂), 5.13-5.21 (m, 1 H, N-CH), 8.52-8.68 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 14.1, 18.2, 22.6, 26.0, 26.9, 27.3, 29.2, 31.8, 32.4, 40.0, 54.8, 68.6, 77.2, 84.0, 122.9, 123.1, 126.3, 126.4, 129.3, 129.5, 131.4, 134.3, 134.7, 163.3 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 457.6 (17900), 488.8 (48700), 525.1 nm (80700).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 489 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 534.2 (1.00), 576.3 (0.50), 626.2 nm (0.11).

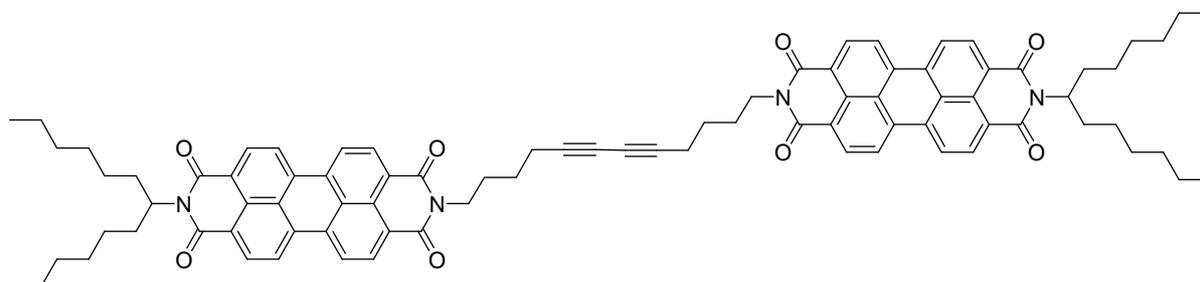
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 488 nm, $E_{488 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0111, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (DEP/EI) m/z (%): 653.3 (18) [$M^+ + H$], 652.3 (50) [M^+], 472.2 (16), 471.1 (48), 470.1 (38), 428.1 (20), 404.1 (14), 392.1 (19), 391.1 (60), 390.1 (96), 373.1 (11), 167.0 (12), 149.0 (32), 83.1 (13), 81.1 (11).

HRMS ($C_{43}H_{44}N_2O_4$): Ber.: 652.3301; $\Delta = + 0.0005$
 Gef.: 652.3306.

$C_{43}H_{44}N_2O_4$ (652.3): Ber. C 79.11, H 6.79, N 4.29;
 Gef. C 79.05, H 6.74, N 4.18.

4.4.1.2.1.4. 2-(1-Hexylheptyl)-9-{1'-(2-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-9-yl)-dodeca-5',7'-diin-12'-yl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (47)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.8:

350 mg (560 μmol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-hex-5-ynyl-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**46**), 39 mg (56 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 26 mg (0.10 mmol) Triphenylphosphin, 19 mg (0.10 mmol) CuI , 10 mL Triethylamin, 20 mL THF, O_2 -Atmosphäre.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 60:1, 800×44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 60:1) = 0.40.

Ausbeute: 282 mg (78 %) leuchtend roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953.1 (m), 2923.2 (m), 2854.7 (m), 1692.9 (s), 1648.8 (vs), 1593.4 (s), 1577.5 (m), 1506.3 (w), 1438.3 (m), 1404.0 (m), 1380.5 (w), 1334.7 (s), 1251.3 (m), 1217.1 (w), 1176.0 (w), 1162.5 (w), 1124.9 (w), 1107.4 (w), 1059.9 (w), 961.1 (w), 850.8 (w), 808.6 (m), 742.0 (m), 616.3 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 0.82 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, 12 H, 4 \times CH_3), 1.20-1.40 (m, 32 H, 16 \times CH_2), 1.64-1.74 (m, 4 H, 2 \times CH_2), 1.83-1.97 (m, 8 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$, 2 \times CH_2), 2.19-2.30 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 2.37 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.7 Hz, 4 H, 2 \times $\text{CH}_{2,\text{propargyl}}$), 4.21 (t, 4 H, $^3J(\text{H,H})$ = 7.6 Hz, 2 \times N- CH_2), 5.12-5.22 (m, 2 H, 2 \times N-CH), 8.35-8.65 ppm (m, 16 H, 16 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 14.1, 19.0, 22.6, 25.7, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 38.4, 40.0, 54.8, 56.9, 66.0, 77.2, 122.9, 123.0, 126.1, 126.2, 129.1, 129.3, 131.1, 134.0, 134.4, 163.2 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 458.3 (40500), 489.8 (107100), 525.9 nm (158000).

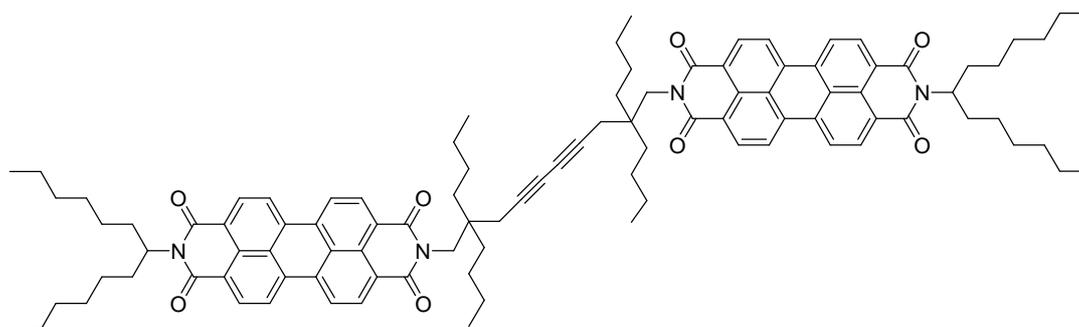
Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 490 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 533.7 (1.00), 576.7 (0.51), 625.9 nm (0.17).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 489 nm, $E_{489 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0111, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (FAB^+) m/z (%): 1303.7 (0.2) [M^+ +H], 460.3 (5), 307.3 (38), 154.2 (100), 136.2 (60).

$\text{C}_{86}\text{H}_{86}\text{N}_4\text{O}_8$ (1302.6):	Ber.	C 79.23,	H 6.65,	N 4.30;
	Gef.	C 78.97,	H 6.71,	N 4.20.

4.4.1.2.1.5. 2-(1-Hexylheptyl)-9-{1'-(2-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-9-yl)-decyl-2,2',9,9'-tetrabutyl-4',6'-diin-10-yl}anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (48)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.8:

200 mg (267 μmol) 2-(2-Butyl-2-prop-2-inylhexyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**21**), 19 mg (27 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 11 mg (54 μmol) CuI , 14 mg (54 μmol) Triphenylphosphin, 6 mL Triethylamin, 12 mL THF, O_2 -Atmosphäre.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 60:1, 800×44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 40:1) = 0.14.

Ausbeute: 160 mg (80 %) roter Feststoff

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

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2956.1$ (m), 2924.3 (s), 2856.5 (m), 1691.3 (s), 1653.9 (vs), 1597.7 (s), 1577.8 (m), 1506.1 (w), 1460.3 (w), 1434.5 (w), 1404.6 (m), 1339.4 (vs), 1249.3 (m), 1217.4 (w), 1175.6 (w), 1159.7 (w), 1109.9 (w), 968.5 (w), 853.0 (w), 811.2 (m), 772.4 cm^{-1} (s).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 0.80$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 0.82 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 0.93-1.36 (m, 56 H, $28 \times \text{CH}_2$), 1.75 (s, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 1.84-1.90 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.18-2.25 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 3.89 (s, 4 H, $2 \times \text{N-CH}_2$), 5.14-5.19 (m, 2 H, $2 \times \text{N-CH}$), 8.52-8.61 ppm (m, 16 H, $16 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): $\delta = 14.0, 22.6, 23.3, 25.1, 27.0, 27.6, 29.3, 31.8, 32.4, 35.5, 40.7, 45.3, 54.8, 66.6, 74.8, 122.9, 123.0, 123.4, 126.3, 126.4, 129.5, 129.6, 131.3, 134.3, 134.5, 164.0$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 458.3 (35600), 489.2 (94100), 528.2 nm (153900).

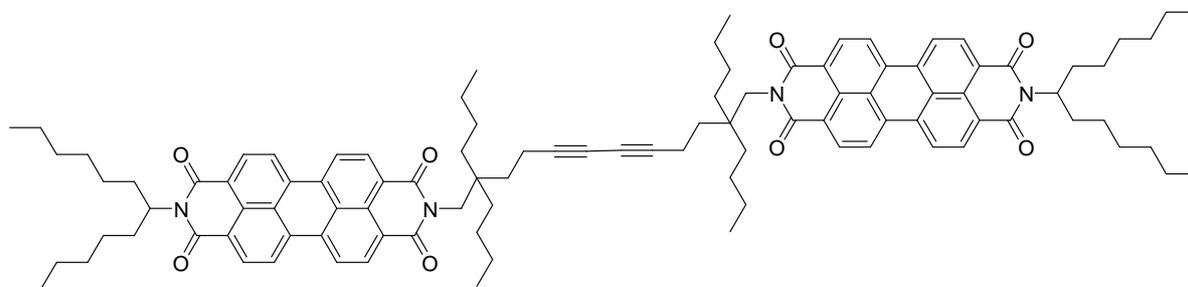
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 489$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 534.3 (1.00), 576.5 (0.52), 625.8 nm (0.13).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0320$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (FAB $^+$): m/z (%): 1500 [$M^+ + \text{H}$] (0.048), 1499 [M^+] (0.030), 460 (5).

$\text{C}_{100}\text{H}_{114}\text{N}_4\text{O}_8$ (1498.9):	Ber.	C 80.07,	H 7.66,	N 3.74;
	Gef.	C 80.10,	H 7.72,	N 3.49.

4.4.1.2.1.6. 2-(1-Hexylheptyl)-9-{1'-(2-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-9-yl)dodecyl-2,2',11,11'-tetrabutyl-5',7'-diin-12-yl}anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (49)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.8:

84 mg (110 μ mol) 2-(2,2-Dibutylhex-5-ynyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]-diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**22**), 20 mg (38 μ mol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 14 mg (75 μ mol) CuI, 20 mg (75 μ mol) Triphenylphosphin, 7 mL Triethylamin, 20 mL THF, O₂-Atmosphäre.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 80:1, 800 × 44 mm)

R_f-Wert (Kieselgel, CHCl₃) = 0.13.

Ausbeute: 72 mg (86 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 166°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2951.7 (m), 2925.5 (s), 2855.7 (s), 1697.8 (vs), 1657.1 (vs), 1593.4 (s), 1577.4 (m), 1506.3 (w), 1434.3 (w), 1404.3 (m), 1332.5 (vs), 1251.0 (m), 1211.3 (w), 1174.1 (w), 1123.8 (w), 1106.3 (w), 850.9 (w), 808.5 (m), 746.0 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.81 (t, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 0.87 (t, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.22-1.36 (m, 56 H, 28 × CH₂), 1.55-1.57 (m, 4 H, 2 × CH₂), 1.85-1.91 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 2.21-2.27 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 2.38 (t, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 4 H, 2 × CH₂), 4.15 (s, 4 H, 2 × N-CH₂), 5.14-5.19 (m, 2 H, 2 × N-CH), 8.46-8.61 ppm (m, 16 H, 16 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 14.0, 14.1, 22.6, 23.7, 25.6, 27.0, 29.2, 31.8, 32.3, 35.0, 35.3, 40.6, 44.9, 54.8, 65.1, 78.2, 122.9, 123.2, 126.2, 129.1, 129.5, 131.4, 134.4, 164.1 ppm.

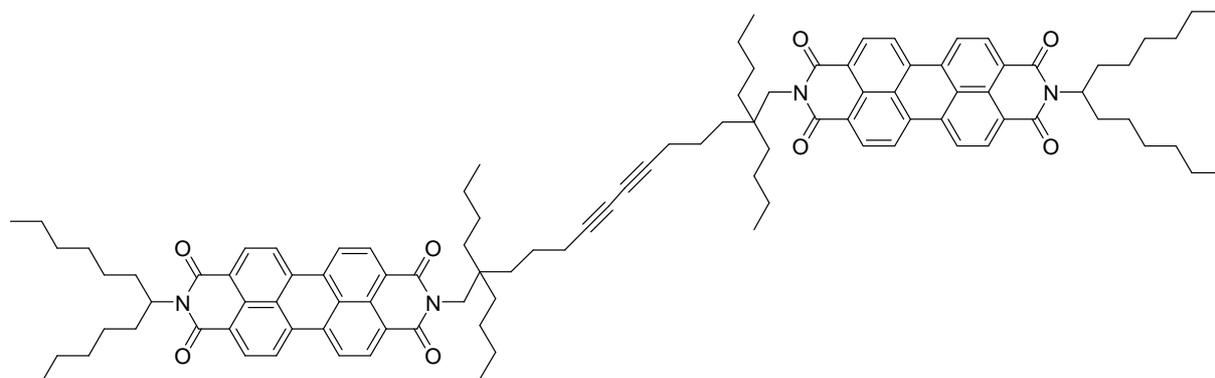
UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (*E*_{rel}) = 458.3 (0.24), 489.2 (0.62), 525.8 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 489 nm): λ_{\max} (*I*_{rel}) = 534.3 (1.00), 576.5 (0.52), 625.8 nm (0.13).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 490 nm, *E*_{490 nm / 1 cm} = 0.0121, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (FAB⁺): *m/z* (%): 1526 [*M*⁺-H] (0.92), 1524 (0.40), 1470 (0.35), 712 (2), 585 (7), 573 (12), 404 (15), 373 (10), 165 (7), 55 (50).

4.4.1.2.1.7. 2-(1-Hexylheptyl)-9-{1'-(2-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-9-yl)-tetradecyl-2,2',13,13'-tetrabutyl-6',8'-diin-14'-yl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (50)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.8:

500 mg (642 μ mol) 2-(2,2-Dibutylhept-6-ynyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**23**), 46 mg (65 μ mol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 26.0 mg (130 μ mol) CuI, 34.0 mg (130 μ mol) Triphenylphosphin, 15 mL Triethylamin, 30 mL THF, O₂-Atmosphäre.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1, 600 × 44 mm)

R_f-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 80:1) = 0.25.

Ausbeute: 452 mg (91 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 138°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2950.1 (m), 2927.6 (s), 2857.7 (m), 1698.5 (vs), 1658.0 (vs), 1594.6 (s), 1578.3 (m), 1435.7 (w), 1405.4 (m), 1335.1 (vs), 1251.8 (m), 1217.9 (w), 1174.3 (w), 1107.3 (w), 851.3 (w), 809.5 (m), 747.2 cm^{-1} (s).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 0.89 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.27-1.37 (m, 64 H, $32 \times \text{CH}_2$), 1.86-1.92 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.18 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 4 H, $2 \times \text{CH}_3$), 2.22-2.29 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 4.16 (s, 4 H, $2 \times \text{N-CH}_2$), 5.14-5.19 (m, 2 H, $2 \times \text{N-CH}$), 8.41-8.62 ppm (m, 16 H, $16 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 14.0, 14.2, 20.2, 22.6, 23.0, 23.7, 25.7, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 35.9, 40.6, 45.6, 54.8, 65.5, 77.5, 122.9, 123.2, 126.2, 129.1, 129.5, 131.3, 134.3, 164.1 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 458.3 (44700), 489.1 (110900), 525.9 nm (170200).

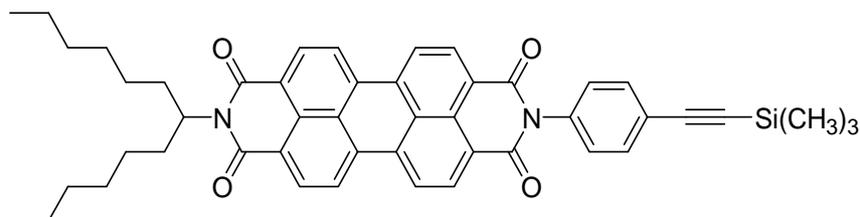
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 489$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 533.3 (1.00), 576.5 (0.53), 624.1 nm (0.17).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0320$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1555 [M^+] (0.70), 1554 [$M^+ + \text{H}$] (0.45), 711 (0.40), 585 (0.80), 573 (2.0), 443 (1.2), 404 (2.2).

$\text{C}_{104}\text{H}_{122}\text{N}_4\text{O}_8$ (1554.9):	Ber.	C 80.27,	H 7.90,	N 3.60;
	Gef.	C 80.27,	H 7.83,	N 3.51.

4.4.1.2.1.8. 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-trimethylsilanylethynylphenyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (51)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.6:

Reaktionstemperatur: 20°C, Reaktionsdauer: 16 h.

300 mg (387 μ mol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-iodophenyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**7**), 1.09 mL (7.74 mmol) Ethynyltrimethylsilan, 12 mg (46 μ mol) Triphenylphosphin, 46 mg (66 μ mol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 9.0 mg (47 μ mol) CuI, 15 mL THF, 7.5 mL Triethylamin.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1, 800 × 44 mm)

R_f-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1) = 0.40.

Ausbeute: 273 mg (95 %) leuchtend roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3072.2 (w), 2955.3 (m), 2925.5 (m), 2856.0 (m), 2350.0 (w), 2290.1 (w), 1929.5 (w), 1696.1 (s), 1665.5 (s), 1649.9 (vs), 1592.1 (s), 1576.8 (m), 1505.3 (m), 1461.6 (w), 1432.1 (w), 1403.8 (m), 1340.2 (vs), 1302.8 (w), 1248.8 (s), 1220.0 (w), 1194.0 (w), 1174.3 (m), 1137.2 (w), 1123.7 (w), 1107.4 (w), 1020.6 (w), 965.8 (w), 862.2 (m), 841.4 (m), 807.9 (m), 796.0 (m), 743.8 (m), 723.7 (w), 647.4 (m), 616.6 (w), 607.8 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 0.27 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.82 (t, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.20-1.35 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.84-1.90 (m, 2 H, β -CH₂), 2.20-2.26 (m, 2 H, β -CH₂), 5.14-5.19 (m, 1 H, N-CH), 7.30 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.65 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 8.53-8.67 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = -0.1, 14.1, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 54.9, 95.5, 104.4, 123.0, 123.1, 123.3, 124.0, 124.2, 126.3, 126.6, 128.7, 129.5, 129.8, 131.1, 131.8, 133.0, 134.1, 135.0, 135.1, 163.3$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 459.4 (19100), 490.3 (52600), 526.9 nm (87500).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.3 (1.00), 578.3 (0.50), 627.4 nm (0.12).

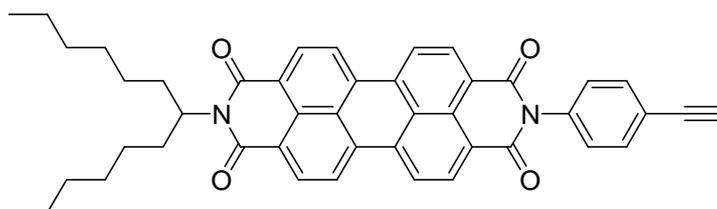
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm, $E_{488 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0121$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (DEP/EI) m/z (%): 746.3 (14) [$M^+ + 2\text{H}$], 745.3 (40) [$M^+ + \text{H}$], 744.3 (79) [M^+], 565.1 (11), 564.1 (41), 563.1 (87), 562.1 (90), 549.1 (15), 548.1 (47), 547.1 (100), 274.4 (21), 273.9 (34), 273.4 (15), 83.0 (13), 44.0 (28).

HRMS ($\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$): Ber.: 744.3383; $\Delta = -0.0006$
Gef.: 744.3377.

$\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$ (744.3): Ber. C 77.39, H 6.49, N 3.76;
Gef. C 77.23, H 6.45, N 3.66.

4.4.1.2.1.9. 2-(4-Ethynylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (52)



300 mg (403 μ mol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-trimethylsilanylethynylphenyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**51**) werden in 27 mL THF gelöst, mit 0.81 mL (0.81 mmol, 1 M in THF) einer Bu₄NF-Lösung versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion werden 100 mL destilliertes Wasser hinzugefügt und die Reaktionsmischung dreimal mit je 100 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und säulenchromatographisch gereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 100:1, 1000 × 44 mm)

R_f-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1) = 0.50.

Ausbeute: 195 mg (72 %) leuchtend roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 0.82 (t, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.20-1.36 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.82-1.92 (m, 2 H, β -CH₂), 2.18-2.29 (m, 2 H, β -CH₂), 3.15 (s, 1 H, CH_{alkinyl}), 5.13-5.21 (m, 1 H, N-CH), 7.33 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.69 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 8.55-8.70 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 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, 129.7, 131.8, 133.2, 134.1, 135.2, 135.3, 163.3 ppm.

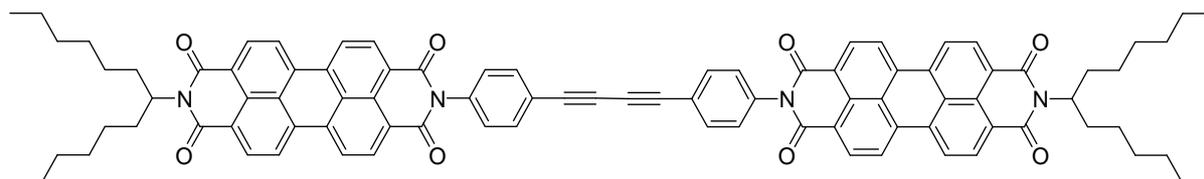
UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 459.0 (19300), 489.8 (51800), 526.6 nm (84600).

MS (DEP/EI) *m/z* (%): 672.3 (13) [*M*⁺], 492.1 (17), 491.1 (32), 490.1 (41), 489.1 (10), 445.1 (7), 373.1 (10), 345.1 (10), 84.9 (10), 82.9 (11), 69.1 (9), 69.0 (11), 55.0 (11), 44.0 (100).

HRMS (C₄₅H₄₀N₂O₄): Ber.: 672.2988; Δ = + 0.0002
Gef.: 672.2990.

C₄₅H₄₀N₂O₄ (672.3): Ber. C 80.33, H 5.99, N 4.16;
Gef. C 80.45, H 5.94, N 4.15.

4.4.1.2.1.10. 2-(1-Hexylheptyl)-9-{4'-(2-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-9-yl)buta-1',3'-diinyldiphenyl-4''-yl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (53)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.8:

120 mg (178 μmol) 2-(4-Ethynylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**52**), 12 mg (17 μmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 8.0 mg (30 μmol) Triphenylphosphin, 6.0 mg (30 μmol) CuI, 8 mL Triethylamin, 16 mL THF, O₂-Atmosphäre.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 70:1, 800 × 44 mm)

R_f-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1) = 0.20.

Ausbeute: 94 mg (78 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.3 (m), 2923.7 (m), 2855.3 (m), 1706.4 (s), 1694.8 (s), 1660.8 (vs), 1649.1 (vs), 1591.5 (vs), 1577.8 (s), 1504.9 (w), 1460.5 (w), 1433.0 (w), 1404.5 (m), 1371.1 (w), 1342.1 (vs), 1302.2 (w), 1251.4 (s), 1195.2 (m), 1173.1 (m), 1138.1 (w), 1124.6 (w), 1106.9 (w), 1018.7 (w), 965.9 (w), 846.2 (w), 836.0 (w), 810.4 (m), 795.5 (m), 746.0 (w), 722.5 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 0.83 (t, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.20-1.37 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.85-1.90 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 2.22-2.28 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 5.16-5.23 (m, 2 H, 2 × N-CH), 7.37 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 4 H, 4 × CH_{aromat.}), 7.76 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 4 H, 4 × CH_{aromat.}), 8.65-8.77 ppm (m, 16 H, 16 × CH_{Perylen}).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): $\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 29.7, 31.8, 32.4, 54.8, 74.8, 81.4, 122.5, 123.0, 123.1, 123.4, 126.5, 126.8, 129.0, 129.6, 129.9, 132.0, 133.7, 135.4, 135.8, 163.4$ ppm.

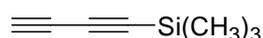
UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 459.8 (39100), 491.4 (106200), 528.2 \text{ nm} (184000)$.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 492 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 534.2 (1.00), 576.3 (0.50), 626.2 \text{ nm} (0.11)$.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0104$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.94.

MS (FAB⁺) m/z (%): 1344.7 (0.1) [$M^+ + 2\text{H}$], 1343.7 (0.1) [$M^+ + \text{H}$], 729.4 (0.1), 613.3 (1), 460.3 (5), 307.3 (35), 154.2 (100), 136.2 (60).

4.4.1.2.1.11. Buta-1,3-diinyltrimethylsilan (54)



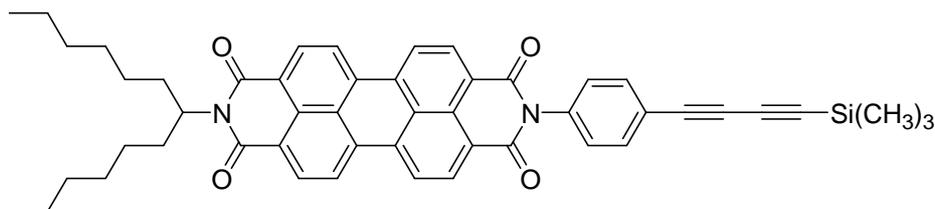
In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten Schlenkkolben werden bei Raumtemperatur 5.00 g (25.7 mmol) 1,4-Bistrimethylsilanylbuta-1,3-diin in 50 mL Diethylether gelöst. Anschließend werden 23.9 mL (38.7 mmol, 1.62 M in Diethylether) Methyllithium hinzugegeben und die Reaktionsmischung 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird im Anschluss durch die Zugabe von 20 mL einer gesättigten NH_4Cl -Lösung beendet. Im Folgenden wird die Reaktionsmischung dreimal mit jeweils 20 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen dreimal mit jeweils 20 mL destilliertem Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das Rohprodukt im Vakuum fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 1.66 g (53 %) als farblose Flüssigkeit
 Siedepunkt: 52-54 °C bei 95 mbar

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 0.22$ (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.07 ppm (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{alkinyl}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = -0.6, 66.6, 68.3, 84.7, 87.4$ ppm.

4.4.1.2.1.12. 2-(1-Hexylheptyl)-9-[4-(4-trimethylsilanylbuta-1,3-diinyl)phenyl]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (55)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.6:

Reaktionstemperatur: 20°C, Reaktionsdauer: 48 h.

300 mg (387 μmol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-iodophenyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']-diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**7**), 1.20 mL (7.98 mmol) Buta-1,3-diinyltrimethylsilan (**54**), 12 mg (46 μmol) Triphenylphosphin, 46 mg (66 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 9.0 mg (47 μmol) CuI , 15 mL THF, 7.5 mL Triethylamin.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 80:1, 800 \times 44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 80:1) = 0.30.

Ausbeute: 215 mg (72 %) roter Feststoff
 Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.4 (m), 2924.3 (m), 2855.3 (m), 2359.0 (w), 2204.8 (w), 2102.9 (w), 1697.8 (s), 1656.6 (s), 1593.1 (s), 1577.6 (m), 1506.8 (w), 1432.4 (w), 1404.1 (m), 1340.7 (s), 1249.7 (m), 1219.9 (m), 1173.4 (m), 1123.8 (w), 1107.3 (w), 1015.9 (w), 1015.9 (w), 964.7 (w), 842.1 (m), 809.8 (m), 772.5 (vs), 745.6 (m), 633.0 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 0.25 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.82 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.19-1.36 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.82-1.92 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.18-2.29 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.13-5.21 (m, 1 H, N-CH), 7.32 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.7$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.67 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.7$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.56-8.71 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = -0.4, 14.0, 22.5, 26.9, 29.2, 31.7, 32.3, 54.8, 75.1, 75.9, 87.7, 91.3, 122.2, 123.0, 123.4, 126.3, 126.6, 128.9, 129.5, 129.8, 131.9, 133.7, 134.1, 135.2, 135.8, 163.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 459.1 (19500), 490.3 (52900), 526.6 nm (87100).

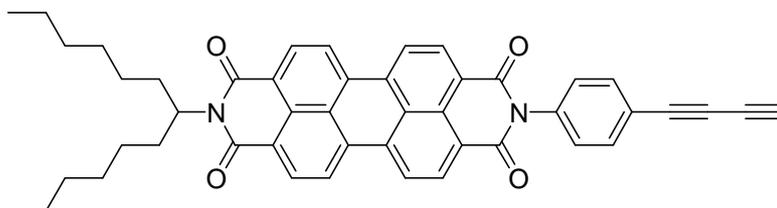
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 536.2 (1.00), 578.7 (0.50), 628.2 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0106$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (DEP/EI) m/z (%): 769.3 (36) [$M^+ + \text{H}$], 768.3 (49) [M^+], 589.2 (14), 588.2 (41), 587.1 (86), 586.1 (100), 573.1 (17), 572.1 (45), 571.1 (98), 373.1 (11), 292.1 (10), 286.6 (28), 286.1 (56), 285.6 (32), 277.1 (13), 263.1 (13), 147.1 (43), 83.1 (11), 69.1 (20), 57.1 (12), 56.1 (13), 55.1 (27), 44.0 (15), 43.1 (13), 41.1 (15).

HRMS ($\text{C}_{50}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$): Ber.: 768.3383; $\Delta = -0.0021$
 Gef.: 768.3362.

$\text{C}_{50}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$ (768.3): Ber. C 78.09, H 6.29, N 3.64;
 Gef. C 77.82, H 6.22, N 3.54.

4.4.1.2.1.13. 2-(4-Buta-1,3-diinylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (56)


190 mg (247 μmol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-[4-(4-trimethylsilanylbuta-1,3-diinyl)-phenyl]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**55**) werden in 17 mL THF gelöst, mit 0.54 mL (0.54 mmol, 1 M in THF) einer Bu_4NF -Lösung und 7 min. bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion werden 100 ml destilliertes Wasser hinzugegeben und die Mischung dreimal mit jeweils 100 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und anschließend säulenchromatographisch gereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 100:1, 800×44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 60:1) = 0.30.

Ausbeute: 124 mg (72 %) leuchtend roter Feststoff

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

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 0.83$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.21-1.35 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.85-1.91 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.21-2.28 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.53 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{alkinyl}}$), 5.15-5.21 (m, 1 H, N-CH), 7.35 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.71 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.58-8.71 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 14.0, 22.6, 27.0, 29.2, 31.8, 31.8, 32.4, 54.9, 68.0, 71.8, 74.4, 74.5, 121.8, 123.0, 123.0, 123.4, 126.4, 126.6, 129.0, 129.5, 129.8, 131.9, 133.8, 135.3, 136.0, 163.3$ ppm.

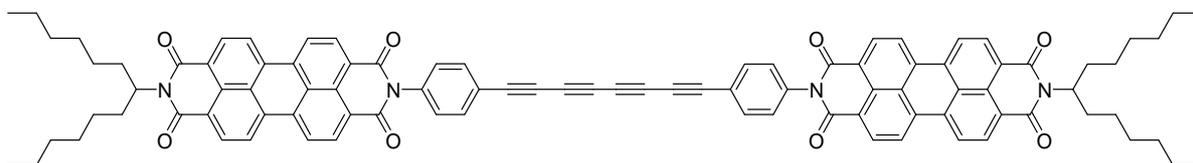
UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 460.6 (0.22), 491.0 (0.60), 528.8 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 535.8 (1.00), 578.4 (0.51), 627.1 nm (0.13).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0124, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (FAB⁺) m/z (%): 697.4 (26) [$M^+ + H$], 515.3 (84), 487.3 (20), 373.2 (53), 346.3 (32), 275.3 (20), 154.2 (100), 136.2 (85).

4.4.1.2.1.14. 2-(1-Hexylheptyl)-9-{4''-(2-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]}diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-9-yl)octa-1',3',5',7'-tetrainyldiphenyl-4''-yl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]}diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (57)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.8:

24 mg (35 μmol) 2-(4-Buta-1,3-diinylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]}diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**56**), 3 mg (4 μmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 2 mg (6 μmol) Triphenylphosphin, 1 mg (6 μmol) CuI, 1.6 mL Triethylamin, 3.2 mL THF, O₂-Atmosphäre.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 90:1, 800 × 44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1) = 0.25.

Ausbeute: 18 mg (74 %) ziegelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): $\delta = 0.83$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.20-1.35 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.84-1.90 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.28 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 5.16-5.22 (m, 2 H, $2 \times \text{N-CH}$), 7.37 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$) 7.76 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.65-8.78 ppm (m, 16 H, $16 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

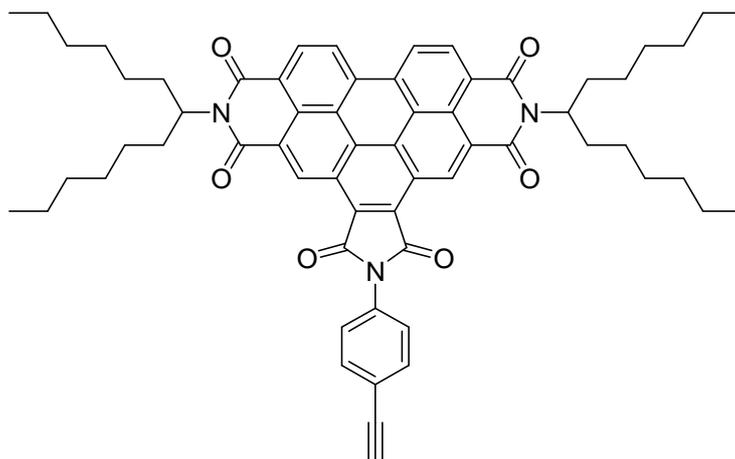
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 346.2 (0.15), 372.0 (0.17), 401.8 (0.07), 461.4 (0.19), 492.2 (0.58), 529.0 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 536.0 (1.00), 579.3 (0.48), 628.0 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 492$ nm, $E_{492 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0104$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.94.

MS (FAB⁺) m/z (%): 1392.7 (0.02) [$M^+ + 2\text{H}$], 1391.7 (0.02) [$M^+ + \text{H}$], 419.5 (2), 371.5 (1), 307.3 (40), 154.2 (100), 136.2 (62).

4.4.1.2.1.15. *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N'*-(4-ethinylphenyl)benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (58)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.5.1:

1.30 g (1.53 mmol) *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]-perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis-(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**4**), 900 mg (7.68 mmol) 4-Ethinylanilin, 1.59 g (7.68 mmol) DCC, 13 Tropfen TFA, 36 mL CHCl₃.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Toluol, 800 × 44 mm)

R_f-Wert (Kieselgel, Toluol) = 0.51.

Ausbeute: 1.12 g (77 %) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953.4 (m), 2923.5 (s), 2854.6 (m), 1772.7 (w), 1711.8 (vs), 1661.8 (vs), 1625.2 (m), 1594.8 (m), 1522.4 (w), 1487.8 (s), 1455.8 (m), 1413.6 (m), 1391.5 (m), 1363.7 (vs), 1315.8 (vs), 1274.8 (m), 1241.4 (s), 1201.7 (m), 1176.3 (m), 1156.3 (m), 1121.0 (s), 1103.5 (m), 1089.9 (w), 1007.6 (m), 960.1 (w), 943.8 (w), 878.4 (w), 847.0 (w), 829.5 (w), 810.2 (vs), 796.5 (m), 773.5 (m), 763.0 (m), 747.6 (m), 724.4 (w), 699.4 (w), 658.4 (m), 639.5 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): $\delta = 0.83$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.21-1.46 (m, 32 H, $16 \times \text{CH}_2$), 1.95-2.01 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.32-2.38 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 3.21 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{alkinyl}}$), 5.26-5.34 (m, 2 H, $2 \times \text{N-CH}$), 7.75-7.79 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{aromat}}$), 9.10-9.22 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.32-10.38 ppm (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): $\delta = 14.0, 22.6, 27.1, 29.3, 29.7, 31.8, 32.4, 55.4, 78.4, 82.9, 122.2, 123.0, 123.9, 124.7, 126.4, 126.8, 127.6, 131.6, 133.0, 166.7$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 380.7 (40400), 410.3 (18300), 436.6 (41200), 466.5 nm (63500).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 477.9 (1.00), 510.6 nm (0.86).

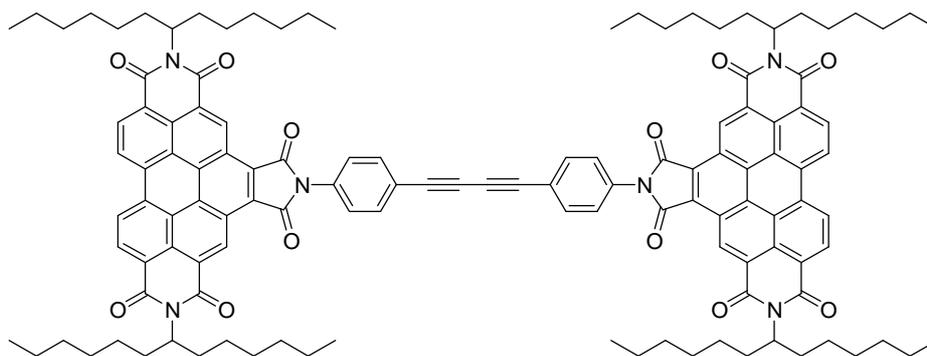
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 435$ nm, $E_{435 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0089$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.01.

MS (DEP/EI): m/z (%): 947.5 (3) [M^+], 767.3 (5), 766.3 (6), 586.1 (5), 585.1 (9), 584.1 (9), 583.1 (6), 182.2 (25), 111.1 (16), 98.1 (14), 97.1 (36), 83.1 (56), 70.1 (55), 69.1 (100).

HRMS ($\text{C}_{62}\text{H}_{65}\text{N}_3\text{O}_6$): Ber.: 947.4873; $\Delta = + 0.0008$
Gef.: 947.4881.

$\text{C}_{62}\text{H}_{65}\text{N}_3\text{O}_6$ (947.5): Ber. C 78.53, H 6.91, N 4.43;
Gef. C 78.85, H 6.90, N 4.15.

4.4.1.2.1.16. $N^2, N^{2'} : N^3, N^{3'}$ -Bis-[bis-1-hexylheptyl]- N, N' -(4,4-butadiinylphenyl)-bis-benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9:-11,12-tris(dicarboximid) (59)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.8:

120 mg (127 μmol) N, N' -Bis-(1-hexylheptyl)- N' -(4-ethinylphenyl)benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (**58**), 9.0 mg (15 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 4.0 mg (23 μmol) CuI , 6.0 mg (23 μmol) Triphenylphosphin, 6.0 mL Triethylamin, 12 mL THF, O_2 -Atmosphäre.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 80:1, 600×44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 80:1) = 0.38.

Ausbeute: 91 mg (75 %) ockergelber Feststoff

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

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2951.5$ (m), 2923.6 (s), 2855.2 (s), 1771.5 (w), 1706.4 (s), 1661.9 (vs), 1624.7 (m), 1595.2 (m), 1506.1 (m), 1454.9 (w), 1410.9 (m), 1363.7 (vs), 1316.5 (vs), 1274.6 (m), 1239.0 (m), 1201.3 (w), 1176.1 (w), 1155.2 (w), 1119.5 (w), 1088.1 (w), 1007.7 (w), 960.2 (w), 939.2 (w), 878.4 (w), 838.6 (w), 811.4 (m), 773.6 (w), 764.1 (m), 746.4 (w), 723.3 (w), 654.1 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 0.88$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 24 H, $8 \times \text{CH}_3$), 1.25-1.51 (m, 64 H, $32 \times \text{CH}_2$), 2.03-2.09 (m, 8 H, $4 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.34-2.42 (m, 8 H, $4 \times \beta\text{-CH}_2$), 5.28-5.36 (m, 4 H, $4 \times \text{N-CH}$), 7.87-7.93 (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.86-9.06 (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.98-10.12 ppm (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 14.1, 22.7, 27.2, 29.3, 29.7, 31.9, 32.4, 55.5, 75.0, 81.4, 121.7, 122.4, 123.4, 126.2, 126.7, 127.2, 132.0, 132.2, 133.5, 166.2$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 379.0$ (63300), 408.8 (36300), 436.3 (71900), 466.1 nm (112800).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm): keine Fluoreszenz messbar.

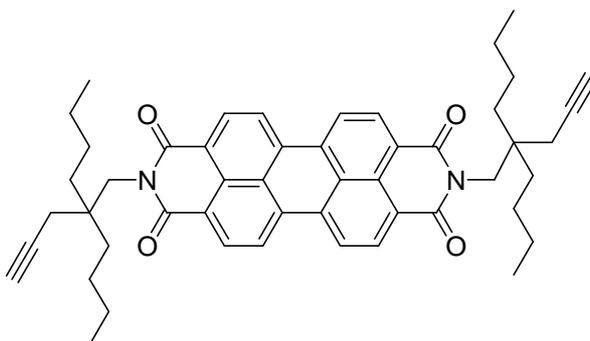
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0113$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.00.

MS (FAB $^+$): m/z (%): 1893 (0.028) [M^+], 1165 (0.090).

$\text{C}_{124}\text{H}_{128}\text{N}_6\text{O}_{12}$ (1893.0):	Ber.	C 78.62,	H 6.81,	N 4.44;
	Gef.	C 78.47,	H 6.93,	N 4.11.

4.4.1.2.2. Cyclophandarstellung über zweifache Glaser-Kupplung

4.4.1.2.2.1. 2,9-Bis-(2-butyl-2-prop-2-ynylhexyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (62)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.4:

500 mg (1.50 mmol) Perylo[3,4-*cd*:9,10-*c'd'*]dipyran-1,3,8,10-tetraon (**1**), 703 mg (3.60 mmol) 2-Butyl-2-prop-2-ynylhexylamin (**18**), 8 g Imidazol, Spatelspitze Zn(OAc)₂, 20 mL Ethanol, 60 mL 2 M Salzsäure.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 40:1, 700 × 44 mm)

R_F-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 20:1) = 0.37.

Ausbeute: 300 mg (26 %) brauner, metallisch glänzender Feststoff

Schmelzpunkt: 244°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955.3 (s), 2929.6 (s), 2861.3 (s), 1693.2 (vs), 1654.0 (vs), 1593.7 (s), 1578.0 (m), 1505.2 (w), 1437.3 (m), 1403.8 (m), 1335.8 (vs), 1247.0 (m), 1181.0 (w), 1155.9 (w), 1116.7 (w), 1007.7 (w), 851.9 (w), 810.8 (m), 772.9 (w), 748.6 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.92 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.24-1.52 (m, 24 H, 12 × CH₂), 1.57 (t, ⁴J(H,H) = 2.6 Hz, 2 H, 2 × CH_{alkinyl}), 2.33 (d, ⁴J(H,H)

= 2.6 Hz, 4 H, 2 × CH_{2,propargyl}), 4.31 (s, 4 H, 2 × N-CH₂), 8.58-8.68 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 14.1, 23.6, 25.7, 36.0, 40.7, 46.1, 69.9, 82.6, 123.0, 123.4, 126.4, 129.3, 131.5, 134.6, 164.4 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 457.5 (18400), 488.5 (51100), 524.9 nm (84900).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 489 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 533.1 (1.00), 575.7 (0.50), 626.1 nm (0.11).

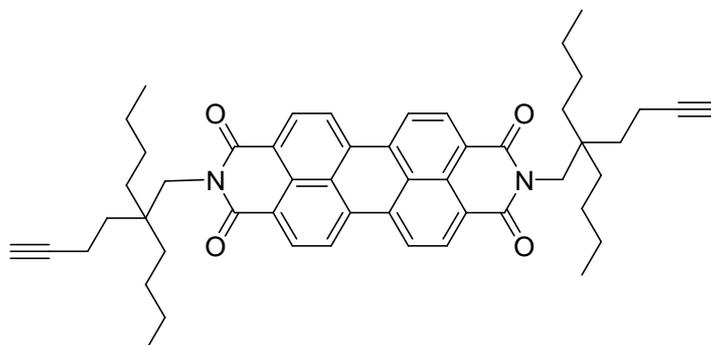
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 489 nm, E_{489 nm / 1 cm} = 0.0112, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (DEP/EI): m/z (%): 747.4 [M⁺+H] (55), 746.4 [M⁺] (99), 707.4 (25), 694.4 (29), 689.4 (23), 582.2 (29), 581.2 (23), 569.2 (36), 419.1 (31), 418.1 (100), 417.1 (24), 405.1 (24), 405.1 (60), 391.1 (33).

HRMS (C₅₀H₅₄N₂O₄): Ber.: 746.4084; Δ = - 0.0002
Gef.: 746.4082.

C₅₀H₅₄N₂O₄ (746.4): Ber. C 80.40, H 7.29, N 3.75;
Gef. C 80.17, H 7.34, N 3.49.

4.4.1.2.2.2. 2,9-Bis-(2,2-dibutylhex-5-ynyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (63)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.4:

672 mg (1.71 mmol) Perylo[3,4-*cd*:9,10-*c'd'*]dipyran-1,3,8,10-tetraon (**1**), 1.50 g (7.16 mmol) 2,2-Dibutylhex-5-ynylamin (**19**), 10 g Imidazol, 20 mL Ethanol, 60 mL 2 M Salzsäure.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃, 700 × 44 mm)

R_F-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 40:1) = 0.32.

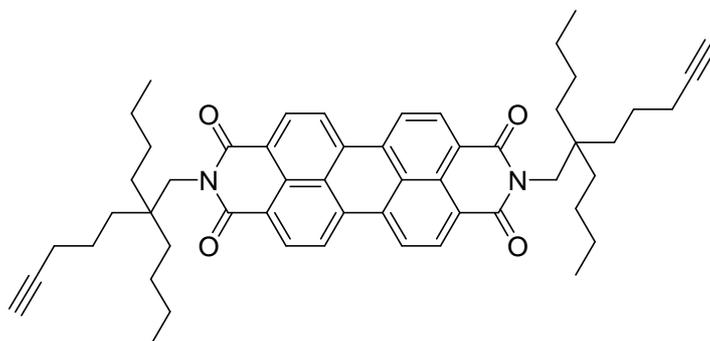
Ausbeute: 497 mg (37 %) brauner, metallisch glänzender Feststoff

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.88-0.91 (m, 15 H, 5 × CH₃), 1.25-1.36 (m, 30 H, 15 × CH₂), 1.61-1.64 (m, 2 H, CH₂), 1.93 (t, ⁴*J*(H,H) = 2.6 Hz, 1 H, CH_{alkinyl}), 2.31-2.34 (m, 2 H, CH₂), 4.21 (s, 2 H, N-CH₂), 4.22 (s, 2 H, N-CH₂), 8.53-8.63 ppm (m, 8 H, CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 14.1, 22.7, 23.7, 25.6, 29.7, 35.4, 40.6, 44.9, 67.7, 85.5, 123.1, 123.4, 126.5, 129.3, 131.6, 134.7, 164.4 ppm.

C ₅₂ H ₅₈ N ₂ O ₄ (774.4):	Ber.	C 80.59,	H 7.54,	N 3.61;
	Gef.	C 80.65,	H 7.70,	N 3.53.

4.4.1.2.2.3. 2,9-Bis-(2,2-dibutylhept-6-ynyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (64)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.4:

1.00 g (3.01 mmol) Perylo[3,4-*cd*:9,10-*c'd'*]dipyran-1,3,8,10-tetraon (**1**), 1.58 g (7.07 mmol) 2,2-Dibutylhept-6-ynylamin (**20**), 20 g Imidazol, 50 mL Ethanol, 250 mL 2 M Salzsäure.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 40:1, 800 × 44 mm)

R_f-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 40:1) = 0.29.

Ausbeute: 1.70 g (70.4 %) metallisch-glänzender, bräunlicher Feststoff

Schmelzpunkt: 230°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2960.1 (m), 2930.6 (m), 2858.3 (m), 1696.5 (vs), 1655.2 (vs), 1592.3 (s), 1576.2 (m), 1504.8 (w), 1463.5 (w), 1439.5 (w), 1401.4 (m), 1378.6 (m), 1329.3 (vs), 1246.3 (m), 1173.1 (w), 1153.5 (w), 1118.1 (w), 1004.8 (w), 847.9 (m), 810.0 (s), 793.6 (w), 756.3 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.90 (t, ³*J*(H,H) = 7.1 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.27-1.39 (m, 28 H, 14 × CH₂), 1.61-1.66 (m, 4 H, 2 × CH₂), 1.91 (t, ⁴*J*(H,H) = 2.6 Hz, 1 H, CH_{alkinyl}), 2.17 (td, ³*J*(H,H) = 7.1 Hz, ⁴*J*(H,H) = 2.6 Hz, 4 H, 2 × CH₂), 4.21 (s, 4 H, 2 × N-CH₂), 8.49-8.59 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 14.2, 19.3, 22.9, 23.7, 25.7, 35.5, 35.7, 40.6, 45.4, 68.1, 84.8, 122.9, 123.4, 126.3, 129.1, 131.3, 134.3, 164.2$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 456.9 (19700), 488.0 (53700), 524.4 nm (89100).

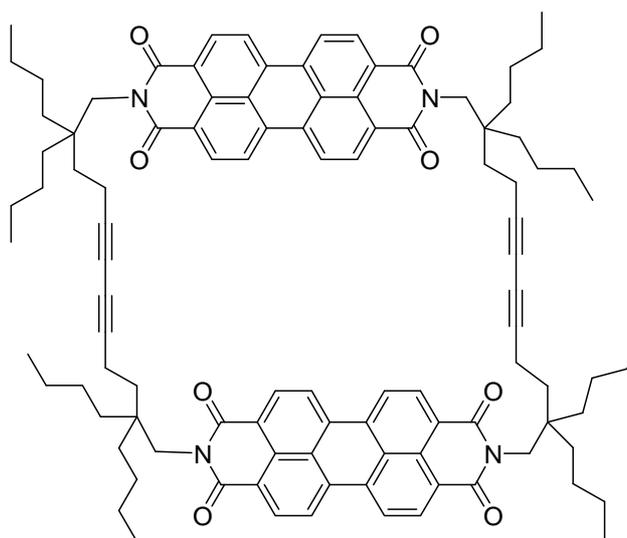
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 533.9 (1.00), 576.5 (0.50), 626.3 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm, $E_{488 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0132$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (DEP/EI): m/z (%): 804 [$M^+ + \text{H}$] (64), 803 [M^+] (100), 610 (46), 419 (25), 418 (86), 404 (27), 95 (24), 81 (31).

$\text{C}_{54}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_4$ (802.5):	Ber.	C 80.76,	H 7.78,	N 3.49,
	Gef.	C 80.92,	H 7.83,	N 3.47.

4.4.1.2.2.4. 2,9-Bis-{2,9-bis-(2,2,11,11-tetrabutyl-dodec-5,7-diinyl-12-yl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon}anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (65)



In einem Schlenkkolben werden 200 mg (258 μmol) 2,9-Bis-(2,2-dibutylhex-5-ynyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**63**) in 150 mL THF gelöst und im Anschluss mit 40 mg (57 μmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 40 mg (210 μmol) CuI und 40 mg (152 μmol) Triphenylphosphin versetzt. Nach Zugabe von 15 mL Triethylamin wird eine Sauerstoffatmosphäre bereitgestellt und die Reaktionsmischung 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die tiefrote Reaktionslösung vom Lösemittel befreit und säulenchromatographisch gereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 80:1, 800×44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 20:1) = 0.23.

Ausbeute: 100 mg (50 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 246°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953.4 (s), 2928.4 (s), 2860.0 (m), 2363.3 (w), 2334.3 (w), 1700.1 (vs), 1659.1 (vs), 1593.8 (s), 1578.0 (m), 1506.2 (w), 1436.1 (w), 1404.1 (m), 1331.4 (s), 1249.3 (m), 1215.2 (w), 1158.2 (w), 1114.0 (w), 1012.2 (w), 852.0 (w), 808.8 (m), 795.8 (w), 749.0 cm^{-1} (m).

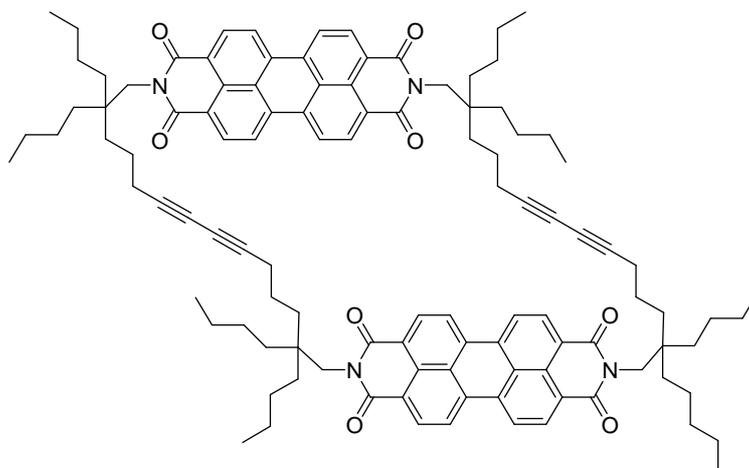
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 493.6 (1.00), 528.2 nm (0.77).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 496 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 536.6 (0.14), 635.1 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 496 nm, $E_{496 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0456, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 0.40.

MS (FAB^+): m/z (%): 1546 [M^+] (0.07), 1545 [$M^+ - \text{H}$] (0.05).

4.4.1.2.2.5. 2,9-Bis-{2,9-bis-(2,2,13,13-tetrabutyltetradec-6,8-diinyl-14-yl)yl}anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon}anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (66)



In einem Schlenkkolben werden 200 mg (249 μmol) 2,9-Bis-(2,2-dibutylhept-6-*inyl*)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'ef'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**64**) in 150 mL THF gelöst und im Anschluss mit 40 mg (57 μmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 33 mg (174 μmol) CuI und 40 mg (152 μmol) Triphenylphosphin versetzt. Nach Zugabe von 15 mL Triethylamin wird eine Sauerstoffatmosphäre bereitgestellt und die Reaktionsmischung 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die tiefrote Reaktionslösung vom Lösemittel befreit und säulenchromatographisch gereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 90:1, 800×44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 60:1) = 0.10.

Ausbeute: 110 mg (55 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 235°C

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2955.7$ (vs), 2931.7 (vs), 2869.3 (m), 2362.5 (w), 2338.5 (w), 1700.3 (vs), 1661.0 (vs), 1616.6 (w), 1595.8 (s), 1578.8 (m), 1506.9 (w), 1483.1 (w), 1458.6 (w), 1458.6 (w), 1438.3 (w), 1405.2 (m), 1364.1 (m), 1335.9 (s), 1251.8 (w), 1215.8 (w), 1178.4 (w), 1159.9 (w), 1125.6 (w), 1071.2 (w), 852.5 (w), 810.0 (m), 796.1 (w), 752.1 cm^{-1} (m).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} ($E_{\text{rel.}}$) = 494.0 (1.00), 527.8 nm (0.73).

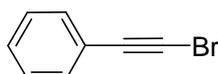
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm): λ_{max} ($I_{\text{rel.}}$) = 535.7 (0.09), 634.6 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 494$ nm, $E_{494 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0218$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.35.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1601 [M^+] (0.34), 1600 [M^+] (0.24).

4.4.1.2.3. Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung zur Darstellung unsymmetrischer Perylenbichromophore

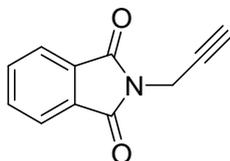
4.4.1.2.3.1. 1-Brom-2-phenylacetylen (67)



2.2 g (20 mmol) Phenylacetylen und 2.8 g (20 mmol) K_2CO_3 werden in 12 mL Bromtrichlormethan bei Raumtemperatur vorgelegt und mit 2 mL einer 1 M TBAF-Lösung^{xii} in THF versetzt und über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wird im Anschluss filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Eine fraktionierende Vakuumdestillation ergibt 2.71 g (75 %) eines gelblichen Öls.

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): $\delta = 7.30-7.55$ ppm (m, 5 H, $5 \times CH_{aromat.}$).

4.4.1.2.3.2. 2-Prop-2-ynylisoindol-1,3-dion (68)



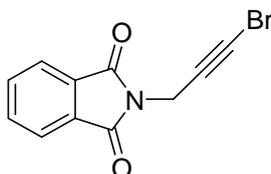
17.0 g (91.9 mmol) Kaliumphthalimid werden bei Raumtemperatur in 50 mL DMF dispergiert und anschließend tropfenweise mit 10.6 g (90 mmol) 3-Brom-1-propin versetzt.

^{xii} TBAF = Tetrabutylammoniumfluorid

Die Reaktionsmischung wird auf 80°C erhitzt und 4 h bei dieser Temperatur gehalten. Im Anschluss werden 150 mL destilliertes Wasser zugegeben, das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Nach sechsmaligem Waschen des Produkts mit jeweils 200 mL destilliertem Wasser wird dieses über Nacht bei 100°C getrocknet. Es resultieren 14.3 g (85.9 %) eines hellbraunen Feststoffs.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 2.22 (t, ⁴J(H,H) = 2.5 Hz, 1 H, CH_{alkinyl}), 4.46 (d, ⁴J(H,H) = 2.5 Hz, 2 H, N-CH₂), 7.71-7.77 (m, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.86-7.91 ppm (m, 2 H, 2 × CH_{aromat.}).

4.4.1.2.3.3. 2-(3-Bromoprop-2-ynyl)isoindol-1,3-dion (69)



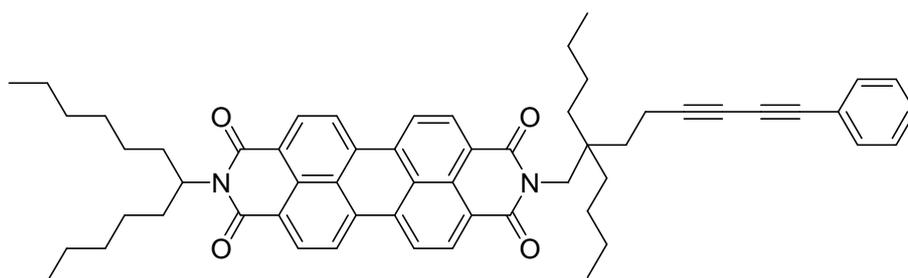
5.00 g (27.0 mmol) 2-Prop-2-ynylisoindol-1,3-dion (**68**) werden in 54 mL Aceton bei Raumtemperatur gelöst und mit 460 mg (2.74 mmol) AgNO₃ versetzt. Nach fünfminütigen Rühren der Reaktionsmischung erfolgt die Zugabe von 5.30 g (30.0 mmol) NBS^{xiii}. Nach 15 min. wird die Bildung eines weißlichen Niederschlags beobachtet. Das Reaktionsgemisch wird 2 h weitergerührt, anschließend durch Filtration vom entstandenen Niederschlag befreit und säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt (Eluent: CH₂Cl₂). Es resultieren 6.26 g (88.0 %) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 4.46 (s, 2 H, N-CH₂), 7.74 (dd, ³J(H,H) = 5.5 Hz, ⁴J(H,H) = 3.0 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.87 ppm (dd, ³J(H,H) = 5.4 Hz, ⁴J(H,H) = 3.1 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}).

^{xiii} NBS = N-Brom-Succinimid

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 27.9, 43.5, 73.5, 123.6, 131.9, 134.2, 166.9$ ppm.

4.4.1.2.3.4. 2-(2,2-Dibutyl-8-phenylocta-5,7-diinyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (70)



In einem ausgeheizten und mit Argon geflutetem Schlenkrohr werden 100 mg (131 μmol) 2-(2,2-Dibutylhex-5-ynyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**22**), 453 mg (2.52 mmol) 1-Brom-2-phenylacetylen (**67**), 17 mg (24 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ und 4.0 mg (21 μmol) CuI vorgelegt, in 10 mL THF gelöst und mit 5 mL Diisopropylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, im Anschluss *in vacuo* eingengt und einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl_3 , 800×44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl_3) = 0.63.

Ausbeute: 32 mg (28 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 148°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.6 (s), 2927.7 (vs), 2857.4 (s), 1694.3 (vs), 1652.2 (vs), 1593.8 (s), 1577.9 (m), 1505.2 (w), 1462.6 (w), 1434.4 (m), 1404.4 (m), 1333.9 (vs), 1251.3 (m), 1218.8 (w), 1174.0 (w), 1106.1 (w), 850.4 (w), 808.2 (m), 772.8 (m), 748.5 (m), 688.6 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, 2 \times CH_3), 0.91 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 6 H, 2 \times CH_3), 1.20-1.38 (m, 28 H, 14 \times CH_2), 1.61-1.64 (m, 2 H, CH_2), 1.85-1.90 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.29 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.50-2.53 (m, 2 H, CH_2), 4.21 (s, 2 H, N- CH_2), 5.16-5.22 (m, 1 H, N-CH), 7.27-7.32 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.42-7.44 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.57-8.68 ppm (m, 8 H, 8 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 14.0, 14.1, 22.6, 23.7, 25.6, 26.9, 29.2, 31.8, 32.4, 34.8, 35.4, 44.8, 54.8, 64.8, 74.5, 74.6, 85.6, 122.1, 123.0, 123.1, 123.3, 126.4, 128.3, 129.3, 129.6, 131.6, 132.4, 134.6, 164.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 458.9 (0.21), 489.8 (0.60), 526.1 nm (1.00).

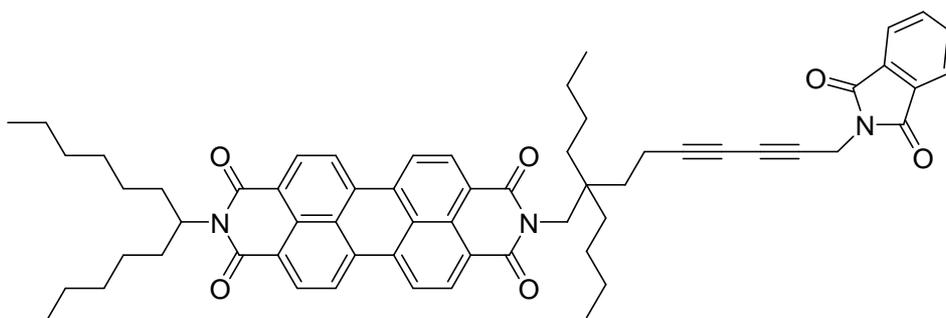
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 534.3 (1.00), 576.6 (0.50), 630.0 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0131$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (DEP/EI): m/z (%): 865 [M^+] (8), 711.6 (7), 586.3 (12), 405.1 (32), 404.0 (68), 390.0 (100), 373.0 (15), 345.0 (0), 207.0 (109), 69.1 (12), 55.1 (16).

HRMS ($\text{C}_{59}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_4$):
 Ber.: 864.4866; $\Delta = -0.0022$
 Gef.: 864.4844.

4.4.1.2.3.5. 2-[2,2-Dibutyl-9-(1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)nona-5,7-diinyl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (71)



In einem ausgeheizten und mit Argon geflutetem Schlenkrohr werden 100 mg (131 μ mol) 2-(2,2-Dibutylhex-5-inyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**22**), 663 mg (2.52 mmol) 2-(3-Bromoprop-2-inyl)isindol-1,3-dion (**69**), 17 mg (24 μ mol) PdCl₂(PPh₃)₂ und 4.0 mg (21 μ mol) CuI in 10 mL THF vorgelegt und mit 5 mL Diisopropylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, im Anschluss *in vacuo* eingeeignet und einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1, 800 × 44 mm)

R_F-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1) = 0.33.

Ausbeute: 16 mg (13 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.3 (m), 2925.0 (s), 2855.5 (m), 2263.6 (w), 1770.3 (w), 1715.2 (vs), 1692.7 (vs), 1653.3 (vs), 1593.3 (m), 1577.8 (m), 1506.5 (m), 1465.4 (m), 1434.0 (m), 1396.1 (m), 1334.3 (s), 1250.5 (m), 1212.9 (w), 1174.9 (w), 1115.9 (w), 1088.3 (w), 944.7 (w), 854.4 (w), 809.7 (m), 750.4 (w), 722.0 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 0.83$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 0.88 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.20-1.38 (m, 32 H, $16 \times \text{CH}_2$), 1.52-1.56 (m, 2 H, CH_2), 1.85-1.90 (m, 2 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.28 (m, 2 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.38 (t, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{2,\text{propargyl}}$), 4.15 (s, 2 H, N- CH_2), 4.49 (s, 2 H, N- CH_2), 5.16-5.21 (m, 1 H, N-CH), 7.72-7.74 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.85-7.87 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.55-8.67 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 14.0, 14.1, 22.6, 23.6, 25.5, 26.9, 27.5, 27.7, 29.2, 29.7, 31.7, 32.4, 34.6, 35.3, 40.6, 44.7, 54.8, 64.1, 68.5, 68.9, 81.5, 123.0, 123.2, 123.5, 123.6, 126.3, 129.2, 129.5, 131.5, 132.0, 134.2, 134.6, 164.2, 166.8$ ppm.

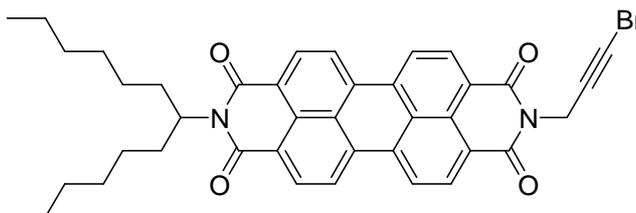
UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 458.8 (0.22), 489.2 (0.61), 526.2$ nm (1.00).

Fluoreszenz ($\text{CHCl}_3, \lambda_{\text{exc}} = 489$ nm): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 533.7 (1.00), 577.0 (0.50), 624.2$ nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\text{CHCl}_3, \lambda_{\text{exc}} = 489$ nm, $E_{489 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0104$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (FAB^+) m/z (%): 948.5 [$M^+ + H$] (2.30), 947.5 [M^+] (2.20).

4.4.1.2.3.6. 2-(3-Bromoprop-2-ynyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (72)



Es werden 500 mg (819 μmol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-prop-2-ynyl-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**43**) vorgelegt und in 65 mL Dichlormethan gelöst. Im Folgenden werden zuerst 4.37 g (13.2 mmol) Tetrabrommethan und dann langsam 6.91 g (52.6 mmol) Triphenylphosphin hinzugegeben und die Reaktionsmischung anschließend 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion erfolgt die Entfernung des Lösungsmittels *in vacuo* und die säulenchromatographische Reinigung der Rohmischung.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 80:1, 800×44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 80:1) = 0.40.

Ausbeute: 450 mg (80 %) roter Feststoff

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

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3099.9$ (w), 2954.2 (m), 2923.8 (m), 2855.5 (m), 2226.6 (w), 2156.1 (w), 1935.9 (w), 1697.6 (s), 1652.1 (vs), 1593.9 (s), 1576.8 (m), 1506.7 (w), 1484.0 (w), 1462.0 (w), 1435.7 (m), 1378.2 (w), 1355.2 (m), 1336.0 (s), 1250.9 (m), 1218.5 (w), 1195 (w), 1172.1 (m), 11126.3 (w), 1107.9 (w), 1047.3 (w), 983.1 (w), 859.9 (w), 846.5 (w), 808.7 (m), 745.9 (m), 721.9 (w), 669.8 (w), 640.7 (w), 613.8 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 0.82$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.20-1.35 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.83-1.90 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.20-2.24 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.98 (s, 2 H, N- CH_2), 5.15-5.20 (m, 1 H, N-CH), 8.55-8.69 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 30.6, 31.8, 32.4, 42.5, 54.9, 74.6, 122.7, 123.0, 123.3, 126.3, 126.5, 129.5, 131.8, 135.2, 162.5$ ppm.

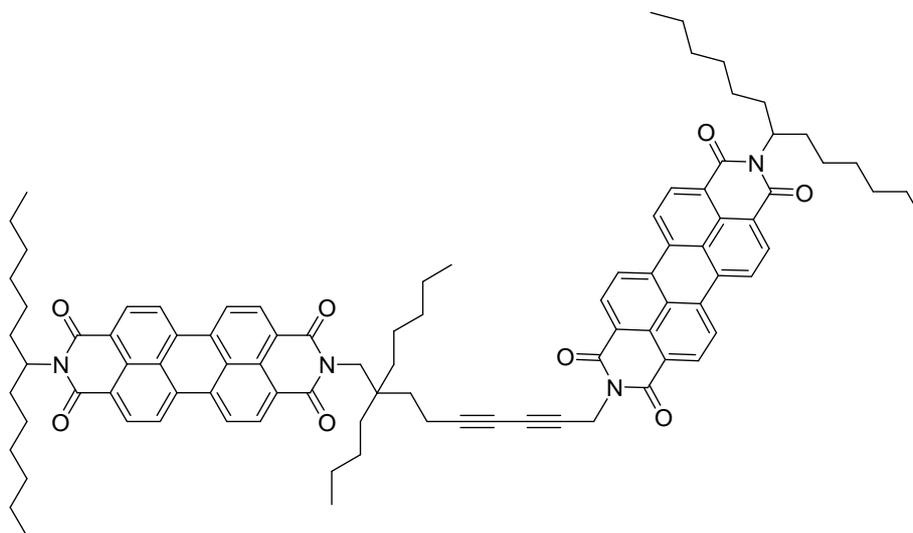
UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 459.1$ (0.20), 490.3 (0.59), 526.6 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 534.9$ (1.00), 577.5 (0.51), 626.2 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm, $E_{490\text{ nm} / 1\text{ cm}} = 0.116$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (FAB⁺) *m/z* (%): 689.3 (50) [*M*⁺+H], 509.2 (100), 507.2 (95), 391.3 (72), 373.3 (73), 55.2 (58).

4.4.1.2.3.7. 2-(1-Hexylheptyl)-9-{1'-(2-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]-diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-9-yl)-8',8'-dibutylnona-2',4'-diin-9'-yl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]-diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (73)



In einem ausgeheizten und mit Argon geflutetem Schlenkrohr werden 117 mg (170 μ mol) 2-(3-Bromoprop-2-ynyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]-diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**72**), 100 mg (131 μ mol) 2-(2,2-Dibutylhex-5-ynyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]-diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**22**), 19 mg (13 μ mol) Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 69 mg (36 μ mol) CuI in 10 mL THF gelöst und mit 5 mL Diisopropylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, im Anschluss *in vacuo* eingengt und einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃, 600 × 44 mm)

*R*_f-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 40:1) = 0.40.

Ausbeute: 72 mg (40 %) leuchtend roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2925.1 (s), 2856. (m), 2360.8 (w), 1697.5 (vs), 1656.5 (vs), 1593.5 (s), 1578.1 (m), 1506.2 (w), 1434.6 (m), 1403.7 (m), 1333.7 (s), 1249.1 (m), 1172.1 (m), 1106.0 (w), 852.1 (w), 809.3 (m), 746.7 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 0.81-0.88 (m, 18 H, 6 \times CH_3), 1.18-1.39 (m, 46 H, 23 \times CH_2), 1.85-1.91 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 2.21-2.27 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 2.37 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 2 H, CH_2), 4.12 (s, 2 H, N- CH_2), 4.96 (s, 2 H, N- CH_2), 5.14-5.20 (m, 2 H, 2 \times N-CH), 8.38-8.65 ppm (m, 16 H, 16 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 14.0, 14.1, 22.6, 23.6, 26.6, 27.0, 29.2, 30.3, 31.8, 32.4, 34.7, 35.3, 40.6, 54.8, 67.9, 70.3, 79.1, 81.1 122.6, 122.8, 122.9, 123.1, 123.2, 126.1, 126.2, 126.3, 129.2, 129.4, 131.4, 131.5, 134.4, 134.9, 162.3, 164.1 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 459.0 (39300), 489.8 (105100), 526.8 nm (170500).

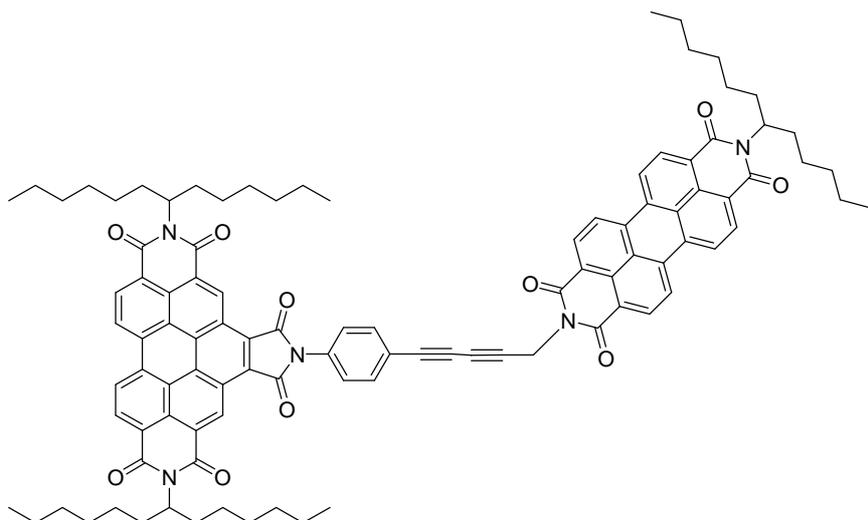
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.2 (1.00), 577.8 (0.51), 627.2 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 489$ nm, $E_{489 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0130$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (FAB⁺) m/z (%): 1373.8 (0.5) [$M^+ + \text{H}$], 585.4 (1.8), 573.4 (2.6), 307.3 (30), 289.3 (15), 154.2 (100), 136.2 (64).

$\text{C}_{91}\text{H}_{96}\text{N}_4\text{O}_8$ (1372.8):	Ber.	C 79.56,	H 7.04,	N 4.08;
	Gef.	C 79.36,	H 7.16,	N 3.78.

4.4.1.2.3.8. 2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[4-{4-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2(1H)-yl)-5-phenylpenta-2,4-diinyl]-1H-pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2H,6H,10H)-hexon (74)



In einem ausgeheizten und mit Argon geflutetem Schlenkrohr werden 100 mg (106 μmol) *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N'*-(4-ethinylphenyl)benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (**58**), 95.0 mg (138 mmol) 2-(3-Bromoprop-2-ynyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**72**), 2.0 mg (11 μmol) CuI und 8.0 mg (11 μmol) PdCl₂(PPh₃)₂ in 10 mL THF vorgelegt und mit 5 mL Diisopropylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, im Anschluss *in vacuo* eingengt und einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 50:1, 600 × 44 mm)

R_F-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 40:1) = 0.38.

Ausbeute: 70 mg (42 %) orangeroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.1 (m), 2925.2 (s), 2856.0 (m), 1769.0 (w), 1701.0 (s), 1661.0 (vs), 1594.2 (s), 1577.8 (w), 1511.3 (w), 1460.3 (w), 1434.5 (w), 1403.5 (m), 1364.5 (s), 1335.6 (vs), 1317.8 (vs), 1279.2 (m), 1215.4(w), 1172.4 (m), 1121.9 (w), 986.5 (w), 966.5 (w), 942.6 (w), 847.1 (w), 810.6 (m), 765.7 (m), 746.0 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 0.81-0.84 (m, 18 H, 6 \times CH_3), 1.20-1.44 (m, 48 H, 24 \times CH_2), 1.85-1.91 (m, 2 H, β - CH_2), 1.93-1.99 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 2.22-2.28 (m, 2 H, β - CH_2), 2.30-2.38 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 5.16-5.21 (m, 1 H, N-CH), 5.19 (s, 2 H, N- CH_2), 5.26-5.32 (m, 2 H, 2 \times N-CH), 7.70 (s, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.56-8.69 (m, 8 H, 8 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.10-9.30 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.32-10.40 ppm (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.2, 31.7, 31.8, 32.4, 54.8, 55.4, 67.3, 74.8, 76.3, 78.0, 121.4, 122.7, 122.9, 123.1, 124.0, 126.3, 126.5, 126.8, 129.4, 129.5, 131.8, 132.0, 133.5, 135.1, 162.5, 166.6 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 381.2 (38300), 410.1 (21800), 436.8 (45400), 465.8 (77100), 490.3 (55200), 527.4 nm (91000).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 536.1 (1.00), 578.9 (0.50), 628.6 nm (0.11).

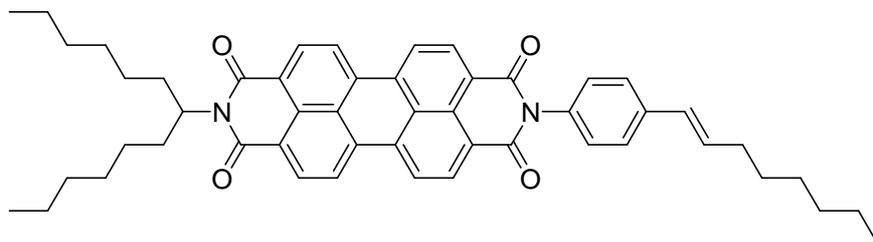
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm, $E_{436\text{ nm} / 1\text{ cm}} = 0.0165$, Referenz: **C25** mit $\Phi = 1.00$): 0.74.

MS (FAB⁺) m/z (%): 1556 [M^+] (0.48), 1555 [$M^+ + \text{H}$] (0.38), 1375 (0.17), 1010 (1.1), 994 (0.35), 620 (2), 585 (1), 403 (11), 373 (9), 345 (5).

$\text{C}_{102}\text{H}_{101}\text{N}_5\text{O}_{10}$ (1555.8):	Ber.	C 78.62,	H 6.81,	N 4.44;
	Gef.	C 78.47,	H 6.69,	N 4.30.

4.4.1.3. Heck-Kupplung zur terminalen Alkenylfunktionalisierung von Perylenbisimiden

4.4.1.3.1. 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-oct-1-enylphenyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (75)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.7:

Reaktionstemperatur: 120°C, Reaktionsdauer: 24 h.

100 mg (129 µmol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-iodophenyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (7), 3.0 mg (13 µmol) Pd(OAc)₂, 42.0 mg (129 µmol) Tetrabutylammoniumbromid, 12.0 mg (142 µmol) NaOAc (wasserfrei), 0.200 mL (1.29 µmol) 1-Octen, 12 mL DMF, 50 mL destilliertes Wasser, 50 mL Chloroform.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CH₂Cl₂, 600 × 35 mm)

R_F-Wert (Kieselgel, CH₂Cl₂) = 0.40.

Ausbeute: 46 mg (47 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3387.0 (w), 2954.2 (m), 2923.4 (vs), 2854.1 (s), 2361.0 (w), 2340.1 (w), 1695.3 (s), 1652.5 (vs), 1592.6 (s), 1576.6 (s), 1508.0 (w), 1456.2 (w), 1433.5 (w), 1403.9 (m), 1340.7 (vs), 1252.6 (s), 1175.7 (m), 1124.7 (w), 1107.2 (w), 965.6 (w), 850.4 (w), 809.4 (m), 744.7 cm⁻¹ (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 0.83$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 0.91 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 3 H, CH_3), 1.21-1.39 (m, 22 H, $11 \times \text{CH}_2$), 1.49 (qi, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 2 H, CH_2), 1.85-1.91 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.28 (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$, $\text{CH}_{2,\text{allyl}}$), 5.16-5.21 (m, 1 H, N-CH), 6.30 (dt, $^3J(\text{H,H}) = 15.8$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{alkenyl}}$), 6.45 (d, $^3J(\text{H,H}) = 15.8$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{alkenyl}}$), 7.28 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat}}$) 7.53 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat}}$), 8.58-8.70 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 14.0, 14.1, 22.6, 27.0, 28.9, 29.2, 29.3, 31.8, 32.3, 33.1, 54.8, 123.0, 123.2, 123.3, 126.9, 128.5, 129.0, 129.5, 131.7, 132.7, 133.3, 135.0, 138.7, 163.5$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 458.3 (0.22), 490.3 (0.60), 526.6 \text{ nm} (1.00)$.

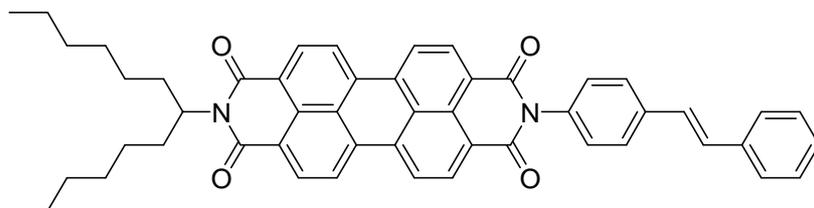
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 534.9 (1.00), 578.0 (0.52), 625.8 \text{ nm} (0.12)$.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0145$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.66.

MS (DEP/EI): m/z (%): 759.4 (55) [$M^+ + \text{H}$], 758.4 (100) [M^+], 578.2 (40), 577.2 (89), 576.2 (92), 506.1 (21), 505.1 (44), 373.1 (30).

HRMS ($\text{C}_{51}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber.: 758.4084; $\Delta = -0.0014$
 Gef.: 758.4070.

4.4.1.3.2. 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-styrylphenyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (76)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.7:

Reaktionstemperatur: 120°C, Reaktionsdauer: 5 h.

100 mg (129 µmol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-iodophenyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (7), 5.0 mg (22 µmol) Pd(OAc)₂, 42.0 mg (129 µmol) Tetrabutylammoniumbromid, 12.0 mg (142 µmol) NaOAc (wasserfrei), 134 mg (1.29 µmol) Styrol, 10 mL DMF.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 80:1, 800 × 44 mm)

R_F-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 70:1) = 0.20.

Ausbeute: 72 mg (74 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924.6 (w), 2855.1 (w), 2360.5 (s), 2341.0 (s), 1738.5 (s), 1709.7 (s), 1699.1 (m), 1654.8 (vs), 1593.1 (m), 1577.9 (w), 1529.9 (w), 1548.8 (w), 1513.3 (w), 1502.4 (w), 1462.0 (w), 1450.2 (w), 1432.3 (m), 1403.6 (m), 1366.0 (m), 1352.5 (vs), 1343.4 (vs), 1248.4 (s), 1217.1 (m), 1198.7 (m), 1176.0 (m), 1136.6 (w), 1122.7 (w), 1107.9 (w), 965.8 (s), 949.5 (m), 909.9 (w), 856.1 (m), 823.6 (m), 811.2 (vs), 792.9 (s), 754.9 (m), 719.8 (w), 689.0 (m), 668.0 7 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.83 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.20-1.35 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.84-1.91 (m, 2 H, β-CH₂), 2.21-2.28 (m, 2 H, β-CH₂), 5.17-5.22 (m,

1 H, N-CH), 7.19-7.20 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{alkenyl}}$), 7.29 (tt, ${}^3J(\text{H,H}) = 7.4 \text{ Hz}$, ${}^4J(\text{H,H}) = 1.7 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat}}$), 7.36 (d, ${}^3J(\text{H,H}) = 8.5 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{CH}_{\text{aromat}}$), 7.39 (t, ${}^3J(\text{H,H}) = 7.9 \text{ Hz}$, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat}}$), 7.56 (d, ${}^3J(\text{H,H}) = 7.0 \text{ Hz}$, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat}}$), 7.56 (d, ${}^3J(\text{H,H}) = 8.5 \text{ Hz}$, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat}}$), 8.65-8.77 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

${}^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 29.7, 31.8, 32.4, 54.8, 123.1, 123.3, 126.6, 127.4, 127.8, 128.7, 128.8, 129.6, 129.9, 130.0, 131.2, 131.9, 134.1, 134.3, 135.2, 137.1, 138.1, 163.6 \text{ ppm}$.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 459.1 (22200), 490.5 (54100), 526.8 \text{ nm} (87300)$.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 535.4 (1.00), 576.2 (0.53), 625.7 \text{ nm} (0.14)$.

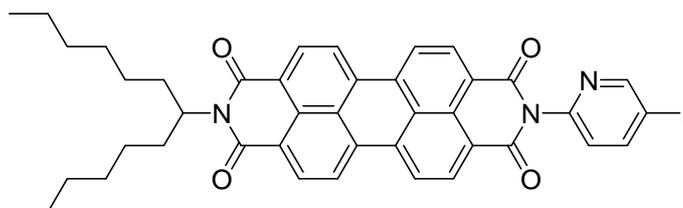
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0113$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.02.

MS (DEP/EI): m/z (%): 751.3 (11) [$M^+ + \text{H}$], 750.3 (19) [M^+], 570.1 (21), 569.1 (80), 568.1 (82), 567.1 (19), 373.1 (28), 345.1 (15), 284.6 (11), 178.1 (17), 149.0 (18), 50.0 (100).

HRMS ($\text{C}_{51}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber.: 750.3458; $\Delta = -0.0024$
 Gef.: 750.3434.

$\text{C}_{51}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4$ (750.3): Ber. C 81.57, H 6.17, N 3.73;
 Gef. C 81.18, H 6.17, N 3.73.

4.4.1.3.3. 2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-iodopyridin-2-yl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (78)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.1:

1.00 g (1.75 mmol) 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**), 497 mg (2.26 mmol) 2-Amino-5-iodopyridin, 18 g Imidazol, 80 mL EtOH, 250 mL 2 M Salzsäure.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 40:1, 800 × 44 mm)

R_f-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 40:1) = 0.19.

Ausbeute: 1.04 g (77 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2950.8 (m), 2922.9 (s), 2855.3 (m), 1696.3 (s), 1662.3 (vs), 1593.0 (s), 1576.3 (m), 1505.7 (w), 1459.2 (m), 1431.6 (w), 1402.9 (m), 1340.8 (vs), 1253.3 (s), 1176.8 (m), 1124.6 (w), 1106.3 (w), 1079.9 (w), 1005.4 (w), 965.7 (w), 846.2 (w), 808.5 (s), 744.6 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.83 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.19-1.39 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.85-1.91 (m, 2 H, β-CH₂), 2.22-2.28 (m, 2 H, β-CH₂), 5.16-5.21 (m, 1 H, N-CH), 7.27 (d, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 8.27 (dd, ³J(H,H) = 8.2 Hz, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 8.61-8.70 (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}), 8.96 ppm (d, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz, 1 H, CH_{aromat.}).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): $\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.8, 32.3, 54.8, 93.7, 122.9, 123.0, 123.4, 125.9, 126.4, 126.7, 129.5, 130.0, 131.8, 134.1, 135.4, 146.9, 148.4, 156.3, 163.2$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 459.8 (20300), 489.8 (56100), 526.7 \text{ nm} (93800)$.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 536.3 (1.00), 578.8 (0.51), 628.0 \text{ nm} (0.12)$.

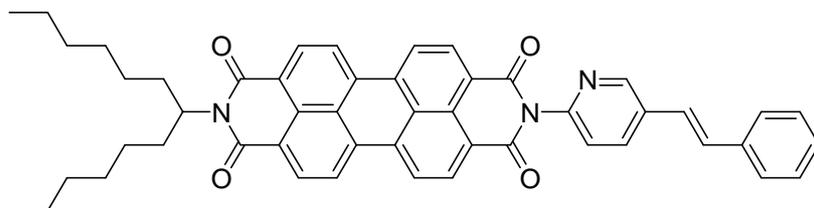
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0140$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (DEP/EI): m/z (%): 776.1 (14) [$M^+ + \text{H}$], 775.2 (31) [M^+], 595.0 (20), 594.0 (66), 593.0 (100), 592.0 (13), 467.0 (11), 392.0 (594 (21), 593.0 (69), 592.0 (100), 591.0 (10), 467.1 (11), 392.1 (11), 391.1 (30), 390.1 (34), 373.1 (15).

HRMS ($\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{O}_4$): Ber.: 775.1907; $\Delta = -0.0008$
Gef.: 775.1899.

$\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{O}_4$ (775.2): Ber. C 65.03, H 4.94, N 5.42;
Gef. C 65.33, H 5.03, N 5.45.

4.4.1.3.4. 2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-styrylpyridin-2-yl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (79)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.7:

Reaktionstemperatur: 120°C, Reaktionsdauer: 6 h.

100 mg (129 µmol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-iodopyridin-2-yl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**78**), 5.0 mg (22 µmol) Pd(OAc)₂, 42.0 mg (129 µmol) Tetrabutylammoniumbromid, 12.0 mg (142 µmol) NaOAc (wasserfrei), 134 mg (1.29 µmol) Styrol, 10 mL DMF.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 80:1, 800 × 44 mm)

R_F-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 40:1) = 0.22.

Ausbeute: 64 mg (66 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955.0 (s), 2924.7 (vs), 2854.5 (s), 2349.0 (w), 1698.0 (s), 1659.5 (s), 1594.1 (s), 1578.4 (m), 1466.9 (w), 1432.8 (w), 1404.1 (m), 1343.3 (s), 1255.6 (m), 1178.2 (w), 966.2 (w), 852.0 (w), 809.7 (m), 745.8 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.83 (t, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.21-1.37 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.84-1.91 (m, 2 H, β-CH₂), 2.22-2.29 (m, 2 H, β-CH₂), 5.17-5.22 (m, 1 H, N-CH), 7.19 (d, ³J(H,H) = 16.3 Hz, 1 H, CH_{alkenyl.}), 7.28 (m, 1 H, CH_{alkenyl.}), 7.40-7.44 (m, 4 H, 4 × CH_{aromat.}), 7.58 (d, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 8.10 (dd, ³J(H,H) =

8.2 Hz, ${}^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.67-8.77 (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.84 ppm (d, ${}^4J(\text{H,H}) = 2.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel.}}) = 459.6 (0.22), 491.2 (0.60), 528.0 \text{ nm} (1.00)$.

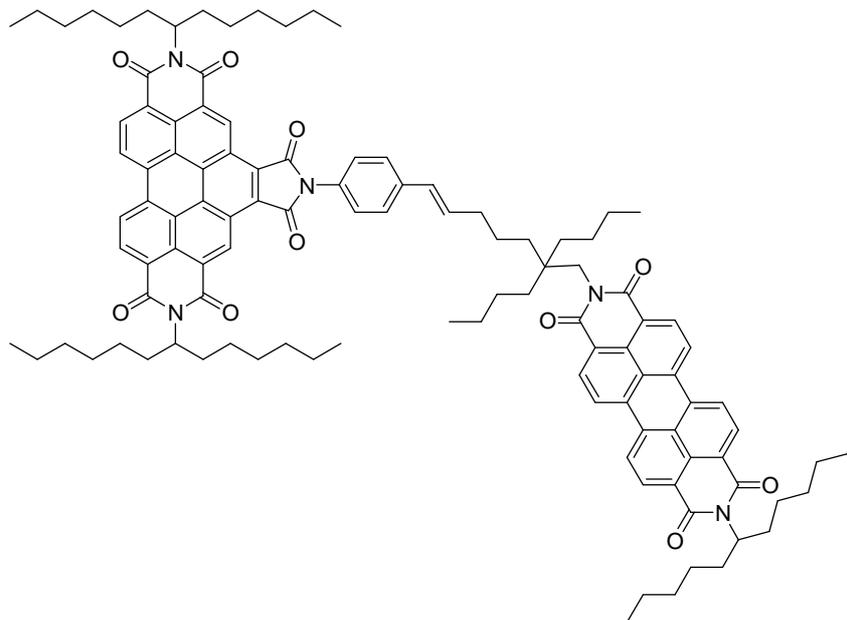
Fluoreszenz ($\text{CHCl}_3, \lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 535.1 (1.00), 578.4 (0.50), 627.9 \text{ nm} (0.11)$.

Fluoreszenzquantenausbeute ($\text{CHCl}_3, \lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}, E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0115$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.93.

MS (DEP/EI): m/z (%): 752.4 (33) [$M^+ + \text{H}$], 751.4 (99) [M^+], 570.1 (49), 569.1 (100), 182.2 (20).

HRMS ($\text{C}_{50}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_4$): Ber.: 751.3410; $\Delta = -0.0002$
 Gef.: 751.3408.

4.4.1.3.5. 2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[4-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2(1H)-yl]-2,2-dibutyl-7-phenylhept-6-enyl]-1H-pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2H,6H,10H)hexon (81)



In einem ausgeheizten Schlenkrohr und unter Argonatmosphäre werden 100 mg (95.3 μmol) *N,N''*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N'*-(4-iodphenyl)benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (**25**), 89.0 mg (114 μmol) 2-(2,2-Dibutylhept-6-enyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**80**), 4.0 mg (17 μmol) Pd(OAc)₂, 31 mg (95 μmol) Tetrabutylammoniumbromid und 9 mg (0.1 mmol) wasserfreies NaOAc in 12 mL DMF suspendiert. Die Reaktionsmischung wird 16 h auf 120°C erwärmt und im Anschluss zuerst mit 50 mL Wasser und des Weiteren mit 50 mL Chloroform versetzt. Nach mehrmaliger Extraktion der wässrigen Phase mit Chloroform werden die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, vom Lösemittel befreit und anschließend säulenchromatographisch behandelt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl_3 , 800×44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl_3) = 0.34.

Ausbeute: 74 mg (46 %) orangeroter Feststoff

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

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2954.0$ (m), 2925.9 (m), 2857.1 (m), 1770.1 (w), 1699.5 (s), 1659.0 (vs), 1594.5 (s), 1578.7 (w), 1513.6 (w), 1456.0 (w), 1405.3 (m), 1364.7 (s), 1335.3 (vs), 1318.2 (vs), 1275.9 (m), 1246.3 (m), 1175.5 (w), 1158.0 (w), 1123.8 (w), 962.7 (w), 943.8 (w), 851.8 (w), 810.5 (vs), 766.0 (m), 747.9 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 0.80$ - 0.83 (m, 18 H, $6 \times \text{CH}_3$), 0.91 - 0.94 (m, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.25 - 1.43 (m, 62 H, $31 \times \text{CH}_2$), 1.78 - 1.82 (m, 2 H, CH_2), 1.83 - 1.88 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.96 - 2.02 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.12 - 2.16 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.20 - 2.24 (m, 2 H, CH_2), 2.32 - 2.40 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 4.20 - 4.25 (m, 2 H, N-CH_2), 5.08 - 5.12 (m, 1 H, N-CH), 5.28 - 5.36 (m, 2 H, $2 \times \text{N-CH}$), 6.34 - 6.43 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{alkenyl}}$), 7.52 - 7.71 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.40 - 8.62 (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.06 - 9.26 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.35 - 10.45 ppm (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 14.0$, 14.1, 22.6, 27.0, 28.9, 29.2, 29.3, 31.8, 32.3, 33.1, 54.8, 123.0, 123.2, 123.3, 126.9, 128.5, 129.0, 129.5, 131.7, 132.7, 133.3, 135.0, 138.7, 163.5 ppm.

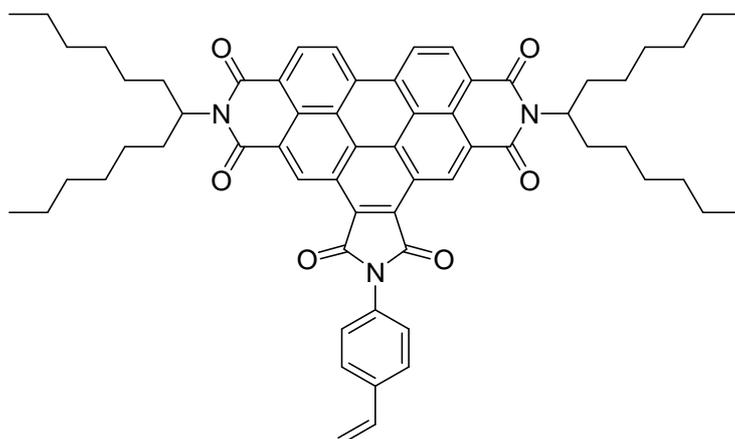
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 379.7 (0.41), 410.9 (0.25), 436.8 (0.55), 466.5 (0.93), 488.8 (0.62), 526.6 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 534.1 (1.00), 576.8 (0.53), 625.4 nm (0.14).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0104$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.23.

MS (FAB⁺) *m/z* (%): 1703.0 [*M*⁺+H] (0.16), 1702.0 [*M*⁺] (0.12), 950.7 (0.12), 781.7 (0.23), 770.5 (0.22), 626.3 (0.22), 585.4 (0.45), 573.4 (1.00), 526.5 (0.58), 279.4 (8), 167.2 (20), 149.2 (100), 113.3 (19), 71.2 (20), 57.2 (24), 55.1 (14).

4.4.1.3.6. *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N'*-(4-vinylphenyl)benzoperylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (82)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.5:

200 mg (236 μ mol) *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]-perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis-(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**4**), 141 mg (1.18 mmol) 4-Vinylanilin, 244 mg (1.18 mmol) DCC, 4 Tropfen TFA, 10 mL Chloroform.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Toluol, 800 \times 44 mm)

R_f-Wert (Kieselgel, Toluol) = 0.62.

Ausbeute: 198 mg (89 %) gelb-orangefarbener Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953.9 (m), 2924.7 (vs), 2855.7 (s), 1772.9 (w), 1708.9 (vs), 1662.9 (vs), 1625.4 (w), 1594.9 (m), 1513.7 (m), 1456.9 (w), 1413.0 (m), 1391.7 (m), 1375.5 (s), 1364.0 (s), 1316.5 (m), 1275.2 (w), 1242.0 (w), 1202.3 (w), 1177.0 (w), 1156.4 (w), 1124.0 (w), 1103.0 (w), 988.0 (w), 961.5 (w), 944.5 (w), 910.7 (w), 845.8 (w), 810.4 (m), 764.0 (m), 746.1 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 12 H, 4 \times CH_3), 1.24-1.44 (m, 32 H, 16 \times CH_2), 1.94-2.00 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 2.32-2.38 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 5.27-5.34 (m, 2 H, 2 \times N-CH), 5.40 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 10.9 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{alkenyl}}$), 5.89 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 17.6 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{alkenyl}}$), 6.85 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 10.9 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 17.6 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{alkenyl}}$), 7.67-7.71 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{aromat}}$), 9.11-9.18 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.28-9.33 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.38-10.45 ppm (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 55.3, 115.2, 123.2, 123.9, 124.8, 126.7, 127.0, 127.6, 127.8, 130.1, 130.7, 133.1, 136.0, 137.7, 167.0 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 410.2 (22300), 436.1 (43900), 465.8 nm (66200).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 436 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 477.9 (1.00), 510.6 nm (0.86).

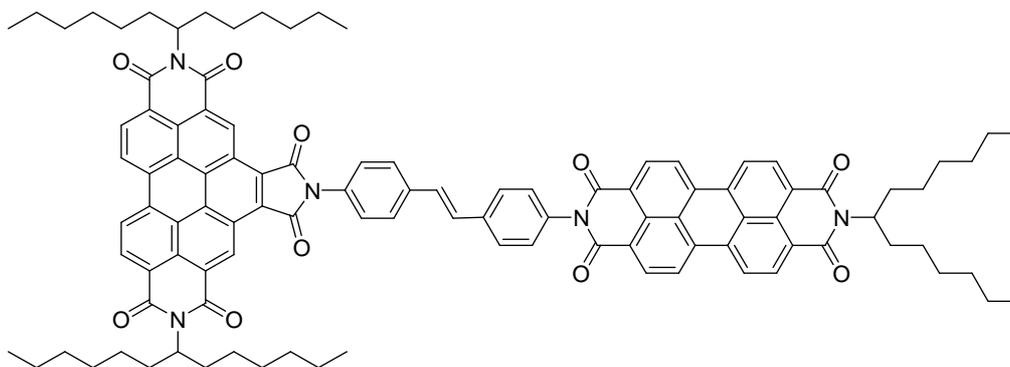
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 435 nm, $E_{435 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0089, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 0.01.

MS (DEP/EI): m/z (%): 950.5 (12) [$M^+ + \text{H}$], 949.5 (19) [M^+], 769.3 (16), 768.3 (26), 767.3 (13), 587.1 (28), 586.1 (37), 585.1 (31), 574.1 (16), 182.2 (21), 83.1 (44), 70.1 (59), 69.1 (95), 56.1 (60), 54.0 (100), 41.1 (56).

HRMS ($\text{C}_{62}\text{H}_{67}\text{N}_3\text{O}_6$): Ber.: 949.5030; Δ = -0.0015
Gef.: 949.5015.

$\text{C}_{62}\text{H}_{67}\text{N}_3\text{O}_6$ (949.5): Ber. C 78.37, H 7.11, N 4.42;
Gef. C 78.63, H 6.86, N 4.26.

4.4.1.3.7. 2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[4'-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2(1H)-yl]-4-styrylphenyl)-1H-pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2H,6H,10H)hexon (83)



In einem Schlenkrohr und unter Argonatmosphäre werden 100 mg (105 μmol) *N,N''*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N'*-(4-vinylphenyl)benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (**82**) und 98.0 mg (127 μmol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-iodophenyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**7**), 4.0 mg (17 μmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 31 mg (95 μmol) Tetrabutylammoniumbromid und 9 mg (0.1 mmol) NaOAc (wasserfrei) in 12 mL DMF suspendiert. Die resultierende Reaktionsmischung wird im Anschluss 7 h auf 120°C erwärmt und das Rohprodukt nach Ablauf der Reaktionsdauer durch die Zugabe von destilliertem Wasser ausgefällt. Nach Filtration und Trocknung erfolgt die säulenchromatographische Reinigung des Farbstoffrohprodukts über Kieselgel.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 80:1, 800 \times 44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 80:1) = 0.12.

Ausbeute: 73 mg (36 %) orangeroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953.5 (m), 2921.9 (vs), 2855.3 (m), 2363.3 (m), 2337.4 (m), 1702.9 (s), 1660.4 (vs), 1593.6 (s), 1578.0 (m), 1514.9 (w), 1456.1 (w), 1404.1 (m), 1364.2 (m), 1339.5

(vs), 1316.5 (s), 1242.5 (m), 1173.6 (m), 1090.4 (m), 961.7 (w), 851.6 (w), 809.5 (m), 764.1 (w), 744.3 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 0.83-0.87 (m, 18 H, 6 \times CH_3), 1.24-1.48 (m, 48 H, 24 \times CH_2), 1.92-1.98 (m, 2 H, β - CH_2), 1.99-2.05 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 2.27-2.33 (m, 2 H, β - CH_2), 2.33-2.42 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 5.20-5.25 (m, 1 H, N-CH), 5.28-5.37 (m, 2 H, 2 \times N-CH), 7.27-7.28 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{alkenyl}}$), 7.66-7.69 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.75 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.08-8.42 (m, 8 H, 8 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.62 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 9.06-9.18 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.30-10.38 ppm (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 14.1, 22.6, 27.0, 27.1, 29.3, 29.7, 31.8, 32.4, 54.8, 55.3, 122.5, 122.6, 123.3, 123.8, 124.8, 126.0, 126.9, 127.2, 127.4, 127.8, 128.9, 130.3, 131.6, 134.2, 137.4, 163.1, 166.8 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 370.2 (0.39), 412.2 (0.18), 437.4 (0.44), 466.0 (0.77), 490.8 (0.60), 527.8 nm (1.00).

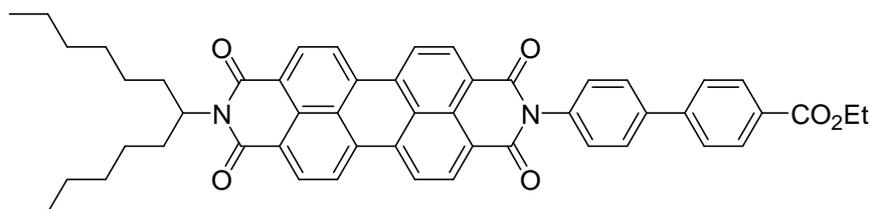
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 534.3 (1.00), 576.8 (0.52), 624.2 nm (0.13).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0091$, Referenz: **C25** mit $\Phi = 1.00$): 0.04.

MS (FAB^+) m/z (%): 1597 [$M^+ + \text{H}$] (0.13), 1596 [M^+] (0.10), 1415 (0.06), 1233 (0.04), 1051 (0.09).

4.4.1.4. *Suzuki-* und *Negishi-Kupplung* zur terminalen Perylenbismid-Funktionalisierung

4.4.1.4.1. 4'-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-3,8,9,10-tetrahydro-1*H*-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-yl]biphenyl-4-carbonsäureethylester (85)



In einem ausgeheizten, mit Argon gefüllten Schlenkrohr (mit Septum) werden 23.0 mg (543 μmol) LiCl vorgelegt und 5 min bei 650°C im Hochvakuum getrocknet. Nach Abkühlung werden 94.8 mg (1.45 mmol) Zinkpulver zugegeben und der Trockenvorgang wiederholt. Nach erneuter Abkühlung werden die Feststoffe in 0.4 mL THF suspendiert und mit 3.4 mg (18 μmol) 1,2-Dibromethan sowie 0.4 mg (4 μmol) TMSCl versetzt. Das verwendete Zinkpulver wird durch kurzzeitiges Erwärmen auf ca. 90°C aktiviert (deutliche Gasentwicklung sichtbar). Zu der resultierenden und abgekühlten Suspension werden 100 mg (362 μmol) 4-Ethyljodbenzoat zugegeben und bei Raumtemperatur 40 h gerührt.

In einem weiteren ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkrohr werden 100 mg (130 μmol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-iodophenyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**7**) und 30 mg (26 μmol) Pd(PPh₃)₄ in 3 mL THF vorgelegt. Nach Zugabe von 362 μmol (2.8 Äquiv.) 4-(Ethoxycarbonyl)phenylzinkiodid wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung beendet. Die wässrige Phase wird dreimal mit Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels *in vacuo*, wird das reine Produkt nach säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel erhalten.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 40:1, 800 × 44 mm)

R_F-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 40:1) = 0.11.

Ausbeute: 77 mg (74 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3075.2 (w), 2954.1 (m), 2923.3 (s), 2854.6 (m), 1696.0 (s), 1652.0 (vs), 1593.6 (s), 1577.5 (m), 1524.7 (w), 1505.5 (w), 1463.3 (w), 1433.9 (w), 1404.7 (m), 1343.8 (s), 1275.1 (m), 1251.6 (s), 1176.1 (m), 1103.1 (m), 1008.0 (w), 963.7 (w), 863.8 (w), 840.7 (w), 829.3 (w), 809.9 (m), 796.0 (m), 766.0 (w), 745.5 (m), 724.2 (w), 700.0 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.82 (t, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.17-1.38 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.42 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 3 H, CH₃), 1.83-1.91 (m, 2 H, β-CH₂), 2.20-2.28 (m, 2 H, β-CH₂), 4.41 (t, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 2 H, CH₂), 5.14-5.22 (m, 1 H, N-CH), 7.46 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.72 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.81 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 8.14 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 8.59-8.74 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 1.0, 14.0, 14.4, 22.6, 26.9, 29.2, 31.8, 32.4, 54.8, 61.0, 77.0, 123.1, 123.2, 123.4, 126.4, 126.7, 127.2, 128.4, 129.1, 129.5, 129.6, 129.9, 130.1, 131.9, 134.2, 134.3, 135.0, 135.3, 140.7, 144.7, 163.6, 166.4 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 460.2 (0.22), 491.2 (0.60), 527.6 (1.00).

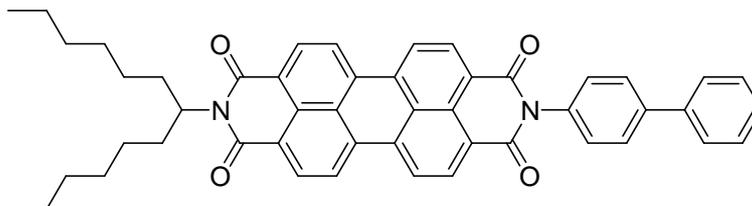
Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 490 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 535.2 (1.00), 577.2 (0.50), 627.6 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 490 nm, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0085, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (DEP/EI): m/z (%): 797.4 (14) [M^+ +H], 796.4 (18) [M^+], 779.4 (7), 616.2 (32), 615.2 (79), 614.1 (100), 373.1 (22).

HRMS (C₅₂H₄₈N₂O₆): Ber.: 796.3512; $\Delta = + 0.0051$
 Gef.: 796.3563.

4.4.1.4.2. 2-Biphenyl-4-yl-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (88)



50 mg (65 μ mol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-iodophenyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (7), 25 mg (205 μ mol) Phenylboronsäure, 10 mg (14 μ mol) PdCl₂(PPh₃)₂ und 100 mg (615 μ mol) Cs₂CO₃ werden in 3 mL DMF dispergiert. Die Reaktionsmischung wird 20 min. auf 100°C erwärmt, nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit verdünnter Salzsäure behandelt und mehrmals gegen Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und im Anschluss säulenchromatographisch gereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CH₂Cl₂, 600 × 44 mm)

R_f-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1) = 0.56.

Ausbeute: 34 mg (72 %) leuchtend roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.9 (m), 2923.3 (s), 2854.7 (m), 1698.0 (s), 1652.0 (vs), 1593.5 (s), 1577.3 (m), 1519.6 (w), 1505.0 (w), 1488.2 (w), 1457.3 (w), 1432.5 (w), 1404.6 (m), 1341.8 (s), 1249.6 (s), 1174.4 (s), 1135.9 (w), 1123.7 (w), 1106.6 (w), 1071.5 (w), 1007.1 (w), 964.1 (w), 855.1 (w), 842.1 (w), 810.0 (m), 793.3 (w), 762.1 (m), 745.2 (w), 745.2 (m), 688.2 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): $\delta = 0.82$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.20-1.35 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.83-1.89 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.21-2.27 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.16-5.21 (m, 1 H, N-CH), 7.39 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.43 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.48 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.66 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.77 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.65-8.76 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): $\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 54.8, 123.1, 123.3, 123.3, 126.4, 126.7, 127.4, 127.6, 128.3, 128.8, 129.6, 129.9, 131.9, 134.2, 134.3, 135.2, 140.5, 140.9, 163.7$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 459.1 (19400), 490.3 (53100), 526.6 \text{ nm} (88000)$.

Fluoreszenz ($\text{CHCl}_3, \lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 535.4 (1.00), 577.4 (0.50), 626.7 \text{ nm} (0.11)$.

Fluoreszenzquantenausbeute ($\text{CHCl}_3, \lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}, E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0132$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (DEP/EI): m/z (%): 725.3 (10) [$M^+ + \text{H}$], 724.3 (20) [M^+], 544.1 (16), 543.1 (59), 542.3 (100), 541.3 (12), 373.1 (16).

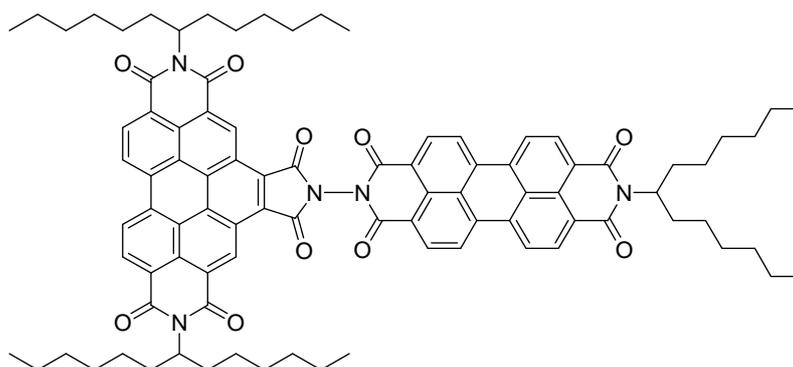
HRMS ($\text{C}_{49}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber.: 724.3301; $\Delta = -0.0004$
 Gef.: 724.3297.

$\text{C}_{49}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4$ (724.3): Ber. C 81.19, H 6.12, N 3.86;
 Gef. C 80.98, H 6.07, N 3.84.

4.4.2. FRET in orthogonal angeordneten Benzoperylen-Perylen-Bichromophoren

4.4.2.1. Interchromophore Spacerlänge 12 Å

4.4.2.1.1. 2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[4'-{2-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2(1H)-yl)-1H-pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2H,6H,10H)hexon (92)



110 mg (130 μmol) *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]-perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**4**) und 100 mg (170 μmol) 2-Amino-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**91**) werden in 8 mL Chinolin gelöst, auf 150°C erwärmt und über Nacht bei dieser Temperatur gehalten. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird im Anschluss mit 50 mL 2 M Salzsäure behandelt und das Rohprodukt mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und im Anschluss säulenchromatographisch gereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 50:1, 600 × 22 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 50:1) = 0.29.

Ausbeute: 95 mg (52 %) orangeroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.0 (m), 2924.9 (s), 2856.0 (m), 2361.5 (w), 2335.0 (w), 1793.3 (w), 1745.8 (m), 1727.8 (m), 1702.6 (vs), 1662.0 (vs), 1626.2 (w), 1593.8 (m), 1524.7 (w), 1456.6 (w), 1414.4 (m), 1404.3 (w), 1365.3 (m), 1320.9 (vs), 1245.1 (w), 1211.5 (w), 1171.9 (m), 1105.8 (w), 963.9 (w), 852.8 (w), 810.6 (m), 763.1 (w), 749.7 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.79-0.84 (m, 18 H, 6 × CH₃), 1.21-1.41 (m, 48 H, 24 × CH₂), 1.85-1.96 (m, 6 H, 3 × β-CH₂), 2.23-2.34 (m, 6 H, 3 × β-CH₂), 5.17-5.23 (m, 1 H, N-CH), 5.26-5.32 (m, 2 H, 2 × N-CH), 8.67-8.78 (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}), 9.20-9.28 (m, 2 H, 2 × CH_{Perylen}), 9.51 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2 H, 2 × CH_{Perylen}), 10.48-10.53 ppm (m, 2 H, 2 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.2, 31.7, 32.4, 54.9, 55.3, 122.2, 123.1, 123.5, 123.9, 124.4, 125.3, 126.1, 126.4, 126.8, 127.0, 127.9, 128.6, 129.5, 130.0, 131.2, 132.7, 133.5, 133.9, 136.2, 160.5, 163.9 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 377.9 (45000), 411.1 (16500), 436.7 (44300), 466.1 (78300), 492.4 (59200), 529.5 nm (95100).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 538.8 (1.00), 582.6 (0.51), 632.0 nm (0.12).

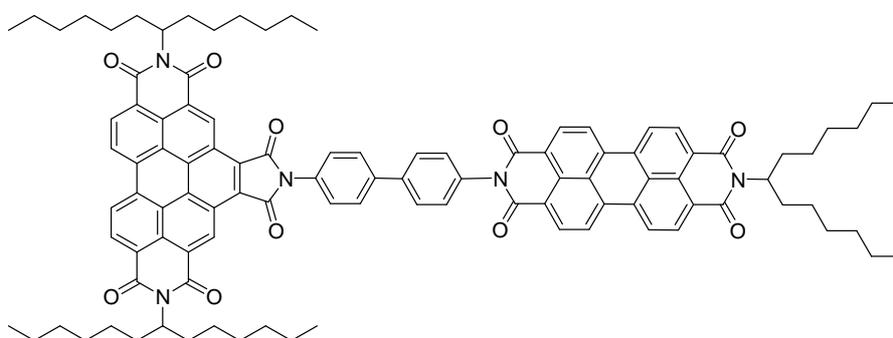
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0096, Referenz: **C25** mit Φ = 1.00): 0.98.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1417 (4) [M^+ -H], 1236 (14) [M^+], 1055 (15), 1054 (15), 872 (22).

C ₉₁ H ₉₅ N ₅ O ₁₀ (1417.7):	Ber.	C 77.04,	H 6.75,	N 4.94;
	Gef.	C 76.73,	H 6.57,	N 4.93.

4.4.2.2. Interchromophore Spacerlänge 20 Å

4.4.2.2.1. 2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[4'-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2(1H)-yl)biphen-4-yl]-1H-pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2H,6H,10H)hexon (93)



150 mg (143 μmol) *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N'*-(4-iodophenyl)benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonyl-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (**25**) und 111 mg (143 μmol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-iodophenyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**7**) werden in einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten Schlenkrohr vorgelegt und unter Erwärmung in 20 mL Toluol gelöst. Der Reaktionslösung werden bei 70°C 81.0 mg (251 μmol) Tetrabutylammoniumbromid und 25.0 mg (110 μmol) Pd(OAc)₂ zugegeben. Im Anschluss erfolgt bei 100°C die Zugabe von 1 mL Triethylamin. Die Reaktionsmischung wird 15 h bei 120°C gehalten und anschließend mit 100 mL 2 M Salzsäure behandelt. Nach der Extraktion der Farbstoffmischung mit Chloroform und anschließender Trocknung über MgSO₄ erfolgt die säulenchromatographische Reinigung.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 90:1, 800 × 22 mm)

R_f-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1) = 0.25.

Ausbeute: 34 mg (15 %) orangeroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.1 (m), 2926.8 (m), 2857.6 (m), 1771.8 (w), 1713.8 (vs), 1657.8 (vs), 1626.0 (w), 1594.4 (s), 1522.9 (w), 1497.8 (m), 1457.3 (w), 1431.7 (w), 1414.1 (m), 1404.7 (s), 1392.2 (m), 1364.9 (s), 1340.6 (vs), 1318.0 (vs), 1276.3 (w), 1253.0 (m), 1199.9 (w), 1176.0 (w), 1157.8 (w), 1123.6 (w), 1103.8 (w), 1009.2 (w), 962.7 (w), 945.5 (w), 911.3 (w), 881.8 (w), 852.2 (w), 844.0 (w), 810.4 (s), 795.5 (w), 746.1 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.83-0.89 (m, 18 H, 6 × CH₃), 1.26-1.48 (m, 48 H, 24 × CH₂), 1.93-2.00 (m, 2 H, β-CH₂), 2.01-2.08 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 2.28-2.34 (m, 2 H, β-CH₂), 2.35-2.44 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 5.21-5.28 (m, 1 H, N-CH), 5.29-5.38 (m, 2 H, 2 × N-CH), 7.33-7.38 (m, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.72-7.90 (m, 4 H, 4 × CH_{aromat.}), 7.98-8.38 (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}), 8.62-8.68 (m, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 9.00-9.20 (m, 4 H, 4 × CH_{Perylen}), 10.28-10.38 ppm (m, 2 H, 2 × CH_{Perylen}).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 377.5 (37600), 411.6 (21900), 436.8 (44600), 465.0 (75300), 490.3, (58600), 526.9 (92400).

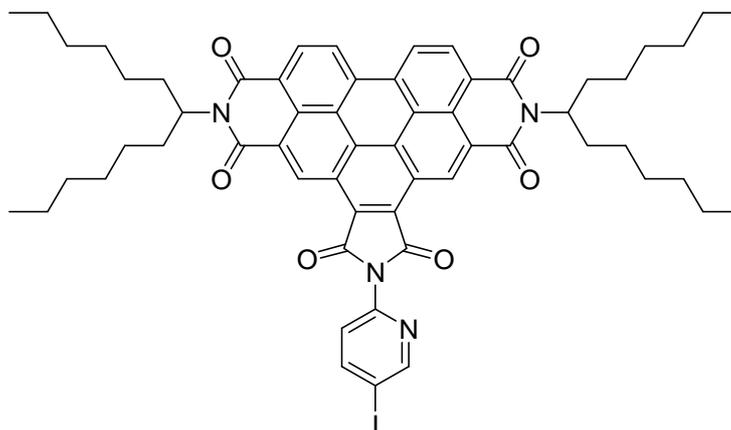
Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 535.8 (1.00), 578.5 (0.50), 628.2 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0095, Referenz: **C25** mit Φ = 1.00): 0.58.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1570 (0.15) [M^+], 1569 (0.14) [$M^+ + H$], 1389 (0.14), 1207 (0.11), 1206 (0.09), 1024 (0.17).

C ₁₀₃ H ₁₀₃ N ₅ O ₁₀ (1569.8):	Ber.	C 78.75,	H 6.61,	N 4.46;
	Gef.	C 78.48,	H 6.51,	N 4.41.

4.4.2.2. *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N'*-(5-iodopyridin-2-yl)benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (94)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.5:

600 mg (707 μmol) *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**4**), 777 mg (3.54 mmol) 2-Amino-5-iodopyridin, 732 g (3.54 mmol) DCC, 6 Tropfen TFA, 15 mL CHCl_3 .

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Toluol, 800×44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, Toluol) = 0.22.

Ausbeute: 390 mg (53 %) gelber Feststoff

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

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2952.9$ (m), 2925.9 (s), 2855.3 (m), 1774.5 (w), 1715.7 (vs), 1657.7 (vs), 1622.9 (w), 1595.5 (m), 1566.5 (w), 1520.6 (w), 1461.6 (m), 1413.2 (m), 1372.8 (vs), 1320.2 (vs), 1276.8 (w), 1242.9 (w), 1167.0 (w), 1082.0 (w), 1004.8 (w), 964.5 (w), 938.1 (w), 843.1 (w), 809.7 (s), 778.9 (w), 763.0 (m), 747.2 (w), 659.9 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 0.82$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.24-1.45 (m, 32 H, $16 \times \text{CH}_2$), 1.95-2.00 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.32-2.38 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$),

5.26-5.33 (m, 2 H, 2 × N-CH), 7.71 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 8.39 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 6.0$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 8.98 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.0$ Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 9.06-9.25 (m, 4 H, 4 × CH_{Perylen}), 10.26-10.35 ppm (m, 2 H, 2 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): $\delta = 14.0, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 55.3, 92.9, 123.0, 123.9, 124.0, 124.7, 126.7, 127.6, 127.8, 132.9, 144.9, 146.9, 155.8, 165.9$ ppm.

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 379.9 (49300), 411.3 (16400), 436.7 (41000), 466.8 \text{ nm} (63900)$.

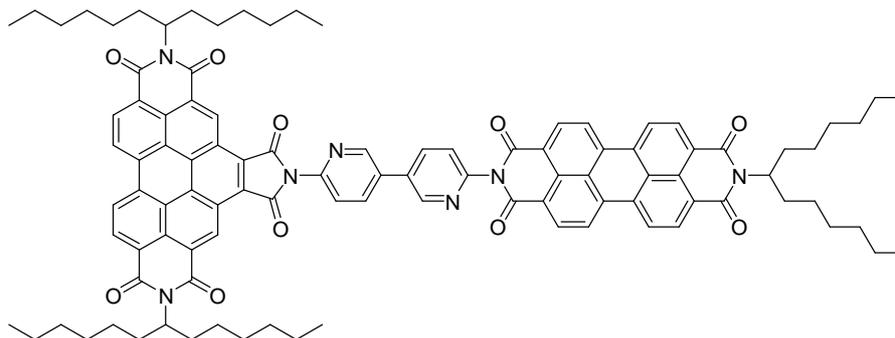
Fluoreszenz (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 477.6 (1.00), 510.1 \text{ nm} (0.76)$.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0140$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.16.

MS (DEP/EI): m/z (%): 1051.4 (10) [$M^+ + \text{H}$], 1050.4 (14) [M^+], 924.4 (13), 869.4 (30), 743.3 (22), 688.0 (31), 687.0 (57), 686.0 (23), 562.0 (/29), 561.0 (56), 560.0 (25), 127.9 (100), 69.0 (71).

C ₅₉ H ₆₃ N ₄ O ₆ I (1050.4):	Ber.	C 67.42,	H 6.04,	N 5.33;
	Gef.	C 67.31,	H 5.99,	N 5.36.

4.4.2.2.3. 2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[2'-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2(1H)-y]-5,5'-bipyrid-2-yl)-1H-pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2H,6H,10H)hexon (95)



150 mg (143 μmol) *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N'*-(5-iodo-pyridin-2-yl)benzoperlylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (**94**) und 111 mg (143 μmol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-iodopyridin-2-yl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']-diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**78**) werden in einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten Schlenkrohr vorgelegt und unter Erwärmung in 20 mL Toluol gelöst. Der Reaktionslösung werden bei 70°C 81.0 mg (251 μmol) Tetrabutylammoniumbromid und 25.0 mg (110 μmol) Pd(OAc)₂ zugegeben. Im Anschluss erfolgt bei 100°C die Zugabe von 1 mL Triethylamin. Die Reaktionsmischung wird 15 h bei 120°C gehalten und anschließend mit 100 mL 2 M Salzsäure behandelt. Nach der Extraktion der Farbstoffroh Mischung mit Chloroform und anschließender Trocknung über MgSO₄ erfolgt die säulenchromatographische Reinigung.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CH₂Cl₂, 800 × 22 mm)

R_f-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1) = 0.31.

Ausbeute: 22 mg (10 %) orangeroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.0 (m), 2922.6 (vs), 2853.6 (m), 1773.1 (w), 1717.9 (s), 1701.0 (vs), 1652.5 (vs), 1626.5 (w), 1593.7 (s), 1579.0 (m), 1521.3 (w), 1466.7 (m), 1433.8 (w), 1404.0 (m), 1365.9 (s), 1342.0 (vs), 1319.0 (vs), 1277.5 (m), 1257.6 (s), 1202.7 (w), 1171.0 (w), 1124.3 (m), 1097.6 (m), 1123.5 (m), 1002.7 (m), 965.9 (w), 943.2 (w), 850.9 (w), 811.4 (vs), 802.5 (s), 766.2 (w), 747.8 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 0.81-0.87 (m, 18 H, 6 \times CH_3), 1.20-1.41 (m, 48 H, 24 \times CH_2), 1.86-1.93 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.94-2.01 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 2.23-2.30 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.31-2.39 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 5.17-5.22 (m, 1 H, N-CH), 5.27-5.36 (m, 2 H, 2 \times N-CH), 7.64 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.91 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.23 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.29 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.4$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.54-8.74 (m, 8 H, 8 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.08-9.22 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.38 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 9.39 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 10.48-10.57 ppm (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.2, 29.3, 29.7, 31.8, 31.9, 32.4, 54.8, 55.3, 122.2, 123.0, 123.2, 123.4, 124.2, 126.4, 127.8, 128.4, 129.9, 131.9, 133.3, 134.2, 135.2, 135.3, 137.1, 143.1, 146.0, 148.0, 148.5, 149.4, 163.4, 166.6 ppm.

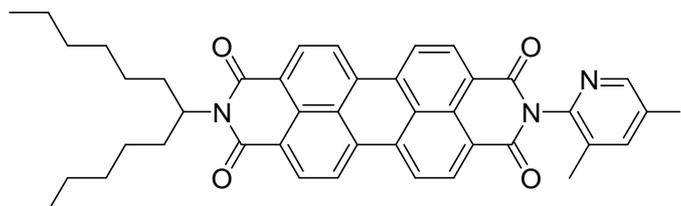
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 379.0 (0.53), 409.6 (0.18), 435.8 (0.46), 465.6 (0.80), 489.6 (0.61), 527.4 (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.2 (1.00), 579.0 (0.50), 628.5 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0083$, Referenz: **C25** mit $\Phi = 1.00$): 0.95.

MS (FAB $^+$): m/z (%): 1572 (0.65) [M^+], 1571 (0.35) [$M^+ - \text{H}$], 1391 (0.25), 1390 (0.23), 1209 (0.14), 1208 (13), 1026 (0.26), 925 (0.14).

4.4.2.2.4. 2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-iodo-3-methylpyridin-2-yl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (96)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.1:

847 g (1.47 mmol) 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**), 450 mg (1.92 mmol) 2-Amino-5-iodo-3-methylpyridin, 16 g Imidazol, 80 mL EtOH; 250 mL, 2 M Salzsäure.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 50:1, 800 × 44 mm)

R_f-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 40:1) = 0.40.

Ausbeute: 630 mg (54 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.6 (m), 2923.8 (s), 2854.7 (m), 1707.9 (s), 1695.7 (s), 1661.1 (vs), 1593.8 (s), 1578.2 (m), 1505.8 (w), 1455.3 (w), 1430.6 (w), 1403.9 (m), 1341.5 (vs), 1252.7 (s), 1203.4 (w), 1179.4 (m), 1136.3 (w), 1108.1 (w), 965.1 (w), 880.1 (m), 852.2 (w), 808.0 (s), 745.8 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.83 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.19-1.37 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.84-1.90 (m, 2 H, β -CH₂), 2.21-2.28 (m, 5 H, β -CH₂, CH₃), 5.16-5.22 (m, 1 H, N-CH), 8.12 (d, ⁴J(H,H) = 2.1 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 8.66-8.74 (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}), 8.76 ppm (d, ⁴J(H,H) = 2.1 Hz, 1 H, CH_{aromat.}).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): $\delta = 14.0, 17.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.8, 32.4, 54.8, 94.1, 122.9, 123.1, 123.5, 126.4, 126.8, 129.5, 130.2, 131.2, 132.0, 134.3, 134.5, 135.5, 147.9, 147.9, 153.7, 162.9$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 459.8 (18400), 490.3 (50300), 527.4 \text{ nm} (83900)$.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 535.5 (1.00), 579.3 (0.51), 628.8 \text{ nm} (0.12)$.

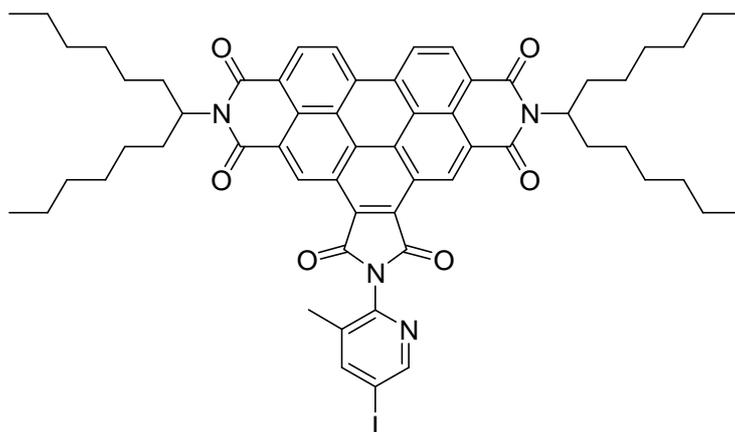
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0116$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (DEP/EI): m/z (%): 790.2 (28) [$M^+ + \text{H}$], 789.2 (66) [M^+], 664.3 (12), 663.0 (28), 609.0 (31), 608.0 (70), 607.0 (100), 591.0 (14), 590.0 (22), 579.0 (18), 482.1 (47), 481.1 (57), 480.1 (15), 127.9 (37).

HRMS ($\text{C}_{43}\text{H}_{40}\text{N}_3\text{O}_4\text{I}$): Ber.: 789.2064; $\Delta = -0.0018$
 Gef.: 789.2046.

$\text{C}_{43}\text{H}_{40}\text{N}_3\text{O}_4\text{I}$ (789.2): Ber. C 65.40, H 5.11, N 5.32;
 Gef. C 65.40, H 5.18, N 5.32.

4.4.2.2.5. *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N'*-(5-iodo-3-methylpyridin-2-yl)benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (97)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.5.2:

500 mg (589 μmol) *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonyl-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**4**), 450 mg (1.92 mmol) 2-Amino-5-iodo-3-methylpyridin, 15 mL Chinolin.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Toluol, 800 \times 44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, Toluol) = 0.20.

Ausbeute: 450 mg (72 %) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2951.8 (m), 2922.7 (s), 2854.2 (m), 1774.5 (w), 1718.8 (s), 1659.3 (vs), 1624.3 (w), 1594.5 (m), 1521.2 (w), 1456.5 (m), 1413.9 (m), 1388.5 (m), 1364.2 (vs), 1317.9 (vs), 1276.6 (w), 1243.5 (w), 1203.2 (w), 1174.0 (w), 962.7 (w), 938.6 (w), 891.5 (w), 843.7 (w), 810.1 (m), 764.5 (w), 746.8 (w), 659.5 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 0.82 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 12 H, 4 \times CH_3), 1.21-1.42 (m, 32 H, 16 \times CH_2), 1.92-1.98 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 2.29-2.35 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$),

2.44 (s, 3 H, CH₃), 5.26-5.34 (m, 2 H, 2 × N-CH), 8.19 (d, ⁴J(H,H) = 2.1 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 8.82 (d, ⁴J(H,H) = 2.1 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 9.16-9.24 (m, 2 H, 2 × CH_{Perylen}), 9.43 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 2 H, 2 × CH_{Perylen}), 10.44-10.53 ppm (m, 2 H, 2 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 14.0, 17.5, 22.6, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 55.3, 94.5, 123.5, 124.2, 125.2, 127.4, 127.8, 128.3, 133.4, 135.0, 144.2, 148.3, 153.8, 166.4 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 377.9 (45000), 411.1 (15200), 435.9 (39400), 466.1 nm (61500).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 436 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 475.4 (1.00), 509.4 nm (0.79).

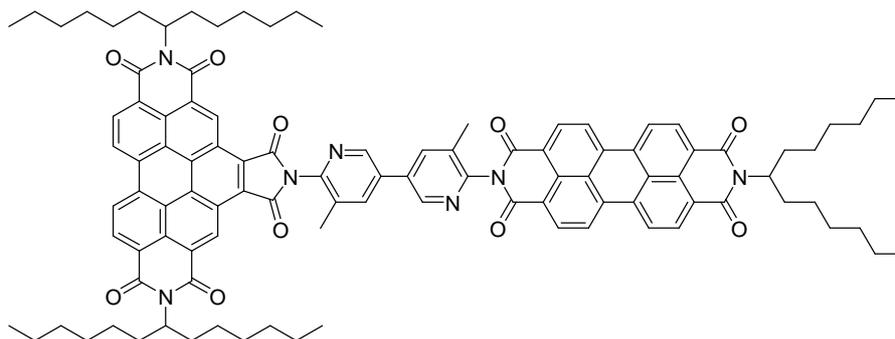
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 436 nm, E_{436 nm / 1 cm} = 0.0130, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 0.29.

MS (DEP/EI): m/z (%): 1065.4 (8) [M⁺+H], 1064.4 (14) [M⁺], 884.3 (10), 883.3 (15), 702.0 (13), 701.0 (21), 127.9 (28), 97.1 (31), 83.1 (43), 81.1 (36), 69.0 (62), 67.1 (54), 57.1 (61), 55.1 (81), 44.1 (100).

HRMS (C₆₀H₆₅N₄O₆I): Ber.: 1064.3949; Δ = - 0.0030
Gef.: 1064.3919.

C₆₀H₆₅N₄O₆I (1064.4): Ber. C 67.66, H 6.15, N 5.26;
Gef. C 67.51, H 6.14, N 5.22.

4.4.2.2.6. 2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[2'-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f]diisochinolin-2(1H)-y]-5,5'-dimethyl-[3,3']bipyridinyl-6-yl)-1H-pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2H,6H,10H)hexon (98)



150 mg (141 μ mol) *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N'*-(5-iodo-3-methylpyridin-2-yl)benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (**97**) und 111 mg (141 mmol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-iodo-3-methylpyridin-2-yl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**96**) werden in einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten Schlenkrohr vorgelegt und unter Erwärmung in 20 mL Toluol gelöst. Der Reaktionslösung werden bei 70°C 81.0 mg (251 μ mol) Tetrabutylammoniumbromid und 25.0 mg (110 μ mol) Pd(OAc)₂ zugegeben. Im Anschluss erfolgt bei 100°C die Zugabe von 1 mL Triethylamin. Die Reaktionsmischung wird 15 h bei 120°C gehalten und anschließend mit 100 mL 2 M Salzsäure behandelt. Nach der Extraktion der Farbstoffmischung mit Chloroform und anschließender Trocknung mit MgSO₄ erfolgte die säulenchromatographische Reinigung.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 40:1, 800 × 22 mm)

R_F-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 30:1) = 0.26.

Ausbeute: 60 mg (27 %) orangeroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2951.6 (m), 2923.8 (vs), 2854.6 (s), 1776.8 (w), 1701.3 (vs), 1659.1 (vs), 1626.6 (w), 1593.5 (s), 1578.9 (m), 1522.9 (w), 1456.4 (m), 1415.7 (w), 1404.1 (m), 1363.8 (s), 1338.7 (vs), 1316.7 (vs), 1278.1 (w), 1248.8 (s), 1201.5 (w), 1172.8 (m), 1124.2 (w), 1105.9 (w), 963.2 (w), 942.5 (w), 885.6 (w), 847.1 (w), 809.8 (m), 766.6 (w), 745.2 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 0.80-0.84 (m, 18 H, 6 \times CH_3), 1.20-1.43 (m, 48 H, 24 \times CH_2), 1.85-1.91 (m, 2 H, β - CH_2), 1.94-2.00 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 2.22-2.28 (m, 2 H, β - CH_2), 2.30-2.38 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 2.43 (s, 3 H, CH_3), 2.59 (s, 3 H, CH_3), 5.16-5.21 (m, 1 H, N-CH), 5.26-5.35 (m, 2 H, 2 \times N-CH), 8.10 (d, $^4J(\text{H,H}) = 1.7$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.11 (d, $^4J(\text{H,H}) = 1.7$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.63-8.76 (m, 8 H, 8 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.89-8.91 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.16-9.25 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.43 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 9.44 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 10.48-10.56 ppm (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 14.0, 17.4, 17.9, 22.6, 27.0, 29.2, 29.7, 31.8, 32.4, 54.8, 55.3, 123.0, 123.0, 123.4, 123.5, 124.2, 125.3, 126.4, 126.7, 127.6, 127.8, 128.4, 129.5, 130.2, 132.0, 133.4, 133.9, 134.2, 135.5, 138.9, 139.1, 144.9, 145.8, 146.1, 148.7, 163.0, 163.6 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 377.8 (49800), 410.9 (17400), 435.7 (45300), 465.8 (79200), 490.6 (58300), 527.4 (95700).

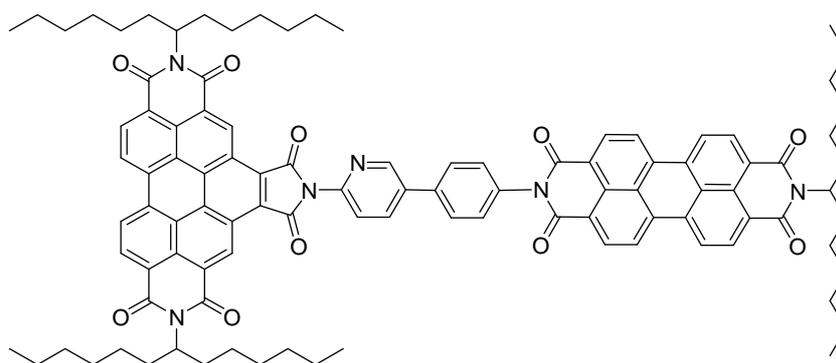
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 536.4 (1.00), 578.8 (0.50), 626.7 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm, $E_{436 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0103$, Referenz: **C25** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (FAB^-): m/z (%): 1601 (2.8) [$M^+ + \text{H}$], 1600 (1.5) [M^+], 1420 (2.1), 1237 (1.5), 1080 (1.2), 1054 (2.6), 1038 (1.3), 848 (1.0), 847 (0.95), 795 (1.2), 664 (1.2), 597 (1.2), 572 (3.3), 571 (3.3).

$\text{C}_{104}\text{H}_{106}\text{N}_6\text{O}_{10}$ (1598.8):	Ber.	C 77.27,	H 6.61,	N 6.12;
	Gef.	C 76.72,	H 6.57,	N 6.00.

4.4.2.2.7. 2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[4-{4'-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2(1H)-yl]-4-pyridin-3-ylphenyl)-1H-pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2H,6H,10H)hexon (99)



200 mg (190 μ mol) *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N'*-(5-iodopyridin-2-yl)benzoperylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (**94**) und 147 mg (190 μ mol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-iodophenyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]-diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**7**) werden in einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten Schlenkrohr vorgelegt und unter Erwärmung in 25 mL Toluol gelöst. Der Reaktionslösung werden bei 70°C 109 mg (338 μ mol) Tetrabutylammoniumbromid und 43.2 mg (190 μ mol) Pd(OAc)₂ zugegeben. Im Anschluss erfolgt bei 100°C die Zugabe von 1.25 mL Triethylamin. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei 120°C gehalten und anschließend mit 100 mL 2 M Salzsäure behandelt. Nach der Extraktion der Farbstoffroh Mischung mit Chloroform und anschließender Trocknung über MgSO₄ erfolgt die säulenchromatographische Reinigung.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 40:1, 600 × 22 mm)

R_f-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 40:1) = 0.13.

Ausbeute: 29 mg (10 %) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.9 (m), 2926.5 (s), 2856.4 (m), 1770.8 (w), 1714.9 (s), 1703.6 (vs), 1663.4 (vs), 1622.6 (w), 1594.5 (s), 1577.9 (m), 1522.0 (w), 1475.5 (m), 1404.5 (m), 1365.9 (s), 1341.7 (vs), 1319.2 (s), 1276.0 (m), 1252.4 (m), 1195.0 (w), 1175.0 (w), 1147.5 (m), 1119.5 (w), 1108.5 (w), 1046.8 (w), 1004.8 (w), 965.8 (w), 845.4 (w), 811.4 (m), 765.9 (w), 746.3 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 0.83-0.87 (m, 18 H, 6 \times CH_3), 1.20-1.52 (m, 48 H, 24 \times CH_2), 1.93-2.00 (m, 2 H, β - CH_2), 2.00-2.07 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 2.26-2.34 (m, 2 H, β - CH_2), 2.35-2.44 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 5.18-5.24 (m, 1 H, N-CH), 5.30-5.37 (m, 2 H, 2 \times N-CH), 7.46 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.75 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.88-8.30 (m, 9 H, 8 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.60-8.65 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 9.00-9.14 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.22-10.32 ppm (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 14.1, 22.6, 27.1, 29.3, 29.7, 31.8, 32.4, 54.8, 55.3, 122.2, 122.4, 122.9, 123.2, 123.6, 125.2, 125.8, 126.7, 127.3, 128.1, 129.5, 131.6, 132.7, 132.8, 133.2, 135.4, 136.1, 136.8, 137.1, 144.6, 147.7, 163.0, 166.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 378.9 (47300), 409.4 (17700), 436.8 (44300), 465.8 (76800), 490.3 (57100), 527.4 nm (92500).

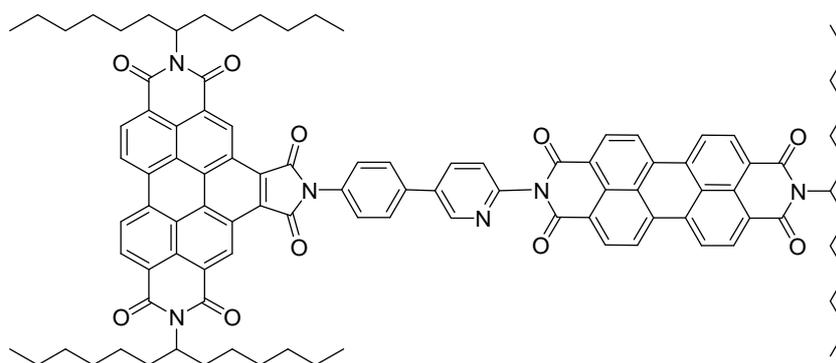
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.1 (1.00), 578.2 (0.50), 626.5 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0087$, Referenz: **C25** mit $\Phi = 1.00$): 0.99.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1571 (0.55) [M^+], 1570 (0.40) [$M^+ - \text{H}$], 1390 (0.30), 1389 (0.29), 1208 (0.20), 1207 (0.19), 1025 (0.90).

$\text{C}_{102}\text{H}_{102}\text{N}_6\text{O}_{10}$ (1570.8):	Ber.	C 77.94,	H 6.54,	N 5.35;
	Gef.	C 77.57,	H 6.35,	N 5.29.

4.4.2.2.8. 2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[4-{4-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2(1H)-yl)-5-phenylpyridin-2-yl]-1H-pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2H,6H,10H)hexon (100)



100 mg (95.0 μmol) *N,N''*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N'*-(4-iodphenyl)benzoperylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (**25**) und 74 mg (95 μmol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-iodopyridin-2-yl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**78**) werden in einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten Schlenkrohr vorgelegt und unter Erwärmung in 13 mL Toluol gelöst. Der Reaktionslösung werden bei 70°C 55 mg (171 μmol) Tetrabutylammoniumbromid und 22 mg (95 μmol) Pd(OAc)₂ zugegeben. Im Anschluss erfolgt bei 100°C die Zugabe von 0.70 mL Triethylamin. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei 120°C gehalten und anschließend mit 100 mL 2 M Salzsäure behandelt. Nach der Extraktion der Farbstoffmischung mit Chloroform und anschließender Trocknung über MgSO₄ erfolgt die säulenchromatographische Reinigung.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1, 600 × 22 mm)

R_f-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 80:1) = 0.25.

Ausbeute: 15 mg (10 %) orangeroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955.8 (m), 2923.8 (s), 2854.3 (m), 1771.1 (w), 1713.9 (s), 1701.2 (vs), 1660.8 (vs), 1626.2 (w), 1593.8 (m), 1520.7 (w), 1465.1 (m), 1434.0 (w), 1414.4 (w), 1394.9 (m), 1403.9 (m), 1376.4 (m), 1365.7 (m), 1342.6 (vs), 1319.4 (s), 1259.4 (s), 1202.2 (w), 1177.8 (w), 1159.4 (w), 1092.2 (s), 1021.0 (s), 964.2 (w), 943.3 (w), 851.0 (w), 811.4 (vs), 799.7 (vs), 765.9 (m), 747.7 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 0.80-0.88 (m, 18 H, 6 \times CH_3), 1.20-1.50 (m, 48 H, 24 \times CH_2), 1.88-2.08 (m, 6 H, 3 \times $\beta\text{-CH}_2$), 2.20-2.45 (m, 6 H, 3 \times $\beta\text{-CH}_2$), 5.18-5.26 (m, 1 H, N-CH), 5.28-5.40 (m, 2 H, 2 \times N-CH), 7.52 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.87-8.93 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.07 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.20-8.67 (m, 8 H, 8 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.03 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 9.05-9.23 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.36-10.43 ppm (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 14.1, 22.6, 27.0, 27.1, 29.3, 29.7, 30.2, 31.4, 31.8, 32.4, 54.8, 55.4, 122.6, 123.1, 123.8, 124.0, 124.8, 125.7, 126.8, 127.5, 127.9, 128.1, 129.1, 129.7, 131.6, 133.0, 133.6, 134.6, 136.2, 136.9, 137.1, 148.2, 148.4, 163.1, 166.9 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} ($E_{\text{rel.}}$) = 380.8 (0.44), 410.8 (0.21), 437.2 (0.47), 466.6 (0.81), 490.3 (0.61), 527.4 nm (1.00).

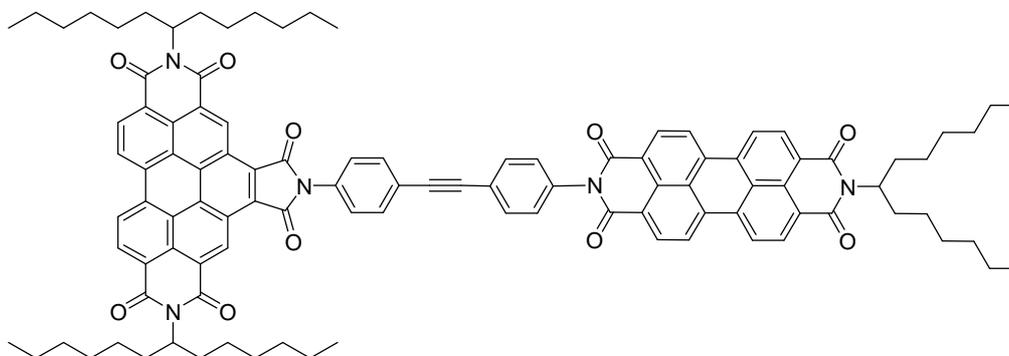
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm): λ_{max} ($I_{\text{rel.}}$) = 535.7 (1.00), 579.0 (0.50), 628.1 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0077$, Referenz: **C25** mit $\Phi = 1.00$): 0.93.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1573 (0.70) [$M^+ + 2\text{H}$], 1572 (0.70) [$M^+ + \text{H}$], 1391 (0.30), 1390 (0.30), 1208 (0.30), 1026 (0.50), 799 (0.70), 754 (1.8).

4.4.2.3. Interchromophore Spacerlänge 23 Å

4.4.2.3.1. 2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[4-{4-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2(1H)-yl}phenyl)ethinylphenyl]-1H-pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2H,6H,10H)hexon (101)



In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkrohr werden 100 mg (106 μmol) *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N*-(4-ethinylphenyl)benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (**58**), 123 mg (159 μmol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-iodophenyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**7**), 11 mg (16 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 4.0 mg (15 μmol) Triphenylphosphin und 3.0 mg (16 μmol) CuI in 10 mL abs. THF gelöst und im Anschluss mit 5 mL Triethylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei 80°C gerührt und anschließend mit verdünnter Salzsäure versetzt. Die Rohmischung wird im Folgenden mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und anschließend säulenchromatographisch gereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 80:1, 800 \times 44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 40:1) = 0.31.

Ausbeute: 61 mg (38 %) braun-orangefarbener Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.4 (m), 2924.4 (s), 2855.7 (m), 1704.4 (s), 1661.9 (vs), 1594.0 (m), 1577.8 (w), 1518.2 (m), 1460.3 (w), 1404.6 (m), (m), 1364.8 (m), 1340.1 (s), 1316.3 (vs), 1275.2 (m), 1252.4 (m), 1219.4 (w), 1197.5 (w), 1171.6 (w), 1122.0 (m), 1020.3 (w), 962.6 (w), 944.6 (w), 845.1 (m), 831.1 (w), 809.8 (s), 773.4 (s), 744.5 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 0.84-0.87 (m, 18 H, 6 \times CH_3), 1.23-1.50 (m, 48 H, 24 \times CH_2), 1.91-1.99 (m, 2 H, β - CH_2), 2.00-2.06 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 2.27-2.33 (m, 2 H, β - CH_2), 2.34-2.44 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 5.18-5.24 (m, 1 H, N-CH), 5.28-5.38 (m, 2 H, 2 \times N-CH), 7.72-7.82 (m, 6 H, 6 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.06-8.40 (m, 8 H, 8 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.61-8.63 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 9.04-9.16 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.28-10.35 ppm (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 14.1, 22.6, 27.0, 27.1, 29.3, 31.8, 32.4, 54.8, 55.4, 89.5, 90.5, 122.5, 122.6, 123.1, 123.2, 123.8, 126.5, 126.8, 128.8, 131.6, 132.5, 132.6, 134.3, 163.0, 166.6 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 371.5 (35800), 410.9 (23000), 436.1 (44000), 465.8 (74100), 489.5 (57500), 526.6 nm (92300).

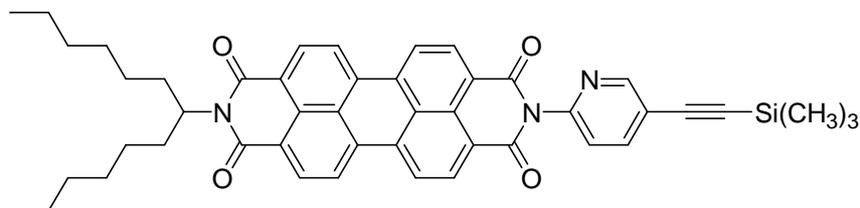
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.5 (1.00), 578.4 (0.50), 626.1 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm, $E_{436 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0082$, Referenz: **C25** mit $\Phi = 1.00$): 0.33.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1595 (0.075) [$M^+ + \text{H}$], 1594 (0.083) [M^+], 1413 (0.040), 1231 (0.030), 1230 (0.028), 1048 (0.075).

$\text{C}_{105}\text{H}_{103}\text{N}_5\text{O}_{10}$ (1593.8):	Ber.	C 79.07,	H 6.51,	N 3.39;
	Gef.	C 78.89,	H 6.45,	N 3.16.

4.4.2.3.2. 2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-trimethylsilanylethynylpyridin-2-yl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (102)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.6:

Reaktionstemperatur: 20°C, Reaktionsdauer: 16 h.

320 mg (413 µmol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-iodopyridin-2-yl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**78**), 1.16 mL (8.25 mmol) Ethynyltrimethylsilan, 11 mg (42 µmol) Triphenylphosphin, 21 mg (30 µmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 8.0 mg (42 µmol) CuI, 16 mL THF, 7 mL Triethylamin.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 50:1, 800 × 44 mm)

R_F-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 40:1) = 0.23.

Ausbeute: 276 mg (90 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.8 (m), 2925.2 (s), 2855.9 (m), 2163.5 (w), 1698.1 (s), 1657.1 (vs), 1593.5 (vs), 1577.9 (m), 1506.2 (w), 1469.9 (w), 1431.7 (w), 1404.0 (m), 1365.3 (w), 1340.7 (vs), 1302.4 (w), 1249.9 (s), 1199.6 (w), 1175.4 (m), 1124.9 (w), 1106.9 (w), 1026.3 (w), 966.0 (w), 867.8 (m), 844.2 (m), 808.3 (m), 759.2 (w), 744.0 (m), 658.0 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 0.29 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.82 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.20-1.35 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.83-1.88 (m, 2 H, β-CH₂), 2.20-2.27 (m, 2 H, β-CH₂), 5.15-5.20 (m, 1 H, N-CH), 7.39 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 7.98 (dd,

$^3J(\text{H,H}) = 8.1 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 2.3 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.59-8.68 (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.78 ppm (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.3 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = -0.2, 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.3, 54.8, 99.7, 100.6, 121.1, 123.0, 123.4, 123.6, 126.3, 126.7, 129.5, 129.9, 131.8, 134.2, 135.3, 141.3, 148.0, 152.8, 163.3 \text{ ppm}$.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 459.1 (0.22), 490.3 (0.60), 527.4 \text{ nm} (1.00)$.

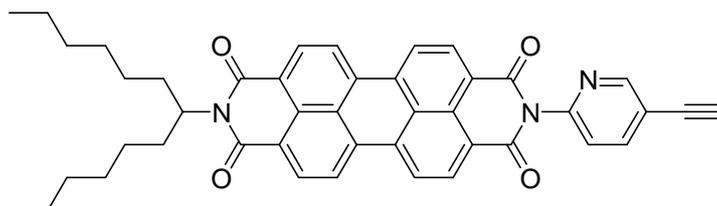
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 534.0 (1.00), 577.4 (0.51), 625.4 \text{ nm} (0.12)$.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0094$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (DEP/EI) m/z (%): 746.3 (14) [$M^+ + \text{H}$], 745.3 (36) [M^+], 565.1 (26), 564.1 (63), 563.1 (78), 549.1 (17), 548.1 (29), 447.1 (23), , 275.0 (21), 274.1 (42), 71.0 (20), 69.1 (31), 57.1 (30), 55.0 (38), 44.1 (100).

HRMS ($\text{C}_{47}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_4\text{Si}$): Ber.: 745.3336; $\Delta = -0.0022$
Gef.: 745.3314.

4.4.2.3.3. 2-(5-Ethynylpyridin-2-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (103)



240 mg (321 μmol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-trimethylsilanylethynylpyridin-2-yl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**102**) werden in 21 mL THF gelöst, mit 0.71 mL (0.71 mmol, 1 M in THF) einer Bu_4NF -Lösung und 30 Sekunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion werden 100 mL destilliertes Wasser hinzugegeben und die Mischung dreimal mit jeweils 100 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und anschließend säulenchromatographisch gereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 50:1, 800×44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 40:1) = 0.19.

Ausbeute: 212 mg (95 %) roter Feststoff

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

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3305.8$ (w), 3271.2 (w), 2956.0 (m), 2926.8 (m), 2856.0 (m), 2361.7 (w), 2337.6 (w), 1925.7 (w), 1710.3 (m), 1698.1 (s), 1662.5 (vs), 1615.5 (w), 1593.9 (s), 1577.7 (m), 1506.2 (m), 1470.9 (w), 1432.7 (w), 1403.6 (m), 1353.8 (vs), 1343.2 (vs), 1303.7 (w), 1254.0 (m), 1177.5 (m), 1125.8 (w), 1108.6 (w), 1027.7 (w), 968.3 (w), 931.5 (w), 858.0 (w), 808.7 (m), 764.9 (w), 744.0 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 0.82$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.17-1.36 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.83-1.89 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.21-2.27 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.31 (s, 1 H,

CH_{alkinyl.}), 5.15-5.20 (m, 1 H, N-CH), 7.42 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 8.03 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 8.64-8.72 (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}), 8.83 ppm (s, 1 H, CH_{aromat.}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.3, 54.8, 79.6, 81.8, 120.1, 123.0, 123.1, 123.4, 123.7, 126.4, 126.8, 129.5, 130.0, 131.9, 134.2, 135.5, 141.6, 148.6, 153.0, 163.3 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 459.4 (19100), 490.3 (50300), 527.1 nm (82700).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 490 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.2 (1.00), 577.4 (0.51), 627.3 nm (0.12).

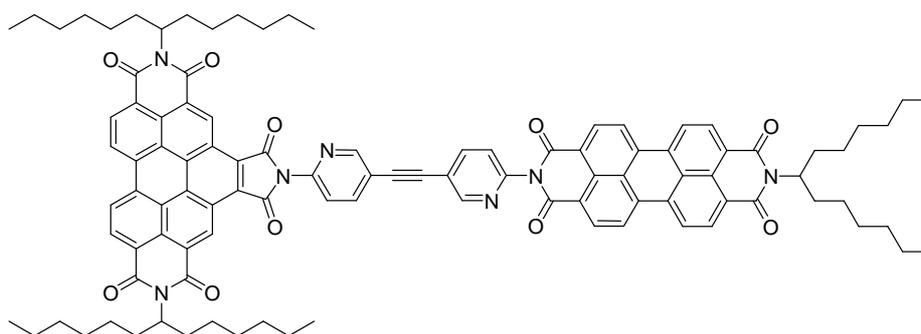
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 490 nm, E_{490 nm / 1 cm} = 0.0110, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (DEP/EI) m/z (%): 674.3 (12) [M⁺+H], 673.3 (21) [M⁺], 572.3 (14), 494.1 (13), 493.1 (33), 492.1 (44), 491.1 (73), 404.1 (14), 392.1 (21), 391.1 (65), 390.1 (100), 373.1 (23), 69.1 (26), 55.1 (28), 44.0 (25).

HRMS (C₄₄H₃₉N₃O₄Si): Ber.: 673.2941; Δ = -0.0011
Gef.: 673.2930.

C₄₄H₃₉N₃O₄Si (673.3): Ber. C 78.43, H 5.83, N 6.24;
Gef. C 77.97, H 5.84, N 6.18.

4.4.2.3.4. 2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[5-{2-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2(1H)-yl)-pyrid-5-yl}ethinylpyrid-2-yl]-1H-pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2H,6H,10H)-hexon (104)



In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkrohr werden 150 mg (223 μmol) 2-(5-Ethynylpyridin-2-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**103**), 281 mg (268 μmol) *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N'*-(5-iodopyridin-2-yl)benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (**94**), 11.2 mg (16.0 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 6.0 mg (23 μmol) Triphenylphosphin und 4.0 mg (21 μmol) CuI in 16.6 mL THF gelöst und anschließend mit 8.3 mL Triethylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wird 16 h auf 80°C erhitzt und im Anschluss mit 100 mL 2 M Salzsäure behandelt. Die entstandene Suspension wird mehrmals mit Chloroform extrahiert und die resultierende vereinigte organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Das resultierende Rohprodukt wird im Folgenden einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 70:1, 800 \times 22 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 60:1) = 0.24.

Ausbeute: 178 mg (50 %) orangeroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.2 (m), 2925.7 (vs), 2856.1 (m), 2360.1 (w), 2338.7 (w), 1776.6 (w), 1705.1 (vs), 1657.5 (vs), 1626.2 (w), 1594.7 (s), 1579.5 (w), 1564.8 (w), 1486.0 (m), 1466.4 (w), 1431.8 (w), 1404.4 (m), 1366.0 (vs), 1341.5 (vs), 1319.4 (vs), 1277.9 (w), 1251.5 (m), 1201.6 (w), 1172.3 (w), 1125.2 (w), 1105.8 (w), 966.1 (w), 942.2 (w), 851.6 (w), 837.3 (w), 810.3 (m), 765.6 (w), 746.4 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 0.83-0.86 (m, 18 H, 6 \times CH_3), 1.24-1.42 (m, 48 H, 24 \times CH_2), 1.88-1.94 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.96-2.02 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 2.24-2.30 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.33-2.41 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 5.18-5.23 (m, 1 H, N-CH), 5.28-5.37 (m, 2 H, 2 \times N-CH), 7.51 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.83 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.15 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.29 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.43-8.72 (m, 8 H, 8 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.96-9.22 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.31 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 9.32 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 10.41-10.48 ppm (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.2, 29.7, 31.8, 32.4, 54.9, 55.3, 89.5, 89.7, 119.6, 120.2, 121.6, 122.8, 122.9, 123.0, 123.2, 123.9, 124.0, 125.0, 126.0, 126.5, 126.9, 127.6, 128.2, 129.3, 129.8, 131.8, 133.1, 135.0, 141.0, 141.1, 145.1, 148.6, 152.0, 152.4, 163.1, 166.2 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 380.4 (48500), 411.6 (18900), 436.8 (43900), 466.5 (73500), 490.3, (56600), 527.4 (90500).

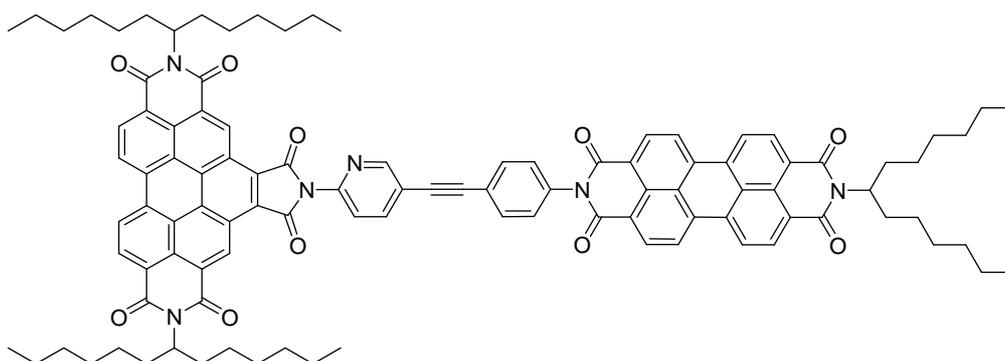
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.8 (1.00), 577.8 (0.51), 625.8 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 438$ nm, $E_{438 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0085$, Referenz: **C25** mit $\Phi = 1.00$): 0.96.

MS (FAB $^+$): m/z (%): 1597 (0.55) [$M^+ + \text{H}$], 1596 (0.33) [M^+], 1416 (0.25), 1415 (0.25), 1233 (0.16), 1186 (0.33), 1051 (0.28), 822 (0.20).

C ₁₀₃ H ₁₀₁ N ₇ O ₁₀ (1595.8):	Ber.	C 77.47,	H 6.37,	N 6.14;
	Gef.	C 77.48,	H 6.31,	N 5.88.

4.4.2.3.5. 2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[5-{2-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f]}diisochinolin-2(1H)-yl]-pyrid-5-yl}ethynylphenyl]-1H-pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f]}diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2H,6H,10H)hexon (105)



In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkrohr werden 111 mg (106 µmol) *N,N*'-Bis-(1-hexylheptyl)-*N*'-(5-iodopyridin-2-yl)benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (**94**), 59 mg (88 µmol) 2-(4-Ethynylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**52**), 4.4 mg (8.8 µmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 2.3 mg (8.8 µmol) Triphenylphosphin und 1.7 mg (8.8 µmol) CuI in 6.6 mL THF gelöst und anschließend mit 3.3 mL Triethylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wird 16 h auf 80°C erhitzt und im Anschluss mit 30 mL 2 M Salzsäure behandelt. Die entstandene Suspension wird mehrmals mit Chloroform extrahiert und die resultierende vereinigte organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Das resultierende Rohprodukt wird im Folgenden einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 80:1, 800 × 22 mm)

R_F-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1) = 0.15.

Ausbeute: 42 mg (30 %) orangeroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.3 (m), 2927.9 (s), 2856.5 (m), 2358.5 (w), 2339.1 (w), 1775.8 (w), 1705.6 (vs), 1652.5 (vs), 1626.0 (w), 1594.6 (s), 1578.4 (w), 1511.5 (w), 1468.2 (w), 1404.7 (m), 1365.9 (vs), 1341.5 (vs), 1319.0 (vs), 1277.2 (w), 1255.7 (m), 1199.8 (w), 1172.5 (w), 1123.8 (w), 1100.3 (w), 1023.9 (w), 965.2 (w), 887.7 (w), 834.0 (w), 810.7 (s), 764.8 (w), 746.2 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.84-0.89 (m, 18 H, 6 × CH₃), 1.22-1.42 (m, 48 H, 24 × CH₂), 1.92-1.98 (m, 2 H, β -CH₂), 1.99-2.07 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 2.26-2.32 (m, 2 H, β -CH₂), 2.34-2.42 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 5.19-5.24 (m, 1 H, N-CH), 5.30-5.38 (m, 2 H, 2 × N-CH), 7.36 (d, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.79 (d, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 8.10-8.45 (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}), 8.64 (d, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 8.95 (s, 1 H, CH_{aromat.}), 9.06-9.20 (m, 4 H, 4 × CH_{Perylen}), 10.29-10.38 ppm (m, 2 H, 2 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 14.1, 22.6, 27.0, 27.1, 29.3, 29.7, 31.8, 32.4, 54.9, 55.3, 86.0, 91.3, 120.5, 122.5, 122.6, 122.9, 123.0, 123.1, 123.9, 124.8, 125.6, 126.8, 127.5, 128.0, 129.0, 129.5, 130.0, 131.6, 132.6, 133.0, 133.5, 134.4, 135.4, 140.9, 142.9, 144.3, 151.8, 163.0, 166.0 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 379.6 (0.50), 411.2 (0.21), 436.8 (0.48), 466.4 (0.83), 491.2 (0.61), 527.2 (1.00).

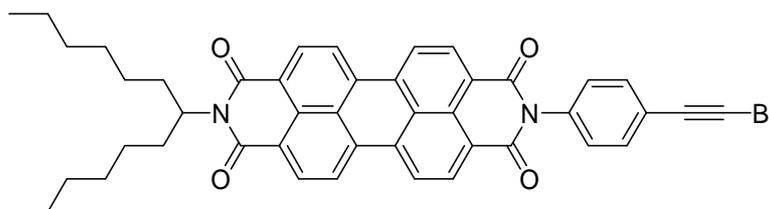
Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 535.9 (1.00), 577.5 (0.51), 625.1 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0092, Referenz: **C25** mit Φ = 1.00): 0.95.

MS (FAB⁺): *m/z* (%): 1597 (0.60) [*M*⁺+H], 1596 (0.55) [*M*⁺], 1414 (0.25), 1232 (0.25), 1076 (0.20), 1050 (0.92), 1035 (0.23), 703 (0.40), 662 (0.42), 485 (0.80), 238 (0.80), 413 (1.15), 373 (2.70).

4.4.2.4. Interchromophore Spacerlänge 25 Å

4.4.2.4.1. 2-(4-Bromoethinylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (106)



Es wurden 300 mg (439 μ mol) 2-(4-Ethinylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**52**) vorgelegt und in 40 mL Dichlormethan gelöst. Zur Eduktlösung werden zuerst 2.33 g (7.02 mmol) Methantetrabromid und dann langsam 3.69 g (14.1 mmol) Triphenylphosphin hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erfolgen die Entfernung des Lösungsmittels und die säulenchromatographische Reinigung der Rohmischung.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 100:1, 800 × 44 mm)

*R*_F-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 80:1) = 0.33.

Ausbeute: 42 mg (13 %) leuchtend roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956.1 (m), 2924.2 (m), 2855.8 (m), 1698.9 (s), 1657.5 (vs), 1593.8 (s), 1577.7 (m), 1506.3 (w), 1460.3 (w), 1432.6 (w), 1404.5 (m), 1341.3 (vs), 1253.3 (s), 1195.5 (w), 1174.5 (m), 1137.8 (w), 1124.0 (w), 1107.9 (w), 965.9 (w), 851.6 (w), 809.3 (m), 795.6 (w), 744.6 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.19-1.37 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.85-1.90 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.28 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.16-5.21 (m, 1 H, N-CH), 7.33 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.5 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.64 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.5 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.64-8.73 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 51.1, 54.8, 79.4, 123.0, 123.4, 123.5, 126.4, 126.7, 128.8, 129.5, 129.9, 131.9, 133.0, 134.2, 135.2, 135.3, 163.4 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 459.1 (18100), 490.9 (49500), 527.4 nm (82400).

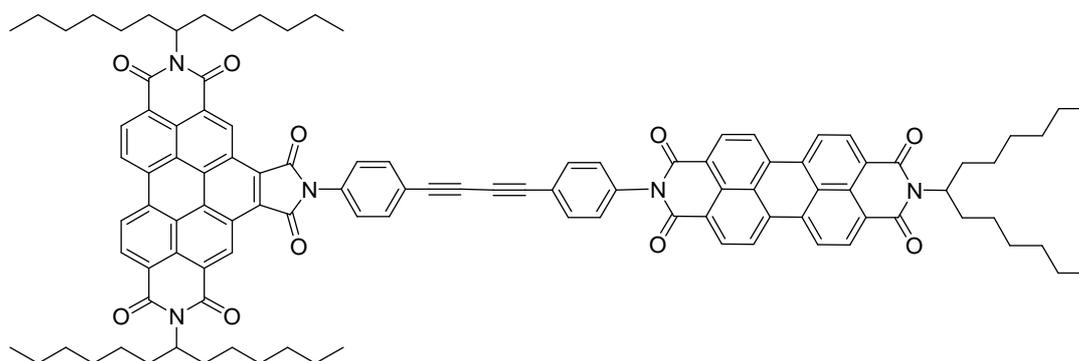
Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 490 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.4 (1.00), 579.4 (0.50), 627.5 (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 490 nm, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0900, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (FAB^+): m/z (%): 751 (30) [$M^+ + \text{H}$], 750 (12) [M^+], 569 (100), 553 (20), 491 (30), 373 (80).

$\text{C}_{45}\text{H}_{39}\text{BrN}_2\text{O}_4$ (750.2):	Ber.	C 71.90,	H 5.23,	N 3.73;
	Gef.	C 71.57,	H 5.29,	N 3.68.

4.4.2.4.2. 2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[4-{4-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2(1H)-yl}phenyl)butadiinylphenyl]-1H-pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2H,6H,10H)hexon (107)



In einem ausgeheizten und mit Argon geflutetem Schlenkrohr werden 36 mg (48 μ mol) 2-(4-Bromoethinylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**106**), 50 mg (53 mmol) *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N'*-(4-ethinylphenyl)-benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (**58**), 1.0 mg (5.3 μ mol) CuI und 4.0 mg (5.7 μ mol) PdCl₂(PPh₃)₂ in 5 mL THF vorgelegt und im Anschluss mit 2.5 mL Diisopropylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, im Anschluss *in vacuo* eingeeengt und einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 100:1, 600 × 44 mm)

R_f-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 40:1) = 0.35.

Ausbeute: 34 mg (44 %) orangeroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.1 (s), 2923.2 (vs), 2854.1 (s), 1771.0 (w), 1702.4 (s), 1660.3 (vs), 1627.6 (w), 1593.6 (m), 1577.8 (m), 1504.7 (m), 1456.4 (w), 1432.5 (w), 1404.5 (m), 1364.8 (s), 1338.7 (s), 1316.9 (s), 1275.2 (m), 1246.3 (m), 1199.5 (w), 1173.7 (w), 1155.7 (w), 1121.9 (w), 1018.3 (w), 960.6 (w), 942.6 (w), 839.1 (w), 810.0 (m), 795.3 (w), 763.4 (w), 745.6 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 0.85-0.89 (m, 18 H, 6 \times CH_3), 1.24-1.48 (m, 48 H, 24 \times CH_2), 1.94-2.00 (m, 2 H, β - CH_2), 2.03-2.10 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 2.26-2.33 (m, 2 H, β - CH_2), 2.35-2.43 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 5.17-5.23 (m, 1 H, N-CH), 5.29-5.37 (m, 2 H, 2 \times N-CH), 7.23 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.69-7.72 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.78 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.90-8.50 (m, 8 H, 8 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.88-9.00 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.04-10.17 ppm (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 14.1, 22.7, 27.1, 29.3, 29.7, 31.9, 32.3, 54.9, 55.4, 74.8, 75.2, 81.0, 81.4, 121.8, 122.2, 122.3, 122.6, 123.0, 124.3, 125.2, 125.6, 126.4, 126.5, 127.1, 127.3, 128.7, 128.9, 129.2, 130.5, 131.4, 131.6, 132.5, 133.1, 133.3, 134.0, 135.4, 162.7, 166.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 372.3 (35700), 410.1 (22100), 436.1 (40700), 467.2 (68200), 489.5 (53500), 527.4 nm (86500).

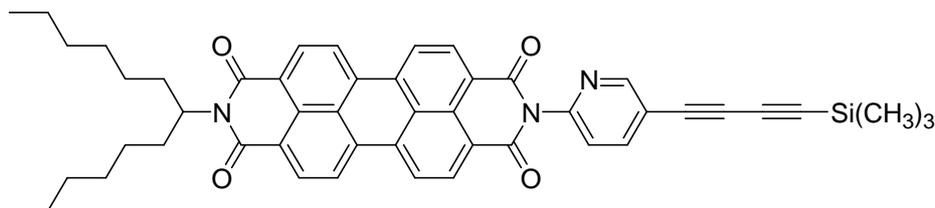
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.5 (1.00), 578.7 (0.50), 627.7 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm, $E_{436 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0091$, Referenz: **C25** mit $\Phi = 1.00$): 0.53.

MS (FAB^+) m/z (%): 1619 [$M^+ + \text{H}$] (0.11), 1618 [M^+] (0.11), 1437 (0.05), 1436 (0.05), 1255 (0.04), 1253 (0.04), 243 (8).

$\text{C}_{107}\text{H}_{103}\text{N}_5\text{O}_{10}$ (1617.8):	Ber.	C 79.38,	H 6.41,	N 4.33;
	Gef.	C 79.65,	H 6.19,	N 4.20.

4.4.2.4.3. 2-(1-Hexylheptyl)-9-[5-(4-trimethylsilanylbuta-1,3-diinyl)pyridin-2-yl]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (108)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.6:

Reaktionstemperatur: 20°C, Reaktionsdauer: 16 h.

400 mg (517 μ mol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-iodopyridin-2-yl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**78**), 0.40 mL (2.58 mmol) Buta-1,3-diinyltrimethylsilan (**54**), 14 mg (53 μ mol) Triphenylphosphin, 26 mg (37 μ mol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 9.0 mg (47 μ mol) CuI, 20 mL THF, 10 mL Triethylamin.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 40:1, 800 × 44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 40:1) = 0.57.

Ausbeute: 341 mg (86 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.2 (s), 2924.2 (vs), 2855.6 (s), 2105.9 (w), 1697.8 (vs), 1669.7 (vs), 1656.2 (vs), 1593.1 (vs), 1577.5 (s), 1506.1 (w), 1467.2 (w), 1432.0 (m), 1403.8 (m), 1340.3 (vs), 1250.1 (s), 1199.7 (w), 1175.8 (m), 1125.6 (w), 1107.0 (w), 1014.2 (w), 965.1 (w), 844.3 (s), 808.0 (s), 747.3 (m), 634.0 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 0.26 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.82 (t, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.17-1.37 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.84-1.89 (m, 2 H, β -CH₂), 2.20-2.27 (m, 2 H, β -CH₂), 5.15-5.20 (m, 1 H, N-CH), 7.42 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 8.01 (dd,

$^3J(\text{H,H}) = 8.1 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 2.2 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.59-8.68 (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.81 ppm (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.2 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = -0.5$, 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.3, 54.8, 72.3, 78.4, 87.1, 93.0, 119.6, 122.8, 123.0, 123.4, 123.8, 126.3, 126.7, 129.4, 130.0, 131.8, 134.1, 135.4, 141.9, 148.7, 153.4, 163.2 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 459.1 (20200)$, 491.0 (54600), 527.4 nm (89900).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 535.2 (1.00)$, 577.9 (0.51), 626.8 nm (0.12).

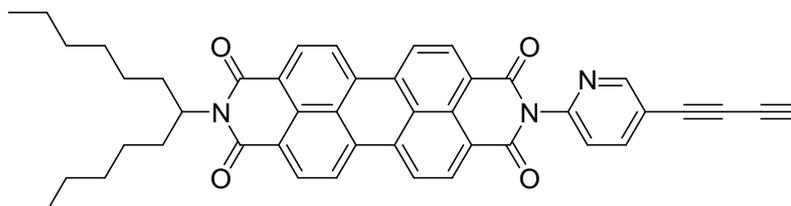
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0105$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (DEP/EI) m/z (%): 770.3 (19) [$M^+ + \text{H}$], 769.3 (20) [M^+], 589.1 (16), 588.1 (45), 587.1 (50), 573.1 (17), 572.1 (23), 373.1 (16), 278.1 (33), 277.1 (98), 199.0 (38), 183.0 (36), 73.0 (57), 44.0 (100).

HRMS ($\text{C}_{49}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_4\text{Si}$): Ber.: 769.3336; $\Delta = -0.0003$
 Gef.: 769.3333.

$\text{C}_{49}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_4\text{Si}$ (769.3): Ber. C 76.43, H 6.15, N 5.46;
 Gef. C 76.19, H 6.16, N 5.48.

4.4.2.4.4. 2-(5-Buta-1,3-diinylpyridin-2-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (109)



251 mg (326 μmol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-[5-(4-trimethylsilanylbuta-1,3-diinyl)pyridin-2-yl]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**108**) werden in 40 mL THF gelöst, mit 0.41 mL (0.72 mmol, 1 M in THF) einer Bu_4NF -Lösung und 30 Sekunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion werden 100 mL destilliertes Wasser hinzugegeben und die Mischung dreimal mit jeweils 100 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und anschließend säulenchromatographisch gereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 50:1, 800×44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 40:1) = 0.22.

Ausbeute: 170 mg (74 %) roter Feststoff

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

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3305.9$ (w), 3245.7 (w), 2952.9 (m), 2924.5 (s), 2855.4 (m), 1697.0 (vs), 1653.8 (vs), 1593.2 (vs), 1577.7 (s), 1506.1 (w), 1467.9 (w), 1431.9 (m), 1404.0 (m), 1340.0 (vs), 1302.5 (w), 1250.8 (s), 1175.3 (m), 1125.4 (w), 1106.9 (w), 1025.4 (w), 965.7 (w), 849.2 (w), 809.0 (m), 744.5 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 0.82$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.20-1.35 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.84-1.90 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.20-2.26 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.60 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{alkinyl}}$), 5.14-5.20 (m, 1 H, N-CH), 7.44 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.04 (dd,

$^3J(\text{H,H}) = 8.1 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 2.3 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.55-8.67 (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.84 ppm (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.3 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.3, 54.8, 67.4, 71.1, 73.0, 77.6, 119.2, 122.8, 123.0, 123.4, 123.9, 126.3, 126.6, 129.4, 129.9, 131.7, 134.0, 135.4, 142.1, 148.9, 153.5, 163.1 \text{ ppm}$.

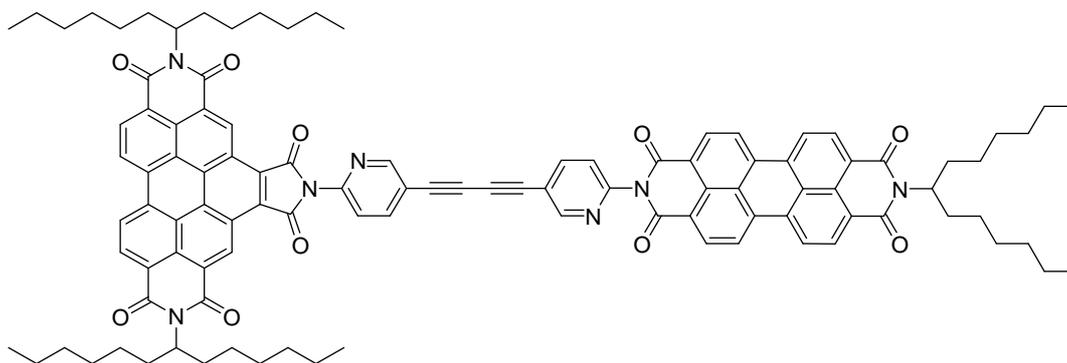
UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 459.8 (0.23), 491.0 (0.63), 528.0 \text{ nm} (1.00)$.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 532.5 (1.00), 578.2 (0.51), 623.5 \text{ nm} (0.13)$.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0119$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (FAB⁺) m/z (%): 698 (40) [$M^+ + \text{H}$], 697 (30) [M^+], 516 (60), 373 (100), 345.3 (50), 275.3 (20).

4.4.2.4.5. 2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[5-{2-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]}diisochinolin-2(1*H*)-yl}pyrid-5-yl]butadiinylpyrid-2-yl]-1*H*-pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]}diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*,6*H*,10*H*)-hexon (110)



In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkrohr werden 271 mg (258 μmol) *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N*-(5-iodopyridin-2-yl)benzoperylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (**94**), 150 mg (215 μmol) 2-(5-Buta-1,3-diinylpyridin-2-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]}diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**109**), 11 mg (16 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 6.0 mg (23 μmol) Triphenylphosphin und 4.1 mg (22 μmol) CuI in 16 mL THF gelöst und im Folgenden mit 8.0 mL Triethylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wird 16 h auf 80°C erhitzt und im Anschluss mit 100 mL 2 M Salzsäure behandelt. Die entstandene Suspension wird mehrmals mit Chloroform extrahiert und die resultierende vereinigte organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Das resultierende Rohprodukt wird anschließend einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 70:1, 800 \times 22 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 40:1) = 0.07.

Ausbeute: 50 mg (29 %) orangeroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.6 (m), 2926.8 (vs), 2856.8 (m), 1776.5 (w), 1719.4 (s), 1703.8 (vs), 1655.3 (vs), 1626.0 (w), 1594.4 (s), 1579.0 (m), 1561.2 (w), 1523.0 (w), 1506.5 (w), 1467.6 (m), 1432.1 (w), 1414.4 (m), 1404.4 (m), 1366.1 (vs), 1341.2 (vs), 1319.4 (vs), 1278.4 (w), 1251.7 (m), 1201.3 (w), 1169.6 (w), 1125.4 (w), 1104.9 (w), 1023.8 (w), 965.7 (w), 942.2 (w), 909.4 (w), 851.2 (w), 810.6 (s), 765.8 (w), 734.4 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 0.83-0.86 (m, 18 H, 6 \times CH_3), 1.25-1.50 (m, 48 H, 24 \times CH_2), 1.89-1.95 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.97-2.05 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 2.24-2.30 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.33-2.42 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 5.17-5.22 (m, 1 H, N-CH), 5.29-5.38 (m, 2 H, 2 \times N-CH), 7.47 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.87 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.11 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.18 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.33-8.62 (m, 8 H, 8 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.92-9.16 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.20 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 9.19 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 10.27-10.37 ppm (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 14.1, 22.6, 27.0, 27.1, 29.3, 31.8, 32.4, 54.9, 55.4, 77.6, 77.7, 78.9, 79.0, 118.7, 119.4, 121.6, 122.7, 122.8, 123.0, 123.9, 124.8, 125.9, 126.3, 126.7, 127.5, 127.9, 129.2, 129.7, 131.6, 132.9, 133.7, 134.9, 141.9, 145.3, 148.9, 152.9, 153.2, 162.9, 165.9 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 380.8 (0.58), 411.0 (0.20), 436.4 (0.47), 466.8 (0.80), 491.2 (0.61), 528.2 (1.00).

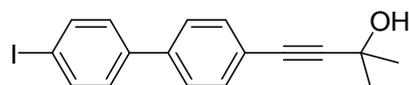
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.5 (1.00), 577.8 (0.51), 625.2 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm, $E_{436 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0109$, Referenz: **C25** mit $\Phi = 1.00$): 0.97.

MS (FAB⁺): *m/z* (%): 1622 (1.10) [*M*⁺+H], 1621 (1.05) [*M*⁺], 1440 (0.53), 1257 (0.40), 1075 (0.80), 664 (3.60), 648 (3.05).

4.4.2.5. Interchromophore Spacerlänge 32 Å

4.4.2.5.1. 4-(4'-Iodobiphenyl-4-yl)-2-methylbut-3-in-2-ol (112)



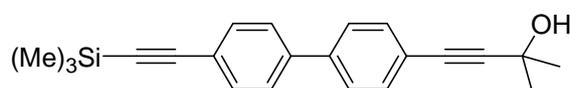
2.00 g (4.93 mmol) 4,4'-Diiodobiphenyl (**111**) werden unter Erwärmen in 16 mL trockenem und entgastem Benzol und 24 mL trockenem und entgastem Diethylamin unter Argon gelöst. Nach Zugabe von 70 mg (100 μmol) PdCl₂(PPh₃)₂, 70 mg (368 mmol) CuI, 140 mg (532 mmol) Triphenylphosphin und 0.50 mL (5.16 mmol) trockenem und entgastem 2-Methyl-3-buten-2-ol wird die gelbliche Reaktionsmischung 10 h auf Rückfluss erhitzt. Anschließend erfolgt die Entfernung der Lösemittel *in vacuo* und die resultierenden Feststoffe werden in einem Dichlormethan/Wasser-Gemisch wieder gelöst. Nach der Phasentrennung wird die wässrige Phase mit Dichlormethan behandelt, bevor die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und anschließend der säulenchromatographischen Reinigung über Silicagel mit Dichlormethan als Eluent zugeführt werden. Nach Umkristallisation in einem Dichlormethan/*n*-Pentan-Gemisch resultieren 513 mg (1.42 mmol) eines farblosen Feststoffs (Ausbeute: 29 %).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 1.63 (s, 6 H, 2 × CH₃), 7.31 (d, ³*J*(H,H) = 8.4 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.48 (s, 4 H, 4 × CH_{aromat.}), 7.76 ppm (d, ³*J*(H,H) = 8.5 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}).

MS (DEP/EI): m/z (%): 363.0 [$M^+ + H$] (12), 362.0 [M^+] (80), 348.0 (17), 347.0 [$M^+ - CH_3$] (100), 173.8 (10).

HRMS (C₁₇H₁₅OI): Ber.: 362.0168; $\Delta = -0.0001$
 Gef.: 362.0167.

4.4.2.5.2. 2-Methyl-4-(4'-trimethylsilanylethynylbiphenyl-4-yl)but-3-in-2-ol (113)



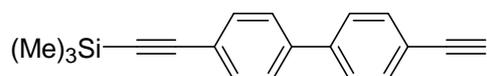
500 mg (1.38 mmol) 4-(4'-Iodobiphenyl-4-yl)-2-methylbut-3-in-2-ol (**112**) werden bei Raumtemperatur unter Argon in 9.5 mL trockenen THF und 2.0 mL Triethylamin gelöst. Zur Eduktlösung werden sukzessive 24 mg (34 μ mol) PdCl₂(PPh₃)₂, 10 mg (53 μ mol) CuI und 0.30 mL (2.1 mmol) Trimethylsilylacetylen hinzugegeben und die Reaktionslösung 3 h gerührt. Die Rohmischung wird nach beendeter Reaktion zunächst mittels einer kurzen Kieselgursäule von festen Nebenprodukten befreit und anschließend säulenchromatographisch über Silicagel gereinigt (Eluent: Dichlormethan/Diethylether = 100/1). Es resultieren 392 mg (86 %) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): $\delta = 0.26$ (s, 9 H, 3 \times Si-(CH₃)₃), 1.64 (s, 6 H, 2 \times CH₃), 7.49-7.53 ppm (m, 8 H, 8 \times CH_{aromat.}).

MS (DEP/EI): m/z (%): 333.2 [$M^+ + H$] (11), 332.2 [M^+] (45), 318.1 (21), 317.1 [$M^+ - CH_3$] (100), 274.1 (11), 259.1 (29), 151.1 (11).

HRMS (C₂₂H₂₄OSi): Ber.: 332.1596; $\Delta = -0.0014$
 Gef.: 332.1582.

4.4.2.5.3. (4'-Ethynylbiphenyl-4-ylethynyl)trimethylsilan (114)

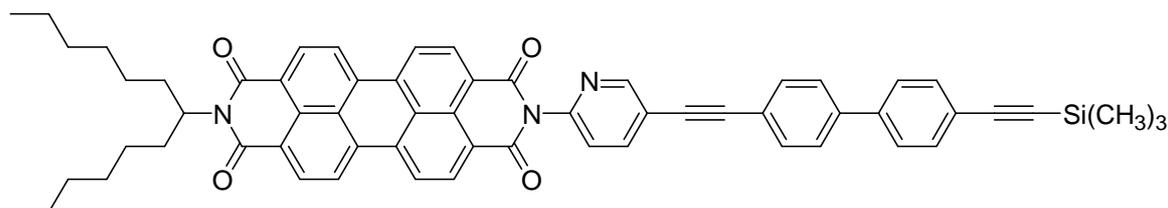


Zu einer Lösung aus 380 mg (1.14 mmol) 2-Methyl-4-(4'-trimethylsilanylethynylbiphenyl-4-yl)but-3-in-2-ol (**113**) und 16 mL trockenem Toluol werden unter Argon 50 mg NaOH-Pulver gegeben. Die Reaktionsmischung wird in einem bereits auf 140°C vorgeheizten Ölbad 15 min. auf Rückfluss erhitzt, im Anschluss nach Filtration über einen Faltenfilter vom Lösemittel befreit und säulenchromatographisch über Silicagel gereinigt (Eluent: Dichlormethan/*i*-Hexan = 1/1). Es resultieren 232 mg (74%) eines gelblichen Feststoffs.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.27 (s, 9 H, 3 × Si-(CH₃)₃), 3.14 (s, 1 H, CH_{alkinyl}), 7.52-7.56 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{aromat.}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.0, 78.0, 83.4, 95.3, 104.8, 121.4, 122.5, 126.7, 126.9, 132.5, 132.6, 140.1, 140.6 ppm.

4.4.2.5.4. 2-(1-Hexylheptyl)-9-[5-(4'-trimethylsilanylethynylbiphenyl-4-ylethynyl)-pyridin-2-yl]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (115)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.6:

500 mg (517 μ mol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-iodopyridin-2-yl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**78**), 177 mg (645 μ mol) (4'-Ethynylbiphenyl-4-ylethynyl)trimethylsilan (**114**), 17 mg (65 μ mol) Triphenylphosphin, 33 mg (47 μ mol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 13 mg (69 μ mol) CuI, 25 mL THF, 12.5 mL Triethylamin.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1, 800 × 44 mm)

R_f-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1) = 0.35.

Ausbeute: 493 mg (83 %) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.1 (s), 2924.1 (vs), 2855.3 (s), 2154.4 (w), 1697.2 (vs), 1655.5 (vs), 1593.5 (vs), 1577.9 (s), 1505.8 (w), 1492.3 (m), 1467.4 (w), 1431.9 (m), 1403.9 (m), 1340.8 (vs), 1248.3 (vs), 1199.5 (w), 1174.6 (m), 1138.7 (w), 1123.3 (w), 1107.2 (w), 1024.8 (w), 1003.5 (w), 965.3 (w), 863.3 (m), 840.3 (m), 820.1 (m), 808.2 (s), 757.7 (w), 742.6 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 0.28 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.83 (t, ³*J*(H,H) = 7.1 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.21-1.37 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.86-1.91 (m, 2 H, β -CH₂), 2.22-2.28 (m, 2 H, β -CH₂), 5.16-5.21 (m, 1 H, N-CH), 7.49 (d, ³*J*(H,H) = 8.0 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 7.57 (d, ⁴*J*(H,H) = 2.4 Hz, 4 H, 4 × CH_{aromat.}), 7.62 (d, ³*J*(H,H) = 8.6 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.66 (d, ³*J*(H,H) = 8.5 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 8.08 (dd, ³*J*(H,H) = 8.0 Hz, ⁴*J*(H,H) = 2.2 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 8.54-8.64 (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}), 8.90 ppm (s, 1 H, CH_{aromat.}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 0.0, 14.0, 22.6, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 54.9, 86.2, 93.6, 95.4, 104.8, 121.2, 121.6, 122.6, 122.9, 123.0, 123.3, 123.8, 126.3, 126.6, 126.8, 127.0, 129.4, 129.9, 131.1, 131.7, 131.8, 132.3, 132.5, 134.1, 135.2, 140.0, 140.8, 140.9, 147.9, 152.3, 163.2 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 459.6 (21700), 491.0 (58700), 527.5 nm (97000).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm): λ_{\max} (*I*_{rel}) = 535.2 (1.00), 579.4 (0.50), 628.1 nm (0.12).

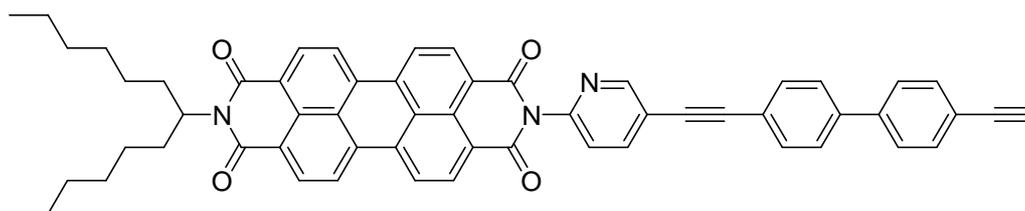
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0091$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (DEP/EI) m/z (%): 922.4 (16) [$M^+ + \text{H}$], 921.4 (23) [M^+], 742.2 (15), 741.2 (39), 740.2 (78), 739.2 (87), 725.2 (34), 724.2 (60), 363.6 (20), 363.1 (64), 362.6 (100), 362.1 (75), 353.6 (15).

HRMS ($\text{C}_{61}\text{H}_{55}\text{N}_3\text{O}_4\text{Si}$): Ber.: 921.3962; $\Delta = -0.0018$
 Gef.: 921.3944.

$\text{C}_{61}\text{H}_{55}\text{N}_3\text{O}_4\text{Si}$ (921.4): Ber. C 79.45, H 6.01, N 4.56;
 Gef. C 79.20, H 5.88, N 4.49.

4.4.2.5.5. 2-[5-(4'-Ethynylbiphenyl-4-ylethynyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (116)



493 mg (535 μmol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-[5-(4'-trimethylsilanylethynylbiphenyl-4-ylethynyl)-pyridin-2-yl]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**115**) werden in 200 mL THF gelöst, mit 1.0 mL (1.0 mmol, 1 M in THF) einer Bu_4NF -Lösung und 10 Sekunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion werden 100 mL destilliertes Wasser hinzugegeben und die Mischung dreimal mit jeweils 100 mL Chloroform extrahiert.

Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und anschließend säulenchromatographisch gereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 50:1, 800×44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 40:1) = 0.12.

Ausbeute: 365 mg (80 %) roter Feststoff

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

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3309.3$ (w), 2925.2 (s), 2854.9 (m), 1693.2 (s), 1654.4 (vs), 1592.6 (vs), 1578.3 (s), 1560.5 (m), 1507.8 (m), 1492.5 (m), 1457.4 (w), 1433.6 (m), 1405.4 (m), 1340.4 (vs), 1246.6 (s), 1174.1 (m), 1138.2 (m), 1126.4 (m), 1106.4 (m), 1031.9 (w), 1003.2 (w), 956.4 (w), 855.8 (w), 836.2 (w), 819.8 (m), 809.6 (s), 751.4 (m), 743.0 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 0.83$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.21-1.36 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.85-1.91 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.28 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.16 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{alkinyl}}$), 5.16-5.22 (m, 1 H, N-CH), 7.44 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.59 (s, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.63 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.67 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.08 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.64-8.73 (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.90 ppm (d, $^4J(\text{H,H}) = 1.9$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 29.7, 31.7, 32.4, 54.8, 78.2, 83.4, 86.3, 93.5, 121.2, 121.6, 121.7, 123.0, 123.1, 123.4, 123.8, 126.4, 126.7, 126.9, 127.1, 129.5, 130.0, 131.8, 132.4, 132.7, 134.2, 135.4, 140.5, 140.7, 140.9, 148.0, 152.4, 163.4$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 459.0$ (23400), 490.6 (59600), 527.4 nm (97000).

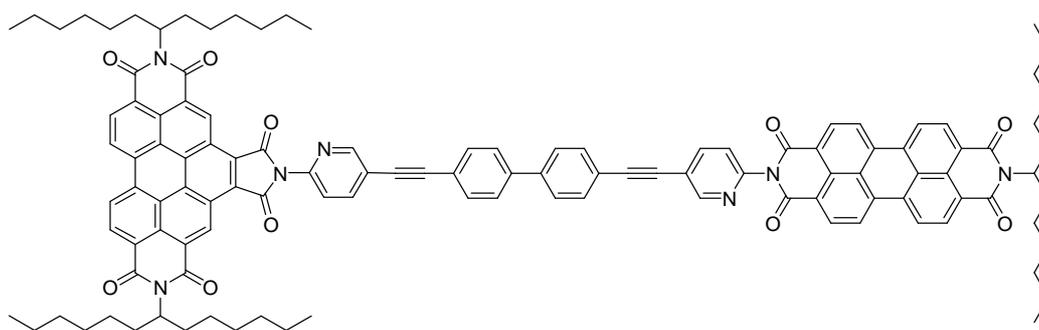
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 535.8$ (1.00), 579.0 (0.50), 626.5 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0110$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (FAB⁺) m/z (%): 851 (30) [$M^+ + 2\text{H}$], 850 (10) [$M^+ + \text{H}$].

C ₅₈ H ₄₇ N ₃ O ₄ (849.4):	Ber.	C 81.95,	H 5.57,	N 4.94;
	Gef.	C 81.92,	H 5.61,	N 4.90.

4.4.2.5.6. 2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-[4'-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2(1H)-yl]-5-(4'-pyridin-3-ylethynylbiphenyl-4-ylethynyl)pyridin-2-yl]-1H-pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2H,6H,10H)-hexon (117)



150 mg (177 μ mol) *N,N*'-Bis-(1-hexylheptyl)-*N*'-(5-iodopyridin-2-yl)benzoperlylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (**94**), 223 mg (212 μ mol) 2-[5-(4'-Ethynylbiphenyl-4-ylethynyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**116**), 19 mg (27 μ mol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 7.0 mg (27 μ mol) Triphenylphosphin und 7.0 mg (37 μ mol) CuI werden unter Argonatmosphäre in 40 mL THF suspendiert und auf Rückfluss erhitzt. Zu dieser orangefarbenen Suspension werden im Anschluss 15 mL Triethylamin getropft, was zu einer deutlichen Abdunkelung der Reaktionsmischung führt. Nach 5 min. Reaktionsdauer unter Rückfluss ist schließlich die Bildung einer klaren Lösung zu erkennen. Nach 4 h Reaktionsdauer wird die Reaktion durch Zugabe von 200 mL 2 M Salzsäure beendet, die Farbstoffrohmschung zweimal mit je 100 mL Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und anschließend säulenchromatographisch über feines Kieselgel gereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1, 800 × 22 mm)

R_F-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1) = 0.29.

Ausbeute: 172 mg (55 %) orangeroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.6 (m), 2925.6 (vs), 2856.0 (m), 1777.2 (w), 1719.7 (m), 1703.2 (vs), 1661.6 (vs), 1626.4 (w), 1594.2 (m), 1579.2 (w), 1561.2 (w), 1496.7 (w), 1467.7 (w), 1404.2 (w), 1364.8 (m), 1340.5 (s), 1317.9 (s), 1277.6 (w), 1249.1 (w), 1170.3 (w), 1124.0 (w), 965.5 (w), 810.4 (m), 765.7 (w), 746.8 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.84-0.87 (m, 18 H, 6 × CH₃), 1.22-1.50 (m, 48 H, 24 × CH₂), 1.91-1.97 (m, 2 H, β -CH₂), 1.98-2.06 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 2.24-2.33 (m, 2 H, β -CH₂), 2.34-2.43 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 5.18-5.23 (m, 1 H, N-CH), 5.29-5.38 (m, 2 H, 2 × N-CH), 7.37 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 7.53 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.59 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 4 H, 4 × CH_{aromat.}), 7.68 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.76 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 7.97 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ⁴J(H,H) = 2.0 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 8.11 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ⁴J(H,H) = 2.2 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 8.16-8.46 (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}), 8.60 (d, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 2 H, CH_{aromat.}), 8.79 (d, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 8.92 (d, ⁴J(H,H) = 2.2 Hz, 2 H, CH_{aromat.}), 9.05-9.18 (m, 4 H, 4 × CH_{Perylen}), 10.28-10.34 ppm (m, 2 H, 2 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 14.1, 22.7, 27.1, 27.2, 29.3, 31.9, 32.3, 54.9, 55.3, 86.2, 86.5, 93.1, 93.6, 121.3, 121.8, 122.3, 122.3, 122.6, 122.8, 123.9, 124.3, 125.2, 125.6, 126.3, 126.7, 126.9, 127.1, 127.4, 128.4, 128.5, 128.7, 129.3, 131.2, 131.9, 132.1, 132.2, 132.5, 134.0, 140.6, 140.7, 144.1, 147.8, 151.4, 151.8, 162.6, 165.7 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 376.3 (55900), 410.2 (22700), 436.5 (46400), 465.8 (77900), 489.8 (59700), 527.4 (97200).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 536.0 (1.00), 578.5 (0.50), 628.0 nm (0.11).

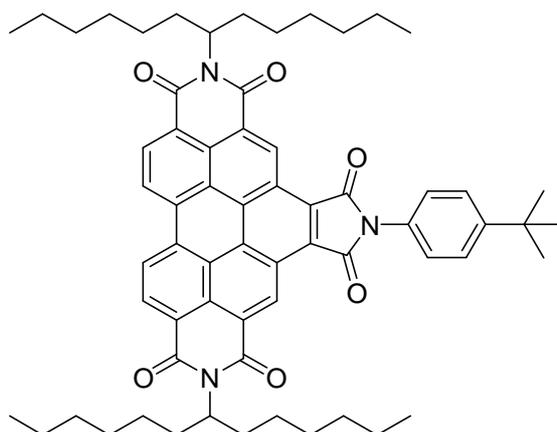
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.00897$, Referenz: **C25** mit $\Phi = 1.00$): 0.88.

MS (FAB⁻): m/z (%): 1773 (2.5) [$M^+ + H$], 1590 (0.70).

$\text{C}_{117}\text{H}_{109}\text{N}_7\text{O}_{10}$ (1771.8):	Ber.	C 79.25,	H 6.20,	N 5.53;
	Gef.	C 78.93,	H 6.04,	N 5.48.

4.4.2.6. Darstellung eines orthogonalen Benzoperylen-Perylen-Bichromophors mit aliphatischem Spacerfragment

4.4.2.6.1. *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N''*-(4-*tert*-butylphenyl)benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (119)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.5.2:

100 mg (118 μmol) *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**4**), 88.0 mg (590 μmol) 4-*tert*-Butylanilin, 3 mL Chinolin.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Toluol, 800 × 44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, Toluol) = 0.48.

Ausbeute: 106 mg (92 %) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955.2 (s), 2925.6 (vs), 2856.1 (s), 1772.9 (w), 1712.6 (vs), 1663.5 (vs), 1625.1 (w), 1595.2 (w), 1517.5 (w), 1459.0 (m), 1413.8 (m), 1392.1 (m), 1363.4 (s), 1316.1 (vs), 1274.0 (w), 1241.7 (w), 1201.7 (w), 1177.4 (w), 1159.2 (w), 1126.0 (w), 1106.0 (w), 1019.9 (w), 961.8 (w), 944.4 (w), 881.8 (w), 845.9 (w), 810.2 (m), 778.9 (w), 763.8 (w), 747.6 (w), 724.4 (w), 692.5 (w), 659.5 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 0.81 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.1 Hz, 12 H, 4 × CH_3), 1.20-1.42 (m, 32 H, 16 × CH_2), 1.43 (s, 9 H, 3 × CH_3), 1.93-1.98 (m, 4 H, 2 × $\beta\text{-CH}_2$), 2.29-2.36 (m, 4 H, 2 × $\beta\text{-CH}_2$), 5.26-5.34 (m, 2 H, 2 × N-CH), 7.61 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.6 Hz, 2 H, 2 × $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.65 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.7 Hz, 2 H, 2 × $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 9.12-9.19 (m, 2 H, 2 × $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.34 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2 Hz, 2 H, 2 × $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.42-10.51 ppm (m, 2 H, 2 × $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.2, 31.4, 31.8, 32.4, 34.8, 55.3, 123.4, 124.0, 126.1, 126.3, 127.1, 127.7, 128.0, 128.6, 133.2, 151.4, 166.4 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 378.9 (34800), 419.4 (18400), 436.1 (40400), 465.8 nm (61300).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 436 nm): keine Fluoreszenz messbar.

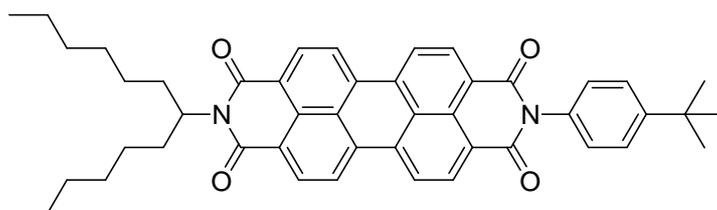
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 437 nm, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0130, Referenz: **C25** mit Φ = 1.00): 0.00.

MS (DEP/EI): m/z (%): 981.6 (16) [M^+ +2H], 980.6 (39) [M^+ +H], 979.6 (50) [M^+], 894.5 (18), 800.4 (23), 799.4 (82), 798.3 (100), 797.3 (32), 616.2 (49), 615.2 (39), 601.2 (28), 600.1 (68), 560.1 (26), 70.1 (20), 69.1 (14), 57.1 (32), 56.1 (19), 55.0 (13).

HRMS (C₆₄H₇₃N₃O₆): Ber.: 979.5499; $\Delta = + 0.0017$
 Gef.: 979.5516.

C₆₄H₇₃N₃O₆ (979.5): Ber. C 78.41, H 7.51, N 4.29;
 Gef. C 78.14, H 7.53, N 4.26.

4.4.2.6.2. 2-(4-*tert*-Butylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (118)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.1:

300 mg (523 μ mol) 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**), 112 mg (750 μ mol) 4-*tert*-Butylanilin, 5 g Imidazol, 30 mL 2 M Salzsäure.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 40:1, 600 × 44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 80:1) = 0.21.

Ausbeute: 330 g (90 %) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955.6 (m), 2924.4 (s), 2857.4 (m), 1697.8 (s), 1656.6 (vs), 1592.8 (s), 1576.5 (m), 1505.7 (w), 1482.2 (w), 1461.0 (w), 1432.4 (w), 1403.8 (m), 1342.3 (s), 1302.2 (w),

1288.1 (w), 1254.7 (s), 1177.0 (m), 1137.8 (w), 1123.9 (w), 1106.5 (w), 1020.2 (w), 968.0 (w), 859.4 (w), 847.1 (w), 839.7 (w), 809.6 (m), 795.8 (w), 744.3 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 0.82 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.1 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.18-1.36 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.39 (s, 9 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.84-1.89 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.21-2.27 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.15-5.20 (m, 1 H, N-CH), 7.27 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.6 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.58 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.6 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.62-8.72 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.4, 31.7, 32.4, 34.8, 54.8, 123.0, 123.2, 123.4, 126.4, 126.5, 126.7, 127.9, 129.5, 129.8, 131.1, 132.2, 134.3, 135.0, 151.6, 163.7 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 459.1 (18800), 490.3 (51200), 526.6 nm (84600).

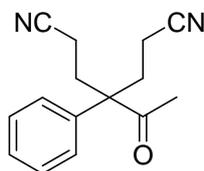
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 534.8 (1.00), 576.6 (0.50), 624.2 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0140$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (DEP/EI): m/z (%): 706.4 (14) [$M^+ + 2\text{H}$], 705.4 (47) [$M^+ + \text{H}$], 704.4 (86) [M^+], 687.4 (10), 524.2 (26), 523.2 (74), 522.2 (100), 508.1 (29), 507.1 (69), 373.0 (28).

HRMS ($\text{C}_{47}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber.: 704.3614; $\Delta = + 0.0017$
Gef.: 704.3618.

$\text{C}_{47}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4$ (704.4): Ber. C 80.08, H 6.86, N 3.97;
Gef. C 79.86, H 7.04, N 3.74.

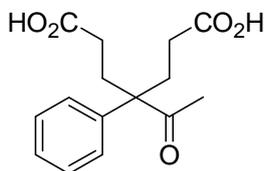
4.4.2.6.3. 4-Acetyl-4-phenylheptandinitril (120)

Eine Lösung aus 33 mL (0.25 mol) Phenylaceton, 6.24 mL (0.015 mol) methanolischer Benzyltrimethylammoniumhydroxid-Lösung (40 Gew.-Proz. in MeOH) und 63 mL *tert*-Butanol werden bei konstant gehaltener Kolbeninnentemperatur von 20-25°C tropfenweise mit 33 mL (0.50 mol) Acrylnitril versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei nach wenigen Minuten die Bildung eines weißen Niederschlags zu beobachten ist. Nach Filtration und mehrmaligen Waschens des weißen Rohproduktes mit Methanol wird dieses in Ethanol umkristallisiert. Es werden 38.1 g (63 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 1.97$ (s, 3 H, CH_3), 2.02-2.53 (m, 8 H, $4 \times \text{CH}_2$), 7.11-7.16 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.33-7.49 ppm (m, 3 H, $3 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$).

HRMS ($\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}$): Ber.: 240.1263; $\Delta = -0.0010$
Gef.: 240.1253.

4.4.2.6.4. 4-Acetyl-4-phenylheptandicarbonsäure (121)

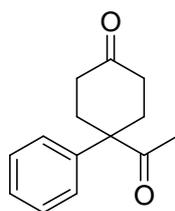


38.1 g (157 mmol) 4-Acetyl-4-phenylheptandinitril (**120**) werden bei Raumtemperatur mit 17.2 g (431 mmol) KOH und 173 mL destilliertem Wasser versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt, anschließend mit Aktivkohle versetzt und über Kieselgur filtriert. Das Filtrat wird mit konz. Salzsäure behandelt, woraus die Bildung eines weißen Niederschlags resultiert. Das Rohprodukt wird in destilliertem Wasser umkristallisiert, so dass 26.6 g (61 %) eines farblosen Feststoffs erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 25°C): $\delta = 1.89$ (s, 3 H, CH_3), 2.03-2.11 (m, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 2.27-2.36 (m, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 7.27-7.36 (m, 3 H, $3 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.40-7.48 ppm (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$).

HRMS ($\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_5$): Ber.: 279.1232 [$M^+ + \text{H}$]; $\Delta = -0.0018$
 Gef.: 279.1229 [$M^+ + \text{H}$].

4.4.2.6.5. 4-Acetyl-4-phenylcyclohexanon (122)

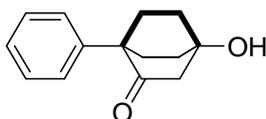


26.6 g (95.8 mmol) 4-Acetyl-4-phenylheptandicarbonsäure (**121**) und 263 mg (2.66 mmol) KOAc werden in 50 mL Essigsäureanhydrid suspendiert und 2 h auf Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wird die entstandene Essigsäure unter Normaldruck abdestilliert. Unter Hochvakuum-Bedingungen und 250°C Ölbadtemperatur wird im Folgenden 4-Acetyl-4-phenylcyclohexanon mittels fraktionierter Destillation gewonnen und dieses im Anschluss in *n*-Hexan umkristallisiert. Es werden 7.02 g (34 %) eines gelblich-weißen, wachsartigen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ = 1.98 (s, 3 H, CH₃), 2.24-2.60 (m, 8 H, 4 × CH₂), 7.16-7.46 ppm (m, 5 H, 5 × CH_{aromat.}).

HRMS (C₁₄H₁₆O₂): Ber.: 216.1150; Δ = - 0.0004
Gef.: 216.1146.

4.4.2.6.6. 4-Hydroxy-1-phenylbicyclo[2.2.2]octan-2-on (**123**)



7.02 g (32.5 mmol) 4-Acetyl-4-phenylcyclohexanon (**122**) wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus 7.82 g (140 mmol) gepulvertem KOH und 34.5 mL absolutiertem Ethanol versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt und im Anschluss mit 100 mL destilliertem Wasser versetzt. Der entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Es resultieren 5.53 g (79 %) eines farblosen Feststoffes.

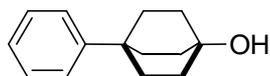
¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ = 1.69 (s, 1 H, OH), 1.83-2.29 (m, 8 H, 4 × CH₂), 2.56 (t, ⁴J(H,H) = 1.6 Hz, 2 H, CH₂), 7.15-7.39 ppm (m, 5 H, 5 × CH_{aromat.}).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , TMS): $\delta = 29.2, 33.5, 49.6, 52.0, 69.8, 126.6, 127.5, 127.8, 140.4, 210.5$ ppm.

HRMS ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$): Ber.: 216.1150; $\Delta = -0.0003$
 Gef.: 216.1147.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (216.1): Ber. C 77.75, H 7.46;
 Gef. C 77.48, H 7.23.

4.4.2.6.7. 4-Phenylbicyclo[2.2.2]octan-1-ol (**124**)



3.31 g (15.3 mmol) 4-Hydroxy-1-phenylbicyclo[2.2.2]octan-2-on (**123**) werden mit 19.2 mL Hydrazin-Monohydrat (98 %) versetzt und 5 h unter Rückfluss gerührt. Nach anschließendem Abkühlen der Reaktionsmischung werden 4.30 g (76.6 mmol) gepulvertes KOH und 26.8 mL Diethylenglykol zugegeben. Anstelle des Rückflusskühlers wird anschließend eine Claisen-Destillationsapparatur auf den Reaktionskolben aufgesetzt und die Reaktionsmischung 1 h auf 170°C erhitzt, wobei nicht umgesetztes Hydrazin-Hydrat und Wasser abdestilliert werden. Im Folgenden wird die Reaktionslösung solange bei 230°C gehalten bis keine weitere Stickstoff-Bildung am Blasenähler zu erkennen ist. Das Rohprodukt wird mit 128 mL destilliertem Wasser versetzt und dreimal mit je 100 mL Diethylether behandelt. Die etherischen Phasen werden des Weiteren mit 50 mL 1 M Salzsäure gewaschen und im Anschluss über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösemittels im Vakuum resultieren 2.60 g (84 %) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 1.73\text{-}1.77$ (m, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), $1.95\text{-}1.99$ (m, 6 H, $6 \times \text{CH}_2$), $7.13\text{-}7.16$ (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), $7.25\text{-}7.33$ ppm (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , TMS): $\delta = 26.9, 33.4, 34.3, 69.3, 125.4, 125.5, 128.0, 148.8$ ppm.

HRMS ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$): Ber.: 202.1358; $\Delta = -0.0015$
 Gef.: 202.1343.

4.4.2.6.8. 1,4-Diphenylbicyclo[2.2.2]octan (125)



3.27 g (16.2 mmol) 4-Phenylbicyclo[2.2.2]octan-1-ol (**124**) werden bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre in 378 mL Benzol gelöst und im Anschluss tropfenweise mit 3.78 mL konz. Schwefelsäure versetzt. Die Reaktionsmischung wird im Folgenden 4 h auf Rückfluss erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 360 mL destilliertem Wasser vermengt und mit Dichlormethan mehrmals extrahiert. Wegen der schlechten Löslichkeit des Rohprodukts im Lösemittelgemisch Hexan/Dichlormethan 95/5 wurde das Rohprodukt mit Chloroform als Eluent über Silica säulenchromatographisch gereinigt. Es resultierten 2.32 g (55 %) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 1.98$ (s, 12 H, $6 \times \text{CH}_2$), $7.12\text{-}7.42$ ppm (m, 10 H, $10 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$).

HRMS ($\text{C}_{20}\text{H}_{22}$): Ber.: 202.1721; $\Delta = +0.0037$
 Gef.: 262.1758.

4.4.2.6.9. 1,4-Bis-(4-nitrophenyl)bicyclo[2.2.2]octan (126)

Zu einer eisgekühlten Lösung aus 2.32 g (8.85 mmol) 1,4-Diphenylbicyclo[2.2.2]octan (**125**), 88.5 mL Eisessig und 200 mL Essigsäureanhydrid wird eine Mischung aus 44.3 mL rauchender Salpetersäure und 110.6 mL konz. Schwefelsäure vorsichtig hinzuge tropft. Auf die Einhaltung der maximalen Reaktionstemperatur von 20°C ist genauestens zu achten, da die Reaktion bei höheren Temperaturen (meist durch zu schnelles Zutropfen bedingt), außerordentlich heftig verläuft. Die Zutropfdauer beläuft sich bei den eingesetzten Mengen auf mindestens 3-4 h. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur 12 h gerührt und anschließend auf Eis gegossen. Die wässrige Reaktionsmischung wird mehrmals mit Chloroform behandelt (besondere Vorsicht wegen Chlorgasentwicklung!), die vereinigten organischen Phasen mit 2 M Natronlauge gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und *in vacuo* vom Lösemittel befreit. Es resultieren 1.03 g (33 %) eines weißlichen Feststoffs, der ohne weitere Aufreinigung der nachfolgenden Reduktionsreaktion zugeführt wird.

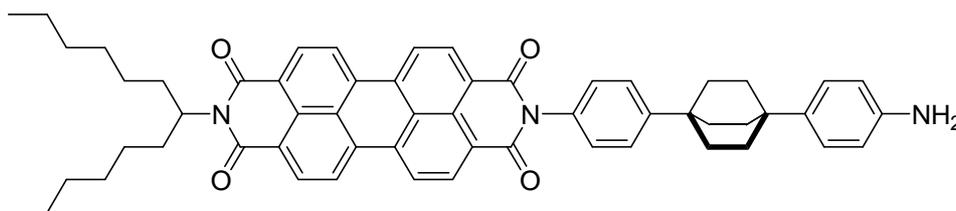
4.4.2.6.10. 1,4-Bis-(4-aminophenyl)bicyclo[2.2.2]octan (127)

500 mg (1.42 mmol) 1,4-Bis-(4-nitrophenyl)bicyclo[2.2.2]octan (**126**) werden in einer Mischung aus 70 mL Dichlormethan, 30 mL Methanol und 0.62 mL Eisessig gelöst und mit 100 mg Pd/C ($w(\text{Pd}) = 10\%$) versetzt. Die Reaktionsmischung wird im Anschluss in einem

Glasautoklav 12 h bei Raumtemperatur einer Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt und nach Beendigung der Reaktion mittels Filtration vom Katalysator befreit. Die Reaktionslösung wird anschließend mit 3 M Salzsäure behandelt, wobei der entstehende Niederschlag und die wässrige Phase nach Separation von der organischen Phase mit festem NaOH unter Eiskühlung basisch gestellt werden. Diese Mischung wird für eine weitere Stunde auf 50°C erwärmt und im Anschluss auf Raumtemperatur abgekühlt. Der entstandene bräunliche Niederschlag wird mit destilliertem Wasser gewaschen und über KOH *in vacuo* getrocknet. Es resultieren 400 mg (96 %) eines bräunlichen Niederschlags, der ohne weitere Aufreinigung für die folgende Kondensationsreaktion verwendet wird.

HRMS (C₂₀H₂₄N₂): Ber.: 292.1939; Δ = + 0.0008
 Gef.: 292.1947.

4.4.2.6.11. 2-{4-[4-(4-Aminophenyl)bicyclo[2.2.2]oct-1-yl]phenyl}-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (128)

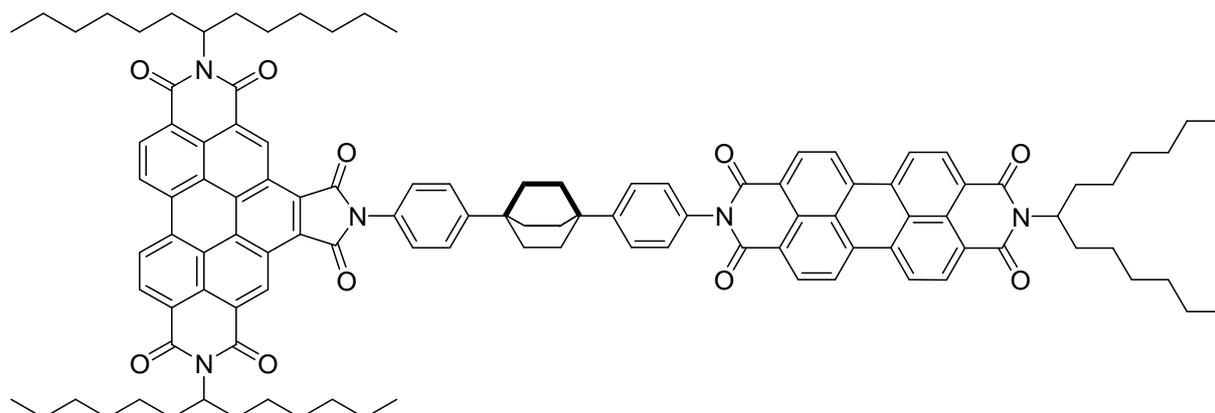


Eine Mischung aus 200 mg (685 μmol) 1,4-Bis-(4-aminophenyl)bicyclo[2.2.2]octan (**127**), 262 mg (457 μmol) 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**) und 6 g Imidazol wird auf 110°C erhitzt und die resultierende tiefrote Lösung 4 h bei dieser Temperatur gehalten. Durch Zugabe von 2 M Salzsäure wird die Reaktion beendet, im Anschluss die entstehende Suspension mit Chloroform behandelt und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das

erhaltene Rohprodukt wird über Kieselgel säulenchromatographisch (Eluent CHCl₃/EtOH 30/1) vorgereinigt. Es resultieren 40 mg (47 μmol) eines dunkelroten Feststoffs.

HRMS (C₅₇H₅₇N₃O₄): Ber.: 847.4349; Δ = + 0.0004
 Gef.: 847.4353.

4.4.2.6.12. 2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-{4-[4-(4-(3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxoanthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2(1H)-yl)phenyl)bicyclo[2.2.2]oct-1-yl]phenyl}1H-pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2H,6H,10H)hexon (129)



50 mg (59 μmol) *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**4**) und 40 mg (47 μmol) 2-{4-[4-(4-Aminophenyl)bicyclo[2.2.2]oct-1-yl]phenyl}-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**128**) werden in 6 mL Chinolin gelöst und über Nacht bei 150°C gerührt. Durch Zugabe von 2 M Salzsäure wird im Anschluss die Reaktion beendet und die Rohmischung mehrmals mit Chloroform behandelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 50:1, 800 × 44 mm)

R_F-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1) = 0.18.

Ausbeute: 15 mg (19 %) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924.4 (vs), 2857.9 (s), 1714.8 (s), 1704.8 (s), 1662.4 (vs), 1626.4 (w), 1594.5 (m), 1578.5 (w), 1514.8 (m), 1457.1 (w), 1432.2 (w), 1404.7 (w), 1393.5 (w), 1364.2 (w), 1340.6 (s), 1317.6 (s), 1275.4 (w), 1253.5 (w), 1200.1 (w), 1175.8 (w), 1157.9 (w), 1106.0 (w), 999.9 (w), 963.4 (w), 910.9 (w), 881.1 (w), 845.6 (w), 810.2 (m), 795.3 (w), 764.7 (w), 745.7 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.80-0.85 (m, 18 H, 6 × CH₃), 1.22-1.46 (m, 48 H, 24 × CH₂), 1.96-1.92 (m, 2 H, β -CH₂), 1.95-2.03 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 2.16 (s, 12 H, 6 × CH₂), 2.21-2.28 (m, 2 H, β -CH₂), 2.30-2.40 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 5.15-5.20 (m, 1 H, N-CH), 5.26-5.34 (m, 2 H, 2 × N-CH), 7.34 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.62 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.64-7.67 (m, 4 H, 4 × CH_{aromat.}), 8.40-8.67 (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}), 9.05-9.30 (m, 4 H, 4 × CH_{Perylen}), 10.34-10.45 ppm (m, 2 H, 2 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 27.1, 29.3, 29.7, 31.8, 32.3, 32.9, 35.2, 35.3, 54.8, 55.3, 122.7, 123.3, 124.7, 126.4, 126.5, 126.7, 127.0, 127.4, 128.1, 128.7, 129.3, 129.5, 130.8, 131.6, 132.4, 132.8, 133.8, 134.6, 150.1, 150.2, 163.4, 167.0 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 378.2 (35000), 410.1 (18600), 436.1 (42500), 465.8 (72400), 489.5 (53100), 526.6 nm (86200).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 436 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 534.7 (1.00), 576.9 (0.50), 626.7 nm (0.11).

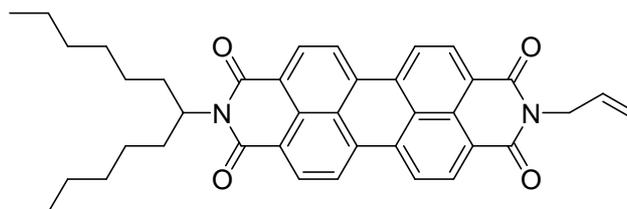
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0093, Referenz: **C25** mit Φ = 1.00): 0.44.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1679 (0.04) [M^+ +H], 1678 (0.04) [M^+].

HRMS (C₁₁₁H₁₁₅N₅O₁₀): Ber.: 1678.8679 [*M*⁺+H]; Δ = - 0.0002
 Gef.: 1678.8677 [*M*⁺+H].

4.4.3. Fluoreszierende Nano-Hybridmaterialien

4.4.3.1. 2-Allyl-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (130)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 4.3.1:

Reaktionstemperatur: 90°C, Reaktionsdauer: 5 h.

1.00 g (1.74 mmol) 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**3**), 40.0 g Imidazol, Spatelspitze Zn(OAc)₂, 130 mg (2.28 mmol) Allylamin, 160 mL Eisessig, 200 mL 2 M Salzsäure.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃, 800 × 44 mm)

*R*_F-Wert (Kieselgel, CHCl₃) = 0.33.

Ausbeute: 691 mg (65 %) leuchtend roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250°C

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 0.83$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.23-1.38 (m, 6 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.88 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.25 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.82 (t, 2 H, $^3J(\text{H,H}) = 5.9$ Hz, N- CH_2), 5.16-5.21 (m, 1 H, N-CH), 5.24-5.26 (m, 1 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.35-5.38 (m, 1 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.98-6.05 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 8.55-8.68 ppm (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 14.3, 22.8, 27.1, 29.5, 29.9, 32.0, 32.6, 42.8, 55.1, 118.2, 123.2, 123.3, 126.5, 126.6, 129.6, 131.7, 132.2, 134.4, 135.0, 163.3$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 458.7 (0.24), 489.9 (0.61), 526.0 nm (1.00).

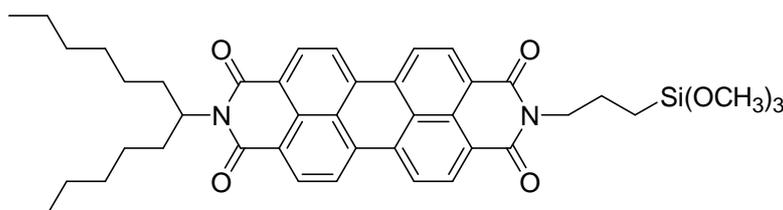
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 533.7 (1.00), 577.2 (0.51), 626.5 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0138$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (DEP/EI) m/z (%): 612 (54) [M^+], 444.1 (34), 430 (100), 415 (64), 390 (6).

HRMS ($\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_2$): Ber. 612.2988; $\Delta = -0.0012$
Gef. 612.2976.

4.4.3.2. 2-(1-Hexylheptyl)-9-(3-trimethoxysilylpropyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (132)



In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten Schlenkkolben werden bei Raumtemperatur 100 mg (164 μmol) 2-Allyl-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**130**) in 15 mL trockenem Chloroform gelöst. Der rot-klaaren Eduktlösung werden über ein Septum vorsichtig 1.2 mL (9.84 mmol) Trimethoxysilan und 40 mg 3.75 Mol% des katalytisch wirkenden Platin(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplexes (Karstedt-Katalysator) zugeführt. Nach 12 h Reaktionsdauer wird das Rohprodukt im Vakuum eingengt und säulenchromatographisch über Florisil[®] (60-100 mesh) gereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Florisil[®], $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 80:1, 800×44 mm)

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 60:1) = 0.46.

Ausbeute: 75 mg (62 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 185°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953.8 (w), 2925.2 (m), 2856.0 (w), 1692.3 (s), 1645.6 (vs), 1593.9 (s), 1578.3 (m), 1507.7 (w), 1456.2 (w), 1437.0 (m), 1404.0 (m), 1339.0 (vs), 1251.8 (m), 1191.8 (m), 1165.8 (m), 1067.0 (vs), 1018.7 (m), 992.5 (m), 855.0 (w), 808.0 (vs), 745.3 (vs), 595.2 cm^{-1} (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 0.77-0.80 (m, 2 H, Si-CH₂), 0.83 (t, ³ $J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6 H, 2 \times CH₃), 1.23-1.36 (m, 16 H, 8 \times CH₂), 1.86-1.91 (m, 4 H, β -CH₂, CH₂), 2.22-2.28 (m, 2 H, β -CH₂), 3.57 (s, 9 H, 3 \times OCH₃), 4.19 (t, ³ $J(\text{H,H})$ = 7.6 Hz, 2 H, N-CH₂), 5.16-5.21 (m, 1 H, N-CH), 8.52-8.68 ppm (m, 8 H, CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 7.0, 14.3, 21.6, 22.8, 27.2, 29.4, 32.0, 32.6, 43.1, 50.8, 55.0, 123.1, 123.3, 123.4, 126.6, 129.5, 129.7, 131.5, 134.5, 134.8, 164.2 ppm.

²⁹Si-NMR (54 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = -43.2 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 459.8 (0.26), 490.8 (0.69), 526.2 (1.00).

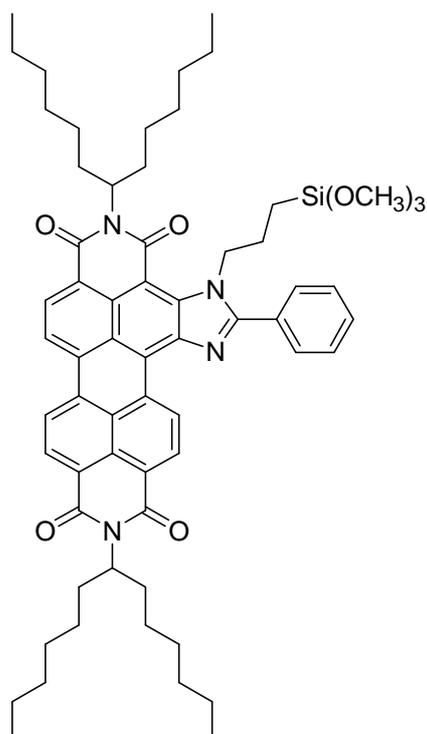
Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 491 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.0 (1.00), 577.8 (0.52), 626.0 nm (0.16).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$, $E_{488 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0322$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (DEP/EI) m/z (%): 734 (11) [M^+], 553 (8), 390 (22), 141 (14), 111 (30), 97 (51), 85 (64), 71 (82), 57 (100).

HRMS ($\text{C}_{43}\text{H}_{50}\text{O}_7\text{N}_2\text{Si}$): Ber. 734.3387; $\Delta = -0.0022$
 Gef. 734.3365.

4.4.3.3. 2,11-Bis-(1-hexylheptyl)-4-(3-trimethoxysilylpropyl)-5-phenyl-imidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12[2H,11H]tetraon (135)



In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten Schlenkcolben werden bei Raumtemperatur 50 mg (54 μmol) 4-Allyl-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[2*H*,11*H*)tetraon (**134**) in 7 mL trockenem Chloroform gelöst. Der rot-violetten Eduktlösung werden über ein Septum vorsichtig 1.2 mL (9.84 mmol) Trimethoxysilan und 40 mg 3.75 Mol% des katalytisch wirkenden Platin(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplexes (Karstedt-Katalysator) zugeführt. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt und nach anschließender Einengung *in vacuo* einer chromatographischen Reinigung unterzogen.

Eine säulenchromatographische Behandlung der Farbstoffrohmschung Kieselgel als stationäre Phase führt nach wenigen Minuten zur Immobilisierung der gewünschten Farbstoffbande auf der Säule und zur kovalenten Bindung des Farbstoffs mit der hydroxylierten Oberfläche des Kieselgels. Bei der Verwendung von deaktiviertem Kieselgel (Florasil[®]) als stationäre Phase konnte kein zufrieden stellender Trenneffekt der Farbstoffkomponenten der Rohmischung erzielt werden. Eine erfolgreiche Separation des gewünschten Farbstoffs gelang durch Verwendung eines Chromatotron. Als stationäre Phase wurde eine radiale, mit Gips gehärtete Kieselgelplatte, als mobile Phase Chloroform verwendet.

Reinigung mittels Chromatotron[®] (Kieselgel/CaSO₄, CHCl₃)

R_f-Wert (Kieselgel, CHCl₃) = 0.42.

Ausbeute: 20 mg (36 %) violetter Feststoff

Schmelzpunkt: 230°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.9 (w), 2925.0 (m), 2856.6 (w), 1685.0 (s), 1644.5 (s), 1592.0 (m), 1528.8 (w), 1484.4 (w), 1457.4 (w), 1424.7 (m), 1407.8 (w), 1379.3 (w), 1362.9 (w), 1333.1 (vs), 1256.4 (s), 1185.5 (m), 1081.4 (vs), 1014.9 (s), 933.9 (w), 872.6 (w), 808.0 (vs), 799.8 (vs), 772.8 (s), 751.6 (s), 738.6 (s), 721.7 (m), 701.9 cm⁻¹ (s).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = -0.05-0.03 (m, 2 H, Si-CH₂), 0.80-0.84 (m, 12 H, 4 × CH₃), 1.20-1.40 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.43-1.51 (m, 2 H, Si-CH₂-CH₂), 1.82-1.96 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 2.22-2.34 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 3.22 (s, 9 H, Si(OCH₃)₃), 4.95 (t, ³*J*(H,H) = 6.8 Hz, 2 H, N-CH₂), 5.16-5.28 (m, 2 H, 2 × N-CH), 7.67-7.69 (m, 3 H, 3 × CH_{aromat.}), 8.00-8.03 (m, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 8.64-8.00 (m, 5 H, 5 × CH_{Perylen}), 10.79-10.83 ppm (d, ³*J*(H,H) = 8.2 Hz, 1 H, CH_{Perylen}).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): $\delta = 5.4, 14.1, 22.1, 22.6, 26.9, 27.0, 29.2, 29.3, 31.8, 32.4, 50.3, 51.3, 54.6, 54.8, 121.2, 122.6, 123.6, 126.8, 127.1, 129.1, 129.9, 130.3, 131.1, 131.3, 134.9, 144.8, 163.9$ ppm.

^{29}Si -NMR (80 MHz, CDCl_3 , 22 °C): $\delta = -43.3$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 502.4 (0.18), 539.2 (0.53), 583.7 \text{ nm} (1.00)$.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 539 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 596.4 (1.00), 648.9 (0.46)$.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 539 \text{ nm}$, $E_{539 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0105$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (DEP/EI): m/z (%): 1034.6 (32) [$M^+ + 2\text{H}$], 1033.6 (73) [$M^+ + \text{H}$], 1032.6 (100) [M^+], 851.4 (12), 850.4 (10), 507.1 (20), 506.1 (31), 121.0 (23).

HRMS ($\text{C}_{63}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{O}_7\text{Si}$): Ber.: 1032.5796; $\Delta = +0.0003$
Gef.: 1032.5799.

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 Perylenbisimiden 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 Grunde wurde z. B. bei den Überschriften der einzelnen Kapitel, wegen der Übersichtlichkeit die vereinfachte und in der Literatur bekannte Perylennomenklatur verwendet.

Die systematische Benennung der in dieser Arbeit aufgeführten Verbindungen wurde zum Teil mit Unterstützung des Programms ChemDraw Ultra 7.0.1 (2002) durchgeführt.

5.2. Verwendete Einheiten und Abkürzungen

abs.	absolut
Äquiv.	Äquivalent
ATR	Abgeschwächte Total Reflexion
Ber.	Berechnet
bzw.	beziehungsweise
°C	Temperaturskala in Grad Celsius
cm⁻¹	Wellenzahlen
δ	Chemische Verschiebung gegen den jeweiligen Standard in ppm
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	<i>N,N</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DEP	Direktverdampfungsprobe
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
HMRS	Hochauflösende Massenspektrometrie
Hz	Hertz
insges.	insgesamt
IR	Infrarot
IUPAC	„International Union of Pure and Applied Chemistry“
λ_{exc}	Anregungswellenlänge
LDA	Lithiumdiisopropylamid
Lit.	Literatur
M	molar
MALDI	Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization

Met.	Metall
mg	Milligramm = 10^{-3} g
MHz	Megahertz = 10^6 Hz
μmol	Mikromol = 10^{-6} Mol
min.	Minute
mL	Milliliter = 10^{-3} L
mmol	Millimol = 10^{-3} Mol
Mol%	Molprozent
MS	Massenspektrometrie
NBS	<i>N</i> -Brom-Succinimid
nm	Nanometer = 10^{-9} m
NMR	Kernresonanzspektroskopie
ppm	parts per million
proz.	prozentig
ps	Pikosekunde = 10^{-12} s
R	Rest
REM	Rasterelektronenmikroskopie
<i>R_f</i>	Retentionsfaktor
rpm	Umdrehungen pro Minute
RT	Raumtemperatur
s, d, t, q, qi, m	Singulett, Duplett, Triplett, Quartett, Quintett, Multiplett
SDS	Natriumdodecylsulfat
SET	Single Electron Transfer
sog.	so genannt
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TGA	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TMSCl	Trimethylsilylchlorid
u. a.	unter anderem
UV	Ultraviolett
UV/Vis	Absorptionsspektroskopie im Ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich
w, m, s	schwach (= weak), mittel (= medium), stark (= strong)

5.3. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Perylenbisanhydrid (1); Struktur eines Perylenbisimids.....	2
Abbildung 2: Struktur des Fluoreszenzstandards S-13 (2).....	3
Abbildung 3: Struktur des 1-Hexylheptyl-substituierten Perylenmonoimidmonoanhydrid 3 ...	3
Abbildung 4: Struktur von S-13 -Benzoperylen (4).....	4
Abbildung 5: Struktur des Breitbandfarbstoffs C25 (5).....	4
Abbildung 6: Allgemeines Reaktionsschema Übergangsmetall-katalysierter Kreuzkupplungen.	5
Abbildung 7: Mechanismus einer Pd-katalysierten Kreuzkupplung, Met. = Metall.	6
Abbildung 8: Mögliche Orientierungen der dipolaren Übergangsmomente in einem bichromophoren System.....	8
Abbildung 9: Mechanismus der <i>Sonogashira-Kreuzkupplung</i>	14
Abbildung 10: Synthese unsymmetrisch-substituierter <i>para</i> -arylhalogenerter Perylenvorstufen.....	16
Abbildung 11: <i>Sonogashira-Kreuzkupplungen</i> an arylhalogenierten Perylenfarbstoffen.	17
Abbildung 12: Darstellung der Mestranol-substituierten Perylenbisimide 13 und 14	18
Abbildung 13: Wässrige Lösung von mit Farbstoff 14 besetzten SDS-Nanomicellen.....	19
Abbildung 14: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer wässrigen Natriumdodecylsulfat Nanodispersion mit Farbstoff 14	19
Abbildung 15: Reaktionsschema zur Darstellung β -dibutylsubstituierter terminal-alkinylischer Amine.	20
Abbildung 16: Syntheschema zur Darstellung der terminal-alkinylischen Perylenbisimide 21 , 22 und 23	21
Abbildung 17: Synthese des bichromophoren Farbstoffs 24	21
Abbildung 18: Synthese des <i>para</i> -Iodaryl-substituierten Benzoperylen-Farbstoffs 25	22
Abbildung 19: SET-Mechanismus zur Fluoreszenzdesaktivierung.	23
Abbildung 20: Synthese des heterogenen Bichromophors 26	24
Abbildung 21: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 26 im Vergleich zu den Absorptionsspektren von 25 und 22	25
Abbildung 22: Amorphes Benzothiadiazol-substituiertes Perylenbisimid 27	27
Abbildung 23: Synthese des Benzothiadiazol-funktionalisierten Perylenfarbstoffs 29	28

Abbildung 24: Optische Spektren des Farbstoffs 29 im Vergleich zu den Edukten der <i>Sonogashira-Kreuzkupplung</i>	29
Abbildung 25: Synthese von Farbstoff 33	30
Abbildung 26: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Farbstoff 34 im Vergleich zum Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 28 und zum Absorptionsspektrum von 33	31
Abbildung 27: Synthese des trichromophoren Farbstoffs 37	32
Abbildung 28: Absorptionsspektren der Farbstoffe 38 , 23 und 37	33
Abbildung 29: Absorptionsspektrum und Fluoreszenzspektren mit verschiedenen Anregungswellenlängen von Farbstoff 37	34
Abbildung 30: Von <i>H. Langhals</i> und <i>J. Gold</i> entwickeltes trigonales Antennensystem 38	36
Abbildung 31: Aufspaltung der farbgebenden Energieniveaus eines bichromophoren Systems durch Linearkombination (<i>Excitonen</i> -Wechselwirkung) gemäß <i>A. S. Davydov</i>	37
Abbildung 32: Mögliche Grenzorientierungen der dipolaren Übergangsmomente und die daraus resultierenden idealisierten Aggregatstrukturen.	38
Abbildung 33: Darstellung von 2,4,6-Triethinylmesitylen (42).....	39
Abbildung 34: Trigonales Antennensystem 42	39
Abbildung 35: Absorptionsspektrum der Verbindung 42 im Vergleich zur dreifachen molaren Extinktionsverteilung eines isolierten Perylen-Monochromophors.	40
Abbildung 36: Syntheschema der Cu(I)-katalysierten, oxidativen terminal-acetylenischen Kupplung.	41
Abbildung 37: Mechanismus der oxidativen Acetylenkupplung mit Pd(II)/Cu(I)-Co-Katalyse.	42
Abbildung 38: Synthese der flexiblen <i>Glaser</i> -Perylenbichromophore 44 und 47	43
Abbildung 39: Synthese der gut löslichen <i>Glaser</i> -Bichromophore 48 , 49 und 50	44
Abbildung 40: Synthese des starren <i>Glaser</i> -Homobichromophors 53	46
Abbildung 41: ¹³ C-NMR-Spektren der Verbindungen 51 und 52 im Bereich der acetylenischen C-Atome.	47
Abbildung 42: Absorptionsspektrum von 53 im Vergleich zum doppelt-gewichteten Absorptionsspektrum von 52	48
Abbildung 43: Synthese von Farbstoff 57	49
Abbildung 44: ¹³ C-NMR-Spektrenvergleich von 55 und 56	50

Abbildung 45: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 57 im Vergleich zum Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von S-13	51
Abbildung 46: Synthese des Farbstoffs 59	52
Abbildung 47: Absorptionsspektrum von 59 im Vergleich zum doppelt-gewichteten Absorptionsspektrum von 58	53
Abbildung 48: Struktur der Cyclophane 60 und 61	55
Abbildung 49: Synthese der symmetrischen alkinylischen Perylenbisimide 62 , 63 und 64	56
Abbildung 50: Reaktionsschema zur Cyclophansynthese mittels zweifacher <i>Glaser-Kupplung</i>	56
Abbildung 51: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Cyclophans 65 im Vergleich zum Edukt 63 in Chloroform	58
Abbildung 52: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Cyclophans 66 im Vergleich zum Edukt 64 in Chloroform.	58
Abbildung 53: Mechanismus der klassischen Variante der <i>Cadiot-Chodkiewicz-Reaktion</i>	60
Abbildung 54: Synthese von Farbstoff 67	61
Abbildung 55: Synthese von Farbstoff 69	61
Abbildung 56: <i>Cadiot-Chodkiewicz-Reaktion</i> zur terminalen Perylenbisimid- funktionalisierung.....	62
Abbildung 57: Synthese des Farbstoffs 72	63
Abbildung 58: Synthese des Farbstoffs 73	64
Abbildung 59: Synthese des Farbstoffs 74	65
Abbildung 60: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Farbstoff 74	66
Abbildung 61: Mechanismus der <i>Heck-Reaktion</i>	68
Abbildung 62: Synthese der olefinischen Perylenbisimide 75 und 76 mittels Pd-katalysierter <i>Heck-Kupplungsreaktion</i> unter <i>Jeffery-Bedingungen</i>	69
Abbildung 63: Olefinische Protonen des Farbstoffs 75 im ¹ H-NMR-Spektrum.	70
Abbildung 64: Struktur des Farbstoffs 77	70
Abbildung 65: Synthese des Farbstoffs 78	71
Abbildung 66: Synthese des Farbstoffs 79	72
Abbildung 67: Synthese von Farbstoff 81	73
Abbildung 68: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Farbstoffs 81 im Vergleich zu den Absorptionsspektren von 25 und 80	74
Abbildung 69: Synthese von Farbstoff 83	75
Abbildung 70: Syntheserversuch zur Darstellung von Farbstoff 84	78

Abbildung 71: Syntheserversuch zur Darstellung von Farbstoff 85	79
Abbildung 72: Arylische Iod-Defunktionalisierung durch direkte Zinkierung von 7 in THF und d ₈ -THF.	80
Abbildung 73: Synthese des Farbstoffs 85	80
Abbildung 74: Synthese des Biphenyl-substituierten Farbstoffs 88	82
Abbildung 75: Syntheserversuche zur Darstellung des Pinakolboran-substituierten Perylenfarbstoffs 89	83
Abbildung 76: Struktur des orthogonalen Bichromophors 90	86
Abbildung 77: Synthese des bichromophoren Systems 92	88
Abbildung 78: Berechnete Struktur des Trimethylderivats von Farbstoff 92 (DFT, B3LYP) [xy-Ebene].	89
Abbildung 79: Berechnete Struktur des Trimethylderivats von Farbstoff 92 (DFT, B3LYP) [yz-Ebene].	89
Abbildung 80: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Farbstoffs 92 im Vergleich zum Absorptionsspektren von 4 und zum Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 2	90
Abbildung 81: HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO-1 des Farbstoffsystems 92	92
Abbildung 82: Synthese des Farbstoffs 93	94
Abbildung 83: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Farbstoffs 93 im Vergleich zum Absorptionsspektrum von 25 und zum Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 7	95
Abbildung 84: Energieübertragungsmechanismen im Farbstoffsystem 93	95
Abbildung 85: Synthese des Farbstoffs 94	96
Abbildung 86: Synthese des Farbstoffs 95	97
Abbildung 87: FRET-Übertrag in der Farbstoffstruktur 95	98
Abbildung 88: Synthese des Farbstoffs 96	99
Abbildung 89: Synthese des Farbstoffs 97	99
Abbildung 90: Synthese des Bichromophors 98	100
Abbildung 91: Synthese des Bichromophors 99	101
Abbildung 92: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Farbstoffs 99	102
Abbildung 93: Synthese des Bichromophors 100	103
Abbildung 94: Synthese des Farbstoffs 101	105
Abbildung 95: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Farbstoffs 101	106
Abbildung 96: Syntheschema zur Darstellung der Farbstoffe 102 und 103	107

Abbildung 97: Synthese des Farbstoffs 104	108
Abbildung 98: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Farbstoffs 104 im Vergleich zu den Absorptionsspektren von 25 und 103	109
Abbildung 99: Synthese des Bichromophors 105	110
Abbildung 100: Synthese des Farbstoffs 106	111
Abbildung 101: Synthese des Farbstoffs 107	112
Abbildung 102: Syntheschema zur Darstellung der Farbstoffe 108 und 109	113
Abbildung 103: Synthese des Bichromophors 110	114
Abbildung 104: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Farbstoffs 110 im Vergleich zu den Absorptionsspektren von 25 und 109	115
Abbildung 105: Syntheschema zur Darstellung des Spacermoleküls 114	116
Abbildung 106: Syntheschema zur Darstellung des Farbstoff 117	118
Abbildung 107: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Farbstoffs 117 im Vergleich zu den Absorptionsspektren von 94 und 116	119
Abbildung 108: Synthese der Farbstoffe 118 und 119	121
Abbildung 109: Reaktionsschema zur Darstellung von 127	122
Abbildung 110: Syntheschema zur Darstellung von Farbstoff 129	123
Abbildung 111: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 129 im Vergleich zu den Absorptionsspektren von 119 und 118	124
Abbildung 112: Berechnete Struktur von Farbstoff 129 (DFT B3-LYP).....	125
Abbildung 113: Darstellung des terminal-olefinischen Perylenbisimids 130	129
Abbildung 114: Struktur des Farbstoffs 131	130
Abbildung 115: Pt(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplex (Karstedt-Katalysator).	131
Abbildung 116: Synthese des terminal-silylierten Perylenbisimids 132	132
Abbildung 117: Mit 132 beschichtetes Kieselgel Silica 60 in Chloroform.	133
Abbildung 118: Festkörper-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von perylengraftetem Silicagel 60 im Vergleich zum Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 132 in Chloroform.....	134
Abbildung 119: Absorptions-, Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektrum einer 132 beschichteten Cabosil [®] M-5 Nanodispersion in EtOH im Vergleich zum Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von S-13 in Chloroform.	136
Abbildung 120: DLS-Größenverteilung der 132 -grafteten Cabosil [®] M-5 Nanopartikel in Ethanol.	137

Abbildung 121: REM-Aufnahme von Perylen-beschichteten Cabosil [®] M-5 Nanopartikel nach Entfernung des Lösemittels.	138
Abbildung 122: MAS- ²⁹ Si-Festkörper-NMR-Spektrum von Perylenfarbstoff-gelabelten Cabosil [®] M-5-Partikel.	139
Abbildung 123: Differential scanning calorimetry und Thermogravimetrische Analyse von mit 132 ge-grafteten Cabosil [®] M-5-Nanopartikeln und unbeschichteten Cabosil [®] M-5-Nanopartikeln.....	140
Abbildung 124: Größenvergleich Perylenfarbstoff-beschichteter Cabosil [®] M-5, HDK CMK13 und HDK T40 Nanopartikel in Ethanol.	141
Abbildung 125: Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektren von in Ethanol dispergierten HDK CMK13 und HDK T40 im Vergleich zum Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von S-13 in Chloroform.	142
Abbildung 126: Reaktionsschema zur Darstellung des terminal-silylierten Farbstoffs 135 und der anschließenden <i>grafting</i> -Reaktion.....	144
Abbildung 127: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 135 in Chloroform im Vergleich zum Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von S-13 in Chloroform.	145
Abbildung 128: Mit 135 gelabeltes Silicagel 60 in Chloroform.....	146
Abbildung 129: Größenverteilung der mit 135 ge-grafteten Nanopartikel : Cabosil [®] M-5, HDK T40. In wässriger Phase: Cabosil [®] M-5, HDK T40.	147
Abbildung 130: Auswirkungen einer Nanofiltration auf die Größenverteilung der mit 135 ge-grafteten HDK T40 Nanopartikel. Schwarz: mit 135 ge-graftete HDK T40 Nanopartikel in Ethanol dispergiert. Blau: Nach Filtration mit Blauband [®] -Filter. Magenta: Nach Filtration durch Millex [®] Nanofilter.....	148
Abbildung 131: Fluoreszenzanregungs- und Fluoreszenzspektren der mit 135 ge-grafteten Nanopartikel. Rot: Cabosil [®] M-5 in Ethanol. Grün: HDK T40 in Ethanol. Blau: Cabosil [®] M-5 in Wasser. Magenta: Silicagel 60 in Chloroform. Schwarz: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von S-13 in Chloroform.	149

PREISE UND FÖRDERUNGEN

2003-2007	Johannes-Heß-Stipendium der WACKER-CHEMIE AG
2008-2010	Fondsstipendium des Verbands der Chemischen Industrie (VCI)
2009	Dr. Römer-Preis der Ludwig-Maximilians-Universität München

BERUFSERFAHRUNG

2002	Chemielaborant bei der WACKER-CHEMIE AG
2003-2006	Jährliche Werkstudentenanstellung als Chemielaborant bei der WACKER-CHEMIE AG
2006	Werkstudententätigkeit bei OMV Deutschland GmbH,
2008-2010	wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis Prof. Dr. Heinz Langhals, LMU München; Betreuer im Wahlfachpraktikum „Makromolekulare Chemie“ und Exkursionsleiter des Departments Chemie

VERÖFFENTLICHUNGEN

- H. Langhals, A. J. Esterbauer, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 4793-4796.
- H. Langhals, A. J. Esterbauer, S. Kinzel, *New J. Chem.* **2009**, 33, 1829-1832.
- H. Langhals, A. J. Esterbauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *angenommen*.

PATENTE

- H. Langhals, A. J. Esterbauer, *Ger. Offen*, DE 102008039562.5 (25.08. **2008**).
- H. Langhals, A. J. Esterbauer, S. Kinzel, *Ger. Offen*, DE 102009013992.3 (19.03. **2009**).
- H. Langhals, P. Knochel, A. Walter, A. Esterbauer, S. Zimdars, *Ger. Offen*, DE 102009048848.0 (09.10. **2009**).

5.4. Literaturverzeichnis

- ¹ H. Valladas, J. Clottes, J. M. Geneste, M. A. Garcia, M. Arnold, H. Cachier, N. Tisnérat-Laborde, *Nature* **2001**, *413*, 479.
- ² J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.), *CD Römpp Chemie Lexikon*, Version 1.0, 9. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1995**.
- ³ S. Demmig, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 225-230.
- ⁴ H. Langhals, L. B-Å. Johansson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2919-2922.
- ⁵ H. Langhals, S. Demmig, H. Huber, *Spectrochim. Acta* **1988**, *44A*, 1189-1193.
- ⁶ H. Langhals, S. Kirner, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 365-380.
- ⁷ S. Kalinin, M. Speckbacher, H. Langhals, L. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 172-174.
- ⁸ S. Demmig, H. Langhals, *Ger. Offen.* DE 4007618.0, 10. März 1990 [*Chem. Abstr.* **1990**, *116*, P117172n].
- ⁹ Xerox Corp., Jap. Pat. 03024059 A2, 1. Februar 1991; [*Chem Abstr.* **1991**, *115*, 123841a].
- ¹⁰ K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374-4376.
- ¹¹ R. J. P. Corriu, J. P. Masse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 144-145.
- ¹² H. A. Dieck, R. F. Heck, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259-263.
- ¹³ K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467-4470.
- ¹⁴ E. Negishi, S. Baba, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6729-6731.
- ¹⁵ A. Suzuki, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 178-184.
- ¹⁶ a) J. K. Stille, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1771-1780. b) J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504-519; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1986**, *25*, 508-524.
- ¹⁷ P. Knochel, *Handbook of Functionalized Organometallics*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- ¹⁸ 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.
- ¹⁹ Prof. Dr. D. Lamb, Vorlesung „Biophysikalische Chemie“ LMU München **2009**.
- ²⁰ K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46-49.
- ²¹ L. Cassar, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 253-257.
- ²² K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470.
- ²³ H. Langhals, H. Kaiser, J. Lindner, *Chem. Ber.*, **1991**, *124*, 529-553.
- ²⁴ H. Langhals, A. Obermeier, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 6144-6151.
- ²⁵ H. Langhals, T. Pust, S. Kinzel, A. Esterbauer, *New J. Chem.* **2010**, *im Druck*.

- ²⁶ T. Pust, *Dissertation*, LMU München, **2009**.
- ²⁷ M. Rauscher, *Dissertation*, LMU München, **2006**.
- ²⁸ S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324-1338.
- ²⁹ M. Grätzel, *Nature* **2001**, *414*, 338-344.
- ³⁰ H. Langhals, P. Knochel, A. Walter, A. Esterbauer, S. Zimdars, *Ger. Offen*, DE 102009048848.0 (09. Oktober **2009**).
- ³¹ A. Walter, *Dissertation*, LMU München, *in Vorbereitung*.
- ³² S. Zimdars, *Dissertation*, LMU München, *in Vorbereitung*.
- ³³ H. Langhals, J. Gold, *J. Prakt. Chem.* **1996**, *338*, 654-659.
- ³⁴ W. Kuhn, *Trans. Faraday Soc.* **1930**, *26*, 293.
- ³⁵ M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371-392.
- ³⁶ A. S. Davydov, *Zhur. Eksptl. I Teoret. Fiz.* **1948**, *18*, 210-218.
- ³⁷ A. S. Davydov, `Theory of Molecular Excitations` übers. H. Kasaha, M. Oppenheimer Jr., McGraw-Hill, New York, **1962**.
- ³⁸ G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1936**, *49*, 563.
- ³⁹ E. Jelley, *Nature (London)* **1936**, *138*, 1009-1010.
- ⁴⁰ H. Langhals, W. Jona, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 998-1001; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 952-957.
- ⁴¹ N. Ohshiro, F. Takei, K. Onitsuka, S. Takahashi, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *569*, 195-202.
- ⁴² C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422-424.
- ⁴³ A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1882**, *15*, 50-56.
- ⁴⁴ Y. S. Zalkind, M. A. Aizikovich, *J. Gen. Chem. USSR* **1937**, *7*, 227-233.
- ⁴⁵ G. Eglinton, A. R. Galbraith, *Chem. Ind. (London)* **1956**, 737-738.
- ⁴⁶ A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3320-3321.
- ⁴⁷ Q. Liu D. J. Burton, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4371-4374.
- ⁴⁸ V. Fiandanese, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 5126-5132.
- ⁴⁹ H. Langhals, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 1309-1343.
- ⁵⁰ H. Langhals, R. Ismael, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1915-1917.
- ⁵¹ H. Langhals, M. Rauscher, *Ger. Offen*. DE 102005060074.3 (December 15, **2005**); *Chem. Abstr.* **2007**, *147*, 74313.
- ⁵² a) W. Chodkiewicz, *Ann. Chim. Paris* **1957**, *2*, 819-869. b) P. Cadiot, W. Chodkiewicz, In *Chemistry of Acetylenes*; Viehe, H. G., Ed.; Marcel Dekker: New York, **1969**, 597-647.
- ⁵³ A. Carpita, S. Braconi, R. Rossi, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 2501-2508.

- ⁵⁴ S. Lopez, F. Fernandez-Trillo, P. Midon, L. Castedo, C. Saa, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2802-2810.
- ⁵⁵ Y. Sasson, O. W. Webster, *J. Chem. Soc, Chem. Comm.* **1992**, *17*, 1200-1201.
- ⁵⁶ T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581.
- ⁵⁷ R. F. Heck, J. P. Nolley, Jr., *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320-2322.
- ⁵⁸ F. Ozawa, A. Kubo, T. Hayashi, *Chemistry Lett.* **1992**, 2177-2180.
- ⁵⁹ W. Chen, L. Xu, J. Xiao *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 4275-4278.
- ⁶⁰ T. Jeffery, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1287-1289.
- ⁶¹ T. Jeffery, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2667-2670.
- ⁶² J. Jeffery, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10113-10130.
- ⁶³ O. Krotz, *Dissertation* **2006**, LMU München.
- ⁶⁴ A. Esterbauer, *Diplomarbeit* **2007**, LMU München.
- ⁶⁵ K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374-4376.
- ⁶⁶ M. Tamura, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1483-1485.
- ⁶⁷ L. Boymond, M. Rottländer, G. Cahiez, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1701-1703.
- ⁶⁸ „Polyfunctional Zinc Organometallics for Organic Syntheses“: P. Knochel, H. Leuser, L. Z. Gong, S. Perrone, F. F. Kneisel, *Handbook of Functionalized Organometallics, Vol. 1* (Ed.: P. Knochel), Wiley-VCH, Weinheim **2005**, S. 251.
- ⁶⁹ R. D. Rieke, P. T. Li, T. P. Burns, S. T. Uhm, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4323-4324.
- ⁷⁰ R. Ikegami, A. Koresawa, T. Shibata, K. Takagi, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2195-2199.
- ⁷¹ A. Krasovskiy, V. Malakhov, A. Gavryushin, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6186-6190; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6040-6044.
- ⁷² N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- ⁷³ N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* **1993**, *51*, 1043-1052.
- ⁷⁴ B. Steiniger, F. R. Wuest, *J Label Compd Radiopharm* **2006**, *49*, 817-827.
- ⁷⁵ W. Zhu, D. Ma, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 261-263.
- ⁷⁶ F. Nolde, W. Pisula, S. Müller, C. Kohl, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3715-3725.
- ⁷⁷ T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 7508-7510.
- ⁷⁸ 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.
- ⁷⁹ D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **1953**, *21*, 836-850.

- ⁸⁰ a) S. E. Braslavsky, E. Fron, H. B. Rodriguez, E. S. Roman, G. D. Scholes, G. Schweitzer, B. Valeur, J. Wirz, *J. Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, *7*, 1444-1448. b) D. B. van Beek, M. C. Zwier, J. M. Shorb, B. P. Krueger, *Biophys. J.* **2007**, *92*, 4168-4178. c) A. Munoz-Losa, C. Curutchet, B. P. Krueger, L. R. Hartsell, B. Mennucci, *Biophys. J.* **2009**, *96*, 4779-4788.
- ⁸¹ H. Langhals, S. Poxleitner, O. Krotz, T. Pust, A. Walter, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4559-4562.
- ⁸² R. O. C. Norman, F. R. S. Clark, C. B. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1975**, 121-125.
- ⁸³ M. Lemaire, J. Hassan, C. Hathroubi, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7845-7855.
- ⁸⁴ B. Bode, D. Margraf, O. Schiemann, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6736-6745.
- ⁸⁵ H. Langhals, A. Obermeier, Y. Floredo, A. Zanelli, L. Flamigni, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12733-12744.
- ⁸⁶ H. Langhals, W. Jona, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2110-2116.
- ⁸⁷ G. Vives, A. Gonzalez, J. Jaud, J.-P. Launay, G. Rapenne, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5622-5631.
- ⁸⁸ G. Schultz-Ekloff, D. Wöhrle, B. van Duffel, R. A. Schoonheydt, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *51*, 91-138.
- ⁸⁹ P. Behrens, G. D. Stucky in *Comprehensive Supramolecular Chemistry: Solid-State Supramolecular Chemistry, Vol. 7* (Eds.: J. L. Atwood, D. D. MacNicol, J. E. D. Davies, F. Vögtle, G. Alberti, T. Bein), Pergamon Press, Oxford **1996**, S. 721.
- ⁹⁰ J. Bauer, P. Behrens, M. Speckbacher, H. Langhals, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 241-248.
- ⁹¹ a) A. P. Legrand, *The surface Properties of Silicas*, Wiley, New York **1998**. b) E. F. Vansant, P. van der Voort, K. C. Vrancken, *Characterization and Chemical modification of the Silica Surface*, Elsevier, Amsterdam **1995**. c) A. Imhof, M. Megens, J. J. Engelberts, D. T. N. de Lang, R. Spirk, W. L. Vos, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1408-1415. d) A. van Blaaderen, *Surfactant Sci. Ser.* **2006**, *131*, 233-235. e) J. Foelling, S. Polyakova, V. Belov, A. van Blaaderen, M. L. Bossi, S. W. Hell, *Small*, **2008**, *4*, 134-142.
- ⁹² Y.-M. Jeon, T.-H. Lim, C.-W. Lee, J.-W. Cheon, M.-S. Gong, *J. Ind. Eng. Chem.* **2007**, *13*, 518-522.
- ⁹³ H. Langhals, A. J. Esterbauer, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4793-4796.

- ⁹⁴ R. Tacke, *Recent Results in Bioorganosilicon Chemistry: Novel Silica-drugs and Microbial Transformations of Organosilicon Compounds in Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry* (Ed.: H. Sakurai), Ellis Horwood Limited; Chichester **1985**, 251-262.
- ⁹⁵ J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 974-979.
- ⁹⁶ A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 16-21.
- ⁹⁷ A. Behr, F. Naendrup, D. Obst, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 1142-1145.
- ⁹⁸ B. D. Karstedt (General Electric), *U.S. Patent* 3,775,452, **1973**.
- ⁹⁹ a) S. E. Pratsinis, *Prog. Energy Combust. Sci.* **1998**, 24, 197. b) D. Schäfer, A. J. Hurd, *Aerosol Sci. Technol* **1990**, 12, 876-890.
- ¹⁰⁰ a) W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 62-69. b) E. Matijevic, *Langmuir* **1986**, 2, 12-20. c) C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego, **1990**.
- ¹⁰¹ H. Langhals, A. J. Esterbauer, S. Kinzel, *New J. Chem.* **2009**, 33, 1829-1832.
- ¹⁰² A. Obermeier, *Dissertation* LMU München, **2008**.
- ¹⁰³ S. Kinzel, *Dissertation* LMU München, **2010**.