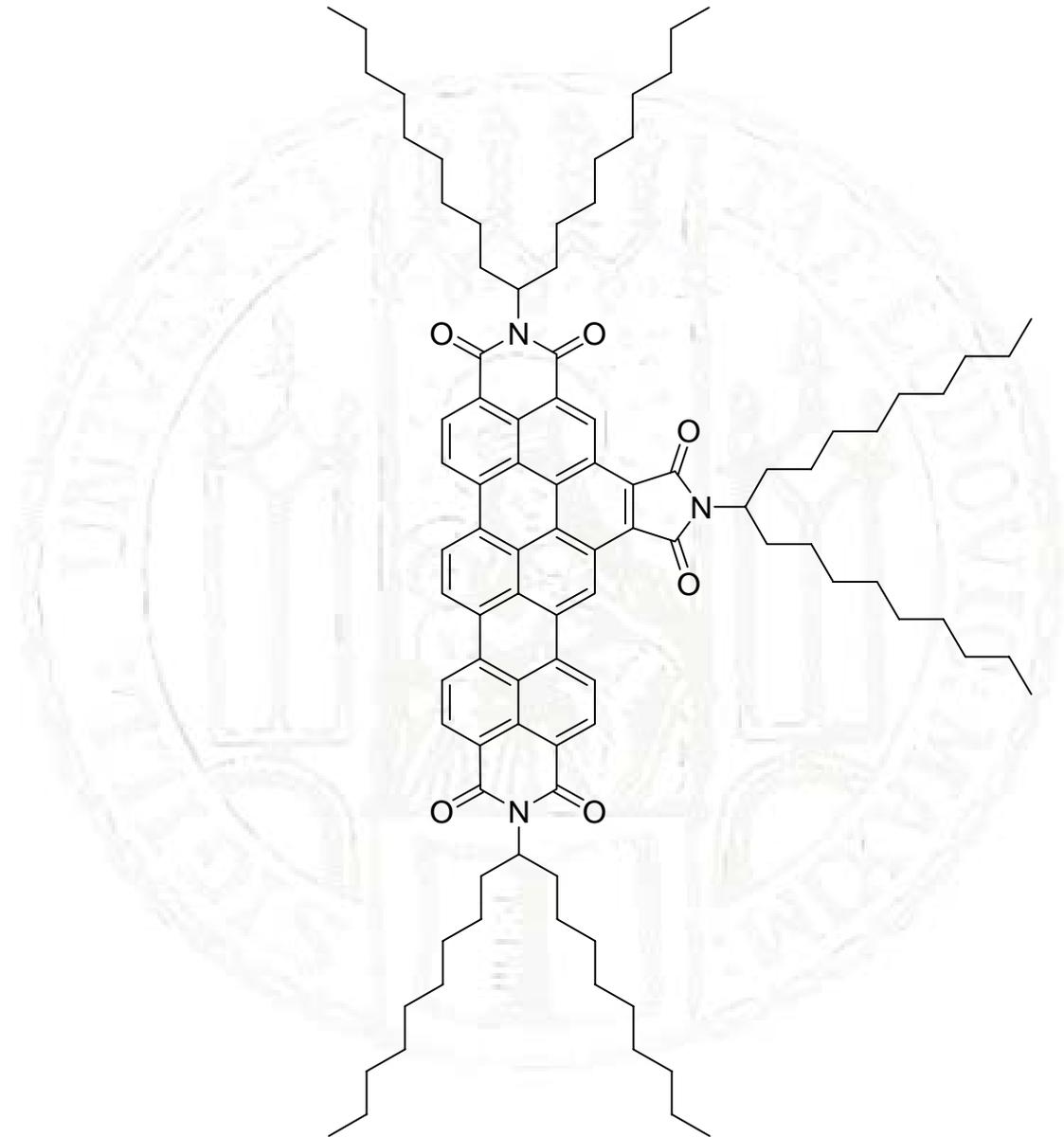


Fluoreszenzfarbstoffe für Solarenergie-Anwendungen



SIMON
POXLEITNER

2007

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

**Fluoreszenzfarbstoffe für
Solarenergie-Anwendungen**

von

SIMON POXLEITNER

aus

Passau

2007

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 der Promotionsordnung vom 29.01.1998 von Professor Dr. Heinz Langhals betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den

Simon Poxleitner

Dissertation eingereicht am 16.10.2007

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

Mündliche Prüfung am 29.11.2007

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Mai 2004 bis Oktober 2007 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität unter der Betreuung von Herrn Professor Dr. Heinz Langhals.

Ihnen gilt mein besonderer Dank für die ausgezeichnete und stete fachliche Betreuung, das entgegengebrachte Vertrauen und die übertragene Verantwortung insbesondere bei den Projektbesprechungen mit den Kooperationspartnern der Industrie. Auch Ihr Engagement, den Mitarbeitern Einblicke in fachfremde Bereiche, wie die Organisation und Durchführung von Messeauftritten zu verschaffen, verdient höchste Anerkennung.

Herrn Professor Dr. Paul Knochel danke ich sehr für die Übernahme des Zweitgutachtens und für die Kontaktherstellung und nötige Organisation eines Forschungspraktikums bei Prof. Dr. Carlos Sáa am Institut für organische Chemie der *Universidade de Santiago de Compostela* in Spanien.

Bei meinen Arbeitskollegen bedanke ich mich herzlich für das tolle Arbeitsklima, die anregenden fachlichen und nicht-fachlichen Diskussionen und die ein oder andere Grill- und Weihnachtsfeier. Frau Birgit Bischoff danke ich herzlich für das Aufnehmen zahlreicher UV/VIS-, Fluoreszenz- und IR-Spektren.

Meinen Praktikanten Susanne Kammerer, Tatas Brotosudarno und Roland Gresser danke ich für die Beiträge, die sie zum Gelingen dieser Arbeit entsprechend geleistet haben.

Den Mitarbeitern der gesamten analytischen Abteilung des Departments Chemie danke ich für die vielen durchgeführten Messungen. Den Mitarbeitern der Forschungswerkstätten Feinmechanik, Glasbläserei und Elektrotechnik danke ich für die zuverlässige und sehr gute Arbeit. Den Angestellten der Verwaltung und im Studentensekretariat danke ich für die freundliche Unterstützung in organisatorischen Angelegenheiten.

Meinen Kooperationspartnern Dr. Oliver Mayer, Dr. Jörg Stromberger und Marcus Zettl danke ich für die freundliche und erfolgreiche Zusammenarbeit.

Am meisten möchte ich mich bei meiner Mutter Else Poxleitner bedanken. Durch Deine vielseitige Unterstützung ist diese Arbeit überhaupt erst möglich geworden.

Wer A sagt, der muss nicht B sagen. Er kann auch erkennen, dass A falsch war.

Bertolt Brecht

MEINEN LIEBEN

Inhaltsverzeichnis

1	Allgemeiner Teil	1
1.1	Einleitung	1
1.1.1	Funktionsweise des Fluoreszenzsolarkollektors	3
1.1.2	Anforderungen an die Fluoreszenzfarbstoffe	4
1.1.3	Oligo-peri-Naphthaline	6
1.1.4	Verbesserung der Löslichkeit	7
1.1.5	Der ESIPT-Mechanismus	8
1.1.6	Der Förster-Mechanismus des Energietransfers	9
1.1.7	Bathochrome Verschiebung der Absorption	10
1.2	Motivation	11
1.3	Problemstellung	11
2	Theoretischer Teil	13
2.1	2,2'-Bipyridin-3,3'-diol (BP(OH) ₂)	13
2.1.1	Eigenschaften von BP(OH) ₂ und seiner Derivate	13
2.1.2	Bekannte Synthesewege zur Darstellung von BP(OH) ₂	14
2.2	Darstellung von BP(OH) ₂ und seiner Derivate mit Negishi Kupplung	15
2.2.1	Herstellung der Vorstufen	15
2.2.2	Kupplungsreaktionen	16
2.3	Darstellung von 2-Pyrimidin-2-yl-1,3-dihydroxybenzol	20
2.3.1	Synthesestrategie	20
2.3.2	Synthese der Vorstufen	21
2.3.3	Kupplungsreaktionen	24
2.3.3.1	2-Pyrimidin-2-yl-phenol (16)	24
2.3.3.2	5-tert-Butyl-1,3-dihydroxy-2-pyrimidin-2-yl-benzol (18)	27
2.4	ESIPT in Perylen-Derivaten	32
2.4.1	Anthrachinon-Farbstoffe	32
2.4.2	1,5-Dihydroxy-4,8-diaminoanthrachinon als Ausgangsverbindung	33
2.4.3	Synthese von Hydroxy-1,3,7,9-tetraazaperylen	35

2.5	Bichromophore Systeme	39
2.5.1	N ¹ -(1-Nonyldecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid-N ² ,N ¹ - (1,2-ethyl)-[1,8-dicarbonsäure-naphthalimid] (26)	40
2.5.2	N ¹ -(1-Nonyldecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid-N ² ,N ¹ - (1,2-ethyl)-[3,6-didecyloxy-1,8-dicarbonsäure-naphthalimid] (30).....	43
2.5.3	N ² ,N ³ -Bis-(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12- hexacarbonsäure-2,3:8,9:11,12-trisimid-N ¹ ,N ¹ -(1,2-ethyl)naphthalimid (33)	46
2.5.4	N ² ,N ³ -Bis-(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure- 2,3:8,9:11,12-trisimid-N ¹ ,N ¹ -(1,2-ethyl)-3,6-didecyloxy-naphthalimid (34).....	48
2.6	Fluoreszenzfarbstoffe für den langwellig sichtbaren und NIR Bereich.....	51
2.6.1	Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimide	51
2.6.2	Synthese der Vorstufen	52
2.6.2.1	N-(1-Nonyldecyl)-1,8-naphthalimid (35).....	52
2.6.2.2	N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-1,8-naphthalimid (36)	52
2.6.2.3	N-(1-Nonyldecyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (39).....	53
2.6.2.4	N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (40)	54
2.6.3	Synthese und Eigenschaften von N,N'-Bis-(1-nonyldecyl)terrylen-3,4:11,12- tetracarbonsäurebisimid (41).....	54
2.6.4	N-(1-Nonyldecyl)-N'-(2,5-di-tert-butylphenyl)terrylen-3,4:11,12- tetracarbonsäurebisimid (42).....	56
2.6.5	N-(1-Hexylheptyl)-N'-(2,5-di-tert-butylphenyl)terrylen-3,4:11,12- tetracarbonsäurebisimid (44).....	57
2.6.6	Problematik der Terrylenbisimid-Synthese.....	58
2.6.7	Kernerweiterung von Terrylenbisimid	60
2.7	Bichromophore Systeme im langwellig sichtbaren Bereich: Die Vereinigung zweier Konzepte	66
2.7.1	Synthese der Vorstufen	66
2.7.1.1	N-(1-Nonyldecyl)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäure-3,4-imid-11,12- anhydrid (48).....	68
2.7.2	Synthese des bichromophoren Systems aus Terrylen-, und Perylenbisimid.....	69
2.7.2.1	Kupplungsversuch zwischen 26 und 39	69
2.7.2.2	Testreaktionen	70
2.7.2.3	N-(1-Nonyldecyl)-N'-[N''-(1-hexylheptyl)-N'''-(2,3,5,6- tetramethylphenyl-4-yl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid]- terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimid (52).....	74
2.7.3	Darstellungsversuch von 52 durch Modifikation der Ankergruppe.....	78
2.7.4	Darstellungsversuch eines unsymmetrisch substituierten Quatterrylenbisimids ..	80
2.8	Der Solarkollektor	84
2.8.1	Herstellung der Kollektorplatten.....	84

2.8.2	GPC-Analyse des Kollektormaterials	85
2.8.3	Einfluss der Farbstoffkonzentration auf die Effizienz	88
3	Zusammenfassung	91
4	Experimenteller Teil	93
4.1	Allgemeine Arbeitstechnik	93
4.2	Reinigungsmethoden	93
4.2.1	Dünnschichtchromatographie	93
4.2.2	Säulenchromatographie	94
4.3	Analytik	95
4.3.1	Kernresonanzspektroskopie (NMR)	95
4.3.2	Massenspektrometrie	96
4.3.3	Infrarotspektroskopie	96
4.3.4	UV/VIS-Spektroskopie	96
4.3.5	Fluoreszenzspektroskopie	97
4.3.6	Elementaranalytik	97
4.3.7	Gelpermeationschromatographie	98
4.3.8	Chemikalien	98
4.4	Synthese der bicyclischen ESIPT-Verbindungen	99
4.4.1	2-Pyrimidin-2-yl-anisol (15)	99
4.4.2	2-Pyrimidin-2-yl-phenol (16)	100
4.4.3	5-tert-Butyl-1,3-dimethoxy-2-pyrimidin-2-yl-benzol (17)	101
4.4.4	5-tert-Butyl-1,3-dihydroxy-2-pyrimidin-2-yl-benzol (18)	102
4.5	Syntheseroute zu Hydroxy-tetraazaperylen - der ESIPT-Verbindung auf Perylen-Basis	104
4.5.1	N,N'-[(9,10-Dioxo-9,10-dihydroanthracen-1,5-diyl)-bis-(iminomethylyden)]-bis-(N-methylmethan ammonium)dichlorid (19)	104
4.5.2	1,3,7,9-Tetraazaperylene (20)	105
4.5.3	Hydroxy-1,3,7,9-tetraazaperylene (21)	106
4.6	Syntheseroute zu bichromophoren Systemen	107
4.6.1	Synthese der Vorstufen	107
4.6.1.1	N-(2-Hydroxyethyl)-1,8-naphthalimid (24)	107
4.6.1.2	N-(2-Bromethyl)-1,8-naphthalimid (25)	107
4.6.1.3	3,6-Didecyloxy-1,8-naphthalindicarbonsäureanhydrid (27)	108
4.6.1.4	N-(2-Hydroxyethyl)-3,6-didecyloxy-1,8-naphthalindicarbonsäureimid (28)	110
4.6.1.5	N-(2-Bromethyl)-3,6-didecyloxy-1,8-naphthalindicarbonsäureimid (29) ..	111

4.6.1.6	Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid (22).....	113
4.6.1.7	N-(1-Nonyldecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid (23).....	114
4.6.1.8	N ¹ ,N ² -Bis-(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bisimid-11,12-anhydrid (31).....	115
4.6.1.9	N ¹ , N ² -Bis-(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3;8,9;11,12-trisimid (32)	116
4.6.2	Kupplungsreaktionen	117
4.6.2.1	N1-(1-Nonyldecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid-N2,N'-(1,2-ethyl)-[1,8-dicarbonsäure-naphthalimid] (26)	117
4.6.2.2	N ¹ -(1-Nonyldecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid-N ² ,N'-(1,2-ethyl)-[3,6-dicycloxy-1,8-dicarbonsäure-naphthalimid] (30).....	119
4.6.2.3	N ² ,N ³ -Bis-(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9:11,12-trisimid-N ¹ ,N'-(1,2-ethyl)naphthalimid (33)	120
4.6.2.4	N ² ,N ³ -Bis-(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9:11,12-trisimid-N ¹ ,N'-(1,2-ethyl)-3,6-dicycloxy-naphthalimid (34)	122
4.7	Syntheseroute zu symmetrischen und unsymmetrischen Terrylenbisimiden	124
4.7.1	Synthese der Vorstufen	124
4.7.1.1	N-(1-Nonyldecyl)-1,8-naphthalimid (35).....	124
4.7.1.2	N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-1,8-naphthalimid (36)	125
4.7.1.3	N-Phenyl-1,8-naphthalimid.....	126
4.7.1.4	N,N'-Bis-(1-nonyldecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (37)....	127
4.7.1.5	N-(1-Nonyldecyl)-3,4,9,10-perylene-tetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid (38).....	128
4.7.1.6	N-(1-Nonyldecyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (39).....	129
4.7.1.7	N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (40)	131
4.7.2	Synthese der Terrylenbisimide.....	132
4.7.2.1	N,N'-Bis-(1-nonyldecyl)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäure-bisimid (41)	132
4.7.2.2	N-(1-Nonyldecyl)-N'-(2,5-di-tert-butylphenyl)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimid (42).....	134
4.7.2.3	N-(1-Hexylheptyl)-N'-(2,5-di-tert-butylphenyl)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimid (44).....	136
4.8	Synthese der annelierten Terrylen-Derivate.....	137
4.8.1	N,N',N''-Tris-(1-nonyldecyl)benzo[ghi]terrylen-3,4:6,7:11,12-hexacarbonsäure-3,4:6,7:11,12-trisimid (45) und N,N',N'',N'''-Tetrakis-(1-nonyldecyl)-dibenzo[ghi,tuv]terrylen-3,4:6,7:11,12:14,15-octacarbonsäure-3,4:6,7:11,12:14,15-tetrakisimid (46)	137
4.9	Syntheseroute zum bichromophoren Perylen-Terrylen-System	140
4.9.1	Synthese der Vorstufen	140

4.9.1.1	N-(1-Nonyldecyl)terrylen-3,4,11,12-tetracarbonsäure-3,4-imid-11,12-anhydrid (48)	140
4.9.1.2	Darstellungsversuch von N-(1-Nonyldecyl)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimid	141
4.9.1.3	Darstellungsversuch von N-(1-Nonyldecyl)-N'-(2-bromethyl)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimid	142
4.9.2	Kupplungsreaktionen	143
4.9.2.1	Darstellungsversuch von N-(1-Nonyldecyl)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimid-N',N ¹ -(1,2-ethyl)-N ² -(1-nonyldecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid	143
4.9.2.2	N-(1-Hexylheptyl)-N'-[N''-(1-hexylheptyl)-N'''-(2,3,5,6-tetramethylphenyl-4-yl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid]-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (50)	143
4.9.2.3	N ² ,N ³ -Bis-(1-hexylheptyl)-N ¹ -[N-(1-hexylheptyl)-N'-(2,3,5,6-tetramethylphenyl-4-yl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid]-benzo[ghi]perylene-2,3:8,9:11,12-hexacarbonsäuretrisimid (51)	145
4.9.2.4	N-(1-Nonyldecyl)-N'-[N''-(1-hexylheptyl)-N'''-(2,3,5,6-tetramethylphenyl-4-yl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid]-terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimid (52)	147
4.9.3	Synthesevariante für 52 mit Formamiden	148
4.9.3.1	N-(4-Formylamino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-N'-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (53)	148
4.9.3.2	Darstellungsversuch von 52	149
4.9.4	N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid (54)	150
4.9.5	N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-9-iod-3,4-perylene-dicarbonsäureimid (55)	151
4.9.6	N-(1-Nonyldecyl)-9-iod-3,4-perylene-dicarbonsäureimid (56)	152
4.9.7	Darstellungsversuch von N-(1-Nonyldecyl)-9-[N'-(2,5-di-tert-butylphenyl)perylene-9-yl-3,4-dicarbonsäureimid]perylene-3,4-dicarbonsäureimid	154
Anhang		157
A.1	Kristallstrukturdaten	157
A.2	Einheiten und Abkürzungen	167
A.3	Lebenslauf	169
Abbildungsverzeichnis		171
Tabellenverzeichnis		175
Literaturverzeichnis		177

1 Allgemeiner Teil

1.1 Einleitung

Die Nutzung alternativer Energiequellen steht, im Hinblick auf den steigenden Energiebedarf, der Knappheit fossiler Brennstoffe und nicht zuletzt den Klimawandel, mehr und mehr im Vordergrund aktueller Forschung. Neben Wind- und Wasserkraft, ist die Solarenergie die Alternative mit dem höchsten Potenzial den Energiebedarf zu decken. Solarenergie kann mit Halbleiter-Solarzellen in elektrische Energie umgewandelt werden. Ein großer Nachteil der Solarzellen ist ihr hoher Preis. Daher wird nach Wegen gesucht, ihre Effizienz zu steigern. Diese ist zur Zeit noch niedrig. Die Silizium-Solarzelle, beispielsweise, arbeitet wegen ihres Elektronenband-Systems bei einer Strahlungswellenlänge von etwa 1100 nm mit maximaler Effizienz. Ein großer Teil des Sonnenspektrums, gerade der intensitätsstarke, kurzwellige Bereich, wird daher nicht optimal genutzt und längerwellige NIR-Strahlung geht völlig verloren (Abbildung 1.1.1).

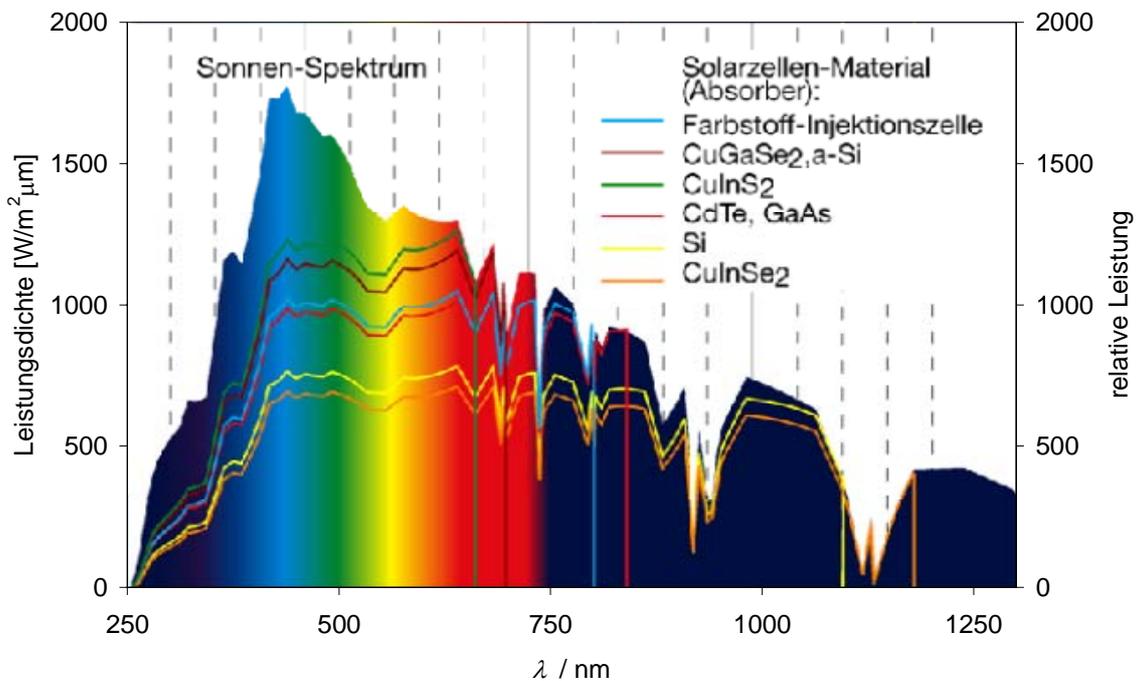


Abbildung 1.1.1: Sonnenspektrum und relative Energieleistung einiger Solarzellen-Materialien¹

Eine Möglichkeit die Sonnenstrahlung mit Hilfe von Solarzellen ökonomischer zu nutzen, ist die Konzentration des einfallenden Sonnenlichts. Dazu werden bisher nur optische Lichtsammelsysteme, wie Linsen oder Spiegel eingesetzt. Der Nachteil dieser optischen Solarkollektoren ist, dass dafür ständig auf direkt einfallendes Sonnenlicht notwendig ist. Zwar gibt es großflächige Regionen auf der Erde, in denen die Bedingungen optimal sind, jedoch ist der Energiebedarf dort eher klein. Ein Energietransport in Regionen mit hohem Energieverbrauch wäre aufwändig und teuer.

Fluoreszenzsolarkollektoren dagegen können aufgrund ihrer Funktionsweise (siehe Kap. 1.1.1) auch diffuses Sonnenlicht, wie es in unseren Breiten bedingt durch den bewölkten Himmel vorkommt, einfangen und konzentrieren, und so eine kontinuierliche Energieerzeugung gewährleisten. Das Prinzip des Fluoreszenzsolarkollektors wurde in Szintillationszählern angewendet und erstmals 1949 von W. A. Shurcliff und R. C. Jones (*Polaroid Corporation*) in Cambridge, Massachusetts beschrieben.² Das Aufkonzentrieren von Licht wurde 1960 von R. L. Garwin (*Columbia University*) in New York beschrieben.³ Die Nutzung der Sonnenenergie mit Fluoreszenzsolarkollektoren wurde fast zeitgleich und unabhängig voneinander von den Gruppen W. H. Weber und J. Lambe (*Ford Motor Company*) 1976 in Dearborn, Michigan und A. Goetzberger und W. Greubel (*Fraunhofer-Gesellschaft*) 1977 in Freiburg beschrieben.^{4,5} Seit dieser Zeit erschienen zahlreiche Veröffentlichungen und Reviews, was für das große Interesse an dieser Technologie spricht.^{6,7,8}

1.1.1 Funktionsweise des Fluoreszenzsolarkollektors

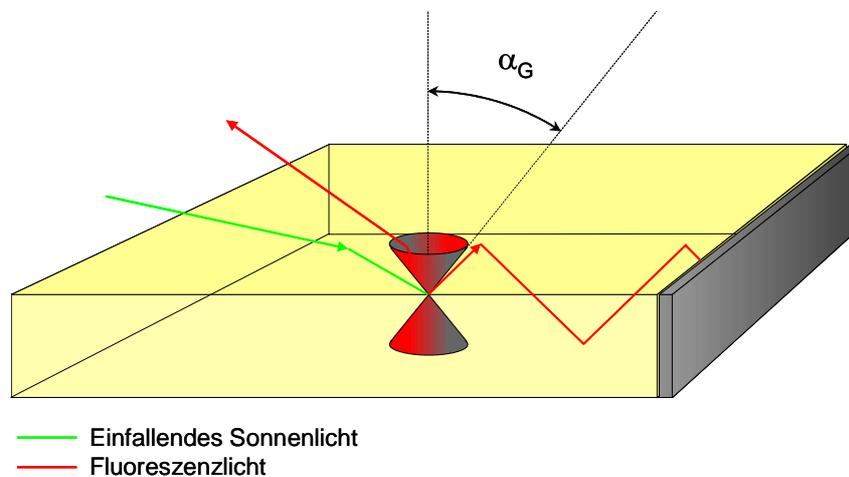


Abbildung 1.1.2: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Fluoreszenzsolarkollektors

Der Solarkollektor ist eine planparallele, hochtransparente Platte, meist bestehend aus einem polymeren Trägermaterial, in der ein oder mehrere Fluoreszenzfarbstoffe in geeigneter Konzentration homogen gelöst vorliegen. Das Sonnenlicht dringt in den Kollektor ein und der Teil des Spektrums, der im Absorptionsbereich des Fluoreszenzfarbstoffs liegt, wird absorbiert. Die aufgenommene Energie wird dann als Fluoreszenzlicht isotrop über den Raum emittiert. Das ist der entscheidende Punkt, warum es unerheblich ist, ob das Sonnenlicht direkt oder diffus einfällt. Unabhängig davon, aus welcher Richtung die einzelnen Photonen eintreffen, werden sie absorbiert, d.h. die Farbstoffmoleküle werden in einen höheren elektronischen Zustand angeregt. Ab diesem Zeitpunkt beginnt mit der Fluoreszenz ein neuer Prozess. Das Aufkonzentrieren des Fluoreszenzlichts findet nun längs der Platte über Totalreflexion statt. Der Großteil des Lichts trifft außerhalb des Grenzwinkels für Totalreflexion (α_G) (siehe Abbildung 1.1.2) vom Platteninneren auf die Oberfläche auf und wird daher reflektiert und an die Kanten der Platte geleitet. An den Kanten sind schließlich die Solarzellen so angebracht, dass sie in direkter Verbindung mit dem Plattenmaterial stehen, und keine Luftschicht dazwischen liegt. Es ist auch möglich, und wegen der niedrigeren Kosten sogar von Vorteil, nur an einer Kante Solarzellenmaterial anzubringen und die übrigen Kanten zu verspiegeln.

1.1.2 Anforderungen an die Fluoreszenzfarbstoffe

Abgesehen von den baulich bedingten Effizienzverlusten, wie den Strahlungsverlust innerhalb des Grenzwinkels für Totalreflexion, der den sog. Verlustkegel beschreibt (siehe Abb. 1.2), gibt es weitere Verlustquellen, zu deren Minimierung Anforderungen an die Fluoreszenzfarbstoffe gestellt sind.

Zum Einen gibt es Verluste durch mangelnde Absorption, da der Absorptionsbereich eines Fluoreszenzfarbstoffs in der Regel nur einen kleinen Teil des Sonnenspektrums abdeckt, und somit der nicht absorbierte Teil verloren geht. Durch die Herstellung von Farbstoffen mit breitem Absorptionsspektrum kann die Effizienz erhöht werden.

Ein hoher molarer Extinktionskoeffizient der Farbstoffe ist von Vorteil, da weniger Substanz benötigt wird und mit geringeren Farbstoffkonzentrationen gearbeitet werden kann. Bei zu hoher Farbstoffkonzentration tritt das Phänomen der Aggregation auf. Die Farbstoffmoleküle stapeln sich dabei übereinander, wodurch die Fluoreszenz gequenchet wird. Man darf also bei der Wahl der Farbstoffkonzentration nicht die maximale, sondern muss eine optimale Absorption als Maßstab nehmen, um die maximale Fluoreszenz zu erhalten.

Weiterhin ist die Fluoreszenzquantenausbeute entscheidend für die Effizienz des Kollektors, denn idealerweise sollte aus jedem absorbierten Photon ein emittiertes resultieren.

Eine weitere Art des Effizienzverlustes tritt während der Leitung des Fluoreszenzlichts in der Platte auf. Es wird immer ein Teil des Fluoreszenzlichts vom Farbstoff reabsorbiert. Dies führt dazu, dass ein zweites Mal ein Teil des Fluoreszenzlichts innerhalb des Verlustkegels durch die Oberfläche der Platte nach außen tritt. Die Reabsorption kann durch eine Erhöhung des Stokes-Shift zwischen Absorptions- und Fluoreszenzbande verringert werden.

Das Fluoreszenzlicht, das schließlich auf die Solarzelle trifft, sollte eine Energie besitzen, die dem Bereich der maximalen Effizienz des Solarzellenmaterials (langwellig sichtbar bis NIR) nahe kommt.

Die Farbstoffe müssen zusätzlich in ausreichendem Maße im Plattenmaterial löslich sein, da nur eine homogene Farbstofflösung die störungsfreie Fluoreszenz gewährleistet. Pigmentteilchen würden Streuzentren im Kollektor bilden und den Wirkungsgrad herabsetzen.

Um eine lange Lebensdauer des Fluoreszenzsolarkollektors zu gewährleisten, müssen die Fluoreszenzfarbstoffe extrem lichtecht sein. Photochemische Prozesse, wie Bindungsspaltung

und damit Zerstörung des Chromophors, dürfen höchstens eine Quantenausbeute von 10^{-8} besitzen.

Um ein marktfähiges Produkt entwickeln zu können, sollte die Synthese der Farbstoffe nicht zuletzt auch wirtschaftlich sein.

Im Folgenden sind die Anforderungen an die Fluoreszenzfarbstoffe noch einmal zusammengefasst:

- Breiter Absorptionsbereich
- Hoher Extinktionskoeffizient
- Hohe Fluoreszenzquantenausbeute
- Großer Stokes-Shift
- Langwellige Fluoreszenz
- Gute Löslichkeit im Trägermaterial
- Hohe Stabilität
- Wirtschaftliche Synthese

Viele dieser erforderlichen Eigenschaften sind voneinander unabhängig oder hängen sogar positiv miteinander zusammen. So hat z.B. ein hoher Extinktionskoeffizient zur Folge, dass die Löslichkeit im Trägermaterial niedriger sein darf, weil weniger Farbstoff benötigt wird. Dies bringt zugleich einen Kostenvorteil mit sich. Ebenfalls miteinander einhergehend sind der große Stokes-Shift und die langwellige Fluoreszenz: je höher der Stokes-Shift, desto langwelliger ist gleichzeitig die Fluoreszenz. Bei einigen dieser Anforderungen jedoch, hat eine Verbesserung der einen, eine Verschlechterung der anderen zur Folge, d.h. man muss ein Optimum der Parameter finden. So findet man bei Farbstoffen mit langwelliger Fluoreszenz (ab 650 nm) häufig ein Absinken der Fluoreszenzquantenausbeute. Als Ursache wird hierfür angegeben, dass die Wahrscheinlichkeit konkurrierender strahlungsloser Prozesse mit steigender Wellenlänge zunimmt. Mögliche Prozesse sind z.B. Internal Conversion und Intersystem Crossing. Zudem kann Fluoreszenzlicht im Wellenlängenbereich der Obertöne der C-H Valenzschwingung (645, 753, 918 nm) wieder gelöscht werden.⁸

Bestimmte erforderliche Eigenschaften der Moleküle können nun gezielt beeinflusst werden. Dazu zählen die Steigerung der Löslichkeit, die Erhöhung des Stokes-Shift, die Verbreiterung des Absorptionsbereichs und die bathochrome Verschiebung der Absorption und damit auch der Fluoreszenz. Es gibt jedoch auch Eigenschaften, wie die Fluoreszenzquantenausbeute, den

Extinktionskoeffizienten und die Stabilität des Moleküls, für die es keine, oder nur eine bedingte theoretische Grundlage gibt und die man erst nach vollendeter Synthese bestimmen kann. Im Folgenden wird eine spezielle, für diese Anwendung viel versprechende Farbstoffklasse, vorgestellt und es werden Wege aufgezeigt, die gezielt zu beeinflussenden Eigenschaften zu verbessern.

1.1.3 Oligo-*peri*-Naphthaline

Oligo-*peri*-Naphthaline bilden die homologe Reihe von in *alpha*-Position kondensierten Naphthalin-Einheiten (Abbildung 1.1.3).

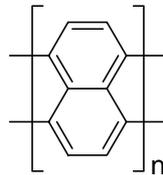


Abbildung 1.1.3: Aufbau der Oligo-*peri*-Naphthaline

Das erste ist das Naphthalin selbst, danach folgen Perylen ($n = 2$), Terrylen ($n = 3$) und Quaterrylen ($n = 4$). Als herausragende Vertreter der Oligo-*peri*-Naphthaline sind die 1913 von Kardos entdeckten Perylenfarbstoffe zu nennen.⁹ Lange Zeit waren sie nur als unlösliche Pigmente bekannt und wurden als Küpenfarbstoffe in der Textilfärberei verwendet. Ihre Fähigkeit zu fluoreszieren wurde erst 1959 von Geissler und Remy entdeckt.¹⁰ Die Ausgangsverbindung für alle fluoreszierenden Perylenfarbstoffe ist Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid (**1**), das selbst noch nicht fluoresziert (vgl. aber Ref.¹¹). Es wird aus Acenaphten, welches im Steinkohleteer vorkommt, in einen technischen Prozess hergestellt.¹¹ Gemäß Abbildung 1.1.4 kann es an den Anhydrid-Gruppen durch Kondensation mit primären Aminen funktionalisiert werden.

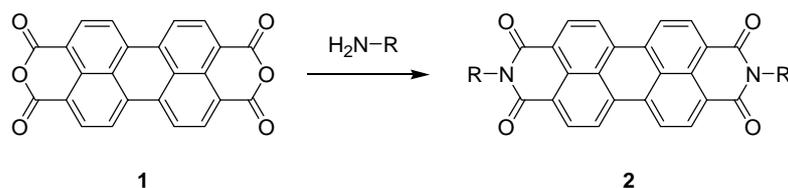


Abbildung 1.1.4: Darstellung von Perylenbisimiden

Der auf diese Weise zugängliche Chromophor (**2**), das Perylenbisimid, zeichnet sich durch seine sehr hohe chemische und thermische Stabilität und Lichtechtheit aus.¹² Die fluoreszierenden Derivate von (**2**) besitzen zudem eine Fluoreszenzquantenausbeute von nahezu 100 %.

Aufgrund dieser hervorragenden Eigenschaften bietet sich an, dieses Chromophor-System als Grundlage für die Entwicklung geeigneter Fluoreszenzfarbstoffe für Solarkollektoren zu verwenden.

1.1.4 Verbesserung der Löslichkeit

Zur Verbesserung der Löslichkeit der Fluoreszenzfarbstoffe in organischen Solventien müssen löslichkeitsfördernde Gruppen an dem Molekül angebracht werden, die im Idealfall das Absorptionsverhalten des Moleküls nicht beeinflussen. Bei **2** ist das an dem Stickstoffatomen möglich. Laut quantenmechanischen Rechnungen weisen die Molekülorbitale sowohl im HOMO, als auch im LUMO am Stickstoffatom Knotenebenen auf.¹³ Daher trägt der Rest R nicht zur Farbigkeit des Chromophors bei. Eine enorme Steigerung der Löslichkeit konnte z.B. mit der Einführung von 2,5-Di-*tert*-butylphenyl-Gruppen erreicht werden.^{6,14} Die 1988 entwickelten sekundären, symmetrischen Alkylketten stellen jedoch bis heute den Standard dar.^{15,16} Die am stärksten etablierte ist die 1-Hexylheptyl-Gruppe, bei höheren Anforderungen an Löslichkeit ist 1-Nonyldecyl die Gruppe der Wahl. Der Farbstoff **3** in Abbildung 1.1.5 z.B. hat als Reinsubstanz aufgrund der langen Alkylketten bereits eine paraffinartige Konsistenz und ist in Chloroform unbegrenzt mischbar.

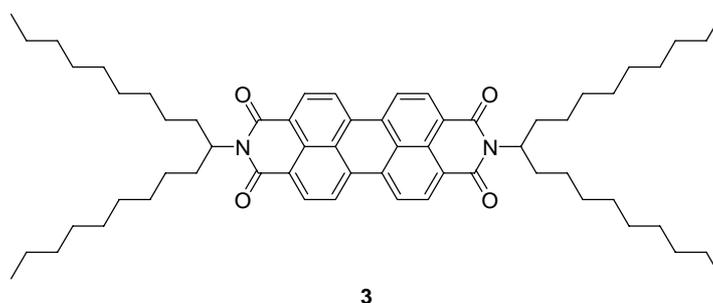


Abbildung 1.1.5: *N,N'*-Bis-(1-nonyldecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid

1.1.5 Der ESIPT-Mechanismus

Prinzipiell muss das Molekül im elektronisch angeregten Zustand eine Energieerniedrigung erfahren, damit die Fluoreszenz einen erhöhten Stokes-Shift aufweist. Dies kann hauptsächlich durch drei Prozesse im angeregten Zustand erreicht werden:

- Relaxation der Solvathülle, wenn sich das Dipolmoment im angeregten Zustand verändert.
- Änderung der Geometrie des Moleküls („TICT“ (Twisted Internal Charge Transfer), Excimer-Bildung, Dewar-Struktur).¹⁷
- Protonenübertragung in intramolekularen H-Brücken: „ESIPT“ (Excited State Intramolecular Proton Transfer).

Die photochemischen Prozesse im angeregten Zustand müssen, um den Stokes-Shift der Fluoreszenzbande zu erreichen, schneller ablaufen als die Fluoreszenzdesaktivierung.

Mit einem Stokes-Shift in der Größenordnung von 10000 cm^{-1} übertrifft der ESIPT-Mechanismus die übrigen Mechanismen deutlich. A. Weller schloss zum ersten Mal auf einen ablaufenden Protonentransfer im angeregten Zustand, als er den ungewöhnlich starken Stokes-Shift in Salicylsäure und dessen Methylester beobachtete.¹⁸ Als Voraussetzung für das Auftreten von ESIPT muss das Strukturelement eines H-Chelattrings, einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung, im Molekül vorhanden sein.

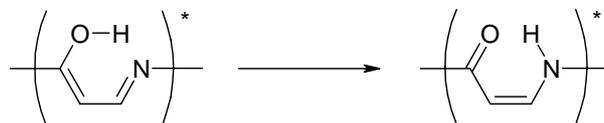


Abbildung 1.1.6: Protonentransfer im angeregten Zustand

Wie im Beispiel von Abbildung 1.1.6, wird nach der Anregung die kovalente Bindung zwischen dem Proton und dem Sauerstoffatom geschwächt und gleichzeitig die ursprüngliche Wasserstoffbrückenbindung zu einem Stickstoffatom gestärkt. Dieses Strukturelement liegt z.B. in 2,2'-Bipyridin-3,3'-diol vor, einer bekannten ESIPT-Verbindung.¹⁹ Der Stokes-Shift zwischen Absorption und Emission beträgt bei diesem Molekül über 100 nm.

Es ist nun denkbar, derartige Strukturelemente gezielt in bereits etablierte Fluoreszenzfarbstoff-Systeme einzubauen.

1.1.6 Der Förster-Mechanismus des Energietransfers

Im Gegensatz zum ESIPT-Mechanismus, soll bei Anwendungen des Förster-Mechanismus des Energietransfers gerade Reabsorption des Fluoreszenzlichts stattfinden. Der Unterschied liegt jedoch hier in einer Energieübertragung zwischen zwei verschiedenen Fluoreszenzfarbstoffen, d.h. Farbstoffen mit unterschiedlichem Absorptionsbereich. Eine Anwendung in der bioorganischen Chemie bietet das Phänomen des „Fluoreszenz Resonanz Energie Transfers“ (FRET), wodurch biochemische Prozesse in Echtzeit verfolgt werden können.²⁰ Der Energietransfer findet hier zwischen zwei Fluoreszenzfarbstoffen nach dem Förster-Mechanismus statt.²¹ So kann man Distanzen oder Veränderungen von Distanzen in Biomolekülen messen. Voraussetzungen hierfür sind:

- Man muss zwei Fluoreszenzfarbstoffe, sog. Sonden an dem zu erforschenden Biomolekül anbringen: eine Donorsonde und eine Akzeptorsonde.
- Das Überlappungsintegral zwischen der Fluoreszenzbande des Donors und der Absorptionsbande des Akzeptors muss möglichst groß sein.

Der kürzerwellig absorbierende Donor gibt nun seine aufgenommene Energie an den Akzeptor ab. Man beobachtet eine Auslöschung der Fluoreszenz des Donors in Abhängigkeit der Distanz zwischen Donor und Akzeptor. Die Messung der Distanz ist jedoch relativ ungenau, da sie durch mehrere Störfaktoren beeinflusst wird. Da es sich bei dem Energietransfer um Dipol-Dipol-Wechselwirkungen handelt, ist die Orientierung der Farbstoffe für den Übergang von entscheidender Bedeutung. Ein weiteres Problem stellt die Reabsorption des eigenen Fluoreszenzlichts vom Donor dar, da sie eine Auslöschung der Fluoreszenzbande des Donors durch FRET vortäuscht.

Nutzt man dieses Prinzip für die Fluoreszenzsolarkollektoren, so kann man mit mehreren Chromophoren den Absorptionsbereich verbreitern und erhalte überwiegend oder ausschließlich die Fluoreszenz des längstwelligsten Farbstoffs. Denkbar wären z.B. Mischungen von Farbstoffen in der Kollektorplatte. Allerdings müssten die Farbstoffkonzentrationen sehr hoch sein, damit die Energieübertragung nach dem Förster-Mechanismus ablaufen kann. Eine zu hohe Konzentration bringt die bereits erwähnten,

störenden Nebeneffekte mit sich. Bei geringer Konzentration der Farbstoffe würde die Energie über die Fluoreszenz übertragen werden, was erneut zu den besprochenen Strahlungs- und Effizienzverlusten führte. Eine Lösung dieses Problems wäre, die Chromophore kovalent miteinander zu verbinden. Man erzeugt so eine extrem hohe lokale Konzentration des längerwelligen Chromophors in Bezug auf den kürzerwelligen, und die Energieübertragung nach dem Förster-Mechanismus kann nahezu verlustfrei ablaufen.

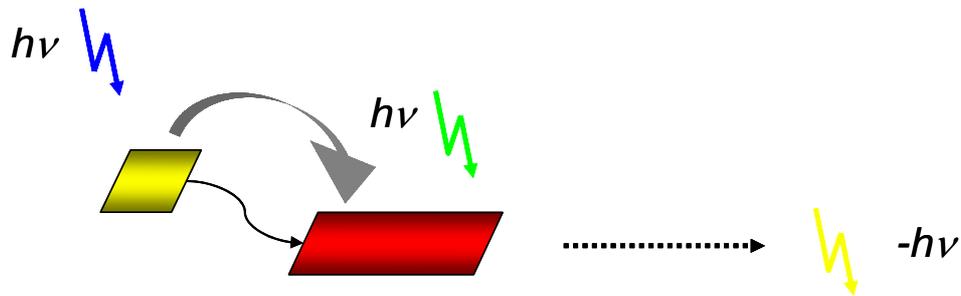


Abbildung 1.1.7: Schematische Darstellung vom Ablauf des Förster-Mechanismus; Das gelbe Parallelogramm stellt den kürzerwelligen, das rote den längerwelligen Chromophor dar

In Abbildung 1.1.7 ist dargestellt, wie blaues Licht vom kürzerwellig absorbierenden Chromophor absorbiert, die Energie auf den längerwellig absorbierenden Chromophor übertragen und von diesem, in Form von gelbem Licht, wieder abgegeben wird. Zusätzlich findet auch die Absorption von grünem Licht statt und resultiert ebenfalls in gelbem Fluoreszenzlicht.

1.1.7 Bathochrome Verschiebung der Absorption

Um die Lage der Absorptionsbande in den längerwelligen Bereich zu verschieben, muss das chromophore System verändert werden. Ausgehend von **2** gibt es zwei prinzipielle Möglichkeiten dies zu erreichen.

Der polycyclische Teil des Chromophors, auch als „Kern“ bezeichnet, kann z.B. mit Donorgruppen substituiert werden. **2** ist ein Akzeptor- π -Akzeptor-System. Die Einführung einer Elektronen schiebenden Gruppe „schaltet“ einen Donor in das System und es resultiert ein Akzeptor- π -Donor- π -Akzeptor-System. Dieses System stellt ein inverses Farbsystem nach König dar und hat einen deutlichen bathochromen Shift zur Folge.²²

Die andere Möglichkeit ist, den Kern des Chromophors um eine Naphthalin-Einheit zu erweitern. Die maximale Absorption von Terrylenbisimid ist im Vergleich zu Perylenbisimid um 125 nm bathochrom verschoben.

1.2 Motivation

In dieser Arbeit sollen Fluoreszenzfarbstoffe entwickelt werden, die in Solarkollektoren Verwendung finden können. Dabei werden sich oben genannte Konzepte nach dem Analogie-Prinzip zu Nutze gemacht, um die Eigenschaften der Farbstoffe zu optimieren. Die Konzepte können einzeln angewendet, aber auch kombiniert werden. Des Weiteren soll stets darauf geachtet werden, soweit möglich kostengünstige Standardchemikalien zu verwenden, da die Farbstoffe Prototypen für die industrielle Produktion darstellen sollen. Der Blick auf die Anwendung steht im Vordergrund dieser Arbeit, das bedeutet, dass im Einzelfall aus Sicht der Grundlagenforschung interessante Gebiete nicht tiefer gehend erforscht werden sollen.

1.3 Problemstellung

Die präparativen und analytischen Ziele dieser Arbeit sind im Folgenden aufgeführt:

- Synthese von neuen ESIPT-Verbindungen analog zu der Verbindung 2,2'-Bipyridin-3,3'-diol. Insbesondere die Synthese von Verbindungen mit veränderter Symmetrie und die Untersuchung des Einfluss auf den ESIPT-Mechanismus.
- Einbau des ESIPT-Strukturelements in Perylenverbindungen.
- Kupplung von Chromophoren mit unterschiedlichem Absorptionsbereich zu bichromophoren Systemen und die Untersuchung ihrer optischen Eigenschaften.
- Synthese von unsymmetrisch substituierten Terrylenbisimiden und dessen kopplungsfähigen Derivaten.
- Darstellung von kernerweiterten Terrylen-Verbindungen und Untersuchung ihrer optischen Eigenschaften.

- Herstellung von Fluoreszenzsolarkollektoren unter optimalen Polymerisationsbedingungen von PMMA sowie Untersuchung ihrer Effizienz in Abhängigkeit der Farbstoffkonzentration.

2 Theoretischer Teil

2.1 2,2'-Bipyridin-3,3'-diol (BP(OH)₂)

2.1.1 Eigenschaften von BP(OH)₂ und seiner Derivate

Bei der Anregung $S_1 \leftarrow S_0$ vollzieht BP(OH)₂ einen Transfer von 2 Protonen der Wasserstoffbrückenbindungen zu den Stickstoffatomen. Es entsteht ein zentrosymmetrisches Phototautomer.¹⁹ Kennzeichnend für dieses System ist eine hohe Absorption und Fluoreszenzanisotropie, nahe am theoretischen Maximum. Die Fluoreszenzquantenausbeute des Phototautomers η_f beträgt etwa 0.3 bei Raumtemperatur. Die Substitution der Grundstruktur mit Methylgruppen an Position 5 oder an den Positionen 5,5' (vgl. Abbildung 2.1.1) zeigt fast keine Veränderungen der photophysikalischen Eigenschaften.¹⁹ Die CH₃-Substitution in meta-Stellung zum Pyridin-Stickstoff verursacht also keine substantielle Beeinflussung der intramolekularen H-Brückenbindung. Die CH₃-Substitution in 6,6'-Position zeigt jedoch eine stärkere Abweichung der Geometrie von der Grundstruktur BP(OH)₂ im S₀ Grundzustand und damit einen Einfluss des elektronenliefernden Charakters auf die Wasserstoffbrückenbindungen.²³ Wird die Grundstruktur erheblich modifiziert, beispielsweise durch Wegnahme einer OH-Gruppe, und damit einer H-Brückenbindung, so sinkt die Fluoreszenzquantenausbeute des Phototautomers um zwei Größenordnungen. Borowicz et al. haben die Änderung der spektralen Eigenschaften in Abhängigkeit elektronenliefernder (-CH₃), und -ziehender (-COOH, -COOCH₃) Substituenten an den Positionen 6 bzw. 6,6' (vgl. Abbildung 2.1.1) von BP(OH)₂ und BP(OH) untersucht.²³

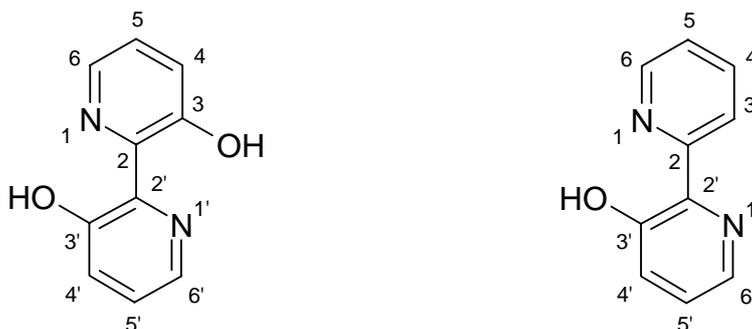


Abbildung 2.1.1: Stammverbindungen BP(OH)₂ und BP(OH)

Diese Studie brachte folgende Ergebnisse: Alle untersuchten Moleküle sind planar und die meisten charakteristischen Eigenschaften der Stammverbindungen BP(OH)₂ und BP(OH) bleiben im Wesentlichen erhalten. Sie zeigen ausschließlich Fluoreszenz mit einem starken Stokes Shift, emittiert von dem jeweiligen Phototautomer, das durch Protonentransfer im angeregten S₁ Zustand entsteht. Elektronenliefernde Substituenten erhöhen die Elektronendichte am Pyridin-Stickstoff und stärken die H-Brückenbindung, da sich die N...H-, und die N...O-Abstände verkürzen. Die einfache CH₃-Substitution hebt die Zentrosymmetrie des Moleküls auf, was eine Senkung der Fluoreszenzquantenausbeute von $\eta_f \approx 0.3$ auf $\eta_f \approx 0.2$ zur Folge hat. In 6,6'-Dimethyl-BP(OH)₂ ist die Zentrosymmetrie wiederhergestellt und die Fluoreszenzquantenausbeute ist wieder ähnlich derer von BP(OH)₂. In 6-Methyl-BP(OH) erhöht die Methylgruppe die Fluoreszenzquantenausbeute sogar um eine Größenordnung. Der starke elektronenziehende Einfluss von COOH-, und COOCH₃-Gruppen schwächt die H-Brückenbindungen andererseits deutlich, was belegt wird durch eine Vergrößerung der N...H-Abstände. Der η_f -Wert von BP(OH)₂-6-COOH ähnelt eher dem von BP(OH), als dem der Stammverbindung BP(OH)₂. BP(OH)-6-COOH zeigt fast gar keine Fluoreszenz mehr. Der Effekt einer fehlenden intramolekularen H-Brückenbindung auf die Fluoreszenzquantenausbeute ist also enorm. Durch eine geeignete Wahl der Substituenten an der sensitiven ortho-Position bzgl. des Pyridin-Stickstoffs kann der intramolekulare Protonentransfer also moduliert werden.

2.1.2 Bekannte Synthesewege zur Darstellung von BP(OH)₂

Tiecco et al. entwickelten 1986 eine Synthese von Orellin (3,3'-4,4'-Tetrahydroxybipyridin).²⁴ Sie kuppelten 2-Brom-3,4-dimethoxypyridin mit NiCl₂, Triphenylphosphin und Zink, gefolgt von einer Etherspaltungsreaktion. Trotz einer guten Ausbeute der Kupplungsreaktion ist diese Reaktion ungeeignet für die Darstellung vieler BP(OH)₂-Derivate, da man mit ihr nur symmetrische Bipyridine herstellen kann.

Eine weitere Synthesemöglichkeit von BP(OH)₂ geht von Futil (Abbildung 2.1.2) aus, das mit einer Zinke-Umlagerung in einem Schritt zu dem Produkt reagiert.²⁵ Störend ist hier die

Bildung von Nebenprodukten: Konzentrationsabhängig bildet sich, durch Dimerisierung des Furils, das Pyrazin. Des Weiteren entsteht neben dem Pyridin auch das Pyrrol.

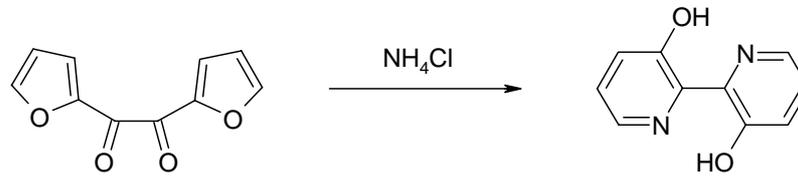


Abbildung 2.1.2: Reaktionsgleichung von Fural mit NH_4Cl zu $\text{BP}(\text{OH})_2$

Die Darstellung der unsymmetrischen $\text{BP}(\text{OH})_2$ -Derivate von Borowicz et al. verläuft über eine Palladium-katalysierte C-C-Kupplung der Grignard-Verbindung der einen Komponente mit der Bromverbindung der anderen.²³ Allerdings sind hierbei die Hydroxylgruppen als Methylether geschützt und müssen daher durch eine anschließende Etherspaltung wieder entschützt werden.

2.2 Darstellung von $\text{BP}(\text{OH})_2$ und seiner Derivate mit Negishi Kupplung

2.2.1 Herstellung der Vorstufen

Als Kupplungskomponenten werden 2-Brom-3-hydroxypyridin und seine Derivate eingesetzt. Zu deren Herstellung wird von den 3-Hydroxypyridinen ausgegangen, die dann an Position 2 bromiert werden (Abbildung 2.2.1).²⁴

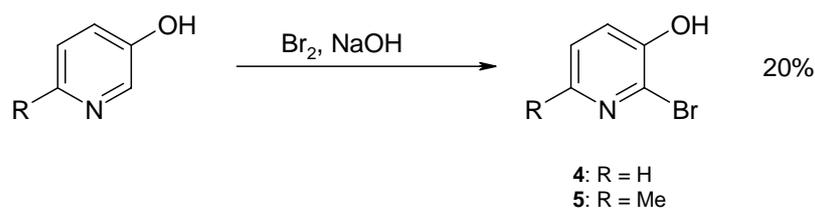


Abbildung 2.2.1: Bromierung von 3-Hydroxypyridin

Brom bildet in wässriger Natronlauge Natriumbromid und Natriumhypobromid. Das Hypobromid greift elektrophil am Pyridinkern, in ortho-Stellung zur Hydroxylgruppe und zum Pyridin-Stickstoff an. Die Tatsache, dass trotz der Sperrung der ebenfalls reaktiven Stelle an 6-Position mit Methyl die Ausbeute der Reaktion gleich bleibt beweist, dass keine Isomere gebildet werden.

Um einen Vergleich der Kupplungsreaktionen mit geschützter und ungeschützter OH-Gruppe anzustellen, wird 2-Brom-3-methoxypyridin **6**, der Methylether von Verbindung **4** hergestellt (Abbildung 2.2.2).²⁶

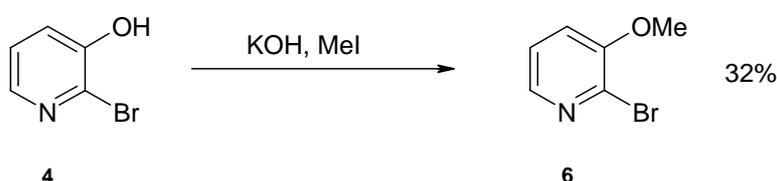


Abbildung 2.2.2: Schützen der OH-Gruppe

Im polaren, aprotischen Lösungsmittel (DMSO) wird die OH-Gruppe von Verbindung **1** selektiv deprotoniert und geht dann mit Methyljodid eine S_N2 -Reaktion ein.

2.2.2 Kupplungsreaktionen

Die Verbindungen **4**, **5** und **6** liegen nun für die Kupplungsreaktionen vor. Die Negishi-Kupplung, eine Palladium katalysierte C-C-Kupplung von Zinkorganylen mit Arylhalogeniden, wird in der Literatur als sehr effektive Reaktion für die Bildung von 2,2'-Bipyridinen folgendermaßen beschrieben:²⁷

tert-Butyllithium wird bei -78°C mit 2-Brompyridin zur Reaktion gebracht, wobei ein Halogen-Metallaustausch erfolgt. Die Lithiumverbindung wird anschließend mit Zinkchlorid bei Raumtemperatur transmetalliert. Schließlich wird ein Palladium(0)-Komplex, ein Phosphan als Ligand (hier: *t*Bu₃P) und ein 2-Chlorpyridinderivat als zweite Kupplungskomponente zugegeben und unter Rückfluss erhitzt. Die Ausbeuten betragen bis zu 80%. Die verwendeten 2-Halogenpyridine sind an Position 5 unterschiedlich substituiert, es wird jedoch kein Beispiel mit einer ungeschützten OH-Gruppe beschrieben.

Zunächst wurde diese Arbeitsvorschrift für die Kupplung von **6**, die Darstellung des symmetrischen 3,3'-Dimethoxy-2,2'-bipyridin mit geschützten OH-Gruppen, angewendet, allerdings mit PPh_3 als Phosphanligand, statt $t\text{Bu}_3\text{P}$ (Abbildung 2.2.3).

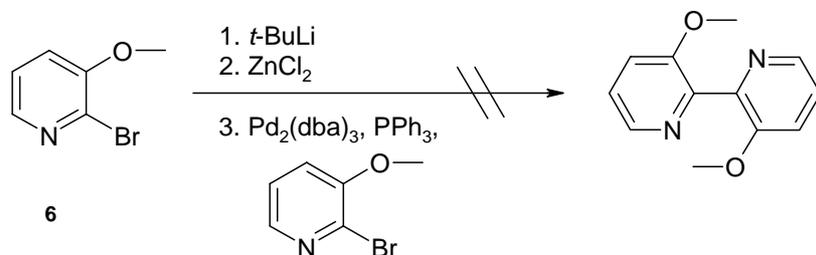


Abbildung 2.2.3: Versuch zur Darstellung von 3,3'-Dimethoxy-2,2'-bipyridin

Unerwarteterweise konnte bei dieser Reaktion das gewünschte Produkt nicht nachgewiesen werden. Grund hierfür könnte die sterische Hinderung an beiden Komponenten sein.

Dieselbe Arbeitsvorschrift wurde für die Kupplungen der Verbindungen **4** und **5** verwendet, jedoch mit einem zusätzlichen Äquivalent *tert*-Butyllithium pro vorhandener Hydroxygruppe. Bei der Kupplung der ungeschützten Verbindung **4** (Abbildung 2.2.4) wurde, bereits unmittelbar nach der Zugabe der zweiten Komponente, bei Bestrahlung mit UV-Licht (366 nm), die grüne Fluoreszenz des Produkts sichtbar.

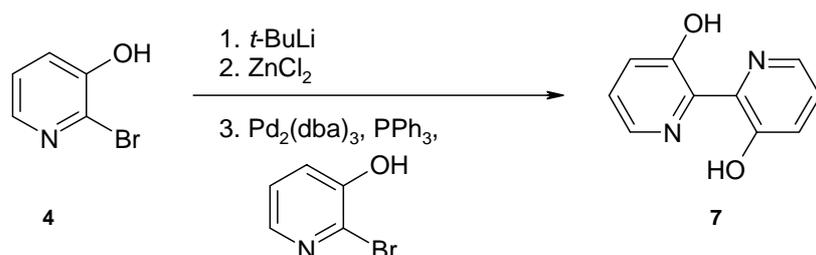


Abbildung 2.2.4: Darstellung von BP(OH)_2 (**7**) mit ungeschützten Hydroxygruppen

Nach Aufarbeitung und Säulenchromatographie ergaben die vereinigten, fluoreszierenden Fraktionen eine quantitative Umsetzung. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war jedoch eine Verunreinigung im aliphatischen Bereich zu sehen und die Signale im Arylbereich konnten nicht eindeutig zugeordnet werden. Versuche, das Produkt umzukristallisieren blieben erfolglos. Das Produkt wurde massenspektrometrisch nachgewiesen. Angaben zur Ausbeute

dieser Reaktion sind aus diesen Gründen nicht möglich, es kann aber festgehalten werden, dass die Reaktion mit freien OH-Gruppen möglich ist.

Zur Darstellung des nichtsymmetrischen Moleküls 6-Methyl-3,3'-dihydroxy-2,2'-bipyridin (**8**) wird folgende Reaktion durchgeführt (Abbildung 2.2.5):

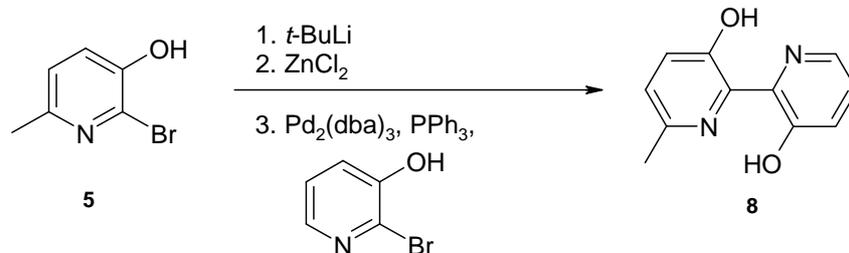


Abbildung 2.2.5: Darstellung von 6-Methyl-BP(OH)₂ (**8**)

Verbindung **5** wird als erste Kupplungskomponente eingesetzt, weil sie durch die Methylgruppe ein stärkeres Nucleophil ist als **4**. Die zinkorganische Verbindung greift in der Kupplungsreaktion nucleophil am Katalysezentrum an. Bei dieser Reaktion konnte ebenfalls unmittelbar nach Zugabe der zweiten Kupplungskomponente Fluoreszenz festgestellt werden. Nach Aufarbeitung und Dünnschichtchromatographie waren interessanterweise drei fluoreszierende Produkte zu identifizieren. Mit der Säulenchromatographie konnte das fluoreszierende Hauptprodukt isoliert werden. Die Signale im ¹H-NMR-Spektrum passen jedoch nicht zu dem gewünschten Produkt **8**. Im aliphatischen Bereich sind zwei verschiedene Methylgruppen zu erkennen, was auf ein Isomergemisch schließen lässt (Abbildung 2.2.6).

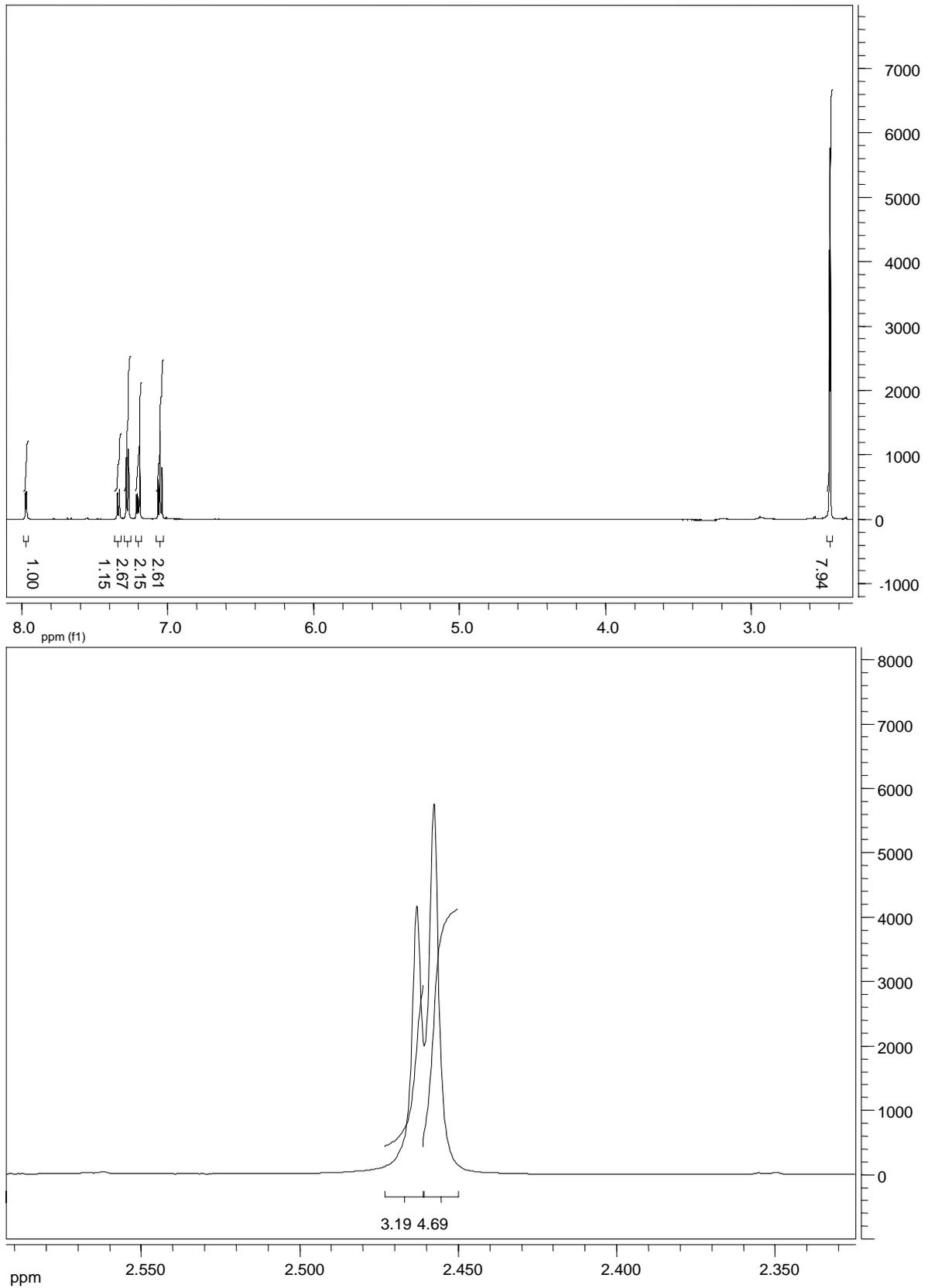


Abbildung 2.2.6: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produkts der Kupplungsreaktion von **4** mit **5**

2.3 Darstellung von 2-Pyrimidin-2-yl-1,3-dihydroxybenzol

Die beiden ESIPT-Zentren in 2,2'-Bipyridin-3,3'-diol stehen sich zentrosymmetrisch gegenüber. Zur erweiterten Studie des ESIPT-Mechanismus erscheint es interessant zu beobachten, welche Auswirkungen eine Symmetrieänderung des Moleküls, wie in Abbildung 2.3.1 skizziert, auf den ESIPT-Mechanismus hat.

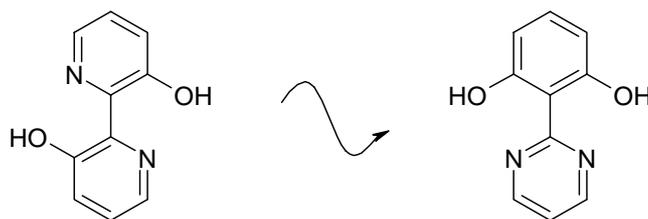


Abbildung 2.3.1: Symmetrieänderung von i nach C_2

Dieses 2-Pyrimidin-2-yl-1,3-dihydroxybenzol ist in der Literatur bisher noch nicht beschrieben.

2.3.1 Synthesestrategie

Für die Darstellung von 2-Pyrimidin-2-yl-1,3-dihydroxybenzol werden die Komponenten 2-Bromresorcin und 2-Brompyrimidin benötigt.

In der Literatur ist eine vierstufige Reaktionssequenz für die Darstellung von 2-Brom-5-*tert*-butyl-1,3-dimethoxybenzol ausgehend von 2,6-Dimethoxyphenol beschrieben (Abbildung 2.3.2).²⁸ Die *tert*-Butylgruppe sollte für die Kupplung keine Störung darstellen, da sie sich an der gegenüberliegenden Seite vom Brom befindet. Sie hat voraussichtlich sogar eine positive Wirkung, da sie die Nucleophilie der Kupplungskomponente erhöht.

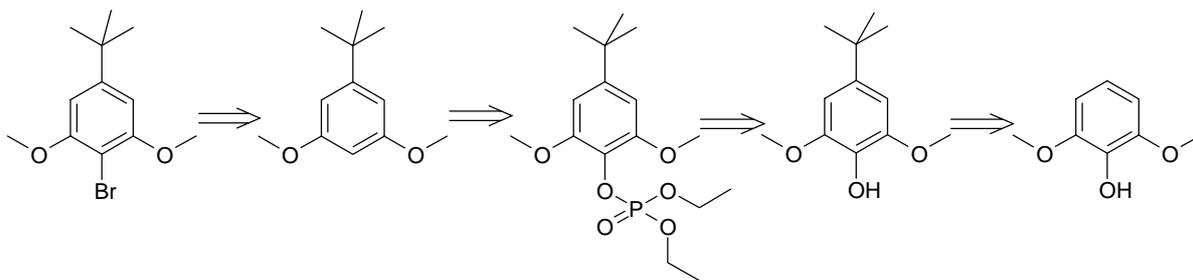


Abbildung 2.3.2: Retrosynthetische Syntheseplanung für 2-Brom-5-*tert*-butyl-1,3-dimethoxybenzol

Für die Darstellung von 2-Brompyrimidin wird von dem günstigen, kommerziell erhältlichen 2-Aminopyrimidin ausgegangen.

2.3.2 Synthese der Vorstufen

In der ersten Stufe zur Darstellung von 2-Brom-5-*tert*-butyl-1,3-dimethoxybenzol (Abbildung 2.3.3) wird 2,6-Dimethoxyphenol mit *tert*-Butanol im Sauren umgesetzt.

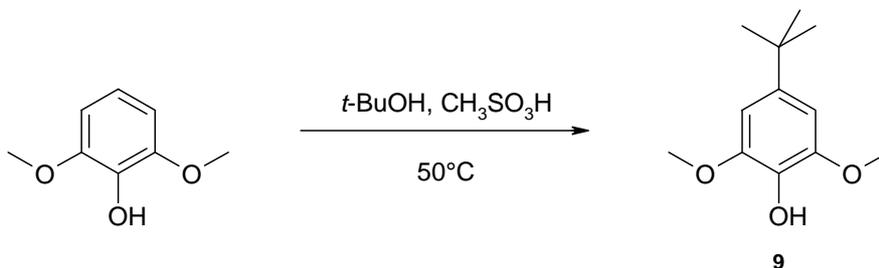


Abbildung 2.3.3: Darstellung von 4-*tert*-Butyl-2,6 dimethoxyphenol (**9**)

Bei der Protonierung von *tert*-Butanol entsteht das *tert*-Butyl-Kation unter Wasserabspaltung. Das *tert*-Butyl-Kation greift elektrophil in ortho-Position zur Hydroxylgruppe an. Laut Literaturvorschrift bildet sich ausschließlich Produkt **9**.²⁸ Dies ist jedoch nur der Fall, wenn man die Temperatur nicht über 50°C steigen lässt; erhöht man die Temperatur um 15-20°C, so erhält man ein Isomergemisch. Die Reaktion läuft also unter kinetischer Kontrolle ab. Das thermodynamische Hauptprodukt ist das 3,5-Di-*tert*-butyl-2,6-dimethoxyphenol.

Als Nächstes muss die Hydroxygruppe abgespalten werden. Da es hierfür keine direkte Möglichkeit gibt, aufgrund der außerordentlich großen Stabilität der phenylischen

OH-Gruppe, wird die OH-Gruppe zunächst in einen Phosphorsäureester umgewandelt (Abbildung 2.3.4).

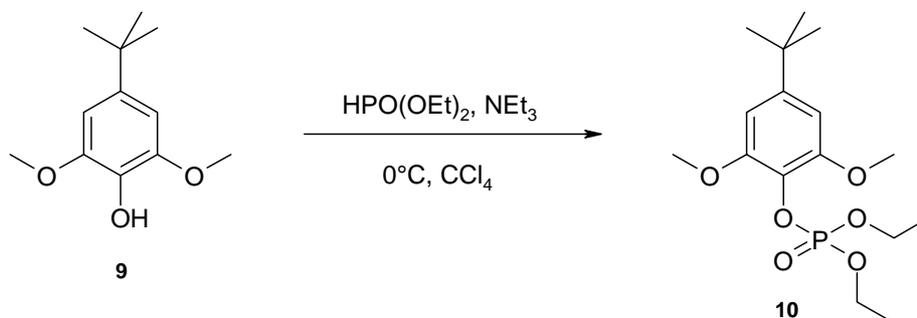


Abbildung 2.3.4: Darstellung von Diethyl-4-*tert*-butyl-2,6-dimethoxyphenylphosphat (**10**)

Der Phosphorsäureester kann nun mit Lithium in flüssigem Ammoniak reduziert werden (Abbildung 2.3.5), und man erhält Verbindung **11**.

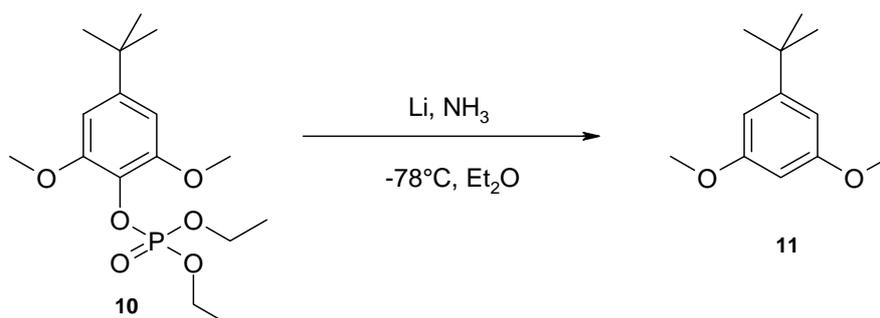


Abbildung 2.3.5: Darstellung von 5-*tert*-Butyl-1,3-dimethoxybenzol (**11**)

Durch Bromierung von Verbindung **11** erhält man mit Verbindung **12** die erste Kupplungskomponente (Abbildung 2.3.6).

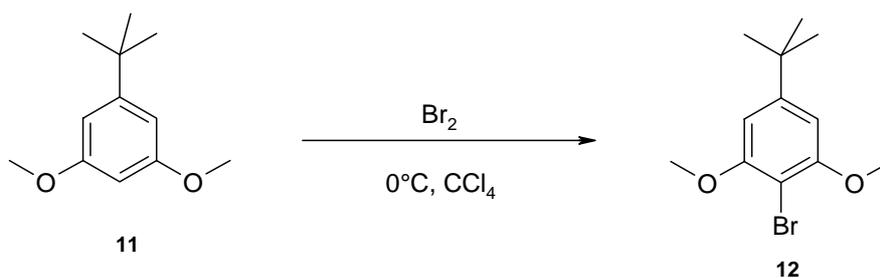


Abbildung 2.3.6: Darstellung von 2-Brom-5-*tert*-butyl-1,3-dimethoxybenzol (**12**)

Schließlich unterzieht man Verbindung **12** einer Etherspaltung mit BBr_3 , um die ungeschützte Kupplungskomponente **13** zu erhalten (Abbildung 2.3.7).

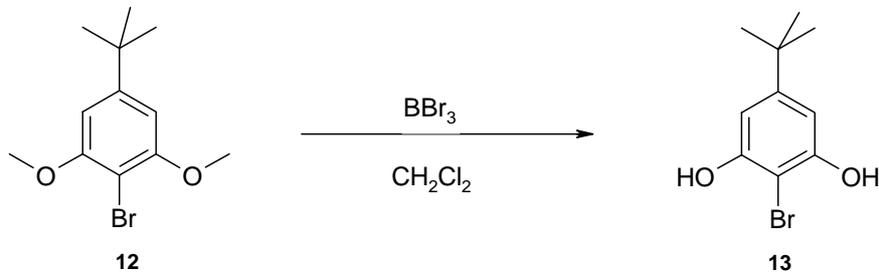


Abbildung 2.3.7: Darstellung von 1-Brom-4-*tert*-butyl-2,6-dihydroxybenzol (**13**)

Die zweite Kupplungskomponente, 2-Brompyrimidin, wird über das in situ gebildete Diazoniumion, ausgehend von 2-Aminopyrimidin, hergestellt (Abbildung 2.3.8).²⁹

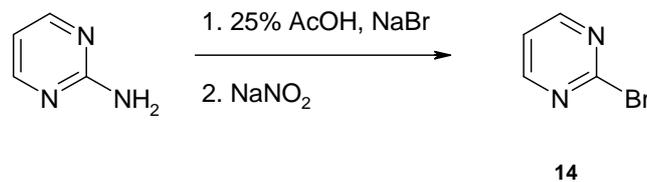


Abbildung 2.3.8: Darstellung von 2-Brompyrimidin (**14**)

Die für die Umwandlung von Arylaminen zu Arylhalogeniden klassische Sandmeyer-Reaktion ist hier ungeeignet. Bereits bei der Diazotierung von 2-Aminopyrimidin ist Gasentwicklung zu beobachten, was darauf schließen lässt, dass das Diazoniumsalz des Pyrimidins nicht sehr stabil ist. Die Diazotierung erfolgt mit 25 proz. Essigsäure unter vergleichbar milden Bedingungen. Die Reaktion wird in gesättigter NaBr -Lösung durchgeführt, da aufgrund der hohen Konzentration an Bromidionen die Wahrscheinlichkeit der Reaktion mit dem kurzlebigen Diazoniumion erhöht ist.

2.3.3 Kupplungsreaktionen

Die Kupplungsreaktionen zwischen den Verbindungen auf Benzol-Basis und denen auf Pyrimidin-Basis werden nach derselben Arbeitsvorschrift wie in Kapitel 2.2.2 durchgeführt. Da bei der Reaktion das Zinkorganyl nucleophil am Katalysezentrum angreift, wird die Verbindung als erste Kupplungskomponente gewählt, die das stärkere Nucleophil darstellt. Wegen der Donorgruppen (OH-, OMe-) am Benzolderivat und dem vergleichsweise elektronenarmen Pyrimidinring, wird das Benzolderivat in das Zinkorganyl umgewandelt.

2.3.3.1 2-Pyrimidin-2-yl-phenol (16)

Zunächst wird 2-Bromanisol mit 2-Brompyrimidin gekuppelt (Abbildung 2.3.9). Einerseits dient die Reaktion als ein Test, andererseits erhält man, wenn die Kupplung funktioniert, ein Produkt mit lediglich einer H-Brückenbindung, welches für den spektroskopischen Vergleich wichtig ist.

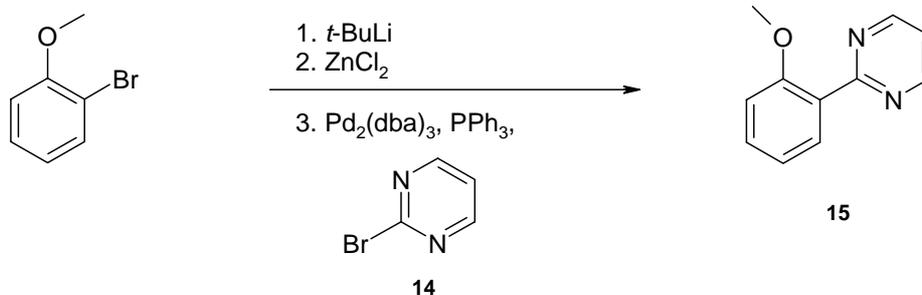


Abbildung 2.3.9: Darstellung von 2-Pyrimidin-2-yl-anisol (15)

Verbindung **15** wird als öliges Produkt mit einer Ausbeute von 56% erhalten. Die direkte Kupplung mit 2-Bromphenol funktioniert nicht. Verbindung **15** wird schließlich noch entschützt (Abbildung 2.3.10) und man erhält 2-Pyrimidin-2-yl-phenol (16) mit einer Ausbeute von 95%.

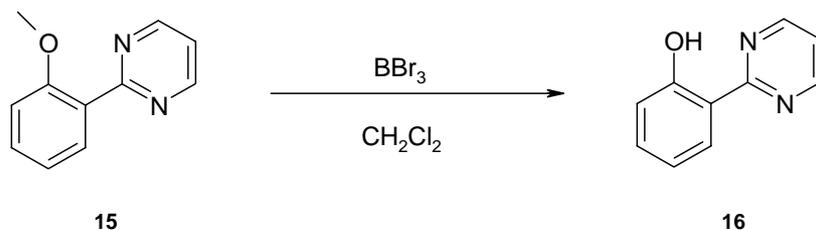


Abbildung 2.3.10: Darstellung von 2-Pyrimidin-2-yl-phenol (**16**)

Verbindung **16** bildet farblose Kristalle. Mit dem Auge ist keine Fluoreszenz erkennbar. Bemerkenswert ist das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum; bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 12.60$ ppm des Hydroxy-Wasserstoffs, befindet sich dieser in einer Wasserstoffbrückenbindung. Folglich wäre das Molekül planar und die beiden H-Atome neben den Pyrimidin-Stickstoffatomen könnten im Spektrum unterschieden werden. Dies ist jedoch nicht der Fall, sie bilden, wie in Verbindung **15**, ein einziges Duplett mit der Intensität von zwei H-Atomen. Das ist mit einer Rotation der Ringe gegeneinander zu erklären, die zwei Pyrimidin-H-Atome ergeben im Mittel ein Duplett, und das Hydroxy-H-Atom befindet sich im Mittel in einer Wasserstoffbrückenbindung.

Um die Planarität des Moleküls zu beweisen, wurde eine Kristallstrukturanalyse von **16** durchgeführt. Abbildung 2.3.11 zeigt die Elementarzelle der Verbindung.*

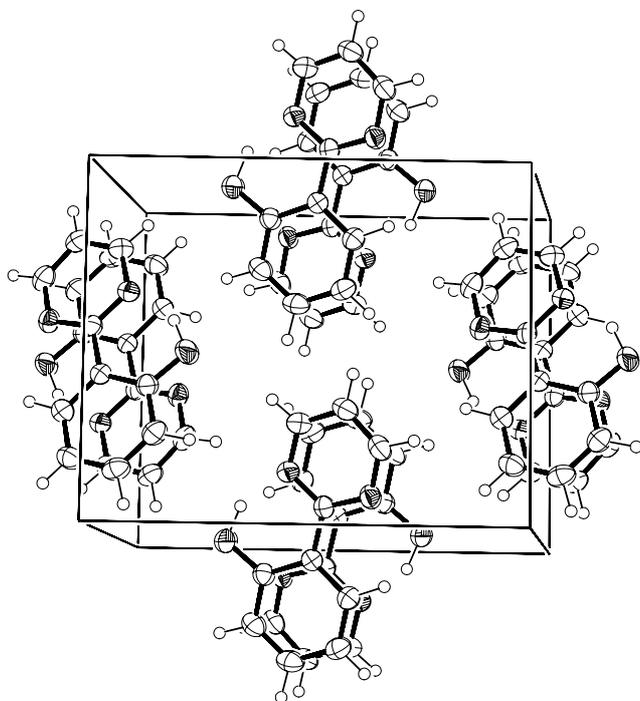


Abbildung 2.3.11: Elementarzelle von **16**

* Die kristallographischen Daten von **16** sind in Anhang A.1. zu finden.

Abgesehen davon, dass das Molekül **16** planar ist, sieht man in Abbildung 2.3.11 wie sich die Moleküle im Kristall anordnen. Sie liegen so aufeinander, dass sich ihr Dipolmoment optimal ausgleicht, der Pyrimidin-Teil liegt jeweils über und unter dem Phenol-Teil des nächsten Moleküls und umgekehrt. Diese so gebildeten Stapel lagern sich eher „lose“ aneinander. Es sind keine intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zu erkennen, was den niedrigen Schmelzpunkt von 82°C erklärt (vgl. Smp. von Biphenyl: 70°C).

Die Fluoreszenz von **16** ist sehr schwach. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Verbindung **16** ist in Abbildung 2.3.12 zu sehen.

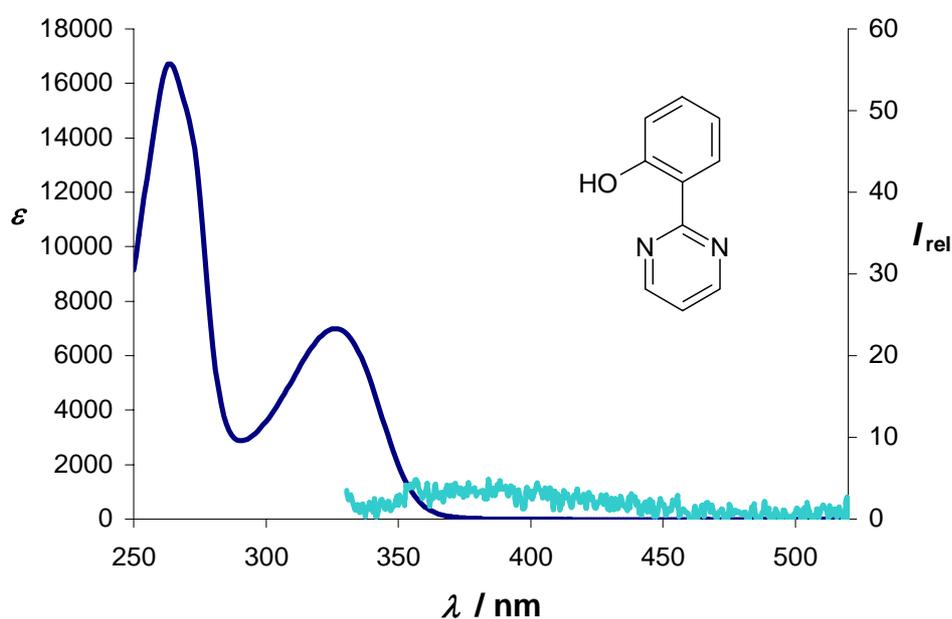


Abbildung 2.3.12: (—) Absorptions- und (—) Fluoreszenzspektrum (Anregungswellenlänge $\lambda = 325$ nm) von **16**

Es sind zwei Absorptionsbanden bei $\lambda = 263$ nm ($\epsilon = 16700$) und 326 nm ($\epsilon = 7000$) zu erkennen. Aufgrund der sehr schwachen Fluoreszenz kann auch hier über die Lage der Fluoreszenzbande keine genaue Aussage getroffen werden.

2.3.3.2 5-*tert*-Butyl-1,3-dihydroxy-2-pyrimidin-2-yl-benzol (18)

Die folgende Reaktion ist die Kupplung zwischen 2-Brom-5-*tert*-butyl-1,3-dimethoxybenzol (**12**) und 2-Brompyrimidin (**14**) (Abbildung 2.3.13).

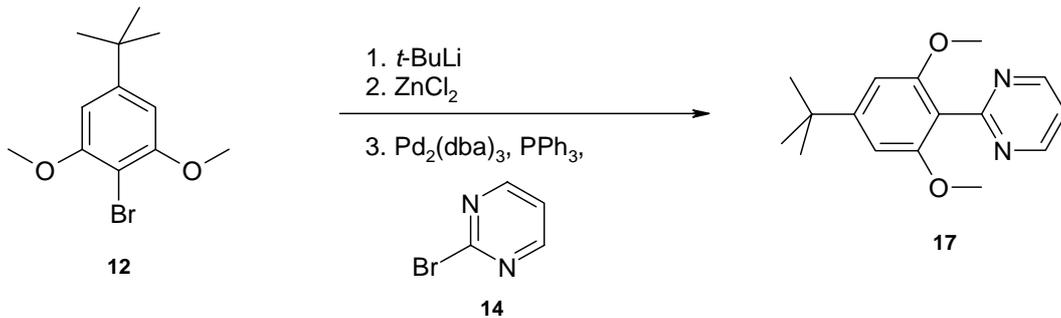


Abbildung 2.3.13: Darstellung von 5-*tert*-Butyl-1,3-dimethoxy-2-pyrimidin-2-yl-benzol (**17**)

Diese Umsetzung funktioniert ebenfalls sehr gut; die Ausbeute beträgt hier 94%. Diese nahezu quantitative Umsetzung ist vermutlich eine Folge der stärkeren Nucleophilie des analogen Zinkorganyls von Verbindung **12**, verursacht durch die zusätzlichen Donorgruppen. Auch hier gelang die direkte Umsetzung der ungeschützten ersten Kupplungskomponente **13** mit Verbindung **14** nicht.

Das Fluoreszenzspektrum von Verbindung **17** (Abbildung 2.3.14) zeigt, dass das Fehlen der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen eine deutliche Schwächung der Fluoreszenz verursacht. Man erkennt eine schwache Bande die sich über 100 nm erstreckt. Aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses kann man jedoch keine näheren Aussagen über die genaue Lage der Fluoreszenzbande treffen.

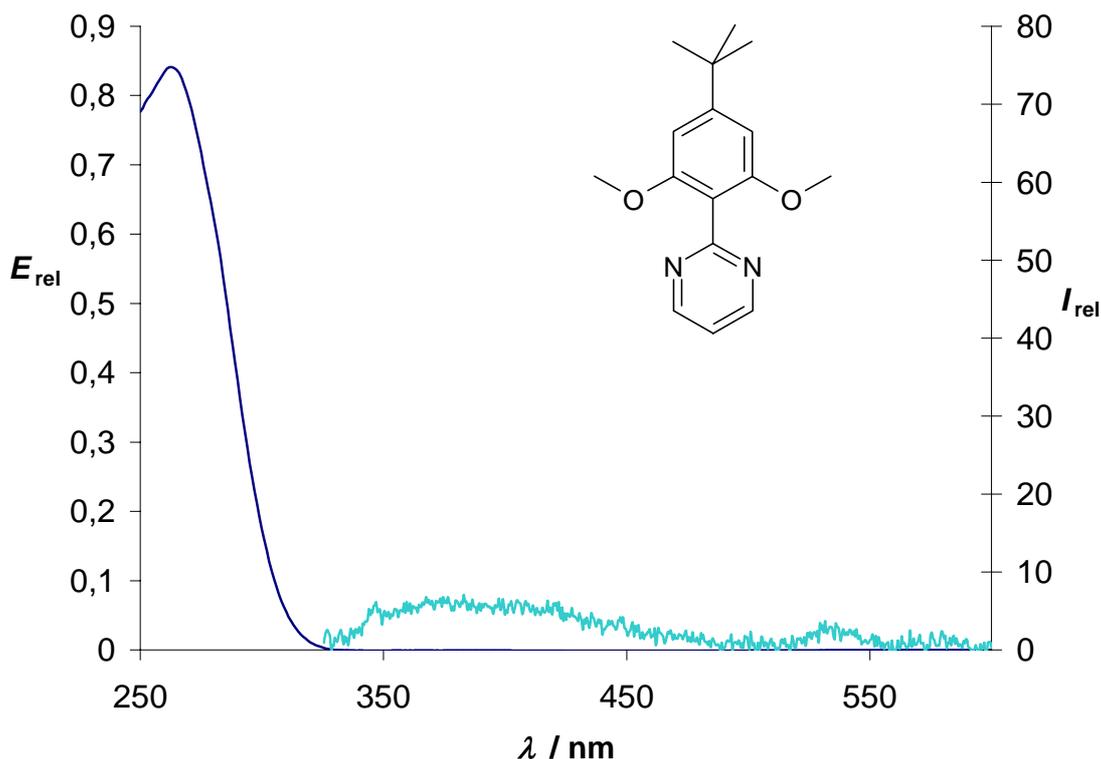


Abbildung 2.3.14: (—) Absorptions- und (—) Fluoreszenzspektrum (Anregungswellenlänge $\lambda = 260$ nm) von **17**

Abschließend wird die Etherspaltung von Verbindung **17** durchgeführt (Abbildung 2.3.15).

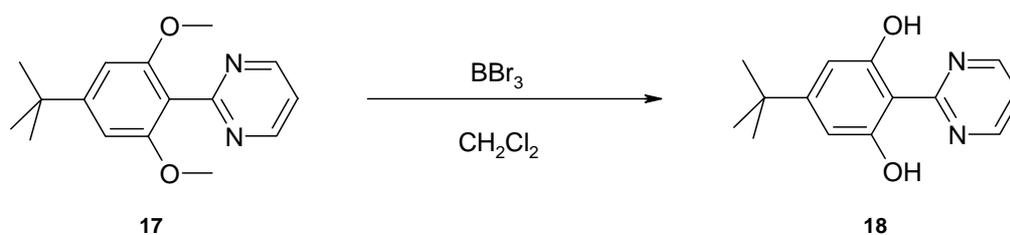


Abbildung 2.3.15: Darstellung von 5-*tert*-Butyl-1,3-dihydroxy-2-pyrimidin-2-yl-benzol (**18**)

Verbindung **18** bildet ebenfalls farblose Kristalle. Das Molekül ist planar und bildet keine intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen aus, dies belegt die Röntgenstrukturanalyse.*

$^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie zeigt auch hier, dass die Hydroxy-H-Atome intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden ($\delta = 12.96$ ppm).

Abbildung 2.3.16 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Verbindung **18**.

* Die Kristallstruktur sowie kristallographische Daten von **18** sind in Anhang A.1. zu finden.

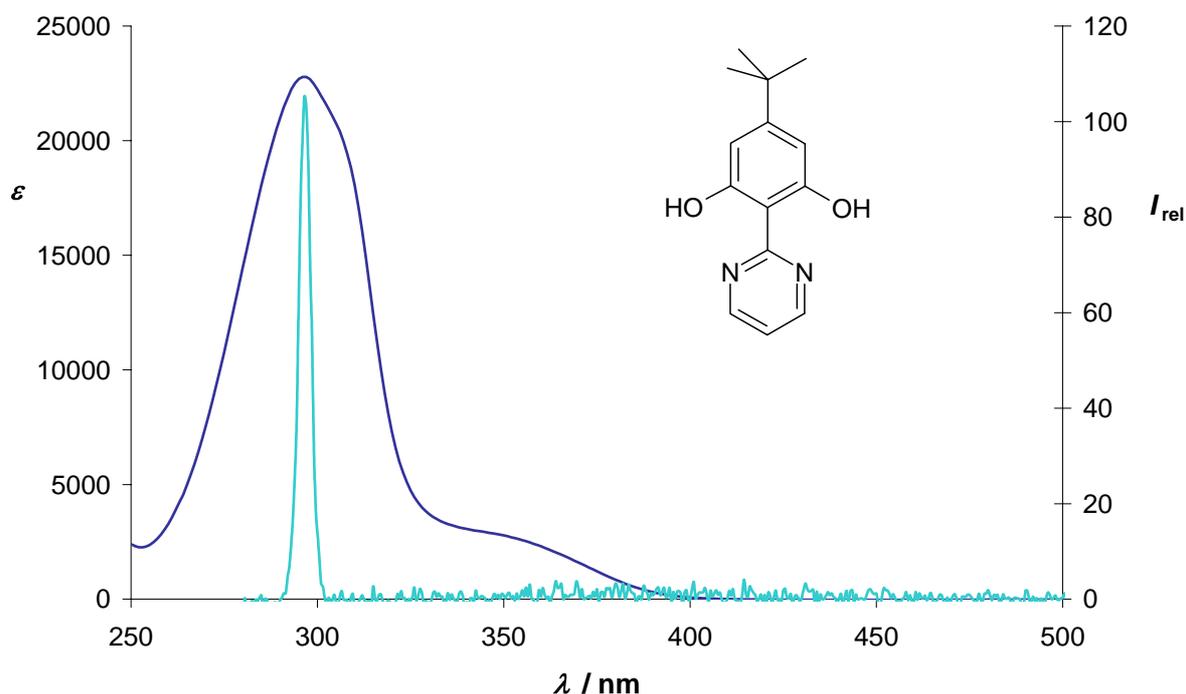


Abbildung 2.3.16: (—) Absorptions- und (—) Fluoreszenzspektrum (Anregungswellenlänge $\lambda = 296$ nm) von **18**

Die maximale Absorption erfolgt bei $\lambda_{\text{max}} = 296$ nm. Der Extinktionskoeffizient bei dieser Wellenlänge hat einen Wert von $\varepsilon = 22800 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Unerwartet ist jedoch, dass keine Fluoreszenz beobachtet werden kann. Aufgrund der Bandenstruktur des Absorptionsspektrums könnte es sein, dass ein Isomeres von **18** im Gleichgewicht vorliegt, welches bei $\lambda = 350$ nm absorbiert, jedoch ist bei einer Anregung bei dieser Wellenlänge ebenfalls keine Fluoreszenz zu beobachten.

Es wurden UV/VIS- und Fluoreszenzspektren von **18** in Chloroform mit DBN und in 0.1M ethanolischer KOH-Lösung aufgenommen, um zu beobachten, wie sich eine Deprotonierung der Hydroxygruppen auf die optischen Eigenschaften auswirkt. DBN zeigt selbst eine starke Absorption im UV-Bereich bis 270 nm, ein Unterschied im Absorptionsspektrum von **18** kann daher nicht eindeutig festgestellt werden. Im Fluoreszenzspektrum zeigt die Probe mit DBN eine breite, schwache Fluoreszenz, die jedoch von DBN selbst herrührt. DBN ist also für optische Untersuchungen in diesem Wellenlängenbereich nicht geeignet. Die Absorptionsspektren von **18** in Ethanol und in 0.1M ethanolischer KOH-Lösung weisen keinen deutlichen Unterschied auf (Abbildung 2.3.17).

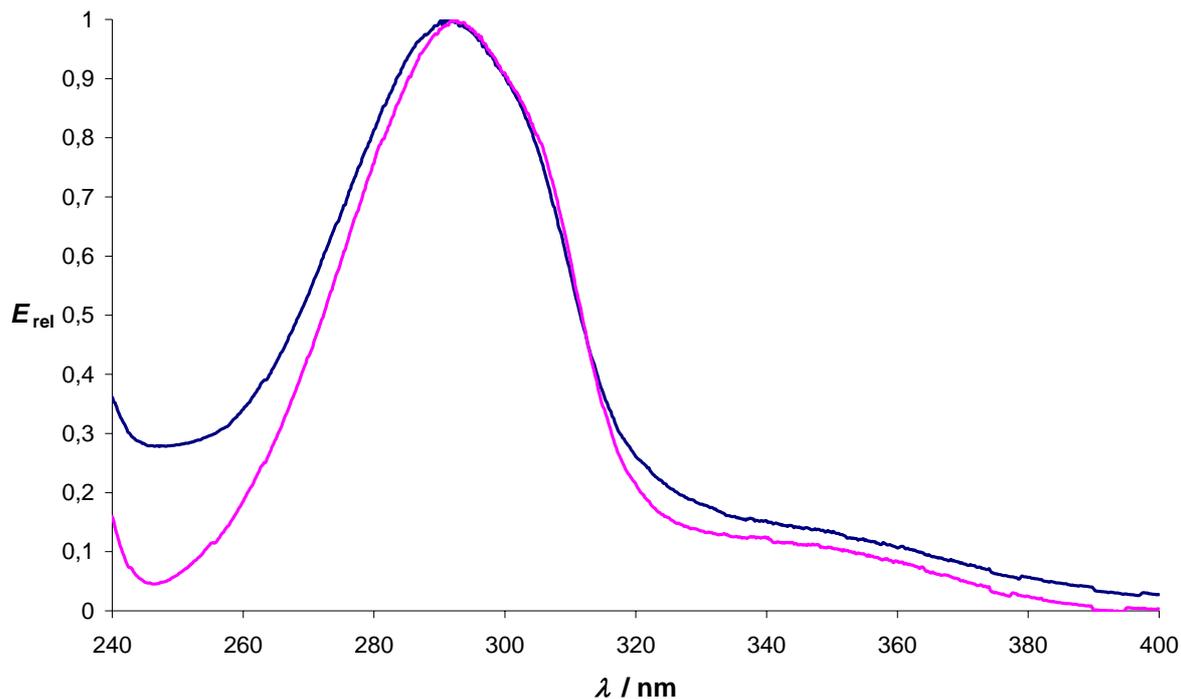


Abbildung 2.3.17: Absorptionsspektren von **18** in Ethanol (—) und in 0.1M ethanolischer KOH (—)

Lage und Gestalt der Absorptionsbanden beider Spektren sind nahezu identisch. Das Absorptionsmaximum liegt im Vergleich zu dem in Chloroform, um 4 nm hypsochrom verschoben bei $\lambda_{max} = 292$ nm. Man beobachtet jedoch eine stärkere Absorption (blaue Bande) im Bereich um 250 nm, welche zur Folge hat, dass die Hauptabsorption an der linken Flanke etwas breiter wird. Die längerwellige Absorptionsbande bei ca. 350 nm scheint unter dem Einfluss von KOH hypsochrom verschoben zu werden. In ethanolischer KOH-Lösung ist ebenfalls keine Fluoreszenz zu beobachten.

Des Weiteren wurde die protonierte Form von **18** spektroskopisch untersucht. Abbildung 2.3.18 zeigt die Absorptionsspektren von **18** in Chloroform, versetzt mit Trifluoressigsäure (TFA) und in konz. Schwefelsäure.

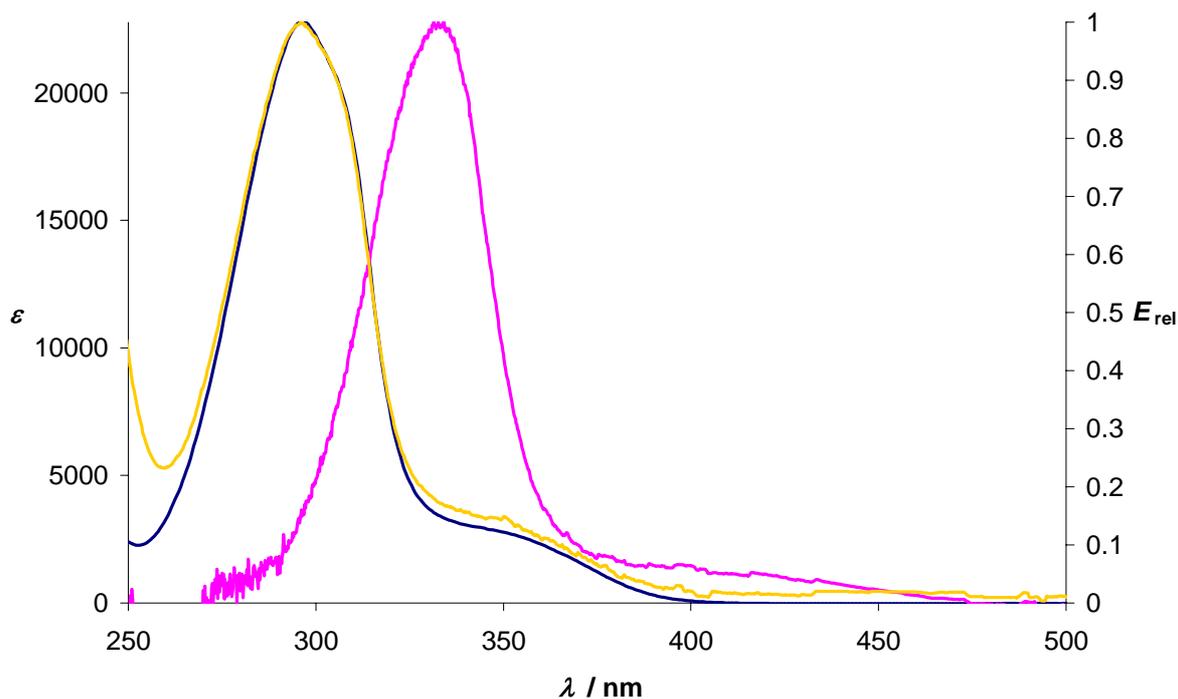


Abbildung 2.3.18: Absorptionsspektren von **18** in CHCl_3 (—), CHCl_3 mit TFA (—) und konz. Schwefelsäure(—)

Die Zugabe von TFA hat keine merklichen Auswirkungen auf das Absorptionsspektrum. Die Lösung von **18** in konz. Schwefelsäure hat jedoch eine intensiv gelbe Farbe. Im Absorptionsspektrum ist ein deutlicher bathochromer Shift zu sehen. Weder die mit TFA versetzte Lösung, noch die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigen Fluoreszenz bei der jeweiligen Anregungsenergie am Absorptionsmaximum.

Ob in Verbindung **18** ein intramolekularer Protonentransfer stattfindet, kann weder nachgewiesen noch ausgeschlossen werden. Es kann festgehalten werden, dass die geänderte Symmetrie des Moleküls, im Vergleich zu $\text{BP}(\text{OH})_2$ eine Löschung der Fluoreszenz zur Folge hat und somit Verbindung **18** und dessen mögliche Derivate für eine Anwendung in Fluoreszenzsolarkollektoren nicht in Frage kommen.

2.4 ESIPT in Perylen-Derivaten

Die Kombination von ESIPT Mechanismus mit den hervorragenden Eigenschaften der Perylenfarbstoffe ist in Hinblick auf die Anwendung der Farbstoffe in Solarkollektoren viel versprechend. Um dies zu realisieren muss formal die Struktureinheit, die den ESIPT Mechanismus verursacht, in das Perylengerüst integriert werden. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 2.4.1 dargestellt.

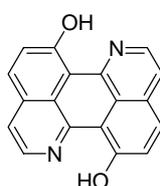


Abbildung 2.4.1: Modellbeispiel 6,12-Dihydroxy-1,7-diazaperylen

Die Synthese von 1,7-Diazaperylen wurde unter anderem 1990 von Naumann beschrieben.³⁰ Dabei wird von 1,5-Diaminoanthrachinon ausgegangen, das über eine fünfstufige Reaktionsfolge in das Endprodukt überführt wird (Abbildung 2.4.2).

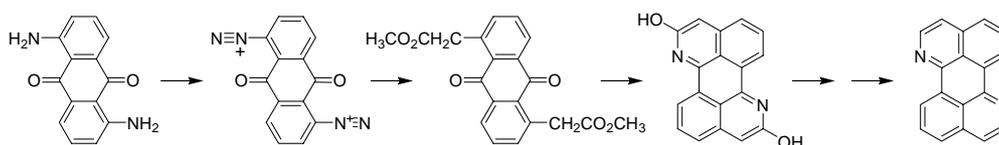


Abbildung 2.4.2: Darstellung von 1,7-Diazaperylen

Die erforderlichen Hydroxygruppen können prinzipiell nachträglich eingeführt werden, oder sie müssen in der Ausgangsverbindung bereits enthalten sein.

2.4.1 Anthrachinon-Farbstoffe

Unsubstituiertes Anthrachinon ist aufgrund von einem $n \rightarrow \pi^*$ Übergang bei 405 nm schwach gelb. Elektronenschiebende Gruppen erzeugen speziell an 1-Position einen deutlichen bathochromen Shift. Aus diesem Grund gibt es eine Vielzahl von leicht zugänglichen

Anthrachinonfarbstoffen mit einem oder zwei Donoren, die von hohem wirtschaftlichen Interesse sind. Deren Farbigeit rührt nicht von einem $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang her, sondern von Charge-Transfer Übergängen, bei dem freie Elektronenpaare von Amino- oder Hydroxygruppen beteiligt sind. Diese Erklärung wird sowohl von der Valence-Bond-, als auch von der Molecular-Orbital-Theorie unterstützt.³¹

1,5-Dihydroxyanthrachinon und 1,5-Diaminoanthrachinon waren für die Untersuchung der Effekte durch Wasserstoffbrückenbindungen in der Spektroskopie sehr interessant. Aufgrund der Molekülsymmetrie sollte das Dipolmoment der Substanzen gleich null und somit spektroskopische Verschiebungen aufgrund von dipolaren Solvenseffekten zu vernachlässigen sein.³² Hydroxy- und Amino-substituierte Anthrachinone weisen eine sehr schnelle strahlungslose Desaktivierung (IC) auf, was auf inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen ist.³³

2.4.2 1,5-Dihydroxy-4,8-diaminoanthrachinon als Ausgangsverbindung

In 1,5-Dihydroxy-4,8-diaminoanthrachinon sind die den ESIPT-Mechanismus verursachenden Hydroxygruppen bereits vorhanden. Die erste Stufe der Syntheseroute aus Abbildung 2.4.2 ist die Diazotierung der Aminofunktion (Abbildung 2.4.3).

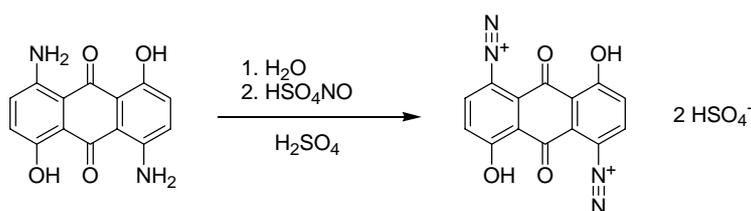


Abbildung 2.4.3: Diazotierung A von 1,5-Dihydroxy-4,8-diaminoanthrachinon

Das Edukt wird in konz. Schwefelsäure gelöst und mit 10 Äquivalenten Wasser und Nitrosylschwefelsäure zur Reaktion gebracht. Letztere wird langsam mit einer Infusionspumpe bei einer Tropfgeschwindigkeit von 0.02 mL/min zugegeben. Das Reaktionsprodukt bildet einen schwerlöslichen, braunen Feststoff. Die Analyse dieser Substanz ist aus diesem Grund stark eingeschränkt. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum sieht man jedoch, dass die Signale der NH_2 -Protonen bei 5.54 ppm nicht mehr vorhanden sind. Das IR-Spektrum zeigt deutlich die $\text{N}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung bei 2161 cm^{-1} .

Eine zweite Variante ist die Isolierung des Bisdiazoniumsalzes als Tetrafluorborat (Abbildung 2.4.4).³⁴

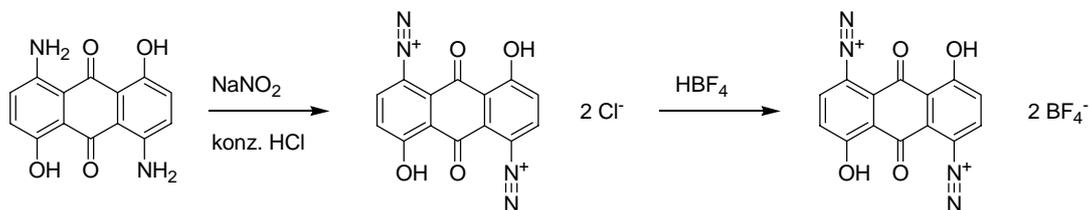


Abbildung 2.4.4: Diazotierung B von 1,5-Dihydroxy-4,8-diaminoanthrachinon

Hierbei wird das Bisdiazoniumsalz in konz. HCl mit NaNO_2 hergestellt. Aus dem Filtrat der Reaktion wird mit HBF_4 -Lösung das Tetrafluorborat-Salz gefällt. Das Produkt ist ebenfalls ein schwerlöslicher Feststoff. Einzig im IR-Spektrum ist die $\text{N}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung erneut deutlich zu erkennen. Als Grund für die Schwerlöslichkeit ist eine Deprotonierung des stark sauren Bisdiazoniumsalzes beschrieben.³⁴

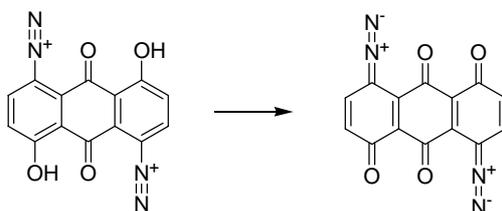


Abbildung 2.4.5: Deprotonierung des Bisdiazoniumsalzes

Die zweite Stufe der Syntheseroute aus Abbildung 2.4.2 ist die Umsetzung des Bisdiazoniumsalzes mit 1,1-Dichlorethylen (Abbildung 2.4.6).

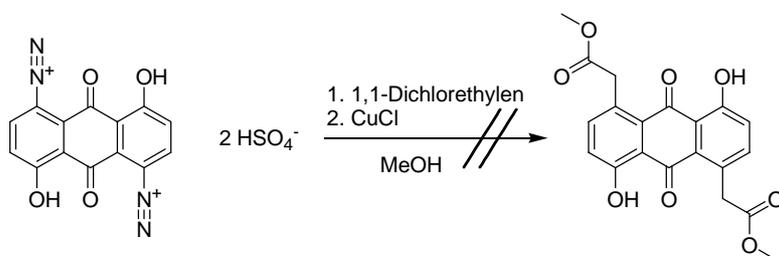


Abbildung 2.4.6: Umsetzungsversuch des schwerlöslichen Bisdiazoniumsalzes

Die Arylierung von Olefinen mit Aryldiazoniumsalzen unter Kupferkatalyse ist als Meerwein-Arylierung bekannt.³⁵ Sie wird vorwiegend für die Arylierung von Olefinen mit elektronenziehenden Gruppen eingesetzt. Arylierungen von Olefinen mit elektronenschiebenden Gruppen erzielen nur sehr niedrige Ausbeuten.³⁶ Das Bisdiazoniumsalz des Dihydroxyanthrachinons wird mit 1,1-Dichlorethylen und CuCl versetzt. Wenige Minuten nach der Zugabe von CuCl ist Gasentwicklung zu beobachten, was ein Indiz für die Reaktion an der Diazogruppe ist. Das Produkt ist jedoch erneut ein schwerlöslicher dunkelbrauner Feststoff, was die Analyse der Substanz erschwert. Im Massenspektrum ist der Molekülpeak des erwarteten Produkts nicht vorhanden.

Die Syntheseroute nach Naumann funktioniert also nicht bei der Anwesenheit von Hydroxygruppen. Überlegungen, die Hydroxygruppen zu schützen, wurden jedoch verworfen: Hierfür wären Schutzgruppen nötig, die selektiv für OH in Anwesenheit von NH₂, und zusätzlich unter den drastischen Bedingungen der Diazotierung stabil sein müssten. Es empfiehlt sich deshalb, eine andere Strategie zu verfolgen.

2.4.3 Synthese von Hydroxy-1,3,7,9-tetraazaperylen

Analog zu der in der Literatur beschriebenen Synthese von 1,9-Pyrimidinoanthron, welches in zwei Stufen aus 1-Aminoanthrachinon hergestellt wird, wurde 1,5-Diaminoanthrachinon umgesetzt (Abbildung 2.4.7).³⁷

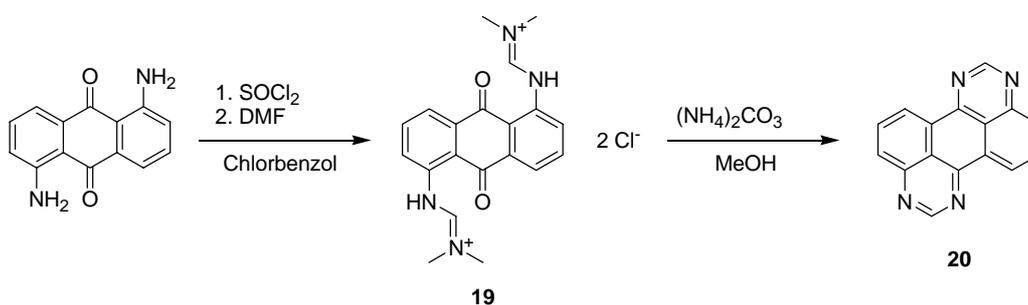


Abbildung 2.4.7: Synthese von 1,3,7,9-Tetraazaperylen (**20**)

1,5-Diaminoanthrachinon wurde mit Thionylchlorid und DMF umgesetzt. *N,N'*-[(9,10-Dioxo-9,10-dihydroanthracen-1,5-diyl)-bis-(iminomethylylidene)]-bis-(*N*-methylmethanamonium)dichloride (**19**) konnte in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Die

anschließende Ringschlussreaktion erfolgte mit Ammoniumcarbonat in Methanol. Die Umsetzung zu **20** ist hier ebenfalls quantitativ.

Eine zweite Methode der Darstellung von **20** wurde bereits 1933 beschrieben.³⁸ Hierbei wird 1,5-Diaminoanthrachinon in einem Schritt mit Formamid und katalytischen Mengen von Ammoniumvanadat umgesetzt (Abbildung 2.4.8).

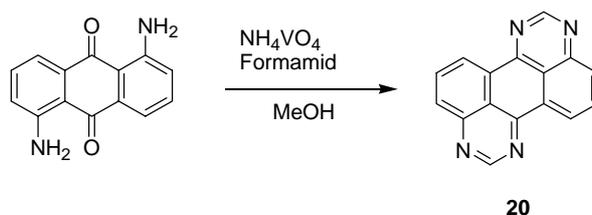


Abbildung 2.4.8: Einstufige Synthese von **20**

Diese Reaktion erfolgt ebenfalls in guten Ausbeuten. Der Nachteil besteht allerdings in der hohen Toxizität der Vanadiumverbindung.

In Abbildung 2.4.9 sind Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **20** zu sehen. Die Spektren zeigen die, für die Perylen-Struktur typischen Schwingungsbanden.

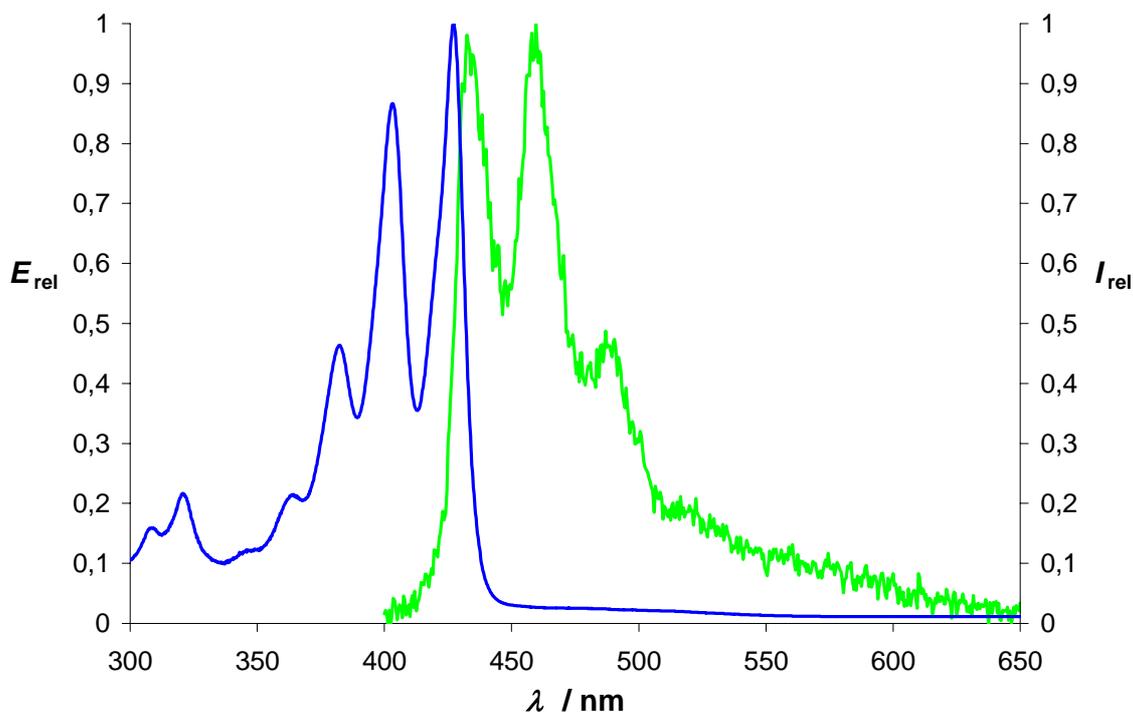


Abbildung 2.4.9: (—) Absorptions-, und (—) Fluoreszenzspektrum (Anregungswellenlänge $\lambda = 400$ nm) von **20**

Die Hydroxylierung von 1,9-Pyrimidinoanthron an Position 4 ist in der Literatur mit Borsäure beschrieben.³⁹ Diese Reaktion wird analog mit **20** durchgeführt (Abbildung 2.4.10).

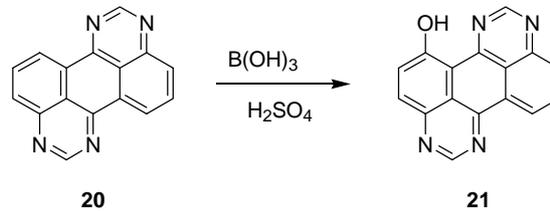


Abbildung 2.4.10: Synthese von Hydroxy-1,3,7,9-tetraazaperlen (**21**)

Die Isolierung der Substanz mittels Säulenchromatographie gelang nicht. Es wurde daher die präparative Dünnschichtchromatographie durchgeführt, um zumindest für die UV/VIS- und Fluoreszenz-Spektroskopie die reine Substanz zu erhalten. Die Menge der so gereinigten Substanz reicht für die ¹H-NMR Spektroskopie nicht aus. Es kann daher nicht eindeutig bestimmt werden, an welcher Position sich die Hydroxygruppe befindet. Massenspektrometrisch ist das Produkt **21** nachgewiesen, das zweifach hydroxylierte Produkt bildet sich jedoch nicht. Auffallend ist die im Vergleich zu Verbindung **20** starke gelbe Fluoreszenz. Abbildung 2.4.11 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Verbindung 21.

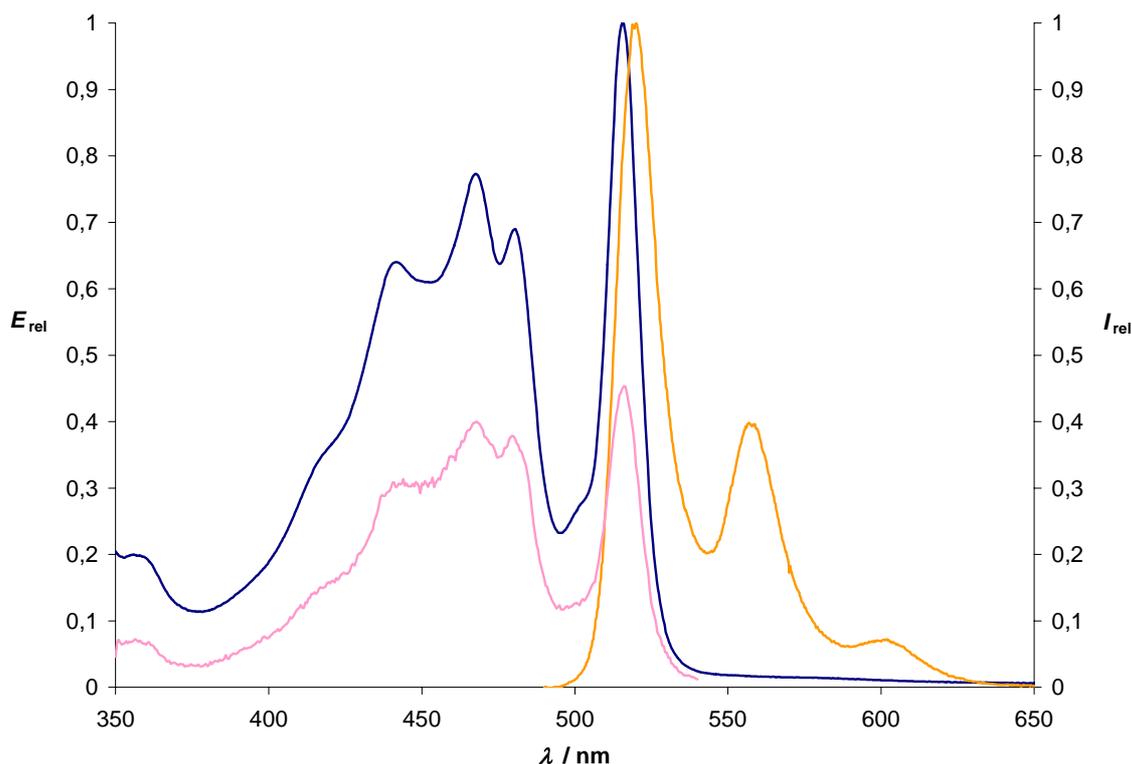


Abbildung 2.4.11: (—) Absorptions-, (—) Fluoreszenz- (Anregungswellenlänge $\lambda = 468$ nm) und (—) Fluoreszenzanregungsspektrum (Emission $\lambda = 558$ nm) von **21**

Bemerkenswert ist die starke bathochrome Verschiebung der Absorption von etwa 90 nm, verursacht durch die Hydroxygruppe. Weiterhin ist die ungewöhnliche Schwingungsstruktur der Absorption zu erwähnen; man beobachtet eine breite Bande mit drei Maxima bei $\lambda = 441$, 467 und 480 nm sowie eine sehr schmale Bande, die zugleich das Absorptionsmaximum bei $\lambda = 515$ nm darstellt. Die Fluoreszenzquantenausbeute bei der Anregungswellenlänge von $\lambda = 483$ nm hat einen Wert von $\Phi = 100$ %. Als Standard für die Messung diente *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)-3,4:9,10-perylen-tetracarbonsäurebisimid (S-13). An der Lage der Fluoreszenzbande sieht man, dass die für den ES IPT-Mechanismus typische Erhöhung des Stokes-Shift nicht auftritt. Der Grund hierfür ist entweder, dass sich die Hydroxygruppe nicht an der gewünschten Position 4 befindet, oder dass lediglich eine Hydroxygruppe keinen starken Effekt zeigt. Die Struktur der Schwingungsbanden der Fluoreszenzbande legt jedoch nahe, dass im angeregten Zustand ein Prozess abläuft, der die Geometrie des Moleküls verändert. Üblicherweise gleichen sich Absorptions- und Fluoreszenzspektrum annähernd wie Bild und Spiegelbild; hier ist jedoch eine deutliche Veränderung der Schwingungsstruktur zu erkennen. Eine mögliche Ursache wäre eine zweite Absorption einer Verunreinigung, die nicht zu der Fluoreszenz beiträgt. Das Fluoreszenzanregungsspektrum beweist jedoch, dass die Absorptionsbanden tatsächlich nur von einem, nämlich diesem Molekül **21** her stammen.

2.5 Bichromophore Systeme

In diesem Kapitel werden Synthesen und Eigenschaften bichromophorer Systeme behandelt. Die Strategie ist, geeignete Chromophore in kuppelungsfähige Komponenten umzuwandeln und so die verschiedenen Chromophore beliebig miteinander zu kuppeln. Aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften werden die Oligo-peri-Naphthaline in der Form ihrer Mono- und Bisimide sowie deren Derivate als Chromophore gewählt. Abbildung 2.5.1 zeigt, die ausgewählten Chromophore.

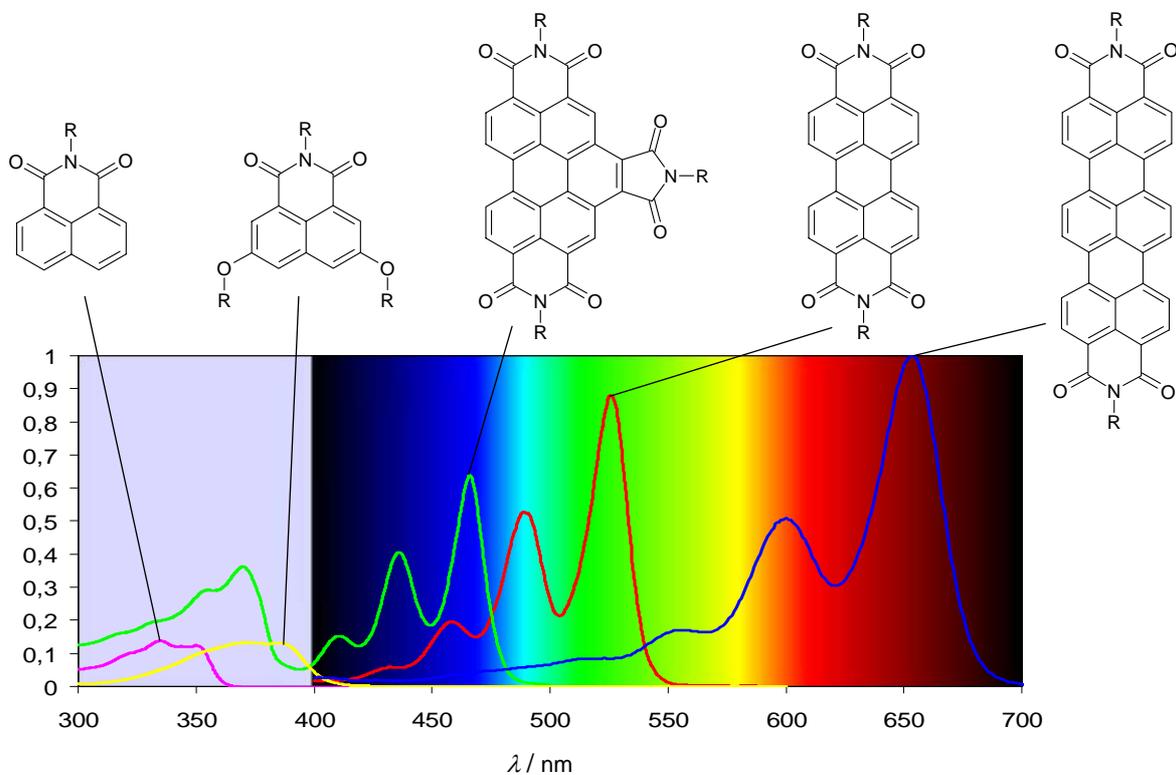


Abbildung 2.5.1: Übersicht der zu kuppelnden Chromophore

Mit diesen Chromophoren sind praktisch der gesamte sichtbare Bereich sowie ein Teil des UV-Bereichs des Sonnenspektrums abgedeckt. Die Intensitäten der Absorptionsbanden stellen das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten der Chromophore dar.

2.5.1 N^1 -(1-Nonyldecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid- N^2 , N^2 -(1,2-ethyl)-[1,8-dicarbonsäure-naphthalimid] (**26**)⁴⁰

Speckbacher entwickelte einen Bichromophor, in dem eine Perylenbisimid-Einheit über einen Ethyl-Spacer mit einer Benzoperylentrisimid-Einheit verknüpft ist: das C25.⁴¹ Diese Methode der Kupplung wird analog für die Kupplung von Perylenbisimid mit Naphthalimid verwendet. Die Synthese der Perylenkomponente N -(1-Nonyldecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid (**23**) ist in Abbildung 2.5.2 dargestellt.⁴²

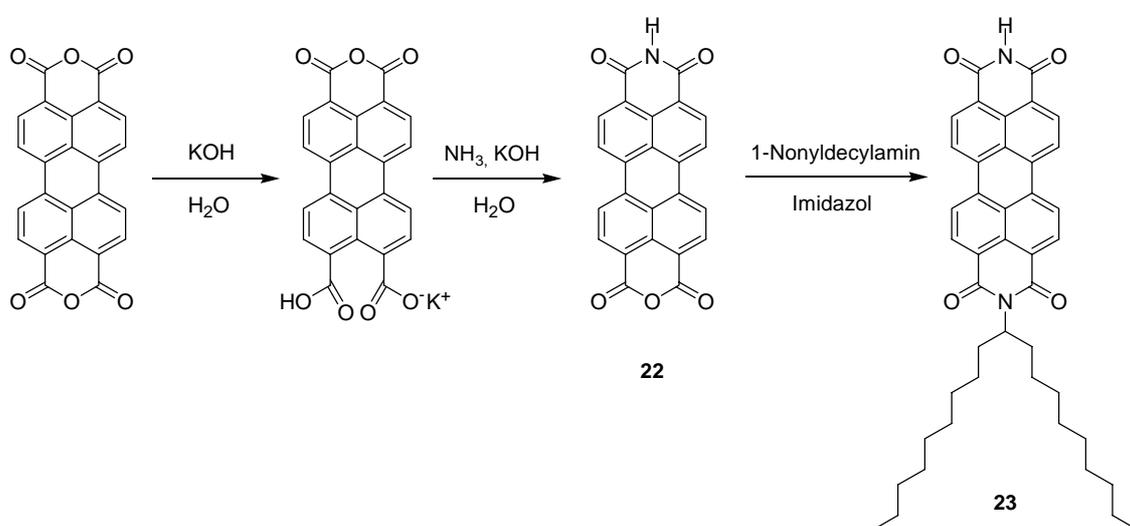


Abbildung 2.5.2: Synthese von **23**

In den ersten beiden Stufen wird Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisanhydrid nach der Vorschrift von Tröster in Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**22**) überführt.⁴³ Schließlich wird 1-Nonyldecylamin in die noch freie Anhydridfunktion unter dafür standardisierten Bedingungen einkondensiert.⁴² Dieses sehr langkettige sekundäre Amin wird deshalb gewählt, weil es dem Bichromophor schließlich eine gute Löslichkeit verleihen soll.

Die Naphthalimid-Komponente wird, wie in Abbildung 2.5.3 dargestellt, synthetisiert.⁴⁴

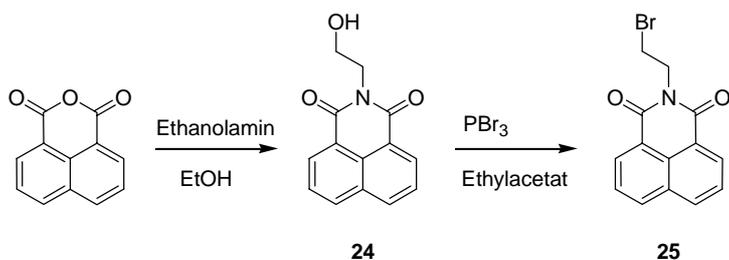


Abbildung 2.5.3: Synthese von *N*-(2-Bromethyl)-1,8-Naphthalindicarbonsäureimid **25**

Bemerkenswert bei der Kondensation von Ethanolamin in 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid ist, dass die Reaktion vollständig, ohne Bildung von Nebenprodukten abläuft. Auf einem Dünnschichtchromatogramm der aufgearbeiteten Reaktionsmischung, ist auch kein Rückstand am Startpunkt zu erkennen. Im zweiten Schritt scheint das Lösungsmittel Ethylacetat eine entscheidende Rolle zu spielen. Die Reaktion erfolgt mit 80 % Ausbeute bei Zugabe von lediglich 2 Äquivalenten PBr_3 . Im Rahmen der Reproduktion der Synthese von **C25**, gemäß der Vorschrift von Speckbacher, wurde *N*-(2-Bromethyl)-*N'*-(1-octylonyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid hergestellt.⁴⁵ Die Reaktion verläuft in CHCl_3 bei Zugabe von 10 Äquivalenten PBr_3 . Die angegebene Ausbeute von 78 % konnte nicht reproduziert werden. Es bildete sich ein Nebenprodukt mit 50 % Ausbeute, während das eigentliche Produkt lediglich mit einer Ausbeute von 15 % gewonnen wurde.

Die Kupplung der beiden Chromophore **23** und **25** ist in Abbildung 2.5.4 dargestellt.

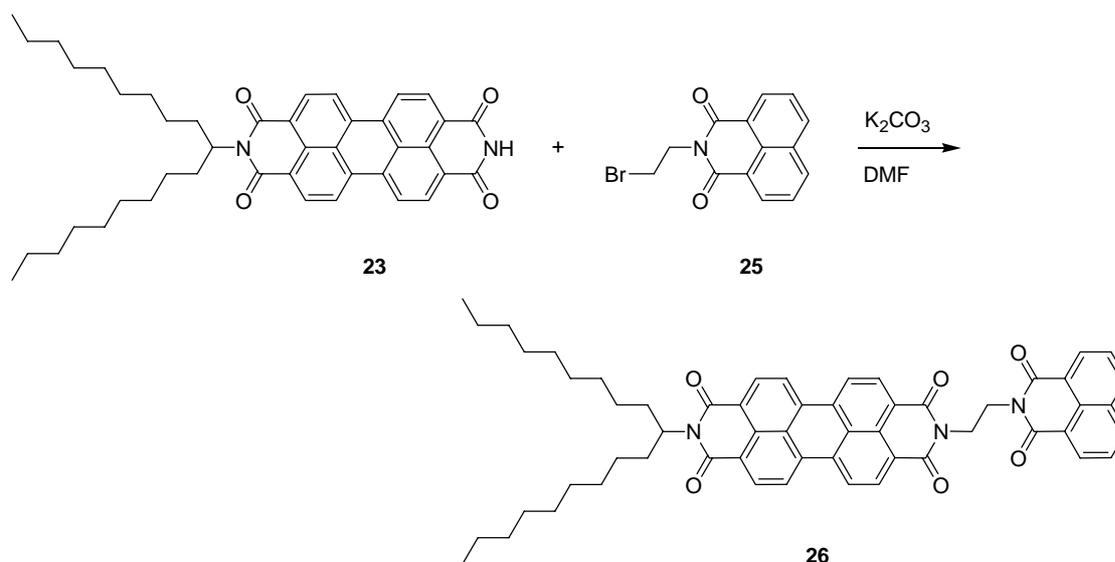


Abbildung 2.5.4: Synthese von **26**

Die Edukte **23** und **25** werden mit K_2CO_3 in trockenem DMF 24 h auf $100^\circ C$ erhitzt. Dabei wird das Wasserstoffatom am Imid-Stickstoff von **23** irreversibel unter CO_2 -Bildung abstrahiert. Das so entstehende Anion reagiert nun nach dem S_N2 -Mechanismus mit **25**. Die Reaktion verläuft in guten Ausbeuten (43 %), und nach säulenchromatographischer Reinigung mit $CHCl_3$ /Methanol (10:1) als Eluent, erhält man das Produkt **26** elementaranalysenrein. Die Löslichkeit des Produkts in $CHCl_3$ nimmt im Vergleich zu der von **23** deutlich ab.

Abbildung 2.5.5 zeigt das Absorptions-, und Fluoreszenzspektrum von **26**.

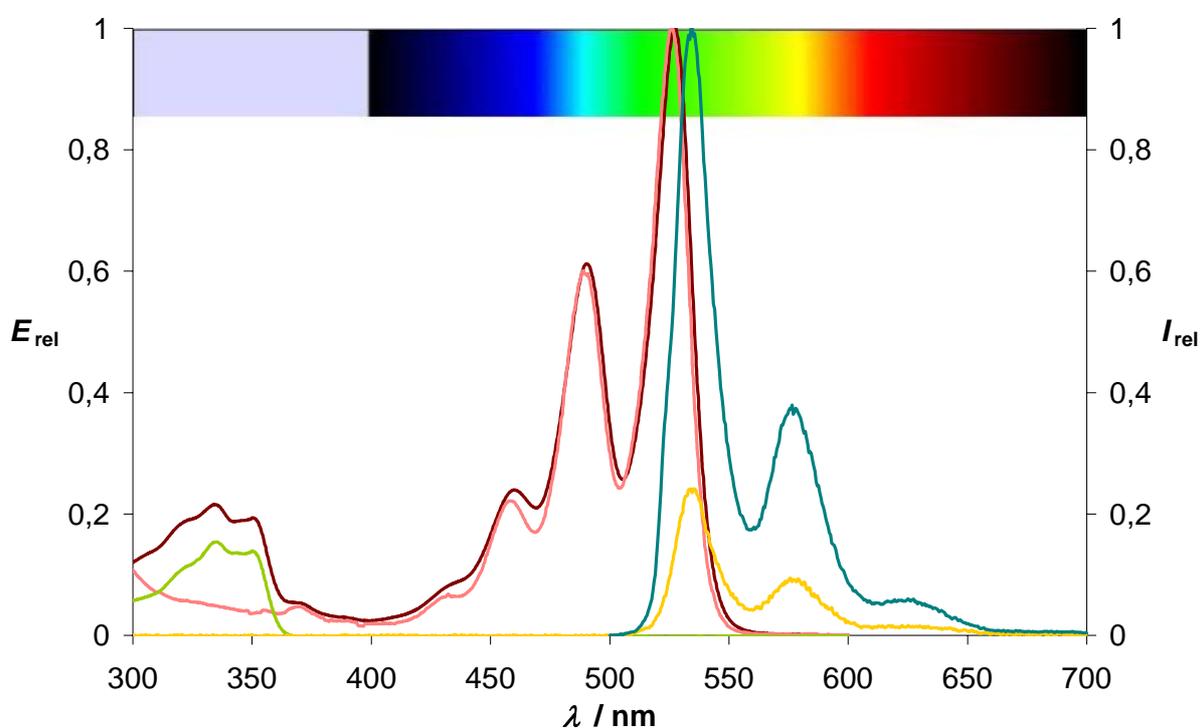


Abbildung 2.5.5: Absorptionsspektren von **26** (—), **23** (—) und **25** (—); Fluoreszenzspektren von **26** bei den Anregungswellenlängen von $\lambda = 335$ (—) und 523 nm (—)

Das Absorptionsspektrum von **26** stellt eine Addition der Absorptionsspektren von **23** und **25** dar. Das Fluoreszenzspektrum bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 335$ nm beweist, dass die Quantenausbeute der Energieübertragung von der Naphthalinkomponente auf die Perylenkomponente praktisch bei 100 % liegt, da von dem Naphthalimid-Chromophor keine Fluoreszenz zu sehen ist. Die Intensitäten der Fluoreszenzmaxima der jeweiligen Anregungswellenlängen entsprechen genau dem Verhältnis der Extinktionen bei den entsprechenden Wellenlängen. Das Konzept der Verbreiterung des Absorptionsbereichs durch kovalente Verknüpfung von Chromophoren erweist sich also als tragfähig.

2.5.2 N^1 -(1-Nonyldecyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid- N^2, N^2 -(1,2-ethyl)-[3,6-didecyloxy-1,8-dicarbonsäure-naphthalimid] (30)⁴⁰

Die Lücke zwischen den beiden Absorptionen in **26** ist mit knapp 100 nm sehr groß. Dabei wird ein nennenswerter Teil des Sonnenspektrums nicht absorbiert. Diese Lücke kann verkleinert, oder gar vollständig geschlossen werden, indem man die kurzwellige Absorption bathochrom und/oder die längerwellige hypsochrom verschiebt. In Abbildung 2.5.1 ist ein Naphthalimid-Derivat mit Alkoxygruppen an 3- und 6-Position dargestellt. Diese Donorgruppen am Aromaten bewirken eine bathochrome Verschiebung der Absorption. In Abbildung 2.5.6 ist dargestellt, wie aus 3,6-Dihydroxy-1,8-naphthalindicarbonsäureanhydrid eine kupplungsfähige Komponente erzeugt wird.*

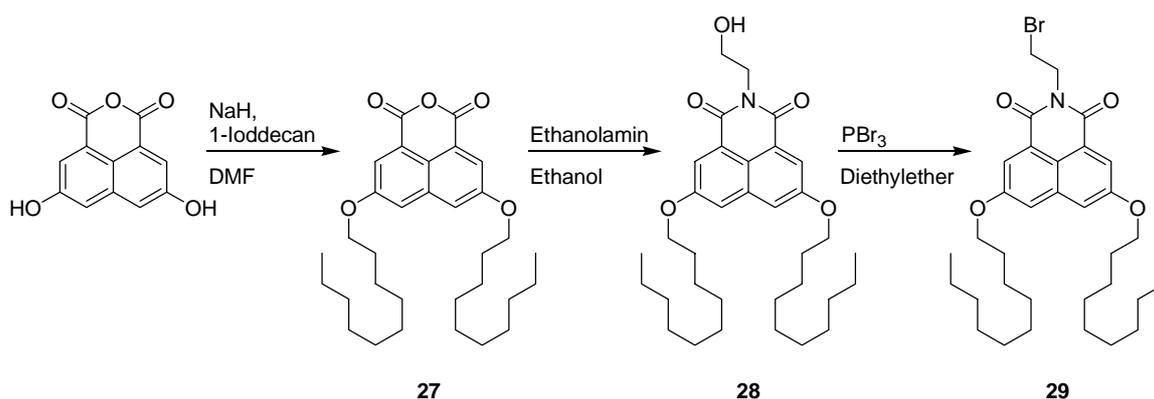


Abbildung 2.5.6: Synthese von N -(2-Bromethyl)-3,6-didecyloxy-1,8-naphthalindicarbonsäureimid (**29**)

Die erste Stufe ist die Alkylierung der Hydroxygruppen mit 1-Ioddecan.⁴⁶ Die langen Alkylketten sollen eine ausreichende Löslichkeit des späteren Bichromophors gewährleisten. Verbindung **27** bildet überraschend gut oktaederförmige Einkristalle aus. Anhand der Röntgenstrukturanalyse erkennt man, dass der Kristall aufgrund der Anordnung der Moleküle aus zwei Bereichen besteht (Abbildung 2.5.7).

* An dieser Stelle sei Herrn Pradeep Nadkarni von GE für die Bereitstellung der Ausgangsverbindung gedankt.

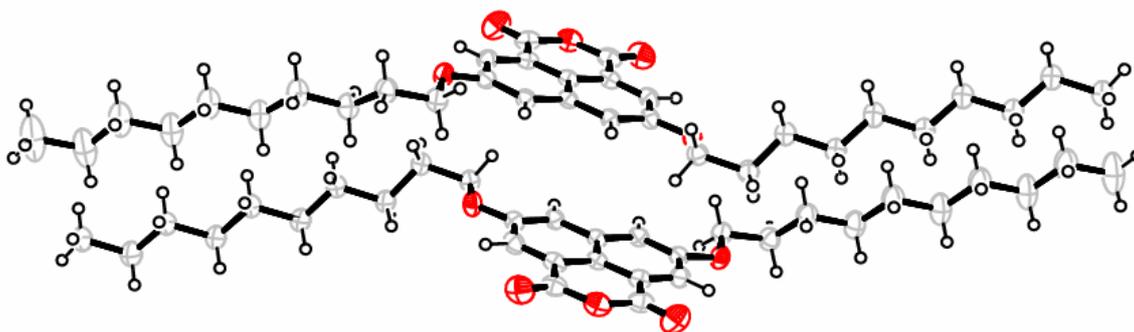


Abbildung 2.5.7: Kristallstruktur von **27**

Ein Bereich bilden die übereinander gestapelten planaren Naphthalindicarbonsäureanhydrid-Einheiten. Die langen Alkylketten sind linear, vom Zentrum des Moleküls weg orientiert und bilden als zweiten Bereich einen Paraffinkristall.*

Die zweite Stufe gemäß Abbildung 2.5.6 gelingt analog zu der Synthese von **24**. Für die Bromierung von *N*-(2-Hydroxyethyl)-3,6-didecyloxy-1,8-naphthalindicarbonsäureimid (**28**) wurde analog zu einer anderen Bromierungsvorschrift verfahren, in der Diethylether als Lösungsmittel verwendet wurde.⁴⁷ Die Kupplungsreaktion zwischen **23** und **29** ist in Abbildung 2.5.8 dargestellt.

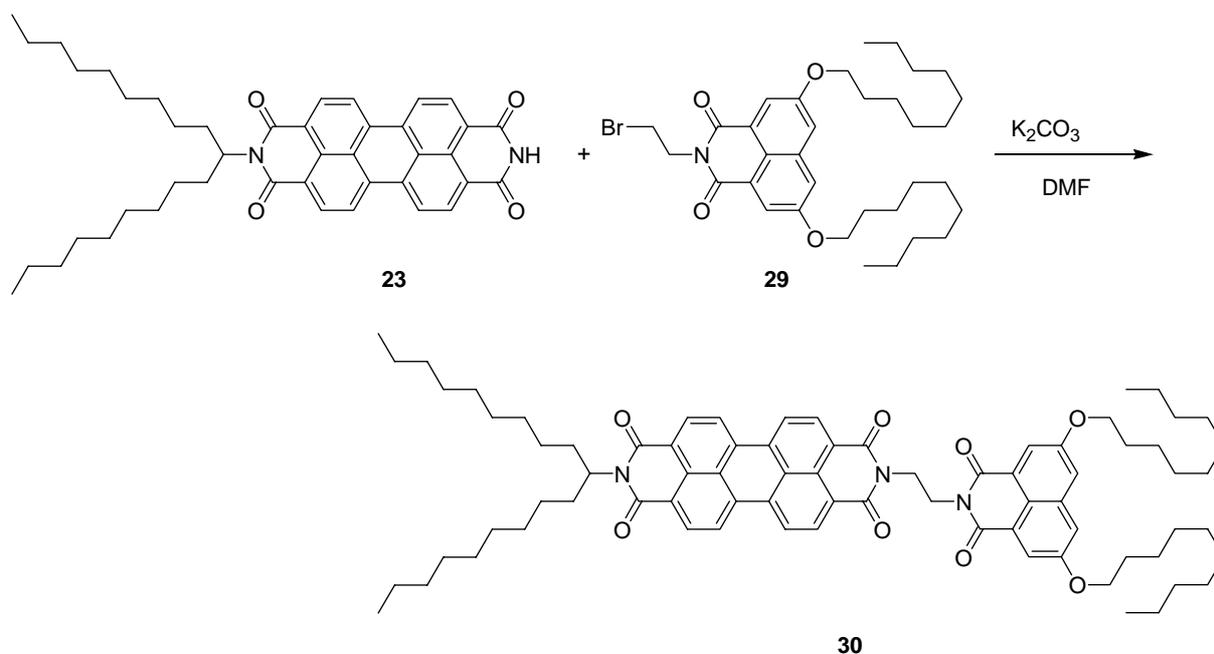


Abbildung 2.5.8: Synthese von **30**

* Die kristallographischen Daten von **27** sind in Anhang A.1. zu finden.

Diese Reaktion funktioniert unter den gleichen Bedingungen wie die Synthese von **26**, lediglich mit einer niedrigeren Ausbeute von 24 %. Die Substanz weist wie erwartet eine deutlich bessere Löslichkeit in CHCl_3 auf als **26**. In Abbildung 2.5.9 sind die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **30** dargestellt.

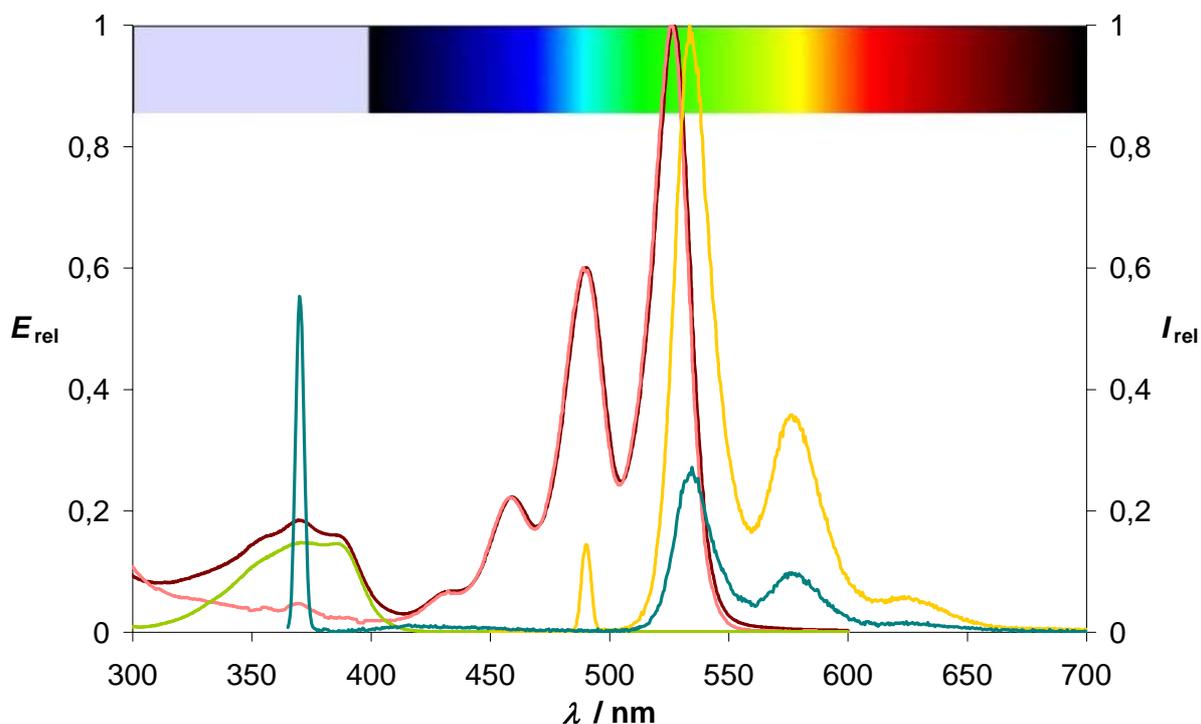


Abbildung 2.5.9: Absorptionsspektren von **30** (—), **23** (—) und **29** (—); Fluoreszenzspektren von **30** bei den Anregungswellenlängen von $\lambda = 490$ (—) und 370 nm (—)

Analog zu Verbindung **26** stellt auch hier das Absorptionsspektrum von **30** die Summe der Absorptionsspektren von **23** und **29** dar. Es ist ebenfalls keine Fluoreszenz der Naphthalinkomponente bei der Anregungswellenlänge von 370 nm zu sehen. Man beobachtet ausschließlich die Fluoreszenz der Perylenkomponente, was eine vollständige Energieübertragung beweist. Im Vergleich zu **26**, konnte mit Verbindung **30** die Lücke zwischen den beiden Absorptionen deutlich verkleinert werden.

2.5.3 N^2, N^3 -Bis-(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9:11,12-trisimid- N^1, N^4 -(1,2-ethyl)naphthalimid **33**⁴⁰

Die andere Möglichkeit, die Lücke der Absorption von **26** (siehe Abbildung 2.5.5) zu verkleinern, besteht darin, die längerwellige Absorption der Perylenkomponente hypsochrom zu verschieben. In Abbildung 2.5.1 ist u.a. der Grundkörper des Benzo[ghi]-2,3:8,9:11,12-perylenhexacarbonsäuretrisimids gezeigt. Die Benzannelierung und die weitere Imidgruppe, welche als Elektronenakzeptor fungiert, verursachen die hypsochrome Verschiebung der Absorption im Vergleich zu Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid. Die Synthese der kupplungsfähigen Komponente **32**, ausgehend von N, N' -Bis-(1-hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid, ist in Abbildung 2.5.10 skizziert.^{48,49}

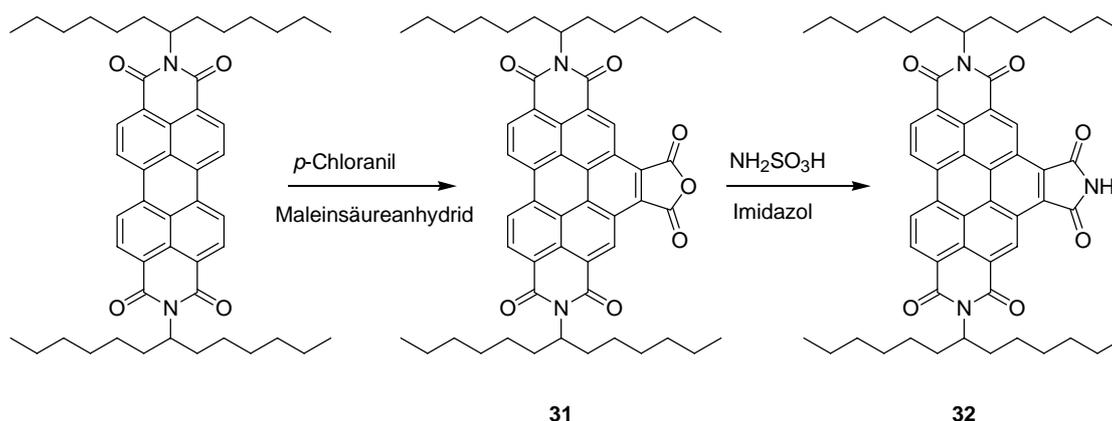


Abbildung 2.5.10: Synthese von **32**

Die Verbindungen **32** und **25** können unter den bekannten Reaktionsbedingungen miteinander gekuppelt werden (Abbildung 2.5.11).

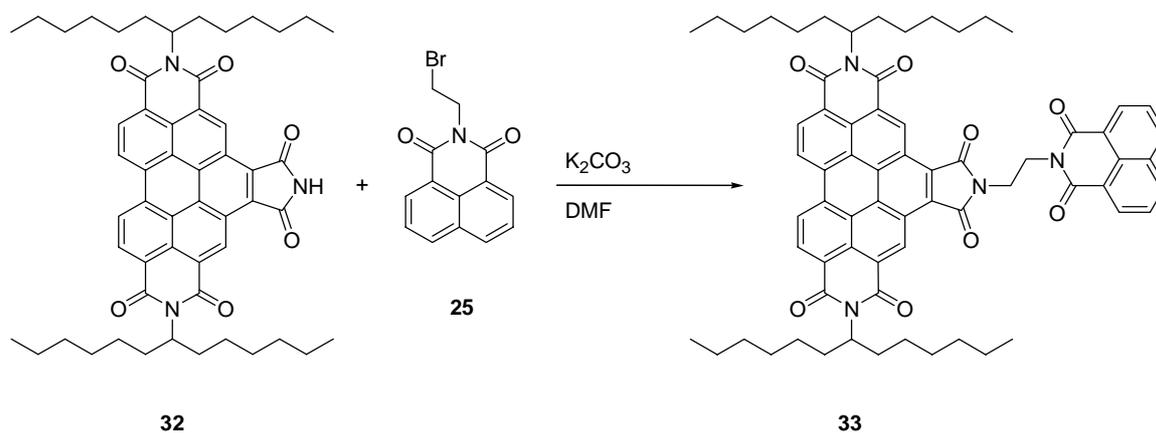


Abbildung 2.5.11: Synthese von **33**

Auffallend bei der Synthese ist ein erneuter Rückgang der Ausbeute, die hier nur 12 % beträgt. Der Grund liegt vermutlich darin, dass die Imidgruppe, an der gekuppelt wird, aus einem Fünfring besteht. Sterische Gründe oder mangelnde Löslichkeit können ausgeschlossen werden. In Abbildung 2.5.12 sind Absorptions-, und Fluoreszenzspektren von **33** zu sehen.

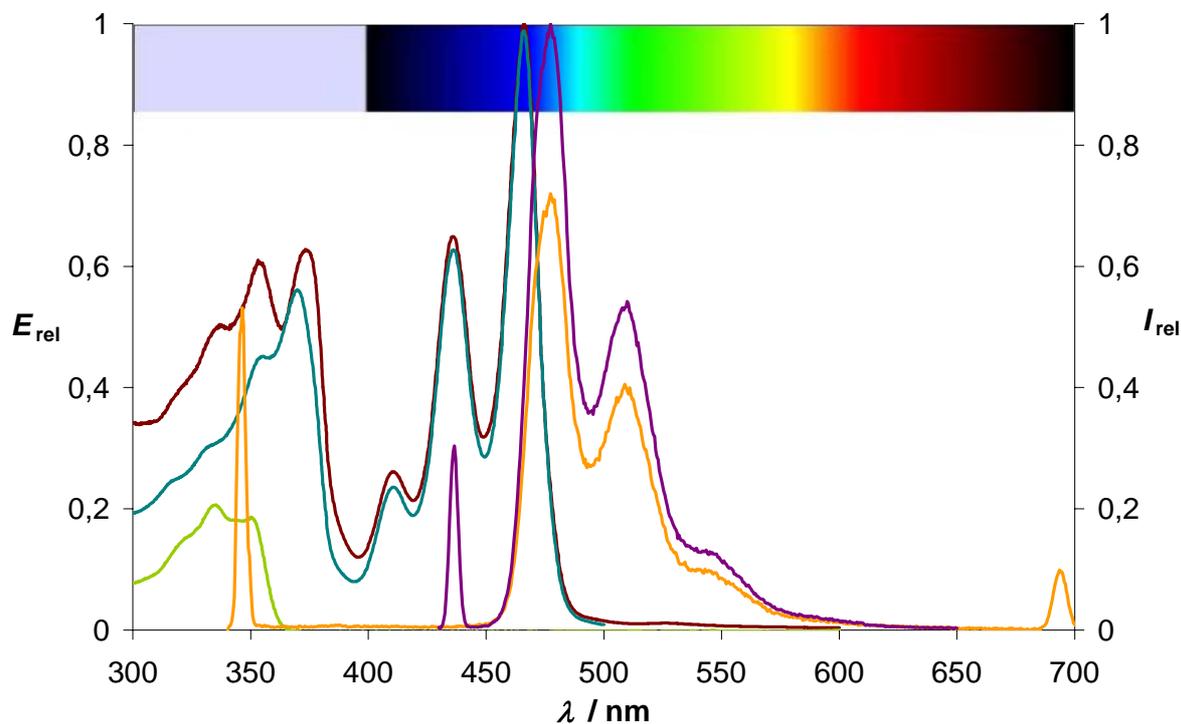


Abbildung 2.5.12: Absorptionspektren von **33** (→), **32** (→) und **25** (→); Fluoreszenzspektren von **33** bei den Anregungswellenlängen von $\lambda = 346$ (→) und 436 nm (→)

Das Fluoreszenzspektrum von **33** bei der Anregungswellenlänge von 346 nm beweist auch hier, dass die Energieübertragung von der Naphthalineinheit auf die Peryleneinheit

vollständig abläuft. Das Absorptionsspektrum von **33** stellt, analog zu den Bichromophoren **30** und **26**, die Summe der Absorptionsspektren der in der Verbindung enthaltenen isolierten Chromophore dar.

2.5.4 N^2, N^3 -Bis-(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9:11,12-trisimid- N^1, N^1 -(1,2-ethyl)-3,6-didecyloxy-naphthalimid (**34**)⁴⁰

Die Bichromophore **30** und **33** weisen noch ein Gap von etwa 20 nm in ihren Absorptionsspektren auf. Diese Lücke sollte vollständig geschlossen werden können, indem man die Chromophore **32** und **29** miteinander koppelt (Abbildung 2.5.13).

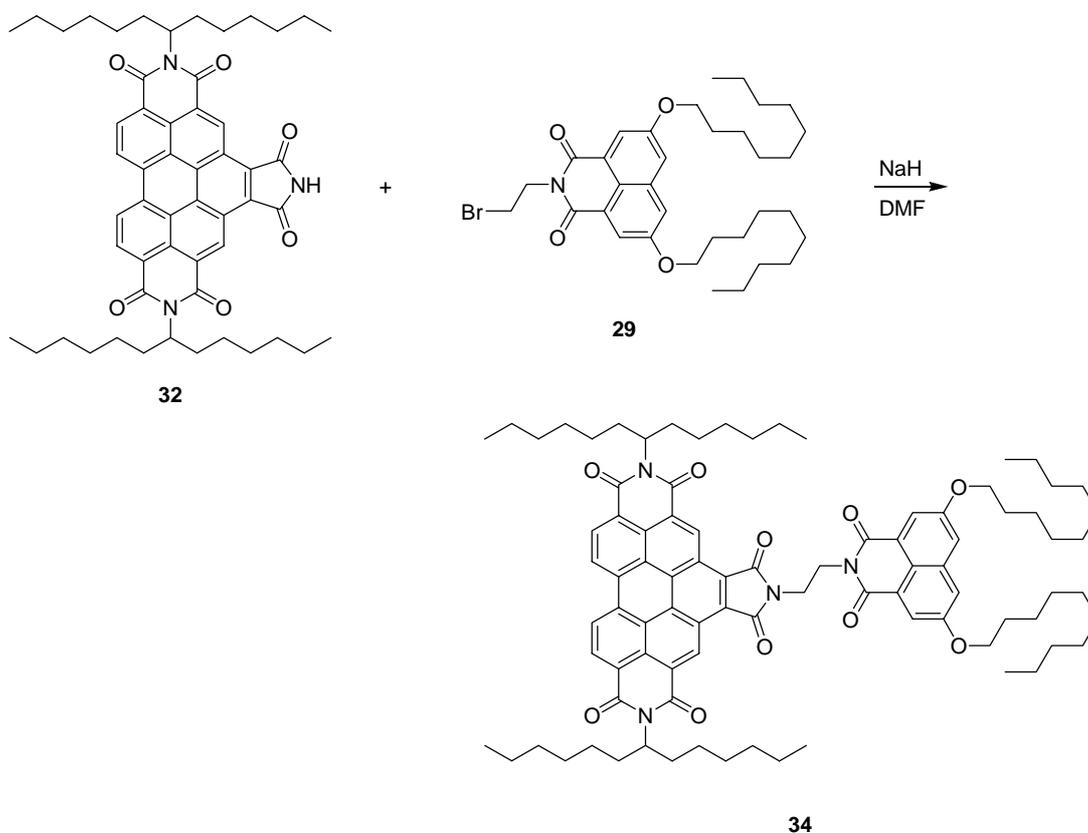


Abbildung 2.5.13 Synthese von **34**

Die Reaktionsbedingungen für die vorherigen Kupplungen sind jedoch hier nicht brauchbar. Wie am Trend der Ausbeuten erkennbar, reagiert die Perylen-Kupplungskomponente **23** unter diesen Bedingungen besser als **32**. Ebenso verhält es sich mit den Naphthalin-Komponenten **25** und **29**. Es verwundert also nicht, dass die Zielverbindung bei der Umsetzung von **32** mit **29** unter diesen Bedingungen nicht nachgewiesen werden konnte. Daher musste eine andere Synthesemethode verwendet werden. Die Kupplung gelingt in guten Ausbeuten (46 %) mit Natriumhydrid äquimolar in DMF.⁵⁰ Dabei wird zunächst **32** als die Komponente, die die Struktureinheit des N-H-Imids trägt, mit der äquimolaren Menge Natriumhydrid zur Reaktion gebracht. Die Verbindung wird idealer Weise vollständig deprotoniert, so dass kein Hydrid-Ion mehr vorhanden ist, das seinerseits nucleophil an dem bromierten sp^3 -Kohlenstoffatom in **29** angreifen könnte. Nach der Deprotonierung wird Komponente **29** zugegeben und die Reaktion verläuft innerhalb von 5 Tagen bei RT. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt hier keine Beschleunigung der Reaktion; beispielsweise war nach 24 h Reaktionszeit bei 70°C noch kein Produkt erkennbar (DC-Kontrolle).

Verbindung **34** hat, vermutlich aufgrund der Vielzahl von langen aliphatischen Ketten, eine paraffinartige Konsistenz und ist daher auch in $CHCl_3$ sehr gut löslich. In Abbildung 2.5.14 sind Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **34** dargestellt.

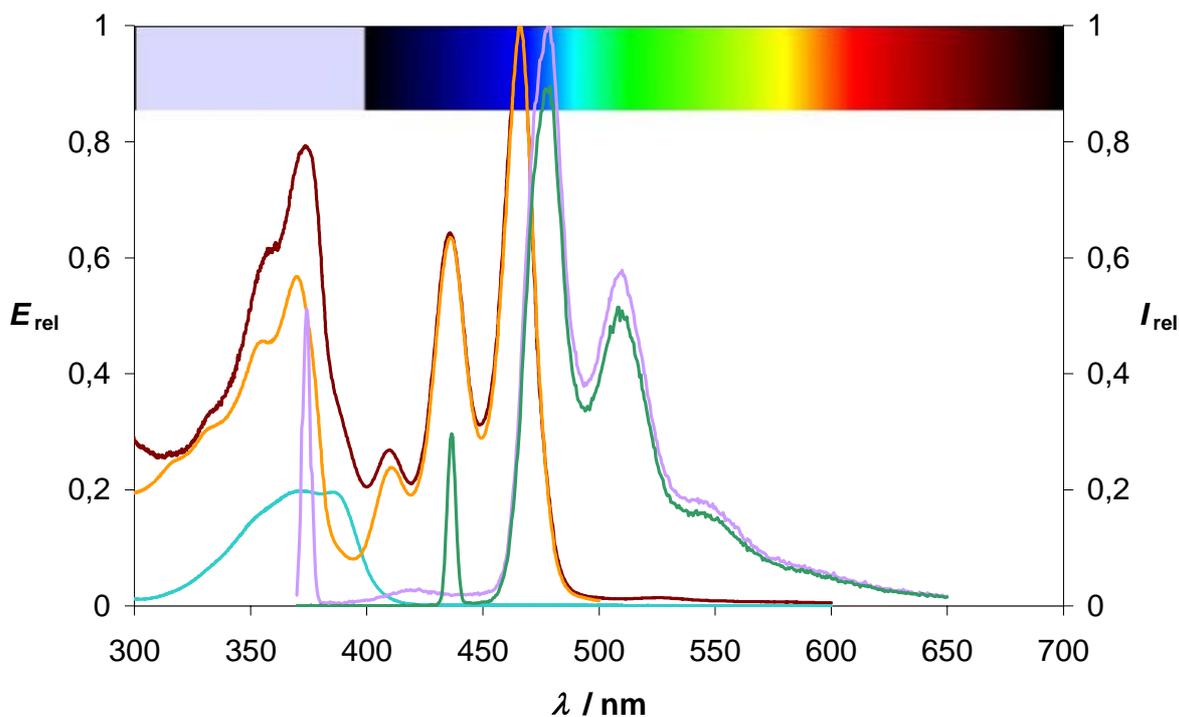


Abbildung 2.5.14: Absorptionspektren von **34** (—), **32** (—) und **29** (—); Fluoreszenzspektren von **34** bei den Anregungswellenlängen von $\lambda = 346$ (—) und 436 nm (—)

Auch dieser Bichromophor verhält sich in Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften analog zu **26**, **30** und **33**. Jedoch ist bei **34** die Lücke der beiden Absorptionsbanden nun vollständig geschlossen. Der Farbstoff würde sich insofern dafür eignen, in einer Stapelung von Fluoreszenzsolarkollektoren den kurzwelligen Bereich abzudecken.

2.6 Fluoreszenzfarbstoffe für den langwellig sichtbaren und NIR Bereich

Wie in der Einleitung erwähnt, arbeitet die Silizium-Solarzelle am effizientesten bei einer Strahlungswellenlänge des Lichts von etwa 1000 nm. Daher werden Fluoreszenzfarbstoffe gebraucht, die diesem Wellenlängenbereich nahe kommen.

2.6.1 Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimide

Das höhere Homologe in der Reihe der Oligo-*peri*-Naphthaline von Perylen ist Terrylen. Das Absorptionsmaximum und die zugleich längstwellige Absorption der Derivate von Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimid liegt bei $\lambda = 653$ nm. Das entspricht einer bathochromen Verschiebung von ca. 125 nm im Vergleich zu den Perylenbisimiden. Synthetisiert wurden diese Farbstoffe anfangs mittels aufwendiger und teurer, palladiumkatalysierter Kupplungen von Zinn-, und Bororganyle.⁵¹ Nach der Entdeckung der sog. „Green Route“ für die Synthese von Perylenbisimiden änderte sich dies.⁵² Diese Methode konnte auf die Synthese von Terrylenbisimiden übertragen werden.⁵³ Dabei werden ein Perylen-3,4-dicarbonsäureimid mit einem Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid, wie in Abbildung 2.6.1 gezeigt, zur Reaktion gebracht.

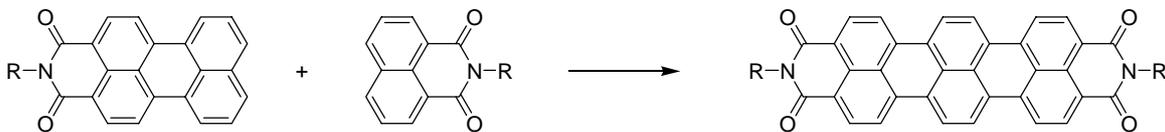


Abbildung 2.6.1: Schematische Darstellung der Synthese von Terrylenbisimid

2.6.2 Synthese der Vorstufen

2.6.2.1 *N*-(1-Nonyldecyl)-1,8-naphthalimid (35)⁵⁴

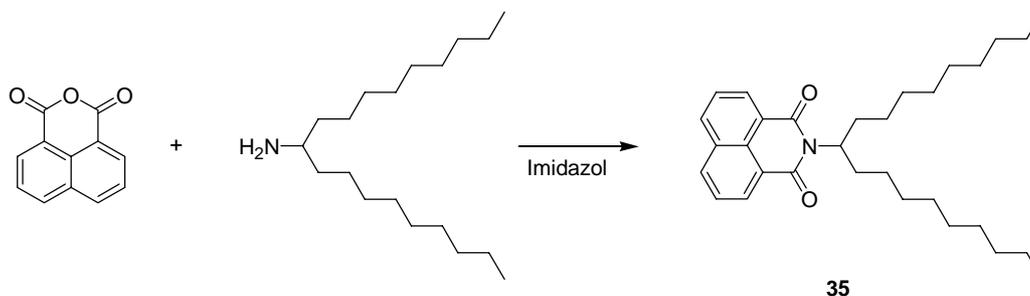


Abbildung 2.6.2: Synthese von 35

Produkt **35** besitzt, aufgrund der verhältnismäßig langen Alkylketten, im Vergleich zum chromophoren System, eine honigartige Konsistenz. Die Aufreinigung zur Elementaranalysenreinheit gelingt mittels Kugelrohrdestillation bei 220°C und 1×10^{-2} mbar. Die Reinsubstanz zeigt unter UV-Licht eine blau-cyanfarbene Fluoreszenz an der Oberfläche der Flüssigkeit. Die langkettige *sec*-Alkylkette der Substanz soll dem damit herzustellenden Terrylenbisimid eine gute Löslichkeit vermitteln.

2.6.2.2 *N*-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)-1,8-naphthalimid (36)

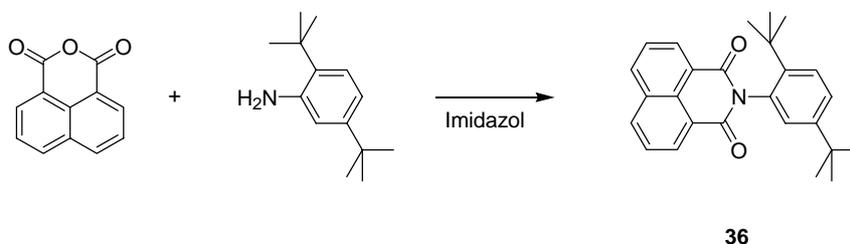


Abbildung 2.6.3: Synthese von 36

Bei **36** handelt es sich um ein Carbonsäureimid mit einem aromatischen Rest, das sich leichter wieder verseifen lässt, als aliphatisch substituierte wie **35**. Die *tert*-Butylgruppen tragen zur Löslichkeit der Verbindung bei.

2.6.2.3 *N*-(1-Nonyldecyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**39**)

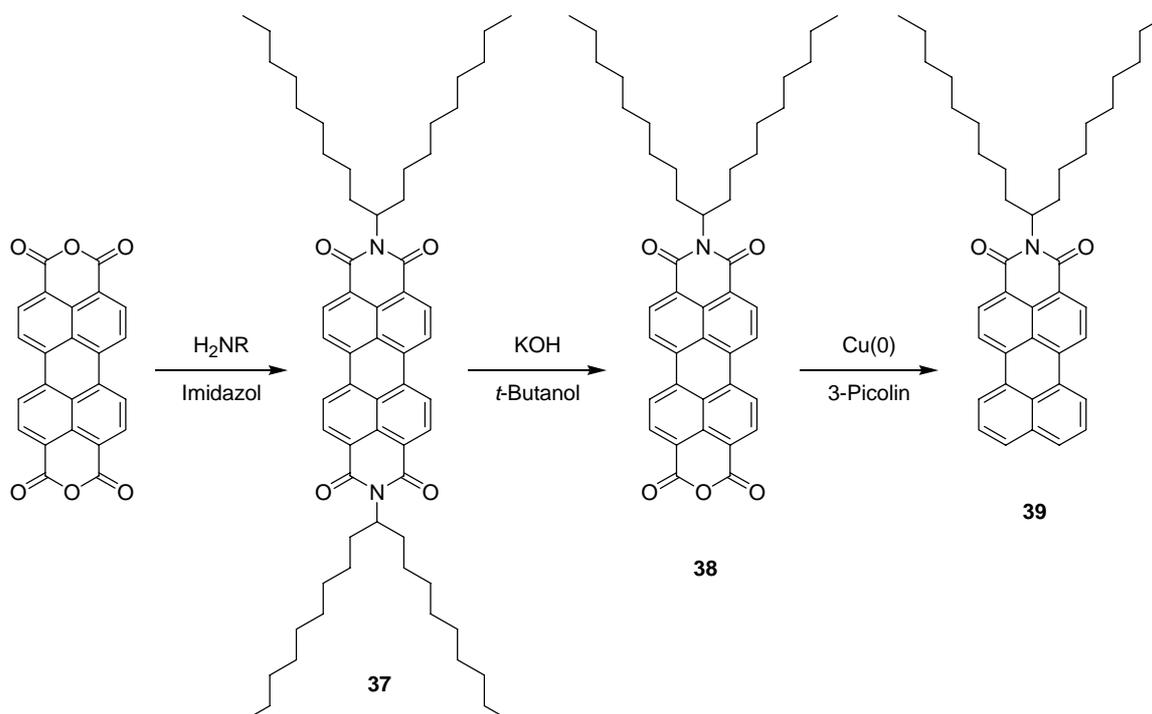


Abbildung 2.6.4: Synthese von **39**

Ausgehend von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebis-anhydrid und 10-Aminononadecan wird *N,N'*-Bis-(1-nonyldecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**37**) unter Standard-Kondensationsbedingungen hergestellt.⁵⁵ Der nächste Schritt ist die einseitige Verseifung der Imidgruppe, wobei sich nach saurer Aufarbeitung wieder die Anhydridgruppe bildet.⁵⁵ Schließlich wird die Anhydridgruppe von *N*-(1-nonyldecyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid (**38**) unter Kupferkatalyse decarboxyliert.⁵⁶

2.6.2.4 *N*-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (40)

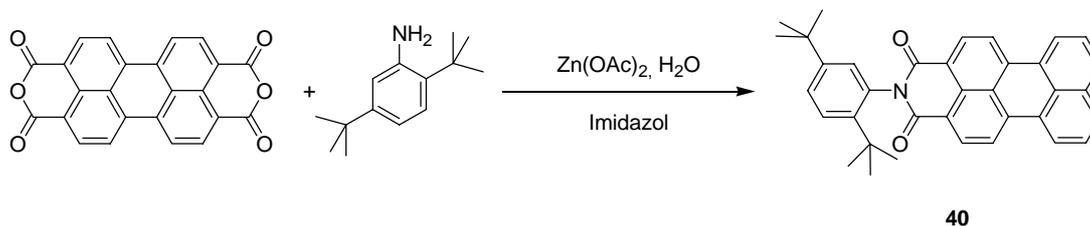


Abbildung 2.6.5: Synthese von 40

Die Reaktion nach Abbildung 2.6.5 erfolgt in einem Schritt im Autoklaven bei 190°C.⁵⁷ Für aliphatische Amine ist die Reaktion allerdings nicht geeignet, da die Ausbeuten drastisch sinken.

2.6.3 Synthese und Eigenschaften von *N,N*-Bis-(1-nonyldecyl)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimid (41)⁵⁴

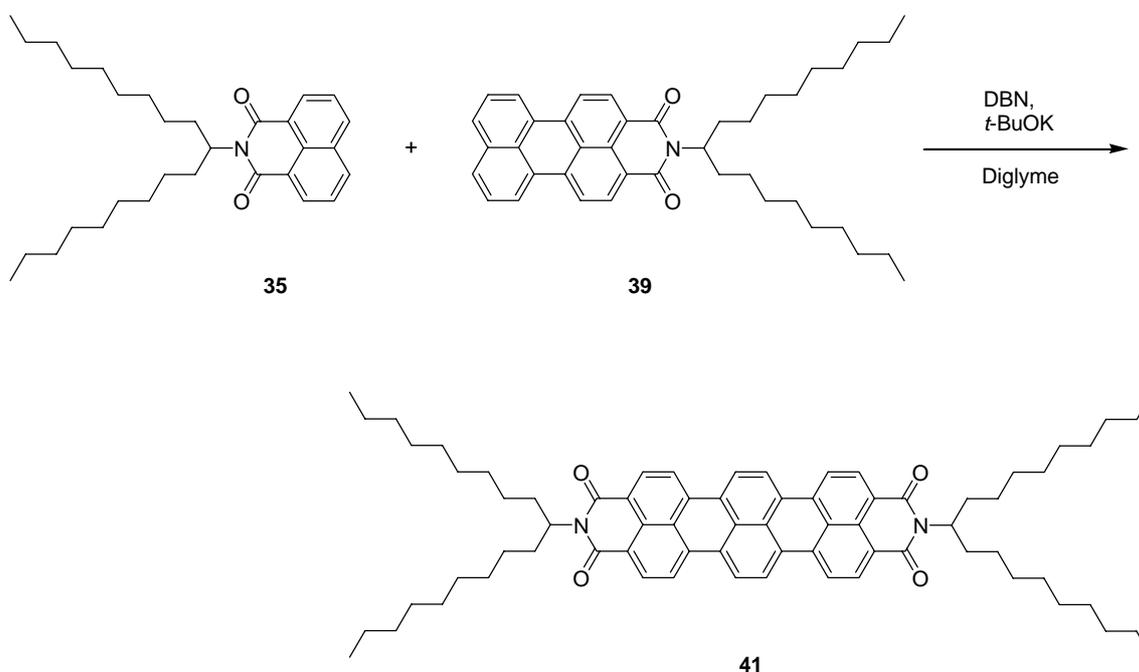


Abbildung 2.6.6: Synthese von 41

Als Nebenprodukt bei der Reaktion nach Abbildung 2.6.6, bildet sich **37** in nicht unwesentlichen Mengen. Das theoretisch denkbare Quaterrylenbisimid bildet sich jedoch nicht. Offenbar ist die Naphthalimid-Spezies deutlich reaktiver als die Perylenimid-Spezies. Aufgrund der Konsistenz von **35** eröffnet sich jedoch die Möglichkeit einer gleichmäßigen, langsamen Zugabe der Substanz, über eine Spritze mittels Infusionspumpe. Mit dieser Methode erzeugt man eine stets hohe Konzentration von **39** in Gegenwart von **35**, während sich laufend **41** bildet. Dennoch konnte lediglich eine Ausbeute von maximal 15 % erreicht werden. Ohne langsame Zugabe von **35** wurden nur maximal 10 % Ausbeute erzielt.

In Abbildung 2.6.7 ist das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **41** wiedergegeben.

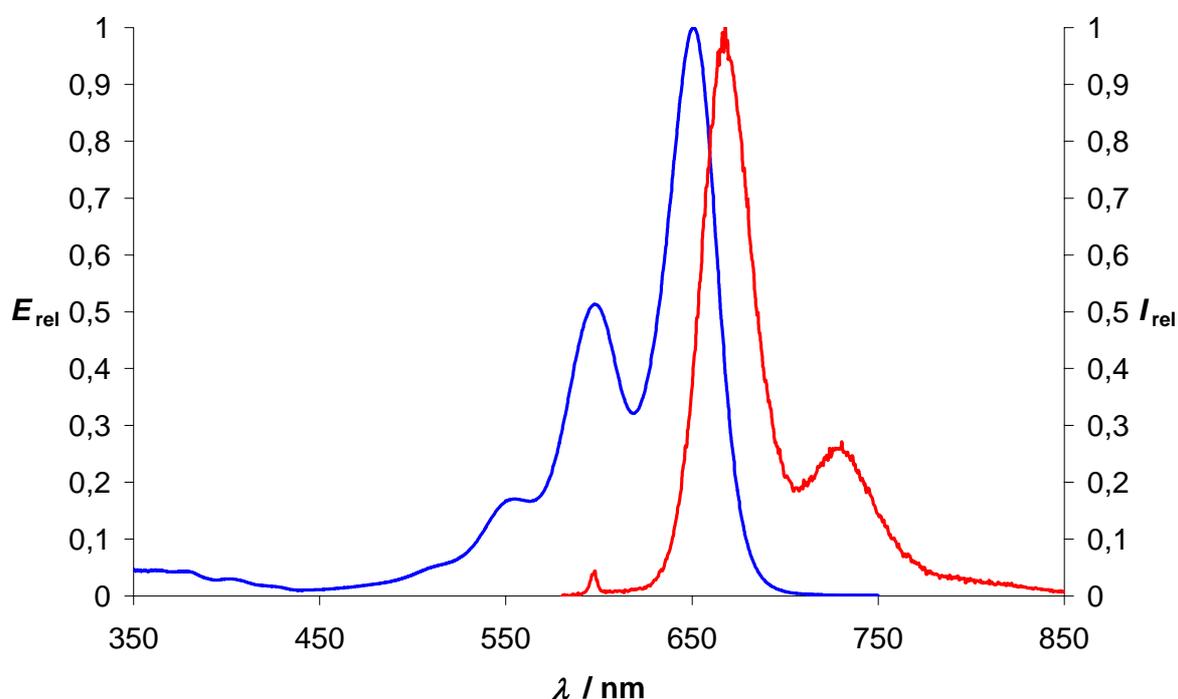


Abbildung 2.6.7: (—) Absorption und (—) Fluoreszenz (Anregungswellenlänge $\lambda = 598$ nm) von **41**

Auffallend ist die ähnliche Schwingungsstruktur der Absorptions- und Fluoreszenzbanden, verglichen mit der von Perylenbisimid. Im Hinblick auf die Anwendung in einem Fluoreszenzsolarkollektor hat dieser Chromophor drei Vorteile gegenüber Perylenbisimiden:

1. Die Absorption ist um 125 nm bathochrom verschoben.
2. Der Abstand zwischen der höchsten und dritthöchsten Absorptionsbande beträgt ca. 100 nm, statt ca. 65 nm wie es bei Perylenbisimiden der Fall ist. D.h. der Chromophor besitzt eine um etwa 50 % breitere Absorption.

3. Der maximale, molare Extinktionskoeffizient beträgt $122000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Das entspricht einer Steigerung von etwa einem Drittel gegenüber Perylenbisimid ($88000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Der klare Nachteil dieses Chromophors ist allerdings der starke Rückgang der Fluoreszenzquantenausbeute. Mangels eines geeigneten Standards für diesen Wellenlängenbereich konnte, der Wert nicht gemessen werden, er wird jedoch in der Literatur mit $\Phi = 60 \%$ beziffert.⁵³

2.6.4 *N*-(1-Nonyldecyl)-*N'*-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimid (**42**)⁵⁴

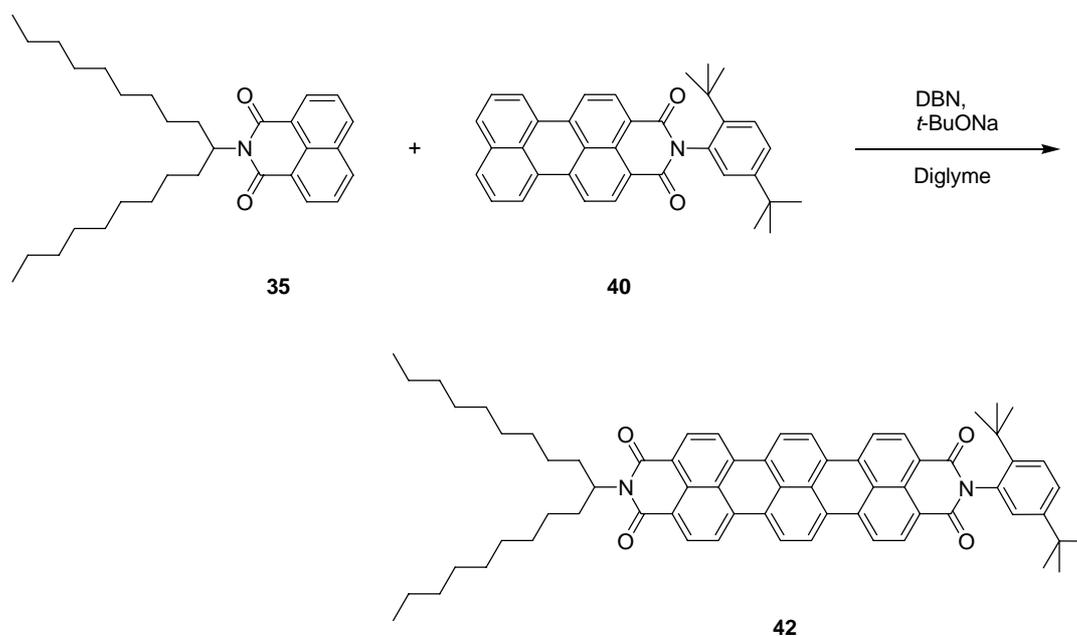


Abbildung 2.6.8: Synthese von **42**

Die Ausbeute der Reaktion nach Abbildung 2.6.8 ist mit 28 % deutlich höher als die bei der Synthese von **41**. Sterische Gründe sind hierfür eher unwahrscheinlich, da sich die aliphatische Kette in **39** doch relativ weit vom Reaktionszentrum, den Positionen 9 und 10, befindet. Die Löslichkeit kann auch kein Grund dafür sein, da **39** sogar besser löslich ist, als **40**. Der einzig verbleibende Unterschied liegt in den elektronischen Eigenschaften der Reste am Imid-Stickstoff. Offenbar begünstigt der elektronenziehende Effekt des Phenylrings das Abfließen der Reaktion. Sakamoto beschreibt in seiner Veröffentlichung der „Green Route“ eine Deprotonierung am C-4 des Naphthalimids. Dieses Anion greift dann nucleophil an der

C-4 Position des nächsten Naphthalimids an, und nach einer Rearomatisierung durch Oxidation entsteht ein Perylenbisimid.⁵² Die Beobachtung unterstützt die Theorie, ein elektronenziehender Rest am Perylenimid würde einen nucleophilen Angriff vom Naphthalimid-Anion begünstigen.

Das Absorptionsmaximum im UV/VIS-Spektrum von **42** ist mit $\lambda = 653$ nm, gegenüber dem von **41**, um 2 nm bathochrom verschoben.

2.6.5 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimid (**44**)

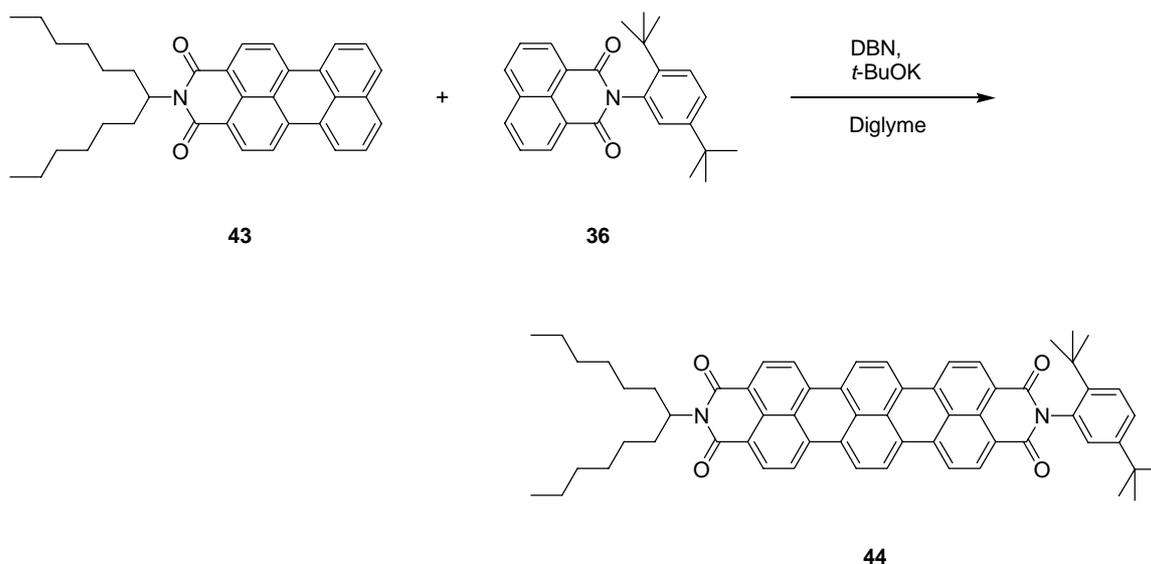


Abbildung 2.6.9: Synthese von **44**

Die Synthese von *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**43**) wurde analog zu der von **39** durchgeführt. Die Reaktion in Abbildung 2.6.9 verläuft unter diesen Bedingungen schlecht. Auf dem Dünnschichtchromatogramm ist zwar das blaue Produkt **44** zu erkennen, jedoch im Verhältnis zu den Spots des Edukts **43** und des Nebenprodukts *N,N'*-Bis-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid, in nur sehr geringer Menge. Das Produkt **44** war von Verunreinigungen nicht vollständig zu trennen, wodurch die Ausbeute der Reaktion mit 2 % nur geschätzt werden kann.

Bei dieser Variante der Darstellung von Terrylenbisimid wurden die Reste an den Imidgruppen vertauscht. Am Naphthalimid ist der aromatische-, am Perylenimid der aliphatische Rest. Offenbar bildet sich das Anion ausschließlich aus dem Naphthalimid. Dieses könnte durch den elektronenziehenden Rest nicht mehr reaktiv genug sein, damit die Reaktion glatt ablaufen kann. Dafür spricht einerseits, dass sich das Naphthalimid leichter deprotonieren lässt, da sich das Proton näher an der stark elektronenziehenden Imidgruppe befindet, und andererseits, dass ein Anion des Perylenimids vermutlich noch leichter nucleophil an einem Naphthalimid mit aromatischem, als mit aliphatischem Rest angreifen würde.

2.6.6 Problematik der Terrylenbisimid-Synthese

Die ersten Synthesen von Terrylenbisimid lieferten Ausbeuten um etwa 50 %. In Abbildung 2.6.10 ist eine Chromatographiesäule für die Aufreinigung von **42** abgebildet. Man sieht das Produkt **42** als breite, tiefblaue Bande.



Abbildung 2.6.10: Chromatographiesäule; Reinigung von **42**

Es ist später der Fall eingetreten, dass die Synthese von Terrylenbisimidinen nicht mehr reproduzierbar war. Daher wurde systematisch nach der Ursache gesucht. Die Reagenzien 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) und Diethylglycoldimethylether (Diglyme) wurden jeweils über Natrium destilliert. DBN färbt sich dabei tiefblau, was auf die Bildung des Radikalanions zurückzuführen ist. Kalium-*tert*-butanolat und Natrium-*tert*-butanolat wurden neu erworben. Mit diesen hochreinen und wasserfreien Substanzen wurden mehrere Testreaktionen durchgeführt, jedoch alle außergewöhnlicherweise ohne Erfolg. Es wurde versucht, die Perylenbisimid-Synthesen in der Veröffentlichung der „Green Route“ von Sakamoto zu reproduzieren.⁵² Abbildung 2.6.11 zeigt die durchgeführten Testreaktionen.

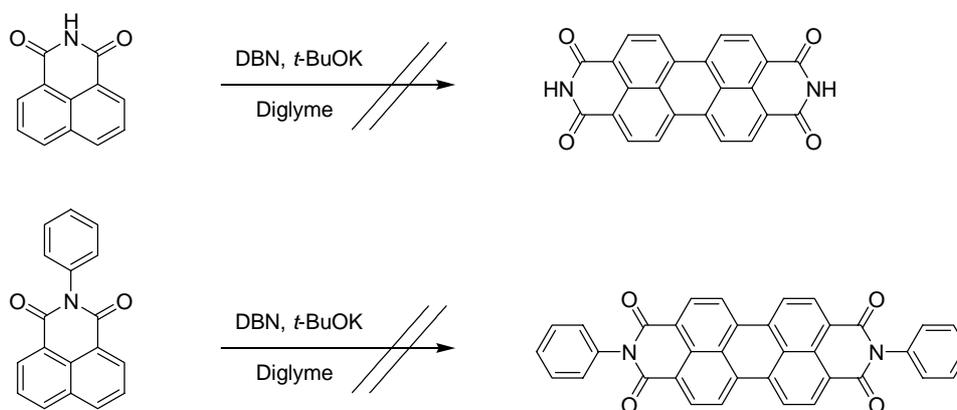


Abbildung 2.6.11: Testreaktionen der „Green Route“

Die Synthese von *N*-Phenyl-naphthalimid (siehe Kap. 4.7.1.3) verläuft analog zur Synthese von **35**. Beide Reaktionen sind mit Ausbeuten von über 90 % beschrieben. Die Versuche, sie zu reproduzieren, schlugen jedoch fehl; es bildete sich kein Produkt. Die technischen Produkte DBN und Diglyme wurden daher auf Verunreinigungen, die evtl. die Reaktion katalysieren, untersucht. Eine GCMS-Analyse brachte keine Ergebnisse, d.h. die Verunreinigungen waren nicht messbar. Des Weiteren wurden die beiden Reagenzien mittels IPC-Elementaranalyse auf metallische Verunreinigungen untersucht. Es wurden keine Spuren metallischer Verunreinigungen entdeckt. Auch die Firma Merck wurde kontaktiert, um Informationen über die Charge zu erhalten, die Informationen waren jedoch nicht sehr detailliert: Merck konnte lediglich den Reinheitsgrad von 98 bzw. 99.5 % angeben.

Die Ursache des Phänomens ließ sich nicht finden. Neu erworbene technische Ausgangsmaterialien wurden wie erhalten eingesetzt. Danach funktionierten die Terrylenbisimid-Synthesen wieder, jedoch nur in mäßigen Ausbeuten. Darüber hinaus wurden jeweils eine Testreaktion mit Reduktionsmittel (Hydroxyaceton) und Oxidationsmittel

(Peroxidon) durchgeführt. Die Ausbeuten beider Reaktionen waren identisch, d.h. weder Oxidationsmittel noch Reduktionsmittel beeinflussen den Ablauf der Reaktion.

2.6.7 Kernerweiterung von Terrylenbisimid

Die Derivate von Benzoperylen-2,3:8,9:11,12-hexacarbonsäuretrisimid (z.B. **32**) weisen im Absorptionsspektrum eine zweite Bande im kurzwelligen Bereich bei $\lambda = 370$ nm auf. Dies ist möglicherweise die Folge eines zweiten chromophoren Systems im Molekül, entstanden durch die zusätzliche Imidgruppe. Interessant zu beobachten wäre die Folge einer analogen Erweiterung des polycyclischen Kerns von Terrylenbisimid.

Die Clar-Variante der Diels-Alder Reaktion zur Kernerweiterung von Perylen und Perylenbisimid ist häufig in der Literatur beschrieben.^{58,48} Die Reaktion verläuft in Maleinsäureanhydrid als Lösungsmittel (siehe Abbildung 2.5.10, Seite 46). Die analoge Umsetzung mit **41** funktioniert mangels Löslichkeit jedoch nicht. Als Lösungsvermittler wurde Decalin zugesetzt: dabei bildete sich jedoch ein Zwei-Phasen-Gemisch. In der Literatur wird Perylen mit äquimolarer Menge Maleinsäureanhydrid in Nitrobenzol zu Benzoperylendicarbonsäureanhydrid umgesetzt.⁵⁹ Es zeigte sich, dass Nitrobenzol sich bei dieser Reaktion als Lösungsmittel eignet. Bei der Umsetzung, dargestellt in Abbildung 2.6.12, entstehen das Monoaddukt *N,N,N'*-Tris-(1-nonyldecyl)benzo[*ghi*]terrylen-3,4:6,7:11,12-hexacarbonsäuretrisimid (**45**) und das Doppeladdukt *N,N,N'',N'''*-Tetrakis-(1-nonyldecyl)dibenzo[*ghi,tuv*]terrylen-3,4:6,7:11,12:14,15-octacarbonsäuretetrakisimid (**46**).⁵⁴

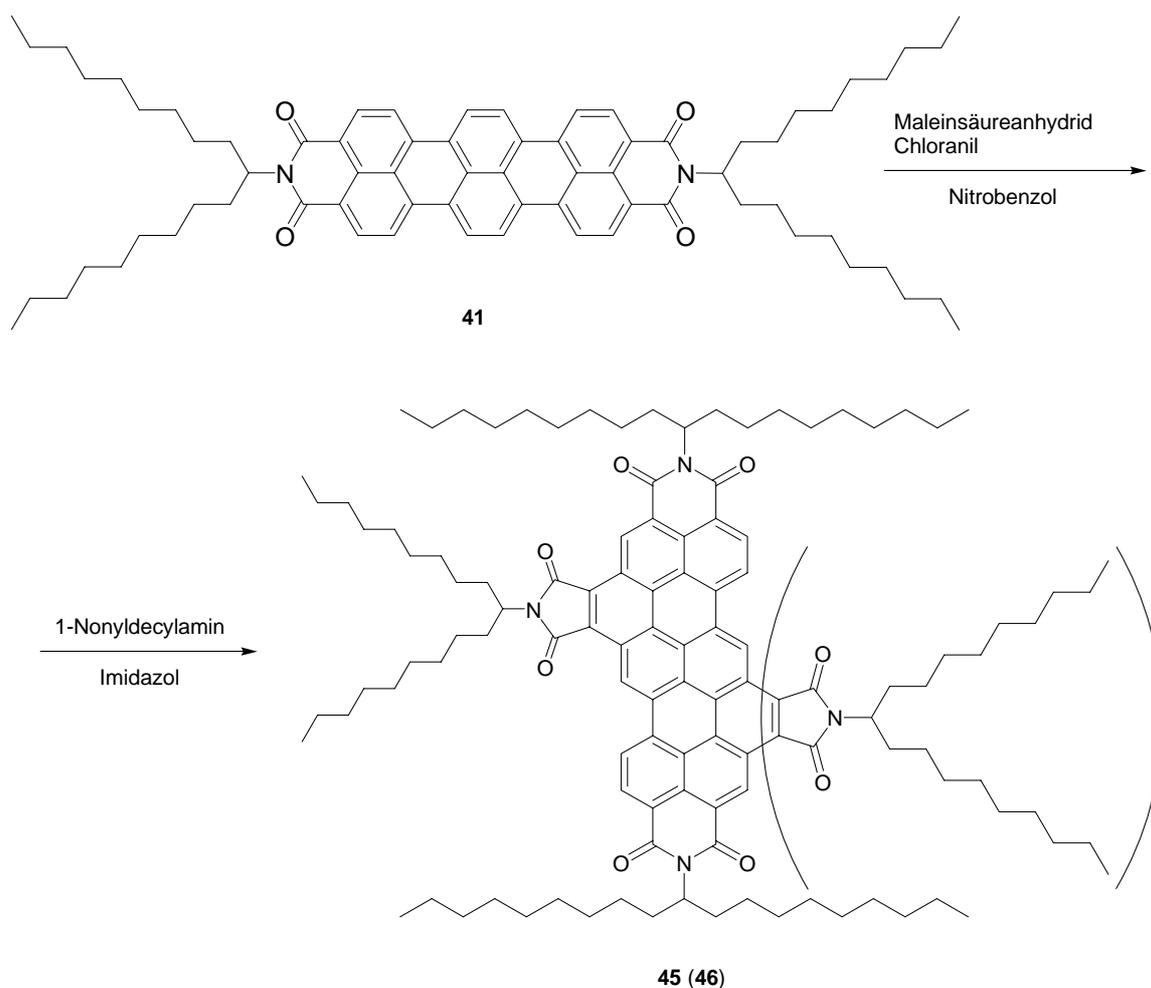


Abbildung 2.6.12: Synthese von **45** und **46**

Aufgrund der schwierigen Trennung der Zwischenprodukte, wurden diese ohne weitere Reinigung nach der Aufarbeitung mit dem langkettigen Amin umgesetzt. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt über zwei Stufen. Zuerst eluiert man mit reinem CHCl_3 , dabei laufen erstaunlicherweise beide Produkte als eine Fraktion mit der Lösemittelfront vorweg. Anscheinend sind in der Produktmischung langkettige Aliphaten enthalten, die die Produkte solvatisieren, dadurch abschirmen und mit sich reißen. Diese langkettigen Aliphaten sind als Verunreinigung im 1-Nonyldecylamin enthalten. Sie entstehen als Nebenprodukt bei der Synthese von 1-Nonyldecylamin. Nun wird die Produktmischung der ersten Chromatographie erneut auf eine Säule aufgebracht und mit reinem *i*-Hexan eluiert. Dabei bleiben die Produkte fest am Kieselgel adsorbiert, während die aliphatischen Verunreinigungen abgetrennt werden können. Die $^1\text{H-NMR}$ Analyse der Verunreinigung zeigt aufgrund der Verhältnisse der Integrale, dass es sich um $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$ handelt. Wechselt man nun wiederum auf CHCl_3 als Eluent, so beobachtet man eine klare Trennung der beiden Produkte **45** und **46** (Abbildung 2.6.13).

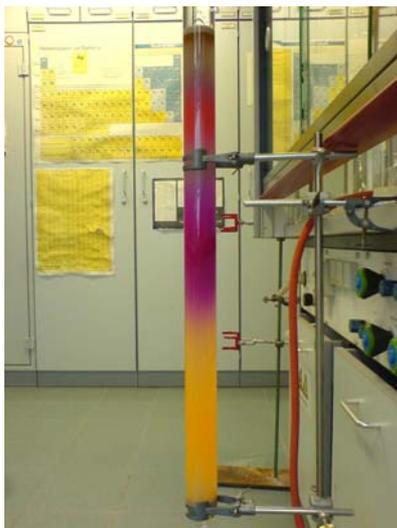


Abbildung 2.6.13: Chromatographiesäule; Trennung der Produkte **45** und **46**

Das orange Diaddukt **46** läuft vor dem violetten Monoaddukt **45**. Diese ungewöhnliche Art der Säulenchromatographie funktioniert vermutlich in dem Fall, weil beide Produkte mit aliphatischen Ketten quasi ummantelt sind.

Im Massenspektrum der Produkte ist eine klare Fragmentierung zu beobachten. Bei **45** sieht man den Molekülpeak mit $m/z = 1408$, das Fragment nach Abspaltung einer $C_{19}H_{38}$ -Kette mit $m/z = 1140$, das Fragment nach Abspaltung zweier $C_{19}H_{38}$ -Ketten mit $m/z = 873$ und schließlich den aromatischen Grundkörper mit $m/z = 607$. Bei **46** sieht man analog die Fragmente nach Abspaltung der die Löslichkeit fördernden Gruppen mit $m/z = 1766 [M^+]$, 1500, 1233, 967 und 701 für den aromatischen Grundkörper.

Abbildung 2.6.14 zeigt das Absorptions-, und Fluoreszenzspektrum von **45**.

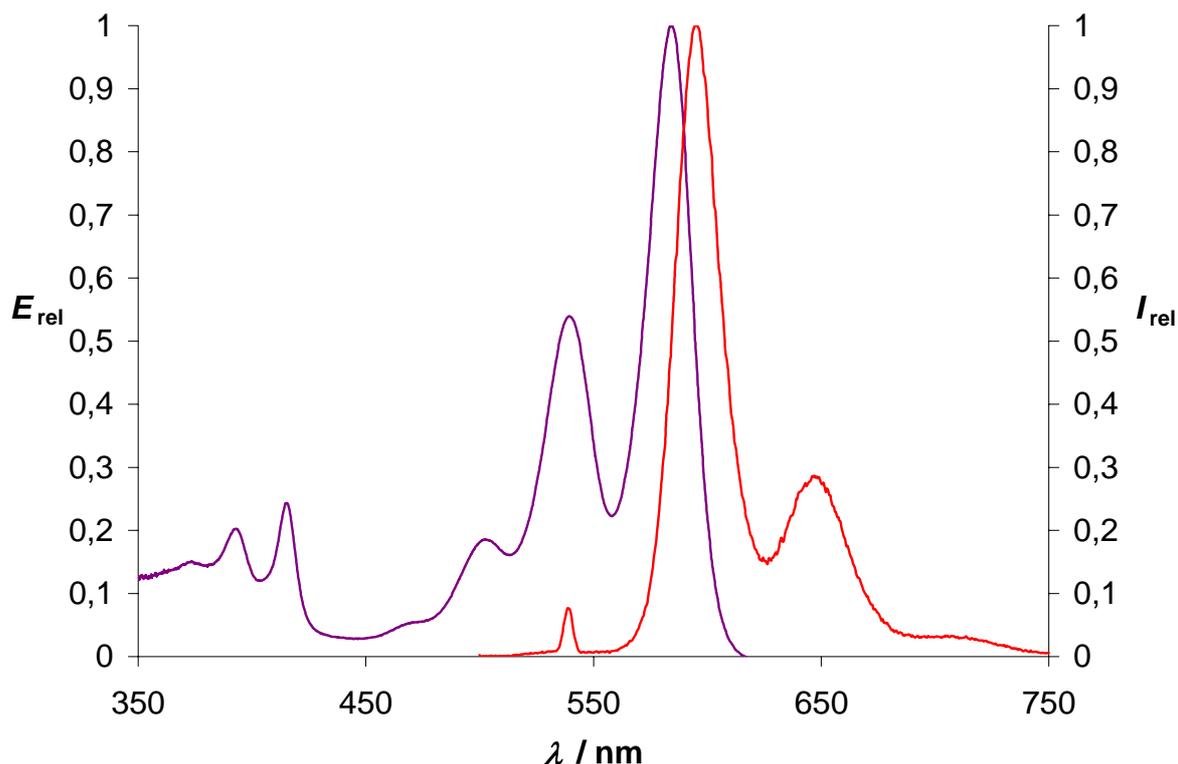


Abbildung 2.6.14: (—) Absorption und (—) Fluoreszenz (Anregungswellenlänge $\lambda = 539$ nm) von **45**

Verbindung **45** weist auch die charakteristische Schwingungsstruktur der Absorptionsbanden, mit den Maxima $\lambda_{\text{max}} = 502, 539$ und 584 nm, auf. Zusätzlich tritt die erwartete Absorption im kurzwelligen Bereich bei $\lambda_{\text{max}} = 374, 393$ und 415 nm auf. Erstaunlicherweise besitzt diese Substanz eine Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi = 100\%$. Ein Grund dafür könnte sein, dass durch die Annelierung des Polyzyklus die Biege- und Torsionschwingungen des Moleküls eingeschränkt sind. Es ist starrer als Terrylenbisimid und kann dadurch die absorbierte Energie nur in Form von Fluoreszenz wieder abgeben.

In Abbildung 2.6.15 sind das Absorptionsspektrum, das Fluoreszenzspektrum bei der Anregungswellenlänge von $\lambda = 482$ nm und das Fluoreszenzanregungsspektrum bei der Emission von $\lambda = 573$ nm von **46** dargestellt.

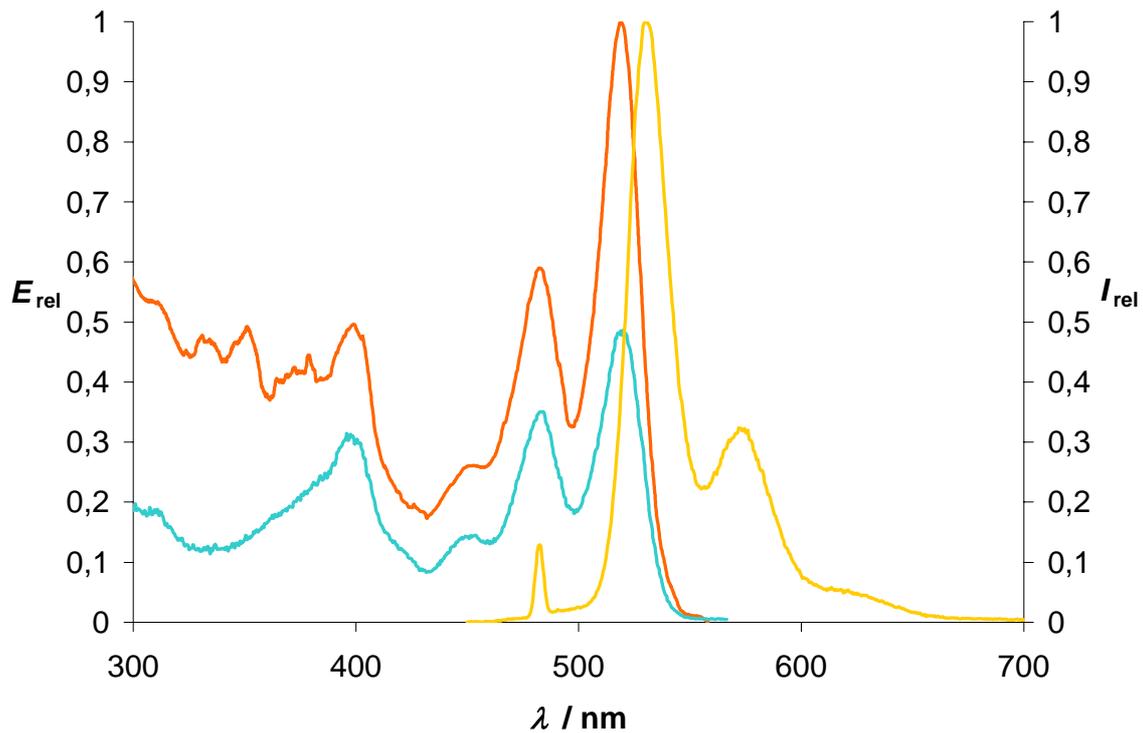


Abbildung 2.6.15: (—) Absorption, (—) Fluoreszenz (Anregung: $\lambda = 482$ nm) und (—) Fluoreszenzanregungsspektrum (Emission: $\lambda = 573$ nm) von **46**

Auch Verbindung **46** zeigt die typische Schwingungsstruktur der Absorptionsbanden und eine zusätzliche Absorption im kurzwelligen Bereich bei $\lambda_{\text{max}} = 399$ nm. Das Fluoreszenzanregungsspektrum sagt aus, dass die weiteren Absorptionen im kurzwelligen Bereich nicht zur Fluoreszenz beitragen. Die ungewöhnliche Struktur dieser Absorptionen legt nahe, dass es sich um Verunreinigungen handelt. Das Verhältnis der relativen Intensitäten zwischen Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektrum ist authentisch, d.h. die Spektren wurden mit derselben Küvette aufgenommen. Die Werte bei $\lambda = 482$ nm der Fluoreszenzanregung und $\lambda = 573$ nm der Fluoreszenz sind annähernd gleich groß, da bei diesen Wellenlängen jeweils eingestrahlt respektive gemessen wurde.

Abbildung 2.6.16 zeigt die Absorptionsspektren von **37**, **41**, **45**, und **46**.

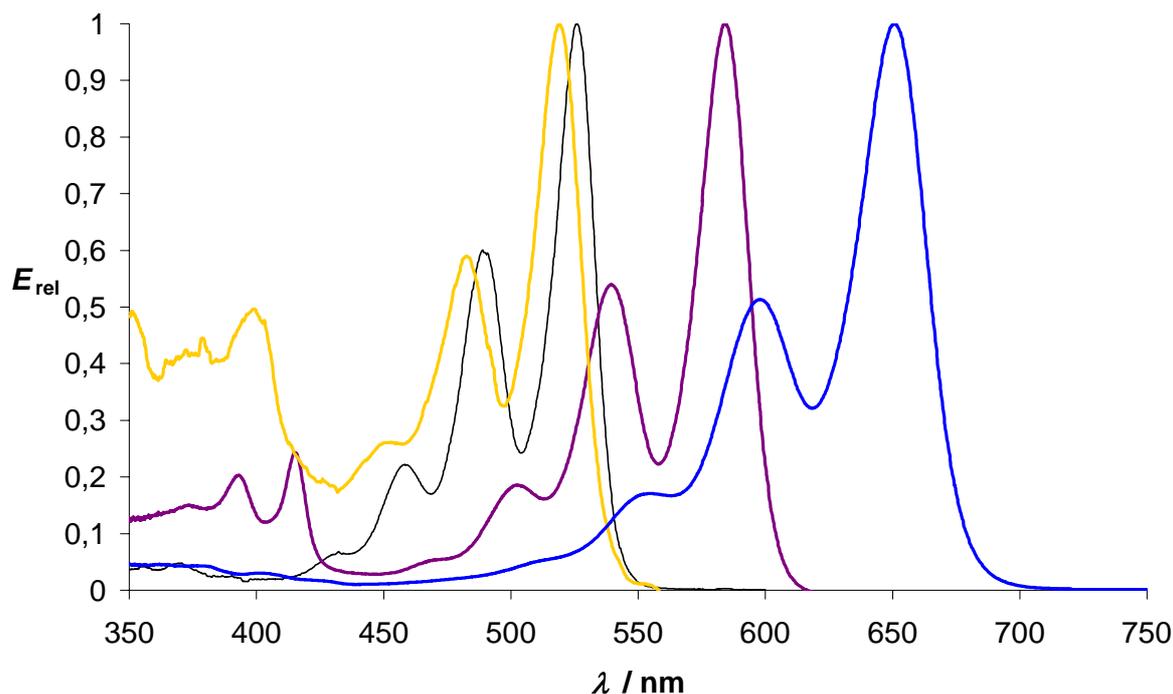


Abbildung 2.6.16: Übersicht der Absorptionsspektren von **41** (—), **45** (—), **46** (—) und **37** (—, dünn)

Anhand dieser Übersicht in Abbildung 2.6.16 erkennt man deutlich die Auswirkungen der schrittweisen Annelierung von Terrylenbisimid. Jede Annelierung hat eine hypsochrome Verschiebung der Absorption um ca. 67 nm zur Folge. Des Weiteren werden die Banden schmaler, was mit der stärker eingeschränkten Biege-, und Torsionsschwingung zu erklären ist. Zugleich kann man beobachten, dass die jeweils zweiten Absorptionsmaxima von rechts aus gesehen, gegenüber den ersten nahezu linear ansteigen. Die Spektren von Perylenbisimid **37** und Dibenzoterrylentetrakisimid **46** sind bis auf 6 nm deckungsgleich, ungeachtet der kurzwelligen Absorptionsbande von **46**. Im Hinblick auf die Anwendung in Fluoreszenzsolarkollektoren, würde man sich in diesem Wellenlängenbereich aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten wahrscheinlich für Farbstoff **37** entscheiden. Farbstoff **45** allerdings, schließt genau die Lücke zwischen Perylenbisimid und Terrylenbisimid, und ist daher ideal für diese Anwendung, auch im Hinblick auf Löslichkeit und Fluoreszenzquantenausbeute.

2.7 Bichromophore Systeme im langwellig sichtbaren Bereich: Die Vereinigung zweier Konzepte

2.7.1 Synthese der Vorstufen

Ein viel versprechendes bichromophores System wäre Perylenbisimid und Terrylenbisimid kovalent verknüpft. Um solch ein Molekül zu realisieren muss Terrylenbisimid in eine kupplungsfähige Komponente umgewandelt werden. Drei Möglichkeiten dazu sind in Abbildung 2.7.1 gezeigt.

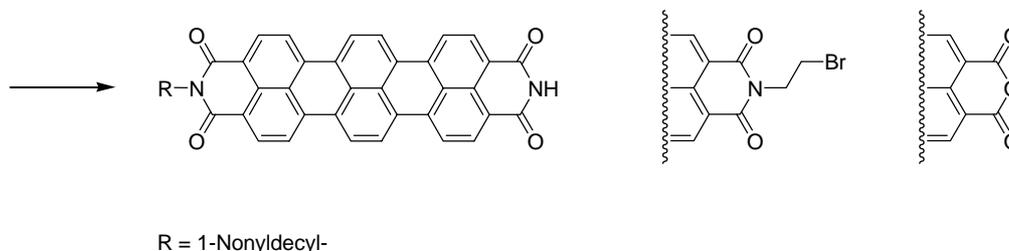


Abbildung 2.7.1: Mögliche Kupplungskomponenten von Terrylenbisimid

Das NH-Imid (links) und das 2-Bromethyl-imid (mitte) in Abbildung 2.7.1 stellen zunächst die bevorzugten Zielmoleküle dar, da man sie im Zuge der Terrylenbisimid-Synthese in einem Schritt nach der Sakamoto-Methode herstellen könnte. Als zweite Kupplungskomponente bräuchte man die Perylenbisimidderivate 2-Bromethyl-imid und NH-Imid (z.B. **23**) respektive. In Abbildung 2.7.2 sind die Versuche dargestellt.

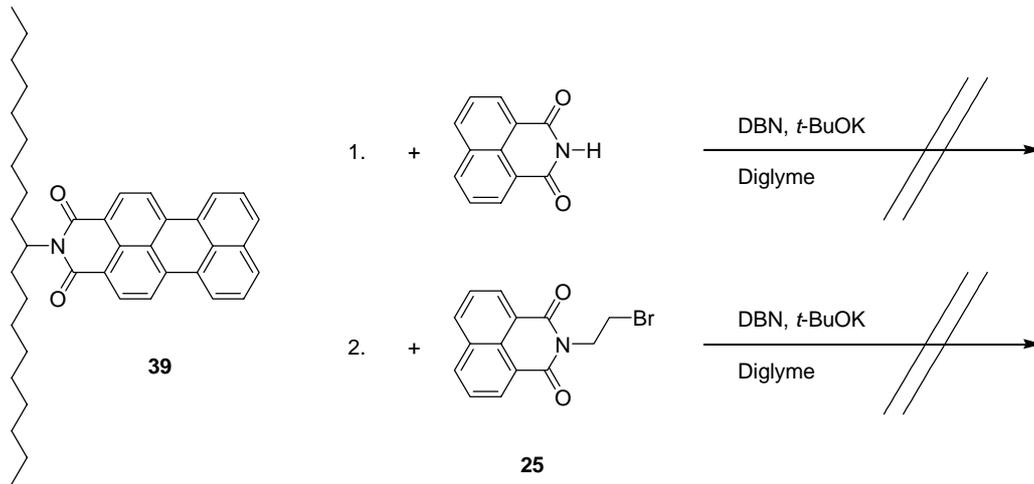


Abbildung 2.7.2: Darstellungsversuche von Terrylenbisimid-Kupplungskomponenten

Beide Reaktionen liefern nicht das gewünschte Ergebnis. Die Reaktionstemperaturen wurden bis auf 170°C erhöht, jedoch ohne Erfolg. Bei beiden Reaktionen bildete sich ein pigmentartiges, braunes Nebenprodukt, das auf dem Dünnschichtchromatogramm in keinem Lösungsmittel lief. Vermutlich handelt es sich jeweils um das Perylenbisimid bzw. das Bis-(2-bromomethyl)perylenebisimid.

2.7.1.1 *N*-(1-Nonyldecyl)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäure-3,4-imid-11,12-anhydrid (**48**)

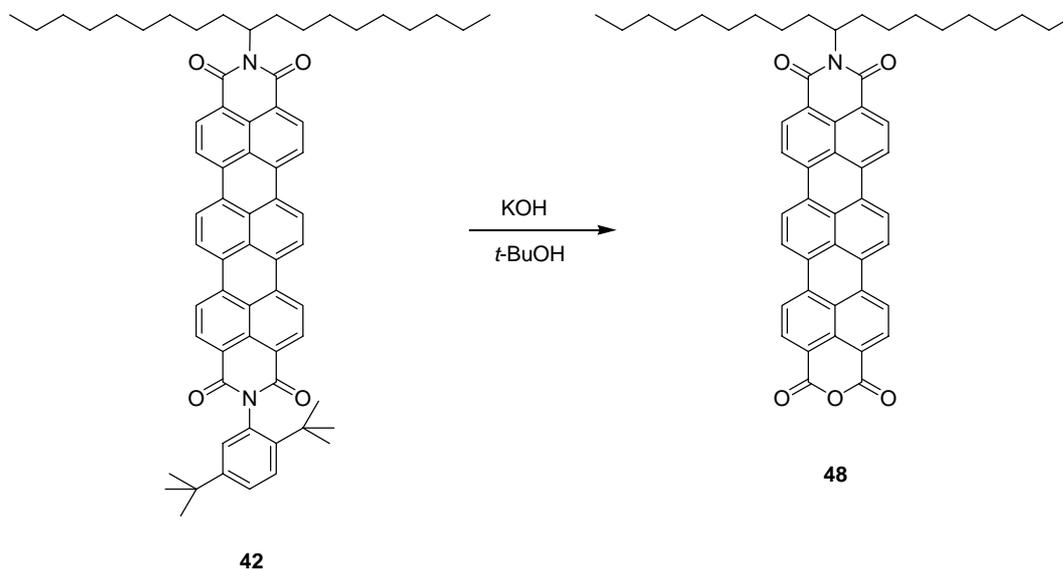


Abbildung 2.7.3: Synthese von **48**

Die Synthese von **48** erfolgt analog zu der von **38**. Unter Einhaltung einer Reaktionszeit von nur 5 Minuten, wird selektiv der aromatische Rest verseift.⁶⁰ Die Aufreinigung erfolgt ebenfalls mittels Säulenchromatographie (Silicagel 60), wobei nach Eluierung des Edukts **42** mit CHCl_3 , das Produkt mit dem Laufmittelgemisch CHCl_3 /Eisessig eluiert wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum zeigt sich das Produkt jedoch nur mäßig löslich, wodurch die Analytik eingeschränkt ist.

Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum, das in diesem Fall in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bei 120°C aufgenommen wurde, sind neben vielen Fremdsignalen die signifikanten Signale bei 8.7 ppm (aromatische Protonen) und 5.2 ppm (CH am Imid-Stickstoff) im Verhältnis 12:1 zu sehen. Das beweist die selektive Verseifung des aromatischen Rests.

Im IR Spektrum sind die charakteristischen Schwingungen der Imidgruppe bei 1692 und 1651 cm^{-1} sowie der Anhydridgruppe bei 1763 und 1726 cm^{-1} zu sehen.^{55,61}

2.7.2 Synthese des bichromophoren Systems aus Terrylen-, und Perylenbisimid

2.7.2.1 Kupplungsversuch zwischen 26 und 39

Eine weitere Möglichkeit, den gewünschten Bichromophor zu erhalten, wäre eine Kupplung des in Kap. 2.5.1 hergestellten Bichromophors **26** mit dem Perylen-Monoimid **39**. In Abbildung 2.7.4 ist der Syntheseversuch dargestellt.

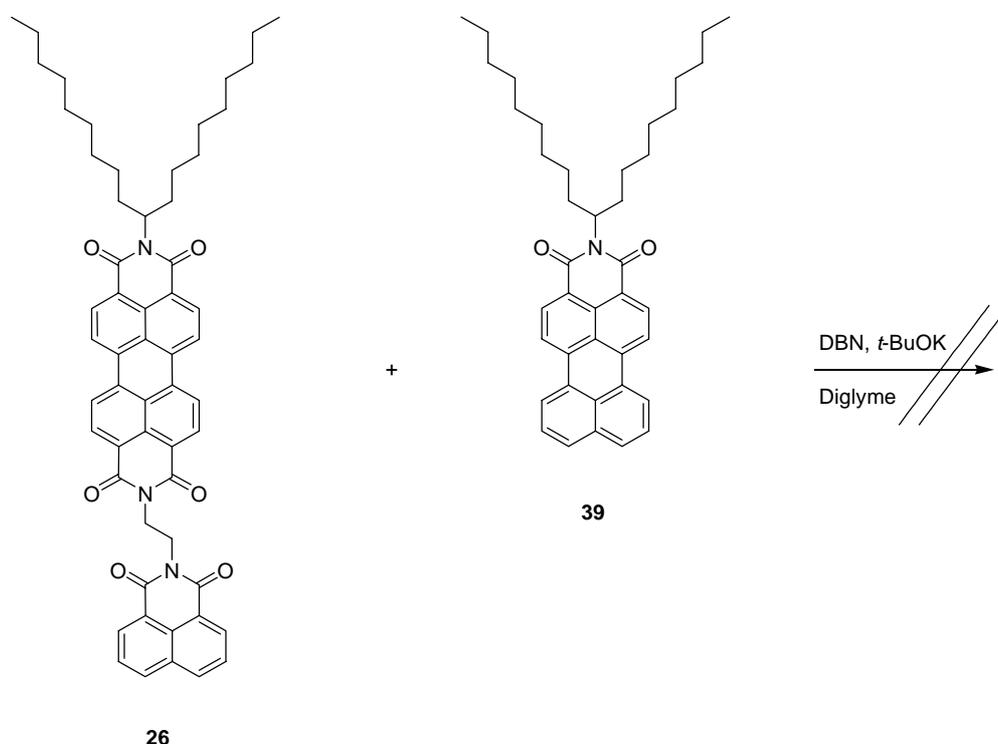


Abbildung 2.7.4: Versuch einer Sakamoto-Reaktion mit **26** und **39**

Bei einer Temperatur von 170°C und einer Dauer von über 24 h findet keine Reaktion statt. Die Edukte können, abgesehen von geringfügiger Zersetzung, nahezu vollständig aus der Reaktionsmischung zurück gewonnen werden. Dieser Weg der Synthese würde aus wirtschaftlichen Gründen vorteilhaft sein, da die in mäßigen Ausbeuten ablaufende Sakamoto-Reaktion direkt zum Endprodukt führen würde. Bei anderen Syntheserouten muss mit der schwer zu handhabenden Terrylenkomponente mindestens eine weitere Synthese durchgeführt werden.

2.7.2.2 Testreaktionen

Die Kupplungskomponente **48** kann prinzipiell mit einem primären Amin in einer Kondensationsreaktion zur Reaktion gebracht werden. Ein Perylenbisimid-Derivat mit einer primären Aminogruppe an einem der Imidreste ist z.B. *N*-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**49**).^{*} Um die Reaktion zu überprüfen, wurden Testreaktionen durchgeführt. Abbildung 2.7.5 zeigt die Kondensationsreaktion zwischen **49** und *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid führend zu *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[*N''*-(1-hexylheptyl)-*N'''*-(2,3,5,6-tetramethylphenyl-4-yl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**50**).

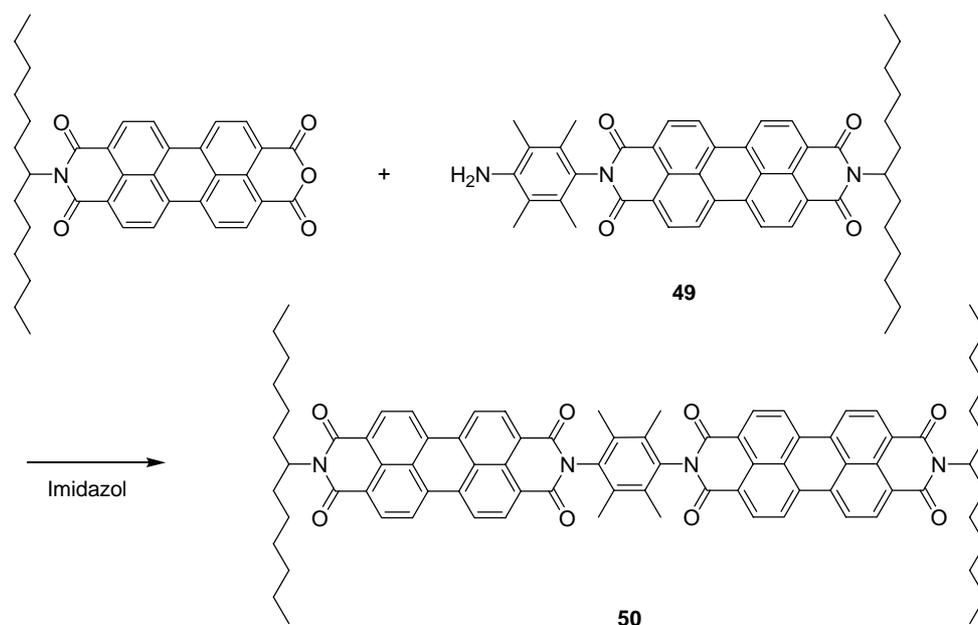


Abbildung 2.7.5: Synthese von **50**

Der Bichromophor **50** wurde an anderer Stelle bereits hergestellt, allerdings über einen anderen Syntheseweg.⁶² Die Reaktion verläuft hier mit 49 % Ausbeute sehr gut.

Eine weitere Testreaktion ist die Kondensation von **49** in **31**, sie ist in Abbildung 2.7.6 dargestellt.

^{*} An dieser Stelle bedanke ich mich herzlich bei meinem geschätzten Kollegen, Herrn Dipl. Chem. Tim Pust, für die Bereitstellung der Substanz.

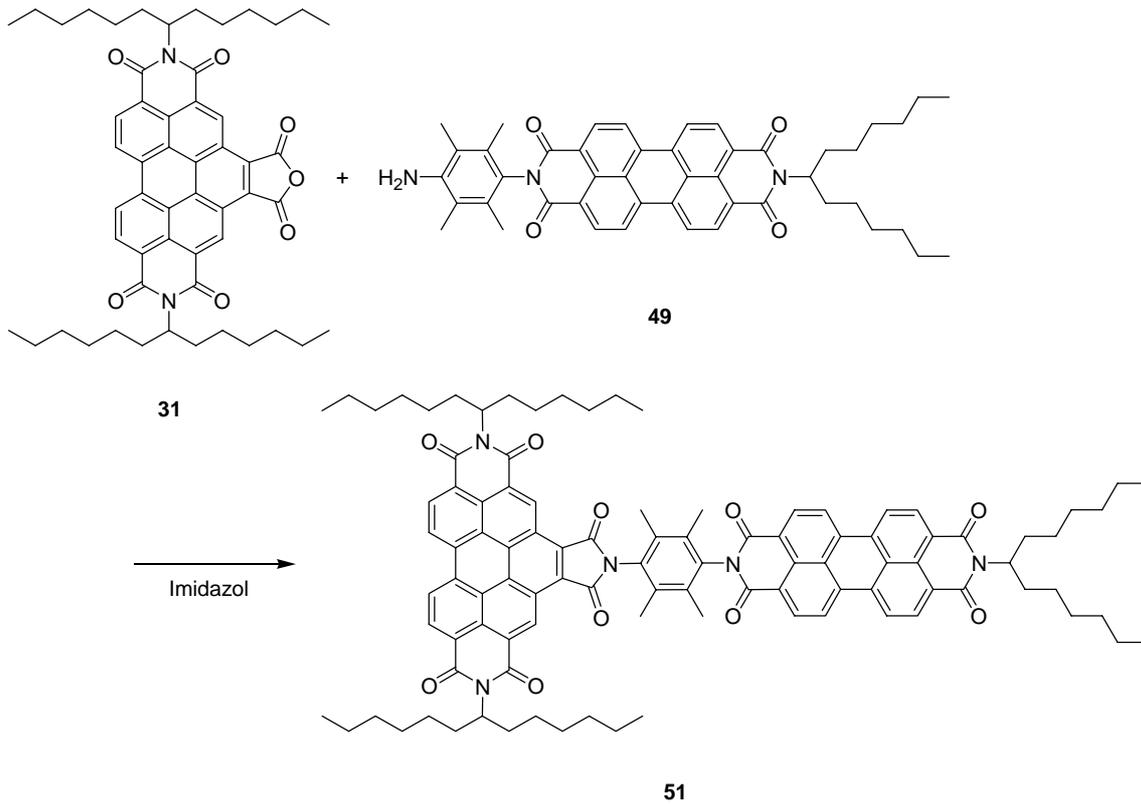


Abbildung 2.7.6: Synthese von **51**

Die Ausbeute ist hier mit 15 % deutlich niedriger. Ursache dafür könnte die Anhydridgruppe sein, die hier als Fünfring vorliegt. **51** stellt einen Bichromophor analog zu C25, lediglich mit dem Unterschied dar, dass der Spacer zwischen den Chromophoren in C25 aus einer Ethylgruppe besteht.⁴¹ Abbildung 2.7.7 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **51**.

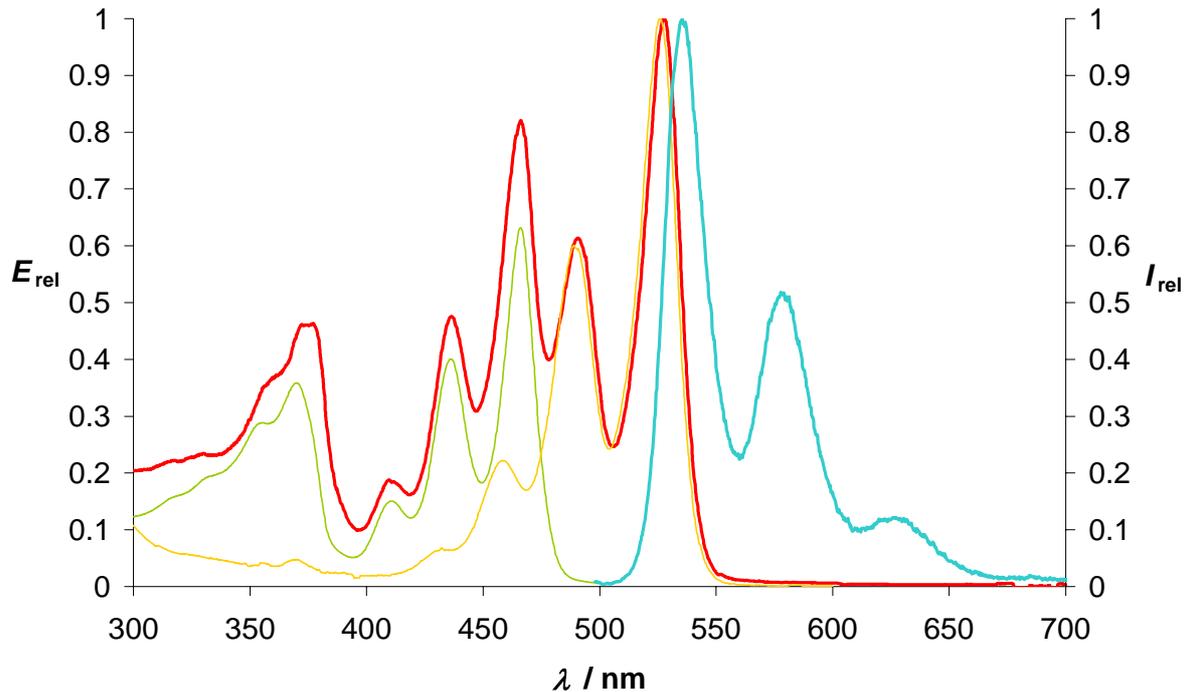


Abbildung 2.7.7: (—) Absorption und (—) Fluoreszenz (Anregungswellenlänge $\lambda = 491$ nm) von **51**; (—, dünn) Absorption von **32**; (—, dünn) Absorption von **49**

Die rote Absorptionslinie von **51** in Abbildung 2.7.8 stellt die Summe der Absorptionen der einzelnen Chromophore **32** und **49** dar.

Bemerkenswert sind die optischen Eigenschaften dieses Moleküls. Aufgrund der exakt senkrechten Orientierung der Dipolmomente der Chromophore war keine, oder nur eine geringe Energieübertragung des kürzerwellig absorbierenden Chromophors auf den längerwellig absorbierenden Chromophor erwartet worden. Die Fluoreszenzspektren in Abbildung 2.7.8 zeigen jedoch, dass die Energieübertragung vollständig abläuft.

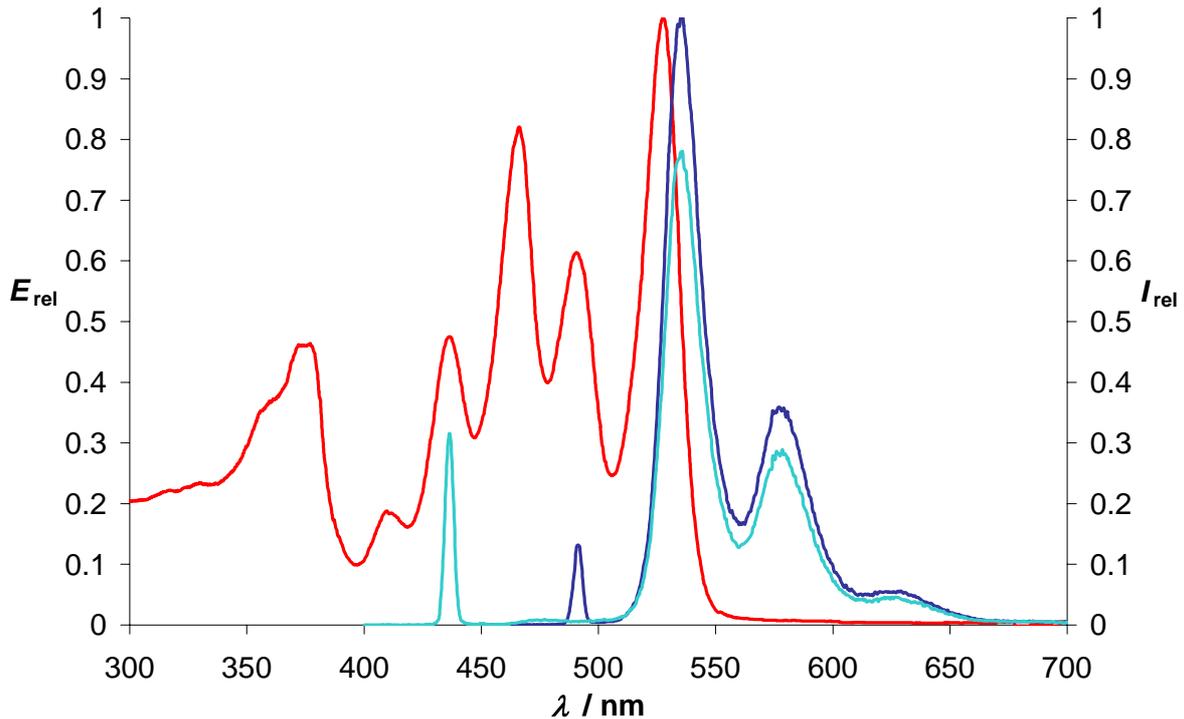


Abbildung 2.7.8: (—) Absorption, (—) Fluoreszenz (Anregungswellenlänge $\lambda = 491$ nm) und (—) Fluoreszenz (Anregungswellenlänge $\lambda = 436$ nm) von **51**

Bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 436$ nm sieht man ausschließlich die Fluoreszenz des längerwellig absorbierenden Chromophors. Der Intensitätsunterschied der Fluoreszenzbanden stimmt mit dem Verhältnis der Extinktionen bei den jeweiligen Wellenlängen gut überein. Man erkennt im Vergleich zu Abbildung 2.7.7, dass die zweite und dritte Fluoreszenzbande geringere Intensitäten besitzen. Grund hierfür ist, dass die Messungen mit einem Spektrometer durchgeführt wurden, welches eine um den Faktor 10 höhere Empfindlichkeit besitzt. Jedoch ist dieses Spektrometer nicht quantenkoriigiert bezüglich der Wellenlängenabhängigkeit der Intensität.

2.7.2.3 *N*-(1-Nonyldecyl)-*N'*-[*N''*-(1-hexylheptyl)-*N'''*-(2,3,5,6-tetramethylphenyl-4-yl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid]terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimid (52)

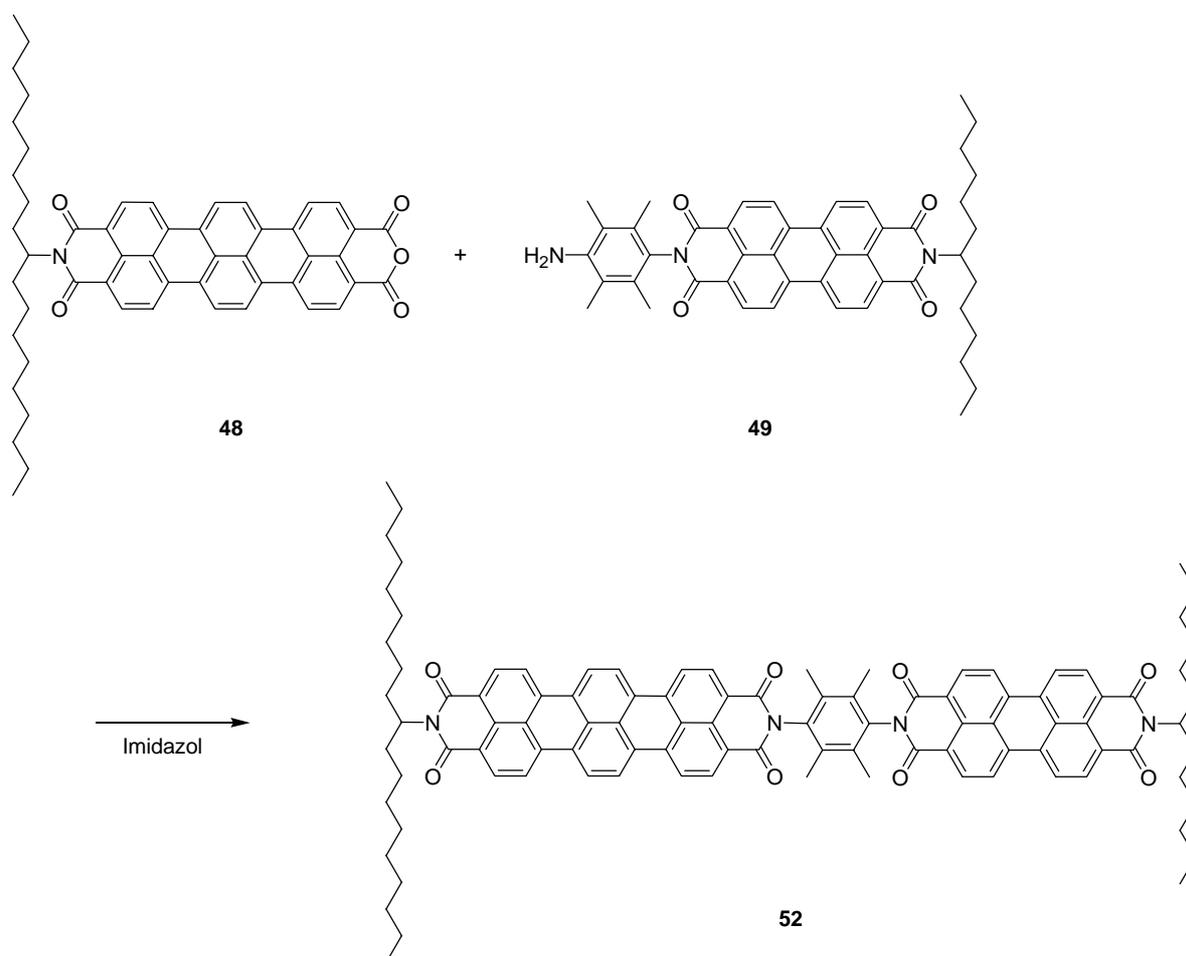


Abbildung 2.7.9: Synthese von 52

Unter Standardbedingungen findet die Reaktion nach Abbildung 2.7.9 nicht statt (DC-Kontrolle). Erst bei einer Temperatur von 160°C und 3 Tagen Reaktionsdauer trat eine Umsetzung ein. Das Dünnschichtchromatogramm wies mehrere rote und blaue Produkte auf. Säulenchromatographisch waren die Produkte nicht voneinander zu trennen; jede Fraktion bestand aus einem Produktgemisch. In der ersten Fraktion konnte massenspektrometrisch der Molekülpeak mit $m/z = 1482$ nachgewiesen werden. Diese Probe wurde auf ein präparatives DC aufgetragen und mit $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}$ (25:1) chromatographiert (Abbildung 2.7.10).

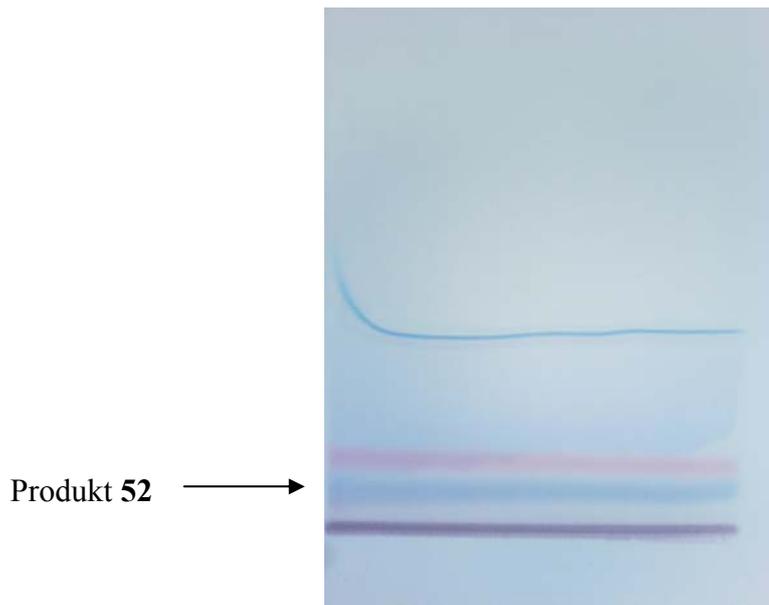


Abbildung 2.7.10: Präparatives Dünnschichtchromatogramm von **52**

Die blauen Linien wurden von der Glasplatte getrennt gesammelt und die Produkte mit CHCl_3 /Eisessig (10:1) vom Trägermaterial extrahiert. Anschließend wurden sie mittels UV/VIS-, und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. In der 2. blauen Linie wurde das erwartete Produkt gefunden. Abbildung 2.7.11 zeigt das Absorptions-, das Fluoreszenz- und das Fluoreszenzanregungsspektrum der extrahierten Substanz. Ein erneut aufgenommenes, hochaufgelöstes Massenspektrum beweist, dass es sich um Verbindung **52** handelt.

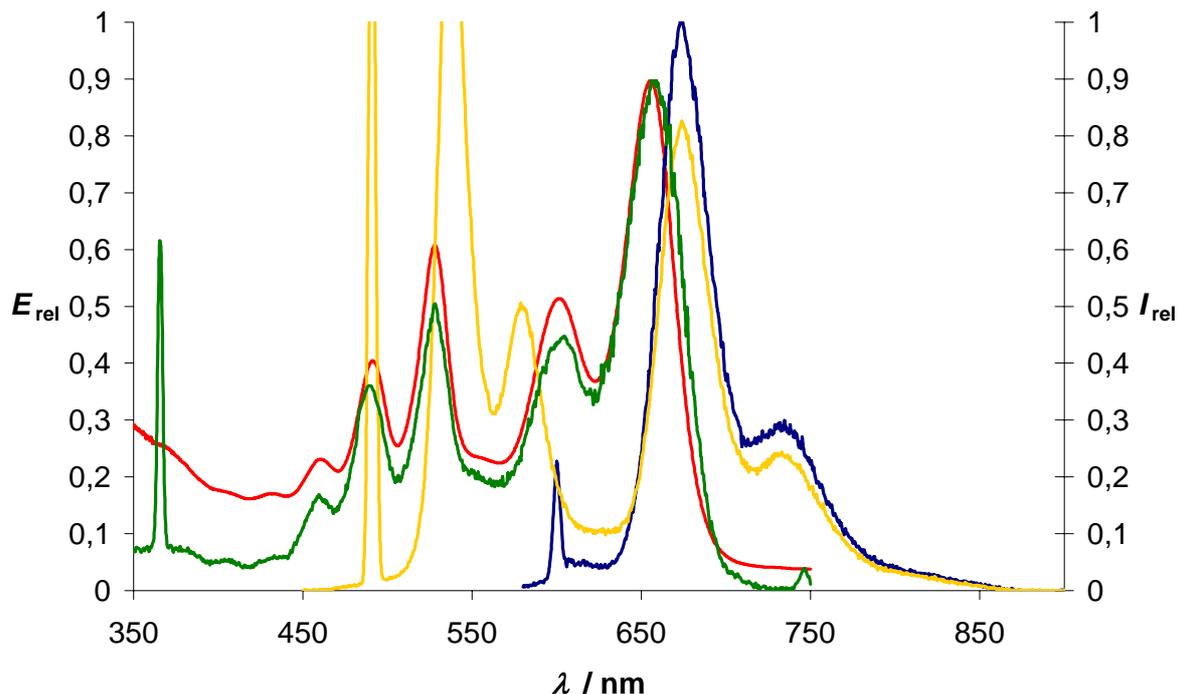


Abbildung 2.7.11: (—) Absorption, (—) Fluoreszenz (Anregungswellenlänge $\lambda = 600$ nm), (—) Fluoreszenz (Anregungswellenlänge $\lambda = 491$ nm) und (—) Fluoreszenzanregung (Emission $\lambda = 732$ nm) von **52** nach erster Aufreinigung

Das Fluoreszenzanregungsspektrum stimmt überwiegend mit dem Absorptionsspektrum überein und bei der Anregungswellenlänge von $\lambda = 491$ nm (gelbe Linie, Abbildung 2.7.11) ist eine intensive Fluoreszenz bei $\lambda = 674$ nm zu beobachten. Das spricht für eine deutliche Energieübertragung. Verhältnismäßig ist jedoch das Perylenbisimid-Signal im Absorptionsspektrum etwas höher als im Fluoreszenzanregungsspektrum. Zudem beobachtet man auch eine starke Fluoreszenz bei $\lambda = 535$ und 582 nm. Dieses rührt von einer Verunreinigung mit einem Perylenbisimid-Derivat her.

Ein zweites präparatives Dünnschichtchromatogramm wurde durchgeführt, diesmal mit mehr aufgetragener Substanz. Das Trägermaterial wurde nur an der am stärksten gefärbten Stelle entfernt und extrahiert. Die optische Analytik ist in Abbildung 2.7.12 gezeigt.

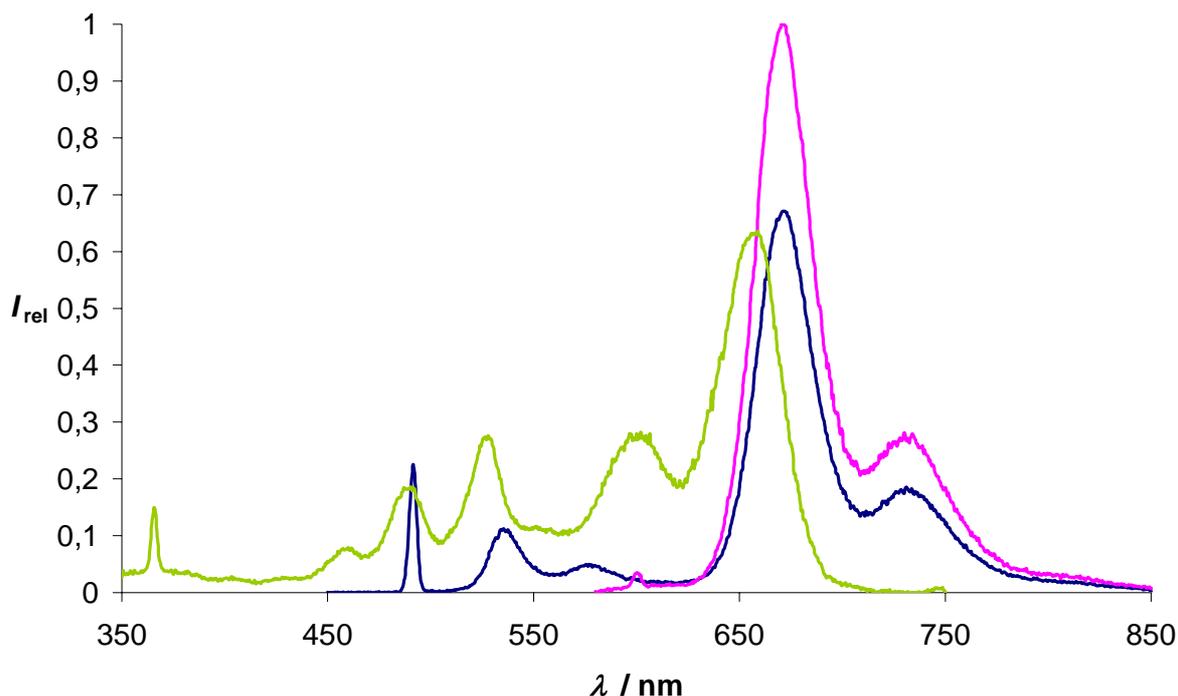


Abbildung 2.7.12: (—) Fluoreszenz (Anregungswellenlänge $\lambda = 491$ nm), (—) Fluoreszenz (Anregungswellenlänge $\lambda = 600$ nm) und (—) Fluoreszenzanregung (Emission $\lambda = 732$ nm) von **52** nach zweiter Aufreinigung

Die Intensität der Fluoreszenzbande bei $\lambda = 535$ nm, bei der Anregungswellenlänge von $\lambda = 491$ nm, ist hier erheblich niedriger als in Abbildung 2.7.11 und weist nach, dass es sich bei diesem Fluoreszenzsignal um eine Verunreinigung handelt. Die Energieübertragung funktioniert wie erwartet vollständig. **52** ist somit ein Fluoreszenzfarbstoff, der den Bereich von 450 bis 670 nm lückenlos abdeckt, und daher für die Anwendung in Fluoreszenzsolarkollektoren sehr interessant ist.

Mit **52** ist eine völlig neue Methode zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute von langwellig fluoreszierenden Chromophoren möglich. Bisher gibt es keine Standards zur Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten bei einer Anregungswellenlänge von über 500 nm. Unter den Voraussetzungen, dass die Energieübertragung zu 100 % abläuft und der langwellig fluoreszierende Chromophor im bichromophoren System im gleichen Maße fluoresziert wie als einzelnes Molekül, ist es möglich die Fluoreszenzquantenausbeute mit einem kürzerwelligen Chromophor als Standard zu messen. Dies wurde durchgeführt mit *N,N'*-(1-Hexyheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebis-anhydrid (S-13) als Standard. Bei der Anregungswellenlänge von 488 nm beträgt die Fluoreszenzquantenausbeute von **52** $\Phi = 52$ % (siehe Kapitel 0). Dieser Wert stimmt relativ gut mit dem aus der Literatur bekannten Wert von 60 % überein.⁵³

Es wurde versucht den Farbstoff weiter aufzureinigen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC). Dies ist eigentlich eine Methode zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung von Polymeren. Das Prinzip besteht darin, dass die Polymerknäuel in die Poren des Trägermaterials (hier Polystyrol) diffundieren, kleinere Knäuel können tiefer in die Poren eindringen und brauchen deshalb mehr Zeit die Säulen zu passieren. Mit der Messung des Brechungsindex am Auslass der Säulen, verbunden mit der Retentionszeit, kann die Molekulargewichtsverteilung aufgetragen werden. Die Idee, diese Methode zur Trennung bi- und trichromophorer Produkte von ihren monochromophoren Edukten zu verwenden, ist in der Literatur bereits beschrieben.⁶⁴ In diesem Fall ist das Produkt **52** etwa doppelt so groß wie die Edukte. Das bereits einmal mittels Säulenchromatographie vorgereinigte Produktgemisch wird in THF gelöst und manuell über eine Spritze in das Gerät injiziert. Ein danach geschalteter UV/VIS-Detektor wurde auf eine Wellenlänge von 652 nm eingestellt. Nach knapp 30 min kam das Produkt aus dem Auslass und wurde per Hand fraktioniert gesammelt. Im Plot des UV/VIS-Signals gegen die Retentionszeit konnte jedoch keine Trennung festgestellt werden. Ein anschließendes Dünnschichtchromatogramm der Fraktionen wies weiterhin alle Spots der Produktmischung auf. Für diesen speziellen Fall eignete sich die GPC nicht für die Trennung und Reinigung der Produkte.

2.7.3 Darstellungsversuch von **52** durch Modifikation der Ankergruppe

Statt mit primären Aminen, gelingt die Kupplungsreaktion mit der Anhydridgruppe auch mit Formamiden; bei einigen Beispielen sogar besser.^{63,64} Es gibt dazu unterschiedliche Begründungen in der Literatur. Eine Theorie besagt, dass die Formamidgruppe weniger reaktiv ist und dadurch selektiver abläuft und zu weniger Nebenprodukten führt.⁶⁵ Die höchstwahrscheinlich zutreffende Erklärung geht jedoch von einer höheren Reaktivität aufgrund eines anders ablaufenden Reaktionsmechanismus aus:⁶⁴ Dort wurde untersucht, dass bei der Kupplung zwischen Anhydridgruppe und Formamidgruppe äquimolar CO₂ entsteht, es sich also nicht um eine klassische Kondensation handelt. Zudem wurde in einer Testreihe eine etwa vierzigfach höhere Reaktivität der Formamidspezies gegenüber dem Amin festgestellt.⁶⁶ Um diese Variante für die Bildung von **52** auszuprobieren, muss das Amin **49** gemäß Abbildung 2.7.13 in wasserfreier Ameisensäure zu *N*-(4-Formylamino-2,3,5,6-tetra-

methylphenyl)-*N*'-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**53**) umgesetzt werden.

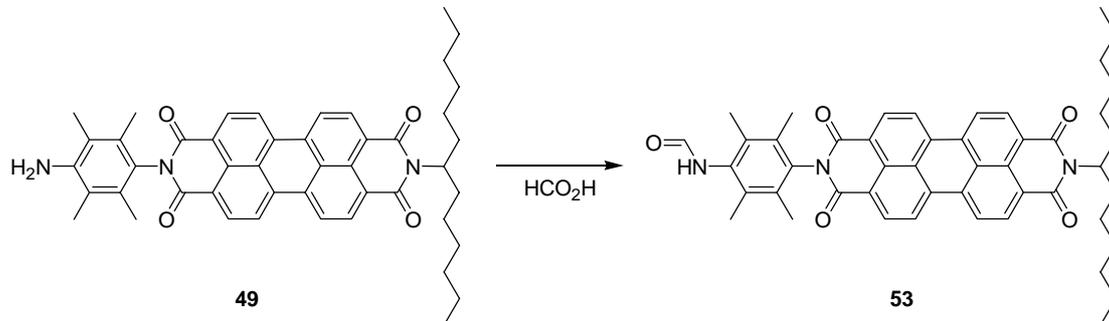


Abbildung 2.7.13: Synthese von **53**

Die Umsetzung verläuft glatt. Produkt **53** fluoresziert bemerkenswerter Weise wieder sehr stark, im Gegensatz zum Edukt **49**, das eine Fluoreszenzquantenausbeute von nur 53 % besitzt.⁶⁷

53 wird gemäß Abbildung 2.7.14 mit **48** zur Reaktion gebracht.

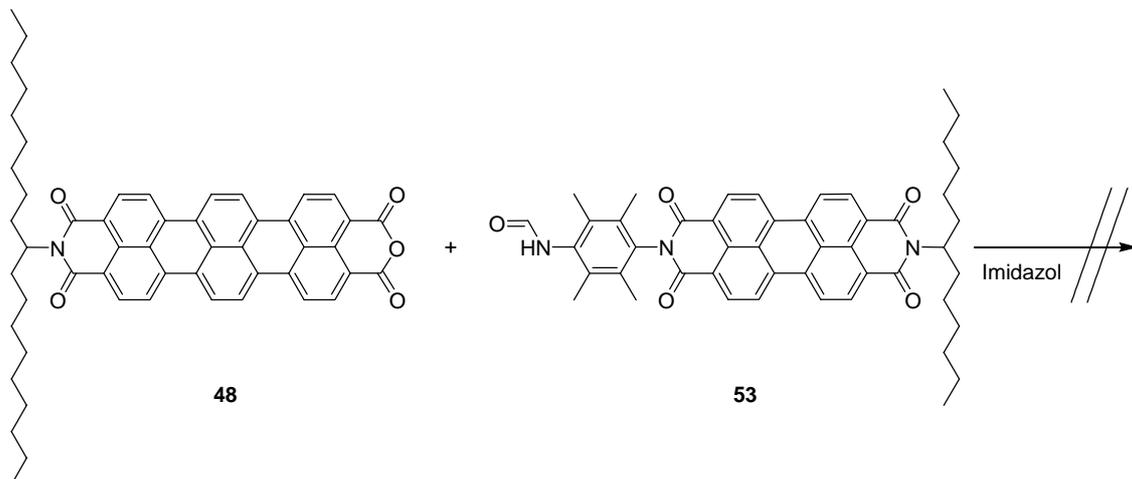


Abbildung 2.7.14: Kupplungsversuch zwischen **48** und **53**

Ein präparatives Dünnschichtchromatogramm der aufgearbeiteten Reaktionsmischung wies keine gute Trennung auf. Eine blaue Substanz schmierte über die gesamte Laufstrecke. Die massenspektrometrische Analyse zeigte nicht den erwarteten Molekülpeak bei $m/z = 1482$.

2.7.4 Darstellungsversuch eines unsymmetrisch substituierten Quaterrylenbisimids

Quaterrylenbisimid ist das höhere Homologe von Terrylenbisimid. Erste Synthesen in guten Ausbeute gelangen über eine mit Nickel katalysierte Kupplung bromierter Perylenimide mit anschließender Zyklisierung (Abbildung 2.7.15).^{68,69}

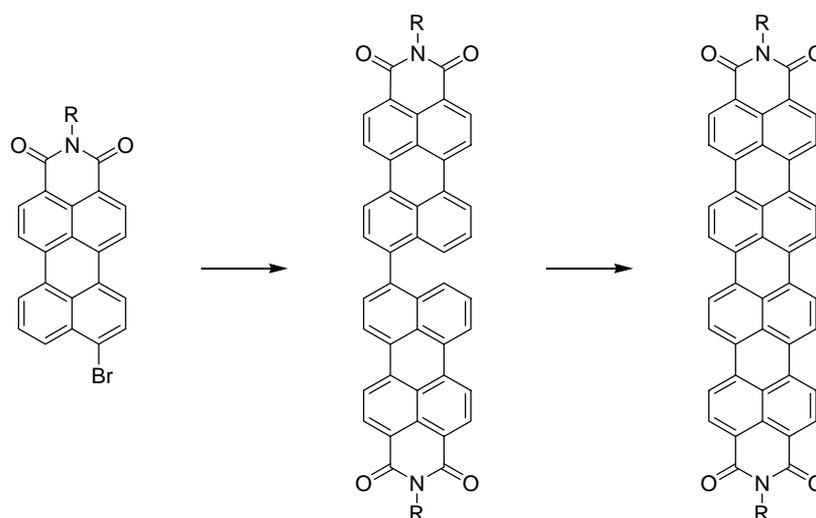


Abbildung 2.7.15: Syntheseroute zu Quaterrylenbisimid

Das Bisperylenimid ist die Vorstufe zu Quaterrylen. Eine einfache und wirtschaftlichere Synthese dieser Verbindung mit nicht-toxischen Reagenzien ist in der Arbeitsgruppe Langhals entwickelt worden.⁷⁰ Dabei wird ein Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid in sehr hoher Konzentration mit Kupfer in 3-Picolin umgesetzt. Die Reaktion wird in Kapitel 2.6.2.3 bei der Synthese von **39** bereits beschrieben. Das Bisperylenimid ist Nebenprodukt dieser Reaktion, dessen Ausbeute erhöht werden kann, indem die Reaktion in so wenig Lösungsmittel wie nötig durchgeführt wird.

Ein unsymmetrisch substituiertes Bisperylenimid ist nicht bekannt. Analog zu der Strategie in Kapitel 2.7.1 wäre dieses notwendig, um eine kupplungsfähige Komponente für einen Bichromophor zu erhalten, der Quaterrylenbisimid enthält.

Eine Möglichkeit wäre **38** mit *N*-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylen-tetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid (**54**) und Kupfer in 3-Picolin zur Reaktion zu bringen (Abbildung 2.7.16). **54** wird analog zu **38** aus dem entsprechenden Perylenbisimid hergestellt (siehe Kapitel 4.9.4).

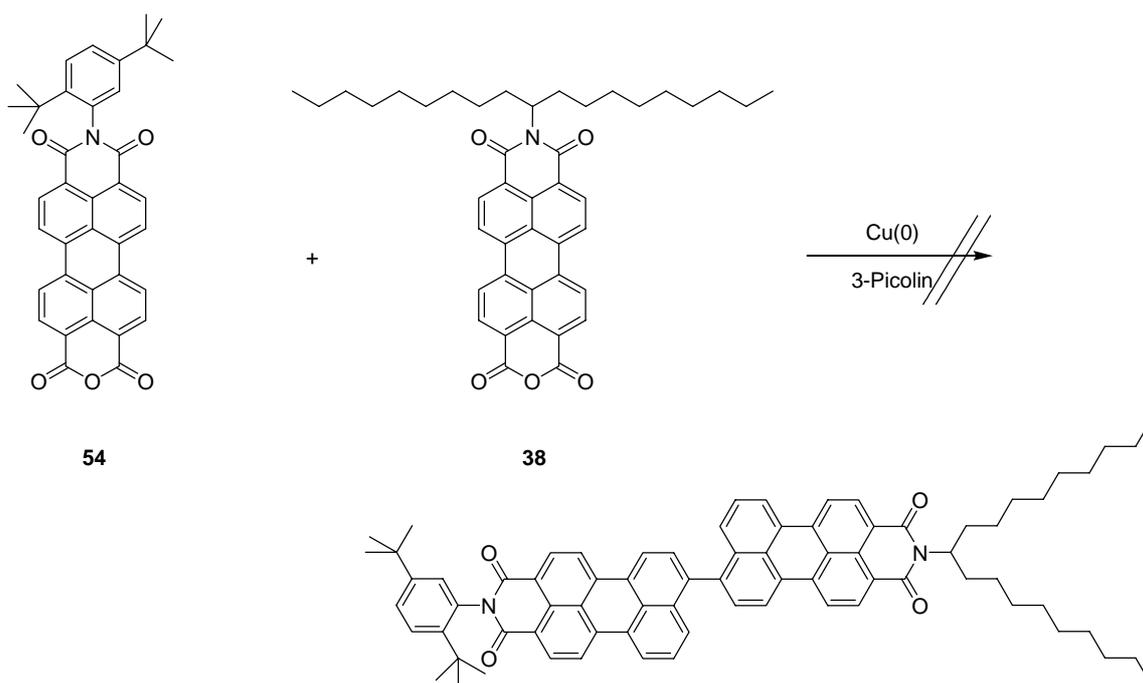


Abbildung 2.7.16: Syntheseversuch A eines unsymmetrischen Bisperylenimids

Unerwarteter Weise konnte der Molekülpeak massenspektrometrisch nicht nachgewiesen werden. Es bildeten sich überwiegend die jeweiligen Perylenimide **39** und **40**.

Analog zu der Methode der Kupplungsreaktionen aus Kapitel 2.3.3 wäre es möglich ein unsymmetrisches Bisperylenimid ohne die Bildung von Isomeren herzustellen. Dazu müssen die Verbindungen **40** und **39** in die entsprechenden Halogenverbindungen *N*-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)-9-iod-3,4-perylen-dicarbonsäureimid (**55**) und *N*-(1-Nonyldecyl)-9-iod-3,4-perylen-dicarbonsäureimid (**56**) überführt werden. Dies verläuft gemäß Abbildung 2.7.17 in guten Ausbeuten nach einer aus der Literatur bekannten Iodierungsmethode.⁷¹

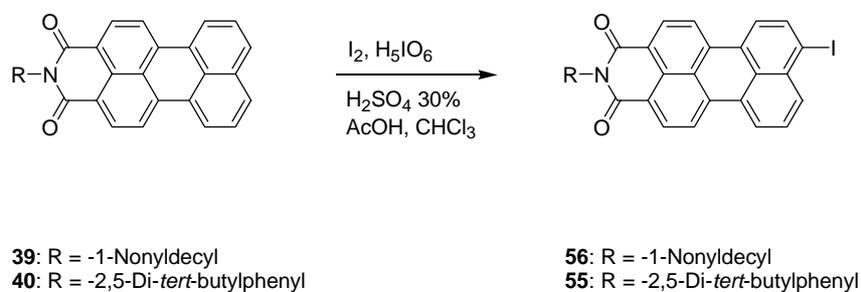


Abbildung 2.7.17: Synthese von **55** und **56**

Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **56** ist das Signal des Protons am sp^3 -Kohlenstoff neben dem Imid-Stickstoff auffällig schön aufgespalten. Bisher wurde dieses Signal bei 5.2 ppm immer als Multipllett in der Literatur angegeben. Hier sieht man jedoch deutlich die Kopplung mit den benachbarten CH_2 -Gruppen, deren Protonen jeweils diastereotop sind (Abbildung 2.7.18).

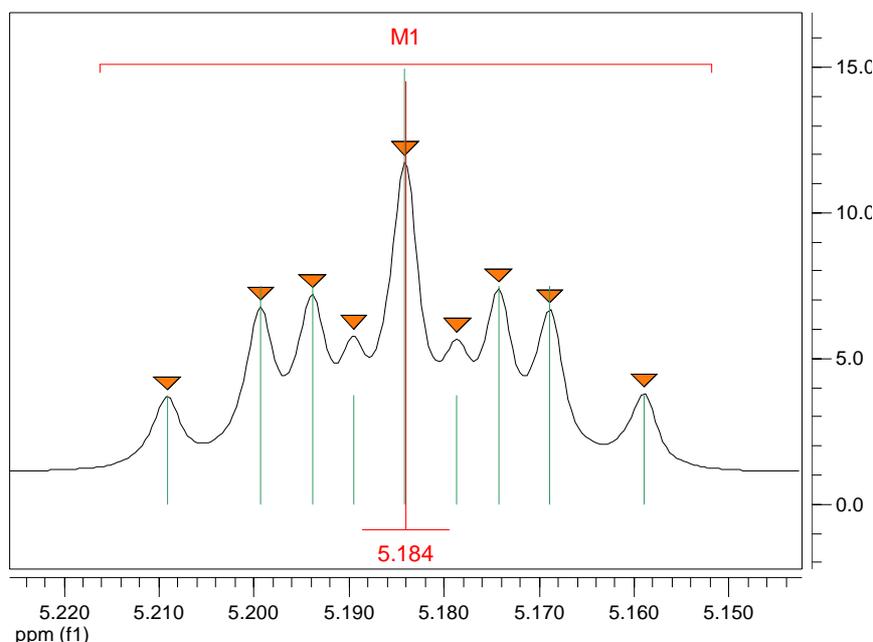


Abbildung 2.7.18: $^1\text{H-NMR}$ Signal von **56** bei 5.18 ppm (tt, $^3J = 9.2$ und 5.9 Hz)

Das Signal spaltet auf in ein Triplet von Triplet. Bemerkenswert ist der drastische Unterschied der beiden Kopplungskonstanten mit $^3J = 9.2$ und 5.9 Hz.

Bei der Negishi-Kupplung von **55** mit **56** soll, aufgrund von Löslichkeitsüberlegungen, **56** in die zinkorganische Verbindung überführt werden. Der Syntheseversuch ist in Abbildung 2.7.19 skizziert.

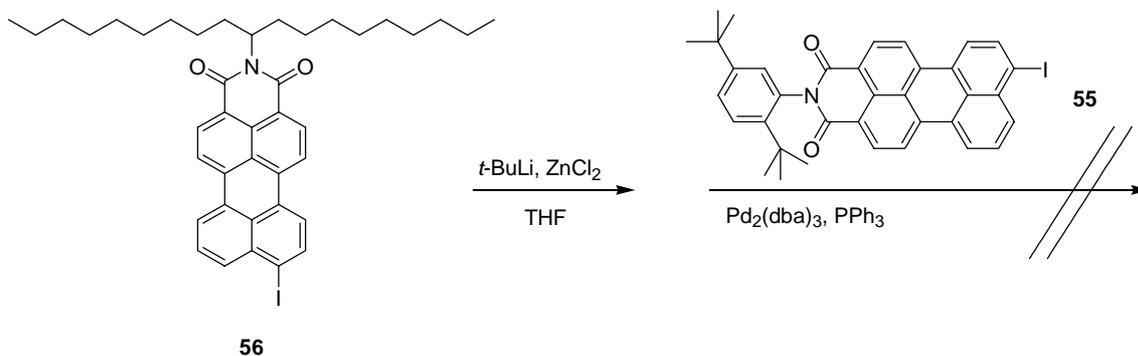


Abbildung 2.7.19: Syntheseversuch B eines unsymmetrischen Bisperylenimids

Nach der Reaktion konnten die Edukte **55** und **56** quantitativ zurückgewonnen werden. Eine Begründung, warum hier keine Reaktion stattfindet, könnte sterische Hinderung sein. Beide Kupplungspartner sind relativ groß und müssen am Palladium(0)-Zentrum koordinieren, damit es zur Reaktion kommen kann; dies tritt offenbar nicht ein.

Es ist nicht gelungen, ein unsymmetrisches Bisperylenimid und damit auch ein unsymmetrisches Quaterrylenbisimid zu synthetisieren.

2.8 Der Solarkollektor

2.8.1 Herstellung der Kollektorplatten

Die Fluoreszenzsolarkollektorplatten bestehen aus einem polymeren Trägermaterial in dem der Fluoreszenzfarbstoff als feste Lösung vorliegt. Bevorzugte Materialien sind Polycarbonat, das günstig ist und gute Materialeigenschaften, wie Härte und Beständigkeit ausweist sowie Plexiglas (PMMA), das hervorragende optische Eigenschaften besitzt. Für die Herstellung der Kollektorplatten zu Testzwecken im Labor wird PMMA verwendet, da dies mit geringerem Aufwand verbunden ist. Zwischen zwei staub-, kratzer- und fettfreien Glasplatten mit einer Stärke von mindestens 10 mm und einer Kantenlänge von 30 cm ein PVC-Schlauch (Außendurchmesser = 7 mm) U-förmig mit 4 Leimklemmen flüssigkeitsdicht eingeklemmt. Die beiden Glasplatten werden etwas versetzt aufeinander gelegt, damit eine Kante zum Eingießen der Farbstofflösung entsteht. Die Form wird nun in einem Trockenschrank bei 70°C einige Stunden getempert. Schließlich wird die Form aus dem Trockenschrank herausgenommen und zusätzlich mit 2 Schraubzwingen und Holzplatten eingespannt, bis der Abstand der Platten 3-4 mm beträgt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur ist die Form bereit zum Befüllen. 250 ml frisch destilliertes Methylmethacrylat werden durch Auflösen von 10 Gew.-% Polymethylmethacrylat-Granulat über Nacht angedickt und der Fluoreszenzfarbstoff in dieser Lösung gelöst. Anschließend löst man unter Rühren 0.10 g Azobisisobutyronitril (AIBN) und filtriert die Lösung unmittelbar danach durch einen Faltenfilter in die vorbereitete Form. Danach wird die offene Kante mit Tesafilm abgeklebt. Die Form soll nun exakt 3 Stunden bei 70°C und anschließend drei Tage bei 50°C im Trockenschrank polymerisieren. Die Einhaltung der Zeit bei der Polymerisation bei 70°C ist von entscheidender Bedeutung. Lässt man das Methylmethacrylat länger bei 70°C polymerisieren, so tritt der so genannte Trommsdorf-Effekt ein: Durch die steigende Viskosität des Materials nimmt die Konvektion ab und die entstehende Reaktionswärme kann schlechter nach außen abgeführt werden. Dadurch erwärmt sich das Material, was eine zusätzliche Beschleunigung der Reaktion zur Folge hat. Erreicht die Temperatur den Siedepunkt des Monomers, so entstehen Blasen in der Platte und der Kollektor wird unbrauchbar. Um den Kollektor aus seiner Form zu lösen, wird die noch warme Form von den Klemmen und Schraubzwingen befreit und mit einer Lage Zellstoff und Eis bedeckt. Der

Zellstoff soll das Eiswasser gleichmäßig verteilen. Nach einigen Minuten lösen sich die Glasplatten hörbar vom Kollektor und können dann vorsichtig abgehoben werden. Sollte dies nicht passieren, kann durch Ansetzen eines Hebels (Spatel etc.) vorsichtig nachgeholfen werden.

Abbildung 2.8.1 zeigt zwei Kollektorplatten nach dem Herauslösen aus der Kollektorform. An der Bruchkante des linken Kollektors kann man die starke Fluoreszenz beobachten.

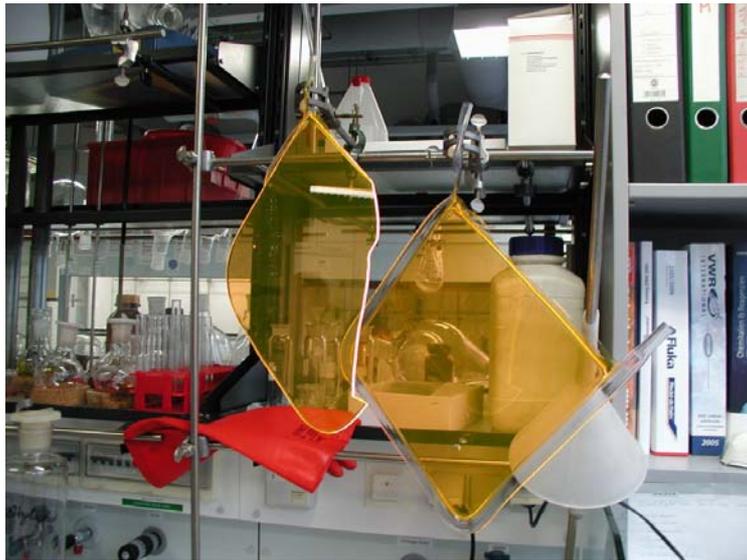


Abbildung 2.8.1: Im Labor hergestellte Kollektorplatten

2.8.2 GPC-Analyse des Kollektormaterials

Um den Polymerisationsgrad des Polymers herauszufinden werden 8 mg des Materials in THF gelöst und mit GPC analysiert. Abbildung 2.8.2 zeigt das Chromatogramm des Materials eines gemäß Kapitel 2.8.1 hergestellten Kollektors.

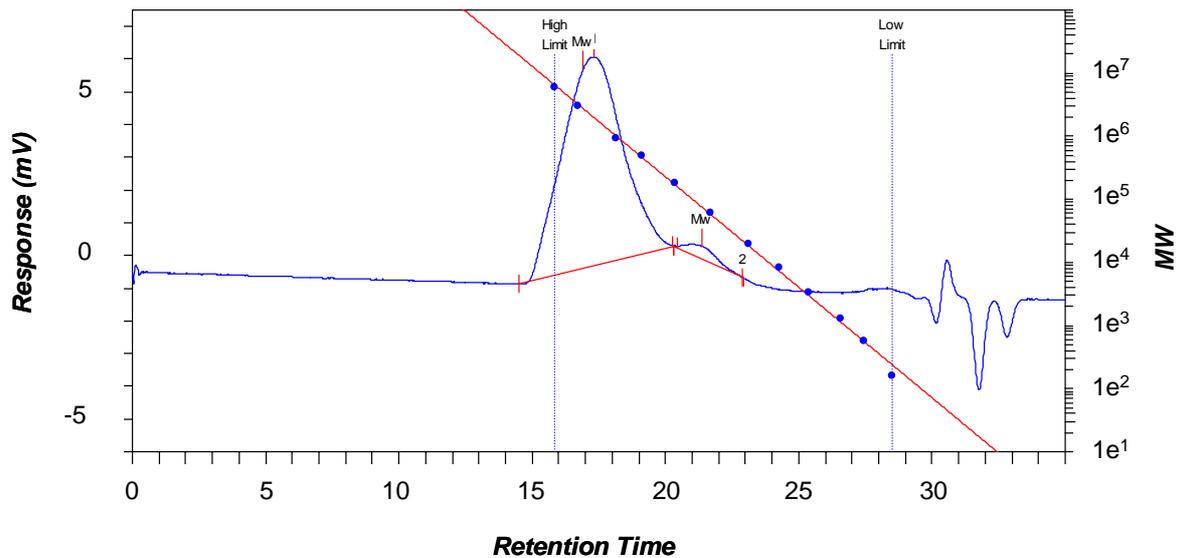


Abbildung 2.8.2: Plot der GPC-Analyse des Kollektormaterials

Die GPC ist eine Relativmethode zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung. Definitionsgemäß benötigt man daher Standards bekannter Molekulargewichtsverteilung. Die blauen Punkte auf der roten Linie in Abbildung 2.8.2 markieren die eingesetzten Standards. Man erkennt zwei Banden. Die Bande bei der Retentionszeit von 17 min, ist die des polymerisierten PMMA. Die kleinere Bande bei 21 min, ist die des zugefügten PMMA Granulat. Die berechnete Schulz-Flory-Verteilung des polymerisierten PMMAs ist in Abbildung 2.8.3 dargestellt.

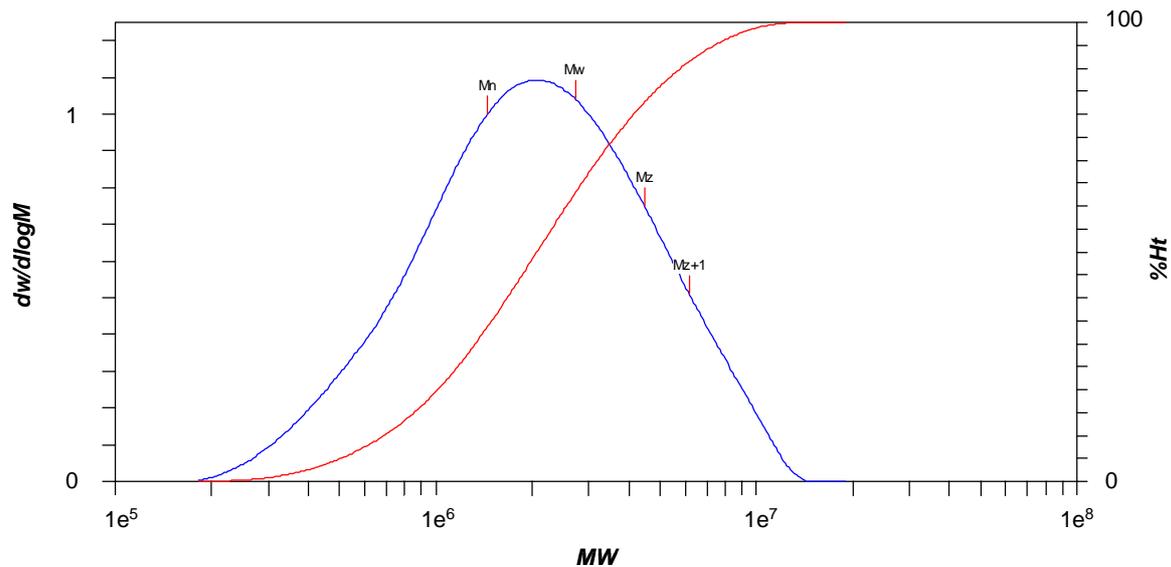


Abbildung 2.8.3: Molekulargewichtsverteilung des Kollektormaterials

Das Gewichtsmittel des Polymers beträgt $M_w = 2,724,082$ g/mol; bei einem Molekulargewicht des Monomers von $M = 100$ g/mol entspricht das einem Polymerisationsgrad von etwa 27,000. Das Zahlenmittel M_n ist bei einer idealen Schulz-Flory-Verteilung genau am Maximum der Kurve. In dieser Probe liegen verhältnismäßig mehr kurzkettige als langkettige Polymere vor, wodurch sich das Zahlenmittel links vom Maximum befindet. Die Polydispersität beschreibt die Breite der Molekulargewichtsverteilung, sie liegt hier bei 1.8716; ein für radikalische Polymerisationen üblicher Wert. Das zugefügte PMMA-Granulat hat ein Gewichtsmittel von $M_w = 74,897$ g/mol (Angabe laut Hersteller: $M_w = 75,000$) und eine Polydispersität von 1.1470. Es ist also deutlich monodisperser und niedermolekularer als das polymerisierte PMMA, was evtl. auf eine andere Polymerisationsmethode zurückzuführen ist. Das hohe durchschnittliche Molekulargewicht des PMMA wirkt sich positiv auf die Materialeigenschaften aus: Es ist zum Einen härter und beständiger im Vergleich zu niedermolekularen Polymeren und besitzt zum Anderen eine höhere Dichte, was eine Erhöhung des Brechungsindex zur Folge hat. Dies bringt eine Verringerung der Strahlungsverluste mit sich, denn je höher der Brechungsindex, desto kleiner ist der Grenzwinkel für Totalreflexion.

2.8.3 Einfluss der Farbstoffkonzentration auf die Effizienz

Die Konzentration des Fluoreszenzfarbstoffs im Solarkollektor ist für seine Effizienz von entscheidender Bedeutung. Da bei zu hoher Konzentration eine Aggregation der Farbstoffmoleküle eintritt, ist es notwendig, die optimale Konzentration herauszufinden. Es wurden sechs Kollektoren mit verschiedenen Konzentrationen des Farbstoffs *N,N'*-(1-Hexyheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid (S-13) hergestellt. Diese wurden bei GE Global Research in Garching zugeschnitten, vermessen und spektroskopisch untersucht.*

Nr.	Länge	Breite	Dicke	Konzentration	Transmission [W/m ²]	Abs. Emmission [W/m ²]
1	60 cm	60 cm	2,90 mm	0,040 mg/ml	562,525	197,896
2	60 cm	60 cm	2,80 mm	0,080 mg/ml	549,114	240,996
3	60 cm	60 cm	3,05 mm	0,120 mg/ml	523,852	276,691
4	60 cm	60 cm	2,90 mm	0,160 mg/ml	522,747	315,821
5	60 cm	60 cm	2,90 mm	0,200 mg/ml	512,960	318,369
6	60 cm	60 cm	2,95 mm	0,240 mg/ml	506,921	319,060

Tabelle 2.8.1: Daten der analysierten Kollektoren

Tabelle 2.8.1 beinhaltet die Eckdaten der hergestellten Platten. Die Konzentration ist aus praktikablen Gründen in mg/mL angegeben, bei S-13 ($M = 755 \text{ g/mol}$) entspricht 1 mg/mL einer molaren Konzentration von $c = 1.325 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. Sowohl transmittierte- als auch emittierte Strahlung sind in Strahlungsleistung pro Fläche, mit einem HR 2000 Spektrometer der Firma Ocean Optics, gemessen. Bei der Messung der emittierten Strahlung wurde die Fluoreszenz an der Kante des Kollektors mit einem Cosinus-Kollektor eingefangen, der die Strahlung in einem Winkel von 170° aufnehmen kann und 10 % der Strahlungsleistung über einen Adapter in eine Glasfaser leitet, die zur Photodiode des Spektrometers führt. Abbildung 2.8.4 zeigt die graphische Auswertung der transmittierten und emittierten Strahlung in Abhängigkeit von der Konzentration.

* An dieser Stelle sei Herrn Dipl. Ing. Marcus Zettl von GE Global Research für die komplette Untersuchungsreihe gedankt

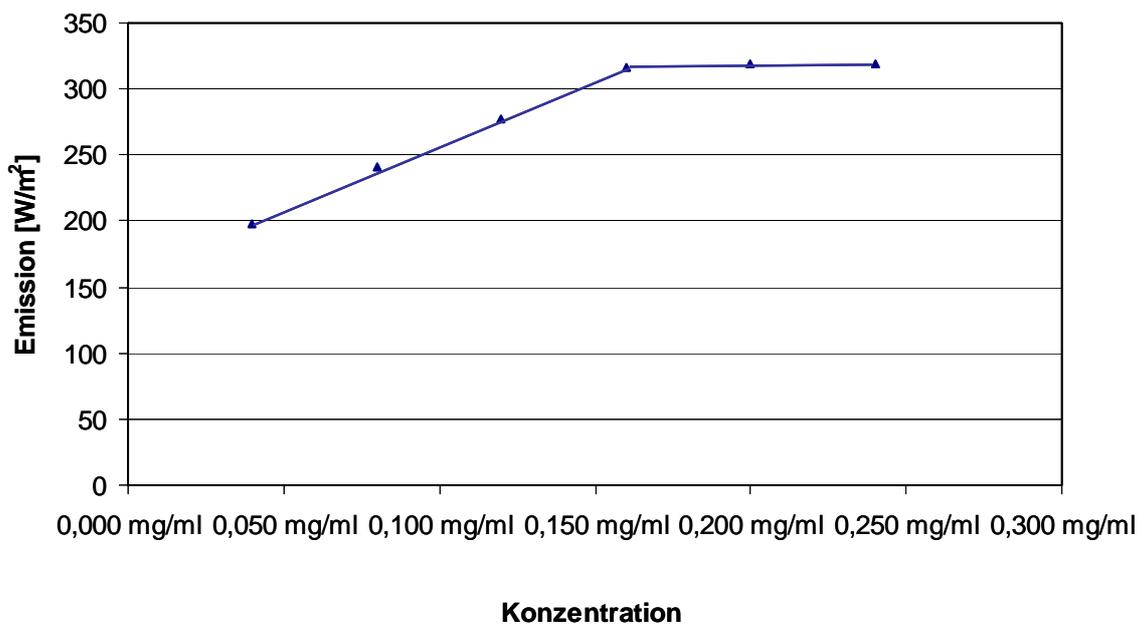
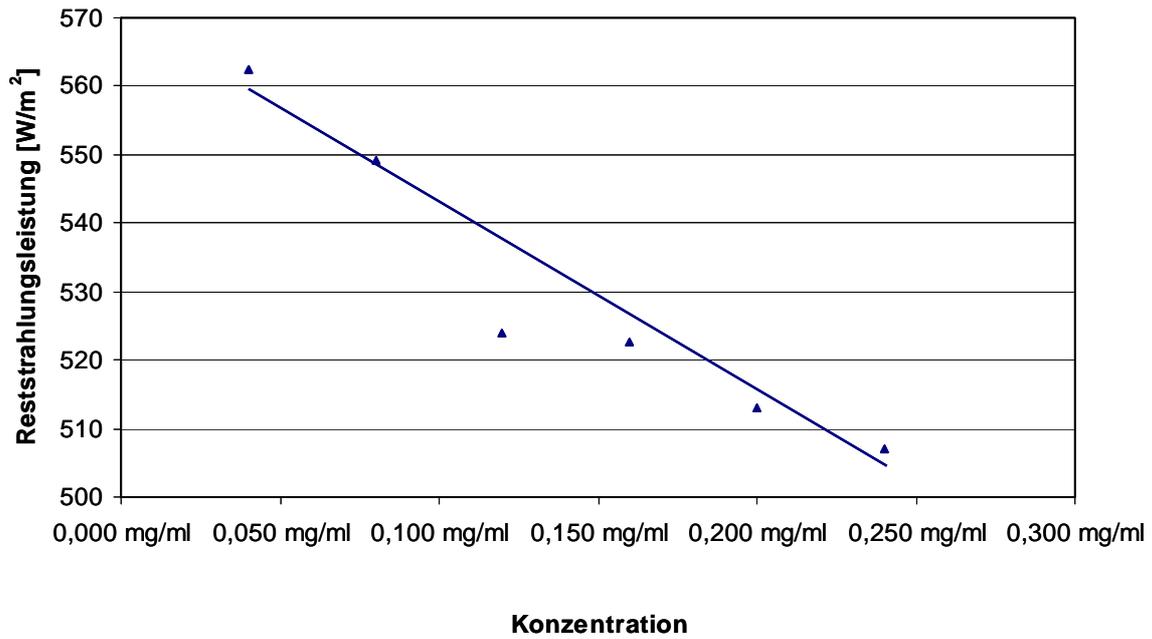


Abbildung 2.8.4: Graphen der Reststrahlungsleistung des transmittierten Lichts und Strahlungsleistung des emittierten Lichts der Kollektoren in Abhängigkeit der Konzentration von S-13

Die Transmission sinkt, abgesehen für den Wert von Kollektor 3 mit der Konzentration von 0.120 mg/mL, linear in Abhängigkeit der Konzentration von S-13. Gut zu beobachten ist, dass ab einer Konzentration von 0.160 mg/mL, trotz weiterem Absinken der Transmission, die Emission nicht weiter steigt, sondern sich ein Plateau bildet. Diese Beobachtung kann so interpretiert werden, dass ab einer bestimmten Konzentration Aggregation eintritt, der absolute Anteil der noch fluoreszierenden Farbstoffmoleküle bei weiterer

Konzentrationserhöhung jedoch zunächst konstant bleibt. Dies ist eine wertvolle Information: Die Konzentration kann also auch etwas höher sein, als die „Grenzkonzentration für Aggregation“, ohne dass sofort Effizienzverluste auftreten. Eine weitere Erklärung dafür, dass die Emission nicht weiter steigt, ist die Zunahme der Reabsorption im Verhältnis zur Fluoreszenz. Ab einer gewissen Konzentration reicht die langwellige Flanke der Absorption so weit in das Fluoreszenzspektrum hinein, dass der reabsorbierte Anteil in Bezug auf die Strahlungsleistung das Mehr an Fluoreszenz aufhebt.

3 Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass die Kupplung von 2-Brom-3-hydroxypyridin nach der Methode von Negishi auch ohne geschützte OH-Gruppen möglich ist.

Die neuen Verbindungen **16** und **18** wurden synthetisiert. Die veränderte Symmetrie der Moleküle im Vergleich zu BP(OH) bzw. BP(OH)₂ hat zur Folge, dass keine Fluoreszenz mehr auftritt, der ESPIT-Mechanismus möglicherweise nicht stattfindet.

Der Einbau einer Struktureinheit, die zu einem Protonentransfer im angeregten Zustand befähigt, in Perylenverbindungen gelang in Form von Verbindung **21**. Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der Verbindung besitzen eine unterschiedliche Bandenstruktur. Dies ist ein Hinweis auf einen im angeregten Zustand ablaufenden Prozess, der die Geometrie des Moleküls verändert. Die Synthesen ausgehend von Anthrachinonderivaten, welche von Beginn an Hydroxygruppen enthalten, gelangen nicht. Die größte Schwierigkeit der Anthrachinon-Chemie bestand in der mangelhaften Löslichkeit und der damit verbundenen eingeschränkten Charakterisierungsmöglichkeit der Produkte.

Das Konzept der Herstellung von bichromophoren Verbindungen zur Verbreiterung des Absorptionsbereichs erwies sich als tragfähig. Es wurden die Bichromophore **26**, **30**, **33**, **34**, **51** und **52** synthetisiert. Die einzelnen Chromophore, die zum Aufbau der Bichromophore verwendet wurden waren Naphthalimid, 3,6-Dialkoxynaphthalimid, Benzoperylen-trisimid, Perylenbisimid und Terrylenbisimid. Mit diesen Chromophoren konnte der komplette sichtbare Bereich des elektromagnetischen Spektrums, inklusive einem Teil des UV-Bereichs abgedeckt werden. Die Energieübertragung vom kürzerwellig absorbierenden Chromophor auf den längerwellig absorbierenden verläuft ausnahmslos vollständig ab. Zusätzlich wurde mit Verbindung **52** eine Methode gefunden, wie Fluoreszenzquantenausbeuten von Chromophoren gemessen werden können, die im langwellig sichtbaren Bereich absorbieren, ohne dass Fluoreszenzstandards für diesen Bereich existieren.

Die symmetrischen und unsymmetrischen Terrylenbisimid-derivate **41**, **42** und **44** wurden synthetisiert. Entscheidend für die Ausbeute der Synthesen sind die Reste an den Imidgruppen der Kupplungskomponenten Naphthalimid und Perylenimid. Aliphatische Reste am Naphthalimid begünstigen die Reaktion im Vergleich zu aromatischen Resten, während es sich bei der Perylenimid-Komponente umgekehrt verhält. Aus der unsymmetrischen

Verbindung **42** wurde die Kupplungskomponente **48** hergestellt, die für die Synthese des Bichromophors **52** zum Einsatz kam.

Die ersten kernerweiterten Terrylenfarbstoffe **45** und **46** wurden synthetisiert. Im Gegensatz zu Perylenbisimid ist mit Terrylenbisimid auch die zweifache Diels-Alder-Reaktion nach der Variante von Clar möglich. Überraschenderweise betragen die Fluoreszenzquantenausbeuten beider Produkte 100 %. Verbindung **45** ist zudem sehr interessant für die Anwendung in Fluoreszenzsolarkollektoren, da dessen Absorption genau zwischen denen von Perylenbisimid und Terrylenbisimid liegt.

Eine Reihe von Fluoreszenzsolarkollektoren wurden hergestellt. Die optimierten Polymerisationsbedingungen für PMMA sind: Eine MMA-Lösung mit 10 Gewichtsprozent PMMA und 0.04 Gewichtsprozent AIBN wird 3 h bei 70°C und 3 d bei 50°C in der Kollektorform polymerisiert. Messungen der Molekulargewichtsverteilung mittels GPC zeigten ein sehr hohes Gewichtmittel von $M_w > 2,000,000$ g/mol. Die Abhängigkeit der Effizienz der Kollektoren von der Konzentration des gelösten Fluoreszenzfarbstoffs S-13 wurde gemessen. Dazu wurden Platten unterschiedlicher Konzentrationen hergestellt und deren optischen Eigenschaften untersucht. Während die Leistungsdichte der transmittierten Strahlung bei steigender Konzentration des Farbstoffs nahezu linear abnimmt, steigt die Leistungsdichte der emittierten Strahlung an den Kanten des Kollektors bis zu einer Grenzkonzentration von 2.12×10^{-4} mol/L an und bleibt danach konstant.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Bei Reaktionen unter Schutzgasatmosphäre wurde entweder Argon, mit der Reinheit von 4.8 aus einer Druckgasflasche, oder Stickstoff, mit der Reinheit von 5.0 aus der Hausleitung, verwendet. Das Inertgas wurde, bevor es in die Reaktionsapparatur gelangt, durch drei Trockentürme (Blaugel, KOH, Molsieb 4Å) geleitet. Es wurde nach der sog. Schlenktechnik verfahren. Feinvakuum bis mind. 1×10^{-3} mbar wurde mit einer ölgedichteten Drehschieberpumpe erzeugt.

Lösungsmittel wurden mit einem Rotationsverdampfer im Grobvakuum bis 1 mbar, das mit Membranpumpen erzeugt wurde, entfernt.

Für das Einwiegen der Reagenzien kamen je nach Reaktionsmaßstab Feinwaagen mit einer Genauigkeit von ± 1 mg oder ± 0.1 mg zur Verwendung, bei Messungen von Extinktionskoeffizienten der Farbstoffe kam eine Ultra-Mikrowaage mit einer Genauigkeit von ± 0.1 µg zum Einsatz.

Bei der langsamen Zugabe flüssiger Reagenzien wurde eine Infusionspumpe Precidor-Typ 5003, der Firma Infors HT verwendet.

4.2 Reinigungsmethoden

4.2.1 Dünnschichtchromatographie

Für die Reinigung analytischer Substanzmengen wurden DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ und DC-Glasplatten 20x20 cm Kieselgel 60 F₂₅₄ von Merck verwendet.

4.2.2 Säulenchromatographie

Für die säulenchromatographische Reinigung empfahl sich Silicagel 60 von Merck mit einer Korngröße von 0.063 – 0.200 mm. Die Durchmesser und Längen der Chromatographiesäulen variierten je nach Substanzmenge und Trennverhalten der Substanzen. Bei Substanzmengen von 100 mg bis 1 g waren Säulen mit Außendurchmesser von 3 – 7 cm nötig. Das Trennverhalten wurde mit Dünnschichtchromatographie getestet, wonach Säulen mit 25 - 100 cm Länge verwendet wurden. Eigens für die Reinigung von *N-sec*-Alkyl-perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid, wurde wegen des exzellenten Trennverhaltens und der stets großen Mengen, eine Säule mit 14 cm Außendurchmesser und nur 20 cm Länge konzipiert und zur Fertigung in Auftrag gegeben, auf der bis zu 12 g Substanzmenge gereinigt werden konnte (Abbildung 4.2.1).



Abbildung 4.2.1: Speziell angefertigte Chromatographiesäule

4.3 Analytik

4.3.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

200 MHz: Varian Mercury 200

300 MHz: Bruker ARX 300
Varian Vnmrs 300

400 MHz: Varian Inova 400
Varian VXR 400S
Varian Vnmrs 400

600 MHz: Bruker AMX 600
Varian Vnmrs 600

Die chemischen Verschiebungen δ beziehen sich auf das Singulett von Tetramethylsilan und werden in ppm angegeben. Bei Messungen in CDCl_3 wurden die Verschiebungen auf das Chloroform-Signal bei 7.26 ppm (^1H -NMR) und 77.0 ppm (^{13}C -NMR) korrigiert. Bei anderen deuterierten Lösemitteln wurde das jeweilige charakteristische Signal des Lösemittels zur Korrektur verwendet. Die Multiplizitäten werden folgendermaßen angegeben:

s (Singulett), d (Duplett), t (Triplet), q (Quartett), quin (Quintett), m (Multiplet).

4.3.2 Massenspektrometrie

Messungen mit den Methoden EI (Elektronenstoß Ionisation) und CI (Chemische Ionisation) wurden mit einem Finnigan MAT 95 Q, mit einer Quellentemperatur von 250°C und einer Elektronenenergie von 70 eV durchgeführt. Die bevorzugten Einlassmethoden waren GC (Gaschromatograph) und DEP (Direktverdampfungs-Probe), dabei wird die Probe auf einem Platindraht von 20°C bis 1600°C mit einer Rate von 120°C/min aufgeheizt.

Bei hochauflösenden Messungen mit den Methoden ESI (Elektronenspray Ionisation) und ACPI (Atmosphärendruck Chemische Ionisation) kam ein Thermo Finnigan LQT FT zum Einsatz. Die Auflösung war auf 100000 bei m/z 400 eingestellt. Bei ACPI betrug der Entladungsstrom 5 μA , die Verdampfungstemperatur 400°C, die Temperatur der Heizerkapillare 300°C und die Flussrate 200 $\mu\text{L}/\text{min}$ bei einem Stickstoffdruck von 40 atm.

Es werden die Methode, die Massenzahl m/z und die relativen Intensitäten der Fragmente im Spektrum in % angegeben.

4.3.3 Infrarotspektroskopie

Perkin Elmer 1420 Ratio Recording Infrared Spektrometer

Perkin Elmer FT 100 und

Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR System

Die Schwingungsbanden werden in Wellenzahlen ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) angegeben

4.3.4 UV/VIS-Spektroskopie

Varian Cary 5000 und

Bruins Instruments Omega 20

Es wurden sowohl qualitative (Relative Extinktion E_{rel}) als auch quantitative (Molarer Extinktionskoeffizient ε) Messungen durchgeführt. Die Absorptionsbanden werden in Wellenlängen (λ/nm) angegeben.

4.3.5 Fluoreszenzspektroskopie

Perkin Elmer FS 3000 und

Perkin Elmer LS50B

Es werden die Wellenlängen (λ/nm) und die relativen Intensitäten (I_{rel}) der Fluoreszenzbanden angegeben. Messungen der Fluoreszenzquantenausbeuten wurden ausschließlich mit dem Gerät Perkin Elmer FS 3000 durchgeführt. Die Vergleichsstandards werden mit angegeben.⁷²

4.3.6 Elementaranalytik

Zur Analyse von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff fand ein Elementar Vario EL, für Halogene ein Metrohm Titroprozessor 686 Anwendung.

4.3.7 Gelpermeationschromatographie

Zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung des Trägermaterials der Fluoreszenzsolarkollektoren (PMMA) wurde ein PL-GPC 50 von Polymer Laboratories eingesetzt. Als mobile Phase wurde THF, mit einer Flussrate von 1 mL/min verwendet. Die Detektion der Fragmente erfolgte mit einem Differenzialrefraktometer. Die Konzentration der Proben betrug ca. 4 g/L. Das Gerät wurde mit PS-Standards von Polymer Laboratories kalibriert.

4.3.8 Chemikalien

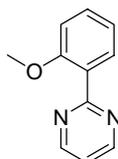
Die verwendeten Edukte und Reagenzien wurden größtenteils von den Firmen Acros, Aldrich, BASF, Fluka, Merck, Riedel-de-Haën, Sigma oder TCI erworben.

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-mono-kaliumsalz und 9-Nonadecamin lagen im Arbeitskreis ausreichend vor. 7-Aminotridecan und *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid wurden im Rahmen des Polymerpraktikums hergestellt.

Soweit nicht anders beschrieben, kamen Lösungsmittel technischer Qualität zum Einsatz. Bei Reaktionen unter Ausschluss von Wasser wurden die verwendeten Ether über Natrium destilliert. Andere Lösungsmittel wurden nach der jeweiligen Vorschrift zur Trocknung vorbehandelt.

4.4 Synthese der bicyclischen ESIPT-Verbindungen

4.4.1 2-Pyrimidin-2-yl-anisol (**15**)



Zu 2.50 mL *tert*-Butyllithium (1.7 M in Pentan, 4.25 mmol) in 8 mL trockenem THF wird 2-Bromanisol (0.19 mL, 1.5 mmol) in 2 mL THF bei -78°C unter Argon gegeben. Nach 30 min wird wasserfreies ZnCl_2 (614 mg, 4.50 mmol) in 2 mL THF zugegeben und 3 h bei RT gerührt. Danach wird eine Lösung von $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (38 mg, 42 μmol), PPh_3 (22 mg, 84 μmol) und 2-Brompyrimidin (**14**) (215 mg, 1.35 mmol) in 3 mL THF zugegeben und die Reaktionsmischung 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionslösung auf RT abgekühlt ist, wird sie mit ca. 20 mL 1 M EDTA-Lösung, die zuvor mit K_2CO_3 auf ca. pH 8 eingestellt wurde, versetzt und mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Nach der Reinigung mittels Säulenchromatographie (Silicagel 60) und *i*-Hexan/Ethylacetat (2:8) als Laufmittel, erhält man 157 mg (56 %) des öligen Produkts.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 25°C): δ = 8.82 (d, 3J = 4.9 Hz, 2 H), 7.71 (dd, 4J = 1.8 Hz und 3J = 7.5 Hz, 1 H), 7.41 (ddd, 4J = 1.8 Hz, 3J = 7.5 Hz und 3J = 8.4 Hz, 1 H), 7.17 (t, 3J = 4.9 Hz, 1 H), 7.00-7.10 ppm (m, 2 H).

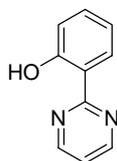
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 25°C): δ = 165.7, 157.3, 156.7, 131.5, 130.8, 128.2, 120.4, 118.4, 111.7, 55.8 ppm.

MS (70 eV): m/z (%): 186 [M^+] (100)

Elementaranalyse für C₁₁H₁₀N₂O (186.2):

Ber.	C	70.95	H	5.41	N	15.04 %
Gef.	C	70.09	H	5.38	N	14.32 %.

4.4.2 2-Pyrimidin-2-yl-phenol (**16**)



BBr₃ (0.20 mL, 2.1 mmol) in 2 mL CH₂Cl₂ wird während 30 min bei 0°C einer Lösung von 2-Pyrimidin-2-yl-anisol (**15**) (348 mg, 1.87 mmol) in 5 mL CH₂Cl₂ unter Argon zugetropft. Anschließend erhitzt man 1.5 h unter Rückfluss und gibt danach das Reaktionsgemisch auf Eiswasser. Die Mischung wird auf etwa pH 5 eingestellt, mit Diethylether extrahiert und aus *iso*-Hexan umkristallisiert. Man erhält 306 mg (95 %) des Produkts in Form von farblosen Kristallen.

Schmp.: 82°C.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3044.0 (w), 2768.1 (w), 2708.4 (w), 2615.4 (w), 1981.0 (w), 1931.2 (w), 1823.4 (w), 1579.7 (s), 1551.9 (s), 1494.5 (s), 1470.0 (m), 1437.9 (s), 1420.6 (s), 1391.2 (s), 1328.4 (m), 1335.5 (s), 1251.4 (s), 1226.4 (s), 1179.3 (m), 1151.7 (m), 1119.8 (m), 1192.3 (m), 1047.5 (w), 1029.0 (m), 995.1 (w), 951.9 (w), 839.1 (s), 795.7 (w), 758.0 (s), 727.7 (s), 657.7 (m), 631.5 cm⁻¹ (m).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 25°C): δ = 12.60 (s, breit, 1 H), 8.76 (d, 3J = 4.5 Hz, 2 H), 8.48 (dd, 4J = 2.3 und 3J = 7.5 Hz, 1 H), 7.39 (m, 1 H), 7.19 (t, 3J = 4.5 Hz, 1 H), 6.99 ppm (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 25°C): δ = 165.4, 160.6, 156.0, 133.3, 129.1, 119.1, 118.6, 118.2, 118.0 ppm.

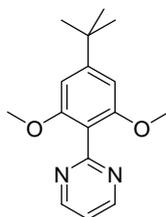
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 263 (16700), 326 nm (7000).

MS (70 eV): m/z : 172 [M^+].

Elementaranalyse für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ (172.2):

Ber.	C	69.76	H	4.68	N	16.27 %
Gef.	C	69.66	H	4.30	N	16.23 %

4.4.3 5-*tert*-Butyl-1,3-dimethoxy-2-pyrimidin-2-yl-benzol (17)



Analog zur Synthesevorschrift von Kupplungsprodukt **15** werden 1-Brom-4-*tert*-butyl-2,6-dimethoxybenzol (**9**) (546 mg, 2.00 mmol), 2.35 mL *tert*-Butyllithium (1.7 M in Pentan, 4.00 mmol), ZnCl_2 (572 mg, 4.20 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (55 mg, 60 μmol), PPh_3 (32 mg, 0.12 mmol) mit 2-Brompyridin (**14**) (159 mg, 1.00 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und

Säulenchromatographie mit *iso*-Hexan/Ethylacetat (1:2) als Laufmittel erhält man 257 mg (94%) des farblosen, kristallinen Produkts.

Schmp.: 142°C.

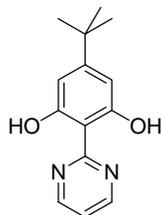
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 25°C): δ = 8.82 (d, 3J = 4.9 Hz, 2 H), 7.18 (t, 3J = 4.9 Hz, 1 H), 6.63 (s, 2 H), 3.71 (s, 6 H), 1.32 (s, 9 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 25°C): δ = 164.4, 157.4, 156.9, 153.9, 118.7, 115.7, 101.5, 55.8, 35.2, 31.2 ppm.

Elementaranalyse für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (272.4):

Ber.	C	70.56	H	7.40	N	10.29 %
Gef.	C	70.22	H	7.62	N	10.23 %

4.4.4 5-*tert*-Butyl-1,3-dihydroxy-2-pyrimidin-2-yl-benzol (18)



0.10 mL (1.0 mmol) BBr_3 in 1 mL CH_2Cl_2 werden während 30 min bei 0°C in eine Lösung von 123 mg 5-*tert*-Butyl-1,3-dimethoxy-2-pyrimidin-2-yl-benzol (**17**) (450 μmol) in 5 mL CH_2Cl_2 unter Argon getropft. Anschließend erhitzt man 1.5 Std. unter Rückfluss und gießt das Reaktionsgemisch auf Eiswasser. Der entstandene Feststoff wird nach Filtration in *iso*-Hexan

umkristallisiert. Man erhält 105 mg (431 μmol , 96%) des Produkts in Form von farblosen Kristallen.

Schmp.: 148°C.

IR: $\tilde{\nu}$ = 2960.0 (s), 2928.9 (m), 2900.0 (m), 2865.9 (m), 2764.6 (w), 2688.1 (w), 1969.9 (w), 1940.0 (w), 1650.4 (m), 1575.5 (s), 1521.1 (m), 1460.1 (w), 1431.5 (s), 1392.7 (s), 1360.8 (m), 1308.1 (m), 1239.8 (m), 1215.0 (s), 1199.7 (s), 1120.1 (m), 1104.0 (m), 1060.8 (s), 1036.0 (w), 1020.6 (w), 946.6 (w), 823.9 (s), 771.1 (s), 731.1 (s), 670.9 (s), 575.9 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 25°C): δ = 12.96 (s, br, 2 H), 8.74 (d, 3J = 5.3 Hz, 2 H), 7.21 (t, 3J = 5.3 Hz, 1 H), 6.58 (s, 2 H), 1.31 ppm (s, 9 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 25°C): δ = 165.9, 161.1, 158.7, 155.0, 117.0, 105.5, 101.6, 35.1, 30.8 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 294 nm (22800).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} = 404 nm.

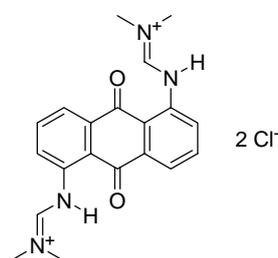
MS (70 eV): m/z (%): 244 [M^+] (88), 229 [M^+ - CH_3] (100).

Elementaranalyse für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (244.3):

Ber.	C	68.83	H	6.60	N	11.47 %
Gef.	C	68.78	H	6.54	N	11.47 %.

4.5 Syntheseroute zu Hydroxy-tetraazaperylen - der ESIPT-Verbindung auf Perylen-Basis

4.5.1 *N,N*-[(9,10-Dioxo-9,10-dihydroanthracen-1,5-diyl)-bis-(iminomethylyden)]-bis-(*N*-methylmethan ammonium)dichlorid (19)³⁷



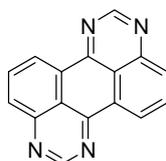
1,5-Diamino-9,10-anthrachinon (1.00 g, 4.20 mmol), DMF (0.85 mL, 11 mmol) und Thionylchlorid (0.73 mL, 10 mmol) werden in 10 mL Chlorbenzol 2 h auf 50°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der entstandene Feststoff filtriert, mit Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet. Man erhält 1.72 g (98 %) Produkt in Form von einem braunen Feststoff.

Smp.: 231-232°C

¹H-NMR (D₂O, 300 MHz, 25°C): δ = 6.98 (s, 2 H), 6.25 (dd, ³J = 3.0 und 3.0 Hz, 4 H), 6.07 (t, ³J = 2.7 Hz, 2 H), 2.13 (s, 6 H), 2.01 (s, 6 H), 1.28 ppm (s, 2 H).

MS: *m/z* (%) = 348 (9) [*M*⁺-2H], 304 (9) [*M*⁺-N(CH₃)₂].

4.5.2 1,3,7,9-Tetraazaperylene (20)³⁷



N,N'-[(9,10-Dioxo-9,10-dihydroanthracen-1,5-diyl)-bis-(iminomethyliden)]-bis-(*N*-methylmethan ammonium)dichlorid **19** (1.83 g, 4.36 mmol) wird in 70 mL Methanol bei RT gerührt. Nun gibt man 3.35 g Ammoniumcarbonat zu und lässt weitere 2 h rühren. Danach wird der Feststoff abfiltriert und mit Methanol und Wasser gewaschen. Nach dem Umkristallisieren in Trichlorbenzol bei 100°C erhält man 763 mg, (68 %) des olivgrünen Produkts.

Smp.: >300°C (Lit.: 345°C).³⁷

IR: $\tilde{\nu}$ = 1988.8 (w), 1855.9 (w), 1634.0 (w), 1599.5 (w), 1575.3 (m), 1544.2 (s), 1479.3 (s), 1468.6 (s), 1414.0 (w), 1387.9 (s), 1345.0 (s), 1271.8 (w), 1255.9 (s), 1215.7 (s), 1190.5 (s), 1145.4 (w), 1083.8 (w), 1031.0 (w), 976.7 (w), 851.2 (m), 824.1 (s), 791.9 (m), 775.6 (m), 688.3 (s), 596.3 (w), 567.8 cm⁻¹ (w).

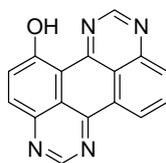
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.47 (s, 2 H), 9.06 (d, ³*J* = 7.22 Hz, 2 H), 8.31 (d, ³*J* = 7.92 Hz, 2 H), 8.13 ppm (t, ³*J* = 7.39 Hz, 2 H).

MS: *m/z*: 256 [*M*⁺].

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (*E*_{rel}): 428 (100), 404 (86), 383 (46), 365 (21), 322 (21), 310 nm (16).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (*I*_{rel}): 433 (100), 460 (100), 488 (46), 519 nm (21).

4.5.3 Hydroxy-1,3,7,9-tetraazaperylene (21)



Zu einer Lösung von 1,3,7,9-Tetraazaperylen **20** (200 mg, 0.78 mmol) in 5 mL konz. H₂SO₄ wird B(OH)₃ (49 mg, 0.79 mmol) bei 120°C unter Rühren zugegeben. Nach 3 h lässt man Abkühlen und filtriert die Reaktionsmischung durch eine Glasfritte. Man neutralisiert mit KOH 2M und säuert erneut mit HCl 2M etwas an. Anschließend wird der entstandene Feststoff filtriert und mit Wasser gewaschen. Aufgrund der schwierigen Reinigung fällt die Wahl der Methode auf die präparative Dünnschichtchromatographie mit dem Laufmittel Toluol/Ethanol (20:1). Die Produktlinie wird danach abgenommen und das Trägermaterial mit CHCl₃ extrahiert.

Die Strukturaufklärung durch die NMR Spektroskopie war jedoch aufgrund von vielen Fremdsignalen nicht möglich und somit gleichermaßen keine aussagekräftige Angabe der Ausbeute.

R_f (Toluol/Ethanol 20:1) = 0.7.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3430.0 (m, br), 1982.7 (w), 1849.5 (w), 1628.01 (w), 1593.6 (w), 1569.2 (m), 1536.2 (s), 1473.3 (s), 1427.9 (s), 1407.6 (w), 1381.5 (s), 1339.7 (s), 1265.5 (w), 1249.6 (s), 1209.4 (s), 1184.2 (s), 1139.5 (w), 1097.9 (m), 1077.4 (w), 1038.1 (m), 1025.1 (w), 970.6 (w), 845.0 (m), 819.3 (s), 787.2 (m), 770.0 (m), 684.7 (s), 590.8 (w), 561.9 cm⁻¹ (w).

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}): 516 (100), 481 (68), 469 (77), 443 nm (64).

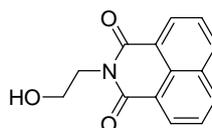
Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel}): 520 (100), 559 (39), 602 nm (7).

MS: m/z (%): 272 (100) [M^+], 256 (92) [$M^+ - OH$].

4.6 Syntheseroute zu bichromophoren Systemen

4.6.1 Synthese der Vorstufen

4.6.1.1 *N*-(2-Hydroxyethyl)-1,8-naphthalimid (24)⁴⁴

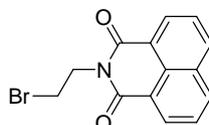


Naphthalin-1,8-dicarbonsäure-anhydrid (10.0 g, 50.5 mmol) und Ethanolamin (3.08 g, 50.5 mmol) werden in 100 mL Ethanol 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wird in 200 mL Wasser gegossen und der dadurch entstandene Feststoff abfiltriert. Mittels Dünnschichtchromatographie konnten keine Nebenprodukte festgestellt werden. Man erhält 9.73 g (80 %) Produkt in Form von farblosen Nadeln.

Smp.: 175°C (Lit.: 175-176°C)⁷³

¹H-NMR (CDCl₃, 200MHz, 23 °C): δ = 8.61 (d, ³J = 7.8 Hz, 2 H), 8.23 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H), 7.76 (t, ³J = 7.9 Hz, 2 H), 4.47 (t, ³J = 5.3 Hz, 2 H), 3.99 (q, ³J = 4.1 HZ, 2 H), 2.41 ppm (t, ³J = 5.7 Hz, 1 H).

4.6.1.2 *N*-(2-Bromethyl)-1,8-naphthalimid (25)⁴⁴

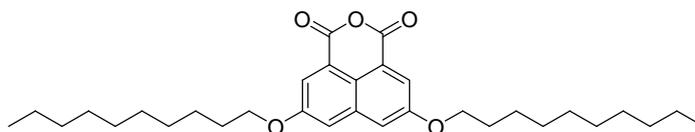


N-(2-Hydroxyethyl)-1,8-naphthalimid (**24**) (2.50 g, 10.4 mmol) wird in 12.5 mL Ethylacetat unter Argon vorgelegt. Während 20 min wird PBr_3 (5.75 g, 21.2 mmol) bei RT zugetropft. Die Reaktionsmischung wird fest. Anschließend wird 2 h auf 85°C erhitzt und danach auf 100 mL Eiswasser gegossen. Die wässrige Phase wird dreimal mit 50 mL CHCl_3 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit ges. NaHCO_3 -Lösung und einmal mit Wasser gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet, im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und getrocknet. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum sind keine Nebenprodukte zu erkennen. Man erhält 2.51 g (80 %) Produkt in Form von farblosen, fächerartigen Kristallen.

Smp.: 224°C (Lit.: $222\text{--}223^\circ\text{C}$)⁷³

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200MHz, 23°C): $\delta = 8.62$ (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H), 8.24 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H), 7.77 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H), 4.62 (t, $^3J = 5.3$ Hz, 2 H), 3.68 ppm (q, $^3J = 4.1$ Hz, 2 H).

4.6.1.3 3,6-Didecyloxy-1,8-naphthalindicarbonsäureanhydrid (**27**)⁴⁶



Zu einer Lösung aus 3,6-Dihydroxy-1,8-naphthalindicarbonsäureanhydrid (702 mg, 3.05 mmol) in DMF (100 mL) wird NaH (154 mg, 6.41 mmol) unter Argon bei RT gegeben. Die Reaktionsmischung verfärbt sich sofort dunkelrot. Es wird 20 min gerührt bevor 1-Ioddecan (2.45 mg, 9.15 mmol) zugegeben wird. Nach weiteren 12 h Rühren bildet sich ein beiger Feststoff. Dann werden Eisessig (50 mL) und Wasser (100 mL) langsam zugegeben, der Feststoff wird abfiltriert und anschließend mit Wasser und Methanol gewaschen. Nach

dem Umkristallisieren aus Aceton erhält man 1.10 g (71 %) des Produkts als schwach gelbliches Pulver.

Smp.: 161°C (Lit.: 162°C).⁴⁶

IR: $\tilde{\nu}$ = 2917, 2850, 1767, 1739, 1627, 1579, 1523, 1465, 1448, 1404, 1390, 1368, 1274, 1168, 1138, 1139, 1067, 1015, 984, 876, 791, 719 cm^{-1} .

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, 25.0 °C): δ = 8.03 (d, ⁴J = 2.4 Hz, 2 H), 7.43 (d, ⁴J = 2.4 Hz, 4 H), 4.12 (t, ³J = 6.5 Hz, 4 H), 1.87 (quin, ³J = 7.1 Hz, 4 H), 1.51 (quin, ³J = 7.5 Hz, 4 H), 1.41-1.25 (m, 24 H), 0.88 ppm (t, ³J = 7.0 Hz, 6 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz, 25.0 °C): δ = 160.4, 158.4, 135.1, 121.9, 119.8, 113.9, 68.9, 31.9, 29.6, 29.5, 29.3, 29.3, 29.0, 26.0, 22.7, 14.1 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (ϵ): 382 nm (13100).

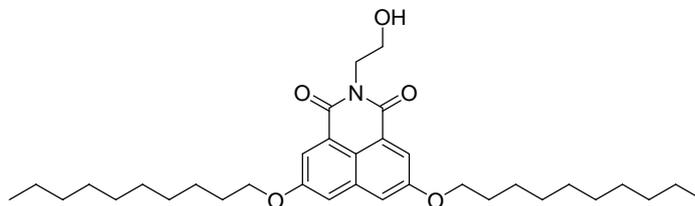
Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} : 415 nm.

MS (ESI): m/z ber. für C₃₃H₄₇O₇: 555.3329 [M +Formiat]⁻, gef.: 555.3342; Δ : 1.3 mmu.

Elementaranalyse für C₃₂H₄₆O₅ (510.70):

Ber.	C	75.26	H	9.08 %
Gef.	C	74.90	H	9.04 %

4.6.1.4 *N*-(2-Hydroxyethyl)-3,6-didecyloxy-1,8-naphthalindicarbonsäureimid (**28**)



Zur Darstellung dieses Produkts wurde eine in der Literatur beschriebene Methode analog angewendet.⁴⁴

3,6-Didecyloxy-1,8-naphthalindicarbonsäureanhydrid (**27**) (500 mg, 0.979 mmol) und Aminoethanol (61 mg, 1.0 mmol) werden in Ethanol (5 mL) 2 h unter Rückfluss erhitzt, danach 10 mL Wasser zugegeben und der entstandene Feststoff abfiltriert, mit kaltem Ethanol gewaschen und bei RT an der Luft getrocknet. Dünnschichtchromatographie zeigt vollständige Umsetzung und keine Nebenprodukte. Man erhält 542 mg (99 %) schwach gelbe Nadeln.

Smp.: 52°C.

R_f (CHCl₃/Methanol 10:1) = 0.8.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3521.9 (w), 3446.7 (m), 2955.8 (m), 2917.3 (s), 2870.0 (m), 2849.0 (s), 1700.2 (s), 1652.0 (s), 1624.1 (s), 1583.6 (m), 1523.5 (m), 1447.3 (s), 1408.7 (s), 1387.3 (s), 1335.6 (m), 1312.1 (m), 1275.7 (s), 1256.5 (s), 1163.9 (s), 1067.0 (s), 1048.1 (m), 1028.0 (m), 980.4 (w), 886.0 (w), 866.6 (m), 834.4 (w), 823.8 (w), 796.8 (s), 720.3 (w) cm⁻¹.

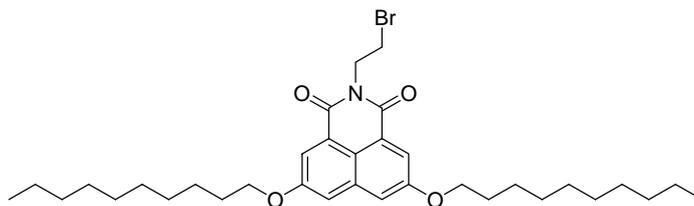
¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, 25.0 °C): δ = 8.06 (d, ⁴*J* = 2.4 Hz, 2 H), 7.38 (d, ⁴*J* = 2.4 Hz, 2 H), 4.32 (t, ³*J* = 5.3 Hz, 2 H), 4.12 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 4 H), 3.97 (t, ³*J* = 5.3 Hz, 2 H), 1.87 (quin, ³*J* = 7.1 Hz, 4 H), 1.51 (quin, ³*J* = 7.5 Hz, 4 H), 1.41-1.25 (m, 24 H), 0.88 ppm (t, ³*J* = 7.0 Hz, 6 H).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 150 MHz, 25.0 °C): $\delta = 165.0, 158.3, 135.0, 123.4, 120.2, 119.0, 113.0, 68.7, 62.0, 42.9, 31.9, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.1, 26.0, 22.7, 14.1$ ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}): 373 nm (100), 384 (98).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} : 423 nm.

4.6.1.5 *N*-(2-Bromethyl)-3,6-didecyloxy-1,8-naphthalindicarbonsäureimid (29)



Zur Darstellung dieses Produkts wurde eine in der Literatur beschriebene Methode analog angewendet.⁴⁷

N-(2-Hydroxyethyl)-3,6-didecyloxy-1,8-naphthalindicarbonylimid (28) (542 mg, 979 μmol) wird in 6 mL abs. Diethylether unter Argon vorgelegt und anschließend Phosphortribromid (319 mg, 1.18 mmol) in 4 mL abs. Diethylether langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei RT gerührt. Danach gibt man 10 mL Wasser hinzu, wobei sich ein farbloser Feststoff bildet. Die Mischung wird dreimal mit Diethylether (50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit 5 proz. NaCO_3 -Lösung und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 und Filtration wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird säulenchromatographisch gereinigt (CHCl_3 /Isohexan 1:1, Silicagel 60) und anschließend in Chloroform/Methanol umkristallisiert. Man erhält 251 mg (42 %) farblose, polymorphe Kristalle.

Smp.: 57°C.

$R_f(\text{CHCl}_3) = 0.8$.

IR: $\tilde{\nu} = 3077.4$ (w), 2917.5 (s), 2850.5 (s), 1704.7 (s), 1672.2 (s), 1624.4 (s), 1584.5 (m), 1519.8 (m), 1467.9 (m), 1447.6 (s), 1428.2 (m), 1408.0 (s), 1388.3 (s), 1335.8 (m), 1311.8 (m), 1270.2 (s), 1260.3 (s), 1166.3 (m), 1091.9 (w), 1040.2 (m), 1016.4 (m), 977.2 (w), 935.4 (w), 899.9 (w), 875.4 (m), 840.6 (w), 799.4 (s), 720.2 (m), 608.2 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, 25.0 °C): $\delta = 8.04$ (d, $^4J = 2.0$, 2 H), 7.36 (d, $^4J = 2.1$, 2 H), 4.56 (t, $^3J = 7.2$, 2 H), 4.11 (t, $^3J = 6.5$, 4 H), 3.64 (t, $^3J = 7.2$, 2 H), 1.86 (quin, $^3J = 7.1$ Hz, 4 H), 1.50 (quin, $^3J = 7.5$ Hz, 4 H), 1.41-1.24 (m, 24 H), 0.88 ppm (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz, 25.0 °C): $\delta = 163.8$, 158.2, 135.0, 123.3, 120.1, 118.9, 113.0, 68.7, 41.2, 31.9, 29.6, 29.4, 29.3, 29.1, 27.7, 26.0, 22.7, 14.1 ppm.

MS (DEP/EI): m/s (%): 617 (92) [$M^+ ^{81}\text{Br}$], 615 (100) [$M^+ ^{79}\text{Br}$], 477 (32), 337 (18) [$M^+ ^{81}\text{Br} - 2x \text{ decyl} + 2 \text{ H}$], 335 (29) [$M^+ ^{79}\text{Br} - 2x \text{ decyl} + 2 \text{ H}$].

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ): 373 (10600), 386 nm (10600).

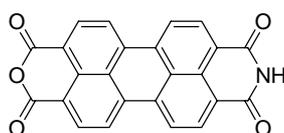
Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} : 419 nm.

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{excitation}} = 365$ nm, $E = 0.270866$ cm^{-1} in CHCl_3 ; Referenz: Perylen $\Phi = 100$ % in CHCl_3): $\Phi = 100$ %

Elementaranalyse für $C_{34}H_{50}BrNO_4$ (616.67):

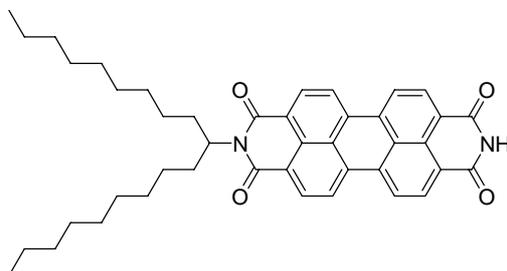
Ber.	C	66.22	H	8.17	N	2.27	Br	12.96 %
Gef.	C	66.17	H	8.19	N	2.23	Br	13.30 %.

4.6.1.6 Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid (**22**)⁴³



Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-mono-kaliumsalz (10.0 g, 22.2 mmol) werden in 125 mL 3 proz., wässriger NH_3 -Lösung 3 h bei RT und anschließend 1 h bei $90^\circ C$ gerührt. Man gibt 30 mL K_2CO_3 -Lösung 25 % zu und lässt erneut 1 h bei $90^\circ C$ rühren. Nach dem Abkühlen wird der Feststoff filtriert, in 2 L 3.5 proz. KOH-Lösung eingetragen und auf $95^\circ C$ erhitzt. Die rote Lösung wird erneut filtriert und das Filtrat mit 2M HCl angesäuert, wodurch das Produkt ausfällt. Der Feststoff wird filtriert und bei $100^\circ C$ getrocknet. Man erhält 7.00 g (81 %) des dunkelroten Produkts, welches ohne weitere Aufreinigung und Analytik für die Synthese von *N*-(1-Nonyldecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid (**23**) Verwendung findet.

4.6.1.7 *N*-(1-Nonyldecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid (**23**)⁴²



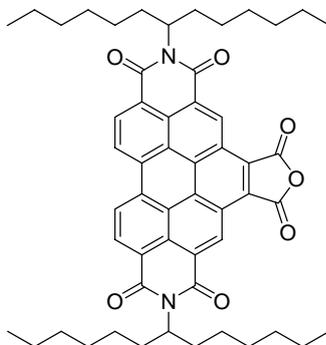
Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid (**22**) (4.00 g, 10.2 mmol) und 10-Aminononadecan (2.89 g, 10.2 mmol) werden in 30 g Imidazol bei 137°C 2 h zur Reaktion gebracht. Es wird mit 600 mL einer HCl 2M/Eisessig-Mischung (1:1) gequench, der entstandene Feststoff nach 1 h Rühren filtriert und bei 100°C getrocknet. Bei der säulenchromatographischen Reinigung (Silicagel 60) eluiert man zunächst mit CHCl₃ einen orange fluoreszierenden Vorlauf (entstandenes Bisimid) und wechselt dann auf CHCl₃/Eisessig (10:1) als Laufmittel, um das Produkt zu eluieren. Man erhält 3.14 g (47 %) tiefrotes Produkt (Lit.: 51 %).⁴²

Smp.: >300°C (Lit.: >300°C).⁴²

R_f (CHCl₃/Methanol 20:1) = 0.4.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, 25 °C): δ = 8.72 (s, 1 H), 8.62 (d, ³ J = 7.9 Hz, 4 H), 8.58 (d, ³ J = 8.1 Hz, 2 H), 8.56 (d, ³ J = 8.0 Hz, 2 H), 5.22-5.15 (m, 1 H), 2.33-2.19 (m, 2 H), 1.95-1.71 (m, 2 H), 1.40-1.13 (m, 28 H), 0.82 ppm (t, 6 H).

4.6.1.8 N^1,N^2 -Bis-(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bisimid-11,12-anhydrid (31)⁴⁸



N,N' -Bis-(1-hexylheptyl)-3,4:9,10-perylene-tetracarbonsäure-bisimid (500 mg, 662 μmol), *p*-Chloranil (326 mg, 1.32 mmol) und Maleinsäureanhydrid (3.25 g, 33.1 mmol) werden unter Argon auf 135°C Innentemperatur (Ölbadtemperatur: 175°C) 7 d unter Rückfluss erhitzt. Zu der etwas abgekühlten Reaktionsmischung gibt man 85 mL 2M HCl und rührt 1 d bei RT weiter. Das entstandene Zwei-Phasen-Gemisch wird dreimal mit CHCl_3 (50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen im Vakuum eingengt, das Rohprodukt mit Methanol gefällt, filtriert und bei 100°C getrocknet. Bei der säulenchromatographischen Reinigung (Silicagel 60) eluiert man zunächst mit CHCl_3 nicht umgesetztes Edukt und wechselt dann auf CHCl_3 /Eisessig (10:1) als Laufmittel, um das Produkt zu eluieren, Man erhält 272 mg (48 %) des gelben Produkts.

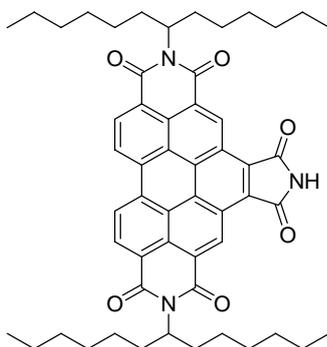
Smp.: >300°C (Lit.: >300°C).⁴⁸

R_f (CHCl_3 /Eisessig 10:1) = 0.7.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz, 25 °C): δ = 10.25 (s, 2 H), 9.45 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H), 9.22 (s, 2 H), 5.34-5.25 (m, 2 H), 2.42-2.21 (m, 4 H), 2.00-1.86 (m, 4H), 1.43-1.05 (m, 32 H), 0.86 ppm (t, 3J = 7.2 Hz, 12 H).

MS (DEP/EI): m/z (%): 848 (39) [M^+], 666 (100) [$M^+ - C_{13}H_{26}$], 484 (35) [$M^+ - 2 \times C_{13}H_{26}$], 412 (8) [$M^+ - 2 \times C_{13}H_{26} - C_2O_3$].

4.6.1.9 N^1, N^2 -Bis-(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3;8,9;11,12-trisimid (32)⁴⁹



N^1, N^2 -Bis-(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonyl-2,3;8,9-bisimid-11,12-anhydrid (**31**) (650 mg, 765 μ mol) und Amidoschwefelsäure (2.97 g, 31.0 mmol) werden in 4 g Imidazol unter Argon 4 h auf 160°C erhitzt, nach dem Abkühlen 200 mL 2M HCl zugegeben und die Reaktionsmischung 20 min bei RT gerührt. Der entstandene Feststoff wird filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 100°C getrocknet. Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie (Silicagel 60) mit $CHCl_3$ /Aceton (15:1) als Eluent. Die gelbe Produktbande erscheint nach einem kleinen Vorlauf als zweite Fraktion. Man erhält 330 mg (51 %) des gelben, pulverförmigen Produkts.

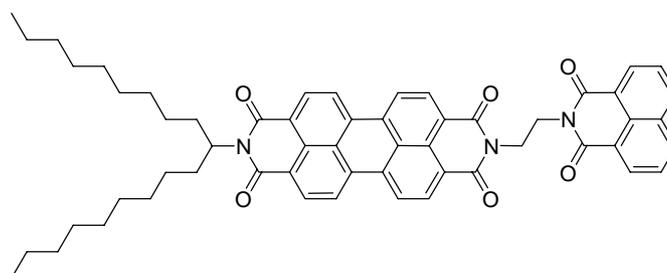
Smp.: >300°C (Lit.: >300°C).⁴⁹

R_f ($CHCl_3$ /Aceton 15:1) = 0.6.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz, 23 °C): δ = 10.27 (s, 2 H), 9.25 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H), 9.13 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H), 8.26 (s 1 H), 5.30-5.20 (m, 2 H), 2.50-2.35 (m, 4 H), 2.10-1.88 (m, 4 H), 1.55-1.15 (m, 32 H), 0.83 ppm (t, 3J = 6.3 Hz, 12 H).

4.6.2 Kupplungsreaktionen

4.6.2.1 N1-(1-Nonyldecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid-N2,N'-(1,2-ethyl)-[1,8-dicarbonsäure-naphthalimid] (26)



N-(1-Nonyldecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid (**23**) (485 mg, 0.738 mmol) und *N*-(2-Bromethyl)-1,8-dicarbonsäure-naphthalimid (**25**) (245 mg, 0.812 mmol) werden mit K_2CO_3 (1.90 g, 13.8 mmol) in 50 mL trockenem DMF unter Argon 24 h auf 100 °C erhitzt. Danach werden 100 mL Wasser zugegeben, wobei sich ein Feststoff bildet. Die Mischung wird filtriert und der Feststoff mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Säulenchromatographie (Silicagel 60, CHCl_3 /Methanol 10:1) erhält man 282 mg (43 %) des Produkts.

Smp.: >300°C

R_f (CHCl_3) = 0.7.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3068.9 (w), 2922.3 (s), 2852.2 (s), 1694.8 (s), 1655.8 (s), 1592.3 (s), 1508.4 (w), 1436.3 (m), 1404.0 (m), 1340.0 (s), 1237.0 (m), 1171.8 (m), 1135.7 (w), 1095.7 (m), 955.6 (w), 852.2 (w), 811.1 (m), 779.7 (m), 747.5 (m), 622.3 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 60.0 °C): δ = 8.66 (d, 3J = 7.9 Hz, 2 H), 8.58 (d, 3J = 8.0 Hz, 2 H), 8.54 (s, 4 H), 8.47 (d, 3J = 7.4 Hz, 2 H), 8.17 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H), 7.67 (d, 3J = 7.8 Hz, 2 H), 5.25-5.15 (m, 1 H), 4.72 (s, 4 H), 2.30-2.20 (m, 2 H), 1.93-1.85 (m, 2 H), 1.40-1.20 (m, 28 H), 0.84 ppm (t, 3J = 6.8 Hz, 6 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz, 25.0 °C): δ = 164.6, 163.8, 134.8, 134.6, 133.8, 131.8, 131.4, 131.1, 129.8, 129.7, 128.5, 126.9, 126.8, 126.6, 123.4, 123.0, 123.0, 122.9, 32.5, 31.9, 29.5, 29.3, 27.0, 22.6, 14.0 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}): 526 (100), 489 (61), 458 (24), 349 (19), 333 nm (22).

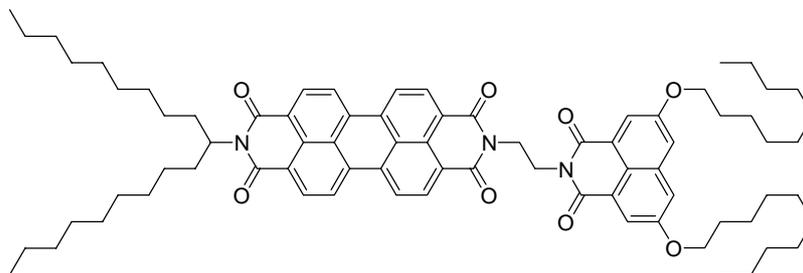
Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}): 535 (100), 579 nm (39).

MS (DEP/EI): m/z (%): 879 (60) [M^+], 614 (84) [$M^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{38}$], 416 (53) [$M^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{38}$, -Naphthalimid, + H], 390 (100) [$M^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{38}$, -*N*-Ethyl-naphthalimid, + 2 H].

Elementaranalyse für $\text{C}_{57}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{O}_6$ (880.1):

Ber.	C	77.79	H	6.53	N	4.77 %
Gef.	C	77.62	H	6.61	N	4.75 %.

4.6.2.2 N^1 -(1-Nonyldecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid- N^2, N' -(1,2-ethyl)-[3,6-dicecyloxy-1,8-dicarbonsäure-naphthalimid] (30)



N -(1-Nonyldecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid (**23**) (53 mg, 80 μmol) und N -(2-Bromethyl)-3,6-dicecyloxy-1,8-naphthalindicarbonsäureimid (**29**) (50 mg, 80 μmol) werden mit K_2CO_3 (350 mg, 2.54 mmol) in 10 mL trockenem DMF unter Argon 24 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch auf 100 mL Wasser gegossen, wobei sich ein Feststoff bildet. Die Suspension wird filtriert, der Feststoff mit Wasser gewaschen und getrocknet. Bei der säulenchromatographischen Reinigung (Silicagel 60) wird zunächst mit *i*-Hexan, dann mit CHCl_3 und schließlich mit CHCl_3 /Methanol (20:1) eluiert. Man erhält 23 mg (24 %) des roten Produkts mit einer zähen Konsistenz.

R_f (CHCl_3 /Methanol 20:1) = 0.7.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3071.7 (w), 2956.6 (s), 2921.3 (s), 2852.4 (s), 1693.8 (s), 1671.2 (s), 1657.0 (s), 1624.1 (s), 1592.6 (s), 1516 (w), 1437.7 (m), 1404.2 (m), 1376.4 (w), 1343.4 (s), 1312.0 (w), 1267.9 (m), 1252.5 (m), 1200.1 (w), 1164.4 (m), 1088.5 (m), 1048.7 (w), 863.0 (w), 811.4 (m), 800.1 (m), 748.0 (m), 728.4 (w), 704.1 (w), 631.7 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, 27.0 °C): δ = 8.67-8.60 (m, 2 H), 8.56 (d, 3J = 8.0 Hz, 2 H), 8.52 (s, 4 H), 7.91 (d, 3J = 2.4 Hz, 2 H), 7.33 (d, 3J = 2.3 Hz, 2 H), 5.20-5.14 (m, 1 H), 4.69-4.64 (m, 4 H), 4.04 (t, 3J = 6.4 Hz, 4 H), 2.27-2.20 (m, 2 H), 1.90-1.83 (m, 2 H), 1.81-1.75 (m, 4 H), 1.34-1.18 (m, 56 H), 0.86 (t, 3J = 7.0 Hz, 6 H), 0.83 ppm (t, 3J = 7.0 Hz, 6 H).

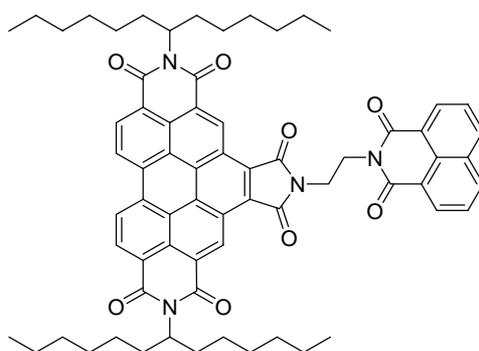
^{13}C -NMR (CDCl_3 , 150 MHz, 27.0 °C): δ = 164.7, 163.9, 158.4, 135.3, 134.9, 131.7, 129.8, 129.7, 126.8, 126.6, 123.8, 123.3, 123.2, 120.0, 119.4, 113.0, 68.8, 55.0, 39.5, 39.4, 32.6, 32.1, 32.1, 29.9, 29.7, 29.5, 29.5, 29.5, 29.3, 27.2, 26.2, 22.9, 22.8, 14.3, 14.3 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}): 527 (100), 490 (60), 459 (22), 435 (7), 388 (16), 371 nm (18).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}): 534 (100), 578 nm (34).

MS (DEP/EI): m/s (%): 1191 (31) [M^+], 925 (61) [$\text{M}^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{38}$], 537 (23) [$\text{M}^+ - \text{Perylenbisimid}, - \text{C}_{19}\text{H}_{38}$], 509 (54) [$\text{M}^+ - \text{Perylenbisimid}, - \text{C}_2\text{H}_4, - \text{C}_{19}\text{H}_{38}$], 417 (55) [$\text{M}^+ - \text{Didecyloxynaphthalimid}, - \text{C}_{19}\text{H}_{38}$], 391 (100) [Perylenbisimid $^+$].

4.6.2.3 N^2, N^3 -Bis-(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9:11,12-trisimid- N^1, N' -(1,2-ethyl)naphthalimid (33)



N^1, N^2 -Bis-(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonyl-2,3:8,9:11,12-trisimid (32) (132 mg, 0.156 mmol), N -(2-Bromomethyl)naphthalimid (25) (48 mg, 0.156 mmol) und K_2CO_3 (365 mg, 2.64 mmol) werden in 15 mL DMF unter Schutzgas 24 h bei 100°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung auf 100 mL Wasser gegossen und der entstandene Feststoff abfiltriert. Das Produkt wird säulenchromatographisch auf Silicagel 60 mit $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}$ (20:1) als Laufmittel gereinigt und läuft dabei als gelbe Bande vor dem

Edukt. Es wurden 20 mg für die Analytik isoliert, während das übrige Produkt als Mischfraktion vorlag.

Smp.: >300°C.

R_f (CHCl₃/Aceton 20:1) = 0.7.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3073.6 (w), 2953.8 (s), 2923.6 (s), 2854.6 (s), 1766.8 (w), 1709.6 (s), 1663.1 (s), 1626.2 (m), 1593.4 (m), 1525.4 (w), 1456.4 (w), 1441.7 (m), 1414.9 (m), 1380.0 (m), 1364.2 (m), 1344.8 (w), 1316.2 (s), 1274.8 (w), 1239.4 (m), 1169.7 (w), 1103.6 (w), 1083.5 (m), 944.4 (w), 882.2 (w), 846.9 (w), 810.8 (m), 796.5 (w), 775.9 (m), 764.2 (w), 744.8 (w), 658.3 (w), 612.0 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, 25.0 °C): δ = 10.12 (s, br, 2 H), 9.21 (d, ³ J = 8.1 Hz, 2 H), 9.07 (s, br, 2 H), 8.35 (d, ³ J = 7.2 Hz, 2 H), 8.15 (d, ³ J = 7.9 Hz, 2 H), 7.59 (t, ³ J = 7.7 Hz, 2 H), 5.30-5.23 (m, 2 H), 6.71-6.67 (m, 2 H), 4.46-4.43 (m, 2 H), 2.36-2.29 (m, 4 H), 1.99-1.92 (m, 4 H), 1.44-1.22 (m, 36 H), 0.82 ppm (t, ³ J = 6.9 Hz, 12 H).

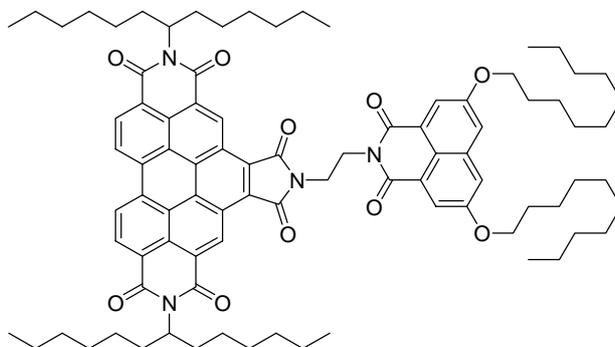
¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz, 25.0 °C): δ = 168.2, 164.8, 134.4, 133.1, 131.9, 131.5, 130.7, 130.4, 130.0, 129.7, 128.6, 127.6, 127.6, 127.5, 127.0, 124.7, 123.9, 123.2, 122.4, 55.5, 39.6, 37.7, 32.6, 32.6, 32.1, 32.0, 29.9, 29.5, 27.3, 22.8, 14.3 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}): 466 (100), 436 (65), 411 (26), 374 (62), 353 (61), 338 nm (50).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}): 478 (100), 509 nm (56).

MS (FAB+): m/z ber. für C₆₈H₆₉N₄O₈: 1069.5115; gef.: 1069.5072; Δ = -4.3 mmu.

4.6.2.4 N^2,N^3 -Bis-(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9:11,12-trisimid- N^1,N' -(1,2-ethyl)-3,6-didecyloxy-naphthalimid (34)



N^1,N^2 -Bis-(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9:11,12-trisimid (**32**) (74 mg, 87 μmol) und NaH 60 % (5.4 mg, 0.13 mmol) werden unter Schutzgasatmosphäre bei RT in 2 mL DMF gelöst. Nach 30 min wird N -(2-Bromethyl)-3,6-didecyloxy-1,8-naphthalindicarbonsäureimid (**29**) (62 mg, 0.10 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 Tage bei RT gerührt und anschließend mit ca.10 mL Wasser gequenchet. Die entstandene Suspension wird dreimal mit Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden unter Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie auf Silicagel 60, zunächst mit Chloroform als Laufmittel und dann mit einem Chloroform/Aceton-Gemisch (30:1). Es wurden 47 mg (46 %) analysenreines Produkt erhalten. Das gelbe Produkt besitzt eine wachsartige Konsistenz.

R_f ($\text{CHCl}_3/\text{Aceton}$ 30:1) = 0.7.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3078.8 (w), 2953.4 (s), 2922.9 (s), 2853.9 (s), 1767.1 (m), 1705.2 (s), 1660.7 (s), 1624.3 (s), 1595.5 (m), 1521.3 (m), 1442.8 (m), 1400.4 (m), 1364.0 (s), 1316.4 (s), 1269.8 (s), 1239.8 (w), 1204.3 (w), 1171.4 (m), 1084.0 (w), 1040.1 (w), 943.6 (w), 876.5 (w), 846.8 (w), 811.9 (m), 800.63 (m), 764.4 (m), 748.0 (w), 726.4 (w), 659.7 (w), 584.0 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, 25.0 °C): $\delta = 10.13$ (s, 2 H), 9.20 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H), 9.08 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2 H), 7.77 (s, 2 H), 7.25 (s, 2 H), 5.30-5.24 (m, 2 H), 4.66 (t, $^3J = 4.7$ Hz, 2H), 4.41 (t, $^3J = 4.7$ Hz, 2 H), 3.94 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H), 2.38-2.30 (m, 4 H), 2.02-1.94 (m, 4 H), 1.70 (quin, $^3J = 7.0$ Hz, 4 H), 1.46-1.30 (m, 20 H), 1.30-1.14 (m, 40 H), 0.88-0.80 ppm (m, 18 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz, 25.0 °C): $\delta = 168.0, 164.3, 158.2, 135.1, 133.0, 127.6, 127.5, 127.4, 124.7, 123.7, 123.4, 123.1, 120.0, 119.3, 113.2, 68.7, 55.3, 39.3, 37.4, 32.5, 31.9, 31.8, 29.5, 29.3, 29.3, 29.1, 27.1, 26.0, 22.6, 14.0, 14.0$ ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}): 466 (100), 436 (65), 411 (26), 374 nm (80).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}): 478 (100), 509 nm (56).

MS (DEP/EI): m/s (%): 1382, 1383, 1384 (45, 41, 21) [M^+ , M^+ (1x ^{13}C), M^+ (2x ^{13}C)], 1200, 1201, 1202 (42,41, 22) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$], 1018,1019 (17, 16)) [$M^+ - 2 \times \text{C}_{13}\text{H}_{27}$], 739 (20)) [$M^+ - 2 \times \text{C}_{13}\text{H}_{27} - 2 \times \text{C}_{10}\text{H}_{21}$].

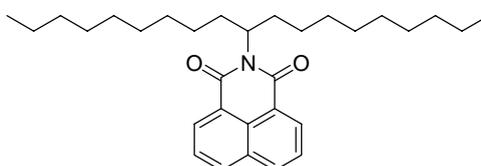
Elementaranalyse für $\text{C}_{88}\text{H}_{110}\text{N}_4\text{O}_{10}$ (1383.8):

Ber.	C	76.38	H	8.01	N	4.05 %
Gef.	C	75.98	H	7.73	N	3.61 %.

4.7 Syntheseroute zu symmetrischen und unsymmetrischen Terrylenbisimiden

4.7.1 Synthese der Vorstufen

4.7.1.1 *N*-(1-Nonyldecyl)-1,8-naphthalimid (35)



1-Nonyldecylamin (673 mg, 2.38 mmol) und 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid (500 mg, 2.52 mmol) werden in 2 g Imidazol unter Argon auf 130°C erhitzt. Nach 3 h lässt man ein wenig abkühlen und gibt 30 mL einer 2M HCl/Eisessig (1:1) Mischung zu. Die Reaktionsmischung wird sofort trüb. Danach wird 2x mit CHCl₃ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Reinigung erfolgt über Säulenchromatographie mit Silicagel 60 und CHCl₃/Isohexan (1:1) als Eluent. Man erhält 650 mg (59 %) einer blassgelben, honigartigen Substanz.

n_D^{20} (20°C) = 1.5448.

R_f (CHCl₃/Isohexan 1:1) = 0.8.

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

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz, 23 °C): δ = 8.64-8.50 (m, 2 H), 8.25-8.14 (m, 2 H), 8.80-8.69 (m, 2 H), 5.26-5.06 (m, 1 H), 2.35-2.10 (m, 2 H), 1.90-1.70 (m, 2 H), 1.40-1.02 (m, 28 H), 0.95-0.75 ppm (m, 6 H).

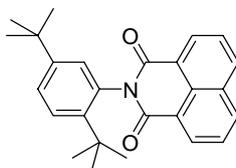
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz, 25.0 °C): δ = 165.4, 164.3, 133.4, 131.5, 131.5, 130.8, 128.3, 126.9, 123.4, 123.7, 54.4, 32.4, 31.8, 29.5, 29.5, 29.2, 26.9, 22.6, 14.1 ppm.

MS (GC/EI): *m/s* (%): 463 (10) [M^+], 336 (5) [$M^+ - \text{C}_9\text{H}_{19}$], 198 (100) [$M^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{38}$].

Elementaranalyse für $\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{NO}_2$ (463.7):

Ber.	C	80.30	H	9.78	N	3.02 %
Gef.	C	80.19	H	9.98	N	3.05 %.

4.7.1.2 *N*-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)-1,8-naphthalimid (36)



Naphthalin-1,8-dicarbonsäure-anhydrid (1.93 g, 9.74 mmol) und 2,5-Di-*tert*-butylanilin (2.00 g, 9.74 mmol) werden in 4 g Imidazol analog zur Synthese von (35) zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Das Produkt wird aus CHCl_3 /Methanol umkristallisiert, wonach man 1.93 g (51 %) erhält.

Smp.: 254°C (Lit.: 255°C).⁵⁵

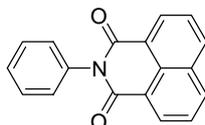
$R_f(\text{CHCl}_3) = 0.8$

IR: $\tilde{\nu} = 3072.3$ (w), 2960.6 (s), 2868.2 (s), 1775.9 (w), 1706.4 (s), 1666.7 (s), 1623.9 (m), 1584.2 (s), 1511.0 (m), 1463.2 (m), 1440.1 (w), 1432.1 (m), 1393.2 (m), 1354.9 (s), 1235.4 (s), 1191.6 (s), 1159.1 (w), 1139.9 (w), 1128.7 (w), 1113.9 (w), 1064.7, (m), 1025.9 (m), 964.4 (w), 903.4 (m), 871.7 (m), 831.5 (s), 819.6 (m), 799.5 (w), 775.8 (s), 727.9 (m), 696.6 (w), 659.8 (m), 630.9 (m), 563.9 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200MHz, 23 °C): $\delta = 8.65$ (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H), 8.26 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H), 7.80 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H), 7.58 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 1 H), 7.46(dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^5J = 2.3$ Hz, 1 H), 8.65 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H), 7.02 (d, $^5J = 2.3$ Hz, 1 H), 1.32 (s, 9 H), 1.28 ppm (s, 9 H).

MS (DEP/EI): m/z (%) = 370 (5) [$M^+ - \text{CH}_3$], 328 (100) [$M^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$].

4.7.1.3 N-Phenyl-1,8-naphthalimid



Naphthalin-1,8-dicarbonsäure-anhydrid (10.0 g, 50.5 mmol) und Anilin (4.69 g, 50.5 mmol) werden in 10 g Imidazol analog zur Synthese von (35) zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Das Produkt wird aus CHCl_3 /Methanol umkristallisiert, wonach man 10.8 g (78 %) farblose Nadeln erhält.

Smp.: 172°C (Lit.: 173-174°C).⁷⁴

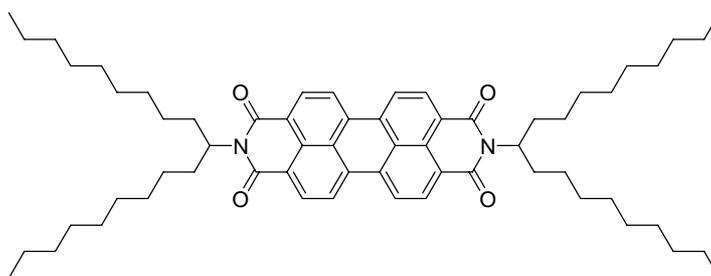
$R_f(\text{CHCl}_3) = 0.4$.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3071.9 (m), 3053.5 (m), 3013.1 (w), 1700.0 (s), 1659.3 (s), 1623.7 (s), 1583.6 (s), 1503.8 (m), 1488.3 (m), 1456.1 (m), 1433.3 (m), 1376.0 (s), 1355.2 (s), 1268.6 (w), 1236.4 (s), 1177.5 (s), 1139.2 (m), 1115.6 (m), 1074.5 (m), 1024.0 (m), 951.5 (w), 927.6 (w), 887.2 (s), 844.5 (m), 829.8 (w), 795.7 (m), 775.5 (s), 753.6 (s), 736.1 (m), 699.6 (s), 651.7 (m), 616.1 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz, 23 °C): δ = 8.65 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^3J = 1.1$ Hz, 2 H), 8.28 (dd, $^3J = 8.36$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 2 H), 7.82 (dd, $^3J = 8.28$ Hz, $^3J = 7.25$ Hz, 2 H), 7.53 (m, 3 H), 7.33 ppm (m, 2 H).

MS (DEP/EI): m/z (%) = 273 (100) [M^+], 272 (99), 229 (17), 228 (39) [$M^+ - \text{CNOH}_2$], 227 (8), 180 (36) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$], 152(12), 126(29), [$M^+ - \text{C}_2\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_5$].

4.7.1.4 *N,N'*-Bis-(1-nonyldecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (37)



(5.06 g, 12.9 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid werden zusammen mit (9.2 g, 33 mmol) 10-Aminononadecan und 25 g Imidazol bei 130°C gerührt. Nach 3 h wird die noch heiße Reaktionsmischung mit 500 mL Ethanol versetzt und anschließend werden 600 mL einer Eisessig/HCl 2M-Mischung (1:1) zugegeben. Man lässt noch 1 h bei Raumtemperatur rühren, filtriert den dunkelroten Niederschlag ab und wäscht mit Wasser. Der Feststoff wird in 100 mL Chloroform aufgenommen und die organische Phase zweimal mit je 100 mL 2M HCl und Wasser gewaschen. Nach Trocknung der organischen Phase über

MgSO₄ wird die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt und mit CHCl₃ als Eluent über Kieselgel chromatographiert. Man erhält 6.40 g (54 %) des parafinartigen, roten Produkts als orangerote, erste Fraktion.

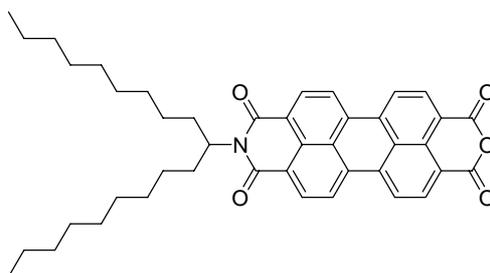
Smp.: 100-101°C (Lit.: 101.4°C).¹⁶

$R_f(\text{CHCl}_3) = 0.9$

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz, 25 °C): $\delta = 8.68\text{-}8.51$ (m, 8 H), 5.27-5.16 (m, 2 H), 2.31-2.15 (m, 4 H), 1.92-1.76 (m, 4 H), 1.39-1.05 (m, 56 H), 0.83 ppm (t, ³J = 8.1 Hz, 12 H).

MS (70 eV): m/z (%) = 923 (26) [M^+], 795 (3) [$M^+ - \text{C}_9\text{H}_{19}$], 657(44) [$M^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{38}$], 530 (2) [$M^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{38} - \text{C}_9\text{H}_{19}$], 390 (100) [$M^+ - 2 \text{C}_{19}\text{H}_{38}$], 373 (9) [$M^+ - 2 \cdot \text{C}_{19}\text{H}_{38} - \text{OH}$].

4.7.1.5 *N*-(1-Nonyldecyl)-3,4,9,10-perylen-tetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid (38)⁵⁵



N,N'-Bis-(1-nonyldecyl)-3,4:9,10-perylen-tetracarbonsäurebisimid (37) (5.9 g, 6.4 mmol) wird in 63.5 mL *tert*-BuOH gelöst und 1 h auf 110°C erhitzt. Anschließend werden fein vermörserte KOH-Plätzchen (85 %; 2.0 g, 30 mmol) zur rotmetallischen Reaktionslösung gegeben und nach 16min die schäumende Lösung mit 240 mL Eisessig/HCl 2M-Gemisch (1:1) gequenchet. Nach dem Erkalten wird der erhaltene violette Niederschlag filtriert, mit

Wasser gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Der Feststoff wird in wenig Chloroform gelöst und anschließend über Kieselgel mit $CHCl_3$ als Eluent chromatographiert. Dabei werden in den ersten beiden Fraktionen *N,N'*-Bis-(1-nonyldecyl)-3,4,9,10-perylen-tetracarbonsäurebisimid als orangroter Vorlauf und ein violettes Nebenprodukt abgetrennt und das *N*-(1-Nonyldecyl)-3,4,9,10-perylen-tetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid in der dritten Fraktion mit einem $CHCl_3$ /Eisessig-Gemisch (10:1) als rote Bande eluiert. Man erhält 2.18 g (52 %) Produkt.

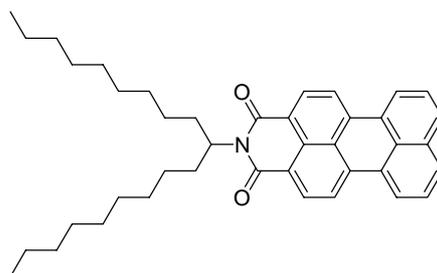
Smp.: $>300^\circ C$ (Lit.: $308^\circ C$).⁵⁵

$R_f(CHCl_3) = 0.1$.

$R_f(CHCl_3/Eisessig\ 10:1) = 0.8$.

1H -NMR ($CDCl_3$, 300MHz, $25^\circ C$): $\delta = 8.63$ - 8.42 (m, 8 H), 5.31 - 5.15 (m, 1 H), 2.28 - 2.11 (m, 2 H), 1.8 (m, 2 H), 1.40 - 1.13 (m, 28 H), 0.83 ppm (t, $^3J = 8.1$ Hz, 6 H).

4.7.1.6 *N*-(1-Nonyldecyl)perylen-3,4-dicarbonsäureimid (39)⁵⁶



Eine Suspension von Kupferbronze (8.18 g, 129 mmol) in 400 mL 3-Picolin wird 24 h bei $80^\circ C$ unter Argon gerührt. *N*-(1-Nonyldecyl)perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid (**38**) (7.20 g, 10.9 mmol) wird dazugegeben, die Temperatur auf $175^\circ C$ erhöht und

weitere 24 h gerührt. Nach dem Abkühlen werden 500 mL CHCl_3 zugegeben und die Mischung wird auf 1 L HCl 2M gegossen. Es wird 3 mal mit je 150 mL CHCl_3 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel 60) mit CHCl_3/i -Hexan (5:1) als Eluent. Man erhält 3.60 g (56 %) des Produkts als erste orangefarbene Fraktion. Nach dem Umkristallisieren mit CHCl_3/i -Hexan erhält man orange dünne Plättchen.

Smp.: 144°C (Lit.: 143-143.5°C).⁵⁷

$R_f(\text{CHCl}_3/\text{Isohexan } 10:1) = 0.8$.

IR: $\tilde{\nu} = 2955.6$ (s), 2920.1 (s), 2850.9 (s), 1695.0 (s), 1650.8 (s), 1592.6 (s), 1570.1 (s), 1499.7 (m), 1463.5 (m), 1408.1 (w), 1392.8 (w), 1374.6 (w), 1351.8 (s), 1319.8 (w), 1291.9 (m), 1243.6 (s), 1211.9 (m), 1169.7 (m), 1137.7 (m), 1082.9 (w), 1044.4 (w), 970.3 (w), 892.0 (w), 855.9 (w), 840.0 (m), 810.4 (s), 752.0 (s), 721.0 (w), 667.9 (w), 616.6 (w), 569.4 cm^{-1} (w).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, 27 °C): $\delta = 8.47$ (d, br, $^3J = 17.9$ Hz, 2 H), 8.26 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H), 8.23 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2 H), 7.80 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H), 7.53 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H), 5.23-5.17 (m, 1 H), 2.30-2.22 (m, 2 H), 1.91-1.83 (m, 2 H), 1.40-1.16 (m, 28 H), 0.83 ppm (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6 H).

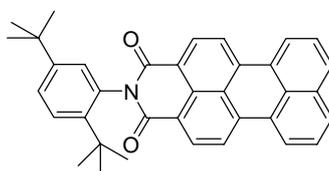
$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz, 25.0 °C): $\delta = 165.1$, 164.1, 136.7, 134.2, 131.7, 131.0, 130.6, 129.8, 129.1, 127.8, 126.8, 126.5, 123.4, 121.6, 120.8, 120.0, 54.4, 32.4, 31.9, 29.6, 29.3, 27.0, 22.6, 14.1 ppm.

MS (GC/EI): m/s (%): 587 (25) [M^+], 321 (100) [$M^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{38}$].

Elementaranalyse für $C_{41}H_{49}NO_2$ (587.83):

Ber.	C	83.77	H	8.40	N	2.38 %
Gef.	C	83.69	H	8.67	N	2.32 %.

4.7.1.7 *N*-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (40)⁵⁷



In ein verschließbares, dickwandiges Glasrohr (Seal Tube[®] der Fa. Ace Glass) werden folgende Substanzen zusammengegeben: Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (2.42 g, 6.16 mmol), $Zn(OAc)_2 \cdot H_2O$ (0.87 g, 4.0 mmol), Imidazol (12 g), Wasser (5.3 mL) und 2,5-Di-*tert*-butyl-anilin (693 mg, 3.38 mmol). Das Glasrohr wird fest verschlossen, senkrecht bis knapp unter dem Verschluss in ein Siliconölbad eingetaucht und 4 mal 7 h auf 190°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit Ethanol aus dem Gefäß gespült und mit ca. 200 mL HCl 1M unter Rühren versetzt. Das Ethanol wird größten Teils im Rotationsverdampfer entfernt bevor der entstandene Feststoff filtriert wird. Man extrahiert den Feststoff mit ca. 50 mL $CHCl_3$ unter Rückfluss und reinigt das Produkt mittels Säulenchromatographie (Silicagel 60) mit $CHCl_3$ als Eluent. Das Produkt erscheint als erste orangefarbene Bande, wobei man 1.13 g (66 % bzgl. 2,5-Di-*tert*-butyl-anilin) erhält.

Smp.: >300°C (Lit.: >300°C).⁵⁷

$R_f(CHCl_3) = 0.5$.

IR: $\tilde{\nu}$ = 2964.4 (w), 1775.9 (s), 1711.2 (s), 1668.3 (s), 1596.1 (s), 1580.9 (m), 1506.8 (w), 1406.1 (m), 1362.5 (s), 1324.1 (s), 1269.3 (w), 1249.8 (s), 1201.2 (w), 1180.2 (w), 1167.8 (w), 1153.4 (w), 1122.7 (w), 1023.1 (w), 810.6 (2), 650.3 (w), 500.4 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 25 °C): δ = 8.63 (d, 3J = 8.2 Hz, 2 H), 8.44 (d, 3J = 7.7 Hz, 2 H), 8.42 (d, 3J = 8.2 Hz, 2 H), 7.90 (d, 3J = 7.7 Hz, 2 H), 7.62 (t, 3J = 7.7 Hz, 2 H), 7.59 (d, 3J = 8.5 Hz, 1 H), 7.45 (dd, 3J = 8.5 Hz, 5J = 2.3 Hz, 1 H), 7.04 (d, 5J = 2.3 Hz, 1 H), 1.34 (s, 9 H), 1.30 ppm (s, 9 H).

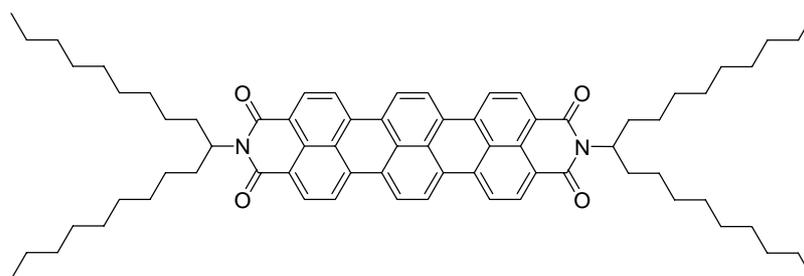
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, 25.0 °C): δ = 164.9, 150.0, 143.8, 137.4, 134.3, 133.1, 131.8, 130.9, 130.2, 129.2, 128.7, 127.9, 127.8, 127.0, 127.0, 126.1, 123.7, 121.3, 120.1, 35.5, 34.3, 31.7, 31.3 ppm.

MS (DEP/EI): m/s (%): 509 (15) [M^+], 452 (100) [M^+ - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$].

4.7.2 Synthese der Terrylenbisimide

4.7.2.1 *N,N'*-Bis-(1-nonyldecyl)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäure-bisimid

(41)



N-(1-Nonyldecyl)-3,4-perylen-dicarbonsäureimid (**39**) (1.00 g, 1.70 mmol) wird unter Argon mit *t*BuOK (3.64 g, 32.4 mmol), DBN (4.86 mL, 40.7 mmol) und Diglyme (4.00 mL) zusammengegeben und auf 130°C erhitzt. Anschließend wird *N*-(1-Nonyldecyl)-1,8-naphthalimid (**35**) (1.50 g, 3.23 mmol) innerhalb von 6 h über eine Spritze zugegeben. Es wurde weitere 3 h bei 130°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch auf 200 mL Wasser gegossen und das Reaktionsgefäß mit Wasser ausgespült. Nach 1 h Rühren wird der Feststoff filtriert und bei 100°C getrocknet. Das Produkt wurde säulenchromatographisch mit Silicagel 60 und Chloroform/Isohexan (3:1) gereinigt. Man erhält 270 mg (15 %) Produkt.

Smp.: 207°C.

R_f (CHCl₃) = 0.7.

IR: $\tilde{\nu}$ = 2953.8 (s), 2920.3 (s), 2851.5 (s), 1690.7 (s), 1648.3 (s), 1584.6 (s), 1572.2 (s), 1505.2 (w), 1456.5 (m), 1419.3 (w), 1394.2 (w), 1379.4 (m), 1351.5 (s), 1324.1 (s), 1303.6 (m), 1248.2 (m), 1206.5 (m), 1172.2 (w), 1110.4 (w), 1047.8 (w), 1025.2 (w), 840.5 (w), 806.5 (m), 749.0 (m), 721.3 (w), 693.4 (w), 679.9 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, 25.0 °C): δ = 8.61 (d, ³*J* = 17.8 Hz, 4 H), 8.50 (s, 4 H), 8.46 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 4 H), 5.25-5.18 (m, 2 H), 2.32-2.24 (m, 4 H), 1.93-1.86 (m, 4 H), 1.40-1.16 (m, 56 H), 0.83 ppm (t, ³*J* = 8.0 Hz, 12 H).

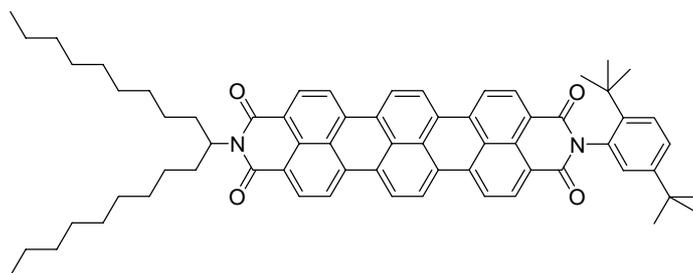
¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz, 25.0 °C): δ = 164.9, 163.9, 135.4, 131.8, 131.0, 130.9, 129.8, 128.6, 125.9, 124.1, 122.5, 121.8, 121.3, 104.8, 54.6, 32.4, 31.9, 29.7, 29.6, 29.6, 29.3, 27.0, 22.7, 14.1 ppm.

UV/VIS (Chloroform): λ_{\max} (E_{rel}): 651 (100), 598 (51), 555 nm (17).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}): 668 (100), 730 nm (26).

MS (DEP/EI): m/s (%): 1047 (100) [M^+], 781 (36) [$M^+ - C_{19}H_{38}$], 514 (45) [$M^+ - 2x C_{19}H_{38}$].

4.7.2.2 *N*-(1-Nonyldecyl)-*N'*-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimid (42)



N-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**40**) (50 mg, 98 μ mol), *N*-(1-Nonyldecyl)-1,8-naphthalimid (**35**) (136 mg, 295 97mol) und *t*BuONa (192 mg, 2.00 mmol) werden unter Argon in einen Zweihalskolben gegeben und 1,5-Diazabicyclo[4.3.0.]non-5-en (DBN, 0.2 mL) und Diglyme (0,2 mL) über ein Septum injiziert. Die Mischung wird 3 h bei 130 °C gerührt und nach dem Abkühlen mit Wasser aus dem Kolben gespült. Die Suspension extrahiert man dreimal mit Chloroform, vereinigt die organischen Phasen und entfernt das Lösemittel unter vermindertem Druck. Säulenchromatographisch (Silicagel 60, $CHCl_3$) erhält man 14 mg (28 %) des gewünschten Produkts als tiefblaue Bande.

Smp.: 280°C.

R_f ($CHCl_3$) = 0.3.

IR: $\tilde{\nu}$ = 2922.1 (s), 28.526 (s), 1694.7 (s), 1652.2 (s), 1583.9 (s), 1503.8 (m), 1462.5 (m), 1419.4 (w), 1394.2 (w), 1379.0 (s), 1352.5 (s), 1326.7 (s), 1302.3 (s), 1250.0 (s), 1205.9 (s), 1180.1 (w), 1170.1 (w), 1140.9 (w), 1128.1 (w), 1065.9 (w), 1019.9 (m), 956.9 (w), 839.9

(m), 830.8 (m), 807.4 (s), 790.2 (w), 749.2 (m), 732.5 (m), 695.5 (w), 680.1 (w), 648.2 (w), 632.1 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, 26.9 °C): δ = 8.59 (d, 3J = 7.6 Hz, 2 H), 8.47 (s, br, 2 H), 8.26 (s, br, 2 H), 8.23-8.16 (m, 6 H), 7.61 (d, 3J = 8.9 Hz, 1 H), 7.48 (dd, 3J = 8.8 Hz, 4J = 2.0 Hz, 1 H), 7.17 (d, 3J = 1.8 Hz, 1 H), 5.26-5.18 (m, 1 H), 2.34-2.24 (m, 2 H), 1.98-1.88 (m, 2 H), 1.40-1.20 (m, 54 H), 0.86-0.82 ppm (m, 6 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz, 25.0 °C): δ = 164.6, 164.5, 163.6, 150.1, 143.7, 135.6, 134.9, 132.8, 131.5, 130.8, 130.7, 130.4, 129.9, 129.5, 128.8, 128.7, 128.1, 128.0, 126.2, 125.9, 125.6, 123.9, 123.7, 122.5, 122.1, 121.7, 121.1, 121.1, 54.7, 38.7, 35.5, 34.3, 32.5, 32.3, 31.9, 31.8, 31.3, 30.4, 30.0, 29.6, 29.3, 28.9, 27.2, 27.1, 23.8, 23.0, 22.7, 14.1 ppm.

UV/VIS (Chloroform): λ_{max} (ϵ): 653 (122000), 600 (62500), 555 nm (20000).

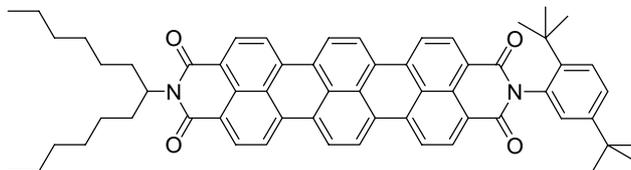
Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}): 669 (100), 732 nm (26).

MS (DEP/EI): m/s (%): 968 (100) [M^+], 911 (98) [$M^+ - t\text{Bu}$], 703 (22) [$M^+ - 1\text{-Nonyldecyl}$], 645 (95) [$M^+ - t\text{Bu} - 1\text{-Nonyldecyl}$].

Elementaranalyse für $\text{C}_{67}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_4$ (969.30):

Ber.	C	83.02	H	7.49	N	2.89 %
Gef.	C	83.11	H	8.23	N	2.56 %.

4.7.2.3 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimid (44)



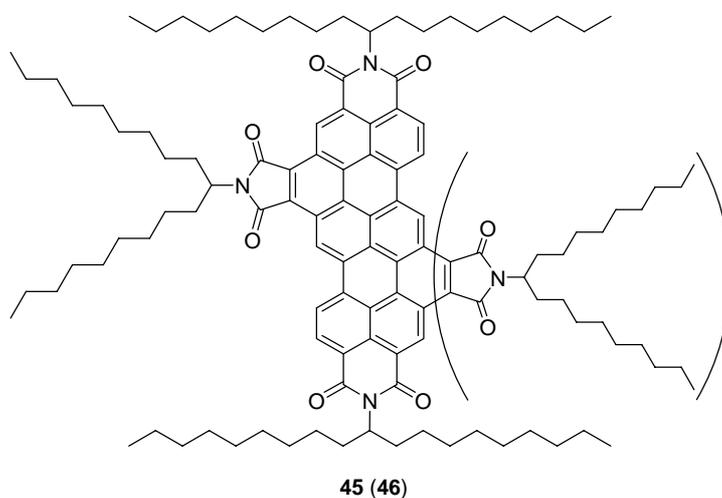
N-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)-1,8-naphthalimid (36) (197 mg, 511 μmol), *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (43) (100 mg, 170 μmol) und *t*BuOK (388 mg, 3.47 mmol) werden unter Argon in einen Zweihalskolben gegeben und 1,5-Diazabicyclo[4.3.0.]non-5-en (DBN, 0.35 mL) und Diglyme (0.35 mL) über ein Septum injiziert. Die Reaktionsmischung wird 3 h bei 130 °C gerührt und nach dem Abkühlen mit Wasser aus dem Kolben gespült. Die Suspension wird dreimal mit Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen unter verminderten Druck vom Lösemittel befreit. Durch die Reinigung mittels Säulenchromatographie (Silicagel 60) mit CHCl_3 als Eluent erhält man 15 mg einer tiefblauen Fraktion. Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zeigt jedoch starke Verunreinigungen, daher wurden nur die Signale angegeben, die eindeutig dem Produkt zuzuordnen sind. Eine Angabe der Ausbeute ist nicht aussagekräftig; sie ist mit 2 % nur geschätzt.

$R_f(\text{CHCl}_3) = 0.2$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, 27 °C): $\delta = 8.73$ (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H), 8.68-8.62 (m, 6 H), 8.59 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2 H), 8.56 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2 H), 7.61 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 1 H), 7.47 (dd, $^3J = 8.7$ Hz und $^4J = 2.4$ Hz, 1 H), 7.05 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 1 H), 5.25-5.19 (m, 1 H), 2.32-2.25 (m, 2 H), 1.92-1.85 ppm (m, 2 H).

4.8 Synthese der annelierten Terrylen-Derivate

4.8.1 *N,N,N'*-Tris-(1-nonyldecyl)benzo[*ghl*]terrylen-3,4:6,7:11,12-hexacarbonsäure-3,4:6,7:11,12-trisimid (45) und *N,N,N',N''*-Tetrakis-(1-nonyldecyl)dibenzo[*ghi,tuv*]terrylen-3,4:6,7:11,12:14,15-octacarbonsäure-3,4:6,7:11,12:14,15-tetrakisimid (46)



N,N-Bis-(1-nonyldecyl)-3,4:11,12-terrylen-tetracarbonsäure-bisimid (**41**) (35 mg, 33 μ mol), Maleinsäureanhydrid (80 mg, 0.82 mmol) und Chloranil (16 mg, 66 μ mol) werden in 10 mL Nitrobenzol bei 210°C Ölbadtemperatur gerührt. Nach 2 Stunden färbt sich die Reaktionsmischung von Blau nach Violett. Man lässt die Reaktionslösung abkühlen und gießt sie auf 50 mL HCl 2M. Das Nitrobenzol wird mit Wasserdampfdestillation entfernt, die übrige Suspension filtriert und der Feststoff bei 110°C getrocknet. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung mit 1-Nonyldecylamin (15 mg, 53 μ mol) in 1.3 g Imidazol bei 140°C umgesetzt. Nach 4 h wird die Reaktion mit 20 mL einer Mischung aus 2M HCl und Eisessig (1:1) versetzt. Das Produkt wird säulenchromatographisch mit Silicagel 60 und CHCl_3 als Eluent gereinigt und kommt als erste, orangerote Fraktion mit einem R_F -Wert von 0.9. Bei dieser Fraktion handelt es sich jedoch um ein Produktgemisch, da aliphatische Verunreinigungen die Produkte mitgeschleppt haben. Daher wird anschließend ein weiteres Mal säulenchromatographisch gereinigt, zunächst mit Isohexan (ca. 1 L), dann mit

CHCl₃/Isohexan (2:1). Nach einem orangefarbenen Vorlauf kommen das orangefarbene 2-fach Diels-Alder Addukt (**46**) und das violette Monoaddukt (**45**). Von dem violetten Produkt wurden ca. 10 mg isoliert, dies entspricht einer Gesamtausbeute von 22 %. Beide Produkte haben eine zähe, wachsartige Konsistenz.

Analytik von **45**:

R_f (CHCl₃) = 0.5.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3125.9 (w), 2955.4 (m), 2923.6 (s), 2853.6 (s), 1701.8 (m), 1660.1 (m), 1600.9 (w), 1463.3 (m), 1353.9 (w), 1260.2 (w), 1091.2 (w, br), 800.9 (w).

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, 25.0 °C): δ = 10.51 (s, 1 H), 10.46 (d, ³J = 16.5 Hz, 1 H), 9.41 (d, ³J = 8.7 Hz, 1 H), 9.34 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H), 9.15 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H), 9.12 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H), 9.02 (d, ³J = 8.1 Hz, 1 H), 8.75 (m, 3 H), 5.32 (m, 2 H), 5.23 (m, 1 H), 2.32 (m, 6 H), 1.91 (m, 6 H), 1.27 (m, 84 H), 0.87 ppm (m, 18 H).

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}): 584 (100), 539 (54), 503 (19), 415 (24), 393 nm (20).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}): 595 (100), 647 nm (29).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{ex}} = 495$ nm, $E = 0.254$ in CHCl₃; Referenz: *N,N'*-Bis-(1-hexyheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bismid mit 100 %): $\Phi = 100$ %.

MS (DEP/EI): m/z (%): 1408 (60) [M^+ 2x ¹³C], 1140 (40) [M^+ - C₁₉H₃₈], 873 (100) [M^+ - 2x C₁₉H₃₈], 607 (52) [M^+ - 3x C₁₉H₃₈].

MS (FIA/ESI): m/z ber. für C₉₅H₁₂₇N₃O₆: 1405.9724, gef.: 1405.9693; $\Delta = -3.1$ mmu.

Analytik von **46**:

$R_f(\text{CHCl}_3) = 0.6$.

IR: $\tilde{\nu} = 2955.8$ (s), 2919.0 (s), 2849.2 (s), 1760.1 (w), 1701.2 (s), 1664.3 (m), 1620.2 (w), 1596.2 (w), 1463.9 (m), 1403.9 (w), 1376.2 (m), 1336.3 (w), 1304.6 (w), 1248.1 (w), 1207.4 (w), 1131.9 (w), 1095.8 (w), 1036.18 (w), 971.3 (w), 827.5 (w), 808.0 (w), 775.8 (w), 720.1 (w), 683.8 (w).

UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}})$: 519 (100), 483 (59), 452 (26), 399 nm (49).

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}})$: 530 (100), 574 nm (32).

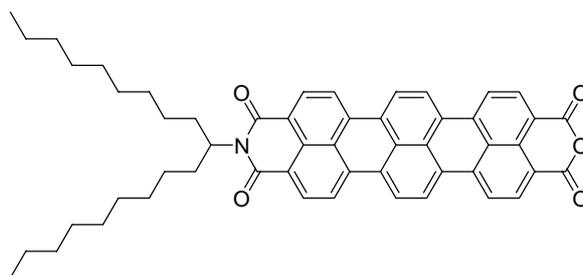
Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{ex}} = 487$ nm, $E = 0.257$ in CHCl_3 ; Referenz: *N,N'*-Bis-(1-hexyheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bismid mit 100 %): $\Phi = 100$ %.

MS (DEP/EI): m/s (%): 1766 (100) [$M^+ 2x \text{}^{13}\text{C}$], 1500 (90) [$M^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{38}$], 1233 (65) [$M^+ - 2x \text{C}_{19}\text{H}_{38}$], 967 (18) [$M^+ - 3x \text{C}_{19}\text{H}_{38}$], 701 (15) [$M^+ - 4x \text{C}_{19}\text{H}_{38}$].

4.9 Syntheseroute zum bichromophoren Perylen-Terrylen-System

4.9.1 Synthese der Vorstufen

4.9.1.1 *N*-(1-Nonyldecyl)terrylen-3,4,11,12-tetracarbonsäure-3,4-imid-11,12-anhydrid (48)



Methode 1:

N-(1-Nonyldecyl)-*N'*-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimid (42) (159 mg, 164 μmol) werden in 20 mL *tert*-Butanol auf 110 °C erhitzt. Dann gibt man gepulvertes KOH 85 % (400 mg, 6.17 mmol) zu und rührt exakt 6 Minuten lang. Danach werden 50 mL eines 2M HCl/Eisessig-Gemischs (1:1) zugegeben. Der entstehende Feststoff wird mit einer Glasfritte (Por. 4) vom Lösemittel getrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (Silicagel 60) mit CHCl_3 als Eluent, womit zunächst nicht reagiertes Edukt eluiert wird. Danach stellt man auf das Laufmittelgemisch CHCl_3 /Eisessig (10:1) um und eluiert das Produkt. Man erhält 30 mg (23 %) des tiefblauen Produkts. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Produkts war die ^{13}C -NMR Spektroskopie nicht möglich.

Methode 2:

N,N'-Bis-(1-nonyldecyl)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimid (**41**) (105 mg, 100 μmol) werden in 25 mL *tert*-Butanol auf 110 °C erhitzt. Dann gibt man gepulvertes KOH 85 % (500 mg, 7.71 mmol) zu und rührt exakt 10 Minuten lang. Danach werden 50 mL eines 2M HCl/Eisessig-Gemisches (1:1) zugegeben. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog zu Methode 1. Man erhält 10 mg (13 %) Produkt.

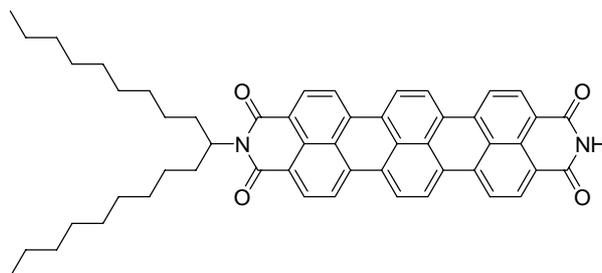
IR: $\tilde{\nu}$ = 2920 (s), 2851 (s), 1763 (s, C=O Anhydrid), 1726 (w, C=O Anhydrid), 1692 (s, C=O Imid), 1651 (s, C=O Imid), 1582 (s), 1504 (w), 1454 (w), 1376 (s), 1351 (s), 1296 (s), 1262 (w), 1248 (w), 1209 (w), 1162 (w), 1144 (w), 1127 (m), 1007 (m), 845 (w), 808 (s), 789 (w), 751 (w), 736 (w), 692 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400 MHz, 120°C): δ = 8.80-8.55 (m, 12 H), 5.24-5.18 (m, 1 H), 2.40-2.25 (m, 2 H), 2.10-1.90 (m, 2 H), 1.80-1.20 (m, 28 H), 1.00-0.86 ppm (m, 6 H).

MS (DEP/EI): *m/s* (%): 781 (57) [M^+], 515 (100) [M^+ -1-Nonyldecyl].

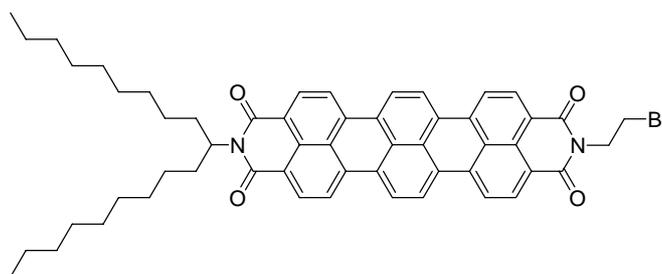
MS (FIA/ESI FTMS + ACPI): ($\text{C}_{53}\text{H}_{52}\text{NO}_5$) Ber. 782.3843, Gef. 782.3873, Δ = 0.3 mmu.

4.9.1.2 Darstellungsversuch von *N*-(1-Nonyldecyl)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimid



N-(1-Nonyldecyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**39**) (300 mg, 510 μ mol), 1,8-Naphthalimid (1.01 g, 5.10 mmol) und *t*BuONa (2.69 g, 28 mmol) wurden unter Argon in einen Zweihalskolben gegeben und 1,5-Diazabicyclo[4.3.0.]non-5-en (DBN, 2.8 mL) und Diglyme (2.8 mL) wurden über ein Septum injiziert. Die Reaktion wurde mit DC-Tests verfolgt: zunächst wurde 3 h auf 140°C erhitzt und anschließend weitere 3 h auf 170°C. Das Edukt **39** war danach nicht mehr vorhanden und es hatten sich zahlreiche Produkte gebildet, jedoch war kein blauer Spot auf dem DC zu erkennen. Das Massenspektrum mit der Methode DEP/EI zeigte nicht den gewünschten Molekülpeak.

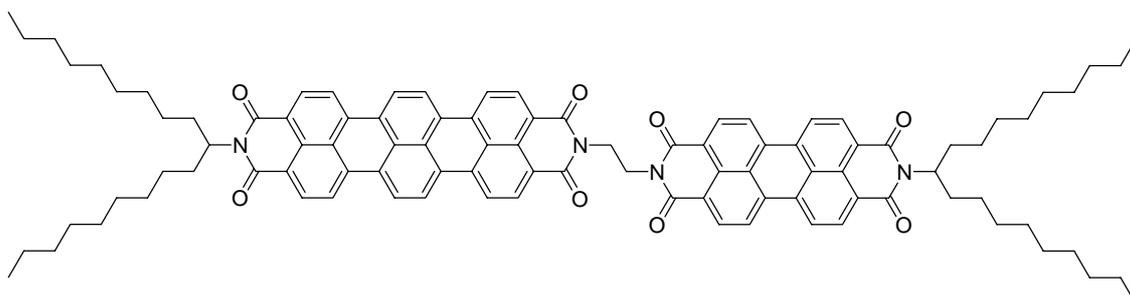
4.9.1.3 Darstellungsversuch von *N*-(1-Nonyldecyl)-*N'*-(2-bromethyl)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimid



N-(1-Nonyldecyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**39**) (115 mg, 196 μ mol), *N*-(2-Bromethyl)-1,8-Naphthalimid (132 mg, 434 μ mol) und *t*BuO (449 mg, 4.00 mmol) wurden unter Argon in einen Zweihalskolben gegeben und 1,5-Diazabicyclo[4.3.0.]non-5-en (DBN, 0.4 mL) und Diglyme (0.3 mL) wurden über ein Septum injiziert. Die Reaktion wurde analog zu der in Kapitel 4.9.1.2, mit DC-Tests verfolgt: zunächst wurde 3 h auf 140°C erhitzt und anschließend weitere 6 h auf 170°C. Das Edukt **39** lag danach nicht mehr vor und es war kein blauer Spot auf dem DC vorhanden. Das Massenspektrum mit der Methode DEP/EI zeigte ebenfalls nicht den gewünschten Molekülpeak.

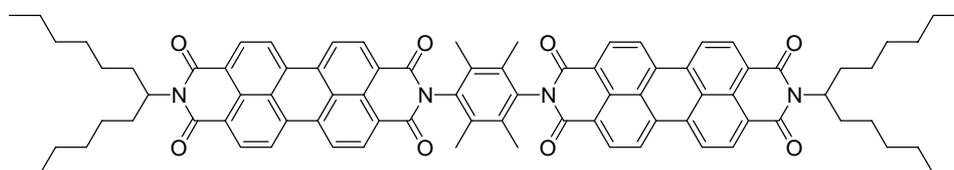
4.9.2 Kupplungsreaktionen

4.9.2.1 Darstellungsversuch von *N*-(1-Nonyldecyl)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimid-*N'*,*N'*-(1,2-ethyl)-*N''*-(1-nonyldecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid



N'-(1-Nonyldecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid-*N''*,*N''*-(1,2-ethyl)-[1,8-naphthalimid] (**26**) (113 mg, 128 μmol) und *N*-(1-Nonyldecyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**39**) (151 mg, 257 μmol) wurden mit *t*-BuOK (0.68 g, 6.09 mmol), 0.9 mL DBN und 0.75 mL Diglyme unter Argon 4 h auf 140°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung mit Wasser aus dem Reaktionsgefäß gespült, der Feststoff filtriert und getrocknet. Auf der DC-Folie sind überwiegend noch die Ausgangssubstanzen zu erkennen.

4.9.2.2 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[*N''*-(1-hexylheptyl)-*N'''*-(2,3,5,6-tetramethylphenyl-4-yl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**50**)



N-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**49**) (69 mg, 96 μmol) und *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid (50 mg, 87 μmol) werden in 1 g Imidazol 3 h auf 130°C erhitzt. Man lässt etwas abkühlen und gießt 10 mL eines 2M HCl/Eisessig-Gemischs (1:1) dazu. Der entstandene Feststoff wird filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 100°C getrocknet. Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie (Silicagel 60) mit dem Laufmittelgemisch CHCl_3 /Methanol (20:1). Das Produkt erscheint als 2. Fraktion, wobei 54 mg (49%) isoliert werden.

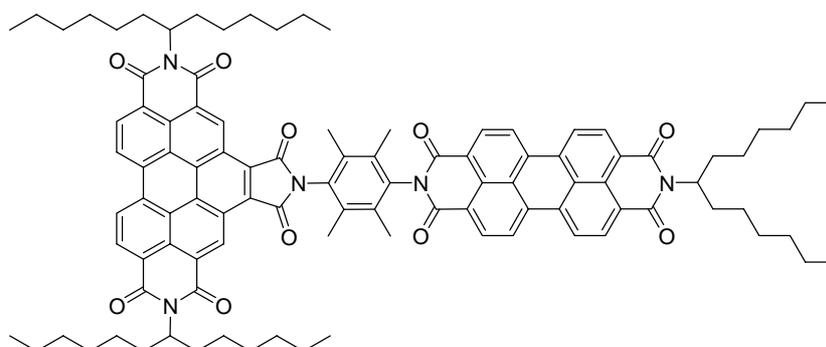
Smp.: >300°C (Lit.: >300°C).⁷⁵

R_f (CHCl_3 /Methanol 20:1) = 0.8.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, 25.0 °C): δ = 8.80 (d, 3J = 7.8 Hz, 4 H), 8.71-8.64 (m, 12 H), 5.22-5.15 (m, 2 H), 2.28-2.21 (m, 4 H), 2.15 (s, 12 H), 1.91-1.84 (m, 4 H), 1.38-1.20 (m, 32 H), 0.82 ppm (t, 3J = 7.0 Hz, 12 H).

MS (DEP/EI): m/s (%): 1274 (35) [M^+], 1094 (91) [M^+ - $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 911 (100) [M^+ - 2 x $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 520 (48) [M^+ - $\text{C}_{37}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_4$ - $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

4.9.2.3 N^2, N^3 -Bis-(1-hexylheptyl)- N^1 -[N -(1-hexylheptyl)- N' -(2,3,5,6-tetramethylphenyl-4-yl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid]-benzo[ghi]perylene-2,3:8,9:11,12-hexacarbonsäuretrisimid (51)



N -(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)- N' -(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**49**) (264 mg, 367 μmol) und N^1, N^2 -Bis-(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bisimid-11,12-anhydrid (**31**) (311 mg, 367 μmol) werden in 15 g Imidazol 24 h auf 150°C erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 200 mL einer Mischung aus HCl 2M/Eisessig (1:1) zugegeben und der entstehende Feststoff filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die säulenchromatographische Reinigung (Silicagel 60) erfolgt zunächst mit reinem CHCl_3 als Eluent und dann mit einem CHCl_3 /Methanol (25:1) Gemisch. Man erhält 85 mg (15 %) des Produkts als rotes Pulver

Smp.: >300°C.

R_f (CHCl_3 /Methanol 25:1) = 0.8.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3077.6 (w), 2951.6 (s), 2923.1 (s), 2854.3, (s), 1774.3 (w), 1701.7 (s), 1659.8 (s), 1626.4 (w), 1593.1 (s), 1579.3 (m), 1521.9 (w), 1506.5 (w), 1456.8 (m), 1432.5 (w), 1415.4 (w), 1404.3 (s), 1363.3 (s), 1335.7 (s), 1316.5 (s), 1272,2 (w), 1250.0 (m), 1203.1 (w), 1173.8 (m), 1122.5 (w), 1016.3 (w), 962.8 (w), 944.8 (w), 850.6 (m), 808.4 (s), 767.4 (w), 745.1 (s), 723.9 (w), 660.4 (w), 644.0 (w), 584.4 cm^{-1} (w)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, 25.0 °C): δ = 10.6 (d, br, 3J = 20.4 Hz, 2 H), 9.47 (d, 3J = 8.5 Hz, 2 H), 9.22 (d, br, 3J = 15.6 Hz, 2 H), 8.83 (d, 3J = 7.8 Hz, 2 H), 8.73 (d, 3J = 8.1 Hz, 2 H), 8.70 (d, br, 3J = 6.8 Hz, 4 H), 5.36-5.27 (m, 2 H), 5.19 (tt, 3J = 5.8 und 9.4 Hz, 1 H), 2.40-2.30 (m, 4H), 2.29 (s, 6 H), 2.28-2.22 (m, 2 H), 2.20 (s, 6 H), 1.98-1.91 (m, 4 H), 1.90-1.83 (m, 2 H), 1.44-1.20 (div. m, 48 H), 0.83 (t, 3J = 6.9 Hz, 6 H), 0.82 ppm (t, 3J = 6.9 Hz, 12 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz, 25.0 °C): δ = 167.1, 162.8, 135.4, 135.0, 134.4, 134.1, 133.5, 132.9, 132.1, 130.3, 130.2, 129.6, 128.4, 127.8, 127.5, 126.9, 126.5, 125.4, 124.2, 123.6, 123.4, 123.2, 55.3, 54.8, 32.4, 31.8, 31.8, 29.7, 29.2, 29.2, 27.0, 26.9, 22.6, 15.9, 15.4, 14.0 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}): 527 (100), 491 (61), 466 (82), 436 (47), 410 (19), 374 nm (46).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}): 535 (100), 577 nm (36).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda = 435$ nm, $E = 0.138$ in CHCl_3 ; Referenz: Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuremethylester mit 100 %): $\Phi = 100$ %.

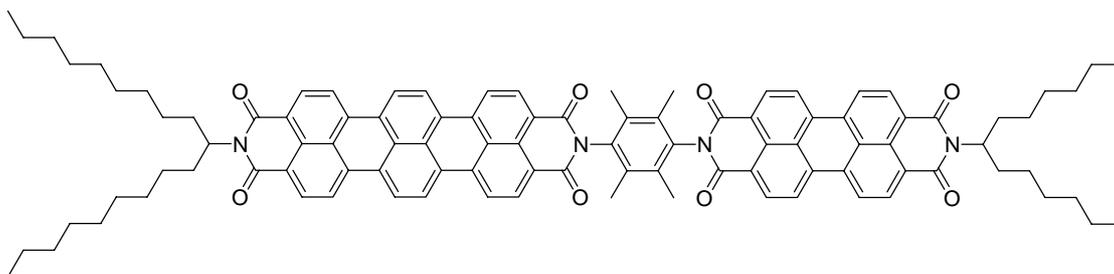
MS (DEP/EI): m/z (%): 1550 (100) [M^+].

MS (FAB+): m/z ber. für $\text{C}_{101}\text{H}_{108}\text{N}_5\text{O}_{10}$: 1550.8096; gef.: 1550.8094; $\Delta = -0.2$ mmu.

Elementaranalyse für $\text{C}_{101}\text{H}_{107}\text{N}_5\text{O}_{10}$ (1551.0):

Ber.	C	78.21	H	6.95	N	4.52 %
Gef.	C	77.40	H	7.26	N	4.67 %.

4.9.2.4 *N*-(1-Nonyldecyl)-*N'*-[*N''*-(1-hexylheptyl)-*N'''*-(2,3,5,6-tetramethylphenyl-4-yl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid]terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurebisimid (52)



N-(1-Nonyldecyl)terrylen-3,4,11,12-tetracarbonsäure-3,4-imid-11,12-anhydrid (38 mg, 49 μmol) (**48**) und *N*-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**49**) (70 mg, 97 μmol) wurden in 2 g Imidazol 3 d 160°C erhitzt. Auf der DC-Folie sind neben den Ausgangsverbindungen mehrere rote und blaue Produkte in kleiner Menge zu erkennen. Die Säulenchromatographische Reinigung (Silicagel 60, $\text{CHCl}_3/\text{Methanol}$ 25:1) ergibt lediglich Mischfraktionen, in denen das Produkt allerdings massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnte. Mit präparativer Dünnschichtchromatographie konnten Spuren der Substanz für die UV/VIS- und Fluoreszenzspektroskopie nur geringfügig verunreinigt isoliert werden.

R_f ($\text{CHCl}_3/\text{Methanol}$ 25:1) = 0.3.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}): 655 (100), 602 (50), 528 (56), 489 (40), 460 nm (19).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}): 674 (100), 734 nm (30).

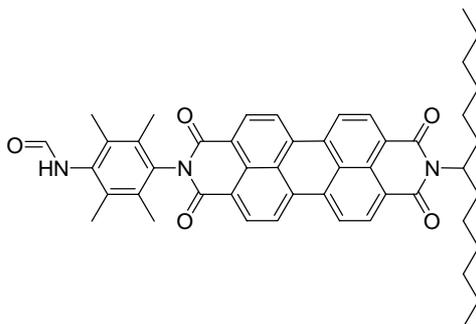
Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda = 488$ nm, $E = 0.118$ in CHCl_3 ; Referenz: *N,N'*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid mit 100 %): $\Phi = 52$ %.

MS (DEP/EI): m/z (%): 1483 (100) [M^+].

MS (FAB+): m/z ber. für $C_{100}H_{99}N_4O_8$: 1473.7463, gef.: 1473.7415; $\Delta = -4.8$ mmu.

4.9.3 Synthesevariante für 52 mit Formamiden

4.9.3.1 *N*-(4-Formylamino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**53**)



N-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**49**) (60 mg, 83 μ mol) werden in 5 mL Ameisensäure gelöst, 4 h bei 110°C refluxiert und anschließend 24 h bei RT gerührt. Es werden 20 mL Wasser zugegeben und der entstandene, rote Feststoff filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Produkt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Silicagel 60) mit $CHCl_3$ /Methanol (20:1) als Eluent. Man erhält das Produkt (50 mg, 80 %) als roten, pulverförmigen Feststoff in der zweiten Fraktion.

Smp.: >300°C.

R_f ($CHCl_3$ /Methanol 20:1) = 0.2.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3312.7 (m, br), 2953.3 (s), 2921.6 (s), 2852.5 (s), 1693.9 (s), 1653.3 (s), 1591.9 (s), 1576.3 (s), 1505.8 (w), 1456.8 (m), 1432.6 (m), 1403.7 (s), 1369.9 (w), 1342.4 (s), 1320.7 (s), 1251.2 (s), 1175.5 (m), 1127.2 (w), 1104.9 (w), 1017.0 (w), 963.7 (w), 908.7 (w), 852.0 (w), 824.0 (w), 809.7 (m), 747.9 (m), 728.7 (m), 669.5 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, 27.0°C): δ = 8.76 (d, 3J = 7.9 Hz, 2 H), 8.72-8.66 (m, 6 H), 8.12 (d, 3J = 11.9 Hz, 1 H), 7.04 (d, 3J = 11.9 Hz, 1 H), 5.21-5.15 (m, 1 H), 2.30 (s, 6 H), 2.27-2.20 (m, 2 H), 2.10 (s, 6 H), 1.90-1.82 (m, 2 H), 1.37-1.18 (m, 16 H), 0.82 ppm (t, 3J = 7.0 Hz, 6 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz, 27.0°C): δ = 165.3, 163.1, 135.8, 135.6, 133.8, 133.5, 133.2, 133.0, 132.8, 132.4, 132.4, 132.3, 130.4, 129.8, 127.1, 126.7, 123.7, 123.6, 123.3, 123.2, 123.0, 55.1, 32.6, 32.1, 32.0, 29.9, 29.9, 29.6, 29.4, 27.1, 22.9, 22.8, 16.2, 16.0, 15.5, 15.4, 14.3 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}): 525 (100), 489 (60), 459 (22),

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}): 535 (100), 579 nm (39).

MS (DEP/EI): m/z (%): 747 (100) [M^+], 566 (98) [$\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

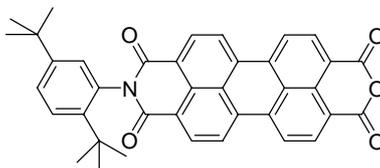
MS (FIA/ESI FTMS): ($\text{C}_{48}\text{H}_{53}\text{O}_5\text{N}_4$: [$\text{M} + \text{NH}_4$] $^+$) Ber.: 765.4021; Gef.: 765.4032; Δ = 1.1 mmu.

4.9.3.2 Darstellungsversuch von 52

N-(4-Formylamino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**53**) (10 mg, 13 μmol) und *N*-(1-Nonyldecyl)terrylen-3,4,11,12-

tetracarbonsäure-3,4-imid-11,12-anhydrid (**48**) (10 mg, 13 μmol) werden 9 h bei 160°C in Imidazol gerührt. Nach dem Abkühlen wird 2M HCl zugegeben, der entstandene Feststoff filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Massenspektrum des Rohprodukts weist nicht den erwarteten Molekülpeak von **52** auf.

4.9.4 *N*-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid (**54**)⁶⁰



N,N'-Bis-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-3,4:9,10-perylen-tetracarbonsäurebisimid (931 mg, 1.22 mmol) werden in 30 mL *tert*-Butanol unter Argon auf 110°C erhitzt. Anschließend KOH-Pulver (85%, 968 mg, 15.0 mmol) zugesetzt. Man beobachtet einen schnellen Farbumschlag von Rot, über Hellrot, Orange nach Ockergelb. Nach 6 min gibt man 100 mL einer Eisessig/2M HCl-Mischung (1:1) zu, filtriert den Niederschlag ab, spült mit Wasser und trocknet bei 100°C. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch (Silicagel 60) mit CH₂Cl₂ wodurch man das nicht umgesetzte Edukt zunächst eluiert. Anschließend wird auf das Laufmittelgemisch CH₂Cl₂/Eisessig (10:1) umgestellt, um das Produkt zu eluieren. Das Produkt wird ein weiteres Mal mit reinem CH₂Cl₂ säulenchromatographisch gereinigt, wonach man 105 mg (15 %) reines **54** erhält.

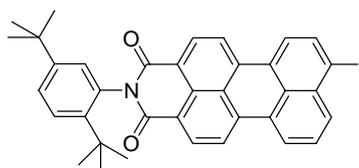
Smp.: >300°C

R_f(CHCl₃) = 0.1.

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz, 25.0 °C): δ = 8,70 (m, 8 H), 7,60 (d, ³J = 8.0 Hz, 1 H), 7,48 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 1 H), 7,00 (d, ³J = 2.3 Hz, 1 H), 1,32 (s, 9 H), 1,29 ppm (s, 9 H).

MS (DEP/EI): m/s (%): 579 (10) [M^+], 564 (24) [$M^+ - \text{CH}_3$], 522 (100) [$M^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$].

4.9.5 *N*-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)-9-iod-3,4-perylen-dicarbonsäureimid (55)



N-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)perylen-3,4-dicarbonsäureimid (**40**) (532 mg, 1.05 mmol), Iod (132 mg, 0.520 mmol) und H_2IO_6 (119 mg, 0.520 mmol) werden mit 0.2 mL H_2SO_4 (30 %), 1.5 mL Eisessig und 3 mL CHCl_3 unter Argon zusammengegeben und auf 85°C , 10 h erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit 20 mL Wasser versetzt, der entstandene Feststoff filtriert und mit Wasser gewaschen. Das Produkt wird säulenchromatographisch (Silicagel 60) gereinigt, mit CHCl_3 als Eluent, wonach man 515 mg (81 %) erhält.

Smp.: $>300^\circ\text{C}$.

$R_f(\text{CHCl}_3) = 0.5$.

IR: $\tilde{\nu} = 2959.6$ (s), 2867.6 (m), 1700.7 (s), 1656.0 (s), 1589.7 (s), 1559.8 (s), 1495.2 (m), 1400.0 (m), 1356.5 (s), 1295.8 (m), 1247.6 (s), 1200.1 (m), 1179.2 (m), 1139.7 (w), 115.3 (w), 1069.2 (w), 1038.8 (m), 924.1 (m), 836.0 (w), 821.1 (m), 804.7 (s), 751.3 (s), 732.9 (m), 681.7 (w), 651.5 (w), 631.9 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, 25.0°C): $\delta = 8.55$ (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1 H), 8.53 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1 H), 8.30 (dd, $^3J = 7.8$ Hz und $^4J = 2.7$ Hz, 2 H), 8.26 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H), 8.07 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1 H), 8.03 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1 H), 7.90 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H), 7.55 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 1 H),

7.52 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1 H), 7.39 (dd, $^3J = 8.7$ Hz und $^4J = 2.2$ Hz, 1 H), 6.97 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 1 H), 1.27 (s, 9 H), 1.24 ppm (s, 9 H).

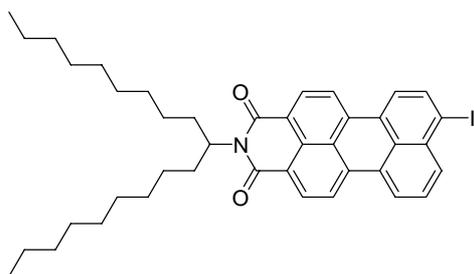
^{13}C -NMR (CDCl_3 , 150 MHz, 25.0 °C): $\delta = 164.8, 150.0, 143.8, 138.6, 136.5, 135.1, 132.9, 131.9, 131.8, 130.1, 129.8, 129.5, 128.7, 128.5, 128.4, 127.8, 126.5, 126.2, 124.4, 124.0, 121.8, 121.7, 120.7, 120.4, 103.3, 35.5, 34.3, 31.7, 31.3$ ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 635 (6) [M^+], 578 (100) [$M^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$], 452 (88) [$M^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3, - \text{I}$], 436 (17) [$M^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3, - \text{I}, - \text{CH}_3$].

Elementaranalyse für $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{INO}_2$ (635.5):

Ber.	C	68.04	H	4.76	N	2.20 %
Gef.	C	67.72	H	5.09	N	2.05 %.

4.9.6 *N*-(1-Nonyldecyl)-9 iod-3,4-perylen-dicarbonsäureimid (56)



N-(1-Nonyldecyl)perylen-3,4-dicarbonsäureimid (**39**) (500 mg, 851 μmol), Iod (119 mg, 468 μmol) und H_2IO_6 (107 mg, 468 μmol) werden mit 0.2 mL H_2SO_4 (30 %), 1.5 mL Eisessig und 1.5 mL CHCl_3 unter Argon zusammengegeben und auf 85°C, 10 h erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit 20 mL Wasser versetzt, der entstandene Feststoff filtriert und mit Wasser gewaschen. Das Produkt wird säulenchromatographisch (Silicagel 60)

gereinigt, mit $\text{CHCl}_3/i\text{-Hexan}$ (1:1) als Eluent, wonach man 336 mg (51 %) als roten, klebrigen Feststoff erhält.

$R_f(\text{CHCl}_3/i\text{-Hexan 1:1}) = 0.7$.

IR: $\tilde{\nu} = 2955.4$ (s), 2921.2 (s), 2852.1 (s), 1691.6 (s), 1651.1 (s), 1615.3 (w), 1591.5 (s), 1559.7 (m), 1495.7 (w), 1455.5 (m), 1408.0 (w), 1390.2 (w), 1373.9 (w), 1352.1 (s), 1295.6 (w), 1259.5 (m), 1248.0 (m), 12.04.4 (w), 1171.3 (w), 1098.3 (m, br), 1019.6 (m, br), 859.8 (w), 836.6 (w), 815.7 (m), 803.6 (s), 750.5 (s), 721.9 (w), 680.0 (w), 663.9 cm^{-1} (w).

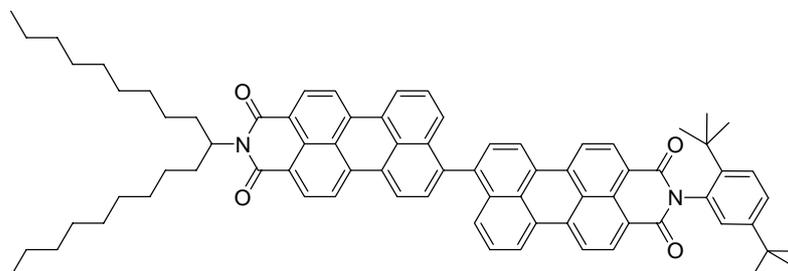
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, 25.0 °C): $\delta = 8.43\text{-}8.28$ (m, 2 H), 7.96 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1 H), 7.92 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 1 H), 7.87 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 1 H), 7.82 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1 H), 7.79 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1 H), 7.49 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1 H), 7.32 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 1 H), 5.20 (tt, $^3J = 9.2$ Hz und 5.9 Hz, 1 H), 2.31-2.24 (m, 2 H), 1.94-1.87 (m, 2 H), 1.42-1.18 (m, 28 H), 0.84 ppm (t, $^3J = 7.1$ Hz, 6 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz, 25.0 °C): $\delta = 164.8, 163.8, 138.1, 135.3, 134.6, 134.5, 131.6, 131.5, 130.8, 130.7, 129.3, 129.0, 127.9, 127.8, 125.6, 123.6, 123.2, 121.9, 121.8, 121.1, 121.0, 120.2, 119.9, 102.9, 54.4, 32.4, 31.9, 29.7, 29.6, 29.6, 29.3, 27.1, 22.6, 14.1$ ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 713 (34) [M^+], 587 (17) [$M^+ - \text{I}, + \text{H}$], 447 (90) [$M^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{38}, + \text{H}$], 321 (100) [$M^+ - \text{I}, - \text{C}_{19}\text{H}_{38}, + \text{H}$].

MS (FIA/ESI FTMS): m/z ber. für $\text{C}_{41}\text{H}_{49}\text{IN}_2\text{O}_5$: 714.2814; gef.: 714.2825; $\Delta = 1.1$ mmu.

4.9.7 Darstellungsversuch von *N*-(1-Nonyldecyl)-9-[*N*-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)perylene-9-yl-3,4-dicarbonsäureimid]perylene-3,4-dicarbonsäureimid



Methode 1:

N-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylene-tetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid (**54**) (84 mg, 145 μmol) und *N*-(1-Nonyldecyl)-3,4,9,10-perylene-tetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid (**38**) (95 mg, 145 μmol) werden mit Kupferpulver (20 mg, 315 μmol) in 1 mL 3-Picolin unter Argon 24 h auf 175°C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 10 mL CHCl_3 und 25 mL HCl 3.2M zugegeben. Die Mischung wird dreimal mit CHCl_3 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen getrocknet (MgSO_4), im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und getrocknet (100°C). Ein Massenspektrum mit der Methode DEP/EI ergibt nicht den gewünschten Massenpeak.

Methode 2:

N-(1-Nonyldecyl)-9-iod-3,4-perylene-dicarbonsäureimid (**56**) (100 mg, 140 μmol) wird unter Argon in 2 mL trockenem THF bei -78°C vorgelegt. *tert*-Butyllithium (1.7 M in *n*-Pentan; 0.10 mL, 0.17 mmol) in 1 mL THF wird unter Rühren zugetropft. Nach 90 min gibt man ZnCl_2 (100 mg, 739 μmol) zu und rührt 2 h bei RT. Anschließend werden $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (3.8 mg, 4.2 μmol), PPH_3 (2.2 mg, 8.4 μmol) und *N*-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)-9-iod-3,4-perylene-dicarbonsäureimid (**55**) (76 mg, 0.12 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung wird 2 h

unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird auf 50 mL Wasser gegossen und mit 2M HCl angesäuert bis sich ein Niederschlag bildet. Der Feststoff wird filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Mit Säulenchromatographie (Silicagel 60, CHCl₃) konnten die beiden Edukte **55** und **56** fast quantitativ wieder zurückgewonnen werden.

Anhang

A.1 Kristallstrukturdaten

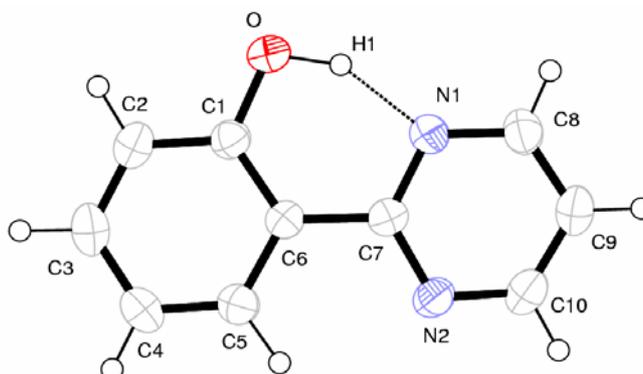


Abbildung A.1.1: Röntgen-Kristallstrukturanalyse von **16** mit Atomnummerierung.

Tabelle A.1.1: Kristallographische Daten von **16**

<i>Kristalldaten</i>		<i>Datensammlung</i>	
Summenformel	C ₁₀ H ₈ N ₂ O	Temperatur (K)	200
Molekulargew. (g/mol)	172.18	Strahlung (Å)	MoK α : 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	θ -Bereich (°)	3.5-27.5
Raumgruppe	P21/n	Gemessene Reflexe	6052
<i>a</i> (Å)	7.4355(3)	Unabh. Reflexe	1864
<i>b</i> (Å)	9.6312(5)	<i>R</i> _{int}	0.056
<i>c</i> (Å)	11.5536(5)	Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	1291
α (°)	90	<i>Verfeinerung</i>	
β (°)	98.700(3)	Daten/Parameter	1864/151
γ (°)	90	<i>R</i>	0.0419
<i>V</i> (Å ³)	817.87(6)	<i>R</i> _w	0.1184
<i>Z</i>	4	<i>S</i>	1.04
ρ (g/cm ³)	1.398	Max. <i>shift/error</i>	0.00
μ (mm ⁻¹)	0.094	Min. Restdichte (eÅ ⁻³)	-0.15
Kristallgröße (mm)	0.07 x 0.12 x 0.24	Max. Restdichte (eÅ ⁻³)	0.19

Tabelle A.1.2: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) der Nicht-Wasserstoffatome von **16**; $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O	0.63751(14)	-0.02208(10)	0.28571(8)	0.0516(3)
N1	0.76758(14)	0.16100(10)	0.43876(9)	0.0373(3)
N2	0.86557(14)	0.08739(11)	0.63448(9)	0.0381(4)
C1	0.65205(16)	-0.11423(13)	0.37566(11)	0.0358(4)
C2	0.59776(18)	-0.25036(15)	0.34913(13)	0.0430(5)
C3	0.61195(18)	-0.34949(15)	0.43540(13)	0.0451(5)
C4	0.67938(19)	-0.31527(15)	0.55024(13)	0.0439(5)
C5	0.73240(17)	-0.18041(13)	0.57711(11)	0.0374(4)
C6	0.72205(15)	-0.07726(12)	0.49140(10)	0.0306(4)
C7	0.78736(15)	0.06431(13)	0.52338(10)	0.0316(4)
C8	0.82734(19)	0.28951(14)	0.46762(13)	0.0431(5)
C9	0.90740(19)	0.32194(15)	0.57881(12)	0.0432(5)
C10	0.92522(18)	0.21616(15)	0.65900(12)	0.0425(5)

Tabelle A.1.3: Bindungslängen (\AA) von **16**

O-C1	1.3585(16)	C5-C6	1.3966(17)
O-H1	1.040(19)	C6-C7	1.4755(17)
N1-C8	1.3400(17)	C8-C9	1.368(2)
N1-C7	1.3421(16)	C9-C10	1.370(2)
N2-C7	1.3451(15)	C2-H2	1.002(16)
N2-C10	1.3331(18)	C3-H3	1.016(15)
C1-C2	1.3923(19)	C4-H4	0.964(15)
C1-C6	1.4054(17)	C5-H5	1.033(14)
C2-C3	1.373(2)	C8-H8	0.967(15)
C3-C4	1.385(2)	C9-H9	0.959(16)
C4-C5	1.3791(19)	C10-H10	0.973(16)

Tabelle A.1.4: Bindungswinkel (°) von **16**

C1-O-H1	105.3(11)	C8-C9-C10	116.69(13)
C7-N1-C8	117.64(11)	N2-C10-C9	123.58(13)
C7-N2-C10	116.00(11)	C1-C2-H2	117.3(8)
O-C1-C2	117.38(12)	C3-C2-H2	122.2(8)
C2-C1-C6	120.09(12)	C2-C3-H3	117.8(9)
O-C1-C6	122.52(11)	C4-C3-H3	121.7(9)
C1-C2-C3	120.48(13)	C3-C4-H4	120.9(9)
C2-C3-C4	120.46(13)	C5-C4-H4	119.8(9)
C3-C4-C5	119.30(13)	C4-C5-H5	121.7(7)
C4-C5-C6	121.81(12)	C6-C5-H5	116.5(7)
C1-C6-C5	117.85(11)	N1-C8-H8	115.0(9)
C1-C6-C7	122.20(10)	C9-C8-H8	123.3(9)
C5-C6-C7	119.94(10)	C8-C9-H9	121.3(9)
N1-C7-C6	117.59(10)	C10-C9-H9	122.0(9)
N2-C7-C6	118.04(11)	N2-C10-H10	115.0(9)
N1-C7-N2	124.36(11)	C9-C10-H10	121.4(9)
N1-C8-C9	121.70(13)		

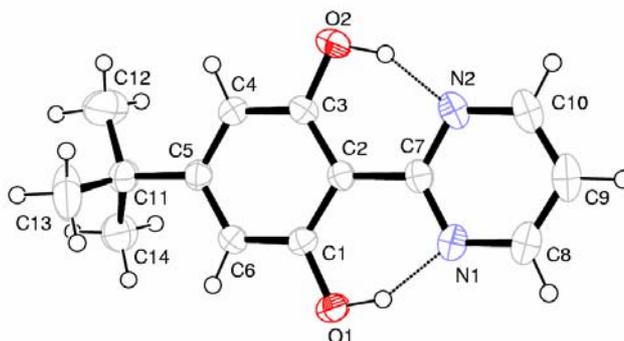


Abbildung A.1.2: Röntgen-Kristallstrukturanalyse von **18** mit Atomnummerierung.

Tabelle A.1.5: Kristallographische Daten von **18**

<i>Kristalldaten</i>		<i>Datensammlung</i>	
Summenformel	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₂	Temperatur (K)	200
Molekulargew. (g/mol)	244.29	Strahlung (Å)	MoK α : 0.71073
Kristallsystem	Triklin	θ -Bereich (°)	3.2-27.4
Raumgruppe	P1	Gemessene Reflexe	5480
<i>a</i> (Å)	6.5835(2)	Unabh. Reflexe	2883
<i>b</i> (Å)	8.3992(3)	<i>R</i> _{int}	0.024
<i>c</i> (Å)	12.2811(3)	Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	2221
α (°)	105.7227(18)	<i>Verfeinerung</i>	
β (°)	94.233(2)	Daten/Parameter	2883/227
γ (°)	98.766(2)	<i>R</i>	0.0468
<i>V</i> (Å ³)	641.31(3)	<i>R</i> _w	0.1416
<i>Z</i>	2	<i>S</i>	1.04
ρ (g/cm ³)	1.265	Max. <i>shift/error</i>	0.00
μ (mm ⁻¹)	0.086	Min. Restdichte (eÅ ⁻³)	-0.19
Kristallgröße (mm)	0.06 x 0.14 x 0.26	Max. Restdichte (eÅ ⁻³)	0.22

Tabelle A.1.6: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) der Nicht-Wasserstoffatome von **18**; $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O1	0.19224(15)	-0.35038(11)	-0.03700(7)	0.0400(3)
O2	0.31720(17)	0.19814(11)	0.23915(8)	0.0480(3)
N1	0.22510(16)	-0.08980(13)	-0.10902(8)	0.0358(3)
N2	0.28500(16)	0.18028(13)	0.02558(9)	0.0366(3)
C1	0.21733(17)	-0.24493(14)	0.07014(9)	0.0297(3)
C2	0.25112(16)	-0.06807(13)	0.09181(9)	0.0272(3)
C3	0.27914(19)	0.02815(14)	0.20738(10)	0.0319(3)
C4	0.26921(19)	-0.04827(15)	0.29479(10)	0.0339(4)
C5	0.23164(19)	-0.22243(15)	0.27146(10)	0.0321(3)
C6	0.20785(19)	-0.31902(15)	0.15819(10)	0.0325(4)
C7	0.25432(17)	0.01085(15)	-0.00132(10)	0.0298(3)
C8	0.2268(2)	-0.0164(2)	-0.19326(12)	0.0426(4)
C9	0.2568(2)	0.1548(2)	-0.17268(12)	0.0444(5)
C10	0.2847(2)	0.24948(19)	-0.06080(13)	0.0429(5)
C11	0.2234(2)	-0.30831(17)	0.36659(11)	0.0447(4)
C12	0.1860(5)	-0.1920(3)	0.47868(16)	0.0877(11)
C13	0.4339(3)	-0.3645(3)	0.3827(2)	0.0777(8)
C14	0.0512(3)	-0.4640(2)	0.33432(14)	0.0559(6)

Tabelle A.1.7: Bindungslängen (Å) von **18**.

O1-C1	1.3545(14)	C11-C14	1.534(2)
O2-C3	1.3521(15)	C11-C12	1.518(3)
O1-H1	0.97(2)	C11-C13	1.547(2)
O2-H2	1.01(2)	C4-H4	0.974(17)
N1-C8	1.3401(19)	C6-H6	0.954(17)
N1-C7	1.3446(15)	C8-H8	0.972(18)
N2-C10	1.3407(19)	C9-H9	1.002(18)
N2-C7	1.3501(17)	C10-H10	0.967(17)
C1-C6	1.3868(17)	C12-H121	1.02(3)
C1-C2	1.4154(16)	C12-H122	1.06(2)
C2-C3	1.4128(16)	C12-H123	1.02(3)
C2-C7	1.4691(16)	C13-H131	1.05(2)
C3-C4	1.3927(17)	C13-H132	1.02(2)
C4-C5	1.3911(18)	C13-H133	1.02(2)
C5-C11	1.5305(18)	C14-H141	0.988(18)
C5-C6	1.3911(17)	C14-H142	1.03(3)
C8-C9	1.371(2)	C14-H143	0.98(2)
C9-C10	1.371(2)		

Tabelle A.1.8: Bindungswinkel (°) von **18**

C1-O1-H1	105.5(14)	C12-C11-C13	109.08(17)
C3-O2-H2	104.3(14)	C5-C11-C12	112.38(14)
C7-N1-C8	117.60(12)	C3-C4-H4	115.6(10)
C7-N2-C10	117.35(11)	C5-C4-H4	123.2(10)
O1-C -C2	122.03(10)	C1-C6-H6	115.2(9)
O1-C1-C6	116.58(11)	C5-C6-H6	123.4(9)
C2-C1-C6	121.38(10)	N1-C8-H8	114.7(10)
C1-C2-C3	116.54(10)	C9-C8-H8	122.9(10)
C3-C2-C7	121.88(10)	C8-C9-H9	120.5(10)
C1-C2-C7	121.57(10)	C10-C9-H9	122.7(10)
O2-C3-C4	116.52(11)	N2-C10-H10	116.1(10)
O2-C3-C2	122.16(11)	C9-C10-H10	121.5(10)
C2-C3-C4	121.33(11)	C11-C12-H121	107.1(13)
C3-C4-C5	121.17(11)	C11-C12-H122	107.4(14)
C4-C5-C6	118.23(11)	C11-C12-H123	118.1(14)
C6-C5-C11	119.94(11)	H121-C12-H122	108(2)
C4-C5-C11	121.80(11)	H121-C12-H123	108(2)
C1-C6-C5	121.32(12)	H122-C12-H123	107(2)
N1-C7-C2	118.15(11)	C11-C13-H131	110.7(12)
N1-C7-N2	123.46(11)	C11-C13-H132	109.5(15)
N2-C7-C2	118.39(10)	C11-C13-H133	109.1(14)
N1-C8-C9	122.31(13)	H131-C13-H132	108.3(19)
C8-C9-C10	116.87(14)	H131-C13-H133	112.4(19)
N2-C10-C9	122.40(15)	H132-C13-H133	107(2)
C5-C11-C13	107.56(13)	C11-C14-H141	108.3(11)
C5-C11-C14	110.94(11)	C11-C14-H142	110.0(14)
C12-C11-C14	108.10(15)	C11-C14-H143	112.9(13)
C13-C11-C14	108.71(15)	H141-C14-H142	110.4(18)
H141-C14-H143	109.0(18)	H142-C14-H143	106.1(17)

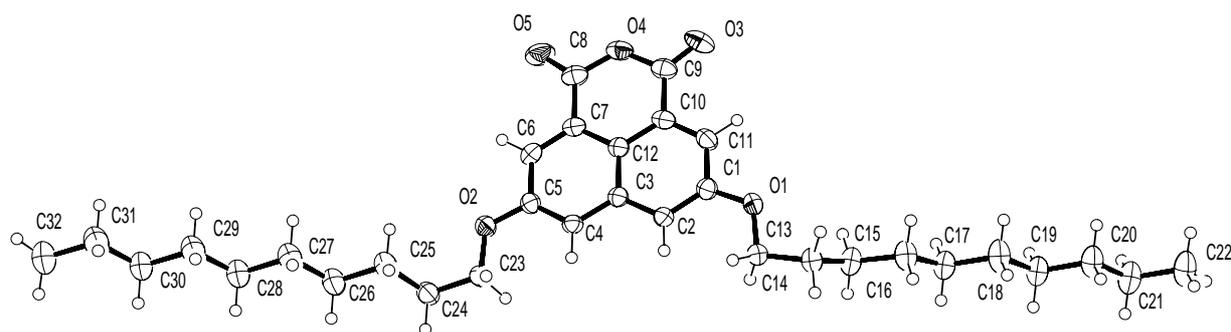


Abbildung A.1.3: Röntgen-Kristallstrukturanalyse von **27** mit Atomnummerierung.

Tabelle A.1.9: Kristallographische Daten von **27**

<i>Kristalldaten</i>		<i>Datensammlung</i>	
Summenformel	C ₃₂ H ₄₆ O ₅	Temperatur (K)	200
Molekulargew. (g/mol)	510.70	Strahlung (Å)	MoK α : 0.71073
Kristallsystem	Triklin	θ -Bereich (°)	3.2-23.0
Raumgruppe	P1	Gemessene Reflexe	15569
<i>a</i> (Å)	10.0474(2)	Unabh. Reflexe	8021
<i>b</i> (Å)	15.7186(4)	<i>R</i> _{int}	0.020
<i>c</i> (Å)	20.2207(5)	Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	4870
α (°)	107.5276(14)	<i>Verfeinerung</i>	
β (°)	104.1277(12)	Daten/Parameter	8021/671
γ (°)	95.0262(14)	<i>R</i>	0.0506
<i>V</i> (Å ³)	2907.93(12)	<i>R</i> _w	0.1706
<i>Z</i>	4	<i>S</i>	1.09
ρ (g/cm ³)	1.166	Max. <i>shift/error</i>	0.00
μ (mm ⁻¹)	0.077	Min. Restdichte (eÅ ⁻³)	-0.20
Kristallgröße (mm)	0.15 x 0.15 x 0.21	Max. Restdichte (eÅ ⁻³)	0.25

Tabelle A.1.10: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) der Nicht-Wasserstoffatome von **27**; $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O1	0.31357(12)	0.35968(8)	0.67596(6)	0.0400(4)
O2	0.55819(12)	0.08211(8)	0.38217(6)	0.0391(5)
O3	0.61412(14)	0.57302(9)	0.60936(8)	0.0564(5)
O4	0.68152(12)	0.48709(8)	0.52009(7)	0.0440(5)
O5	0.75109(14)	0.40815(9)	0.42850(8)	0.0576(6)
C1	0.38379(17)	0.34281(12)	0.62521(9)	0.0338(6)
C2	0.38612(17)	0.25933(11)	0.57908(9)	0.0315(6)
C3	0.46273(17)	0.25021(11)	0.52771(9)	0.0301(6)
C4	0.46777(17)	0.16553(11)	0.47875(9)	0.0312(6)
C5	0.54330(17)	0.16031(11)	0.43021(9)	0.0318(6)
C6	0.61527(17)	0.23962(12)	0.42716(9)	0.0353(6)
C7	0.61129(17)	0.32219(12)	0.47352(9)	0.0332(6)
C8	0.68600(19)	0.40489(13)	0.47019(11)	0.0415(7)
C9	0.60950(19)	0.49716(13)	0.57142(10)	0.0404(7)
C10	0.53281(18)	0.41477(11)	0.57385(9)	0.0347(6)
C11	0.45783(18)	0.42159(12)	0.62254(9)	0.0375(6)
C12	0.53720(17)	0.32966(11)	0.52529(9)	0.0308(6)
C13	0.23347(18)	0.28384(11)	0.68270(9)	0.0359(6)
C14	0.16231(18)	0.32257(12)	0.73974(9)	0.0403(7)
C15	0.26028(19)	0.36358(13)	0.81583(9)	0.0443(7)
C16	0.1977(2)	0.42055(14)	0.87051(10)	0.0498(7)
C17	0.2839(2)	0.44837(14)	0.94826(10)	0.0473(7)
C18	0.2258(2)	0.51001(15)	1.00250(10)	0.0550(8)
C19	0.3033(2)	0.52995(14)	1.08073(10)	0.0499(7)
C20	0.2455(2)	0.59246(14)	1.13455(10)	0.0523(8)
C21	0.3196(2)	0.61006(15)	1.21276(10)	0.0579(8)
C22	0.2593(2)	0.67196(15)	1.26615(10)	0.0610(8)
C23	0.47805(19)	-0.00106(11)	0.37776(10)	0.0388(7)
C24	0.50942(19)	-0.07699(12)	0.32089(10)	0.0429(7)
C25	0.4587(2)	-0.07500(13)	0.24415(10)	0.0491(8)

Tabelle A.1.11: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) der Nicht-Wasserstoffatome von **27**; $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.
(Fortsetzung)

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C25	0.4587(2)	-0.07500(13)	0.24415(10)	0.0491(8)
C26	0.5000(2)	-0.14874(13)	0.18938(11)	0.0540(8)
C27	0.4431(2)	-0.15348(14)	0.11164(11)	0.0583(8)
C28	0.4864(3)	-0.22651(14)	0.05715(11)	0.0625(9)
C29	0.4256(2)	-0.23346(14)	-0.02091(11)	0.0623(8)
C30	0.4680(3)	-0.30590(15)	-0.07614(12)	0.0692(10)
C31	0.4060(3)	-0.31129(15)	-0.15331(12)	0.0716(9)
C32	0.4461(3)	-0.38363(16)	-0.20953(13)	0.0931(13)

Tabelle A.1.12: Bindungslängen (\AA) von **27** zwischen Nicht-Wasserstoffatomen

O1-C1	1.358(2)	C10-C11	1.364(3)
O1-C13	1.439(2)	C13-C14	1.506(3)
O2-C5	1.364(2)	C14-C15	1.518(2)
O2-C23	1.441(2)	C15-C16	1.504(3)
O3-C9	1.198(3)	C16-C17	1.506(3)
O4-C8	1.392(2)	C17-C18	1.501(3)
O4-C9	1.383(2)	C18-C19	1.505(3)
O5-C8	1.196(3)	C19-C20	1.500(3)
C1-C2	1.368(3)	C20-C21	1.502(3)
C1-C11	1.410(3)	C21-C22	1.506(3)
C2-C3	1.418(2)	C23-C24	1.504(3)
C3-C4	1.413(2)	C24-C25	1.521(3)
C3-C12	1.419(3)	C25-C26	1.509(3)
C4-C5	1.368(2)	C26-C27	1.512(3)
C5-C6	1.411(3)	C27-C28	1.510(3)
C6-C7	1.364(3)	C28-C29	1.513(3)
C7-C12	1.409(2)	C29-C30	1.509(3)
C7-C8	1.471(3)	C30-C31	1.506(3)
C9-C10	1.468(3)	C31-C32	1.508(4)
C10-C12	1.413(2)		

A.2 Einheiten und Abkürzungen

A: Ampere.

Å: Ångström, $1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$.

ber.: Berechnet.

δ : Chemische Verschiebung (NMR).

DC: Dünnschichtchromatographie.

DMF: Dimethylformamid.

DMSO: Dimethylsulfoxid.

ϵ : Extinktionskoeffizient.

EDTA: Ethylendiamintetraacetat.

E_{rel} : Relative Extinktion.

ESIPT: „Excited State Intramolecular Proton Transfer“.

Φ : Fluoreszenzquantenausbeute (wird in % angegeben).

FRET: Fluoreszenz Resonanz Energie Transfer.

gef.: Gefunden.

GPC: Gelpermeationschromatographie.

°C: Grad Celsius.

h : Planck'sches Wirkungsquantum.

η_f : Wirkungsgrad der Fluoreszenzquantenausbeute (wird von 0 - 1 angegeben).

HOMO: „Highest Occupied Molecular Orbital“.

IR: Infrarot.

I_{rel} : Relative Intensität.

J : Kopplungskonstante.

λ : Wellenlänge elektromagnetischer Strahlung.

LUMO: „Lowest Unoccupied Molecular Orbital“.

M: Molekulargewicht.

M_n : Mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel).

M_w : Mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel).

MHz: Megahertz.

mg: Milligramm.

μg : Mikrogramm.

mmol: Millimol.

μmol : Mikromol.

mL: Milliliter.

nm: Nanometer

MS: Massenspektrometrie.

ν : Frequenz elektromagnetischer Strahlung.

NIR: Nahes Infrarot.

NMR: Magnetische Kernresonanz.

PMMA: Polymethylmethacrylat.

ppm: „Parts per million“.

PVC: Polyvinylchlorid

R_f : „Retention Factor“.

S_0 : Elektronischer Grundzustand.

S_1 : Erster elektronisch angeregter Zustand.

s, d, t, q, quin, m (NMR): Singulett, Duplett, Triplett, Quartett, Quintett, Multipllett.

s, m, w, br, (IR): „Strong“, „medium“, „weak“, „broad“.

THF: Tetrahydrofuran.

TMS: Tetramethylsilan.

UV/VIS: Absorption im ultravioletten- und sichtbaren Bereich.

W: Watt.

A.3 Lebenslauf

Zur Person:

Name: Simon Andreas Poxleitner
Geburtsdatum: 05.04.1976
Geburtsort: Passau
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig
Adresse: Astallerstr. 30, 80339 München
Telefon: 0049 (89) 21753471
E-Mail: simon-poxleitner@gmx.de

Promotion:

05/2004-11/2007 Promotion bei Prof. Dr. H. Langhals, Lehrstuhl für Organische und Makromolekulare Chemie, Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München.

Berufserfahrung:

Seit 05/2004 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Langhals, Lehrstuhl für Organische und Makromolekulare Chemie, Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München

Studium:

11/1998-03/2004 Chemiestudium an der Ludwig-Maximilians-Universität München
31.10.2000 Vordiplom, Gesamtnote: „gut“ (2.5)

31.03.2004 Diplom, Gesamtnote: „gut“ (1.8); Titel der Diplomarbeit:
„ESIPT-Fluoreszenzfarbstoffe“

Praktika:

24.08.-2.11.2002 Forschungspraktikum in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. C.
Saá, Institut für Organische Chemie an der „*Universidade de*
Santiago de Compostela“, Santiago de Compostela, Spanien

Zivildienst:

12/1997-12/1998 Labor für Immungenetik in der Poliklinik, Pettenkoferstr. 8,
München

Schulbildung:

09/1994-06/1997 Erasmus-Grasser Gymnasium, München

09/1987-07/1994 Klenze Gymnasium, München

09/1982-07/1987 Grundschule an der Hochstraße, München

Patente:

H. Langhals, S. Poxleitner, „Bichromophore Perylenabkömmlinge für Solarenergiesysteme“,
Ger. Offen, DE 102007004016.6 (26. Januar, **2007**).

H. Langhals, S. Poxleitner, „Benzoterrylene Derivatives“,
US Patent Appl. 11/848,490 (31. August, **2007**).

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1.1:	Sonnenspektrum und relative Energieleistung einiger Solarzellen-Materialien	1
Abbildung 1.1.2:	Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Fluoreszenzsolarkollektors	3
Abbildung 1.1.3:	Aufbau der Oligo- <i>peri</i> -Naphthaline	6
Abbildung 1.1.4:	Darstellung von Perylenbisimid	6
Abbildung 1.1.5:	<i>N,N'</i> -Bis-(1-nonyldecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid	7
Abbildung 1.1.6:	Protonentransfer im angeregten Zustand	8
Abbildung 1.1.7:	Schematische Darstellung vom Ablauf des Förster-Mechanismus	10
Abbildung 2.1.1:	Stammverbindungen BP(OH) ₂ und BP(OH)	13
Abbildung 2.1.2:	Reaktionsgleichung von Furil mit NH ₄ Cl zu BP(OH) ₂	15
Abbildung 2.2.1:	Bromierung von 3-Hydroxypyridin	15
Abbildung 2.2.2:	Schützen der OH-Gruppe	16
Abbildung 2.2.3:	Versuch zur Darstellung von 3,3'-Dimethoxy-2,2'-bipyridin	17
Abbildung 2.2.4:	Darstellung von BP(OH) ₂ (7) mit ungeschützten Hydroxygruppen	17
Abbildung 2.2.5:	Darstellung von 6-Methyl-BP(OH) ₂ (8)	18
Abbildung 2.2.6:	¹ H-NMR-Spektrum des Produkts der Kupplungsreaktion von 4 mit 5	19
Abbildung 2.3.1:	Symmetrieänderung von <i>i</i> nach C ₂	20
Abbildung 2.3.2:	Retrosynthetische Syntheseplanung für 2-Brom-5- <i>tert</i> -butyl-1,3-dimethoxybenzol	21
Abbildung 2.3.3:	Darstellung von 4- <i>tert</i> -Butyl-2,6 dimethoxyphenol (9)	21
Abbildung 2.3.4:	Darstellung von Diethyl-4- <i>tert</i> -butyl-2,6-dimethoxyphenylphosphat (10)	22
Abbildung 2.3.5:	Darstellung von 5- <i>tert</i> -Butyl-1,3-dimethoxybenzol (11)	22
Abbildung 2.3.6:	Darstellung von 2-Brom-5- <i>tert</i> -butyl-1,3-dimethoxybenzol (12)	22
Abbildung 2.3.7:	Darstellung von 1-Brom-4- <i>tert</i> -butyl-2,6-dihydroxybenzol (13)	23
Abbildung 2.3.8:	Darstellung von 2-Brompyrimidin (14)	23
Abbildung 2.3.9:	Darstellung von 2-Pyrimidin-2-yl-anisol (15)	24
Abbildung 2.3.10:	Darstellung von 2-Pyrimidin-2-yl-phenol (16)	25
Abbildung 2.3.11:	Elementarzelle von 16	25
Abbildung 2.3.12:	Absorptions- und Fluoreszenzspektrum (Anregungswellenlänge $\lambda = 325$ nm) von 16	26
Abbildung 2.3.13:	Darstellung von 5- <i>tert</i> -Butyl-1,3-dimethoxy-2-pyrimidin-2-yl-benzol (17)	27
Abbildung 2.3.14:	Absorptions- und Fluoreszenzspektrum (Anregungswellenlänge $\lambda = 260$ nm) von 17	28
Abbildung 2.3.15:	Darstellung von 5- <i>tert</i> -Butyl-1,3-dihydroxy-2-pyrimidin-2-yl-benzol (18)	28
Abbildung 2.3.16:	Absorptions- und Fluoreszenzspektrum (Anregungswellenlänge $\lambda = 296$ nm) von 18	29
Abbildung 2.3.17:	Absorptionsspektren von 18 in Ethanol und in 0.1M ethanolischer KOH	30
Abbildung 2.3.18:	Absorptionsspektren von 18 in CHCl ₃ , CHCl ₃ mit TFA und konz. Schwefelsäure	31
Abbildung 2.4.1:	Modellbeispiel 6,12-Dihydroxy-1,7-diazaperylen	32
Abbildung 2.4.2:	Darstellung von 1,7-Diazaperylen	32
Abbildung 2.4.3:	Diazotierung A von 1,5-Dihydroxy-4,8-diaminoanthrachinon	33

Abbildung 2.4.4:	Diazotierung B von 1,5-Dihydroxy-4,8-diaminoanthrachinon	34
Abbildung 2.4.5:	Deprotonierung des Bisdiazoniumsalzes	34
Abbildung 2.4.6:	Umsetzungsversuch des schwerlöslichen Bisdiazoniumsalzes	34
Abbildung 2.4.7:	Synthese von 1,3,7,9-Tetraazaperylen (20)	35
Abbildung 2.4.8:	Einstufige Synthese von 20	36
Abbildung 2.4.9:	Absorptions-, und Fluoreszenzspektrum (Anregungswellenlänge $\lambda = 400$ nm) von 20	36
Abbildung 2.4.10:	Synthese von Hydroxy-1,3,7,9-tetraazaperlen (21)	37
Abbildung 2.4.11:	Absorptions-, Fluoreszenz- (Anregungswellenlänge $\lambda = 468$ nm) und Fluoreszenzanregungsspektrum (Emission $\lambda = 558$ nm) von 21	38
Abbildung 2.5.1:	Übersicht der zu kuppelnden Chromophore	39
Abbildung 2.5.2:	Synthese von 23	40
Abbildung 2.5.3:	Synthese von <i>N</i> -(2-Bromethyl)-1,8-Naphthalindicarbonsäureimid 25	41
Abbildung 2.5.4:	Synthese von 26	41
Abbildung 2.5.5:	Absorptionspektren von 26 , 23 und 25 ; Fluoreszenzspektren von 26 bei den Anregungswellenlängen von $\lambda = 335$ und 523 nm	42
Abbildung 2.5.6:	Synthese von <i>N</i> -(2-Bromethyl)-3,6-didecyloxy-1,8-naphthalindicarbonsäureimid (29)	43
Abbildung 2.5.7:	Kristallstruktur von 27	44
Abbildung 2.5.8:	Synthese von 30	44
Abbildung 2.5.9:	Absorptionspektren von 30 , 23 und 29 ; Fluoreszenzspektren von 30 bei den Anregungswellenlängen von $\lambda = 490$ und 370 nm	45
Abbildung 2.5.10:	Synthese von 32	46
Abbildung 2.5.11:	Synthese von 33	47
Abbildung 2.5.12:	Absorptionspektren von 33 , 32 und 25 ; Fluoreszenzspektren von 33 bei den Anregungswellenlängen von $\lambda = 346$ und 436 nm	47
Abbildung 2.5.13:	Synthese von 34	48
Abbildung 2.5.14:	Absorptionspektren von 34 , 32 und 29 ; Fluoreszenzspektren von 34 bei den Anregungswellenlängen von $\lambda = 346$ und 436 nm	49
Abbildung 2.6.1:	Schematische Darstellung der Synthese von Terrylenbisimid	51
Abbildung 2.6.2:	Synthese von 35	52
Abbildung 2.6.3:	Synthese von 36	52
Abbildung 2.6.4:	Synthese von 39	53
Abbildung 2.6.5:	Synthese von 40	54
Abbildung 2.6.6:	Synthese von 41	54
Abbildung 2.6.7:	Absorption und Fluoreszenz (Anregungswellenlänge $\lambda = 598$ nm) von 41	55
Abbildung 2.6.8:	Synthese von 42	56
Abbildung 2.6.9:	Synthese von 44	57
Abbildung 2.6.10:	Chromatographiesäule; Reinigung von 42	58
Abbildung 2.6.11:	Testreaktionen der „Green Route“	59
Abbildung 2.6.12:	Synthese von 45 und 46	61
Abbildung 2.6.13:	Chromatographiesäule; Trennung der Produkte 45 und 46	62
Abbildung 2.6.14:	Absorption und Fluoreszenz (Anregungswellenlänge $\lambda = 539$ nm) von 45	63

Abbildung 2.6.15:	Absorption, Fluoreszenz (Anregung: $\lambda = 482$ nm) und Fluoreszenzanregungsspektrum (Emission: $\lambda = 573$ nm) von 46	64
Abbildung 2.6.16:	Übersicht der Absorptionsspektren von 41 , 45 , 46 und 37	65
Abbildung 2.7.1:	Mögliche Kupplungskomponenten von Terrylenbisimid	66
Abbildung 2.7.2:	Darstellungsversuche von Terrylenbisimid-Kupplungskomponenten	67
Abbildung 2.7.3:	Synthese von 48	68
Abbildung 2.7.4:	Versuch einer Sakamoto-Reaktion mit 26 und 39	69
Abbildung 2.7.5:	Synthese von 50	70
Abbildung 2.7.6:	Synthese von 51	71
Abbildung 2.7.7:	Absorption und Fluoreszenz (Anregungswellenlänge $\lambda = 491$ nm) von 51 ; Absorption von 32 ; Absorption von 49	72
Abbildung 2.7.8:	Absorption, Fluoreszenz (Anregungswellenlänge $\lambda = 491$ nm) und Fluoreszenz (Anregungswellenlänge $\lambda = 436$ nm) von 51	73
Abbildung 2.7.9:	Synthese von 52	74
Abbildung 2.7.10:	Präparatives Dünnschichtchromatogramm von 52	75
Abbildung 2.7.11:	Absorption, Fluoreszenz (Anregungswellenlänge $\lambda = 600$ nm), Fluoreszenz (Anregungswellenlänge $\lambda = 491$ nm) und Fluoreszenzanregung (Emission $\lambda = 732$ nm) von 52 nach erster Aufreinigung	76
Abbildung 2.7.12:	Fluoreszenz (Anregungswellenlänge $\lambda = 491$ nm), Fluoreszenz (Anregungswellenlänge $\lambda = 600$ nm) und Fluoreszenzanregung (Emission $\lambda = 732$ nm) von 52 nach zweiter Aufreinigung	77
Abbildung 2.7.13:	Synthese von 53	79
Abbildung 2.7.14:	Kupplungsversuch zwischen 48 und 53	79
Abbildung 2.7.15:	Syntheseroute zu Quatterrylenbisimid	80
Abbildung 2.7.16:	Syntheseversuch A eines unsymmetrischen Bisperylenimids	81
Abbildung 2.7.17:	Synthese von 55 und 56	81
Abbildung 2.7.18:	$^1\text{H-NMR}$ Signal von 56 bei 5.18 ppm (tt, $^3J = 9.2$ und 5.9 Hz)	82
Abbildung 2.7.19:	Syntheseversuch B eines unsymmetrischen Bisperylenimids	82
Abbildung 2.8.1:	Im Labor hergestellte Kollektorplatten	85
Abbildung 2.8.2:	Plot der GPC-Analyse des Kollektormaterials	86
Abbildung 2.8.3:	Molekulargewichtsverteilung des Kollektormaterials	87
Abbildung 2.8.4:	Graphen der Reststrahlungsleistung des transmittierten Lichts und Strahlungsleistung des emittierten Lichts der Kollektoren in Abhängigkeit der Konzentration von S-13	89
Abbildung 4.2.1:	Speziell angefertigte Chromatographiesäule	94
Abbildung A.1.1:	Röntgen-Kristallstrukturanalyse von 16 mit Atomnummerierung.	157
Abbildung A.1.2:	Röntgen-Kristallstrukturanalyse von 18 mit Atomnummerierung.	160
Abbildung A.1.3:	Röntgen-Kristallstrukturanalyse von 27 mit Atomnummerierung.	164

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.8.1:	Daten der analysierten Kollektoren	88
Tabelle A.1.1:	Kristallographische Daten von 16	157
Tabelle A.1.2:	Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) der Nicht-Wasserstoffatome von 16 ; $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.	158
Tabelle A.1.3:	Bindungslängen (\AA) von 16	158
Tabelle A.1.4:	Bindungswinkel ($^\circ$) von 16	159
Tabelle A.1.5:	Kristallographische Daten von 18	160
Tabelle A.1.6:	Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) der Nicht-Wasserstoffatome von 18 ; $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.	161
Tabelle A.1.7:	Bindungslängen (\AA) von 18	162
Tabelle A.1.8:	Bindungswinkel ($^\circ$) von 18	163
Tabelle A.1.9:	Kristallographische Daten von 27	164
Tabelle A.1.10:	Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) der Nicht-Wasserstoffatome von 27 ; $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.	165
Tabelle A.1.11:	Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) der Nicht-Wasserstoffatome von 27 ; $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. (Fortsetzung)	166
Tabelle A.1.12:	Bindungslängen (\AA) von 27 zwischen Nicht-Wasserstoffatomen	166

Literaturverzeichnis

- ¹ Graphik des Hahn-Meitner-Instituts; zu finden unter:
http://www.hmi.de/pr/bildarchiv/solarenergie/grafiken/giffs_jpeg/sonnenspektrum.jpg, **2007**
- ² W. A. Shurcliff, R. Clark Jones, *J. Opt. Soc. Amer.* **1949**, *39*, 912-916.
- ³ R. L. Garwin, *Rev. Sci. Instr.* **1960**, *31*, 1010-1011.
- ⁴ W. H. Weber, J. Lambe, *Appl. Opt.* **1976**, *15*, 2299-2300.
- ⁵ A. Goetzberger, W. Greubel, *Appl. Phys.* **1977**, *14*, 123-139.
- ⁶ H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, *28*, 716-718.
- ⁷ A. Goetzberger, V. Wittwer, *Solar Cells* **1981**, *4*, 3-23.
- ⁸ W. Stahl, A. Zastrow, *Physik in unserer Zeit* **1985**, *16*, 167-179.
- ⁹ M. Kardos, D. R. P. 276357, 14. Juni **1913**; *Chem. Zentralbl.* **1914**, *2*, 553.
- ¹⁰ G. Geissler, H. Remy, *Hoechst AG, Ger. Offen.* 1130099, 14. Oktober **1959**; *Chem. Abstr.* **1962**, *57*, P11346f.
- ¹¹ H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, *40*, 477-500.
- ¹² H. Langhals, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 1309-1343.
- ¹³ H. Langhals, S. Demming, H. Huber, *Spectrochim. Acta* **1988**, *44A*, 1189-1193.
- ¹⁴ A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2927-2934.
- ¹⁵ S. Demming, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 225-230.
- ¹⁶ H. Langhals, S. Demming, T. Potrawa, *J. Prakt. Chem.* **1991**, *333*, 5, 733-748.
- ¹⁷ W. Rettig, W. Baumann, in „Photochemistry and Photophysics“, Vol. VI, J.F. Rabek, Ed.; CRC Press, Inc: Boca Raton, **1992**, *6*, 79.
- ¹⁸ A. Weller, *Z. Elektrochem.* **1956**, *60*, 1144.
- ¹⁹ P. Borowicz, A. Grabowska, R. Wortmann, E. Liptay, *J. Lumin.* **1992**, *52*, 265.
- ²⁰ Bioorganik-Vorlesung an der Universität Marburg, zu finden unter:
<http://online-media.uni-marburg.de/chemie/bioorganic/vorlesung1/k3-07.html>, **2007**
- ²¹ T. Förster, *Z. Elektrochem.* **1950**, *54*, 42-46.
- ²² W. König, *J. Prakt. Chem.* **1926**, *112*, 1-36.
- ²³ P. Borowicz, A. Grabowska, A. Les, L. Kaczmarek, B. Zagrodzki, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *291*, 351-359.
- ²⁴ M. Tiecco, M. Tingoli, L. Testaferri, D. Chianelli, E. Wenkert, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1475-1485.
- ²⁵ H. Langhals, S. Pust, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4674-4681.
- ²⁶ C. Finkenev, E. Langhals, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2394-2397.
- ²⁷ A. Lützen, M. Hapke, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2292-2297.
- ²⁸ A. Faldt, F. C. Krebs, N. Thorup, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.2* **1997**, *11*, 2219-2228.
- ²⁹ V. Krchnak, Z. Arnold, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **1975**, *40*, 1390-1395.
- ³⁰ K. Naumann, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1881-1884.
- ³¹ N. Nepras, J. Fabian, M. Titz, B. Gas, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1982**, *47*, 2569-2582.
- ³² S. Flom, P. Barbara, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4489-4494.

- ³³ H. Inoue, M. Hida, N. Nakashima, K. Yoshihara, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3184-3188.
- ³⁴ K. Law, S. Kaplan, I. Tarnawskyj, *Dyes and Pigments*, **1991**, *17*, 41-55.
- ³⁵ S. Rondestvedt, *Org. Reaction*. **1960**, *11*, 189-260.
- ³⁶ K. Kikuwa, T. Matsuda, *Chem. Lett.* **1977**, 159-162.
- ³⁷ H. Weidinger, H. Eilingsfeld, G. Haese, DAS 1159456, 2. Juni **1960**; *Chem. Abstr.* **1964**, *60*, 14645h.
- ³⁸ M. Kuns, K. Köberle, DRP 590747, 10. August **1932**; *Chem. Abstr.* **1934**, *28*, 25893.
- ³⁹ O. Schlichting, K. Köberle, DRP 628231, 6. August **1933**; *Chem. Abstr.* **1936**, *30*, 35716.
- ⁴⁰ H. Langhals, S. Poxleitner, *Ger. Offen.* DE 102007004016.6 (26. Januar **2007**).
- ⁴¹ S. Kalinin, M. Speckbacher, H. Langhals, L. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 172-174.
- ⁴² H. Langhals, S. Saulich, *Chemistry, A European Journal* **2002**, *8*, 5630-5643.
- ⁴³ H. Tröster, *Dyes and Pigments*, **1983**, *4*, 171-177.
- ⁴⁴ U. Hossain, S. Sengupta, S. Bhattacharya, *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 5750-5758.
- ⁴⁵ M. Speckbacher, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2000**, 66.
- ⁴⁶ J. Zhang, G. Podoprygorina, V. Brusko, V. Böhmer, A. Janshoff, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2290-2297. (Supporting Information)
- ⁴⁷ J. Rice, H.-C. Shih, N. Hussain, E. LaVoie, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 849-855.
- ⁴⁸ H. Langhals, S. Kirner, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *2*, 365-380.
- ⁴⁹ H. Langhals, S. Kirner, *Ger. Offen.* DE 19848555.7 (21. October, **1998**); H. Langhals, S. Kirner, P. Blanke, M. Speckbacher, *PCT Int. Appl. WO 0023446*; *Chem. Abstr.* **2000**, *132*, 309704q **2000**, 68.
- ⁵⁰ Y.-H. Chen et al., *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 1613-1623.
- ⁵¹ F. Holtrup, G. Müller, H. Quante, S. De Feyter, F. De Schryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 219-225.
- ⁵² T. Sakamoto, C. Pac, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 94-98.
- ⁵³ F. Nolde, J. Qu, C. Kohl, N. Pschirer, E. Reuther, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3959-3967.
- ⁵⁴ H. Langhals, S. Poxleitner, *US Patent Appl.* 11/848,490 (31. August **2007**).
- ⁵⁵ H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 529-535.
- ⁵⁶ F. Süßmeier, H. Langhals, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 607-610.
- ⁵⁷ L. Feiler, H. Langhals, K. Polborn, *Liebigs Annalen* **1995**, *7*, 1229-1244.
- ⁵⁸ E. Clar, M. Zander, *J. Chem. Soc.* **1957**, *61*, 4616.
- ⁵⁹ B. Yang, Y. Li, M. Xie, *Chin. Chem. Lett.* **2003**, *14*, 783-785.
- ⁶⁰ H. Langhals, *Ger. Offen.* DE 3703495, 5. Februar, **1987**; *Chem. Abstr.* **1989**, *110*, P59524s.
- ⁶¹ H. Langhals, *Heterocycles*, **1995**, *40*, 477-500.
- ⁶² O. Krotz, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2006**, S. 36.
- ⁶³ J. Lindner, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1992**.
- ⁶⁴ H. Langhals, R. Kollefrath, J. Lindner, *Macromol. Rep.* **1995**, *A32*, 415-423.
- ⁶⁵ J. Gold, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1998**, 23-24.
- ⁶⁶ Prof. Dr. H. Langhals, *mündliche Mitteilung*.
- ⁶⁷ O. Krotz, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2006**, S. 125.
- ⁶⁸ T. Yamamoto et al., *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214-1223.
- ⁶⁹ H. Quante, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1487-1489.
- ⁷⁰ H. Langhals, J. Büttner, P. Blanke, *Synthesis* **2005**, *3*, 364-366.
- ⁷¹ Z. Peng, A. Ghoravi, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4622-32.

-
- ⁷² H. Langhals, J. Karolin, L. B.-Å. Johansson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2919-2922.
- ⁷³ D. Fierz, H. Rossi, *Helv. Chim. Acta* **1938**, *21*, 1466-1489.
- ⁷⁴ J. Day, N. Govindaray, D. McBain, P. Skell, J. Tanko, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4959-4963.
- ⁷⁵ O. Krotz, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2006**, S. 123.