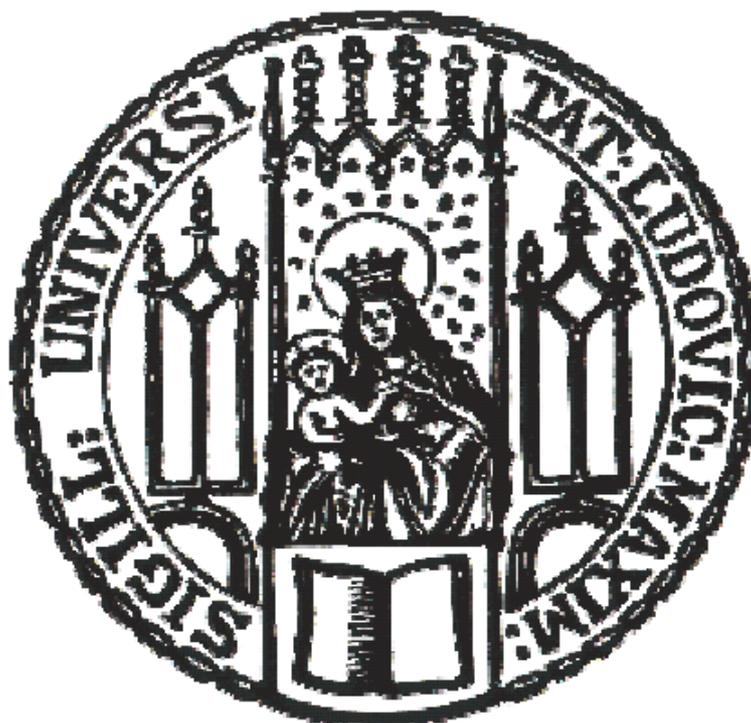


Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Perylenfarbstoffe mit veränderten spektroskopischen Eigenschaften

Silikon-Bichromophore & aminosubstituierte Perylenbisimide



Sandra Christiane Christian

aus

Frankfurt am Main

2011

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung der Ludwig-Maximilians-Universität München vom 29. Januar 1998 (in der Fassung der sechsten Änderungssatzung vom 16. August 2010) von Herrn Professor Dr. Heinz Langhals betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 17.06.2011

Sandra Christian

Dissertation eingereicht am: 30.06.2011

1. Gutachter: Prof. Dr. Heinz Langhals

2. Gutachter: Prof. Dr. Paul Knochel

Mündliche Prüfung am: 08.08.2011

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Februar 2008 bis Juni 2011 unter der Anleitung von Prof. Dr. Heinz Langhals am Department für Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München.

An erster Stelle möchte ich mich besonders bei Herrn Prof. Dr. Heinz Langhals für das entgegengebrachte Vertrauen und die interessante Themenstellung bedanken. Dabei ließ er mir stets viel forscherschen Freiraum bei gleichzeitiger wissenschaftlicher Beratung in fachlichen Fragen.

Herrn Prof. Dr. Paul Knochel danke ich herzlich für die Übernahme des Koreferats dieser Arbeit, das er trotz seiner hohen zeitlichen Beanspruchung gerne angenommen hat.

Meinen Arbeitskollegen danke ich für eine schöne gemeinsame Zeit und die gute Atmosphäre in unserem Laboralltag. Bei fachlichen Fragen und organisatorischen Angelegenheiten konnte ich mich immer auf die Unterstützung meiner Kollegen Herrn Dr. Simon Kinzel, Herrn Alexander Hofer, Herrn Dr. Andreas Esterbauer und Frau Patricia Braun verlassen. Durch ihre humorvolle Art haben Herr Dr. Andreas Obermeier, Herr Dr. Tim Pust und Herr Sherif Aly Abdel Moez stetig für ein lockeres Arbeitsklima gesorgt, das mir mit Sicherheit fehlen wird. Herrn Dr. Armin Pfreintner danke ich für viele anregende fachliche und private Gespräche. Für die netten kleinen Abwechslungen in den Arbeitspausen möchte ich Frau Sabine Frohnappel und ihrer Tochter Lena danken.

Mit meiner Boxnachbarin Frau Dr. Ana Varja habe ich den Großteil meiner Promotion im Labor verbracht und ich danke ihr für die geleisteten kritischen Korrekturen meiner Arbeit. Wir sind gemeinsam durch alle Höhen und Tiefen dieser Zeit gegangen, haben uns auch außerhalb der Chemie gegenseitig unterstützt und Mut zugesprochen. Ohne Dich wäre diese Zeit nicht halb so angenehm gewesen und ich hoffe sehr, dass wir auf unseren zukünftigen Wegen auch wieder solche Kollegen finden, auf die wir uns so verlassen können.

Herrn Dr. Timo Hagemester der Firma Wacker Chemie AG/Consortium München danke ich sehr für die Bereitstellung einiger funktioneller Silikone als Ausgangsverbindungen zur Synthese der entsprechenden Silikon-Bichromophore.

Für die Durchführung vieler analytischer Messungen möchte ich im Folgenden einigen Mitarbeitern des Departments Chemie danken. Frau Birgit Bischoff und Frau Carolin Janker für die Aufnahme von UV/Vis- und Fluoreszenzspektren, Frau Gertraud Käser, Frau Heidi Buchholz und Herrn Robert Eicher für die Anfertigung der Elementaranalysen, Herrn Dr. Werner Spahl, Frau Sonja Kosak und Herrn Armin Andres für die Durchführung der Massenspektrometrie sowie Herrn Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff und Herrn Peter Mayer für die Aufnahme der ^{29}Si -NMR-Spektren. Herrn Dr. David Stephenson und Frau Claudia Dubler danke ich für die Aufnahme der zahlreichen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren und ihre kompetente fachliche Unterstützung bei Strukturaufklärungen mit Hilfe von 2 D-NMR-Spektroskopie.

Meine treuen Tiere Sharif, Bounty, Trixie und Felix möchte ich an dieser Stelle nicht unerwähnt lassen. Auch wenn sie diese Zeilen nicht lesen können und nicht wissen, was eine Dissertation bedeutet, haben sie mir durch ihr Wesen und unsere Bindung auf ihre ganz spezielle, einzigartige Weise immer wieder Kraft gegeben.

Mein größter Dank und Respekt, den ich zum Ende meiner Promotion aussprechen möchte, gilt meiner Familie; meinen Eltern Jutta und Manfred Christian und meiner Schwester Nadine Christian. Sie verkörpern das Wort *Bedingungslosigkeit*. Jeder einzelne von ihnen hat mir immer wieder gezeigt, was es heißt, sich blind auf ihn verlassen zu können, stets auf ihn zählen zu können, egal wie schwer die Zeit auch sein mochte. Mit euch im Rücken habe ich meine Ziele erreicht und bin unbeschreiblich froh zu wissen, dass ihr immer an mich glaubt und mich unterstützt. Diese Gewissheit werde ich auch für meine Zukunft stets mit mir tragen. Ich bin sehr stolz und glücklich, dass ich euch als meine Familie habe und ich weiß, dass das nicht selbstverständlich ist.

Sandra C. Christian

Für das Leben

“Keine Herausforderung ist härter als der eigene Erfolg.”

Mitsubishi Motors

1 Allgemeiner Teil	1
1.1 Einleitung	1
1.1.1 Perylenfarbstoffe	1
1.1.2 Silikon-Bichromophore auf Basis von Perylenbisimiden	3
1.1.3 Aminosubstituierte Perylenbisimide durch Substitution am Perylenkern	4
1.2 Problemstellung	6
2 Theoretischer Teil	8
2.1 Perylenbisimide auf Silikonbasis	8
2.1.1 Aminopropylterminierte Polydimethylsiloxane	8
2.1.2 Synthese der symmetrisch substituierten Silikon-Bichromophore	14
2.1.2.1 Synthese der Silikon-Bichromophore in Imidazol	16
2.1.2.2 Synthese der Silikon-Bichromophore in Ethylenglykol	32
2.1.2.3 Synthese der Silikon-Bichromophore in Toluol	32
2.1.2.4 Synthese der Silikon-Bichromophore in homogener Festphase der Edukte	34
2.1.2.5 Säulenchromatographische Reinigung der Silikon-Bichromophore	44
2.1.3 Synthese der asymmetrisch substituierten Silikon-Bichromophore	49
2.1.3.1 Zweistufige Synthese über einen Silikon-Monochromophor	49
2.1.3.2 Einstufige Synthese in homogener Eduktfestphase	50
2.1.4 Spektroskopische Untersuchungen der Silikon-Bichromophore	53
2.1.4.1 Excitonen-Wechselwirkungen	53
2.1.4.1.1 Excitonen-Wechselwirkungen der symmetrisch substituierten Perylen-Bichromophore	58
2.1.4.1.2 Excitonen-Wechselwirkungen der symmetrisch substituierten Benzoperylen-Bichromophore	64
2.1.4.1.3 Excitonen-Wechselwirkungen des Silikon-Monochromophors 18	68
2.1.4.1.4 Excitonen-Wechselwirkungen der asymmetrisch substituierten Perylen-Benzoperylen-Bichromophore	72
2.1.4.2 Förster Resonanz Energie Transfer	77

2.2 Aminosubstituierte Perylenbisimide	87
2.2.1 Substitution in Lösung des Amins – Ein neuer Syntheseweg	87
2.2.2 Reaktion des Perylenbisimids 1 mit verschiedenen Aminen	91
2.2.3 Reaktion von 1 mit Ammoniak	96
2.3 Umsetzung von 1 mit Pyrrolidin	98
2.3.1 Säulenchromatographische Reinigung von 20 und 21	100
2.3.2 Strukturaufklärung der Reaktionsprodukte 20 und 21	105
2.3.2.1 Struktur des monosubstituierten Perylenbisimids 20	106
2.3.2.2 Struktur des disubstituierten Perylenbisimids 21	113
2.3.3 Einfluss von Sauerstoff und Licht auf die Bildung von 20 und 21	124
2.3.4 Reaktionskinetische Untersuchungen	126
2.3.4.1 Reaktionskinetische Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Umsetzung von 1 mit Pyrrolidin	126
2.3.4.2 Langzeit-reaktionskinetische Untersuchung der Umsetzung von 1 mit Pyrrolidin bei 25 °C	144
2.3.4.3 Reaktionskinetische Untersuchungen der Umsetzung von 1 mit Pyrrolidin mit verschiedenen Reaktionszusätzen	156
2.4 Umsetzung von 1 mit <i>n</i> -Propylamin und <i>n</i> -Butylamin	164
2.5 Umsetzung von 1 mit Ethylendiamin und Tetramethyldiamin	171
2.6 Reaktion weiterer Farbstoffe	173
2.6.1 Reaktion weiterer Perylenbisimide	173
2.6.2 Reaktion von Naphthalbisimiden	177
3 Zusammenfassung	184
4 Experimenteller Teil	188
4.1 Allgemeine Arbeitstechniken und Hinweise	188
4.1.1 Techniken zur Synthese	188
4.1.2 Chromatographische Verfahren	189
4.1.3 Chemikalien und Lösemittel	190
4.2 Analytik	190

4.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Durchführung der reaktionskinetischen Untersuchungen	194
4.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung der reaktionskinetischen Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Umsetzung von 1 mit Pyrrolidin mittels UV/Vis-Spektroskopie	194
4.3.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung der langzeitreaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung von 1 mit Pyrrolidin bei 25 °C mittels UV/Vis-Spektroskopie	196
4.3.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung der reaktionskinetischen Untersuchungen der Umsetzung von 1 mit Pyrrolidin mit verschiedenen Reaktionszusätzen bei 25 °C mittels UV/Vis-Spektroskopie	197
4.4 Synthese der Ausgangsverbindungen	198
4.5 Synthese der Perylenbisimide auf Silikonbasis	208
4.5.1 Synthese der Silikon-Bichromophore	208
4.5.1.1 Synthese der symmetrisch substituierten Silikon-Bichromophore 7a–7g	208
4.5.1.2 Synthese der symmetrisch substituierten Silikon-Bichromophore 9a–9d	237
4.5.1.3 Synthese der asymmetrisch substituierten Silikon-Bichromophore	248
4.5.2 Synthese des Silikon-Monochromophors	255
4.5.3 Synthesen zum Nachweis der Perylenmonoamid-Zwischenprodukte bei der Reaktion zur Herstellung der Perylenbisimide auf Silikonbasis	257
4.6 Synthese der aminosubstituierten Perylenbisimide	263
5 Literaturverzeichnis	276
6 Anhang	280
6.1 Nomenklatur der beschriebenen Verbindungen	280
6.2 Verwendete Abkürzungen und Einheiten	281
6.3 Verwendete Feinchemikalien	284

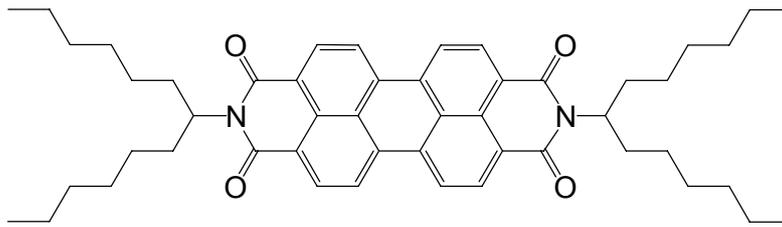
1 Allgemeiner Teil

1.1 Einleitung

1.1.1 Perylenfarbstoffe

Farbstoffe und Pigmente spielen im Leben der Menschen schon seit Jahrtausenden eine wichtige Rolle. So wurden sie beispielsweise bereits vor über 30.000 Jahren in Höhlenmalereien verwendet¹ und bis heute für die unterschiedlichsten Anwendungen weiterentwickelt. Es besteht kein Zweifel daran, dass unsere Welt ohne Farben nicht vorstellbar wäre.

Der Farbeindruck dieser Verbindungen entsteht bei geeigneter elektronischer Struktur durch Absorption elektromagnetischer Strahlung des sichtbaren Spektralbereichs, wodurch die entsprechende Komplementärfarbe wahrgenommen wird. Eine große Farbstoffklasse bilden dabei die Perylenfarbstoffe.² Diese zeichnen sich durch eine hohe chemische und thermische Beständigkeit, sowie eine hohe Lichtechtheit und mangelnde Toxizität aus. Darüber hinaus weisen sie hohe molare Extinktionskoeffizienten auf und liefern Fluoreszenzquantenausbeuten bis zu 100%. In Abbildung 1 ist ein wichtiger Vertreter dieser Farbstoffklasse gezeigt. Mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 100% wird er als Fluoreszenzstandard³ verwendet und stellt eine zentrale Ausgangsverbindung zur Synthese weiterer Perylenfarbstoffe dar.



1

Abbildung 1: Struktur des Perylenfarbstoffs 1.

Die Perylenfarbstoffe wurden bereits im Jahre 1913 von *Kardos*⁴ synthetisiert. Ihre Anwendungsmöglichkeit als Fluoreszenzfarbstoffe wurde jedoch auf Grund mangelnder Löslichkeit der kondensierten aromatischen Grundkörper erst 1959 von *Geissler* und *Remy* erkannt.⁵ Zuvor wurden sie als Pigmente oder Küpenfarbstoffe verwendet. Die schlechte Löslichkeit ist durch die starke Aggregationstendenz der planaren Perylengrundkörper bedingt, die im Zuge einer Stapelung der Chromophore (“ π -stacking”) zur Fluoreszenzlöschung führt.⁶ Dieser Aggregation kann jedoch durch die Einführung von sterisch anspruchsvollen Resten an den Imidstickstoffatomen entgegengewirkt werden.⁷ Als Reste eignen sich z.B. sperrige Arylreste wie 2,5-Di(*tert*-butyl)phenylsubstituenten,⁸ oder in besonderem Maße lange, symmetrische *sec*-Alkylketten wie im Fall des Perylenfarbstoffs 1 in Abbildung 1. Diese werden wegen ihrer äußeren Form auch als “Schwalbenschwänze” bezeichnet.⁹ Die jeweiligen Reste haben dabei keinen Einfluss auf die Absorptionseigenschaften und damit die Farbe der Perylenverbindung, da der Perylenkern von den Substituenten der Imidstickstoffatome elektronisch entkoppelt ist. Dies konnte durch quantenmechanische Rechnungen belegt werden,¹⁰ die zeigen, dass an den Imidstickstoffatomen sowohl im HOMO als auch im LUMO Knotenebenen der Wellenfunktion vorliegen. Dadurch kann die Löslichkeit dieser Farbstoffe oder eine Funktionalisierung an dieser Position ohne Einfluss auf die Farbe der Verbindungen gesteuert werden, was ein weiterer positiver Aspekt der Perylenfarbstoffe ist. Um das Absorptionsverhalten der Perylenfarbstoffe zu

beeinflussen, sind chemische Modifikationen am aromatischen Kern der Farbstoffe nötig¹¹ (Näheres vgl. Kapitel 1.1.3).

Perylenfarbstoffe finden in zahlreichen Bereichen Anwendung. Neben der Verwendung als Fluoreszenzstandards werden sie z.B. auch in Fluoreszenzsolarkollektoren¹² und als optische Schalter¹³ eingesetzt.

1.1.2 Silikon-Bichromophore auf Basis von Perylenbisimiden

Silikon-Bichromophore stellen Verbindungen mit interessanten optischen Eigenschaften dar. Die Peryleneinheiten sind dabei über einen Silikon-Spacer kovalent miteinander verbunden, wie in Abbildung 2 exemplarisch an Verbindung 2 von Krotz^{14,15} gezeigt ist. Mit Hilfe solcher Strukturen können interchromophore Wechselwirkungen spektroskopisch untersucht werden.

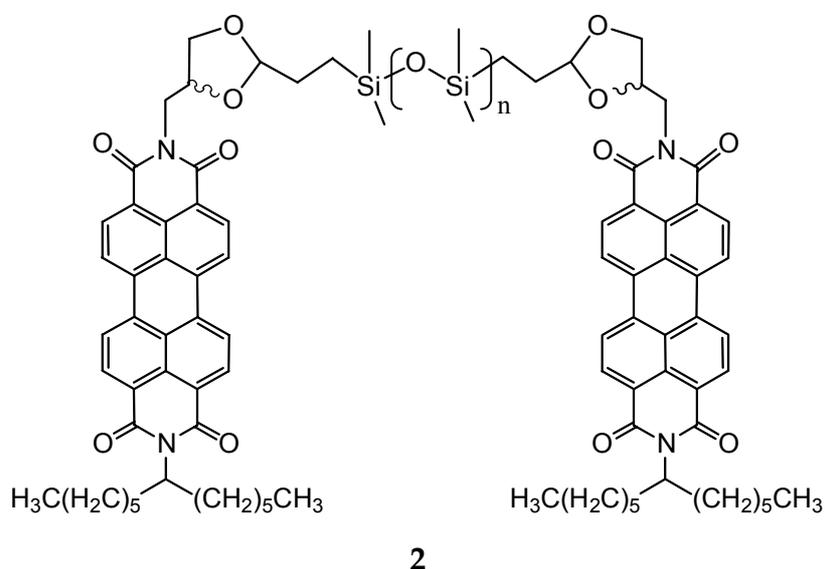


Abbildung 2: Allgemeine Struktur des Silikon-Bichromophors 2 nach Krotz.

Die Begriffe *Silikon* und *Siloxan* werden in der vorliegenden Arbeit auf Grund ihrer Äquivalenz gleichermaßen verwendet. Der Begriff *Silikon* stammt von dem englischen Chemiker *Frederick Stanley Kipping* und wurde Anfang des 20. Jahrhunderts eingeführt. In der wissenschaftlichen Literatur werden jedoch meistens die Begriffe *Poly(organo)siloxan* oder die Kurzform *Siloxan* verwendet.^{16,17}

Silikone finden sehr verbreitet Anwendung in vielen Bereichen des täglichen Lebens. Sie werden im Bau- und Verkehrswesen, in Textilien sowie in der Medizintechnik verwendet, um nur einpaar Beispiele zu nennen.¹⁸ In der chemischen Industrie werden sie beispielsweise von der *Wacker Chemie AG* in großem Maßstab hergestellt.

1.1.3 Aminosubstituierte Perylenbisimide durch Substitution am Perylenkern

Wie in Kapitel 1.1.1 erwähnt, hat eine Änderung der Substituenten an den Imidstickstoffatomen keinen Einfluss auf die Absorptionseigenschaften des Perylenfarbstoffs. Diese können jedoch durch Abwandlungen am aromatischen Perylenkern modifiziert werden.

Eine Möglichkeit ist die Verlängerung des Perylengerüsts in axialer Richtung durch weitere Naphthalineinheiten, die zur Farbstoffklasse der Terrylenbisimide¹⁹ und Quarterrylenbisimide²⁰ führt. Neben den aufwendigen und partiell kostenintensiven Synthesen mit geringen Ausbeuten stellen die teilweise niedrigen Fluoreszenzquantenausbeuten dieser Farbstoffe einen negativen Aspekt dar. Diese sind durch die schlechtere Löslichkeit der Terrylen- und Quarterrylenbisimide im Vergleich zu den Perylenbisimiden bedingt, da die Aggregationstendenz dieser Farbstoffe mit Vergrößerung des aromatischen Systems zunimmt. Weitere Modifikationsmöglichkeiten zur Änderung der Absorptionseigenschaften der Perylenfarbstoffe ergeben sich durch die Verbreiterung des Perylengerüsts in lateraler Richtung²¹ und die Einführung von Elektronendonoren (D) bzw.

Elektronenakzeptoren (A) am Perylenkern. Nach der Farbtheorie von König²² und Ismalsky²³ entsprechen die Perylenfarbstoffe der farbgebenden Anordnung



wobei in ihrer Grundstruktur die zentrale Donoreinheit fehlt und die Akzeptoren durch die Carbonylgruppen der Carbonsäureimideinheiten gebildet werden. Dadurch erfolgt eine verhältnismäßig kurzwellige Absorption. Durch Einführung eines Elektronendonors wird die Absorption der Perylenfarbstoffe bathochrom verschoben. Beispiele hierfür sind die in der Literatur bekannten aminosubstituierten Perylenbisimide²⁴ und Phenoxyderivate²⁵. In Abbildung 3 ist jeweils ein Vertreter dieser Gruppen gezeigt. Die Einführung eines Akzeptors hat eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionswellenlängen zur Folge.

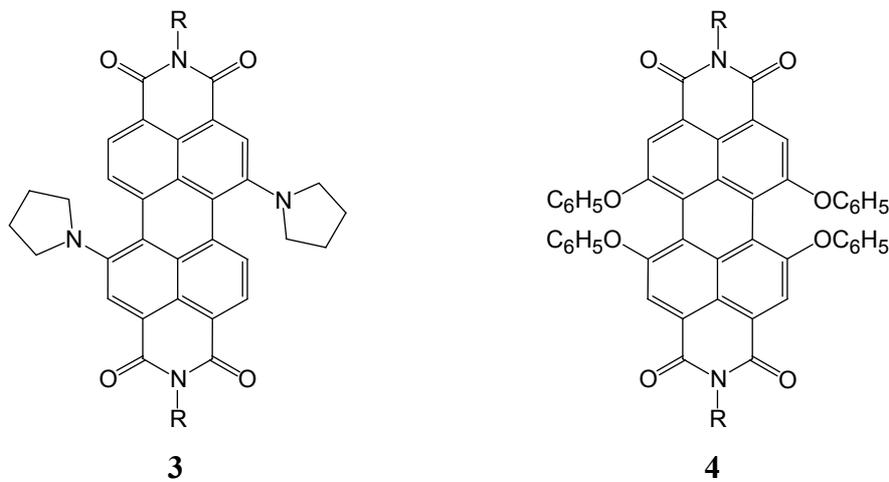


Abbildung 3: Amino- und phenoxy-substituierter Perylenfarbstoff **3** und **4** mit bathochrom verschobener Absorption.

1.2 Problemstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden folgende Zielsetzungen bearbeitet:

1. Entwicklung einer effizienten Synthesemethode zur Darstellung von Silikon-Bichromophoren anhand der Synthese von Perylen-Silikon-Bichromophoren und Untersuchung des Siloxankettenabbaus in Abhängigkeit vom Reaktionsmedium.
2. Synthese und Charakterisierung symmetrisch substituierter Silikon-Bichromophore mit Peryleneinheiten und symmetrisch substituierter Silikon-Bichromophore mit Benzoperyleneinheiten, sowie asymmetrisch substituierter Perylen-Benzoperylene-Silikon-Bichromophore.
3. Aufklärung des Reaktionsverlaufs der Kondensationsreaktion zur Bildung der Silikon-Bichromophore durch Nachweis von Zwischenprodukten mit Säureamidstruktur.
4. Spektroskopische Untersuchungen der Silikon-Bichromophore im Hinblick auf die Abstandsabhängigkeit der Chromophorwechselwirkungen.
5. Untersuchung eines neuen Synthesewegs zur Darstellung aminosubstituierter Perylenbisimide durch Substitution in Lösung des Amins.
6. Aufklärung des Substitutionsmusters der synthetisierten aminosubstituierten Perylenbisimide.
7. Reaktionskinetische Untersuchungen bezüglich
 - der Temperaturabhängigkeit der Umsetzungen zur Darstellung aminosubstituierter Perylenbisimide sowie bezüglich
 - der Abhängigkeit dieser Umsetzungen von verschiedenen Reaktionszusätzen.

8. Synthese und Charakterisierung verschiedener aminosubstituierter Perylenbisimide.
9. Untersuchung der Übertragbarkeit eines solchen Syntheseweges zur Darstellung von aminosubstituierten Naphthalbisimiden.

2 Theoretischer Teil

2.1 Perylenbisimide auf Silikonbasis

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Silikon-Bichromophore bestehen aus Perylen- bzw. Benzoperyleneinheiten, die über eine Silikonkette kovalent miteinander verbunden sind (vgl. z.B. Abbildung 5 in Kapitel 2.1.2). Dabei werden symmetrisch substituierte Bichromophore mit identischen endständigen Chromophoren von unsymmetrisch substituierten Bichromophoren mit verschiedenen Chromophoren an den Silikonkettenenden unterschieden. Durch Variation der Kettenlänge des Silikon-Spacers konnte der interchromophore Abstand verändert und die daraus resultierenden Auswirkungen auf die intramolekularen Chromophorwechselwirkungen sowie auf die optischen Eigenschaften der Verbindungen spektroskopisch untersucht werden.

2.1.1 Aminopropylterminierte Polydimethylsiloxane

Als Ausgangsverbindungen zur Synthese der Silikon-Bichromophore dienten aminopropylterminierte Polydimethylsiloxane (PDMS) verschiedener Kettenlängen. Ihre allgemeine Struktur ist in Abbildung 4 gezeigt. Wie in Kapitel 2.1.2 am Beispiel der symmetrisch substituierten Bichromophore dargestellt, wurden die Bichromophore durch eine Kondensationsreaktion mit den entsprechenden anhydridfunktionalisierten Perylenfarbstoffen gebildet.

	<i>n</i>	Bezeichnung
5a	1	—
5b	≈ 11 ⁱ	PDMS 1218 ⁱ
5c	≈ 40 ⁱ	PDMS 3345 ⁱ
5d	≈ 65 ⁱⁱ	PDMS 5000 ⁱⁱ
5e	≈ 150 ⁱ	PDMS 130160 ⁱ
5f	≈ 335 ⁱⁱ	PDMS 25000 ⁱⁱ
5g	≈ 400 ⁱⁱ	PDMS 30000 ⁱⁱ

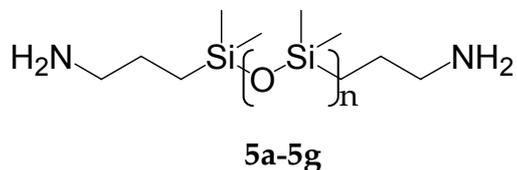


Abbildung 4: Allgemeine Strukturformel der aminopropylterminierten Polydimethylsiloxane **5b-5g**. Für $n = 1$ ergibt sich das Disiloxan **5a** mit der kürzest möglichen Kettenlänge.

Polymere besitzen im Gegensatz zu niedermolekularen Verbindungen kein einheitliches Molekulargewicht, da die Moleküle eines Polymers unterschiedliche Größen aufweisen.²⁶ Bei den eingesetzten PDMS liegen deshalb jeweils keine fixen Kettenlängen, sondern Kettenlängenverteilungen vor, sodass für die Anzahl n der sich wiederholenden Dimethylsiloxaneinheiten ein Mittelwert angegeben ist. Demzufolge wird auch ihr Molekulargewicht als Mittelwert der Verteilung angegeben.

ⁱ n und Bezeichnung nach Angabe des Herstellers (Wacker Chemie AG).

ⁱⁱ n berechnet aus Molekulargewichtsangabe der Bezugsfirma (ABCR GmbH & Co. KG); $M(\mathbf{5d}) = 5000 \text{ g/mol}$, $M(\mathbf{5f}) = 25000 \text{ g/mol}$, $M(\mathbf{5g}) = 30000 \text{ g/mol}$. Bezeichnung gewählt nach entsprechender Molekulargewichtsangabe [g/mol].

Dabei resultieren je nach Berechnungsgrundlage verschiedene Mittelwerte. Vier gebräuchliche Mittelwerte sind in den Gleichungen (1) – (4) definiert. M_n ist das Zahlenmittel, bei M_w handelt es sich um das Gewichtsmittel, M_z ist das Zentrifugenmittel und M_{z+1} das erweiterte Zentrifugenmittel.

$$M_n = \frac{\sum_i N_i \times M_i}{\sum_i N_i} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i^2}{\sum_i N_i \cdot M_i} \quad (2)$$

$$M_z = \frac{\sum_i N_i \times M_i^3}{\sum_i N_i \times M_i^2} \quad (3)$$

$$M_{z+1} = \frac{\sum_i N_i \times M_i^4}{\sum_i N_i \times M_i^3} \quad (4)$$

Eine weitere wichtige Größe bei der Beschreibung von polymeren Verbindungen ist die Polydispersivität PD . Sie beschreibt die Breite der Verteilung und ist durch

$$PD = \frac{M_w}{M_n} \quad (5)$$

gegeben. Je näher dieser Wert bei 1 liegt, desto geringer sind die Größen- und Gewichtsunterschiede der einzelnen Polymere. Eine Ausnahme bilden Proteine und DNA-Moleküle mit einer PD von genau 1. Proteine müssen wegen ihrer definierten Funktionalität in biologischen Organismen jeweils einheitlich sein, was somit auch für die DNA als Informationsträger der Proteinsynthese zwingend

gilt. Der *PD*-Wert statistischer Polymere, die beispielsweise durch eine radikalische Polymerisation synthetisiert werden, liegt bei ungefähr 2.

Eine moderne und etablierte Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts polymerer Verbindungen ist die Gelpermeationschromatographie (GPC). Dabei wird die Lösung des Polymers, in der die Polymerketten als statistische Knäuels vorliegen, über eine Matrix mit Porenstruktur chromatographiert, woraufhin die Polymermoleküle in Abhängigkeit von ihrer Größe in Lösung unterschiedlich stark in die Poren dieser Matrix diffundieren. Kleine Moleküle mit einem geringen Volumen in Lösung und niedrigem Molekulargewicht diffundieren stärker in die Poren ein und werden somit nach einer langen Retentionszeit eluiert. Bei großen Polymermolekülen verhält es sich entsprechend umgekehrt. Mit Hilfe von Vergleichswerten von Polymerproben mit bekanntem Molekulargewicht kann das Molekulargewicht bzw. die einzelnen Molekulargewichtsmittel der zu untersuchenden Polymerprobe in Relation dazu berechnet werden. Mit dieser Methode können auch Polymergemische getrennt und die Molekulargewichte der einzelnen Komponenten bestimmt werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war der Einsatz der GPC-Analytik neben der Molekulargewichtsbestimmung von polymeren Edukten und Produkten vor allem eine zentrale Methode zur Untersuchung und Beurteilung von Syntheserouten zur Darstellung der Silikon-Bichromophore, deren Syntheseoptimierung einen Großteil dieser Dissertation darstellt.

Die durch GPC-Messungen bestimmten mittleren Molekulargewichte und *PD*-Werte der aminopropylterminierten Polydimethylsiloxane **5b-5g** sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

Tabelle 1: Übersicht der mittleren Molekulargewichte der aminopropylterminierten Polydimethylsiloxane **5b-5g**.

Verbindung	n	M_{ber} (n exakt) [g/mol]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_z [g/mol]	M_{z+1} [g/mol]
PDMS 1218 (5b)	≈ 11	990	1350	1560	1850	2220
PDMS 3345 (5c)	≈ 40	3141	3570	4840	6740	10600
PDMS 5000 (5d)	≈ 65	4994	4990	9360	14900	20500
PDMS 130160 (5e)	≈ 150	11298	13100	25000	39400	53000
PDMS 25000(5f)	≈ 335	25016	22900	37600	54600	70700
PDMS 30000 (5g)	≈ 400	29837	29000	49700	72900	95300

Das Molekulargewicht in der dritten Tabellenspalte (M_{ber}) wurde zu Vergleichszwecken unter der Annahme einer einheitlichen Kettenlänge des entsprechenden Wertes n berechnet. Es liegt im Bereich des zahlenmittleren Molekulargewichts M_n der GPC-Analytik. Dieses wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur Berechnung der Reaktionsansätze und als Bezugsgröße bei der Interpretation von Ergebnissen verwendet.

Tabelle 2: Übersicht der Polydispersivitäten (PD) der aminopropylterminierten Polydimethylsiloxane **5b-5g**.

Verbindung	n	PD
PDMS 1218 (5b)	≈ 11	1.16
PDMS 3345 (5c)	≈ 40	1.35
PDMS 5000 (5d)	≈ 65	1.87
PDMS 130160 (5e)	≈ 150	1.92
PDMS 25000(5f)	≈ 335	1.64
PDMS 30000 (5g)	≈ 400	1.71

Neben der GPC-Analytik liefert auch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wichtige Daten, die Auskunft über die Kettenlänge des Polymers geben. Anhand des Signals der O-Si- CH_3 -Gruppen können polymere Edukte und Produkte bezüglich ihrer Kettenlänge verglichen werden (vgl. Tabelle 3). Bei dem gefundenen Integralwert dieses $^1\text{H-NMR}$ -Signals handelt es sich wegen der Uneinheitlichkeit der polymeren Verbindungen auch um einen Mittelwert.

*Tabelle 3: Übersicht der mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie gefundenen Protonen der Si- CH_3 -Einheiten der aminopropylterminierten Polydimethylsiloxane **5b-5g**.*

Verbindung	n	Gef. Si-CH_3	Ber. Si-CH_3 (n exakt)
PDMS 1218 (5b)	≈ 11	68	72
PDMS 3345 (5c)	≈ 40	203	246
PDMS 5000 (5d)	≈ 65	308	396
PDMS 130160 (5e)	≈ 150	557	906
PDMS 25000(5f)	≈ 335	—	2016
PDMS 30000 (5g)	≈ 400	—	2406

Zum Vergleich ist in der letzten Tabellenspalte die berechnete Anzahl der Protonen der Si- CH_3 -Einheiten aufgeführt. Sie wurde unter der Annahme einer einheitlichen Kettenlänge des entsprechenden Wertes n berechnet. Die Abweichung zwischen dem gefundenen und dem berechneten Wert nimmt mit steigender Kettenlänge stetig zu und ist durch die steigende Molekülgröße bedingt. Die molekulare Beweglichkeit sinkt mit zunehmender Kettenlänge, was schließlich zu einer unvollständigen Relaxation der PDMS-Moleküle während der routinemäßigen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Messung führt. Damit verbunden entstehen, wie in Tabelle 3 ersichtlich, maßgebliche Differenzen zu den berechneten Integralwerten. Aus diesem Grund sind für die Verbindungen **5f** und **5g** keine Werte mehr angegeben. In diesen Fällen weichen auch die Integralwerte der anderen Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

deutlich von den berechneten Werten ab, sodass sie damit nicht mehr verlässlich sind.

Bei den in der vorliegenden Arbeit diskutierten Synthesen variierte die Kettenlänge eines Produkts je nach Synthesemethode. Deshalb ist bei allen synthetisierten Silikon-Bichromophoren für die Anzahl n der sich wiederholenden Siloxaneinheiten stets der Wert des zugehörigen Edukts angegeben.

2.1.2 Synthese der symmetrisch substituierten Silikon-Bichromophore

Die symmetrisch substituierten Silikon-Bichromophore **7a-7g** und **9a-9d** wurden durch eine Kondensationsreaktion der Farbstoffkomponente **6** bzw. **8** mit dem entsprechenden aminopropylterminierten Dimethylsiloxan (Bis(propylamino)-disiloxan (**5a**) bzw. PDMS (**5b-5g**)) synthetisiert.

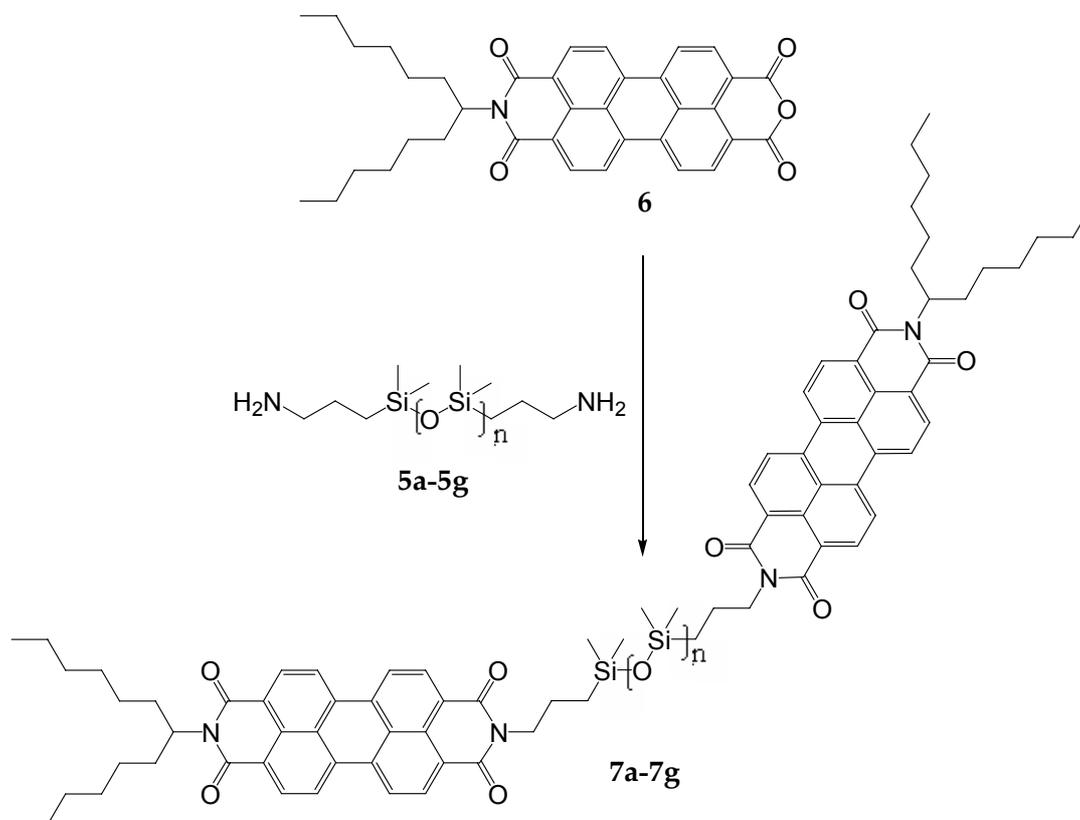


Abbildung 5: Allgemeines Syntheseschema zur Darstellung der Silikon-Bichromophore **7a-7g** mit Peryleneinheiten.

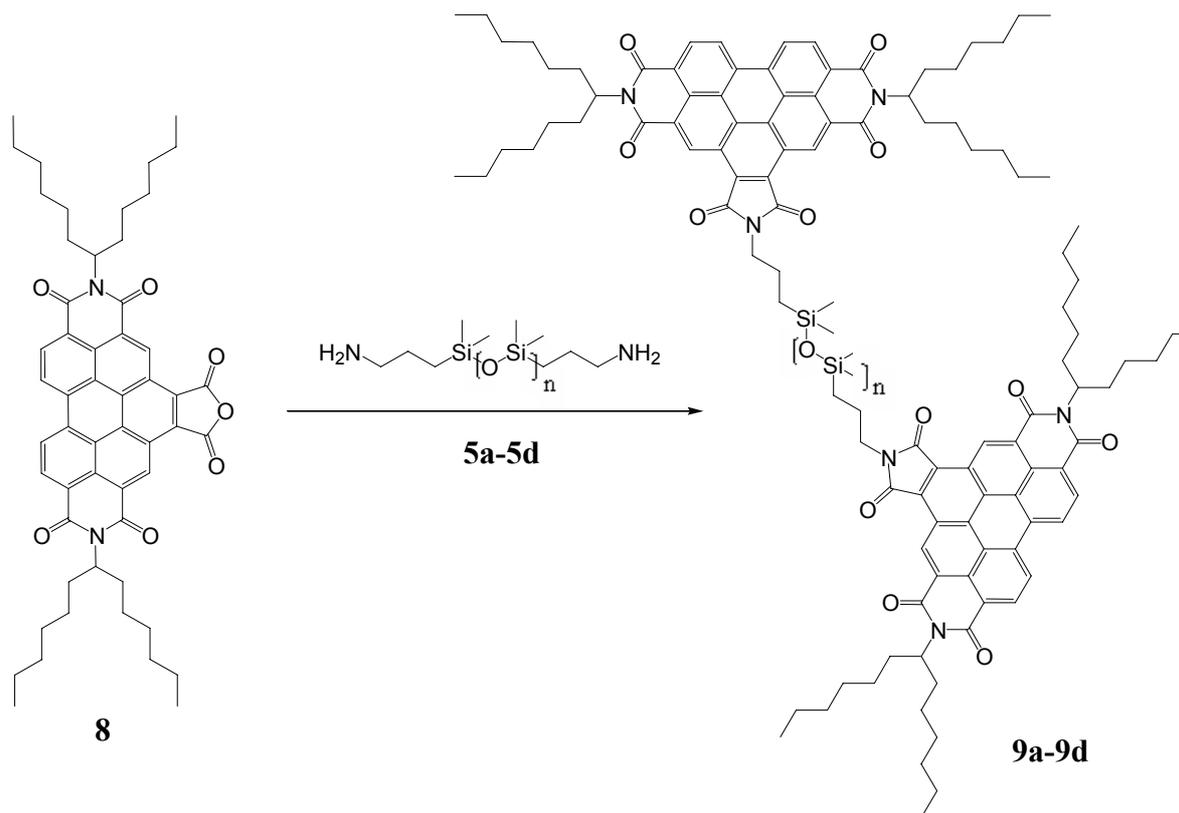


Abbildung 6: Allgemeines Syntheschema zur Darstellung der Silikon-Bichromophore **9a-9d** mit Benzoperyleneinheiten.

Solche Kondensationsreaktionen zwischen einem Perylenfarbstoff mit Anhydridfunktion und einem Amin werden in der Regel in Imidazol nach einer in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Heinz Langhals gut ausgearbeiteten und langjährig bewährten Synthesevorschrift durchgeführt.^{2,6,27} Die Synthese des Farbstoffs **1** erfolgte beispielsweise gemäß dieser Methode. Auch die Synthese der Silikon-Bichromophore gelang auf diesem Wege, musste jedoch wegen einer Spaltungsreaktion der Siloxanketten während der Synthese optimiert werden. Die Entwicklung einer effizienten Synthese mit geeigneter säulenchromatographischen Reinigung unter Berücksichtigung polymerspezifischer Besonderheiten bildete einen Großteil der präparativen Arbeit dieser Dissertation. Dabei wurden verschiedene Syntheserouten und säulenchromatographische Reinigungsmöglichkeiten untersucht, die jeweils im Detail in den Kapiteln 2.1.2.1-2.1.2.5 beschrieben sind.

2.1.2.1 Synthese der Silikon-Bichromophore in Imidazol

Gemäß Abbildung 5 in Kapitel 2.1.2 gelang die Synthese der Silikon-Bichromophore **7a-7d** durch eine Kondensationsreaktion in einer Imidazolschmelze. In den ersten Syntheseversuchen wurden die Reaktionen bei 150 °C und einer Reaktionszeit von 2.5-4 h durchgeführt. Nach einer noch nicht optimierten säulenchromatographischen Reinigung über basisches Aluminiumoxid mit Chloroform/Ethanol (80:1) als Eluent konnte in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Produkte eine weitere Komponente ähnlicher chemischer Struktur nachgewiesen werden, da die erwarteten Produktsignale jeweils in zweifacher Form auftraten. In Abbildung 7 ist dies am Beispiel des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (600 MHz, CDCl_3) des Bichromophors **7c** für das Signal der N- CH_2 -Gruppen und der α -CH-Gruppen dargestellt, die diesen Sachverhalt besonders gut zeigen.

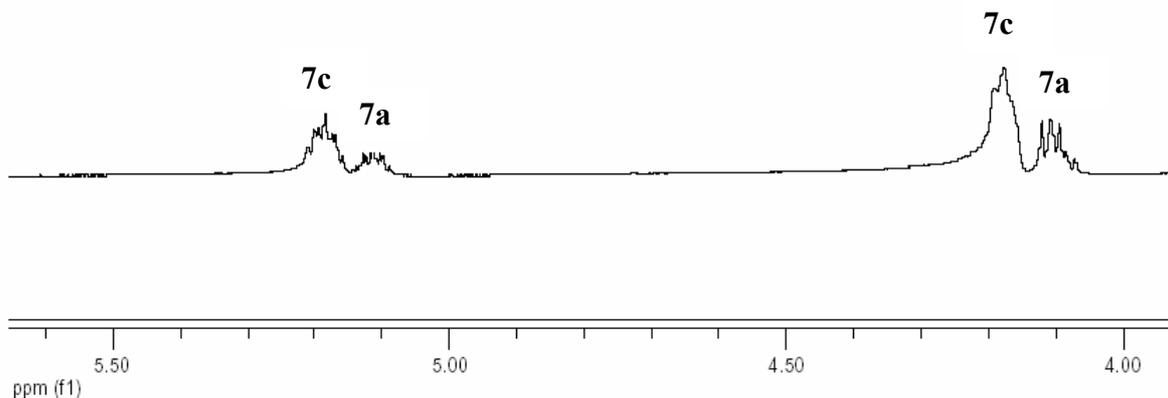


Abbildung 7: Teilbereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (600 MHz, CDCl_3) des Silikon-Bichromophors **7c** nach Synthese in Imidazol und säulenchromatographischer Reinigung über basisches Aluminiumoxid mit Chloroform/Ethanol (80:1).

Die chemischen Verschiebungen der hochfeldverschobenen Signale konnten durch Vergleich mit dem zuvor synthetisierten Silikon-Bichromophor **7a** mit dem kürzest möglichen Siloxan-Spacer (Disiloxan, $n = 1$; Synthese gemäß Reaktionsschema in Abbildung 5) zugeordnet werden. In Tabelle 4 sind die chemischen Verschiebungen der ^1H -NMR-Signale aus Abbildung 7 denen der isolierten Silikon-Bichromophore **7a** und **7c** gegenübergestellt.

*Tabelle 4: Übersicht der chemischen Verschiebungen δ der ^1H -NMR-Signale aus Abbildung 7 im Vergleich mit denen der isolierten Silikon-Bichromophore **7a** und **7c** (jeweils 600 MHz, CDCl_3).*

Verbindung	δ [ppm] CH_2 -N-Gruppe		δ [ppm] HC-N-Gruppe	
Gemisch	4.11	4.18	5.09-5.14	5.16-5.21
7a	4.09		5.09-5.13	
7c		4.16		5.15-5.22

Mit Hilfe von GPC-Messungen verschiedener in beschriebener Weise gereinigter Produkte konnte diese Zuordnung bestätigt werden. In den Abbildungen 8a-8c sind exemplarisch drei dieser Gelpermeationschromatogramme gezeigt. Neben einem hochmolekularen Produktsignal bei kurzer Retentionszeit (Signal 1) wurde stets auch ein Signal bei einer längeren Retentionszeit mit einem, gemäß der GPC-Gesetzmäßigkeiten (vgl. Kapitel 2.1.1), verhältnismäßig kleineren Molekulargewicht detektiert (Signal 2). Letzteres weist ein zahlenmittleres Molekulargewicht (M_n) im Bereich des Silikon-Bichromophors **7a** auf (vgl. Tabelle 5). Mit steigender Kettenlänge nimmt die Retentionszeit des langkettigen Produkts wie erwartet ab, sodass die beiden Signale zunehmend entlang der Ordinate separiert auftreten.

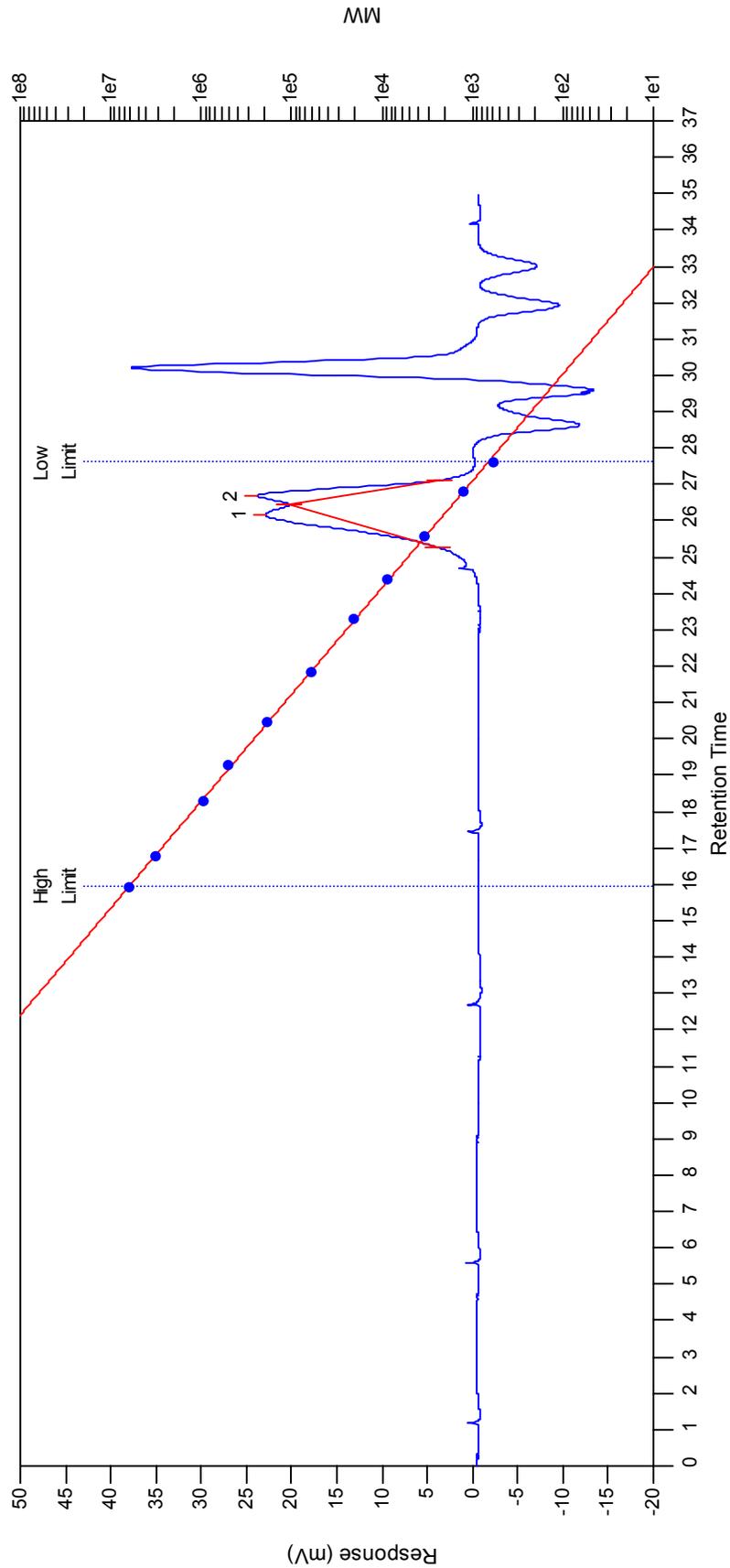


Abbildung 8a: Gelpermeationschromatogramm (RI-Detektor) des vorgereinigten Silikon-Bichromophors **7b** ($n \approx 11$).

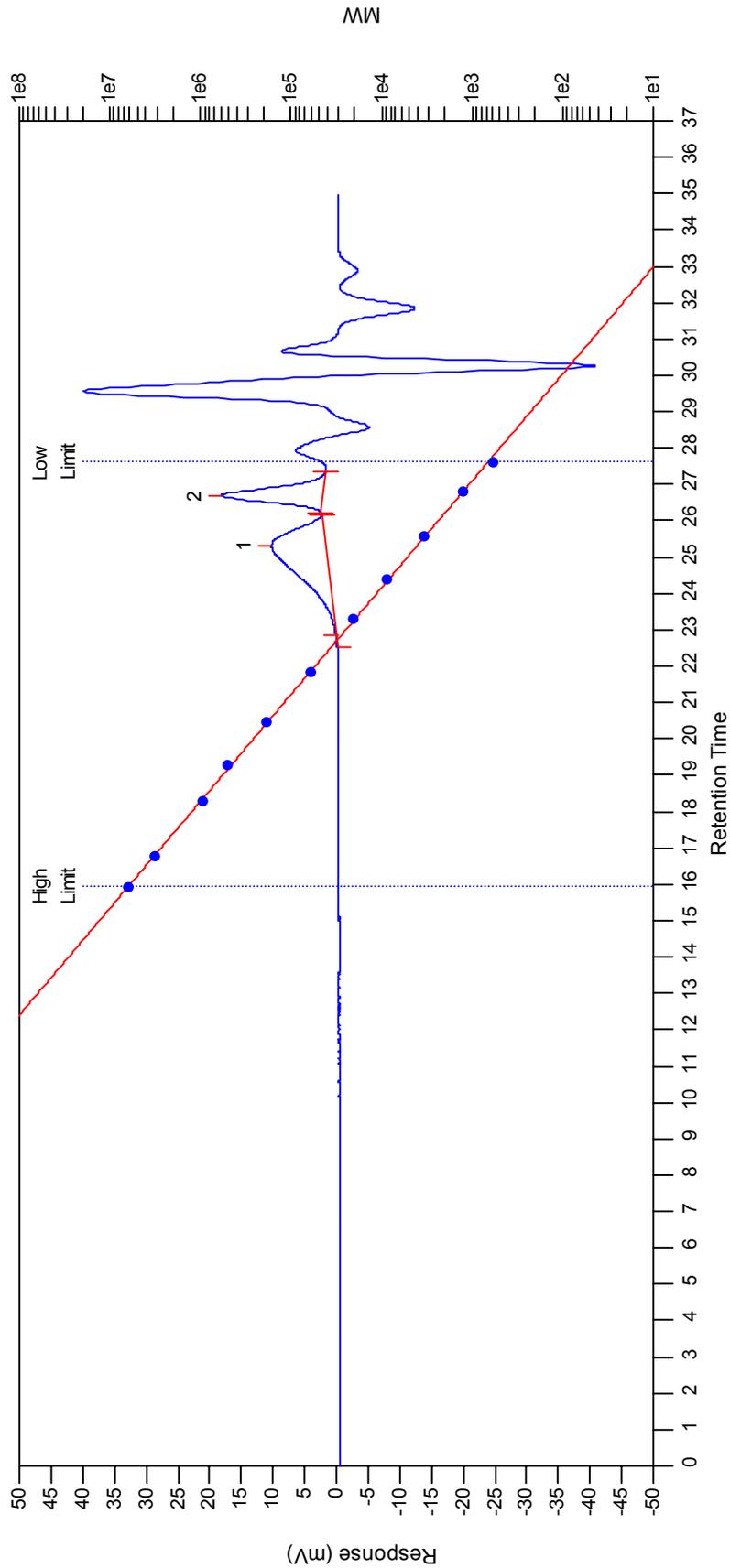


Abbildung 8b: Gelpermeationschromatogramm (RI-Detektor) des vorgereinigten Silikon-Bichromophors 7c ($n \approx 40$).

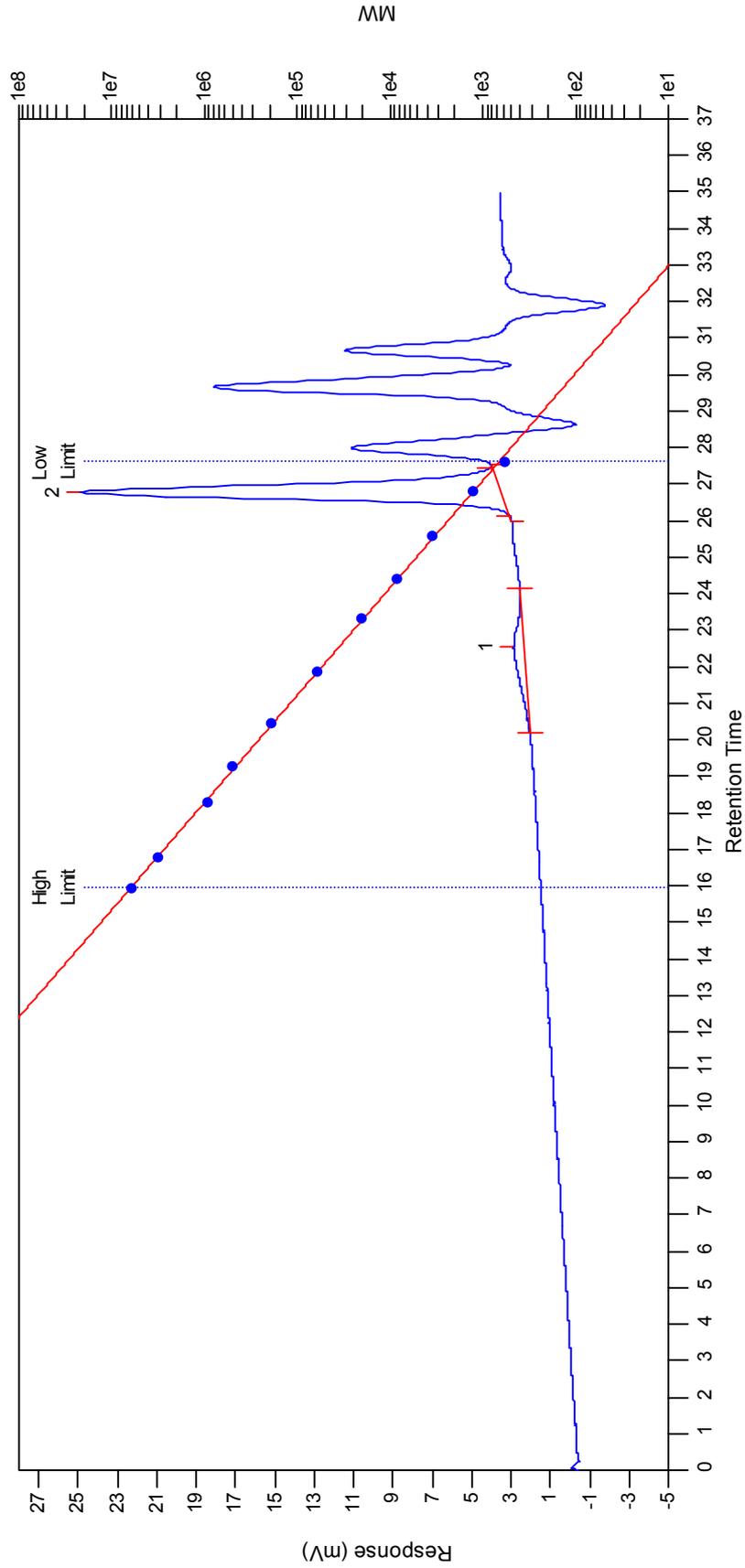


Abbildung 8c: Gelpermeationschromatogramm (RI-Detektor) des vorgereinigten Silikon-Bichromophors 7e ($n \approx 150$).

Tabelle 5: Übersicht der GPC-Daten des niedermolekularen Signals 2 der Gelpermeationschromatogramme aus den Abbildungen 8a-8c im Vergleich zum Silikon-Bichromophor **7a** mit Disiloxan-Spacer (M (**7a**, berechnet) = 1360 g/mol).

	M_n [g/mol]	PD
7a (Referenz)	1170	1.02
Signal 2 in Abb. 4a	1270	1.01
Signal 2 in Abb. 4b	1300	1.02
Signal 2 in Abb. 4c	1310	1.02

Bei dieser analytischen Methode ist entscheidend, dass der bichromophore Charakter dieser Verbindung anhand des Molekulargewichts eindeutig nachgewiesen werden konnte, wohingegen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren auch eine Interpretation monochromophorer Bruchstücke zulassen würden.

Die Isolierung des entstandenen kurzkettigen Silikon-Bichromophors **7a** mit anschließendem Direktnachweis gelang trotz verbesserter säulenchromatographischer Reinigung (neutrales Aluminiumoxid mit Chloroform/Ethylacetat (100:1)) in der vorliegenden Arbeit nicht. Wie in Kapitel 2.1.2.5 beschrieben, verteilt sich das polymere Produkt mit dem höheren R_f -Wert über weite Teile der Säulenmatrix. Dadurch enthielt der später eluierte kurzkettige Bichromophor stets Spuren des polymeren Produkts, wodurch die analytischen Ergebnisse nicht eindeutig bzw. besser waren als die beschriebene GPC- und $^1\text{H-NMR}$ -Analytik, welche die Bildung des kurzkettigen Vertreters **7a** bereits ausreichend belegen. Umgekehrt konnten die polymeren Bichromophore jedoch durch diese verbesserte säulenchromatographische Reinigung isoliert und charakterisiert werden.

Die Bildung des Silikon-Bichromophors **7a** während der Synthese der polymeren Bichromophore weist auf einen Abbau der Siloxankette hin. Die Tendenz für diesen Abbau steigt offensichtlich mit zunehmender Siloxankettenlänge, wie der Vergleich der Gelpermeationschromatogramme aus den Abbildungen 8a-8c zeigt. Eine

mögliche Erklärung für dieses Ergebnis wäre eine mit steigender Kettenlänge sinkende sterische Abschirmung der Siloxankette durch die Perylenchromophore, sofern der Kettenabbau beispielsweise durch einen nucleophilen Angriff der Imidazolmoleküle hervorgerufen würde. Der genaue Mechanismus für diesen Abbau ist jedoch noch unbekannt.

Polydimethylsiloxanketten gelten in der Regel wegen ihrer starken Si-O-Bindungen (Si-O: 101-118 kcal/mol; C-O: 86 kcal/mol)²⁸ als chemisch und thermisch stabile Verbindungen²⁹ mit Zersetzungstemperaturen bis zu 300-400 °C.³⁰ Dennoch ist ihr Abbau nicht ungewöhnlich. So können sie beispielsweise durch Hydroxylgruppen nucleophil bereits bei 100-120 °C zu kürzeren PDMS-Ketten und cyclischen PDMS-Strukturen abgebaut werden,³¹⁻³³ was dem beobachteten Abbau der Silikon-Bichromophore zum kurzkettingen Vertreter **7a** entsprechen würde. Aus diesem Grund ist es für Polydimethylsiloxane in Hochtemperaturanwendungen essentiell, dass sie keine ionischen Verunreinigungen enthalten.

Um den Abbau der Siloxanketten zu reduzieren, wurden die Synthesen der polymeren Silikon-Bichromophore **7b-7d** unter modifizierten Reaktionsbedingungen durchgeführt. Die Reaktionstemperatur wurde dabei auf 100 °C herabgesetzt und lag damit etwas über dem Schmelzpunkt von Imidazol (90 °C). Außerdem wurde die Reaktionszeit von 2.5-4 h auf 40 min verkürzt. In den Abbildungen 9a und 9b sind am Beispiel der Synthese des Silikon-Bichromophors **7b** die Auswirkungen der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen anhand von Gelpermeationschromatogrammen gezeigt. Die Synthese des Disiloxan-Bichromophors **7a** musste nicht modifiziert werden, da diese Verbindung bereits dem abgebauten Bichromophor entspricht.

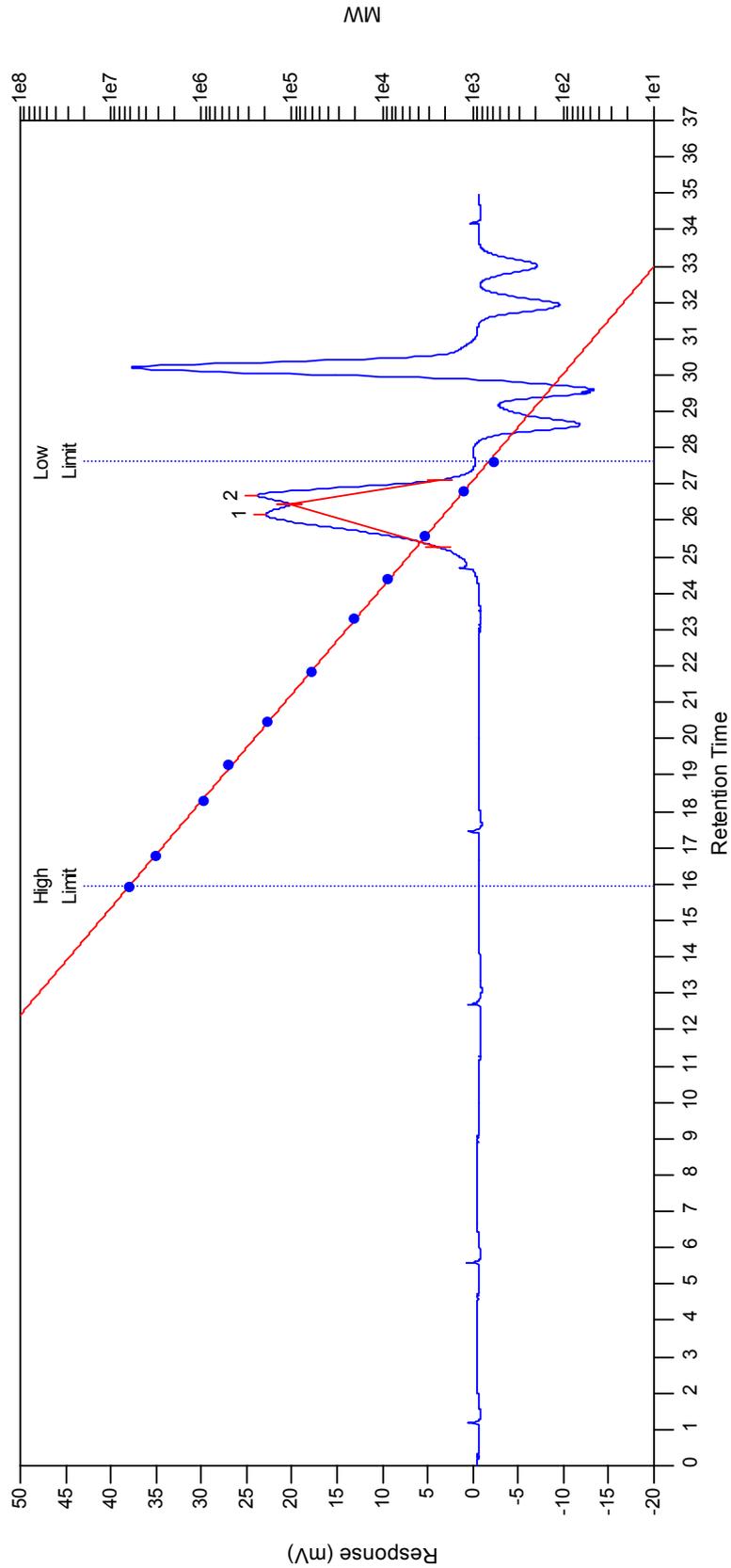


Abbildung 9a: Gelpermeationschromatogramm (RI-Detektor) des vorgereinigten Produkts der Synthese des Silikon-Bichromophors **7b** nach ursprünglicher Synthesevorschrift.

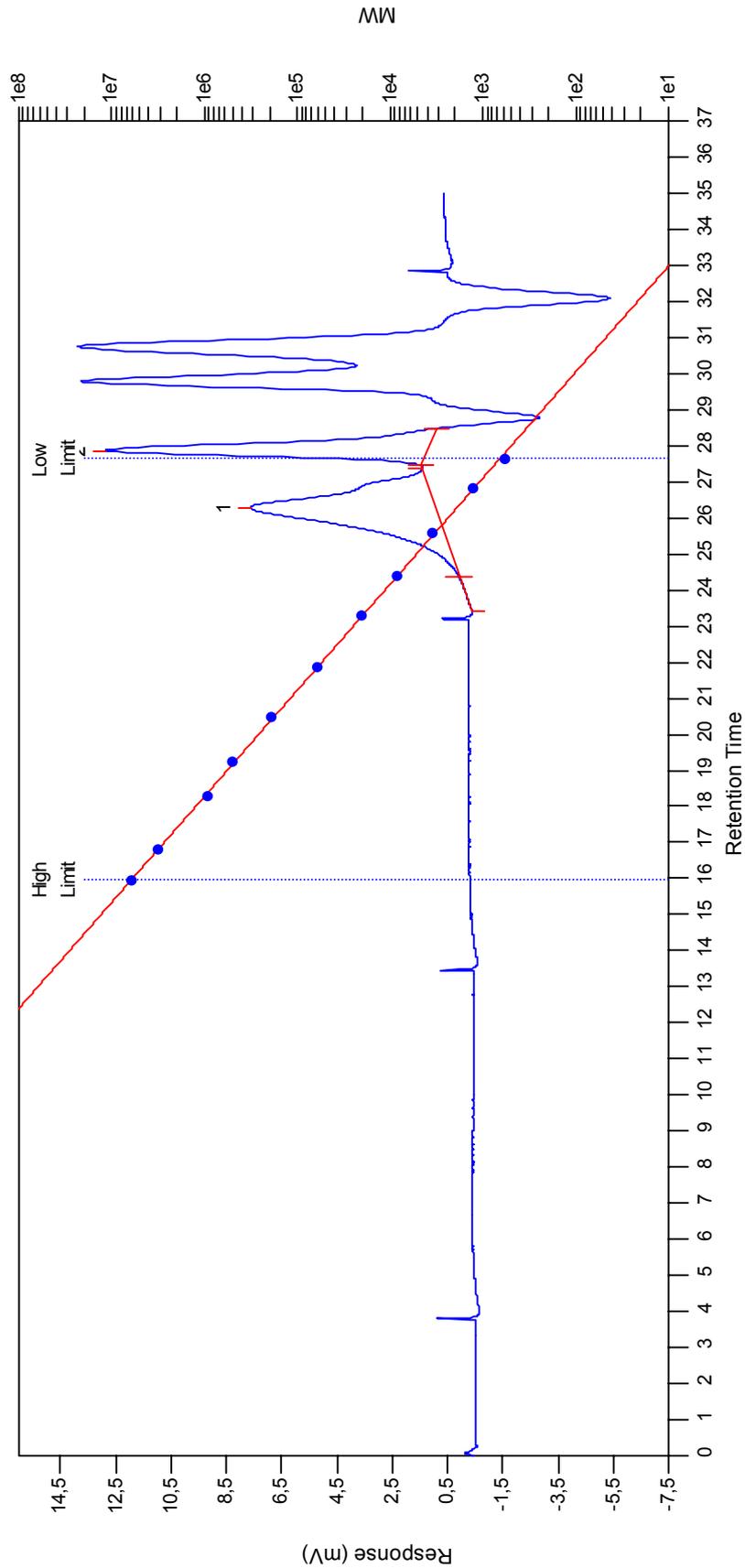


Abbildung 9b: Gelpermeationschromatogramm (RI-Detektor) des Rohprodukts der Synthese des Silikon-Bichromophors **7b** nach modifizierten Synthesebedingungen.

Das Rohprodukt der Synthese mit modifizierten Reaktionsbedingungen zeigt am polymeren Produktsignal (Signal 1) lediglich eine leichte Schulter bei längerer Retentionszeit, die dem abgebauten Disiloxan-Bichromophor zugeordnet werden kann. Das Signal 2 entspricht dabei nicht wie im Vergleichschromatogramm der ursprünglichen Synthesevorschrift und vorgereinigten Produktfraktion (Abbildung 9a) dem abgebauten Bichromophor, sondern dem nicht umgesetzten Edukt **6** (M_n (Signal2) = 640 g/mol, M_n (**6**) = 570 g/mol). Dieses Ergebnis zeigt, dass unter den modifizierten Synthesebedingungen der Abbau der Siloxankette deutlich reduziert, jedoch nicht vollständig verhindert werden kann. Die säulenchromatographische Reinigung der Produkte wurde ebenfalls verbessert (neutrales Aluminiumoxid mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethylacetat (100:1) im Gegensatz zu basischem Aluminiumoxid mit Chloroform/Ethanol (80:1) als Eluent), sodass das gebildete Abbauprodukt abgetrennt werden konnte.

Es wurden weitere zahlreiche Modifizierungen von Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer im Hinblick auf den Abbau der Siloxanketten während der Synthese der Silikon-Bichromophore **7b-7g** untersucht, wobei der Kettenabbau jedoch in allen Fällen nicht verhindert werden konnte. Bei Variation der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches stellte sich allerdings heraus, dass die zugegebene 2 N Salzsäure, die bei Kondensationsreaktionen zur Synthese von Perylenbisimiden in Imidazol üblicherweise zum Ausfällen des gebildeten Farbstoffs zugegeben wird, die Menge des Abbauprodukts **7a** zusätzlich erhöht, wenn sie zur noch lauwarmen Reaktionsmischung zugegeben wird. Diese Zugabe hat dabei einen deutlich größeren Einfluss auf die gebildete Menge des Abbauprodukts als eine Reduzierung der Reaktionstemperatur von 140 °C auf 100 °C und eine gleichzeitige Verkürzung der Reaktionsdauer von 60 min auf 40 min. Die Gelpermeationschromatogramme in den Abbildungen 10a-10d zeigen diesen Sachverhalt eindeutig.

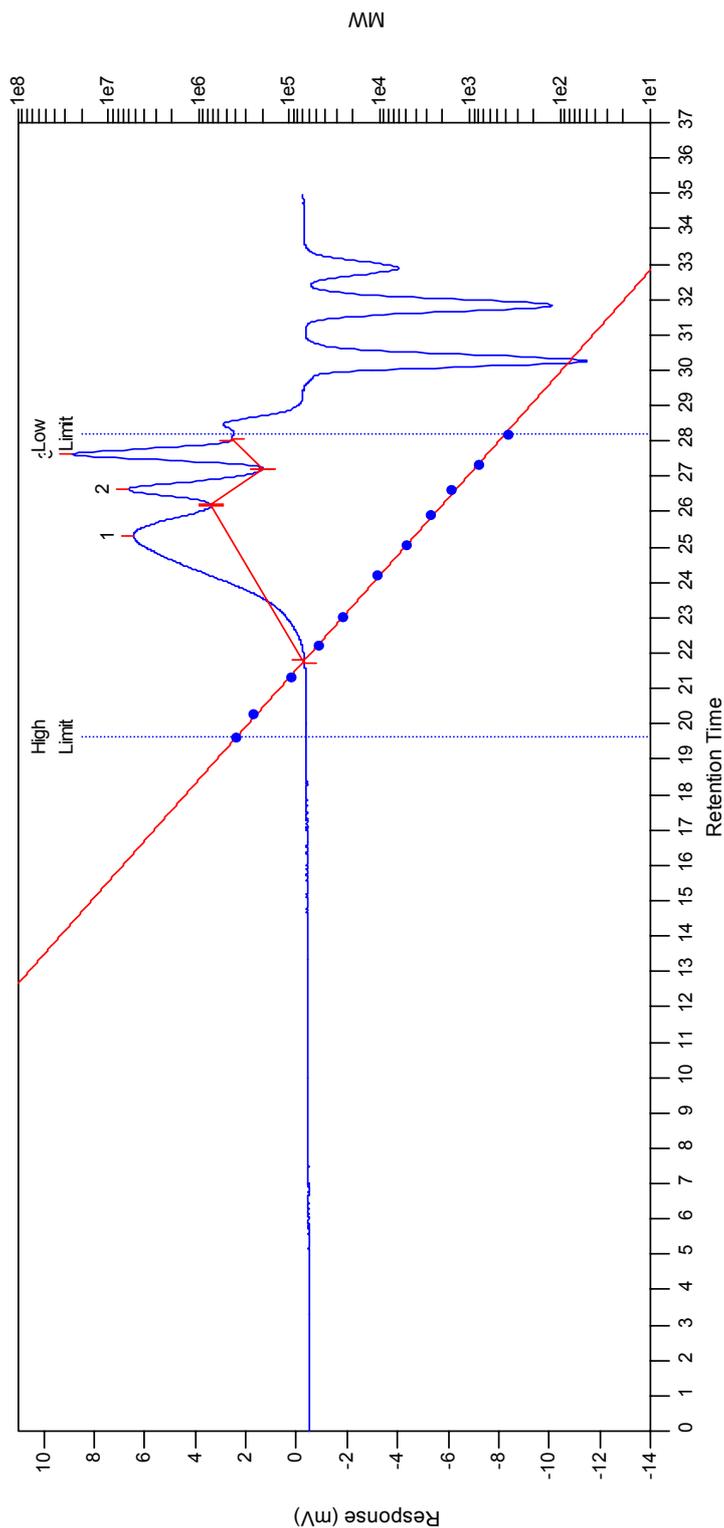


Abbildung 10a: Gelpermeationschromatogramm (RI-Detektor) des Rohprodukts der Synthese des Silikon-Bichromophors **7c** (140 °C, 60 min, 2 N HCl-Zugabe in Wärme). Signal 1: polymeres Rohprodukt, Signal 2: **7a** durch Kettenabbau, Signal 3: Farbstoffkomponente **6** (Zuordnung vgl. Tabelle 6).

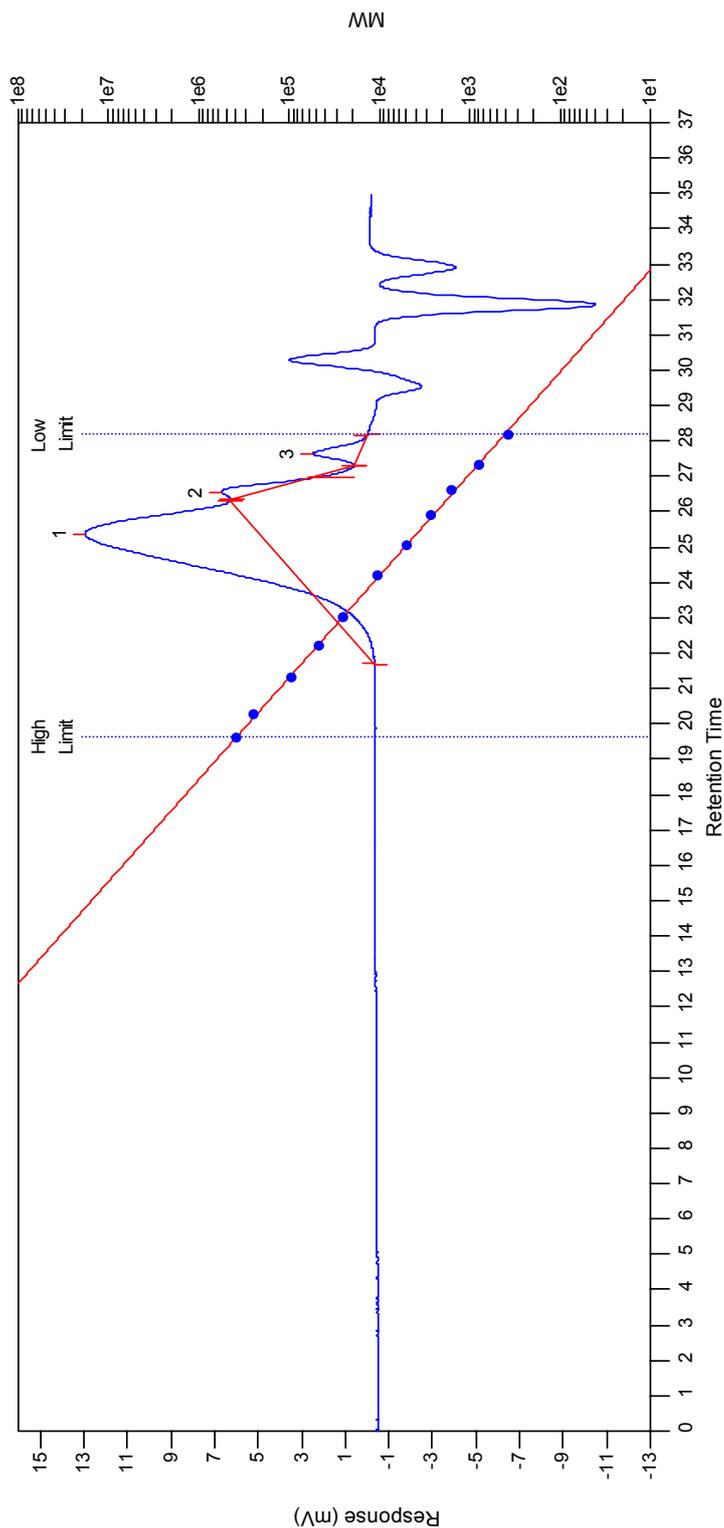


Abbildung 10b: Gelpermeationschromatogramm (RI-Detektor) des Rohprodukts der Synthese des Silikon-Bichromophors **7c** (140 °C, 60 min, 2 N HCl-Zugabe in Kälte). Signal 1: polymeres Rohprodukt, Signal 2: **7a** durch Kettenabbau, Signal 3: Farbstoffkomponente **6** (Zuordnung vgl. Tabelle 6).

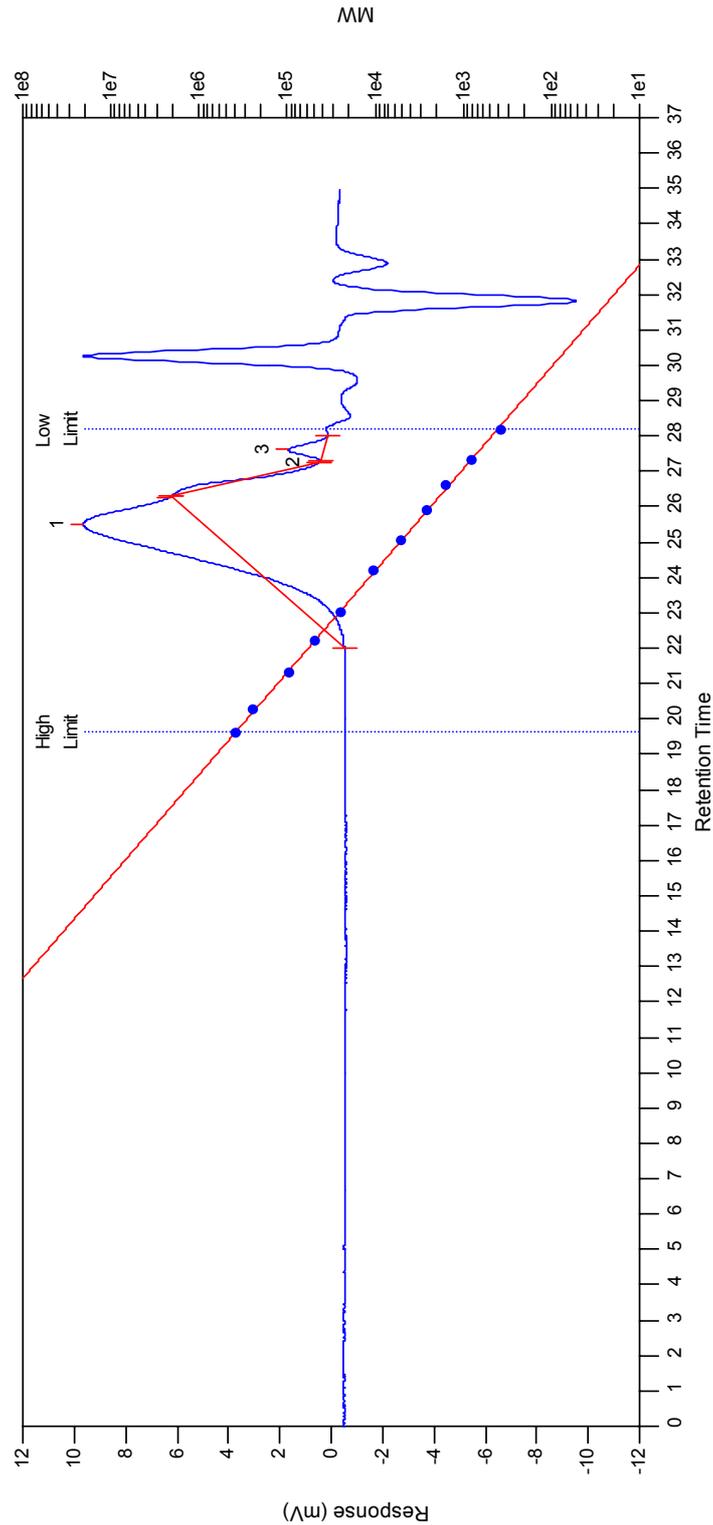


Abbildung 10c: Gelpermeationschromatogramm (RI-Detektor) des Rohprodukts der Synthese des Silikon-Bichromophors **7c** (100 °C, 40 min, 2 N HCl-Zugabe in Kälte). Signal 1: polymeres Rohprodukt, Signal 2: **7a** durch Kettenabbau, Signal 3: Farbstoffkomponente **6** (Zuordnung vgl. Tabelle 6).

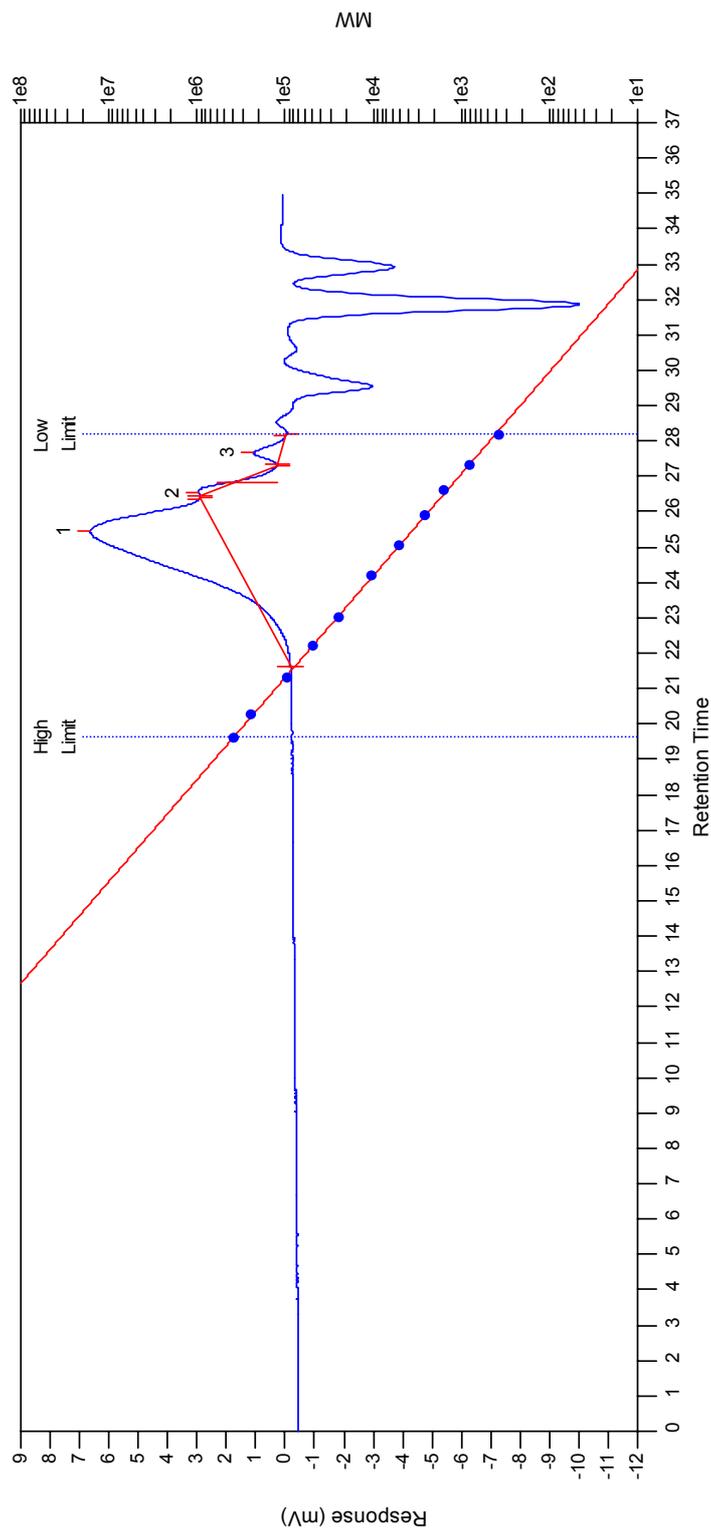


Abbildung 10d: Gelpermeationschromatogramm (RI-Detektor) des Rohprodukts der Synthese des Silikon-Bichromophors **7c** (140 °C, 60 min, keine 2 N HCl-Zugabe). Signal 1: polymeres Rohprodukt, Signal 2: **7a** durch Kettenabbau, Signal 3: Farbstoffkomponente **6** (Zuordnung vgl. Tabelle 6).

Ohne die Zugabe der 2 N Salzsäure (Abbildung 10d) ist der stets eintretende Kettenabbau durch das Reaktionsmedium Imidazol sichtbar. Die Signale 2 und 3 wurden wie oben beschrieben durch einen Molekulargewichtsvergleich den Verbindungen **7a** (Signal 2) und **6** (Signal 3) zugeordnet. Da sie in den Chromatogrammen in den Abbildungen 10a-10d teilweise sehr stark überlappen und damit eine Molekulargewichtsbestimmung nicht mehr möglich war, sind in Tabelle 6 zusätzlich die jeweils gefundenen maximalen Retentionszeiten (RT_{max}) der Signale 2 und 3 den Retentionszeiten der Vergleichsverbindungen **7a** und **6** bei gleichem Systemdruck als Nachweis der Zuordnung gegenübergestellt.

***Tabelle 6:** Übersicht der Retentionszeiten der Signale 2 und 3 der Chromatogramme aus den Abbildungen 10a-10d im Vergleich mit den Retentionszeiten der Referenzverbindungen **7a** und **6**.*

Signal	RT_{max} [min]
Signal 2 in Abb. 6a	26.63
Signal 2 in Abb. 6b	26.57
Signal 2 in Abb. 6c	27.23
Signal 2 in Abb. 6d	26.57
7a	26.63
Signal 3 in Abb. 6a	27.62
Signal 3 in Abb. 6b	27.65
Signal 3 in Abb. 6c	27.62
Signal 3 in Abb. 6d	27.33
6	27.68

Da der Kettenabbau der Siloxanketten nicht vollständig verhindert werden konnte, eignet sich Imidazol nicht als Reaktionsmedium für die Synthese von Silikon-Bichromophoren. Die Synthesen der Silikon-Bichromophore **7e-7g** mit sehr langen Siloxanketten ($n \approx 150, 335$ und 400) und damit erhöhter Abbautendenz wurden nicht in Imidazol durchgeführt. Stattdessen wurden zunächst Untersuchungen mit alternativen Reaktionsmedien für diese und weitere Synthesen durchgeführt. Auf die Zugabe von 2 N Salzsäure wurde dabei auf Grund der in diesem Kapitel diskutierten Ergebnisse stets verzichtet.

2.1.2.2 Synthese der Silikon-Bichromophore in Ethylenglykol

Da die Synthesen der Silikon-Bichromophore **7a-7g** in Imidazol mit einem Kettenabbau der Siloxan-Spacer verbunden sind (Kapitel 2.1.2.1), wurden diese Synthesen gemäß Abbildung 5 (Kapitel 2.1.2) in dem alternativen Reaktionsmedium Ethylenglykol untersucht, das ebenfalls bei Kondensationsreaktionen von Perylenfarbstoffen gebräuchlich ist. Dabei konnte mit Hilfe von GPC-Messungen festgestellt werden, dass ein Abbau der Siloxankette nur bei Zugabe von 2 N Salzsäure bei der Aufarbeitung der noch lauwarmen Reaktionsmischung erfolgt. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der Synthesen in Imidazol, sodass bei den Synthesen in Ethylenglykol auf die Säurezugabe bei der Aufarbeitung verzichtet wurde.

Die Silikon-Bichromophore **7a-7e** wurden in diesem Reaktionsmedium aus **6** und dem entsprechenden aminopropylterminierten Dimethylsiloxan (**5a-5e**) in 2 h bei 150 °C synthetisiert und säulenchromatographisch gereinigt. Die geringe Löslichkeit der Farbstoffkomponente **6** in Ethylenglykol führte dabei allerdings zu niedrigen Ausbeuten, da sich **6** auch bei der Reaktionstemperatur von 150 °C bis zum Ende der Synthese nicht vollständig löste. Somit betrug die Ausbeute bei der Synthese von **7a** in Imidazol 92%, in Ethylenglykol dagegen 17%. Aus diesem Grund wurde die Synthesemethode zur Darstellung der langkettigen Silikon-Bichromophore **7f** und **7g** ($n \approx 335$ und 400) sowie der Benzoperylen-Bichromophore **9a-9d** weiter optimiert.

2.1.2.3 Synthese der Silikon-Bichromophore in Toluol

Auf Grund der Ergebnisse der Kapitel 2.1.2.1 und 2.1.2.2 wurden die Synthesen der Silikon-Bichromophore mit Peryleneinheiten in Toluol als Reaktionsmedium untersucht. Dabei handelt es sich nicht um ein für Kondensationsreaktionen von Perylenfarbstoffen gebräuchliches Lösemittel. Da sich Farbstoffkomponente **6** darin

jedoch sehr gut löste und keine Kettenspaltungsreaktionen des Siloxan-Spacers wie in Imidazol zu erwarten waren, wurde es als potentiell Lösemittel für die Synthesen der Silikon-Bichromophore ausgewählt.

In diesem Reaktionsmedium wurden die Silikon-Bichromophore **7a** und **7b** sowie der Benzoperylen-Bichromophor **9a** in 4 h bei 140 °C gemäß Abbildung 5 bzw. Abbildung 6 (Kapitel 2.1.2) synthetisiert und säulenchromatographisch gereinigt. Ein Abbau der Siloxankette konnte dabei nicht beobachtet werden. Auch bei diesen Synthesen wurde auf die Zugabe von 2 N Salzsäure bei der Aufarbeitung der Reaktionslösungen verzichtet und das jeweilige Rohprodukt durch destillative Entfernung des Lösemittels erhalten. Im Fall der Synthese des Perylenbichromophors **7a** wurde das Produkt nach säulenchromatographischer Reinigung mit einer Ausbeute von 68% erhalten, in Ethylenglykol betrug die Ausbeute dieses Produkts 17% und in Imidazol 92%. Damit konnte die Ausbeute im Vergleich zu den Synthesen in Ethylenglykol verbessert werden, wobei sie jedoch niedriger als bei den Synthesen in Imidazol war. Des Weiteren wurde anhand des polymeren Bichromophors **7b** festgestellt, dass im Reaktionsmedium Toluol im Gegensatz zu Ethylenglykol bevorzugt kurze Siloxanketten zum Bichromophor reagieren. Dies zeigt der Vergleich der ermittelten Molekulargewichte und Integralwerte der ¹H-NMR-Signale der O₂-Si-CH₃-Gruppen des in beiden Reaktionsmedien synthetisierten Bichromophors **7b** (Tabelle 7).

*Tabelle 7: Übersicht der ermittelten Molekulargewichte M_n und Integralwerte der ¹H-NMR-Signale der O₂-Si-CH₃-Gruppen des Silikon-Bichromophors **7b** aus der Synthese in Ethylenglykol und Toluol.*

Reaktionsmedium	M_n [g/mol]	Integralwert O ₂ -Si-CH ₃ (¹ H-NMR)
Ethylenglykol	2040	57
Toluol	1400	26

Eine mögliche Erklärung für dieses Ergebnis könnte der niedrigere Siedepunkt von Toluol (111 °C) im Vergleich zu Ethylenglykol (197 °C) sein, der eine geringere Reaktionstemperatur zur Folge hat. Dies könnte zur bevorzugten Reaktion kurzer Siloxanketten führen, die mit einer geringeren intrinsischen Verdünnung durch die Siloxaneinheiten eine höhere Reaktivität als die längeren Ketten aufweisen.

Damit eignet sich Toluol zwar wegen seiner sehr guten Löseeigenschaften für die Farbstoffkomponente **6** und seines inerten Verhaltens bezüglich des Siloxankettenabbaus für die Synthesen der Silikon-Bichromophore, muss jedoch für die Synthesen der Bichromophore mit langen Siloxanketten ersetzt werden.

2.1.2.4 Synthese der Silikon-Bichromophore in homogener Festphase der Edukte

Das in Kapitel 2.1.2.3 diskutierten Reaktionsmedium Toluol eignet sich zwar für die Synthesen der Silikon-Bichromophore, wobei dabei jedoch bevorzugt Vertreter mit kurzen Siloxanketten gebildet werden. Damit wurde zur Synthese langkettiger Bichromophore eine weitere Anforderung zur Optimierung der Silikon-Bichromophorsynthesen gestellt. Da die hochmolekularen Siloxanedukte bereits wegen der hohen intrinsischen Verdünnung der Aminogruppen durch die langen Siloxanketten weniger reaktiv als die entsprechend niedermolekularen PDMS sind, würde sich die Synthese in Lösung zusätzlich negativ auf diese Reaktivität auswirken. Deshalb wurde untersucht, ob die Synthese der Silikon-Bichromophore auch in Substanz der Edukte ohne Lösemittel gelingt.

Um eine gute Durchmischung der Edukte zu erhalten, wurden diese zunächst in Chloroform bei Raumtemperatur gelöst und das Lösemittel anschließend destillativ am Rotationsverdampfer entfernt. Dadurch entstand eine homogenisierte Festphase der Edukte mit großer Oberfläche. Diese wurde 4 h bei 180 °C erhitzt. Da sich sowohl die Farbstoffkomponenten **6** und **8** wie auch die aminopropylterminierten Dimethylsiloxane **5a-5g** durch eine sehr hohe thermische Stabilität auszeichnen, konnte eine hohe Reaktionstemperatur zur Begünstigung der Ausbeuten gewählt

werden. Die Ausbeute des Silikon-Bichromophors **7a** betrug hierbei 81% und konnte damit im Vergleich zu den entsprechenden Synthesen in Ethylenglykol (17%) und Toluol (68%) verbessert werden. Die hohe Ausbeute der Synthese in Imidazol konnte dabei zwar nicht erreicht werden (92%/7a), jedoch findet im Gegensatz dazu bei den Synthesen in Substanz sowie bei den Synthesen in Ethylenglykol und Toluol (Kapitel 2.1.2.2 und 2.1.2.3) kein Abbau der Siloxanketten statt. Zudem gelang bei dieser Synthesemethode auch die Darstellung der langkettigen Silikon-Bichromophore **7f** und **7g** ($n \approx 335$ und 400), da wie im Fall der Synthesen in Ethylenglykol auch hierbei lange Siloxanketten zur Reaktion neigen (Tabelle 8).

***Tabelle 8:** Übersicht der ermittelten Molekulargewichte M_n und Integralwerte der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der $\text{O}_2\text{-Si-CH}_3$ -Gruppen des Silikon-Bichromophors **7b** aus der Synthese in Ethylenglykol, Toluol und homogener Festphase der Edukte.*

Reaktionsmedium	M_n [g/mol]	Integralwert $\text{O}_2\text{-Si-CH}_3$ ($^1\text{H-NMR}$)
Ethylenglykol	2040	57
Toluol	1400	26
Festphase	1950	50

Neben den Perylen-Bichromophoren **7a-7g** konnten auch die Benzoperylen-Bichromophore **9a-9d** und der asymmetrisch substituierte Silikon-Bichromophor **10b** (Kapitel 2.1.3.2) synthetisiert und säulenchromatographisch gereinigt werden. Im Rahmen der Untersuchungen der vorliegenden Arbeit kann damit zusammenfassend gesagt werden, dass sich die Synthese in homogener Festphase der Edukte am besten zur effizienten Darstellung der Silikon-Bichromophore eignet.

Bei der Herstellung der homogenen Festphase der Edukte **5a** und **6** zur Synthese des Silikon-Bichromophors **7a** konnte bei der Zugabe der Komponente **5a** zur orangefarbenen Lösung von **6** in Chloroform eine sofortige leicht rötliche Verfärbung der Lösung erkannt werden. Diese Beobachtung wurde auch bei der Synthese von **7a** in Toluol (Kapitel 2.1.2.3) gemacht. Die Farbe der rötlichen Lösung von **6** in Toluol wurde dabei durch Zugabe der Disiloxankomponente **5a** intensiver.

Diese Farbänderung deutet auf die in Kapitel 2.1.4.1 beschriebenen Excitonen-Wechselwirkungen hin, die durch räumliche Nähe von Chromophoren eines bi- oder multichromophoren Systems entstehen und Änderungen der optischen Eigenschaften der Farbstoffe zur Folge haben. Diese können bereits mit dem menschlichen Auge wahrgenommen werden. Die Erklärung mit Hilfe der Excitonen-Wechselwirkungen basiert jedoch auf der Tatsache, dass die beiden chromophoren Einheiten des Silikon-Bichromophors **7a** bereits unmittelbar nach dem Zusammenführen der Edukte in Lösung bei Raumtemperatur über den Disiloxan-Spacer kovalent miteinander verbunden werden. Für diese Theorie spricht auch die Tatsache, dass die Intensität dieser Farbänderung im gleichen Versuch mit polymeren Siloxanketten ($n > 1$) mit steigender Kettenlänge abnahm und ab $n \approx 40$ nicht mehr mit dem bloßen Auge wahrgenommen werden konnte. Dies stünde mit einem durch den größeren interchromophoren Abstand schwächer werdenden Excitonen-Effekt (vgl. Kapitel 2.1.4.1) im Einklang. Es könnte aber auch durch die mit steigender Siloxankette sinkende Reaktivität der Silikon-Spacer bedingt sein, da die Aminogruppen im Polymer mit zunehmender Kettenlänge stärker intrinsisch durch das Polymer verdünnt werden.

Bei der Bildung des Bichromophors wäre zunächst eine Monoamidstruktur durch Reaktion der Aminofunktion des Disiloxans **5a** mit einem Carbonylkohlenstoffatom der Anhydridgruppe der Farbstoffkomponente **6** denkbar. Dadurch würde der Bichromophor **11** mit zweifacher Monoamidstruktur entstehen, der durch Erhitzen bei 180 °C partiell zum Silikon-Bichromophor **7a** cyclisiert (Abbildung 11).

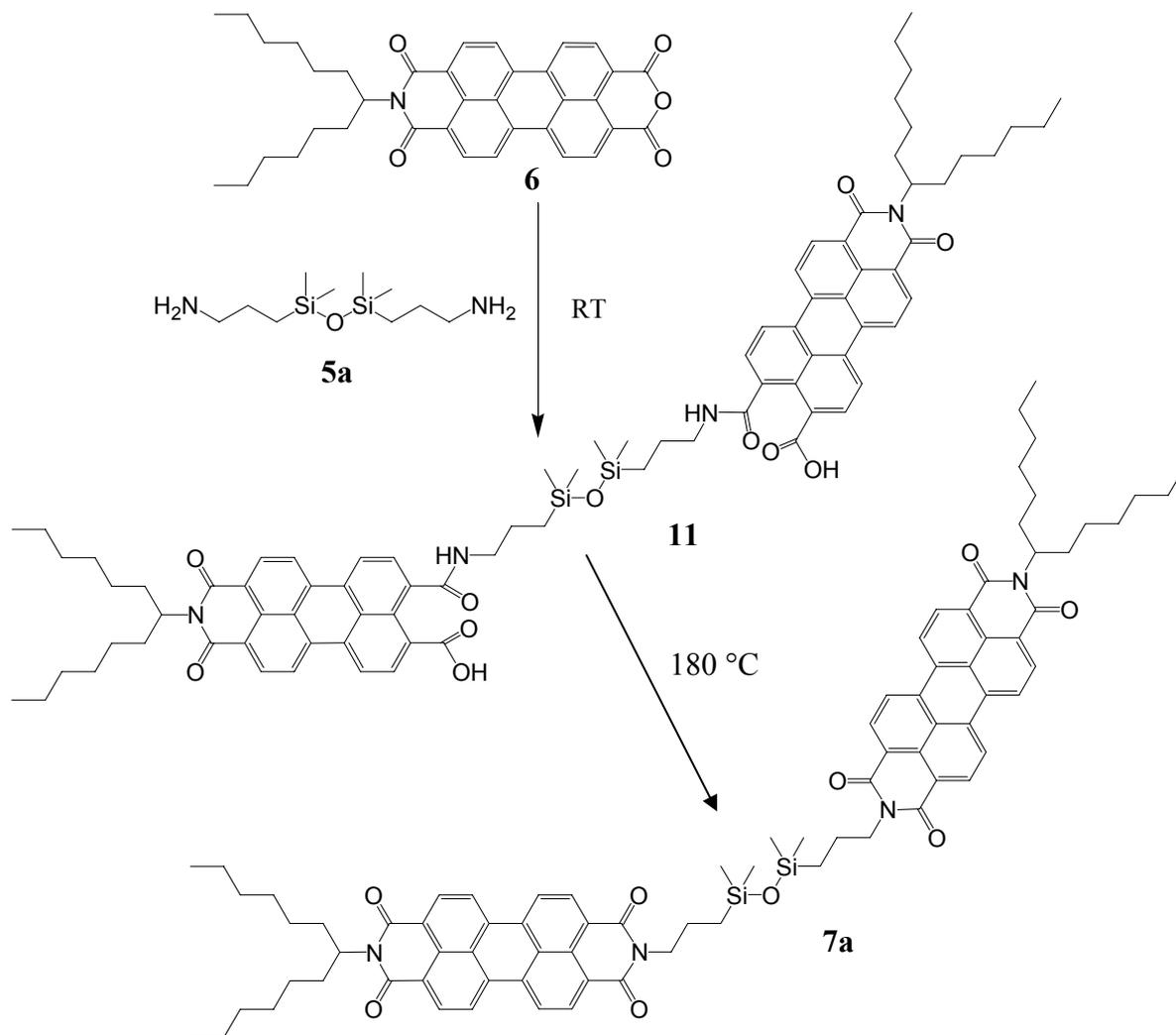
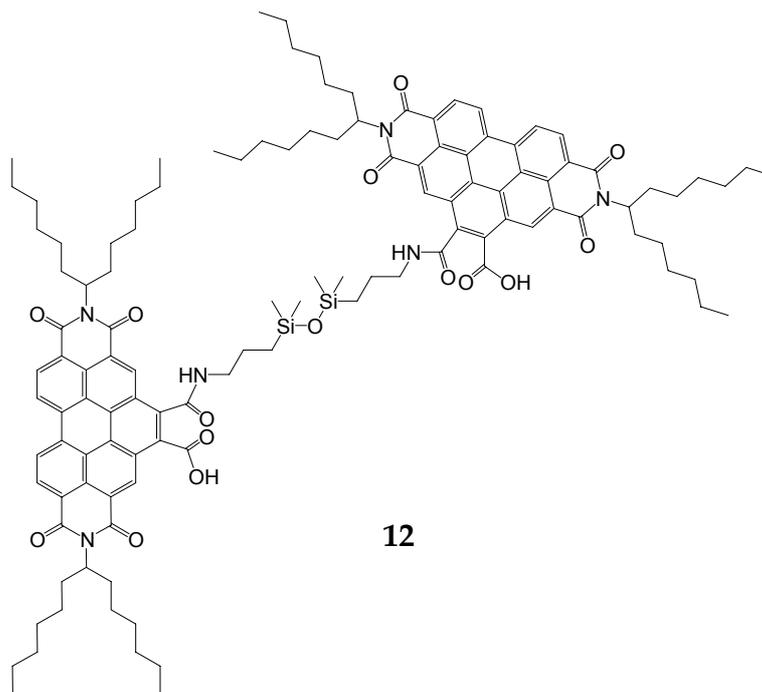


Abbildung 11: Möglicher Syntheseweg zur Bildung des Disiloxan-Bichromophors **7a** in homogener Festphase der Edukte bei 180 °C.

Auch im Versuch mit der Benzoperylenkomponente **8** zur Synthese des Silikon-Bichromophors **9a** wurde nach Zugabe des Disiloxans zur gelben Lösung von **8** in Chloroform bei Raumtemperatur eine sofortige leichte orange Verfärbung der Lösung beobachtet. Damit ist auch in diesem Fall ein Zwischenprodukt mit Monoamideinheiten möglich. Die Struktur dieser Verbindung ist in Abbildung 12 gezeigt.



12

Abbildung 12: Struktur des möglichen Zwischenprodukts **12** bei der Synthese des Disiloxan-Bichromophors **9a**.

Um den in Abbildung 11 dargestellten Reaktionsweg belegen zu können, wurde diese Synthese mit Hilfe von IR-Spektren verfolgt. Die IR-Spektroskopie eignet sich sehr gut zur Klärung dieser Fragestellung, da *N*-monosubstituierte Amide (–CO–NH–) in Substanz charakteristische Carbonylvalenzschwingungsbanden bei 1680-1630 cm^{-1} und 1570-1515 cm^{-1} (*Z*- und *E*-Form) aufweisen.³⁴ Hier wird die *Z*-Form der Einfachheit halber *trans*- und die *E*-Form *cis*-Form genannt, weil dies anschaulicher ist. In Folge des postulierten Reaktionsverlaufs sollten diese Banden nur vor der thermischen Cyclisierung im IR-Spektrum des Reaktionsgemisches als Nachweis für das Zwischenprodukt **11** auftreten.

In den Abbildungen 13a und 13b sind die IR-Spektren der Reaktionsmischung gemäß der Synthese aus Abbildung 11 vor und nach der Heizphase bei 180 °C gezeigt. Spektrum A wurde nach der Herstellung der Festphase der Edukte aufgenommen. Diese entstand aus der Lösung der Edukte **5a** und **6** in Chloroform durch destillatives Entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer. Darin sind

sowohl die Carbonylvalenzschwingungsbande der *trans*- als auch die der *cis*-Form der Säureamideinheit von Struktur **11** deutlich zu sehen, die im IR-Spektrum des cyclisierten Produkts **7a** nicht auftreten (Spektrum C). Daraus wird einerseits belegt, dass bereits vor der Heizphase der Synthese zu **7a** eine Reaktion der Edukte (**5a** und **6**) zu einer Spezies mit Säureamidstruktur erfolgt und dass die Wasserbadtemperatur des Rotationsverdampfers (70 °C) nicht für die Cyclisierung zu Produkt **7a** ausreicht. Auf der anderen Seite ist die erhöhte Wasserbadtemperatur jedoch auch nicht für die eintretende Reaktion verantwortlich, da das IR-Spektrum aus der Lösung der Edukte in Chloroform dem IR-Spektrum A entspricht. Des Weiteren weist das entstandene Säureamidzwischenprodukt eine erhebliche Stabilität in der Reaktionsmischung auf. Das am Folgetag nach der Herstellung der Eduktfestphase aufgenommene IR-Spektrum entsprach dem in Abbildung 13a gezeigten Spektrum A. Das cyclisierte Produkt konnte dünn-schichtchromatographisch im Vergleich mit dem Silikon-Bichromophor **7a** in der Reaktionsmischung vor der Heizphase nicht beobachtet werden.

Nach Aufnahme von Spektrum A wurde die Festphase der Edukte 1 h bei 180 °C erhitzt und im Anschluss erneut ein IR-Spektrum aufgenommen (Spektrum B). Dieses belegt eindeutig, dass die zuvor bei Raumtemperatur gebildete Säureamidstruktur thermisch cyclisiert, da die Carbonylvalenzschwingungsbanden aus Spektrum A in Spektrum B nicht mehr auftreten. Spektrum B entspricht dem IR-Spektrum des isolierten Silikon-Bichromophors **7a** (Spektrum C), obwohl es sich dabei noch um das ungereinigte Rohprodukt handelte. Auch die R_f -Werte beider Proben stimmten überein.

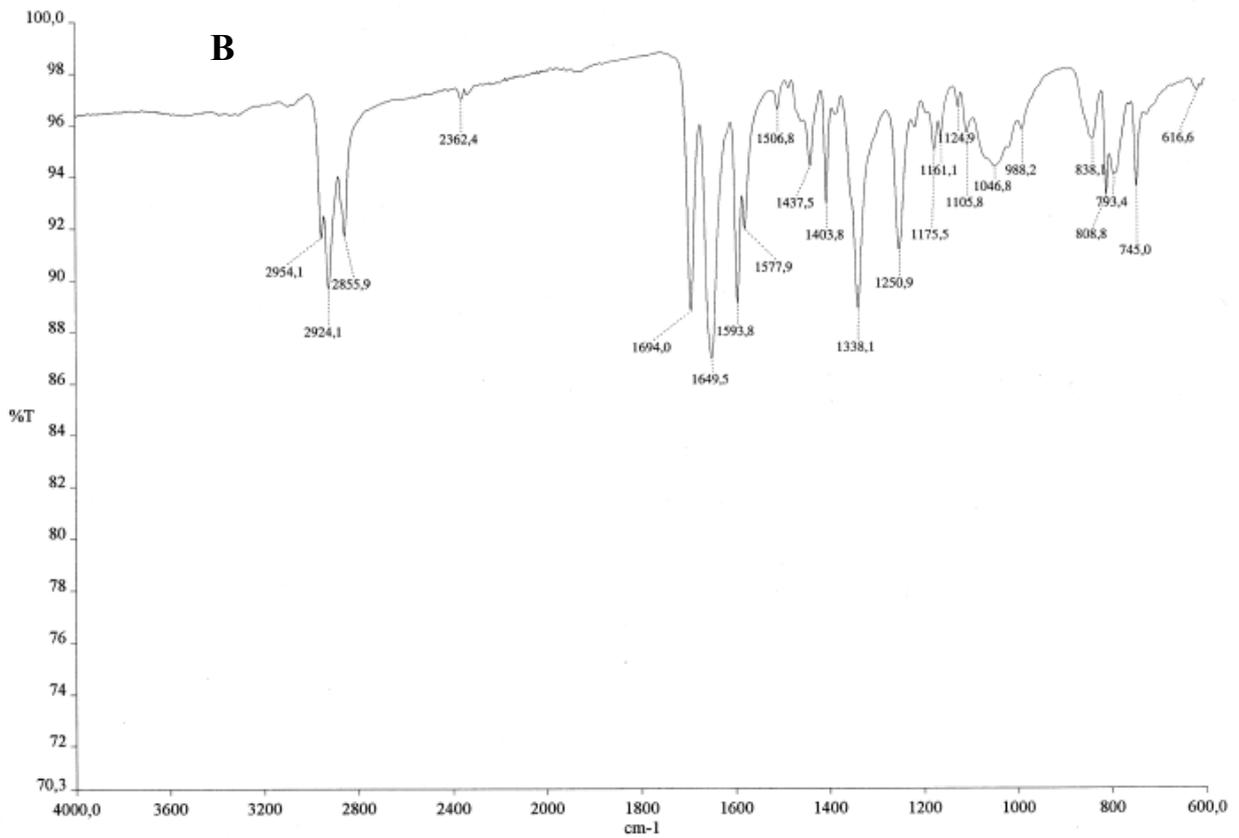
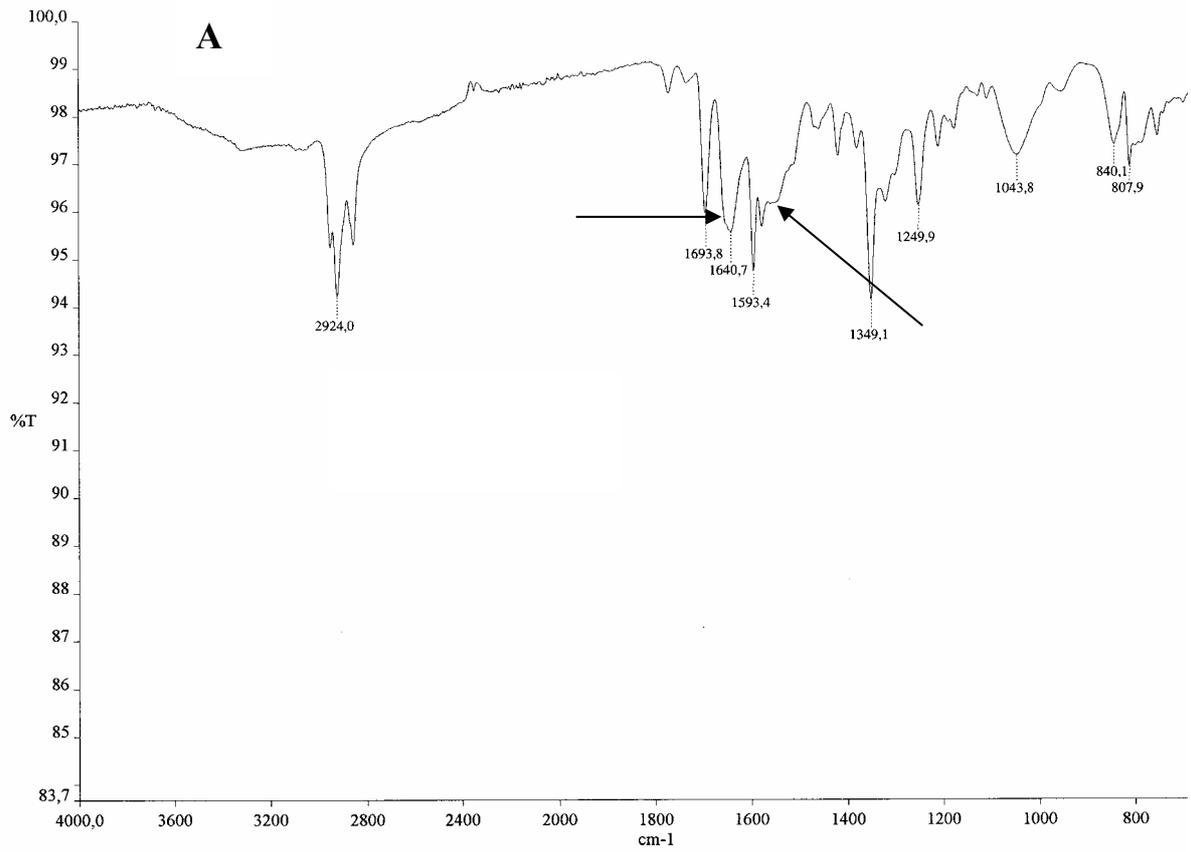


Abbildung 13a: IR-Spektren der Reaktionsmischung der Edukte **6** und **5a** vor der Heizphase (180 °C, 1 h, Spektrum A) und nach der Heizphase (Spektrum B).

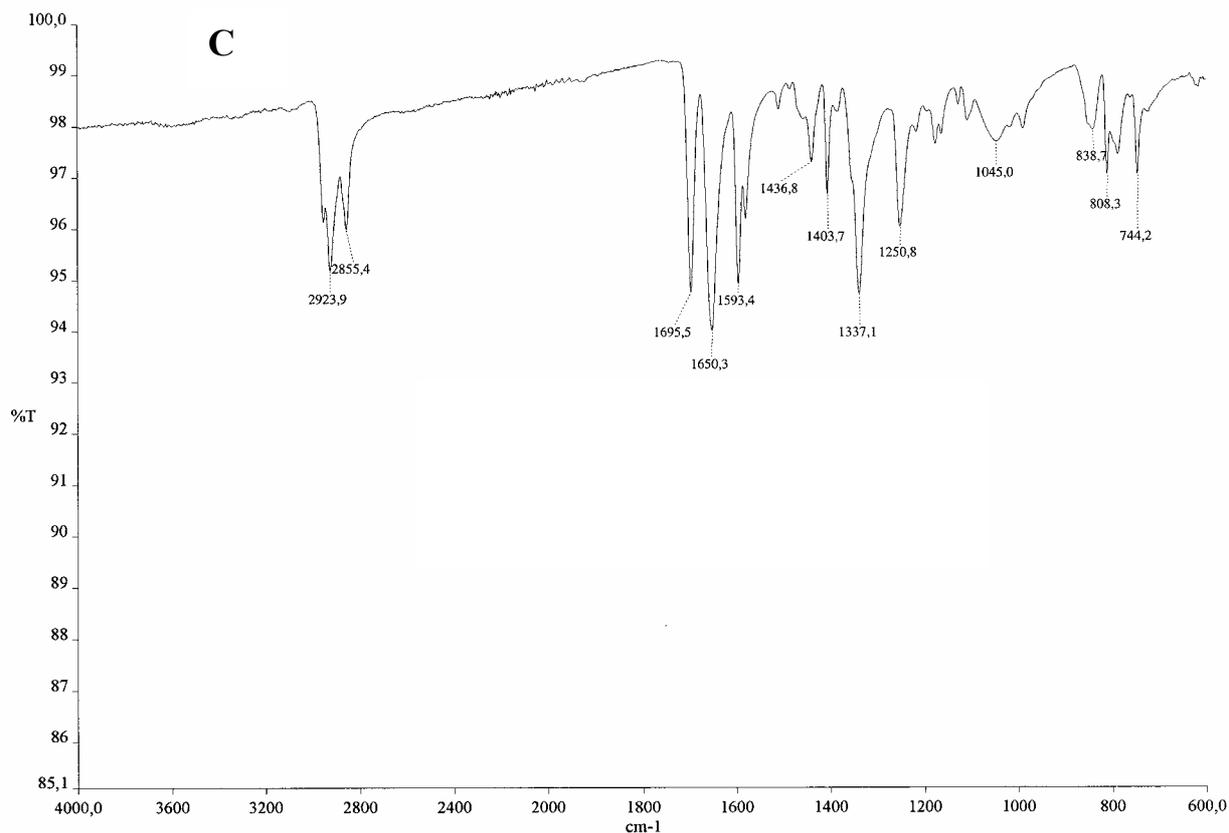


Abbildung 13b: IR-Spektrum des Silikon-Bichromophors **7a** (Spektrum C) zum Vergleich mit den IR-Spektren der Reaktionsmischung der Edukte **6** und **5a** vor der Heizphase (180 °C, 1 h, Spektrum A) und nach der Heizphase (Spektrum B) in Abbildung 13a.

Damit konnte die stufenweise Bildung der Silikon-Bichromophore über eine Säureamidzwischenstufe exemplarisch an der Synthese des Bichromophors **7a** mit Hilfe der IR-Spektroskopie belegt werden. Auch bei der Synthese des Benzoperylen-Bichromophors **9a** konnte dieser Mechanismus anhand von IR-Spektren und dünnschichtchromatographischen Vergleichen, wie zuvor erläutert, nachgewiesen werden. Gleiches gilt für die analoge Umsetzung von **6** mit dem sekundären Amin 1-Hexylheptylamin (**13**), die zur Bildung des Farbstoffes **1** führte, und für die Reaktion von **6** mit *n*-Propylamin. Die Zwischenprodukte dieser Umsetzungen sind in Abbildung 14 gezeigt. Damit ergibt sich ein System thermisch schaltbarer Farbstoffe.

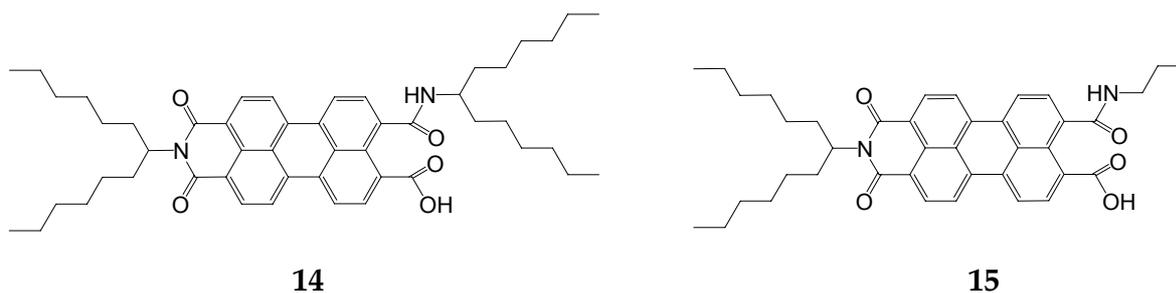


Abbildung 14: Strukturen der Säureamidzwischenstufen der Umsetzungen von Farbstoff **6** mit 1-Hexylheptylamin (**13**) zu **14** und mit *n*-Propylamin zu **15**.

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie konnte lediglich die Existenz einer Amideinheit mit anschließender Cyclisierung der Struktur jedoch nicht die gesamte Struktur der gebildeten Zwischenstufe nachgewiesen werden. Für einen eindeutigen Nachweis der jeweiligen Säureamidzwischenstufe gemäß der Strukturen in den Abbildungen 11, 12 und 14 wurden die Reaktionsmischungen vor der Heizphase massenspektrometrisch untersucht. In allen Fällen konnten die Strukturen **11**, **12**, **14** und **15** nachgewiesen werden (HRMS/ESI). Die jeweiligen cyclisierten Formen wurden dabei nicht beobachtet. Bei den Umsetzungen zu den Silicon-Bichromophoren **7a** und **9a** enthielt das Reaktionsgemisch auch die entsprechende monochromophore Säureamidverbindung **16** bzw. **17** (Abbildung 15, Nachweis mittels HRMS/ESI).

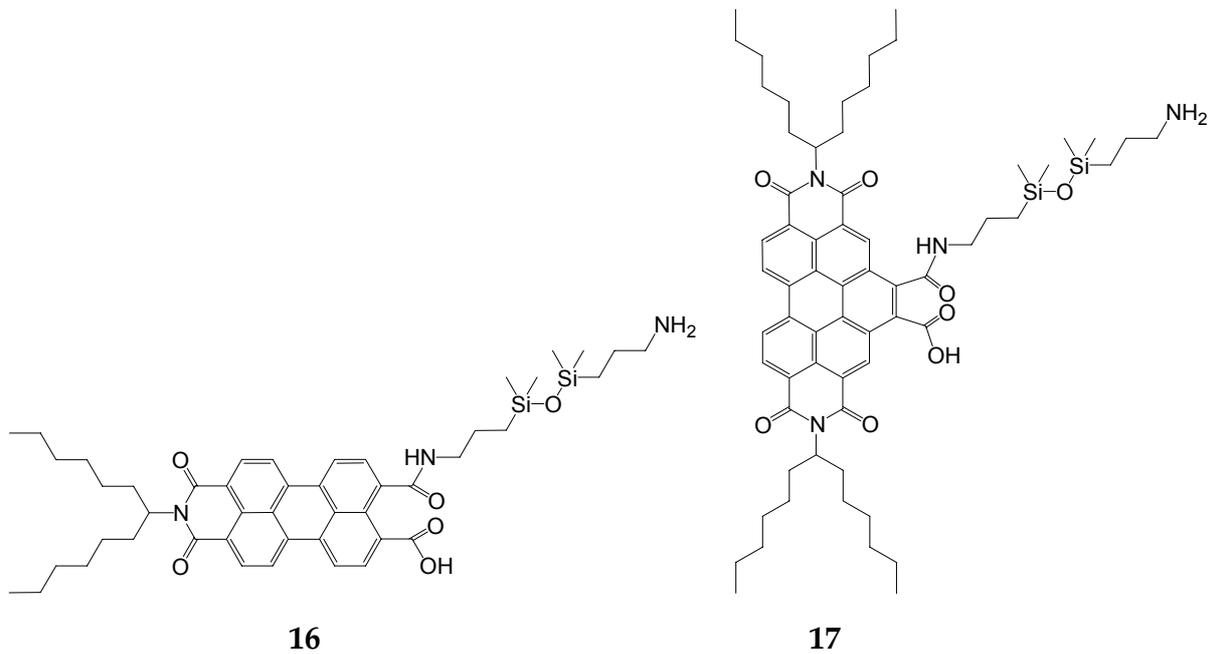


Abbildung 15: Strukturen der monochromophoren Säureamidzwischenstufen **16** und **17**.

Damit konnte der stufenweise Reaktionsmechanismus der Kondensationsreaktionen gemäß Abbildung 11 umfassend belegt werden.

2.1.2.5 Säulenchromatographische Reinigung der Silikon-Bichromophore

Die Uneinheitlichkeit polymerer Verbindungen hat auch Auswirkungen auf die säulenchromatographische Reinigung der Silikon-Bichromophore. Entsprechend der Kettenlängenverteilung im Polymer wird auch das Produkt nicht wie bei niedermolekularen Verbindungen üblich konzentriert in einer Bande eluiert, sondern verteilt sich über einen weiten Bereich auf der Säulenmatrix. Dies ist auch von den Perylenfarbstoffen bekannt, die ebenfalls ein hohes Molekulargewicht aufweisen, doch in Kombination mit den polymeren Siloxanketten wird dieser Sachverhalt noch gesteigert. Die Reinigung der Silikon-Bichromophore wurde dadurch mit steigender Kettenlänge erschwert und die Produkte bildeten teilweise sogar Banden mit unregelmäßigen Schlieren aus, sodass häufig mit Nebenprodukten verunreinigte Produktfraktionen erhalten wurden.

Durch zahlreiche Optimierungen der säulenchromatographischen Reinigung konnte für die Perylen-Bichromophore **7a-7g** eine geeignete Methode mit neutralem Aluminiumoxid als Matrix und Chloroform/Ethylacetat (100:1) als Eluent entwickelt werden. Das Mischungsverhältnis der beiden Lösemittel im Eluenten entsprach zwar fast reinem Chloroform, doch der geringe Zusatz von Ethylacetat war zwingend erforderlich, um die Chromatographie durchführen zu können. Mit reinem Chloroform drang die Lösung des Rohprodukts zwar in die Säulenmatrix ein, wurde aber nach wenigen Zentimetern nicht weiter eluiert. Zusätzlich wurde die Chromatographie unter erhöhtem Druck durchgeführt. Dadurch konnte zum einen die Bildung von Schlieren verhindert und zum anderen die Verweildauer des Produktes auf der Aluminiumoxidmatrix verkürzt werden, um Ausbeuteverluste durch die starke Adhäsion der Silikon-Bichromophore am Aluminiumoxid zu vermeiden. Deshalb wurde auch darauf geachtet, dass die chromatographischen Reinigungen ohne Laufzeitpausen an einem Tag durchgeführt wurden. In Abbildung 16 ist die säulenchromatographische Reinigung eines polymeren Perylen-

Bichromophors (wird als erste Bande eluiert) mit dem beschriebenen System gezeigt. Hier ist deutlich die noch immer vorhandene breite Produktverteilung zu erkennen.



Abbildung 16: Säulenchromatographische Reinigung eines Perylen-Bichromophors über neutralem Aluminiumoxid mit Chloroform/Ethylacetat (100:1) und erhöhtem Druck. a) und b): kurzketziger Bichromophor, c) und d): langkettiger Bichromophor.

Bei den Benzoperylen-Bichromophoren **9a-9d** konnten die gleichen Beobachtungen bezüglich der breiten Produktverteilung auf der Säulenmatrix gemacht werden. Als geeignetes Reinigungssystem wurde für diese Verbindungen das System feines Kieselgel mit Dichlormethan/*n*-Pentan (1:1) als Eluent entwickelt. Der polymere asymmetrisch substituierte Silikon-Bichromophor **10b** (Kapitel 2.1.3.2) wurde nach zweifacher Reinigung über feinem Kieselgel mit Chloroform/Dichlormethan (1:1) erhalten.

Ein weiterer Aspekt der säulenchromatographischen Reinigung der Perylen-Bichromophore ist eine kettenlängenabhängige Trennung der Bichromophore eines Produkts durch die Säulenmatrix (Aluminiumoxid). Dies konnte mit Hilfe von ¹H-NMR-spektroskopischen Messungen und UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen am Beispiel des Silikon-Bichromophors **7c** bewiesen werden. Dabei zeigte sich, dass die Bichromophore in der Reihenfolge mit sinkender Siloxankettenlänge eluiert werden. Dies entspricht auch dem R_f -Wert des Disiloxan-Bichromophors **7a** (R_f (Aluminiumoxid, CHCl₃): 0.40) im Vergleich zum R_f -Wert des polymeren Bichromophors **7b** (R_f (Aluminiumoxid, CHCl₃): 0.92). In Abbildung 17 sind die UV/Vis-Spektren verschiedener Produktfraktionen einer chromatographischen Reinigung dargestellt.

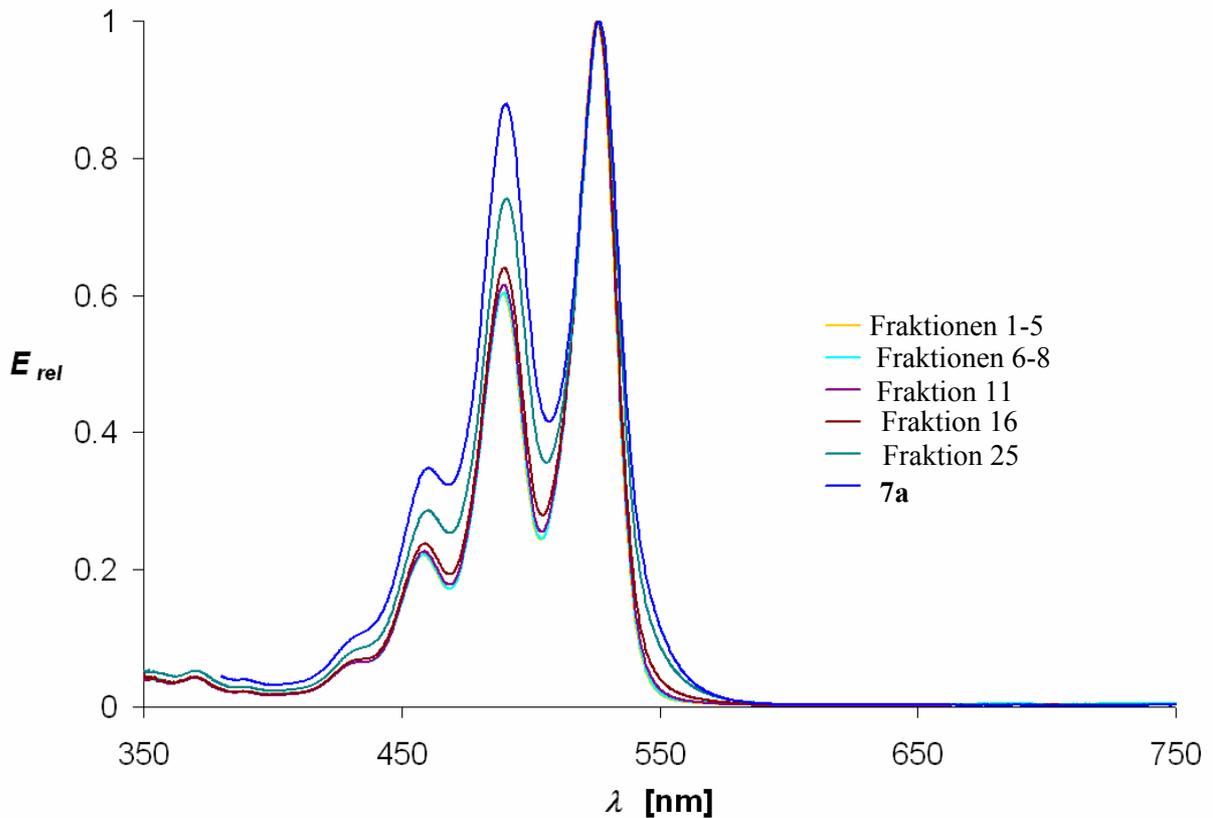


Abbildung 17: UV/Vis-Spektren verschiedener Produktfraktionen des Silikon-Bichromophors **7c** nach säulenchromatographischer Reinigung (neutrales Aluminiumoxid, Chloroform/Ethylacetat (100:1)) in Chloroform.

Die Veränderungen der Intensitätsverhältnisse der Absorptionsbanden in Abbildung 17 werden durch Excitonen-Wechselwirkungen hervorgerufen, die in Kapitel 2.1.4.1 diskutiert werden. Sie beruhen auf der räumlichen Nähe von Chromophoren und können zur Aufklärung der kettenlängenabhängigen Elution verwendet werden. Je näher die Chromophore zueinander stehen, desto stärker sind die auftretenden Excitonen-Wechselwirkungen. Dadurch weichen die Intensitätsverhältnisse der Absorptionsbanden in Abhängigkeit zum interchromophoren Abstand von den Intensitätsverhältnissen nicht

wechselwirkender Chromophoreinheiten ab. Abbildung 17 ist zu entnehmen, dass die Abweichung der Intensitätsverhältnisse der UV/Vis-Spektren im Vergleich zu denen des nicht wechselwirkenden Perylenfarbstoffs **1** mit der Elution der Produktfraktionen zunimmt. Dies bedeutet, dass zunächst Moleküle mit langen Siloxanketten und geringen Chromophor-Wechselwirkungen und danach kontinuierlich kürzer werdende Ketten mit hohen interchromophoren Wechselwirkungen eluiert werden. Mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren konnte dieser Sachverhalt zusätzlich belegt werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Fraktionen 1-5 wurde ein O-Si-CH₃-Signal mit 619 Protonen gefunden, wobei der entsprechende Integralwert im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Fraktionen 6-8 auf 327 Protonen abnahm. Dieses Beispiel zeigt, dass Chromophore und deren Wechselwirkungen zur strukturellen Aufklärung von chemischen Verbindungen genutzt werden können.

2.1.3 Synthese der asymmetrisch substituierten Silikon-Bichromophore

2.1.3.1 Zweistufige Synthese über einen Silikon-Monochromophor

Die Synthese des asymmetrischen Silikon-Bichromophors **10a** (Abbildung 18) erfolgt in zwei Stufen über den Monochromophor **18**.

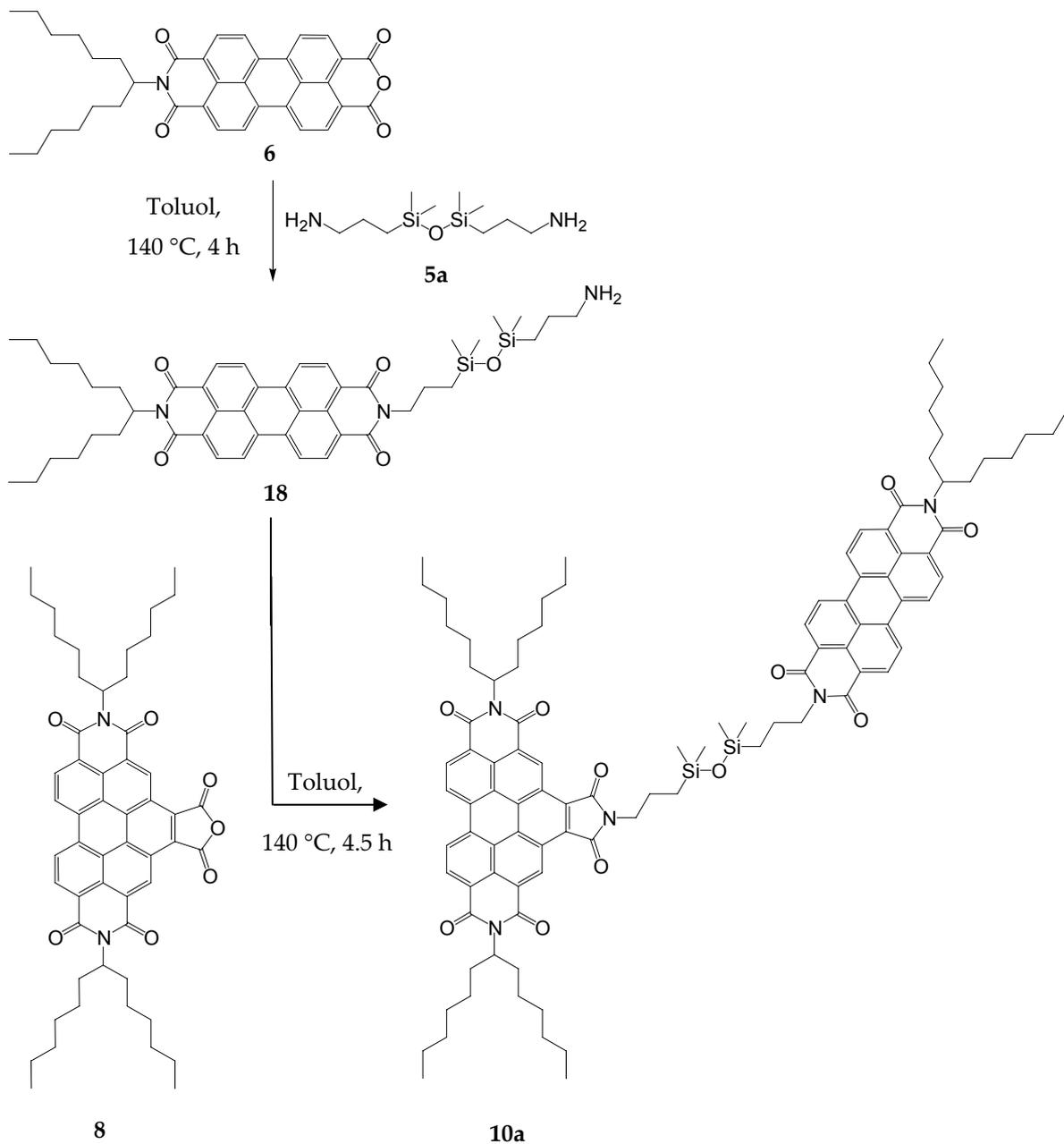


Abbildung 18: Syntheschema der zweistufigen Synthese zur Darstellung des asymmetrisch substituierten Silikon-Bichromophors **10a**.

Die Synthese über den entsprechenden Benzoperylen-Monochromophor mit anschließender Reaktion mit **6** zu **10a** wäre ebenso möglich gewesen. Da die säulenchromatographische Reinigung des Benzoperylen-Monochromophors auf Grund einer hohen Mischfraktionsbildungstendenz jedoch nicht gelang, wurde der synthetische Weg über den Perylen-Monochromophor **18** gewählt.

Zur Synthese des Monochromophors wurde das Disiloxan **5a** im vierfachen Überschuss zur Farbstoffkomponente **6** eingesetzt, um die Bildung des Silikon-Bichromophors **7a** zu unterdrücken, der als Konkurrenzprodukt bei dieser Synthese gebildet wird. Als Lösemittel zur Synthese des Monochromophors wurde Toluol gewählt, um die Reaktionsmischung weiterhin zu Gunsten des Monochromophors zu verdünnen. In Ethylenglykol konnte selbst mit dem genannten 1:4 - Verhältnis der Edukte nur die Bildung des Silikon-Bichromophors **7a** festgestellt werden.

Nach weiterer Umsetzung des synthetisierten Monochromophors **18** mit der Benzoperylenkomponente **8** wurde der asymmetrisch substituierte Disiloxan-Bichromophor **10a** elementaranalysenrein erhalten.

2.1.3.2 Einstufige Synthese in homogener Eduktfestphase

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese der asymmetrisch substituierten Silikon-Bichromophore besteht in einer einstufigen Synthese aus den Farbstoffkomponenten **6** und **8** mit der entsprechenden aminopropylterminierten Siloxanverbindung. Da die säulenchromatographische Reinigung der polymeren Perylen- und Benzoperylen-Monochromophore wegen sehr starker Verteilung der Produkte auf der Säulenmatrix mit resultierender Bildung von Mischfraktionen nicht gelang, wurde der polymere asymmetrisch substituierte Silikon-Bichromophor **10b** durch die einstufige Synthese gemäß Abbildung 19 synthetisiert. Auf Grund der guten Erfahrungen bei den Synthesen der symmetrisch substituierten Silikon-Bichromophore **7a-7g** sowie **9a-9d** in der Festphase der jeweiligen Edukte

(Kapitel 2.1.2.4), wurde auch der Perylen-Benzoperylen-Bichromophor **10b** über diesen Syntheseweg dargestellt. Dadurch konnte die Synthese im Vergleich zu der des Disiloxan-Bichromophors **10a** (Kapitel 2.1.3.1) sogar verkürzt und vereinfacht werden.

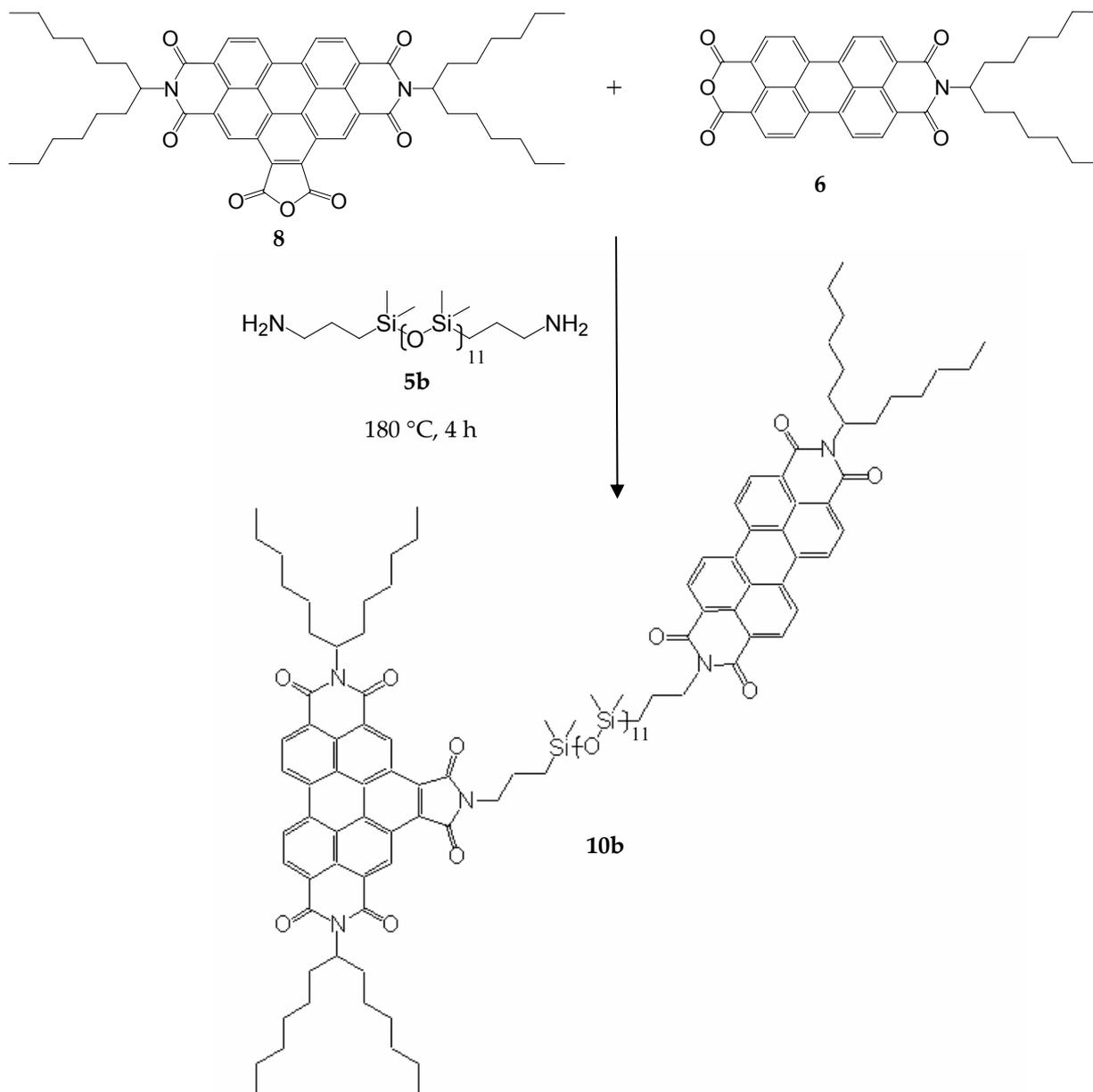


Abbildung 19: Syntheschema zur Darstellung des asymmetrisch substituierten Silikon-Bichromophors **10b** als Dreikomponenten-Reaktion in homogener Festphase der Edukte.

Die optischen Eigenschaften der asymmetrisch substituierten Silikon-Bichromophore **10a** und **10b** werden gemeinsam mit denen der synthetisierten Perylen-Bichromophore **7a-7g** und der Benzoperylen-Bichromophore **9a-9d** in Kapitel 2.1.4 diskutiert.

2.1.4 Spektroskopische Untersuchungen der Silikon-Bichromophore

2.1.4.1 Excitonen-Wechselwirkungen

Befinden sich wie bei den in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Silikon-Bichromophoren **7a-7g** sowie **9a-9d** zwei Chromophore in räumlicher Nähe, treten zwischen ihnen intramolekulare Excitonen-Wechselwirkungen auf, die einen starken Einfluss auf die Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften der Farbstoffe haben.³⁵⁻³⁹ Das grundlegende Konzept der Excitonen-Wechselwirkungen wurde erstmals von *Kuhn*⁴⁰ formuliert und anschließend von *Förster*^{41,42} ausgearbeitet, der dabei eine elektronische Kopplung der Chromophore durch eine Synchronisation der Elektronenbewegung beschreibt.

Auf quantenmechanischer Ebene findet dabei eine Wechselwirkung zwischen den HOMO und den LUMO der beiden Chromophore untereinander statt, bei der die Wechselwirkung der HOMO meist vernachlässigt wird. Aus den paarweise energetisch gleichen Orbitalen entstehen dadurch jeweils zwei neue Orbitale verschiedener Energiewerte. Diese Orbitalaufspaltung wird als *Davydov-Splitting* bezeichnet und ist in Abbildung 20 gezeigt.^{43,44} Bei einer elektromagnetischen Anregung sind im Fall von wechselwirkenden Chromophoren somit ein kurzwelliger β -Übergang und ein langwelliger α -Übergang möglich.

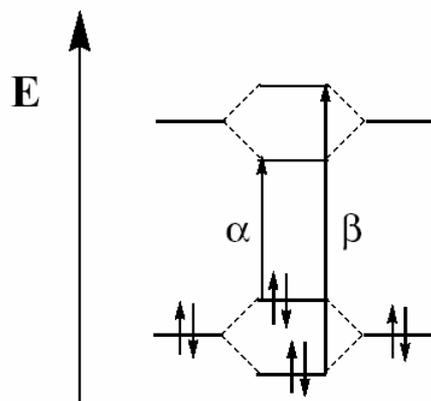


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Orbitalaufspaltung nach Davydov.

Welcher der beiden in Abbildung 20 gezeigten Übergänge erlaubt ist, wird von der relativen Orientierung der elektronischen Übergangsmomente der Chromophore zueinander bestimmt, die bei den Perylenfarbstoffen entlang der *N-N*-Molekülachse polarisiert sind.⁴⁵ Dabei wird zwischen zwei Anordnungen unterschieden, die durch *Scheibe*⁴⁶ und *Jelley*⁴⁷ definiert wurden und in Abbildung 21 schematisch dargestellt sind. In den so genannten *H*-Aggregaten, stehen die Übergangsdipolmomente der Chromophore in einem Winkel von 0-90° zueinander. Die Elektronenbewegung erfolgt in dieser Anordnung antisynchron und es findet ein kurzwelliger β -Übergang statt. Nehmen die Übergangsdipolmomente einen Winkel von 90-180° zueinander ein, liegt eine synchrone Elektronenbewegung vor und es wird der langwellige α -Übergang beobachtet. Chromophore in dieser Anordnung werden als *J*-Aggregate bezeichnet. Sofern der Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten 90° beträgt und sie damit orthogonal zueinander stehen, sind sie elektronisch entkoppelt, sodass auch trotz großer räumlicher Nähe keine Excitonen-Wechselwirkung mehr zwischen den Chromophoren besteht.⁴⁸ Als Charakteristikum der beiden Orientierungen dient somit eine hypsochrome Verschiebung (β -Übergang/*H*-Aggregat) bzw. eine bathochrome Verschiebung (α -Übergang/*J*-Aggregat) der Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum des betreffenden Bichromophors im Vergleich zu den jeweils isolierten Chromophoren. Im Fall der *H*-Aggregate ist außerdem die Löschung der Fluoreszenz eine Folge der punktsymmetrischen Elektronenbewegung, wohingegen die Fluoreszenz bei *J*-Aggregaten ungehindert erfolgen kann.



Abbildung 21: Schematische Darstellung der Orientierung der Übergangsdipolmomente zweier wechselwirkender Chromophore in den beiden Aggregatstrukturen.

Bei der Betrachtung der molaren Extinktionskoeffizienten von bi- oder multichromophoren Systemen fällt auf, dass diese je nach Aggregatanordnung größer oder kleiner als die Summe der molaren Extinktionskoeffizienten der im Farbstoff gebundenen Chromophore sind. Dies kann anschaulich am Modell einer technischen Antenne zum Empfang von elektromagnetischer Strahlung, wie z. B. der Rundfunkantenne, erklärt werden.^{2,49} Die Analogie zwischen den beiden Antennensystemen besteht darin, dass die Elektronen im π -System der Chromophore delokalisiert sind und sich damit wie die Elektronen des Hertz'schen Dipols im Falle der Rundfunkantennen verhalten können. In diesem Zusammenhang sollte noch erwähnt werden, dass jedoch ein relevanter Unterschied in der Relation der Größenordnungen der beiden Antennen im Vergleich mit der Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung besteht. Quantenmechanische AM1-Rechnungen zeigen, dass beispielsweise das chromophore System des Farbstoffs **1** mit einer Größe von 1.1 nm bezüglich des Abstandes der beiden Stickstoffatome viel kleiner ist als die Wellenlänge seiner längstwelligsten Absorptionsbande bei 526 nm.² Diese Tatsache führt zu einer leichten Asymmetrie zwischen den Schwingungsbanden der Absorption und den entsprechenden Fluoreszenzschwingungsbanden, die eine etwas geringere Intensität aufweisen. Diese Differenz kann durch den *Ross*-Faktor quantitativ bestimmt werden.⁵⁰

Die Anordnung der Chromophore in *H*-Aggregaten entspricht bildlich einem Aufeinanderlegen der Chromophore (vgl. Abbildung 21). In Abbildung 22 ist diese Anordnung am Beispiel des Silikon-Bichromophors **7a** zur Verdeutlichung gezeigt.

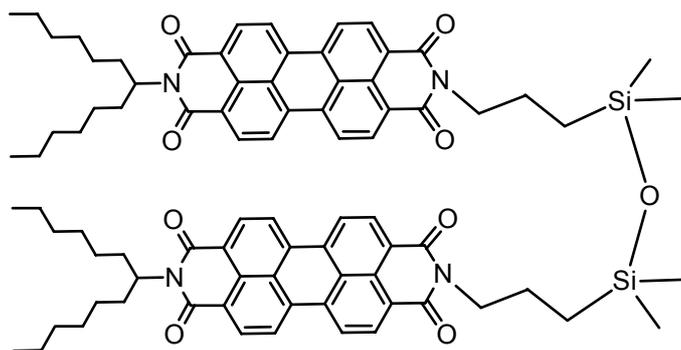


Abbildung 22: Anordnung der Peryleneinheiten des Silikon-Bichromophors **7a** zu einem *H*-Aggregat.

Im Vergleich mit der angesprochenen Rundfunkantenne entspricht dieses Aufeinanderlegen der Chromophore zu *H*-Aggregaten formal einer Verkürzung der Antenne, wodurch der Empfang von elektromagnetischer Strahlung verschlechtert wird. Übertragen auf chromophore Systeme hat die Ausbildung von *H*-Aggregaten eine Abnahme der molaren Extinktionskoeffizienten zur Folge, sodass in diesem Fall von einem destruktiven Excitonen-Effekt gesprochen wird. Dieser kann so stark ausgeprägt sein, dass die molaren Extinktionskoeffizienten eines Farbstoffs sogar kleiner sein können als die der einzelnen am System beteiligten Chromophore. Ein Beispiel für einen solchen Fall sind Farbstoffe mit Cyclophanstruktur, bei denen die einzelnen Chromophore in symmetrischen Ringstrukturen co-planar verbunden sind und damit den Idealfall eines *H*-Aggregates darstellen.^{51,52} Beim gegenteiligen konstruktiven Excitonen-Effekt in *J*-Aggregaten sind die molaren Extinktionskoeffizienten eines Farbstoffs größer als die Summe der Einzelwerte der gebundenen Chromophore. Dieser Effekt ist am stärksten in Farbstoffsystemen vertreten, in denen der interchromophore Winkel 180° beträgt. Ein solches System mit drei linear direkt miteinander verbundenen Peryleneinheiten wurde von *Langhals* und *Jona* mit Bestätigung eines überdurchschnittlich starken konstruktiven Excitonen-Effekts 1998 publiziert.⁵³

Zur Untersuchung der Excitonen-Wechselwirkungen bichromophorer Systeme bei Variation der intramolekularen Chromophorabstände wurden die symmetrisch substituierten Silikon-Bichromophore **7a-7g** mit zwei Peryleneinheiten und entsprechend **9a-9d** mit zwei Benzoperyleneinheiten synthetisiert (Kapitel 2.1.2). In Arbeiten von *Esterbauer* an trigonalen Perylentrichromophoren mit einem Winkel von 120° zwischen den Übergangsdipolmomenten und damit konstruktiven Excitonen-Effekt wurden nahezu keine Auswirkungen auf die Stärke dieses Effekts bei Vergrößerung der Chromophorabstände um wenige atomare Einheiten beobachtet.^{54,55} Im Gegensatz dazu bieten die hier vorgestellten Systeme die Möglichkeit, die auftretenden Excitonen-Wechselwirkungen mit Hilfe von Polymerketten über einen weiten interchromophoren Abstandsbereich zu untersuchen. In Erweiterung zu diesem Konzept wurden außerdem die asymmetrisch substituierten Silikon-Bichromophore **10a** und **10b** mit einer Perylen- und einer Benzoperyleneinheit synthetisiert (vgl. Kapitel 2.1.3), um abstandsabhängige Excitonen-Wechselwirkungen zwischen zwei unterschiedlichen Chromophoren eines Farbstoffsystems zu analysieren.

2.1.4.1.1 Excitonen-Wechselwirkungen der symmetrisch substituierten Perylen-Bichromophore

Zur Untersuchung der Excitonen-Wechselwirkungen in den symmetrisch substituierten Perylen-Bichromophoren **7a-7g** wurden UV/Vis-Spektren dieser Farbstoffe in Chloroform aufgenommen. Diese sind in Abbildung 23 gezeigt.

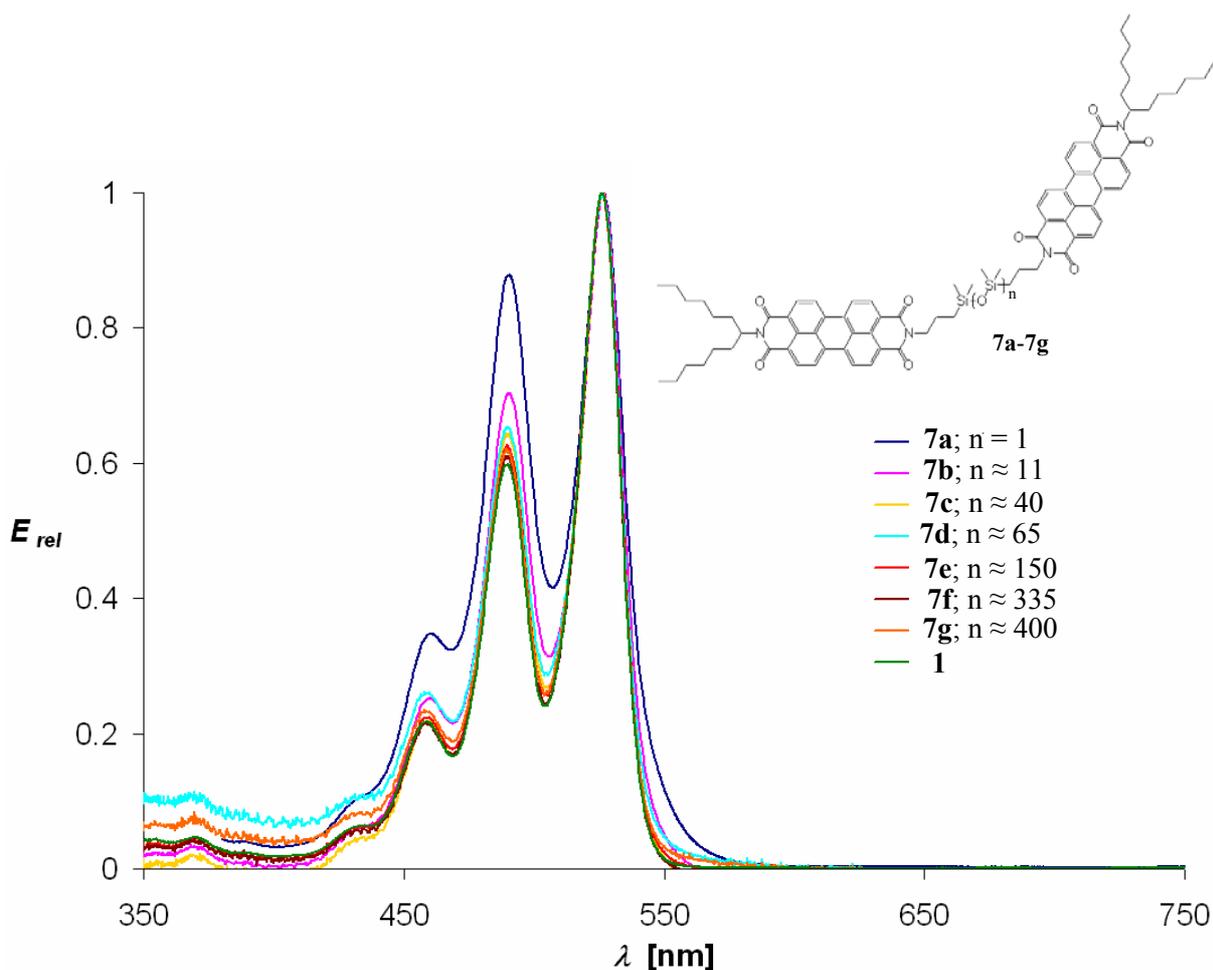


Abbildung 23: UV/Vis-Spektren der Silikon-Bichromophore **7a-7g** in Chloroform im Vergleich zum monochromophoren Perylenfarbstoff **1** in Chloroform.

Im Vergleich mit dem UV/Vis-Spektrum des nicht wechselwirkenden Perylenfarbstoffs **1** treten in den Spektren der Silikon-Bichromophore **7a-7g** Abweichungen der Intensitätsverhältnisse der Absorptionsbanden auf. Sie sind die Folge der eingangs besprochenen Excitonen-Wechselwirkungen durch räumliche

Nähe von Chromophoren. Dabei nehmen diese Wechselwirkungen mit steigendem interchromophoren Abstand durch Verlängerung des Siloxan-Spacers ab, wodurch sich die UV/Vis-Spektren in Abbildung 23 immer mehr dem des monochromophoren Perylenfarbstoffs **1** annähern. Theoretisch wäre es auch möglich, dass sich die Chromophore in bichromophoren Verbindungen mit sehr langen Siloxanketten durch die Ausbildung einer spiralförmigen Struktur wieder näher kommen. Das kann jedoch anhand der UV/Vis-Spektren in Abbildung 23 nicht bestätigt werden, da der Excitonen-Effekt bei sehr langen Ketten nicht wieder zunimmt

Wie eingangs beschrieben, können die beiden Aggregat-Typen mit Hilfe der molaren Extinktionskoeffizienten der Bichromophore bestimmt werden. Die Bildung von *H*-Aggregaten führt durch Verkürzung des oszillatorischen Systems zu einem destruktiven Excitonen-Effekt und damit zu einer Abnahme des Betrages der molaren Extinktionskoeffizienten pro Chromophor. Im Falle von *J*-Aggregaten verhält es sich entsprechend umgekehrt. In Tabelle 9 sind die molaren Extinktionskoeffizienten ϵ der Silikon-Bichromophore **7a-7d** der intensivsten Absorptionsbande bei 527 nm in Chloroform zusammengefasst. Die Konsistenz der Bichromophore **7e-7g** wird mit steigender Kettenlänge zunehmend gallertartig bis zähflüssig, sodass sie bei der Bestimmungsmethode der molaren Extinktionskoeffizienten nicht mehr verwendet werden können. Die Bestimmung ihrer molaren Extinktionskoeffizienten gelang deshalb im Rahmen der Untersuchungen der vorliegenden Arbeit nicht.

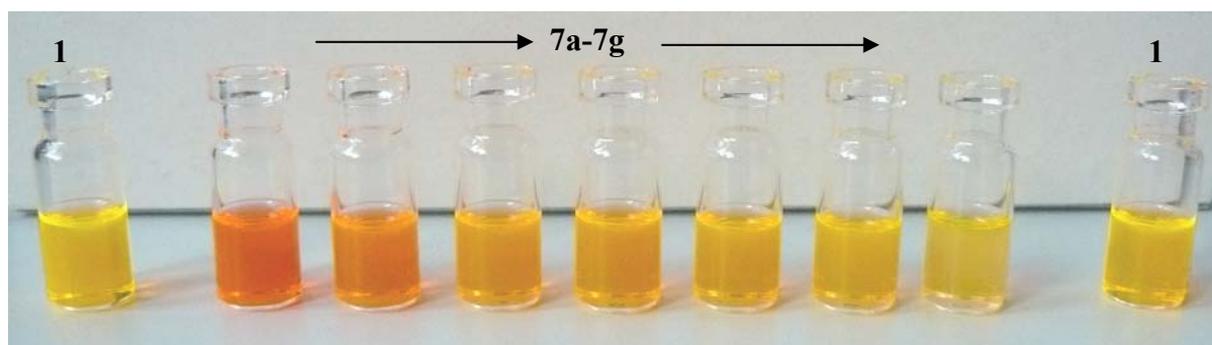
Tabelle 9: Molare Extinktionskoeffizienten ε der Silikon-Bichromophore **7a-7d** im Vergleich zum Einzelchromophor **1** (jeweils bei 527 nm in Chloroform). Für $n > 1$ sind die zugehörigen M_n -Werte angegeben.

Verbindung	ε [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹]; 527 nm	M_n [g/mol]
1	88000 ²	—
2 x 1	176000	—
7a	106000	—
7b	139000	2050
7c	156000	3770
7d	133000	5690

Im Vergleich zum zweifachen Wert des molaren Extinktionskoeffizienten des Einzelchromophors **1** weisen die der Silikon-Bichromophore einen geringeren Betrag auf. Damit liegen die Bichromophore als *H*-Aggregate in Lösung mit Chloroform vor, was durch die hohe Aggregationstendenz der kondensierten aromatischen Perylengrundkörper auch die für Perylenfarbstoffe übliche Anordnung in Lösung ist. Mit steigender Kettenlänge nimmt durch die Zunahme des interchromophoren Abstandes auch die Stärke der Excitonen-Wechselwirkung ab, wie anhand der UV/Vis-Spektren in Abbildung 23 gezeigt werden konnte. Das spiegelt sich auch in den Werten der molaren Extinktionskoeffizienten in Tabelle 9 wider. Ihr Wert nimmt mit steigender Kettenlänge zu und nähert sich der Summe der Einzelchromophore **1** an, was auf eine zunehmende elektronische Entkopplung der Chromophore schließen lässt. Die Abnahme des Wertes bei Bichromophor **7d** in der Reihe steigender Kettenlänge kann auf Schwankungen durch gemittelte M_n -Werte bei der Berechnung der ε -Werte zurückgeführt werden.

In Abbildung 24 sind die Silikon-Bichromophore **7a-7g** (jeweils ca. 1 mg) in Lösung mit Chloroform zu sehen. Die mit steigender Kettenlänge schwächer werdenden Excitonen-Wechselwirkungen der Silikon-Bichromophore sind anhand der Reihe in

Abbildung 24 deutlich zu erkennen. Die Farbintensität ist auf Grund des steigenden Polymeranteils bei den Lösungen der Bichromophore **7f** und **7g** erheblich schwächer. Zum Vergleich ist auch eine Lösung des monochromophoren Perylenfarbstoffs **1** in Chloroform auf beiden Seiten der Reihe aufgestellt. Wie erwartet nähert sich die Farbe der Lösungen der Silikon-Bichromophore **7a-7g** mit steigender Kettenlänge und damit schwächer werdenden Excitonen-Effekt der Farbe dieser Lösung an.



*Abbildung 24: Lösungen der Silikon-Bichromophore **7a-7g** (v.l.n.r.) in Chloroform im Vergleich zum monochromophoren Perylenfarbstoff **1** in Chloroform.*

Wie in Kapitel 2.1.4.1 beschrieben, bedingt die punktsymmetrische Elektronenbewegung in *H*-Aggregaten die Löschung der Fluoreszenz des betreffenden Bichromophors. Im Falle der untersuchten Silikon-Bichromophore **7a-7g**, die wie oben gezeigt als *H*-Aggregate in Lösung in Chloroform vorliegen, wäre somit keine Fluoreszenz zu erwarten. Stattdessen wurde jedoch bei allen dieser Verbindungen ein Fluoreszenzspektrum detektiert. Diese sind in Abbildung 25 im Vergleich mit dem Fluoreszenzspektrum der monochromophoren Verbindung **1** gezeigt.

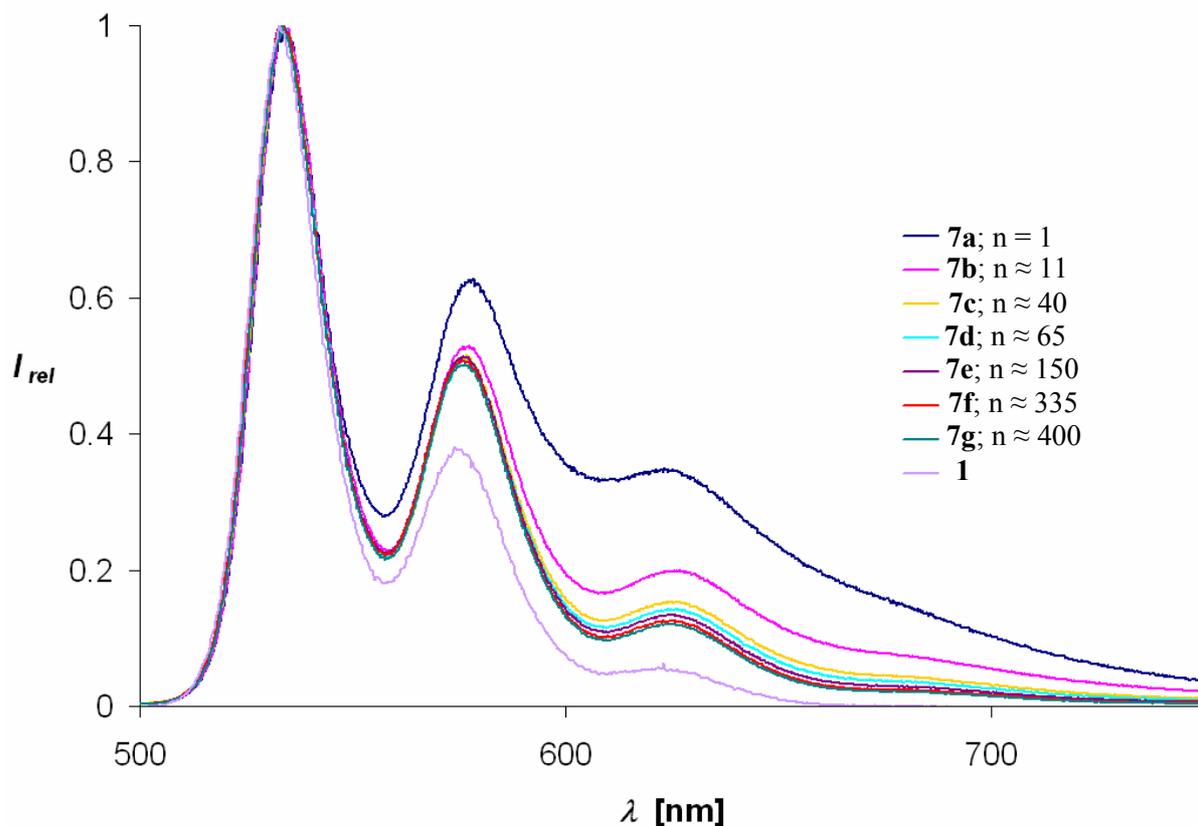


Abbildung 25: Fluoreszenz-Spektren der Silikon-Bichromophore **7a-7g** in Chloroform im Vergleich zum monochromophoren Perylenfarbstoff **1** in Chloroform.

Auch in den Fluoreszenzspektren in Abbildung 25 sind die Excitonen-Wechselwirkungen der Silikon-Bichromophore **7a-7g** mit der gleichen Abstandsabhängigkeit deutlich zu sehen. Eine potenzielle Ursache für die beobachtete Fluoreszenz könnten dynamische Prozesse bei der elektromagnetischen Anregung und Deaktivierung sein.⁵¹ Im elektronisch angeregten Zustand findet demnach ein Wandel der Struktur im *H*-Aggregat zu einem *J*-Aggregat statt. Da die Elektronenbewegung in diesem Aggregat-Typ synchron ist, erfolgt keine Fluoreszenzlöschung durch Punktsymmetrie. Eine weitere mögliche Erklärung für dieses Phänomens liefert das Modell einer windschiefen Anordnung der Chromophore, das von *Pust* in seiner Dissertation an Perylenbisimid-PVA-Derivaten

beobachtet und durch quantenmechanische Rechnungen belegt werden konnte.^{56,57} Dabei sind die Chromophore gegeneinander verschoben und um etwa 60° verdreht. Elektronenreiche und elektronenarme Bereiche liegen hierbei in unmittelbarer Nähe zueinander, sodass diese Anordnung elektrostatisch stabilisiert wird.

Durch solche besonderen Anordnungen bzw. Prozesse könnte auch die Fluoreszenz der Silikon-Bichromophore **7a-7g** ermöglicht werden. Ihre Fluoreszenzquantenausbeuten liegen im Bereich von 70%. Dies zeigt, dass die Fluoreszenz dennoch destruktiv von den Excitonen-Wechselwirkungen beeinflusst wird, da die Fluoreszenzquantenausbeute der monochromophoren Peryleneinheit **1** in Chloroform 100% beträgt.²

2.1.4.1.2 Excitonen-Wechselwirkungen der symmetrisch substituierten Benzoperylen-Bichromophore

Bei den symmetrisch substituierten Perylen-Bichromophoren **7a-7g** sind die Peryleneinheiten entlang der Polarisierung ihrer Übergangsdipolmomente kovalent an den Silikon-Spacer gebunden. Durch Ersatz der Perylenchromophore durch Benzoperyleneinheiten, die senkrecht zu ihren jeweiligen Übergangsdipolmomenten über den Silikon-Spacer miteinander verbunden sind, konnte mit den Benzoperylen-Bichromophoren **9a-9d** ein weiteres bichromophores System zur abstandsabhängigen Untersuchung der Excitonen-Effekte synthetisiert werden.

Die UV/Vis-Spektren der Bichromophore **9a-9d** in Abbildung 26 zeigen, dass der erwartete Excitonen-Effekt auftritt und mit steigender Kettenlänge abnimmt.

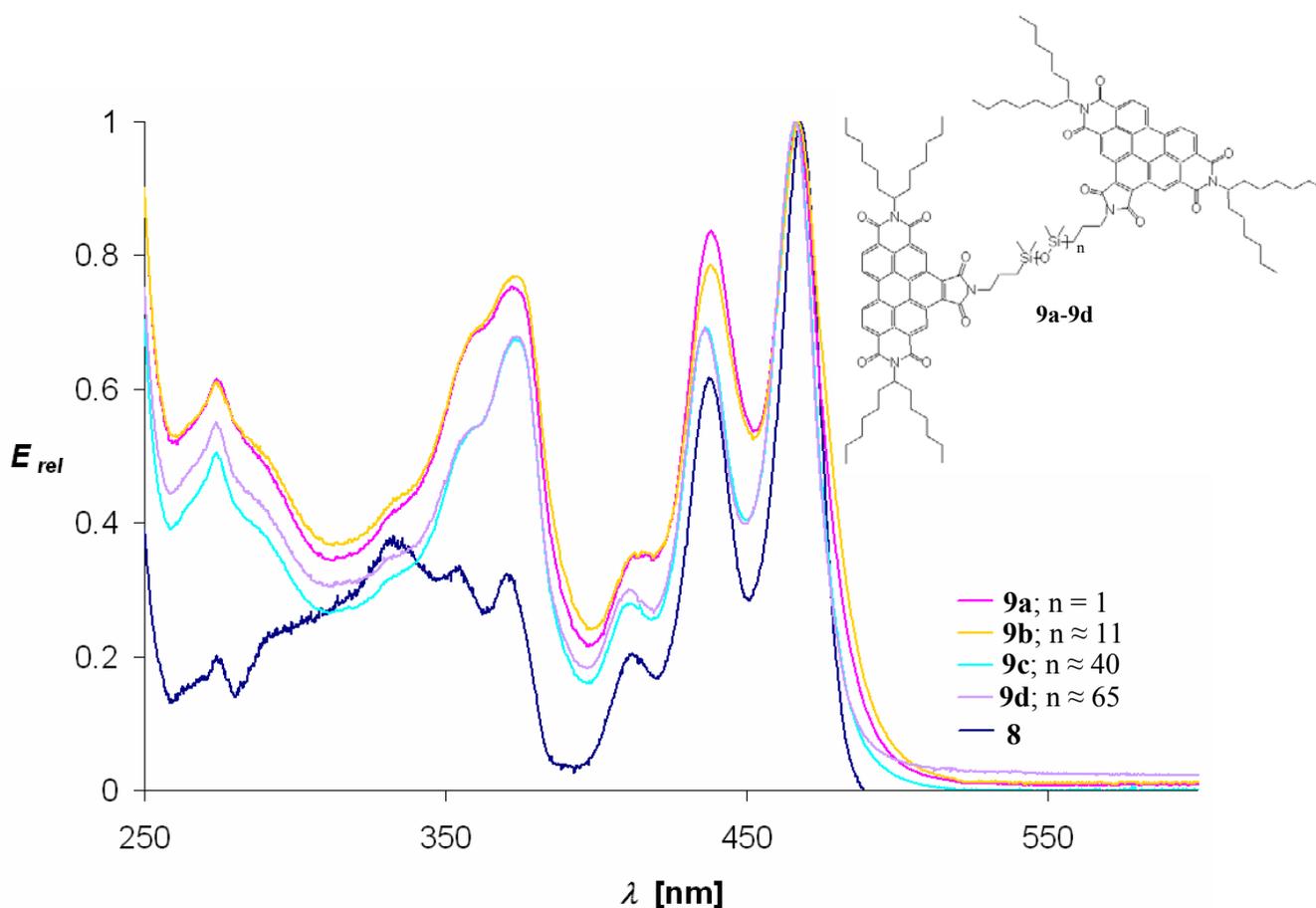


Abbildung 26: UV/Vis-Spektren der Silikon-Bichromophore **9a-9d** in Chloroform im Vergleich zum monochromophoren Benzoperylenfarbstoff **8** in Chloroform.

Die UV/Vis-Spektren in Abbildung 26 zeigen wie im Fall der Perylen-Bichromophore **7a-7g** Excitonen-Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren, die ebenfalls mit steigender Kettenlänge und damit zunehmendem interchromophoren Abstand abnehmen. Anhand der Absorptionsbande bei 436 nm ist auch deutlich eine hypsochrome Verschiebung dieser Absorptionsbande der Bichromophore **7a-7g** im Vergleich zu dieser Bande des monochromophoren Benzoperylenfarbstoffs **8** zu sehen. Daraus kann geschlossen werden, dass auch die Benzoperylen-Bichromophore **9a-9d** wie die Perylenbichromophore **7a-7g** in Lösung als *H*-Aggregate vorliegen. Das wird durch die molaren Extinktionskoeffizienten in Tabelle 10 bestätigt.

*Tabelle 10: Molarer Extinktionskoeffizient ϵ des Silikon-Bichromophors **9a** im Vergleich zum Einzelchromophor **8** (jeweils bei 467 nm in Chloroform).*

Verbindung	ϵ [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹]; 467 nm
8	44930 ¹¹
2 x 8	89860
9a	71870

Der Vergleich der molaren Extinktionskoeffizienten in Tabelle 10 zeigt durch einen destruktiven Excitonen-Effekt, dass die Benzoperylen-Bichromophore **9a-9d** als *H*-Aggregate in Lösung vorliegen.

In Abbildung 27 sind die Lösungen der Bichromophore **9a-9d** (jeweils ca. 1 mg) in Chloroform gezeigt, die die Excitonen-Wechselwirkungen der Chromophore verdeutlichen. Die abstandsabhängige Abnahme dieser Effekte ist dabei jedoch nicht ganz so gut zu erkennen wie in der Reihe der Perylen-Bichromophore **7a-7g**.

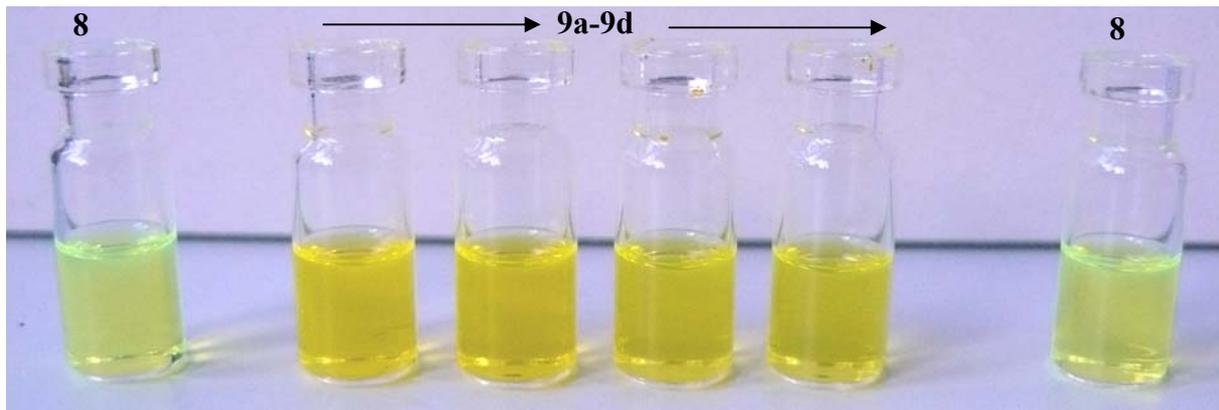


Abbildung 27: Lösungen der Silikon-Bichromophore 9a-9d (v.l.n.r.) in Chloroform im Vergleich zum monochromophoren Benzoperylene Farbstoff 8 in Chloroform.

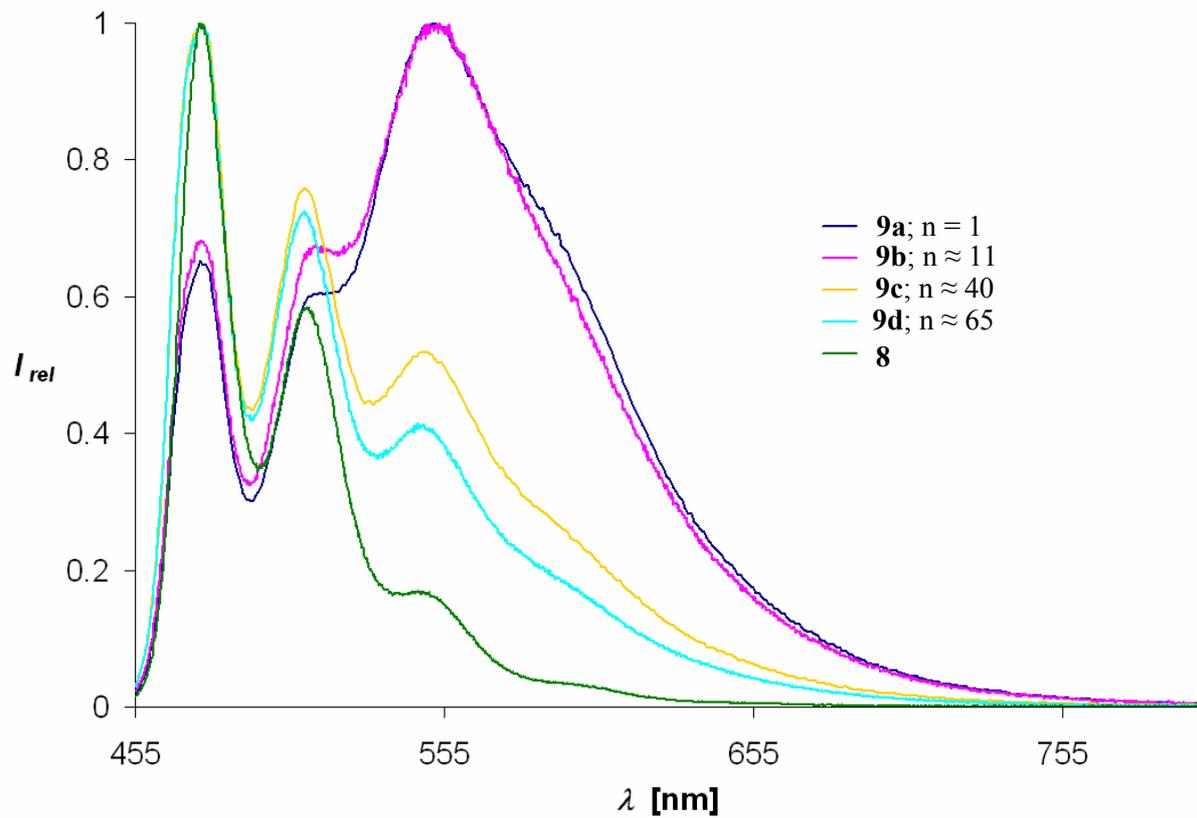


Abbildung 28: Fluoreszenz-Spektren der Silikon-Bichromophore **9a-9d** in Chloroform im Vergleich zum monochromophoren Benzoperylenfarbstoff **8** in Chloroform.

Die Fluoreszenzspektren in Abbildung 28 zeigen ebenfalls die Excitonen-Wechselwirkungen der Benzoperyleneinheiten der Silikon-Bichromophore **9a-9d**. Auch hierbei nehmen diese mit steigender Kettenlänge ab. Die Intensitätsverteilung ist dabei im Vergleich zum monochromophoren Benzoperylenfarbstoff **8** soweit verändert, dass die bathochrome Fluoreszenzbande bei 550 nm im Fall kurzer Siloxanketten (**9a** und **9b**) sogar die intensivste Bande ist.

2.1.4.1.3 Excitonen-Wechselwirkungen des Silikon-Monochromophors 18

Zur Synthese des asymmetrisch substituierten Silikon-Bichromophors **10a** mit einer Perylen- und einer Benzoperyleneinheit, die über eine Disiloxankette verbunden sind, wurde zunächst der Perylen-Monochromophor **18** synthetisiert. Dieser wurde in einem weiteren Syntheseschritt mit der Benzoperylenverbindung **8** zum asymmetrisch substituierten Silikon-Bichromophors **10a** umgesetzt (vgl. Kapitel 2.1.3.1, Abbildung 18).

In Lösung zeigt dieser Monochromophor in Abhängigkeit vom verwendeten Lösemittel einen interessanten Farbeffekt, der deutlich mit bloßem Auge wahrgenommen werden kann. Die Lösung von **18** in Chloroform ist rötlich, wohingegen die Lösung von **18** in einem Chloroform/Ethanol-Gemisch (5:1) gelb-orange erscheint. Diese beiden Lösungen mit jeweils ca. 1 mg Farbstoff sind in Abbildung 29 gezeigt.

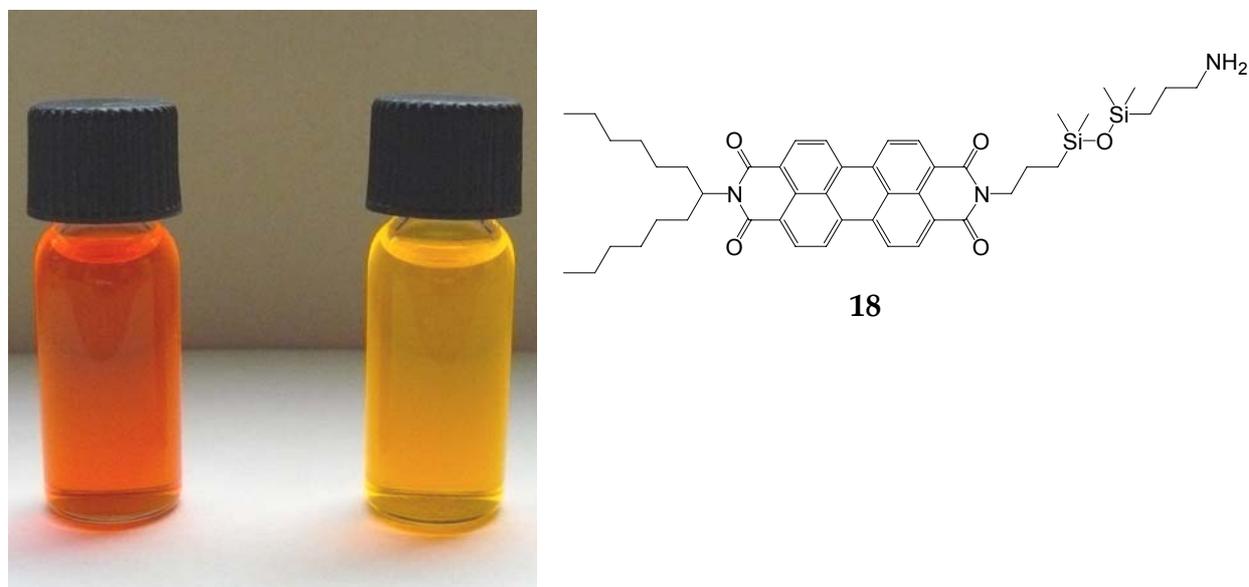


Abbildung 29: Lösungen des Silikon-Monochromophors **18** in Chloroform (links) und Chloroform/Ethanol 5:1 (rechts).

Die Lösungen monochromophorer Perylenfarbstoffe in Chloroform sind in der Regel orange gefärbt (vgl. **1** oder **6** in Chloroform). Die rötliche Farbe des Monochromophors **18** in Lösung mit Chloroform ist deshalb ungewöhnlich. Die Farbunterschiede der beiden Lösungen in Abbildung 29 deuten trotz des monochromophoren Charakters der Verbindung **18** auf Excitonen-Wechselwirkungen hin. Diese können jedoch in diesem Fall nur intermolekular auftreten. Durch die terminale Aminofunktion der Siloxankette wäre eine Verbrückung zweier Moleküle **18** über Wasserstoffbrückenbindungen der Aminogruppen denkbar. Diese Anordnung entspricht formal dem Silikon-Bichromophor **7a** mit einem starken Excitonen-Effekt (Kapitel 2.1.4.1.1) und würde die rötliche Farbe der Lösung von **18** in Chloroform erklären. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **18** in CDCl_3 lässt ebenfalls auf eine bichromophore Struktur schließen. In Lösung mit Chloroform/Ethanol (5:1) würden diese Wasserstoffbrückenbindungen auf Grund der guten Solvataion der Aminogruppen durch Ethanol aufgehoben, sodass die Perylenchromophore als isolierte Einheiten in Lösung vorliegen würden und damit keine Excitonen-Wechselwirkungen mehr zwischen ihnen bestünde. Damit könnte die orange Farbe der Lösung erklärt werden, die auf nicht wechselwirkende Peryleneinheiten zurückzuführen ist.

Die UV/Vis-Spektren dieser Lösungen in Abbildung 30 stützen die Interpretation dieses Farbeffekts anhand von Excitonen-Wechselwirkungen. Das Spektrum von **18** in Chloroform weist eine ähnlich veränderte Intensitätsverteilung der Absorptionsbanden auf wie der Silikon-Bichromophor **7a**. Die Excitonen-Wechselwirkungen sind jedoch bei letzterem etwas stärker ausgeprägt als bei **18** in Chloroform. Dies könnte durch die höhere Dynamik der bichromophoranalogen Struktur zweier Moleküle **18** bedingt sein, da diese im Gegensatz zu **7a** nicht auf einer kovalenten Verknüpfung, sondern auf intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen beruht.

Das UV/Vis-Spektrum von **18** in dem Chloroform/Ethanol-Gemisch (5:1) ist nahezu deckungsgleich mit dem des monochromophoren Perylenfarbstoffs **1**. Dies bestärkt

die Vermutung, dass die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen durch konkurrierende Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aminogruppen und den Hydroxygruppen der Ethanolmoleküle aufgehoben werden. Damit liegen isolierte monochromophore Einheiten in Lösung vor, die wegen der fehlenden Excitonen-Wechselwirkungen das gleiche Absorptionsverhalten wie Farbstoff **1** zeigen.

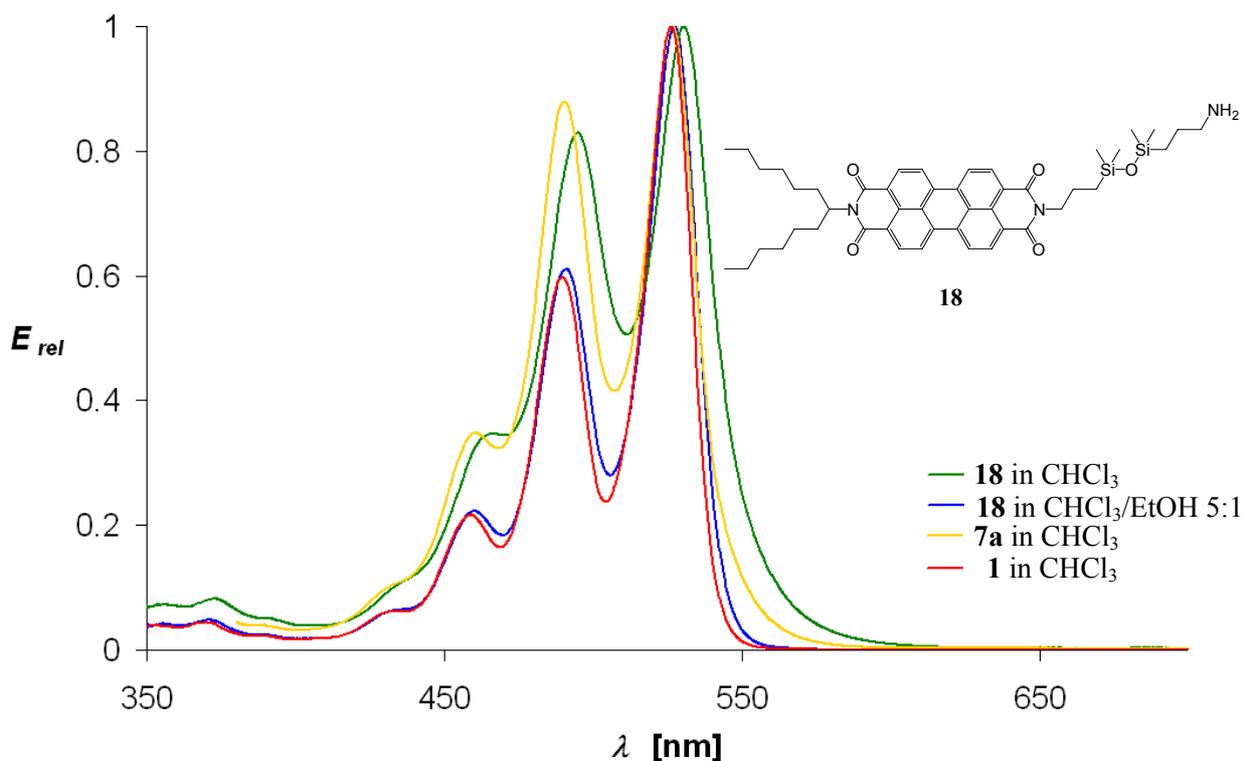
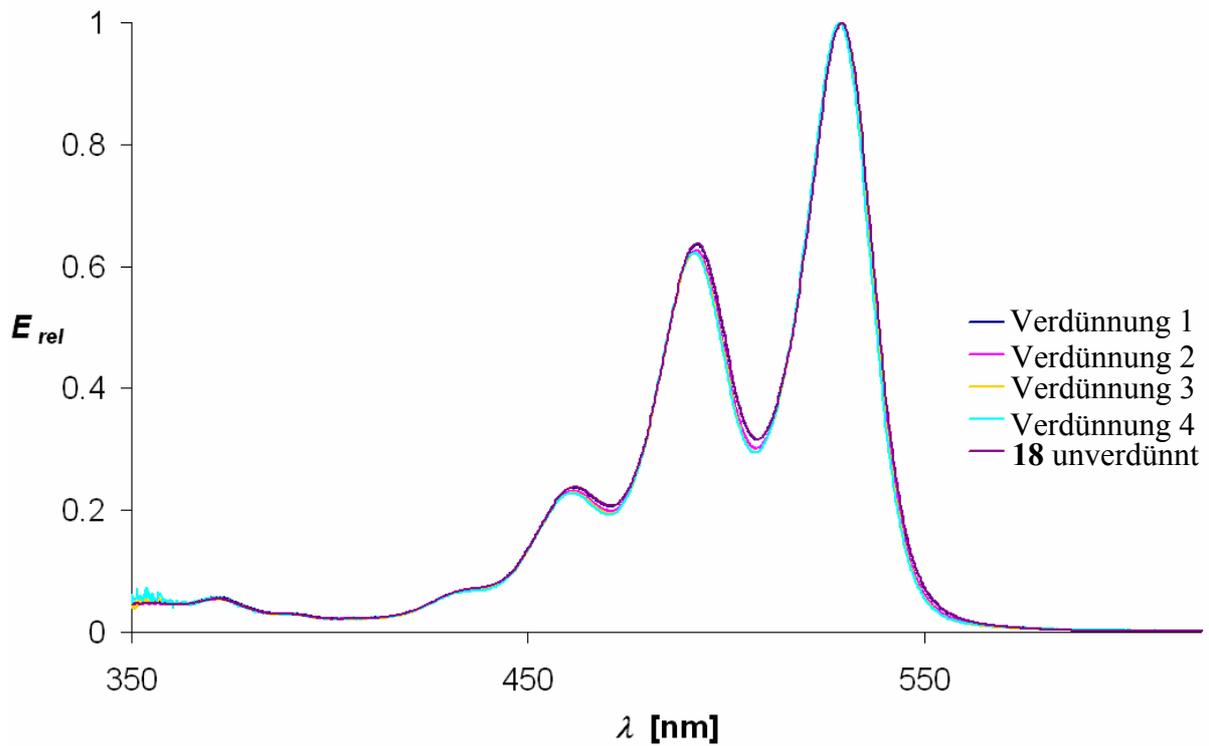


Abbildung 30: UV/Vis-Spektren des Silikon-Monochromophors **18** in Chloroform und Chloroform/Ethanol 5:1 im Vergleich zum monochromophoren Perylenfarbstoff **1** und dem bichromophoren Silikon-Farbstoff **7a** in Chloroform.

Die UV/Vis-Spektren einer Verdünnungsreihe der Lösung von **18** in Chloroform in Abbildung 31 zeigen, dass die auftretenden Excitonen-Wechselwirkungen nicht konzentrationsabhängig sind.



*Abbildung 31: UV/Vis-Spektren des Silikon-Monochromophors **18** in einer Verdünnungsreihe in Lösung mit Chloroform. Verdünnung 1 weist die höchste Konzentration auf, die in der Reihe bis Verdünnung 4 abnimmt.*

Das Beispiel dieses Farbeffekts verdeutlicht die Bedeutung der Excitonen-Wechselwirkungen als visuelles Indiz zur Aufklärung struktureller Gegebenheiten.

2.1.4.1.4 Excitonen-Wechselwirkungen der asymmetrisch substituierten Perylen-Benzoperylen-Bichromophore

Neben den symmetrisch substituierten Silikon-Bichromophoren **7a-7g** sowie **9a-9d** wurden auch die asymmetrisch substituierten Vertreter **10a** und **10b** synthetisiert. Mit diesem System aus zwei unterschiedlichen Chromophoren wurden in Erweiterung zu den oben genannten einheitlichen Systemen ebenfalls die Abstandsabhängigkeit von potenziellen Excitonen-Wechselwirkungen und die Auswirkungen auf weitere optische Eigenschaften untersucht. Abbildung 32 zeigt die UV/Vis-Spektren der Silikon-Bichromophore **10a** und **10b**.

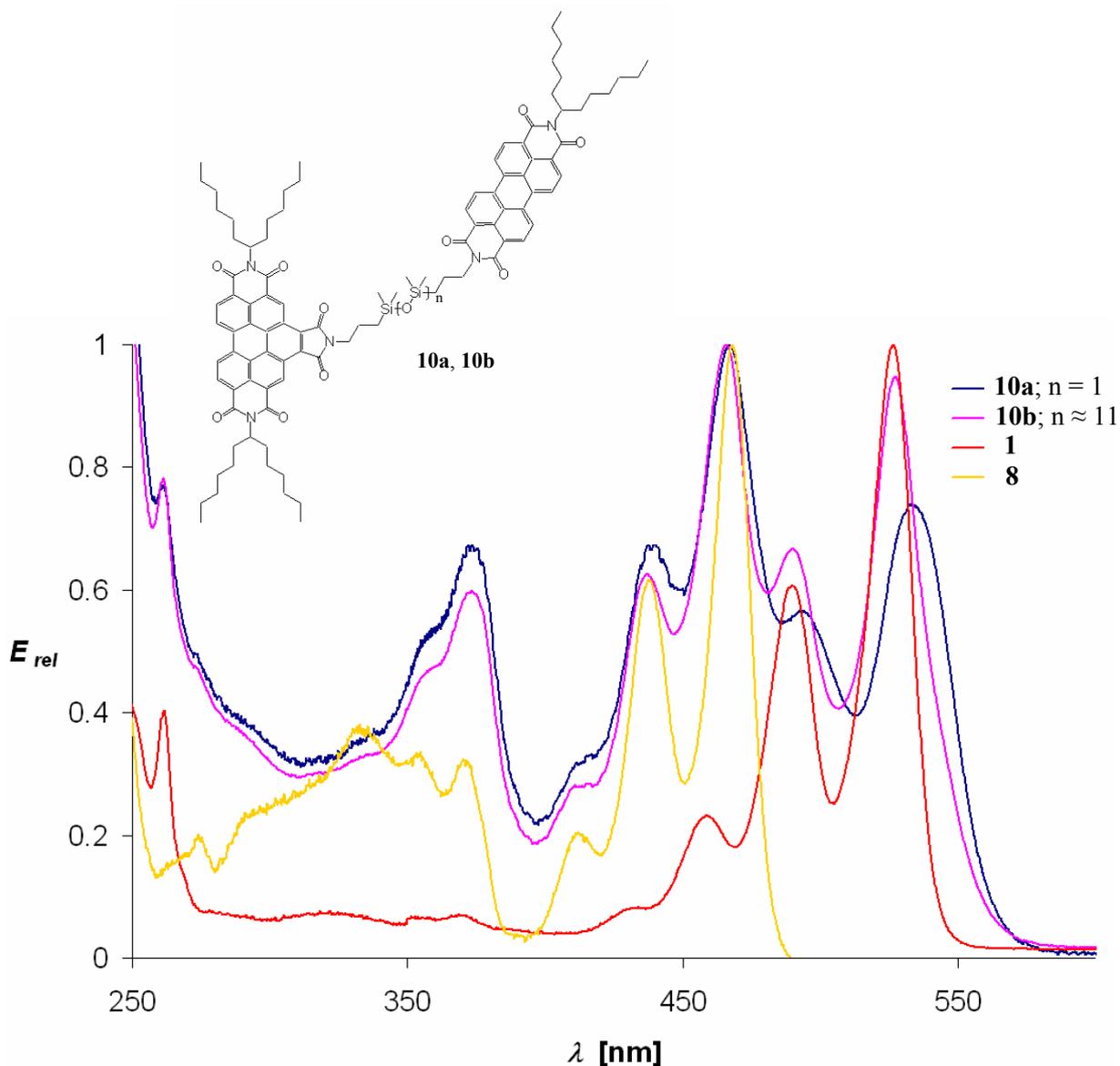


Abbildung 32: UV/Vis-Spektren der Silikon-Bichromophore **10a** und **10b** in Chloroform im Vergleich zu ihren monochromophoren Einheiten **1** und **8** in Chloroform.

Wie erwartet entsprechen die UV/Vis-Spektren der Bichromophore **10a** und **10b** bezüglich der Lage ihrer Absorptionsbanden einer Addition der UV/Vis-Spektren der monochromophoren Einzelkomponenten **1** und **8**. Der Anteil der Benzoperyleneinheit dominiert dabei das Gesamtspektrum. Als Vergleich dazu wurde das UV/Vis-Spektrum des Perylen-Benzoperylen-Bichromophors **19** (Abbildung 35, Kapitel 2.1.4.2) betrachtet, in dem keine Excitonen-Wechselwirkungen auf Grund der orthogonalen Anordnung der Übergangsdipolmomente der beiden Chromophore bestehen.⁵⁸ Dessen UV/Vis-Spektrum wird von der Perylenkomponente dominiert, die auch höhere molare Extinktionskoeffizienten aufweist als die Benzoperyleneinheit.²⁴¹ Damit kann der umgekehrte Fall der Intensitätsverteilung in den UV/Vis-Spektren der Verbindungen **10a** und **10b** durch Excitonen-Wechselwirkungen begründet werden. Diese nehmen wie auch bei den symmetrisch substituierten Silikon-Bichromophoren **7a-7g** sowie **9a-9d** mit steigendem Abstand der Chromophore ab, da die Absorptionsbanden der Peryleneinheit im Vergleich zu denen der Benzoperyleneinheit mit zunehmender Siloxankettenlänge intensiver werden. Somit nähern sich die UV/Vis-Spektren mit steigender Kettenlänge dem UV/Vis-Spektrum des Bichromophors **19** ohne Excitonen-Wechselwirkungen an, wodurch auch in diesem Silikon-Bichromophor-System die Abnahme dieser Wechselwirkungen mit zunehmender Kettenlänge bestätigt werden kann.

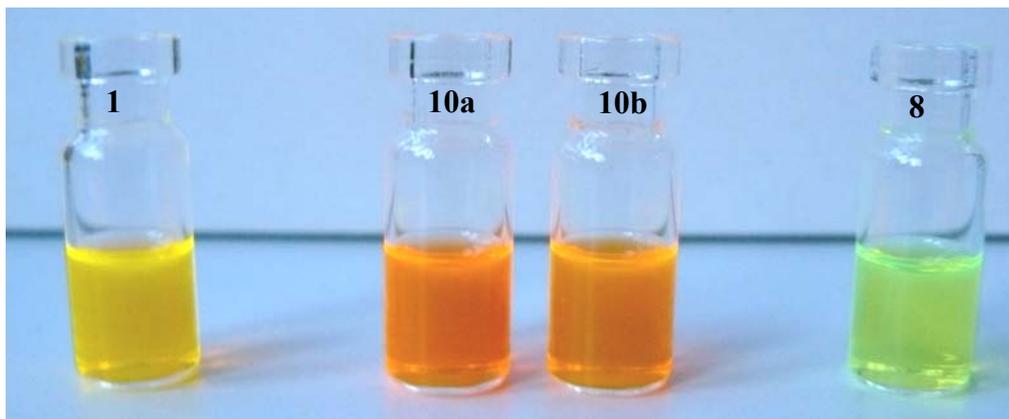
Um den vorliegenden Aggregat-Typ in Lösung mit Chloroform ermitteln zu können, wurden die molaren Extinktionskoeffizienten betrachtet. Diese sind in Tabelle 11 für das Absorptionsmaximum des Silikon-Bichromophors **10a** zusammengefasst.

Tabelle 11: Molarer Extinktionskoeffizient ϵ des Silikon-Bichromophors **10a** (bei 467 nm in Chloroform) im Vergleich zum den Einzelchromophoren **8** (bei 467 nm in Chloroform) und **1** (bei 459 nm in Chloroform).

Verbindung	ϵ [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹]; 467 nm	ϵ [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹]; 459 nm
8	44930 ¹¹	—
1	—	18520
8 + 1	63450	63450
10a	49650	—

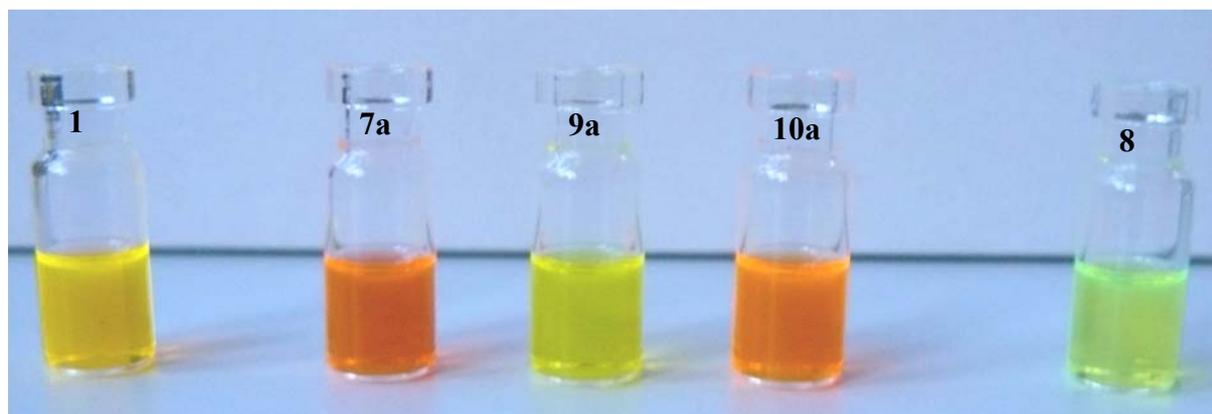
Wie bei den symmetrisch substituierten Silikon-Bichromophoren ist der molare Extinktionskoeffizient der Bichromophoren Verbindung bei der gegebenen Wellenlänge geringer als die Summe der molaren Extinktionskoeffizienten der monochromophoren Einzelkomponenten bei dieser Wellenlänge. Es liegt somit auch in diesem Fall ein destruktiver Excitonen-Effekt vor, der die Anordnung eines *H*-Aggregats widerspiegelt.

In Abbildung 33 sind die beiden asymmetrisch substituierten Silikon-Bichromophore **10a** und **10b** (jeweils ca. 1 mg) in Lösung mit Chloroform gezeigt. Die abstandsabhängige Abnahme der Excitonen-Wechselwirkungen ist dabei schwach erkennbar.



*Abbildung 33: Lösungen der Silikon-Bichromophore **10a** und **10b** (Mitte) in Chloroform im Vergleich zum monochromophoren Perylenfarbstoff **1** (links) und dem monochromophoren Benzoperylenfarbstoff **8** (rechts) in Chloroform.*

In Abbildung 34 sind die drei Silikon-Bichromophore **7a** (Perylen-Bichromophor), **9a** (Benzoperylen-Bichromophor) und **10a** (Perylen-Benzoperylen-Bichromophor) mit jeweils der kürzest möglichen Siloxankette (Disiloxan-Spacer) in Lösung mit Chloroform gezeigt (jeweils ca. 1 mg Farbstoff).



*Abbildung 34: Lösungen der Silikon-Bichromophore **7a** (Perylen-Bichromophor), **9a** (Benzoperylen-Bichromophor) und **10a** (Perylen-Benzoperylen-Bichromophor) mit jeweils einem Disiloxan-Spacer in Chloroform (Mitte, v.l.n.r.) im Vergleich zum monochromophoren Perylenfarbstoff **1** (links) und dem monochromophoren Benzoperylenfarbstoff **8** (rechts) in Chloroform.*

Zur Interpretation der Fluoreszenzspektren der asymmetrisch substituierten Silikon-Bichromophore **10a** und **10b** sind noch weitere theoretische Grundlagen nötig, die in Kapitel 2.1.4.2 gegeben werden. Die Fluoreszenzspektren von **10a** und **10b** werden im Anschluss dazu erläutert.

2.1.4.2 Förster Resonanz Energie Transfer

Bei der Untersuchung von interchromophoren Wechselwirkungen spielt neben den in Kapitel 2.1.4.1 erläuterten Excitonen-Wechselwirkungen noch ein weiterer physikalischer Effekt eine entscheidende Rolle: der *Förster Resonanz Energie Transfer* (FRET).⁵⁹⁻⁶² Dabei handelt es sich um eine strahlungslose Energieübertragung zwischen zwei unterschiedlichen Chromophoren. Dieser Effekt gewinnt in vielen chemischen, biochemischen und biophysikalischen Bereichen zunehmend an Bedeutung.⁶³⁻⁶⁵ In heutiger Anwendung stellt dieser Energietransfer ein wichtiges analytisches Hilfsmittel dar, z. B. bei der Bestimmung von molekularen Abständen durch Markierung mit FRET-Chromophorenpaaren oder bei der Moleküldetektion. Der FRET-Effekt wird anhand der Fluoreszenzspektren bichromophorer Systeme mit verschiedenen Chromophoreinheiten in räumlicher Nähe zueinander (Abstand im Nanometerbereich) sichtbar. Dabei fungiert der hypsochrom absorbierende Chromophor als Donor und der bathochrom absorbierende als Akzeptor. Durch den Energietransfer zwischen Donor und Akzeptor erfolgt auch bei Anregung des Bichromophors mit elektromagnetischer Strahlung im Absorptionsbereich des Donors Fluoreszenz der Akzeptoreinheit. Die Fluoreszenz des Donors wird durch die zuvor erfolgte Energieübertragung gelöscht. Im Detail geht der Donor durch die elektromagnetische Anregung aus dem elektronischen Grundzustand in einen angeregten Schwingungszustand eines elektronisch angeregten Zustands über. Nach interner Konversion (Energieabgabe durch thermische Relaxation) in den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands wird die Energie nicht als Fluoreszenzstrahlung an die Umgebung abgegeben, sondern es findet eine strahlungslose Übertragung dieser Energie auf den Akzeptor durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen statt. Der Akzeptor wird dadurch, wie zuvor der Donor, elektronisch angeregt und emittiert die restliche Energie nach interner Konversion schließlich als Fluoreszenzstrahlung.

Wird umgekehrt der Bichromophor im Absorptionsbereich des Akzeptors angeregt, so wird ebenfalls das Fluoreszenzspektrum des Akzeptors emittiert. Eine entgegengesetzte Energieübertragung zwischen den beiden Chromophoren ist somit nicht möglich, da die aufgenommene Energie des Akzeptors gemäß der beschriebenen quantenmechanischen Vorgänge nicht zur Anregung des hypsochrom absorbierenden Donors ausreicht.

Die FRET-Rate k_{FRET} ist nach der *Förster-Theorie* durch Gleichung (6) definiert:

$$k_{FRET} = \frac{1000 \cdot (\ln 10) \cdot \kappa^2 \cdot J_{DA} \cdot \phi_D}{128 \cdot \pi^5 \cdot N_A \cdot \tau_D \cdot R_{DA}^6} \quad (6)$$

Für eine hohe FRET-Rate k_{FRET} und somit einen effizienten Energietransfer sind gemäß der Beziehung in Gleichung (6) ein großes Überlappungsintegral J_{DA} zwischen dem Fluoreszenzspektrum des Donors und des Absorptionsspektrum des Akzeptors und eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute des Donors ϕ_D nötig. Darüber hinaus sollte eine geringe Fluoreszenzlebensdauer τ_D des Donors und ein geringer Abstand R_{DA} der Mittelpunkte der elektronischen Übergangsdipolmomente der beiden Chromophore vorliegen. In diesem Zusammenhang ist der *Förster-Radius* R_0 eine wichtige Größe, die den Abstand R_{DA} angibt, bei welchem FRET noch mit einer Effizienz von 50% stattfindet.⁶⁶

Der Faktor κ^2 beschreibt den Einfluss der relativen Orientierung der elektronischen Übergangsdipolmomente des Donors μ_D und des Akzeptors μ_A auf den Energietransfer. Bei Perylenfarbstoffen ist das Übergangsdipolmoment entlang der *N-N*-Achse polarisiert.⁴⁵ Gleichung (7) verdeutlicht, dass κ im Fall von orthogonal zueinander ausgerichteten Übergangsdipolmomenten den Wert Null annimmt und somit kein Energietransfer nach *Förster* erfolgt.⁶⁷

$$\kappa = (\hat{\mu}_D \cdot \hat{\mu}_A) - 3 \cdot (\hat{\mu}_D \cdot \hat{R}_{DA}) \cdot (\hat{R}_{DA} \cdot \hat{\mu}_A) \quad (7)$$

Im Gegensatz dazu ist der Energietransfer bei paralleler Anordnung der Übergangsdipolmomente maximal. Sofern die Chromophore durch die strukturellen Gegebenheiten des Bichromophors bezüglich dieser Orientierung nicht festgelegt sind, wird für κ^2 ein über alle Orientierungsmöglichkeiten gemittelter Wert von $2/3$ angenommen. So verhält es sich auch bei den Silikon-Bichromophoren der vorliegenden Arbeit.

Am Beispiel des bichromophoren Farbstoffs **19** konnte 2008 durch *Langhals et al.* nachgewiesen werden, dass ein Förster-Energietransfer trotz orthogonal ausgerichteter Übergangsdipolmomente einer Benzoperyleneinheit (Donor) und einer Peryleneinheit (Akzeptor) sehr effizient stattfinden kann. Bei elektromagnetischer Anregung des Donors wird ausschließlich das Fluoreszenzspektrum des Akzeptors mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von nahezu 100% emittiert.⁵⁸ Diese Erkenntnisse wurden in den folgenden Jahren durch *Langhals et al.* näher untersucht und erweitert sowie durch weitere orthogonale Bichromophore bestätigt.⁶⁸

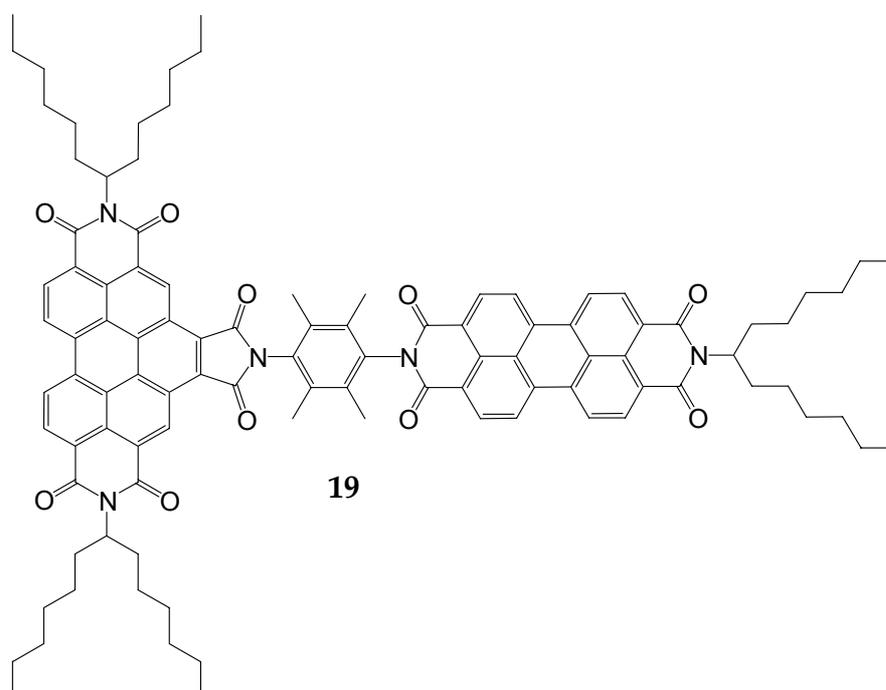


Abbildung 35: Strukturformel des Bichromophors **19** mit orthogonal ausgerichteten Übergangsdipolmomenten.

Als Erklärung für die beobachteten Energieübertragungen trotz fixierter orthogonaler Anordnung der Übergangsdipolmomente werden vibratorische Effekte angenommen, die zu einer zeitlich-periodischen Aufhebung dieser Anordnung führen und damit einen Energietransfer nach der *Förster-Theorie* ermöglichen. Um die Beteiligung eines *Dexter-Prozesses* als mögliche Ursache dabei ausschließen zu können, wurden Modellsysteme mit orthogonal angeordneten Chromophoren untersucht, die durch einen verlängerten aliphatischen Spacer verbunden sind.⁶⁸ Bei einem *Dexter-Energietransfer* wird die Energieübertragung nicht durch Resonanz, sondern durch Überlappung von Donor- und Akzeptororbitalen ermöglicht und tritt dadurch tendenziell bei kurzen Chromophorabständen auf.⁶⁹ Deshalb kann der *Dexter-Energietransfer* bereits bei geringer Verlängerung des Spacers unterbrochen werden (exponentielle Abnahme des Energietransfers mit dem Chromophorabstand). Durch Verwendung eines aliphatischen Spacers können zusätzlich eventuell auftretende Energieübertragungen über konjugierte π -Systeme ausgeschlossen werden. Wie gezeigt werden konnte, hat der verlängerte, aliphatische Spacer keinen Einfluss auf den Energietransfer im Modellsystem. Demnach kann gefolgert werden, dass ein *Dexter-Prozess* bei diesem Energietransfer nicht beteiligt ist.

Ein weiterer Prozess, der in Konkurrenz mit FRET auftreten kann, ist ein *Single Electron Transfer* (SET) von einem elektronenreichen Spacer auf die jeweiligen Chromophoreinheiten.^{68,70,71} Dabei wird ein Elektron des Spacers nach der elektromagnetischen Anregung des Chromophors in das aus dem HOMO gebildete SOMO des Chromophors übertragen. Damit kann das Elektron im elektronisch angeregten Zustand nicht mehr unter Abgabe von Fluoreszenzstrahlung in dieses Orbital aufgenommen werden, sodass die Fluoreszenzquantenausbeute um diesen Anteil vermindert wird. Durch die Einführung von elektronegativen Elementen im Spacer kann der SET-Prozess reduziert bzw. vollständig vermieden werden.

Die Silikon-Bichromophore **10a** und **10b** sind wie der Farbstoff **19** in Abbildung 35 aus einer Perylen- und einer Benzoperyleneinheit aufgebaut, sodass für deren Fluoreszenzspektren (Abbildung 36) eine Energieübertragung nach Förster erwartet werden kann.

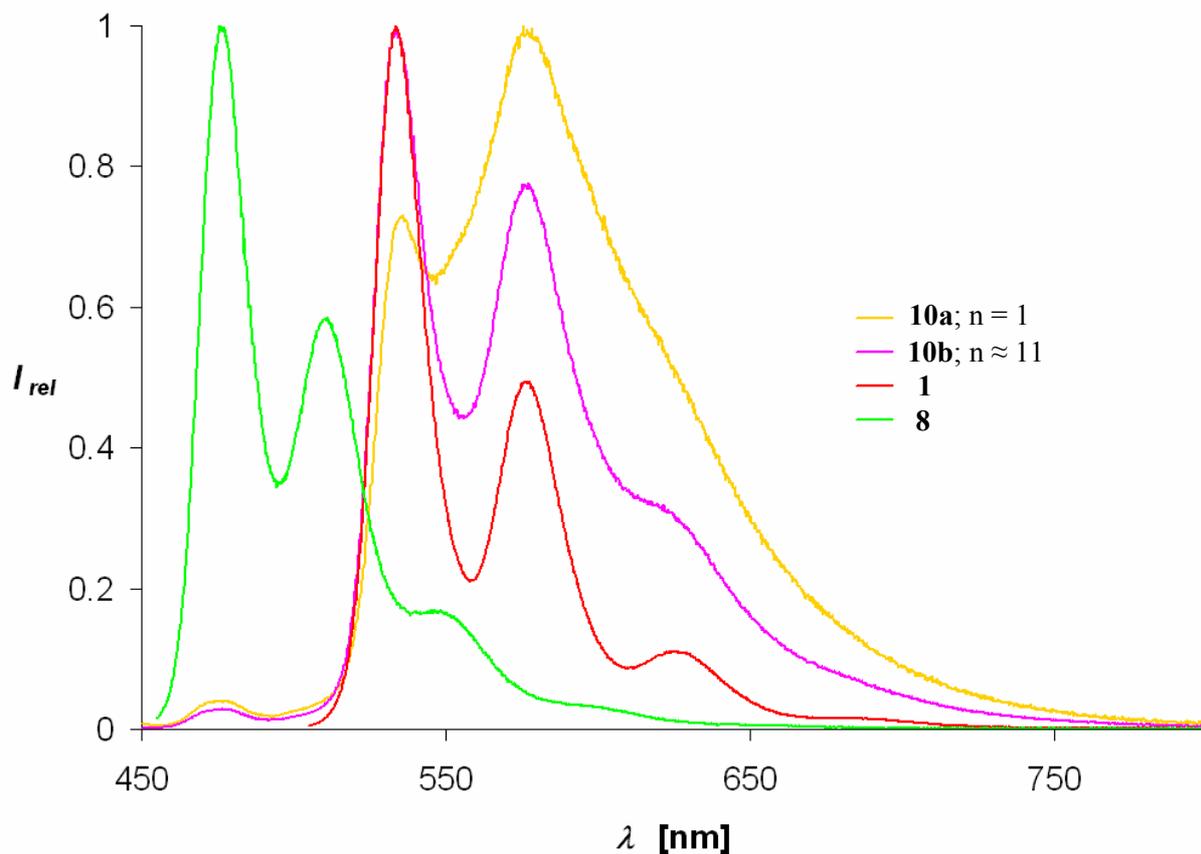


Abbildung 36: Fluoreszenz-Spektren der Silikon-Bichromophore **10a** und **10b** ($\lambda_{exc} = 435 \text{ nm}$) in Chloroform im Vergleich zum monochromophoren Perylenfarbstoff **1** und dem monochromophoren Benzoperylenfarbstoff **8** in Chloroform.

Die Fluoreszenzspektren der Perylen-Benzoperylen-Bichromophore in Chloroform (Abbildung 36) zeigen eindeutig, dass eine Energieübertragung der hypsochrom absorbierenden Benzoperyleneinheit (Donor) auf die bathochrom absorbierende Peryleneinheit (Akzeptor) stattfindet. Bei Anregung der beiden Farbstoffe **10a** und

10b mit einer Wellenlänge von 435 nm, bei der hauptsächlich die Benzoperyleneinheit absorbiert, wird in beiden Fällen ausschließlich das Fluoreszenzspektrum der Peryleneinheit emittiert. Auch bei Anregungen bei 490 nm (Absorption ausschließlich durch die Peryleneinheit) und 467 nm (Absorptionsmaximum der Bichromophore **10a** und **10b**) ergeben sich zur Anregung bei 435 nm nahezu deckungsgleiche Fluoreszenzspektren der Peryleneinheit. Eine Fluoreszenz der Benzoperyleneinheit wird dabei in keinem Fall beobachtet, was der Vergleich mit dem Fluoreszenzspektrum der monochromophoren Benzoperyleneinheit **8** zeigt. Dies bedeutet, dass eine vollständige Energieübertragung auf die Peryleneinheit stattfindet. Diese Ergebnisse entsprechen einem Energietransfer nach *Förster*. Ein *Dexter*-Übergang ist wegen der relativ großen interchromophoren Abstände und der aliphatischen Struktur der Siloxan-Spacer unwahrscheinlich.

Im Gegensatz zu den Fluoreszenzspektren orthogonaler Bichromophore wie **19** (Abbildung 35, Übergangsdipolmomente stehen senkrecht zueinander), sind die emittierten Fluoreszenzspektren der Silikon-Bichromophore **10a** und **10b** nicht deckungsgleich mit dem des monochromophoren Perylenfarbstoffs **1**, sondern entsprechen diesem Spektrum lediglich bezüglich ihrer Bandenlage. Dadurch wurden sie auch der Peryleneinheit im Bichromophor zugeordnet. Die Erklärung für das abweichende Intensitätsverhältnis der Fluoreszenzbanden sind die in Kapitel 2.1.4.1 erläuterten Excitonen-Wechselwirkungen. In bichromophoren Systemen mit orthogonal angeordneten Übergangsdipolmomenten bestehen, wie bereits erwähnt, selbst bei sehr geringer räumlicher Distanz zwischen den einzelnen Chromophoren keine Excitonen-Wechselwirkungen.⁴⁸ Dadurch entspricht das emittierte Fluoreszenzspektrum dem der jeweiligen monochromophoren Akzeptoreinheit. Die Übergangsdipolmomente der Silikon-Bichromophore **10a** und **10b** sind jedoch nicht orthogonal zueinander angeordnet und können außerdem durch die beweglichen Siloxan-Spacer verschiedene räumliche Orientierungen annehmen. Damit sind die Voraussetzungen für Excitonen-Wechselwirkungen

gegeben, die sich in der Intensitätsveränderung der Fluoreszenzbanden zeigen und auch in den UV/Vis-Spektren dieser Verbindungen (Abbildung 32, Kapitel 2.1.4.1.4) zu sehen sind. Dabei konnte anhand der erniedrigten molaren Extinktionskoeffizienten (vgl. Tabelle 11) auf *H*-Aggregate geschlossen werden, die wegen der Punktsymmetrie der Elektronenbewegung quantenmechanisch zu einer Fluoreszenzlöschung führen. Die Fluoreszenz der Farbstoffe **10a** und **10b** kann damit wie bei den symmetrisch substituierten Silikon-Bichromophoren in Kapitel 2.1.4.1.1 und 2.1.4.1.2 durch spezielle Anordnungen erklärt werden (Umwandlung von *H*-Aggregat zu *J*-Aggregat nach elektromagnetischer Anregung oder windschiefe Anordnung, vgl. Kapitel 2.1.4.1.1 und 2.1.4.1.2), die die Punktsymmetrie der Elektronenbewegung aufheben und damit die Fluoreszenz der Farbstoffe ermöglichen.

Wie im Beispiel der symmetrischen Silikon-Bichromophore (Kapitel 2.1.4.1.1 und 2.1.4.1.2) nimmt die Stärke der Excitonen-Wechselwirkungen mit steigender Kettenlänge des Siloxan-Spacers ab. Dies zeigt sich an der Veränderung des Fluoreszenzspektrums des Bichromophors **10b** ($n \approx 11$) im Vergleich zu dem des Disiloxan-Bichromophors **10a**. Das Fluoreszenzspektrum von **10b** ähnelt bezüglich der Intensitätsverteilung der Fluoreszenzbanden dem Fluoreszenzspektrum des monochromophoren Perylenfarbstoffs **1**. In Abbildung 37 sind die Fluoreszenzspektren der Disiloxan-Bichromophore **7a**, **9a** und **10a** in Gegenüberstellung dargestellt. Das Spektrum des Perylen-Bichromophors **7a** zeigt eine deutlich kleinere Abweichung zum Fluoreszenzspektrum der monochromophoren Peryleneinheit **1** als das des asymmetrisch substituierten Bichromophors **10a**, welcher im weitesten Sinne dem des Benzoperylen-Bichromophors **9a** mit einer stark ausgeprägten Excitonen-Wechselwirkung ähnelt. Dieser Vergleich zeigt, dass die Benzoperyleneinheit im asymmetrischen Silikon-Bichromophor **10a** ebenso wie im symmetrisch substituierten Benzoperylen-Bichromophor **9a** einen starken Excitonen-Effekt bewirkt.

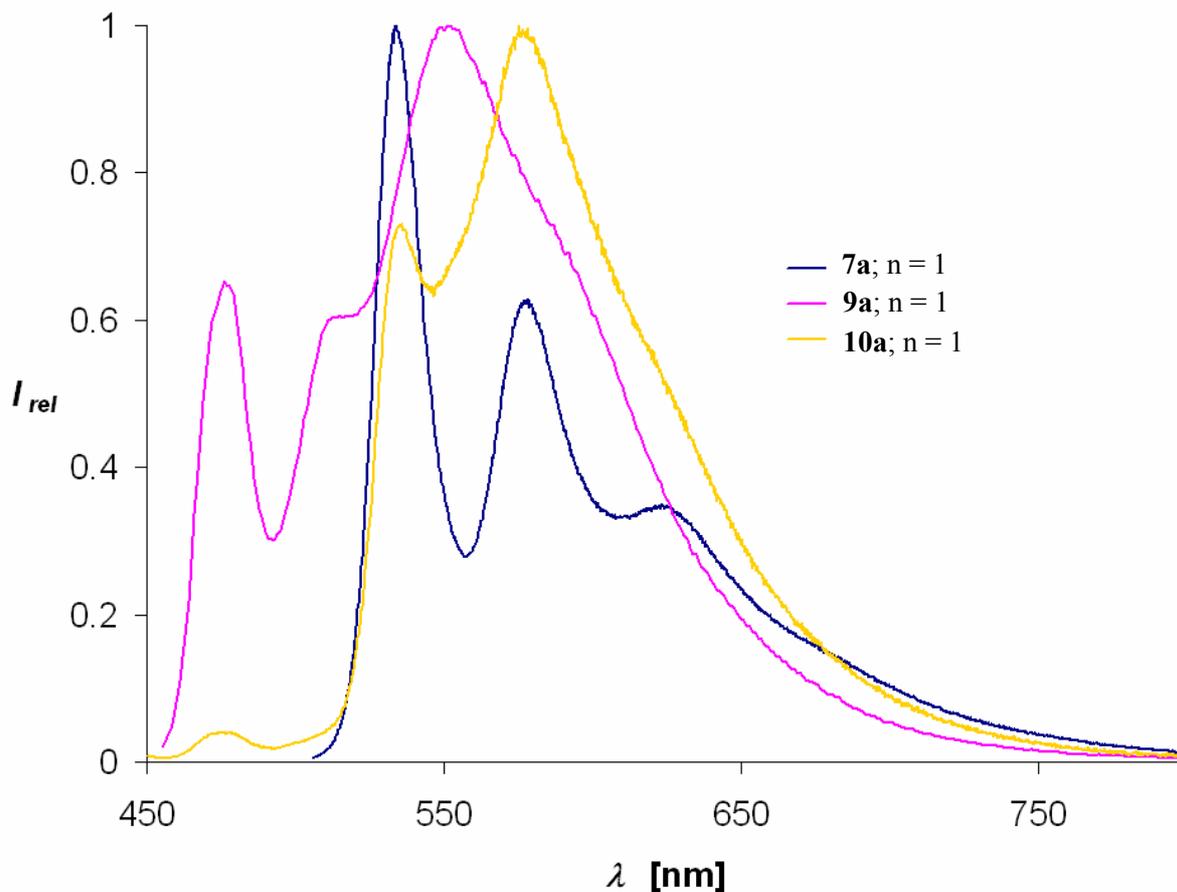


Abbildung 37: Fluoreszenz-Spektren der Silikon-Bichromophore **7a** (Perylen-Bichromophor), **9a** (Benzoperylen-Bichromophor) und **10a** (Perylen-Benzoperylen-Bichromophor, $\lambda_{exc} = 435$ nm) mit jeweils einem Disiloxan-Spacer in Chloroform.

Dass der FRET-Prozess selbst bei den durch Siloxanketten räumlich getrennten Chromophoren noch stattfindet, konnte auf Grund der empfindlichen interchromophoren Abstandsabhängigkeit der FRET-Rate k_{FRET} in Gleichung (6) im Vorfeld der spektroskopischen Untersuchungen nicht angenommen werden. Dass sich die Chromophore mit steigender Kettenlänge durch Ausbildung einer Helixstruktur räumlich annähern, kann anhand der dabei abnehmenden Stärke der Excitonen-Wechselwirkungen ausgeschlossen werden. Dies ist ein weiteres Beispiel

zur Überarbeitung der Abstandsabhängigkeit von FRET nach der klassischen Förster-Theorie, die auch bereits in der Literatur angeregt wurde.⁶⁸

Die Fluoreszenzquantenausbeuten Φ der Silikon-Bichromophore **10a** und **10b**, die die Effizienz des FRET widerspiegeln, sind gemäß der jeweiligen Anregungswellenlängen der Bichromophore in Tabelle 12 zusammengefasst.

*Tabelle 12: Fluoreszenzquantenausbeuten Φ der Silikon-Bichromophore **10a** und **10b** entsprechend der jeweiligen Anregungswellenlänge der Bichromophore in Chloroform.*

λ_{exc}	Φ 10a	Φ 10b
435 nm	61%	69%
490 nm	77%	92%
467 nm	71%	85%

Die Fluoreszenzspektren in Abbildung 36 zeigen einen vollständigen Energietransfer von der Donor- auf die Akzeptoreinheit. Die Fluoreszenzquantenausbeute bei 435 nm (Anregung Donoreinheit) beträgt jedoch weder bei Verbindung **10a** noch bei Verbindung **10b** 100%, was dem Wert des monochromophoren Perylen-Fluoreszenzstandards **1** entspricht. Ein Grund hierfür sind, wie im Zusammenhang mit den symmetrischen Silikon-Bichromophoren dargelegt, die Excitonen-Wechselwirkungen in *H*-Aggregaten, die nur eine eingeschränkte Fluoreszenz zur Folge haben. Im Einklang dazu steht die Zunahme der Fluoreszenzquantenausbeute bei Vergrößerung des interchromophoren Abstands (**10b**). Die Stärke der Excitonen-Wechselwirkungen nimmt dadurch ab. Folglich wird die Fluoreszenz der Verbindung begünstigt, obwohl sich der vergrößerte Chromophorenabstand R_{DA} negativ auf die FRET-Rate k_{FRET} in Gleichung (6) und damit negativ auf die FRET-Effizienz auswirken sollte. Auch die Fluoreszenzquantenausbeuten bei anderen Anregungswellenlängen nehmen mit steigender Kettenlänge zu. Dies zeigt ebenfalls

die bereits angesprochene nötige kritische Überarbeitung der Abstandsabhängigkeit von FRET-Prozessen.

Die Unterschiede der Fluoreszenzquantenausbeuten eines Bichromophors bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen deuten auf einen potentiellen konkurrierenden SET-Prozess des Spacers hin. Dabei zeigt sich typischerweise die höchste Fluoreszenzquantenausbeute bei direkter Anregung der Peryleneinheit.

2.2 Aminosubstituierte Perylenbisimide

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit befasst sich mit aminosubstituierten Perylenfarbstoffen, die durch die Substitutionen am Perylengerüst veränderte spektroskopische Eigenschaften aufweisen. Darüber hinaus ist vor allem die Synthese dieser Verbindungen über einen neuartigen Syntheseweg sehr interessant, sodass sie umfassend untersucht wurde.

2.2.1 Substitution in Lösung des Amins – Ein neuer Syntheseweg

Aminosubstituierte Perylenfarbstoffe können grundsätzlich durch Einführung von Aminogruppen am Perylengrundgerüst erhalten werden. Aus einer solchen Substitution durch die als Elektronendonoren wirkenden Aminogruppen resultiert für die Perylenbisimide nach der Farbtheorie von König²² und Ismalsky²³, wie bereits in Kapitel 1.1.3 erwähnt, eine bathochrome Verschiebung der Absorption der Farbstoffe. Umgekehrt würde ein Elektronenakzeptor eine hypsochrome Verschiebung der Absorption bewirken. Die Einführung von Elektronendonoren und Elektronenakzeptoren ist somit eine wichtige Methode zur Einstellung der Absorption, sodass Farbstoffe in einem breitem Spektralbereich gezielt für spezifische optische Anwendungen maßgeschneidert werden können.

Substitutionsreaktionen an stabilen kondensierten aromatischen Systemen wie denen der Perylenfarbstoffe erfordern in der Regel verhältnismäßig raue Reaktionsbedingungen. Sehr interessant war daher die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemachte Entdeckung einer Substitutionsreaktion, bei der der Perylenfarbstoff **1** lediglich durch Lösen in Pyrrolidin bereits bei Raumtemperatur ohne Reaktionszusätze oder Katalysatoren zu **20** und **21** umgesetzt wurde (vgl. dazu Abbildung 38). Die anfänglich orange-rote Lösung verdunkelte sich zunächst,

verfärbte sich in kurzer Zeit grün bis smaragd-grün (innerhalb ca. 1 h Reaktionszeit) und wurde schließlich nach mehreren Stunden saphir-blau. Entsprechend dieser stufenweisen Verfärbungen konnten die beiden Produkte **20** und **21** isoliert und charakterisiert werden. Die Aufklärung ihrer Struktur ist in Kapitel 2.3.2 beschrieben.

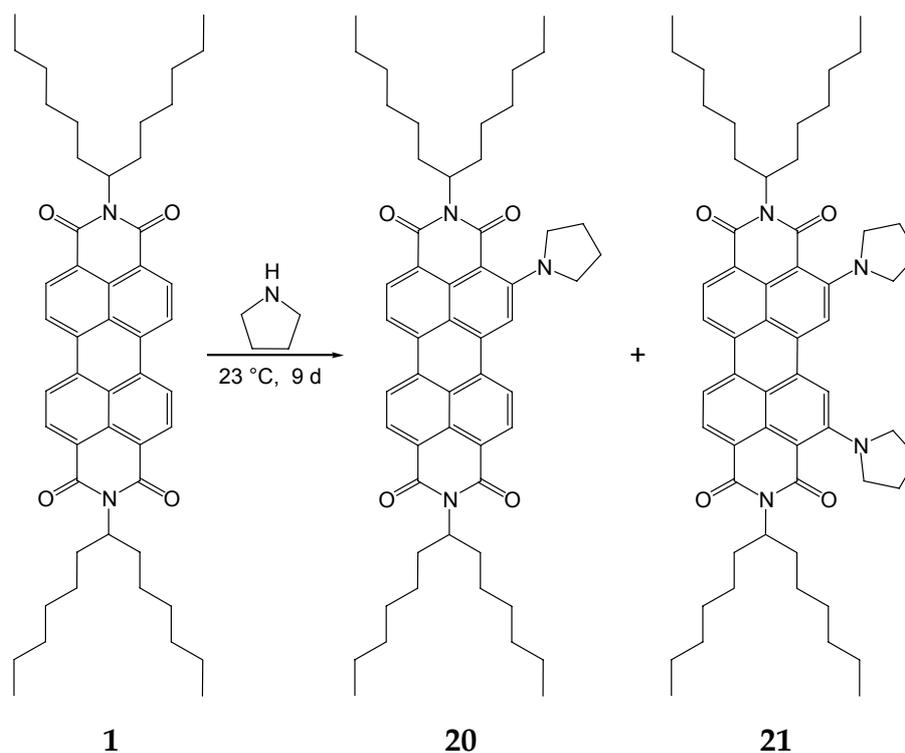
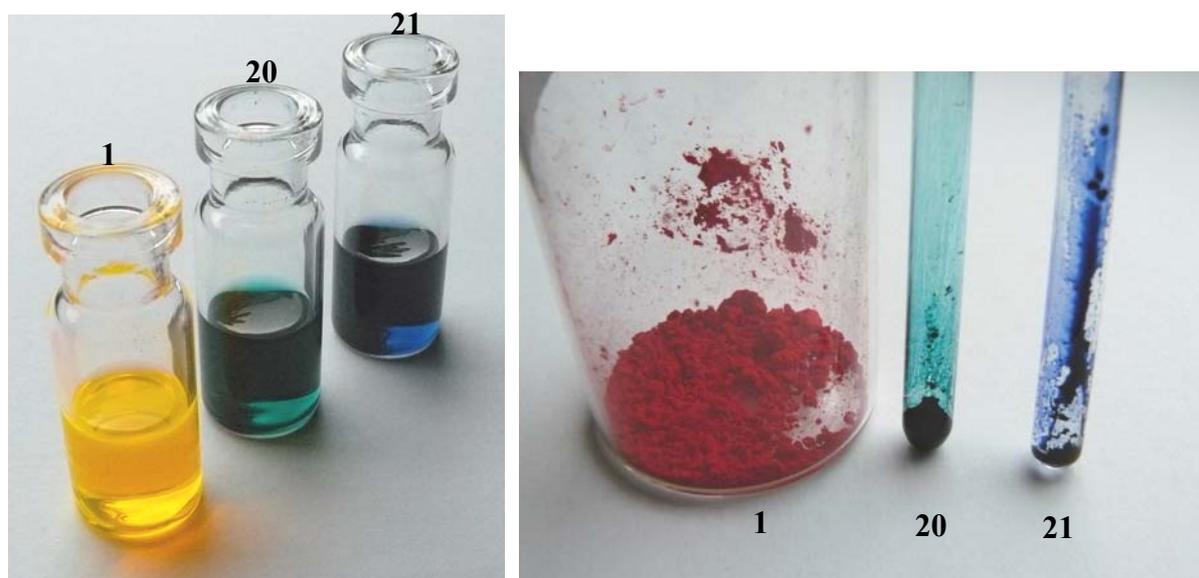


Abbildung 38: Syntheschema zur Darstellung der pyrrolidiny-substituierten Farbstoffe **20** und **21**.

Die Lösung des isolierten und analysenreinen Farbstoffs **20** in Pyrrolidin verfärbte sich ebenfalls nach mehreren Stunden bei Raumtemperatur von smaragd-grün nach saphir-blau, was auf eine Folgereaktion im oben dargestellten Reaktionsschema (Abbildung 38) schließen lässt, auf die in späteren Kapiteln näher eingegangen wird. In Abbildung 39 sind die Lösungen der isolierten Produkte **20**, **21** und des Ausgangsfarbstoffs **1** in Chloroform (jeweils ca. 1 mg Farbstoff) sowie die jeweiligen Feststoffe gezeigt. Die Farben entsprechen dabei den beschriebenen Verfärbungen der Lösung von **1** in Pyrrolidin.



*Abbildung 39: Links: Lösungen der aminosubstituierten Perylenbisimide **20** und **21** sowie des Perylenfarbstoffs **1** in Chloroform; rechts: Verbindungen **1**, **20** und **21** in ungelöster Form.*

Die Umsetzung des Edukts **1** mit Pyrrolidin zu den Produkten **20** und **21** entspricht formal einer aromatischen Substitution. Da Pyrrolidin als Base über das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms auch als Nucleophil fungieren kann, liegt eine nucleophile aromatische Substitution nahe. Diese würde allerdings mechanistisch in keiner Weise den klassischen Vorstellungen einer nucleophilen aromatischen Substitution über Meisenheimer-Komplex-analoge Zwischenstufen entsprechen⁷², da der Farbstoff **1** strukturell nicht für diesen Reaktionstyp typisch ist. Es wird keine elektronegative Abgangsgruppe substituiert sondern Wasserstoff. Des Weiteren ist in *ortho*-Stellung zum Substitutionszentrum lediglich die Carbonylgruppe der Imidfunktion als relativ schwacher Elektronenakzeptor vorhanden. Die Tatsache, dass eine Naphthalineinheit, die zweifach in Farbstoff **1** enthalten ist, zwar im Vergleich zu einer Benzoleinheit auf Grund eines um 6 kcal/mol geringeren Verlusts von Mesomerisierungsenergie günstiger ist⁷², steht jedoch in keinem Verhältnis zu den milden Reaktionsbedingungen für die Umsetzung. Die Abspaltung eines Hydrid-Ions ist zwar am Beispiel der Tschitschibabin-Reaktion literaturbekannt⁷³,

doch dabei wird Pyridin als elektronenarmer Aromat mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak oder mit *n*-Butyllithium bei erhöhter Temperatur in Stickstoffatmosphäre nucleophil aromatisch substituiert, was in keiner Weise den Bedingungen und Voraussetzungen der hier betrachteten Reaktion entspricht. Besonders erstaunlich ist nämlich, dass die Reaktion bereits bei niedrigen Temperaturen wie Raumtemperatur mit dem verhältnismäßig schwachen Nucleophil Pyrrolidin erfolgt, was im Falle einer nucleophilen aromatischen Substitution sehr ungewöhnlich wäre. Damit ist der Mechanismus dieser Reaktion bis zu diesem Zeitpunkt noch völlig ungeklärt.

Die in der Literatur beschriebenen Synthesen zur Darstellung von aminosubstituierten Perylenbisimidin werden in der Regel zweistufig durch Bromierung des Farbstoffs mit anschließender Substitution mit dem jeweiligen Amin bei erhöhter Temperatur und Schutzgasatmosphäre durchgeführt^{24,74-75}. Der zweite Syntheseschritt ist in diesem Fall die bekannte nucleophile aromatische Substitution. Das Substitutionsmuster ist durch die Regioselektivität der Bromierung bestimmt und entspricht nicht dem der hier gezeigten aminosubstituierten Produkte. Die hier neu gefundene Syntheseroute ist mit einfachem Lösen des Farbstoffs im jeweiligen Amin und Reaktion bei Raumtemperatur ohne Benötigung von Schutzgas demgegenüber erheblich einfacher, wobei die für akzeptable Ausbeuten längere Reaktionsdauer und die aufwendige säulenchromatographische Reinigung (Kapitel 2.3.1) hierbei allerdings berücksichtigt werden müssen. Außerdem ist die Reaktion, wie später noch gezeigt wird, nicht für jedes Amin geeignet. Die ausgesprochen ungewöhnliche Reaktion lohnt aber, detailliert untersucht zu werden, was in den folgenden Kapiteln beschrieben ist.

2.2.2 Reaktion des Perylenbisimids **1** mit verschiedenen Aminen

Nach der Entdeckung der Reaktion des Perylenfarbstoffs **1** in Lösung mit Pyrrolidin bei Raumtemperatur wurde eine Reihe von weiteren Aminen hinsichtlich einer Reaktion mit **1** in Handversuchen untersucht (Tabelle 13). Dazu wurde **1** (ca. 1 mg) im entsprechenden Amin (2-3 mL) gelöst und die verschlossenen Lösungen zwei Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Wie bei der Reaktion mit Pyrrolidin konnte auch in diesen Fällen die Verfärbung der Lösung als ausschlaggebendes Kriterium für die Reaktion gewertet werden, da die Einführung eines Elektronendonors am Perylengrundgerüst immer eine bathochrome Verschiebung der Absorption des Farbstoffs zur Folge hat.

Tabelle 13: Reaktivität des Perylenfarbstoffs **1** in Lösung mit verschiedenen Aminen bei Raumtemperatur und einer Reaktionsdauer von zwei Tagen.

	Amin	Farbe der	Farbe der Lösung nach	
		Ausgangslösung	einem Tag	zwei Tagen
sekundär/cyclisch				
1	Pyrrolidin ^[a]	orange-rötlich	blau	blau
2	Piperidin ^[b]	orange	orange	orange
3	Pyrrol ^[b]	dunkelrot	dunkelrot	dunkelrot
sekundär/offenkettig				
4	Diethylamin ^[a]	orange	orange	orange-braun
5	Dicyclohexylamin ^[b]	orange	orange	orange
6	N-Methylcyclohexylamin ^[b]	orange	orange	orange
7	Dibenzylamin ^[b]	orange	orange	orange
8	Diethanolamin ^[b]	nicht löslich	–	–
9	1-Hexylheptylamin ^[b] (13)	orange	orange	orange
primär/monofunktional				
10	n-Propylamin ^[a]	orange	braun	braun
11	n-Butylamin ^[a]	orange	orange	orange-braun
12	Isopropylamin ^[a]	orange	orange	rot-orange
13	tert-Butylamin ^[b]	orange	orange	orange
14	tert-Pentylamin ^[b]	orange	orange	orange
15	Anilin ^[b]	dunkelrot	dunkelrot	dunkelrot
16	Benzylamin ^[b]	orange	orange	orange
primär/bifunktional				
17	Ethylendiamin Monohydrat ^{[b], [c]}	nicht löslich	–	–
18	Tetramethylethyldiamin ^[a]	rosa-rot	grün	dunkelgrün

^[a] Reaktion innerhalb der Reaktionsdauer von zwei Tagen festgestellt.

^[b] keine Reaktion innerhalb der Reaktionsdauer von zwei Tagen festgestellt.

^[c] Reaktion durch Lösungsvermittler Chloroform ermöglicht.

Bei der Reaktion von **1** mit Pyrrolidin verdunkelte sich die orange-rote Reaktionslösung zunächst und wurde grün-bräunlich. Anschließend verfärbte sich die Lösung smaragd-grün (innerhalb ca. 1 h Reaktionszeit) und schließlich nach mehreren Stunden saphir-blau. Im Vergleich mit den anderen in Tabelle 13 untersuchten Aminen weist Pyrrolidin somit mit Abstand die höchste Reaktivität mit **1** auf, denn es zeigte in kürzester Zeit die deutlichsten Verfärbungen. Das nur um eine Methyleneneinheit erweiterte Analogon Piperidin (Zeile 2) ist dabei deutlich weniger reaktiv. Innerhalb der zwei Tage Reaktionsdauer war keine Verfärbung der Lösung zu erkennen. Diese trat erst mit einer langsamen Braunfärbung nach mehreren Wochen ein. Mit dem dehydrierten Analogon Pyrrol (Zeile 3) konnte keine Reaktion beobachtet werden.

Die untersuchten sekundären, offenkettigen Amine neigten ebenfalls nicht zur Reaktion mit **1** unter den gegebenen Bedingungen. Lediglich im Falle von Diethylamin (Zeile 4) war eine sehr langsame Reaktion zu beobachten. Eine Grünfärbung der Lösung blieb jedoch auch nach weiteren Tagen aus. Auch dieses Ergebnis überrascht im Hinblick darauf, dass es sich bei Diethylamin um das offenkettige Analogon zu Pyrrolidin handelt und damit ein ähnlicher Reaktionsverlauf zu erwarten gewesen wäre. Damit nimmt Pyrrolidin bzgl. seiner Reaktivität gegenüber **1** eindeutig eine Sonderstellung in dieser Reihe ein. Auf Grund der strukturellen Unterschiede von Piperidin und Diethylamin im Vergleich zu Pyrrolidin könnte ein sterischer Effekt für die erheblich geringere Reaktivität verantwortlich sein. Die mangelnde Reaktivität der anderen sekundären, offenkettigen Amine muss zunächst wegen der fehlenden Kenntnis über den Reaktionsmechanismus phänomenologisch betrachtet werden. Das gilt auch für die ausbleibende Reaktion von Farbstoff **1** mit Pyrrol.

Auch 1-Hexylheptylamin (**13**) (Zeile 9), welches ebenfalls in den Imidfunktionen des Perylenfarbstoffs **1** einkondensiert ist, zeigte keine Reaktion. Der Farbstoff **1** löste sich darin nur langsam und die orange Lösung blieb über mehrere Tage unverändert,

sodass der theoretisch mögliche Farbstoff mit bis zu vier dieser Gruppen auf diesem Weg nicht zugänglich ist.

Neben sekundären Aminen wurden auch verschiedene primäre Amine untersucht. Dabei scheint die Reaktivität gegenüber **1** mit der Länge und des Grades der Verzweigung der Alkylreste zu sinken. Damit war *n*-Propylamin (Zeile 10) mit einem kurzen, unverzweigten Alkylrest das reaktivste Amin dieser Reihe, wobei die Reaktivität deutlich kleiner war als die von Pyrrolidin. Die Amine mit *tert*-Alkylresten zeigten ebenso wie die mit aromatischen Resten in diesem Zeitraum keine Reaktion. Die beiden bifunktionalen Amine (Zeile 17 und 18) reagierten im betrachteten Zeitraum beide mit **1**. Allerdings war durch die Unlöslichkeit von **1** in Ethylendiamin Monohydrat eine Zugabe von etwas Chloroform als Lösungsvermittler erforderlich. Dabei hat sich als Mischungsverhältnis von Ethylendiamin Monohydrat/Chloroform 7:3 als geeignet erwiesen. Mit einem geringeren Chloroformanteil löste sich zu wenig des Farbstoffs, wohingegen bei einem höheren Chloroformanteil zwar die Löslichkeit von **1** weiter erhöht wurde, die Reaktion jedoch auf Grund der stärkeren Verdünnung des Reaktionspartners Ethylendiamin stark verlangsamt bzw. sogar verhindert wurde. Mit anderen Lösemitteln wie Toluol, Benzylalkohol und THF, in denen **1** ebenfalls sehr gut löslich ist, konnte jedoch auch keine bessere Löslichkeit des Farbstoffs im Lösemittelgemisch erreicht werden.

Im Gegensatz dazu war mit Tetramethyldiamin (wegen des hohen Schmelzpunktes leicht erwärmt) trotz schlechter Löslichkeit von **1** deutlich eine Reaktion bis zur Grünfärbung auch ohne den Lösungsvermittler Chloroform zu beobachten. Die Reaktionsgeschwindigkeit war dabei sogar vergleichsweise sehr hoch. Bereits nach drei Minuten verfärbte sich die anfängliche Suspension bei Raumtemperatur von Rosa-Rot nach Olivgrün und weiter zu Grün in ca. einer Stunde, während sich der restliche Farbstoff löste. Im Laufe der nächsten Tage wurde die Reaktionslösung stets dunkler bis schwarz. Ein entscheidender Faktor für die deutlich erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber den Versuchen mit

2.2.3 Reaktion von **1** mit Ammoniak

Die bisherigen Ergebnisse der Reaktion von **1** mit verschiedenen Aminen legten auch die Untersuchung einer Reaktion mit Ammoniak nahe. Dazu wurde Ammoniak über folgende Varianten zugänglich gemacht:

1. 2 M ethanolische Ammoniaklösung
2. Ammoniak-Gas in 2 M ethanolischer Ammoniaklösung
3. Ammoniak-Gas in Chloroform

Mit 2 M ethanolischer Ammoniaklösung (Variante 1) entstand nach Lösen von **1** eine gelb-fluoreszierende Lösung, die sich jedoch auch nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur nicht verfärbte und somit keine Reaktion stattgefunden hatte. Zusätzlich war die Löslichkeit von **1** in diesem Medium sehr gering. Im Vergleich zu den Ansätzen in Lösung mit den reinen Aminen lag der Ammoniak hier in verdünnter Form vor. Im Sinne des Gleichgewichtsprinzips von Le Chatelier könnte dies ein Grund für die ausgebliebene Reaktion sein. Die Lösung wurde deshalb mit Ammoniak-Gas angereichert (Variante 2). Dieses wurde aus Ammoniumchlorid und Natriumhydroxyd bei 80 °C erzeugt und mehrere Tage durch eine Suspension von **1** in 2 M ethanolischer Ammoniaklösung bei -20 bis -10 °C geleitet. Die tiefen Temperaturen dienten lediglich zur Erhöhung der Löslichkeit des Ammoniaks, sodass die Reaktionslösung jeweils über Nacht bei Raumtemperatur belassen wurde, um die Reaktion zu ermöglichen. Im Laufe der Zeit verfärbte sich die Suspension grünlich und mittels Dünnschichtchromatographie war sehr schwach die Bildung eines Reaktionsproduktes zu erkennen, wobei jedoch bei weitem nicht umgesetzter Farbstoff **1** überwog. Damit konnte durch die Anreicherung des Ammoniaks zwar die Reaktion mit **1** erwirkt werden, doch der extrem geringe Umsatz und der dafür nötige zeitliche Aufwand machten diese Methode für eine Laborsynthese mit

anschließender Isolierung und Charakterisierung der Reaktionsprodukte unbrauchbar.

Zur Steigerung des Umsatzes wurde die Reaktion von **1** mit Ammoniak-Gas in Chloroform versucht (Variante 3), da der Farbstoff in diesem Lösemittel deutlich besser löslich ist. Es wurde dabei analog wie in Variante 2 vorgegangen. Es konnte jedoch nach Tagen weder eine Verfärbung der Lösung beobachtet noch die Bildung eines Reaktionsproduktes dünnschichtchromatographisch erfasst werden. Als möglicher Grund könnte dabei eine nicht ausreichende Löslichkeit von Ammoniak in Chloroform sein. Dadurch wäre ein Überschuss von Ammoniak in Relation zu **1** entsprechend der Versuche in Lösung mit verschiedenen Aminen nicht gegeben gewesen, wobei dieses Verhältnis wegen der vollständigen Löslichkeit von **1** in diesem Medium sogar zusätzlich umgekehrt wurde.

Damit kann zusammenfassend gesagt werden, dass die Umsetzung von **1** mit Ammoniak zwar unter bestimmten Bedingungen gelingt, der hohe zeitliche Aufwand jedoch in keinem praktikablen Verhältnis zum extrem geringen Umsatz dieser Reaktion steht.

2.3 Umsetzung von **1** mit Pyrrolidin

Die Reaktion des Perylenfarbstoffs **1** mit Pyrrolidin zu den Produkten **20** und **21** ist in Abbildung 38 in Kapitel 2.2.1 gezeigt. Die säulenchromatographische Reinigung der Produkte ist mit einem hohen Aufwand verbunden. Sie wird deshalb im nächsten Kapitel genauer besprochen. Dennoch ist es gelungen, die beiden Produkte **20** (dunkelgrün-schwarzer, pulveriger Feststoff, 53%) und **21** (dunkelblauer, pulveriger Feststoff, 2%) analysenrein zu isolieren. Die niedrigen Ausbeuten sind dabei hauptsächlich auf die Probleme bei der säulenchromatographischen Reinigung zurückzuführen, bei der in erheblichem Maße Mischfraktionen entstanden und mehrfache Trennschritte erforderlich machten. Die Ausbeute von Produkt **21** ist gegenüber der von Produkt **20** deutlich niedriger, da **21** aus **20** mit einer niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit gebildet wird (Kapitel 2.3.4.2) und für eine Steigerung der Ausbeute eine noch erheblich längere Reaktionszeit erforderlich gewesen wäre. Das Substitutionsmuster der beiden Produkte wurde in einer umfassenden Strukturaufklärung ermittelt, die in Kapitel 2.3.2 beschrieben wird. In Abbildung 40 sind die UV/Vis-Spektren der Produkte in Chloroform dargestellt. Im Vergleich zu Ausgangsfarbstoff **1**, dessen Absorptionsbanden zwischen 459 und 526 nm liegen, ist hier bei beiden Farbstoffen die angesprochene bathochrome Verschiebung der Absorption durch die Einführung der Pyrrolidinyllreste (Elektronendonoren) zu sehen.

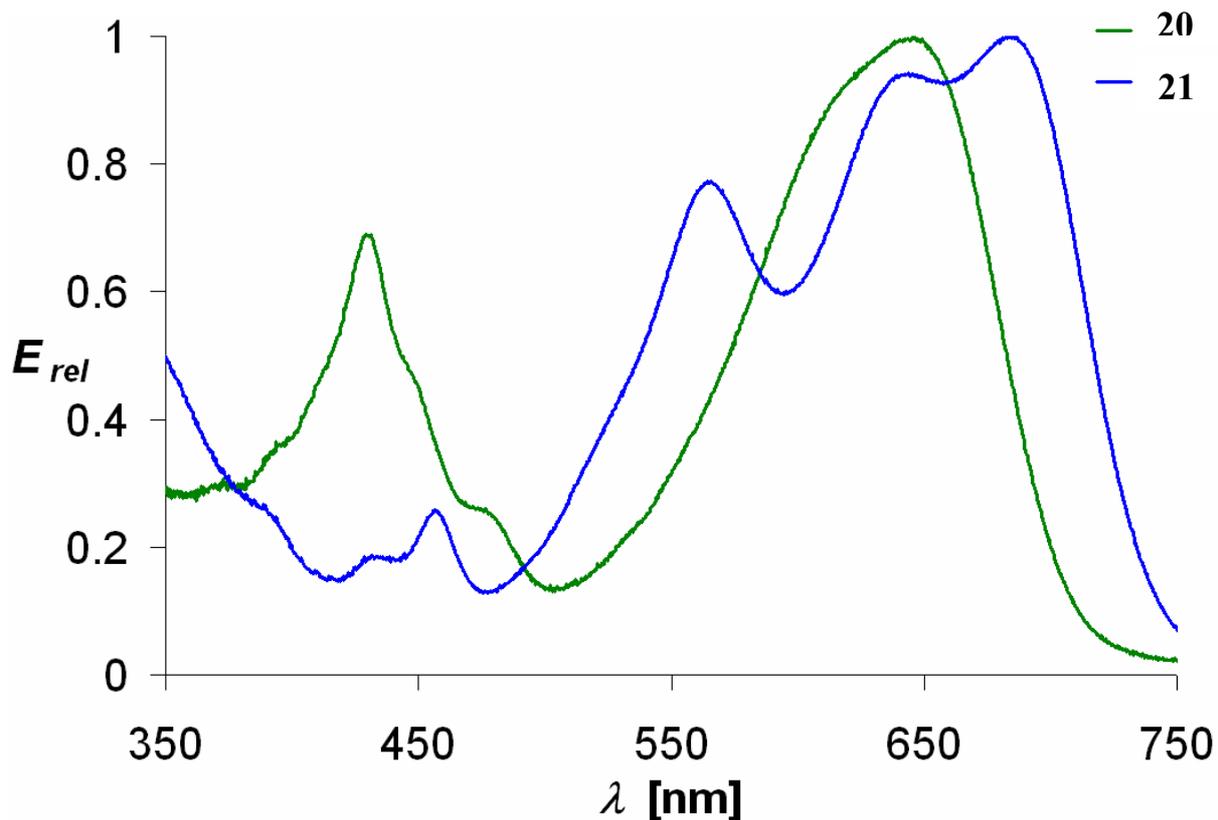


Abbildung 40: UV/Vis-Spektren der Substitutionsprodukte **20** und **21** in Chloroform.

Die Werte der molaren Extinktionskoeffizienten der entsprechenden Maxima sind bei beiden Produkten im gleichen Bereich (23000 bis 24000 L mol⁻¹ cm⁻¹), jedoch deutlich niedriger als der des Farbstoffs **1** (88000 L mol⁻¹ cm⁻¹)². Auch die Fluoreszenzquantenausbeuten (Chloroform) sind im Vergleich zu **1** viel geringer. Während Farbstoff **1** eine Quantenausbeute von 100% aufweist, liegen die der aminosubstituierten Produkte lediglich bei 3% (**20**) und 10% (**21**).

2.3.1 Säulenchromatographische Reinigung von **20** und **21**

Bei der säulenchromatographischen Reinigung der Produkte **20** und **21** der Umsetzung von **1** mit Pyrrolidin müssen einige Dinge beachtet werden, die für das Gelingen der Reinigung grundlegend sind und deshalb hier gesondert besprochen werden.

Zahlreiche dünnschichtchromatographische Trennungsversuche haben gezeigt, dass sowohl die Trennung der Produkte **20** und **21** von Nebenprodukten als auch deren Trennung voneinander auf Grund sehr ähnlicher R_f -Werte ein generelles Problem darstellt (z.B. R_f (Kieselgel, Chloroform; **20**): 0.80; R_f (Kieselgel, Chloroform; **21**): 0.87. Vgl. dazu auch Abbildung 41 und 43). Somit wurden verschiedene Säulenmaterialien v.a. auf Kieselgel- und Aluminiumoxidbasis wie auch unterschiedliche Eluenten zur Verbesserung dieser Trennung getestet. Ein weiteres Problem bei dieser säulenchromatographischen Reinigung ist eine Folge- bzw. Abbaureaktion der Produkte und auch der Nebenprodukte sowohl auf Kieselgel als auch auf Aluminiumoxid, die sich in den Trennungsversuchen als geeignetste Trennmaterialien erwiesen haben. Diese Abbaureaktion wird durch Licht induziert, was folgender Test exemplarisch mit neutralen Aluminiumoxid-Fertigplatten beweist: Die Dünnschichtchromatogramme der reinen Produkte **20** und **21** auf zwei Aluminiumoxid-Fertigplatten mit Chloroform wurden zwei Tage an Tageslicht gelagert. Das Referenz-Chromatogramm wurde dabei durch Aluminiumfolie komplett gegen Licht geschützt. Im Vergleich der beiden Chromatogramme ist in Abbildung 41 deutlich die farbverändernde Reaktion auf der Platte zu erkennen. Bei längerer Lagerung verblasste die Farbe vollständig. Dieser Test wurde auch mit Kieselgel-Fertigplatten durchgeführt und es ergab sich das gleiche Bild wie in Abbildung 41.

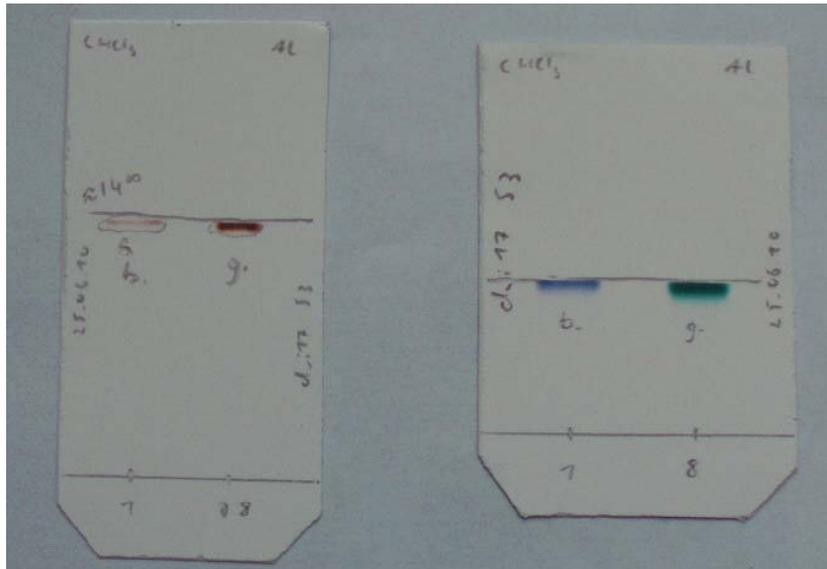


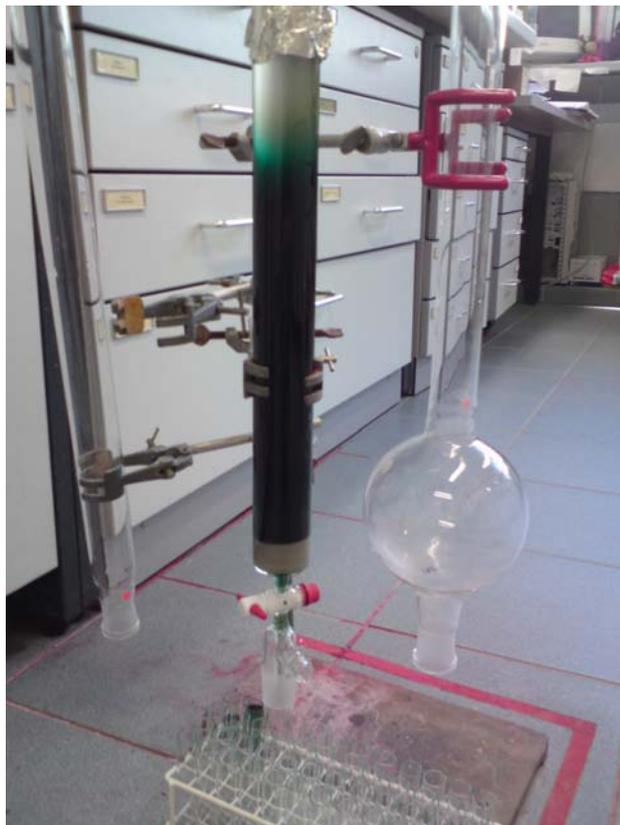
Abbildung 41: Dünnschichtchromatogramme der reinen Produkte **20** (jeweils rechts aufgetragen) und **21** (jeweils links aufgetragen) auf neutralen Aluminiumoxid-Fertigplatten nach zwei Tagen Lagerung. Links: nach Lagerung an Licht, rechts: nach Lagerung in Aluminiumfolie.

Die abgebauten Farbstoffe, sowohl der Produkte als auch der Nebenprodukte, stellen ein großes Problem dar, da sie außerdem verzögert eluiert werden, sodass sie neben Ausbeuteverlusten im weiteren Verlauf der Chromatographie auch spätere Produktfraktionen wieder verunreinigen. Wegen dieser Lichtempfindlichkeit wurden die säulenchromatographischen Reinigungen stets mit Abdunklung der Säulenmatrix mit Aluminiumfolie durchgeführt, um Ausbeuteverluste und Verunreinigungen der Produkte zu vermeiden. Eine Verfärbung bzw. Abbau der isolierten Farbstoffe ohne den Kontakt mit der Säulenmatrix wurde zwar erst nach mehreren Wochen bei Lagerung an Licht beobachtet, dennoch wurden sie und ihre Lösungen zur Sicherheit abgedunkelt gelagert und bei ihrer Handhabung unter reduzierter Lichteinstrahlung gearbeitet.

Somit musste bei der Wahl von Säulenmatrix und Eluent sowohl der Licht induzierten Abbaureaktion als auch der eingangs beschriebenen erschwerten

Trennung Rechnung getragen werden. Das bedeutet, dass die Verweildauer auf der abgedunkelten Säule so kurz wie möglich gehalten werden musste, am besten, dass die Reinigung an einem Tag ohne Unterbrechung durchführbar war, und gleichzeitig die Trennung ausreichte, um die Produkte analysenrein gewinnen zu können. Als bestes System hat sich dabei feines Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) in Kombination mit Chloroform herausgestellt. Unpolare Laufmittel, wie z.B. Chloroform/*n*-Pentan-Gemische, erhöhten die Verweildauer auf der Matrix stark, ohne die Trennleistung wesentlich zu verbessern. Diese wurde deshalb bei dem für diese Farbstoffe relativ polaren Laufmittel Chloroform durch die Wahl des feinen anstatt groben Kieselgels (Korngröße 63-200 μm) kompensiert, sodass eine ausreichende Trennung mit kurzer Matrixverweildauer gegeben war. Aluminiumoxid hat sich im Vergleich zu Kieselgel in diesem Zusammenhang als deutlich schlechter erwiesen, da die Farbstoffe dabei im Allgemeinen extrem spät eluiert wurden, die Verweildauer damit bei mehreren Tagen bis Wochen lag und dadurch außerdem die zunächst optisch gut getrennten Produkte mit der Zeit ineinander diffundierten. Diese starken adsorptiven Wechselwirkungen mit der Aluminiumoxid-Matrix konnten auch durch polarere Laufmittel nicht wesentlich im Sinne einer kürzeren Verweildauer vermindert werden.

Neben der Auflage, dass die Chromatographie nicht unterbrochen werden durfte und dass die Position der Produktbanden wegen der Abdunklung der Matrix nicht optisch verfolgt werden konnte, erschwerte die schwache Trennleistung sowohl die Unterscheidung von Vorlauf und Produktbanden als auch die Unterscheidung der Produktbanden untereinander. Wie in Abbildung 42 gezeigt ist, wurden diese selbst beim ausgewählten System feines Kieselgel/Chloroform als zusammenhängende, dunkle Bande eluiert, wobei auf den Vorlauf zunächst das Disubstitutionsprodukt **21** und darauf das Monosubstitutionsprodukt **20** jeweils überlappend folgte.



*Abbildung 42: Säulenchromatographische Reinigung der Produkte **20** und **21** über feinem Kieselgel mit Chloroform. Die beiden Produktbanden sind gemeinsam mit dem gerade eluierten Vorlauf in der abgebildeten dunklen Bande enthalten und damit einzeln nicht erkennbar.*

Im Eluat konnten die drei Komponenten an Hand der Farbe der Lösungen unterschieden werden, wobei der Farbwechsel vom gras-grünen Vorlauf über Saphir-Blau (**21**) zu Smaragd-Grün (**20**) sehr schnell und fließend erfolgte. Deshalb musste das Eluat sehr genau beobachtet und in sehr kleinen Volumina gesammelt werden, um Mischfraktionen der Überlappungsbereiche und damit Ausbeuteverluste möglichst gering zu halten. Die Dünnschichtchromatogramme in Abbildung 43 zeigen noch mal deutlich, wie eng die drei Komponenten dieser Bande aufeinander folgten und dass trotz der geringen Eluationsvolumina viele Mischfraktionen auftraten.

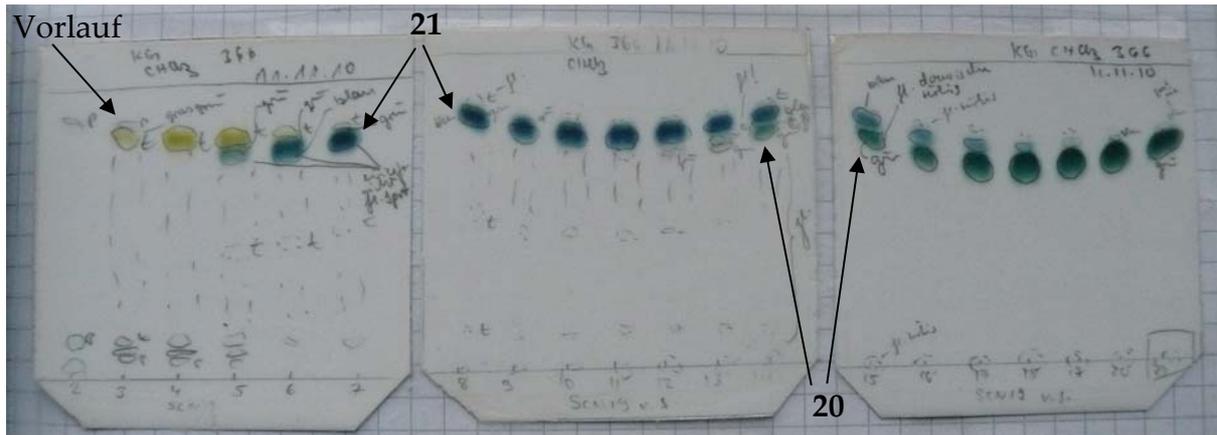


Abbildung 43: Dünnschichtchromatogramme (Kieselgel, Chloroform) der ersten 20 aufeinander folgenden Fraktionen der zusammenhängenden, dunklen Bande aus Abbildung 42.

Um die Produkte **20** und **21** analysenrein zu erhalten, wurden sie jeweils noch ein weiteres Mal mit dem gleichen Matrix/Eluenten-System und gleichem Verfahren gereinigt, was trotz der erschwerten Bedingungen zum Erfolg führte.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die säulenchromatographische Reinigung von **20** und **21** sehr aufwendig ist. Außerdem können Ausbeuteverluste nicht vollständig vermieden werden. Die hier beschriebene Problematik bzgl. säulenchromatographischer Trennleistung und Licht induzierter Abbaureaktion trat ebenfalls bei den Umsetzungen mit den primären Aminen *n*-Propylamin und *n*-Butylamin auf (Kapitel 2.4). Somit wurden auch die Produkte dieser Umsetzungen nach der in diesem Kapitel beschriebenen Methode gereinigt.

2.3.2 Strukturaufklärung der Reaktionsprodukte **20** und **21**

Wie bereits beschrieben, konnten die beiden pyrrolidinylsubstituierten Perylenfarbstoffe **20** und **21** durch eine sehr interessante und unerwartete Reaktion aus der Lösung des Farbstoffs **1** in Pyrrolidin bevorzugt bei niedrigen Temperaturen wie z. B. Raumtemperatur synthetisiert werden (Abbildung 44).

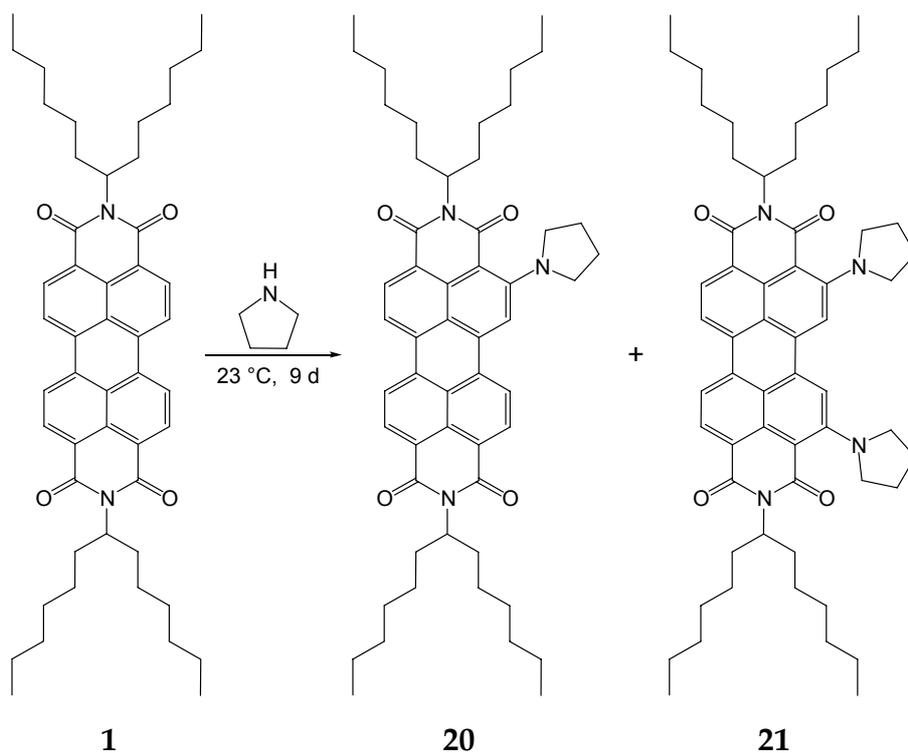


Abbildung 44: Syntheschema zur Darstellung der Pyrrolidinyl-substituierten Farbstoffe **20** und **21**.

Zu den in Abbildung 44 gezeigten Produkten **20** und **21** existieren weitere theoretisch mögliche Konstitutionsisomere (vgl. Abbildung 45 und Abbildung 49). Die Aufklärung des jeweiligen Substitutionsmusters war deshalb ein elementarer Bestandteil im Zusammenhang mit dieser außergewöhnlichen Reaktion. Da die Verbindungen keine Kristalle bildeten und somit eine Strukturaufklärung mittels Röntgenkristallstrukturanalyse nicht möglich war, wurden verschiedene analytische

Untersuchungen analysenreiner Proben in Kombination angewandt, wodurch die Strukturen mit ihrem gezeigten Substitutionsmuster bestätigt werden konnten.

2.3.2.1 Struktur des monosubstituierten Perylenbisimids **20**

Für das monosubstituierte Perylenbisimid **20** ist neben der in Abbildung 44 gezeigten Struktur noch ein weiteres Konstitutionsisomer (**20'**) möglich, das in Abbildung 45 gezeigt ist.

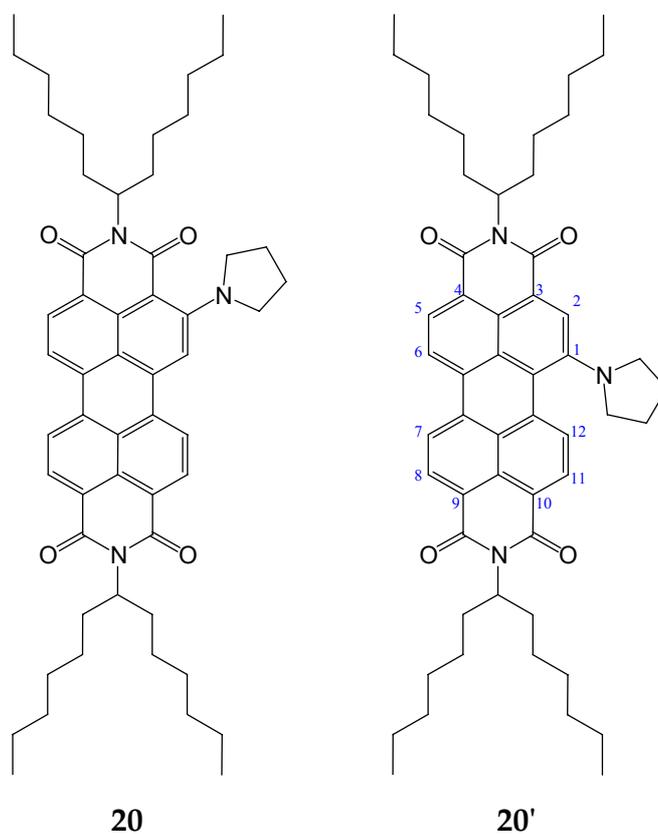


Abbildung 45: Mögliche Strukturen des monosubstituierten Perylenbisimids.

Die konstitutionelle Zuordnung des Pyrrolidinyrests an Position 1 oder 20 des Perylengerüsts konnte mit Hilfe eines HMBC-NMR-Spektrums getroffen werden. Dieses 2D-NMR-Spektrum zeigt $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplungen, sodass die Kopplungen zwischen den Carbonylkohlenstoffkernen und den Protonen an Position 2 (im Falle von Verbindung **20'**), 5, 8 und 11 für die Strukturaufklärung genutzt werden konnten.

Jeder der vier Carbonylkohlenstoffkerne zeigt ein Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum. Somit sind für Struktur **20** drei und für Struktur **20'** vier der beschriebenen HMBC-Kopplungen zu erwarten.

Dass sich für die Carbonylkohlenstoffkerne vier unterschiedliche Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum ergeben, bedarf einer besonderen Erklärung, die deshalb hier vor der weiteren Betrachtung und Interpretation des entsprechenden HMBC-NMR-Spektrums eingefügt ist.

An Hand der Strukturformel (unabhängig vom exakten Substitutionsmuster) sollten die beiden Carbonylkohlenstoffkerne der unsubstituierten Perylenhälfte erwartungsgemäß sowohl chemisch als auch magnetisch äquivalent, d. h. isochron und isogam, sein und somit ein gemeinsames Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum erzeugen. Damit würden sich maximal drei Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum ergeben. Warum jedoch alle vier Carbonylkohlenstoffkerne mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum detektiert werden, wird im Folgenden zunächst am Beispiel des unsubstituierten Perylenbisimids **1** veranschaulicht.

Hinsichtlich der Molekülsymmetrie sind alle vier Carbonylkohlenstoffkerne in **1** isochron und isogam. Im ^{13}C -NMR-Spektrum einer analysenreinen Probe ergeben sie jedoch nicht wie erwartet ein Signal, sondern zwei Signale bei 163.5 ppm und 164.6 ppm (CDCl_3 , 150 MHz, 27 °C). Auch bei einer Messfrequenz von 100 MHz (CDCl_3 , 25 °C) werden diese zwei Signale bei der gleichen chemischen Verschiebung detektiert. Der Grund dafür ist eine unterschiedliche chemische Umgebung für die Carbonylkohlenstoffkerne durch die sekundären aliphatischen Reste. Die σ -Bindung der N-C-Verbindungsachse erlaubt zwar theoretisch freie Drehbarkeit dieser Reste, doch auf Grund ihrer Größe und Sperrigkeit entsteht eine Rotationsbarriere für diese Drehung, sodass sich zwei Konformere mit Energieminima ergeben¹⁰. In Abbildung 46 sind die beiden Konformere am Beispiel des Perylenbisimids **1** gezeigt. Betrachtet man die Umgebung der Carbonylkohlenstoffkerne bzgl. der Substituenten am α -Kohlenstoffatom der aliphatischen Reste, so wird deutlich, dass in beiden Konformeren jeweils zwei der Carbonylkohlenstoffkerne dem Wasserstoffatom und

die jeweils anderen beiden der R-C-R-Ebene zugewandt sind. Dieser Unterschied in ihrer chemischen Umgebung erklärt die beiden Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum. Durch Temperaturerhöhung kann die Rotationsbarriere um die N-C-Verbindungsachse überwunden werden, wodurch die beiden Signale der Carbonylkohlenstoffkerne im ^{13}C -NMR-Spektrum zu einem Signal equilibrieren.

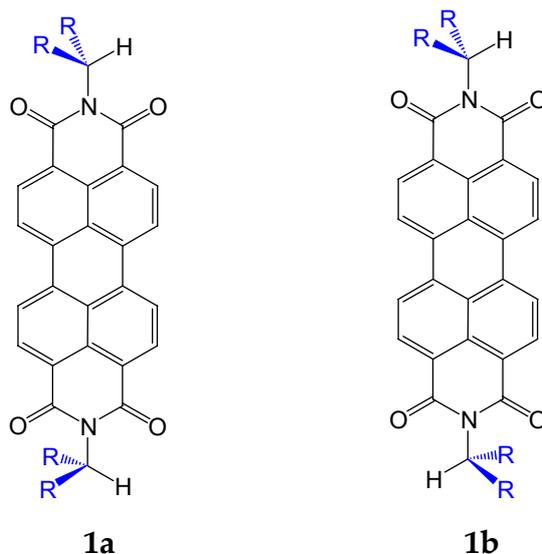


Abbildung 46: Durch Rotationsbarriere getrennte Konformere des Perylenbisimids **1** mit Energieminimum (R = Hexyl, zur Darstellung der relativen Orientierung blau markiert).

Die Substitution des Perylenbisimids **1** mit einem Pyrrolidinylrest am aromatischen Kern bringt eine zusätzliche Änderung der chemischen Umgebung mit sich, sodass in Verbindung **20** (wie auch bei zweifacher Substitution in Verbindung **21**, siehe unten) eine weitere Auffächerung der Carbonylkohlenstoffsignale im ^{13}C -NMR-Spektrum zu vier Signalen erfolgt.

Wie bereits besprochen, sind für Struktur **20** drei und für Struktur **20'** vier der beschriebenen HMBC-Kopplungen zu erwarten. Abbildung 47 zeigt den entsprechenden Ausschnitt des HMBC-NMR-Spektrums des monosubstituierten Perylenbisimids, in dem drei Kopplungen zwischen den Carbonylkohlenstoffkernen

und den aromatischen Protonen zu sehen sind, die damit das Substitutionsmuster von Verbindung **20** bestätigen.

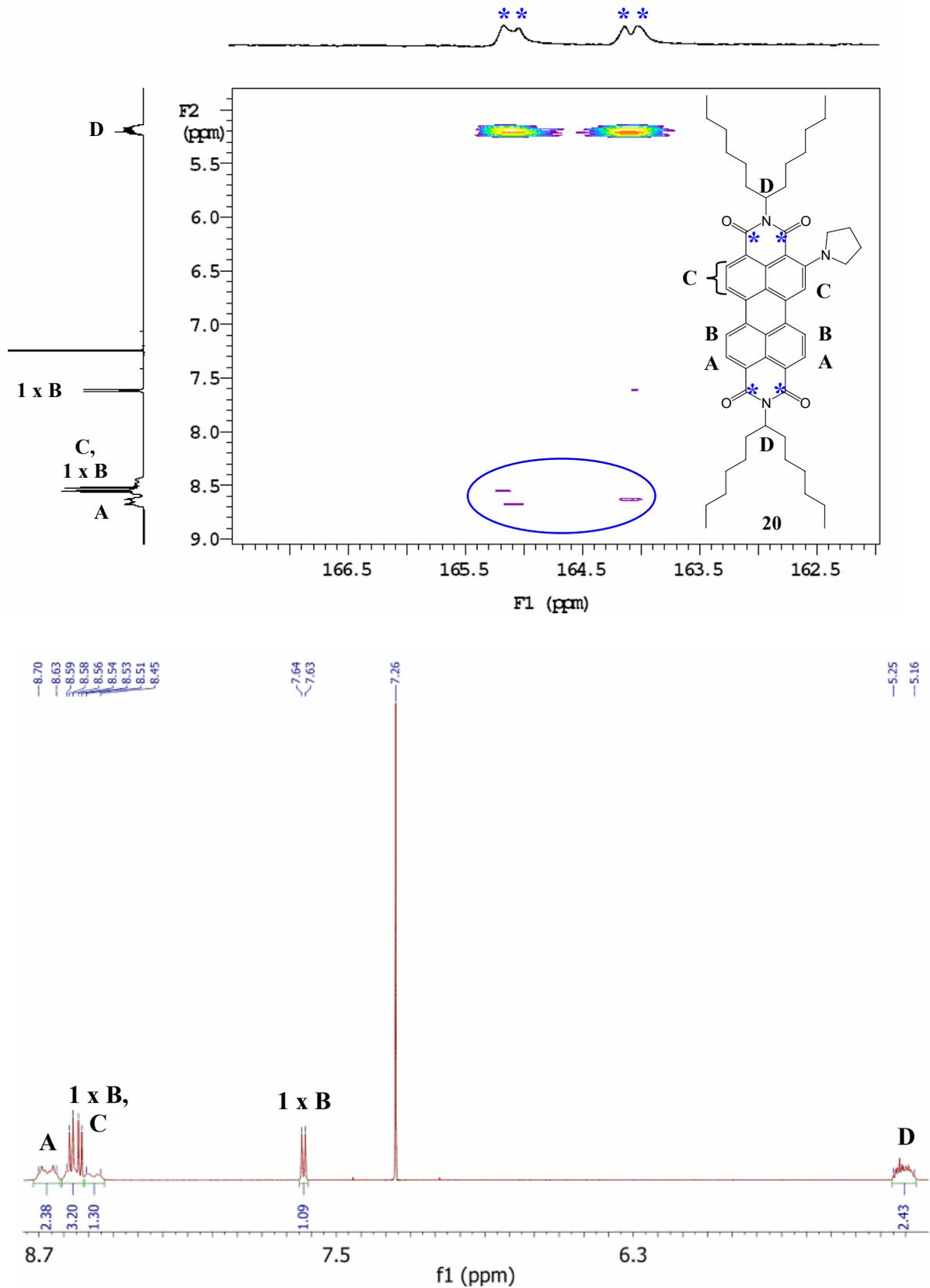


Abbildung 47: oben: Ausschnitt des HMBC-NMR-Spektrums (600 MHz, CDCl₃, 27 °C) des Farbstoffs **20**,
 unten: Entsprechender Bereich des ¹H-NMR-Spektrums (600 MHz, CDCl₃, 27 °C) von **20** mit Signalzuordnung.

Bei der Kopplung zwischen dem Proton **B** bei 7.64 ppm und einem der Carbonylkohlenstoffkerne handelt es sich nicht um die vierte ${}^3J_{\text{C,H}}$ -Kopplung, sondern um den für diesen Spektrentyp sehr seltenen Fall einer ${}^4J_{\text{C,H}}$ -Kopplung. Deshalb erscheint diese Kopplung auch deutlich schwächer als die drei ${}^3J_{\text{C,H}}$ -Kopplungen. Zur Unterscheidung dieser Kopplungen wurden die Informationen eines COSY-NMR-Spektrums im aromatischen Bereich genutzt. Es zeigt die ${}^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungen der Verbindung **20** in diesem Bereich und ist in Abbildung 48 zu sehen. Das Dublett bei 7.77 ppm koppelt mit der tieffeldverschobenen Protonengruppe **A**, sodass dieses Dublett durch die ${}^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplung einem Proton der Gruppe **B** zugeordnet werden kann. Eine Unterscheidung der beiden Protonen der Gruppe **B** kann dabei nicht getroffen werden. Das zweite Proton der Gruppe **B** befindet sich im Multiplett im Bereich von 8.48–8.58 ppm, was durch die entsprechenden Kopplungssignale im COSY-NMR-Spektrum angezeigt wird. Ebenfalls zu sehen sind die Kopplungssignale der beiden benachbarten Protonen der Gruppe **C**. Die zugehörige Kopplungskonstante dieses Dubletts (${}^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz) ist typisch für aromatische Systeme¹¹. Das Signal der Gruppe **A** erscheint unter den Messbedingungen als Multiplett in vermeintlicher Triplet-Form, sodass die entsprechende Kopplungskonstante dort nicht ermittelt werden konnte. Umgekehrt zeigt das COSY-NMR-Spektrum eindeutig auch die ${}^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplung der Gruppe **A** zu dem Dublett der Gruppe **B**. Aus dieser Zuordnung ergibt sich folglich der besprochene ${}^4J_{\text{C,H}}$ -Kopplungscharakter des Kopplungssignals zwischen dem Proton der Gruppe **B** und einem der Carbonylkohlenstoffkerne im HMBC-NMR-Spektrum in Abbildung 47. Außerdem liegt die ${}^4J_{\text{C,H}}$ -Kopplung im HMBC-NMR-Spektrum auf derselben Höhe wie eine der drei ${}^3J_{\text{C,H}}$ -Kopplungen, was bedeutet, dass sie beide demselben Carbonylkohlenstoffkern zuzuordnen sind. Für einen Carbonylkohlenstoffkern sind jedoch unabhängig vom genauen Substitutionsmuster in keiner der beiden Strukturen (**20** und **20'**) zwei ${}^3J_{\text{C,H}}$ -Kopplungen zu aromatischen Protonen möglich. Dieser Sachverhalt bestärkt die Identifizierung der schwächeren Kopplung als ${}^4J_{\text{C,H}}$ -Kopplung.

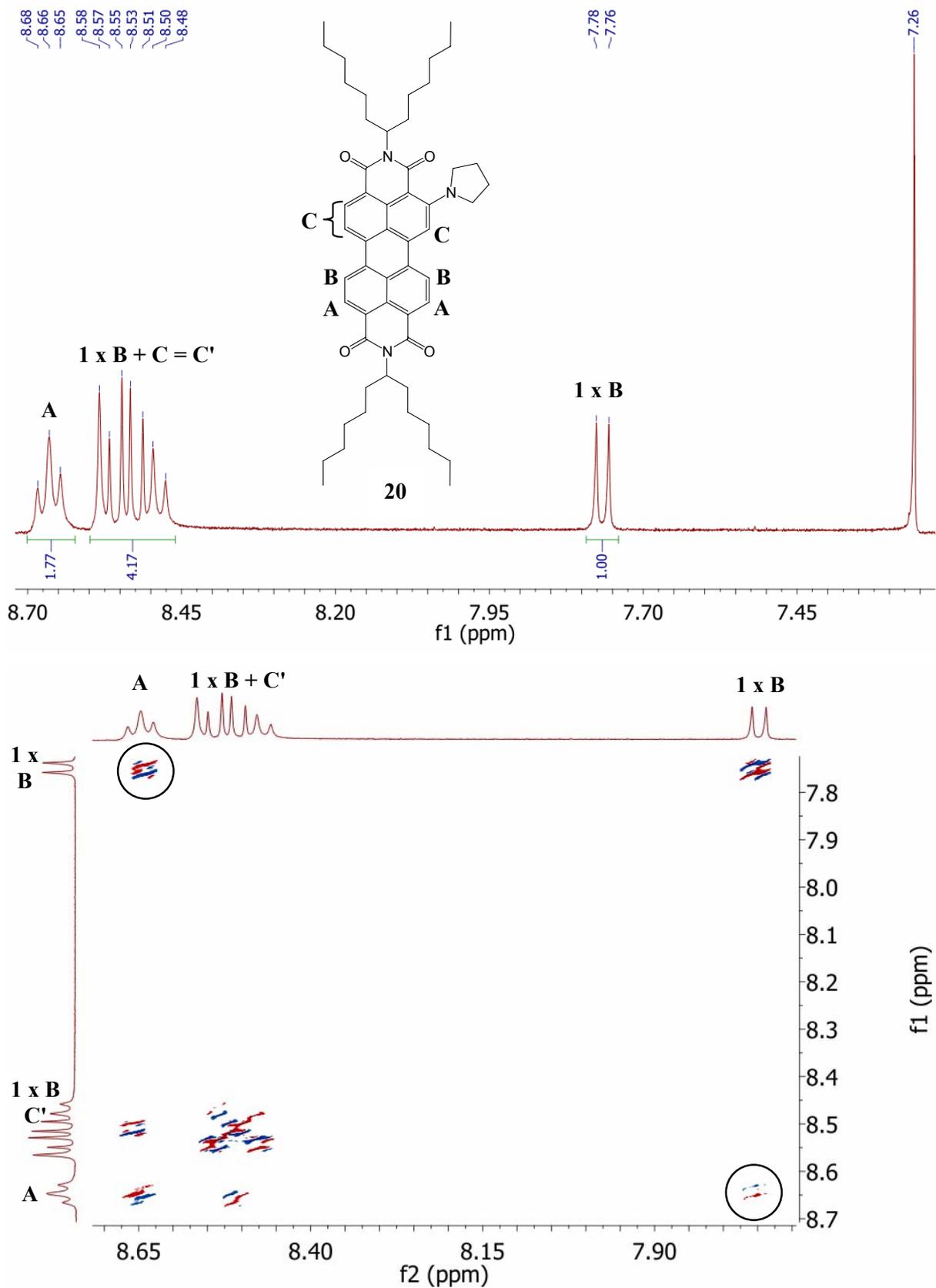


Abbildung 48: oben: Aromatischer Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (400 MHz, CDCl_3 , 60°C) des Farbstoffs **20**,

unten: COSY-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3 , 60°C) des Farbstoffs **20** im aromatischen Bereich.

2.3.2.2 Struktur des disubstituierten Perylenbisimids **21**

Für das disubstituierte Produkt **21** existieren deutlich mehr Konstitutionsisomere, die alle in Abbildung 49 gezeigt sind. Da das ^{13}C -NMR Spektrum für die vier Carbonylkohlenstoffkerne wie im Falle des monosubstituierten Produkts **20** auch vier Signale zeigt (Erklärung ist bei der Strukturaufklärung von **20** in Kapitel 2.3.2.1 gegeben), wurde zur Strukturaufklärung ebenfalls ein HMBC-NMR-Spektrum genutzt (Abbildung 50). Dementsprechend sind die Konstitutionsisomere von **21** in Abbildung 49 zu Gruppen bezüglich ihrer zu erwartenden HMBC-Kopplungen zwischen den Carbonylkohlenstoffkernen und den aromatischen Protonen zusammengefasst.

Gruppe 1: Zwei HMBC-Kopplungen

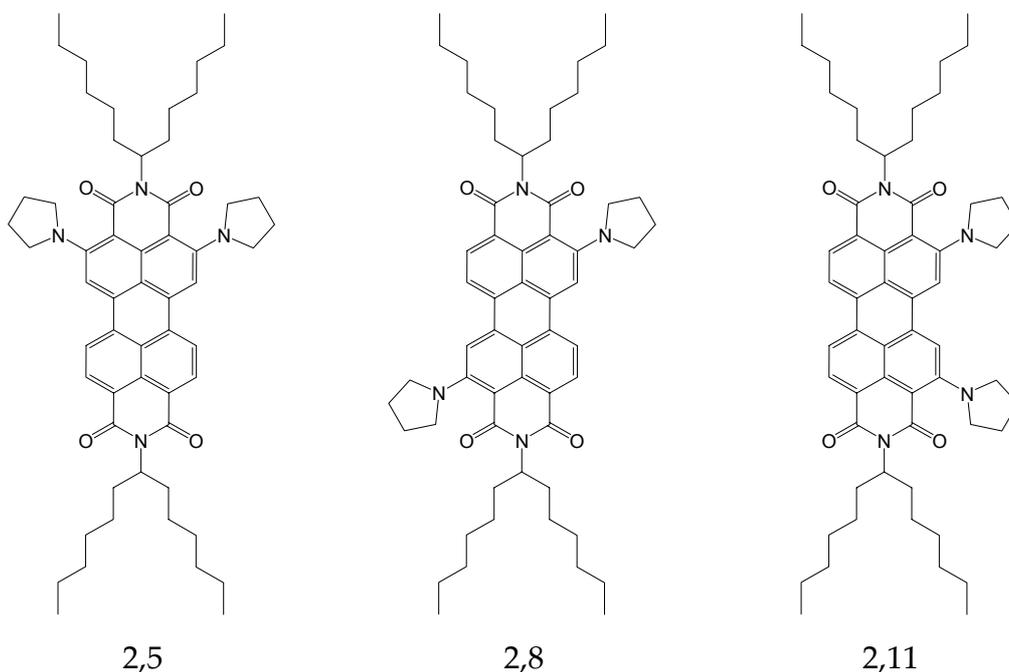
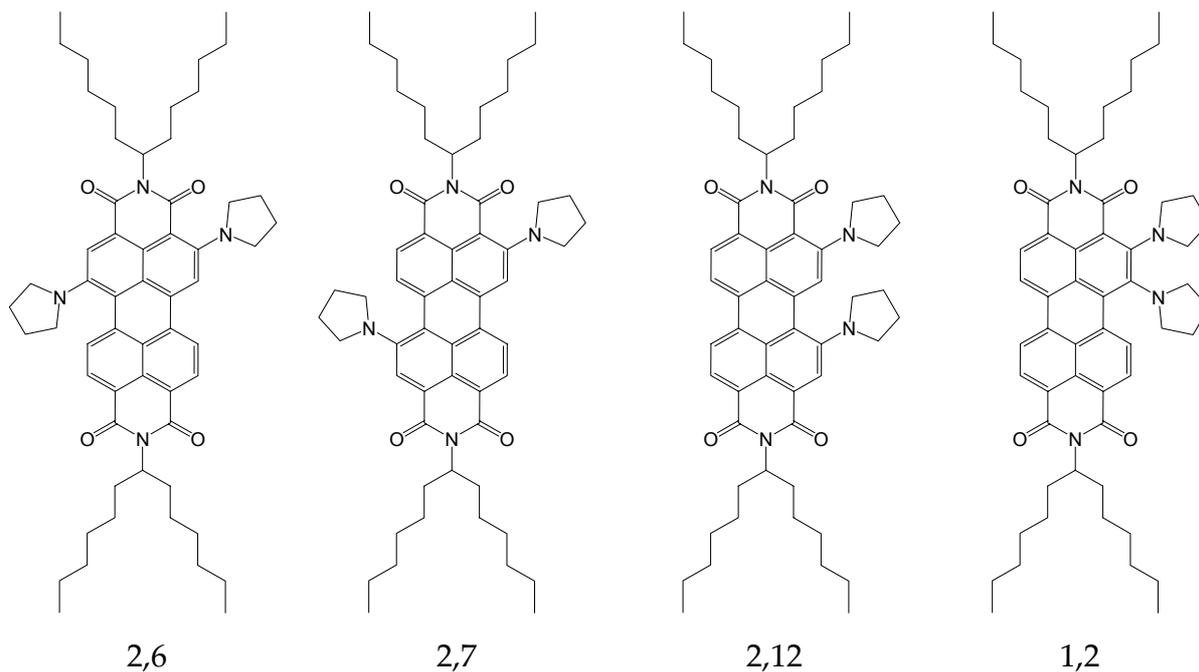


Abbildung 49 (Teil I): Drei Konstitutionsisomere des disubstituierten Perylenbisimids **21**.

Gruppe 2: Drei HMBC-Kopplungen



Gruppe 3: Vier HMBC-Kopplungen

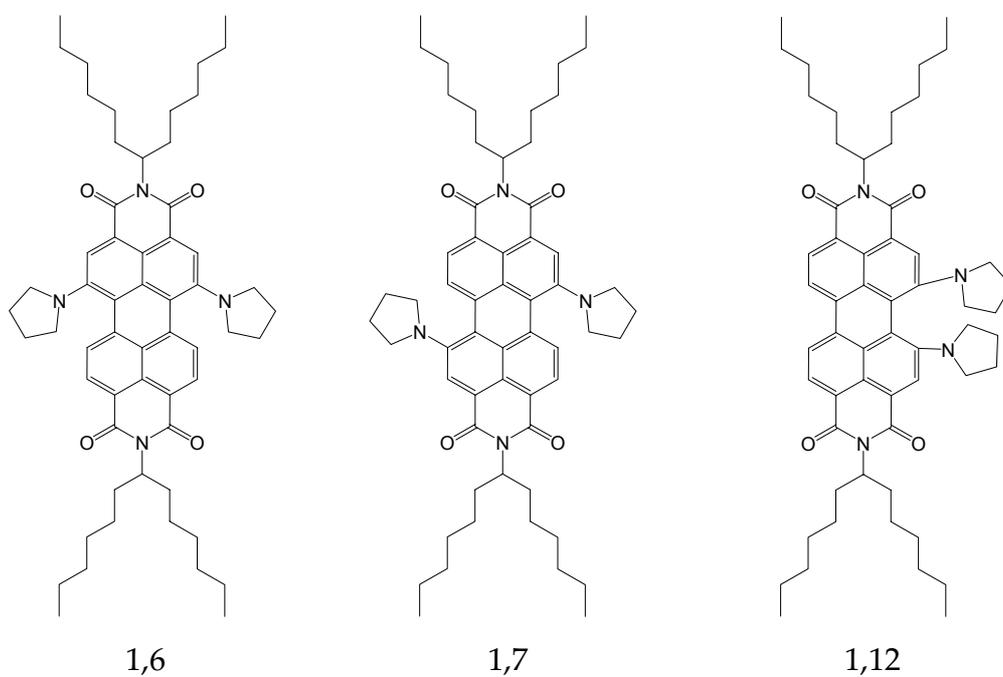


Abbildung 49 (Teil II): Sieben weitere Konstitutionsisomere des disubstituierten Perylen-bisimids 21.

Das HMBC-NMR-Spektrum im Bereich der gesuchten Kopplungen ist in Abbildung 50 zu sehen und zeigt neben den vier Kopplungen der Carbonylkohlenstoffkerne mit den α -Protonen der aliphatischen Seitenketten (Signalgruppe D) zwei Kopplungen zwischen den Carbonylkohlenstoffkernen und den aromatischen Protonen der Signalgruppe A. Damit kommen nur die Isomere der Gruppe 1 aus Abbildung 49 als Struktur für **21** in Frage.

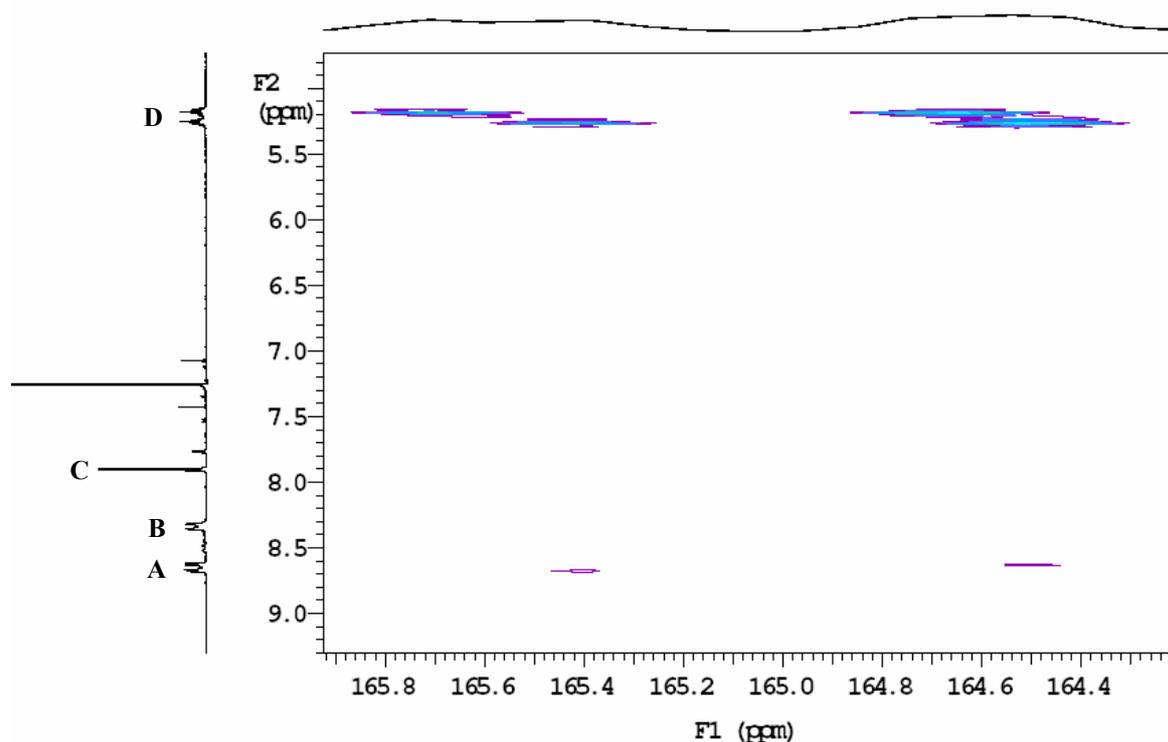


Abbildung 50: Ausschnitt des HMBC-NMR-Spektrums (600 MHz, CDCl₃, 27 °C) des Farbstoffs **21**.

Die endgültige Strukturzuordnung der Isomere der Gruppe 1 kann mit Hilfe eines NOESY-NMR-Spektrums getroffen werden, in dem Kopplungen räumlich benachbarter Protonen untereinander angezeigt werden. Dazu wurde der aromatische Bereich dieses 2D-NMR-Spektrums betrachtet. In Abbildung 51 sind das NOESY-NMR-Spektrum sowie die Struktur der Verbindung **21** mit der Signalzuordnung der ¹H-NMR-Signale dargestellt.

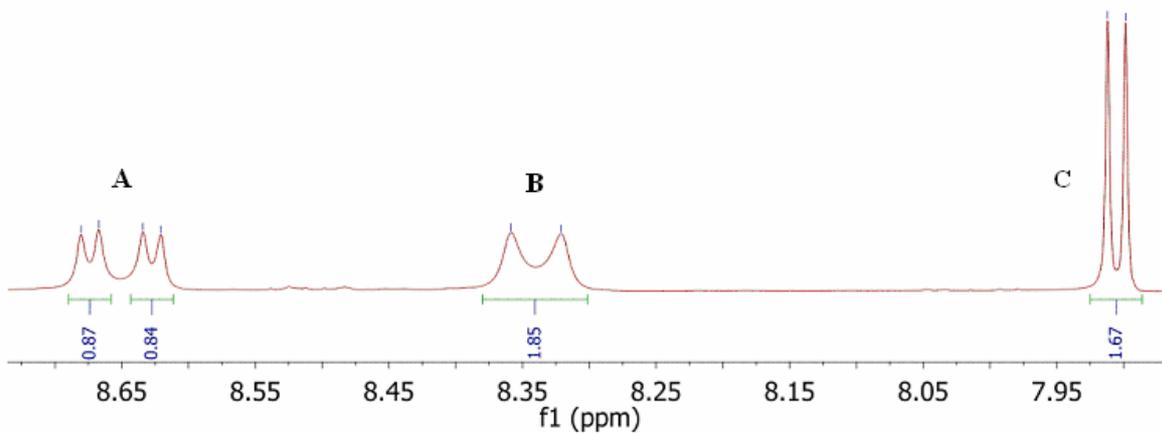
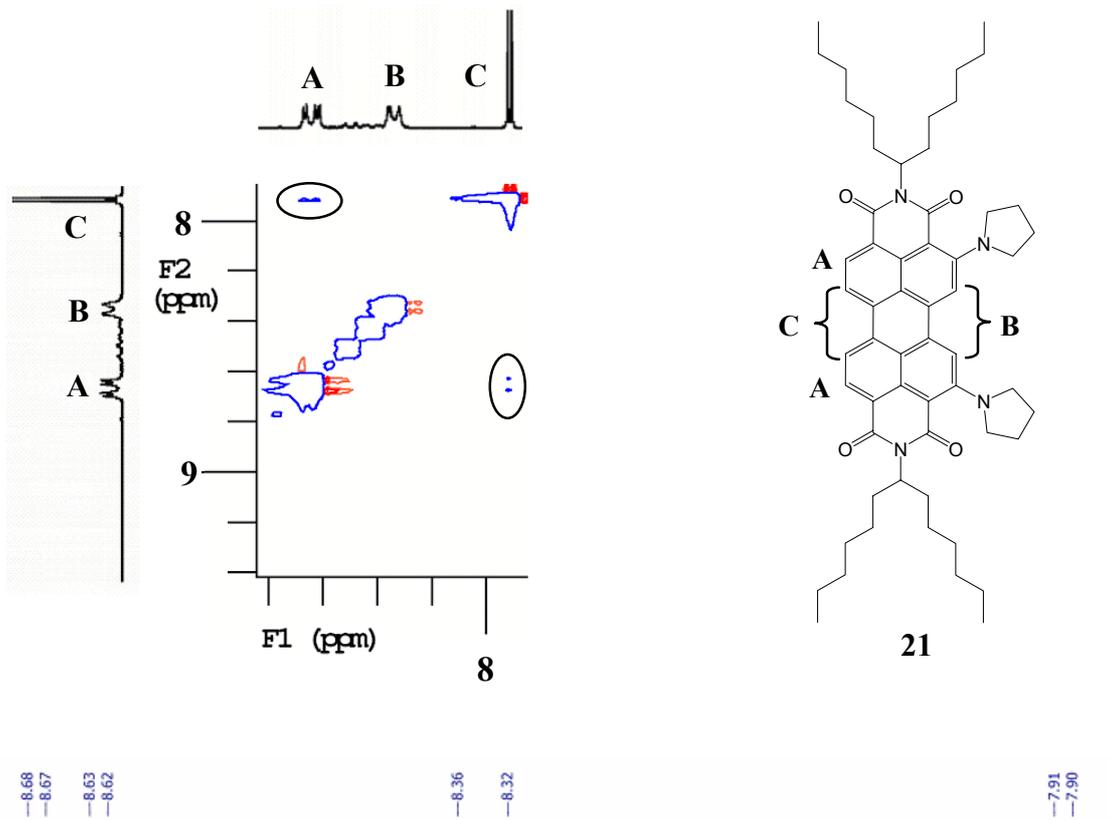


Abbildung 51: oben: Aromatischer Bereich des NOESY-NMR-Spektrums (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C) von **21** mit Struktur- und Signalzuordnung, unten: Aromatischer Bereich des ^1H -NMR-Spektrums (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C) der Verbindung **21**.

Das NOESY-NMR-Spektrum zeigt im aromatischen Bereich nur eine Kreuzkopplung zwischen dem Signal **A** und **C**. Signal **B** ist von den anderen beiden Signalen räumlich entkoppelt. Damit kommt aus der Gruppe 1 der möglichen Strukturen für Verbindung **21** nur die mit 2,11-Verknüpfung der Pyrrolidinylreste in Frage. Bei den anderen beiden Isomeren dieser Gruppe würden alle aromatischen Protonen in räumlicher Kopplung stehen.

Die beiden tieffeldverschobenen Dubletts der Gruppe **A** können den zu den Carbonylgruppen benachbarten Protonen zugeordnet werden. Ihre Kopplungskonstante von ${}^3J = 8.0$ Hz findet sich ebenfalls in dem Dublett der zwei Protonen **C** wieder (${}^3J = 8.1$ Hz). Dadurch ergibt sich die Zuordnung der Protonen in Abbildung 51. Diese Zuordnung wird durch das zugehörige COSY-NMR-Spektrum bestätigt. Es zeigt in Abbildung 52 die ${}^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplung zwischen den Signalen **A** und **C**, Signal **B** zeigt wie erwartet keine Kreuzkopplung. Die beiden breiten Singuletts dieser Signalgruppe gehören somit zu den Protonen neben den Pyrrolidinylresten.

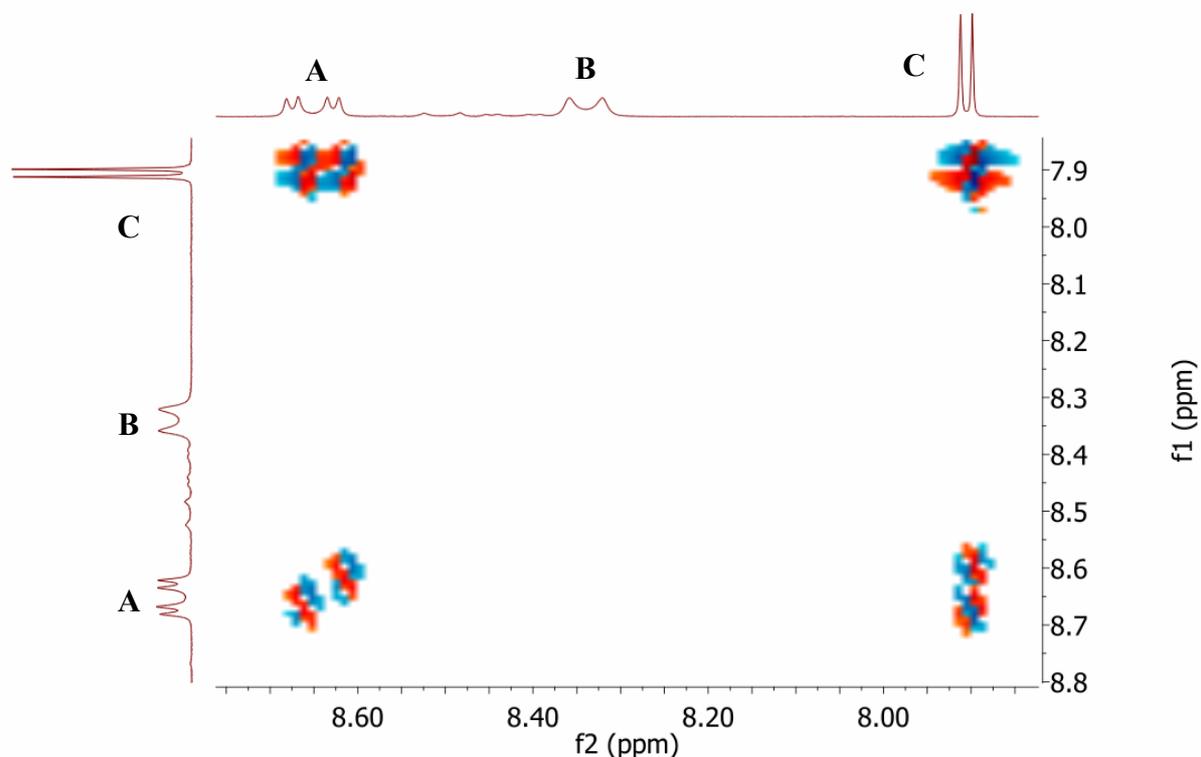
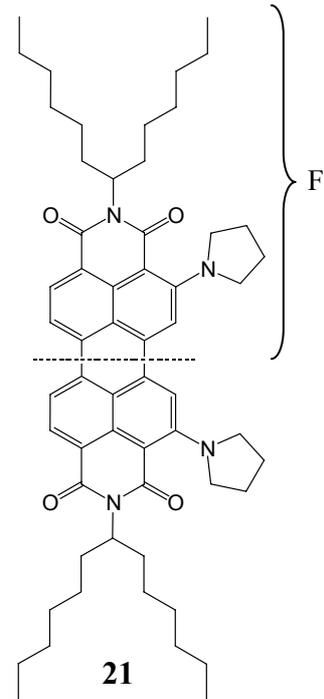
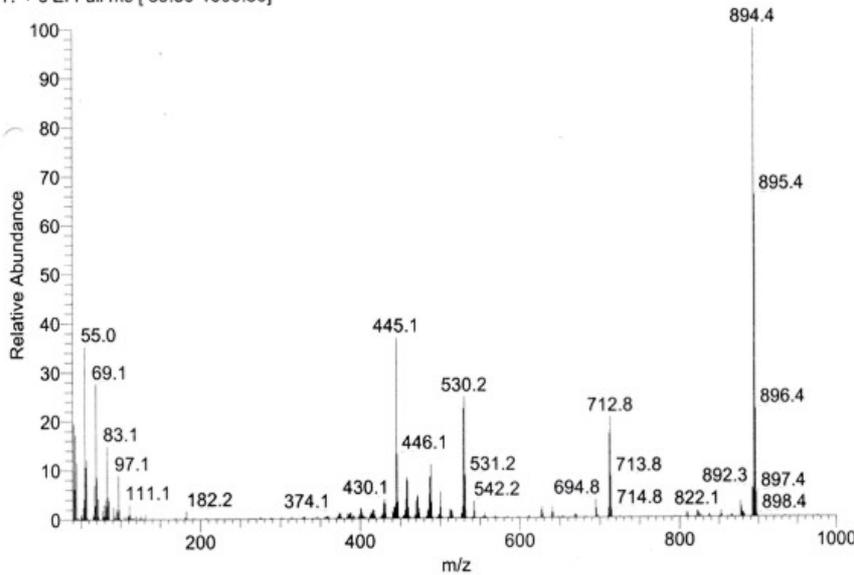


Abbildung 52: Aromatischer Bereich des COSY-NMR-Spektrums (600 MHz, CDCl₃, 27 °C) des Farbstoffs **21**.

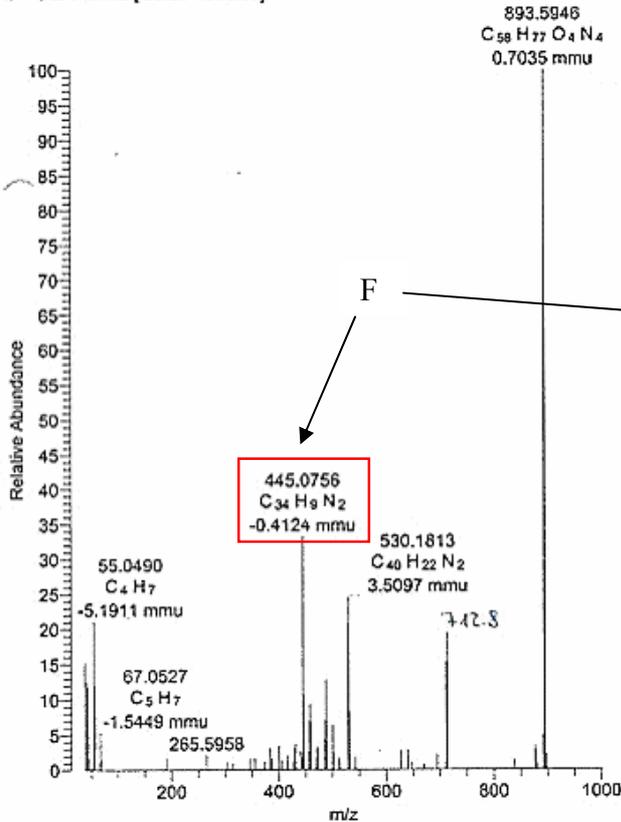
Mit Hilfe der Massenspektrometrie konnte die Auswahl dieser Struktur ebenfalls unterstützt werden. Es wurde der Aspekt genutzt, dass der Perylengrundkörper bei dieser Methode oft in seiner Mitte gespalten wird. Die Struktur mit dem 2,5-Substitutionsmuster würde dabei zwei Fragmente unterschiedlicher Masse ergeben, wobei die Strukturen mit dem 2,8- und 2,11-Muster in zwei massengleiche Fragmente gespalten werden. Ihre weitere Unterscheidung gelang zwar nicht mehr, aber die Untersuchung der Massenfragmente bestärkt die getroffene Strukturauswahl und bestätigt gleichzeitig den Ausschluss aller bzgl. der Spaltungsebene unsymmetrisch substituierten Vertreter als Strukturvorschlag für Verbindung **21**. Alle weiteren bzgl. der Spaltungsebene symmetrisch substituierten Vertreter können vorrangig durch das HMBC-NMR-Spektrum widerlegt werden. In Abbildung 53 sind die Daten der massenspektroskopischen Untersuchung zusammengefasst.

09-div17_2_1_3-dei-#57-137 RT: 2.89-6.89 AV: 81 NL: 1.29E6
T: + c EI Full ms [39.50-1000.50]



F = 446.2933 g/mol
M_{gesamt} = 892.5867 g/mol
C₅₈H₇₆N₄O₄

09-div17_2_1_3-dei-c3#78 RT: 3.99 AV: 1 NL: 1.03E6
T: + c EI Full ms [39.50-1000.50]



09-div17_2_1_3-dei-c3#78 RT: 3.99
T: + c EI Full ms [39.50-1000.50]
m/z = 37.5-1002.5

m/z	Intensity	Relative
-1.#IND	156968.0	15.20
-1.#IND	120994.0	11.71
41.1266	130032.0	12.59
43.1085	119590.0	11.58
44.0309	122135.0	11.82
55.0490	218474.0	21.15
57.0650	123451.0	11.95
445.0756	344032.0	33.31
446.0762	110290.0	10.68
457.1051	71684.0	6.94
458.0936	95549.0	9.25
459.0996	68876.0	6.67
487.1247	72474.0	7.02
488.1362	131523.0	12.73
500.1325	65367.0	6.33
529.1739	214351.0	20.75
530.1813	253659.0	24.56
531.1816	86337.0	8.36
711.3779	158811.0	15.38
712.3867	201102.0	19.47
713.4014	66332.0	6.42
893.5946	1032886.0	100.00
894.5995	771155.0	74.66
-1.#IND	64752.0	6.27
895.6094	196013.0	18.98

Abbildung 53: EI-Massenspektren der Verbindung 21.

oben: Niederauflösung und Verbindung 21 mit Massenangaben,

unten: Hochempfindliche Auflösung mit Markierung des symmetrischen Spaltungsfragments.

Weitere wichtige Kriterien für die Bestätigung der ermittelten Struktur sind die reaktionskinetischen Untersuchungen, die in Kapitel 2.3.4 diskutiert werden. Aus ihnen geht eindeutig hervor, dass zunächst der eingesetzte Farbstoff **1** vollständig zum monosubstituierten Produkt **20** reagiert und in einer Folgereaktion Produkt **20** ein zweites Mal substituiert wird und das disubstituierte Produkt **21** gebildet wird. Dies bedeutet, dass das disubstituierte Produkt **21** nicht parallel zu dem monosubstituierten Produkt **20** aus **1** gebildet wird und somit muss in Produkt **21** die Struktur von Produkt **20** enthalten sein.

Auf Grund der Kenntnis, dass der Pyrrolidinylrest im monosubstituierten Produkt **20** an Position 2 des Perylengrundkörpers gebunden ist, muss auch ein Pyrrolidinylrest des disubstituierten Produkts **21** als Konsequenz der oben diskutierten reaktionskinetischen Aspekte an Position 2 gebunden sein. Das ist bei der ermittelten Struktur für **21** gegeben (2,11-Substitution). Die anderen beiden Strukturen der Gruppe 1 werden dieser Forderung zwar auch gerecht, können jedoch durch das NOESY-NMR-Spektrum und das 2,5-Substitutionsprodukt zusätzlich durch das Ergebnis der Massenspektrometrie (Spaltungsfragmente) nicht bestätigt werden. Auch die Strukturen der Gruppe 2 weisen diese Substitution auf, erfüllen jedoch alle nicht die Kriterien für das aufgenommene HMBC-NMR-Spektrum. Gleichzeitig können diesbezüglich alle Strukturen der Gruppe 3 ausgeschlossen werden, da keine von ihnen an Position 2 substituiert ist und auch das HMBC-NMR-Spektrum nicht auf die Strukturen dieser Gruppe passt.

Die drei Strukturen der Gruppe 3 können neben den bereits besprochenen Ausschlusskriterien jeweils noch durch ein weiteres Merkmal als Strukturen für Verbindung **21** widerlegt werden. Die Struktur mit 1,6-Substitutionsmuster kann auch durch das Signalmuster der aromatischen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ausgeschlossen werden. Zum Vergleich dient das entsprechende $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der literaturbekannten Verbindung⁸, die sich lediglich in den beiden aliphatischen Seitenketten der Bisimidfunktion von Verbindung **21** unterscheidet. Statt der 1-Hexylheptyl-Reste befinden sich dort *n*-Octyl-Reste, wobei dadurch kein Einfluss auf den aromatischen Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zu erwarten ist. In der Literatur ergeben die sechs aromatischen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3) ein Dublett, ein Singulett und ein Dublett (Reihenfolge von Hochfeld nach Tieffeld), wohingegen diese Protonen bei Verbindung **21** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz, CDCl_3) ein Dublett, ein Singulett und ein Triplett (Reihenfolge von Hochfeld nach Tieffeld) zeigen.

Bei der zweiten Struktur der Gruppe 3 mit 1,7-Substitutionsmuster liefert der Vergleich mit der Literatur⁸ ein weiteres, ganz eindeutiges Merkmal zum Ausschluss dieser Struktur, nämlich die Farbe der Verbindung. Der in der Literatur beschriebene grüne Farbstoff unterscheidet sich ebenfalls nur in den aliphatischen Resten und trägt statt der 1-Hexylheptyl-Reste *n*-Octyl-Reste bei gleichem Substitutionsmuster am Perylengrundgerüst. Da wie in der Einleitung zu dieser Arbeit beschrieben, die Seitenketten auf Grund einer Knotenebene in der Wellenfunktion am Bisimid-Stickstoffatom keinen Einfluss auf das Absorptionsverhalten und somit die Farbe der Verbindung haben, sollte Verbindung **21** mit einem 1,7-Substitutionsmuster der Pyrrolidinyllreste ebenfalls ein grüner Feststoff sein. Das disubstituierte Produkt **21** ist jedoch ein blaues Pulver, sodass das 1,7-Substitutionsmuster eindeutig widerlegt werden kann.

Die dritte und letzte Struktur dieser Gruppe ist neben dem Ausschluss auf Grund des HMBC-NMR-Spektrums und der reaktionskinetischen Untersuchung zusätzlich auch aus sterischen Gründen unwahrscheinlich, da sich die Pyrrolidinyllreste bei

einer 1,12-Substitution räumlich behindern würden, was auch aus der Zeichnung in Abbildung 49 und 54 deutlich wird.

Aus dieser Diskussion resultiert, dass nur die Struktur mit dem 2,11-Substitutionsmuster allen Ergebnisse der verschiedenen durchgeführten analytischen Untersuchungen und Kriterien ausnahmslos gerecht wird und sich deshalb als Struktur für das disubstituierte Produkt **21** erhärtet hat. Abschließend sind in Abbildung 54 alle hier diskutierten Aspekte der Strukturaufklärung in einer Übersicht zusammengefasst.

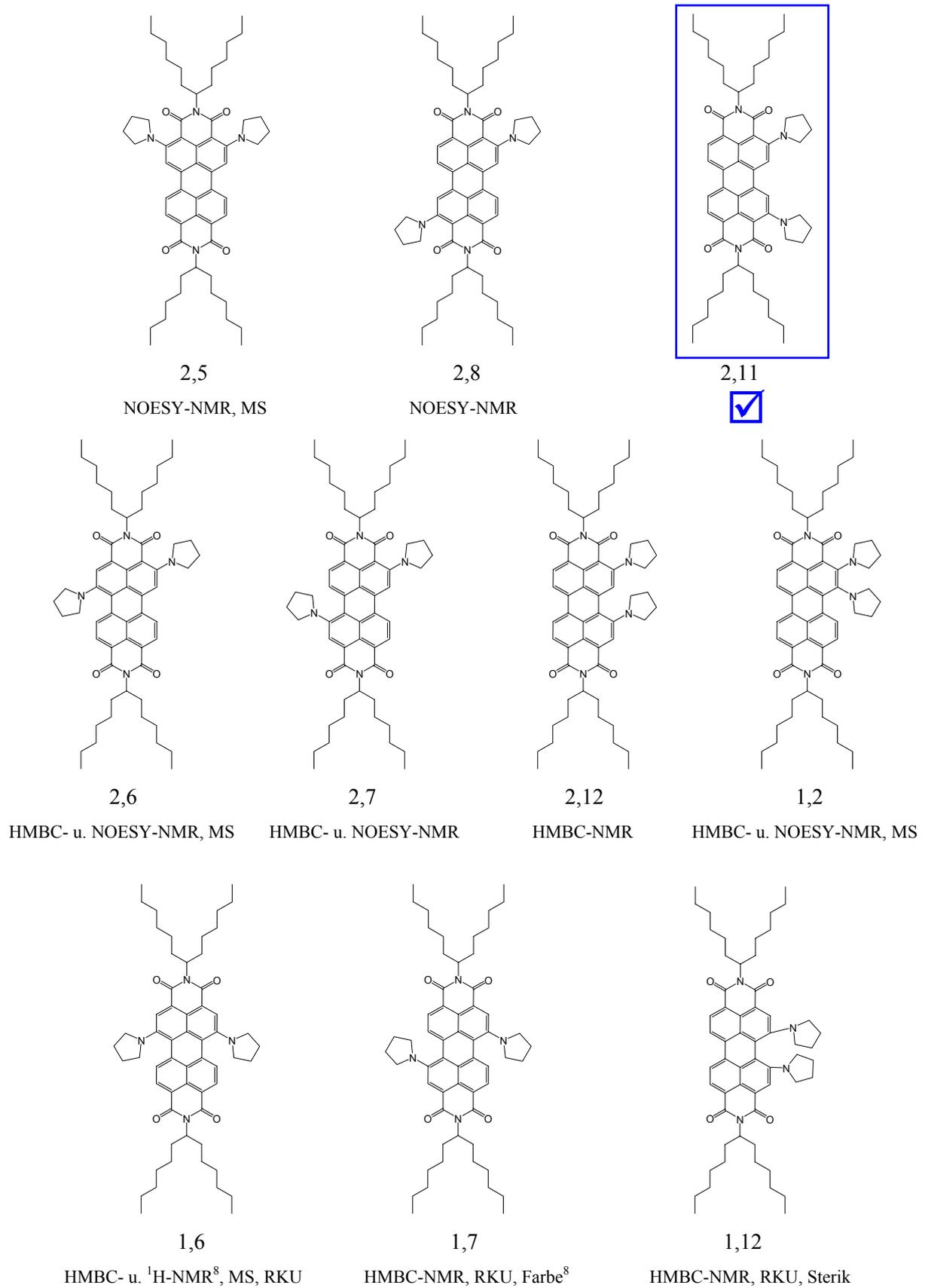


Abbildung 54: Übersicht aller Konstitutionsisomere des disubstituierten Perylenbisimids **21** mit angegebener Position der Pyrrolidinyllreste und Ausschlusskriterien (RKU = reaktionskinetische Untersuchung).

2.3.3 Einfluss von Sauerstoff und Licht auf die Bildung von 20 und 21

Um diese ungewöhnliche Substitutionsreaktion besser verstehen zu können, wurden sowohl der Einfluss von Licht als auch von Sauerstoff aus der Raumluft auf die Umsetzung von **1** in Lösung mit Pyrrolidin untersucht.

Zur Klärung, ob die beobachtete Reaktion durch Licht induziert bzw. unterhalten wird, wurde sie bei Raumtemperatur in mit Aluminiumfolie vollständig abgedunkelten Gefäßen durchgeführt. Für eine umfassendere Aussage wurde hierbei neben Pyrrolidin auch das weniger reaktive *n*-Butylamin untersucht. Bei der Herstellung der Reaktionslösungen mit dem Farbstoff **1** wurden die Amine in den abgedunkelten Gefäßen vorgelegt und Lichteinfluss weitestgehend vermieden. Parallel dazu wurden die entsprechenden Lösungen gleicher Konzentration unter Lichteinfluss hergestellt und im gleichen Zeitraum an Licht bei Raumtemperatur gelagert. Nach einem Tag wurden die Lösungen bzgl. ihrer Farbe verglichen. In beiden Fällen hatten sich die jeweiligen Lösungen unabhängig vom Lichteinfluss gleichermaßen verfärbt. Damit konnte eindeutig gezeigt werden, dass diese Reaktion lichtunabhängig ist. Die jeweiligen Produkte sind jedoch, wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, lichtempfindlich, sodass insbesondere ihre säulenchromatographische Reinigung unter Lichtausschluss erfolgen musste.

Zur Untersuchung der Sauerstoffbeteiligung wurde die Reaktion unter Argon in entgastem Pyrrolidin durchgeführt. Dazu wurde ein mit Pyrrolidin und Argon gefüllter Schlenkkolben einige Minuten im Ultraschallbad behandelt und anschließend zum Tausch der Gasatmosphäre über der Lösung wieder mit Argon gefüllt. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt. Anschließend wurde der Perylenfarbstoff **1** zugegeben, der sich wie erwartet sofort löste und eine orange-rote Lösung entstand. Diese wurde bei Raumtemperatur beobachtet. Als Vergleich diente eine Lösung von **1** in unentgastem Pyrrolidin der gleichen Konzentration unter Luftatmosphäre bei Raumtemperatur. Beide Lösungen verdunkelten sich nach kurzer Zeit und waren beide wie gewohnt bereits nach ca. 45 Minuten smaragd-grün

gefärbt. Es konnte somit kein Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden, sodass die Reaktion ohne Sauerstoffbeteiligung abzulaufen scheint. Zusätzlich wurden beide Lösungen bei Raumtemperatur mehrere Stunden aufbewahrt, woraufhin sie sich auch beide saphir-blau verfärbten. Dieses Ergebnis zeigt, dass wohl auch der zweite Substitutionsschritt zu Produkt **21** unabhängig von Luftsauerstoff erfolgt.

2.3.4 Reaktionskinetische Untersuchungen

Wie im vorigen Kapitel gezeigt, können Licht und Sauerstoff als Einflussquellen für diese Reaktion ausgeschlossen werden. Andere Faktoren haben jedoch einen erheblichen Einfluss. Eine besondere Rolle spielt dabei die Temperatur.

2.3.4.1 Reaktionskinetische Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Umsetzung von **1** mit Pyrrolidin

Nach den Beobachtungen der Handversuche von **1** in Pyrrolidin bei Raumtemperatur wurde zur gezielten Synthese und Charakterisierung der Reaktionsprodukte, entsprechend der smaragd-grünen und saphir-blauen Färbung der Reaktionslösung, der Ansatz in größerem Maßstab wiederholt. Zur Beschleunigung der Reaktion und Steigerung der Ausbeute wurde die Reaktionslösung dabei auf 100 °C erhitzt (Siedpunkt Pyrrolidin: 86 °C). Doch statt dieser geplanten Verbesserung der Reaktion wurde überraschenderweise das genaue Gegenteil beobachtet.

Obwohl das Ölbad bereits auf 100 °C vortemperiert war, änderte sich die Farbe der orange-rötlichen Reaktionslösung in keinsten Weise und selbst nach einer Stunde bei dieser Temperatur war die Farbe der Lösung unverändert. In dieser Zeit hatte sich die Lösung im Handversuch bei Raumtemperatur bereits grün verfärbt. Der Versuch wurde mit einer neu hergestellten Lösung gleicher Konzentration zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wiederholt und die Lösung über einen Zeitraum von 5.5 h bei 100 °C beobachtet. Das Ergebnis war reproduzierbar, denn die anfänglich orange-rote Lösung hatte sich in diesem langen Zeitraum lediglich langsam rötlich verdunkelt, war aber noch nicht grünlich gefärbt. An Hand der Verdunklung kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktion langsam begonnen hatte, wobei die

Reaktionsprodukte im Vergleich zum Handversuch bei Raumtemperatur dünn-schichtchromatographisch immer noch nicht erkennbar waren.

Des Weiteren wurde überprüft, ob es sich dabei tatsächlich um eine Gegenläufigkeit von Temperatur und Reaktivität handelte und nicht durch die veränderte Ansatzgröße oder die höhere Konzentration der Reaktionslösung gegenüber den Handversuchen bedingt war. Dabei wurde die zunächst erwärmte Lösung (eine Stunde bei 100 °C) etwas erkalten lassen, wobei ebenfalls keine Verfärbung eintrat. Zur weiteren Kühlung wurde deshalb ein Eis/Wasser-Bad benutzt. Bereits nach fünf Minuten in diesem Kühlbad hatte sich die Lösung etwas verdunkelt und nach insgesamt 30 min war eine grünliche Verfärbung zu erkennen. Im Laufe einer weiteren Stunde hatte sie sich schließlich smaragd-grün gefärbt. Zur Kontrolle wurde die Reaktion ohne vorige Erwärmung mit Kühlung im Eis/Wasser-Bad über die gesamte Reaktionsdauer wiederholt. Im Vergleich mit der Referenzlösung derselben Konzentration bei Raumtemperatur, hatte sich die gekühlte Lösung im betrachteten Zeitraum etwas schneller grün gefärbt.

Damit war bestätigt, dass sich hohe Temperaturen, entgegen der Erwartungen für eine Substitutionsreaktion an einem kondensierten aromatischen System, in diesem Fall negativ auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirken und die Reaktion somit bei tiefen Temperaturen schneller verläuft. Gleichzeitig besteht die Vermutung, dass die Reaktionstemperatur jedoch nicht zu tief sein darf, da die Reaktion mit der Kühlung durch eine Kältemischung aus 100 g Eis und 105 g Ethanol (-10 °C) im Vergleich zur Reaktion bei Raumtemperatur wieder etwas verlangsamt wurde. Verglichen wurde dabei auch der optische Grad der Verfärbung der beiden Reaktionslösungen derselben Konzentration nach gleicher Reaktionsdauer.

Um diese unerwarteten Ergebnisse und Beobachtungen zu fundieren, wurden reaktionskinetische Untersuchungen dieser Umsetzung bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 0 bis 50 °C mittels UV/Vis-Spektroskopie nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift in Kapitel 4.3.1 durchgeführt. Es wurden Reaktionstemperaturen von 0, 16, 20, 25, 30, 40 und 50 °C gewählt

(Temperaturbereich des Thermostaten des UV/Vis-Spektrometers: 15.6-56.6 °C; 0 °C durch externe Eiskühlung, vgl. Kapitel 4.3.1).

Zur Bestimmung des Einflusses der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde jeweils die Halbwertszeit (HWZ) der Reaktion bestimmt. Wie die hierfür aufgenommenen UV/Vis-Spektren in den Abbildungen 55 und 57 (Teil I und Teil II) zeigen, konnte die Halbwertszeit der Reaktion in allen Fällen an Hand der Abnahme der Extinktion des Ausgangsfarbstoffs **1** auf die Hälfte ihrer ursprünglichen Intensität bestimmt werden. Im Detail wurde die intensivitätsstärkste Absorptionsbande bei im Durchschnitt ca. 526 nm (die Wellenlänge ist temperaturabhängig, siehe unten) betrachtet, wobei die anderen beiden Banden im Laufe der Reaktion im gleichen Verhältnis abnehmen. Die Ergebnisse der Halbwertszeitbestimmungen sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Neben der einfachen Halbwertszeit spielen auch die Zeitwerte von 2.5 und 10 HWZ eine signifikante Rolle (Tabelle 15). Im Bereich der ersten 2.5 HWZ der Reaktion sollten zur Datenerhebung 15 Spektren aufgenommen werden, 10 HWZ werden als $t = \infty$ definiert. Somit wurden die UV/Vis-Spektren mit einem Messintervall von 10 min bis mindestens zu einer Reaktionsdauer von 10 HWZ aufgenommen. Lediglich bei der 0 °C-Messreihe, bei der auf Grund der externen Kühlung keine programmierbare Aufnahme der einzelnen Spektren, sondern nur eine manuelle Aufnahme jedes einzelnen Spektrums möglich war, wurden die Spektren nur in den ersten 2.5 HWZ (150 min, siehe Tabelle 15; Messungen 1-18) alle 10 min gemessen und abschließend ein Spektrum nach 10 HWZ (600 min, siehe Tabelle 15; Messung 19) aufgenommen. Dass der Farbstoff **1** jedoch auch in dem spektroskopisch hier nicht erfassten Zeitverlauf weiter stetig vollkommen umgesetzt wird, wird in den Spektren der Abbildung 57 (Teil I und II) bei den anderen Temperaturen deutlich, bei denen mit Hilfe eines internen Thermostaten und programmierbarer Spektrenaufnahme die Aufnahme der Spektren wie oben beschrieben mit einem Messintervall von 10 min während der gesamten Reaktionsdauer von mindestens 10 HWZ möglich war.

Tabelle 14: Übersicht der Halbwertszeiten der Reaktion von **1** mit Pyrrolidin bei verschiedenen Temperaturen.

T [°C]	HWZ [min]	ΔT vorige Messung [°C]	Δ HWZ vorige Messung [min]
0	60	—	—
16	39	16	-21
20	54	4	15
25	86	5	32
30	95	5	9
40	130	10	35
50	234	10	104

Tabelle 15: Übersicht der Halbwertszeiten der Reaktion von **1** mit Pyrrolidin bei verschiedenen Temperaturen mit Erweiterung auf 2.5 und 10 HWZ.

T [°C]	HWZ [min]	2.5 HWZ [min]	10 HWZ [min]
0	60	150.0	600
16	39	97.5	390
20	54	135.0	540
25	86	215.0	860
30	95	237.5	950
40	130	325.0	1300
50	234	585.0	2340

Die obigen Ergebnisse bestätigen die eingangs beschriebenen Beobachtungen auf Basis der Handversuche. Die Halbwertszeit der Reaktion nimmt mit steigender Temperatur zu, d.h. ihre Reaktionsgeschwindigkeit nimmt ab, wobei dabei keine lineare Abhängigkeit gegeben ist. Gleichzeitig nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit bei zu tiefen Temperaturen wieder ab und die Halbwertszeit der Reaktion steigt. So

ist die Halbwertszeit der Messung bei 0 °C im Vergleich zu der bei 16 °C (niedrigste gemessene Halbwertszeit) höher und liegt wieder im Bereich der Halbwertszeit bei 20 °C.

Die Reaktion mit Pyrrolidin bildet dabei keine Ausnahme. Wie in Kapitel 2.4 gezeigt, konnte diese Beobachtung auch bei der Reaktion mit dem deutlich weniger reaktiven *n*-Butylamin gemacht werden. Dass die Reaktion gerade bei erhöhter Temperatur behindert wird, könnte entscheidend dazu geführt haben, dass sie bisher unbekannt war.

Wie bereits diskutiert, bestehen einige Zweifel, dass es sich bei dem Mechanismus dieser Reaktion um eine nucleophile aromatische Substitution handelt. Da sich die Reaktionsgeschwindigkeit auch noch zusätzlich umgekehrt proportional zur Reaktionstemperatur verhält und damit die Reaktion bei den üblicherweise günstigeren höheren Temperaturen behindert wird, lässt vermuten, dass es sich hierbei um einen völlig anderen Reaktionsmechanismus handeln müsste. Eine radikalische Beteiligung scheint auch unwahrscheinlich, da die Reaktion unabhängig von Sauerstoff und Licht verläuft (Kapitel 2.3.3).

Der genaue Reaktionsmechanismus ist noch völlig unklar und konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr aufgeklärt werden. Mit den gesicherten Ergebnissen und Beobachtungen, auch im Zusammenhang von Reaktionen mit anderen Aminen (Kapitel 2.2.2), anderen Farbstoffen (Kapitel 2.6) und verschiedenen Reaktionszusätzen (Kapitel 2.3.4.3), wurden jedoch wichtige Grundlagen zu einer späteren Aufklärung zusammengetragen.

Diskussion der UV/Vis-Spektren

In Abbildung 55 sind die UV/Vis-Spektren der reaktionskinetischen Untersuchung bei 0 °C gezeigt. Messungen 1-18 wurden in den ersten 2.5 HWZ mit einem Messintervall von 10 min aufgenommen, Messung 19 nach 10 HWZ. Im Verlauf der

Reaktion wird **1** stetig umgesetzt, was eine regelmäßige Abnahme seiner mit Rot gekennzeichneten Absorptionsbanden zur Folge hat. Gleichzeitig steigen die mit Grün markierten Absorptionsbanden bei etwa 430 nm und bei 645 nm des daraus gebildeten Monosubstitutionsprodukts **20** im gleichen Maß an. Die getroffene Zuordnung der Produktbanden zum Produkt **20** kann durch den Vergleich mit den UV/Vis-Spektren der Produkte **20** und **21** in Chloroform belegt werden, die in der Abbildung 56 zu sehen sind. Das Lösemittel hat hierbei keinen Einfluss auf die Absorptionskurven der Farbstoffe, was im nächsten Kapitel an Hand von Abbildung 60 verdeutlicht wird. Die hypsochrome Absorptionsbande bei 365 nm und der starke Anstieg des Spektrums der 19. Messung in diesem Bereich sind auf ein Geräteartefakt zurückzuführen und sind daher bei der Interpretation der Spektren außer Acht zu lassen.

In Abbildung 55 sind außerdem zwei isosbestische Punkte^{77,78} zu erkennen (von griechisch *iso* „gleich“ und *sbesis* „Auslöschung“), an denen sich alle Absorptionskurven bei einer Wellenlänge (bei 450 und bei 548 nm) schneiden. Aus ihnen können wichtige Informationen über ein betrachtetes System gewonnen werden und damit stellen sie nicht nur bei Untersuchungen an stationären Gleichgewichten⁷⁹, sondern vor allem bei der Aufklärung von Reaktionsabläufen durch spektroskopische Untersuchungen ein wichtiges Hilfsmittel dar. Treten isosbestische Punkte auf, weist dies „auf eine einfache, durch eine ganz bestimmte stöchiometrische Beziehung eindeutig definierte Zeitreaktion bzw. ein solches Gleichgewicht hin.“⁷⁷ Dabei finden keine Folge- und Nebenreaktionen statt, da diese die genannten eindeutigen Gegebenheiten stören würden und damit das Ausbleiben bzw. ein Verschwinden der isosbestischen Punkte zur Folge hätten. Isosbestische Punkte sind somit Repräsentanten der Einheitlichkeit einer Reaktion. Die beiden isosbestischen Punkte der hier durchgeführten reaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung von **1** mit Pyrrolidin sind zudem sehr eindeutig, sodass daraus wichtige Schlussfolgerungen gezogen werden können.

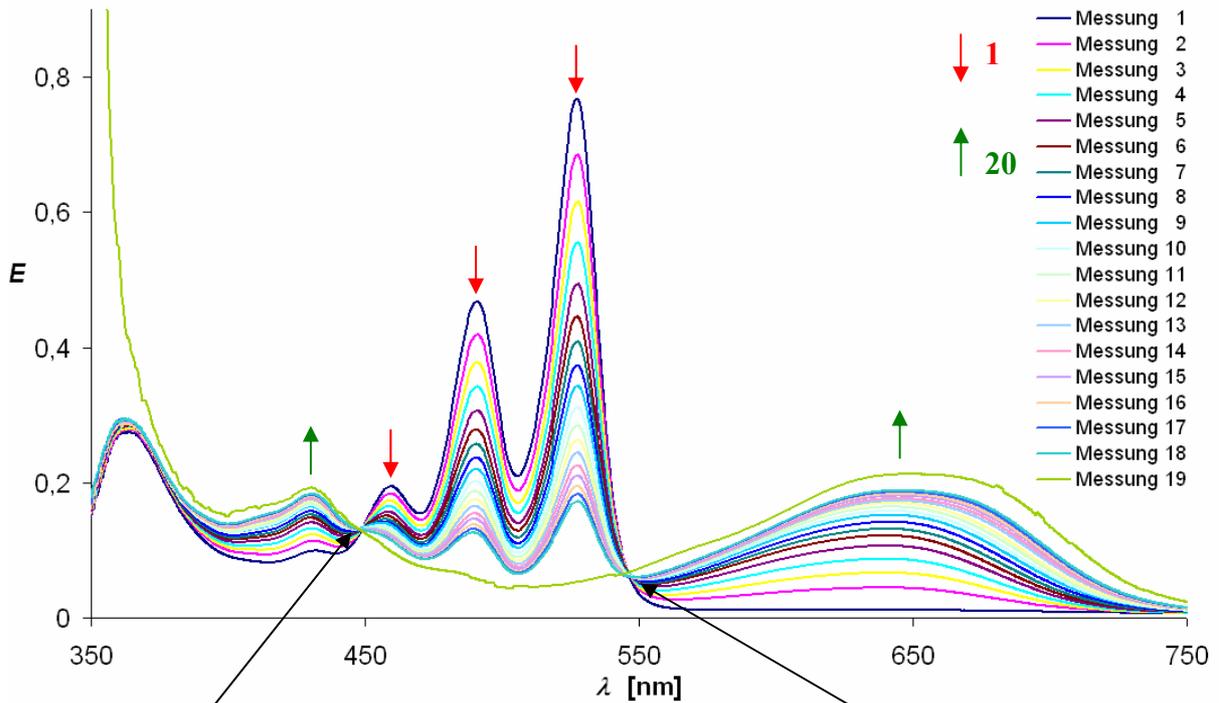


Abbildung 55:

oben: UV/Vis-Spektren der reaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung von **1** mit Pyrrolidin bei 0 °C.

unten: Vergrößerung der beiden isosbestischen Punkte des obigen Spektrums bei 450 und 548 nm.

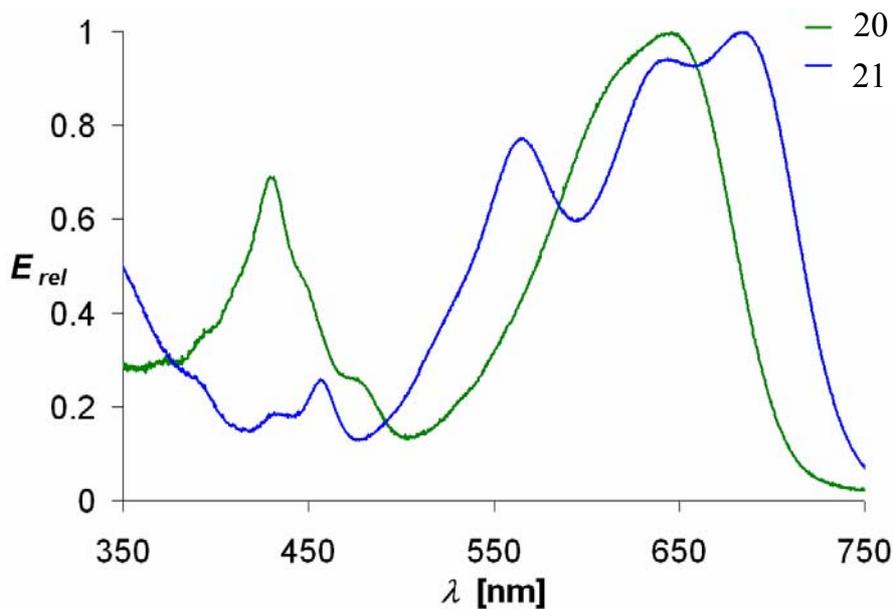
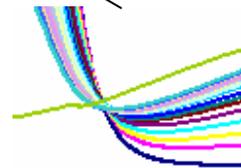


Abbildung 56: UV/Vis-Spektren der Substitutionsprodukte **20** und **21** in Chloroform.

Aus den isosbestischen Punkten in Abbildung 55 kann geschlossen werden, dass im ersten Reaktionsschritt aus **1** zunächst das monosubstituierte Produkt **20** entsteht bis **1** vollständig umgesetzt ist (Absorptionskurve von **1** verschwindet vollständig) und aus **20** schließlich in einer Folgereaktion das disubstituierte Produkt **21** gebildet wird. Das konnte bereits aus den schrittweisen Verfärbungen der Reaktionslösung der Handversuche vermutet werden, doch die Ergebnisse dieser reaktionskinetischen Untersuchungen zeigen eindeutig, dass die Substitutionsschritte nacheinander und nicht zeitlich überlappend stattfinden. Würden beide Substitutionsprodukte gleichzeitig aus **1** gebildet, oder wäre die Folgereaktion von **20** zu **21** sehr schnell, würden wie oben beschrieben die isosbestischen Punkte nicht erscheinen. Die Erkenntnis über die schrittweise Bildung der beiden Produkte war auch ein wichtiges Kriterium bei der Strukturaufklärung des Disubstitutionsprodukts **21**, die in Kapitel 2.3.2.2 detailliert beschrieben ist. Des Weiteren kann daraus auch gefolgert werden, dass zum Erhalt des Disubstitutionsprodukts **21** eine erhebliche Reaktionszeit nötig ist.

Die Absorptionskurve der Messung 19 verläuft nicht ganz exakt durch die beiden isosbestischen Punkte. Hieraus kann geschlossen werden, dass ab diesem Zeitpunkt eine Folge- oder Nebenreaktion in nennenswertem Umfang auftritt. In diesem Fall ist es die angesprochene Folgereaktion des zunächst gebildeten Monosubstitutionsprodukts **20** zum Disubstitutionsprodukt **21**, worauf im Detail bei der Besprechung der langzeit-reaktionskinetischen Untersuchung im nächsten Kapitel eingegangen wird. Die Bildung von **21** ist auch an der Linienform des UV/Vis-Spektrums zu erkennen, da sich diese der von **21** annähert (vgl. dazu auch Abbildung 56).

In Abbildung 57 (Teil I und Teil II) sind die UV/Vis-Spektren der reaktionskinetischen Untersuchungen bei 16, 20, 25, 30, 40 und 50 °C gezeigt. Ihr Verlauf ist analog zu denen der reaktionskinetischen Untersuchung bei 0 °C und auch hier sind deutlich die beiden isosbestischen Punkte der Umsetzung von **1** zu **20**

zu sehen, sodass der Reaktionsverlauf bei allen untersuchten Temperaturen identisch ist.

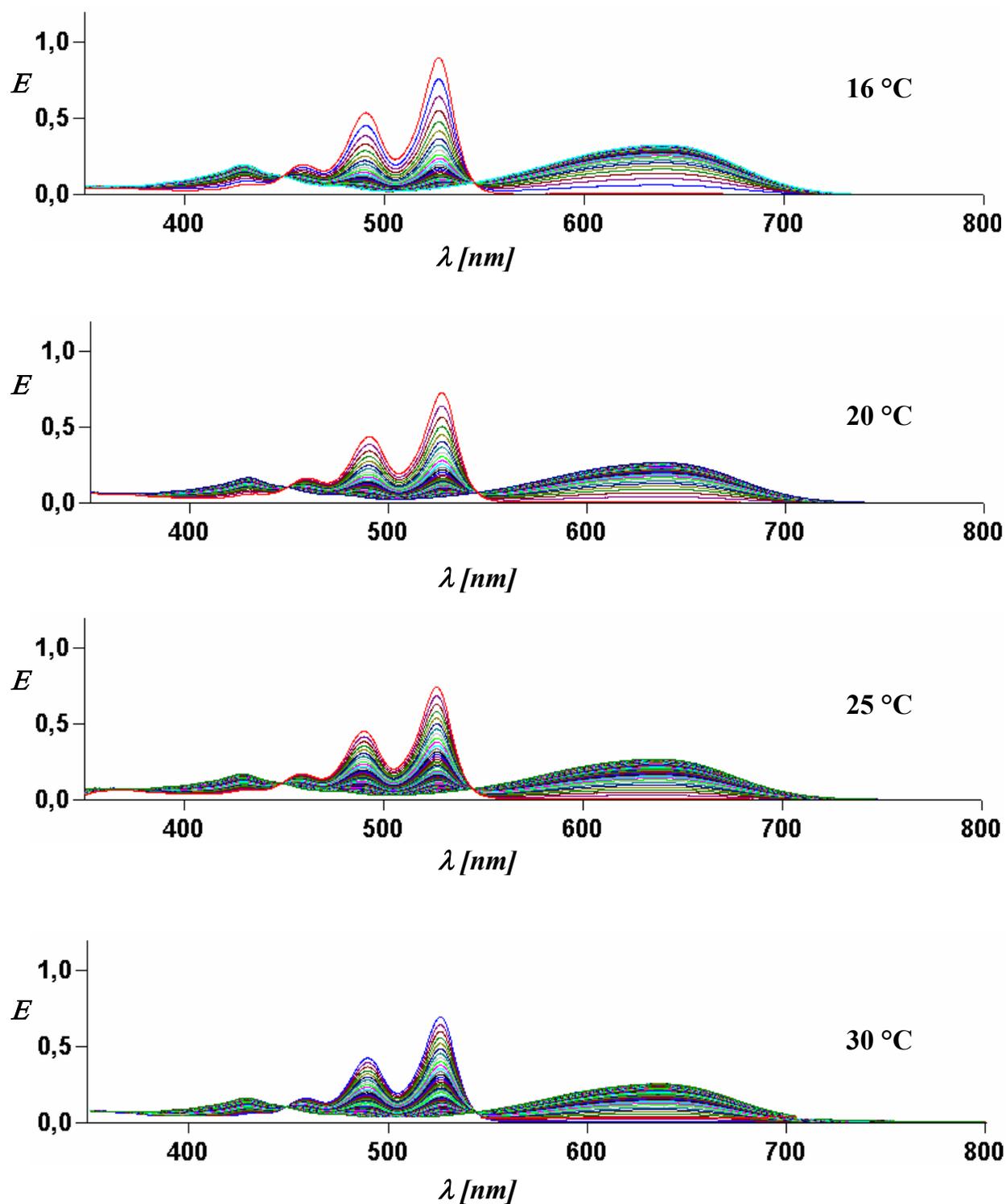
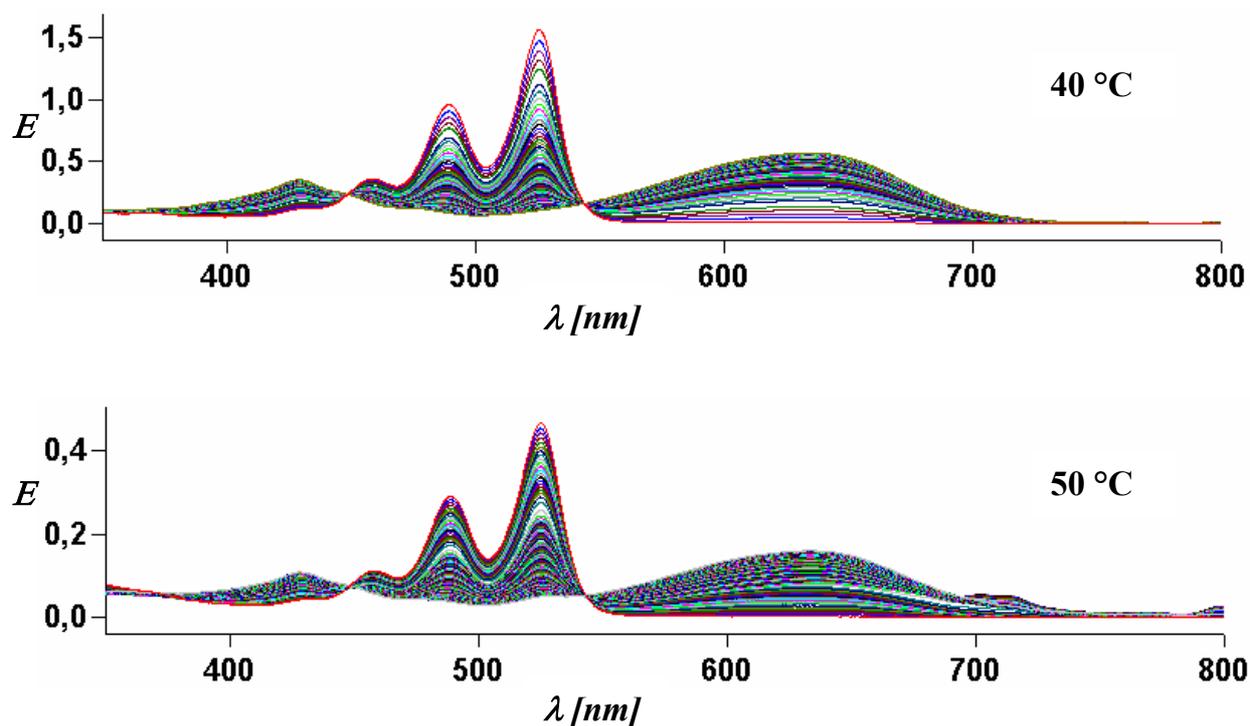


Abbildung 57 Teil I: UV/Vis-Spektren der reaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung von **1** mit Pyrrolidin bei verschiedenen Temperaturen (16, 20, 25, 30 °C); gemessen über einen Zeitraum von mindestens 10 HWZ, Messintervall: 10 min.



*Abbildung 57 Teil II: UV/Vis-Spektren der reaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung von **1** mit Pyrrolidin bei verschiedenen Temperaturen (40 und 50 °C); gemessen über einen Zeitraum von mindestens 10 HWZ, Messintervall: 10 min.*

Aus den UV/Vis-spektroskopischen Daten der reaktionskinetischen Untersuchungen der Reaktion von **1** mit Pyrrolidin bei 16-50 °C wurde jeweils die Geschwindigkeitskonstante k dieser Umsetzung bei der entsprechenden Temperatur ermittelt. Dabei wurde die Abnahme der Extinktion der intensivitätsstärksten Absorptionsbande von **1** bei 525-527 nm (vgl. Thermochromie, Tabelle 18 und Abbildung 61) während der Reaktion betrachtet. In Abbildung 58 ist diese Abnahme im zeitlichen Verlauf für die einzelnen Reaktionstemperaturen im relativen Vergleich zueinander gezeigt. Durch exponentielle Regression dieser zeitlichen Extinktionsabnahmen wurden die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten k mit

Hilfe des Programms *ExpoFit V 1.3*ⁱⁱⁱ gemäß Gleichung (8) berechnet. Die Konstanten A und C ergeben sich ebenfalls aus der exponentiellen Regression.

$$y(x) = A e^{-kx} + C \quad (8)$$

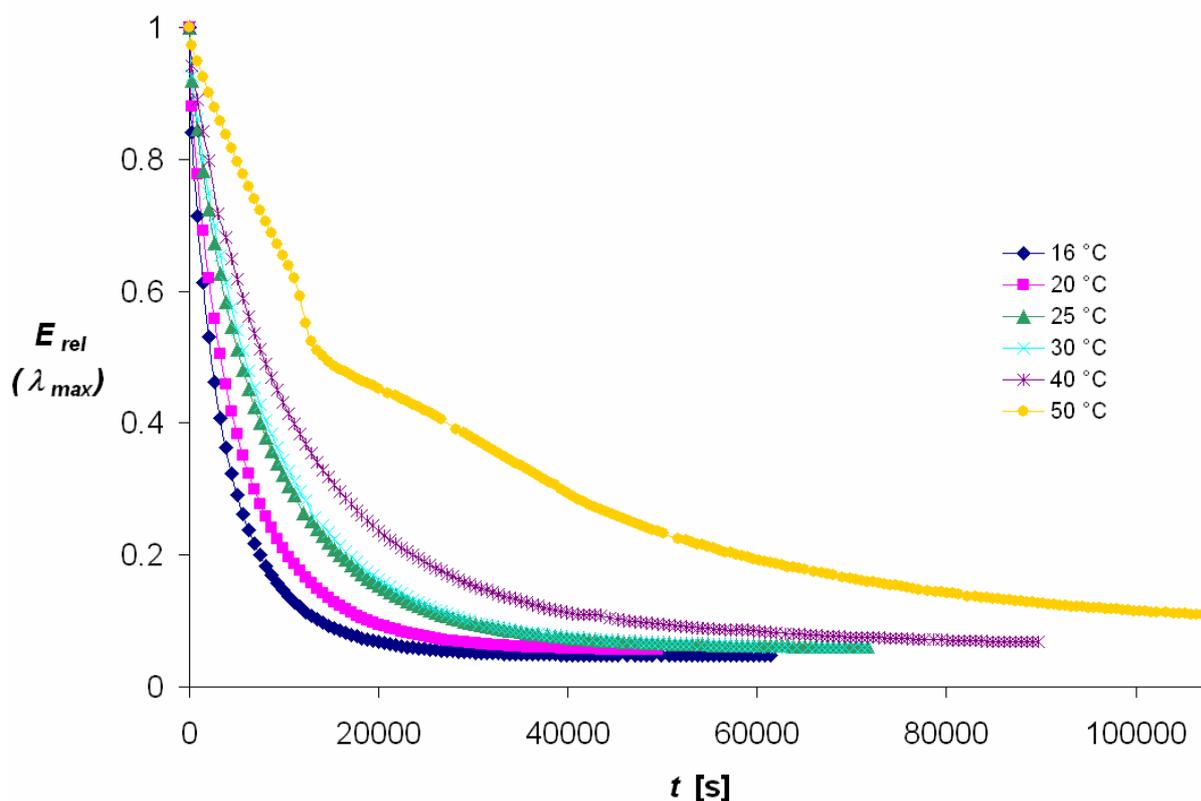


Abbildung 58: Relativer Vergleich der Abnahme der Extinktion von **1** bei λ_{max} (525-527 nm) während der Reaktion mit Pyrrolidin bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.

Anhand der Graphen in Abbildung 58 wird deutlich, dass die Geschwindigkeitskonstante k der Reaktion von **1** mit Pyrrolidin mit steigender Temperatur kleiner wird, da die exponentielle Abnahme der betrachteten Extinktion dabei langsamer erfolgt.

ⁱⁱⁱ Programmiert von Herrn Dr. Bernhard Kempf (Arbeitsgruppe Prof. Herbert Mayr, LMU München, 2007). Mit freundlicher Genehmigung von Herrn Konstantin Troshin und Herrn Dr. Nicolas Streidl (Arbeitsgruppe Prof. Herbert Mayr, LMU München) zur Verfügung gestellt.

In Tabelle 16 sind die ermittelten Werte der Geschwindigkeitskonstante k dieser Umsetzung sowie die Konstanten A und C in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur zusammengefasst. Die Bestimmung der Dimension der Geschwindigkeitskonstante k gelang wegen des noch unbekanntes Reaktionsmechanismus nicht und ist deshalb im Folgenden nicht angegeben.

Tabelle 16: Übersicht der über exponentielle Regression ermittelten Geschwindigkeitskonstante k der Reaktion von 1 mit Pyrrolidin bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und der zugehörigen Konstanten A und C aus Gleichung (8). Die Qualität der exponentiellen Regression ist durch r^2 gegeben.

	16 °C	20 °C	25 °C	30 °C	40 °C	50 °C
k	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$8.7 \cdot 10^{-5}$	$4.1 \cdot 10^{-5}$
A	0.85	0.85	0.86	0.88	0.86	0.82
C	0.054	0.065	0.068	0.066	0.079	0.11
r^2	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.98

Die Ergebnisse aus Tabelle 16 zeigen wie erwartet, dass die Geschwindigkeitskonstante k der Reaktion von 1 mit Pyrrolidin mit steigender Temperatur sinkt, was im Einklang mit den ermittelten Halbwertszeiten dieser Umsetzung steht (vgl. Tabelle 14). Diese steigen mit Erhöhung der Reaktionstemperatur.

Bei der Untersuchung von Geschwindigkeitskonstanten chemischer Reaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur (T) ergibt sich oft ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen, der durch die *Arrhenius-Gleichung* (9) beschrieben wird.⁸⁰

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (9)$$

Der Faktor A wird als Frequenzfaktor bezeichnet, R ist die allgemeine Gaskonstante und bei E_A handelt es sich um die Aktivierungsenergie der Reaktion. Letztere kann experimentell durch graphische Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$ aus der Steigung der Regressionsgeraden gemäß Gleichung (9) ermittelt werden. Diese Auftragung wird auch *Arrhenius-Plot* genannt und die Steigung entspricht dem Ausdruck $-E_A/R$.

Für die Umsetzung von **1** mit Pyrrolidin ergeben sich aus den experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (Tabelle 16) die in Tabelle 17 zusammengefassten Daten für einen *Arrhenius-Plot*. Dieser ist in Abbildung 55 gezeigt.

Tabelle 17: Daten zur Erstellung des Arrhenius-Plots der Umsetzung von 1 mit Pyrrolidin.

T [°C]	T [K]	$1/T$ [K ⁻¹]	k	$\ln k$
16	289	$3.5 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	-8.3
20	293	$3.4 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	-8.6
25	298	$3.4 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	-9.0
30	303	$3.3 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	-9.1
40	313	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$8.7 \cdot 10^{-5}$	-9.3
50	323	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$4.1 \cdot 10^{-5}$	-10

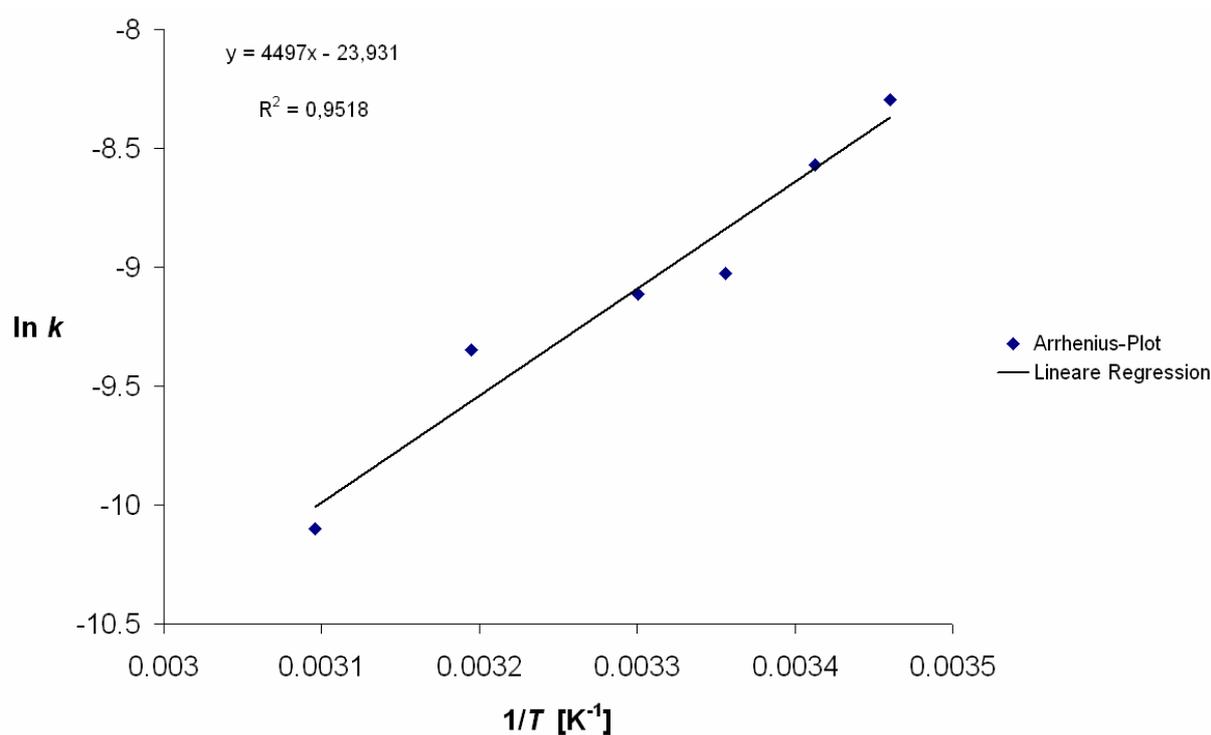


Abbildung 59: Arrhenius-Plot der Reaktion von **1** mit Pyrrolidin.

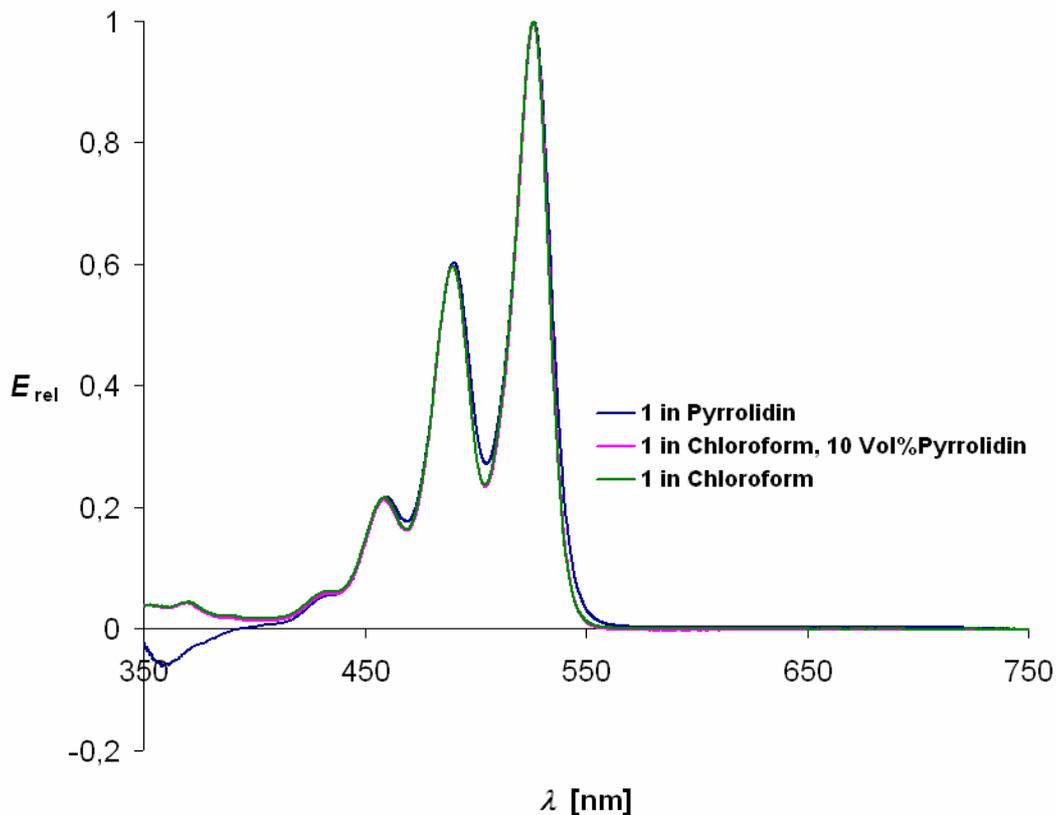
Die Steigung der Regressionsgeraden des *Arrhenius-Plots* in Abbildung 59 beträgt 4497 K und entspricht gemäß Gleichung (9) $-E_A/R$. Mit der allgemeinen Gaskonstante $R = 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ergibt sich für die Reaktion von **1** mit Pyrrolidin eine negative Aktivierungsenergie:

$$E_A = -37 \text{ kJ mol}^{-1}. \quad (10)$$

Dies steht im Einklang mit der Zunahme der Halbwertszeit und der Abnahme der Geschwindigkeitskonstante dieser Umsetzung bei steigender Temperatur.

Einfluss von Lösemittel und Temperatur auf die UV/Vis-Spektren

Entscheidend für die Durchführbarkeit der reaktionskinetischen Untersuchungen mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie war die Tatsache, dass im Lösemittel Pyrrolidin keine Effekte wie z. B. Aggregation des Farbstoffs oder Solvatochromie durch Wechselwirkungen mit dem Lösemittel auftreten. Um dies auszuschließen, wurden UV/Vis-Spektren des Farbstoffs **1** in reinem Chloroform (als Repräsentant ohne die oben beschriebenen Effekte), in einer 10 Vol.-% Lösung von Pyrrolidin in Chloroform und in reinem Pyrrolidin bei Raumtemperatur jeweils unmittelbar nach Herstellung der Lösungen (wegen schneller Reaktion von **1** mit Pyrrolidin) aufgenommen. In Abbildung 60 sind die Ergebnisse dieser Messreihe zu sehen. Es zeigt sich, dass die Spektren bis auf sehr geringe Abweichungen deckungsgleich sind. Da diese Abweichungen weder die Lage noch die relative Intensität der Absorptionsbanden betreffen, können sie im Rahmen dieser Argumentation und Problematik vernachlässigt werden, sodass zusammenfassend gesagt werden kann, dass die Spektren vom Lösemittel unabhängig sind und somit die hier durchgeführten reaktionskinetischen Untersuchungen relevant sind.



*Abbildung 60: UV/Vis-Spektren des Farbstoffs **1** in verschiedenen Lösemitteln bei Raumtemperatur zur Veranschaulichung ihrer Unabhängigkeit vom untersuchten Lösemittel.*

Interessant ist jedoch ein anderer Effekt, der sich aber nicht störend auf die Untersuchungsmethode auswirkt. Wie zuvor gezeigt, sind die UV/Vis-Spektren von **1** zwar unabhängig vom Lösungsmittel Pyrrolidin, jedoch nicht von der Messtemperatur, was exemplarisch an der intensivitätsstärksten Absorptionsbande des Farbstoffs **1** in Abbildung 60 deutlich wird. Im untersuchten Temperaturbereich (0 bis 50 °C) liegt ihre Absorptionswellenlänge zwischen 527,4 und 525,0 nm, wie in Tabelle 18 aufgeführt. Sie wird somit hypsochrom mit steigender Temperatur verschoben. Dieser Effekt wird Thermochromie genannt.⁸¹ Die hypsochrome Absorptionsbande bei 365 nm des UV/Vis-Spektrums bei 0 °C ist wie an Hand von Abbildung 55 diskutiert auf ein Geräteartefakt zurückzuführen und daher außer Acht zu lassen.

Tabelle 18: Thermochromie des Farbstoffs **1** in Pyrrolidin unmittelbar nach Herstellung der Lösung.

T [°C]	$\lambda (E_{\max})$ [nm]	ΔT vorige Messung [°C]	$\Delta \lambda (E_{\max})$ vorige Messung [nm]
0	527.4	—	—
16	527.2	+ 16	- 0.2
20	526.8	+ 4	- 0.4
25	526.6	+ 5	- 0.2
30	526.2	+ 5	- 0.4
40	525.6	+ 10	- 0.6
50	525.0	+ 10	- 0.6

Die Stärke der hypsochromen Verschiebung steht zwar nicht im direkten Verhältnis zur Temperaturdifferenz, dennoch ist die Tendenz der Verschiebung zu kleineren Wellenlängen mit steigender Temperatur klar ersichtlich.

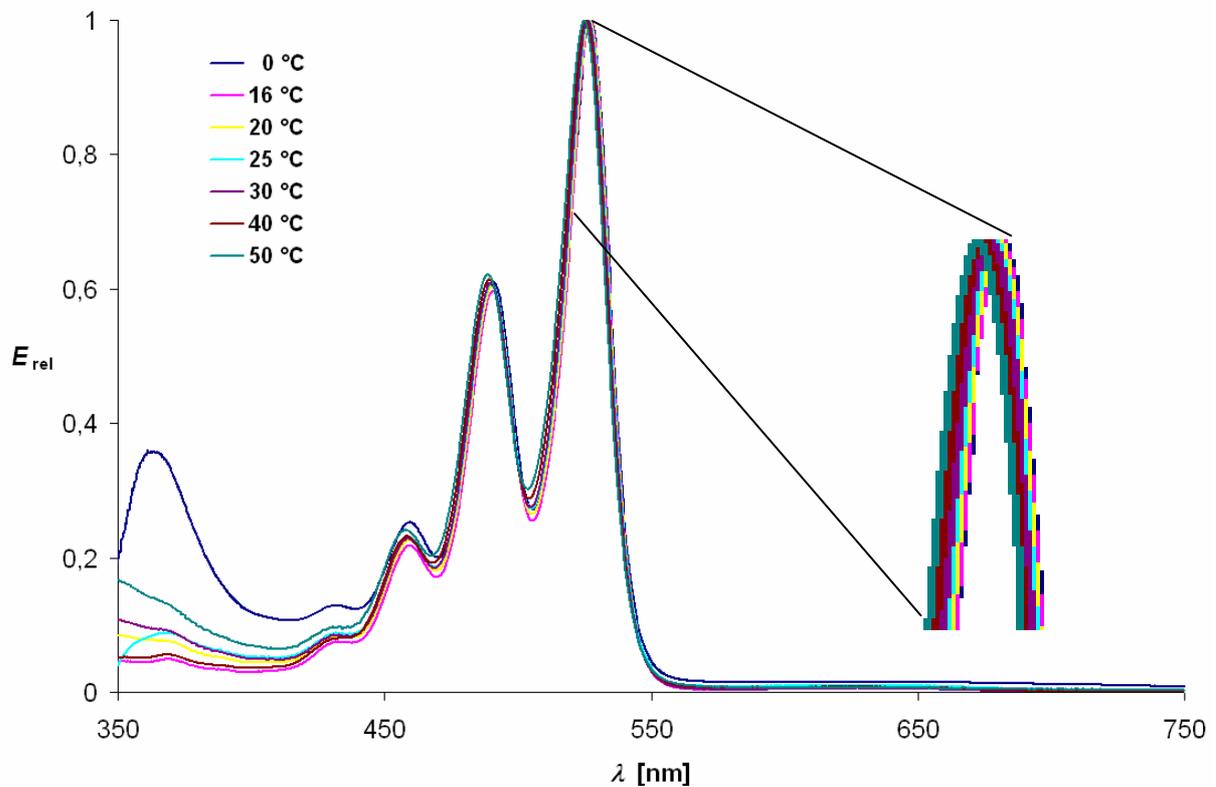


Abbildung 61: UV/Vis-Spektren mit Thermochromie des Farbstoffs **1** in Pyrrolidin unmittelbar nach Herstellung der Lösung.

2.3.4.2 Langzeit-reaktionskinetische Untersuchung der Umsetzung von **1** mit Pyrrolidin bei 25 °C

Um auch den zweiten Substitutionsschritt, d.h. die Bildung des Disubstitutionsprodukts **21** aus dem Monosubstitutionsprodukt **20**, reaktionskinetisch zu erfassen, musste die Reaktionsdauer erhöht und eine langzeit-reaktionskinetische Untersuchung durchgeführt werden. Dazu war eine externe Thermostatisierung der Reaktionslösung in der Messküvette außerhalb des UV/Vis-Spektrometers nötig, die neben allen weiteren Details zur Durchführung dieser Untersuchung in der allgemeinen Arbeitsvorschrift in Kapitel 4.3.2 beschrieben ist. Wegen der externen Thermostatisierung musste die Küvette für die Aufnahme der UV/Vis-Spektren für wenige Sekunden aus dem Thermostaten genommen werden. Um Temperaturschwankungen der Messlösung dabei möglichst gering zu halten, wurde diese reaktionskinetische Untersuchung bei 25 °C mit zugleich moderater Halbwertszeit für den ersten Substitutionsschritt (86 min, vgl. Tabelle 14) durchgeführt. Es wurden 54 UV/Vis-spektroskopische Einzelmessungen über einen Zeitraum von 165 Tagen (ca. 5.5 Monate) aufgenommen, wobei die Messintervalle mit fortschreitender Reaktion verlängert wurden (Tabelle 19).

Tabelle 19 Teil I: Übersicht der Messzeitpunkte der langzeit-reaktionskinetischen Untersuchung bei 25 °C unter Berücksichtigung der Winterzeitumstellung am 31.10.2010.

Messung	Datum	Uhrzeit	Korrektur	Δt zu Messung 1	Δt zu Messung 1 [h]
			Winterzeit	[dd:hh:mm] (inkl. Zeitkorrektur)	(inkl. Zeitkorrektur)
1	19.07.2010	12:47	—	00:00:00	0.0
2	19.07.2010	13:25	—	00:00:38	0.63
3	19.07.2010	13:50	—	00:01:03	1.1
4	19.07.2010	14:14	—	00:01:27	1.5
5	19.07.2010	16:22	—	00:03:35	3.6
6	20.07.2010	09:00	—	00:20:13	20
7	20.07.2010	11:28	—	00:22:41	23
8	20.07.2010	13:03	—	01:00:16	24
9	20.07.2010	14:03	—	01:01:16	25
10	20.07.2010	16:03	—	01:03:16	27
11	21.07.2010	09:58	—	01:21:11	45
12	21.07.2010	14:16	—	02:01:29	49
13	21.07.2010	16:55	—	02:04:08	52
14	22.07.2010	10:41	—	02:21:54	70
15	22.07.2010	18:08	—	03:05:21	77
16	23.07.2010	09:18	—	03:20:31	93
17	23.07.2010	16:33	—	04:03:46	$1.0 \cdot 10^2$
18	26.07.2010	08:16	—	06:19:29	$1.6 \cdot 10^2$
19	27.07.2010	17:22	—	08:04:35	$2.0 \cdot 10^2$
20	29.07.2010	15:36	—	10:02:49	$2.4 \cdot 10^2$
21	30.07.2010	16:59	—	11:04:12	$2.7 \cdot 10^2$
22	02.08.2010	17:04	—	14:04:17	$3.4 \cdot 10^2$
23	03.08.2010	13:47	—	15:01:00	$3.6 \cdot 10^2$
24	05.08.2010	15:32	—	17:02:45	$4.1 \cdot 10^2$
25	07.08.2010	12:45	—	18:23:58	$4.6 \cdot 10^2$
26	09.08.2010	12:48	—	21:00:01	$5.0 \cdot 10^2$
27	11.08.2010	16:55	—	23:04:08	$5.6 \cdot 10^2$
28	16.08.2010	16:03	—	28:03:16	$6.8 \cdot 10^2$
29	19.08.2010	17:43	—	31:04:56	$7.5 \cdot 10^2$
30	23.08.2010	17:59	—	35:05:12	$8.5 \cdot 10^2$
31	26.08.2010	18:22	—	38:05:35	$9.2 \cdot 10^2$
32	01.09.2010	14:57	—	44:02:10	$1.1 \cdot 10^3$
33	06.09.2010	12:53	—	49:00:06	$1.2 \cdot 10^3$
34	08.09.2010	15:46	—	51:02:59	$1.2 \cdot 10^3$
35	13.09.2010	16:30	—	56:03:43	$1.3 \cdot 10^3$
36	16.09.2010	10:00	—	58:21:13	$1.4 \cdot 10^3$
37	20.09.2010	17:56	—	63:05:09	$1.5 \cdot 10^3$
38	24.09.2010	09:27	—	66:20:40	$1.6 \cdot 10^3$
39	27.09.2010	15:21	—	70:02:34	$1.7 \cdot 10^3$
40	05.10.2010	12:27	—	77:23:40	$1.9 \cdot 10^3$
41	08.10.2010	18:00	—	81:05:13	$1.9 \cdot 10^3$
42	13.10.2010	11:17	—	85:22:30	$2.1 \cdot 10^3$
43	15.10.2010	13:44	—	88:00:57	$2.1 \cdot 10^3$

Tabelle 19 Teil II: Übersicht der Messzeitpunkte der langzeit-reaktionskinetischen Untersuchung bei 25 °C unter Berücksichtigung der Winterzeitumstellung am 31.10.2010.

Messung	Datum	Uhrzeit	Korrektur	Δt zu Messung 1	Δt zu Messung 1 [h]
			Winterzeit	[dd:hh:mm] (inkl. Zeitkorrektur)	(inkl. Zeitkorrektur)
44	21.10.2010	14:10	–	94:01:23	$2.3 \cdot 10^3$
45	26.10.2010	09:53	–	98:21:06	$2.4 \cdot 10^3$
46	02.11.2010	13:21	14:21	106:01:34	$2.5 \cdot 10^3$
47	08.11.2010	13:20	14:20	112:01:33	$2.7 \cdot 10^3$
48	17.11.2010	12:51	13:51	121:01:04	$2.9 \cdot 10^3$
49	26.11.2010	14:00	15:00	130:02:13	$3.1 \cdot 10^3$
50	03.12.2010	09:00	10:00	136:21:13	$3.3 \cdot 10^3$
51	08.12.2010	09:00	10:00	141:21:13	$3.4 \cdot 10^3$
52	17.12.2010	11:14	12:14	150:23:27	$3.6 \cdot 10^3$
53	23.12.2010	10:08	11:08	156:22:21	$3.8 \cdot 10^3$
54	31.12.2010	09:55	10:55	164:22:08	$4.0 \cdot 10^3$

Die aufgenommenen UV/Vis-Spektren sind aus Übersichtlichkeitsgründen in verschiedenen Graphiken abgebildet und zur Aufschlüsselung der chemischen Abläufe während der reaktionskinetischen Untersuchung entsprechend signifikanter Änderungen gruppiert.

In Abbildung 62 sind zunächst die UV/Vis-Spektren der ersten sieben Messungen dieser reaktionskinetischen Untersuchung gezeigt. Wie erwartet gleicht ihr Verlauf denen der bereits besprochenen reaktionskinetischen Messungen bei verschiedenen Temperaturen: Im Verlauf der Reaktion nehmen die Absorptionsbanden von **1** bedingt durch dessen Umsetzung zum Monosubstitutionsprodukt **20** ab, wodurch die von **20** im entsprechenden Maß steigen, bis **1** vollständig zu **20** umgesetzt ist und keine Absorptionsbanden von **1** mehr detektiert werden. Deutlich sind auch hier die beiden isobestischen Punkte bei etwa 450 und 545 nm zu sehen, deren Auftreten, wie zuvor detailliert beschrieben, die Einheitlichkeit der Reaktion von **1** zu **20** ohne Neben- und Folgereaktionen anzeigen.

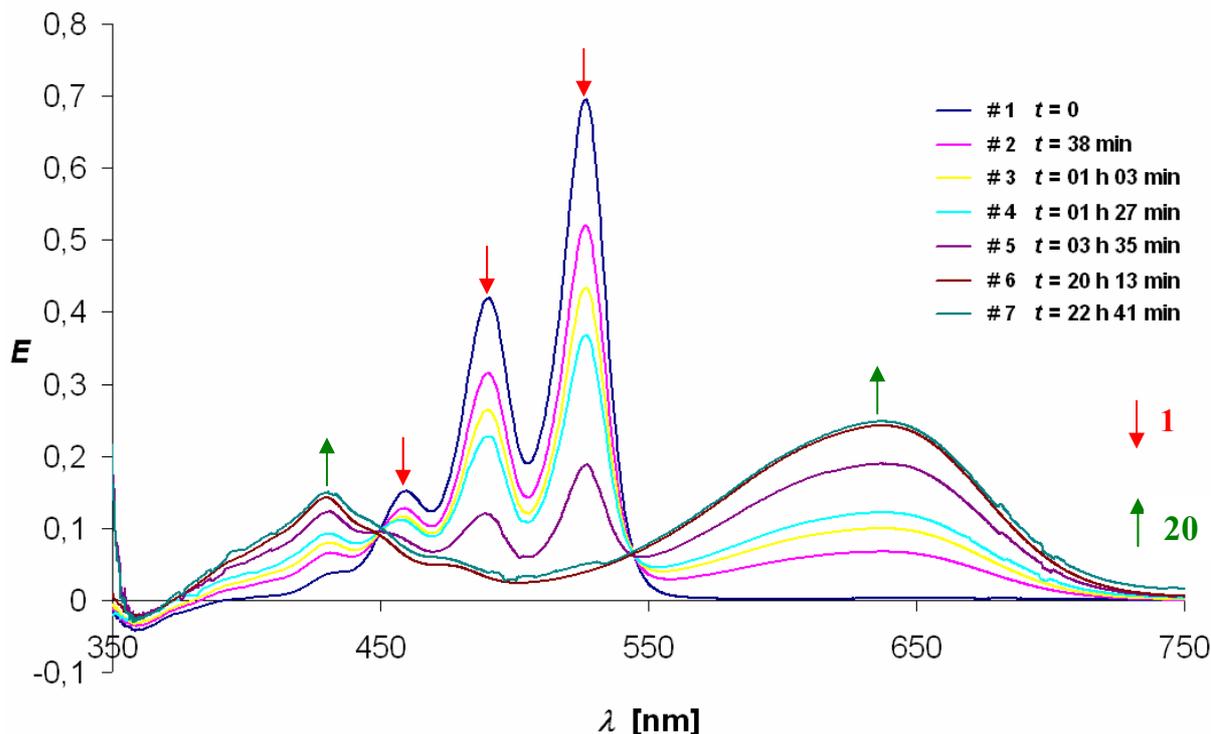


Abbildung 62: UV/Vis-Spektren # 1-7 der langzeit-reaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung von **1** in Pyrrolidin bei 25 °C mit Kennzeichnung der Ab- und Zunahme von **1** und **20**.

In Spektrum # 7 (knapp einem Tag nach dem Start der Reaktion) sind die Absorptionsbanden von **20** maximal bezogen auf die Intensität dieser Banden der anderen Spektren dieser Reihe, nachdem zum 2 h 28 min zuvor aufgenommenen Spektrum # 6 schon kaum eine Zunahme der Intensität beobachtet werden konnte. Ab dem folgenden Spektrum # 8 (siehe Abbildung 64 oben) nach erneut 1 h 35 min ist jedoch deutlich die Abnahme der Absorptionsbanden von **20** zu sehen. Diese Wende bedeutet, dass nun im weiteren Verlauf die Umsetzung zum Disubstitutionsprodukt **21** zu beobachten sein sollte.

Um die Änderungen der UV/Vis-Spektren während der Reaktion von **20** zu **21** im Laufe der langzeit-reaktionskinetischen Untersuchung im Detail zu erkennen, wurden diese mit Hilfe von Mischungen von **20** und **21** mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen in Pyrrolidin bei Raumtemperatur simuliert (Abbildung 63).

Dabei wurde das Mischungsverhältnis der beiden Produkte zunächst so gewählt, dass das Monosubstitutionsprodukt **20** in deutlichem Überschuss vorlag (Spektrum A) und der Anteil von **21** kontinuierlich durch weitere Zugabe erhöht wurde (Spektren B und C), bis die beiden Produkte ungefähr im gleichen Mengenverhältnis vorlagen und sich eine grün-blaue Messlösung ergab (Spektrum C). In Abbildung 63 sind zum Vergleich ebenfalls die entsprechenden Spektren der reinen Verbindungen **20** und **21** in Chloroform (Unabhängigkeit der Spektren vom Reaktionsmedium wurde bereits diskutiert) zu sehen.

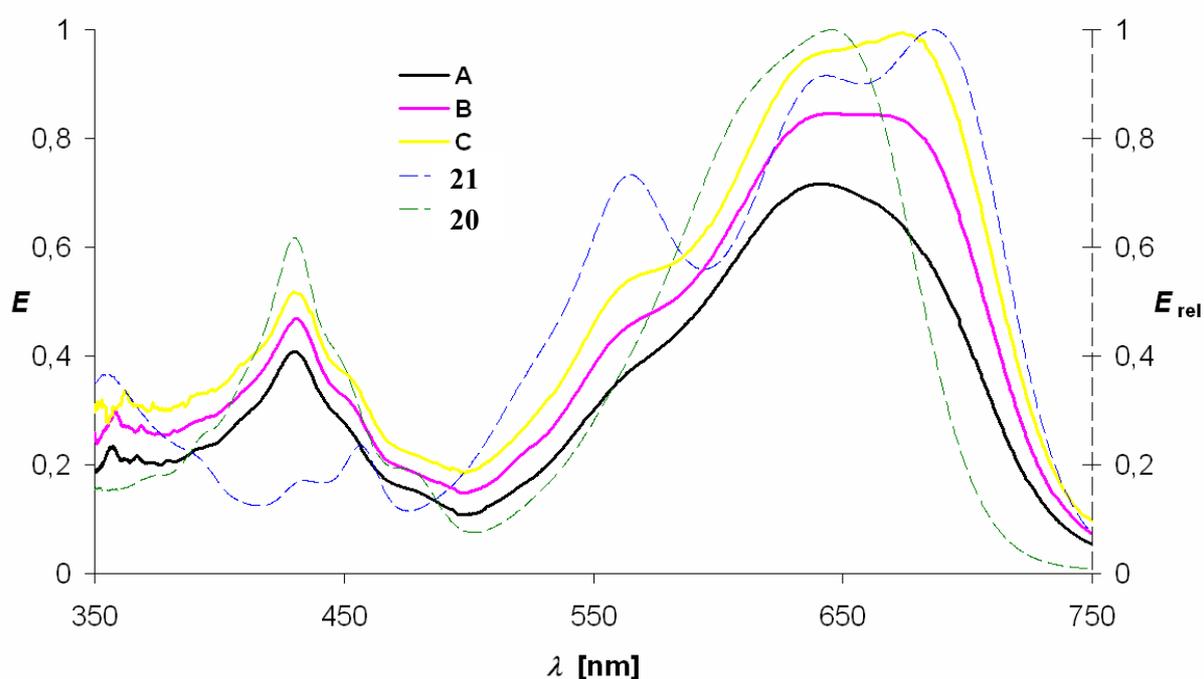


Abbildung 63: UV/Vis-Spektren von **20** mit **21** in Pyrrolidin (A-C; A = viel **20**, wenig **21**; B = A mit etwas mehr **21**, C = **20**:**21** ca. 1:1), sowie UV/Vis-Spektren von **20** und **21** in Chloroform. Aufnahme aller Spektren bei Raumtemperatur.

Wie aus dem Vergleich mit den UV/Vis-Spektren der einzelnen Produkte **20** und **21** ersichtlich wird, nähert sich die Spektrenform mit steigendem Anteil von **21** in der Mischung erwartungsgemäß der der reinen Verbindung **21** an. Besonders signifikant ist dabei der Linienverlauf im bathochromen Spektralbereich zwischen 500 und 750 nm, in dem die Ausprägung von drei Absorptionsbanden wie in Verbindung **21**

immer deutlicher wird. Dass die Gesamtintensität der Spektren von A nach C zunimmt, ist durch Zugabe von **21** zu der bestehenden Mischung bedingt, sodass sich die Spektren additiv verhalten.

Somit kann zum einen zwar die Bildung des Produkts **21** aus **20** spektroskopisch sehr gut verfolgt werden, zum anderen ist jedoch die Bestimmung der Halbwertszeit dieser Reaktion nicht wie beim ersten Substitutionsschritt möglich. Dort wurde diese spektroskopisch an Hand der Abnahme der Absorptionsbanden des Edukts **1** bestimmt. Da die Absorptionsbanden von **20** und **21** jedoch auf Grund gemeinsamer Bandenlagen ineinander übergehen, kann dies im zweiten Substitutionsschritt nicht mehr angewandt werden.

Mit diesen Grundlagen können nun die weiteren UV/Vis-Spektren der langzeitreaktionskinetischen Untersuchung bei 25 °C interpretiert werden.

In Abbildung 64 sind die UV/Vis-Spektren # 7-38 gezeigt. Ihr Verlauf macht deutlich, dass in diesem Reaktionsabschnitt mehrere Umsetzungen parallel stattfinden und sich somit eine komplexe Absorptionskurvenschar ergibt.

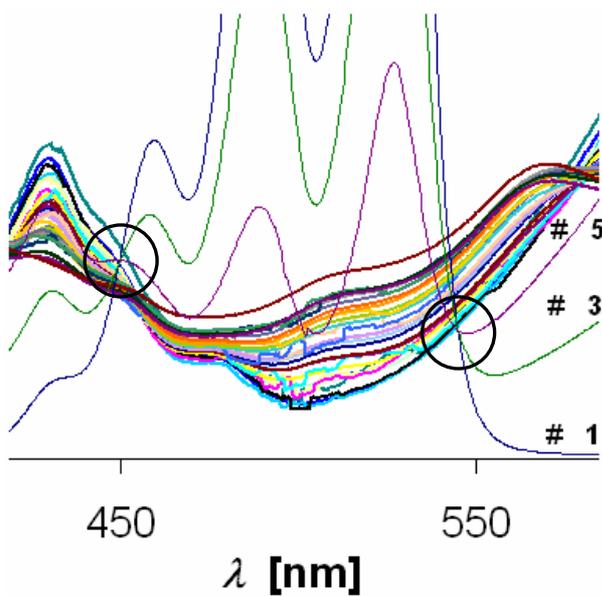
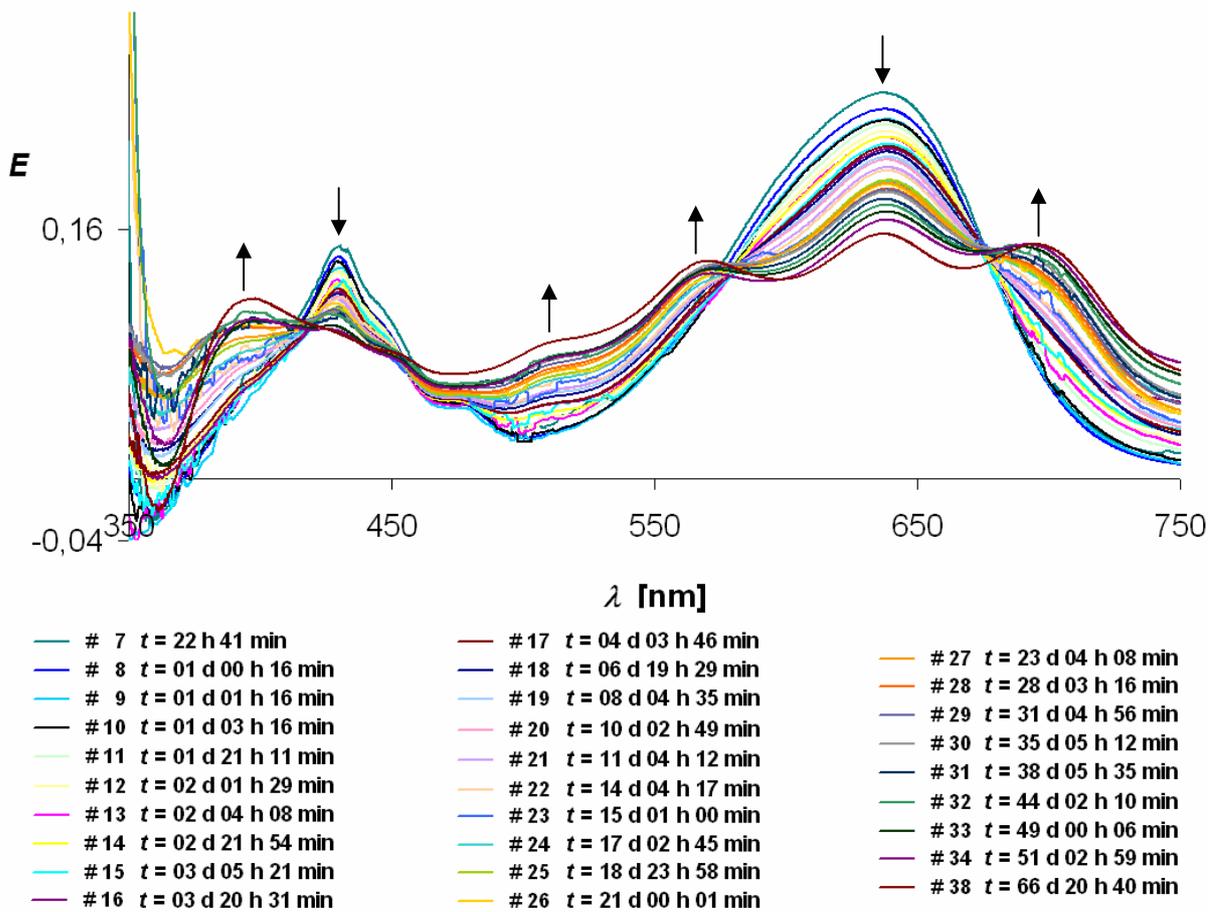


Abbildung 64:

Oben:

UV/Vis-Spektren # 7-38 der langzeitreaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung von **1** in Pyrrolidin bei 25 °C mit Kennzeichnung von Zu- und Abnahme der Absorptionsbanden. Die Spektren # 35-37 wurden wegen starken Linieninhomogenitäten nicht abgebildet.

Links:

Verswinden der markierten isosbestischen Punkte der Mono-substitution.

Im Spektralbereich zwischen ca. 550 und 750 nm nimmt die Absorptionsbande bei 639 nm im Verlauf der Reaktion stetig ab, wobei sowohl hypsochrom als auch bathochrom zu ihr jeweils eine weitere Absorptionsbande entsteht. Damit nähert sich die Spektrenform immer mehr der des UV/Vis-Spektrums der Verbindung **21** an, das z.B. in Abbildung 63 zu sehen ist. Der Vergleich dieser Entwicklung mit den UV/Vis-Spektren in Abbildung 63 bestätigt, dass es sich hierbei um die vermutete Reaktion von **20** zum Disubstitutionsprodukt **21** handelt. Gleichzeitig verschwinden die beiden isosbestischen Punkte des Monosubstitutionsschritts als Konsequenz dieser Folgereaktion zum Disubstitutionsprodukt **21**, was der Vergleich mit den Spektren # 1, 3 und 5 in Abbildung 64 unten beweist.

Die Intensitätszunahme der Absorptionsbande bei etwa 640 nm der Spektren A-C in Abbildung 63 steht bei dieser Argumentation nicht im Widerspruch mit der beobachteten Intensitätsabnahme der entsprechenden Bande während der reaktionskinetischen Untersuchung in Abbildung 64. Es muss nämlich beachtet werden, dass die Spektren in Abbildung 63 aus der stetigen Zugabe des reinen Farbstoffs **21** zu einer bestehenden Mischung aus **20** und **21** in Pyrrolidin resultieren und deshalb ihre Gesamtintensität und im Einzelnen auch die Intensität der mittleren Absorptionsbande bei etwa 640 nm steigt. Bei der reaktionskinetischen Untersuchung, bei der eine chemische Reaktion die beiden Komponenten ineinander umwandelt, müssen jedoch die jeweiligen molaren Extinktionskoeffizienten von **20** ($22964 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 645 nm) und **21** ($22563 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 643 nm) in Chloroform im entsprechenden Spektralbereich miteinander verglichen werden. Da Farbstoff **21** dabei einen etwas kleineren Wert besitzt als Farbstoff **20**, sinkt die Absorptionsbande der Reaktionslösung in Summe während der Reaktion von **20** zu **21**.

Die Reaktion von **20** zu **21** bedingt in diesem Zusammenhang ebenfalls die Abnahme der Absorptionsbande bei 430 nm.

Bei der Analyse der Schnittpunkte der Kurvenschar in Abbildung 64 können im Gegensatz zum Monosubstitutionsschritt in Abbildung 62 keine isosbestischen Punkte ermittelt werden. Die Absorptionskurven der einzelnen Komponenten **20**

und **21** in Abbildung 63 schneiden sich in vier Punkten. Da die Werte ihrer maximalen molaren Extinktionskoeffizienten im selben Bereich liegen (**20**: 22964 L mol⁻¹ cm⁻¹ bei 645 nm; **21**: 23924 L mol⁻¹ cm⁻¹ bei 683 nm), kann für die Reaktion von **20** zu **21** geschlossen werden, dass ebenfalls vier isosbestische Punkte erwartet werden können, sofern diese Reaktion ohne Neben- und Folgereaktionen verläuft. Die Absorptionskurven in Abbildung 64 der reaktionskinetischen Untersuchung schneiden sich zwar z.B. im Bereich von etwa 580 nm und 680 nm, allerdings nicht in einem definierten Punkt, was besonders gut im Bereich von 580 nm zu sehen ist. Diese Tatsache zeigt, dass bei dieser Reaktion Neben- oder Folgereaktionen ablaufen, die an anderer Stelle ebenfalls aus den Spektren in Abbildung 64 ersichtlich werden: Bei etwa 400 nm und 510 nm entsteht im Verlauf der Reaktion jeweils eine Absorptionsbande, die weder dem Disubstitutionsprodukt **21** noch der Mischung der beiden Komponenten **20** und **21** zugeordnet werden können (Vergleich mit den UV/Vis-Spektren in Abbildung 63) und somit auf die vermutete Neben- oder Folgereaktion zurückzuführen sind.

Noch bevor sich das Intensitätsverhältnis der beiden bathochromen Absorptionsbanden bei 643 nm und 683 nm entsprechend der reinen Verbindung **21** bzw. der Mischung aus **20** und **21** mit ungefähr gleichen Anteilen (jeweilige UV/Vis-Spektren in Abbildung 63) umkehren konnte, sinken nun alle drei Absorptionsbanden im Bereich zwischen 550-750 nm, was in Abbildung 65 zu sehen ist.

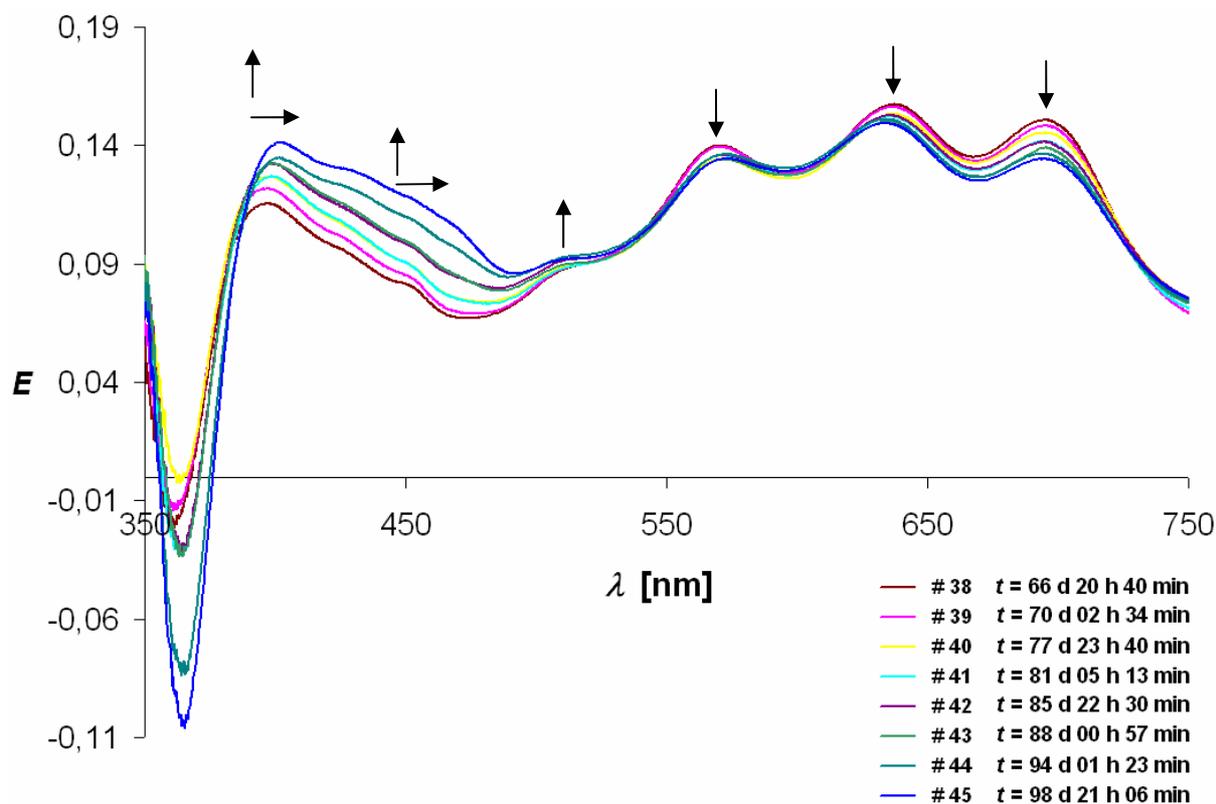


Abbildung 65: UV/Vis-Spektren # 38-45 der langzeit-reaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung von **1** in Pyrrolidin bei 25 °C mit Kennzeichnung von Zu- und Abnahme der Absorptionsbanden.

Neben dem Abbau der drei Absorptionsbanden im bathochromen Bereich steigt die Absorptionsbande bei etwa 510 nm etwas weiter an. Besonders auffällig ist der starke Anstieg der hypsochromen Absorptionsbande bei etwa 400 nm und ihrer bathochromen Ausläufer, wobei im Verlauf der Reaktion gleichzeitig eine bathochrome Verschiebung stattfindet. Diese spektroskopische Entwicklung lässt auf eine Folgereaktion des Disubstitutionsprodukts **21** schließen, die im weiteren Verlauf der Untersuchung, gezeigt in Abbildung 66, noch deutlicher wird.

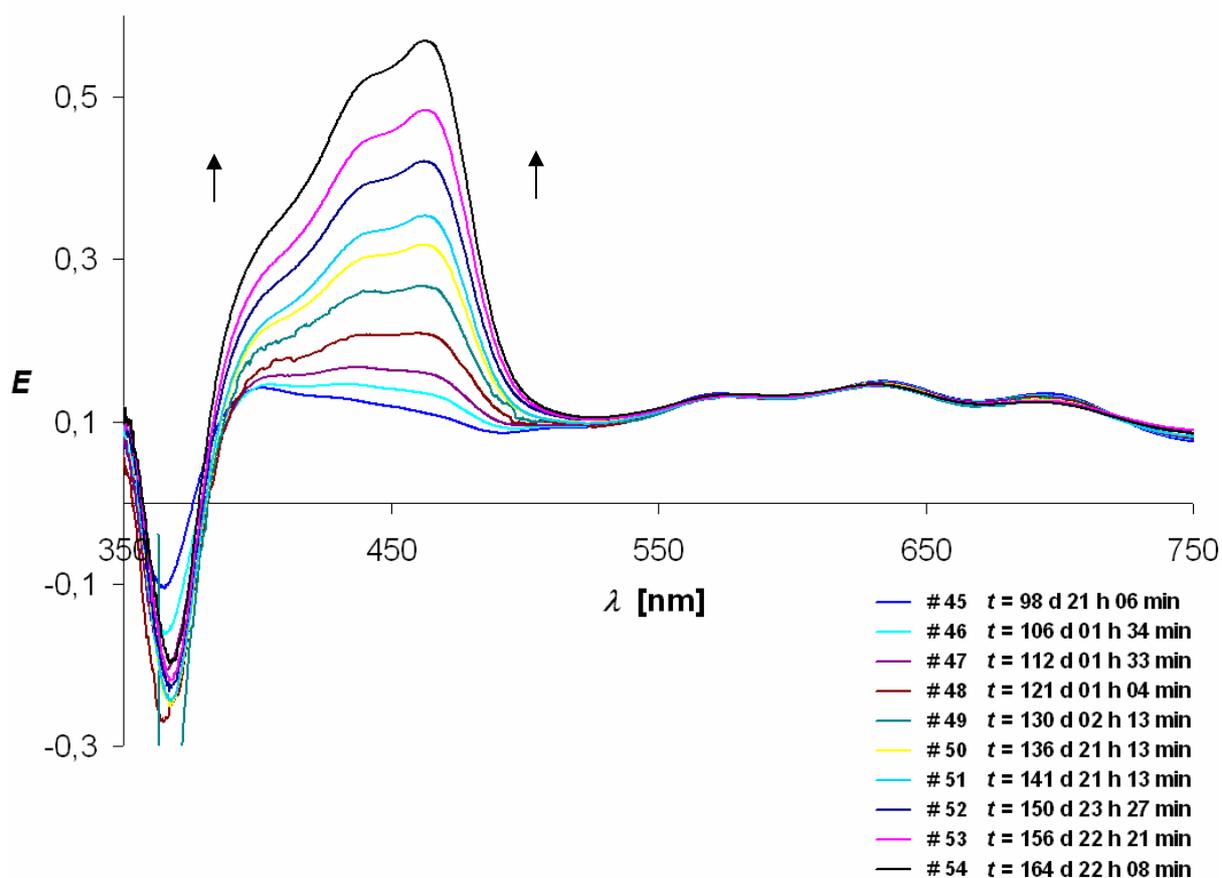


Abbildung 66: UV/Vis-Spektren # 45-54 der langzeit-reaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung von **1** in Pyrrolidin bei 25 °C mit Kennzeichnung von Zu- und Abnahme der Absorptionsbanden.

Wie bereits in der vorigen Abbildung 65 gesehen, nehmen die drei Absorptionsbanden im bathochromen Bereich auch im weiteren Verlauf der reaktionskinetischen Untersuchung ab und nivellieren schließlich, wie in Abbildung 66 zu sehen ist. Der zuvor beobachtete Anstieg einer breiten Gruppe von Absorptionsbanden im hypsochromen Bereich zwischen 400 und 500 nm setzt sich deutlich fort bis eine Struktur von drei Absorptionsbanden zu erkennen ist und dominiert schließlich den spektroskopischen Verlauf dieser Untersuchung. Gleichzeitig verfärbte sich die nahezu farblose Messlösung ab Messung # 48 zunehmend grün-gelb.

Die reaktionskinetische Untersuchung wurde nach Messung # 54 mit der grün-gelben Messlösung beendet, da die zu untersuchende Reaktion vom Monosubstitutionsprodukt **20** zum Disubstitutionsprodukt **21** abgeschlossen bzw. nicht mehr erkenntlich war. Außerdem konnten alle weiteren Reaktionen und Prozesse nicht mehr identifiziert werden, weil die daraus entstandenen Produkte auf Grund der spektroskopisch extrem geringen Konzentration nicht mehr isolier- und charakterisierbar waren und eine Wiederholung im größeren Maßstab mit anschließender Produktisolierung wegen der sehr langen Reaktionsdauer (reaktionskinetische Untersuchung dauerte ca. 5.5 Monate) im Rahmen dieser Doktorarbeit nicht mehr durchführbar war.

2.3.4.3 Reaktionskinetische Untersuchungen der Umsetzung von **1** mit Pyrrolidin mit verschiedenen Reaktionszusätzen

In einem der vorigen Kapitel wurde der Temperatureinfluss auf die Reaktion von **1** mit Pyrrolidin erörtert. Neben der Temperatur kann die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktion auch durch verschiedene Zusätze beeinflusst werden.

Wie an Hand der reaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung von **1** mit Pyrrolidin bei 0 °C gezeigt werden konnte, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktion nicht stetig mit abnehmender Temperatur zu, sondern sie sinkt bei zu niedrigen Temperaturen wie im Falle von erhöhten Temperaturen (vgl. Tabelle 14). Im Einklang dazu stehen auch die Ergebnisse von Handversuchen dieser Reaktion bei Kühlung durch eine Kältemischung aus 100 g Eis und 105 g Ethanol (-10 °C), bei denen eine geringe Verlangsamung der Reaktion im Vergleich zur Referenzlösung derselben Mutterlösung bei Raumtemperatur beobachtet werden konnte. Interessanterweise beschleunigen geringe Mengen dieser Kältemischung die Reaktion jedoch deutlich, wenn sie der Reaktionslösung direkt zugegeben werden. Die anfangs orange-rote Reaktionslösung verfärbt sich innerhalb weniger Minuten direkt blau (deutet auf Disubstitutionsprodukt **21**). Die zunächst eintretende Grünfärbung (deutet auf Monosubstitutionsprodukt **20**), die bei Raumtemperatur beobachtet werden konnte, ist in diesem Fall kaum zu sehen und wird regelrecht "übersprungen".

Zur Ermittlung, welche der beiden Komponenten der Kältemischung die Reaktion beschleunigt, wurde in Handversuchen sowohl destilliertes Wasser (Eis der Kältemischung aus destilliertem Wasser) als auch Ethanol einzeln einer geteilten Reaktionslösung von **1** in Pyrrolidin bei Raumtemperatur zugegeben. Im Falle des Wassers konnte eine deutliche Beschleunigung der Reaktion durch eine sofortige Braunfärbung der Lösung und nach wenigen weiteren Minuten eintretenden Grünfärbung beobachtet werden. Auch die anschließende Blaufärbung der Lösung trat hierbei schon deutlich schneller ein als bei der Reaktion ohne den Zusatz von

Wasser. Bei der Reaktionslösung mit dem Ethanol-Zusatz konnte optisch kein Unterschied zur Reaktion ohne Zusatz festgestellt werden. Somit scheint das Wasser der Kältemischung im obigen Beispiel für die Beschleunigung der Reaktion verantwortlich zu sein.

Um diese Beobachtung auch quantitativ zu erfassen, wurde die Reaktion von **1** in Pyrrolidin jeweils mit destilliertem Wasser und Ethanol als Zusatz UV/Vis-spektroskopisch bei 25 °C nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift in Kapitel 4.3.3 verfolgt. Des Weiteren wurde auch der Einfluss des *pH*-Wertes auf die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktion bei 25 °C untersucht. Dazu dienten 2 M NaOH- und 2 N HCl-Lösung als Zusatz zur Reaktionslösung und es wurde ebenfalls nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift in Kapitel 4.3.3 vorgegangen. Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Messintervall von jeweils 10 min über einen Zeitraum von 90 min (bei NaOH-Zusatz: 75 min) aufgenommen, um im Rahmen der Halbwertszeit der Reaktion ohne Zusatz bei 25 °C (86 min) einen Vergleich ziehen zu können. Als Indikator für den Einfluss des jeweiligen Zusatzes auf die Reaktionsgeschwindigkeit diente wie bei den reaktionskinetischen Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit dieser Umsetzung in Kapitel 2.3.4.1 die zeitliche Abnahme der Absorptionsbande von **1** bei 526 nm. Die Ergebnisse dieser reaktionskinetischen Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle 20 zusammengefasst.

Tabelle 20: Einfluss verschiedener Zusätze auf die Reaktion von **1** mit Pyrrolidin bei 25 °C an Hand der Abnahme der Absorptionsbande von **1** bei 526 nm.

Zusatz (1 Tropfen)	Ergebnis	Tendenz
–	HWZ: 86 min	–
Destilliertes Wasser	HWZ: 38 min	Beschleunigung
Ethanol	57% Extinktion nach 84 min	kein deutlicher Einfluss
2 M NaOH-Lösung	HWZ: 22 min	starke Beschleunigung
2 N HCl-Lösung	76% Extinktion nach 84 min	Verlangsamung

Aus der obigen Tabelle wird klar ersichtlich, dass die Reaktionsbeschleunigung durch den direkten Zusatz der Kältemischung (Eis + Ethanol) auf den Wasseranteil zurückzuführen ist, was die Beobachtung der entsprechenden Handversuche bestätigt. Die Halbwertszeit dieser Reaktion bei 25 °C konnte durch nur einen Tropfen destilliertes Wasser um mehr als die Hälfte verkürzt werden, wohingegen ein Tropfen Ethanol die Reaktion bei 25 °C nicht zu beeinflussen scheint. Bei der Änderung des *pH*-Wertes der Reaktionslösung ist der Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit sogar noch größer als im Falle des zugefügten Wassers. Ein Tropfen der 2 M NaOH-Lösung verkürzte die Halbwertszeit bei 25 °C auf ungefähr ein Drittel, sodass die 2 M NaOH-Lösung der stärkste Reaktionsbeschleuniger dieser Reihe ist. Dies zeigte sich auch eindeutig bei Handversuchen dieser Reaktion mit 2 M NaOH-Lösung bei Raumtemperatur, bei denen ein erheblich schnelleres Verfärben der Reaktionslösung die deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit vermuten ließ. Ganz im Gegenteil bewirkte die Erniedrigung des *pH*-Wertes durch Zugabe von einem Tropfen 2 N HCl-Lösung eine deutliche Verlangsamung der Reaktion. Sie erzeugte damit die stärkste Verlangsamung der Reaktion in dieser Reihe, da die betrachtete Absorptionsbande von **1** im Vergleich zur Halbwertszeit bei 25 °C lediglich auf 76% ihrer Anfangsintensität gesunken ist. Da der Mechanismus dieser Reaktion, wie schon

erwähnt, noch völlig ungeklärt ist, kann eine Beteiligung der einzelnen Zusätze bei der Reaktion und ihr daraus resultierender Einfluss hier noch nicht diskutiert werden, sodass die obigen Beobachtungen und Ergebnisse zunächst phänomenologisch betrachtet werden müssen.

Folgende Abbildung zeigt eine Übersicht der aufgenommenen UV/Vis-Spektren mit entsprechendem Reaktionszusatz bei 25 °C.

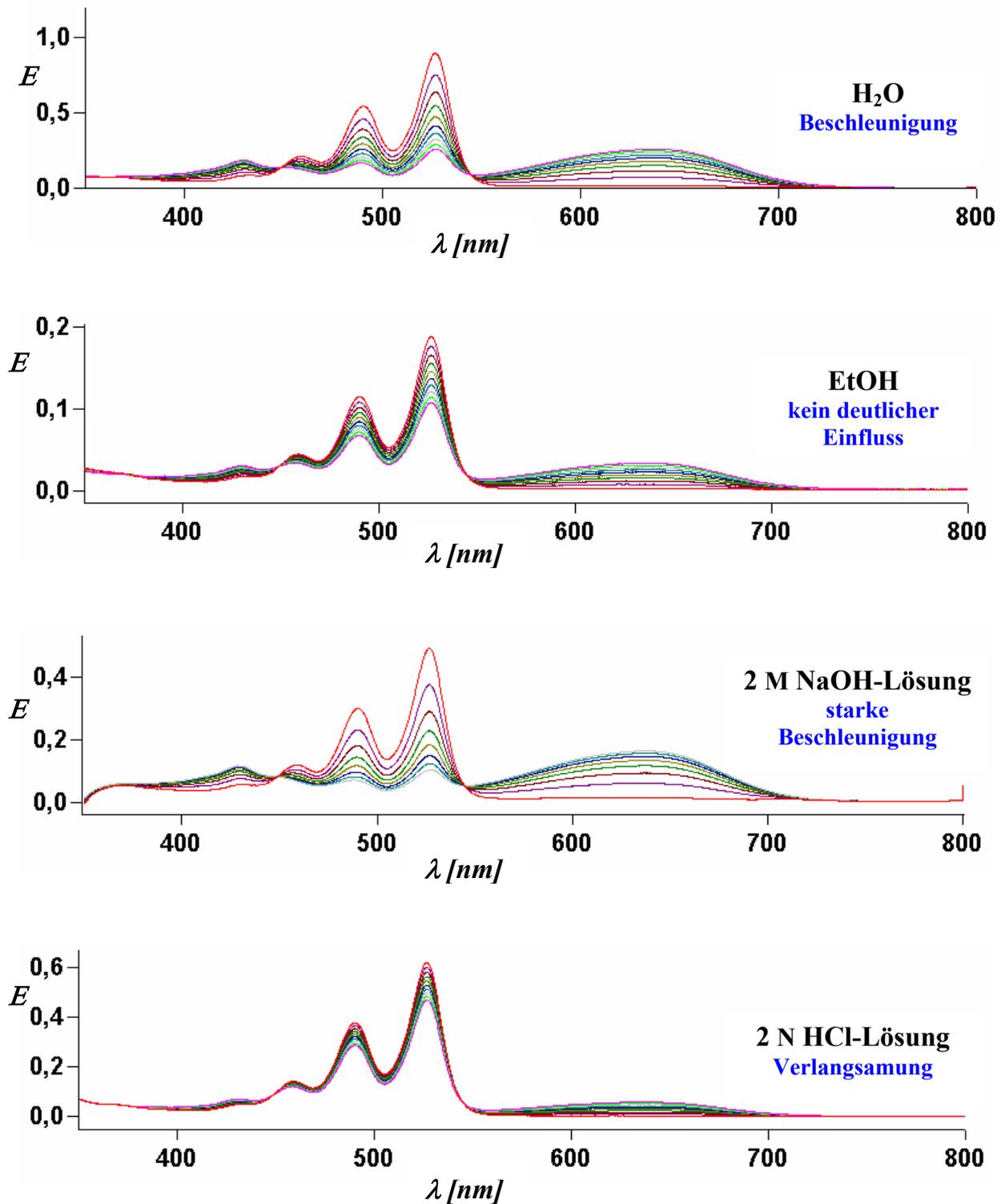


Abbildung 67: UV/Vis-Spektren der Reaktion von 1 mit Pyrrolidin bei 25 °C mit einem Tropfen des entsprechenden Zusatzes bei 25 °C. Messintervall: 10 min, Gesamtreaktionsdauer: 90 min (bei NaOH-Zusatz: 75 min).

Jede der in Abbildung 67 gezeigten UV/Vis-Spektrenreihe zeigt das bereits in den vorigen Kapiteln besprochene Muster der Abnahme der Absorptionsbanden des Farbstoffs **1** (456 nm, 489 nm, 526 nm) bei gleichzeitiger Zunahme der Absorptionsbanden des Monosubstitutionsprodukts **20** (428 nm, 636 nm). Die beiden isosbestischen Punkte der Kurvenschar liegen auch in allen Spektrenreihen vor. Die in Tabelle 20 dargestellten Tendenzen bzgl. des Einflusses des jeweiligen Reaktionszusatzes sind ebenfalls gut erkennbar, denn die Spektrenreihen können auf Grund der Messkonditionen direkt miteinander verglichen werden. Als Referenz dient die Spektrenreihe mit dem Zusatz Ethanol, da sie der Reaktion ohne Zusatz bei 25 °C nahezu entspricht.

Des Weiteren wurde untersucht, ob die Stärke des Einflusses von der Konzentration des jeweiligen Zusatzes abhängig ist. Wie zu erwarten war, besteht hierbei ein direkt proportionaler Zusammenhang. In Handversuchen bei Raumtemperatur konnte mit steigender Menge des zugesetzten destillierten Wassers auch eine deutliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit an Hand der schnelleren Verfärbung der Reaktionslösung (**1** in Pyrrolidin) beobachtet werden. Die Wassermenge ist jedoch durch die Löslichkeit des Farbstoffs **1** begrenzt, da dieser wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser ab einer bestimmten zugesetzten Wassermenge aus der Reaktionslösung ausfällt und somit der Substitutionsreaktion entzogen wird.

Beim stärksten Reaktionsbeschleuniger der Tabelle 20, der 2 M NaOH-Lösung, wurde auch ein extrem starker Einfluss auf die Reaktion bei Steigerung der zugesetzten Menge beobachtet. In Handversuchen verfärbte sich die Reaktionslösung in nur wenigen Sekunden bei erhöhter Zugabe der 2 M NaOH-Lösung grünlich, wobei der resultierende Farbton aus den bisherigen Versuchen nicht bekannt war. Die UV/Vis-Spektren in Abbildung 68 liefern eine Erklärung für diese Beobachtung. Hierbei wurde die Reaktion wie in der allgemeinen Arbeitsvorschrift in Kapitel 4.3.3 beschriebenen bei 25 °C untersucht, wobei statt einem Tropfen 2 M NaOH-Lösung zwei Tropfen zur Reaktionslösung hinzu gegeben

wurden. Die UV/Vis-Spektren wurden in einem Messintervall von 10 min über einen Zeitraum von 60 min aufgenommen.

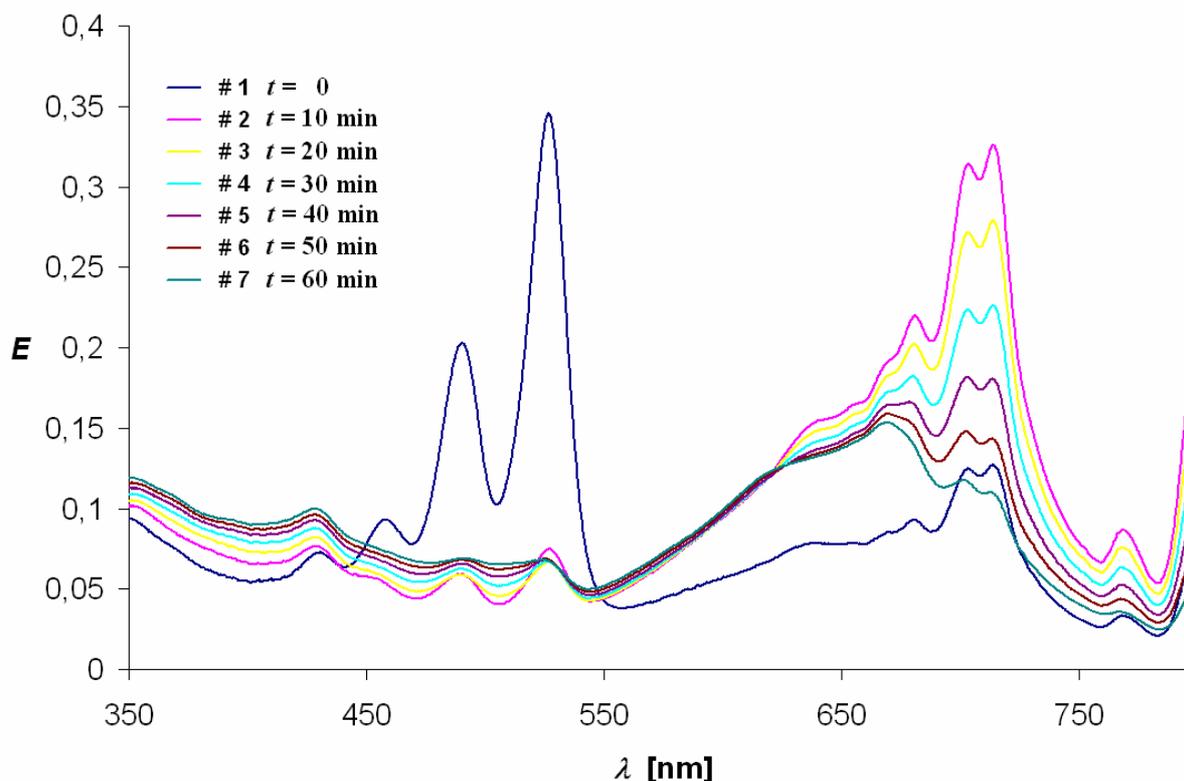


Abbildung 68: UV/Vis-Spektren der Reaktion von **1** mit Pyrrolidin bei 25 °C mit zwei Tropfen 2 M NaOH-Lösung. Messintervall: 10 min, Gesamtreaktionsdauer: 60 min.

Der Spektrenverlauf in Abbildung 68 unterscheidet sich vollkommen von den bisher diskutierten. Die Umsetzung von **1** ist extrem schnell (Abnahme der zugehörigen Absorptionsbanden bei 456 nm, 489 nm und 526 nm) und es sind sowohl Entstehung als auch Abnahme von Absorptionsbanden zu sehen, die nicht den Produkten **20**, **21** oder ihrer Mischung zugeordnet werden können. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei so hoch, dass schon im Spektrum der ersten Messung unmittelbar nach Herstellung der Reaktionslösung deutlich Produktbanden zu sehen sind. Daraus kann gefolgert werden, dass die Reaktion selbst mit einer geringen Steigerung der zugesetzten Menge der 2 M NaOH-Lösung bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen

zwar sehr stark beschleunigt wird, jedoch zu anderen Reaktionsprodukten führt, die ebenfalls in einem kurzen Zeitintervall in Folgereaktionen weiter reagieren. Eine Bestimmung der Halbwertszeit ist auf Grund der sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeit nicht gelungen. Die Zugabe von drei Tropfen 2 M NaOH-Lösung bei 25 °C konnte diese Beobachtungen noch steigern. Die Reaktionslösung verfärbte sich in nur drei Sekunden grünlich, sodass die Beobachtung der Reaktion mittels UV/Vis-Spektroskopie nicht gelang.

Die Tatsache, dass bei Verwendung von 2 M NaOH-Lösung als Reaktionsbeschleuniger in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge andere Reaktionsprodukte entstehen, macht diese für die gezielte Synthese der Substitutionsprodukte **20** und **21** unbrauchbar. Destilliertes Wasser hingegen ist zur Reaktionsbeschleunigung geeignet. Bei der Synthese der Produkte **20** und **21** wurde jedoch auf den Zusatz von Wasser auf Grund der ausreichenden Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktion verzichtet, um die Reaktionskomponente Pyrrolidin nicht unnötig zu verdünnen (nach dem Gleichgewichtsprinzip von Le Chatelier wäre dadurch eine Verringerung der Ausbeute möglich) und die Löslichkeit von **1** nicht zu mindern und somit ebenfalls eine Verringerung der Ausbeute zu riskieren. Bei Reaktionen mit weniger reaktiven Aminen wie *n*-Propylamin und *n*-Butylamin wurde jedoch destilliertes Wasser zur Reaktionsbeschleunigung verwendet, um die Synthese der Substitutionsprodukte in einem akzeptablen Zeitrahmen durchführen zu können.

2.4 Umsetzung von **1** mit *n*-Propylamin und *n*-Butylamin

Wie in Kapitel 2.2.2 besprochen, wurde Farbstoff **1** mit den primären Aminen *n*-Propylamin und *n*-Butylamin in Lösung bei Raumtemperatur (23 °C) umgesetzt. Allerdings konnte in Handversuchen bei Raumtemperatur gezeigt werden (ebenfalls Kapitel 2.2.2), dass diese beiden Amine eine deutlich geringere Reaktivität aufweisen als Pyrrolidin, wobei *n*-Propylamin etwas reaktiver ist als *n*-Butylamin. Dies wird durch die UV/Vis-spektroskopische Beobachtung des Reaktionsverlaufs am Beispiel von **1** mit *n*-Butylamin bei 20 °C (Abbildung 69) im Vergleich zur analogen Reaktion mit Pyrrolidin bei gleicher Temperatur eindeutig bestätigt. Selbst nach zwei Stunden Reaktionsdauer ist UV/Vis-spektroskopisch kein Umsatz von **1** zu erkennen. Alle Spektren sind exakt deckungsgleich, sodass sie wie ein einzelnes Spektrum erscheinen und es sind auch keine zusätzlichen Produktabsorptionsbanden zu sehen. Im Vergleich dazu beträgt die Halbwertszeit der analogen Reaktion mit Pyrrolidin bei ebenfalls 20 °C lediglich 54 Minuten (Kapitel 2.3.4.1). Bei der Durchführung dieser Messungen wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift in Kapitel 4.3.1 vorgegangen und statt Pyrrolidin *n*-Butylamin verwendet. Die Spektren wurden mit einem Messintervall von 10 Minuten über einen Zeitraum von zwei Stunden aufgenommen.

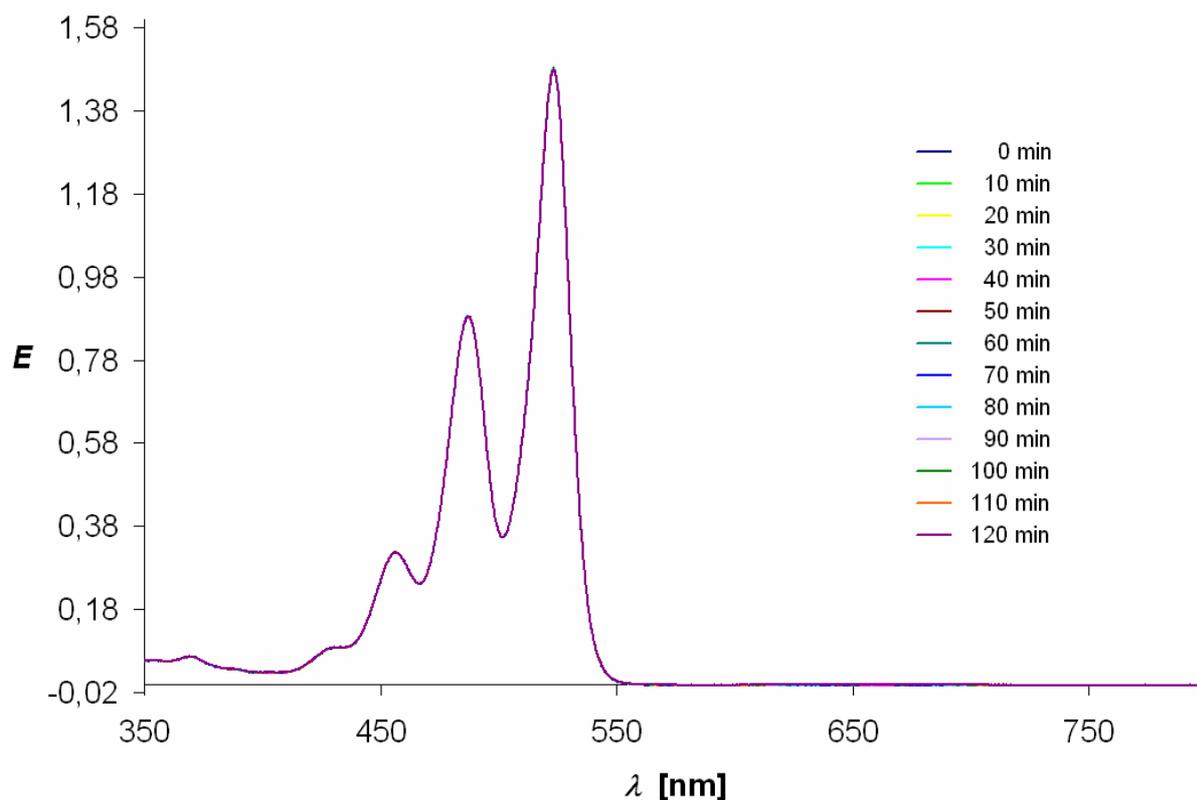


Abbildung 69: UV/Vis-Spektren der Reaktion von **1** mit *n*-Butylamin bei 20 °C mit einer Reaktionsdauer von zwei Stunden und einem Messintervall von 10 min.

Am Beispiel der Reaktion von **1** mit *n*-Butylamin wurde ebenfalls untersucht, wie sich eine Temperaturerhöhung auf die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Umsetzung auswirkt. Die orange Reaktionslösung von **1** in *n*-Butylamin verfärbte sich bei 100 °C über einen Zeitraum von 3,5 h nicht, wohingegen die Vergleichslösung derselben Konzentration bei Raumtemperatur im parallelen Verlauf nach dieser Reaktionszeit jedoch leicht grünlich verfärbt war. Damit wirkt sich eine Temperaturerhöhung in diesem Fall wie bei der Reaktion von **1** mit Pyrrolidin (vgl. Kapitel 2.3.4.1) negativ auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, sodass damit keine Reaktionsbeschleunigung erzielt werden konnte. Wegen der bereits bei Raumtemperatur sehr niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit war der hier beobachtete Effekt nicht so deutlich wie bei der analogen Reaktion mit dem erheblich reaktiveren Pyrrolidin. Es zeigt jedoch, dass die Reaktion mit Pyrrolidin bei diesem Phänomen keine Ausnahme darstellt.

Bei dieser sehr niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit wäre die Reaktion auch bei Kühlung der Reaktionslösung noch zu langsam gewesen, um sie mit ausreichendem Umsatz in angemessener Zeit durchführen zu können.

Aus den Ergebnissen der reaktionskinetischen Untersuchungen der Umsetzung des Farbstoffs **1** mit Pyrrolidin und verschiedenen Zusätzen in Kapitel 2.3.4.3 ist bekannt, dass die Reaktion durch Zugabe von destilliertem Wasser beschleunigt werden kann. Im Handversuch bei Raumtemperatur konnte dies auch für die Reaktion von **1** mit *n*-Butylamin festgestellt werden. Die orange-gelbe Reaktionslösung verfärbte sich nach der Wasserzugabe sofort aprikot und kurz darauf olivgrün. Die Vergleichslösung derselben Konzentration ohne Wasserzugabe blieb in dieser Zeitspanne unter denselben Bedingungen unverändert und selbst nach mehreren Stunden konnte keine Farbänderung festgestellt werden. Diese deutliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde somit sowohl bei der Umsetzung mit *n*-Butylamin als auch bei der mit *n*-Propylamin durch Zugabe von etwas destilliertem Wasser genutzt, um die Umsetzungen dennoch in einem zeitlich vertretbaren Rahmen von 15 Tagen durchführen zu können.

In folgender Abbildung ist das Reaktionsschema dieser Umsetzungen zusammengefasst:

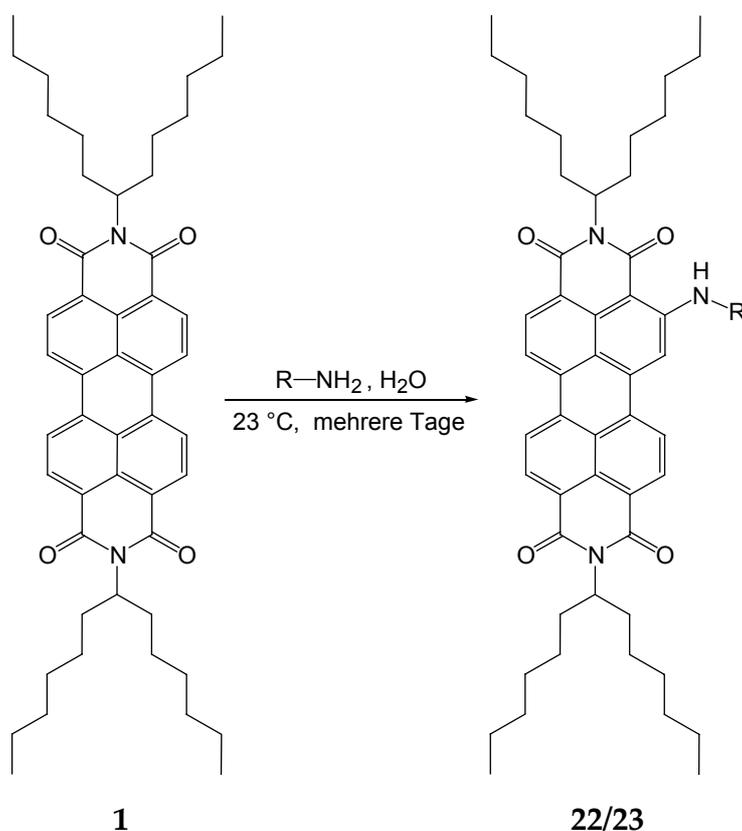


Abbildung 70: Reaktionsschema der Umsetzung des Perylenfarbstoffs **1** mit *n*-Propylamin (R = C₃H₇; Reaktionsdauer: 10 d; **22**) bzw. *n*-Butylamin (R = C₄H₉; Reaktionsdauer: 15 d; **23**). Die entsprechenden Disubstitutionsprodukte konnten nicht nachgewiesen werden.

Die Wassermenge wurde in beiden Fällen empirisch ermittelt. In Kapitel 2.3.4.3 konnte gezeigt werden, dass die Beschleunigung mit der Wassermenge zunimmt. Deshalb wurde soviel Wasser zugegeben, dass der eingesetzte Farbstoff **1** gerade nicht ausfiel. Die damit verbundene Verdünnung des Amins als Reaktionspartner mit resultierender Senkung der Reaktionsgeschwindigkeit scheint dabei eine untergeordnete Rolle zu spielen. Wichtig dabei ist jedoch, dass zunächst die Lösung des Farbstoffs im entsprechenden Amin hergestellt und anschließend erst das Wasser

zugegeben wird. Bei Zugabe des Farbstoffs zu einer bereits bestehenden Mischung aus Amin und Wasser löst sich dieser bei gleichen Mengenverhältnissen schlechter und unvollständig, was eine Verringerung der Ausbeute zur Folge hätte.

Bei den Umsetzungen konnte jedoch selbst nach mehrtätiger Reaktionsdauer bei Raumtemperatur (*n*-Propylamin: 10 Tage; *n*-Butylamin: 15 Tage) und zugesetztem Wasser bei beiden Reaktionen auch in der deutlich verfärbten Reaktionslösung noch nicht umgesetzter Farbstoff **1** dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden. Auch die säulenchromatographische Reinigung war trotz zahlreicher Optimierungen, wie am Beispiel der Umsetzung mit Pyrrolidin beschrieben (Kapitel 2.3.1), wegen nahezu gleichen R_f -Werten von Produkten und nicht umgesetztem Edukt **1** sehr mühsam und führte wegen vieler Mischfraktionen neben des unvollständigen Umsatzes zusätzlich zu geringen Produktausbeuten (**22**: 12%; **23**: 11%). Die Produkte **22** und **23** (beides dunkeltürkis-schwarze, leicht ölige Feststoffe) werden wie die Produkte **20** und **21** der Umsetzung mit Pyrrolidin auf der Kieselgelmatrix der Chromatographiesäule unter Lichteinfluss abgebaut. Daher wurden sie wie **20** und **21** mit Chloroform über feinem Kieselgel gereinigt, um die Verweildauer auf der Matrix mit akzeptabler Trennleistung möglichst kurz zu halten. Wegen dieses Abbaus sollte die Säulenmatrix während der Reinigung mit Aluminiumfolie abgedunkelt werden und im Allgemeinen unter reduzierter Lichteinstrahlung gearbeitet werden. Trotz der aufwendigen säulenchromatographischen Trennung konnte Produkt **22** analysenrein erhalten werden. Produkt **23** konnte trotz einer zweiten Reinigung ebenfalls über feinem Kieselgel mit dem etwas unpolaren Eluenten Chloroform/*n*-Pentan 2:1 nicht in dieser hohen Reinheit isoliert werden.

In beiden Fällen konnte das Disubstitutionsprodukt nicht nachgewiesen werden. Aus den reaktionskinetischen Untersuchungen der Umsetzung von **1** mit Pyrrolidin (Kapitel 2.3.4) ist bekannt, dass das Disubstitutionsprodukt erst in einer Folgereaktion aus dem Monosubstitutionsprodukt nach vollständiger Umsetzung des eingesetzten Farbstoffs **1** gebildet wird. Da **1** bei den Reaktionen mit *n*-

Propylamin und *n*-Butylamin wegen der geringeren Reaktivität dieser Amine trotz langer Reaktionszeit nicht vollständig umgesetzt wurde, konnte das jeweilige Disubstitutionsprodukt vermutlich nicht gebildet werden. Ein weiteres Indiz hierfür ist die Verfärbung der Reaktionslösung in Handversuchen. Sie endete stets bei einer olivgrünen Lösung, was eine Mischfarbe des dunkelgrün-türkisen Monosubstitutionsproduktes und des orange-roten nicht umgesetzten Farbstoffs **1** sein könnte. Blaue Farbanteile, die wie im Falle der Pyrrolidinreaktion für ein Disubstitutionsprodukt sprechen würden, traten dabei auch bei Versuchen mit Wasserzugabe und langer Reaktionszeit nicht auf.

Die Strukturen der Monosubstitutionsprodukte **22** und **23** wurden von der des Monosubstitutionsprodukts **20** der Umsetzung mit Pyrrolidin abgeleitet. Diese konnte mit Hilfe eines HMBC-NMR-Spektrums von ihrem anderen theoretisch möglichen Konstitutionsisomer unterschieden werden (Kapitel 2.3.2). Das gelang im Falle von **22** und **23** nicht. Das HMBC-NMR-Spektrum der analysereinen Probe **22** zeigt im Bereich der für die Strukturaufklärung relevanten $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplungen ebenfalls Kopplungsartefakte. Da die Artefakte jedoch nicht von den tatsächlichen Kopplungen unterschieden werden konnten, kann die Struktur nicht wie bei **20** an Hand der Anzahl der $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplungen identifiziert werden. Bei Produkt **23** treten diese Artefakte ebenfalls auf, wobei sie in diesem Fall auch auf Spuren einer Verunreinigung im gereinigten jedoch nicht analysereinen Farbstoff zurückgeführt werden könnten. Als einzige weitere Methode zur Aufklärung der Struktur von **22** und **23** wäre nur noch eine Kristallstrukturanalyse möglich gewesen, die jedoch auf Grund der leicht öligen Konsistenz der beiden Farbstoffe und der daraus resultierenden mangelnden Kristallbildung nicht durchführbar war. Da es sich bei der Reaktion zur Synthese von **22**, **23** und **20** allerdings um den gleichen Reaktionstyp handelt, ist es sehr wahrscheinlich, dass die Struktur von **22** und **23** bzgl. des Konstitutionsmusters der des Produkts **20** entspricht.

Die UV/Vis-Spektren der Produkte **22** und **23** in Chloroform entsprechen im Wesentlichen dem des Monosubstitutionsprodukts **20** mit Pyrrolidinyrest:

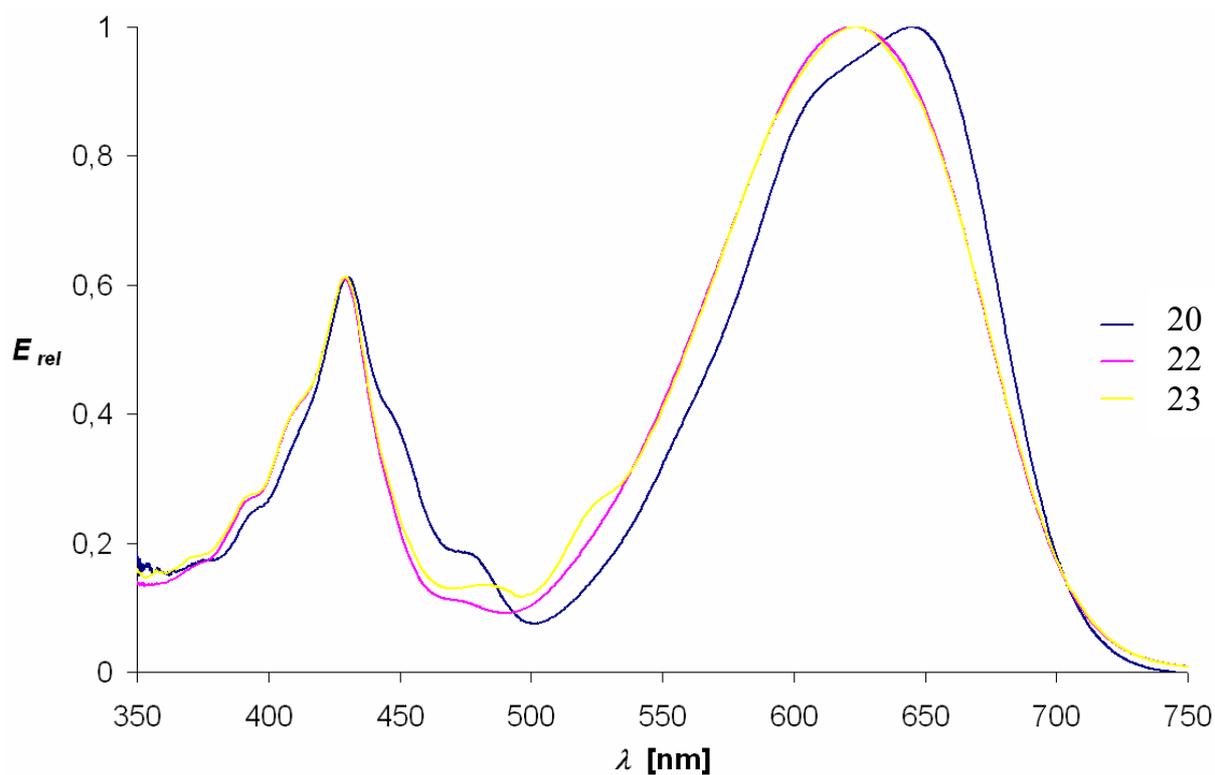


Abbildung 71: UV/Vis-Spektren der Farbstoffe 20, 22 und 23 in Chloroform.

In Analogie zu den Produkten **20** und **21** der Umsetzung in Pyrrolidin weisen auch die Produkte **22** und **23** in Lösung mit Chloroform deutlich niedrigere molare Extinktionskoeffizienten im Vergleich zum gemeinsamen Ausgangsfarbstoff **1** auf. Die Maximalwerte der Farbstoffe **20–23** liegen dabei im Bereich zwischen 10000–25000 L mol⁻¹ cm⁻¹, wohingegen der Maximalwert des Farbstoffs **1** 88000 L mol⁻¹ cm⁻¹ beträgt². Auch die Fluoreszenzquantenausbeuten von **20–23** sind mit Werten von 3 bis 11% vergleichsweise sehr niedrig (**1**: 100%).

2.5 Umsetzung von **1** mit Ethylendiamin und Tetramethyldiamin

Wie bereits in Kapitel 2.2.2 erwähnt, löst sich **1** nicht in Ethylendiamin Monohydrat und es tritt keine Reaktion der beiden Komponenten ein. Deshalb wurde Chloroform als Lösungsvermittler in einem Verhältnis von Ethylendiamin Monohydrat/Chloroform = 7:3 eingesetzt, um die Reaktion zu ermöglichen. Dieses Verhältnis wurde empirisch ermittelt, denn bei einem geringeren Chloroformanteil löst sich zu wenig des Farbstoffs und ein höherer Anteil führt wegen der Verdünnung des Amins zu einer Verlangsamung bzw. zum Ausbleiben der Reaktion. Mit anderen sehr guten Lösemitteln für **1** wie Toluol, Benzylalkohol oder THF konnten keine besseren Ergebnisse in diesem Zusammenhang erzielt werden.

Mit dieser Grundlage wurden zahlreiche Umsetzungen mit anschließender säulenchromatographischer Reinigung zur Isolierung der Reaktionsprodukte durchgeführt. Die Bildung von Reaktionsprodukten konnte zwar stets dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden, doch der Umsatz war selbst nach einer Reaktionsdauer von bis zu einer Woche bei Raumtemperatur sehr gering. Dieser Umstand ist wohl auf die Unlöslichkeit von **1** in Ethylendiamin Monohydrat zurückzuführen, sodass die Zugabe des Lösungsvermittlers Chloroform die Reaktion zwar grundlegend ermöglicht, gleichzeitig diese jedoch wie oben angesprochen durch die Verdünnung des Reaktionspartners behindert. In Kombination mit einer aufwendigen säulenchromatographischen Reinigung, bei der trotz mehrfacher Optimierungen lediglich Mischfraktionen isoliert werden konnten, konnten die Reaktionsprodukte weder in ausreichender Menge noch in ausreichender Reinheit für eine Charakterisierung isoliert werden. Damit konnte eine Reaktion von **1** mit Ethylendiamin zwar nachgewiesen werden, doch die Charakterisierung der Reaktionsprodukte gelang auf Grund der genannten Gegebenheiten nicht.

Im Gegensatz zu Ethylendiamin Monohydrat löst sich der Farbstoff **1** langsam in Tetramethyldiamin, sodass in diesem Fall kein Chloroform als Lösungsvermittler

zugesetzt werden musste. Die Reaktionsgeschwindigkeit war außerdem sehr hoch, was an der zügigen Verfärbung der Suspension zu erkennen war. Im Handversuch verfärbte sich die anfänglich rot-rosa Suspension bereits drei Minuten nach Zugabe des Farbstoffs noch während des Lösevorgangs olivgrün. Ein entscheidender Grund für die deutlich schnellere Reaktion im Vergleich zum Ethylendiamin Monohydrat ist mit hoher Wahrscheinlichkeit, dass das Amin unverdünnt vorlag. Zusätzlich würde auch eine ggf. höhere Reaktivität von Tetramethyldiamin die Reaktion begünstigen.

Bei der Umsetzung im synthetischen Maßstab wurde bereits nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur mittels Dünnschichtchromatographie kein eingesetzter Farbstoff **1** mehr nachgewiesen und es war eine olivgrüne Lösung entstanden. Die säulenchromatographische Reinigung war jedoch ebenso aufwendig wie die der Ansätze mit Ethylendiamin Monohydrat. Selbst nach mehreren Optimierungen von Matrix und Laufmittel, bei denen die Kombination von feinem Kieselgel mit Chloroform/Methanol 5:1 als Eluent die besten Ergebnisse lieferte, konnten die einzelnen Reaktionsprodukte auch nach mehrmaligen Säulendurchläufen nur in Mischfraktionen isoliert werden. Dadurch gelang die Charakterisierung der Reaktionsprodukte nicht.

2.6 Reaktion weiterer Farbstoffe

2.6.1 Reaktion weiterer Perylenbisimide

Neben dem Perylenfarbstoff **1** wurden noch folgende weitere Farbstoffe auf Basis des Perylengrundkörpers bzgl. ihrer Reaktion mit Pyrrolidin in Handversuchen bei Raumtemperatur untersucht. Dazu wurden sie wie Farbstoff **1** in Pyrrolidin gelöst.

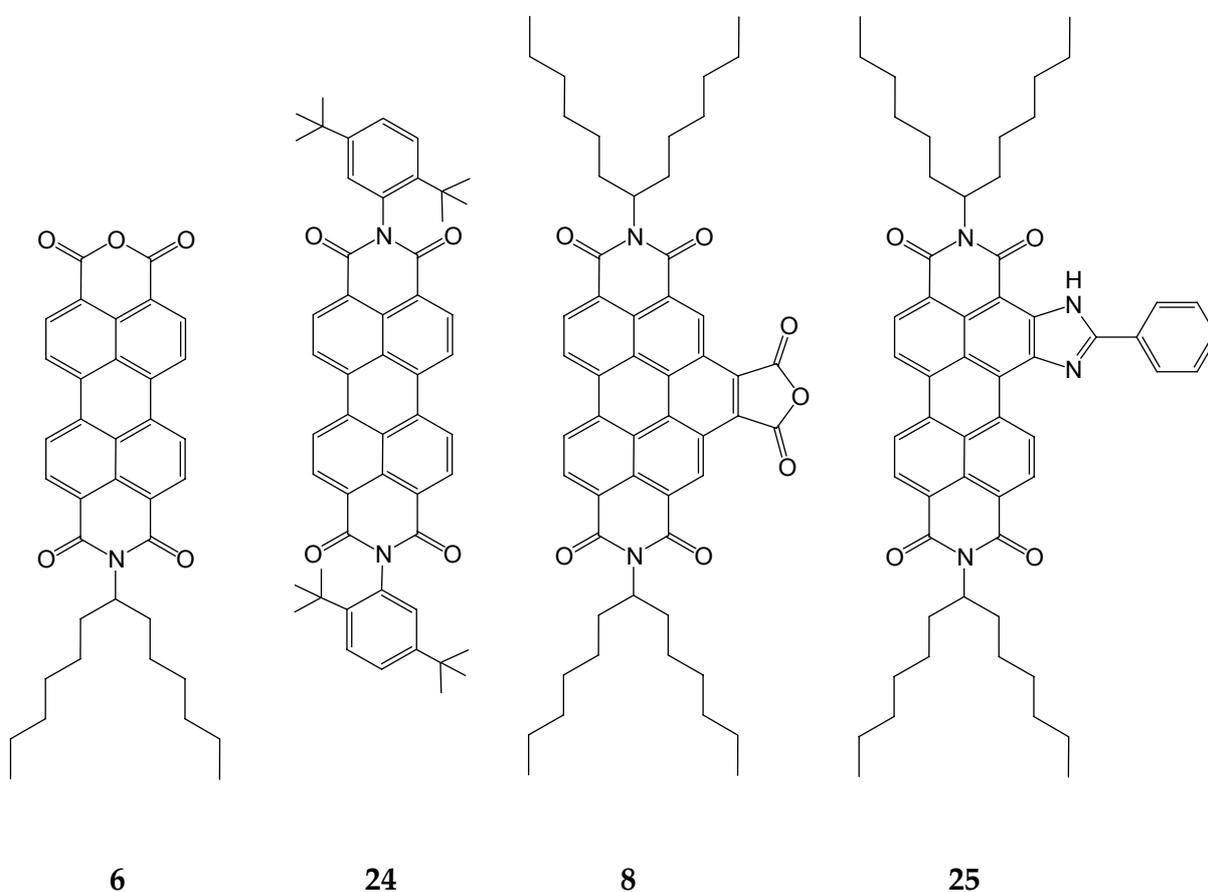


Abbildung 72: Übersicht weiterer untersuchter Perylenfarbstoffe:

N-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**6**), *N,N'*-Bis(2,5-di-tert-butylphenyl)perylen-3,4:9,10-tetra-carbonsäurebisimid (**24**), *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bisimid-11,12-anhydrid (**8**) und 2,11-Bis(1-hexyl-heptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12-(2H,11H)tetraon (**25**).

Die Perylenfarbstoffe **6**, **8**, **24** und **25** lösten sich alle in Pyrrolidin und bis auf **25** fand auch eine Reaktion statt, was durch die Verfärbung der Lösung und durch dünnschichtchromatographische Produktpots erkennbar war. Bei den Farbstoffen **6** und **24** war dieses Ergebnis vorhersehbar, denn ihre strukturellen Änderungen zu **1** betreffen nicht den Perylengrundkörper, an dem die Substitutionsreaktion mit Pyrrolidin stattfindet. Farbstoff **24** unterscheidet sich von **1** lediglich durch die Reste der Imidfunktion und verhielt sich somit auch im Handversuch analog zu **1**. Die orange-rosa Lösung wurde in wenigen Minuten zusehends grün und war schließlich nach mehreren Stunden blau gefärbt. Farbstoff **6** hingegen reagiert erheblich langsamer. Selbst nach zwei Tagen Reaktionszeit konnte lediglich eine Verdunklung aber keine Verfärbung der anfänglichen rot-orangen Reaktionslösung beobachtet werden. Damit scheint das Fehlen des zweiten sekundären, aliphatischen Rests im Gegensatz zum Austausch dieser Reste (Farbstoff **24**) einen großen Einfluss auf die Reaktivität des Farbstoffs in dieser Reaktion zu haben, obwohl die Reaktion am Perylengrundkörper stattfindet.

Die Modifikationen des Perylengrundkörpers der Farbstoffe **8** und **25** wirken sich unterschiedlich auf ihre Reaktion mit Pyrrolidin aus. Während Farbstoff **8** mit Pyrrolidin ähnlich langsam wie Farbstoff **6** reagierte, konnte bei **25** keine Reaktion im Handversuch bei Raumtemperatur festgestellt werden. Der Farbstoff löste sich nur sehr langsam in Pyrrolidin und die entstandene marine-blaue Lösung veränderte sich auch über mehrere Tage farblich nicht. Außerdem konnte mittels Dünnschichtchromatographie weder die Bildung eines Produktes noch die Abnahme des Edukts festgestellt werden. Im Vergleich zu den Farbstoffen **1**, **6**, **24** und **8** wäre bei Farbstoff **25** eine Verlangsamung der Reaktion mit Pyrrolidin denkbar, da wegen der Phenylimidazolofunktion lediglich drei statt vier möglichen Substitutionspositionen am Perylengerüst für die Reaktion mit Pyrrolidin zur Verfügung stehen. Dadurch könnte die Reaktion von **25** mit Pyrrolidin so langsam verlaufen, dass sie auch nach mehreren Tagen nicht beobachtet wurde. Es ist jedoch

auch möglich, dass Farbstoff **25** nicht mit Pyrrolidin reagiert und deshalb keine Reaktion beobachtet wurde.

Wegen des noch unbekanntem Reaktionsmechanismus kann die unterschiedliche Reaktivität der untersuchten Farbstoffe an dieser Stelle noch nicht begründet werden und muss daher phänomenologisch betrachtet werden. Gleichzeitig sind dies jedoch wichtige Ergebnisse für eine Mechanismusaufklärung, die jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt werden konnte.

Wie auch schon bei den Untersuchungen der Reaktion von **1** mit Pyrrolidin in Kapitel 2.3.4.3 gezeigt werden konnte, wird auch die Reaktion der Farbstoffe **6**, **24** und **8** mit Pyrrolidin bei Raumtemperatur durch Zugabe von 2 M NaOH deutlich beschleunigt. Alle Lösungen verfärbten sich im Handversuch mit nur einem Tropfen 2 M NaOH sichtbar schneller als ohne Basenzugabe. Farbstoff **25** kann jedoch auch dadurch nicht zur Reaktion gebracht werden. Die blaue Farbe der Lösung verdunkelte sich zwar mit Zugabe der Base, da jedoch mittels Dünnschichtchromatographie ebenfalls nur das Edukt identifiziert werden konnte, ist die Farbvertiefung wahrscheinlich eine Folge der *pH*-Wert-Änderung.

Im Zusammenhang mit den Perylenfarbstoffen auf Silikonbasis, die mit ihrer Synthese, Charakterisierung und spektroskopischer Untersuchung ebenfalls einen wichtigen Teil dieser Arbeit bilden, wurde auch ihr Reaktionsverhalten mit Pyrrolidin als Lösemittel untersucht. Stellvertretend für die einzelnen Kettenlängen der Silikone, die auf Grund ihrer Position keinen Einfluss auf die Substitutionsreaktion am Perylengrundkörper haben sollten, und die beiden Typen von Monochromophor bzw. Bichromophor wurden die Farbstoffe **18** und **7a** mit der kürzest möglichen Silikonkette ausgewählt (Abbildung 73).

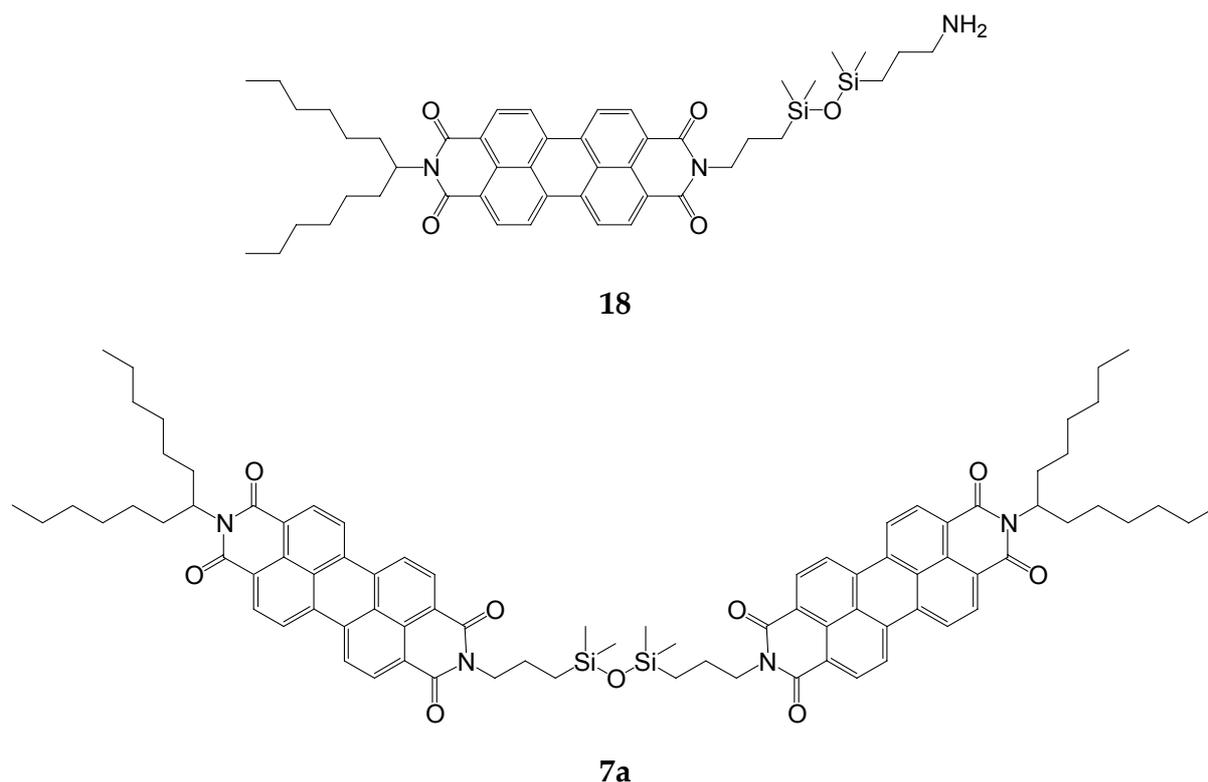


Abbildung 73: Übersicht untersuchter Perylenfarbstoffe auf Silikonbasis:
Monochromophor (**18**) und Bichromophor (**7a**).

Beide Farbstoffe **18** und **7a** wurden im Handversuch bei Raumtemperatur in Pyrrolidin gelöst. Im Fall von **18** trat wie bei **1** eine rasche Grünfärbung der orangefarbenen Lösung ein. Dies ist wie bei den Reaktionen der Farbstoffe **6** und **24** (Abbildung 72) durch den unmodifizierten Perylengrundkörper zu erklären. Die Lösung des Bichromophors **7a** verfärbte sich im Vergleich zu der des Monochromophors **18** jedoch langsamer und eine Grünfärbung der Lösung trat erst nach mehreren Stunden ein, was auf eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit hindeutet. Ein möglicher Grund für diese niedrigere Reaktivität könnten die intramolekularen Chromophorwechselwirkungen sein, die in Kapitel 2.1.4.1 detailliert besprochen wurden. Eine Stapelung der Chromophore des Moleküls zu Aggregaten könnte somit die Substitutionsreaktion am Perylengrundkörper behindern.

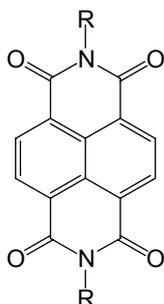
Zusammenfassend zeigen diese Ergebnisse, dass neben **1** auch andere Perylenfarbstoffe (**6**, **24** und **8** sowie **18** und **7a**) mit Pyrrolidin reagieren, wobei die strukturelle Modifikation des Perylengrundkörpers diese Reaktion auch behindern kann (Farbstoff **25**). Da der genaue Reaktionsmechanismus noch unbekannt ist, sind diese Ergebnisse sowie Einzelheiten der Reaktivität der jeweiligen Farbstoffe zunächst phänomenologisch zu betrachten, doch sie stellen indirekte Hinweise für eine spätere Aufklärung des Mechanismus dar.

Um im Rahmen der vorliegenden Arbeit weitere fundamentale Ergebnisse über diese ungewöhnliche, neuartige Reaktion zu erhalten, wurde der Fokus der weiteren Arbeiten nicht auf die Synthese und Charakterisierung der Substitutionsprodukte weiterer Perylenfarbstoffe, sondern auf die Untersuchung eines anderen Farbstoffgrundkörpers gelegt. Dabei handelt es sich um den formal halbierten Perylengrundkörper der Naphthalbisimide, deren Grundstruktur in Abbildung 74 des nächsten Kapitels dargestellt ist.

2.6.2 Reaktion von Naphthalbisimiden

Auf Grund der neuen Ergebnisse über die Reaktion des Perylenbisimids **1** mit Pyrrolidin wurde auch die analoge Umsetzung mit Naphthalbisimiden in Pyrrolidin untersucht. Die Naphthalbisimide, deren Grundstruktur in Abbildung 74 dargestellt ist, besitzen im Vergleich zu den Perylenbisimiden ein um die Hälfte vermindertes π -System und sind deshalb farblose Verbindungen. Oftmals weisen sie und ihre Lösungen leichte Verfärbungen auf, deren Ursache synthesebedingte Spuren von Perylenderivaten sind. Durch die Substitution am aromatischen Kern mit dem als Elektronen-Donor fungierenden Pyrrolidinylrest und die damit verbundene bathochrome Verlagerung der Absorption sollte die Reaktion bei diesem System besonders gut durch die eintretende Färbung der Reaktionslösung beobachtet werden können, sofern sie auch an diesem verkleinerten π -System stattfindet. In Handversuchen konnte diese Färbung beobachtet werden. Die sonnengelbe

Reaktionslösung von **26** in Pyrrolidin (Absorptionsbande von **26** reicht in diesem Medium bereits in den kurzwelligen sichtbaren Spektralbereich hinein), färbt sich innerhalb von Minuten orange und im Laufe von weiteren Stunden rot.



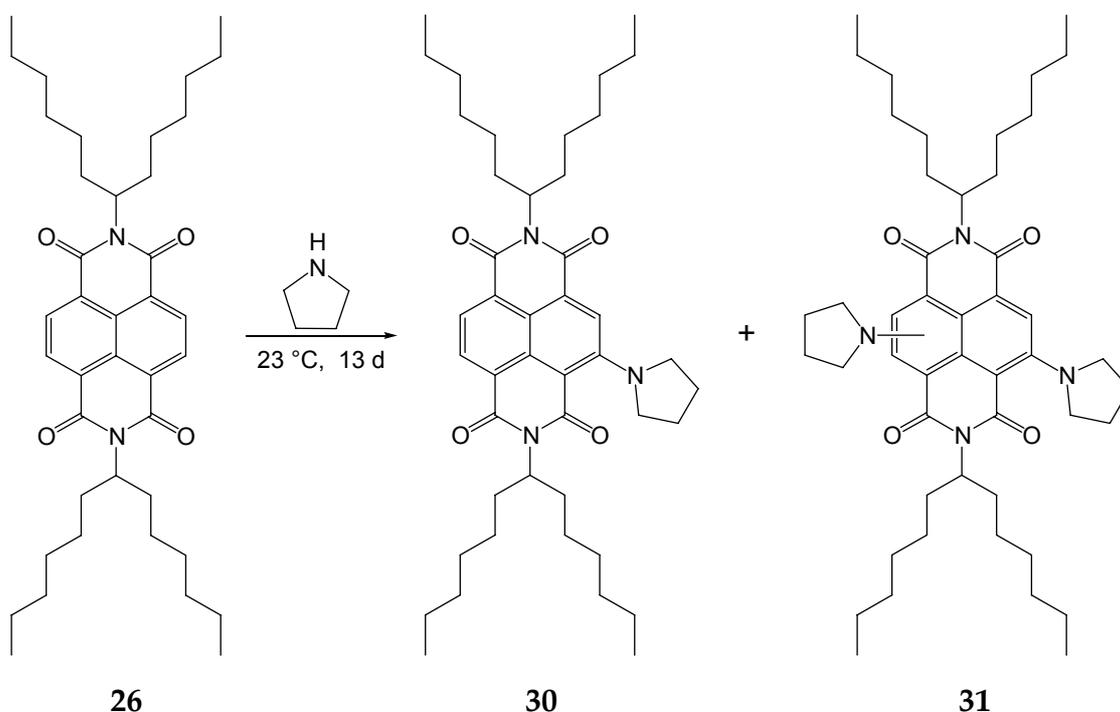
	R
26	1-hexylheptyl
27	<i>n</i> -pentyl
28	<i>n</i> -hexyl
29	phenyl

Abbildung 74: Übersicht der untersuchten Naphthalbisimide.

Zunächst wurde die Reaktion von **26** und **27-29** mit Pyrrolidin in Handversuchen bei Raumtemperatur untersucht. Die Lösungen aller in Abbildung 74 gezeigten Vertreter änderten im Laufe der Zeit (mehrere Stunden bis Tage) ihre Farbe, wobei dies deutlich langsamer geschah als beim Perylenfarbstoff **1**. Mittels Dünnschichtchromatographie konnte aber in allen Fällen eine Produktbildung nachgewiesen werden. Um einen direkten Vergleich mit dem Perylenfarbstoff **1** herzustellen, wurde die Reaktion des Naphthalbisimids **26** (anderer Grundkörper, aber gleiche Reste der Imidfunktion) stellvertretend genauer untersucht. Dabei wurde neben der Synthese und Charakterisierung der Produkte auch eine reaktionskinetische Untersuchung dieser Umsetzung bei 25 °C mit Hilfe von UV/Vis-Spektroskopie durchgeführt.

Die Reaktion von **26** mit *n*-Propylamin und *n*-Butylamin war im Handversuch bei Raumtemperatur gemäß der Erfahrungen aus den Umsetzungen mit dem Perylenfarbstoff **1** wie erwartet noch langsamer, sodass sie zeitlich nicht im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden konnte.

Bei der Umsetzung von **26** in Pyrrolidin wurde eine relativ lange Reaktionszeit von 13 Tagen bei 23 °C gewählt, um auch die vom Perylenbisimid **1** bekannte Folgereaktion zum disubstituierten Produkt erfassen zu können. Auf Grund der Erfahrungen mit der Lichtempfindlichkeit der Perylensubstitutionsprodukte und der hier ebenfalls beobachteten Entfärbung der dünnschichtchromatographierten Rohmischung auf Kieselgel-Fertigplatten an Licht wurde auch hier abgedunkelt chromatographiert und gelagert bzw. unter reduzierter Lichteinstrahlung gearbeitet. Das zugehörige Reaktionsschema ist in Abbildung 75 gezeigt.



*Abbildung 75: Reaktion des Naphthalbisimids **26** mit Pyrrolidin. Das genaue Substitutionsmuster des disubstituierten Produkts **31** ist noch unklar.*

Aus der in Abbildung 75 gezeigten Reaktion mit anschließender säulenchromatographischer Reinigung konnten die Produkte **30** und **31** als Gemisch (rot-oranger, extrem klebriger Feststoff) isoliert werden. Die Trennung dieser beiden Produkte gelang trotz zahlreicher Versuche und Optimierungen der Chromatographie auf Grund ihrer fast identischen R_f -Werte nicht. Aus den Daten

des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des Gemisches kann jedoch geschlossen werden, dass das Hauptprodukt der Mischung das monosubstituierte Produkt **30** ist. Spuren des disubstituierten Produkts **31** konnten erst durch die deutlich höhere Nachweisempfindlichkeit der Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Diese Verteilung war aus dem Produktverhältnis der Reaktion des Perylenbisimids **1** in Pyrrolidin auch zu erwarten. Produkt **30** konnte zusätzlich ebenfalls durch ein hochaufgelöstes Massenspektrum nachgewiesen werden.

Das Substitutionsmuster der beiden Produkte ist nur bei Verbindung **30** eindeutig, da hierbei keine weiteren Konstitutionsisomere existieren. Bei Produkt **31** sind theoretisch drei Konstitutionsisomere entsprechend der drei Substitutionszentren für die Zweitsubstitution am aromatischen Kern möglich (vgl. Abbildung 75). Die tatsächliche Struktur konnte jedoch wegen der nicht trennbaren Mischung mit dem Monosubstitutionsprodukt **30** und des darüber hinaus nur sehr geringen Anteils von **31** nicht aufgeklärt werden, weshalb sie in Abbildung 75 auch allgemein formuliert ist. In Abbildung 76 sind die Ausgangsverbindung **26** und das Produktgemisch aus **30** mit Spuren von **31** sowie deren Lösungen in Chloroform (jeweils ca. 1 mg Farbstoff) gezeigt. Deutlich ist die bathochrome Verschiebung der Absorption durch die Substitution am aromatischen Grundkörper zu sehen.

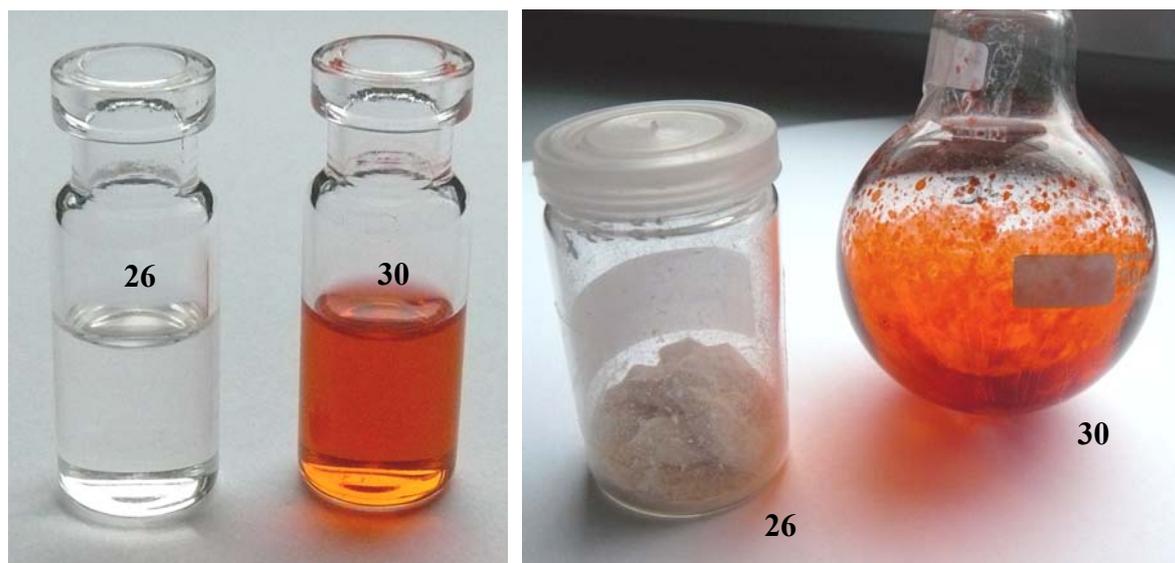


Abbildung 76: Vergleich des unsubstituierten Naphthalbisimids **26** mit dem pyrrolidinylnsubstituierten Produkt **30** (mit Spuren von **31**). Links: Lösungen der Farbstoffe in Chloroform, rechts: Feststoffe.

Auffällig ist die sehr niedrige Ausbeute der beiden Produkte **30** und **31**. Trotz der langen Reaktionszeit (13 Tage) wurden bei 500 mg eingesetztem Farbstoff **26** lediglich 40 mg Produktgemisch (**30** + **31**) erhalten. Da es sich bei dem Gemisch, wie bereits erwähnt, laut der Daten des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums fast ausschließlich um das monosubstituierte Produkt **30** handelt, entspräche diese Menge einer Ausbeute von 7% (0.057 mmol) reinem Produkt **30**. Hierfür sind zwei mögliche Ursachen denkbar. Entweder ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gering oder es treten in dieser Reaktionszeit bereits Folgereaktionen der Produkte **30** und **31** ein. Zur Klärung dieser Fragestellung wurde eine reaktionskinetische Untersuchung dieser Umsetzung bei 24 °C durchgeführt. Dazu wurde der Reaktionsverlauf wie bei der reaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung des Farbstoffs **1** in Pyrrolidin (Kapitel 2.3.4) mit Hilfe von UV/Vis-Spektren verfolgt. Die erste Messung wurde unmittelbar nach Herstellung der Messlösung aufgenommen und die Messküvette wurde zwischen den Messungen, wie bei der durchgeführten Reaktion wegen der Lichtempfindlichkeit der Produkte, abgedunkelt gelagert. In Abbildung 77 sind die entsprechenden Spektren dieser Untersuchung sowie ein Vergleichsspektrum einer Mischung der Produkte **30** und **31** (Fraktion aus säulenchromatographischer Reinigung eines Reaktionsansatzes, Hauptanteil laut $^1\text{H-NMR}$ ist **30**) in Pyrrolidin gezeigt. Einzelspektren der Verbindungen **30** und **31** konnten nicht aufgenommen werden, da die Trennung der Substanzen trotz zahlreicher Versuche nicht gelang.

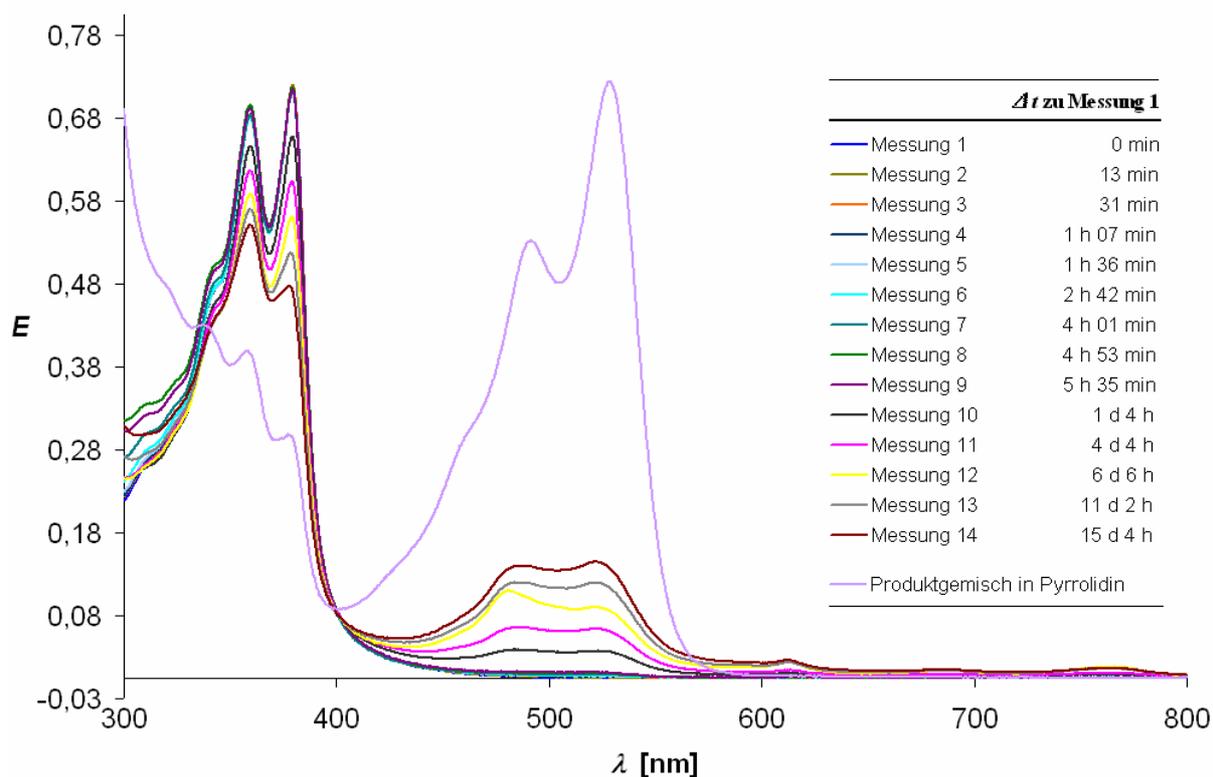


Abbildung 77: UV/Vis-Spektren der reaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung des Naphthalbisimids **26** in Pyrrolidin bei 24 °C.

Die Bestimmung der Halbwertszeit dieser Reaktion gelang aus den spektroskopischen Daten nicht, da im Bereich der Absorptionsbanden des Edukts **26** (bei 359 und 380 nm) auch zwei schwächere Absorptionsbanden der Produkte liegen. Somit wird im Laufe der Reaktion zwar in Summe eine Abnahme dieser Banden beobachtet, was jedoch auf Grund ihres Mischformcharakters aus Edukt- und Produktanteilen unbekannter Quantität nicht zur Bestimmung der Halbwertszeit herangezogen werden kann. Zusätzlich kehrt sich das Intensitätsverhältnis dieser Banden im Laufe der Reaktion wie im Produktgemisch um.

Trotz unbekannter Halbwertszeit ist aus den Spektren ersichtlich, dass diese Reaktion eine deutlich niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit aufweist als die analoge Vergleichsreaktion des Perylenbisimids **1** in Pyrrolidin bei 25 °C. Die Halbwertszeit der Vergleichsreaktion beträgt unter den genannten Bedingungen 86 min. Innerhalb dieser Zeitspanne ist aus den Spektren in Abbildung 77 keine Reaktion erkennbar.

Selbst nach 5.5 h kann die Reaktion maximal durch einen ganz leichten Anstieg der Absorptionskurve im bathochromen Bereich bei 500 nm erahnt werden. Erst an Hand der zehnten Messung nach 28 Stunden wird die Umsetzung deutlich, weshalb die folgenden Messungen ebenfalls in größeren Zeitintervallen durchgeführt wurden. Ein solch deutlicher Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeiten beider Systeme war aus den Verfärbungen pro Zeit der jeweiligen Handversuche nicht ersichtlich. Die Ergebnisse der reaktionskinetischen Untersuchung zeigen jedoch, dass die niedrige Ausbeute trotz langer Reaktionszeit durch den geringen Umsatz auf Grund der niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktion begründet ist.

Wie aus der Vergleichsreaktion bekannt, ist auch in dieser reaktionskinetischen Untersuchung ein isobestischer Punkt zu sehen, der bei ca. 400 nm liegt. Dass im isolierten Produktgemisch mittels der Massenspektrometrie auch Produkt **31** nachgewiesen werden konnte, steht dabei nicht automatisch als parallel verlaufende Neben- oder Folgereaktion im Widerspruch zum auftretenden isobestischen Punkt. Eine Erklärung hierfür wäre, dass fast ausschließlich Produkt **30** in diesem Schritt gebildet wird, was durch das ¹H-NMR-Spektrum des isolierten Gemisches nach 13 Tagen Reaktion nachgewiesen werden konnte. Spuren von Produkt **31** wurden durch die deutlich höhere Nachweisempfindlichkeit der Massenspektrometrie gefunden. Damit scheint die Bildung von **31** im Vergleich zu **30** eine untergeordnete Rolle zu spielen, sodass die Bildung von **30** den Reaktionsverlauf in dieser Zeitspanne dominiert und in den UV/Vis-Spektren ein isobestischer Punkt erscheint.

Die Vergleichskurve des Produktgemischs verläuft nicht exakt durch diesen Punkt, da das Verhältnis der beiden Produkte **30** und **31** durch die säulenchromatographische Reinigung geändert wurde.

3 Zusammenfassung

Durch Untersuchungen verschiedener Reaktionsmedien für die Synthese von Perylen-Silikon-Bichromophoren konnte eine effiziente Darstellung für diese Substanzen entwickelt werden. Besonders wenig geeignet hat sich dabei das Medium Imidazol erwiesen, da die Siloxanketten dabei während der Synthese abgebaut werden und der Disiloxan-Bichromophor **7a** als Nebenprodukt gebildet wird. Mit dem Ersatz des Imidazols durch die Lösemittel Ethylenglykol oder Toluol konnte der Kettenabbau verhindert werden.

Bei den Synthesen in Ethylenglykol gelang die Bildung von bevorzugt langkettigen Silikon-Bichromophoren, wobei sich die Schwerlöslichkeit der Farbstoffkomponente **6** negativ auf die Ausbeute der Produkte auswirkte. Bei der Verwendung von Toluol als Reaktionsmedium konnte die Ausbeute im Vergleich zu den Synthesen in Ethylenglykol zwar verbessert werden, es bildeten sich dabei aber favorisiert kurzkettige Silikon-Bichromophore. Die Synthese der Silikon-Bichromophore aus einer homogenisierten Festphase der Edukte hat sich als geeignete und effizienteste Synthesemethode zur Darstellung von Silikon-Bichromophoren herausgestellt. Mit dieser Methode konnten die symmetrisch substituierten Silikon-Bichromophore **7a-7g** und **9a-9d** sowie der asymmetrisch substituierte Silikon-Bichromophor **10b** synthetisiert und anschließend charakterisiert werden. Der asymmetrisch substituierte Silikon-Bichromophor **10a** wurde in einer zweistufigen Synthese über den Perylen-Monochromophor **18** in Toluol synthetisiert und charakterisiert.

Der Reaktionsverlauf der Kondensationsreaktion zur Bildung der Silikon-Bichromophore konnte durch Nachweis von Zwischenprodukten mit Säureamidstruktur aufgeklärt werden. Dabei findet die Bildung der Säureamidzwischenstufe bereits bei Raumtemperatur statt. Diese Zwischenprodukte sind stabil und cyclisieren erst durch starkes Erhitzen zu den entsprechenden

Imidstrukturen der Silikon-Bichromophore. Damit stellen sie ein System thermisch schaltbarer Perylenfarbstoffe dar.

Die synthetisierten Silikon-Bichromophore wurden bezüglich der Abstandsabhängigkeit der Chromophorwechselwirkungen spektroskopisch untersucht. Anhand von UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie konnte dabei in allen Fällen mit steigender Kettenlänge die Abnahme von destruktiven Excitonen-Effekten festgestellt werden. Der Perylen-Monochromophor **18** weist in Chloroform ebenfalls Excitonen-Wechselwirkungen auf. Diese könnten durch die Bildung von bichromophorartigen Strukturen über Wasserstoffbrückenbindungen der Aminogruppen erklärt werden. In einer Chloroform/Ethanol-Mischung (5:1) werden die Wasserstoffbrückenbindungen aufgehoben, sodass die Lösung von **18** monochromophore spektroskopische Eigenschaften ohne Excitonen-Wechselwirkungen aufweist.

Trotz eines großen interchromophoren Abstandes konnte in den asymmetrisch substituierten Silikon-Bichromophoren **10a** und **10b** eine Fluoreszenz-Energieübertragung nach *Förster* beobachtet werden, die zur kritischen Überarbeitung der interchromophoren Abstandsabhängigkeit von FRET nach der klassischen *Förster*-Theorie anregt. Des Weiteren gab es Hinweise auf die Beteiligung eines SET-Konkurrenzprozesses.

Für die Synthese neuartiger aminosubstituierter Perylenbisimide wurde ein neuer Syntheseweg durch Substitution in Lösung des Amins bei niedrigen Reaktionstemperaturen wie Raumtemperatur entwickelt. Dabei wurden verschiedene Amine bezüglich ihrer Reaktivität mit dem Perylenfarbstoff **1** unter den genannten Bedingungen untersucht. Pyrrolidin hat sich dabei als reaktivstes Amin herausgestellt, wobei sich auch *n*-Propylamin und *n*-Butylamin gut für diese Reaktion eignen.

Anhand der pyrrolidiny substituierten Perylenbisimide **20** und **21** konnte das Substitutionsmuster aminosubstituierter Perylenbisimide dieser Umsetzung aufgeklärt werden.

Zur Reaktion von **1** mit Pyrrolidin wurden reaktionskinetische Untersuchungen bezüglich der Temperaturabhängigkeit dieser Umsetzung durchgeführt. Erstaunlicherweise sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit dabei mit steigender Temperatur und wird umgekehrt mit sinkender Temperatur erhöht. Bei zu tiefen Reaktionstemperaturen sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls wieder. Dadurch können diese Umsetzungen effektiv bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Diese Untersuchungen haben auch ergeben, dass der disubstituierte Farbstoff **21** erst in einer Folgereaktion aus dem entsprechenden monosubstituierten Vertreter **20** gebildet wird und nicht parallel zu diesem entsteht.

Reaktionskinetische Untersuchungen dieser Umsetzung mit verschiedenen Reaktionszusätzen haben außerdem gezeigt, dass die Reaktion besonders gut durch Zugabe von Wasser beschleunigt werden kann.

Die aminosubstituierten Produkte der Umsetzungen von **1** mit Pyrrolidin, *n*-Propylamin und *n*-Butylamin (**22** und **23**) wurden synthetisiert und charakterisiert.

Auch Naphthalbisimide können für diese Umsetzungen verwendet werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit dabei ist jedoch im Vergleich zu den Perylenbisimiden deutlich niedriger.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitstechniken und Hinweise

4.1.1 Techniken zur Synthese

Zum Einwiegen der eingesetzten Edukte und zur Gewichtsbestimmung der synthetisierten Produkte wurde entweder eine Feinwaage mit einer Genauigkeit von ± 1 mg oder eine Analysewaage mit einer Genauigkeit von ± 0.1 mg der Firma Mettler Toledo verwendet.

Die Synthesen wurden ausschließlich in Ein-, Zwei- oder Dreihalsrundkolben durchgeführt. In angegebenen Fällen wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss nach Schlenktechnik an einer Feinvakuumanlage mit einem Arbeitsdruck von minimal 1×10^{-3} mbar (ölgedichtete Drehschieberpumpe RZ-5, Firma Vacuubrand) gearbeitet. Als Schutzgas wurde hauptsächlich Stickstoff mit der Reinheit 5.0 und in Einzelfällen Argon mit der Reinheit 4.8 verwendet. Vor Einleitung in die Apparatur wurde es nacheinander durch drei Trockentürme (einzeln gefüllt mit Blaugel, KOH und Molsieb (4 \AA)) geleitet. Lösemittel wurden in der Regel destillativ mit Hilfe eines Rotationsverdampfers der Firmen Büchi und Heidolph bei einem Druck von minimal 10 mbar (Membranvakuum) oder bei hochsiedenden Vertretern an der oben genannten Feinvakuumanlage entfernt.

4.1.2 Chromatographische Verfahren

Die analytische Auftrennung und Reaktionskontrolle erfolgte dünn-schichtchromatographisch mittels DC-Aluminiumfertigplatten mit Fluoreszenzindikatorbeschichtung (F₂₅₄) der Firma Merck und verschiedenen Eluenten in Glas-Chromatographiekammern. In Abhängigkeit von dem zu trennenden Gemisch wurden entweder Kieselgel-Platten (Kieselgel 60, Schichtdicke 0.25 mm) oder Aluminiumoxid-Platten (Aluminiumoxid 60, Schichtdicke 0.20 mm, neutral, Typ E) verwendet. Zur präparativen Trennung der Rohprodukte dienten Chromatographiesäulen aus Glas in verschiedenen Größen. Diese wurden in Abhängigkeit von der Trennleistung des Systems und der zu trennenden Substanzmenge gewählt und sind bei den jeweiligen Versuchsdurchführungen mit ihren Abmessungen (Länge x Innendurchmesser Ø) angegeben. Als stationäre Phase wurde entweder Kieselgel 60 (grob: Korngröße 63-200 µm, Firma Acros; fein: Korngröße 40-63 µm, Firma Merck) oder Aluminiumoxid (leicht saurer, Brockmann I, Firma Acros; neutral, Aktivität I, Firma Machery & Nagel und Brockmann I, Korngröße 50-200 µm, Firma Acros; basisch, Firma Machery & Nagel) eingesetzt. Der jeweilige Eluent ist in den Versuchsdurchführungen angegeben. Erhöhter Druck wurde mit einem Handpumpengebläse erzeugt und war somit variabel. Im Falle von lichtempfindlichen Substanzen wurde die Säulenmatrix mit Aluminiumfolie abgedunkelt und unter reduzierter Lichteinstrahlung gearbeitet.

Zur Simulation der säulenchromatographischen Bedingungen, besonders bei Verwendung von Aluminiumoxid, wurden „Pasteurpipetten-Säulen“ eingesetzt. Dabei wird die Pipette mit Watte versehen, im Anschluss wie eine Chromatographiesäule mit der entsprechenden Matrix und dem Eluenten befüllt und schließlich das zu trennende Rohgemisch aufgetragen.

4.1.3 Chemikalien und Lösemittel

Die verwendeten Feinchemikalien sind zur besseren Reproduzierbarkeit der Synthesen im Anhang (Kapitel 6.3) aufgelistet und wurden, falls nicht gesondert angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Darin nicht aufgelistete Standardchemikalien und Lösemittel wurden von der zentralen Ausgabestelle der Fakultät für Chemie und Pharmazie der LMU bezogen. Diese Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung direkt verwendet, die Lösemittel (technische Qualität) wurden je nach benötigtem Reinheitsgrad und Einsatzbedingungen vor Verwendung entsprechend gängiger Methoden der Literatur absolutiert.⁸² Chloroform und *n*-Pentan wurden bei Verwendung als Eluenten in säulenchromatographischen Reinigungen stets zuvor destillativ absolutiert.

Die Ausgangsverbindungen 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazo[4',5':3,4]-anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12-(2*H*,11*H*)tetraon (25) und 2,7-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (26) wurden freundlicherweise von Herrn Dr. Dipl.-Chem. Simon Kinzel zur Verfügung gestellt.

4.2 Analytik

Für die durchgeführte instrumentelle Analytik wurden folgende Geräte verwendet:

Schmelzpunktbestimmung:

Büchi Melting Point B-540, Maximaltemperatur: 250 °C.

IR-Spektroskopie:

Perkin Elmer Spectrum BX II FT-IR System unter Verwendung einer Diamant-ATR-Einheit. Die Proben konnten direkt auf die Probenzelle aufgetragen werden. Messbereich: 600-4000 cm⁻¹.

NMR-Spektroskopie:

Die Messungen erfolgten in Lösung mit CDCl_3 . Als externer Standard wurde Tetramethylsilan (0.00 ppm) verwendet. Als interner Standard dienten die Lösemittelsignale⁸³ (^1H : 7.26 ppm, CHCl_3 -Anteil, ^{13}C : 77.23 ppm, CDCl_3). Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt aufgenommen. Die ^{29}Si -NMR-Spektren wurden ^1H -gekoppelt aufgenommen und sind ^1H -entkoppelt zitiert.

- **^1H - und ^{13}C -NMR:**

200 MHz: *Varian Mercury 200*

300 MHz: *Varian Vnmrs 300*

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

600 MHz: *Bruker AMX 600, Varian Vnmrs 600*

- **^{29}Si -NMR:**

270 MHz: *JEOL ECP-270*

Optische Spektroskopie:

Alle Messungen wurden in *Hellma* Präzisionsküvetten (Schichtdicke: 10 mm; Volumen: 3 mL) in Lösung mit Uvasol-Lösemitteln der Firma Merck durchgeführt. Für quantitative UV/Vis-Spektren zur Bestimmung von Extinktionskoeffizienten wurden die Proben an einer Ultramikrowaage mit einer Genauigkeit von $\pm 0.1 \mu\text{g}$ eingewogen.

- **UV/Vis-Spektroskopie:**

Bruins Instruments Omega 20:

Messbereich: 280-750 nm, Spaltbreite: 0.30 mm, Datenintervall: 0.2 nm, Kumulation: 5.

Varian Cary 5000:

Messbereich: 200-3200 nm, Spaltöffnung: vollständig, Datenintervall: 0.2 nm, Integrationszeit: 0.100 s, Abtastrate: 120 nm min⁻¹. Nach Bedarf und bei den kinetischen Messungen wurden die Messlösungen im Probenhalter durch ein *Varian Cary PCB 150 Water Peltier System* (Temperaturbereich: 15.6-56.6 °C) temperiert.

- **Fluoreszenzspektroskopie:**

Perkin Elmer FS 3000, totalkorrigiert³:

Anregungsspalt: 5 nm, Detektionsspalt: 5 nm, Abtastrate: 30 nm min⁻¹, Verstärkung: 10.

Varian Cary Eclipse:

Rotsensitiv, Anregungsspalt: 5.0 nm, Detektionsspalt: 5.0 nm, Datenintervall: 0.20 nm, Integrationszeit: 0.10 s, Abtastrate: 120 nm min⁻¹, Detektor: *Hamamatsu R3896*, Detektorspannung variierend einstellbar, meist wurde ein Wert von 590 mV gewählt.

Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten erfolgte nach der Betriebsanweisung zur Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten.^{84,85} Als Referenz diente dabei der Perylenfarbstoff **1** mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 100% in Chloroform.

- **Gelpermeationschromatographie:**

Polymer Laboratories PL-GPC 50 GPC/SEC-System mit Autosampler:

Stationäre Phase: *PLgel 10 µm Mixed-B* (Styrol-Divinylbenzol-Copolymer) in drei aufeinander folgenden Säulen mit einer Länge von jeweils 300 mm, mobile Phase: Tetrahydrofuran (p.a., stabilisiert mit 250 ppm 4-Hydroxy-3,5-di-*tert*-butyltoluol, BHT), Flussrate: 1 mL min⁻¹, Detektoren: Differentialrefraktometer (RI-Detektor), Spektralphotometer bei einer Wellenlänge von 459 nm, Detektionszeitraum: 40 min,

Systemtemperatur zur Stabilisierung des RI-Detektors: 40 °C, Kalibration: engverteilte Polystyrolstandards der Firma Polymer Laboratories. Die Proben wurden im oben genannten Tetrahydrofuran mit einer Konzentration von ca. 8-15 mg in 4 mL gelöst. Bei hohen Molekulargewichten erfolgte der Lösevorgang über Nacht.

Massenspektroskopie:

- **EI-Messugen:**

Finnigan MAT 95:

Quellentemperatur: 250 °C, Elektronenenergie: 70 eV. Direktverdampfungs-Proben (DEP/EI) wurden auf einem Platinfaden von 20-1600 °C mit einer Rate von 120 °C min⁻¹, Direktinsertions-Proben (DIP/EI) in einem Aluminiumtiegel von 20-400 °C mit einer Rate von 60 °C min⁻¹ geheizt. Auflösung bei Niederauflösung: etwa 1000, Auflösung bei Hochauflösung: etwa 5000, für Spektrenvergleiche: *NIST-EPA-NIH Mass Spectral Library 05*.

- **ESI-Messungen:**

Thermo Finnigan LTQ FT mit *Finnigan IonMax* Ionenquelle mit ESI-Kopf:

Heizerkapillarentemperatur: 250 °C, Spraykapillarensprung: 4 kV, Stickstoff-Schießgasdruck: 30 arb, Auflösung: 100.000 bei *m/z* 400.

- **FAB-Messungen:**

Finnigan JMS-700:

Ionisation der Proben durch Beschuss mit 8 kV schnellen Xenonatomen.

- **MALDI-Messungen:**

Bruker Daltonics Autoflex II:

Matrix: Anthracen.

Elementaranalyse:

Die molekulare Zusammensetzung (C, H, N) der zu charakterisierenden Substanzen erfolgte durch Verbrennungsanalyse an einem *Elementar vario EL* und einem *Elementar vario micro cube* im Mikroanalytischen Labor der Fakultät für Chemie und Pharmazie der LMU.

4.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Durchführung der reaktionskinetischen Untersuchungen

4.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung der reaktionskinetischen Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Umsetzung von 1 mit Pyrrolidin mittels UV/Vis-Spektroskopie

Die Messungen bei 16, 20, 25, 30, 40 und 50 °C wurden an einem *Varian Cary 5000* durchgeführt, wobei die Küvette mit der Messlösung im Probenhalter des Spektrometers durch ein *Varian Cary PCB 150 Water Peltier System* temperiert wurde. Für die Messungen bei 0 °C wurde ein *Bruins Instruments Omega 20* mit externer Eiskühlung der Messlösung verwendet. Die jeweiligen Messparameter sind in Kapitel 5.2 (Unterpunkt *UV/Vis-Spektroskopie*) aufgeführt. Die UV/Vis-Spektren werden in der Regel mit einem Messintervall von 10 min bis zu einer Reaktionsdauer von mindestens 10 Halbwertszeiten aufgenommen.

Bei der externen Eiskühlung wird die Messküvette, wie in Abbildung 78 gezeigt, in einem verschlossenen Glaszylinder in einer Styroporbox mit Eisfüllung weit unter der Eisoberfläche positioniert. Für die spektroskopischen Messungen wird sie für wenige Sekunden entnommen. Um eine Temperaturkonstanz in der Styroporbox zu gewährleisten, wird diese mit einem Styropordeckel verschlossen und zusätzlich mit Löchern am Boden versehen, sodass das Schmelzwasser ablaufen kann.



Abbildung 78: Externe Eiskühlung für die reaktionskinetische Untersuchung bei 0 °C. Die Messküvette wird dabei vollständig von der Eisfüllung umschlossen (Querschnitt rechts; Messlösung nach > 10 HWZ).

Vor Beginn der reaktionskinetischen Messungen wird die Messküvette mit Pyrrolidin stets wegen des schnellen Einsetzens der Reaktion zunächst auf die entsprechende Temperatur thermostatisiert, anschließend der Farbstoff **1** zugegeben und direkt mit der spektroskopischen Messung der Reaktionslösung begonnen.

4.3.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung der langzeitreaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung von 1 mit Pyrrolidin bei 25 °C mittels UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-spektroskopischen Messungen wurden an einem *Bruins Instruments Omega 20* mit externer Thermostatisierung der Messlösung durchgeführt. Die entsprechenden Messparameter sind in Kapitel 5.2 (Unterpunkt *UV/Vis-Spektroskopie*) aufgeführt. Über einen Zeitraum von 165 Tagen (ca. 5.5 Monate) werden 54 UV/Vis-Spektren aufgenommen, wobei die Messintervalle mit fortschreitender Reaktion verlängert werden. In Abbildung 79 ist der verwendete externe Thermostat gezeigt. Die Messküvette wird in einem Glaszylinder positioniert, der zur optimalen Abdichtung für die nötige Temperaturkonstanz mit einem Korkstopfen verschlossen wird (rechtes Bild). Dieser wird, wie im mittleren Bild gezeigt, soweit im Wasserbad des Thermostaten eingetaucht, dass sich die Küvette weit unter der Wasseroberfläche befindet. Der Thermostat wird mit Aluminiumfolie abgedeckt (linkes Bild).



Abbildung 79: Apparatur für die langzeitreaktionskinetische Untersuchung bei 25 °C.

Bei der Herstellung der Reaktionslösung von **1** in Pyrrolidin wird die Messküvette mit Pyrrolidin wegen des sofortigen Reaktionsstarts zunächst im Thermostaten auf 25 °C temperiert, anschließend wird der Farbstoff **1** zugegeben und direkt mit der spektroskopischen Messung der Reaktionslösung begonnen.

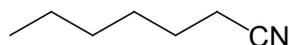
4.3.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung der reaktionskinetischen Untersuchungen der Umsetzung von **1 mit Pyrrolidin mit verschiedenen Reaktionszusätzen bei 25 °C mittels UV/Vis-Spektroskopie**

Die UV/Vis-spektroskopischen Messungen wurden an einem *Varian Cary 5000* durchgeführt, wobei die Küvette mit der Messlösung im Probenhalter des Spektrometers durch ein *Varian Cary PCB 150 Water Peltier System* temperiert wurde. Die jeweiligen Messparameter sind in Kapitel 5.2 (Unterpunkt *UV/Vis-Spektroskopie*) aufgeführt.

Wegen des sofortigen Reaktionsstarts von **1** mit Pyrrolidin wird die Messküvette mit Pyrrolidin zunächst im Thermostaten auf 25 °C temperiert, anschließend der Farbstoff **1** und jeweils ein Tropfen des entsprechenden Zusatzes (destilliertes Wasser, Ethanol, 2 M NaOH- oder 2 N HCl-Lösung) zugegeben und direkt mit der spektroskopischen Messung der Reaktionslösung begonnen. Die Aufnahme der Spektren erfolgt mit einem Messintervall von jeweils 10 min über einen Zeitraum von 90 min (bei NaOH-Zusatz: 75 min).

4.4 Synthese der Ausgangsverbindungen

n-Hexylnitril (32)⁸⁶



Natriumcyanid (16.50 g, 336.7 mmol) und *n*-Hexylbromid (49.87 g, 302.1 mmol) werden in DMSO (250 mL) 4 h bei 125 °C unter Verwendung eines Calciumchlorid-Trockenrohrs erhitzt, wobei sich das Natriumcyanid langsam löst. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird auf destilliertes Wasser (500 mL) gegossen und im Anschluss dreimal mit Chloroform (je 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zuerst mit 2 N Salzsäure (200 mL) und danach mit destilliertem Wasser (200 mL) gewaschen bevor sie über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend filtriert werden. Das Lösemittel wird im Vakuum destillativ entfernt und das Produkt abschließend durch Destillation im Feinvakuum gereinigt.

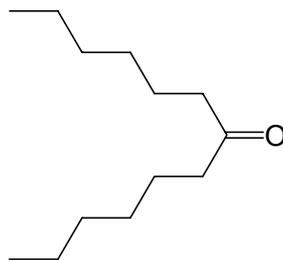
Ausbeute: 31.38 g (282.2 mmol, 93%)
farblose, klare Flüssigkeit.

Siedepunkt: 45 °C (5.2 · 10⁻¹ mbar).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = 0.89 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H, CH₃), 1.24–1.38 (m, 4 H, 2 × CH₂), 1.39–1.49 (m, 2 H, CH₂), 1.59–1.71 (m, 2 H, CH₂), 2.32 ppm (t, ³J = 7.1 Hz, 2 H, CH₂-CN).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = 13.9, 17.1, 22.3, 25.3, 28.3, 30.9, 119.8 ppm.

Tridecan-7-on (33)⁸⁶



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss werden bei 100 °C getrocknete Magnesiumspäne (8.11 g, 334 mmol) in absolutem Diethylether (20 mL) vorgelegt. Innerhalb von 30 min wird eine Lösung von *n*-Hexylbromid (55.3 g, 335 mmol) in absolutem Diethylether (50 mL) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird zur entstandenen Grignard-Lösung eine Lösung von *n*-Hexylcyanid (**32**) (31.10 g, 279.7 mmol) in absolutem Diethylether (50 mL) innerhalb von 25 min zugetropft und noch weitere 3.5 h unter Rückfluss erhitzt. Nachfolgend wird die Reaktionslösung vorsichtig auf gesättigte Ammoniumchloridlösung (200 mL) getropft und dreimal mit Diethylether (je 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden je einmal mit gesättigter Natriumhydrogensulfit-Lösung (100 mL), mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung (100 mL) und mit destilliertem Wasser (50 mL) gewaschen. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Anschluss destillativ im Vakuum entfernt. Das Produkt wird abschließend durch Destillation im Feinvakuum gereinigt, wobei die Kühlung wegen des hohen Schmelzpunkts des Produkts abgeschaltet wird.

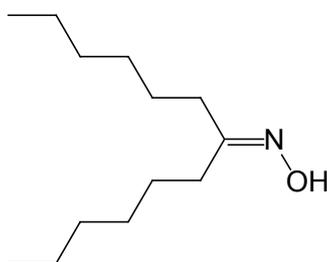
Ausbeute: 33.76 g (170.2 mmol, 61%)
 farbloser Feststoff.

Siedepunkt: 72-75 °C (8.2 · 10⁻² mbar).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 23 °C): $\delta = 0.87$ (t, $^3J = 6.6$ Hz, 6 H, 2 x CH_3), 1.21–1.34 (m, 12 H, 6 x CH_2), 1.48–1.66 (m, 4 H, 2 x CH_2), 2.37 ppm (t, $^3J = 7.4$ Hz, 4 H, 2 x $\text{CH}_2\text{-CO}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 27 °C): $\delta = 14.0, 22.5, 23.8, 28.9, 31.6, 42.8, 211.7$ ppm.

Tridecan-7-onoxim (34)^{7,86}



7-Tridecanon (**33**) (33.76 g, 170.2 mmol) und Hydroxylaminhydrochlorid (17.74 g, 255.3 mmol) werden in Methanol (256 mL) suspendiert. Innerhalb von 23 min wird über einen Tropftrichter 3-Picolin (47.55 g, 510.6 mmol) unter Rühren zugetropft und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt. Das Lösemittel Methanol wird im Vakuum destillativ entfernt und der Rückstand dreimal mit einem Diethylether/Wasser-Gemisch (jeweils 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden fünfmal mit 2 N Salzsäure (je 50 mL) und anschließend mit je einmal gesättigter Kochsalz-Lösung (50 mL), gesättigter Hydrogencarbonat-Lösung (50 mL) und destilliertem Wasser (50 mL) gewaschen. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum destillativ entfernt, wobei das Produkt als klare, gelbliche Flüssigkeit zurückbleibt und ohne weitere Reinigung im nächsten Syntheseschritt zu **13** umgesetzt wird.

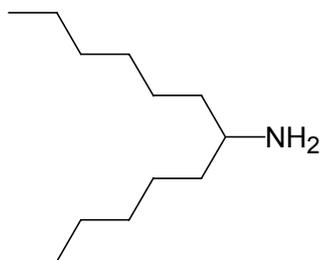
Ausbeute: 35.2 g (165 mmol, 97%)

klare, gelbliche Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 27 °C): δ = 0.86–0.91 (m, 6 H, 2 x CH_3), 1.23–1.38 (m, 12 H, 6 x CH_2), 1.45–1.56 (m, 4 H, 2 x CH_2), 2.14–2.19 (m, 2 H, 2 x CH-CNOH), 2.30–2.35 ppm (m, 2 H, 2 x CH-CNOH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 27 °C): δ = 14.0, 22.6, 25.6, 26.3, 27.5, 29.0, 29.6, 31.6, 34.1, 162.3 ppm.

1-Hexylheptylamin (13)^{7,86}



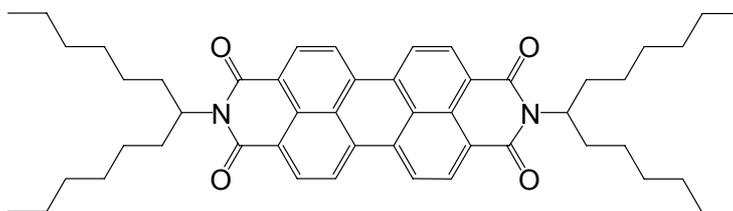
Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wird Natriumaluminiumbis-(2-methoxyethoxy)-dihydrid (70 Gew.-% Lösung in Toluol, 115 mL, 119 g, 412 mmol) auf 140 °C erhitzt. In diese Lösung wird 7-Tridecanonoxim (**34**) (35.2 g, 165 mmol) innerhalb von 25 min getropft und nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung weitere 4 h bei 140 °C erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird unter Rühren langsam in Eiswasser (200 mL) getropft und anschließend mit konzentrierter Natronlauge stark basisch gestellt. Diese Lösung wird umgehend dreimal mit Methyl-*tert*-butylether (je ca. 120 mL) extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat wird der Ether im Vakuum destillativ entfernt und das Produkt durch Destillation im Feinvakuum gereinigt.

Ausbeute: 30.56 g (153.3 mmol, 93%)
 farblose, klare Flüssigkeit.

Siedepunkt: 40-45 °C ($6.5 \cdot 10^{-2}$ mbar).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 27 °C): δ = 0.84–0.88 (m, 6 H, 2 x CH_3), 1.17–1.37 (m, 20 H, 10 x CH_2), 2.65 ppm (s (br), 1 H, CH-NH_2).

***N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (1)**^{7,86}



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (10.07 g, 25.67 mmol), 1-Hexylheptylamin (**13**) (12.54 g, 62.90 mmol) und Imidazol (53.05 g) werden 1.5 h auf 150 °C erhitzt. Im Anschluss werden in die noch lauwarme und flüssige Reaktionsmischung zunächst Ethanol (60 mL) und danach 2 N Salzsäure (200 mL) unter Rühren zugegeben, wobei Farbstoff **1** ausfällt. Es wird noch 10 min bei Raumtemperatur gerührt bevor der entstandene Farbstoff im Vakuum abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und über Nacht bei 100 °C getrocknet wird. Die Reinigung des Farbstoffs erfolgt säulenchromatographisch über grobem Kieselgel mit Chloroform als Eluent. Nach destillativer Entfernung des Lösemittels im Vakuum wird der Farbstoff über Nacht bei 100 °C getrocknet.

Ausbeute: 15.61 g (20.67 mmol, 81%)
hellroter, pulveriger Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250 °C.

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.72.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C): $\delta = 0.82$ (t, $^3J = 7.1$ Hz, 12 H, 4 x CH_3), 1.18–1.37 (m, 32 H, 16 x CH_2), 1.84–1.90 (m, 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}$), 2.22–2.28 (m, 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}$), 5.16–5.21 (m, 2 H, 2 x $\alpha\text{-CH}$), 8.60–8.71 ppm (m, 8 H, 8 x $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

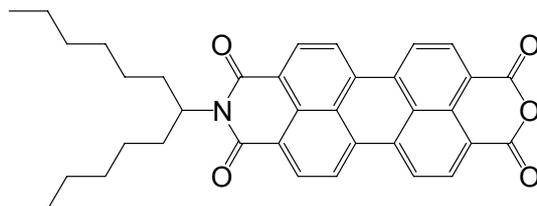
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27 °C): $\delta = 14.3, 22.8, 27.2, 29.4, 32.0, 32.6, 55.0, 123.2, 123.4, 124.2, 126.7, 129.8, 131.3, 132.1, 134.7, 163.8, 164.8$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 459$ (18520), 490 (50820), 526 nm (84880 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 534$ (1.00), 577 (0.50), 625 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm, $E_{490 \text{ nm}/1 \text{ cm}} = 0.0105$, Referenz: 1 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$.

***N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (6)**⁸⁷



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (1) (10.00 g, 13.24 mmol) wird in *tert*-Butanol (105 mL) bei 100 °C unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird Kaliumhydroxid-Pulver (85%, 2.56 g, 39.2 mmol) zugegeben und exakt 14 min weiterhin bei 100 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch Zugabe einer Mischung aus Eisessig (86 mL) und 2 N Salzsäure (115 mL) beendet, wobei das Produkt als roter Niederschlag ausfällt. Die abgekühlte Suspension wird noch 10 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Vakuum filtriert. Der rote Feststoff wird mit destilliertem Wasser gewaschen und nachfolgend über Nacht bei 100 °C getrocknet. Der Farbstoff wird säulenchromatographisch über grobem Kieselgel gereinigt. Dabei wird zunächst mit Chloroform das als Nebenprodukt gebildete Lactam und anschließend das Produkt 6 mit Chloroform/Eisessig (10:1) eluiert. Der gereinigte Farbstoff wird über Nacht bei 100 °C getrocknet.

Ausbeute: 6.52 g (11.4 mmol, 86%)
roter, pulveriger Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250 °C.

***R_f* (Kieselgel, CHCl₃):** 0.10.

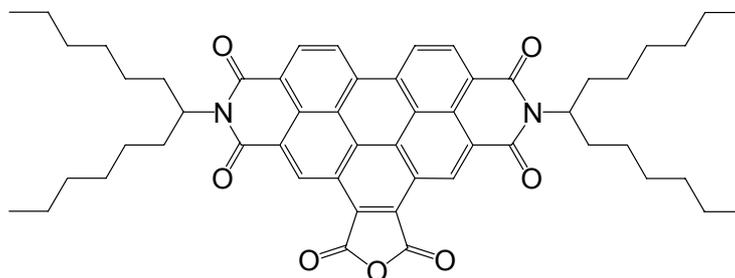
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = 0.83 (t, ³J = 6.9 Hz, 6 H, 2 x CH₃), 1.18–1.37 (m, 16 H, 8 x CH₂), 1.84–1.90 (m, 2 H, 2 x β -CH), 2.21–2.27 (m, 2 H, 2 x β -CH), 5.15–5.21 (m, 1 H, α -CH), 8.63–8.71 ppm (m, 8 H, 8 x CH_{perylene}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.3, 54.9, 119.0, 123.1, 123.9, 126.5, 126.8, 129.5, 131.8, 133.5, 136.4, 159.9 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}) = 457 (0.23), 487 (0.61), 522 nm (1.00).

C₃₇H₃₅NO₅ [573.7]:	Ber.	C 77.46,	H 6.15,	N 2.44;
	Gef.	C 77.35,	H 6.25,	N 2.52.

***N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bisimid-11,12-anhydrid (8)¹¹**



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (1) (7.80 g, 10.3 mmol) wird in einer Schmelze von Maleinsäureanhydrid (53.29 g, 543.5 mmol) bei 100 °C unter kräftigem Rühren gelöst und anschließend auf 140 °C erhitzt. Bei Erreichen von 120 °C wird Chloranil (5.10 g, 20.7 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 4 d bei 140 °C erhitzt. Um Kondensation des Maleinsäureanhydrids in oberen Bereichen der Apparatur zu verhindern, wird Aceton (10 mL) zugegeben. In die abgekühlte, aber noch flüssige Reaktionsmischung wird Aceton (80 mL) gegeben und diese anschließend in 2 N Salzsäure (400 mL) gegossen. Es entsteht eine dunkelrote Suspension, wobei der Niederschlag 1 d gealtert wird. Die Suspension wird im Vakuum filtriert, der rostrote Rückstand dreimal mit destilliertem Wasser (je 100 mL) gewaschen und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Die Reinigung des Farbstoffs erfolgt säulenchromatographisch über grobem Kieselgel. Zunächst werden nicht umgesetzte Eduktanteile (1 und Chloranil) mit Chloroform eluiert. Das Produkt wird nach Umstellung des Laufmittels auf Chloroform/Eisessig (19:1) erhalten. Es wird nach Entfernung des Lösemittelgemischs wieder in Chloroform gelöst und über eine Glasfritte der Porengröße 3 im Vakuum filtriert. Das Lösemittel wird entfernt und der gereinigte Farbstoff abschließend über Nacht bei 110 °C getrocknet.

Ausbeute: 2.90 g (3.42 mmol, 33%)
orange-roter, pulveriger Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250 °C.

R_f (Kieselgel, CHCl₃/Eisessig 19:1): 0.30.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = 0.82 (t, ³J = 7.1 Hz, 12 H, 4 x CH₃), 1.18–1.48 (m, 32 H, 16 x CH₂), 1.96–2.01 (m, 4 H, 4 x β -CH), 2.34 (s (br), 4 H, 4 x β -CH), 5.29 (s (br), 2 H, 2 x α -CH), 9.22 (s (br), 2 H, 2 x CH_{perylene}), 9.42 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, 2 x CH_{perylene}), 10.14 ppm (s, 2 H, 2 x CH_{perylene}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 54.5, 123.4, 124.7, 124.9, 127.4, 127.9, 128.7, 129.0, 129.2, 130.9, 131.6, 133.5, 162.3 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (*E_{rel}*) = 274 (0.20), 333 (0.38), 355 (0.34), 370 (0.32), 412 (0.20), 437 (0.62), 468 nm (1.00).

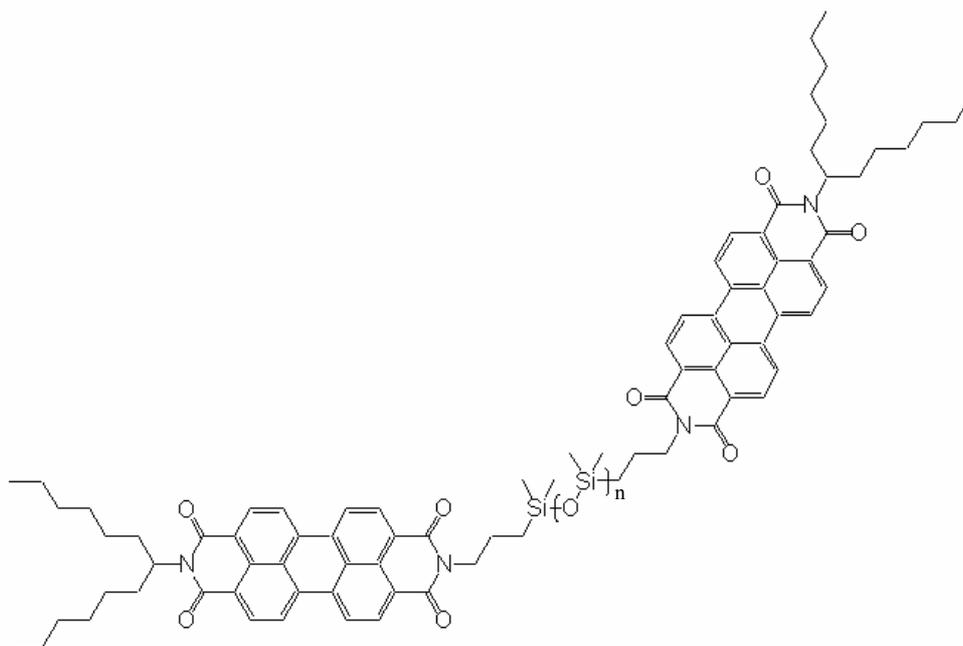
Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm): λ_{max} (*I_{rel}*) = 476 (1.00), 511 (0.59), 549 nm (0.17).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm, $E_{437\text{ nm}/1\text{ cm}}$ = 0.0039, Referenz: 1 mit Φ = 1.00): Φ = 0.50.

4.5 Synthese der Perylenbisimide auf Silikonbasis

4.5.1 Synthese der Silikon-Bichromophore

4.5.1.1 Synthese der symmetrisch substituierten Silikon-Bichromophore 7a–7g



7a–7g

Die jeweilige Anzahl n der Dimethylsiloxaneinheiten ist ein Durchschnittswert und ist bei den einzelnen Produkten angegeben. Sie variiert je nach verwendeter Synthese- und Reinigungsmethode (vgl. GPC-Analytik und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie), sodass zur besseren Übersicht in der Struktur der Produkte für n der Wert des jeweils eingesetzten Edukts (5a–5g) eingetragen ist. Wegen der Kettenlängenänderung durch die Synthese sind die Ausbeuten der polymeren Verbindungen 7b–7g nicht über ein molares Verhältnis, sondern mit der Masse des isolierten Produkts angegeben.

Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Synthese der symmetrisch substituierten Silikon-Bichromophore 7a–7g:

Methode A (Festphasensynthese)

N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**6**) wird in absolutiertem Chloroform (20–50 mL) bei 70 °C gelöst und anschließend das entsprechende aminopropylterminierte Dimethylsiloxan (Bis(propylamino)disiloxan (**5a**) bzw. PDMS (**5b-5g**)) zugegeben. Das Lösemittel wird im Vakuum vollständig destillativ entfernt und das an der Kolbenwand zurückbleibende Eduktgemisch 4 h bei 180 °C erhitzt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (410 mm x 35 mm Ø) über neutralem Aluminiumoxid mit Chloroform/Ethylacetat (100:1) und erhöhtem Druck. Die Chromatographie wird wegen der starken Adhäsion des Produkts an der Säulenmatrix ohne Unterbrechungen durchgeführt, um Ausbeuteverluste zu vermeiden.

Methode B (Synthese in Ethylenglykol)

N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**6**) wird in Ethylenglykol suspendiert, anschließend das entsprechende aminopropylterminierte Dimethylsiloxan (Bis(propylamino)disiloxan (**5a**) bzw. PDMS (**5b-5g**)) zugegeben und 2 h bei 150 °C erhitzt. Die Suspension wird im Vakuum filtriert, der zurückbleibende Feststoff dreimal mit destilliertem Wasser (je 100 mL) gewaschen und bei Raumtemperatur über Nacht getrocknet. Die säulenchromatographische Reinigung (410 mm x 35 mm Ø) erfolgt über neutralem Aluminiumoxid mit Chloroform/Ethylacetat (100:1) unter erhöhtem Druck.

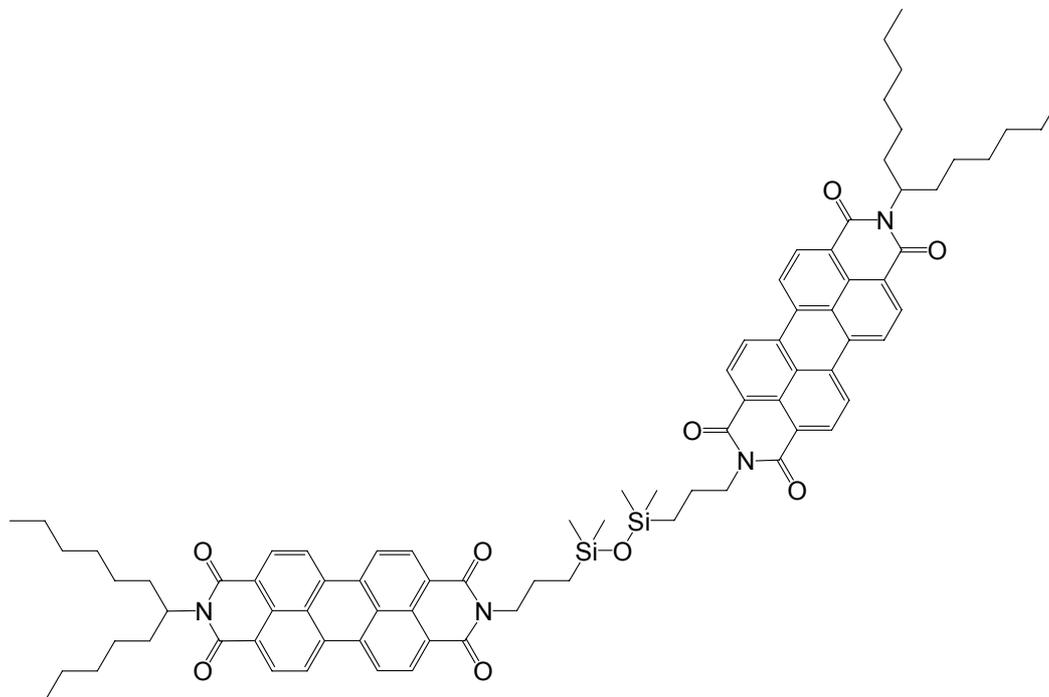
Methode C (Synthese in Toluol)

N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**6**) wird in Toluol bei Raumtemperatur suspendiert und das entsprechende aminopropylterminierte Dimethylsiloxan (Bis(propylamino)disiloxan (**5a**) bzw. PDMS (**5b-5g**)) zugegeben. Die Suspension wird 4 h bei 140 °C erhitzt, wobei sich **6** vollständig löst. Das Lösemittel wird destillativ im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff säulenchromatographisch (410 mm x 35 mm Ø) über neutralem Aluminiumoxid mit Chloroform/Ethylacetat (100:1) unter erhöhtem Druck gereinigt.

Methode D (Synthese in Imidazol)

N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**6**) wird mit Imidazol gemischt, das entsprechende aminopropylterminierte Dimethylsiloxan (Bis(propylamino)disiloxan (**5a**) bzw. PDMS (**5b-5g**)) zugegeben und die Reaktionsmischung 40 min bei 100 °C erhitzt. Zur noch lauwarmen und flüssigen Reaktionsschmelze wird zunächst Ethanol gegeben, um das Imidazol zu lösen und anschließend 2 N Salzsäure. Nach Filtration im Vakuum wird der gebildete Farbstoff über Nacht bei 100 °C getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über neutralem Aluminiumoxid mit Chloroform/Ethylacetat (100:1) als Eluent. Abschließend wird der Bichromophor über Nacht bei 100 °C getrocknet.

***N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[*N'*-(1-hexylheptyl)-*N*²-{3-[1,1,3,3-tetramethyl-3-(propyl-3-yl)-disiloxanyl}propyl}perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (7a)**



a)

N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (6) (0.502 g, 0.875 mmol) wird mit Bis(propylamino)disiloxan (5a) (0.099 g, 0.40 mmol) gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **Methode A** umgesetzt und säulenchromatographisch gereinigt (hierbei ohne erhöhten Druck).

Ausbeute: 0.438 g (0.322 mmol, 81%)
dunkelroter, pulveriger Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250 °C.

***R_f* (Aluminiumoxid, CHCl₃):** 0.40.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2951 (m), 2921 (m), 2851 (m), 2368 (w), 1695 (s), 1650 (s), 1592 (s), 1576 (s), 1507 (m), 1483 (w), 1456 (m), 1436 (m), 1403 (m), 1381 (m), 1336 (s), 1250 (s), 1217 (m), 1175 (m), 1160 (m), 1124 (m), 1106 (m), 1047 (s), 987 (s), 964 (m), 836 (s), 808 (vs), 785 (vs), 744 (vs), 719 (s), 692 (s), 677 (s), 668 cm^{-1} (s).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C): δ = 0.13 (s, 12 H, 4 x Si- CH_3), 0.71–0.73 (m, 4 H, 2 x Si- CH_2), 0.85 (t, 3J = 7.0 Hz, 12 H, 4 x CH_3), 1.23–1.40 (m, 32 H, 16 x CH_2), 1.80–1.86 (m, 4 H, 2 x Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.90–1.96 (m, 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}$), 2.19–2.25 (m, 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}$), 4.09 (t, 3J = 7.8 Hz, 4 H, 2 x N- CH_2), 5.09–5.14 (m, 2 H, 2 x $\alpha\text{-CH}$), 8.17 (d, 3J = 8.1 Hz, 4 H, 4 x $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.21 (d, 3J = 8.1 Hz, 4 H, 4 x $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.36 (d, 3J = 8.1 Hz, 4 H, 4 x $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.39 ppm (d, 3J = 7.6 Hz, 4 H, 4 x $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27 °C): δ = 0.7, 14.3, 15.7, 22.0, 22.9, 27.3, 29.5, 32.0, 32.6, 43.5, 55.2, 122.8, 123.2, 125.9, 129.0, 129.3, 131.0, 133.8, 134.0, 163.1 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (54 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 7.5 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 460 (37000), 490 (93300), 527 nm (106000 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 491 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 534 (1.00), 579 (0.63), 623 nm (0.35).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm}/1 \text{ cm}}$ = 0.0181, Referenz: 1 mit Φ = 1.00): Φ = 0.70.

GPC (THF, 40 °C, RI): M_n (g/mol) = 1170, M_w (g/mol) = 1190, M_z (g/mol) = 1210, M_{z+1} (g/mol) = 1240, PD = 1.02.

HRMS/FAB (C₈₄H₉₄N₄O₉Si₂): Ber. $m/z = 1359.6593$,
 Gef. $m/z = 1359.6603$;
 $\Delta = + 1.0$ mmu.

C₈₄H₉₄N₄O₉Si₂ [1359.8]: Ber. C 74.19, H 6.97, N 4.12;
 Gef. C 73.91, H 6.84, N 4.05.

b)

N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (6) (0.258 g, 0.450 mmol) wird mit Bis(propylamino)disiloxan (5a) (0.050 g, 0.20 mmol) in Ethylenglykol (25 mL) gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **Methode B** umgesetzt und säulenchromatographisch gereinigt (hierbei ohne erhöhten Druck). Die Reaktionstemperatur beträgt in diesem Fall 160 °C und die Reaktionsdauer 4 h.

Ausbeute: 0.047 g (0.035 mmol, 17%)
 dunkelroter, pulveriger Feststoff.

Die aufgeführte Analytik in verkürzter Form dient der Produktidentifizierung. Die vollständige Charakterisierung dieses Farbstoffs ist unter Punkt a) (Methode A) aufgeführt.

Schmelzpunkt: > 250 °C.

R_f (Aluminiumoxid, CHCl₃): 0.40.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C): δ = 0.13 (s, 12 H, 4 x Si- CH_3), 0.67–0.69 (m, 4 H, 2 x Si- CH_2), 0.86 (t, 3J = 7.0 Hz, 12 H, 4 x CH_3), 1.24–1.41 (m, 32 H, 16 x CH_2), 1.75–1.80 (m, 4 H, 2 x Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.91–1.97 (m, 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}$), 2.18–2.25 (m, 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}$), 3.98–4.01 (m, 4 H, 2 x N- CH_2), 5.07–5.12 (m, 2 H, 2 x $\alpha\text{-CH}$), 7.88 (d, 3J = 8.0 Hz, 4 H, 4 x $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 7.97 (d, 3J = 8.1 Hz, 4 H, 4 x $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.11 (d, 3J = 7.8 Hz, 4 H, 4 x $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.28 ppm (s (br), 4 H, 4 x $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

c)

N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (6) (0.508 g, 0.886 mmol) wird mit Bis(propylamino)disiloxan (5a) (0.097 g, 0.39 mmol) in Toluol (50 mL) gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **Methode C** umgesetzt und säulenchromatographisch gereinigt (hierbei ohne erhöhten Druck).

Ausbeute: 0.361 g (0.265 mmol, 68%)
dunkelroter, pulveriger Feststoff.

Die aufgeführte Analytik in verkürzter Form dient der Produktidentifizierung. Die vollständige Charakterisierung dieses Farbstoffs ist unter Punkt a) (Methode A) aufgeführt.

Schmelzpunkt: > 250 °C.

R_f (Aluminiumoxid, CHCl_3): 0.40.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = 0.13 (s, 12 H, 4 x Si-CH₃), 0.68–0.73 (m, 4 H, 2 x Si-CH₂), 0.85 (t, ³J = 7.0 Hz, 12 H, 4 x CH₃), 1.21–1.45 (m, 32 H, 16 x CH₂), 1.76–1.86 (m, 4 H, 2 x Si-CH₂-CH₂), 1.88–1.99 (m, 4 H, 4 x β -CH), 2.17–2.28 (m, 4 H, 4 x β -CH), 4.04–4.08 (m, 4 H, 2 x N-CH₂), 5.07–5.15 (m, 2 H, 2 x α -CH), 8.05 (d, ³J = 8.2 Hz, 4 H, 4 x CH_{perylene}), 8.11 (d, ³J = 8.2 Hz, 4 H, 4 x CH_{perylene}), 8.25 (d, ³J = 8.0 Hz, 4 H, 4 x CH_{perylene}), 8.35 ppm (d, ³J = 7.9 Hz, 4 H, 4 x CH_{perylene}).

d)

N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (6) (0.689 g, 1.20 mmol) wird mit Bis(propylamino)disiloxan (5a) (0.100 g, 0.402 mmol) in Imidazol (4.06 g) gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **Methode D** umgesetzt. Die Reaktionsdauer beträgt hierbei 3 h und die Reaktionstemperatur 140 °C. Zur Aufarbeitung werden Ethanol (25 mL) und 2 N Salzsäure (140 mL) verwendet. Die säulenchromatographische Reinigung (260 mm x 40 mm Ø) erfolgt über basischem Aluminiumoxid mit Chloroform/Ethanol (20:1) als Eluent.

Ausbeute: 0.504 g (0.371 mmol, 92%)
dunkelroter, pulveriger Feststoff.

Die aufgeführte Analytik in verkürzter Form dient der Produktidentifizierung. Die vollständige Charakterisierung dieses Farbstoffs ist unter Punkt a) (Methode A) aufgeführt.

Schmelzpunkt: > 250 °C.

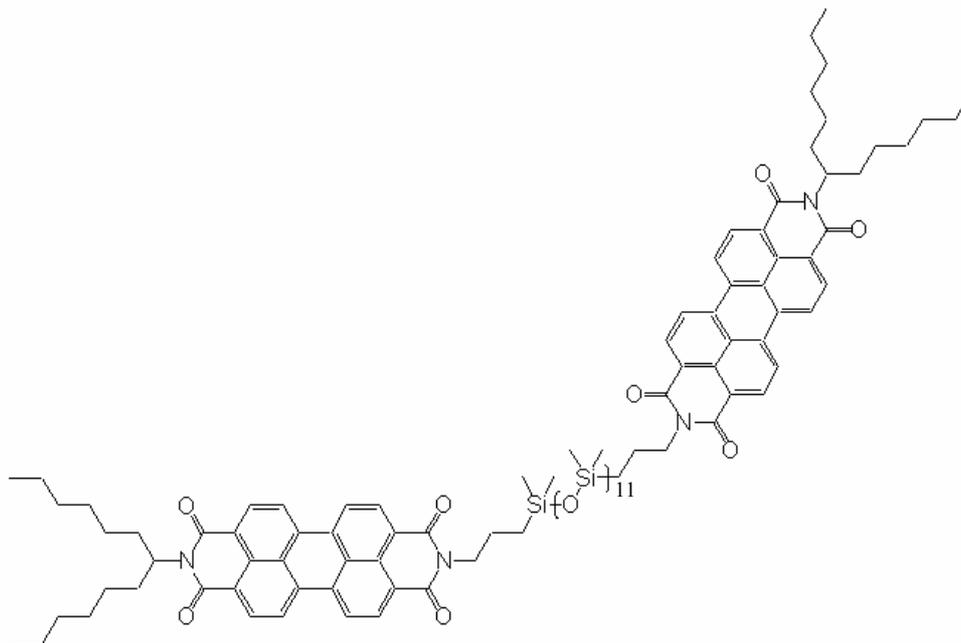
R_f (Aluminiumoxid, CHCl₃): 0.40.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = 0.13 (s, 12 H, 4 x Si-CH₃), 0.70–0.73 (m, 4 H, 2 x Si-CH₂), 0.85 (t, ³J = 6.9 Hz, 12 H, 4 x CH₃), 1.24–1.38 (m, 32 H, 16 x CH₂), 1.80–1.85 (m, 4 H, 2 x Si-CH₂-CH₂), 1.90–1.96 (m, 4 H, 4 x β -CH), 2.19–2.25 (m, 4 H, 4 x β -CH), 4.09 (t, ³J = 7.8 Hz, 4 H, 2 x N-CH₂), 5.09–5.13 (m, 2 H, 2 x α -CH), 8.15 (d, ³J = 7.8 Hz, 4 H, 4 x CH_{perylene}), 8.19 (d, ³J = 8.4 Hz, 4 H, 4 x CH_{perylene}), 8.34 (d, ³J = 7.8 Hz, 4 H, 4 x CH_{perylene}), 8.39 ppm (d, ³J = 7.8 Hz, 4 H, 4 x CH_{perylene}).

MS/MALDI⁻ (Anthracen): m/z (%) = 1358.5 (47) [M⁻].

C₈₄H₉₄N₄O₉Si₂ [1359.8]:	Ber.	C 74.19,	H 6.97,	N 4.12;
	Gef.	C 74.42,	H 6.94,	N 4.11.

***N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[*N'*-(1-hexylheptyl)-*N*²-[3-(propyl-3-yl-polydimethylsiloxanyl)propyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid}perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (7b)**



a)

N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (6) (0.253 g, 0.441 mmol) wird mit PDMS 1218 (5b) (0.267 g, 0.198 mmol bzgl. $M_n = 1350$ g/mol (GPC)) gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **Methode A** umgesetzt und säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 0.377 g
weinroter, pulveriger Feststoff.

Schmelzpunkt: 88 °C.

R_f (Aluminiumoxid, CHCl_3): 0.92.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2960 (m), 2927 (m), 2858 (w), 1696 (s), 1649 (s), 1595 (s), 1580 (m), 1508 (w), 1484 (w), 1438 (w), 1404 (m), 1382 (w), 1340 (s), 1255 (s), 1218 (w), 1176 (w), 1161 (w), 1079 (s), 1012 (vs), 860 (m), 840 (m), 790 (vs), 744 (s), 704 (m), 664 (m), 618 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = 0.05–0.07 (m, gef. 50 H, polymere O₂-Si-CH₃), 0.11–0.12 (m, gef. 9 H, 4 x CH₂-Si-CH₃), 0.67–0.71 (m, 4 H, 2 x Si-CH₂), 0.82–0.86 (m, 12 H, 4 x CH₃), 1.25–1.42 (m, 32 H, 16 x CH₂), 1.73–1.84 (m, 4 H, 2 x Si-CH₂-CH₂), 1.85–1.97 (m, 4 H, 4 x β -CH), 2.21–2.29 (m, 4 H, 4 x β -CH), 4.12–4.17 (m, 4 H, 2 x N-CH₂), 5.14–5.21 (m, 2 H, 2 x α -CH), 8.13–8.65 ppm (m, 16 H, 16 x CH_{perylene}).

Durch die polymere Uneinheitlichkeit der Polydimethylsiloxanketten handelt es sich bei den Angaben der Protonen dieser Methyleinheiten um gefundene Mittelwerte.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = 0.4, 1.3, 1.4, 1.4, 14.3, 15.8, 22.2, 22.8, 27.2, 29.5, 29.6, 29.9, 29.9, 30.4, 31.7, 32.0, 32.6, 43.6, 55.1, 123.0, 123.1, 123.3, 124.2, 126.3, 129.4, 129.6, 131.2, 131.8, 134.3, 163.3 ppm.

²⁹Si-NMR (54 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = -21.3, 8.2 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}) = 460 (0.25), 491 (0.70), 527 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 534 (1.00), 577 (0.53), 627 nm (0.20).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, $E_{491\text{ nm}/1\text{ cm}}$ = 0.0187, Referenz: 1 mit Φ = 1.00): Φ = 0.71.

GPC (THF, 40 °C, RI): M_n (g/mol) = 1950, M_w (g/mol) = 2550, M_z (g/mol) = 3720, M_{z+1} (g/mol) = 6170, PD = 1.31.

Eine elementaranalytische Bestimmung der molekularen Zusammensetzung (C, H, N) gelang wegen des uneinheitlichen polymeren Charakters der Verbindung nicht.

b)

N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (6) (0.253 g, 0.441 mmol) wird mit PDMS 1218 (5b) (0.275 g, 0.204 mmol bzgl. $M_n = 1350$ g/mol (GPC)) in Ethylenglykol (20 mL) gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **Methode B** umgesetzt und säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 0.105 g
dunkelroter, pulveriger Feststoff.

Die aufgeführte Analytik in verkürzter Form dient der Produktidentifizierung. Die vollständige Charakterisierung dieses Farbstoffs ist unter Punkt a) (**Methode A**) aufgeführt.

R_f (Aluminiumoxid, CHCl_3): 0.92.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C): $\delta = 0.06\text{--}0.07$ (m, gef. 57 H, polymere $\text{O}_2\text{-Si-CH}_3$), 0.12 (s (br), gef. 10 H, 4 x $\text{CH}_2\text{-Si-CH}_3$), 0.68–0.70 (m, 4 H, 2 x Si-CH_2), 0.83 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 12 H, 4 x CH_3), 1.19–1.42 (m, 32 H, 16 x CH_2), 1.73–1.79 (m, 4 H, 2 x $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.91 (s (br), 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}$), 2.23–2.29 (m, 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}$), 4.12–4.15 (m, 4 H, 2 x N-CH_2), 5.14–5.20 (m, 2 H, 2 x $\alpha\text{-CH}$), 8.18–8.60 ppm (m, 16 H, 16 x $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

Durch die polymere Uneinheitlichkeit der Polydimethylsiloxanketten handelt es sich bei den Angaben der Protonen dieser Methyleinheiten um gefundene Mittelwerte.

GPC (THF, 40 °C, RI): M_n (g/mol) = 2040, M_w (g/mol) = 2200, M_z (g/mol) = 2380, M_{z+1} (g/mol) = 2590, $PD = 1.08$.

c)

N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (6)

(0.253 g, 0.441 mmol) wird mit PDMS 1218 (5b) (0.269 g, 0.199 mmol bzgl. $M_n = 1350$ g/mol (GPC)) in Toluol (25 mL) gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **Methode C** umgesetzt und säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 0.099 g
dunkelroter, pulveriger Feststoff.

Die aufgeführte Analytik in verkürzter Form dient der Produktidentifizierung. Die vollständige Charakterisierung dieses Farbstoffs ist unter Punkt a) (Methode A) aufgeführt.

R_f (Aluminiumoxid, CHCl_3): 0.92.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C): $\delta = 0.05\text{--}0.07$ (m, gef. 26 H, polymere $\text{O}_2\text{-Si-CH}_3$), $0.11\text{--}0.12$ (m, gef. 9 H, 4 x $\text{CH}_2\text{-Si-CH}_3$), $0.68\text{--}0.70$ (m, 4 H, 2 x Si-CH_2), $0.82\text{--}0.87$ (m, 12 H, 4 x CH_3), $1.17\text{--}1.43$ (m, 32 H, 16 x CH_2), $1.72\text{--}1.82$ (m, 4 H, 2 x $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$), $1.86\text{--}1.97$ (m, 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}$), $2.20\text{--}2.30$ (m, 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}$), $4.11\text{--}4.14$ (m, 4 H, 2 x N-CH_2), $5.12\text{--}5.20$ (m, 2 H, 2 x $\alpha\text{-CH}$), $8.03\text{--}8.62$ ppm (m, 16 H, 16 x $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

Durch die polymere Uneinheitlichkeit der Polydimethylsiloxanketten handelt es sich bei den Angaben der Protonen dieser Methyleinheiten um gefundene Mittelwerte.

GPC (THF, 40 °C, RI): M_n (g/mol) = 1400, M_w (g/mol) = 1600, M_z (g/mol) = 1790, M_{z+1} (g/mol) = 2010, $PD = 1.14$.

d)

N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (6)

(0.240 g, 0.418 mmol) wird mit PDMS 1218 (5b) (0.447 g, 0.331 mmol bzgl. $M_n = 1350$ g/mol (GPC)) in Imidazol (3.57 g) gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **Methode D** umgesetzt und säulenchromatographisch (470 mm x 25 mm Ø) gereinigt. Zur Aufarbeitung werden Ethanol (20 mL) und 2 N Salzsäure (50 mL) verwendet.

Ausbeute: 0.125 g
dunkelroter, pulveriger Feststoff.

Die aufgeführte Analytik in verkürzter Form dient der Produktidentifizierung. Die vollständige Charakterisierung dieses Farbstoffs ist unter Punkt a) (Methode A) aufgeführt.

R_f (Aluminiumoxid, CHCl_3): 0.92.

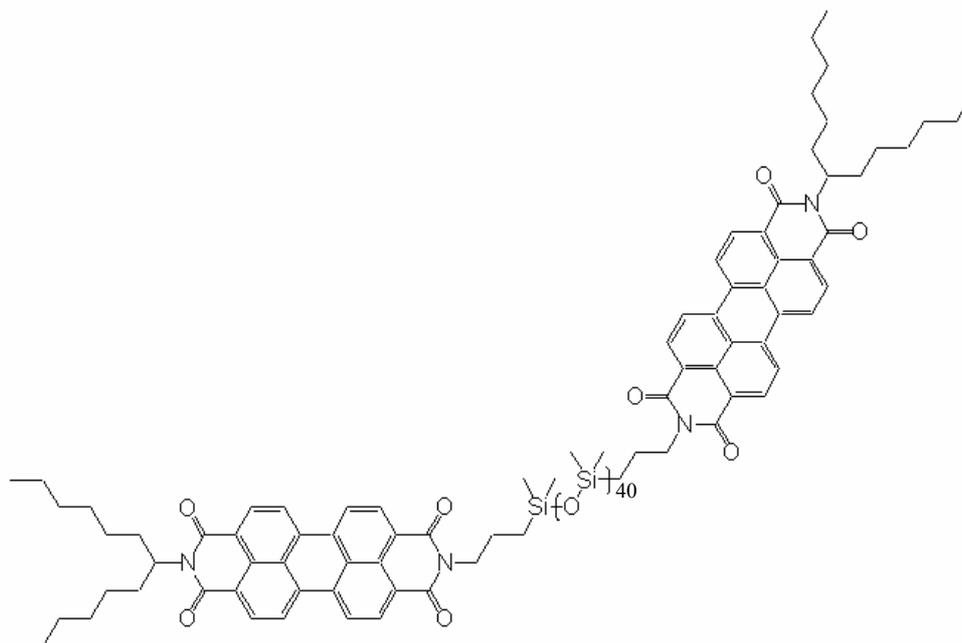
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 27 °C): $\delta = 0.06\text{--}0.08$ (m, gef. 52 H, polymere $\text{O}_2\text{-Si-CH}_3$), 0.11–0.12 (m, 12 H, 4 x $\text{CH}_2\text{-Si-CH}_3$), 0.68–0.72 (m, 4 H, 2 x Si-CH_2), 0.83 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 12 H, 4 x CH_3), 1.20–1.35 (m, 32 H, 16 x CH_2), 1.73–1.83 (m, 4 H, 2 x $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.84–1.96 (m, 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}$), 2.21–2.30 (m, 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}$), 4.16 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 4 H, 2 x N-CH_2), 5.13–5.23 (m, 2 H, 2 x $\alpha\text{-CH}$), 8.27–8.66 ppm (m, 16 H, 16 x $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

Durch die polymere Uneinheitlichkeit der Polydimethylsiloxanketten handelt es sich bei den Angaben der Protonen dieser Methyleinheiten um gefundene Mittelwerte.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 459 (34900), 490 (92900), 526 nm (139000 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$); (ϵ berechnet mit $M_n = 2050$ g/mol).

GPC (THF, 40 °C, RI): M_n (g/mol) = 2050, M_w (g/mol) = 2190, M_z (g/mol) = 2360, M_{z+1} (g/mol) = 2590, $PD = 1.07$.

N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[*N'*-(1-hexylheptyl)-*N'*-[3-(propyl-3-yl-polydimethylsiloxanyl)propyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid}perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (7c)



a)

N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (6) (6)

(0.101 g, 0.176 mmol) wird mit PDMS 3345 (5c) (0.267 g, 0.0748 mmol bzgl. $M_n = 3570$ g/mol (GPC)) gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **Methode A** umgesetzt und säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 0.214 g

weinroter, leicht gallertartiger Feststoff.

Schmelzpunkt: 84 °C.

R_f (Aluminiumoxid, CHCl_3): 0.97.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2960 (m), 2928 (w), 2857 (w), 1697 (m), 1647 (m), 1595 (m), 1578 (w), 1507 (w), 1439 (w), 1404 (m), 1343 (m), 1256 (s), 1176 (w), 1078 (s), 1008 (vs), 862 (m), 786 (vs), 746 (s), 702 (m), 661 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C): δ = 0.01–0.10 (m, gef. 163 H, polymere $\text{O}_2\text{-Si-CH}_3$), 0.11–0.13 (m, gef. 10 H, 4 x $\text{CH}_2\text{-Si-CH}_3$), 0.68–0.71 (m, 4 H, 2 x Si-CH_2), 0.83 (t, 3J = 6.9 Hz, 12 H, 4 x CH_3), 1.20–1.37 (m, 32 H, 16 x CH_2), 1.74–1.79 (m, 4 H, 2 x $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.86–1.95 (m, 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}$), 2.23–2.29 (m, 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}$), 4.13–4.17 (m, 4 H, 2 x N-CH_2), 5.15–5.21 (m, 2 H, 2 x $\alpha\text{-CH}$), 8.20–8.67 ppm (m, 16 H, 16 x $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

Durch die polymere Uneinheitlichkeit der Polydimethylsiloxanketten handelt es sich bei den Angaben der Protonen dieser Methyleinheiten um gefundene Mittelwerte.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27 °C): δ = 0.4, 1.0, 1.3, 1.4, 1.5, 14.3, 15.8, 22.2, 22.8, 27.2, 29.5, 29.6, 29.9, 29.9, 30.4, 31.7, 32.0, 32.2, 32.6, 43.6, 55.0, 123.1, 123.2, 123.4, 124.2, 126.5, 129.5, 129.7, 131.4, 132.0, 134.5, 134.7, 163.4 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (54 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = -21.2 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 460 (0.22), 490 (0.64), 527 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 490 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 534 (1.00), 577 (0.52), 625 nm (0.16).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 490 nm, $E_{490 \text{ nm}/1 \text{ cm}}$ = 0.0106, Referenz: 1 mit Φ = 1.00): Φ = 0.69.

GPC (THF, 40 °C, RI): M_n (g/mol) = 2880, M_w (g/mol) = 5720, M_z (g/mol) = 12700, M_{z+1} (g/mol) = 25500, PD = 1.99.

Eine elementaranalytische Bestimmung der molekularen Zusammensetzung (C, H, N) gelang wegen des uneinheitlichen polymeren Charakters der Verbindung nicht.

b)

N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (6) (0.190 g, 0.331 mmol) wird mit PDMS 3345 (5c) (0.499 g, 0.140 mmol bzgl. $M_n = 3570$ g/mol (GPC)) in Ethylenglykol (20 mL) gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **Methode B** umgesetzt und säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 0.191 g
weinroter, leicht gallertartiger Feststoff.

Die aufgeführte Analytik in verkürzter Form dient der Produktidentifizierung. Die vollständige Charakterisierung dieses Farbstoffs ist unter Punkt a) (**Methode A**) aufgeführt.

R_f (Aluminiumoxid, CHCl_3): 0.97.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C): $\delta = 0.06\text{--}0.07$ (m, gef. 178 H, polymere $\text{O}_2\text{-Si-CH}_3$), 0.11 (s, gef. 9 H, 4 x $\text{CH}_2\text{-Si-CH}_3$), 0.68–0.71 (m, 4 H, 2 x Si-CH_2), 0.83 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 12 H, 4 x CH_3), 1.18–1.41 (m, 32 H, 16 x CH_2), 1.74–1.79 (m, 4 H, 2 x $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.85–1.94 (m, 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}$), 2.23–2.29 (m, 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}$), 4.13–4.18 (m, 4 H, 2 x N-CH_2), 5.16–5.21 (m, 2 H, 2 x $\alpha\text{-CH}$), 8.34–8.68 ppm (m, 16 H, 16 x $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

Durch die polymere Uneinheitlichkeit der Polydimethylsiloxanketten handelt es sich bei den Angaben der Protonen dieser Methyleinheiten um gefundene Mittelwerte.

GPC (THF, 40 °C, RI): M_n (g/mol) = 3410, M_w (g/mol) = 4730, M_z (g/mol) = 6800, M_{z+1} (g/mol) = 9820, $PD = 1.39$.

d)

N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (6)

(0.239 g, 0.417 mmol) wird mit PDMS 3345 (5c) (0.285 g, 0.0798 mmol bzgl. $M_n = 3570$ g/mol (GPC)) in Imidazol (2.55 g) gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **Methode D** umgesetzt und säulenchromatographisch (260 mm x 30 mm Ø) gereinigt. Zur Aufarbeitung werden Ethanol (15 mL) und 2 N Salzsäure (50 mL) verwendet.

Ausbeute: 0.078 g
 weinroter, leicht gallertartiger Feststoff.

Die aufgeführte Analytik in verkürzter Form dient der Produktidentifizierung. Die vollständige Charakterisierung dieses Farbstoffs ist unter Punkt a) (Methode A) aufgeführt.

R_f (Aluminiumoxid, CHCl_3): 0.97.

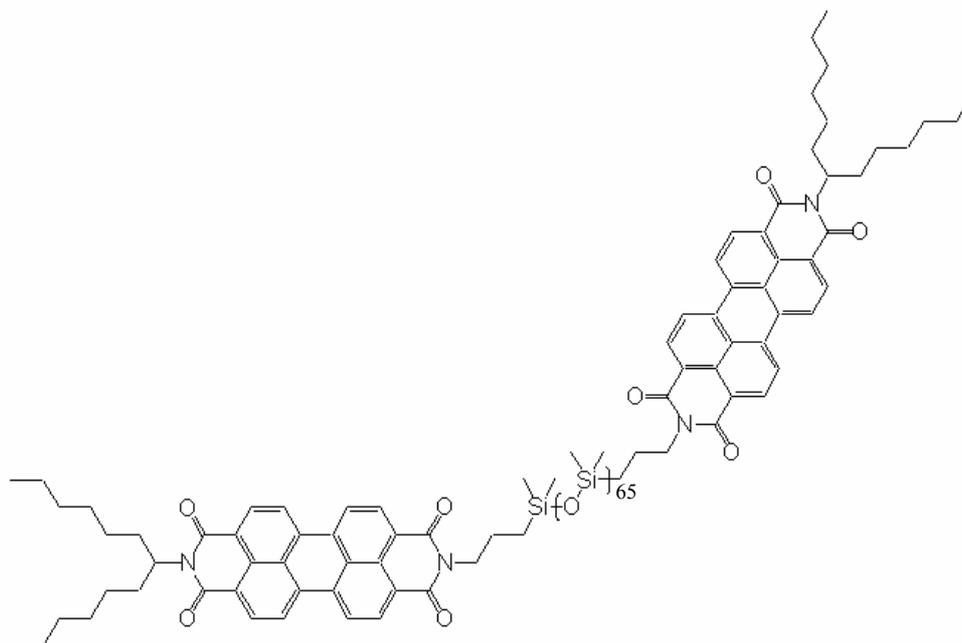
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 27 °C): $\delta = 0.06\text{--}0.08$ (m, gef. 148 H, polymere $\text{O}_2\text{-Si-CH}_3$), 0.11 (s, 12 H, 4 x $\text{CH}_2\text{-Si-CH}_3$), 0.67–0.72 (m, 4 H, 2 x Si-CH_2), 0.83 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 12 H, 4 x CH_3), 1.25–1.39 (m, 32 H, 16 x CH_2), 1.73–1.81 (m, 4 H, 2 x $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.85–1.91 (m, 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}$), 2.21–2.30 (m, 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}$), 4.16 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 4 H, 2 x N-CH_2), 5.15–5.22 (m, 2 H, 2 x $\alpha\text{-CH}$), 8.38–8.60 ppm (m, 16 H, 16 x $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

Durch die polymere Uneinheitlichkeit der Polydimethylsiloxanketten handelt es sich bei den Angaben der Protonen dieser Methyleinheiten um gefundene Mittelwerte.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 459 (35600), 490 (96500), 526 nm (156000 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$);
 (ϵ berechnet mit $M_n = 3770$ g/mol).

GPC (THF, 40 °C, RI): M_n (g/mol) = 3770, M_w (g/mol) = 4300, M_z (g/mol) = 4980, M_{z+1} (g/mol) = 5890, $PD = 1.14$.

N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[*N'*-(1-hexylheptyl)-*N'*-[3-(propyl-3-yl-polydimethylsiloxanyl)propyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid}perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**7d**)



a)

N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**6**) (0.190 g, 0.331 mmol) wird mit PDMS 5000 (**5d**) (0.751 g, 0.151 mmol bzgl. $M_n = 4990$ g/mol (GPC)) gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **Methode A** umgesetzt und säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 0.591 g
weinroter, leicht gallertartiger Feststoff.

Schmelzpunkt: 82 °C.

R_f (Aluminiumoxid, CHCl_3): 0.93.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2962 (m), 2929 (w), 2859 (w), 1699 (w), 1648 (m), 1596 (w), 1579 (w), 1508 (vw), 1440 (w), 1404 (w), 1344 (w), 1257 (s), 1081 (s), 1009 (vs), 863 (m), 787 (vs), 747 (m), 702 (m), 661 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C): δ = 0.00–0.10 (m, gef. 256 H, polymere $\text{O}_2\text{-Si-CH}_3$), 0.11–0.14 (m, 12 H, 4 x $\text{CH}_2\text{-Si-CH}_3$), 0.68–0.71 (m, 4 H, 2 x Si-CH_2), 0.83 (t, 3J = 7.0 Hz, 12 H, 4 x CH_3), 1.20–1.40 (m, 32 H, 16 x CH_2), 1.74–1.80 (m, 4 H, 2 x $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.86–1.94 (m, 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}$), 2.23–2.29 (m, 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}$), 4.16–4.18 (m, 4 H, 2 x N-CH_2), 5.16–5.21 (m, 2 H, 2 x $\alpha\text{-CH}$), 8.37–8.69 ppm (m, 16 H, 16 x $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

Durch die polymere Uneinheitlichkeit der Polydimethylsiloxanketten handelt es sich bei den Angaben der Protonen dieser Methyleinheiten um gefundene Mittelwerte.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27 °C): δ = 0.4, 1.0, 1.3, 1.4, 1.5, 14.3, 15.8, 22.2, 22.8, 27.2, 29.5, 29.6, 29.9, 29.9, 30.4, 31.7, 32.0, 32.2, 32.6, 43.6, 55.1, 123.0, 123.1, 123.4, 124.2, 126.3, 129.4, 129.6, 131.3, 131.9, 134.3, 134.5, 163.3 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (54 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = -21.2 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 460 (0.26), 490 (0.65), 527 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 490 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 534 (1.00), 576 (0.51), 625 nm (0.14).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 490 nm, $E_{490 \text{ nm}/1 \text{ cm}}$ = 0.0079, Referenz: 1 mit Φ = 1.00): Φ = 0.67.

GPC (THF, 40 °C, RI): M_n (g/mol) = 3910, M_w (g/mol) = 8170, M_z (g/mol) = 16500, M_{z+1} (g/mol) = 27500, PD = 2.09.

Eine elementaranalytische Bestimmung der molekularen Zusammensetzung (C, H, N) gelang wegen des uneinheitlichen polymeren Charakters der Verbindung nicht.

b)

N-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (6) (0.191 g, 0.333 mmol) wird mit PDMS 5000 (5d) (0.747 g, 0.150 mmol bzgl. $M_n = 4990$ g/mol (GPC)) in Ethylenglykol (20 mL) gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **Methode B** umgesetzt und säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 0.082 g
weinroter, leicht gallertartiger Feststoff.

Die aufgeführte Analytik in verkürzter Form dient der Produktidentifizierung. Die vollständige Charakterisierung dieses Farbstoffs ist unter Punkt a) (**Methode A**) aufgeführt.

R_f (Aluminiumoxid, CHCl_3): 0.93.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 27 °C): $\delta = 0.06\text{--}0.08$ (m, gef. 138 H, polymere $\text{O}_2\text{-Si-CH}_3$), 0.12 (s, gef. 9 H, 4 x $\text{CH}_2\text{-Si-CH}_3$), 0.67–0.72 (m, 4 H, 2 x Si-CH_2), 0.84 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 12 H, 4 x CH_3), 1.18–1.41 (m, 32 H, 16 x CH_2), 1.71–1.80 (m, 4 H, 2 x $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.85–1.96 (m, 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}$), 2.21–2.31 (m, 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}$), 4.13–4.16 (m, 4 H, 2 x N-CH_2), 5.15–5.22 (m, 2 H, 2 x $\alpha\text{-CH}$), 8.19–8.61 ppm (m, 16 H, 16 x $\text{CH}_{\text{perylen}}$).

Durch die polymere Uneinheitlichkeit der Polydimethylsiloxanketten handelt es sich bei den Angaben der Protonen dieser Methyleinheiten um gefundene Mittelwerte.

GPC (THF, 40 °C, RI): M_n (g/mol) = 3350, M_w (g/mol) = 4310, M_z (g/mol) = 6280, M_{z+1} (g/mol) = 10400, $PD = 1.29$.

d)

N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (6) (0.464 g, 0.809 mmol) wird mit PDMS 5000 (5d) (4.01 g, 0.804 mmol bzgl. $M_n = 4990$ g/mol (GPC)) in Imidazol (15.01 g) gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **Methode D** umgesetzt und säulenchromatographisch gereinigt. Zur Aufarbeitung werden Ethanol (86 mL) und 2 N Salzsäure (100 mL) verwendet.

Ausbeute: 0.082 g
weinroter, leicht gallertartiger Feststoff.

Die aufgeführte Analytik in verkürzter Form dient der Produktidentifizierung. Die vollständige Charakterisierung dieses Farbstoffs ist unter Punkt a) (Methode A) aufgeführt.

R_f (Aluminiumoxid, CHCl_3): 0.93.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C): $\delta = 0.00\text{--}0.15$ (m, gef. 249 H, polymere $\text{O}_2\text{-Si-CH}_3$), $0.68\text{--}0.71$ (m, 4 H, $2 \times \text{Si-CH}_2$), 0.83 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), $1.23\text{--}1.40$ (m, 32 H, $16 \times \text{CH}_2$), $1.75\text{--}1.80$ (m, 4 H, $2 \times \text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$), $1.85\text{--}1.92$ (m, 4 H, $4 \times \beta\text{-CH}$), $2.23\text{--}2.29$ (m, 4 H, $4 \times \beta\text{-CH}$), 4.17 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 4 H, $2 \times \text{N-CH}_2$), $5.16\text{--}5.21$ (m, 2 H, $2 \times \alpha\text{-CH}$), $8.44\text{--}8.70$ ppm (m, 16 H, $16 \times \text{CH}_{\text{perylene}}$).

Durch die polymere Uneinheitlichkeit der Polydimethylsiloxanketten handelt es sich bei den Angaben der Protonen dieser Methyleinheiten um gefundene Mittelwerte.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 459 (29900), 489 (81200), 526 nm (133000 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$); (ϵ berechnet mit $M_n = 5690$ g/mol).

GPC (THF, 40 °C, RI): M_n (g/mol) = 5690, M_w (g/mol) = 7860, M_z (g/mol) = 12100, M_{z+1} (g/mol) = 21400, $PD = 1.38$.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = 0.00–0.16 (m, gef. 544 H, polymere O₂-Si-CH₃), 0.68–0.71 (m, 4 H, 2 x Si-CH₂), 0.83 (t, ³J = 7.0 Hz, 12 H, 4 x CH₃), 1.19–1.41 (m, 32 H, 16 x CH₂), 1.75–1.81 (m, 4 H, 2 x Si-CH₂-CH₂), 1.85–1.91 (m, 4 H, 4 x β -CH), 2.23–2.29 (m, 4 H, 4 x β -CH), 4.17–4.20 (m, 4 H, 2 x N-CH₂), 5.17–5.22 (m, 2 H, 2 x α -CH), 8.56–8.71 ppm (m, 16 H, 16 x CH_{perylene}).

Durch die polymere Uneinheitlichkeit der Polydimethylsiloxanketten handelt es sich bei den Angaben der Protonen dieser Methyleinheiten um gefundene Mittelwerte.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = 0.4, 1.0, 1.3, 1.4, 1.5, 14.3, 14.4, 15.9, 22.3, 22.8, 22.9, 27.2, 29.5, 29.6, 29.9, 29.9, 30.4, 31.7, 32.0, 32.2, 32.6, 43.6, 55.1, 123.2, 123.2, 123.5, 124.2, 126.5, 126.6, 129.6, 129.8, 131.5, 134.5, 134.8, 163.5 ppm.

²⁹Si-NMR (54 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = -21.3 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}) = 459 (0.22), 490 (0.63), 527 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 490 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 533 (1.00), 576 (0.51), 625 nm (0.13).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 490 nm, $E_{490\text{ nm}/1\text{ cm}}$ = 0.0159, Referenz: 1 mit Φ = 1.00): Φ = 0.76.

GPC (THF, 40 °C, RI): M_n (g/mol) = 5400, M_w (g/mol) = 20120, M_z (g/mol) = 49200, M_{z+1} (g/mol) = 85100, PD = 3.73.

Eine elementaranalytische Bestimmung der molekularen Zusammensetzung (C, H, N) gelang wegen des uneinheitlichen polymeren Charakters der Verbindung nicht.

b)

N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (6) (0.105 g, 0.183 mmol) wird mit PDMS 130160 (5e) (1.04 g, 0.0794 mmol bzgl. $M_n = 13100$ g/mol (GPC)) in Ethylenglykol (20 mL) gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **Methode B** umgesetzt und säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 0.108 g
weinroter, leicht gallertartiger Feststoff.

Die aufgeführte Analytik in verkürzter Form dient der Produktidentifizierung. Die vollständige Charakterisierung dieses Farbstoffs ist unter Punkt a) (Methode A) aufgeführt.

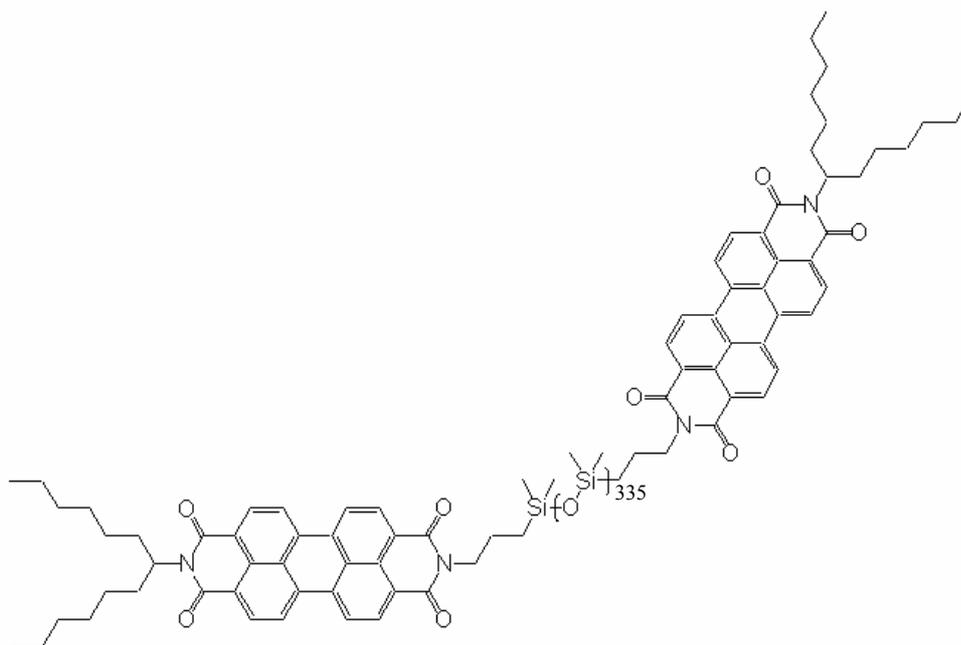
R_f (Aluminiumoxid, CHCl_3): 0.94.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C): $\delta = 0.06\text{--}0.14$ (m, polymere $\text{O}_2\text{-Si-CH}_3$), $0.68\text{--}0.71$ (m, Si-CH_2), 0.84 (t, $^3J = 6.9$ Hz, CH_3), $1.20\text{--}1.41$ (m, CH_2), $1.75\text{--}1.80$ (m, $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$), $1.86\text{--}1.93$ (m, $\beta\text{-CH}$), $2.24\text{--}2.30$ (m, $\beta\text{-CH}$), $4.15\text{--}4.18$ (m, N-CH_2), $5.17\text{--}5.22$ (m, $\alpha\text{-CH}$), $8.37\text{--}8.68$ ppm (m, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

Wegen der erheblichen Molekülgröße und damit unvollständiger Relaxation der Moleküle während der routinemäßigen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Messung sind die Integralwerte nicht mehr verlässlich und weichen von den berechneten Werten deutlich ab. Sie sind deshalb nicht angegeben.

GPC (THF, 40 °C, RI): M_n (g/mol) = 6460, M_w (g/mol) = 10700, M_z (g/mol) = 22000, M_{z+1} (g/mol) = 40600, $PD = 1.65$.

N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[*N'*-(1-hexylheptyl)-*N*²-[3-(propyl-3-yl-polydimethylsiloxanyl)propyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid}perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (7f)



a)

N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (6) (0.026 g, 0.045 mmol) wird mit PDMS 25000 (5f) (0.503 g, 0.0220 mmol bzgl. $M_n = 22900$ g/mol (GPC)) gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **Methode A** umgesetzt und säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 0.362 g
weinroter, gallertartiger Feststoff.

R_f (Aluminiumoxid, CHCl_3): 0.93.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2961$ (w), 1698 (vw), 1648 (vw), 1595 (vw), 1412 (vw), 1343 (vw), 1257 (s), 1078 (s), 1009 (vs), 864 (m), 786 (vs), 700 (m), 685 (m), 660 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C): δ = 0.00–0.16 (m, polymere $\text{O}_2\text{-Si-CH}_3$), 0.69–0.72 (m, Si-CH_2), 0.83 (t, 3J = 7.0 Hz, CH_3), 1.19–1.40 (m, CH_2), 1.76–1.81 (m, $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.85–1.91 (m, $\beta\text{-CH}$), 2.23–2.29 (m, $\beta\text{-CH}$), 4.18–4.21 (m, N-CH_2), 5.17–5.21 (m, $\alpha\text{-CH}$), 8.58–8.72 ppm (m, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

Wegen der erheblichen Molekülgröße und damit unvollständiger Relaxation der Moleküle während der routinemäßigen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Messung sind die Integralwerte nicht mehr verlässlich und weichen von den berechneten Werten deutlich ab. Sie sind deshalb nicht angegeben.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27 °C): δ = 0.4, 0.6, 1.0, 1.3, 1.5, 14.3, 14.4, 15.9, 22.3, 22.8, 22.9, 27.2, 29.5, 29.6, 29.9, 29.9, 30.4, 31.7, 32.0, 32.2, 32.6, 43.6, 55.0, 123.2, 123.3, 123.6, 126.7, 126.8, 129.7, 129.8, 131.7, 134.9, 163.6 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (54 MHz, CDCl_3 , 27 °C): δ = -21.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 459 (0.22), 490 (0.61), 526 nm (1.00).

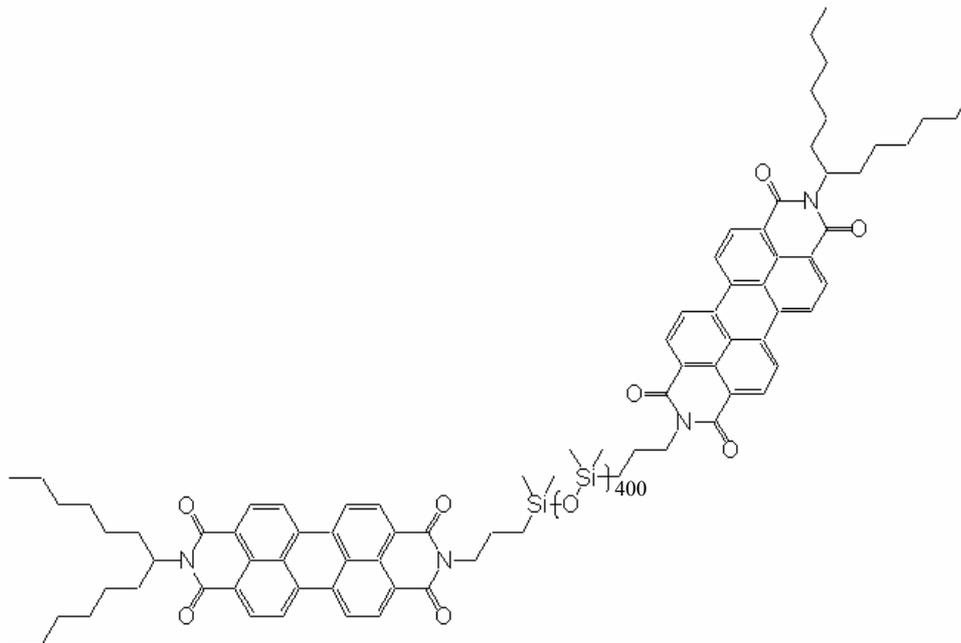
Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 490 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 533 (1.00), 576 (0.51), 623 nm (0.13).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 490 nm, $E_{490 \text{ nm}/1 \text{ cm}}$ = 0.0115, Referenz: 1 mit Φ = 1.00): Φ = 0.76.

GPC (THF, 40 °C, RI): M_n (g/mol) = 22300, M_w (g/mol) = 47000, M_z (g/mol) = 88100, M_{z+1} (g/mol) = 144000, PD = 2.11.

Eine elementaranalytische Bestimmung der molekularen Zusammensetzung (C, H, N) gelang wegen des uneinheitlichen polymeren Charakters der Verbindung nicht.

N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[*N'*-(1-hexylheptyl)-*N*²-[3-(propyl-3-yl-polydimethylsiloxanyl)propyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid}perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**7g**)



a)

N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**6**) (0.028 g, 0.049 mmol) wird mit PDMS 30000 (**5g**) (0.609 g, 0.0210 mmol bzgl. $M_n = 29000$ g/mol (GPC)) gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **Methode A** umgesetzt und säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 0.456 g
weinroter, gallertartiger Feststoff mit Fließeigenschaft bei längerem Stehen.

R_f (Aluminiumoxid, CHCl_3): 0.94.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2963$ (w), 2906 (w), 1738 (w), 1727 (w), 1443 (w), 1413 (w), 1366 (w), 1258 (s), 1079 (s), 1009 (vs), 864 (m), 787 (vs), 701 (m), 685 (m), 661 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C): δ = 0.00–0.17 (m, polymere $\text{O}_2\text{-Si-CH}_3$), 0.69–0.72 (m, Si-CH_2), 0.83 (t, 3J = 7.0 Hz, CH_3), 1.19–1.38 (m, CH_2), 1.76–1.82 (m, $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.84–1.90 (m, $\beta\text{-CH}$), 2.23–2.28 (m, $\beta\text{-CH}$), 4.18–4.21 (m, N-CH_2), 5.17–5.21 (m, $\alpha\text{-CH}$), 8.61–8.73 ppm (m, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

Wegen der erheblichen Molekülgröße und damit unvollständiger Relaxation der Moleküle während der routinemäßigen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Messung sind die Integralwerte nicht mehr verlässlich und weichen von den berechneten Werten deutlich ab. Sie sind deshalb nicht angegeben.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27 °C): δ = 0.4, 0.6, 1.0, 1.3, 1.5, 14.3, 14.4, 15.9, 22.3, 22.8, 22.9, 27.2, 29.5, 29.6, 29.9, 30.0, 30.5, 31.7, 32.0, 32.2, 32.6, 43.6, 55.0, 123.3, 123.4, 123.6, 126.7, 126.8, 129.7, 129.8, 131.7, 135.0, 163.6 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (54 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = -21.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 458 (0.24), 489 (0.62), 526 nm (1.00).

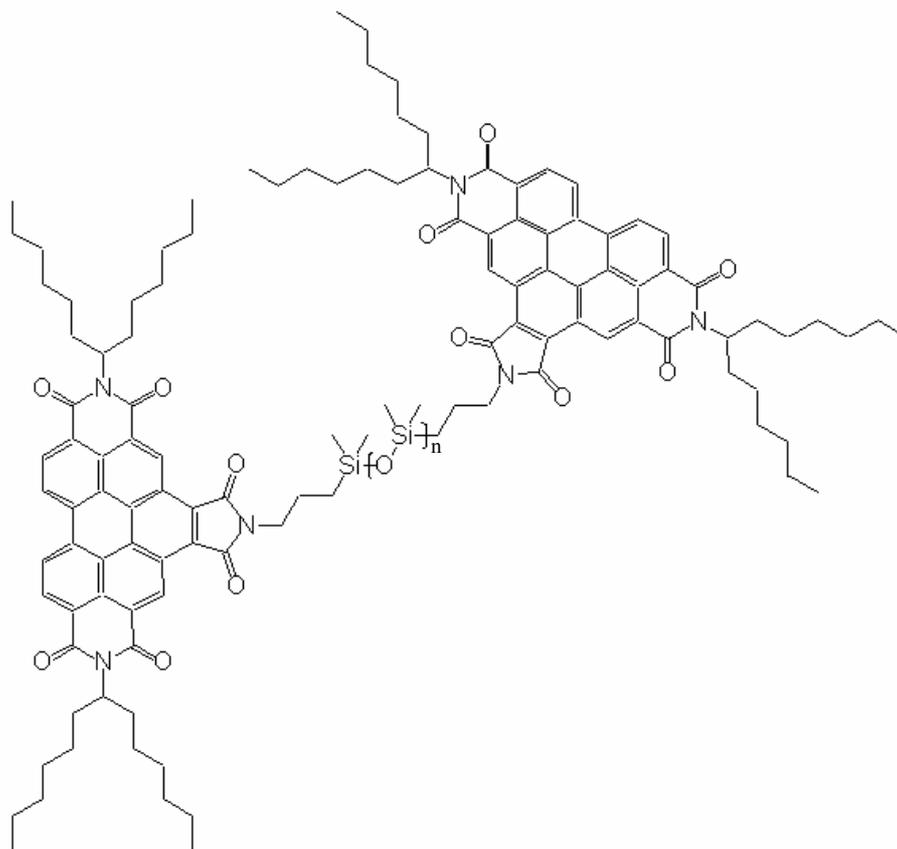
Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 489 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 534 (1.00), 576 (0.50), 624 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 489 nm, $E_{489 \text{ nm/1 cm}}$ = 0.011, Referenz: 1 mit Φ = 1.00): Φ = 0.71.

GPC (THF, 40 °C, RI): M_n (g/mol) = 32600, M_w (g/mol) = 69800, M_z (g/mol) = 148000, M_{z+1} (g/mol) = 273000, PD = 2.14.

Eine elementaranalytische Bestimmung der molekularen Zusammensetzung (C, H, N) gelang wegen des uneinheitlichen polymeren Charakters der Verbindung nicht.

4.5.1.2 Synthese der symmetrisch substituierten Silikon-Bichromophore 9a–9d



9a–9d

Die jeweilige Anzahl n der Dimethylsiloxaneinheiten ist ein Durchschnittswert und ist bei den einzelnen Produkten angegeben. Sie variiert je nach verwendeter Synthese- und Reinigungsmethode (vgl. GPC-Analytik und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie), sodass zur besseren Übersicht in der Struktur der Produkte für n der Wert des jeweils eingesetzten Edukts (**9a–9d**) eingetragen ist. Wegen der Kettenlängenänderung durch die Synthese sind die Ausbeuten der polymeren Verbindungen **9b–9d** nicht über ein molares Verhältnis, sondern mit der Masse des isolierten Produkts angegeben.

Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Synthese der symmetrisch substituierten Silikon-Bichromophore 9a–9d:

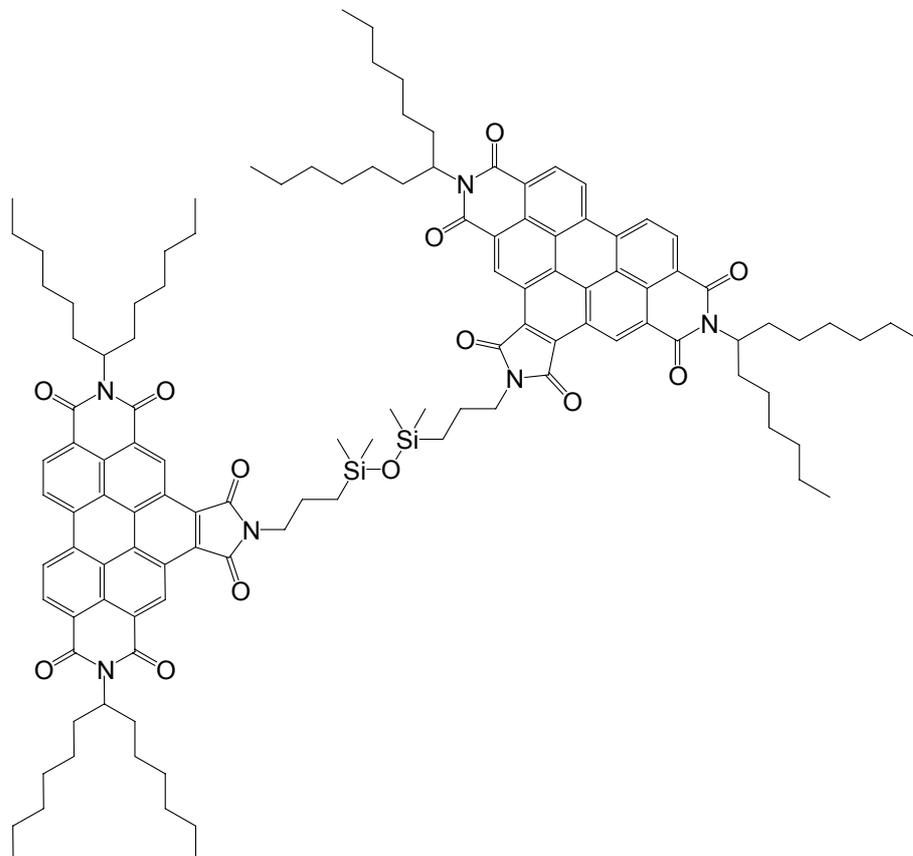
Methode A (Festphasensynthese)

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bisimid-11,12-anhydrid (**8**) wird in absolutiertem Chloroform (20 mL) bei Raumtemperatur gelöst und anschließend das entsprechende aminopropylterminierte Dimethylsiloxan (Bis(propylamino)disiloxan (**5a**) bzw. PDMS (**5b-5d**)) zugegeben. Das Lösemittel wird im Vakuum vollständig destillativ entfernt und das an der Kolbenwand zurückbleibende Eduktgemisch 4 h bei 180 °C erhitzt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über feinem Kieselgel mit Dichlormethan/*n*-Pentan (1:1) als Eluent.

Methode B (Synthese in Toluol)

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bisimid-11,12-anhydrid (**8**) und das entsprechende aminopropylterminierte Dimethylsiloxan (Bis(propylamino)disiloxan (**5a**) bzw. PDMS (**5b-5d**)) werden in Toluol bei Raumtemperatur gelöst und anschließend 4 h bei 140 °C erhitzt. Das Lösemittel wird im Vakuum destillativ entfernt und der zurückbleibende Feststoff säulenchromatographisch (200 mm x 25 mm Ø) über grobem Kieselgel mit Chloroform/*n*-Pentan (10:1) gereinigt.

*N*²,*N*³-Bis(1-hexylheptyl)-*N*¹-[*N*^{2'},*N*^{3'}-bis(1-hexylheptyl)-*N*^{1'}-(3-[1,1,3,3-tetramethyl-3-(propyl-3-yl)disiloxanyl]propyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3:8,9:11,12-hexacarbonsäure-trisimid]benzo[*ghi*]perylene-2,3:8,9:11,12-hexacarbonsäuretrisimid (9a)



a)

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bisimid-11,12-anhydrid (**8**) (0.200 g, 0.236 mmol) wird mit Bis(propylamino)disiloxan (**5a**) (0.027 g, 0.11 mmol) gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **Methode A** umgesetzt und säulenchromatographisch (590 mm x 40 mm Ø) gereinigt.

Ausbeute: 0.102 g (0.0534 mmol, 49%)
leuchtend oranger, pulveriger Feststoff.

Schmelzpunkt: >250 °C.

R_f (Kieselgel, CH₂Cl₂/*n*-Pentan 1:1): 0.35.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954 (m), 2925 (m), 2856 (m), 1765 (w), 1738 (w), 1707 (s), 1663 (vs), 1626 (m), 1595 (m), 1525 (w), 1454 (m), 1440 (m), 1413 (m), 1398 (m), 1364 (s), 1315 (vs), 1273 (m), 1252 (m), 1239 (m), 1217 (m), 1174 (m), 1075 (m), 1018 (m), 960 (m), 946 (m), 843 (m), 810 (s), 792 (s), 776 (m), 764 (s), 744 (m), 724 (m), 658 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.35 (s, 12 H, 4 x Si-CH₃), 0.82–1.01 (m, 28 H, 2 x Si-CH₂ + 8 x CH₃), 1.25–1.58 (m, 64 H, 32 x CH₂), 1.99–2.22 (m, 12 H, 2 x Si-CH₂-CH₂ + 8 x β -CH), 2.24–2.40 (m, 8 H, 8 x β -CH), 3.83 (s (br), 4 H, 2 x N-CH₂), 5.12–5.25 (m, 4 H, 4 x α -CH), 8.05–8.77 ppm (m, 12 H, 12 x CH_{perylene}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = 0.8, 14.4, 16.2, 22.7, 22.9, 27.5, 29.6, 29.9, 32.1, 32.5, 42.0, 55.5, 122.5, 126.3, 167.0 ppm.

²⁹Si-NMR (54 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = 8.0 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 373 (52530), 415 (25070), 438 (60170), 467 nm (71870 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 438 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 476 (0.65), 552 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 438 nm, $E_{438\text{ nm}/1\text{ cm}}$ = 0.0132, Referenz: 1 mit Φ = 1.00): Φ = 0.43.

GPC (THF, 40 °C, RI): M_n (g/mol) = 1830, M_w (g/mol) = 1890, M_z (g/mol) = 1940, M_{z+1} (g/mol) = 1980, PD = 1.03.

C₁₁₈H₁₄₄N₆O₁₃Si₂ [1910.6]:	Ber.	C 74.18,	H 7.60,	N 4.40;
	Gef.	C 74.27,	H 7.37,	N 4.32.

b)

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bisimid-11,12-anhydrid (**8**) (0.151 g, 0.178 mmol) wird mit Bis(propylamino)disiloxan (**5a**) (0.020 g, 0.080 mmol) in Toluol (5 mL) gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **Methode B** umgesetzt und säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 0.080 g (0.042 mmol, 53%)
leuchtend oranger, pulveriger Feststoff.

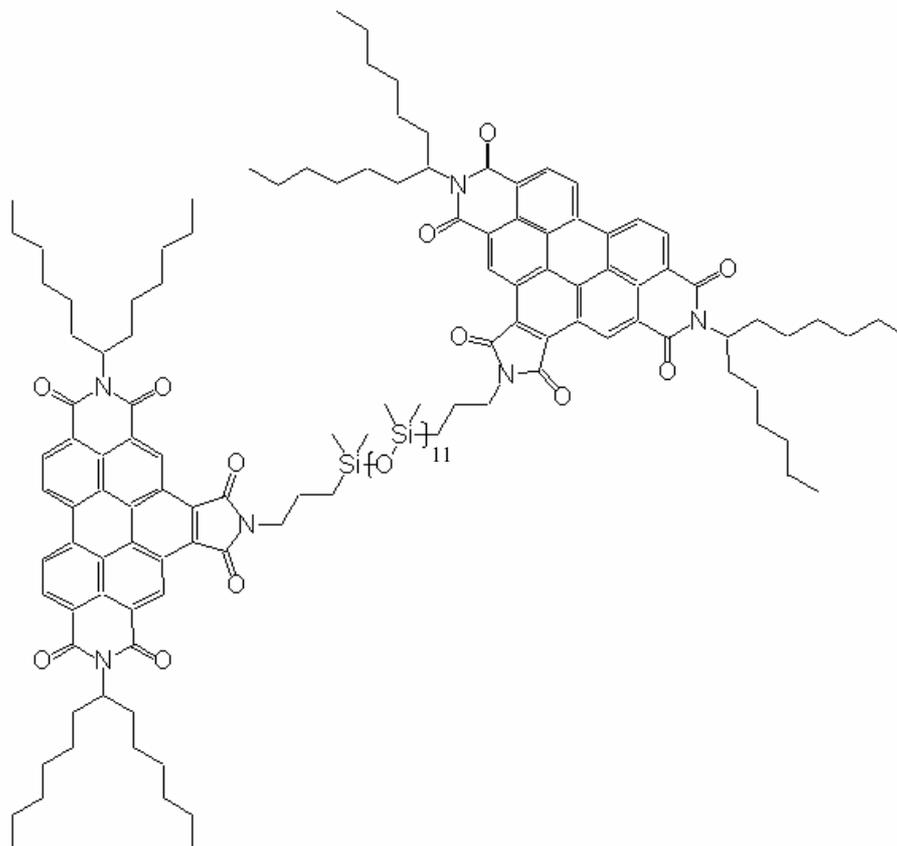
Die aufgeführte Analytik in verkürzter Form dient der Produktidentifizierung. Die vollständige Charakterisierung dieses Farbstoffs ist unter Punkt a) (Methode A) aufgeführt.

Schmelzpunkt: >250 °C.

R_f (Kieselgel, CHCl₃/*n*-Pentan 10:1): 0.76.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = 0.36 (s, 12 H, 4 x Si-CH₃), 0.83–1.01 (m, 28 H, 2 x Si-CH₂ + 8 x CH₃), 1.25–1.62 (m, 64 H, 32 x CH₂), 1.96–2.22 (m, 12 H, 2 x Si-CH₂-CH₂ + 8 x β -CH), 2.31 (s (br), 8 H, 8 x β -CH), 3.80 (s (br), 4 H, 2 x N-CH₂), 5.18 (s (br), 4 H, 4 x α -CH), 7.88–8.73 ppm (m, 12 H, 12 x CH_{perylene}).

*N*²,*N*³-Bis(1-hexylheptyl)-*N*¹-{*N*²,*N*³'-bis(1-hexylheptyl)-*N*¹'-[3-(propyl-3-yl-polydimethylsiloxanyl)propyl]benzo[*ghi*]perylene-2,3:8,9:11,12-hexacarbonsäure-trisimid}benzo[*ghi*]perylene-2,3:8,9:11,12-hexacarbonsäuretrisimid (**9b**)



a)

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bisimid-11,12-anhydrid (**8**) (0.102 g, 0.120 mmol) wird mit PDMS 1218 (**9b**) (0.077 g, 0.057 mmol bzgl. $M_n = 1350$ g/mol (GPC)) gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **Methode A** umgesetzt und säulenchromatographisch (640 mm x 45 mm Ø) gereinigt.

Ausbeute: 0.087 g
gelb-oranger Feststoff.

Schmelzpunkt: 170 °C.

R_f (Kieselgel, CH₂Cl₂/*n*-Pentan 1:1): 0.70.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2958 (m), 2925 (m), 2856 (m), 1764 (w), 1708 (s), 1665 (s), 1625 (w), 1595 (w), 1524 (w), 1457 (w), 1413 (m), 1398 (m), 1364 (s), 1317 (s), 1258 (vs), 1175 (w), 1014 (vs), 945 (m), 863 (m), 792 (vs), 764 (vs), 744 (s), 726 (m), 698 (m), 659 cm^{-1} (s).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C): δ = 0.07–0.27 (m, gef. 59 H, polymere Si- CH_3), 0.71–0.91 (m, 28 H, 2 x Si- CH_2 + 8 x CH_3), 1.17–1.62 (m, 64 H, 32 x CH_2), 1.90–2.13 (m, 12 H, 2 x Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ + 8 x $\beta\text{-CH}$), 2.33–2.53 (m, 8 H, 8 x $\beta\text{-CH}$), 3.96–4.05 (m, 4 H, 2 x N- CH_2), 5.28–5.39 (m, 4 H, 4 x $\alpha\text{-CH}$), 8.56–8.68 (m, 3 H, 3 x $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.84–9.19 ppm (m, 9 H, 9 x $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

Durch die polymere Uneinheitlichkeit der Polydimethylsiloxanketten handelt es sich bei den Angaben der Protonen dieser Methyleinheiten um gefundene Mittelwerte.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27 °C): δ = 0.4, 0.5, 1.3, 1.4, 1.5, 1.5, 14.3, 14.3, 22.9, 22.9, 27.4, 29.6, 29.6, 29.9, 32.1, 32.7, 55.6, 122.0, 122.9, 123.5, 125.8, 126.7, 127.0, 129.8, 130.5, 131.8, 167.5 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (54 MHz, CDCl_3 , 22 °C): δ = -21.2, 8.2 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 274 (0.61), 372 (0.77), 415 (0.36), 438 (0.79), 467 nm (1.00).

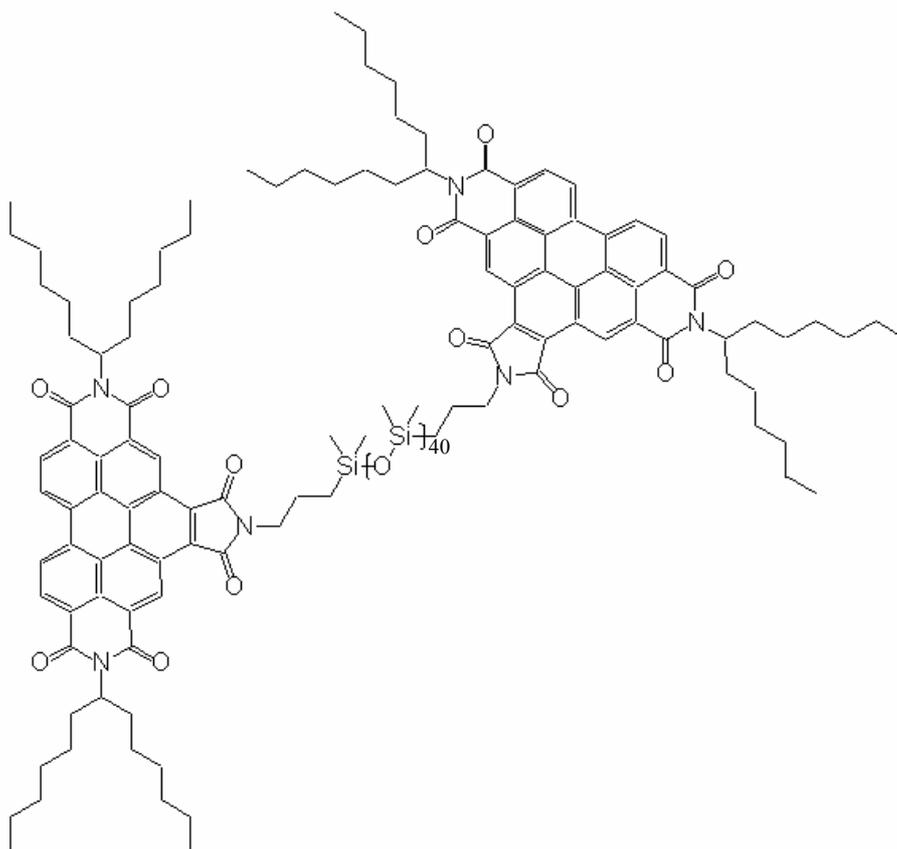
Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 438 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 476 (0.68), 514 (0.68), 554 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 438 nm, $E_{438 \text{ nm}/1 \text{ cm}}$ = 0.0104, Referenz: 1 mit Φ = 1.00): Φ = 0.37.

GPC (THF, 40 °C, RI): M_n (g/mol) = 2040, M_w (g/mol) = 2210, M_z (g/mol) = 2420, M_{z+1} (g/mol) = 2670, PD = 1.08.

Eine elementaranalytische Bestimmung der molekularen Zusammensetzung (C, H, N) gelang wegen des uneinheitlichen polymeren Charakters der Verbindung nicht.

*N*²,*N*³-Bis(1-hexylheptyl)-*N*¹-{*N*²,*N*³-bis(1-hexylheptyl)-*N*¹'-[3-(propyl-3-yl-polydimethylsiloxanyl)propyl]benzo[*ghi*]perylene-2,3:8,9:11,12-hexacarbonsäure-trisimid}benzo[*ghi*]perylene-2,3:8,9:11,12-hexacarbonsäuretrisimid (9c)



a)

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bisimid-11,12-anhydrid (8) (0.104 g, 0.122 mmol) wird mit PDMS 3345 (9c) (0.185 g, 0.0518 mmol bzgl. $M_n = 3570$ g/mol (GPC)) gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **Methode A** umgesetzt und säulenchromatographisch (590 mm x 40 mm Ø) gereinigt.

Ausbeute: 0.178 g
gelb-oranger Feststoff.

Schmelzpunkt: 116 °C.

R_f (Kieselgel, CH₂Cl₂/*n*-Pentan 1:1): 0.70.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2960 (m), 2926 (w), 2856 (w), 1763 (vw), 1710 (m), 1666 (m), 1625 (vw), 1595 (w), 1522 (vw), 1457 (w), 1413 (w), 1398 (w), 1365 (w), 1318 (m), 1257 (s), 1080 (s), 1010 (vs), 946 (w), 864 (m), 788 (vs), 764 (s), 748 (s), 698 (m), 659 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C): δ = 0.08–0.26 (m, gef. 196 H, polymere Si- CH_3), 0.71–0.79 (m, 4 H, 2 x Si- CH_2), 0.80–0.92 (m, 24 H, 8 x CH_3), 1.17–1.64 (m, 64 H, 32 x CH_2), 1.90–2.13 (m, 12 H, 2 x Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ + 8 x $\beta\text{-CH}$), 2.34–2.51 (m, 8 H, 8 x $\beta\text{-CH}$), 3.96–4.05 (m, 4 H, 2 x N- CH_2), 5.27–5.38 (m, 4 H, 4 x $\alpha\text{-CH}$), 8.82–9.17 ppm (m, 12 H, 12 x $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

Durch die polymere Uneinheitlichkeit der Polydimethylsiloxanketten handelt es sich bei den Angaben der Protonen dieser Methyleinheiten um gefundene Mittelwerte.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27 °C): δ = 0.4, 1.0, 1.3, 1.3, 1.4, 1.5, 14.3, 14.3, 15.8, 22.9, 27.3, 29.5, 29.9, 32.1, 32.7, 41.7, 55.5, 122.9, 123.7, 127.3, 130.0, 130.7, 132.8, 168.1 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (54 MHz, CDCl_3 , 23 °C): δ = -21.2 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 274 (0.51), 373 (0.68), 411 (0.28), 436 (0.69), 466 nm (1.00).

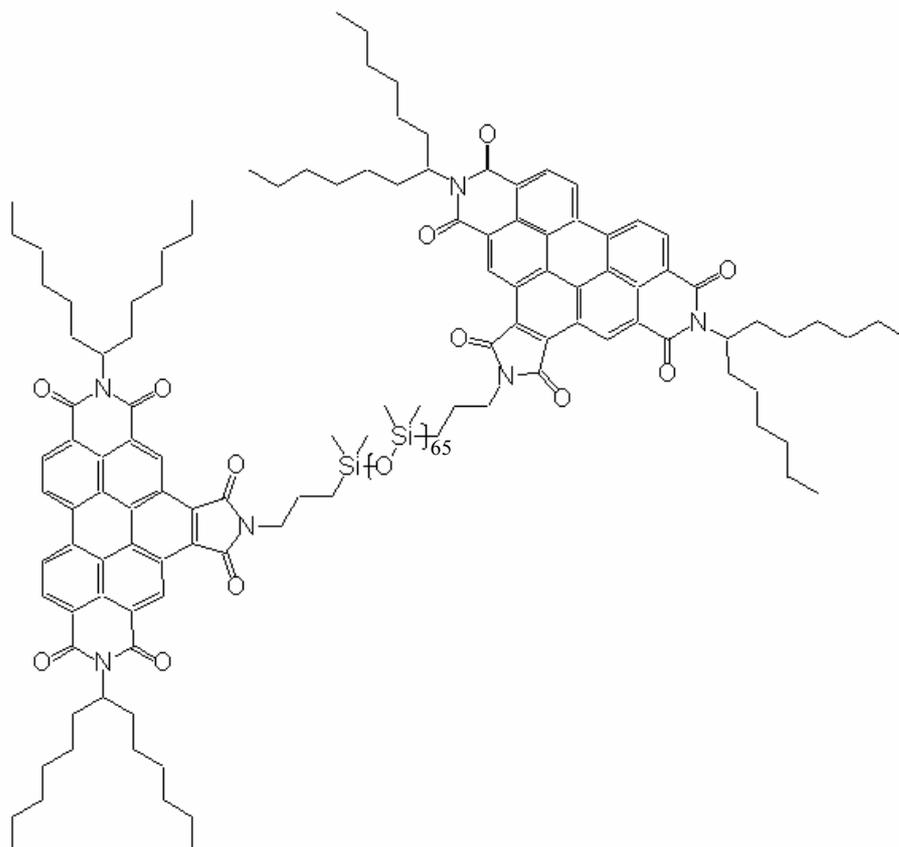
Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 436 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 476 (1.00), 510 (0.76), 549 nm (0.52).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 436 nm, $E_{436 \text{ nm}/1 \text{ cm}}$ = 0.0161, Referenz: 1 mit Φ = 1.00): Φ = 0.31.

GPC (THF, 40 °C, RI): M_n (g/mol) = 3250, M_w (g/mol) = 4730, M_z (g/mol) = 7330, M_{z+1} (g/mol) = 10800, PD = 1.46.

Eine elementaranalytische Bestimmung der molekularen Zusammensetzung (C, H, N) gelang wegen des uneinheitlichen polymeren Charakters der Verbindung nicht.

*N*²,*N*³-Bis(1-hexylheptyl)-*N*¹-{*N*²,*N*³'-bis(1-hexylheptyl)-*N*¹'-[3-(propyl-3-yl-polydimethylsiloxanyl)propyl]benzo[*ghi*]perylene-2,3:8,9:11,12-hexacarbonsäure-trisimid}benzo[*ghi*]perylene-2,3:8,9:11,12-hexacarbonsäuretrisimid (**9d**)



a)

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bisimid-11,12-anhydrid (**8**) (0.102 g, 0.120 mmol) wird mit PDMS 5000 (**9d**) (0.277 g, 0.0555 mmol bzgl. $M_n = 4990$ g/mol (GPC)) gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **Methode A** umgesetzt und säulenchromatographisch (640 mm x 45 mm Ø) gereinigt.

Ausbeute: 0.270 g
gelb-oranger Feststoff.

Schmelzpunkt: 104 °C.

R_f (Kieselgel, CH₂Cl₂/*n*-Pentan 1:1): 0.53.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2962 (m), 2927 (w), 2857 (w), 1738 (w), 1712 (m), 1667 (m), 1626 (vw), 1596 (vw), 1462 (w), 1443 (w), 1414 (w), 1399 (w), 1366 (w), 1319 (w), 1258 (s), 1217 (w), 1080 (s), 1010 (vs), 946 (w), 864 (m), 787 (vs), 700 (m), 686 (m), 659 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C): δ = 0.08–0.26 (m, gef. 265 H, polymere Si- CH_3), 0.72–0.80 (m, 4 H, 2 x Si- CH_2), 0.81–0.95 (m, 24 H, 8 x CH_3), 1.17–1.61 (m, 64 H, 32 x CH_2), 1.91–2.00 (m, 4 H, 2 x Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 2.00–2.15 (m, 8 H, 8 x $\beta\text{-CH}$), 2.34–2.52 (m, 8 H, 8 x $\beta\text{-CH}$), 3.97–4.07 (m, 4 H, 2 x N- CH_2), 5.27–5.40 (m, 4 H, 4 x $\alpha\text{-CH}$), 8.78–9.14 ppm (m, 12 H, 12 x $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

Durch die polymere Uneinheitlichkeit der Polydimethylsiloxanketten handelt es sich bei den Angaben der Protonen dieser Methyleinheiten um gefundene Mittelwerte.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27 °C): δ = 0.4, 1.0, 1.3, 1.3, 1.4, 1.5, 14.3, 15.8, 22.9, 27.4, 29.6, 29.9, 32.1, 32.7, 41.7, 55.6, 122.9, 123.6, 127.3, 129.9, 130.6, 132.5, 168.0 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (54 MHz, CDCl_3 , 27 °C): δ = -21.6 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 274 (0.55), 374 (0.68), 411 (0.30), 436 (0.69), 466 nm (1.00).

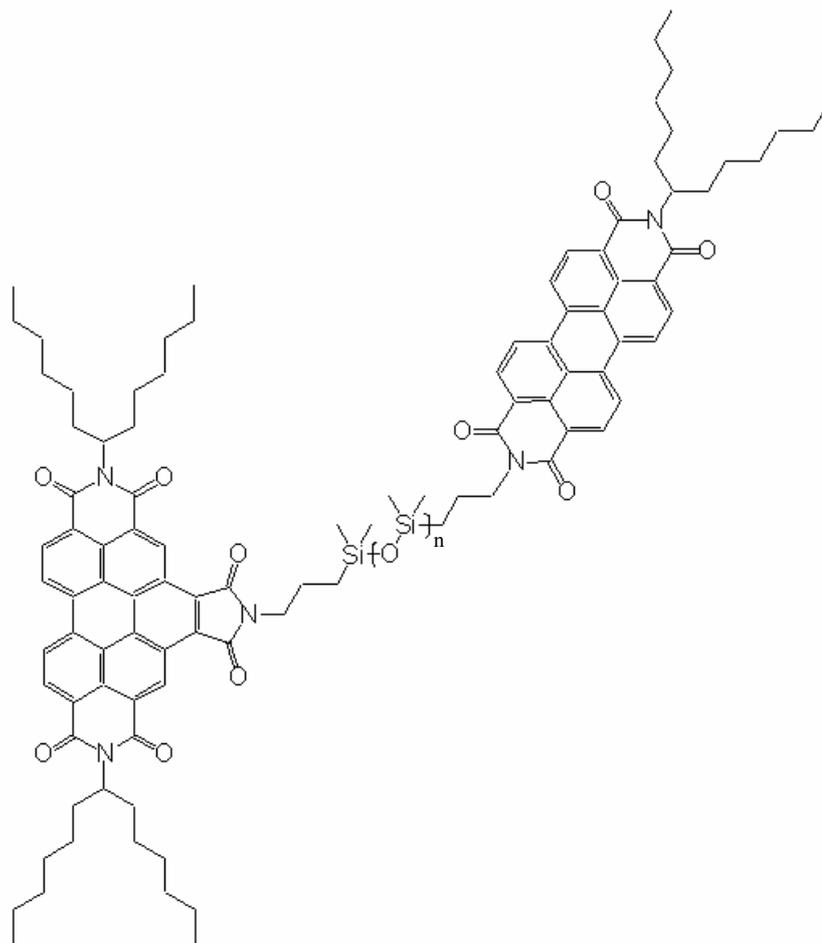
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 477 (1.00), 510 (0.73), 546 nm (0.42).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm, $E_{436 \text{ nm}/1 \text{ cm}} = 0.011$, Referenz: 1 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.26$.

GPC (THF, 40 °C, RI): M_n (g/mol) = 4540, M_w (g/mol) = 7990, M_z (g/mol) = 14000, M_{z+1} (g/mol) = 21400, $PD = 1.76$.

Eine elementaranalytische Bestimmung der molekularen Zusammensetzung (C, H, N) gelang wegen des uneinheitlichen polymeren Charakters der Verbindung nicht.

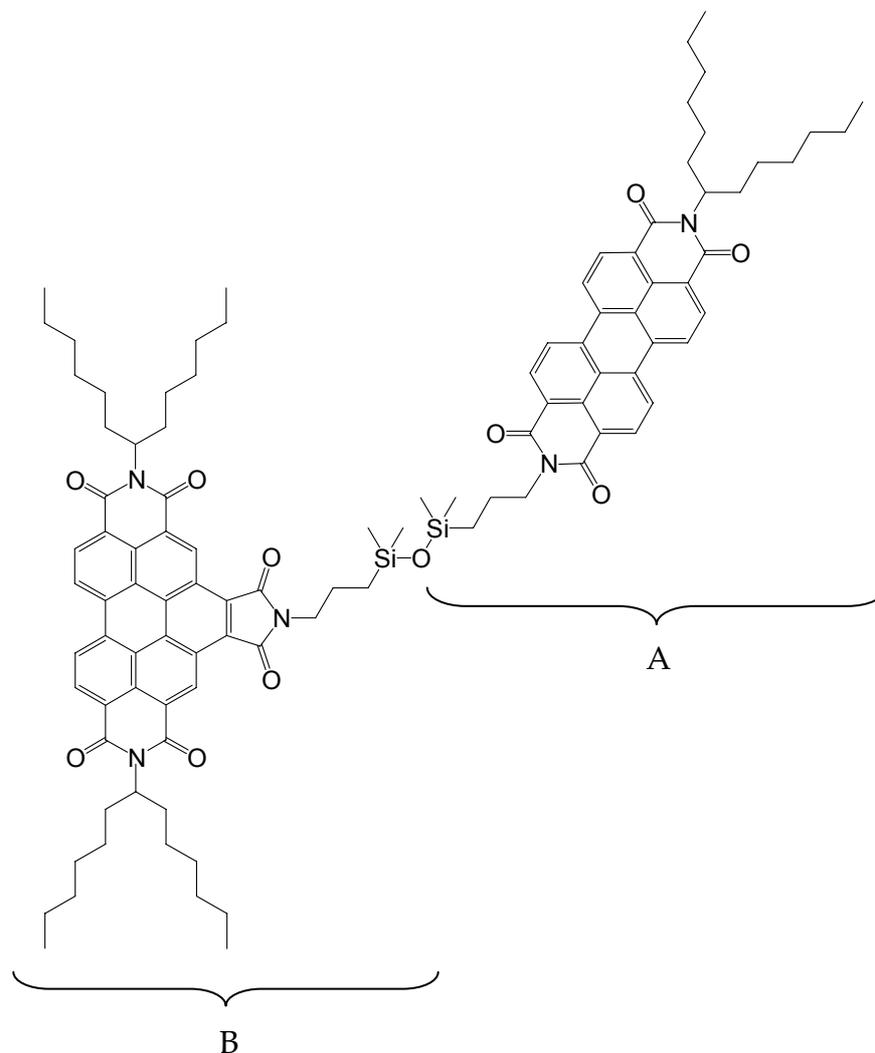
4.5.1.3 Synthese der asymmetrisch substituierten Silikon-Bichromophore



10a, 10b

Die jeweilige Anzahl n der Dimethylsiloxaneinheiten ist ein Durchschnittswert und ist bei den einzelnen Produkten angegeben. Wie bei den symmetrisch substituierten Silikon-Bichromophoren **7a–7g** und **9a–9d** in Kapitel 5.1.1.1 und 5.1.1.2 ist in der Struktur der Produkte für n der Wert des jeweils eingesetzten Edukts (**5a** bzw. **5b**) eingetragen. Wegen der Kettenlängenänderung durch die Synthese ist die Ausbeute der polymeren Verbindung **10b** nicht über ein molares Verhältnis, sondern mit der Masse des isolierten Produkts angegeben.

*N*²,*N*³-Bis(1-hexylheptyl)-*N*'-[*N*-(1-hexylheptyl)-*N*'-{3-[1,1,3,3-tetramethyl-3-(propyl-3-yl)disiloxanyl]propyl}perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid]benzo[*ghi*]perylene-2,3:8,9:11,12-hexacarbonsäuretrisimid (10a)



N-{3-[3-(3-Aminopropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl]propyl}-*N*'-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**18**) (0.153 g, 0.190 mmol) und *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3:8,9:11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bisimid-11,12-anhydrid (**8**) (0.196 g, 0.231 mmol) werden in Toluol (15 mL) bei Raumtemperatur suspendiert und anschließend 4.5 h bei 140 °C erhitzt. Das Lösemittel wird destillativ im Vakuum entfernt und der Farbstoff säulenchromatographisch (410 mm x 35 mm Ø) über neutralem Aluminiumoxid mit Chloroform/Ethylacetat (100:1) gereinigt.

Ausbeute: 0.096 g (0.059 mmol, 31%)
hellroter, pulveriger Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250 °C.

***R_f* (Aluminiumoxid, Chloroform/Ethylacetat 100:1):** 0.98.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956 (m), 2923 (m), 2855 (m), 1764 (w), 1699 (s), 1658 (vs), 1594 (s), 1578 (m), 1523 (w), 1456 (m), 1436 (m), 1404 (s), 1363 (s), 1338 (s), 1315 (vs), 1272 (m), 1252 (s), 1174 (m), 1123 (m), 1050 (m), 945 (m), 838 (s), 809 (vs), 786 (s), 765 (s), 745 (vs), 723 (m), 659 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = 0.24 + 0.25 (2 x s, gesamt 12 H, 4 x Si-CH₃/A + B), 0.72–0.75 (m, 2 H, Si-CH₂/A), 0.81–0.84 (m, 2 H, Si-CH₂/B), 0.90 (t, ³J = 6.8 Hz, 18 H, 6 x CH₃), 1.21–1.63 (m, 48 H, 24 x CH₂), 1.88–1.94 (m, 2 H, Si-CH₂-CH₂/A), 1.97–2.03 (m, 2 H, 2 x β -CH/A), 2.03–2.15 (m, 6 H, Si-CH₂-CH₂/B + 4 x β -CH/B), 2.24–2.31 (m, 2 H, 2 x β -CH/A), 2.35–2.48 (m, 4 H, 4 x β -CH/B), 3.86–3.89 (m, 2 H, N-CH₂/A), 3.94–4.01 (m, 2 H, N-CH₂/B), 5.12–5.17 (m, 1 H, α -CH/A), 5.27–5.37 (m, 2 H, 2 x α -CH/B), 7.19–7.26 (m, 2 H, 2 x CH_{perylene}), 7.34–7.42 (m, 2 H, 2 x CH_{perylene}), 7.67–7.80 (m, 2 H, 2 x CH_{perylene}), 7.98–8.08 (m, 2 H, 2 x CH_{perylene}), 8.21–8.38 (m, 2 H, 2 x CH_{perylene}), 8.52–8.67 (m, 2 H, 2 x CH_{perylene}), 9.58–9.78 ppm (m, 2 H, 2 x CH_{perylene}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = 0.8, 0.8, 14.4, 14.4, 15.9, 16.0, 21.8, 22.7, 22.9, 22.9, 27.4, 27.5, 29.6, 29.6, 29.9, 29.9, 32.1, 32.2, 32.5, 32.6, 41.8, 43.9, 55.1, 55.5, 121.4, 121.5, 121.8, 122.5, 122.7, 123.6, 124.4, 124.7, 125.8, 126.7, 127.8, 128.5, 129.8, 131.5, 132.3, 132.5, 162.2, 167.5 ppm.

²⁹Si-NMR (54 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = 8.0 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 374 (32450), 439 (34100), 467 (49650), 493 (28530), 533 nm (37390 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 467 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 536 (0.77), 576 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 490 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 534 (0.85), 578 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 435 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 536 (0.73), 575 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 467 nm, $E_{467\text{ nm/1 cm}}$ = 0.0076, Referenz: 1 mit Φ = 1.00): Φ = 0.71.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 490 nm, $E_{490\text{ nm/1 cm}}$ = 0.0043, Referenz: 1 mit Φ = 1.00): Φ = 0.77.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 435 nm, $E_{435\text{ nm/1 cm}}$ = 0.0049, Referenz: 1 mit Φ = 1.00): Φ = 0.61.

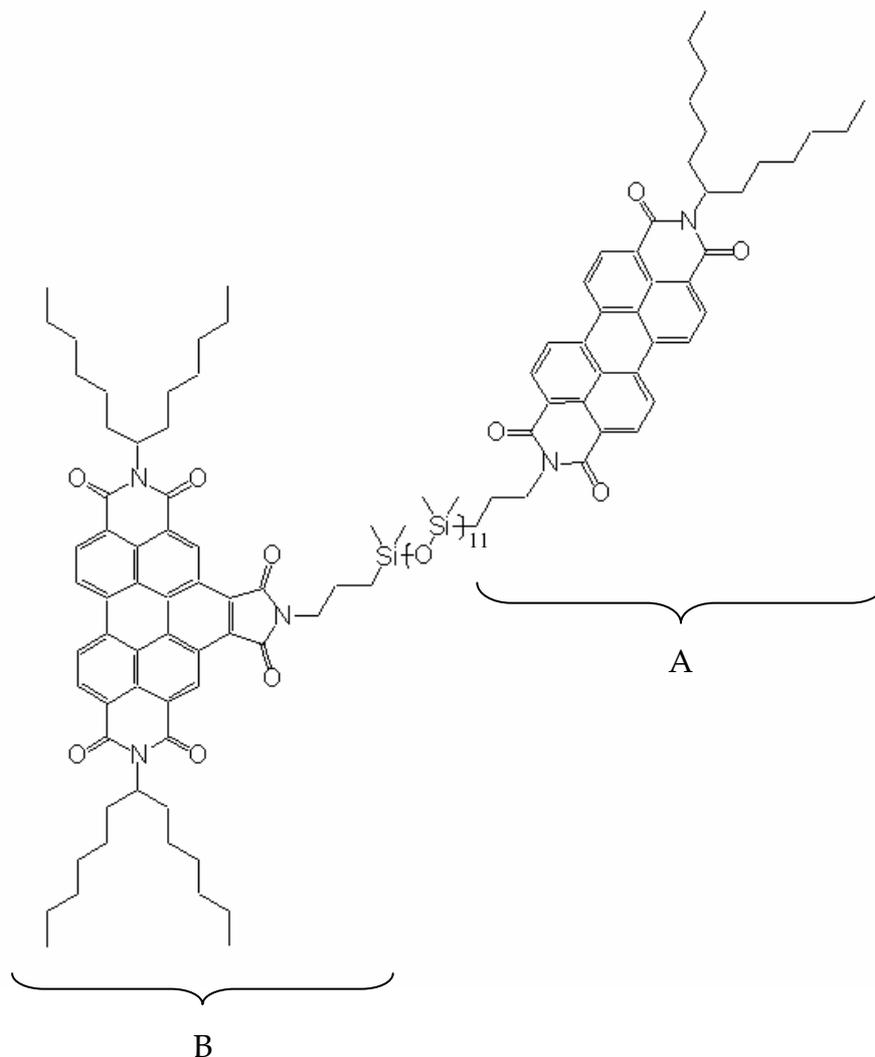
GPC (THF, 40 °C, RI): M_n (g/mol) = 1500, M_w (g/mol) = 1560, M_z (g/mol) = 1600, M_{z+1} (g/mol) = 1640, PD = 1.04.

HRMS/FAB⁺ (C₁₀₁H₁₁₉N₅O₁₁Si₂):

Ber.	m/z = 1634.8478,
Gef.	m/z = 1634.8491;
	Δ = + 1.3 mmu.

C₁₀₁H₁₁₉N₅O₁₁Si₂ [1635.2]:	Ber.	C 74.18,	H 7.34,	N 4.28;
	Gef.	C 74.19,	H 7.42,	N 4.20.

*N*²,*N*³-Bis(1-hexylheptyl)-*N*¹-{*N*-(1-hexylheptyl)-*N*¹-[3-(propyl-3-yl-polydimethylsiloxanyl)propyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid}benzo[*ghi*]-perylene-2,3:8,9:11,12-hexacarbonsäuretrisimid (10b)



N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (6) (0.126 g, 0.220 mmol) und *N,N*'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bisimid-11,12-anhydrid (8) (0.188 g, 0.221 mmol) werden in absolutiertem Chloroform (30 mL) bei 70 °C gelöst und anschließend wird PDMS 1218 (5b) (0.268 g, 0.199 mmol bzgl. $M_n = 1350$ g/mol (GPC)) zugegeben. Das Lösemittel wird im Vakuum vollständig destillativ entfernt und das an der Kolbenwand zurückbleibende Eduktgemisch 4 h bei 180 °C erhitzt. Die Reinigung des gebildeten Farbstoffs erfolgt zweimal säulenchromatographisch

(670 mm x 50 mm Ø) über feinem Kieselgel mit Chloroform/Dichlormethan (1:1) als Eluent.

Ausbeute: 0.167 g
hellroter, leicht gallertartiger Feststoff.

Schmelzpunkt: 106 °C.

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1:1): 0.32.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956 (m), 2923 (m), 2855 (m), 1765 (w), 1699 (s), 1659 (s), 1594 (m), 1578 (w), 1457 (w), 1437 (w), 1404 (m), 1363 (m), 1339 (s), 1316 (s), 1257 (s), 1175 (w), 1015 (vs), 945 (w), 838 (m), 792 (vs), 765 (s), 745 (s), 698 (m), 659 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C): δ = 0.06–0.21 (m, gef. 41 H, polymere Si- CH_3), 0.68–0.78 (m, 4 H, Si- CH_2/A + Si- CH_2/B), 0.79–0.92 (m, 18 H, 6 x CH_3), 1.14–1.61 (m, 48 H, 24 x CH_2), 1.72–1.84 (m, 2 H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2/\text{A}$), 1.86–2.11 (m, 8 H, 2 x $\beta\text{-CH}/\text{A}$ + Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2/\text{B}$ + 4 x $\beta\text{-CH}/\text{B}$), 2.22–2.32 (m, 2 H, 2 x $\beta\text{-CH}/\text{A}$), 2.33–2.49 (m, 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}/\text{B}$), 3.94–3.96 (m, 2 H, N- CH_2/A), 4.14–4.16 (m, 2 H, N- CH_2/B), 5.14–5.21 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}/\text{A}$), 5.26–5.40 (m, 2 H, 2 x $\alpha\text{-CH}/\text{B}$), 7.92–9.13 ppm (m, 14 H, 14 x $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

Durch die polymere Uneinheitlichkeit der Polydimethylsiloxanketten handelt es sich bei den Angaben der Protonen dieser Methyleinheiten um gefundene Mittelwerte.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27 °C): δ = 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 0.9, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 14.3, 14.3, 15.8, 22.8, 22.9, 27.3, 27.4, 27.4, 29.5, 29.5, 29.6, 29.9, 32.1, 32.6, 32.7, 41.6, 43.6, 55.1, 55.5, 122.8, 127.4, 130.3, 163.0, 168.1 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (54 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = -21.4, 7.9 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}) = 261 (0.78), 373 (0.60), 437 (0.63), 466 (1.00), 490 (0.67), 527 nm (0.95).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 466 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 533 (1.00), 576 nm (0.74).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 490 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 534 (1.00), 576 nm (0.66).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 435 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 533 (1.00), 577 nm (0.76).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 466 nm, $E_{466\text{ nm/1 cm}}$ = 0.0204, Referenz: 1 mit Φ = 1.00): Φ = 0.85.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 490 nm, $E_{490\text{ nm/1 cm}}$ = 0.0136, Referenz: 1 mit Φ = 1.00): Φ = 0.92.

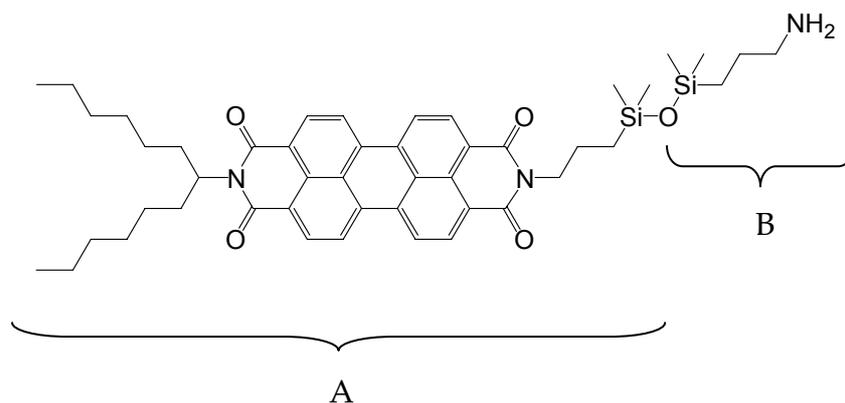
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 435 nm, $E_{435\text{ nm/1 cm}}$ = 0.0125, Referenz: 1 mit Φ = 1.00): Φ = 0.69.

GPC (THF, 40 °C, RI): M_n (g/mol) = 1760, M_w (g/mol) = 2020, M_z (g/mol) = 2370, M_{z+1} (g/mol) = 2950, PD = 1.15.

Eine elementaranalytische Bestimmung der molekularen Zusammensetzung (C, H, N) gelang wegen des uneinheitlichen polymeren Charakters der Verbindung nicht.

4.5.2 Synthese des Silikon-Monochromophors 18

N-{3-[3-(3-Aminopropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl]propyl}-*N'*-(1-hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (18)



N-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (6) (0.300 g, 0.523 mmol) wird in Toluol (150 mL) bei Raumtemperatur suspendiert und Bis(propylamino)disiloxan (5a) (0.523 g, 2.10 mmol) zugegeben. Die Suspension wird 4 h bei 140 °C erhitzt, wobei sich 6 vollständig löst. Das Lösemittel wird destillativ im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff säulenchromatographisch (520 mm x 60 mm Ø) über feinem Kieselgel mit Chloroform/Methanol (5:1) gereinigt.

Ausbeute: 0.324 g (0.403 mmol, 77%)
weinroter, pulveriger Feststoff.

Schmelzpunkt: >250 °C.

***R_f* (Kieselgel, CHCl₃/MeOH 5:1):** 0.31.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954 (m), 2919 (m), 2853 (m), 2363 (w), 2338 (w), 1692 (s), 1656 (s), 1650 (s), 1593 (s), 1574 (s), 1508 (w), 1483 (w), 1461 (m), 1438 (m), 1403 (s), 1383 (m), 1337 (s), 1251(s), 1219 (m), 1177 (m), 1160 (m), 1125 (m), 1098 (m), 1057 (s) , 1019 (s), 987 (s), 839 (s), 808 (vs), 782 (vs), 744 (vs), 722 (s), 708 cm^{-1} (s).

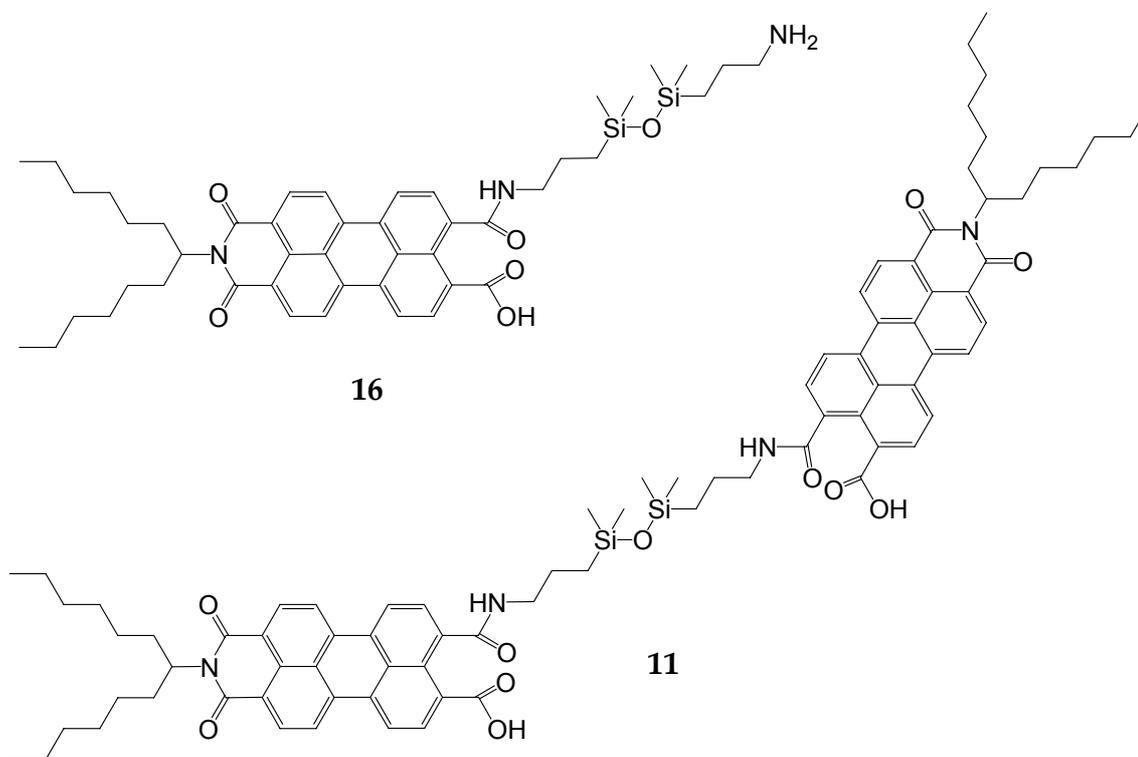
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C): δ = 0.10 (s, 6 H, 2 x Si- CH_3 /B), 0.11 (s, 6 H, 2 x Si- CH_3 /A), 0.65–0.70 (m, 4 H, 2 x Si- CH_2 /A + B), 0.86 (t, 3J = 7.0 Hz, 6 H, 2 x CH_3), 1.25–1.44 (m, 16 H, 8 x CH_2), 1.72–1.77 (m, 2 H, Si- CH_2 - CH_2 /B), 1.87–1.97 (m, 4 H, Si- CH_2 - CH_2 /A + 2 x β -CH), 2.22–2.29 (m, 2 H, 2 x β -CH), 3.14–3.16 (m, 2 H, N- CH_2 /B), 4.03–4.05 (m, 2 H, N- CH_2 /A), 5.13–5.18 (m, 1 H, α -CH), 8.04 (d, 3J = 8.1 Hz, 2 H, 2 x $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.12 (d, 3J = 8.1 Hz, 2 H, 2 x $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.28 (d, 3J = 7.8 Hz, 2 H, 2 x $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.33–8.41 ppm (m, 2 H, 2 x $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 462 (0.25), 493 (0.65), 529 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 493 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 536 (1.00), 579 (0.52), 627 nm (0.13).

4.5.3 Synthesen zum Nachweis der Perylenmonoamid-Zwischenprodukte bei der Reaktion zur Herstellung der Perylenbisimide auf Silikonbasis

N-(1-Hexylheptyl)-4-{3-[3-(3-aminopropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl]propylcarbamoyl}perylen-9,10-dicarboximid-3-carbonsäure (**16**) und *N*-(1-Hexylheptyl)-4-{3-[3-({3-carboxy-*N*-(1-hexylheptyl)perylen-9,10-dicarboximid-4-carbonyl]amino}propyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl]propylcarbamoyl}perylen-9,10-dicarboximid-3-carbonsäure (**11**)

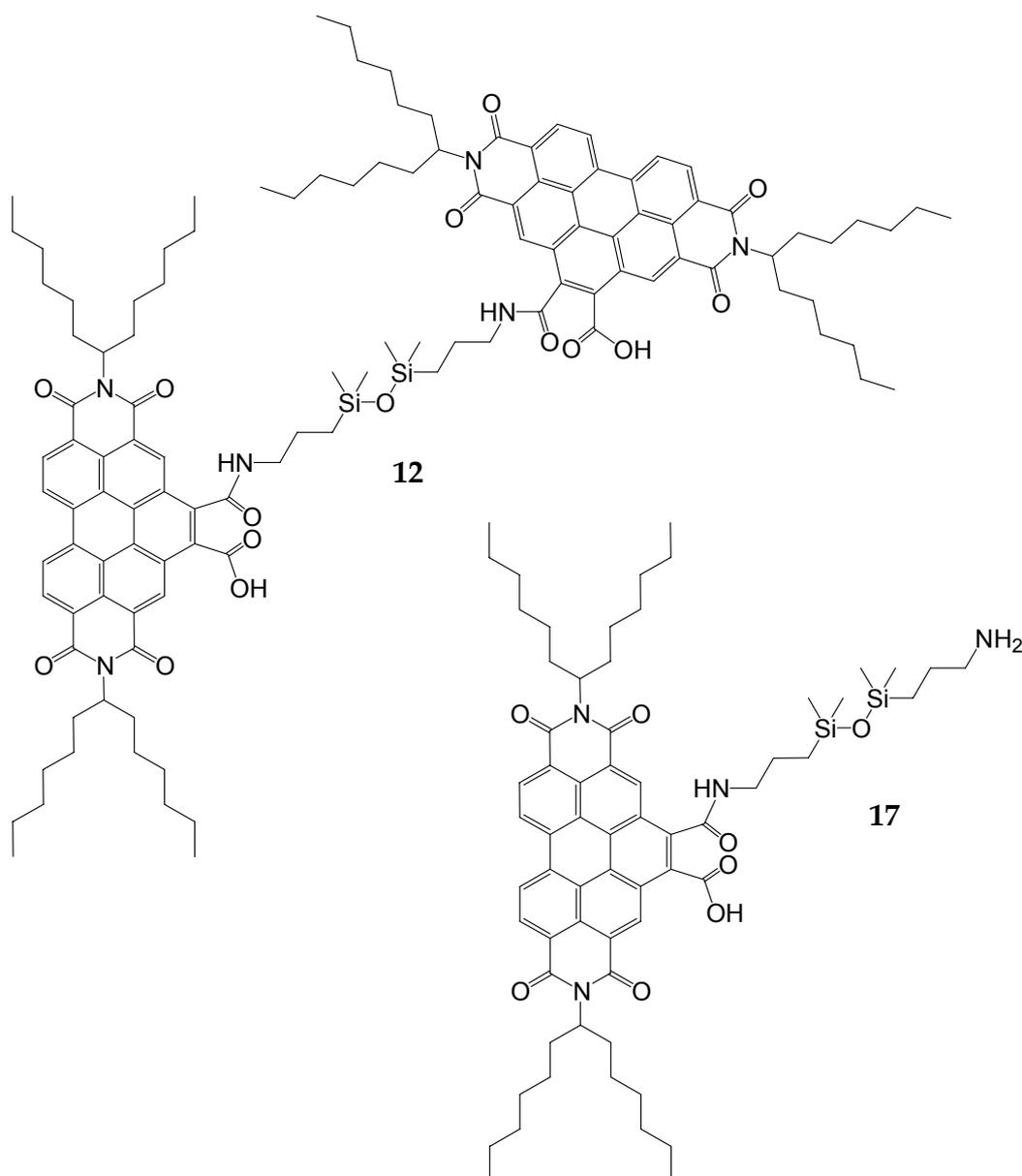


N-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**9**) (0.102 mg, 0.178 mmol) wird in absolutiertem Chloroform (20 mL) gelöst und anschließend Bis(propylamino)disiloxan (**Xa**) (0.022 g, 0.089 mmol) zugegeben. Die dunkelorange Lösung verfärbt sich dabei umgehend rötlich und wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach destillativer Entfernung des Lösemittels im Vakuum wird ein dunkelroter, pulveriger Feststoff erhalten.

HRMS/ESI⁻ (C₄₇H₆₃N₃O₆Si₂) (16): Ber. $m/z = 820.4177 [M^- - H]$,
Gef. $m/z = 820.4183 [M^- - H]$;
 $\Delta = + 0.6$ mmu.

HRMS/ESI⁻ (C₈₄H₉₈N₄O₁₁Si₂) (11): Ber. $m/z = 1394.6771$,
Gef. $m/z = 1394.6730$;
 $\Delta = - 4.1$ mmu.

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)-12-{3-[3-(3-aminopropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl]-propylcarbamoyl}benzo[ghi]perylene-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11-carbonsäure (17) und *N¹,N²*-Bis(1-hexylheptyl)-12-{3-[3-(3-{[11-carboxy-*N^{1'},N^{2'}*-Bis(1-hexylheptyl)-benzo[ghi]perylene-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-12-carbonyl]amino}propyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl]propylcarbamoyl}benzo[ghi]perylene-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11-carbonsäure (12)



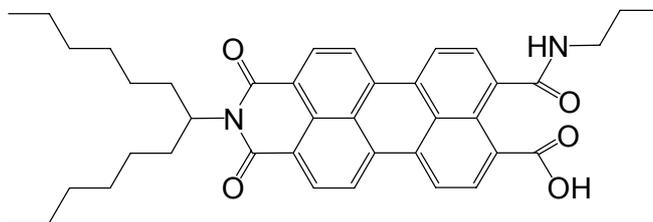
N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonyl-2,3:8,9-bisimid-11,12-anhydrid (8) (0.021 mg, 0.025 mmol) wird in absolutiertem Chloroform (5 mL) gelöst und anschließend Bis(propylamino)disiloxan (5a) (0.007 g, 0.03 mmol)

zugegeben. Die gelbe Lösung verfärbt sich dabei umgehend orange-gelb und wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach destillativer Entfernung des Lösemittels im Vakuum wird ein orange-gelber, zäh-öliger Feststoff erhalten.

HRMS/ESI⁺ (C₆₄H₈₈N₄O₈Si₂) (17): Ber. $m/z = 1097.6219 [M^+ + H]$,
Gef. $m/z = 1097.6219 [M^+ + H]$;
 $\Delta = 0.0$ mmu.

HRMS/ESI⁻ (C₁₁₈H₁₄₈N₆O₁₅Si₂) (12): Ber. $m/z = 1945.0541$,
Gef. $m/z = 1945.0520$;
 $\Delta = - 2.1$ mmu.

***N*-(1-Hexylheptyl)-4-propylcarbamoylperylene-9,10-dicarboximid-3-carbonsäure (15)**



***N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (6)**

(0.022 mg, 0.038 mmol) wird in absolutiertem Chloroform (5 mL) gelöst und anschließend *n*-Propylamin (0.005 g, 0.08 mmol) zugegeben. Die Lösung wird 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein sehr feiner, roter Niederschlag bildet. Nach destillativer Entfernung des Lösemittels im Vakuum wird ein roter, feinpulvriger Feststoff erhalten.

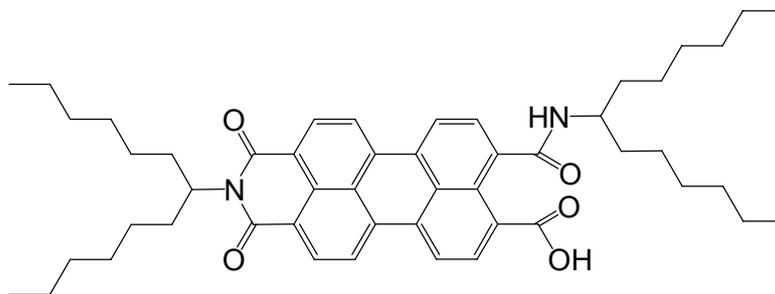
HRMS/ESI⁻ (C₄₀H₄₄N₂O₅):

Ber. $m/z = 631.3172 [M^- - H]$,

Gef. $m/z = 631.3172 [M^- - H]$;

$\Delta = 0.0$ mmu.

***N*-(1-Hexylheptyl)-4-(1-hexylheptylcarbamoyl)-perylene-9,10-dicarboximid-3-carbonsäure (14)**



N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (6) (0.020 mg, 0.035 mmol) wird in absolutiertem Chloroform (5 mL) gelöst und anschließend 1-Hexylheptylamin (13) (0.012 g, 0.060 mmol) zugegeben. Die Lösung wird 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach destillativer Entfernung des Lösemittels im Vakuum wird ein dunkelroter, zäh-öliger Feststoff erhalten.

HRMS/ESI⁻ (C₅₀H₆₄N₂O₅):

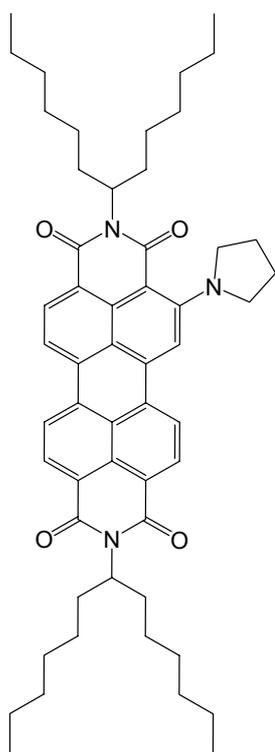
Ber. $m/z = 771.4737 [M^- - H]$,

Gef. $m/z = 771.4734 [M^- - H]$;

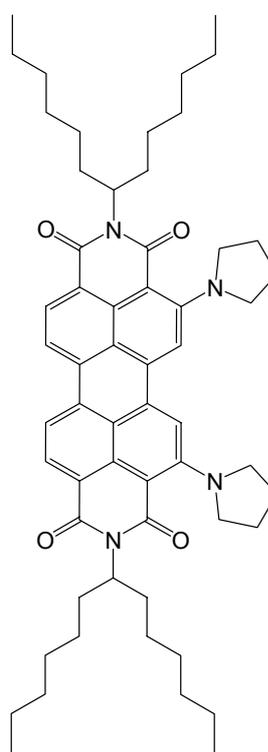
$\Delta = -0.3$ mmu.

4.6 Synthese der aminosubstituierten Perylenbisimide

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)-2-(*N*-pyrrolidinyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (20) und *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-2,11-bis(*N*-pyrrolidinyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (21)



20



21

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (1) (0.502 g, 0.665 mmol) wird in Pyrrolidin (40.0 mL, 34.6 g, 0.487 mol) gelöst. Die tiefrote Lösung verdunkelt sich sofort und wird 9 d bei 23 °C gerührt. Dabei verfärbt sich die Lösung zunehmend dunkeltürkis. Das Lösemittel wird im Feinvakuum destillativ entfernt und der zurückbleibende dunkelgrün-schwarze Feststoff säulenchromatographisch (640 mm x 45 mm Ø) über feinem Kieselgel mit Chloroform als Eluent gereinigt. Die

beiden isolierten Produkte **20** und **21** werden jeweils erneut säulenchromatographisch (640 mm x 45 mm Ø) über feinem Kieselgel mit Chloroform gereinigt. Wegen der sehr ähnlichen R_f -Werte der Produkte **20** und **21** werden bei jeder Reinigung sehr kleine Eluationsvolumina genommen. Die Säulenmatrix wird dabei stets mit Aluminiumfolie abgedunkelt und es wird unter reduzierter Lichteinstrahlung gearbeitet.

***N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-2-(*N*-pyrrolidinyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**20**)**

Ausbeute: 0.288 g (0.349 mmol, 53%)
dunkelgrün-schwarzer, pulveriger Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250 °C.

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.80.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3300 (vw), 2953 (m), 2922 (s), 2854 (s), 1688 (s), 1649 (s), 1611 (w), 1585 (s), 1568 (m), 1557 (m), 1507 (w), 1457 (w), 1419 (m), 1370 (m), 1331 (s), 1277 (w), 1235 (m), 1171 (w), 1118 (w), 1104 (w), 1040 (vw), 950 (w), 844 (w), 807 (m), 749 (w), 723 (w), 696 (vw), 628 cm^{-1} (vw).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C): δ = 0.82 (t, 3J = 7.0 Hz, 12 H, 4 x CH_3), 1.18–1.39 (m, 32 H, 16 x CH_2), 1.82–1.90 (m, 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}$), 2.00 (s (br), 2 H, 2 x $\beta\text{-CH}_{\text{pyrrolidinyl}}$), 2.14 (s (br), 2 H, 2 x $\beta\text{-CH}_{\text{pyrrolidinyl}}$), 2.22–2.30 (m, 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}$), 2.84 (s (br), 2 H, 2 x $\alpha\text{-CH}_{\text{pyrrolidinyl}}$), 3.82 (s (br), 2 H, 2 x $\alpha\text{-CH}_{\text{pyrrolidinyl}}$), 5.16–5.25 (m, 2 H, 2 x $\alpha\text{-CH}$), 7.63 (d, 3J = 8.0 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.45–8.51 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.53–8.59 (m, 3 H, 3 x $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.63–8.70 ppm (m, 2 H, 2 x $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

Experimenteller Teil

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = 14.3, 22.8, 22.8, 26.0, 27.1, 27.2, 29.5, 29.5, 32.0, 32.0, 32.7, 32.7, 52.7, 54.7, 54.9, 55.0, 116.4, 120.8, 122.6, 122.7, 123.3, 123.5, 123.7, 124.0, 124.6, 127.6, 129.1, 129.5, 130.8, 131.0, 131.6, 131.8, 133.0, 135.5, 135.8, 148.8, 164.3, 164.4, 165.3, 165.4 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 430 (14050), 475 (4278), 645 nm (22960 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 600 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 721 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 600 nm, $E_{600\text{ nm/1 cm}}$ = 0.0077, Referenz: **1 mit Φ = 1.00):** Φ = 0.03.

HRMS/EI (C₅₄H₆₉N₃O₄):

Ber.	m/z = 823.5288,		
Gef.	m/z = 823.5280;		
	Δ = - 0.8 mmu.		

C₅₄H₆₉N₃O₄ [824.1]:	Ber.	C 78.70,	H 8.44,	N 5.10;
	Gef.	C 78.25,	H 8.10,	N 5.15.

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)-2,11-bis(N-pyrrolidinyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid (**21**)

Ausbeute: 0.013 g (0.015 mmol, 2%) dunkelblauer, pulveriger Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250 °C.

R_f (Kieselgel, CHCl₃): 0.87.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3368 (vw), 2953 (m), 2922 (s), 2853 (s), 1684 (s), 1646 (s), 1602 (m), 1580 (s), 1538 (w), 1523 (w), 1512 (w), 1483 (vw), 1456 (m), 1432 (m), 1386 (m), 1350 (m), 1331 (s), 1264 (m), 1241 (m), 1214 (w), 1166 (w), 1109 (w), 1081 (w), 1037 (vw), 973 (vw), 944 (w), 868 (w), 832 (vw), 802 (w), 775 (vw), 752 (w), 722 (w), 698 (vw), 663 (vw), 635 cm^{-1} (vw).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C): δ = 0.82 (t, 3J = 6.8 Hz, 12 H, 4 x CH_3), 1.18–1.40 (m, 32 H, 16 x CH_2), 1.81–1.91 (m, 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}$), 1.97 + 2.06 (2 x s (br), 8 H, 2 x 4 x $\beta\text{-CH}_{\text{pyrrolidinyll}}$), 2.23–2.32 (m, 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}$), 2.80 (s (br), 4 H, 4 x $\alpha\text{-CH}_{\text{pyrrolidinyll}}$), 3.73 (s (br), 4 H, 4 x $\alpha\text{-CH}_{\text{pyrrolidinyll}}$), 5.16–5.21 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 5.24–5.29 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 7.91 (d, 3J = 8.1 Hz, 2 H, 2 x $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.32 + 8.36 (2 x s (br), 2 H, 2 x $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.63 (d, 3J = 8.0 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.68 ppm (d, 3J = 8.0 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27 °C): δ = 14.3, 22.8, 22.9, 25.9, 27.1, 27.3, 29.5, 29.6, 29.9, 30.4, 31.7, 32.0, 32.0, 32.8, 52.3, 54.5, 54.9, 117.3, 117.6, 117.6, 117.9, 118.4, 118.7, 123.6, 128.7, 128.7, 130.1, 130.9, 131.3, 135.7, 135.8, 150.3, 164.7, 164.8, 165.6, 165.9 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 432 (3946), 457 (5789), 565 (19670), 643 (22560), 683 nm (23920 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 564 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 746 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 564 nm, $E_{564 \text{ nm/1 cm}}$ = 0.0088, Referenz: 1 mit Φ = 1.00): Φ = 0.10.

Experimenteller Teil

HRMS/EI (C₅₈H₇₆N₄O₄):

Ber. $m/z = 893.5945 [M^+ + H]$,

Gef. $m/z = 893.5946 [M^+ + H]$;

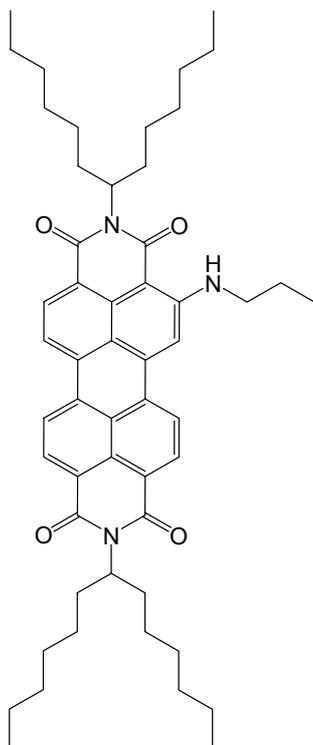
$\Delta = + 0.1$ mmu.

C₅₈H₇₆N₄O₄ [893.2]:

Ber. C 77.99, H 8.58, N 6.27;

Gef. C 77.48, H 8.12, N 6.11.

***N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-2-(*N-n*-propylamino)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurebisimid (22)**



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurebisimid (1) (0.206 g, 0.273 mmol) wird in *n*-Propylamin (20.0 mL, 14.4 g, 0.244 mol) gelöst und langsam mit destilliertem Wasser (3.0 mL, 3.0 g, 0.17 mol) versetzt. Die rote Lösung wird 10 d bei 23 °C gerührt, wobei sie sich dabei zunächst braun und schließlich dunkel olivgrün verfärbt. Das Lösungsmittel wird anschließend im Grobvakuum destillativ entfernt und der dunkle, violette Rückstand säulenchromatographisch (700 mm x 50 mm Ø) über feinem Kieselgel mit Chloroform als Eluent gereinigt. Die Abdunklung der Säulenmatrix mit Aluminiumfolie, sowie Arbeiten unter reduzierter Lichteinstrahlung wird empfohlen.

Ausbeute: 0.026 g (0.032 mmol, 12%)
dunkeltürkis-schwarzer, leicht öliges Feststoff.

Ein großer Teil des Produkts konnte von Resten des Edukts 1 nicht getrennt werden, was eine niedrige Ausbeute zur Folge hat.

R_f (Kieselgel, CHCl₃): 0.89.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3357 (vw), 2956 (m), 2924 (s), 2855 (m), 1694 (m), 1654 (m), 1612 (w), 1589 (m), 1570 (w), 1560 (w), 1540 (vw), 1512 (vw), 1458 (w), 1428 (w), 1397 (vw), 1378 (vw), 1340 (m), 1329 (m), 1271 (w), 1250 (w), 1177 (vw), 1106 (vw), 842 (vw), 806 (w), 748 (vw), 725 cm⁻¹ (vw).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = 0.82 + 0.83 (2 x t, ³J = 7.0 Hz, 12 H, 4 x CH₃), 1.14 (t, ³J = 7.4 Hz, 3 H, CH₃/*n*-propylamino), 1.18–1.37 (m, 32 H, 16 x CH₂), 1.82–1.90 (m, 6 H, 4 x β -CH + β -CH₂/*n*-propylamino), 2.21–2.29 (m, 4 H, 4 x β -CH), 3.49 (t, ³J = 7.1 Hz, 2 H, α -CH₂/*n*-propylamino), 5.14–5.23 (m, 2 H, 2 x α -CH), 6.05 (s (br), 1 H, NH/*n*-propylamino), 8.25–8.28 (m, 1 H, CH_{perylene}), 8.41–8.46 (m, 1 H, CH_{perylene}), 8.50 (d, ³J = 8.2 Hz, 1 H, CH_{perylene}) 8.54 (d, ³J = 8.1 Hz, 1 H, CH_{perylene}), 8.58–8.69 (m, 2 H, 2 x CH_{perylene}), 8.89 ppm (d, ³J = 8.2 Hz, 1 H, CH_{perylene}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = 12.0, 14.3, 22.8, 22.8, 23.1, 27.1, 27.2, 29.4, 29.5, 32.0, 32.0, 32.6, 32.7, 46.9, 54.8, 121.3, 121.4, 123.1, 124.3, 128.0, 128.6, 130.2, 147.9, 163.9, 164.2, 164.9, 165.3 ppm.

Experimenteller Teil

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{max} (\epsilon) = 429 (7516), 473 (1813), 611 \text{ nm} (12830 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$.

Fluoreszenz (CHCl₃, $\lambda_{exc} = 622 \text{ nm}$): $\lambda_{max} (I_{rel}) = 746 \text{ nm} (1.00)$.

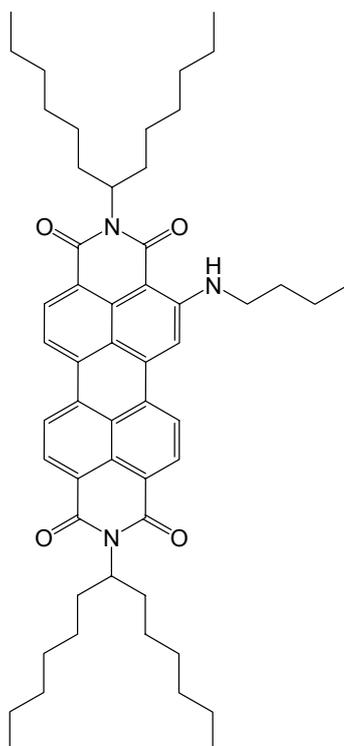
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, $\lambda_{exc} = 622 \text{ nm}$, $E_{622 \text{ nm}/1 \text{ cm}} = 0.0089$, Referenz: 1 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.04$.

HRMS/EI (C₅₃H₆₉N₃O₄):

Ber.	$m/z = 811.5288,$
Gef.	$m/z = 811.5263;$
	$\Delta = - 2.5 \text{ mmu.}$

C₅₃H₆₉N₃O₄ [812.1]:	Ber.	C 78.38,	H 8.56,	N 5.17;
	Gef.	C 77.97,	H 8.87,	N 5.10.

***N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-2-(*N*-*n*-butylamino)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (23)**



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (1) (0.300 g, 0.397 mmol) wird in *n*-Butylamin (40.0 mL, 29.6 g, 0.405 mol) gelöst, langsam mit destilliertem Wasser (9.0 mL, 9.0 g, 0.50 mol) versetzt und die dunkelrote Lösung 15 d bei 23 °C gerührt. Dabei verfärbt sie sich über Braun nach Grau-violett. Das Lösungsmittel wird anschließend im Grobvakuum destillativ entfernt und der dunkle Rückstand säulenchromatographisch (640 mm x 45 mm Ø) erst über feinem Kieselgel mit Chloroform, anschließend nochmals säulenchromatographisch (700 mm x 50 mm Ø) über feinem Kieselgel mit Chloroform/*n*-Pentan 2:1 gereinigt. Die Säulenmatrix wird dabei stets mit Aluminiumfolie abgedunkelt und es wird unter reduzierter Lichteinstrahlung gearbeitet.

Ausbeute: 0.035 g (0.042 mmol, 11%)
dunkeltürkis-schwarzer, leicht öliges Feststoff.

R_f (Kieselgel, CHCl₃): 0.89.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3320 (w), 2955 (m), 2924 (s), 2855 (m), 1693 (m), 1653 (m), 1612 (w), 1589 (m), 1571 (w), 1560 (w), 1511 (vw), 1457 (w), 1428 (w), 1396 (vw), 1377 (vw), 1338 (m), 1270 (w), 1248 (w), 1180 (w), 1122 (vw), 1099 (vw), 974 (vw), 876 (vw), 842 (vw), 806 (w), 748 (w), 725 cm⁻¹ (vw).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = 0.82 + 0.83 (2 x t, ³J = 7.0 Hz, 12 H, 4 x CH₃), 1.06 (t, ³J = 7.4 Hz, 3 H, CH₃/*n*-butylamino), 1.18–1.37 (m, 32 H, 16 x CH₂), 1.54–1.60 (m, 2 H, γ -CH₂/*n*-butylamino), 1.80–1.88 (m, 6 H, 4 x β -CH + β -CH₂/*n*-butylamino), 2.21–2.29 (m, 4 H, 4 x β -CH), 3.52 (t, ³J = 7.1 Hz, 2 H, α -CH₂/*n*-butylamino), 5.13–5.22 (m, 2 H, 2 x α -CH), 6.01 (s (br), 1 H, NH/*n*-butylamino), 8.25–8.28 (m, 1 H, CH_{perylene}), 8.40–8.44 (m, 1 H, CH_{perylene}), 8.46 (d, ³J = 8.0 Hz, 1 H, CH_{perylene}) 8.51 (d, ³J = 8.0 Hz, 1 H, CH_{perylene}), 8.58–8.65 (m, 2 H, 2 x CH_{perylene}), 8.87 ppm (d, ³J = 8.1 Hz, 1 H, CH_{perylene}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ = 14.1, 14.3, 14.3, 20.7, 22.8, 22.8, 22.9, 27.2, 29.4, 29.5, 29.6, 29.9, 29.9, 30.4, 30.5, 31.6, 31.8, 32.0, 32.0, 32.1, 32.6, 32.6, 44.9, 54.7, 121.2, 121.3, 123.0, 124.2, 127.9, 128.5, 130.2, 147.9, 163.8, 164.2, 164.9, 165.2 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 429 (13830), 622 nm (22550 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 620 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 730 nm (1.00).

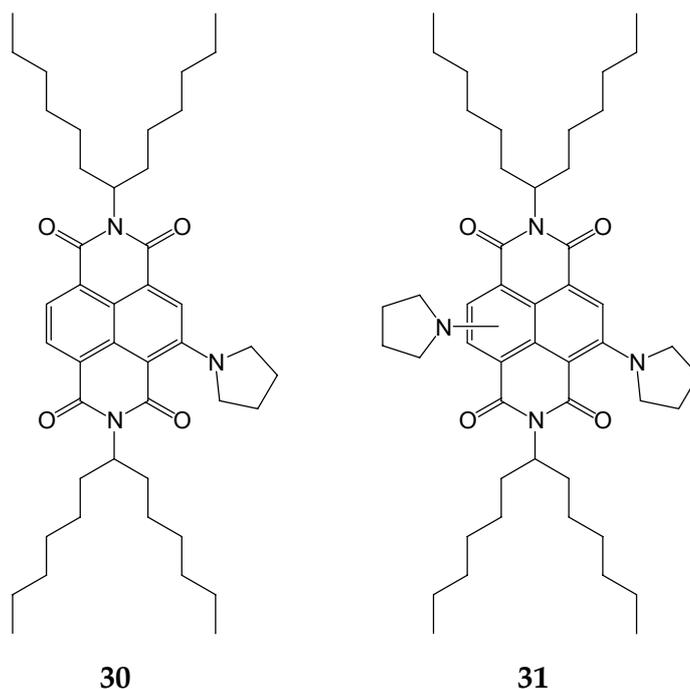
Experimenteller Teil

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 620 nm, $E_{620\text{ nm}/1\text{ cm}}$ = 0.0099, Referenz: 1 mit Φ = 1.00): Φ = 0.11.

HRMS/EI (C₅₄H₇₁N₃O₄): Ber. m/z = 825.5445,
Gef. m/z = 825.5431;
 Δ = - 1.4 mmu.

Aminosubstituierte Naphthalbisimide

2,7-Bis(1-hexylheptyl)-4-pyrrolidin-1-yl-benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (30) und disubstituiertes Produkt (31)



2,7-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (26) (0.500 g, 0.793 mmol) wird in Pyrrolidin (200.0 mL, 173.0 g, 2.44 mol) bei Raumtemperatur gelöst. Die sonnengelbe Lösung verfärbt sich nach wenigen Minuten orange und wird 13 d bei 23 °C unter Aluminiumfolienabdunklung gerührt. Dabei verfärbt sie sich sehr langsam über Rot nach Dunkelbraun. Das Lösemittel wird im Grobvakuum destillativ entfernt und der zurückbleibende braun-rote Rückstand säulenchromatographisch (640 mm x 45 mm Ø) über feinem Kieselgel mit Chloroform als Eluent gereinigt. Die Säulenmatrix wird dabei stets mit Aluminiumfolie abgedunkelt und es wird unter reduzierter Lichteinstrahlung gearbeitet. Selbst mit optimierter

säulenchromatographischer Trennung wird eine Mischung aus **30** mit Spuren von **31** erhalten.

Ausbeute (Produktgemisch): 0.040 g rot-oranger, sehr zäher Feststoff.

*Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird deutlich, dass es sich dabei hauptsächlich um das Monosubstitutionsprodukt **30** handelt. Spuren von **31** wurden mittels HRMS/EI nachgewiesen.*

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C) (**30**): δ = 0.80–0.83 (m, 12 H, 4 x CH_3), 1.13–1.37 (m, 32 H, 16 x CH_2), 1.77–1.87 (m, 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}$), 2.05 (s (br), 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}_{\text{pyrrolidinyl}}$), 2.16–2.24 (m, 4 H, 4 x $\beta\text{-CH}$), 3.51 (s (br), 4 H, 4 x $\alpha\text{-CH}_{\text{pyrrolidinyl}}$), 5.08–5.18 (m, 2 H, 2 x $\alpha\text{-CH}$), 7.97–8.01 (m, 1 H, CH_{aryl}), 8.71–8.74 ppm (m, 2 H, CH_{aryl}).

HRMS/EI ($\text{C}_{44}\text{H}_{65}\text{N}_3\text{O}_4$) (30**):** Ber. m/z = 699.4975,
Gef. m/z = 699.4970;
 Δ = - 0.5 mmu.

HRMS/EI ($\text{C}_{48}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_4$) (31**):** Ber. m/z = 768.5554,
Gef. m/z = 768.5553;
 Δ = - 0.1 mmu.

5 Literaturverzeichnis

- ¹ H. Valladas, J. Clottes, J. M. Geneste, M. A. Garcia, M. Arnold, H. Cachier, N. Tisnérat-Laborde, *Nature* **2001**, 413, 479-479.
- ² H. Langhals, *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 1309-1343.
- ³ H. Langhals, J. Karaolin, L. B.-Å. Johansson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, 94, 2919-2922.
- ⁴ M. Kardos, *Ger. Offen.* DE 276357 A, 14. Juni **1913**; *Friedländers Fortschr. Teerfarbenfabr.* **1917**, 12, 492; *Chem. Abstr.* **1914**, 8, 3243.
- ⁵ G. Geissler, H. Remy, *Hoechst AG, Ger. Offen.* DE 1130099 B1, 24. Mai **1962**; *Chem. Abstr.* **1962**, 57, P11346f.
- ⁶ H. Langhals, S. Demmig, T. Potrawa, *J. Prakt. Chem.* **1991**, 333, 733-748.
- ⁷ S. Demmig, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 225-230.
- ⁸ A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2927-2934.
- ⁹ H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, 40, 477-500.
- ¹⁰ H. Langhals, S. Demmig, H. Huber, *Spectrochim. Acta* **1988**, 44A, 1189-1193.
- ¹¹ H. Langhals, S. Kirner, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 365-380.
- ¹² H. Langhals, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1980**, 28, 716-718; *Chem. Abstr.* **1981**, 95, R9816q.
- ¹³ M. P. O'Neil, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, D. Gosztola, G. L. Gaines III, M- R. Wasielewski, *Science* **1992**, 257, 63-65.
- ¹⁴ H. Langhals, O. Krotz, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4555-4558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, 45, 4444-4447.
- ¹⁵ O. Krotz, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2006**.
- ¹⁶ <http://de.wikipedia.org/wiki/Siloxane>; 18.11.2007.
- ¹⁷ <http://www.wacker.com>; 18.11.2007.
- ¹⁸ <http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de>; 18.11.2007.
- ¹⁹ F. O. Holtrup, G. R. J. Muller, H. Quante, S. De Feyter, F. De Schryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 219-225.
- ²⁰ H. Langhals, G. Schönmann, L. Feiler, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 6423-6424.
- ²¹ S. Kinzel, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2010**.
- ²² W. König, *J. Prakt. Chem.* **1925**, 112, 1-36.
- ²³ W. Ismailsky, *Dissertation*, Universität Dresden, **1913**.
- ²⁴ R. Dubey, A. Efimov, H. Lemmetyinen, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 778-788.
- ²⁵ F. Würthner, *Pure Appl. Chem.* **2006**, 78, 2341-2349.
- ²⁶ B. Vollmert, *Grundriss der Makromolekularen Chemie*, Band III, E. Vollmert-Verlag, Karlsruhe, **1988**, S. 5-6.
- ²⁷ H. Langhals, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 4641-4645.
- ²⁸ P. R. Dvornic, R. W. Lenz, *High Temperature Siloxane Elastomers*, Huthig and Wepf, Basel, **1990**.
- ²⁹ J. E. Mark, *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.

- ³⁰ P. R. Dvornic, *Thermal Properties of Polysiloxanes*, in R.G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski, *Silicon-Containing Polymers*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands, **2000**.
- ³¹ C. W. Lewis, *J. Polym. Sci.* **1958**, *33*, 153-159.
- ³² C. W. Lewis, *J. Polym. Sci.* **1959**, *37*, 425-429.
- ³³ N. Grassie, I. G. Macfarlane, *Euro. Polym. J.* **1978**, *14*, 875-884.
- ³⁴ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. überarb. Aufl., Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York, **1995**, ISBN 3-13-576105-3.
- ³⁵ M. R. Philpott, *Adv. Chem. Phys.* **1973**, *23*, 227-341.
- ³⁶ E. G. McRae, *Aust. J. Chem.* **1961**, *14*, 354-371.
- ³⁷ A. Nollau, M. Hoffmann, T. Fritz, K. Leo, *Thin Solid Films* **2000**, *368*, 130-137; *Chem. Abstr.* **2000**, *133*, 50272.
- ³⁸ H. Dau, *Photosynth. Res.* **1996**, *48*, 139-145; *Chem. Abstr.* **1996**, *125*, 323242.
- ³⁹ M. R. Philpott, J. W. Lee, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 2026-2033.
- ⁴⁰ W. Kuhn, *Trans. Faraday Soc.* **1930**, *26*, 293-308.
- ⁴¹ M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371-392.
- ⁴² T. Förster, *Pure Appl. Chem.* **1962**, *4*, 121-134.
- ⁴³ A. S. Davydov, *Zhur. Eksptl. I Teoret. Fiz.* **1948**, *18*, 210-218; *Chem. Abstr.* **1949**, *43*, 4575 f.
- ⁴⁴ A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitations*, übers. H. Kasaha, M. Oppenheimer Jr., McGraw-Hill, New York, **1962**.
- ⁴⁵ L. B.-Å. Johansson, H. Langhals, *Spectrochim. Acta* **1991**, *47 A*, 857-861.
- ⁴⁶ G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1936**, *49*, 563-563.
- ⁴⁷ E. Jelley, *Nature (London)* **1936**, *138*, 1009-1010.
- ⁴⁸ H. Langhals, M. Rauscher, J. Strübe, D. Kuck, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1113-1116.
- ⁴⁹ K. Rothammel, *Antennenbuch*, 9th edn., Franckh'sche Verlagshandlung Stuttgart, **1988**, ISBN 3-440-05853-0.
- ⁵⁰ E. F. McCoy, I. G. Ross, *Aust. J. Chem.* **1962**, *15*, 573-590.
- ⁵¹ H. Langhals, R. Ismael, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1915-1917.
- ⁵² H. Langhals, M. Rauscher, *Ger. Offen.* DE 102005060074.3 (December 15, **2005**); *Chem. Abstr.* **2007**, *147*, 74313.
- ⁵³ H. Langhals, W. Jona, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 998-1001; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 952-957.
- ⁵⁴ A. J. Esterbauer, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2010**.
- ⁵⁵ H. Langhals, J. Gold, *J. Prakt. Chem.* **1996**, *338*, 654-659.
- ⁵⁶ T. Pust, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2009**.
- ⁵⁷ H. Langhals, T. Pust, *Green and Sustainable Chem.* **2011**, *1*, 1-6.
- ⁵⁸ H. Langhals, S. Poxleitner, O. Krotz, T. Pust, A. Walter, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4559-4562.
- ⁵⁹ T. Förster, *Naturwiss.* **1946**, *33*, 166-175; *Chem. Abstr.* **1947**, *41*, 36668.
- ⁶⁰ T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, *6. Folge*, *2*, 55-75; *Chem. Abstr.* **1949**, *43*, 31172.
- ⁶¹ T. Förster, *Z. Elektrochem.* **1949**, *53*, 93-99; *Chem. Abstr.* **1949**, *43*, 33629.
- ⁶² T. Förster, *Z. Naturforsch.* **1949**, *4a*, 321-327; *Chem. Abstr.* **1950**, *44*, 43074.

- ⁶³ F. D. Lewis, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 2287-2295.
- ⁶⁴ A. Periasamy, R. N. Day, *J. Biomed. Opt.* **2006**, *11*, 069901/1-069901/2; *Chem. Abstr.* **2007**, *147*, 90184.
- ⁶⁵ A. Muñoz-Losa, C. Curutchet, B. P. Krueger, L. R. Hartsell, B. Mennucci, *Biophys. J.* **2009**, *96*, 4779-4788.
- ⁶⁶ S. Kalinin, M. Speckbacher, H. Langhals, L. B.-Å. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 172-174.
- ⁶⁷ D. B. Van Beek, M. C. Zwier, J. M. Shorb, B. P. Krueger, *Biophys. J.* **2007**, *92*, 4168-4178.
- ⁶⁸ H. Langhals, A. J. Esterbauer, A. Walter, E. Riedle, I. Pugliesi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (47), 16777-16782.
- ⁶⁹ D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836-850.
- ⁷⁰ M. T. Colvin, E. M. Giacobbe, B. Cohen, T. Miura, A. M. Scott, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 1741-1748.
- ⁷¹ Z. An, S. A. Odom, R. F. Kelley, C. Huang, X. Zhang, S. Barlow, L. A. Padilha, J. Fu, S. Webster, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, M. R. Wasielewski, S. R. Marder, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5585-5593.
- ⁷² R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2004**, ISBN 3-8274-1579-9, S. 250 ff.
- ⁷³ H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie*, 19. Aufl., S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1981**, ISBN 3-7776-0356-2, S. 727 f.
- ⁷⁴ Y. Zhao, M. R. Wasielewski, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7047-7050.
- ⁷⁵ M. J. Ahrens, M. J. Tauber, M. R. Wasielewski, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2107-2114.
- ⁷⁶ J. Fortage, M. Séverac, C. Houarner-Rassin, Y. Pellegrin, E. Blart, F. Odobel, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **2008**, *197*, 156-169.
- ⁷⁷ H. L. Schläfer, O. Kling, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 667-670.
- ⁷⁸ E. Meister, *Grundpraktikum Physikalische Chemie*, 2. Aufl., vdf Hochschulverlag AG an der ETH, Zürich, **2006**.
- ⁷⁹ G. Kortüm, *Kolorimetrie, Photometrie und Spektralphotometrie*, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, **1955**, S. 34-40.
- ⁸⁰ P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. korrigierte Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2001**, ISBN 3-527-30236-0, S. 828 f.
- ⁸¹ H. Langhals, S. Kinzel, *Spectrochim. Acta A* **2011**, *78*, 1212-1214.
- ⁸² H. G. O. Becker, W. Berger et al., *Organikum*, 21. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2001**.
- ⁸³ H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- ⁸⁴ H. Langhals, Betriebsanweisung (arbeitsplatz- und tätigkeitsbezogen) zur Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1997**.
- ⁸⁵ H. Langhals, A. Obermeier, Betriebsanweisung (arbeitsplatz- und tätigkeitsbezogen) zur Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2008**.
- ⁸⁶ H. Langhals, *Anleitung Polymerpraktikum*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2009**.

⁸⁷ H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 529-535.

6 Anhang

6.1 Nomenklatur der beschriebenen Verbindungen

Bei der Benennung der in der vorliegenden Arbeit synthetisierten und diskutierten Perylenfarbstoffe werden neben den systematischen Regeln der IUPAC auch Trivialnamen der in der Literatur üblichen Nomenklatur für Perylenfarbstoffe verwendet. Der Grund dafür ist, dass die Regeln der IUPAC in vielen Fällen, besonders bei den bichromophoren Systemen, wegen der ausgedehnten und verschachtelten heterocyclischen Strukturen nicht mehr zur eindeutigen Benennung der Verbindung ausreichen.

Soweit es möglich war, wurde bei der systematischen Benennung das Programm *CS ChemDraw Ultra 6.0* unterstützend verwendet.

6.2 Verwendete Abkürzungen und Einheiten

Å	Ångström, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
arb	arbitrary unit; von der Firma Finnigan frei gewählte und definierte Einheit für den Stickstoff-Schießgasdruck ihrer Massenspektrometer
arom.	aromatisch
ATR	Attenuated Total Reflectance
Ber.	Berechnet
BHT	4-Hydroxy-3,5-di- <i>tert</i> -butyltoluol
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
°C	Temperaturskala in Grad Celsius
COSY	Correlated Spectroscopy
cm⁻¹	Einheit der Wellenzahl
δ	Chemische Verschiebung gegen den jeweiligen Standard; gemessen in ppm
Δ	Differenz
d	Tag(e)
DC	Dünnschichtchromatographie
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Deoxyribonucleic Acid
ε	molare Extinktionskoeffizient
E_(rel)	(relative) Extinktion
EI	Elektronenstoß Ionisation
ESI	Elektrospray Ionisation
eV	Elektronenvolt
Φ	Fluoreszenzquantenausbeute
FAB	Fast Atom Bombardment
FRET	Förster Resonanz Energie Transfer
FT	Fourier Transformation
Gef.	Gefunden
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie

h	Stunde(n)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HRMS	High Resolution Mass Spectroscopy
HWZ	Halbwertszeit(en)
Hz	Hertz
$I_{(rel)}$	(relative) Intensität
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
J	Kopplungskonstante
kcal	Kilokalorie(n) = 10^3 Kalorien
kV	Kilovolt = 10^3 Volt
λ	Wellenlänge
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Molar
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation
max	maximal
M_{ber}	berechnetes Molekulargewicht
mg	Milligramm = 10^{-3} Gramm
MHz	Megahertz = 10^6 Hertz
min	Minute(n)
mL	Milliliter = 10^{-3} Liter
mm	Millimeter = 10^{-3} Meter
mmol	Millimol = 10^{-3} Mol
μmol	Mikromol = 10^{-6} Mol
mmu	milli mass unit(s)
M_n	Zahlenmittel (mittleres Molekulargewicht)
M_w	Gewichtsmittel (mittleres Molekulargewicht)
M_z	Zentrifugemittel (mittleres Molekulargewicht)
M_{z+1}	(z+1)-Mittel (mittleres Molekulargewicht)
MS	Massenspektrometrie
m/z	Verhältnis Ionenmasse/Ionenladung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
n	Anzahl

N	Normalität
N_A	Avogadro-Konstante
nm	Nanometer = 10^{-9} Meter
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
p.a.	zur Analyse, Qualitätsbezeichnung
PD	Polydispersivität
PDMS	Polydimethylsiloxan
PLgel	stationäre Phase der <i>Polymer Laboratories PL-GPC 50</i> -Anlage
ppm	parts per million
PVA	Polyvinylalkohol
R_f	Retentionsfaktor
RI	Refraction Index
RKU	reaktionskinetische Untersuchung
RT	Retention Time
SET	Single Electron Transfer
SOMO	Single Occupied Molecular Orbital
s (br), d, t, q, m	Singulett (breit), Dublett, Triplett, Quartett, Multiplett (Aufspaltung in NMR-Spektren)
(v)s, (v)w, m, sh	(very) strong, (very) weak, medium, shoulder (Intensität der IR-Banden)
t	Zeit
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
UV/Vis	Absorptionsspektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich
Vol.-%	Volumenprozent
z.S.	zur Synthese, Qualitätsbezeichnung

6.3 Verwendete Feinchemikalien

- Bis(propylamino)disiloxan: Wacker
- *tert*-Butanol: Merck, z.S. ($\geq 99\%$)
- *n*-Butylamin: Merck-Schuchardt, z. S.
- Chloranil: Janssen Chimica
- Diethylether (absolut): VWR, p. a.
- DMSO: VWR Prolabo, technisch
- Ethylendiamin Monohydrat: Merck-Schuchardt, z. S.
- Ethylenglykol: Acros, 99+%
- *n*-Hexylbromid: Acros, 99+%
- Hydroxylaminhydrochlorid: Acros, 97%
- Imidazol: BASF
- Kaliumhydroxid-Pulver: Fluka, $\geq 85\%$
- Magnesiumspäne: Grüssing, 99%
- Maleinsäureanhydrid: Merck, z.S.
- Natriumaluminiumbis-(2-methoxyethoxy)dihydrid: Acros, 70 Gew.-% Lösung in Toluol, ca. 3.5 M
- Natriumcyanid: VWR Prolabo, 98%
- Perylen-3,4:9,10-tetracarbon-säurebisanhydrid: BASF
- 3-Picolin: Acros, 99%
- PDMS 1218: Wacker, CAS: [106214-84-0]
- PDMS 3345: Wacker, CAS: [106214-84-0]
- PDMS 5000: ABCR, CAS: [106214-84-0], Hersteller-Nr.: DMS-A21
- PDMS 130160: Wacker, CAS: [106214-84-0]
- PDMS 25000: ABCR, CAS: [106214-84-0], Hersteller-Nr.: DMS-A31
- PDMS 30000: ABCR, CAS: [106214-84-0], Hersteller-Nr.: DMS-A32
- *n*-Propylamin: Janssen Chimica, 98 %
- Pyrrolidin: Acros, 99+%; Merck-Schuchardt, z. S.
- THF (für GPC): Acros, p.a., stabilisiert mit 0.025% BHT
- Tetramethyldiamin: Merck-Schuchardt, z. S.

