

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

Funktionelle Chromophore in Organo- Nanopartikeln

Dominik Zgela

aus

Osnabrück, Deutschland

2015

Erklärung

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

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 06.05.2015

Dominik Zgela

Dissertation eingereicht am: 12.05.2015

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

Mündliche Prüfung am: 14.07.2015

Danksagung

Diese Arbeit entstand in der Zeit von Juli 2012 bis Mai 2015 unter Anleitung von Prof. Dr. Heinz Langhals am Department für Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München.

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Heinz Langhals für die interessante Themenstellung und die sehr gute Betreuung in allen fachlichen Kernfragen danken. Zudem danke ich Ihnen für die vielen anregenden Gespräche und Ihren tollen Umgang, die es mir ermöglicht haben, frei und mit Freude an meinem wissenschaftlichen Thema arbeiten zu können.

Herrn Prof. Dr. Paul Knochel danke ich für die Übernahme des Koreferats, gerade in Anbetracht der knapp bemessenen Zeit.

Den Mitarbeitern des Departments Chemie danke ich für die Unterstützung und fachliches und zeitliches Engagement. Insbesondere Herrn Dr. David Stephenson und Frau Claudia Dubler von der NMR-Spektroskopie. Ebenso gilt der Dank an Frau Brigitte Breitenstein und Herrn Dr. Werner Spahl von der Massenspektrometrie. Frau Sonja Kosak und Frau Carola Draxler möchte ich im speziellen Danken für die vielen netten fachlichen Gespräche und ihr Engagement. Herrn Robert Eicher und Frau Susanne Sauerer danke ich für die Messungen der Elementaranalyse.

Herrn Prof. Dr. Thomas Bein und dem AK Bein danke ich für die Messungen an der DLS sowie aller Messungen am Elektronenmikroskop. Ein ganz besonderer Dank geht an Tina Reuther, für die vielen TGA/DSC-Messungen.

Herrn Dr. Pablo Docampo und Herrn Dr. Moritz Ehrl danke ich für die Bereitstellung der jeweiligen Fluoreszenzlebensdauer-Spektrometer.

Ebenso möchte ich Frau Prof. Dr. Sonja Herres-Pawlis für das Überlassen der GPC danken, ebenso Herrn Dr. Alexander Hoffmann, der mir in allen Fragen rund um die GPC zur Seite stand. Zudem danke ich Angela Metz und Thomas Rösener für ihre Bereitschaft, ihre Kollegialität und ihre Zeit für die vielen GPC-Messungen.

Ebenfalls danke ich meinen Polymer- und Forschungspraktikanten Kerstin Gottschling, Swetlana Wunder, Sabrina Rager, Charlotte Koschnick, Marcel Holler, Thomas Reith, Jan Bergsch, Arthur Haffner, Robert Luling, Patricia Breitenwinkler und Alex Rode für ihr Engagement, ihren Wissensdurst und das Vorantreiben der Forschungsarbeiten.

Ein großer Dank gilt auch meinen Kolleginnen und Kollegen im Arbeitskreis, die mir bei jeder Problemstellung zur Seite standen. Dazu zählen Frau Dr. Patricia Braun, Herr Dr. Alexander Hofer, Frau Tanja Schmid, Herr Andreas Hader und Herr Ludwig Huber, die mich stets mit ihrer fachlichen Kompetenz unterstützt haben. Ganz besonders danke ich meinen Kollegen und Freunden Herrn Dr. Matthias Zwiener, Herrn Moritz Eberspächer, Herrn Markus Herman, und Herrn Thorben Schlücker, welche mit ihrer Kompetenz und ihrer Kollegialität unser Team zu Höchstleistungen treiben konnten. Danke euch für die tolle und erfolgreiche Zeit.

Am meisten Danke ich meiner Mutter Maria, meinem Vater Mato, meinem Bruder Christian und meiner lieben Annika die mich immer unterstützt und gefördert haben. Bez vas i vašoj ljubav ovo sve nebi bilo moguće. Hvala vam za sve.

*Za pokojnog Matu,
za Mariju i Christiana*

„Ein gut angewendetes Leben ist lang.“

Leonardo da Vinci, (1452-1519).

„Let's turn ocean plastic into something fantastic!“

Werbeslogan, G-Star Raw, (2014).

„Priroda je velika, a čovjek je malen.“

Matko Peić (1923-1999).

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG.....	1
1.1. Kunststoffe - Die Weltmeister von 2014	1
1.2. Kunststoffe - Die Geburt der makromolekularen Chemie	2
1.3. Kunststoffe – Probleme und Lösungen.....	5
1.4. Farbstoffe – Die Bedeutung der Farben	8
1.5. Farbstoffe - <i>Peri</i>-Arylene.....	9
1.6. Farbstoffe – Fluoreszierende nanopartikuläre Marker	12
1.7. Fluoreszenzlebensdauer	13
1.8. Problemstellung	15
2. THEORETISCHER TEIL	16
2.1. Synthese von Markern aus Arylenfarbstoffvorläufern.....	16
2.1.1. Synthese der Perylenfarbstoffvorläufer	16
2.1.2. Synthese der Vorstufen höherer Arylenhomologe	19
2.1.3. Synthese von Coronenmarkern.....	22
2.1.4. Synthese von Sexterrylenbisimid	25
2.2. Darstellung fluoreszierender Organo-Nanopartikel	34
2.2.1. Fluoreszierende Organo-Nanopartikel auf Polystyrolbasis	34
2.2.1.1. Darstellung von Fluoreszenzfarbstoffen mit PS-Funktionalisierung	34
2.2.1.1.1. Marker 37	36
2.2.1.1.2. Marker 38a/b.....	38
2.2.1.1.3. Marker 39	39
2.2.1.1.4. Marker 40	41
2.2.1.1.5. Marker 41	42
2.2.1.2. Darstellung von fluoreszierenden PS-ONP mittels RAFT-Polymerisation	43
2.2.1.2.1. Darstellung des RAFT-Reagenzes für PS-Polymerisationen	45
2.2.1.2.2. Darstellung von fluoreszierenden PS-ONP	46

2.2.1.2.2.1. ONP mit Marker 37	46
2.2.1.2.2.2. ONP mit Marker 38a/b	54
2.2.1.2.2.3. ONP mit Marker 40	58
2.2.1.2.2.4. ONP mit Marker 39	61
2.2.1.2.2.5. ONP mit Marker 41	63
2.2.2. Fluoreszierende Organo-Nanopartikel auf Polymethylmethacrylatbasis	65
2.2.2.1. Darstellung von Fluoreszenzfarbstoffen mit PMMA-Funktionalisierung	65
2.2.2.1.1. Darstellung von Chromophor 44	66
2.2.2.1.2. Darstellung von Chromophor 53 und 54	68
2.2.2.1.3. Darstellung von Chromophor 52	70
2.2.2.2. Darstellung von fluoreszierenden PMMA-ONP mittels RAFT-Polymerisation	73
2.2.2.2.1. Darstellung des RAFT-Reagenzes für PMMA-Polymerisationen.....	73
2.2.2.2.2. Darstellung von fluoreszierenden PMMA-ONP.....	74
2.2.2.2.2.1. ONP mit Marker 51	74
2.2.2.2.2.2. ONP mit Marker 52	78
2.2.2.2.2.3. ONP mit Marker 53 und 54	82
2.3. Einarbeitung und Messung von fluoreszierenden ONP in Kunststoffe	87
2.3.1. Einarbeiten von Markern in Kunststoffe	87
2.3.2. Ermittlung der Minimalstkonzentration an einzuarbeitenden ONP	90
2.3.3. Fluoreszenzmessung ONP-dotierter Kunststoffe	93
2.4. Detektionsmethode zur sortenreinen Auftrennung von Kunststoffen	97
2.4.1. Fluoreszenzlebensdauern von Delrin®, Luran®, Ultramid®	97
2.4.2. Fluoreszenzlebensdauern von ONP dotiertem Delrin®, PS, PMMA	105
2.4.3. Fluoreszenzlebensdauern von HDPE, UHDPE und LDPE	108
2.4.4. Fluoreszenzlebensdauern von PET.....	113
2.4.5. Fluoreszenzlebensdauern von PMMA, PS, PC, Tectosil	119
3. ZUSAMMENFASSUNG	126
4. EXPERIMENTELLER TEIL	130
4.1. Allgemeines	130
4.1.1. Arbeitstechnik.....	130
4.1.2. Verarbeitung und Einschmelzen von Polymeren	130
4.1.3. Verarbeitung der PET-Flaschen zur Fluoreszenzlebensdauermessung.....	131
4.1.4. Aufbereitung von Organo-Nanopartikel für MALDI.....	131

4.1.5. Reinigungsmethoden für die synthetisierten Farbstoffe und Organo-Nanopartikel.....	132
4.1.6. Analytik und verwendete Geräte	132
4.1.7. Chemikalien und Lösungsmittel.....	135
4.2. Synthese von Perylen-Farbstoffen.....	136
4.2.1. Synthesen von Vorstufen und Synthese neuer Markertypen.....	136
4.2.1.1. N,N'-Bis(1-hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (6) ^[56]	136
4.2.1.2. N-(1-Hexylheptyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid (8) ^[77]	137
4.2.1.3. N-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4-dicarbonsäureimid (13) ^[83]	138
4.2.1.4. 9-Bromo-N-(1-hexylheptyl)perylen-3,4-dicarboximid (26) ^[87]	140
4.2.1.5. N-(1-Hexylheptyl)-9-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-perylenedicarbonsäureimid (28) ^[87]	142
4.2.1.6. Perylen-3,10-bis[N-(1-hexylheptyl)perylen-3,4-dicarboximid (31) ^[87]	143
4.2.1.7. N,N'-(1-Hexylheptyl)sexterrylen-3,4:17,18-tetracarboximid (35).....	145
4.2.1.8. 2,9-Bis-(1-nonyldecyl)antra[2,1,9-def,6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (7) ^[57]	146
4.2.1.9. N-(1-Nonyldecyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid (9) ^[77]	147
4.2.1.10. N-(1-Nonyldecyl)perylen-3,4-dicarbonsäureimid (14) ^[83,87]	148
4.2.1.11. 9-Bromo-N-(1-nonyldecyl)perylen-3,4-dicarboximid (27) ^[86]	149
4.2.1.12. N-(1-Nonyldecyl)-9-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-perylenedicarbonsäureimid (29)	151
4.2.1.13. Perylen-3,10-bis[N-(1-nonyldecyl)perylen-3,4-dicarboximid (32)	153
4.2.1.14. N,N'-(1-Nonyldecyl)sexterrylen-3,4:17,18-tetracarboximid (36)	155
4.2.1.15. 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]antra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (10) ^[80]	156
4.2.1.16. Einseitige Verseifung von 2-11-(1-Hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]antra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (11a) unter Bildung von (11b) ^[80]	158
4.2.1.17. 2-(1-Nonyldecyl)benzo[de]isochinolin-1,3-dion (18) ^[87]	159
4.2.1.18. 2,11-Bis(1-nonyldecyl)benzo[13,14]pentapheno[3,4,5-def:10,9,8- d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (19) ^[86]	160
4.2.1.19. 11-(1-Nonyldecyl)-1H-benzo[13,14]isochromeno[6',5',4':8,9,10] pentapheno[3,4,5-def]isochinolin-1,3,10,12(11H)-tetraon (20) ^[87]	162
4.2.1.20. N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure- 2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (12) ^[81]	163
4.2.1.21. 12-Benzoperylen-1':2'-dicarboxyanhydrid (22) ^[89]	164
4.2.1.22. Benzo[ghi]perylen (23) ^[89]	165
4.2.1.23. Coronen-1:2-dicarboxyanhydrid (24) ^[89]	166
4.2.1.24. N-(1-Hexylheptyl)-3,4-coronendicarboximid (25)	167

4.2.1.25. N-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylen-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (15) ^[82]	169
4.2.1.26. 3,10-Dibromoperylen (30) ^[87]	170
4.2.1.27. Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-monokaliumsalz (55) ^[111]	171
4.2.1.28. 9-(1-Hydroxypropyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (56) ^[69]	172
4.2.1.29. S-Cyanomethyl-S'-dodecylcarbonotriithioat (45) ^[108]	172
4.2.1.30. 2-Cyanopropan-2-yl-dodecylcarbonotriithioat (65) ^[115]	173
4.2.2. Synthese von Farbstoffmonomeren	175
4.2.2.1. N-(1-Hexylheptyl)-N'-(4-vinylphenyl)perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (37) ^[78]	175
4.2.2.2. 2-(1-Hexylheptyl)-11-(4-vinylphenyl)-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 (38a) und (38b) ^[71]	177
4.2.2.3. N,N`-Bis-(1-hexylheptyl)-N'-(4-vinylphenyl)benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (40) ^[71]	179
4.2.2.4. 2-(4-Vinylphenyl)-11-(1-nonyldecy)benzo[13,14]pentapheno[3,4,5-def:10,9,8-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (39)	181
4.2.2.5. N-(1-Hexylheptyl)-N'-(4-vinylphenyl)benzo[ghi]perylen-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (41)	182
4.2.2.6. N-(1-Hexylheptyl)-N'-(3-hydroxypropyl)perylen-3,4:9,10- tetracarbonsäurebisimid (57)	184
4.2.2.7. N-(1-Hexylheptyl)-N'-(3-methacryloyloxypropyloxy)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (51)	186
4.2.2.8. N-(1-Hexylheptyl)-N'-(2,3-dihydroxypropyl)perylen-3,4:9,10- tetracarbonsäurebisimid (60) ^[114]	188
4.2.2.9. N-(1-Hexylheptyl)-N'-(2,3-methacryloyloxypropyloxy)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (52)	190
4.2.2.10. 2,9-Bis-[2-(hydroxymethyl)-2-pentylheptyl]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (58) ^[113]	192
4.2.2.11. 2,9-Bis-[2-(methacryloyloxy)methoxy]-2-pentylheptyl]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (53).....	193
4.2.2.12. 2,9-Bis-[2-(hydroxymethyl)-2-octyldecy]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (59) ^[113]	195
4.2.2.13. 2,9-Bis-[2-(methacryloyloxy)methoxy]-2-octyldecy]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (54).....	197
4.2.3. Synthese von Organo-Nanopartikeln	199
4.2.3.1. Synthese von Polystyrol-Organo-Nanopartikeln	199
4.2.3.1.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese eines S-13-Perylenbisimid-PS-Copolymers (46)	199
4.2.3.1.2. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese eines OBISIM-Perylenbisimid-PS-Copolymers (47).....	202

4.2.3.1.3. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese eines S-19-Terrylenbisimid-PS-Copolymers (49)	205
4.2.3.1.4. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese eines S-13-Benzo[ghi]perylenbisimid-PS-Copolymers (50)	206
4.2.3.1.5. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese eines S-13-Benzoperylenbisimid-Styrol-Copolymers (48)	208
4.2.3.2. Synthese von PMMA-Organo-Nanopartikeln	210
4.2.3.2.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese eines S-13-Perylenbisimid-PMMA Copolymers (65)	210
4.2.3.2.2. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese eines S-13-Perylenbisimid-PMMA Copolymers (66)	213
4.2.3.2.3. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese eines S-13-Perylenbisimid-PMMA Copolymers (67)	215
4.2.3.2.4. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese eines S-13-Perylenbisimid-PMMA Copolymers (68)	217
4.2.4. Herstellung Farbstoff-markierter Polymere	218
4.2.4.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung mit Farbstoff markierter Polymere	218
4.2.4.2. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung mit Organo-Nanopartikel markierter Polymere	219
5. ANHANG	223
5.1. Nomenklatur der Verbindungen	223
5.2. Verwendete Einheiten und Abkürzungen	223
5.3. Abbildungsverzeichnis.....	226
5.4. Tabellenverzeichnis:	233
5.5. Literaturverzeichnis	236

1. Einleitung

1.1. Kunststoffe - Die Weltmeister von 2014

Das Jahr 2014 war für Deutschland in sportlicher Hinsicht ein weltmeisterliches Jahr. Bei den olympischen Winterspielen in Sotchi konnten die deutschen Athleten in verschiedenen Disziplinen Gold in ihren Händen halten. In der Formel 1 dominierten die Fahrer der sogenannten Silberpfeile von Mercedes mit Teamsitz in Stuttgart. Das Team konnte neben dem Weltmeister Lewis Hamilton noch den Vize-Weltmeister, den Deutschen Nico Rosberg, stellen. Übertroffen wurden diese Erfolge nur noch von der deutschen Fußballnationalmannschaft, die nach 24 Jahren erneut die FIFA Fussballweltmeisterschaft gegen Argentinien gewinnen konnte. Mit dem langersehnten und spielentscheidenden 1:0 durch Mario Götze in der 113. Minute konnte eine ganze Nation endlich aufatmen und ihrer Freude freien Lauf lassen.

Dass alle Sportler ihre Disziplinen so intensiv, schnell und präzise durchführen konnten lag zum einen an der sehr guten Vorbereitung und ihrer individuellen physischen und mentalen Stärke. Zum Anderen aber auch an innovativen, funktionellen und intelligenten Technologien, welche die Akteure von Jahr zu Jahr zu neuen Erfolgen und Rekorden weiterbringen. Die Rede ist von Kunststoffen. Schweissdurchlässige und atmungsaktive Polyester-Bekleidung, leichte Synthetikleder-Fussballschuhe, Karosserien aus Carbon-Polymer-Verbundwerkstoffen, auf Witterungen präzise abgestimmte Sportreifen, sowie der aus Polyurethan-Panels bestehende WM-Ball „Brazuca“ sind vollwertige Kunststoffprodukte, welche speziell für die jeweiligen Anforderungen entwickelt wurden und stetig verbessert werden.^[1] Kunststoffe im Sport werden als Materialien genutzt, um den Sportler im Wettkampf gezielt zu unterstützen. Sei es durch einen optimalen Tragekomfort, durch eine erhöhte Sicherheit oder durch Gewichtsreduzierung des Zubehörs, um nur einige positive Eigenschaften von Kunststoffen zu nennen.

Dass Kunststoffe nicht nur im Sport, sondern auch in vielen Bereichen des alltäglichen Lebens zum Einsatz kommen, kann im eigenen Haushalt betrachtet werden. PET-Flaschen, Smartphones, Tesafilm, Frischhaltefolie oder Funktionsjacken sind allgegenwärtige Kunststoffprodukte. Es ist eine bedeutende Industrie rund um Kunststoffe entstanden, welche jährlich hohe Umsätze erzielt. Deutschland konnte im Jahr 2013 den Umsatz aus der Kunststoffproduktion um weltmeisterliche 5.8 %

steigern, was einem Betrag von 26.7 Mrd. Euro entspricht. Hinter diesem Betrag verbirgt sich eine Jahresproduktion von 19.9 Millionen Tonnen an Kunststoff, welcher verstkt in den Bereichen Verpackung, Bau, Fahrzeuge und elektronische Erzeugnisse eingesetzt wird.^[2] Mit einer weiter florierenden Eurozone kann Deutschland in Zukunft mit weiterem Produktionszuwachs der Sparte Kunststoff rechnen, wie aus Abbildung 1 ersichtlich ist.

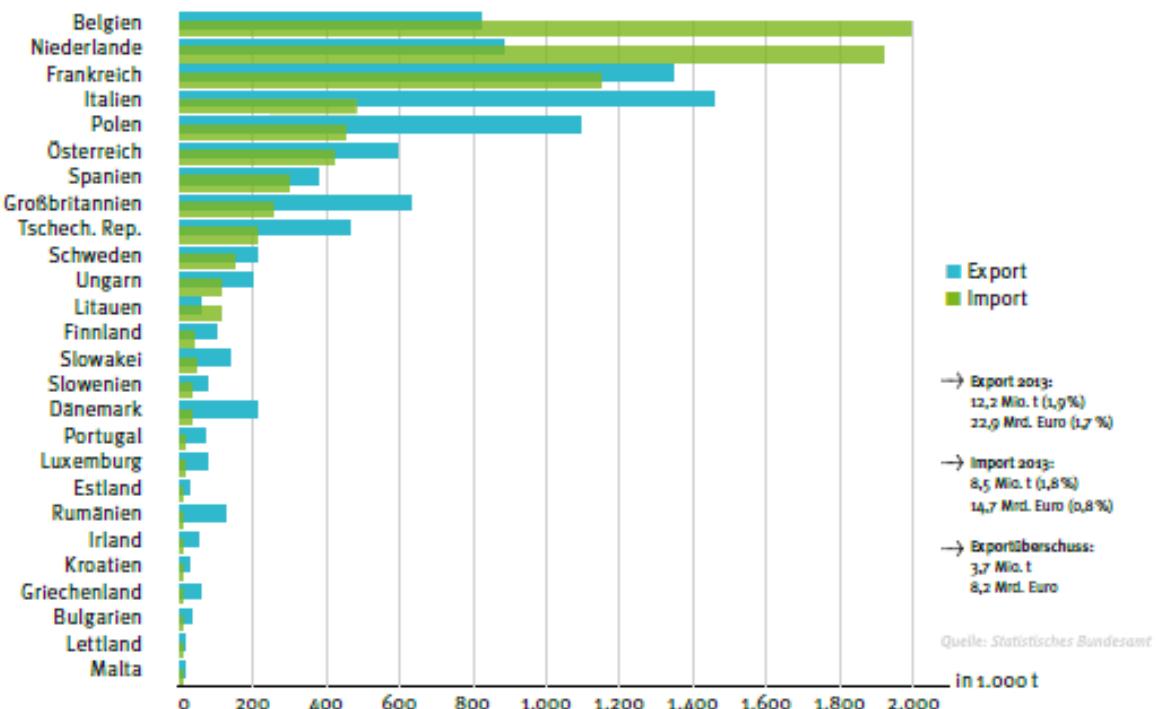


Abbildung 1: Kunststoffhandelsstrme 2013. Export aus und Import nach Deutschland.^[2]

1.2. Kunststoffe - Die Geburt der makromolekularen Chemie

Das 20. Jahrhundert gilt als Zeitalter des Kunststoffs und wie schon im vorherigen Kapitel erwnt, gibt es kaum Bereiche in denen Kunststoffe nicht als Ersatzmaterial in Frage kommen. Schon im Jahre 1870 wurde in einem Wettbewerb ein neues und gleichwertiges Material fr Billiardkugeln gesucht. Diese wurden damals aus Elfenbein hergestellt und wiesen Unregelmigkeiten auf, so dass beim Bespielen der Kugeln diese nicht geradlinig ber den Tisch rollten. Zudem mussten jrlich etwa 12000 Elefanten erlegt werden, um der Nachfrage nach Billiardkugeln nachzukommen.^[3] Die Gebrder *Hyatt* konnten damals eine Lsung fr das Problem anbieten. Durch die

Nitrierung von Cellulose und anschließender Zugabe von Campher als Weichmacher gelang ihnen die Darstellung des sogenannten Celluloids (Abbildung 2).^[3]

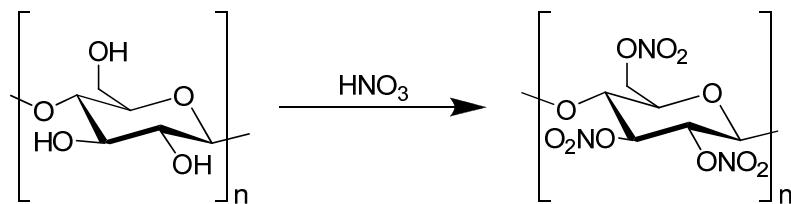


Abbildung 2: Darstellung von Cellulosenitrat als Basis für Celluloid.

Celluloid fand sofort Anklang auf Grund der leichten Verformbarkeit bei niedrigen Temperaturen, seinem leichten Einfärben, der gläsernen Gestalt, sowie der Zähigkeit des Materials.

Dass diese Entdeckung und Entwicklung kein Zufall war und eine Systematik inne hatte, konnte *H. Staudinger* durch seine Arbeiten an Polymeren beweisen. *Staudinger* führte den Begriff der Makromoleküle ein^[4,5] und belegte diesen u.a. mit dem Nachweis der Molekulargewichte anhand der Viskosität.^[6] Für seine Pionierarbeit im Bereich makromolekularer Chemie wurde *Staudinger* im Jahre 1953 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.^[7] Daraufhin kam es nach und nach zu weiteren bedeutenden Entdeckungen im Bereich der Polymere. In den frühen 20er Jahren wurden aus den ungesättigten Monomeren Ethylen, Propylen, Styrol und Vinylchlorid die Polymere Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS) und Polyvinylchlorid (PVC) dargestellt (Abbildung 3). Diese bildeten damals wie auch heute noch den größten Anteil der Kunststoffproduktion.^[8]

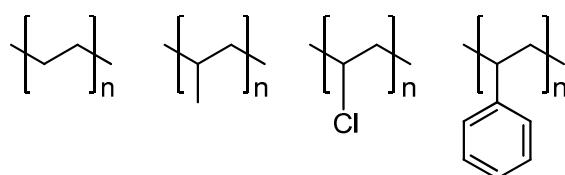


Abbildung 3: Schematische Darstellung polymerer Einheiten v. l. n. r.: PE, PP, PVC, PS.

PS hat unter anderem eine große Bedeutung als Allround-Verpackungsmaterial und als Dämmungsmaterial in der Bausparte. Bei letzterem findet es als Schaumpolymer unter

dem bekannten Handelsnamen *Styropor* (BASF) Verwendung. PVC ist das älteste Massenprodukt der genannten Polymere und errang durch die Arbeiten von *Fritz Klatte* im Jahre 1912 an Bedeutung. Hier waren auch die Anfänge der Acetylenchemie zu finden, da *Klatte* das Monomer Vinylchlorid aus Acetylen und Chlorwasserstoff darstellte. Heute bedient man sich aus petrochemischem Ethen und Chlor aus der großtechnischen Chloralkalielektrolyse. Die Produktpalette von PVC reicht von UV- und wetterbeständigen Fensterprofilen über Bodenbeläge bis hin zu Kunstleder.^[8,9]

Die Thermoplaste PE und PP haben eine sehr breite Anwendungspalette in nahezu allen Konsumsegmenten. Marktreif wurden die Produkte erst nach dem Etablieren des *Ziegler-Natta*-Verfahrens. *Ziegler* und *Natta* legten Anfang der 50er Jahre den Grundstein für die rasante Entwicklung von vollsynthetischen Polymeren. *Ziegler* gelang mithilfe eines Katalysators aus Titanetrachlorid und Triethylaluminium die vollständige Polymerisation von Ethen zu Polyethylen bei Raumtemperatur (Abbildung 4), eine Reaktion, die davor ohne Katalysatoren bei 200 °C und sehr hohen Drücken stattfand.^[10,11]

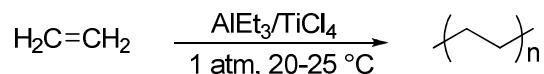


Abbildung 4: Polymerisation von Ethen zu Polyethylen; historische Katalysatoren.

Natta übertrug die Katalyse auf Propen und konnte erfolgreich Polypropylen im großen Maßstab synthetisieren. Mit der Erforschung der katalytischen Wirkung des Titan-Katalysators konnte die Polymerisation genaustens beschrieben werden und den Weg für weitere Ansätze etablieren.^[12-16] Für die Entdeckung und Entwicklung der nach Ihnen benannten *Ziegler-Natta*-Katalysatoren wurden beide 1963 mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt.

Dank dieser Pionierarbeiten können wir heute auf eine sehr große Palette an technisch verfügbaren Polymeren blicken. Diese können je nach Bedarf mit verschiedenen Zusatzstoffen wie Gleitmitteln, Stabilisatoren, Weichmachern, Farbstoffen, ect. verarbeitet werden und somit sehr individuelle und spezielle Funktionen einnehmen.^[17]

1.3. Kunststoffe – Probleme und Lösungen

So sehr Kunststoffe viele Produkte ersetzen, veredeln, funktionalisieren oder wirtschaftlich attraktiv machen, so sehr sind sie Massenprodukte, die zu einem Umweltproblem geworden sind. Auf Grund ihrer verhältnismäßig hohen Beständigkeit gegen Umwelteinflüsse, werden Polymere nur langsam abgebaut und können über Jahrzehnte im Naturkreislauf verbleiben. Ein bekanntes Beispiel sind die Plastikstrudel in den Ozeanen, die mit der Zeit zu Mikroplastik abgebaut werden und den Lebensraum Meer stark gefährden. Zudem werden mit der Zeit Additive frei, die die Meeresorganismen und die damit verbundene Nahrungskette dramatisch beeinflussen.^[18-19] Auch an Europas Stränden findet sich viel Plastikmüll. So zeigt eine Statistik zur Müllzusammensetzung an der südlichen Nordseeküste, dass mit über 75 % der Plastikanteil dominiert, am Mittelmeer sogar mit 83 %.^[19] Um solche Probleme zu minimieren müssen Kunststoffe effektiv und konsequent wiederverwertet und somit in einen eigenen Kreislauf eingespeist werden. Europa ist damit auf einem guten Weg. In der EU werden 26 % der Kunststoffe wiederverwertet und 36 % zur Energieerzeugung genutzt (Stand 2012).^[20] Trotz allem landen gut 38 % noch auf Mülldeponien und somit in der freien Natur. Diesem Umstand gilt es in den nächsten Jahrzehnten mit Hilfe von Recycling entgegenzuwirken.

Ein erstes Recycling wird in der Produktion von Kunststoffen vollzogen. Dabei werden Kunststoffreste wie z. B. Stanzabfälle oder Zuleitungen zu Spritzgussteilen, die während der Produktion anfallen, sortenrein und ohne weitere Aufarbeitung wieder in den Produktionsprozess eingeleitet. Dieser Vorgang wird *In-Plant-Recycling* genannt.^[9] Kunststoffe, die keine nennenswerten Abnutzungerscheinungen nach deren Erstgebrauch aufweisen, z. B. Kunststofftragetaschen, können ohne Probleme und Aufreinigung wiederverwendet werden. Dem Wiedergebrauch sind da Grenzen gesetzt, wo Kunststoffe in sehr hoher Reinheit benötigt werden. Darunter zählt Verpackungsmaterial für die Lebensmittelindustrie. In diesen Fällen ist die intensive Reinigung der Kunststoffe nicht ökonomisch und es müssen anderen Formen des Recyclings gewählt werden.^[9]

Im Allgemeinen wird der Großteil des Kunststoffs dem *Werkstoff-Recycling* zugeführt, in welchem gesammelte Kunststoffabfälle für die Produktion neuer Polymere wieder aufbereitet werden. Dieses Verfahren wird größtenteils für Kunststoffe genutzt, die in

sehr großen Mengen einer Sorte anfallen und somit dieses aufwändige Verfahren ökonomisch rechtfertigen. An dieser Stelle ist der Markt von PET-Flaschen zu nennen. Um eine sortenreine Trennung von Plastik in einem sehr hohen Reinheitsgrad zu garantieren, werden Sortieranlagen gebaut, die unterschiedliche physikalische Eigenschaften der zu trennenden Polymere ausnutzen. In Tabelle 1 werden die Eigenschaften der Kunststoffe den entsprechenden Sortierverfahren gegenübergestellt.

Tabelle 1: Übersicht über Sortierverfahren und dem genutzten Trennprinzip.^[17]

Trennung nach:	Sortierverfahren
Benetzbarkeit der Oberfläche	Flotation
Dichte	Schwimm-Senk-Scheidung Hydrozyklon-Trennung Trennzentrifuge
Elektrische Leitfähigkeit	Elektroscheidung
Elektromagnetische Strahlung	Spektroskopische Detektionsverfahren: - NIR-Sortierung (Nahinfrarot) - Farbsortierung (sichtbares Licht) - Röntgentransmissionssortierung - Fluoreszenzsortierung
Löslichkeit	Selective-Dissolution-Process
Magnetischer Zustand	Magnetscheidung Wirbelstromscheidung
Partikelgröße	Sieben Sichten
Partikelträchtigkeit	Hydrozyklon

Im Sortierprozess wird für gewöhnlich zwischen Nass- und Trockenverfahren unterschieden. Beim Nassverfahren werden Flüssigkeiten zum Separieren des Sortierguts genutzt. Dabei wird nach Dichte und mit Hilfe von Flotation getrennt. Dies hat zur Folge, dass anschließend das Sortiergut mehrfach gewaschen und getrocknet werden muss. Trockenverfahren, wie spektroskopische Detektion oder Elektroscheidung, können ohne Wasch- und Trockenvorgänge auskommen und wären somit weniger zeit- und kostenintensiv. Zudem werden durch die stetige Verbesserung der Sensorik und durch Einsatz leistungsfähiger Rechner höhere Durchsatzleistungen mit höherer Genauigkeit erzielt. Daher spielen spektroskopische Detektionsverfahren eine sehr große Rolle und haben sich zu den wichtigsten Sortierverfahren entwickelt.^[17,21] Neben NIR-Detektionsmethoden, die Kunststoffe anhand der Absorption detektieren und sortieren lassen (Abbildung 5), etablieren sich immer mehr Verfahren, welche mit Hilfe der Fluoreszenzdetektion von Fluorophoren eine erhöhte Sortiergenauigkeit anstreben.^[22-27]

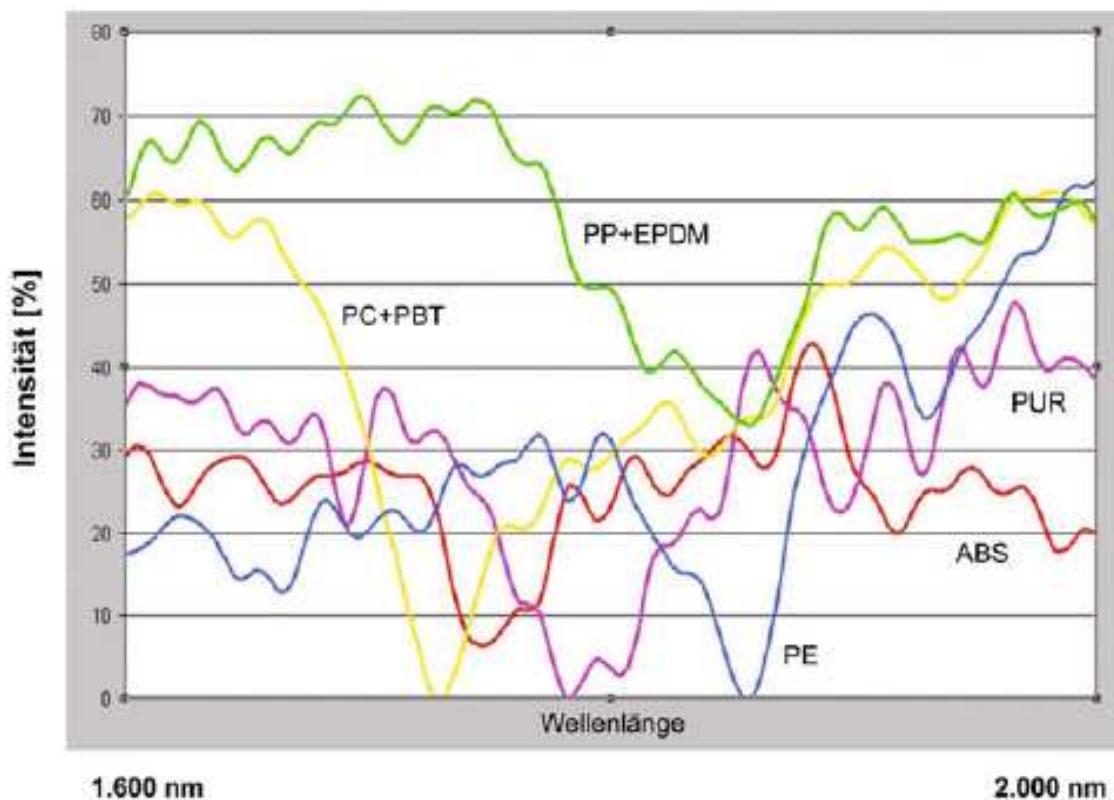


Abbildung 5: Absorptionsspektren einiger technischer Kunststoffe.^[28]

1.4. Farbstoffe – Die Bedeutung der Farben

Farbstoffe haben schon seit der frühen Menschheitsgeschichte Einfluss auf das Leben auf unserem Planeten und haben seitdem nie an Bedeutung verloren. Schon Steinzeitmenschen nutzten Farben um ihre Erlebnisse und Geschichten auf Höhlenwänden darzustellen. Dazu nutzten sie fargebende Metalloxide aus Mangan (schwarz) oder Eisen (orange, rot).^[29] In der Antike gaben Farben den Status einer Person in der Gesellschaft wieder und drückten damit seinen Wohlstand aus. Dazu diente die Farbe Purpur, die aus großen Mengen mediterraner Mollusken gewonnen wurde. Um 1.4 g des Farbstoffs zu erhalten, mussten dazu 12000 Purpurschnecken verarbeitet werden.^[30] Genauso mühsam war die Produktion von Cochenille, einem aus der Kermes-Schildlaus erhältlichen roten Farbstoff.^[31] Solche sehr aufwendige und kostspielige Verfahren dauerten bis weit ins Mittelalter an.^[32] Das Mineralpigment Ägyptisch Blau, ein Calciumkupfersilicat, wurde schon im alten Ägypten genutzt.^[33-35] Im Laufe der Zeit wurde es durch das in Afghanistan abgebaute und importierte Ultramarinblau bzw. Lapis Lazuli mehr und mehr abgelöst.^[36] Während der industriellen Revolution konnten erste synthetische Farbstoffe dargestellt werden. Diese waren kostengünstiger und durch Qualitätsmerkmale wie Brillanz, Lichtheit und Waschechtheit den natürlichen Farbstoffen überlegen. Die von *Woulfe* 1771 erstmals dargestellte gelbe Pikrinsäure war der erste synthetische Farbstoff.^[37] Die Entdeckung des Farbstoffs Mauvein brachte das Rad für die Farbindustrie ins Rollen. So konnte *Perkin* im Jahre 1856, beim Versuch das Arzneimittel Chinin durch Oxidation von Allyltoluidin mit Kaliumdichromat zu synthetisieren, zufällig den blauvioletten Farbstoff darstellen.^[37] Ein weiteres Highlight war die Synthese von Indigo durch *Adolf von Baeyer* im Jahre 1878.^[38,39] Sein Verfahren konnte die aufwändige landwirtschaftliche Gewinnung aus der Indigopflanze größtenteils ersetzen.

Durch die fortschreitende Entdeckung neuer synthetischer Farbstoffe konnte die deutsche chemische Industrie aufsteigen. Die Farbstoffproduktion konzentrierte sich in Unternehmen, die noch heute von Bedeutung sind, wie z. B. Bayer und Hoechst-Nachfolger (beide 1863), sowie BASF (1865).^[40] Volkswirtschaftlich gesehen konnte die Farbindustrie erhebliche Umsätze verzeichnen. Wurde 1900 noch für 20 Millionen Mark Indigo nach Deutschland importiert, so exportierte die chemische Industrie 1905

Indigo im Wert von 25 Millionen Mark.^[41] In Abbildung 6 sind Textilfarbstoffe um das Jahr 1900 dargestellt.



Abbildung 6: Textilfarbstoffe um das Jahr 1900.^[41]

Auch heute noch werden Farbstoffe für viele Zwecke verwendet. Gerade durch fortschrittliche Technologien lassen sich inzwischen viele Farbstoffe synthetisieren und ihre physikalischen Eigenschaften für diverse technische und wissenschaftliche Zwecke nutzen. Diese funktionellen Farbstoffe findet man im Bereich der Farbstofflasertechnologie^[42,43], der Datenspeicherung^[44-47], als Fluoreszenzmarker für Sortieranlagen^[48] oder auch als fluoreszierender pH-Indikator für die Fluoreszenzmikroskopie^[49].

1.5. Farbstoffe - *Peri*-Arylene

Peri-Arylene stellen eine Farbstoffklasse dar, welche sich durch ihre Anzahl an *peri*-verknüpften Naphthalin-Einheiten unterscheiden. Beginnend vom Naphthalin können durch longitudinale Erweiterung des Aromatensystems die Farbstoffe Perylene, Terrylene und Quaterrylene dargestellt werden. Im Jahr 1956 konnte *E.Clar* darüber berichten.^[50] In Abbildung 7 ist die Reihe der *peri*-Arylene beginnend von Naphthalin **1** dargestellt.

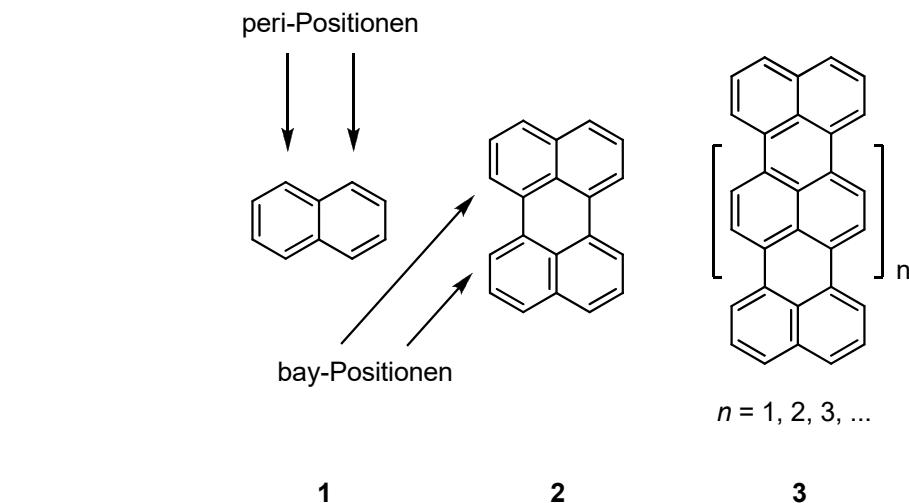


Abbildung 7: Reihe der *peri*-Arylene mit Naphthalin (1), Perylen (2), Terrylen (3, mit $n = 1$).

Die Reihe der longitudinal erweiterten *peri*-Arylene konnten in Form von kernsubstituierten Bisimiden bis zum Octarrylen dargestellt werden.^[51,52] Die longitudinale Erweiterung des π -Systems geht mit einer steigenden Schwerlöslichkeit bis zur Unlöslichkeit der Substanzen in unpolaren Lösemitteln einher, sodass schon ab dem Perylen-Bisimid nur Chromophore mit mehreren löslichkeitssteigernden Gruppen in den *bay*-Regionen in Lösung gebracht werden können. Die longitudinale Erweiterung führt zu einer Verschiebung der Absorption in den Nahen-Infrarot-Bereich (NIR-Bereich).^[51] Erklärt werden kann dies durch das Anheben des HOMO-Niveaus, welches aus der Vergrößerung der Anregungsachse resultiert. Dadurch wird der bestehende HOMO-LUMO Abstand verkleinert und es kann mit Licht geringerer Energie angeregt werden.^[53]

Ein bedeutendes Molekül der *peri*-Arylen-Reihe ist das Perylenbisimid. 1913 wurde diese Farbstoffklasse in Form des NH-Bisimids von *Kardos* entdeckt.^[54] Zu dieser Zeit diente die noch wenig lösliche Substanz als Küpenfarbstoff für die Textilbranche. Später wurden die Perylenfarbstoffe als hoch Lichtecht-Pigmente verwendet. Jedoch konnte die Farbstoffklasse im Jahre 1959 weiter an Popularität gewinnen, als *Geissler* und *Remy* die Fluoreszenz der Farbstoffklasse erkannten.^[55] Um das volle Potential der Fluoreszenz auszuschöpfen, kann der Farbstoff Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid **4** mit löslichkeitsfördernden Gruppen zum Bisimid **5** (Abbildung 8) umgesetzt werden. Eine sehr elegante und innovative Methode stellen lange symmetrische, sekundär-verzweigte, aliphatische Ketten dar.^[56,57] Abbildung 9 stellt die Löslichkeiten der Perylenbisimide mit steigender aliphatischer Kettenlänge dar.

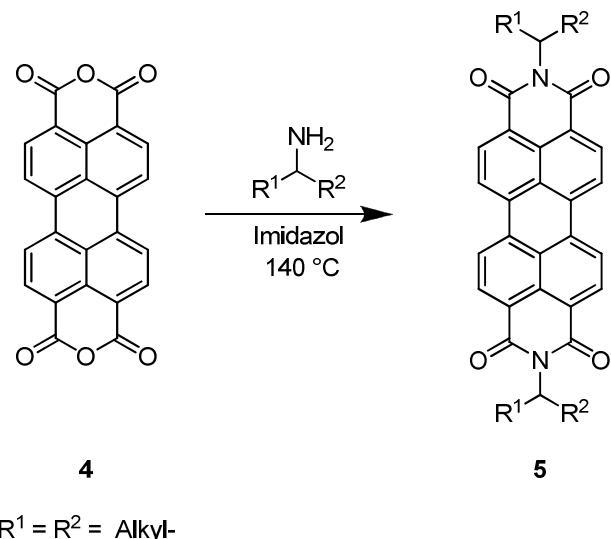


Abbildung 8: Schematische Darstellung von Perylenbismiden mit symmetrischen, aliphatischen Kohlenstoffketten.

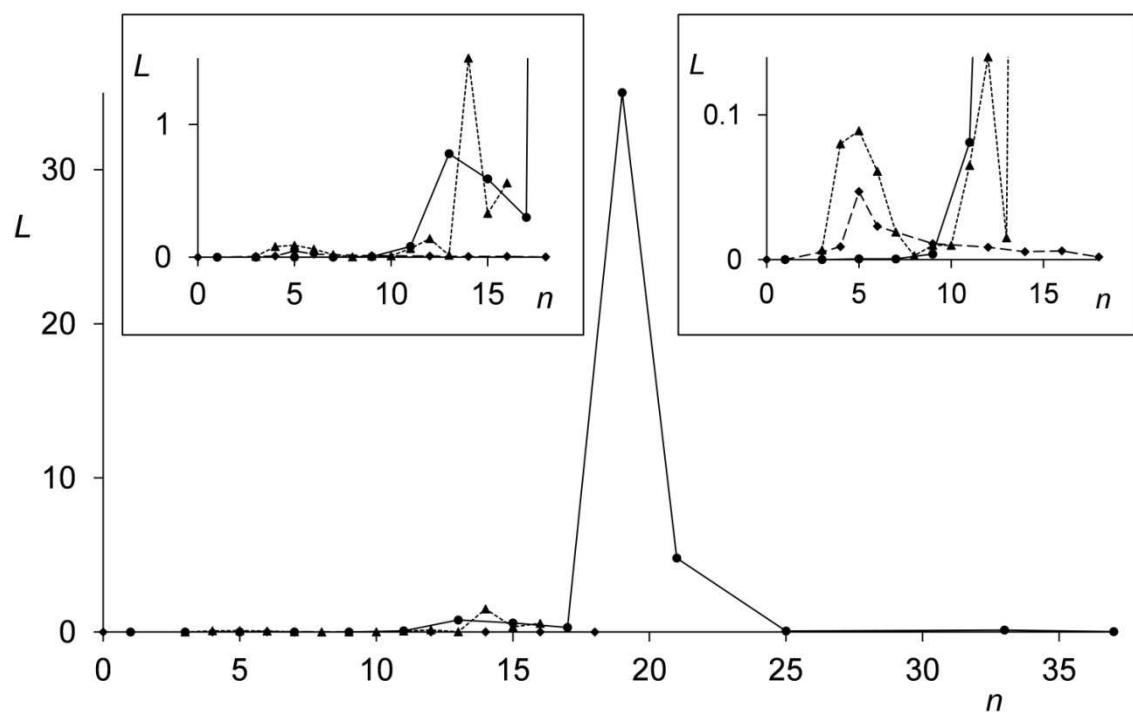


Abbildung 9: Löslichkeit [$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$] von N,N' -Dialkylperylenebisimiden als Funktion der Anzahl n an C-Atomen in der Seitenkette. ♦: unverzweigte N,N' -Dialkylderivate (in CHCl_3). ▲: N,N' -dicycloalkylderivate (in CHCl_3). ●: N,N' -Bis(dialkylmethan)derivate (in Heptan).^[57]

Durch die Einbringung der löslichkeitsfördernden Ketten ist es möglich den Farbstoff zu funktionalisieren, ohne dass das π -System des Chromophors seine fargebende Funktion verändert. Der Grund ist, dass sowohl im LUMO als auch im HOMO des

Perylenchromophors Knotenebenen an den Stickstoffatomen vorliegen und somit die *N*-Substituenten elektronisch vom Chromophor entkoppelt sind.^[58] Für Perylenbisimide wurden günstige Eigenschaften wie große thermische und chemische Beständigkeiten, sehr hohe Photostabilitäten in Verbindungen mit hohen Absorptionskoeffizienten, geringen Toxizitäten und hohen Fluoreszenzquantenausbeuten bis nahezu 100 % gefunden.^[59,60]

1.6. Farbstoffe – Fluoreszierende nanopartikuläre Marker

Eines der wichtigsten Forschungsgebiete in unserer heutigen Zeit ist die Nanotechnologie. Dabei geht es um die Herstellung und Untersuchung von Partikeln, die Durchmesser im nanoskaligem Bereich aufweisen. Häufig weisen Nanopartikel andere Eigenschaften auf als die entsprechenden Bulk-Materialien. Dazu gehören eine durch eine größere spezifische Oberfläche erhöhte Reaktivität oder veränderte optische, elektrische oder magnetische Eigenschaften. Nanotechnologie ist allerdings keine Erfindung der Neuzeit sondern ist schon seit langem in biologischen Systemen verwirklicht und dort gefunden worden. So enthält der Saft des Kautschukbaumes *Hevea brasiliensis* eine breite Größenverteilung an polymeren Nanopartikel aus Polyisopren, die dort in einer wässrigen Emulsion vorliegen. Erst im 20. Jahrhundert gelang die Herstellung ähnlicher Nanopartikel aus synthetischen Polymeren mit Hilfe der Emulsionspolymerisation.^[61]

Ein besonders großes Feld der Nanotechnologie ist in biochemischen und medizinischen Prozessen zu finden. Hier werden oft Nanopartikel genutzt, um Wirkstoffe durch Zellen zu transportieren. In jüngerer Zeit wurde entdeckt, dass mit Hilfe von polymeren Nanopartikeln der Transport von Wirkstoffen über die Blut-Hirn-Schranke ermöglicht wird, sodass ein neues Spektrum an Wirkstoffen für die medikamentöse Therapie des zentralen Nervensystems offensteht. *Kreuter*^[62] konnte maßgeschneiderte Nanopartikel aus Polybutylcyanoacrylat herstellen, um den daran gebundenen Wirkstoff Dalargin in das Zentralnervensystem transportieren zu können. Hierbei erschließt sich auch der Bereich von fluoreszenzmarkierten, polymeren Nanopartikeln als Marker für den Wirkstofftransport.^[63-65]

Abseits medizinischer Forschung finden sich fluoreszierende polymere Nanopartikel in weiteren technisch vielversprechenden Anwendungen. Unter anderem im Bereich organischer Leuchtdioden^[66] zur Herstellung von Bildschirmen oder der möglichen

Nutzung in polymerbasierten photovoltaischen Zellen^[67]. Auch lassen sich nanopartikuläre perylenbasierende Systeme erzeugen, welche als Nanomarker Verwendung finden können.^[68-70] Diese sind sehr vielversprechend zur Anwendung als Fluoreszenzfarbstoffe zum Kunststoff-Recycling.^[71]

1.7. Fluoreszenzlebensdauer

Fluoreszenzlebensdauern gehören den zeitaufgelösten Messprinzipien der Fluoreszenzanalytik an und geben Aufschluss darüber, in welcher Zeit ein Farbstoff vom angeregten in den Grundzustand zurückfällt bei zeitgleicher Emission eines Photons. Dabei spricht man auch von der Zerfallszeit der Fluoreszenz, welche einen exponentiellen Verlauf annimmt und mit der Gleichung (I), der zeitabhängigen Intensität, beschrieben wird.^[72]

$$I(t) = I_0 \cdot e^{(-\frac{t}{\tau})} \quad (\text{I})$$

I_0 beschreibt die Fluoreszenzintensität bei der Zeit $t = 0$, die z. B. durch den Laserimpuls hervorgerufen wird. t beschreibt den zeitlichen Verlauf der Fluoreszenz und τ die Lebensdauer des angeregten Fluorophors. Die Fluoreszenzlebensdauer τ ist dabei das Reziproke der totalen Zerfallsrate, wie in Gleichung (II) dargestellt. Γ beschreibt die Emissionsrate für alle strahlenden Prozesse, k_{nr} die Rate aller nicht radiativen Prozesse.

$$\tau = (\Gamma + k_{\text{nr}})^{-1} \quad (\text{II})$$

Steady-State-Fluoreszenzmessungen geben sehr gute qualitative und quantitative Aussagen über einen Chromophor in seiner Umgebung wieder, u.a. durch die Lage und Intensitäten der einzelnen Maxima. Fluoreszenzlebensdauern können weitere wichtige Aspekte liefern, die aus der einfachen Fluoreszenzmessung nicht erhalten werden können. Zu nennen wären die unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern bei Sauerstoff- bzw. Stickstoff-begasten Farbstofflösungen.^[73,74] Perylenbisimid **5** hat nach der Sauerstoffzufuhr in einer Dichlormethanlösung eine Fluoreszenzlebensdauer von 3.6 ns, dieselbe Lösung mit Stickstoff ergibt eine Lebensdauer von 4.0 ns.^[74]

Desweiteren lassen sich Elektronentransfermechanismen von FRET-aktiven Bichromophoren analysieren und deuten.^[75] So zeigt *Langhals*, dass die Fluoreszenzdonorgruppe des Biochromophors gegenüber dem freien Chromophor in Lösung eine signifikant geänderte Lebensdauer besitzt, welches auf einen Energietransfer vom Donor zum Akzeptor schließen lässt.^[75]

1.8. Problemstellung

Es sollen neue Klassen von Farbstofftypen erschlossen werden, die sich für die Markierung von technisch hergestellten Polymerwerkstoffen eignen. Dabei sollen Farbstoffe aus der Reihe der *peri*-Arylene dargestellt werden. Neben der Darstellung neuer Marker sollen desweiteren nanopartikuläre Markersysteme, sogenannte Organo-Nanopartikel (ONP), synthetisiert und als Markertyp etabliert werden. Alle Marker sollen durch ihre lichtspektroskopischen Eigenschaften analysiert werden, um für spätere Detektionsmethoden in Recycling-Sortieranlagen eingesetzt zu werden. Ebenso sollen Marker in technische Polymere eingearbeitet werden und auf ihre Funktionalität für lichtspektroskopische Detektionen über Fluoreszenz und Fluoreszenzlebensdauern geprüft werden. Parallel sollen Konzepte für mögliche Detektionstypen erarbeitet werden, welche Fluoreszenz und Fluoreszenzlebensdauer als Kriterium zur sortenreinen Auf trennung von Kunststoffen beinhalten.

Im folgenden Absatz sind die präparativen und analytischen Zielsetzungen dieser Arbeit stichpunktartig zusammengefasst:

1. Synthese von Farbstoffvorläufern auf *peri*-Arylenbasis zur Darstellung neuer Farbstoffe mit neuen optischen Eigenschaften.
2. Synthese von Farbstoffvorläufern auf *peri*-Arylenbasis zur Darstellung von fluoreszierenden Organo-Nanopartikeln.
3. Synthese und Charakterisierung neuer Farbstoffe mit neuen optischen Eigenschaften.
4. Synthese und Charakterisierung von Organo-Nanopartikeln.
5. Einarbeiten der Marker in technische Kunststoffe und Untersuchung der optischen Eigenschaften der Kunststoffe.
6. Erarbeiten von Detektionskonzepten zur sortenreinen Auf trennung von Kunststoffen anhand von Fluoreszenz und Fluoreszenzlebensdauern.

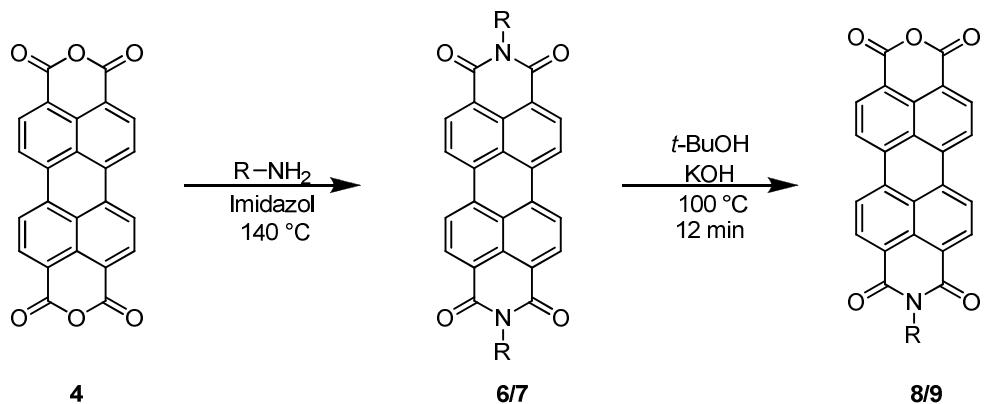
2. Theoretischer Teil

2.1. Synthese von Markern aus Arylenfarbstoffvorläufern

Das Labeln von Kunststoffen mit fluoreszierenden Markern stellt eine sehr gute Methode dar, um beim Recycling von polymeren Werkstoffen eine erhöhte Sortenreinheit zu erzielen. In dieser Arbeit werden solche Marker auf organischer Basis mittels Arylenfarbstoffen realisiert. Dabei wird versucht, die Farbstoffe so zu funktionalisieren, dass ein großer Fluoreszenzbereich, angefangen vom UV- über das Sichtbare bis zum nahen Infrarotbereich, abgedeckt wird. Weitere Funktionalisierungen am Marker sollen dem Einbringen der Chromophore in einen organischen Nanopartikel dienen. Diese Partikel werden im weiteren Verlauf der Arbeit als Organo-Nanopartikel, kurz ONP, bezeichnet. Da die fluoreszierenden Organo-Nanopartikel durch radikalische Polymerisationsreaktionen dargestellt werden, müssen in die Farbstoffe entsprechende Vinylfunktionen eingeführt werden, ohne dabei die optischen Eigenschaften der Farbstoffe zu verändern.

2.1.1. Synthese der Perylenfarbstoffvorläufer

Die Darstellung der meisten funktionalisierten Farbstoffe in dieser Arbeit geht von Perylenbisanhydrid **4** aus. Diese Verbindung ist bekannt als schlecht in unpolaren Medien lösliches Pigment. Diese Medien sind aber für die radikalische Polymerisation im späteren Verlauf der Arbeit essenziell. Eine sehr effiziente und etablierte Methode, um den Chromophor in Lösung zu bringen, ist die Einkondensation von aromatischen^[76] oder aliphatischen, symmetrisch verzweigten Resten wie 1-Hexylheptylamin und 1-Nonyldecylamin.^[59] Dabei verläuft die Darstellung der Bisimide **6** und **7** (ab sofort **S-13 (6)** und **S-19 (7)**) über eine Kondensationsreaktion in einer Imidazolschmelze mit dem entsprechenden Alkylamin nach *Langhals*.^[56,57] Anschließend können die nun sehr gut löslichen Chromophore einseitig zu den entsprechenden Monoimidmonoanhydriden **8** bzw. **9 (MIMA)** verseift werden, um den Farbstoff weiter funktionalisieren zu können (Abbildung 10).^[77]



R = Hexylheptyl- (6/8); Nonyldecyl- (7/9)

Abbildung 10: Synthese von 8/9 (MIMA) ausgehend von Perylenbisanhidrid 4.

Wird das Perylenbisimid **6** mit pulverförmigem und frischem Natriumamid^[78,79] unter Anwesenheit von Benzonitril als Lösungsmittel umgesetzt, wird als Hauptprodukt der Farbstoff **10** erhalten (**OBISIM**).^[80] Mit Kaliumhydroxid in *tert*-Butanol kann **10** partiell verseift werden. Dabei entstehen die Anhydride **11a** und **11b** (Abbildung 11).^[80] Die Stereoisomere **11a/b** (**OBISIM-MIMA**) haben bei der säulenchromatischen Aufreinigung mit Kieselgel und den Laufmitteln Chloroform sowie Chloroform:Isohexan im Verhältnis 3:1 das nahezu identische Laufverhalten und können deshalb nur unter erheblichem Aufwand voneinander getrennt werden.

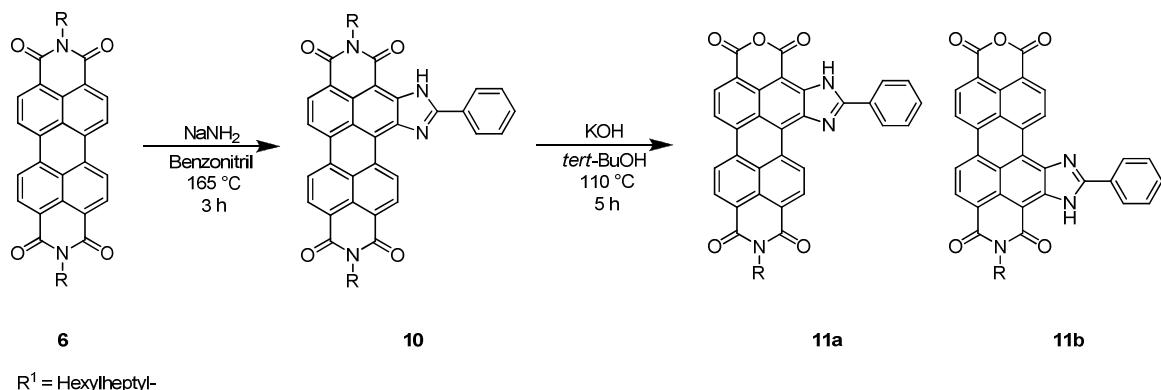


Abbildung 11: Synthese von 10 und den Monoanhydriden 11a und 11b.

Desweiteren wird **6** als Dien mit dem Dienophil Maleinsäureanhydrid in einer *Diels-Alder*-Reaktion zu Benzoperylenbisimidmonoanhydrid **12** nach *Langhals*^[81] umgesetzt. (Abbildung 12).

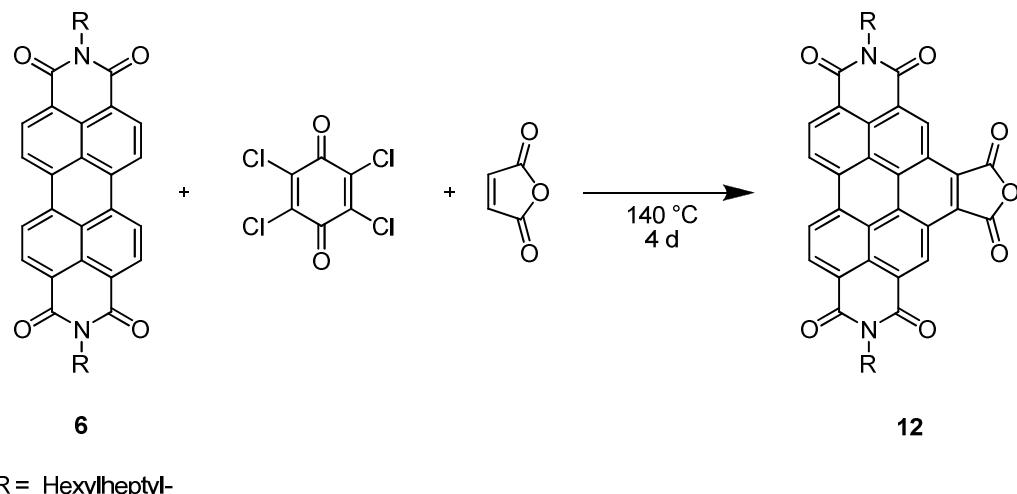
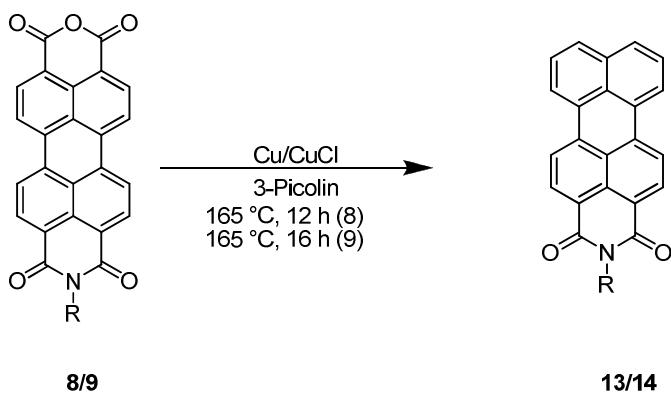


Abbildung 12: Synthese von 12.

Die *Diels-Alder*-Reaktion verläuft dabei zwischen dem elektronenreichen Dien des Perylengerüsts und dem elektronenarmen Dienophil. Eine Verringerung der Energiedifferenz zwischen dem HOMO des Dien und dem LUMO des Dienophils führt zu einer stärkeren Überlappung der reagierenden Orbitale. Die elektronenziehenden Imidfunktionen im Perylenbisimid **6** verursachen einen Elektronenmangel im Perylengerüst, sodass die *Diels-Alder*-Reaktion langsam verläuft.^[81]

Eine analoge Reaktion ist die *Diels-Alder*-Reaktion von *N*-(1-Hexylheptyl)-perylen-3,4-dicarbonsäureimid **8** zu Benzoperylen **15**.^[82] Die dafür benötigten Monoimide **13** und **14** (Abbildung 13) lassen sich nach einer weiterentwickelten Synthesemethode nach *Zwiener*^[83] darstellen. Dabei werden die Monoanhydride **8** und **9** in 3-Picolin unter Cu/CuCl-Katalyse 12 h bzw. 16 h bei 165 °C decarboxyliert. Diese Reaktion wurde testweise mit den bekannten Bisimiden **8** und **9** in Grammmaßstäben durchgeführt. Für **13** und **14** konnten Ausbeuten von 70-90% erreicht werden (Abbildung 13).



R = Hexylheptyl- (8/13); Nonyldecyl- (9/14)

Abbildung 13: Synthese von 13/14.

Anschließend wird **13** mit Maleinsäureanhydrid und Chloranil versetzt und 4 Tage bei 140 °C gerührt. Nach der Aufreinigung des Reaktionsansatzes wird das Benzoperylen **15** erhalten (Abbildung 14).^[82]

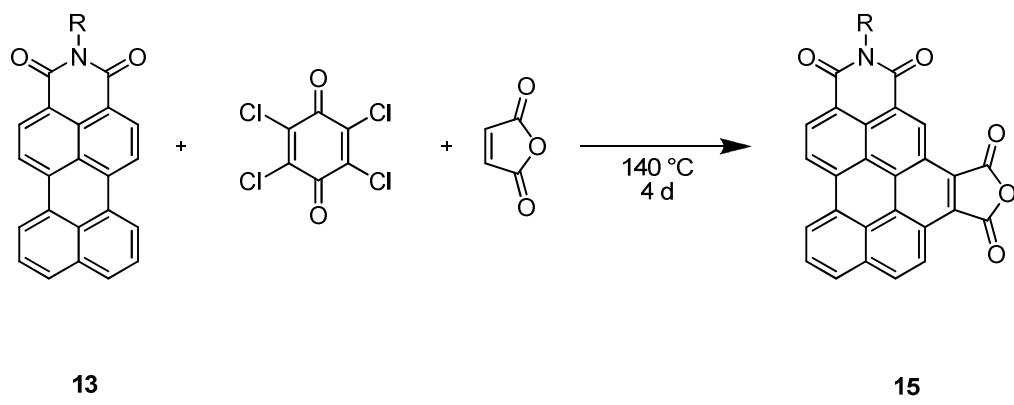


Abbildung 14: Darstellung von Benzoperylen 15.

2.1.2. Synthese der Vorstufen höherer Arylenhomologe

Die Synthese des höheren Homologen Terrylenbisimid **19** erfolgt über die Edukte **14** und Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid **18**. **18** wird über die Kondensationsreaktion von 1-Nonyldecylamin **17** mit **16** in Ethylenglykol realisiert.^[76] Anschließend werden **14** und **18** in einer metallfreien Heterokupplung nach *Sakamoto*^[84] in Toluol unter striktem Ausschluss von Luft und Wasser umgesetzt. Dabei muss zuerst Kalium-*tert*-butanolat

im Vakuum mehrfach sorgfältig ausgeheizt werden. Darauf wird 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene (DBN) ins Reaktionssystem zugegetropft und das resultierende Gemisch für 1 h bei 130 °C gerührt. **14** und **18** werden in möglichst wenig trockenem Toluol gelöst und langsam zugetropft. Dabei konnte unmittelbar eine Farbänderung von Rot nach Blau beobachtet werden (Abbildung 15).

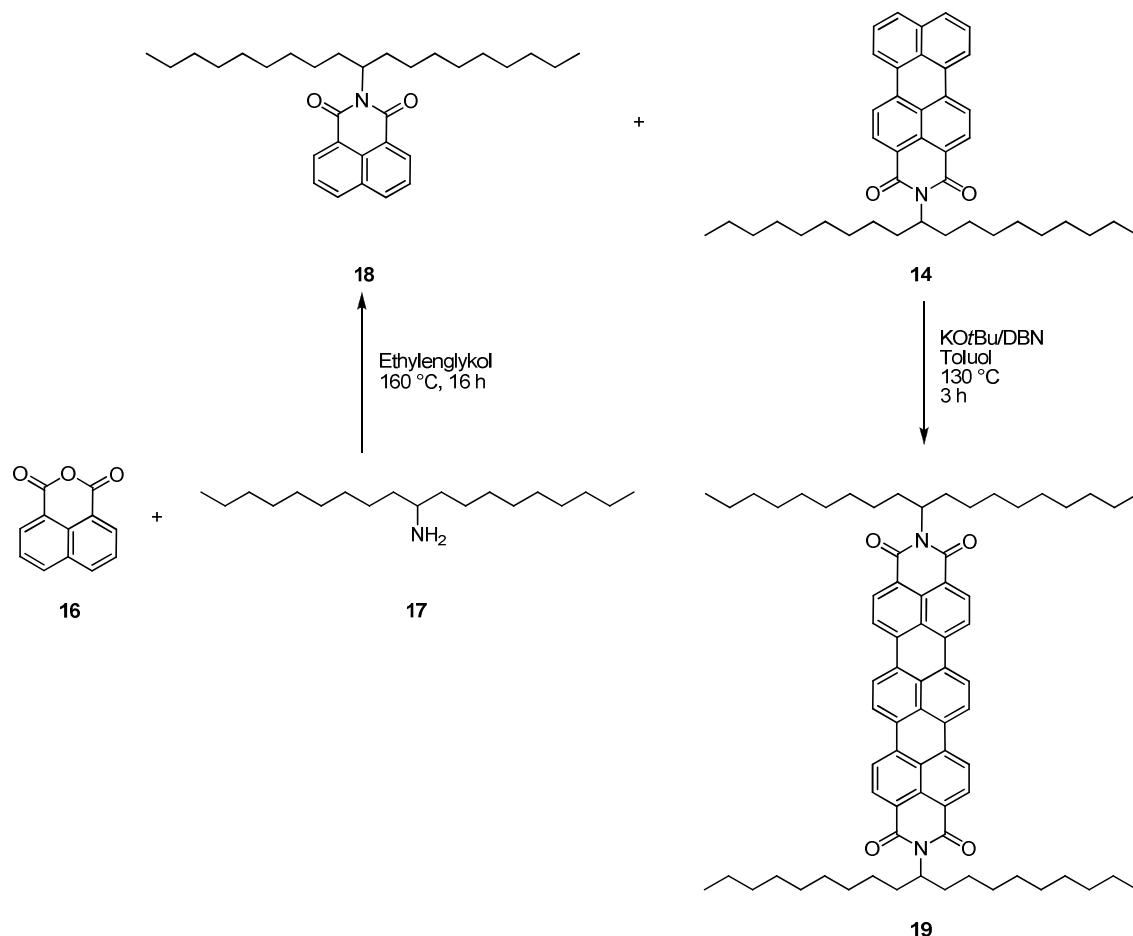


Abbildung 15: Darstellung von Terrylenbisimid **19**.

Der mögliche, aber noch nicht vollständig geklärte Mechanismus der *Sakamoto*-Reaktion wird in Abbildung 16 dargestellt.^[84] Demnach bilden das wasserfreie Kalium-*tert*-butanolat und DBN eine hinreichend starke Base, um eines der schwach acidischen Protonen in der *peri*-Position von **18** zu entfernen, sodass die deprotonierte Verbindung **18¹** resultieren könnte. Ähnliche Mechanismen lassen sich auch bei Deprotonierungen von Aromaten mit metallorganischen Basensystemen nach *Knochel* beobachten.^[85] Deren negative Ladung führt zu einem Angriff auf die *peri*-Position des Perylenmonoimids **14**. Das Intermediat **18²** kann nicht isoliert werden und kann im

Folgeschritt weiter an der zweiten *peri*-Position deprotoniert werden, welches zum Schließen der zweiten C-C Bindung zum Intermediat **18³** führt. Durch wässrige Aufarbeitung an Luft wird die Verbindung **19** gebildet. Grundsätzlich stellt diese Erklärung nur eine mögliche Interpretation zur Darstellung von **18¹** dar, da der Mechanismus noch nicht vollständig experimentell untersucht ist. Eine umgekehrte Reaktion unter anfänglicher Deprotonierung von **14** ist ebenso wahrscheinlich. Bei der Kopplungsreaktion wird neben dem erwünschten Terrylen-Produkt auch das Additionsprodukt aus zwei Äquivalenten **14** bzw. zwei Äquivalenten **18** erhalten, die als Nebenprodukte säulenchromatographisch abgetrennt werden.^[86]

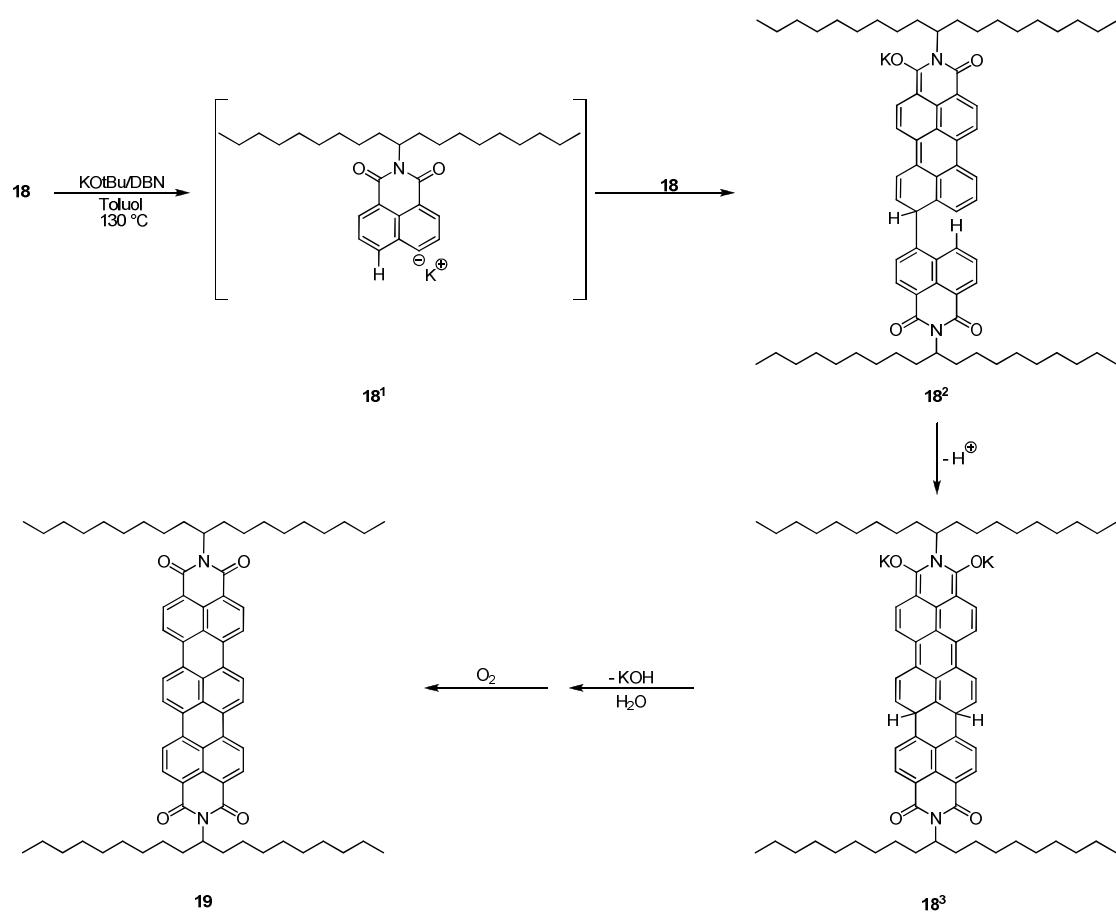


Abbildung 16: Möglicher Mechanismus der *Sakamoto*-Reaktion anhand der Darstellung von **19**.

Zuletzt wird **19** durch die einseitige Verseifung mit KOH in *tert*-Butanol zum Monoanhydrid **20** defunktionalisiert. Hier wurde nach der Vorschrift von Hofer^[87] **19** bei 110°C für 1 h vorgerührt, um anschließend KOH zuzugeben und weitere 20 min

röhren zu gelassen. Die Ausbeute fiel mit 24 % kleiner aus als in der Literatur angegeben (60 %)^[87] (Abbildung 17).

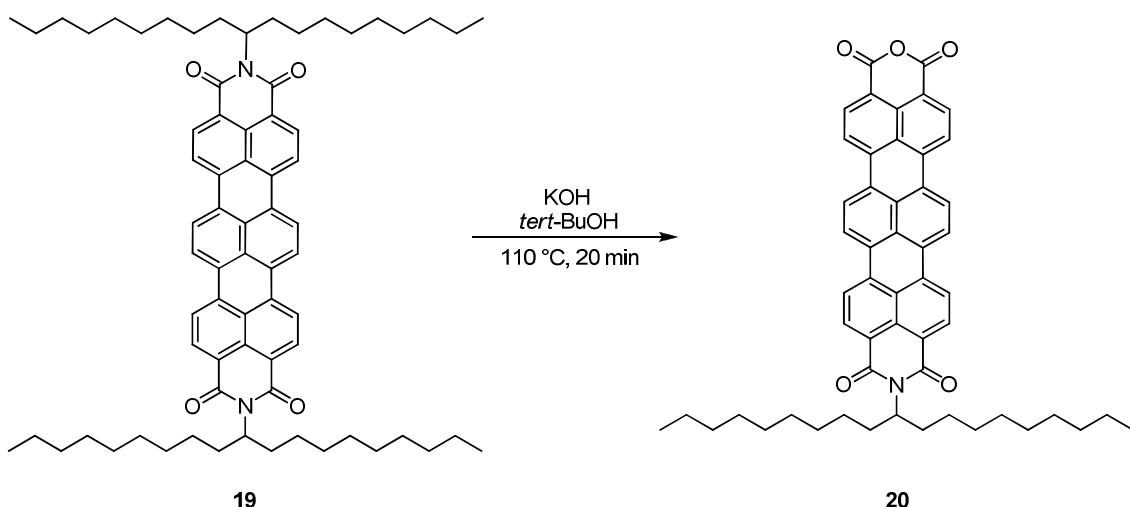


Abbildung 17: Darstellung von **20.**

2.1.3. Synthese von Coronenmarkern

Die Darstellung von Coronenimid konnte schon von *Langhals*^[88] beschrieben werden. Die jeweiligen Vorstufen bis zum Coronenmonoanhydrid **24** wurden dabei gemäß Literatur^[89] synthetisiert. Das Ziel ist die Synthese des nicht literaturbekannten Coronenmonoimidmarkers **25** mit einer symmetrischen aliphatischen Kohlenstoffkette (Abbildung 18).

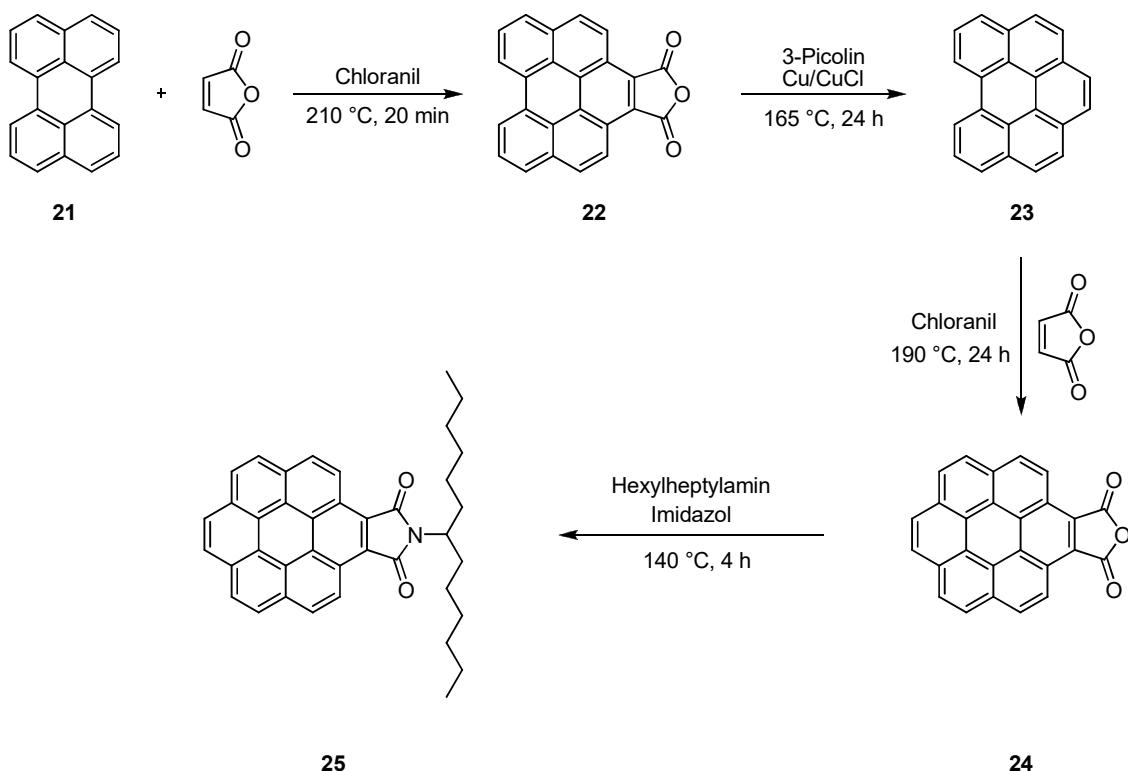


Abbildung 18: Synthese des Coronenbisimids 25.

Die Darstellung von **24** geht von zwei *Diels-Alder*-Cycloadditonen und von einer Decarboxylierung des Monoanhydrids **23** nach *Zwiener*^[83] aus. Die erste Cycloaddition zum Produkt **22** erfolgt in einer Maleinsäureanhydridschmelze mit dem Oxidationsmittel Chloranil und **21**. Nach 20 min kann das Produkt fast quantitativ erhalten und in der Folgereaktion zum Bezo[ghi]perylene **23** reduziert werden. Nach der zweiten *Diels-Alder*-Reaktion wird Anhydrid **24** erhalten, welches ohne weitere Aufreinigung als schwarzer Feststoff in der Kondensationsreaktion mit Hexylheptylamin eingesetzt und zum gelben Feststoff **25** umgesetzt wird. **25** konnte mit einer Ausbeute von 33 % elementaranalysenrein erhalten werden und mittels Massen- und NMR-Spektroskopie analysiert werden. Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie konnte eine erfolgreiche Kondensationsreaktion durch Zuordnung der Signale der aliphatischen Ketten nachgewiesen werden (Abbildung 19).

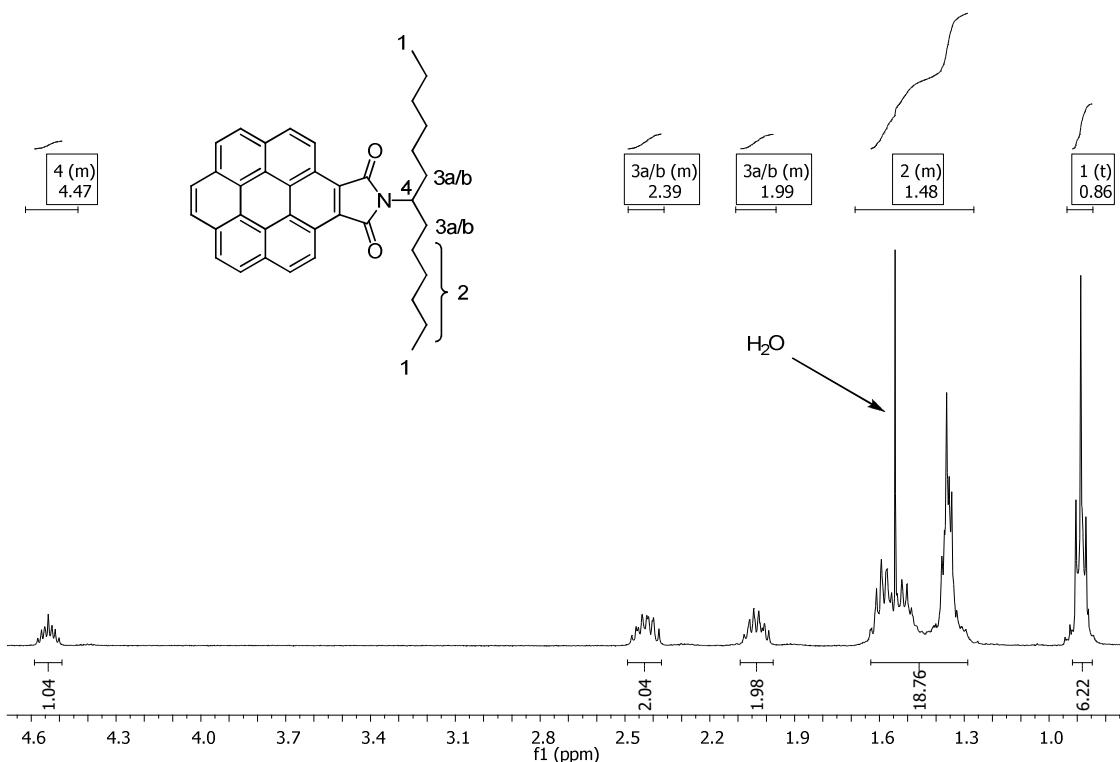


Abbildung 19: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **25**.

Das UV/Vis-Spektrum von **25** liefert das typische Bandenmuster^[88] des Coronenmonoimids in Chloroform mit einem Bandenmaximum bei 301 nm. Das Fluoreszenzmaximum von **25** wird bei 491 nm detektiert (Abbildung 20). Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute von **25** in Chloroform ergab einen Maximalwert von 43 % mit einer Fluoreszenzlebensdauer von 7.96 ns bei einer Konzentration von 0.0156 mg/mL (Abbildung 21). Die optischen Eigenschaften des Farbstoffes bleiben demnach bei Austausch des in der Literatur angegebenen, aromatischen Substituenten gegen einen aliphatischen Rest im Wesentlichen unverändert.^[88] Die Fluoreszenzquantenausbeute bleibt auch hier im Bereich unter 50 % (Lit^[88]: 47 %). Anhand der spektroskopischen Daten und der relativ hohen Fluoreszenzquantenausbeute kann der Farbstoff potentiell als Fluoreszenzmarker für Kunststoffe angesehen werden.

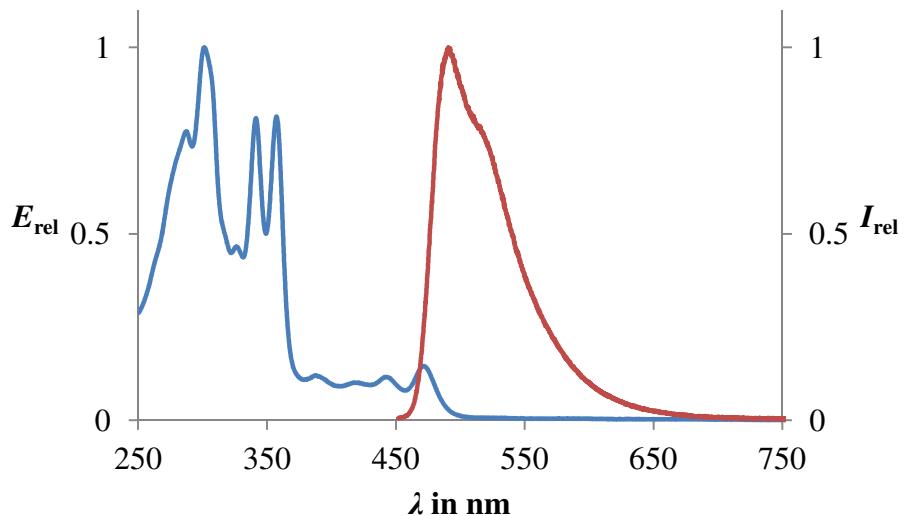


Abbildung 20: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 25 in CHCl_3 . Anregungswellenlänge 442 nm.

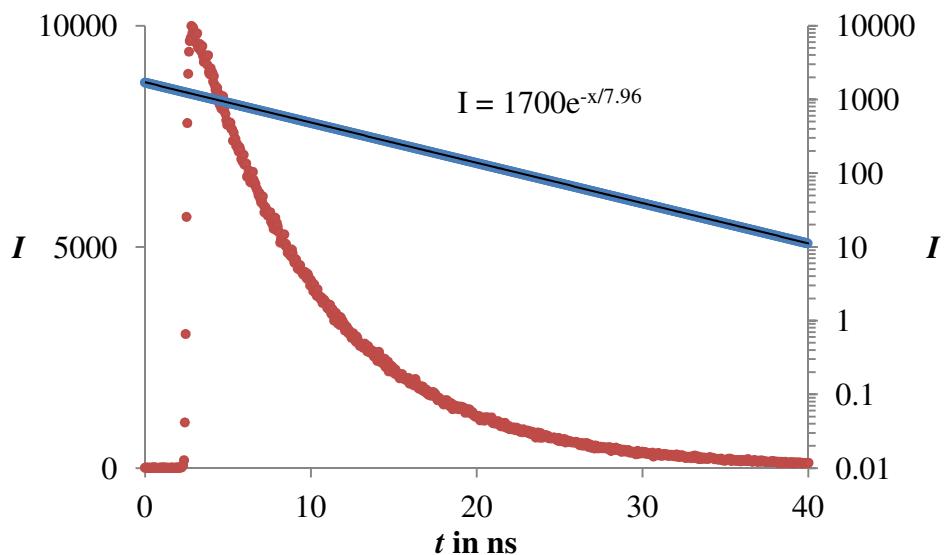


Abbildung 21: Fluoreszenzlebensdauerspektrum von 25 in CHCl_3 ($c = 0.0156 \text{ mg/mL}$). Anregungswellenlänge 403 nm, Detektionswellenlänge 442 nm.

2.1.4. Synthese von Sexterrylenbisimid

Die Synthese eines Sexterrylenbisimids mit kernsubstituierten Resten ist schon im Jahre 2006 von *Müllen et al.*^[51] beschrieben worden; der Grundkörper ist allerdings unbekannt. Im gleichen Zuge veröffentlichte die Gruppe um *Müllen* das Quinterrylenbisimid mit einkondensierten Heptyloctyl-Resten als löslichkeitsfördernde

Gruppen. Auf diese Arbeit bezogen wird das Ziel angestrebt, den Chromophor Sexterrylenbisimid ohne kernsubstituierende Reste darzustellen und somit das nächste höhere Homologe der *peri*-Arylen-Reihe zu synthetisieren. Dabei sollen die wesentlich besser löslichkeitssteigernden aliphatischen Ketten Hexylheptylamin und Nonyldecylamin statt dem Octylheptyl-Rest eingesetzt werden.

Zur Darstellung von Sexterrylenen werden **13/14** durch elementares Brom aromatisch substituiert, welches vorzugsweise an der *peri*-Position des Perylenmonoimids stattfindet.^[87] Um eine mehrfache Bromierung am Perylgerüst auszuschließen wurde nur mit einem 1.5- bis 2.1-fachen Überschuss an Brom gearbeitet.^[87] Nach säulenchromatographischer Auftrennung werden die Produkte **26/27** einfach boriert. Dies erfolgt mit Bispinacolatodiboron und Kaliumacetat in Dioxan mit $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ als Katalysator.^[90-92] Die Aufreinigung von **28/29** wird ebenfalls säulenchromatographisch über Kieselgel vorgenommen. Alle Verbindungen konnten mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert werden. Die Reaktion zu den Produkten **28/29** ist in Abbildung 22 dargestellt.

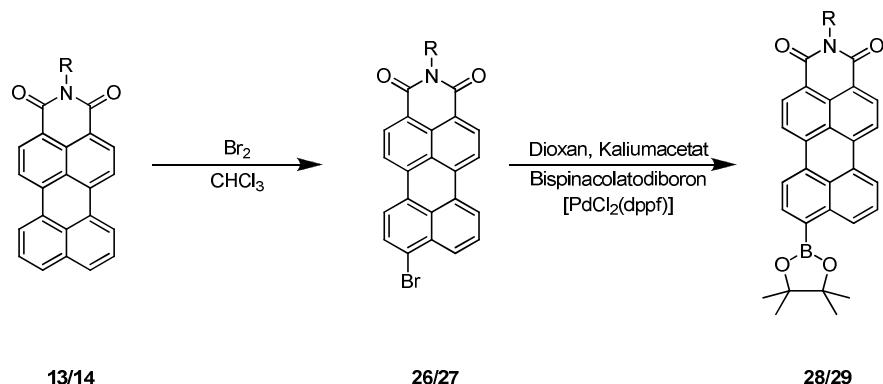


Abbildung 22: Darstellung von 28/29.

Die optischen Eigenschaften von **27**^[86] und dem nicht literaturbekannten Chromophor **29** ähneln den schon bekannten S-13-Spezies^[87] **26** und **28**. Die Maxima der Absorptions- und Fluoreszenzbanden liegen für **27** bei 509 nm bzw. 540 nm und für **29** bei 506 nm bzw. 541 nm (Abbildung 23). Die Fluoreszenzquantenausbeuten liegen für beide Chromophore bei ungefähr 87 %.

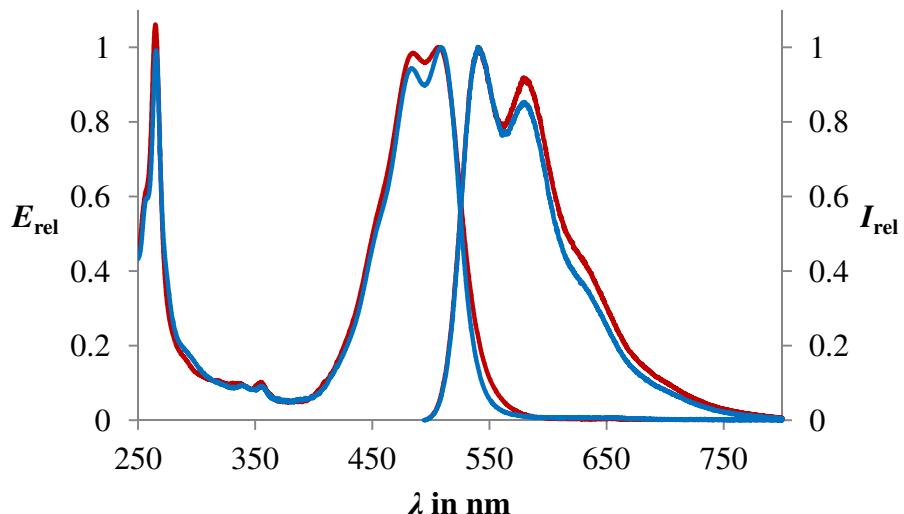


Abbildung 23: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 27 (blau) und 29 (rot) in CHCl_3 , Fluoreszenzanregungswellenlänge für 27 bei 484 nm, für 29 bei 489 nm.

Die Darstellung von Sexterrylenbisimiden geht von den Verbindungen **28/29** aus. Durch die *Suzuki-Kreuzkupplung*^[93] von **28/29** mit 3,10-Dibromperrylen bzw. 3,9-Dibromperrylen **30**^[94,95] und Kaliumcarbonat in einer Mischung aus Toluol, Wasser und Ethanol mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ als Katalysator können die entsprechenden offenkettigen Vorstufen der Sexterrylenbisimide **31/32** erhalten werden (Abbildung 24).^[51] Das dibromierte Perrylen **30** wird dabei über die Umsetzung mit *N*-Bromsuccinimid in Chloroform erhalten.^[87]

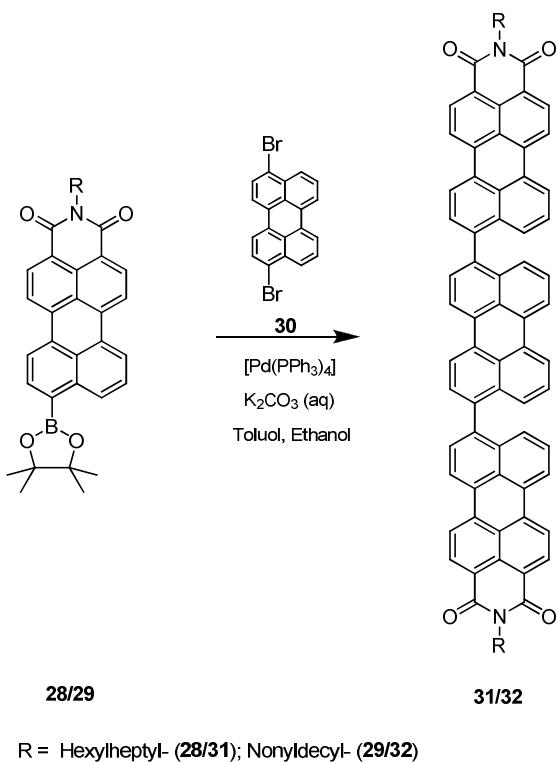


Abbildung 24: Synthese der Vorstufen 31/32.

Der anschließende doppelte Ringschluss der Vorstufen **31/32** wurde auf verschiedenen Wegen versucht zu realisieren (Abbildung 25). Eine Dehydrogenierung von **31/32** über eine klassische *Sakamoto*-Reaktion^[84] mit DBN und Kaliumtertbutanolat lieferte nicht das gewünschte Produkt. Auch der Versuch mit sterisch nicht anspruchsvollen Basen wie NaH einen Ringschluss zu erzeugen führte nicht zu einem Erfolg. Durch eine oxidative Dehydrogenierung nach *Müllen* mittels AlCl₃ in Chlorbenzol konnte die Bildung von **31/32** ebenfalls nicht nachgewiesen werden.^[51] Erst ein zweistufiges Verfahren führte zur erfolgreichen Synthese von **31** und **32**. Dabei wurden im ersten Schritt **20a/b** mit FeCl₃ und Nitromethan in Dichlormethan umgesetzt.^[51] Unter diesen Reaktionsbedingungen lässt sich der erste Ringschluss zu den Bichromophoren **33/34** initiieren. Diese können als Rohprodukt mittels MALDI und UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden. Im UV/Vis-Spektrum von **34** kann das Bandenmaximum des durch den einfachen Ringschluss entstandene *peri*-verknüpfte Quaterrylenmonoimids bei 765 nm detektiert werden.

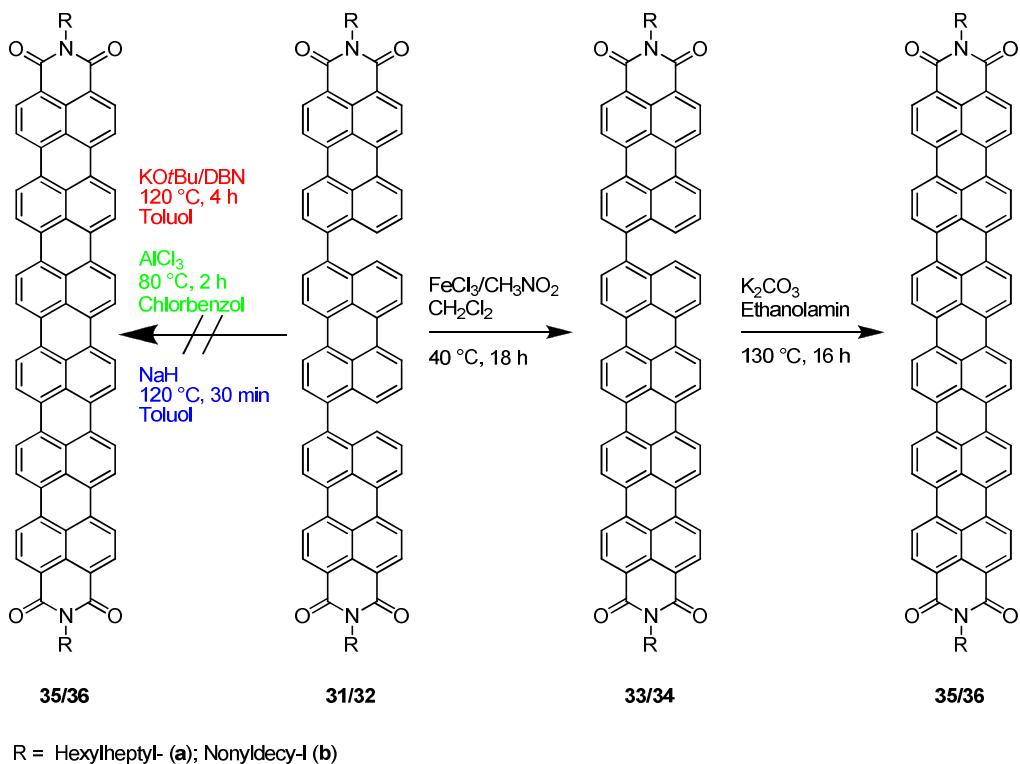


Abbildung 25: Synthese der Sexterrylenbisimide 35/36.

Der finale Ringschluss zu den nicht literaturbekannten Sexterrylenbisimiden **35/36** wird ausgehendend von den Rohprodukten **33/34** im basischen Millieu bei 130 °C in Gegenwart von wasserfreiem Kaliumcarbonat und Ethanolamin durchgeführt.^[51] Das Zwischenprodukt wird über eine D4-Glasfritte vom Lösemittel abgetrennt und mit 2 M HCl, destilliertem Wasser, Aceton und Chloroform gewaschen. Um letzte Reste an Verunreinigungen zu entfernen wird die Fritte mit dem Produkt mittels Soxhlet-Extraktion reinst gewaschen, da sich das Produkt nicht in heißem Chloroform löst. Nach dem Trocknen wird ein grauer, sich sehr leicht elektrostatisch aufladender Feststoff erhalten.

Erste Lösungsversuche von **35/36** zeigten, dass der Chromophor nicht bei Raumtemperatur mit üblichen Lösungsmitteln in Lösung gebracht werden kann. Als Lösemittel dienten dabei Aceton, Dichlormethan, Chloroform, Chlorbenzol, Nitrobenzol, Tetrachlorethan, *o*-Dichlorbenzol, Chinolin, THF und Ethylacetat. Erst durch Erwärmen in Chlorbenzol, wurde **35/36** in Lösung gebracht und konnte erstmals mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden. Der Chromophor **35** zeigt die zu erwartende Bande im NIR-Bereich bei 941 nm. Jedoch konnte das Produkt nicht vollständig aufgereinigt werden, sodass zusätzliche Banden von Ausgangs- oder

Nebenprodukten detektiert wurden. Weitere Aufreinigungsversuche von **35** durch Waschen mit heißem Chloroform und heißem Ethanol führten zu keinem weiteren Erfolg. Das Sexterrylen **36** mit den Nonyldecyl-Resten hingegen konnte mit heißem Chloroform in einer Soxhlet-Apparatur vollständig aufgereinigt werden. In UV-Vis-Messungen in warmen Chlorbenzol zeigt **36** nur das erwartete Absorptionsbandenmuster. Das Hauptmaximum von **36** wird dabei bei 945 nm detektiert, weitere Maxima sind bei 852 nm und 768 nm (Abbildung 26). Die Chlorbenzollösung ist vollständig farblos, so dass ein gelöster, farbloser NIR-Farbstoff analog zu dem Konzept von *Daltrozzo*^[96] vorliegt.

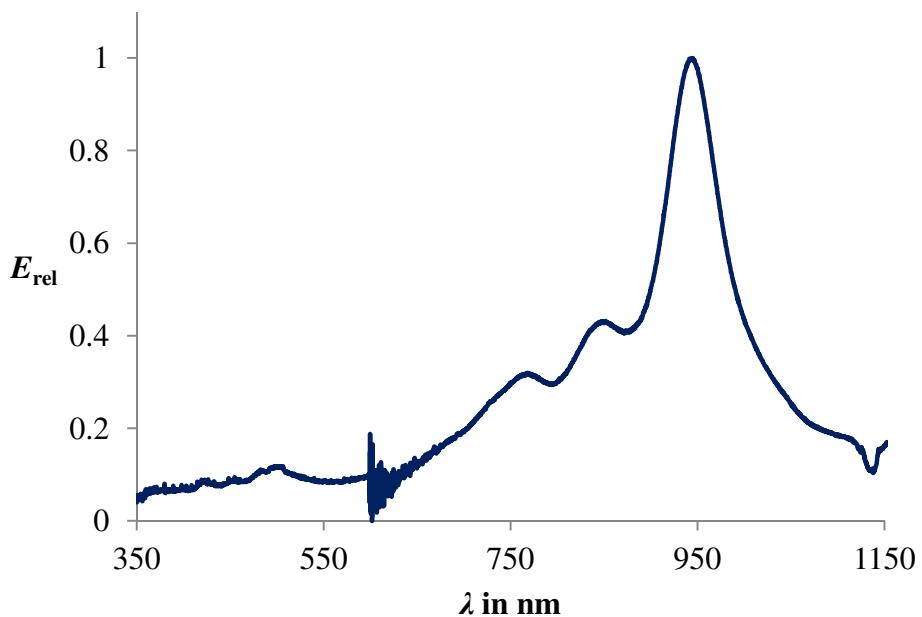


Abbildung 26: UV/Vis-Spektrum von **36** in Chlorbenzol.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine erfolgreiche Aufreinigung des Sexterrylenbisimids **36** mit einem **S-19**-Rest möglich war, sie gelang aber nicht mit dem **S-13**-Rest. Es wird vermutet, dass das **S-13**-Sexterrylenbisimid durch das große Aromatensystem Aggregate bildet, welche andere Substanzen aufnehmen können, insbesondere nicht umgesetzte Edukte. Dies ist evtl. auch bei **S-19**-Sexterrylen der Fall, jedoch gelingt hier möglicherweise wegen der starken Beweglichkeit der längeren aliphatischen Ketten ein leichteres Abtrennen aus solchen Aggregaten, wenn kontinuierlich mit heißen, lipophilen Lösemitteln gewaschen wird.

Neben Absorptionsmessungen der Sexterrylene in warmem Chlorbenzol wurde Chromophor **36** in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Die Protonierung führt zu einer bathochromen Verschiebung des Hauptbandenmaximums von 945 nm zu 1135 nm (Abbildung 27). In Abbildung 28 ist das Photo der Lösungen verschiedener *peri*-Arylene abgebildet. Hierbei wird nochmals der farblose Charakter von in warmem Chlorbenzol gelöstem **36** offensichtlich.

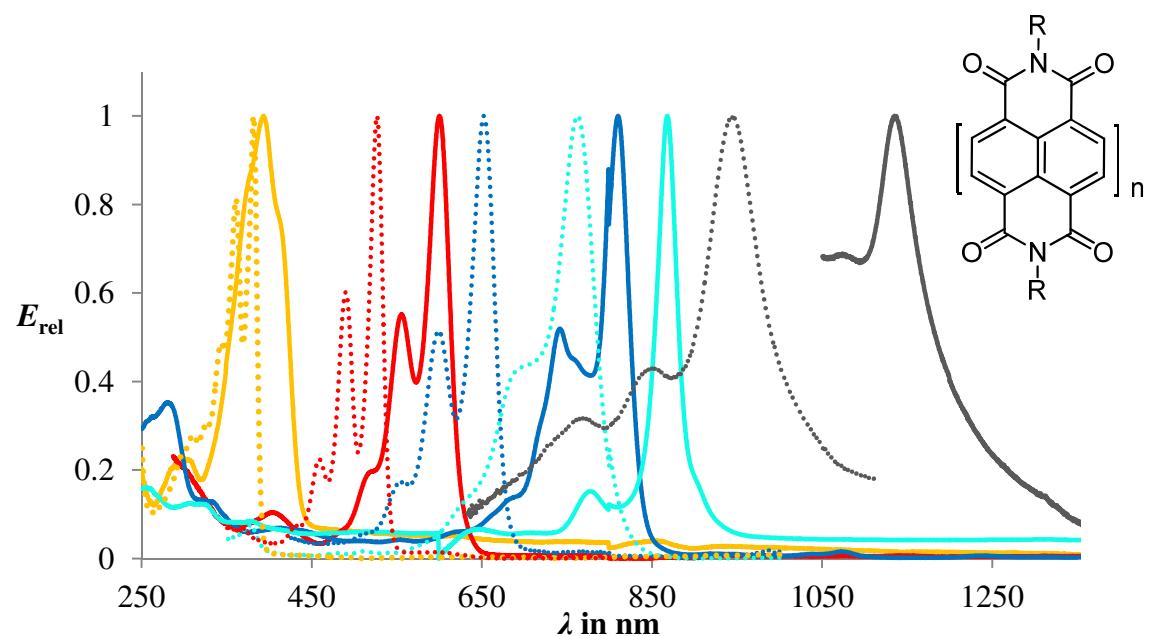


Abbildung 27: UV/Vis/NIR-Spektrum der *peri*-Arylene in CHCl_3 (gepunktet) und in H_2SO_4 (durchgezogen). **36** in Chlorbenzol (gepunktet). Naphthyltetracarboximid (gelb, $n = 1$), Perylentertacarboximid **6** (rot, $n = 2$), Terrylentertacarboximid **19** (blau, $n = 3$), Quatterylentetacarboximid (türkis, $n = 4$), Sexterrylentetacarboximid **36** (grau, $n = 6$).

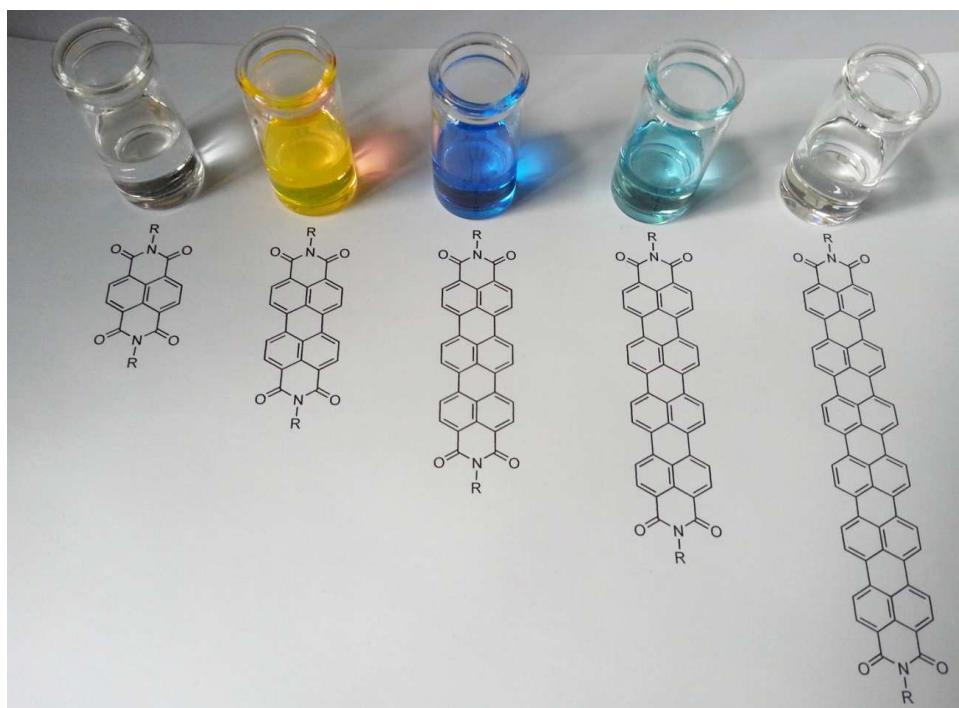


Abbildung 28: Lösungen der *peri*-Arylene in CHCl_3 . 36 in Chlorbenzol. V. l. n. r.: Naphthyltetracarboximid, Perylentertacarboximid 6, Terrylentertacarboximid 19, Quatterylentetracarboximid, Sexterrylentertacarboximid 36.

Eine NMR-Spektroskopische Charakterisierung von **36** gelang nicht. Bei der Messung in deuteriertem Chlorbenzol bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ (300 MHz Protonenresonanz) konnten keine Peaks detektiert werden. Auch ein Behandeln der Probe mit siedendem Chlorbenzol lieferte keine Ergebnisse. Massenspektrometrisch mittels MALDI konnten hingegen beide Sexterrylene **35** und **36** nachgewiesen werden. Für **35** wurde ein Peak bei $m/z = 1250.5$ und für **36** bei $m/z = 1418.0$ gefunden (Abbildung 29). Aufgrund der geringen Löslichkeit von **35** und **36** ist es jedoch nicht möglich gewesen ein hochauflösendes Spektrum über eine FAB-Messung zu bekommen. MALDI-Spektren der Verbindungen **32** und **36** sind in Abbildung 29 dargestellt. Bei erfolgreichem doppeltem Ringschluss verliert **32** 4 Protonen.

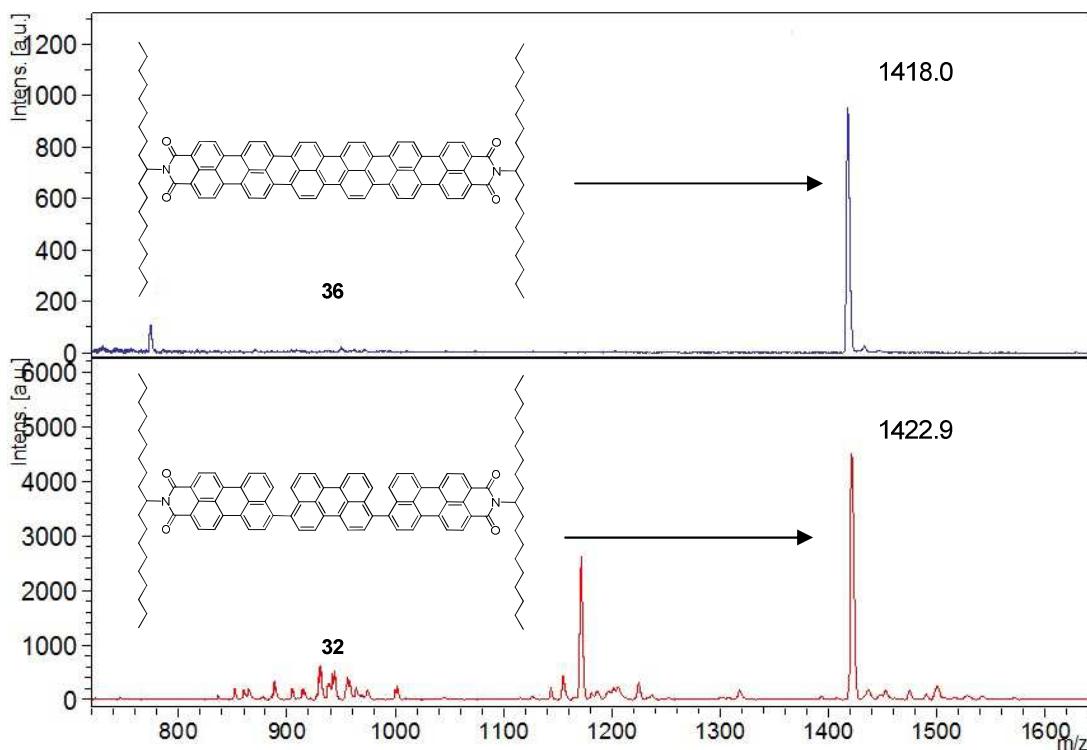


Abbildung 29: MALDI-Spektrum von 32 (unteres Spektrum, rot, $m/z = 1422.9$) und 36 (oberes Spektrum, blau, $m/z = 1418.0$).

Des Weiteren konnte die Struktur von 36 mittels IR-Spektroskopie belegt werden. Aufgrund der hohen Tendenz der Verbindung zur elektrostatischen Aufladung wurde der Feststoff in einem KBr-Pressling gemessen. Dabei lassen sich insbesondere die typischen Carbonyl-Banden der Carboximide bei 1631 und 1575 cm^{-1} detektieren (Abbildung 30).

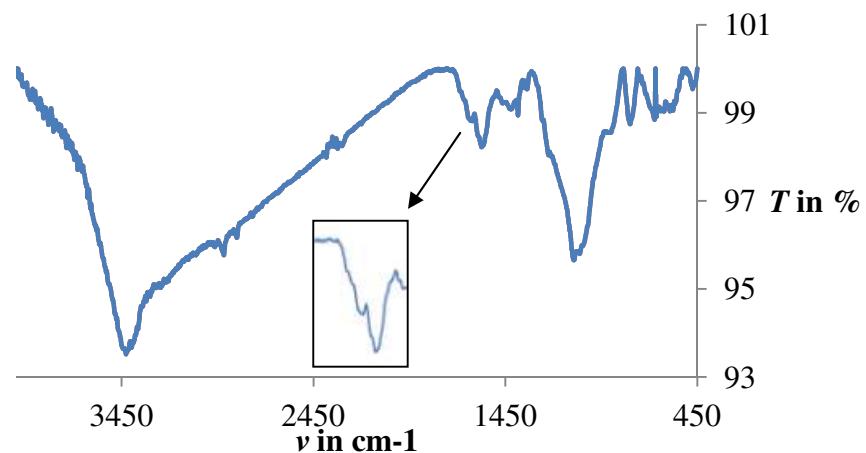


Abbildung 30: IR-Spektrum von 36 in KBr. Vergrößerter Ausschnitt stellt die Carbonyl-Banden der Carboximide bei 1631 und 1575 cm^{-1} dar.

2.2. Darstellung fluoreszierender Organo-Nanopartikel

Fluoreszierende Polymerpartikel sind in einer Vielzahl von Applikationen vertreten und werden immer weiterentwickelt, u.a. für Barcodes^[97], photonische Kristalle^[98] oder als Fluoreszenzstandards.^[99,100] Üblicherweise setzt man hier mit seltenen Erden dotierte, keramische Partikel ein, die zwar ausgesprochen beständig, aber praktisch nicht abbaubar sind. Organische Nanopartikel sind grundsätzlich abbaubar und deshalb auch für Massenartikel geeignet. Im folgenden Abschnitt werden weitere, sehr innovative fluoreszierende Polymerpartikel vorgestellt, welche für den Zweck als Kunststoffmarker unter dem Begriff Organo-Nanopartikel weitergeführt werden.

Der Begriff Organo-Nanopartikel (ONP) soll Teilchen beschreiben, die ausschließlich aus einem Kohlenstoffgerüst bestehen und die im Größenbereich von nanoskaligen Partikeln liegen sollen, hier vorzugsweise zwischen 1 bis maximal 500 nm gesetzt. Das Gerüst wird über polymere Ketten realisiert, die farblos und lichtdurchlässig sein müssen, um die kovalent gebundenen Chromophore anregen zu können. Dies wird mit Kohlenstoffgerüsten aus Polystyrol oder Polymethylmethacrylat verwirklicht. Somit beschreiben fluoreszierende Organo-Nanopartikel organisch-basierende Nanopartikel, mit kovalent gebundenen Fluoreszenzfarbstoffen. Durch diese Eigenschaften stellen ONP mannigfaltig anwendbare Partikelsysteme dar, welche als eigenständige Markerklassen etabliert werden sollen. Allen voran zur Markierung technischer Kunststoffe zur sortenreinen Auf trennung von recyclebarem Plastikmüll.

2.2.1. Fluoreszierende Organo-Nanopartikel auf Polystyrolbasis

2.2.1.1. Darstellung von Fluoreszenzfarbstoffen mit PS-Funktionalisierung

Zur Herstellung fluoreszierender Organo-Nanopartikel müssen die ausgewählten Farbstoffe Vinylfunktionen besitzen. Diese sind wichtig zur Darstellung von ONP basierend auf radikalischen Polymerisationen, die in Kapitel 2.2.1.2 beschrieben werden. Zur Darstellung von Polystyrol-ONP werden Farbstoffmonomere mit einer Styrol-Funktion synthetisiert. Die Reaktion erfolgt dabei von 4-Aminostyrol ausgehend durch Kondensation mit den jeweiligen Monoanhydriden in einer Imidazolschmelze bei

120 °C über maximal 3 h.^[78] Die Umsetzung von **8** zum entsprechenden Monomer **37** wird in Abbildung 31 dargestellt.

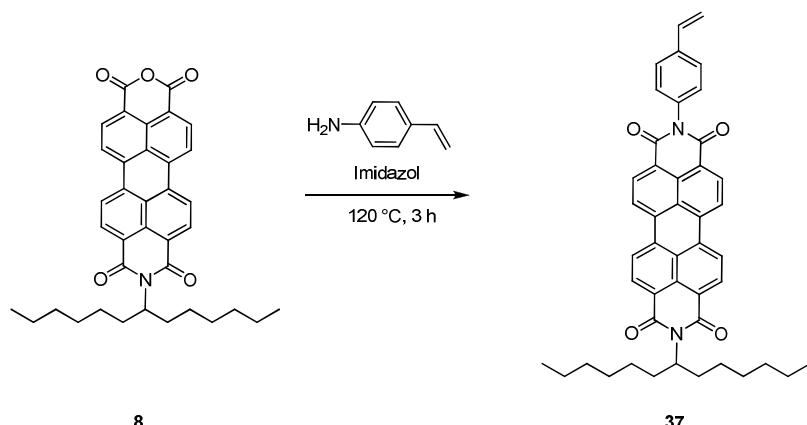


Abbildung 31: Darstellung von 37.

Ziel ist es, eine Reihe an ONP darzustellen, die in ihren Absorptionen den sichtbaren Spektralbereich abdecken und somit eine Dotierungsvielfalt von Kunststoffen ermöglichen. Daher werden analog der Darstellung von **37** die Marker **38a/b**, **39**, **40** und **41** synthetisiert (Abbildung 32). Die anschließende Aufreinigung der Chromophore erfolgt über Aluminiumoxid mit dem Laufmittel Chloroform/Ethanol im Verhältnis 100:1. Da der Chromophor **11a/b** als Isomerengemisch eingesetzt wird, wird Farbstoff **38a/b** ebenfalls als Stereoisomernpaar erhalten. Dieses wird nicht weiter aufgetrennt, da nur die lichtspektroskopischen Eigenschaften der Isomere im ONP von Bedeutung sind, welche für beide Isomere identisch sind.

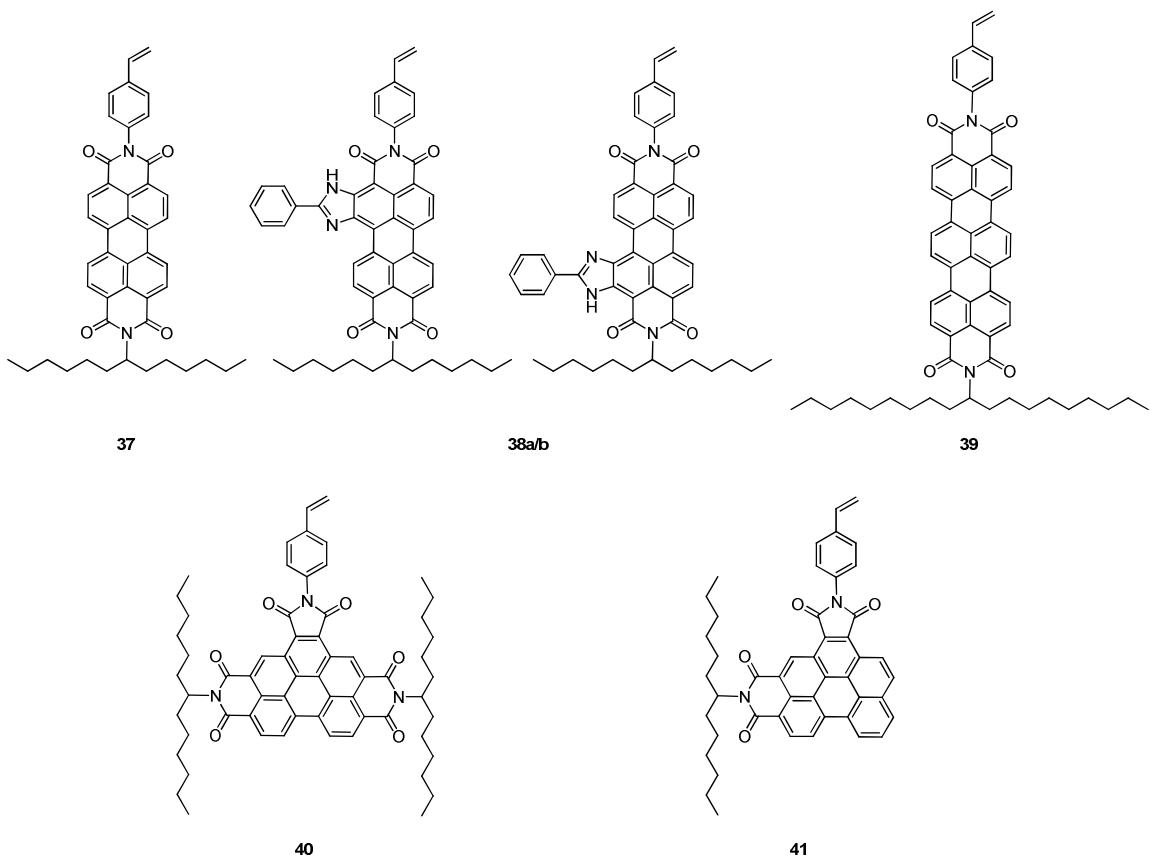


Abbildung 32: Farbstoffmonomere 37, 38a/b, 39, 40 und 41.

2.2.1.1.1. *Marker 37*

Der literaturbekannte Marker^[78] **37** wird nach Aufreinigung elementaranalysenrein erhalten und lässt sich massenspektrometrisch exakt nachweisen. Die Einkondensation der Styrolfunktion in die Anhydrid-Funktion des Aromaten kann mit Hilfe der NMR-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen werden. Die olefinische Funktion wird anhand der Protonensignale bei 5.35, 5.84 und 6.81 ppm dokumentiert. (Abbildung 33). Mittels einem COSY-Experiment können die geminalen Kopplungen der Protonen 1a und 1b bei 5.35 und 5.84 ppm und die vicinalen Kopplungen zum Proton 2 bei 6.81 ppm der Styrolfunktion zugeordnet werden. (Abbildung 34). Die entsprechenden Kopplungskonstanten der zueinander *trans* (17.7 Hz) und zueinander *cis* stehenden Protonen von (11.0 Hz) bestätigen die Wechselwirkung der olefinischen Gruppe und somit die Struktur von **37**. Des Weiteren werden bei 7.33 und 7.61 ppm die Protonensignale des Aromaten von Styrol detektiert.

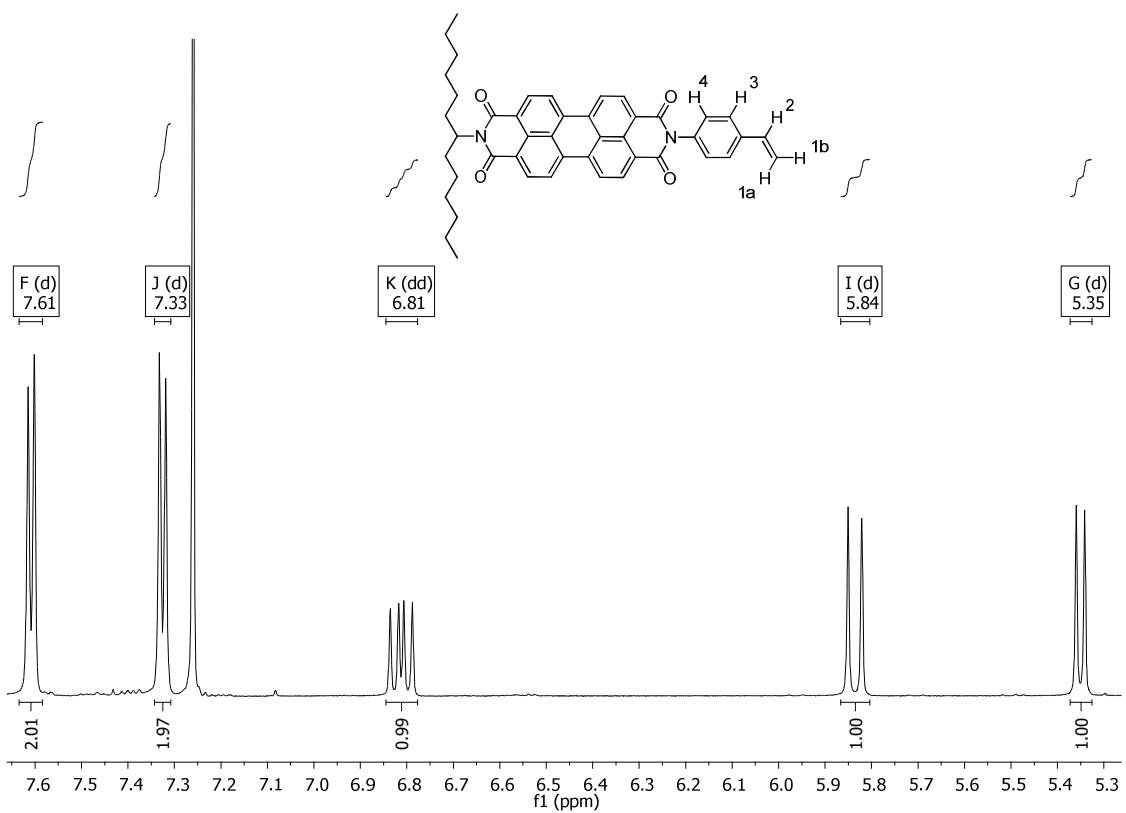


Abbildung 33: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von 37 in CDCl_3 .

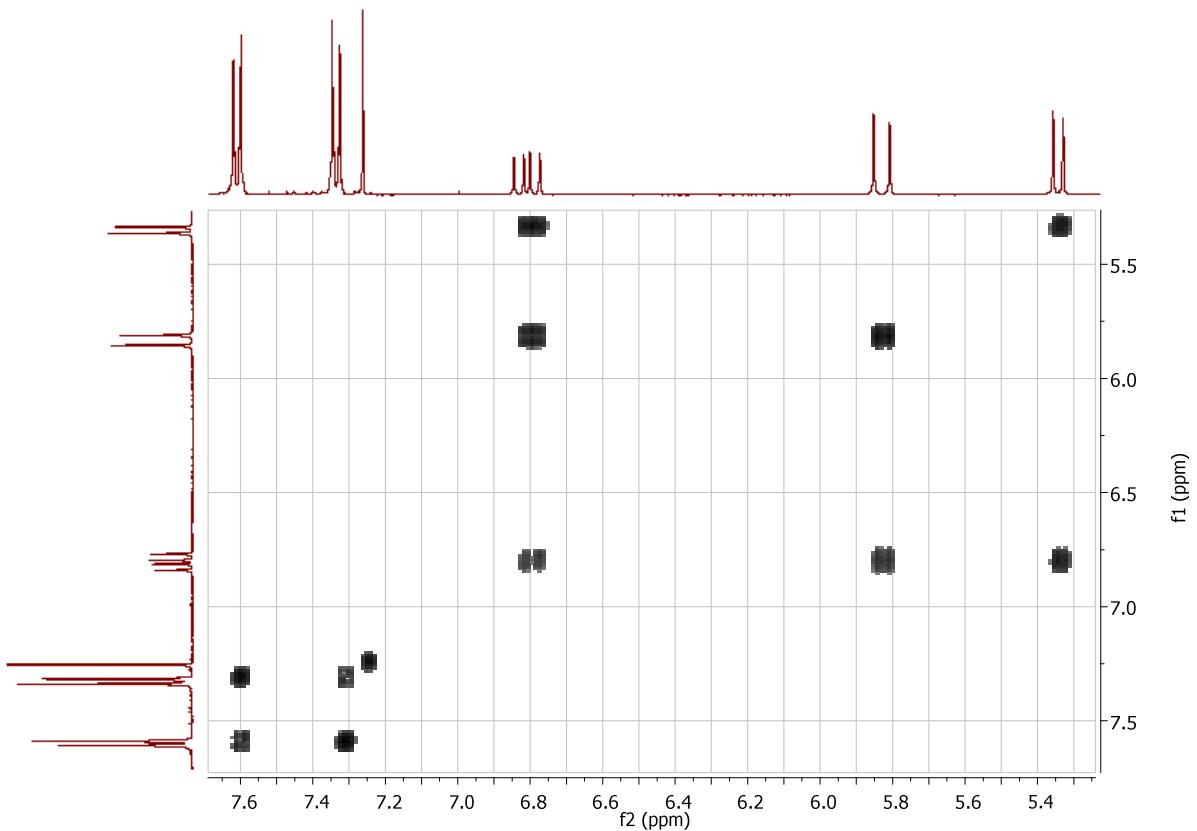


Abbildung 34: Ausschnitt aus dem ^1H -COSY-Spektrum von 37 in CDCl_3 .

Im IR-Spektrum von **37** kann bei 3093 cm^{-1} die asymmetrische C-H-Valenzschwingung des Olefins detektiert werden, bei 1655 cm^{-1} die symmetrische Valenzschwingung der Doppelbindung des Olefins.

Die Banden im Absorptions- und Fluoreszenzspektrum entsprechen denen von **6** (**S-13**) und ergeben Maxima bei 527 bzw. 535 nm (Abbildung 35). Der Extinktionskoeffizient bei 527 nm liegt bei $81500\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **37** beträgt 100 %.

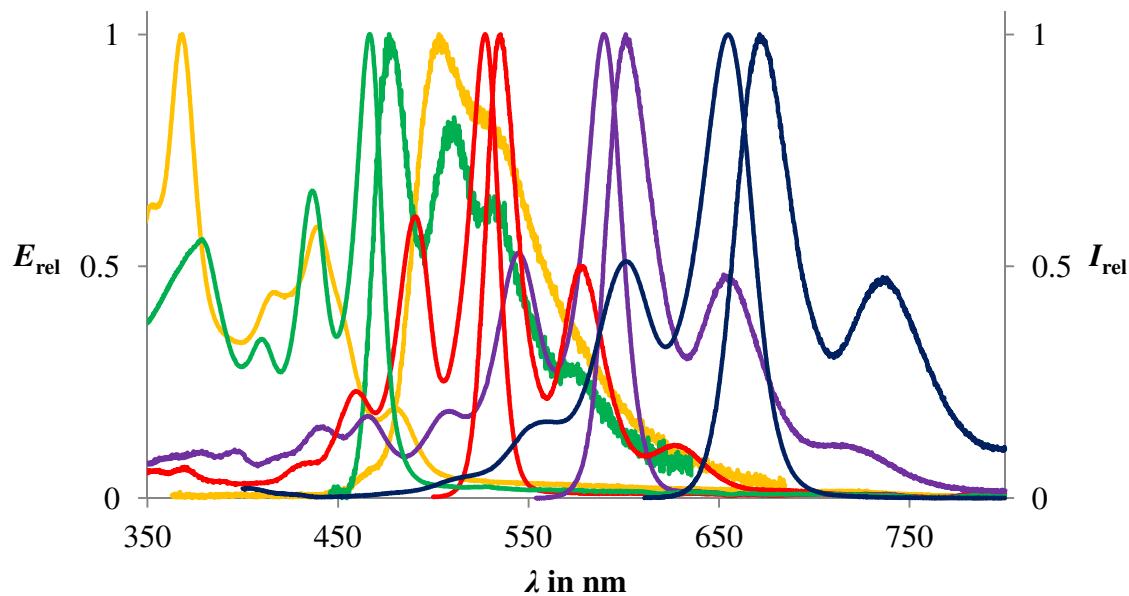


Abbildung 35: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **41** (orange), **40** (grün), **37** (rot), **38a/b** (violett) und **39** (blau) in CHCl_3 . Fluoreszenzanregungswellenlänge für **41** bei 353 nm, **40** bei 436 nm, **37** bei 490 nm, **38a/b** bei 544 nm, **39** bei 601 nm.

2.2.1.1.2. Marker **38a/b**

Chromophor **38a/b** konnte als dunkelvioletter Farbstoff ebenfalls elementaranalysenrein erhalten und massenspektrometrisch exakt identifiziert werden. Im IR-Spektrum werden die asymmetrische C-H-Valenzschwingung des Olefins bei 3094 cm^{-1} und die symmetrische C=C-Valenzschwingung bei 1657 cm^{-1} detektiert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum können ebenfalls die olefinischen Signale detektiert werden. Diese bestätigen die Einkondensation der Styrolfunktion in den Chromophor. Da die beiden Stereoisomere nicht weiter voneinander aufgetrennt wurden, sind beide Spezies im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gemisches ersichtlich. Die Signale der Isomere können teilweise mittels COSY

unterschieden und mit Hilfe von Literaturangaben zugeordnet werden.^[80,101] Die olefinische Funktion des Styrols der Spezies **38a** werden bei 5.36, 5.85 und 6.83 ppm detektiert. Spezies **38b** zeigt um 0.03 ppm tieffeldverschobenere Protonensignale der olefinischen Funktion und weist eine um 25 % schwächere Signalintensität gegenüber den Signalen von **38a** auf (Abbildung 36). Wie in Kapitel 2.1.1 erwähnt, wird für die Funktion des Farbstoffs als Marker keine weitere Auftrennung benötigt, da die UV-Vis- und fluoreszenzspektroskopischen Eigenschaften von **38a/b** identisch sind. Die jeweiligen ermittelten Maxima aus der Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie liegen bei 589 nm bzw. bei 601 nm. Der Extinktionskoeffizient beim Extinktionsmaximum liegt bei $85800 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **38a/b** gemessen am Standard **S-13** liegt bei 89 %. Die Banden der UV-Vis- und Fluoreszenzspektroskopie sind in Abbildung 35 dargestellt.

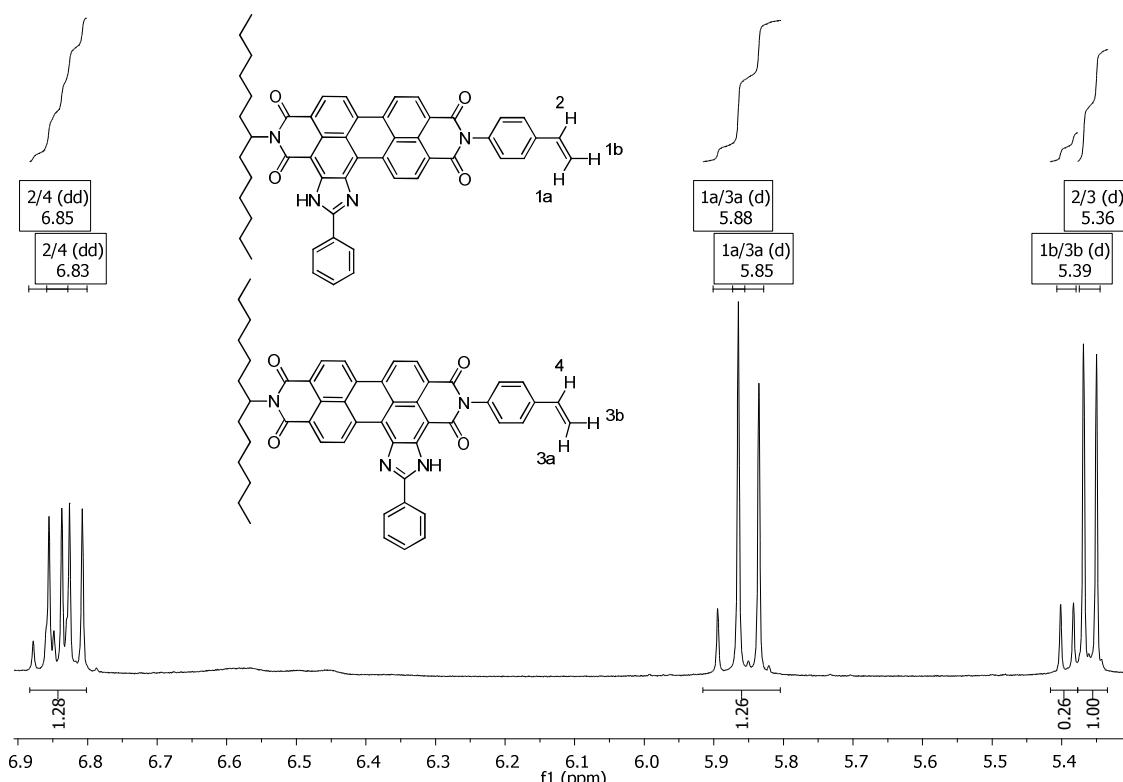
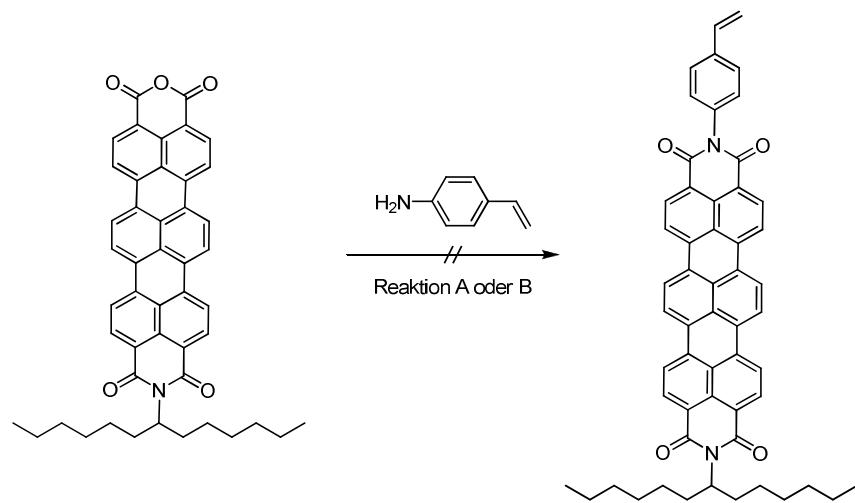


Abbildung 36: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **38a/b** in CDCl_3 .

2.2.1.1.3. Marker **39**

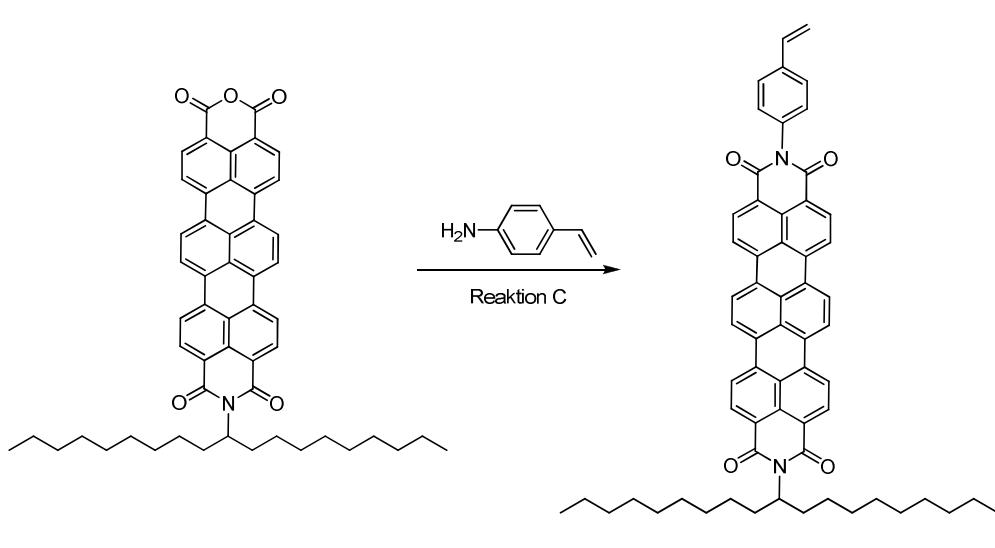
Chromophor **39** konnte als blauer Farbstoff mit einer Ausbeute von 35 % erhalten werden. Ansätze mit **S-13**-Terrylen-MIMA **42** und 4-Aminostyrol in Imidazol bzw.

Chinolin führen zu keinem Produkt (Abbildung 37). Für beide Ansätze werden mittels MALDI keine Produktsignale für **43** detektiert. Dünnschichtchromatogramme auf Kieselgel und Aluminiumoxid mit dem Laufmittel Chloroform bzw. Chloroform/Ethanol 20:1 zeigen ebenfalls keinen Spot, welcher auf **43** schließen lassen könnte. **42** scheint sich in diesen Reaktionsansätzen nicht ausreichend zu lösen und führt somit nicht zur Kondensationsreaktion zu **43**. Ähnliche Beobachtungen gab es schon für analoge Versuche.^[86]



Reaktion A: Imidazol, 120 °C, 3 h

Reaktion B: Chinolin, 170 °C, 3 h



Reaktion C: Imidazol, 120 °C, 3 h

Abbildung 37: Darstellung von Terrylenbisimiden mit Styrolfunktion. Oben: Reaktion A von **42** und 4-Aminostyrol in Imidazol bei 120 °C. Reaktion B von **42** und 4-Aminostyrol in Chinolin bei 170 °C. Unten: Reaktion von **20** und 4-Aminostyrol in Imidazol bei 120 °C zum Produkt **39**.

Dünnschichtchromatografie von **39** über Kieselgel mit dem Laufmittel Chloroform liefert einen Spot mit einem R_f -Wert von 0.82. Im NMR-Spektrum werden die olefinischen Signale bei 5.35, 5.84 und 6.82 ppm detektiert. In Abbildung 35 sind die Banden der UV-Vis- und Fluoreszenzspektroskopie dargestellt. Die Maxima sind jeweils bei 656 nm bzw. 671 nm detektierbar. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **39** verglichen am Standard **S-13** liegt bei 45 %.

2.2.1.1.4. *Marker 40*

Benzoperylen **40** lässt sich analog in einer Imidazolschmelze bei 120 °C darstellen^[78] und kann nach säulenchromatischer Aufreinigung über Aluminiumoxid elementaranalysenrein erhalten werden. Über Massen- und NMR-Spektroskopie lässt sich die Umsetzung zum Farbstoffmonomer **40** eindeutig nachweisen. Die Signale der geminal gekoppelten Protonen **1a** und **1b** des Olefins werden bei 5.40 und 5.91 ppm, das Proton wird bei 6.87 ppm detektiert. Der Aromat des Styrols kann mit den Signalen bei 7.71 und 7.74 ppm nachgewiesen werden (Abbildung 38).

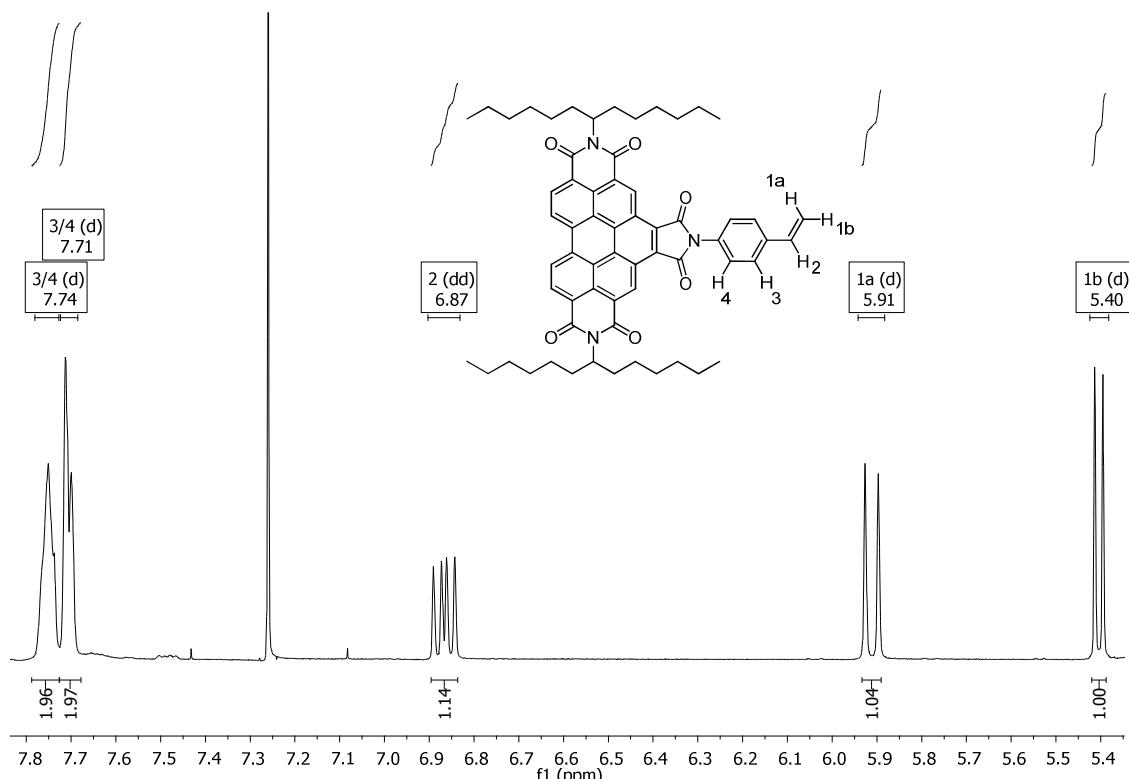


Abbildung 38: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **40** in CDCl_3 .

Die IR-Spektroskopie liefert bei 3074 cm^{-1} die asymmetrische C-H-Valenzschwingungsbande des Olefins. Bei 1662 cm^{-1} kann die C=C-Streckschwingung der olefinischen Gruppe detektiert werden. In der UV-Vis-Spektroskopie wird wie für **12** Banden bei 467, 436, 410 und 379 nm detektiert. Die Fluoreszenzbanden von **40** werden bei 477 und 511 nm gefunden (Abbildung 35). Der Extinktionskoeffizient von **40** hat am Maximum bei 467 nm einen Wert von $56800\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **40** verglichen am Standard **S-13** liegt bei 3 %.

2.2.1.1.5. *Marker 41*

Der zweite dargestellte Benzoperylenfarbstoff **41** wird analog wie die vorhergehenden Farbstoffmonomere hergestellt^[78] (Abbildung 31) und kann elementaranalysenrein erhalten werden. Die olefinischen Protonen werden bei 5.41, 5.91 und 6.84 ppm detektiert und zeigen das schon aus den vorherigen Analysen bekannte Kopplungsmuster (Abbildung 39). Über hochauflöste EI-Massenspektroskopie wird die exakte Masse von **41** erhalten und ergänzt somit die NMR-spektroskopischen Daten.

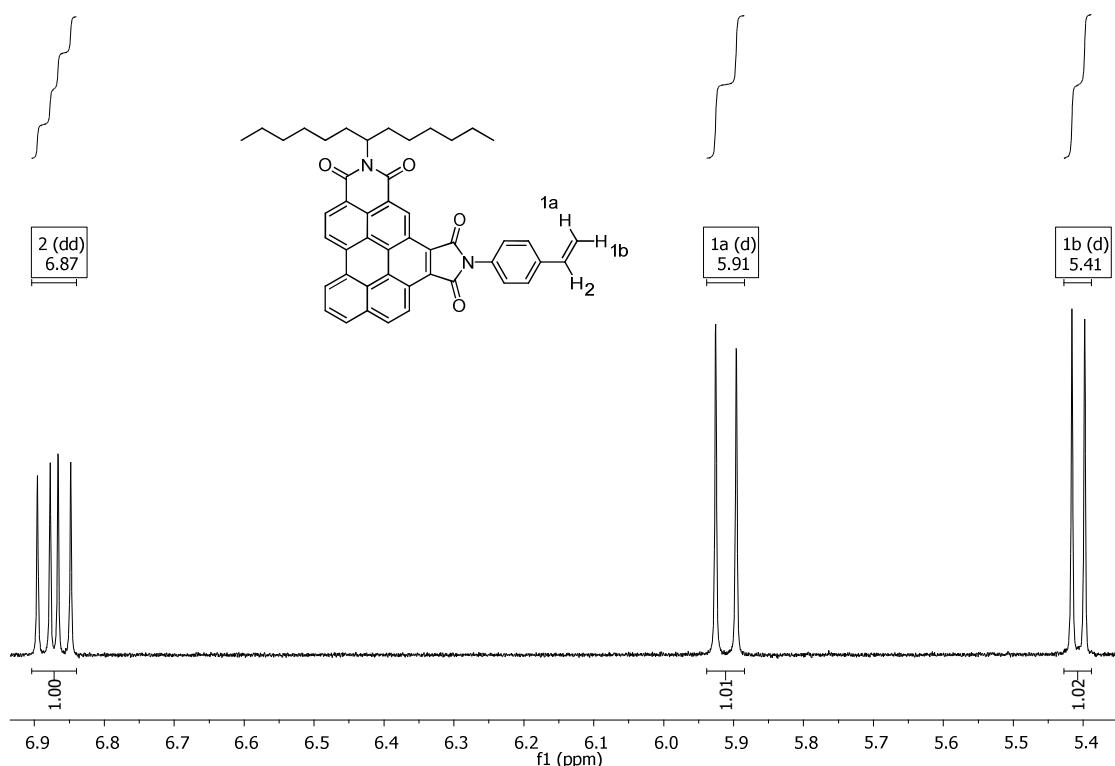


Abbildung 39: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **41** in CDCl_3 .

Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie zeigen das Bandenmuster von **15** (Abbildung 35). Der Extinktionskoeffizient von **41** hat am Maximum 439 nm einen Wert von $38100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **41** verglichen mit dem Standard **S-13** liegt bei 7 %. Abbildung 40 zeigt alle fünf Farbstoffmonomere in Chloroform gelöst.

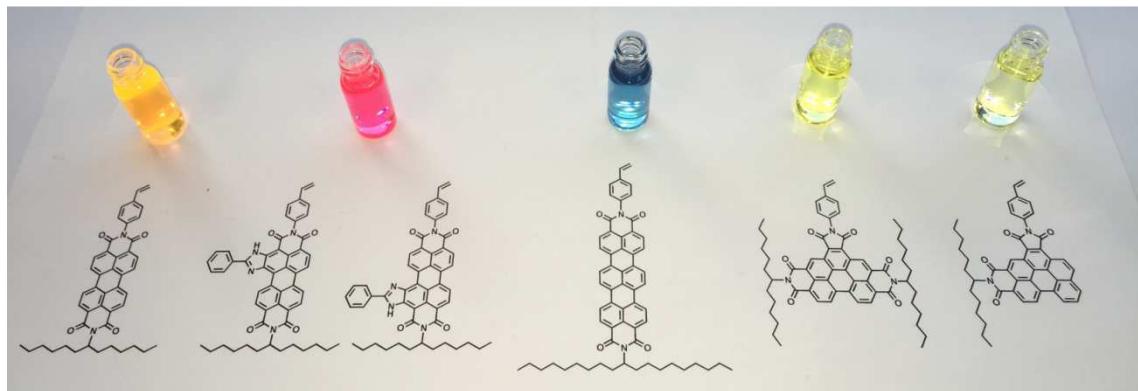


Abbildung 40: Farbstoffmonomere in CHCl_3 gelöst. Von links nach rechts: **37, 38a/b, 39, 40, 41**.

2.2.1.2. Darstellung von fluoreszierenden PS-ONP mittels RAFT-Polymerisation

Eine kovalente Einbringung des funktionalisierten **S-13**-Farbstoffs in ein hochmolekulares Polymer konnte *Wetzel* durchführen.^[78] Das dieses System Potential für verschiedene Spezialanwendungen hat, ist ebenso aus weiteren Berichten anderer Arbeitsgruppen ersichtlich u.a. für Leuchtdioden^[102] oder Kosmetika^[103]. Die Darstellung von **S-13**-dotierten, Nano-Polymeren erfolgte ebenfalls über radikalische Polymerisationen. *Pust* konnte erfolgreich Vorarbeiten mit der Darstellung nanopartikulärer Polyacrylate absolvieren, welche in Folgeversuchen mit neuen Polymersystemen weiterentwickelt werden konnte.^[69,71,104] Die Partikelgrößen wurden dabei durch eine erhöhte Radikalstarterkonzentrationen generiert. Jedoch zeigt die Methode, dass die Partikel eine relativ hohe Polydispersität aufweisen, bedingt der häufigen Initiation von Abbruch- und Übertragungsreaktionen. Werden spezielle Anforderungen an das Polymer gestellt, kann es von Vorteil sein, eine möglichst geringe Polydispersität und somit maßgenaue ONP zu haben. Erste Vorarbeiten gab es von *Greiner*.^[105] Dabei zeichnete sich die Polymerisationsmethode der Reversiblen Additions-Fragmentierungs Kettenübertragungspolymerisation als vielversprechendes Mittel zur Darstellung engverteilter organischer Polymerpartikel im Nanobereich aus.

Die Reversible Additions-Fragmentierungs Kettenübertragungspolymerisation, kurz RAFT-Polymerisation, wurde 1998 durch *Rizzardo et al.* etabliert und stellt eine kontrollierte freie radikalische Polymerisation dar.^[106] Mit Hilfe von Transferreagenzien wie Trithiocarbonate oder Dithioester (Abbildung 41) können aktive Polymerketten zu sogenannten „schlafenden Spezies“ reversibel deaktiviert werden. Das Reagenz muss dabei eine leicht abspaltbare Abgangsgruppe (R) und eine weitere Gruppe (Z) enthalten, welche die Reaktivität des Reagenzes (bzw. der C=S-Bindung) und somit die Rate der radikalischen Addition und Fragmentation steuert. Die Abgangsgruppe R muss neben der leichten Abspaltbarkeit auch eine Affinität zur Reinitiierung besitzen um die schlafende Spezies zu erzeugen.^[106,107]

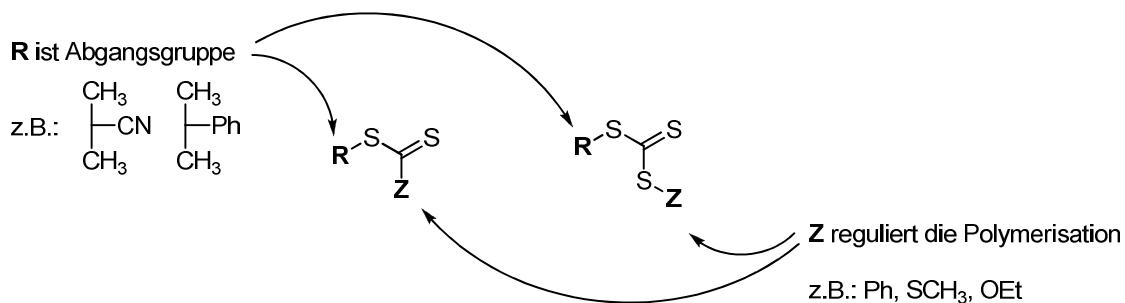


Abbildung 41: RAFT-Reagenzien für die RAFT-Polymerisation. Links: Dithioester. Rechts: Trithiocarbonat.

Somit können Abbruchreaktionen fast ausgeschlossen werden und die Polymerketten propagieren nahezu identisch. Dieser Prozess führt zu Polymeren mit einer geringen Polydispersität und wohldefinierter Masse. Die RAFT-Polymerisation ist in Abbildung 42 schematisch dargestellt.

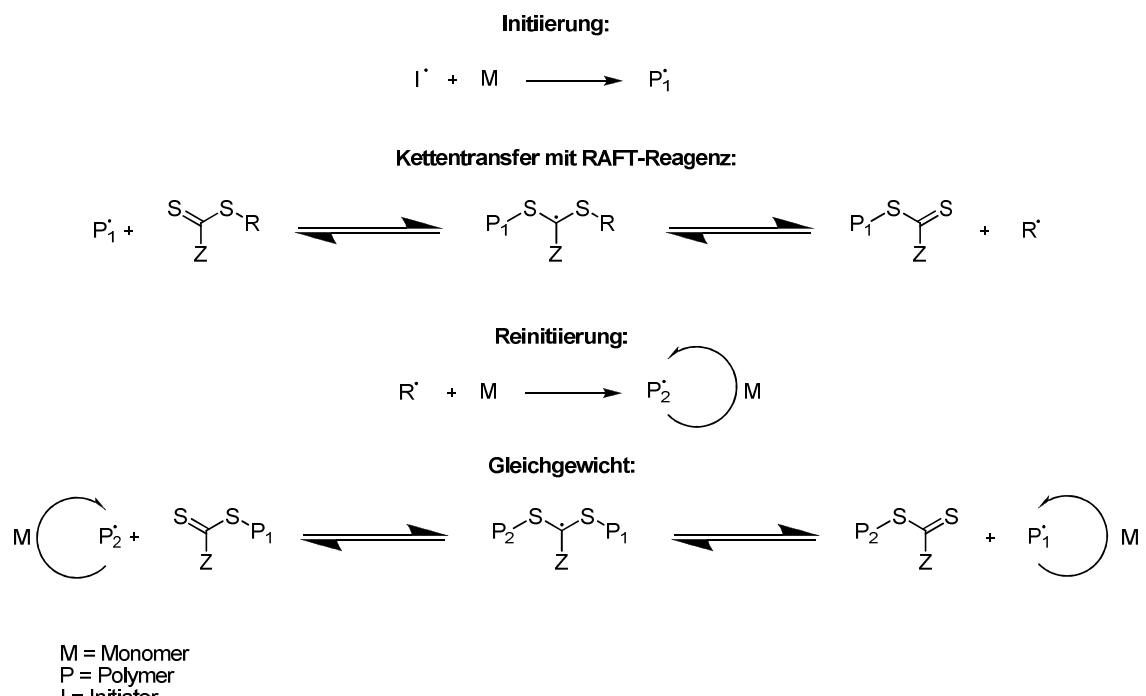


Abbildung 42: Vereinfachtes Reaktionsschema der RAFT-Polymerisation.

2.2.1.2.1. Darstellung des RAFT-Reagenzes für PS-Polymerisationen

RAFT-Polymerisation benötigen die entsprechenden RAFT-Reagenzien, welche für die Herstellung eines jeden Polymers ggf. verschieden sein können. Zur Darstellung von Polystyrolen kann unter anderem S-Cyanomethyl-S-dodecyltrithiocarbonat **45** verwendet werden, welches sich sehr einfach in einer One-Pot-Reaktion darstellen lässt (Abbildung 43).^[108]

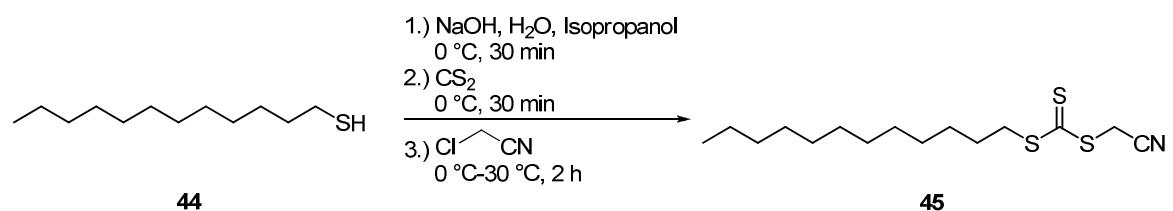


Abbildung 43: Darstellung des RAFT-Reagenzes **45**.

Dodecanthiol **44** wird in einer basischen Lösung mit Kohlenstoffdioxid in einer S_N2 -Reaktion umgesetzt. Das Zwischenprodukt wird dabei im Anschluss in einer weiteren S_N2 -Reaktion mit Chloracetonitril zu **45** umgesetzt. **45** wird als gelber Feststoff erhalten, welcher kühl und unter Lichtauschluss gelagert wird. Die Ausbeute beträgt 95 %. **45** konnte mit Hilfe von NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert werden.

2.2.1.2.2. Darstellung von fluoreszierenden PS-ONP

2.2.1.2.2.1. ONP mit Marker **37**

Die Herstellung von fluoreszierenden ONP wird über Massenpolymerisationen realisiert. Dabei wird zu frisch destilliertem Styrol das entsprechende Farbstoffmonomer **37**, das RAFT-Reagenz **45** sowie AIBN zugegeben (Abbildung 44). Die Menge an AIBN und Styrol werden konstant gehalten, während die Konzentration an **45** und des Markers **37** variiert werden. Dabei liegt der Massenanteil von **45** zu Styrol zwischen 0.25 % und 2.0 % und von **37** zwischen 0.05 % und 0.4 %. Die Polymerisation wird bei 70 °C durchgeführt und nach einer festgelegten Zeit mit Hydrochinon abgebrochen.

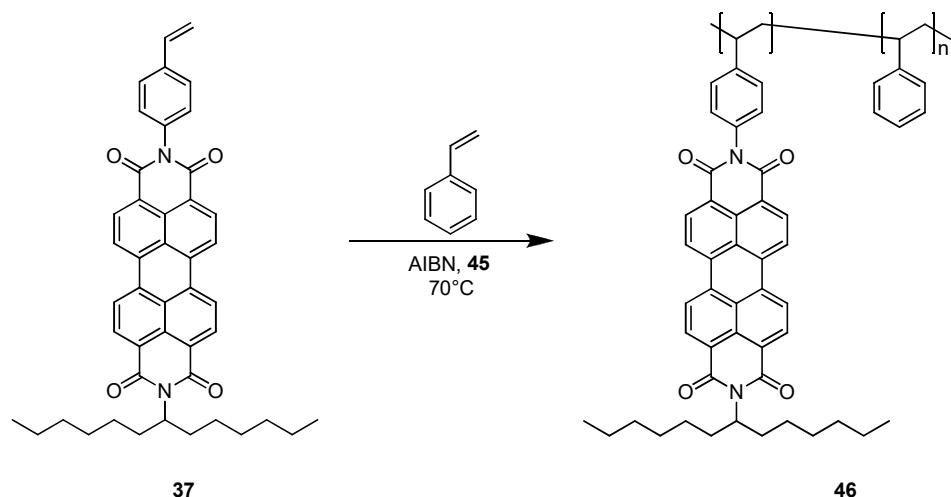


Abbildung 44: Synthese von Organo-Nanopartikeln am Beispiel der Darstellung von Polymer **46**.

Nach mehreren Malen Lösen in Toluol und Umfällen mit Methanol werden orangefarbene bis rötliche Polymere erhalten, die in organischen Lösungen wie Toluol oder Chloroform bei UV-Licht eine gelbe Fluoreszenz zeigen. Auch als Feststoff kann unter UV-Licht eine leichte Fluoreszenz mit dem Auge beobachtet werden.

Mittels Gel-Permeations-Chromatografie kann festgestellt werden, dass die Gewichtsmittel der entstandenen Polymerpartikel **46a-g** mit zunehmendem Anteil an RAFT-Reagenz **45** sinken (Tabelle 2). Es werden somit mittlere Molmassen zwischen 31300 und 3600 g/mol erreicht. Somit kann die mittlere Molmasse gezielt mit dem Einsatz an **45** gesteuert werden, was ggf. zu kleineren ONP führen sollte. Zudem bestätigt sich die bei der RAFT-Polymerisation erwartete enge Molmassenverteilung, die Werte zwischen 1.04 bis 1.15 erreicht.

Tabelle 2: Ansatzgrößen, GPC-Werte von M_w und M_n und berechnete Farbstoffkonzentrationen pro Gramm ONP. *) 10^{-1} mg Farbstoff in 1g Polymer.

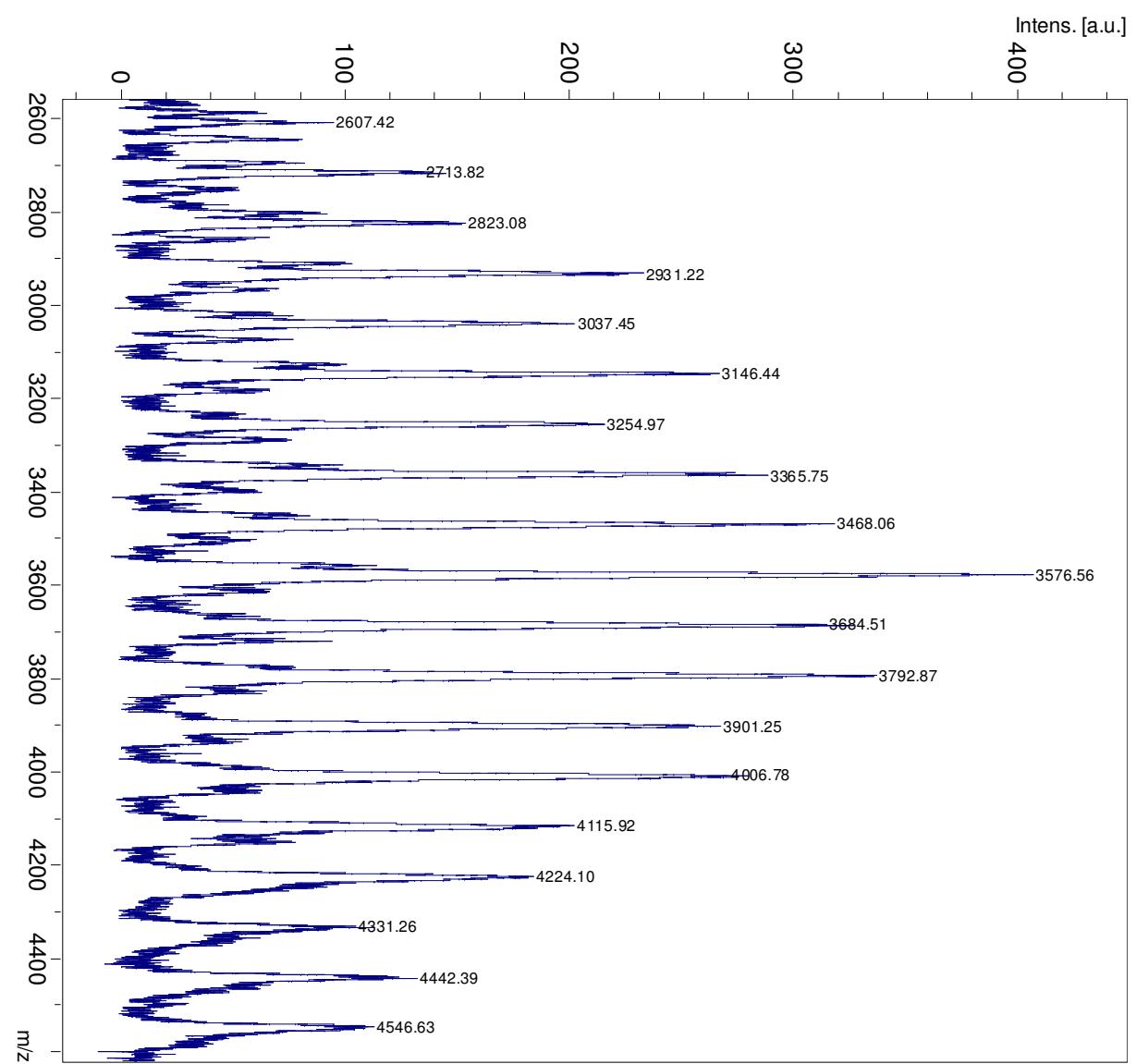
<i>m</i> (37)	<i>m</i> (Styrol)	<i>m</i> (45)	<i>m</i> (AIBN)	<i>t</i> [h]	(M_w) [g/mol]	(M_n) [g/mol]	<i>m</i> _{ONP} (37)*	46
5.0 mg	10.0 g	25 mg	15.0 mg	24	31300	27300	5.47 mg	a
5.0 mg	10.0 g	50 mg	15.0 mg	24	26800	23300	4.84 mg	b
5.0 mg	10.0 g	100 mg	15.0 mg	24	15500	14300	4.62 mg	c
5.0 mg	10.0 g	150 mg	15.0 mg	24	11900	11100	4.27 mg	d
5.0 mg	10.0 g	150 mg	15.0 mg	24	10300	9900	3.33 mg	e
5.0 mg	10.0 g	200 mg	15.0 mg	24	6500	6200	5.10 mg	f
5.0 mg	10.0 g	400 mg	15.0 mg	24	3600	3300	9.30 mg	g
3.5 mg	5.00 g	50 mg	7.50 mg	24	23500	20700	12.5 mg	h
5.0 mg	5.00 g	50 mg	7.50 mg	24	25300	21200	9.90 mg	i
10 mg	5.00 g	50 mg	7.50 mg	24	15800	13900	26.7 mg	j
15 mg	5.00 g	50 mg	7.50 mg	24	7400	6800	81.1 mg	k
20 mg	5.00 g	50 mg	7.50 mg	24	9200	7900	97.2 mg	l

Wird hingegen die Farbstoffkonzentration erhöht und die Konzentrationen aller anderen Bestandteile konstant gehalten, wie in Reihe **46h-l**, kommt es zu einer relativ unregelmäßigen Abnahme der Gewichtsmittel. Da angenommen wird, dass bei höherer Farbstoffkonzentration mehr **37** einpolymerisiert wird, wird näherungsweise die Konzentration an **37** im ONP berechnet. Dies kann über die Extinktionen aus der Absortionsmessung ermittelt werden. Über das *Lambert-Beersche* Gesetz lassen sich

dabei annähernd die Massen $m_{\text{ONP}}(37)$ der Marker in einem Gramm ONP berechnen (Tabelle 2). Der Extinktionskoeffizient ε wird über den elementaranalysenreinen Farbstoff **37** erhalten.

Aus den Berechnungen ergibt sich, dass eine höhere Markerkonzentrationen im Ansatz auch zu höheren Markerkonzentrationen im Nanopartikel führen. Im Gegenzug nimmt die mittlere Molmasse der ONP ab. Um ungebundenes, im Partikel inkludiertes **37** auszuschließen, werden die ONP mittels Dünnschichtchromatografie mit dem Laufmittel Chloroform aufgetrennt. Es konnten keine freien Farbstoffe auf der Kieselgelplatte festgestellt werden. Eine mögliche Erklärung für die Massenabnahme bei Erhöhung der Chromophorkonzentration könnte sich aus den Wechselwirkungen der elektronenreichen Farbstoffe untereinander ergeben. Dabei könnten die Aromatensysteme der Perylene im statistischem Knäuel mittels π -stacking wechselwirken und das Nanopartikel zeitweise starr halten. Mögliche aktive Enden könnten im Knäuel verharren und nicht weiter wechselwirken bzw. wieder durch das RAFT-Reagenz desaktiviert werden. Bei definierten Reaktionszeiten resultieren daraus verhältnismäßig leichtere Partikel.

Neben der Bestimmung der Gewichtsmittel mittels GPC wurden Analysen mit massenspektroskopischen Methoden, vorzugsweise MALDI, durchgeführt. Dabei konnten in den MALDI-Experimenten nur Massen bis zu ca. 4000 g/mol noch aufgelöst werden. Als optimale Matrix erwies sich *trans*-3-Indolacrylsäure (IAA) in Kombination mit Silbertrifluoracetat als Protonenquelle. Experimente mit Partikeln über 4000 g/mol konnten nicht durchgeführt werden. Neben IAA wurden noch 2,5-Dihydroxybenzoësäure (DHB) und Dithranol (DIT) als Matrices getestet, welche jedoch nicht zu den gewünschten Signalen geführt haben. Zusätzlich dienten als Protonenquellen wahlweise Kaliumchlorid, Silbernitrat und Silbertrifluoracetat. Werden Messungen ohne Salze durchgeführt, können keine Verteilungskurven der Polymere erfasst werden. Trotz allem reicht die durchgeführte Messung mit **46g** aus, um die Ergebnisse aus der GPC-Messung zu verifizieren (Abbildung 45). Das Maximum der Verteilungskurve ergibt einen Wert von 3580 g/mol und bestätigt somit den Wert aus der GPC-Messung mit 3600 g/mol.



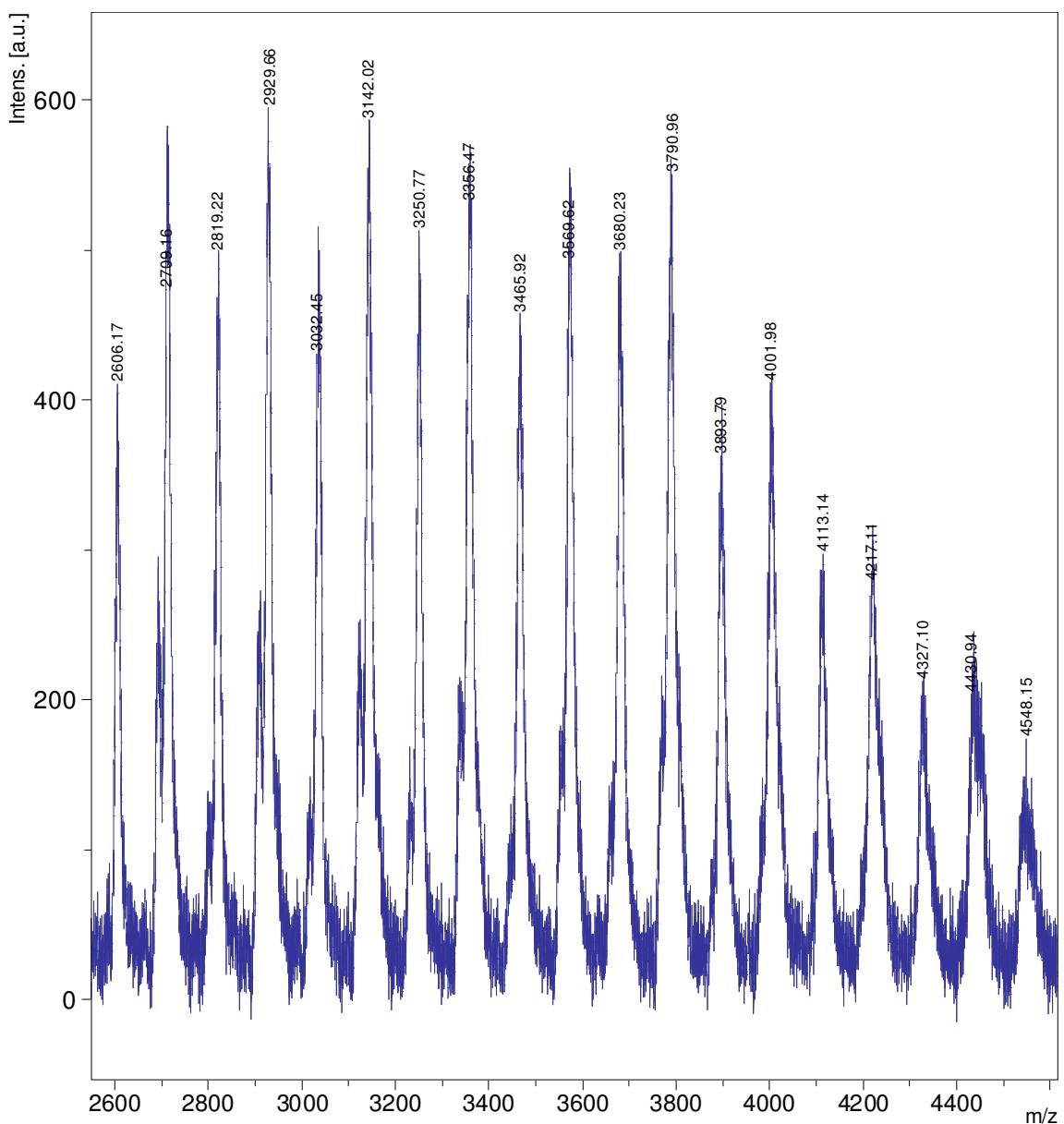


Abbildung 45: Ausschnitt aus dem MALDI-Spektrum von 46g. Oben: Reflektormodus negativ. Unten: Reflektormodus positiv. Matrix: IAA + AgTFA in THF.

DLS-Messungen der Partikel **46a-g** ergeben, dass mit abnehmender Molmasse auch die Durchmesser der Partikel kleiner werden. So können in Chloroform befindliche ONP Durchmesser von 63 bis 7 nm erreichen und somit auch den Anspruch auf Nanopartikel erfüllen (Abbildung 46). Insgesamt gehen die ermittelten Durchmesser gut mit den ermittelten mittleren Molmassen einher.^[109] Abbildung 47 zeigt plakativ die Änderung der Molmassen und Größen der ONP **46a-g** in Abhängigkeit zur Menge an **45** (Werte in Tabelle 2).

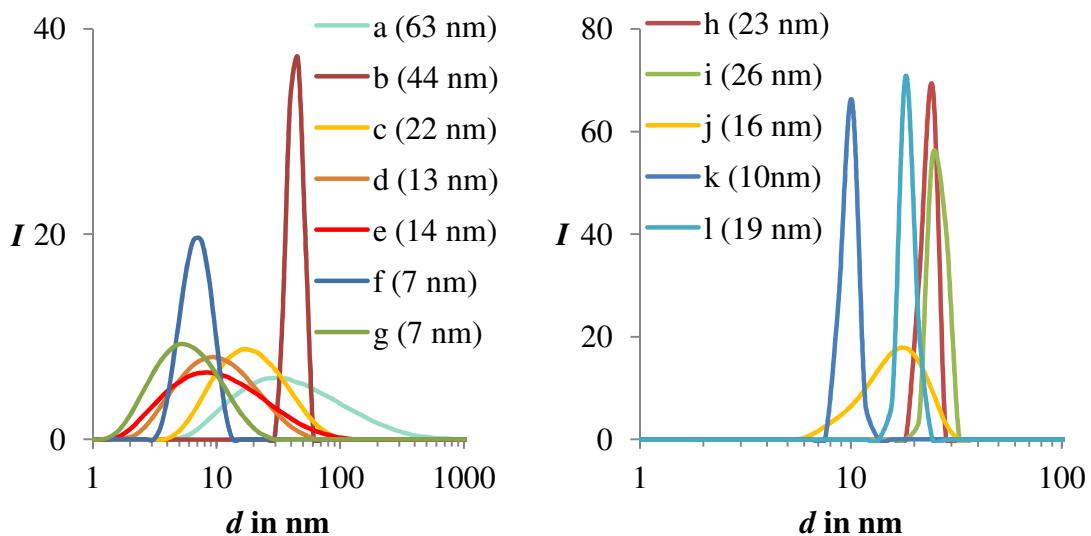


Abbildung 46: DLS-Messung von 46a-g (links) und 46h-l (rechts) in CHCl_3 .

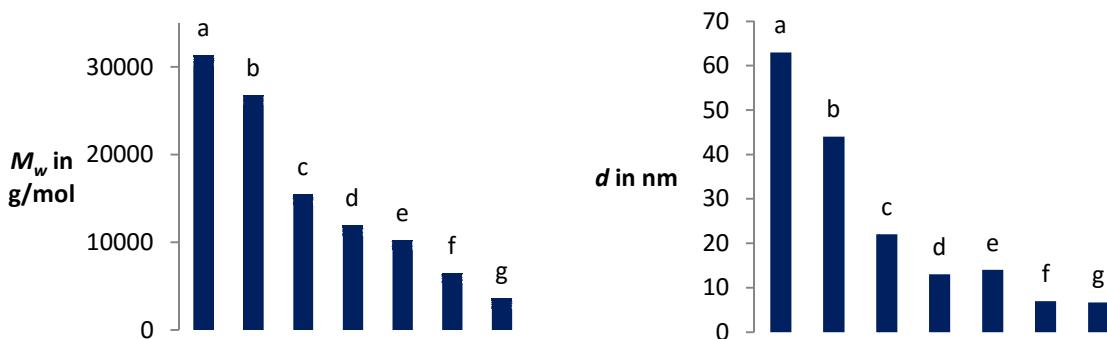


Abbildung 47: Links: Gewichtsmittel M_w von 46a-g ermittelt mittels GPC. Rechts: Partikeldurchmesser von 46a-g ermittelt mittels DLS. Zuordnung siehe Tabelle 2.

Die Durchmesser der ONP konnte neben der DLS-Methode auch mit Hilfe der Elektronenmikroskopie erfolgreich aufgelöst werden (Abbildung 48). Dabei können kleine globuläre Partikeleinheiten in großen Agglomeraten beobachtet werden. Es scheint, dass die Nanopartikel durch Abdampfen des Lösemittels Chloroform zur verstärkten Agglomeration neigen. Ähnliche Zusammenschlüsse lassen sich in DLS-Messungen hochkonzentrierter ONP-Lösungen feststellen, die in vielen Fällen Partikel mit Durchmessern in μm -Bereichen detektieren. In Abbildung 48 sind die Aufnahmen von **46b** und **46d** dargestellt.

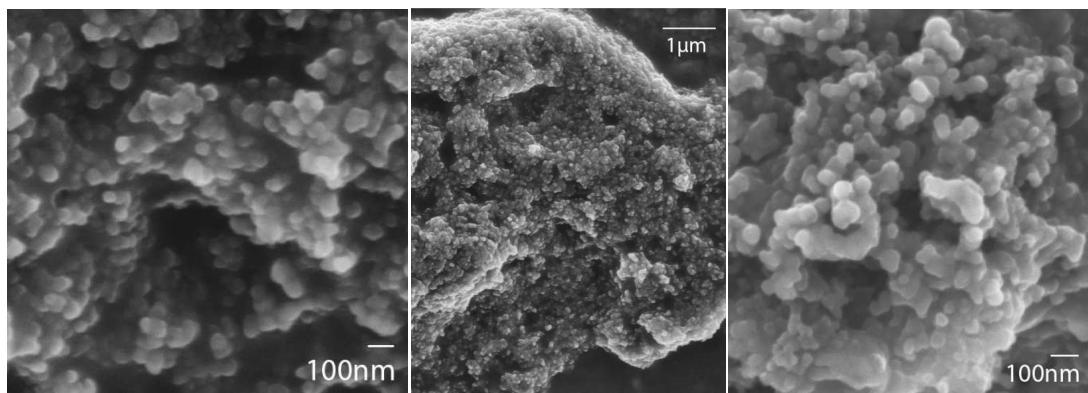


Abbildung 48: SEM-Aufnahmen von 46b (links, mitte) und 46d (rechts).

Die Polymerstruktur hat keinen Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Chromophors **37**. Die Fluoreszenzbanden der ONP **46** entsprechen der Bandenstruktur von **37** in Chloroform. Die Quantenausbeuten von **46a-l** liegen im Schnitt bei 82 % und bleiben im Bereich vom **S-13**-Standard. Abbildung 49 zeigt die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **46a-l**.

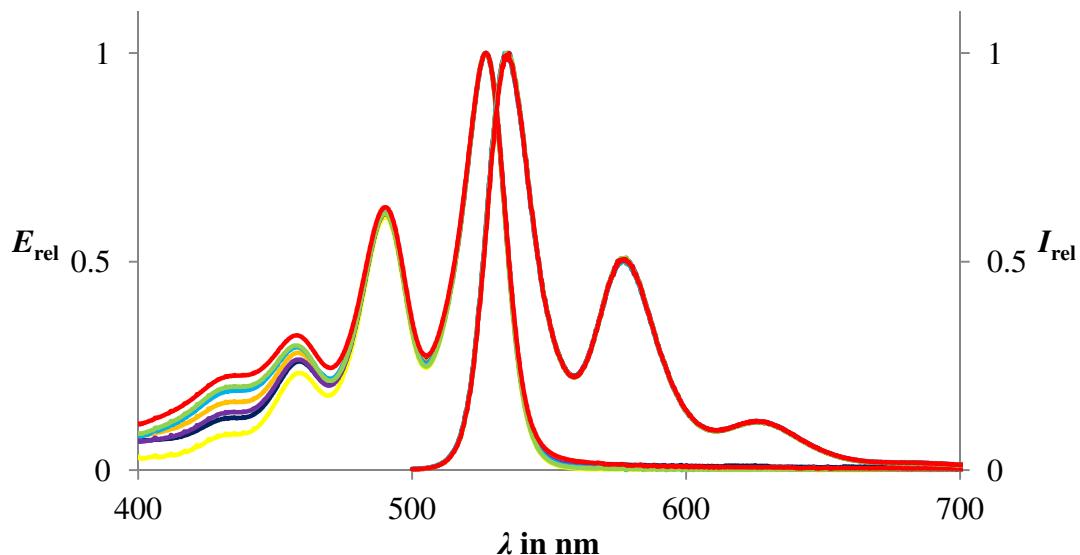


Abbildung 49: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **46a-g** in CHCl_3 . **46a** (gelb), **46b** (dunkelblau), **46c** (orange), **46d** (violett), **46e** (hellblau), **46f** (grün) und **46g** (rot). Anregungswellenlänge 490 nm.

Weitere Messungen erfolgten mittels Dynamischer Differenz-Kalometrie (DSC) und Thermogravimetrischer Analyse (TGA). Dabei werden die Proben unter Stickstoffatmosphäre sukzessiv auf 900 °C erhitzt. Die TGA-Messungen einzelner

Proben ergeben, dass im Temperaturbereich von ca. 370 °C bis 460 °C ein praktisch vollständiger Masseverlust detektierbar ist. Dies lässt auf eine Zersetzungsreaktion der ONP schließen. Des Weiteren kann von ungefähr 180 °C bis 260 °C ein zweiter minimaler Masseverlust von ca. 3 % bis 5 % festgestellt werden, welcher der Abspaltung der kovalent gebundenen Trithiocarbonatgruppe entspricht; siehe auch Literatur.^[110] Dies stimmt überraschend gut mit den erwarteten Masseverlusten durch Abspaltung von C₁₂H₂₅S₃ von 0.9 % (für **46a**) bis 4.0 % (für **46f**) überein. Die DSC Messungen der Partikel ergeben, dass im Temperaturbereich von 370 °C bis 460 °C eine merkliche Wärmeabgabe an die Umgebung stattfindet und dies ein Rückschluss für eine exotherme Zersetzungsreaktion der organischen Partikel darstellt. Somit kann angenommen werden, dass die Organo-Nanopartikel **46** bis zu einer Temperatur von ungefähr 370 °C stabil sind. In Abbildung 50 werden zur besseren Übersicht die Messdaten von **46a**, **46b**, **46c**, **46d**, **46e** und **46f** dargestellt.

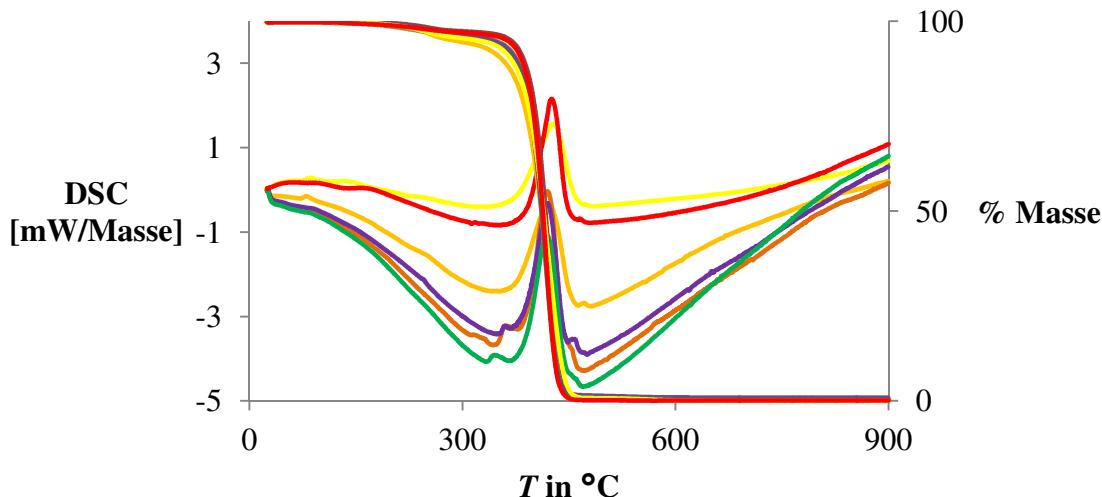


Abbildung 50: DSC- (linke Ordinate) und TGA-Analyse (rechte Ordinate) von **46a** (rot), **46b** (dunkelrot), **46c** (grün), **46d** (violett), **46e** (gelb) und **46f** (orange). Gemessen unter N₂-Atmosphäre.

Stellvertretend für alle Polystyrol-Nanopartikel haben Lösungsversuche mit **46f** gezeigt, dass die Partikel in den Medien Toluol, *iso*-Hexan, Chloroform, Essigsäureethylester, Tetrahydrofuran, Aceton und DMF in Lösung gehen. In Lösungen von DMSO und Ethanol, sowie Eisessig und 2 M NaOH bleibt **46f** als Partikel in klarer flüssiger Phase.

2.2.1.2.2.2. ONP mit Marker **38a/b**

Die Herstellung fluoreszierender ONP mit Markertyp **38a/b** verläuft ebenfalls über Massenpolymerisation. Dabei wird zu frisch destilliertem Styrol das entsprechende Farbstoffmonomer **38a/b**, **45** und AIBN gegeben (Abbildung 51). Die Menge an Farbstoff, AIBN und Styrol werden konstant gehalten, während die Konzentration des RAFT-Reagenzes **45** variiert. Der Massenanteil von **45** zu Styrol liegt zwischen 0.050 % und 0.40 %. Die Polymerisationen werden bei 70 °C durchgeführt und nach 24 h mit Hydrochinon abgebrochen.

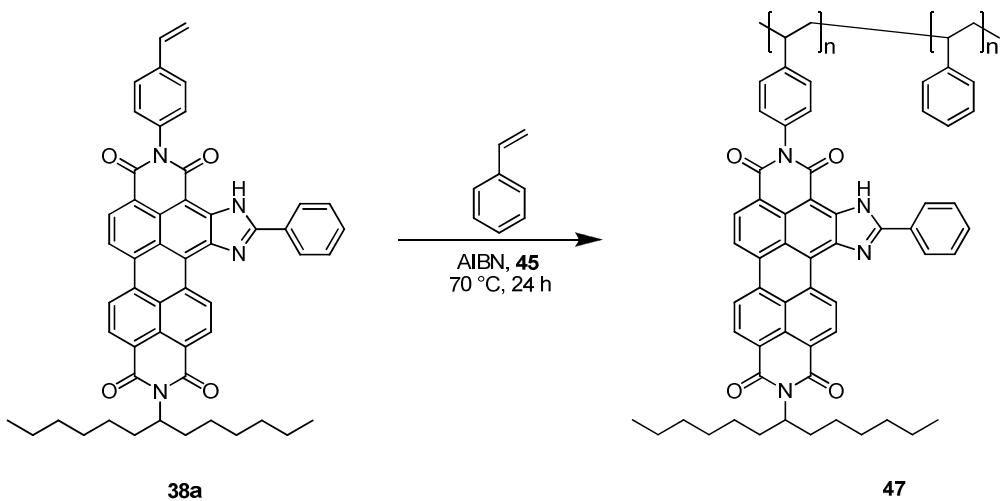


Abbildung 51: Darstellung von **47**.

Nach mehrfachem Lösen in Toluol und Umfällen mit Methanol wird ein violettes Polymer erhalten. Dies lässt sich in unpolaren Medien wie Toluol und Chloroform lösen.

Aus den GPC-Messungen werden Gewichtsmittel zwischen 15500 und 3700 g/mol detektiert. Diese sind vergleichbar mit analog hergestellten ONP **46**. Die gute Reproduzierbarkeit der Polymerisation spiegelt sich auch in den Polydispersitäten wider. Diese liegen zwischen 1.07 und 1.09. Das ONP **47e** konnte mittels MALDI analysiert werden und stimmt mit den Werten der GPC gut überein (Abbildung 52). Das Maximum der Verteilungskurve von **47e** liegt bei ca. 3250 g/mol und stimmt mit dem Wert von 3700 g/mol aus der GPC sehr gut überein. Weitere Messungen mit den Matrizen DHB und DIT zusammen mit den schon erwähnten Salzlösungen lieferten

keine weiteren Ergebnisse. Die Messungen größerer ONP von **47** konnten mit dem Versuchsaufbau nicht aufgelöst werden.

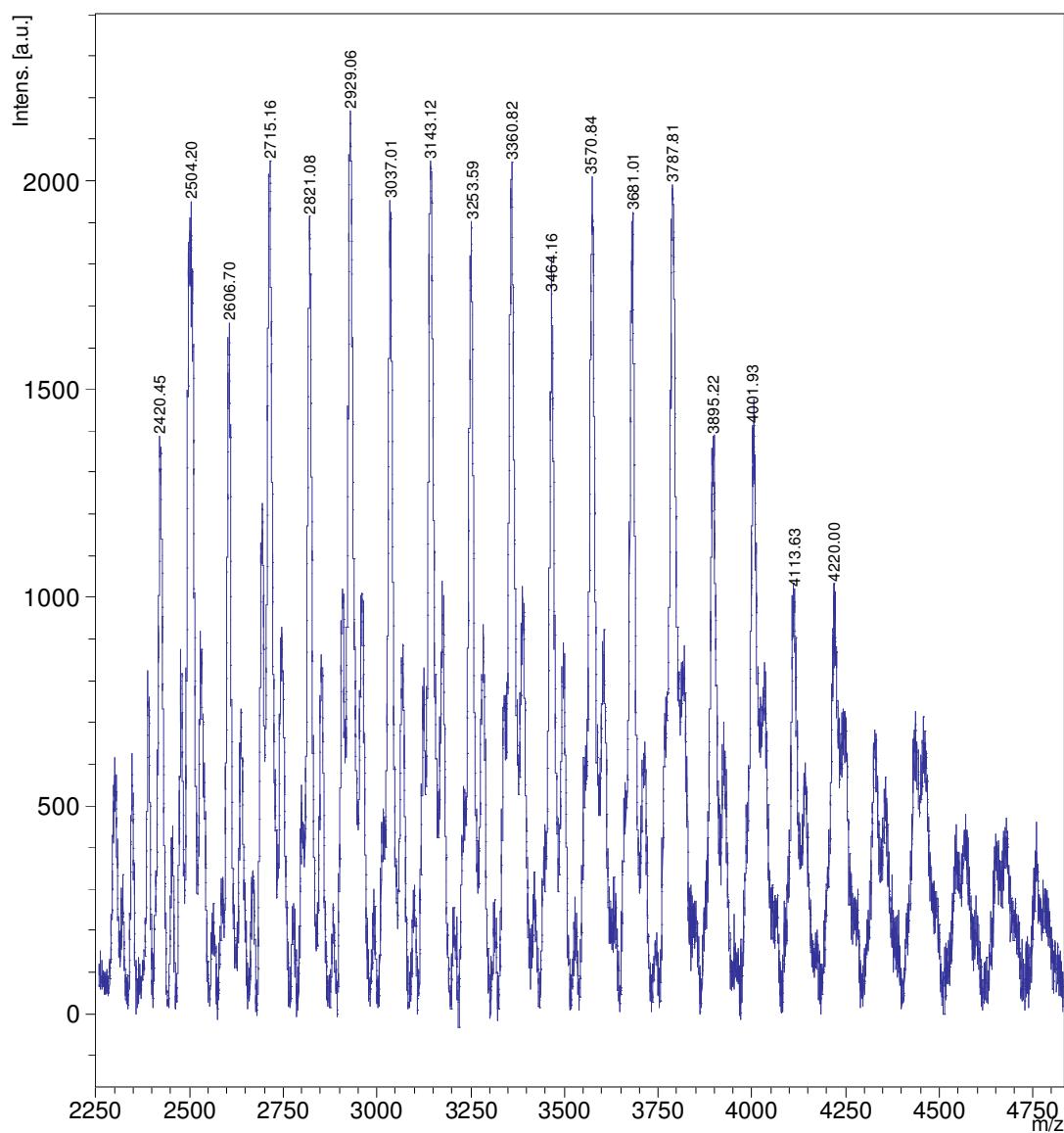


Abbildung 52: Ausschnitt aus dem MALDI-Spektrum von **47e**. Reflektormodus positiv. Matrix: IAA + AgTFA in THF.

DLS-Messungen von **47a-e** bestätigen die nanoskalige Beschaffenheit der Partikel. Die durchschnittlichen hydrodynamischen Durchmesser liegen zwischen 19 nm und 9 nm. In Abbildung 53 sind die Banden aus der DLS-Messung dargestellt. Abbildung 54 gibt plakativ die Änderung der Gewichtsmittel und Größen der ONP **47a-e** in Abhängigkeit zur Menge an **45** wieder (Werte im Kapitel 3.2.3.1.2.).

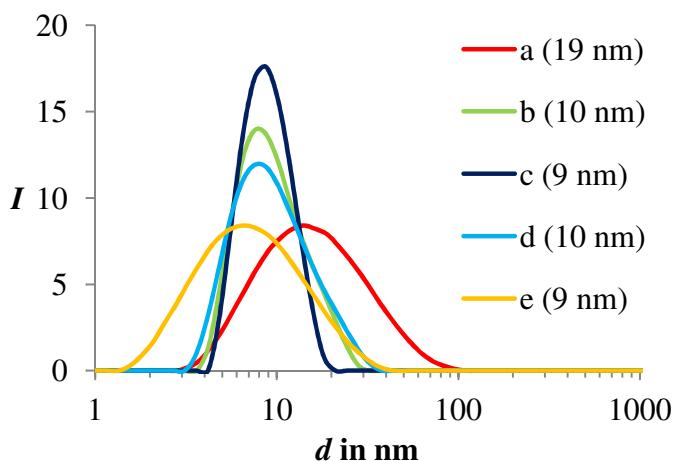


Abbildung 53: DLS-Messung von 47a-e in CHCl_3 .

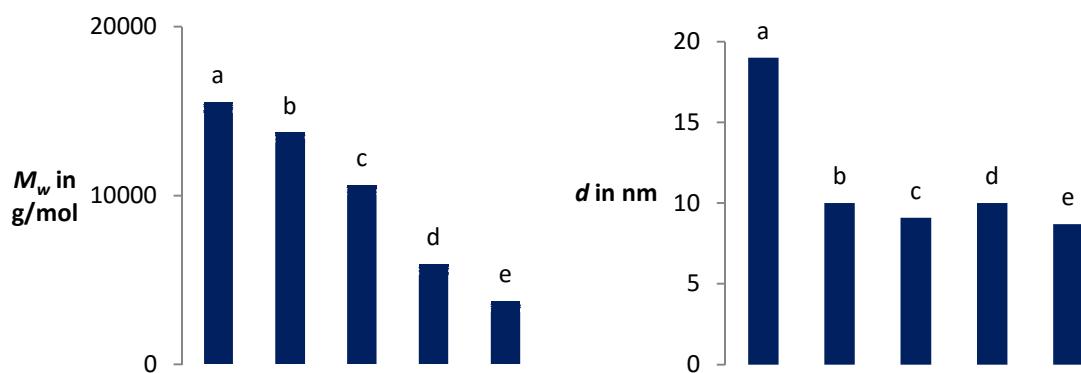


Abbildung 54: Links: Gewichtsmittel M_w von 47a-e ermittelt mittels GPC. Rechts: Partikeldurchmesser von 47a-e ermittelt mittels DLS. Zuordnung siehe Tabelle 20.

Die Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften der Chromophore bleiben für den Marker **38a/b** im Nanopartikel erhalten, wie es aus der Abbildung 55 ersichtlich ist. Die Quantenausbeuten der Partikel, verglichen mit dem **S-13**-Standard, liegen über 96%.

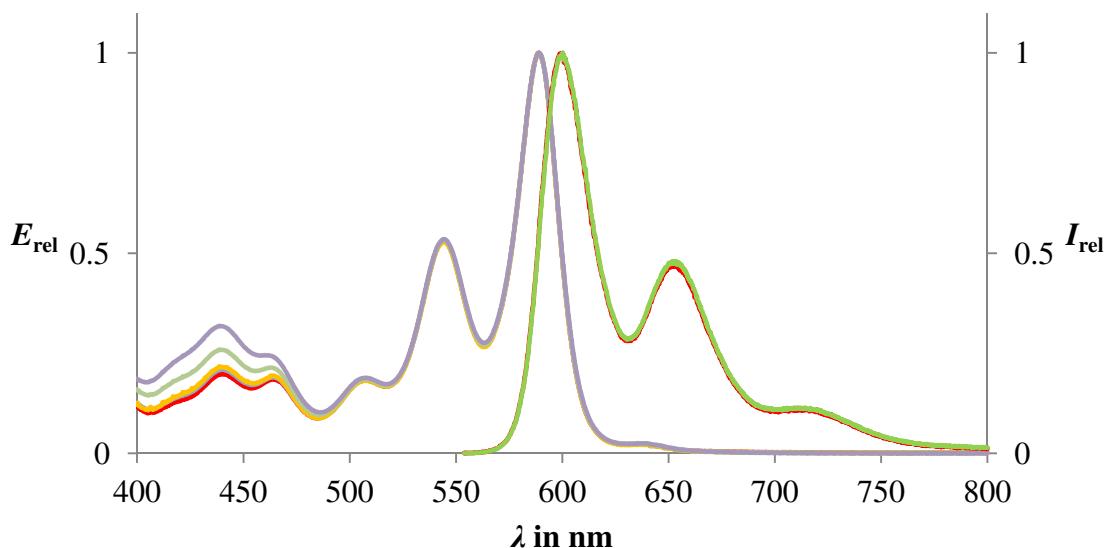


Abbildung 55: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **47a-e** in CHCl_3 . **47a** (rot), **47b** (hellblau), **47c** (orange), **47d** (grün), **47e** (violett). Anregungswellenlänge 544 nm.

Die Messungen mittels DSC und TGA werden unter Stickstoffatmosphäre sukzessiv auf 900 °C erhitzt und liefern analoge Ergebnisse wie bei ONP **46**. Aus den TGA-Messungen lässt sich im Temperaturbereich von ca. 370 °C bis 450 °C ein nahezu vollständiger Masseverlust feststellen. Dies entspricht der vollständigen Zersetzung des ONP. Des Weiteren kann von ungefähr 200 °C bis 270 °C ein zweiter kleinerer Masseverlust von ca. 2.5 % bis 8 % festgestellt werden, welcher einer Abspaltung der kovalent gebundenen Trithiocarbonatgruppe entspricht.^[110] Dies stimmt überraschend gut mit den erwarteten Masseverlusten durch Abspaltung der $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}_3$ -Gruppe von 1.8 % (für **47a**) bis 7.5 % (für **47e**) überein. Die DSC-Messungen der Partikel zeigen im analogen Temperaturbereich eine Wärmeabgabe an die Umgebung (Abbildung 56). Das Schmelz- und Zersetzungsverhalten von **47** gleicht somit den ONP **46**.

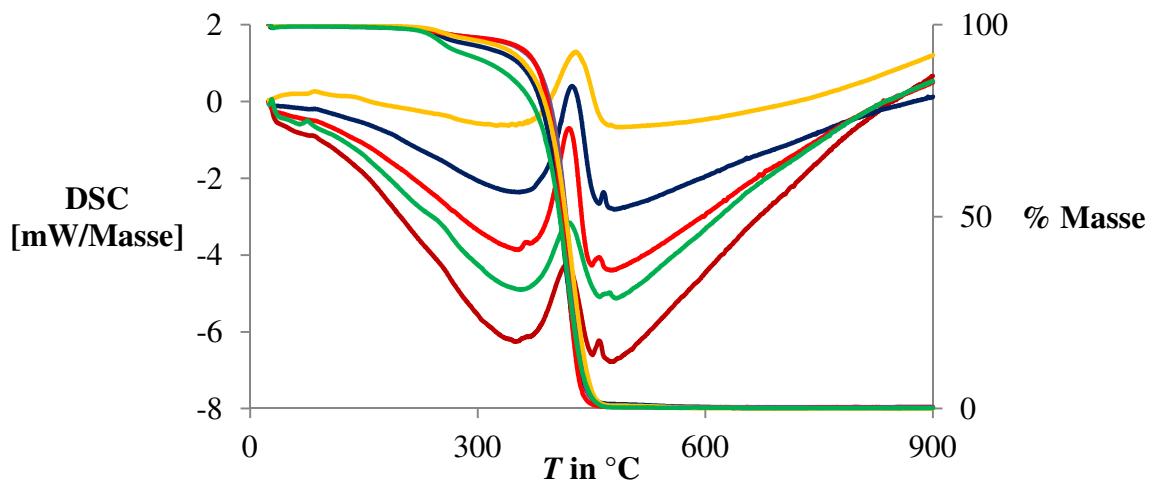


Abbildung 56: DSC- (linke Ordinate) und TGA-Analyse (rechte Ordinate) von 47a (weinrot), 47b (blau), 47c (rot), 47d (orange) und 47e (grün).

2.2.1.2.2.3. *ONP mit Marker 40*

Herstellung fluoreszierender ONP mit dem Markertyp **40** werden ebenfalls über Massenpolymerisationen dargestellt (Abbildung 57). Dabei liegt der Massenanteil von **45** zu Styrol zwischen 0.50 % und 4.0 %. Die Polymerisation wird bei 70 °C durchgeführt und nach 24 h mit Hydrochinon abgebrochen.

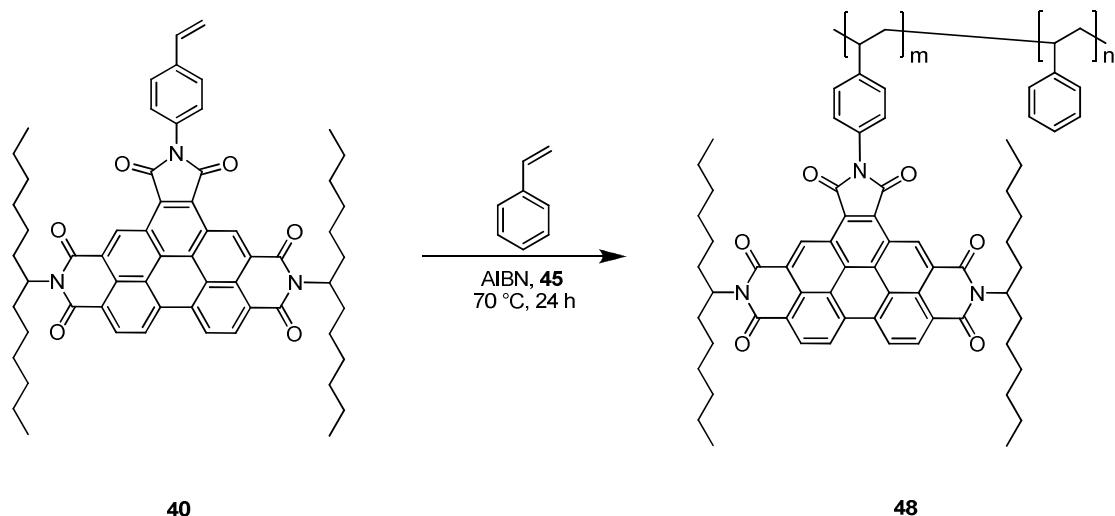


Abbildung 57: Darstellung von 48a-d.

Nach mehrmaligem Lösen in Toluol und Umfällen mit Methanol wird ein gelbes Polymer erhalten. Dies lässt sich in Toluol und Chloroform lösen und zeigt unter UV-Licht eine schwache grüngelbliche Fluoreszenz.

Die GPC liefert Gewichtsmittel zwischen 70500 und 5100 g/mol, welche durch Erhöhung von **45** stetig abnehmen. Die Polydispersitäten liegen zwischen 1.07 und 1.35. Somit bestätigt auch diese Testreihe die Reproduzierbarkeit der Darstellungsmethode.

DLS-Messungen von **48a-d** ergeben Nanopartikel mit durchschnittlichen Durchmessern von 38 nm bis 7 nm (Abbildung 58). In Abbildung 59 sind die mittleren Molmassen und der Durchmesser der Partikel **48a-d** schematisch dargestellt. Diese Diagramme verdeutlichen den Massen- und Größenverlust durch die Erhöhung der Konzentration von **45** (Werte im Kapitel 3.2.3.1.5.).

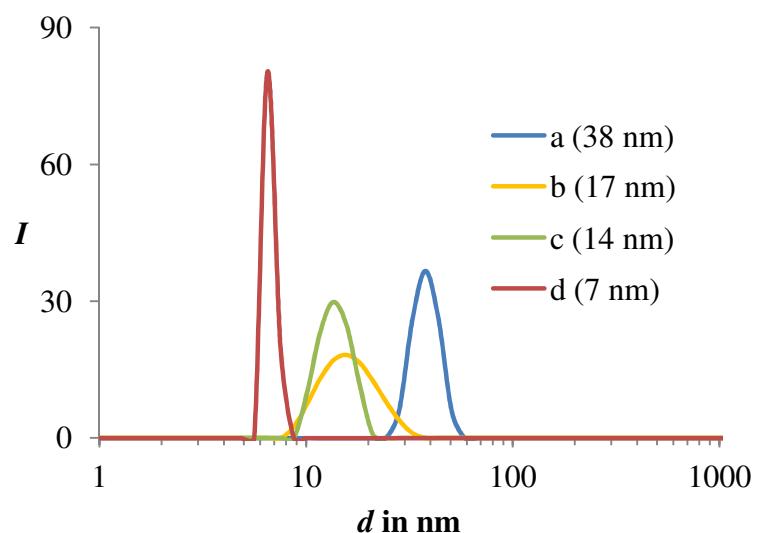


Abbildung 58: DLS-Messung von **48a-d** in CHCl_3 .

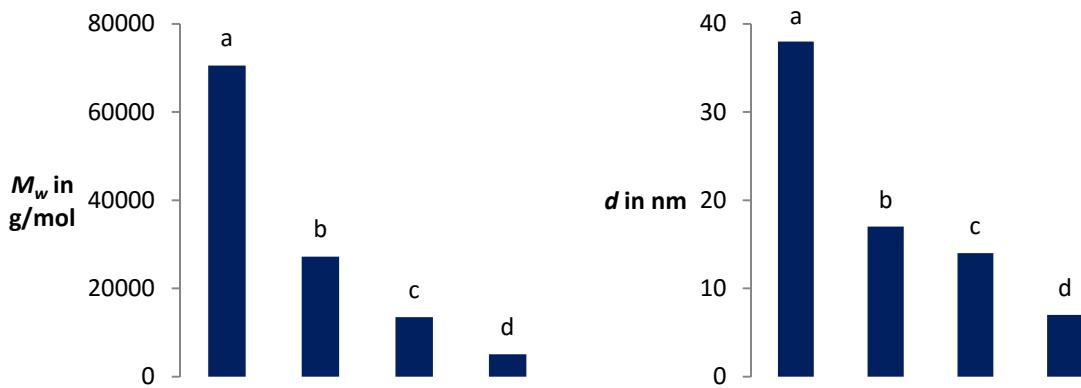


Abbildung 59: Links: Gewichtsmittel M_w von 48a-d ermittelt mittels GPC. Rechts: Partikeldurchmesser von 48a-d ermittelt mittels DLS. Zuordnung siehe Tabelle 29.

Die Absorptions und Fluoreszenzeigenschaften von **48a-d** entsprechen Farbstoff **40** und weisen keine weiteren Besonderheiten auf (Abbildung 60). Die Fluoreszenzquantenausbeuten der Partikel liegen bei 0.2% und verringern sich somit gegenüber **40** um gut 2.8%.

DSC und TGA-Messungen liefern analoge Ergebnisse wie bei den Partikeln **46** und **47**. So werden bei den TGA-Messungen massive Masseverluste im Temperaturbereich von 370°C bis 460°C detektiert. Des Weiteren kann von ungefähr 160 °C bis 250 °C ein zweiter minimaler Masseverlust von ca. 2.0 % bis 5 % festgestellt werden, welcher der Abspaltung der kovalent gebundenen Trithiocarbonatgruppe entspricht.^[110] Dies stimmt gut mit den erwarteten Masseverlusten durch Abspaltung von C₁₂H₂₅S₃ von 0.4 % (für **48a**) bis 5.4 % (für **48d**) überein. Die DSC Messungen von **48a-d** ergeben, dass im selben Temperaturbereich eine merkliche Wärmeabgabe an die Umgebung stattfindet. Es kommt ebenso zu einer fortschreitenden Zersetzung der Partikel in Form einer exothermen Zersetzungreaktion.

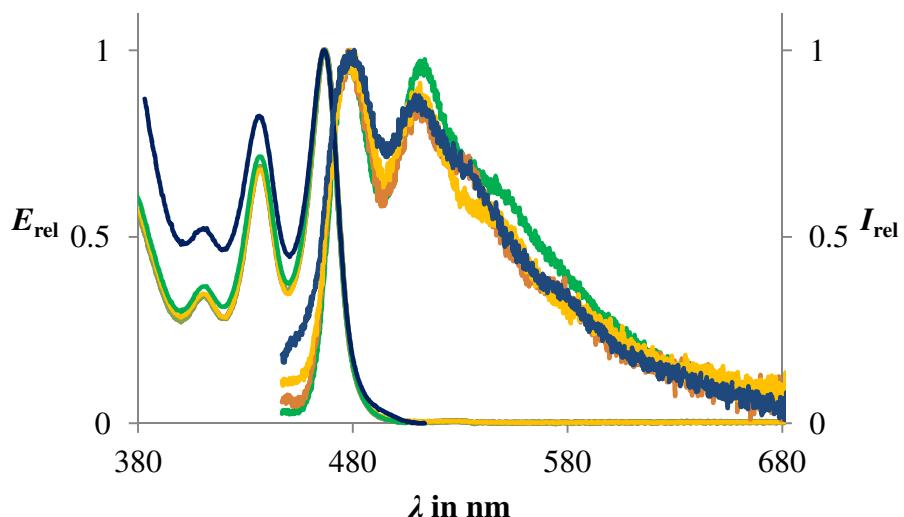


Abbildung 60: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 48a-d in CHCl_3 . 48a (grün), 48b (braun), 48c (orange), 48d (blau). Anregungswellenlänge 437 nm.

2.2.1.2.2.4. *ONP mit Marker 39*

Die Herstellung von terrylenbasierten ONP erfolgt nach der Synthese vorherig beschriebener ONP. In diesem Fall wurde in Analogie zu den beschriebenen Produkten **46**, **47**, **48**, nur ein Reaktionsansatz mit **39** durchgeführt (Abbildung **61**). Der Massenanteil von **45** zu Styrol liegt bei 2.0 % und wurde bewusst hoch angesetzt um einen kleinen Partikeldurchmesser generieren zu können. Die Polymerisation wird bei 70 °C durchgeführt und nach 24 h mit Hydrochinon abgebrochen.

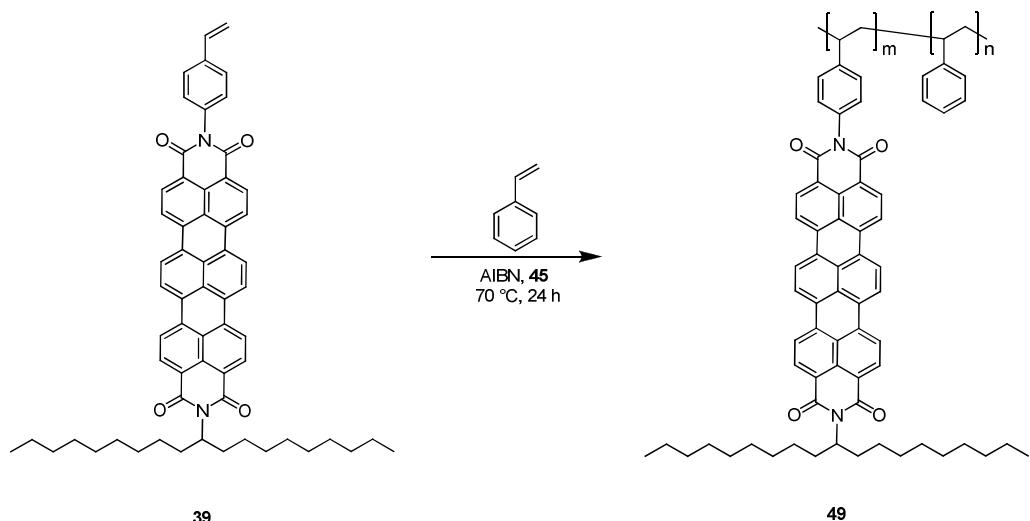


Abbildung 61: Darstellung von **49**.

Nach mehrmaligem Lösen in Toluol und Umfällen mit Methanol wird ein blaugrün schimmerndes Polymer erhalten.

Aus der GPC-Messung wird für **49** ein Gewichtsmittel von 16400 g/mol mit einer Polydispersität von 1.11 ermittelt. Die Messung mittels DLS liefert stets zwei Banden, die möglicherweise durch die Wechselwirkung des Lasers mit der Wellenlänge von 633 nm und dem Chromophor, der bei dieser Wellenlänge zur Fluoreszenz angeregt werden kann, verursacht. Die Banden werden bei 3 nm und 75 nm detektiert (Abbildung 62). Erfahrungsgemäß könnte die zweite Bande den Durchmesser des Partikels annähernd wiedergeben, jedoch ist die Angabe auf Grund von Lichtstreueffekten aus der Fluoreszenz der Probe wenig aussagekräftig. Der Einbau eines Filters zur Fluoreszenzauslöschung war bei dem vorliegenden Versuchsaufbau nicht möglich.

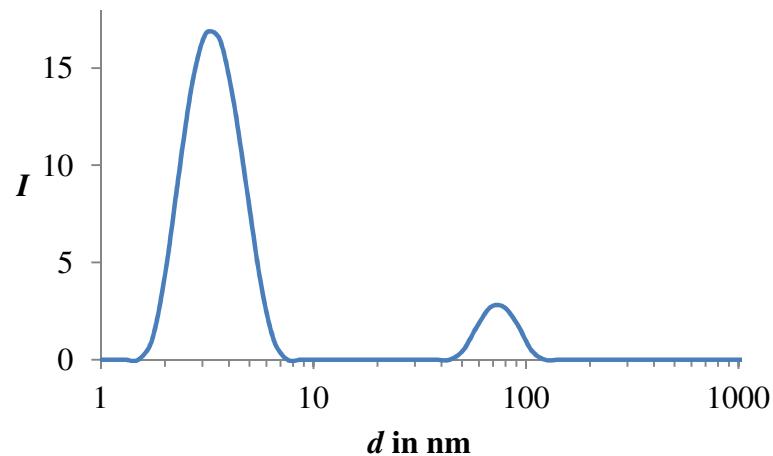


Abbildung 62: DLS-Messung von **49** in CHCl_3 .

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **49** zeigen das typische Bandenmuster des Terrylenbisimids **39** (Abbildung 63). Die Fluoreszenzquantenausbeute von **49**, verglichen mit dem **S-13**-Standard, liegt bei 66 %.

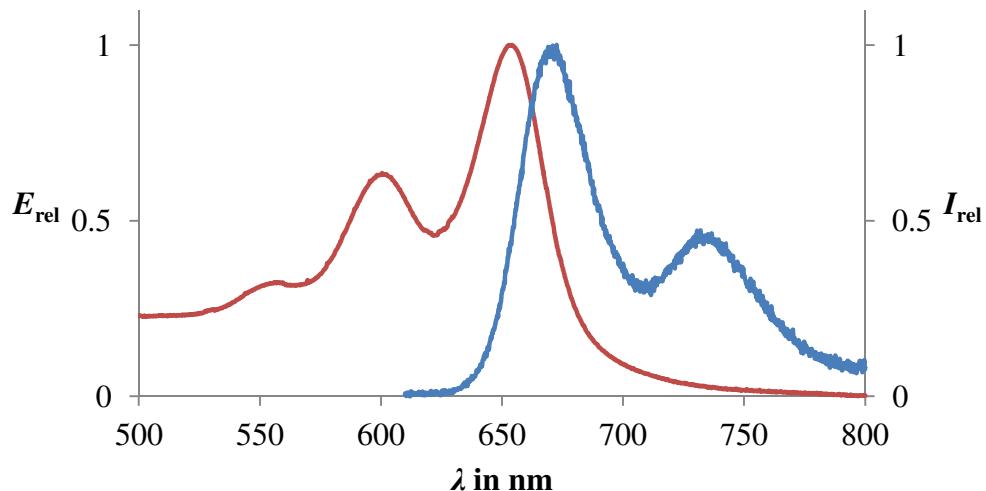


Abbildung 63: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **49** in CHCl_3 . Anregungswellenlänge 601 nm.

Für Messungen mittels DSC und TGA wird unter Stickstoffatmosphäre sukzessiv auf 900 °C erhitzt. Die TGA-Messung ergibt, dass im Temperaturbereich von ca. 370 °C bis 450 °C ein massiver Masseverlust detektierbar ist, welcher der vollständigen Zersetzung von **49** entspricht. Des Weiteren kann von ungefähr 160 °C bis 270 °C ein zweiter minimaler Masseverlust von 6 % festgestellt werden, welcher der Abspaltung der kovalent gebundenen Trithiocarbonatgruppe entspricht.^[110] Der Masseverlust durch Abspaltung von $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}_3$ entspricht dem erwarteten Wert von 1.7 % überraschend gut. Die DSC-Messungen der Partikel zeigen im selben Temperaturbereich eine Wärmeabgabe an die Umgebung und entsprechen somit den schon diskutierten ONP **46**, **47** und **48**.

2.2.1.2.2.5. ONP mit Marker **41**

Die Darstellung des Partikels **50** entspricht der Darstellung von **49**. Zu frisch destilliertem Styrol werden **45**, **41** und AIBN zugegeben (Abbildung 64), wobei der Massenanteil von **45** gegenüber Styrol bei 2.0 % liegt. Die Polymerisation wird bei 70 °C durchgeführt und nach 24 h mit Hydrochinon zum Abbruch gebracht.

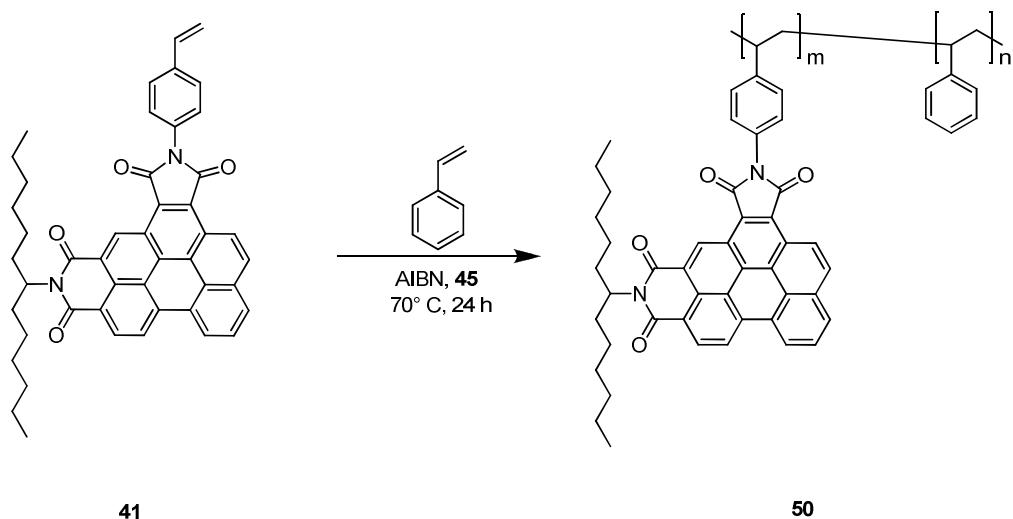


Abbildung 64: Darstellung von **50**.

Nach mehrmaligem Lösen in Toluol und Umfällen mit Methanol wird ein gelbes Polymer erhalten. In Lösungen wie Chloroform oder Toluol ist unter UV-Licht eine leicht gelbgrüne Fluoreszenz zu erkennen.

Die GPC-Analyse von **50** liefert ein Gewichtsmittel von 8100 g/mol bei einer Polydispersität von 1.08. Die DLS-Messung ergibt einen Partikeldurchmesser von 33 nm (Abbildung 65).

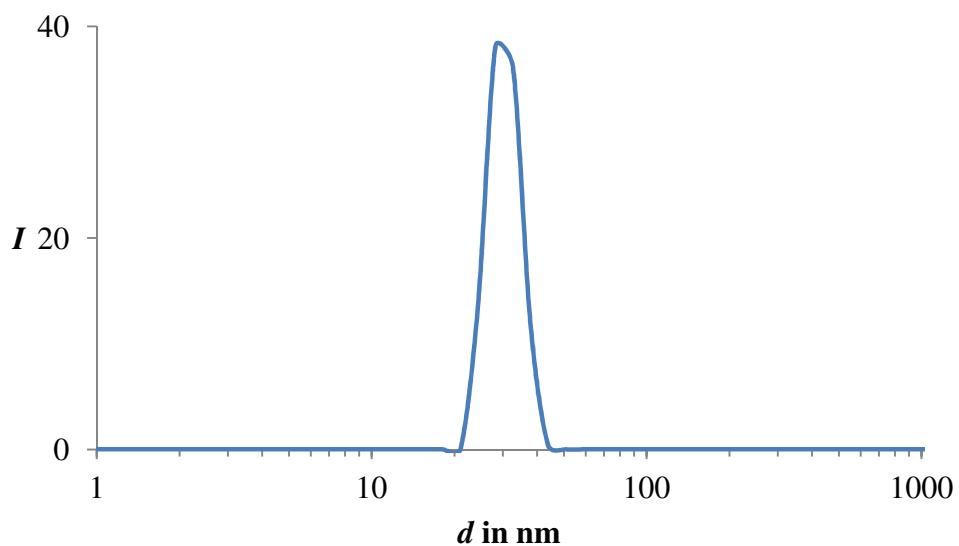


Abbildung 65: DLS-Messung von **50** in CHCl_3 .

Die Absorptions und Fluoreszenzeigenschaften von **50** entsprechen denen von Farbstoff **41** und zeigen keine Veränderung der spektroskopischen Eigenschaften des Chromophors im Partikelverbund (Abbildung 66). Die Fluoreszenzquantenausbeute von **50** liegt bei 3 % und nimmt im Vergleich zum Farbstoff **41** in Chloroform um 4 % ab. Aus den Messungen mittels DSC und TGA lassen sich ebenfalls im Bereich von 370 °C bis 450 °C exotherme Reaktionen in Verbindung mit einem massiven Masseverlust feststellen. Des Weiteren kann von ungefähr 180 °C bis 280 °C ebenfalls ein zweiter minimaler Masseverlust von 3.5 % festgestellt werden, welcher der Abspaltung der kovalent gebundenen Trithiocarbonatgruppe entspricht und mit dem erwarteten Wert von 3.4 % sehr gut übereinstimmt.^[110]

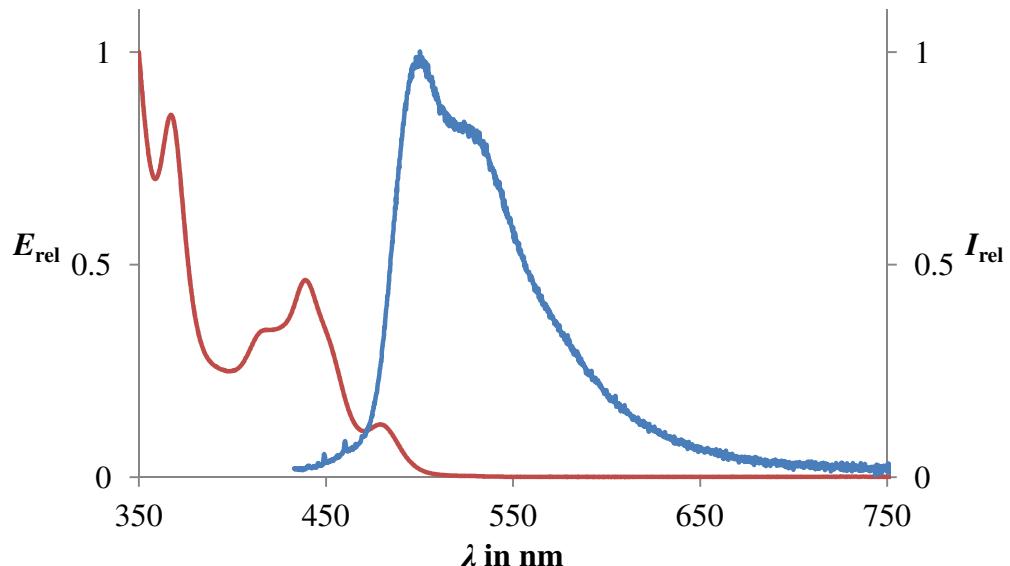


Abbildung 66: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **50 in CHCl_3 . Anregungswellenlänge 417 nm.**

2.2.2. Fluoreszierende Organo-Nanopartikel auf Polymethylmethacrylatbasis

2.2.2.1. Darstellung von Fluoreszenzfarbstoffen mit PMMA-Funktionalisierung

Zur kovalenten Bindung der Perylene in eine PMMA-ONP müssen diese mit einer Methacrylsäuremethylester-Gruppe funktionalisiert werden. Dafür werden vier verschiedene Farbstoffmonomere **51**, **52**, **53**, und **54** dargestellt. Diese unterscheiden sich in der Häufigkeit und der Lage ihrer olefinischen Funktionalität. Die zweifache

Funktionalisierung wird einmal lateral über das Perylenbisimidgerüst und einmal einseitig an einer Bisimidfunktion des Farbstoffs realisiert. Primäres Ziel ist es die Chromophore kovalent in ein PMMA-Organonanopartikel zu binden. Die unterschiedlichen Funktionalisierungen sollen das Polymergerüst durch Quervernetzungen beeinflussen und somit ggf. voneinander unterschiedliche polymerspezifische Eigenschaften aufweisen. In Abbildung 67 sind die Farbstoffmonomere **51–54** dargestellt.

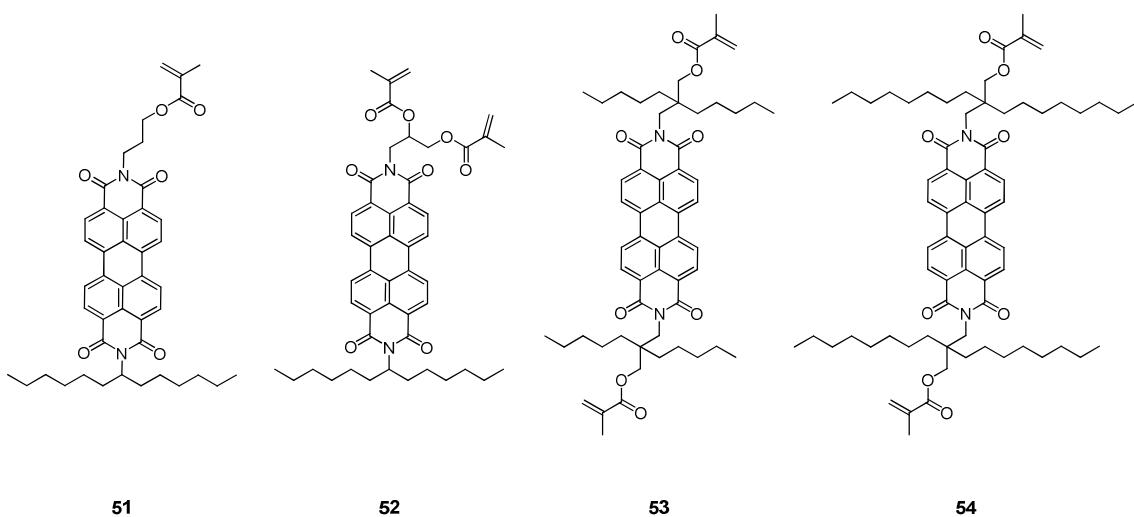


Abbildung 67: Farbstoffmonomere 51, 52, 53 und 54.

2.2.2.1.1. Darstellung von Chromophor **44**

Die Darstellung von **51** wird mit Hilfe dem Verfahren nach *Tröster*^[111] und einer im Arbeitskreis entwickelten Synthesemethode^[112] realisiert. Dabei wird von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid **4** ausgegangen, welches in einer KOH-Lösung bei 90 °C hydrolysiert und anschließend mit einer essigsauren Lösung auf einen *pH* von 5 eingestellt wird (Abbildung 68). Die Entstehung des Produkts **55** kann mittels einer Tüpfelprobe durch Ausbleiben der Fluoreszenz nachgewiesen werden. Anschließend wird **55** in einer Kondensationsreaktion in eiskaltem Wasser mit 3-Aminopropanol versetzt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und nach 2 h auf 90 °C erhitzt, so dass ein unlöslicher Feststoff entsteht. Nach Filtration und Waschen mit Wasser, sowie der Trocknung bei 110 °C kann **56** ohne weitere Aufreinigung umgesetzt werden.^[69]

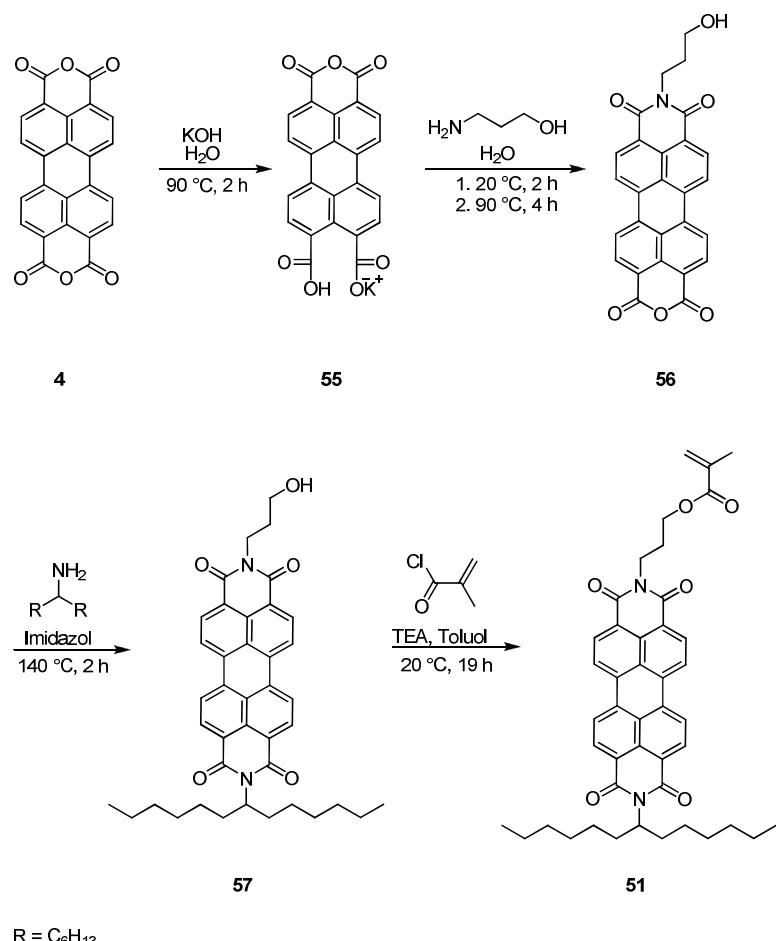


Abbildung 68: Darstellung von 51 ausgehend von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid 4.

Gemäß *Langhals*^[56] wird durch Schmelzen von **56** in Imidazol und Zugabe von Hexylheptylamin bei 140°C der Chromophor in einer Kondensationsreaktion zum löslichen Produkt **57** umgesetzt. Dieses wird säulenchromatografisch über Kieselgel aufgereinigt und mit 58 % Ausbeute als roter Feststoff erhalten. **57** wurde elementaranalysenrein erhalten und konnte NMR- sowie massenspektroskopisch analysiert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum von **57** wird bei 3.02 ppm das Signal der OH-Gruppe detektiert. Durch Reaktion von **57** mit Methacrylsäurechlorid und Trietylamin in Toluol entsteht das Farbstoffmonomer **51**. Nach säulenchromatografischer Aufreinigung lässt sich **51** mit einer Ausbeute von 57 % als roter Feststoff erhalten und über NMR- und Massenspektroskopie charakterisieren. Markant sind dabei die Protonen der olefinische Funktion des Methylmethacrylates, welche im Protonenspektrum als Singuletts bei 5.52 und 6.12 ppm detektiert werden. Zudem ist

das Signal der Alkohol-Funktion von **51** bei 3.02 ppm im Spektrum von **51** nicht mehr nachweisbar, welches die Umsetzung zum MMA-Analogon bestätigt (Abbildung 69).

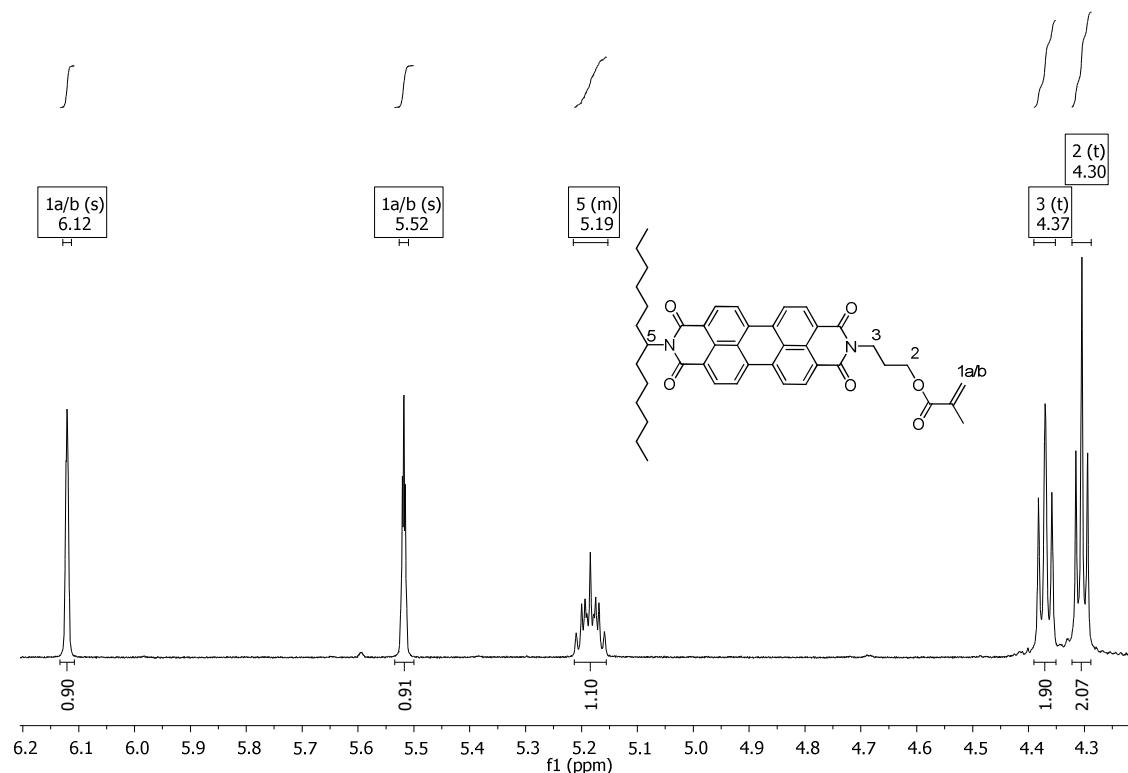


Abbildung 69: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **51** in CDCl_3 .

2.2.2.1.2. Darstellung von Chromophor **53** und **54**

Die Farbstoffe **53** und **54** werden ebenfalls ausgehend von **4** dargestellt. (Abbildung 70) Zuerst erfolgt die Kondensationsreaktion in einer Imidazolschmelze mit 2-Aminomethyl-2-pentylheptyl-1-ol bzw. 2-Aminomethyl-2-octyldecyl-1-ol zu den Diolen **58** bzw. **59**.^[113] Die Aufreinigung der Diole erfolgt mittels Erhitzen des Rohproduktes auf 100°C in 10 % Kaliumcarbonatlösung und anschließender Trocknung. Des Weiteren wird der Feststoff in Chloroform bis zum Siedepunkt erhitzt und heiß filtriert. Nach Fällung und Trocknung wird jeweils ein roter Feststoff erhalten. **59** ist durch seine vier Octylgruppen besser in lipophilen Medien löslich und lässt sich säulenchromatografisch über Kieselgel in Chloroform aufreinigen. **58** wird mit 29 %, **59** mit 38 % Ausbeute erhalten. Beide Stoffe können mittels NMR- und Massenspektroskopie charakterisiert werden.

Durch Umsetzen von **58** und **59** mit Methacrylsäurechlorid und Triethylamin in Chloroform bei 20 °C werden nach mehreren Tagen die Diole zu den Monomeren **53** und **54** umgesetzt. Aufgrund der geringen Löslichkeit von **58** in Chloroform wird der Reaktionsmischung mehrfach Methacrylsäurechlorid zugeführt und zusätzlich mit wenig Chloroform verdünnt. Nach vier Tagen wird der Ansatz 6 h bei 35 °C erwärmt und anschließend abgebrochen. Nach säulenchromatografischer Aufreinigung werden beide Chromophore als rote Feststoffe erhalten. **53** wird mit einer Ausbeute von 58 %, **54** mit einer Ausbeute von 57 % erhalten.

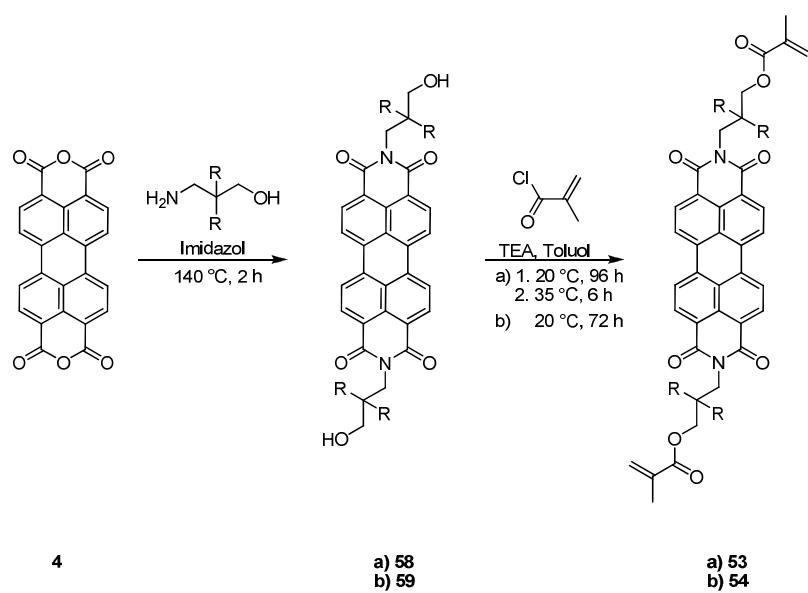


Abbildung 70: Darstellung von 53 und 54 ausgehend von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-anhydrid 4

53 und **54** konnten NMR- und massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindungen **53** zeigt jeweils die Protonen der beiden olefinischen Funktionen als Multiplett bei 5.16–5.19 ppm und als Singulett bei 5.80 ppm. Die beiden Protonen der olefinischen Funktion von **54** liegen mit 5.16–5.19 ppm (Multiplett) und 5.79 ppm (Singulett) im analogen Bereich (Abbildung 71).

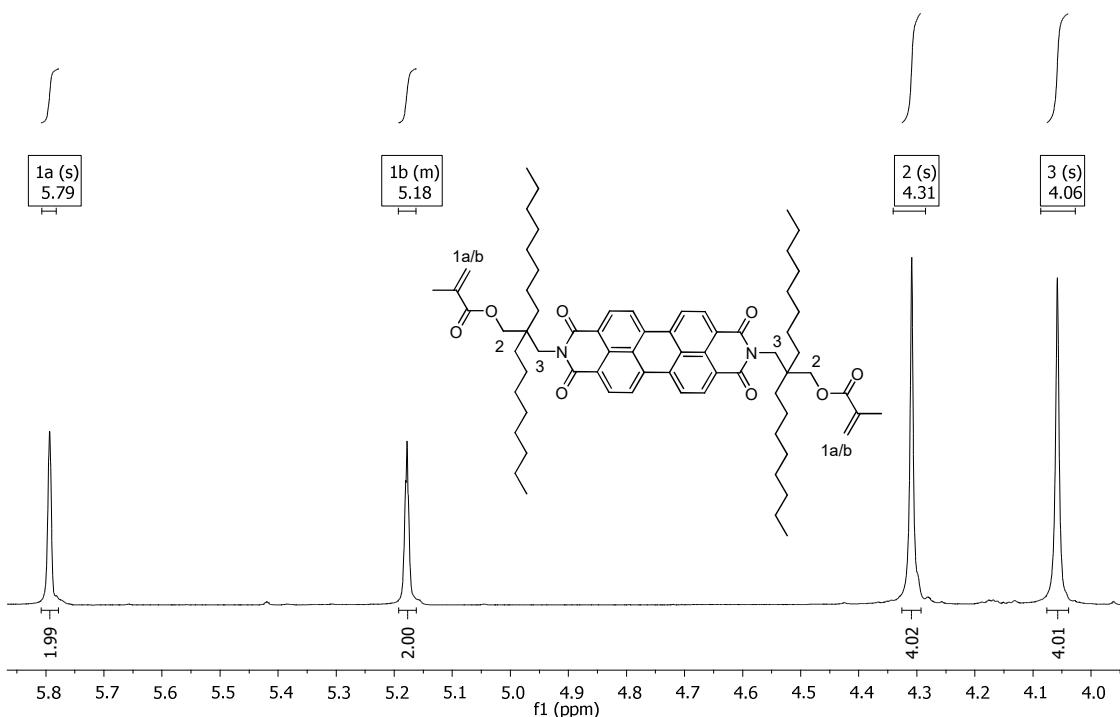


Abbildung 71: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **54** in CDCl_3 .

2.2.2.1.3. Darstellung von Chromophor **52**

Das Farbstoffmonomer **52** wird im ersten Schritt über die Umsetzung von 3-Amino-1,2-propandiol mit **8** in einer Imidazolschmelze bei $140\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt.^[114] Nach der Kondensationsreaktion wird das Rohprodukt säulenchromatografisch aufgereinigt und kann mit 33 % Ausbeute als roter Feststoff **60** spektroskopisch charakterisiert werden.

60 wird im nächsten Reaktionsschritt in Toluol gelöst und mit Triethylamin und Methacrylsäurechlorid versetzt. Um das Edukt vollständig umzusetzen wird die Reaktionsmischung vier Tage bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und wiederholt mit Methacrylsäurechlorid versetzt. Über Dünnschichtchromatografie wird die Umsetzung kontrolliert. Nach 4 Tagen kann das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel aufgereinigt werden und ergibt nach Fällung einen roten Feststoff. **52** konnte mit einer Ausbeute von 69 % dargestellt werden (Abbildung 72).

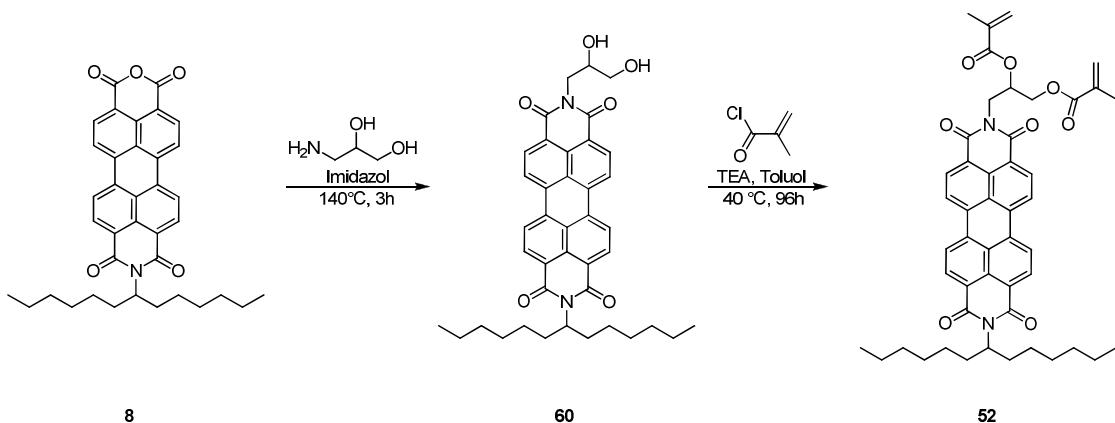


Abbildung 72: Darstellung von 52 ausgehend von 8.

60 und **52** konnten mittels Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Ebenso konnten beide Farbstoffe über NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Wie schon bei den vorherigen Farbstoffmonomeren **51**, **53** und **54** diskutiert, werden auch im Protonenspektrum von **52** die olefinischen Funktionen detektiert. Auf Grund des Chiralitätszentrums am Kohlenstoff C4 der funktionalisierten, aliphatischen Kette werden die jeweiligen Signale der Esterfunktionen unterschiedlich aufgespalten (Abbildung 73). Mittels COSY, HSQC und HMBC konnte die aliphatische Kette des Diesters genau analysiert werden.

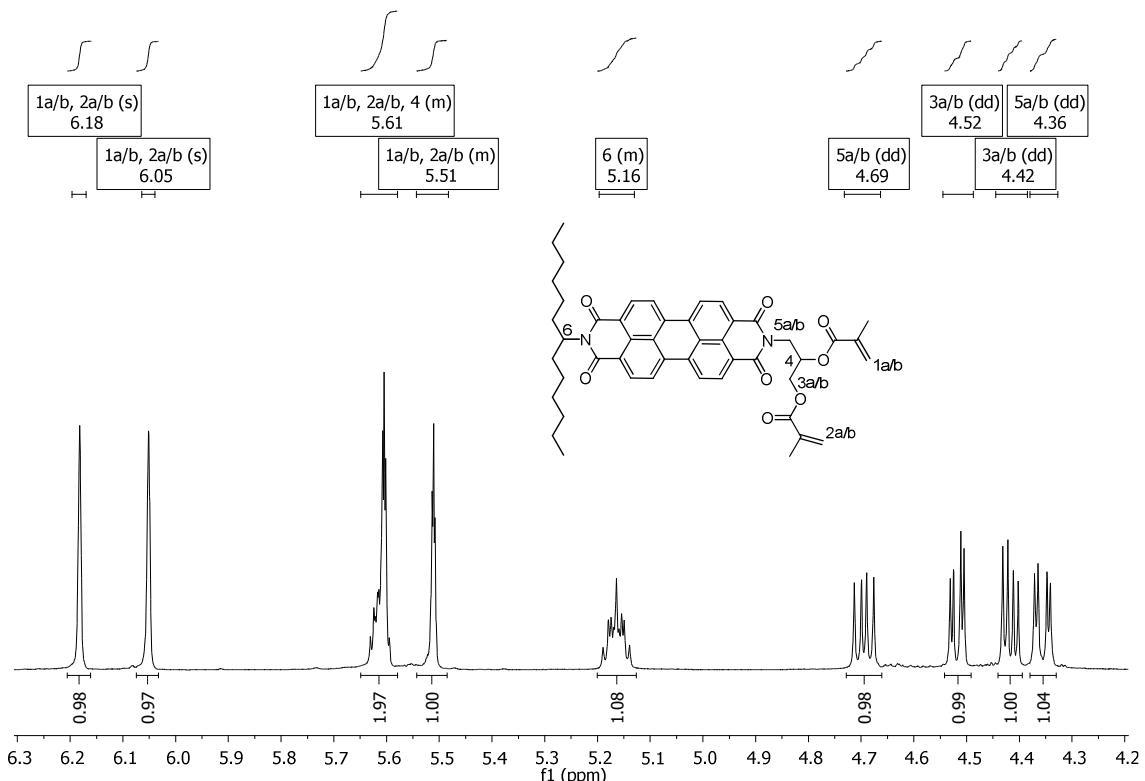


Abbildung 73: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum von 52.

Die Chromophore **51-54** konnten zudem über Anregungs- und Fluoreszenzspektroskopie charakterisiert werden. In Abbildung 74 sind die Banden der vier Chromophore abgebildet. In allen Fällen werden, wie erwartet, Absorptions- und Fluoreszenzmaxima bei ca. 527 nm bzw. ca. 535 nm in Chloroform gefunden. Die Fluoreszenzquantenausbeuten der Chromophore liegen zwischen 85 % und 100 %.

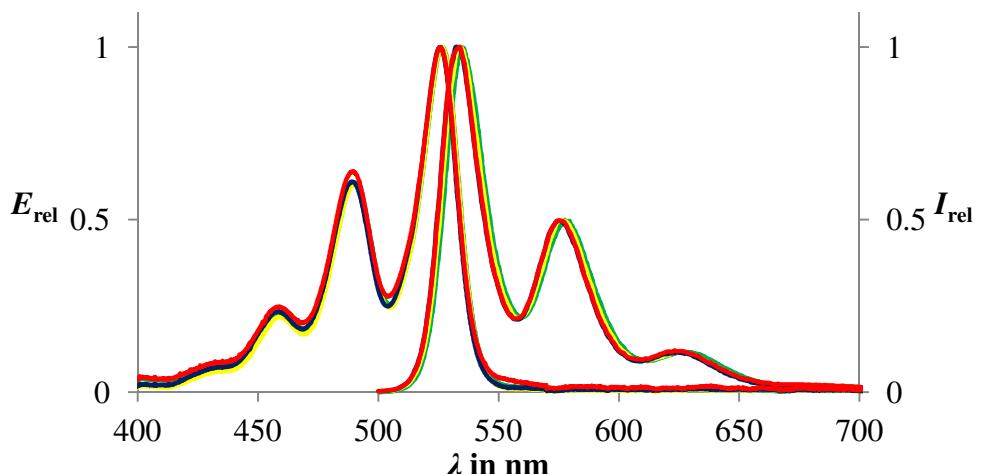


Abbildung 74: Anregungs- und Fluoreszenzspektren von **51** (grün), **52** (gelb), **53** (blau) und **54** (rot) in CHCl_3 . Fluoreszenzanregungswellenlänge 490 nm.

2.2.2.2. Darstellung von fluoreszierenden PMMA-ONP mittels RAFT-Polymerisation

2.2.2.2.1. Darstellung des RAFT-Reagenzes für PMMA-Polymerisationen

Neben der Herstellung fluoreszierender Organo-Nanopartikel auf Polystyrolbasis, welche in Kapitel 2.1.1 beschrieben sind, wurden desweiteren PMMA-basierende Organo-Nanopartikel mittels RAFT-Polymerisation dargestellt. Für die Darstellung von PMMA-Nanopartikeln wird ein passendes RAFT-Reagenz benötigt. Ein mögliches Molekül stellt das Trithiocarbonat **64** dar (Abbildung 75), welches nach Literaturvorschrift synthetisiert werden kann.^[115]

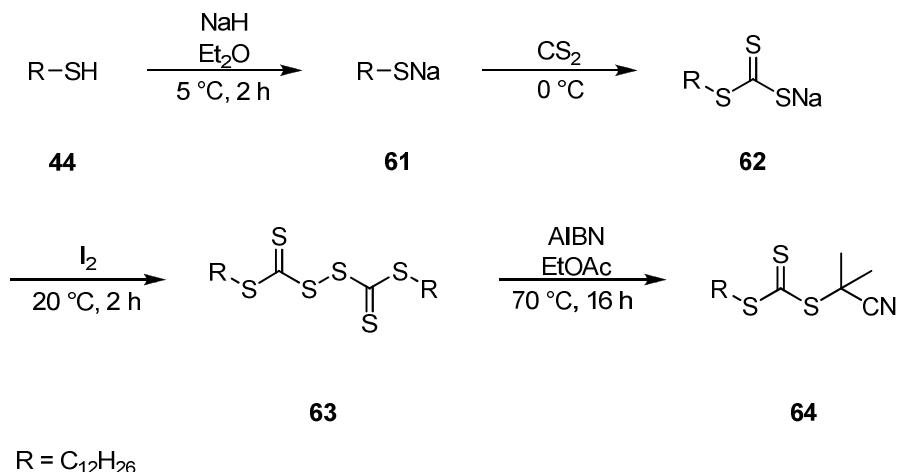


Abbildung 75: Darstellung des Trithiocarbonats **64**.

Zu einer Suspension aus Natriumhydrid in Diethylether wird *n*-Dodecylthiol **44** bei 5 °C gegeben. Während des Rührens entsteht unter Wasserstoffbildung das Natriumthiododecylat **61** als weißlich dicker Schaum, der mit CS₂ in einer Additionsreaktion zum Natriumdodecyltrithiocarbonat **62** umgesetzt wird. Ohne Aufreinigung und durch Zugabe von festem Iod wird **62** weiter zum Produkt **63** umgesetzt, das einen gelben Feststoff bildet, welcher mittels ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden kann. Die anschließende Umsetzung von **63** mit AIBN in Ethylacetat liefert das Endprodukt 2-Cyanopropan-2-yl-dodecyltrithiocarbonat **64**. Nach säulenchromatischer Aufreinigung über Kieselgel wird **64** als gelbes, schweflig riechendes Öl erhalten mit einer Ausbeute von 72%.

2.2.2.2.2. Darstellung von fluoreszierenden PMMA-ONP

2.2.2.2.2.1. ONP mit Marker 51

Die Herstellung fluoreszierender PMMA-ONP erfolgt aus der Monomerlösung. Dabei wird zu frisch destilliertem MMA das entsprechende Farbstoffmonomer **51**, das RAFT-Reagenz **64** sowie AIBN zugegeben (Abbildung 76).^[105] In dieser Ansatzreihe werden die Konzentrationen von **64** und vom Chromophor **51** variiert. Dabei liegt der Massenanteil von **64** zu MMA zwischen 0.25 % und 1.0 %, von **51** zu MMA zwischen 0.10 % bis 0.25 %. Die Polymerisationen werden bei 70 °C durchgeführt und nach definierter Zeit mit Hydrochinon abgebrochen.

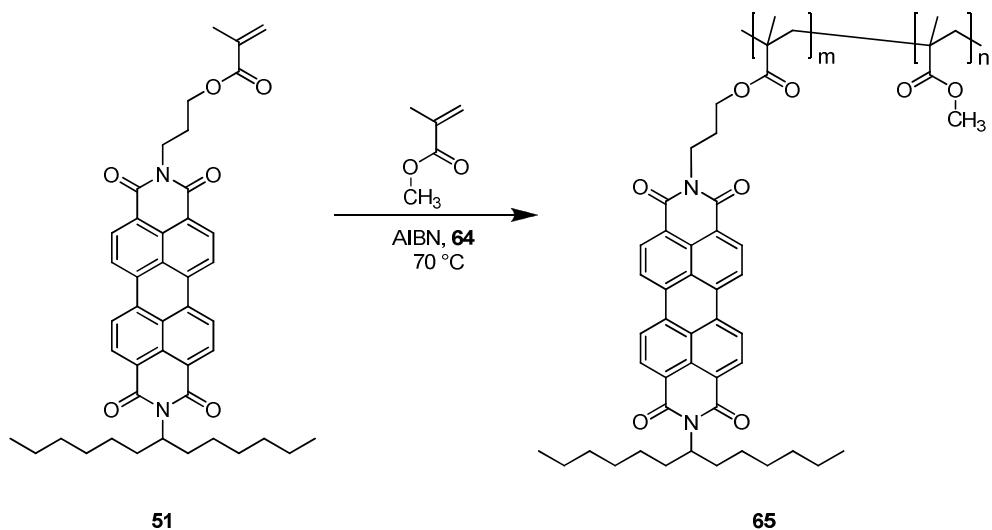


Abbildung 76: Synthese von PMMA-Organonano-Partikel **65**.

Nach mehrmaligem Lösen in Toluol und Umfällen mit Methanol werden rotorangefarbene Polymere erhalten, die in organischen Lösungen wie Toluol oder Chloroform unter UV-Licht gelborange fluoreszieren.

Erste Ansätze wurden mit Reaktionszeiten von 24 h durchgeführt. Dabei konnte bei der Erhöhung des RAFT-Reagenzes **64** eine Abnahme der mittleren Molmassen der Partikel **65a-e** beobachtet werden. Gleiche Ergebnisse wurden auch bei der Darstellung von PS-ONP festgestellt. Des Weiteren lassen sich bei einer Reaktionszeit von 24 h wesentlich schwerere Partikel erhalten als bei den Polystyrol-analogen ONP. Eine Erhöhung der

Konzentration an **51** in einem sonst konstantgehaltenem Ansatz führt zu Partikeln kleinerer mittlerer Molmassen, wie bei **65b** und **65c** ersichtlich ist (Tabelle 3). Auch hier könnte, wie im Kapitel 2.2.2.1., die Wechselwirkung der Chromophoren untereinander die Polymerisation beeinflussen und somit die Reaktion partiell deaktivieren.

Die Partikel **65a** und **65b** wurden zeitgleich unter den selben Bedingungen synthetisiert und zeigen unterschiedliche Gewichtsmittel. Aus der Berechnung der Masse an eingebauten Chromophoren $m_{\text{ONP}}(\mathbf{51})$ mittels dem *Lambert-Beerschen* Gesetz, wird für Partikel **65a** eine um 1.4-fache höhere Konzentration an **51** erhalten. Diese Konzentrationszunahme ist bedingt durch den statistischen Einbau des Farbstoffs in das Polymer und resultiert in der größeren Masse des ONPs.

Tabelle 3: Ansatzgrößen, GPC-Werte von M_n und M_w und berechnete Farbstoffkonzentrationen pro Gramm ONP. *): 10^{-1} mg Farbstoff in 1g ONP.

$m(\mathbf{51})$	$m(\text{MMA})$	$m(\mathbf{64})$	$m(\text{AIBN})$	$t[\text{h}]$	(M_w) [g/mol]	(M_n) [g/mol]	$m_{\text{ONP}}(\mathbf{51})^*$	65
5.0 mg	2.0 g	10 mg	3.0 mg	24	80700	61600	3.57 mg	a
5.0 mg	2.0 g	10 mg	3.0 mg	24	66800	53300	2.52 mg	b
2.5 mg	2.0 g	10 mg	3.0 mg	24	98800	52100	2.44 mg	c
2.5 mg	2.0 g	5 mg	3.0 mg	24	112300	82300	1.42 mg	d
2.5 mg	2.0 g	20 mg	3.0 mg	24	31300	25600	1.85 mg	e
5.0 mg	2.0 g	10 mg	3.0 mg	3	35300	29200	4.08 mg	f
2.5 mg	2.0 g	10 mg	3.0 mg	3	25200	21700	2.76 mg	g
2.5 mg	2.0 g	5.0 mg	3.0 mg	3	37300	30600	3.22 mg	h
5.0 mg	2.0 g	10 mg	3.0 mg	1	22600	19400	6.20 mg	i
2.5 mg	2.0 g	5.0 mg	3.0 mg	3	37400	30600	1.94 mg	j

Da bei Reaktionszeiten von 24 h hohe Molmassen erzielt wurden, welche erfahrungsgemäß in Nanopartikeln mit großem Durchmesser resultieren, wurde diese auf 3 h und 1 h gekürzt. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, nimmt dadurch das Gewichtsmittel ab.

65g, **65h** und **65j** belegen wiederum, dass die Konzentrationserhöhung des RAFT-Reagenzes auch bei kurzen Zeiten mit einer Massenreduzierung einhergeht. Die Erhöhung der Farbstoffkonzentration im Reaktionsansatz kann, wie bei den Massen $m_{\text{ONP}}(\mathbf{51})$ für **65i** und **65f** ersichtlich, zu einer Erhöhung der Markerkonzentration im

ONP führen. Die RAFT-Polymerisation liefert für alle Ansätze enge Molmassenverteilungen mit *PD*-Werten zwischen 1.16 und 1.37.

65a-j konnten ebenfalls mittels DLS analysiert und mit vergleichbaren Literaturwerten gegenübergestellt werden.^[109] Es werden Partikel mit Durchmessern von 233 nm bis 11 nm erhalten (Abbildung 77). Eine Abnahme der Molmasse resultiert wiederum in der Verringerung des Partikeldurchmessers. Abbildung 78 zeigt die Änderung der Massen und Größen der ONP in Abhängigkeit zur Menge an **64** und **51** (Werte in Tabelle 3).

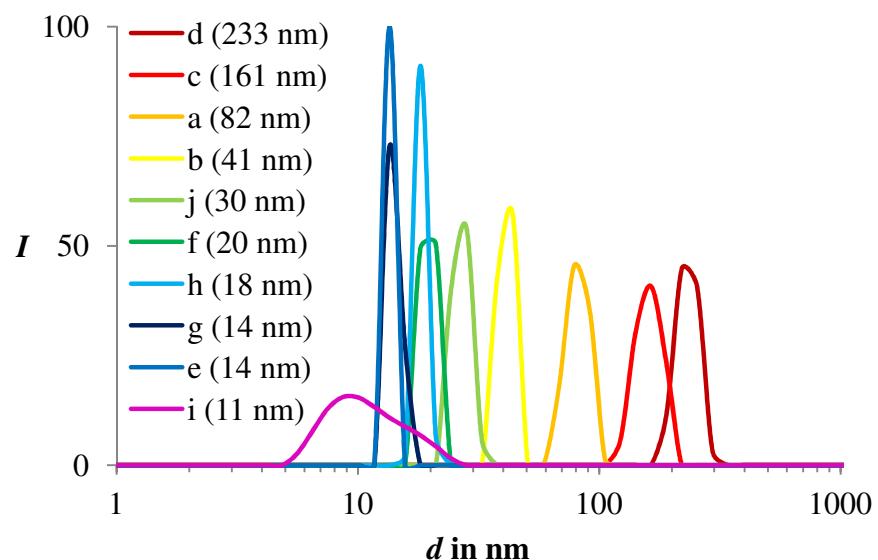


Abbildung 77: DLS-Messung von **65a-j** in CHCl_3 .

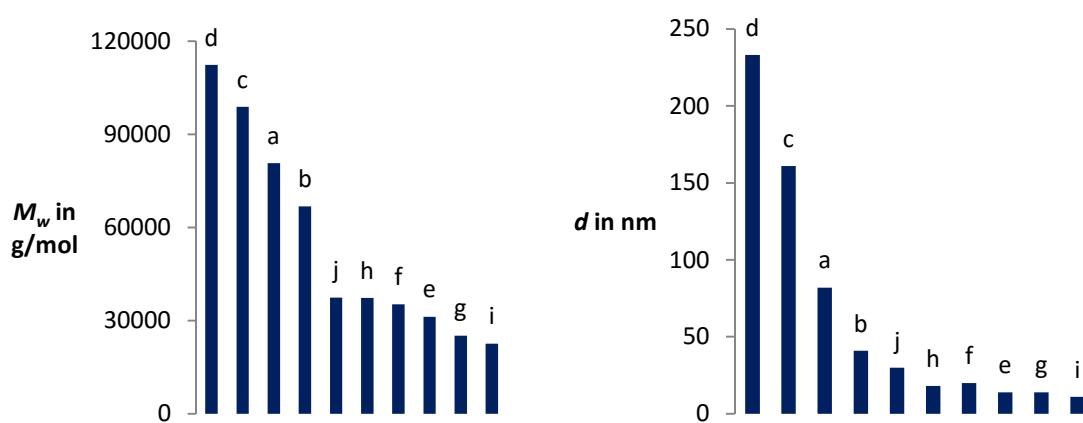


Abbildung 78: Links: Gewichtsmittel M_w von **65a-j** ermittelt mittels GPC. Rechts: Partikeldurchmesser von **65a-j** ermittelt mittels DLS. Zuordnung siehe Tabelle 3.

Die spektroskopischen Eigenschaften der Chromophore bleiben im Partikel erhalten, so dass die Absorptions- und Fluoreszenzbanden analog der Bandenstruktur von **51** in Chloroform gleichen. Die Fluoreszenzquantenausbeuten der ONP liegen im Mittel bei 83 % und bleiben im Bereich des **S-13**-Standards. Abbildung 79 zeigt die Absorptions- und Fluoreszenzbanden von ONP **65a-j**.

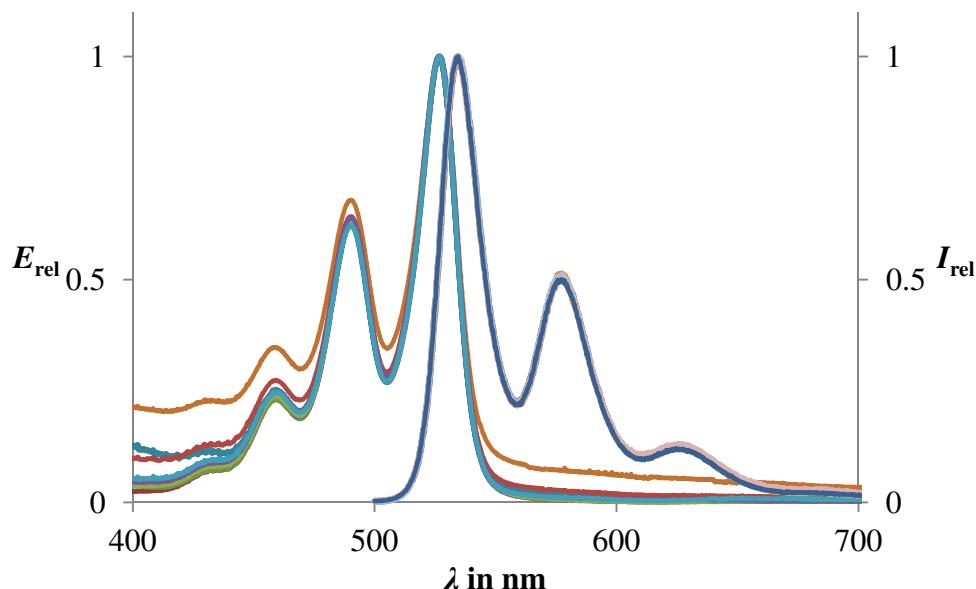


Abbildung 79: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von ONP **65a-j** in CHCl_3 . a (hellblau), b (dunkelrot), c (grün), d (blau), e (braun), f (dunkelblau), g (bordeaux), h (orange), i (rosa), j (lila). Anregung bei 490 nm.

Die Partikel **65a-j** konnten zudem mittels DSC- und TGA-Methoden charakterisiert werden (Abbildung 80). Die Ergebnisse der TGA-Messung ausgewählter Partikel zeigen zwischen ca. 160 °C bis 220 °C einen ersten Masseverlust von 10 % bis 13 %. Dies entspricht der Abspaltung der kovalent gebundenen Trithiocarbonatgruppe.^[110] Der Masseverlust aus der Abspaltung von $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}_3$ stimmt mit den erwarteten Werten von 0.2 % bis 1.9 % gut überein.^[110] Ab einer Temperatur von ca. 270 °C bis 400 °C wird ein zweiter massiver Masseverlust festgestellt. Dieser wird dem ONP **65** zugeordnet.^[110,116,117] Auch die DSC-Messungen zeigen im gleichen Temperaturbereich Änderungen im Kurvenverlauf und haben durchschnittlich Minima bei 380 °C. Diese dürften ein Indiz für eine exotherm ablaufende Zersetzungreaktion und somit für den Zerfall des PMMA-Partikels sein. Zudem lassen sich bei ca. 180 °C teils kleine Abfälle der Kurve feststellen, die auf die Abspaltung der Trithiocarbonat-Gruppe schließen lassen könnten.

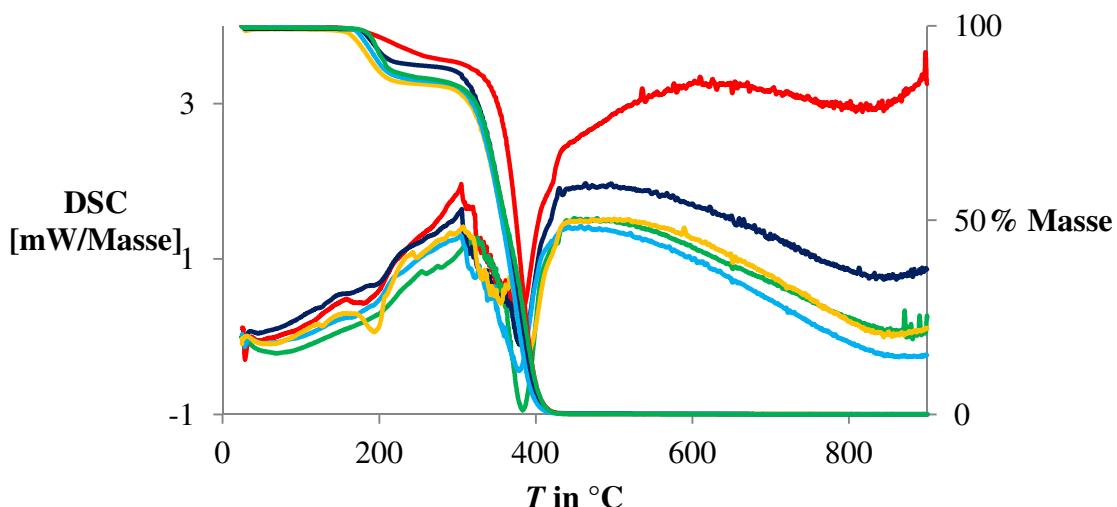


Abbildung 80: DSC- (linke Ordinate, Exotherme negativ) und TGA-Analyse (rechte Ordinate) von **65a** (rot), **65b** (grün), **65c** (dunkelblau), **65d** (hellblau), **65e** (orange).

Stellvertretend für alle PMMA-Nanopartikel haben Lösungsversuche mit **65e** gezeigt, dass die Partikel in den Medien Toluol, *iso*-Hexan, Chloroform, Essigsäureethylester, Tetrahydrofuran, Aceton und DMF in Lösung gehen. Anders als bei Polystyrol-Nanopartikeln ist **65e** nicht in DMSO und Eisessig als Partikel beständig. Beide Lösungen färben sich orangerot. In Ethanol und 2 M NaOH bleibt **65e** beständig.

2.2.2.2.2. *ONP mit Marker 52*

Wie schon zu Beginn des Kapitels erwähnt, sollen Quervernetzungen durch bivinylische Farbstoffe in ONP Eigenschaften wie erhöhte Hitzebeständigkeit bei gleichbleibender optischer Funktionalität beeinflussen.^[118,119] Die Darstellung von fluoreszierenden ONP mit **52** wird analog den vorherigen Synthesen durchgeführt (Abbildung 81).^[105] Die Menge an AIBN und MMA werden konstant gehalten, die Konzentrationen an **64** und an Farbstoff **52** werden variiert. Der Massenanteil von **64** zu MMA liegt zwischen 0.25 % und 0.5 %, von **52** zu MMA bei 0.125 % bis 0.25 %. Die Polymerisation wird bei 70 °C durchgeführt und nach einer definierten Zeit mit Hydrochinon abgebrochen.

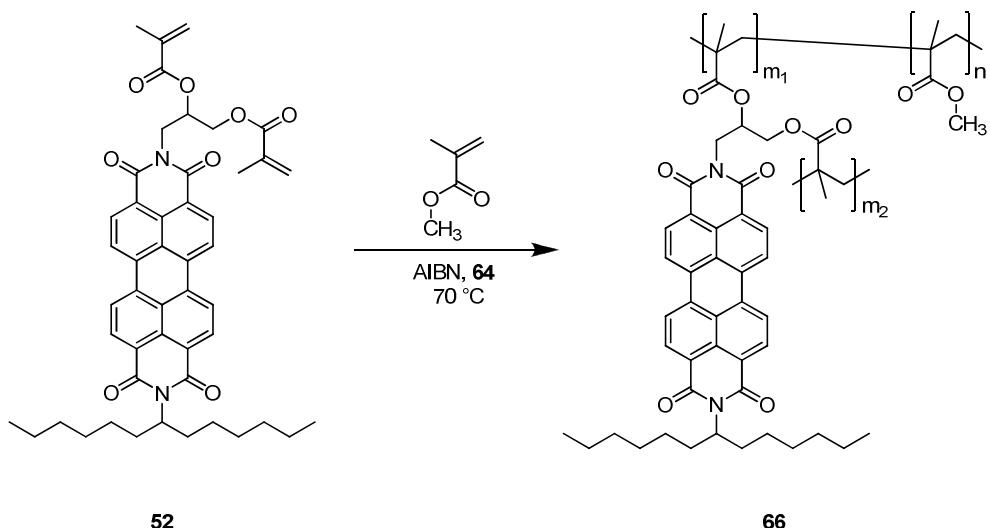


Abbildung 81: Synthese von Organonano-Partikel 66.

Nach mehrmaligem Waschen mit Toluol und Methanol werden rotorangefarbene Polymere erhalten, die in organischen Lösungen wie Toluol oder Chloroform unter UV-Licht eine gelborange Fluoreszenz zeigen. Auch als Feststoff kann unter UV-Licht eine leichte Fluoreszenz beobachtet werden. Bei den Lösungsversuchen konnte festgestellt werden, dass das Lösen der dargestellten Partikel aus **52** teils doppelt solange Zeit beansprucht als der ONP wie **65** (6 min statt 3 min), in der keine Quervernetzung zu erwarten steht. Dies könnte ein Indiz für eine erfolgreiche Quervernetzung angesehen werden.

Aufgrund der Erfahrungen zur Darstellungen von **65** wurden alle Ansätze mit einer Reaktionszeit von maximal 3 h durchgeführt. So wurden bei den Ansätzen teils höhere Gewichtsmittel erhalten als bei den Darstellungen von **65** (Tabelle 4). Dies könnte durch die Bifunktionalität von Chromophor **52** begründet werden, an welchem zwei Polymerketten parallel propagieren können und in einer höheren Molmasse der Partikel resultieren. Anhand **66a** kann festgestellt werden, dass die höhere Markerkonzentration im Ansatz nicht zwingend zu mehr propagierenden Ketten im Partikeln führt und damit das Partikel schwerer wird. Die Partikel werden eher leichter. Zudem wird eine wesentlich höhere Partikelmarkerkonzentration $m_{ONP}(52)$ für **66a** als für **66b** oder **66c** erhalten, wie aus Tabelle 4 hervorgeht. Auch hier wird vermutet, dass es zu Wechselwirkungen zwischen den gebundenen Chromophoren im Partiklen kommt, welche die Polymerisation teilsweise abbrechen und zu kürzeren Ketten führen. Dies wird durch die hohe Konzentration an Chromophor im Partikel scheinbar begünstigt.

Eine Erhöhung der Konzentration des RAFT-Reagenzes **64** führt nicht direkt zu einer Gewichtsmittelreduzierung, wie anhand der Partikel **66b** und **66c** ersichtlich ist. Aus der Berechnung der Masse an gebundenem Chromophor im ONP $m_{\text{ONP}}(\mathbf{52})$ wird festgestellt, dass die hohe Markerkonzentration in **66c** zur Erhöhung der Gewichtsmittel beiträgt. Dieser ist doppelt so hoch wie im Partikel **66b**. Die RAFT-Polymerisation liefert wie erwartet enge Molmassenverteilungen mit PD -Werten zwischen 1.17 und 1.33.

Tabelle 4: Ansatzgrößen, GPC-Werte von M_n und M_w und berechnete Farbstoffkonzentrationen pro Gramm ONP. *): 10^{-1} mg Farbstoff in 1g ONP.

$m(\mathbf{52})$	$m(\text{MMA})$	$m(\mathbf{64})$	$m(\text{AIBN})$	$t[\text{h}]$	(M_w) [g/mol]	(M_n) [g/mol]	$m_{\text{ONP}}(\mathbf{52})^*$	66
5.0 mg	2.0 g	10 mg	3.0 mg	3	26500	21700	7.94 mg	a
2.5 mg	2.0 g	5 mg	3.0 mg	3	57500	42100	3.10 mg	b
2.5 mg	2.0 g	10 mg	3.0 mg	3	76000	57100	6.56 mg	c
2.5 mg	2.0 g	5 mg	3.0 mg	1	28200	22300	2.03 mg	d

DLS Messungen ergeben für **66a-d** Durchmesser von 34 nm bis 11 nm (Abbildung 82). Die Abnahme des Gewichtsmittels führt somit auch für **66a-d** zu einer Verringerung der Partikeldurchmesser. Abbildung 83 zeigt die Änderung der Massen und Größen der ONP in Abhängigkeit zur Konzentration an **64** und **52** (Werte in Tabelle 4).

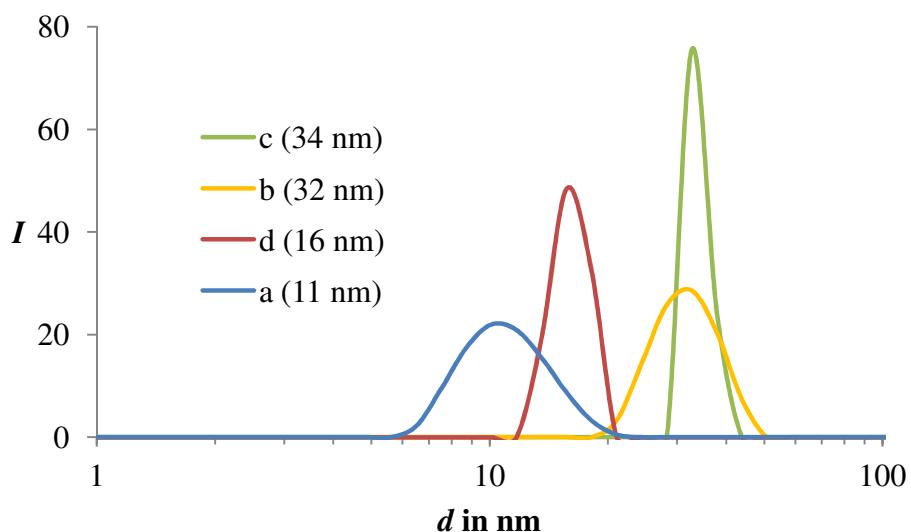


Abbildung 82: DLS-Messung von **66a-d in CHCl_3 .**

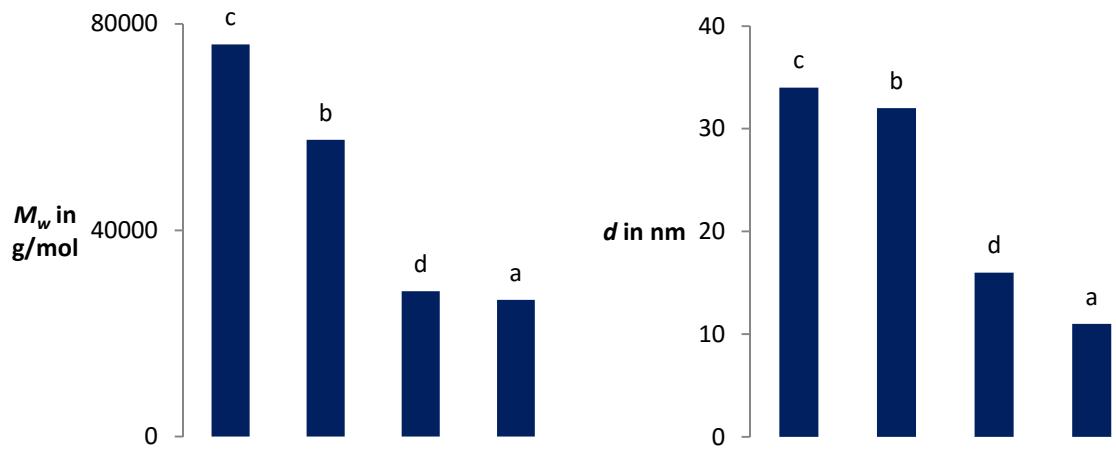


Abbildung 83: Links: Gewichtsmittel M_w von 60a-d ermittelt mittels GPC. Rechts: Partikeldurchmesser von 60a-d ermittelt mittels DLS. Zuordnung siehe Tabelle 4.

Die Absorptions- und Fluoreszenzbanden entsprechen denen von Perylenbisimid **52** in Chloroform (Abbildung 84). Die Fluoreszenzquantenausbeuten von **66a-d** liegen im Mittel bei 85%.

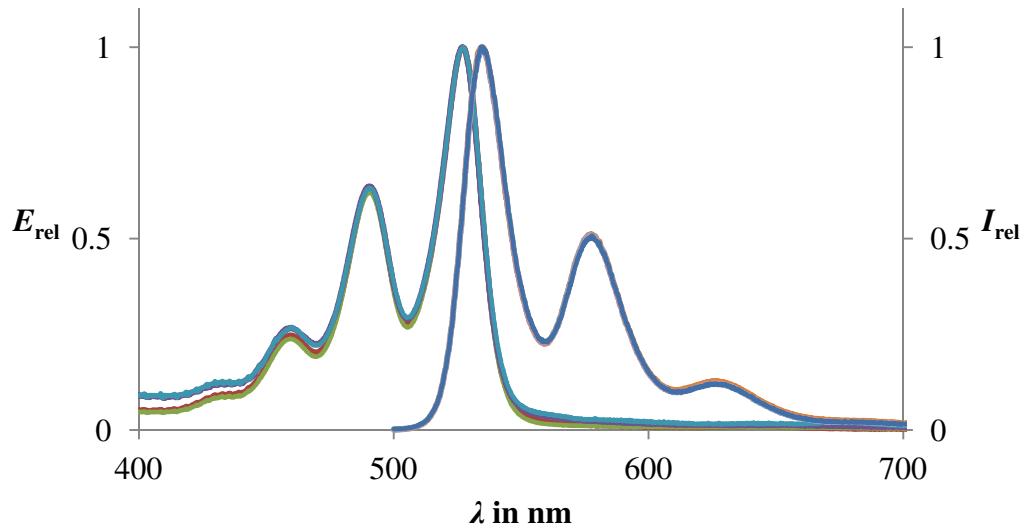


Abbildung 84: Absorptions-und Fluoreszenzspektren von 66a-d in CHCl_3 .

Die Ergebnisse der TGA-Messung zeigen zwischen ca. 170 °C bis 230 °C einen ersten Masseverlust von 8 % bis 12 %. Dies entspricht der Abspaltung der kovalent gebundenen Trithiocarbonatgruppe und stimmt gut mit den erwarteten Werten von 0.5 % bis 1.0 % überein.^[110] Ab einer Temperatur von ca. 270 °C bis 410 °C wird der zweite Masseverlust detektiert, der auf die vollständige Zersetzung von **60** zurückzuführen ist.^[110,116,117] Die DSC-Messungen von **66** zeigen im Temperaturbereich von ca. 290°C bis 420°C jeweils Änderungen im Kurvenverlauf auf und lassen auf die exotherme Zerfallsreaktion von **66** schließen (Abbildung 85).

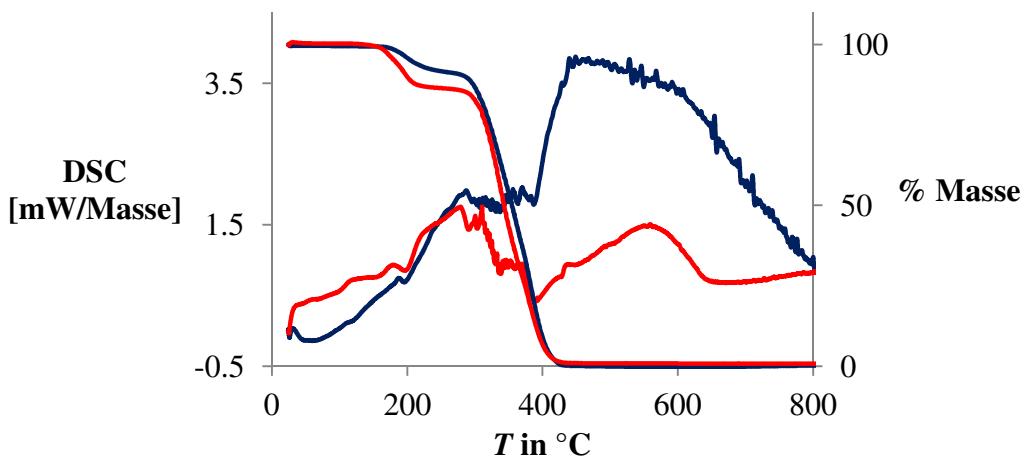
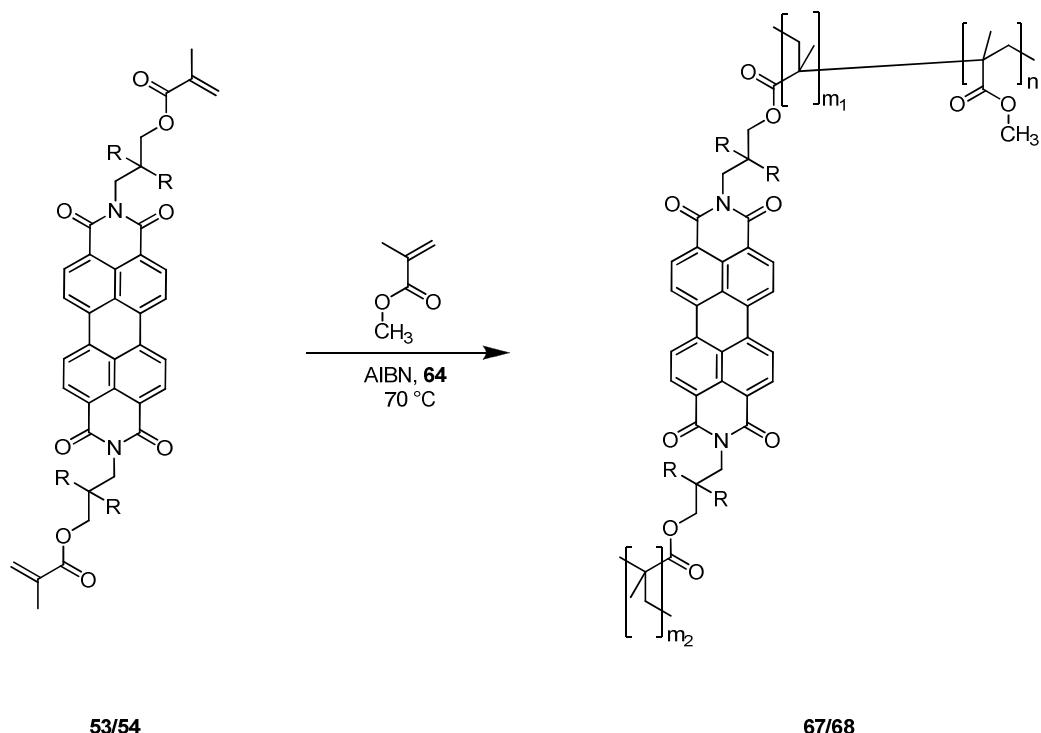


Abbildung 85: DSC- (linke Ordinate) und TGA-Analyse (rechte Ordinate) von **66b** (blau) und **66d** (rot). DSC-Messung spiegelverkehrt (Exotherme negativ) aufgetragen.

2.2.2.2.2.3. *ONP mit Marker **53** und **54***

Fluoreszierende ONP mit dem bifunktionellen Monomermarkern **53** und **54** wurden mit MMA in Massenteilen von 0.125 % bis 0.25 % umgesetzt. Der Massenanteil des RAFT-Reagenzes **64** gegenüber MMA variierte zwischen 0.25 % und 0.5 %. Die Reaktionen wurden wie gewohnt bei 70 °C unter Argonatmosphäre durchgeführt (Abbildung 86).



R = Pentyl- (53/67) oder Octyl- (54/68)

Abbildung 86: Synthese von 67 und 68.

Nach mehrmaligem Waschen mit Toluol und Methanol werden rotorangefarbene Polymere erhalten, die in organischen Lösungen wie Toluol oder Chloroform und als Feststoff unter UV-Licht eine orangefarbene Fluoreszenz zeigen. Auch bei **67** und **68** wird eine um ca. 5-6 min längere Lösungsdauer gegenüber nicht quervernetzten ONP **65** (3 min) beobachtet.

Erhöhung der Markerkonzentration im Ansatz, wie bei **67a** und **67b** (Tabelle 5), führen wiederum zu Partikeln kleinerer Molmasse und mit größeren Anteilen an kovalent gebundenem Chromophor. Diese Beobachtung konnte schon in der vorherigen Kapiteln diskutiert werden.

Die Reduzierung der Zeit auf 1h führt, wie bei **66c** ersichtlich, zu Partikeln mit kleineren Gewichtsmitteln. Durch Reduzierung des RAFT-Reagenzes **64** können schwerer Partikel generiert werden, so auch **66d**. Die Polydispersitäten liegen zwischen 1.19 und 1.31.

Tabelle 5: Ansatzgrößen, GPC-Werte von M_w und M_n und berechnete Farbstoffkonzentrationen pro Gramm ONP. *): 10^{-1} mg Farbstoff in 1g ONP.

<i>m</i> (53)	<i>m</i> (MMA)	<i>m</i> (64)	<i>m</i> (AIBN)	<i>t</i> [h]	(M_w) [g/mol]	(M_n) [g/mol]	$m_{ONP}(53)^*$	67
5.0 mg	2.0 g	10 mg	3.0 mg	3	28500	22900	8.32 mg	a
2.5 mg	2.0 g	10 mg	3.0 mg	3	36600	28000	2.10 mg	b
2.5 mg	2.0 g	10 mg	3.0 mg	1	21700	18100	8.27 mg	c
2.5 mg	2.0 g	5 mg	3.0 mg	1	37900	29700	11.40 mg	d
<i>m</i> (54)	<i>m</i> (MMA)	<i>m</i> (64)	<i>m</i> (AIBN)	<i>t</i> [h]	(M_w) [g/mol]	(M_n) [g/mol]	$m_{ONP}(54)^*$	68
2.5 mg	2.0 g	5 mg	3.0 mg	3 h	80700	61600	3.28 mg	

Aus den DLS Messungen werden für **67a-d** Durchmesser von 41 nm bis 21 nm erhalten (Abbildung 87). Partikel **68** weist einen Durchmesser von 76 nm auf. Abbildung 88 zeigt die Änderung der Massen und Größen der ONP in Abhängigkeit von der Konzentration an **64** und **53/54** (Werte in Tabelle5).

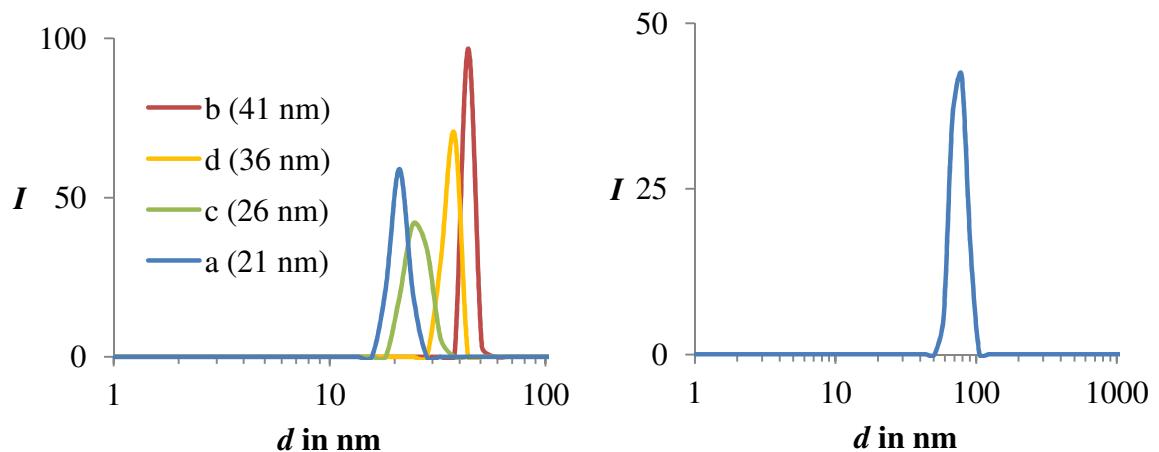


Abbildung 87: DLS-Messung von 67a-d (links) und 68 (rechts) in $CHCl_3$.

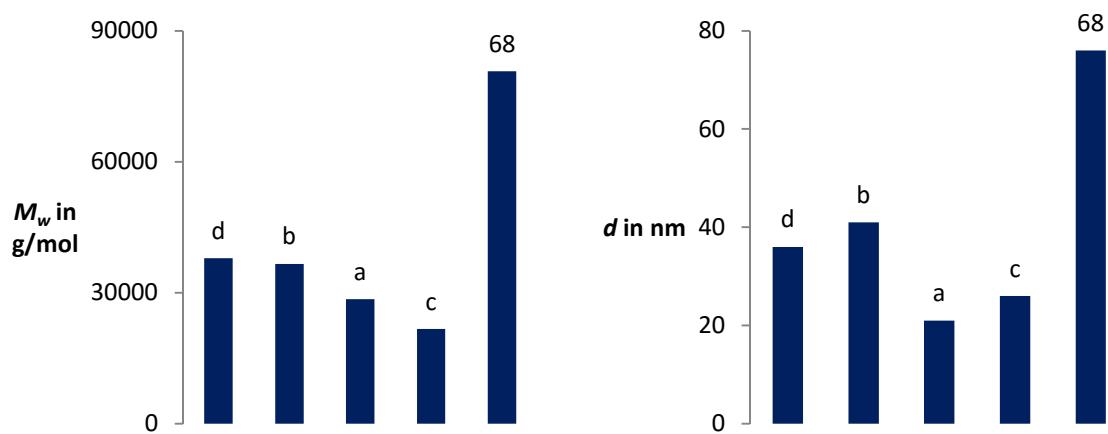


Abbildung 88: Links: Gewichtsmittel M_w von 67a-d und 68 ermittelt mittels GPC. Rechts: Partikeldurchmesser von 67a-d und 68 ermittelt mittels DLS. Zuordnung siehe Tabelle 5.

Die Absorptions- und Fluoreszenzbanden von **67a-d** und **68** sind in Abbildung 89 zusammengefasst. Diese zeigen die typischen Bandenmuster der jeweiligen Chromophore **53** und **54**. Die Fluoreszenzquantenausbeuten von **67a-d** liegen zwischen 76% und 88% für **68** bei 82%.

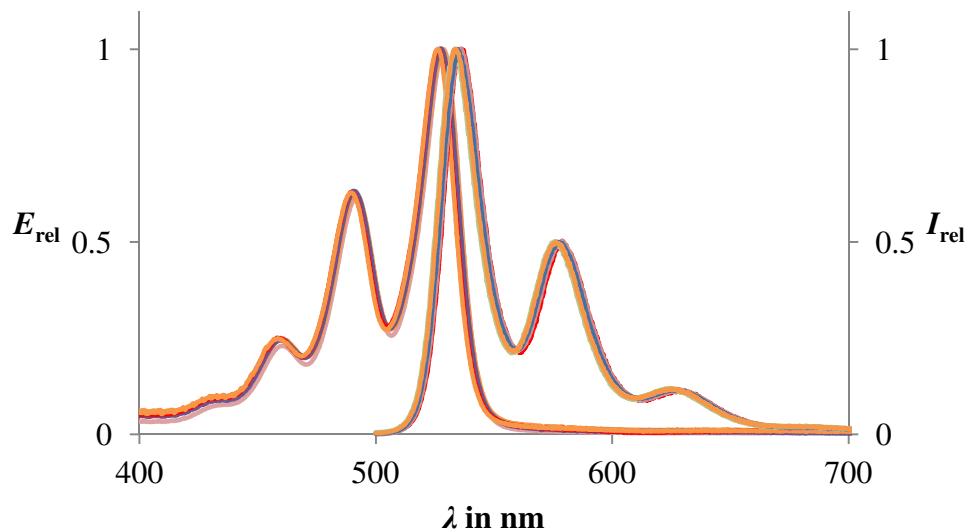


Abbildung 89: Absorptions-und Fluoreszenzspektren von 67a-d und 68 in CHCl_3 . a (rot), b (violett), c (rosa), 68 (lila). Anregung bei 490 nm.

Aus den Messungen mittels DSC und TGA werden für die ONP **67** und **68** ähnliche Heizkurven wie bei **66** erhalten (Abbildung 90). So zersetzen sich die Partikel in einer exothermen Zersetzungreaktion ungefähr zwischen 260 °C bis 410 °C. Ebenso wird ein erster Masseverlust von 10 % für **68** und 13 % für **67a** zwischen 170 °C bis 220 °C festgestellt. Dies entspricht der Abspaltung der kovalent gebundenen Trithiocarbonatgruppe.^[110] Die Masseverluste berechnet aus einer Abspaltung von C₁₂H₂₅S₃ stimmen innerhalb von 1.0 % für **67a** und 1.9 % für **68** mit den experimentellen Werten überein.^[110,116,117]

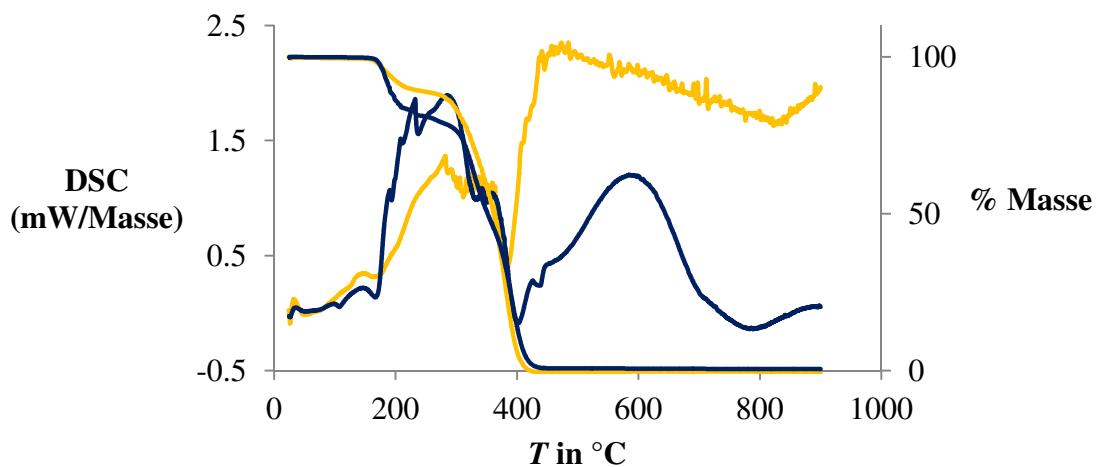


Abbildung 90: DSC- (linke Ordinate) und TGA-Analyse (rechte Ordinate) von **67a** (blau) und **68** (orange). DSC-Messung spiegelverkehrt (Exotherme negativ) aufgetragen.

2.3. Einarbeitung und Messung von fluoreszierenden ONP in Kunststoffe

Die dargestellten Marker müssen nach ihrer Einarbeitung in technische Kunststoffe neben ihren optischen Eigenschaften auch eine ausreichende thermische und mechanische Stabilität bei der Verarbeitung aufweisen. Des Weiteren spielen ihre Löslichkeit, die Verteilung im Kunststoff und die Mischbarkeit mit Kunststoffen eine wichtige Rolle. Das Einarbeiten einzelner Farbstoffe in technische Polymere konnte schon erfolgreich beschrieben werden.^[48] Parallel wird die Minimalst Konzentration an einzuarbeitenden ONP in Kunststoffen ermittelt, welche noch eine Detektion der Fluoreszenz für anschließende Sortieranlagen sicherstellt.

2.3.1. Einarbeiten von Markern in Kunststoffe

Um die erste Fragestellung bezüglich der Löslichkeit, Mischbarkeit und der homogenen Verteilung der ONP in verschiedenen Kunststoffen zu klären, wurden zuerst die Partikel **46b**, **47a**, und **48a** in PS und PMMA einpolymerisiert sowie in den technischen Kunststoff Delrin[®] (POM, Polyoxymethylen von DuPont, ab hier Delrin genannt) eingeschmolzen. Dabei wurden sowohl Delrin in seiner reinen Form (Delrin natur) als auch Delrin mit dem Füllstoff Ruß (Delrin schwarz) verwendet. Zum Einarbeiten der ONP in Delrin konnte festgestellt werden, dass das Vermengen von ONP mit dem Polymer und das anschließende Lösen der ONP mit Chloroform oder Dichlormethan zu einer sehr guten Verteilung der ONP an den Granulatoberflächen des Polymers führt. Nach dem Lösen muss das Lösemittel abgedampft werden (Chloroform: 61.2 °C; Dichlormethan: 39.6 °C) und die ONP verteilen sich auf der Oberfläche der Polymerflakes. Beim Einpolymerisieren in PS oder PMMA hingegen werden die ONP direkt in die Monomerlösung angelöst. Die Lösung wird samt dem Initiator AIBN 30 min bei Raumtemperatur angerührt und anschließend bei 75 °C 1.5 h im Trockenschrank vorpolymerisiert. Anschließend wird der Ansatz bei 45 °C bis zur Erhärtung der Reaktionslösung durchpolymerisiert. Nach 2 bis 4 Tagen wird der dotierte, feste Kunststoff erhalten.

Die jeweiligen Polymere wurden dabei mit 900–5000 ppm ONP verarbeitet und als erstes auf Homogenität und unerwünschten Wechselwirkungen unter Sonnenlicht überprüft. Eine optimale Einarbeitung äußert sich in der homogenen Farbgebung (orange/rosa/gelb) der Polymere (Abbildung 91). Dies konnte für alle Ansätze

gewährleistet werden. Für den späteren Einsatz der ONP als Marker für Kunststoffe sollen die Konzentrationen entsprechend gering gehalten werden, um keine Verfärbung des Werkstoffs zu erhalten.



Abbildung 91: In verschiedene Polymere eingearbeitete Organo-Nanopartikel. Obere Reihe v. l. n. r.: 46a in technischem POM schwarz (1380 ppm), 46a in technischem POM natur (1400 ppm), 48a in PS (5000 ppm), 47a in PS (5000 ppm). Untere Reihe v. l. n. r.: 46a in PS (1000 ppm), 46a in PS (2500 ppm), 46a in PS (5000 ppm), reines PS. Fotoaufnahme bei direkter Sonneneinstrahlung.

Das Experiment zeigt, dass sich die ONP **46b**, **47a**, und **48a** sehr gut in die jeweiligen Kunststoffe einarbeiten lassen. Bei den PS-Proben ist eine sehr gute Verteilung der ONP im Kunststoff durch eine homogene Farbgebung des Polymers ersichtlich. Zudem lassen sich optisch keine chemischen Nebenreaktionen durch ungewollte Verfärbungen des Materials feststellen. Auch beim Einschmelzen des ONP **46b** in Delrin natur kann keine Verfärbung des Materials durch chemische Reaktionen festgestellt werden. Das Einschmelzen wurde zwischen 190-210 °C realisiert, da sich bei dieser Temperatur Delrin verformen lässt und ein Einschmelzen des ONP ermöglicht. **46a** konnte ebenfalls in schwarzem Delrin eingearbeitet werden. Das Polymer zeigt gegenüber den anderen Kunststoffen keine Verfärbung.

Mit der Anfertigung einer mit **46b** dotierten durchsichtigen Plexiglas-Platte soll zudem noch getestet werden, ob die Transparenz der Platte durch die Partikel nicht nachteilig beeinflusst und eine optimale Verteilung der Partikel im Polymermaterial erzielt wird.

Die Transparenz der abgebildeten Platte (Abbildung 92) ist nicht nennenswert beeinträchtigt und belegt die Verträglichkeit der Nanopartikel mit Polymeren. Zudem lässt sich die Nanofluoreszenz optisch an Hand der schwach orange leuchtenden Ränder, bedingt durch den hohen Brechungsindex und damit den Lichtsammeleffekt der Platte (Fluoreszenz-Solarkollektor-Effekt), nachweisen. (Abbildung 92).



Abbildung 92: In PMMA eingearbeitetes 46b (900 ppm); die gesammelte gelborangefarbene Fluoreszenz ist schwach an der Kante zu erkennen. Fotoaufnahme bei direkter Sonneneinstrahlung.

Um auszuschließen, dass es zu einer Zersetzung der ONP während der Einarbeitungsprozesse kommt, wurden die dotierten Kunststoffe mittels Fluoreszenzspektroskopie überprüft. In allen Fällen konnten die für die eingearbeiteten ONP typischen Fluoreszenzbanden detektiert und somit auch mögliche Zersetzungsreaktionen ausgeschlossen werden (Abbildung 93). Mit **46a** dotiertes Delrin schwarz zeigte keine Fluoreszenz des ONP.

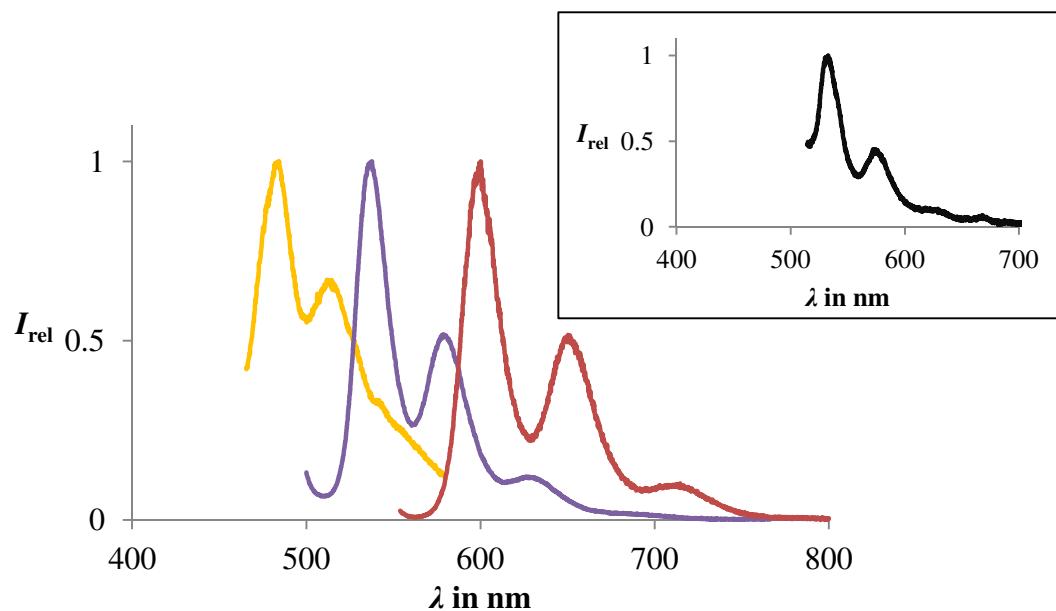


Abbildung 93: Fluoreszenzspektren der mit Organo-Nanopartikel dotierten Polymere. Großes Diagramm, Spektren v. l. n. r.: 48b in PS (Anregung: 437 nm), 46b in PS (Anregung: 490 nm), 47b in PS (Anregung: 544 nm). Kleines Diagramm: 46b in technischem POM natur (Anregung 490 nm).

2.3.2. Ermittlung der Minimalstkonzentration an einzuarbeitenden ONP

Um eine ungefähre Minimalkonzentration an ONP zur Einarbeitung in Kunststoffe ermitteln zu können, wurden unterschiedliche Mengen an ONP in den volltransparenten Kunststoff PMMA und in technisches Delrin natur eingearbeitet. Dabei wurde für die Einarbeitung von **46e** in PMMA-Prüflinge Konzentrationen zwischen 10-150 ppm, für die Einarbeitung von **46b** und **46f** in Delrin natur Konzentrationen zwischen 5-500 ppm verwendet. Die Spektren aus den Fluoreszenzmessungen der dotierten Polymere sind jeweils in den Abbildungen 94, 95 und 96 dargestellt.

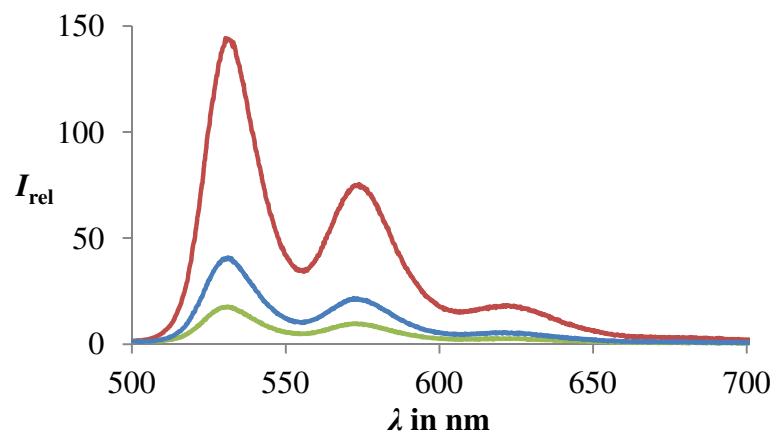


Abbildung 94: Fluoreszenzspektren von 46e in PMMA. 10 ppm (grün), 50 ppm (blau), 150 ppm (rot). Fluoreszenzanregung bei 490 nm.

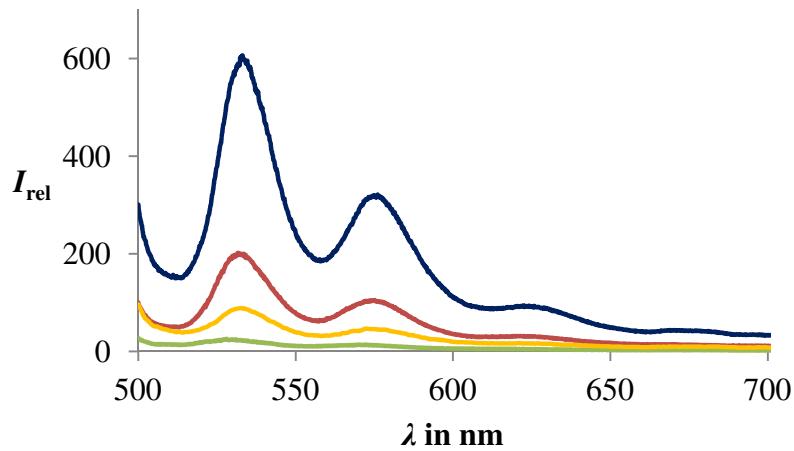


Abbildung 95: Fluoreszenzspektren von 46b in Delrin natur. 5 ppm (grün), 20 ppm (orange), 50 ppm (rot), 500 ppm (dunkelblau). Fluoreszenzanregung bei 490 nm.

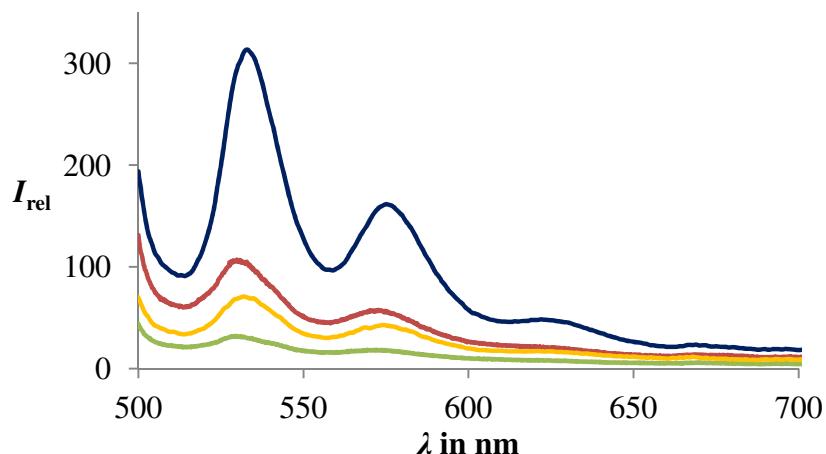


Abbildung 96: Fluoreszenzspektren von 46f in Delrin natur. 5 ppm (grün), 20 ppm (gelb), 50 ppm (rot), 500 ppm (dunkelblau). Fluoreszenzanregung bei 490 nm.

Eine Erhöhung der Konzentration an ONP bei einer definierten Menge an Polymer führt zu einer Intensitätserhöhung der Fluoreszenz. Der Intensitätsanstieg ist aber nicht direkt proportional zur Konzentration an eingearbeitetem ONP. Wie in Abbildung 97 dargestellt, gibt es nur bis 50 ppm eine verhältnismäßig gute Proportionalität zwischen der Konzentration der ONP im Polymer und der Fluoreszenzintensität, gemessen an den Delrin-Proben. Bei höheren Konzentrationen fällt die relative Intensität ab. In den PMMA-Prüflingen ist bis 150 ppm eine Proportionalität zwischen Fluoreszenzintensität und Dotierungsgrad zu erkennen.

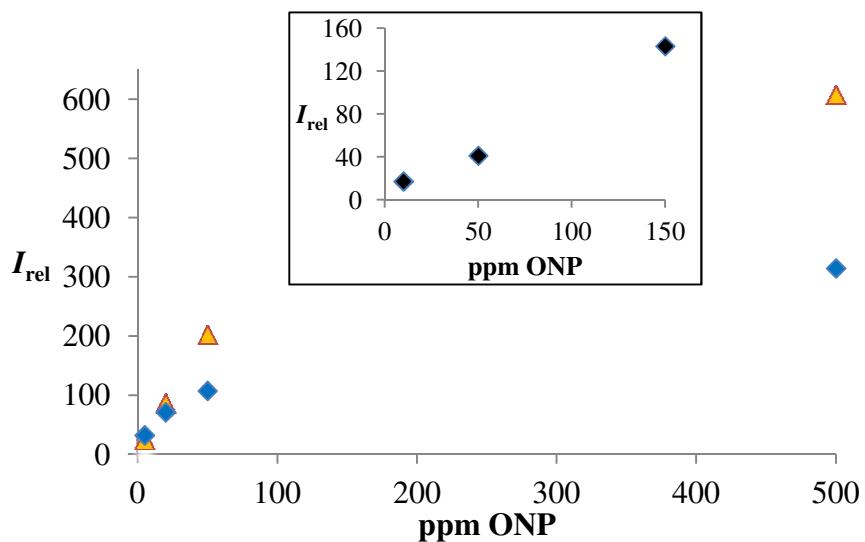


Abbildung 97: Korrelation zwischen Dotierungsgrad von Delrin natur in ppm und absoluter Fluoreszenzintensität der Maximalst-Fluoreszenz des ONP. 46b als gelbes Dreieck, 46f als blaue Raute dargestellt. Kleines Diagramm: 46e in PMMA. Anregung 490 nm.

Werden die jeweiligen Prüfkörper verglichen, wird festgestellt, dass transparente Plexiglasproben ab einer Konzentration von 50 ppm an ONP eine minimale, mit dem Auge merkbare Farbtönung aufweisen. Ab 150 ppm kann auf jeden Fall eine leichte gelborange Färbung wahrgenommen werden (Abbildung 98). Im Fall von dotiertem Delrin kann mit einer Konzentration bis zu 100 ppm gearbeitet werden. Hier kommt der Farbeindruck erst bei höheren Konzentrationen zum Tragen.



Abbildung 98: In PMMA eingearbeitetes 46e. V. l. n. r.: 10 ppm 46e, 50 ppm 46e, 150 ppm 46e. Fotoaufnahme bei Tageslicht. Bei Probe 150 ppm ist die gesammelte gelborangefarbene Fluoreszenz schwach an der oberen Spitze zu erkennen. Probe 10 ppm und 50 ppm zeigen optisch kaum Unterschiede.

2.3.3. Fluoreszenzmessung ONP-dotierter Kunststoffe

Fluoreszenzmessungen werden mit dotierten PS und PMMA-Prüflingen mit einer ONP-Konzentration von 50 ppm und mit Delrin natur mit einer Markerkonzentration von 100 ppm und 300 ppm durchgeführt. In Tabelle 7 sind die verwendeten ONP für die jeweiligen Kunststoffe aufgelistet.

Tabelle 6: Mit ONP dotiertes Delrin natur, PS und PMMA. Konzentrationsangabe in ppm. *: Delrin natur mit 300 ppm ONP.

ONP	Kunststoff		
	Delrin	PS	PMMA
46a	✓		
46b			✓
46e		✓	✓
46f	✓		
46i	✓		
46l	✓		
47a	✓		
47e	✓	✓	✓
48a	✓*		
48d	✓*	✓	✓
49	✓	✓	✓
50	✓*	✓	✓
65f	✓		
65g	✓	✓	✓

65h	✓		
65i	✓		
66b	✓		
66c	✓		✓
67a	✓		✓
68	✓		✓
Konzentration	100 ppm	50 ppm	50 ppm

Mit ONP dotierte Delrin Prüflinge konnten mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie gemessen werden. Dabei ist es möglich die Fluoreszenz der ONP sowohl auf der äußeren Oberfläche des Kunststoffs wie auch auf einer frischen Bruchstelle des zerkleinerten Materials zu detektieren. Die Proben mit den ONP **48** und **50** wurden zur besseren Detektion des Chromophors mit 300 ppm ONP eingearbeitet und liefern ebenfalls die entsprechenden Banden. In Abbildung 99 und 100 sind die Fluoreszenzspektren der in Delrin natur eingearbeiteten ONP.

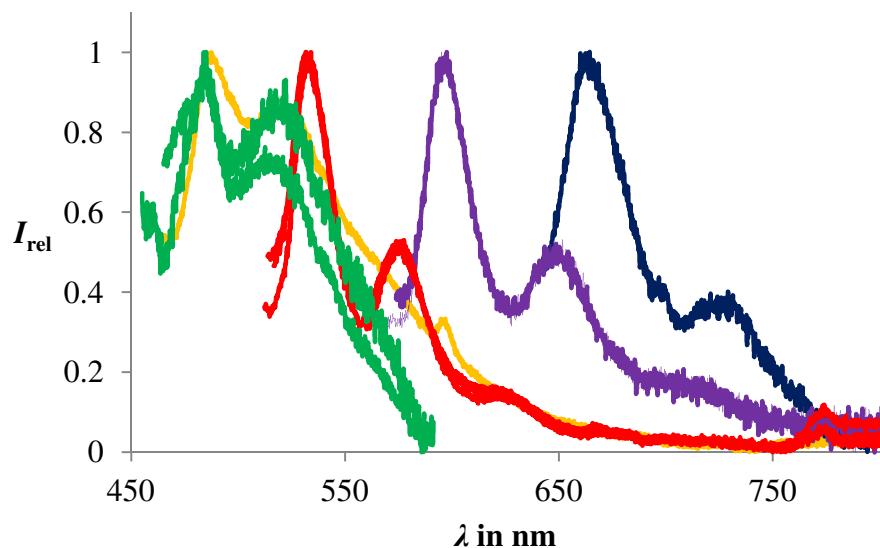


Abbildung 99: Fluoreszenzspektren der mit PS-Organano-Nanopartikel dotierten Delrin. Spektren v. l. n. r.: 50 (orange, Anregung: 353 nm), 48a/d (grün, Anregung: 437 nm), 46a/f/i/l (rot, Anregung: 490 nm), 47a/e (violett, Anregung: 544 nm), 49 (blau, Anregung: 601 nm).

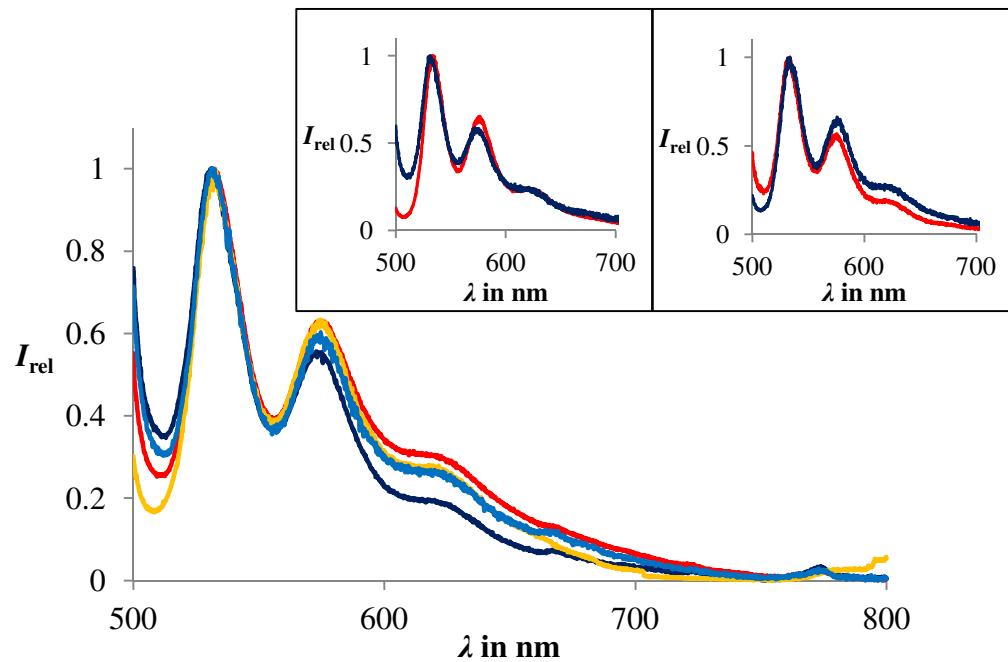


Abbildung 100: Fluoreszenzspektren der mit PMMA-Organo-Nanopartikeln dotiertem Delrin. Großes Diagramm: 65f/g/h/i. Kleines Diagramm links: 67a und 68. Kleines Diagramm rechts: 66b/c.

Auch die Messung der mit ONP dotierten Kunststoffe PS und PMMA zeigen ebenfalls die markertypischen Banden (Abbildung 101 und 102). Desweiteren konnte nochmals die gute Durchmischung der ONP mit dem jeweiligen, transparenten Kunststoff bestätigt werden.

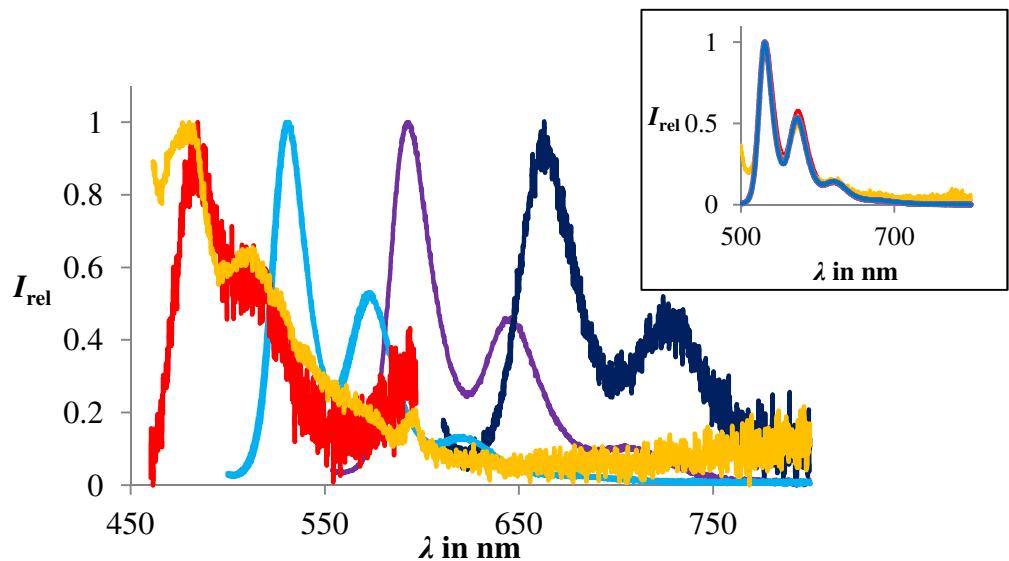


Abbildung 101: Großes Diagramm: Fluoreszenzspektren der mit PS-Organo-Nanopartikel dotierten PMMA. Spektren v. l. n. r.: 50 (orange, Anregung: 353 nm), 48d (rot, Anregung: 437 nm), 46b/e (hellblau, Anregung: 490 nm), 47e (violett, Anregung: 544 nm), 49 (blau, Anregung: 601 nm). Kleines Diagramm: Fluoreszenzspektren der mit 65g, 66i, 66c und 68 dotierten PMMA.

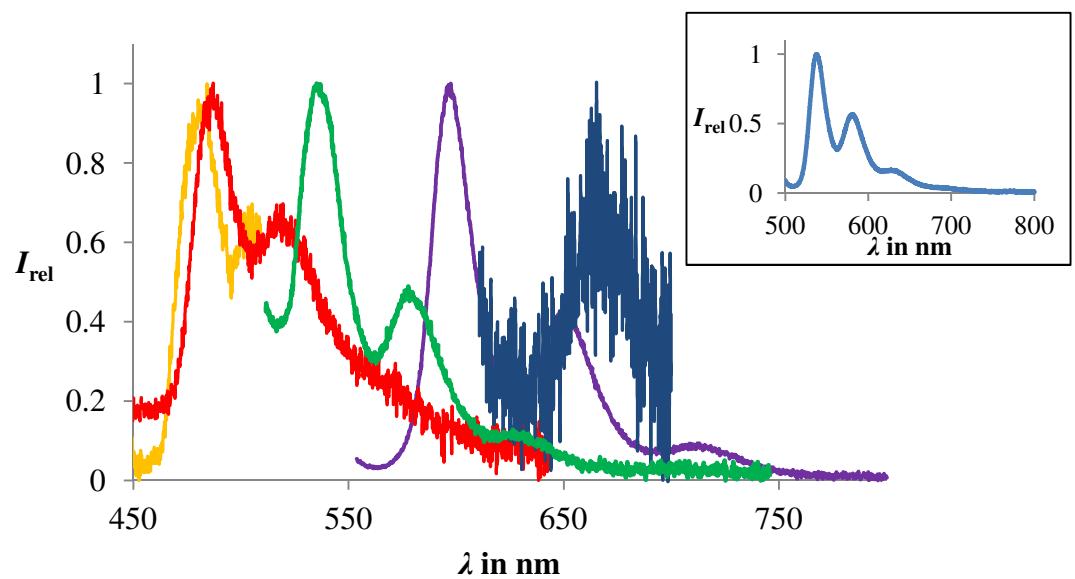


Abbildung 102: Fluoreszenzspektren der mit PS-Organo-Nanopartikel dotierten PS. Spektren v. l. n. r.: 50 (orange, Anregung: 353 nm), 48d (rot, Anregung: 437 nm), 46e (grün, Anregung: 490 nm), 47e (violett, Anregung: 544 nm), 49 (blau, Anregung: 601 nm). Kleines Diagramm: Fluoreszenzspektrum des mit 65g dotierten PMMA.

2.4. Detektionsmethode zur sortenreinen Auf trennung von Kunststoffen

Kunststoffe durchlaufen in deren Lebenszyklus auf unterschiedlichen Stufen der Gebrauchskette verschiedene Gebrauchsprozesse. Dies führt u.a. zu Alterungsprozessen, die eine Qualitätsminderung des Materials hervorrufen können. Daher muss deren Verwertung dementsprechend abgestimmt sein. Aus diesem Grund ist es eine sehr große Herausforderung, diese gebrauchten Kunststoffe so aufzubereiten, dass sie den erstmals hergestellten Kunststoffen in Nichts nachstehen.

Alterungsprozesse können zum Beispiel durch photochemische Effekte hervorgerufen werden und im Polymer Peroxide oder Ketofunktionalitäten hervorrufen. Auch sind Eliminierungsreaktionen möglich, welche zur Ausbildung ungesättigter Verbindungen führen können. Diese können in Folgeprozessen Quervernetzungen erzeugen und die Materialeigenschaften drastisch ändern. Ein Beispiel ist Polybutadien, welches durch seine endständige Olefin-Einheiten davon betroffen sein kann. Des Weiteren neigen Kunststoffe dazu diverse Schwermetalle, Lösungsmittel oder Farbstoffe aufzunehmen und dadurch verunreinigt zu werden. Auch die in Kunststoffen enthaltenen Additive und Stabilisatoren können nach deren Verbrauch zu negativen mechanischen und thermischen Eigenschaften führen.^[120]

Zur sortenreinen Trennung von Plastik, werden Sortieranlagen gebaut, die unterschiedliche physikalische Eigenschaften der zu trennenden Polymere ausnutzen. Auf Grund dieses Umstandes wird in dieser Arbeit, neben der Darstellung neuer Fluoreszenzmarker für die Dotierung von Kunststoffen, versucht, in Kooperation mit *Schlücker*^[121] eine innovative und zukunftsweisende Detektionsmethode auf Basis von Fluoreszenzlebensdauern zu entwickeln.

2.4.1. Fluoreszenzlebensdauern von Delrin®, Luran®, Ultramid®

Im ersten Zuge zur Messung der Lebensdauer von dotierten Materialien wurden drei projektspezifische, technisch relevante Hochleistungs-Kunststoffe gewählt: Luran® (PS-PAN-Copolymer von BASF) Delrin® (POM von DuPont) und Ultramid® (glasfaserverstärktes PA von BASF). Diese wurden mit den drei bekannten Farbstoffen **S-13**^[56] (**6**), **S-13-TBI**^[73,122] (**69**) und **PTIE**^[123] (**70**) markiert, welche sich durch hohe Fluoreszenzquantenausbeuten auszeichnen. Die Farbstoffe sind in Abbildung 103

dargestellt. Dabei wurden jeweils 5 ppm Farbstoff in die jeweiligen Polymere nach dem im Kapitel 2.3.1 beschriebenem Verfahren eingeschmolzen.

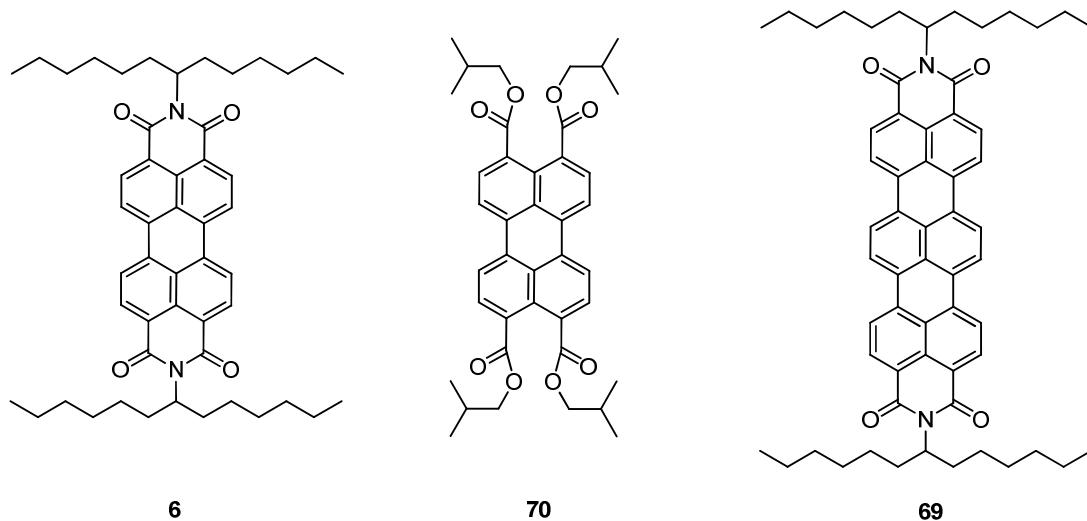


Abbildung 103: Eingearbeitete Marker 6, 69, 70.

Zur Referenz wurden ebenso die Fluoreszenzspektren undotierter, eingeschmolzener Kunststoffe und der Marker, in Chloroform gelöst, aufgenommen. Wie erwartet, wurden für die markierten Kunststoffe die entsprechenden Fluoreszenzbanden der in Chloroform gelösten Farbstoffen erhalten. Aus der Messung der undotierten Kunststoffe konnte festgestellt werden, dass die drei nativen Polymere zur Autofluoreszenz neigen. Die Spektren der gelösten Farbstoffe, der nativen Kunststoffe und der markierten Polymere sind in Abbildungen 104, 105 und 106 dargestellt.

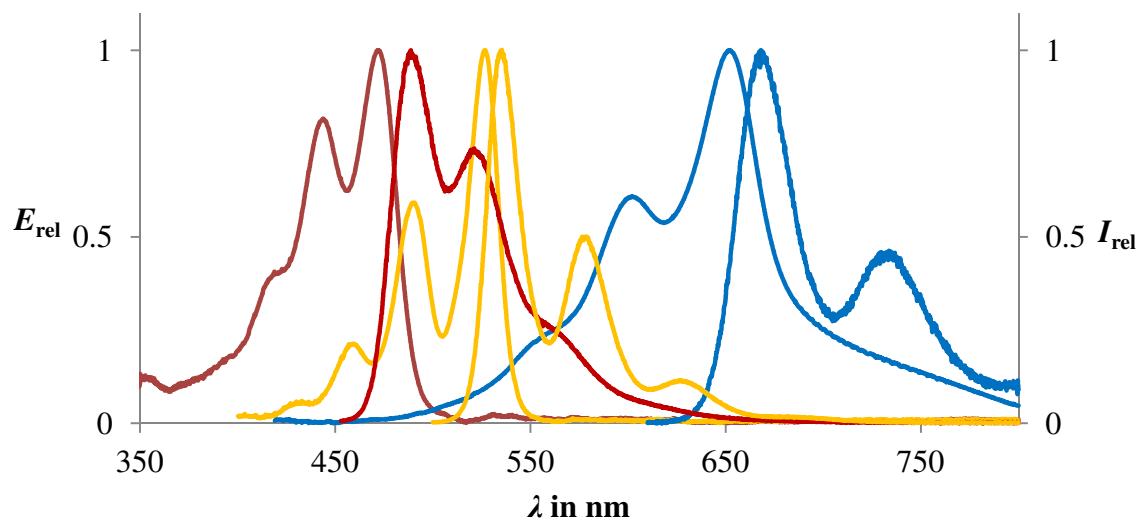


Abbildung 104: Anregungs- und Fluoreszenzspektren von 6 (orange, Anregungswellenlänge 490 nm), 70 (blau, Anregungswellenlänge 598 nm), und 69 (rot, Anregungswellenlänge 442 nm) in CHCl_3 .

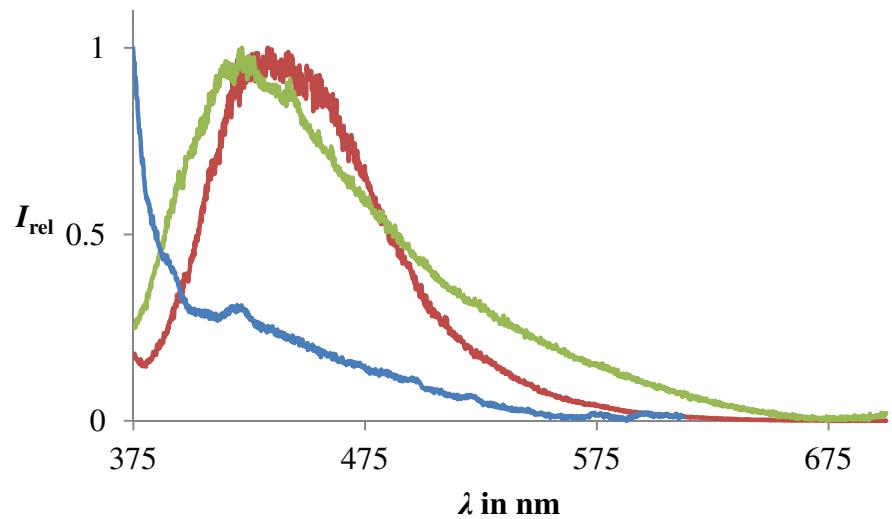


Abbildung 105: Fluoreszenzspektren von Delrin (blau), Luran (grün), und Ultramid (rot). Anregungswellenlänge 365 nm.

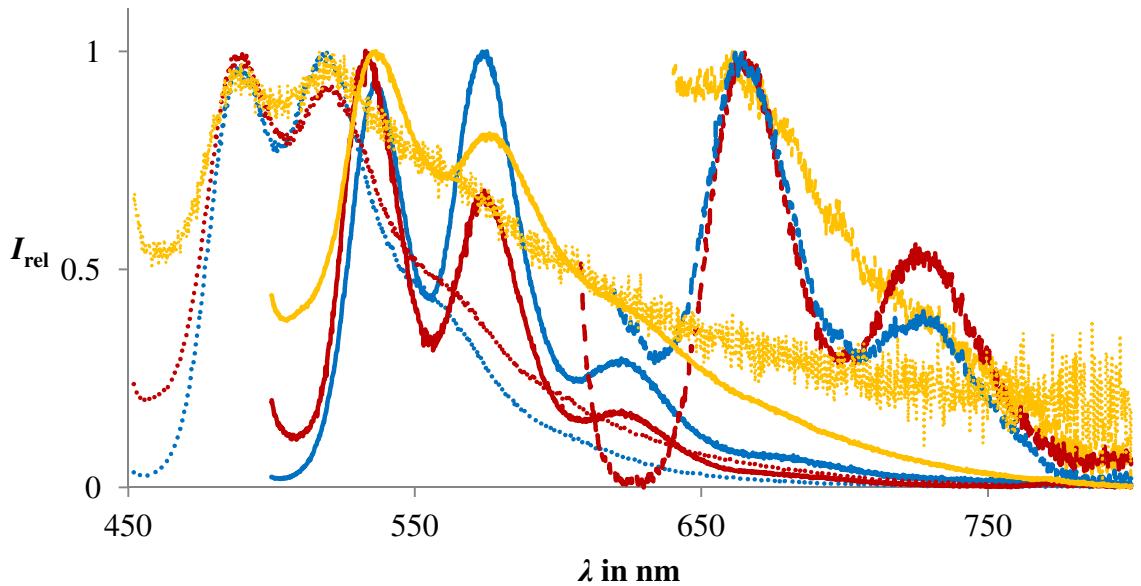


Abbildung 106: Fluoreszenzspektren markierter Kunststoffe. Delrin (blau), Luran (rot), und Ultramid (orange) mit 6 (liniert, Anregungswellenlänge 490 nm), 69 (gestrichelt, Anregungswellenlänge 598 nm) und 70 (gepunktet, Anregungswellenlänge 442 nm).

Die Anregung der nativen Kunststoffe wurde mit 365 nm (Hg-Lampe) durchgeführt, da ab dieser Wellenlänge die gängigsten Lichtquellen kommerziell erwerblich sind, welche für die Entwicklung einer Detektionseinheit zur Fluoreszenz- und Fluoreszenzlebensdauermessung relevant sind. Anhand dieser Messung konnte festgestellt werden, dass die drei Polymere bereits durch ihre Fluoreszenz diskriminierbar sind. Aus dieser Beobachtung sollten die nativen Kunststoffe sowie die restlichen Proben auf ihre Fluoreszenzlebensdauer geprüft und verglichen werden. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 7: Fluoreszenzabklingzeiten der Farbstoffe und Kunststoffproben. τ_1 : Fluoreszenzabklingzeit in ns. τ_2 : Fluoreszenzabklingzeit der biexponentiellen Komponente in ns. λ_{ex} : Anregungswellenlänge in nm. λ_{em} : Detektionswellenlänge in nm.

Probe	τ_1	τ_2	λ_{ex}	λ_{em}
PTIE	3.53		442	485
S-13	4.06		490	573
S-13-TBI	3.66		598	667
Delrin	0.74	5.78	365	573
Luran	3.53	8.42	365	573

Ultramid	1.96	7.83	365	573
Delrin-PTIE	3.90		442	485
Delrin-PTIE	3.92		490	573
Delrin-S-13	3.74		490	573
Delrin-S-13-TBI	3.31		598	667
Delrin-S-13-TBI	3.34		490	667
Luran-PTIE	4.08		490	573
Luran-S-13	4.56		490	573
Luran-S-13-TBI	3.53		598	667
Luran-S-13-TBI	3.96		490	667
Ultramid-PTIE	2.44	7.53	442	485
Ultramid-PTIE	2.26	5.75	490	573
Ultramid-S-13	1.83	5.37	490	573
Ultramid-S-13-TBI	2.34	6.98	598	667

Wie aus Tabelle 7 entnommen werden kann, lassen sich für alle drei nativen Polymerspezies unterschiedliche Fluoreszenzabklingzeiten ermitteln. Eine biexponentielle Auswertung der Kunststoffproben zeigt, dass für Delrin die schnellsten Abklingzeiten für beide Anteile detektiert werden. τ_1 von Delrin ist um 2 ns schneller als die Abklingzeit von Luran. Auch τ_2 von Delrin ist um 2-3 ns schneller als jene der beiden anderen Kunststoffe. Ultramid und Luran lassen sich ebenfalls voneinander diskriminieren und unterscheiden sich für τ_1 um 1.5 ns.

Genaue Aussagen über den im Kunststoff befindlichen Fluorophor können nicht gemacht werden, da Darstellungsmethoden und die Zusammensetzung der kommerziell erwerblichen Produkte fehlen. Trotz allem können die spektroskopischen Eigenschaften der Kunststoffe als spezifischer Fingerprint angesehen werden. In Abbildungen 107 und 108 sind die Spektren aus den Fluoreszenzlebensdauermessungen der drei unmakierten Kunststoffe dargestellt.

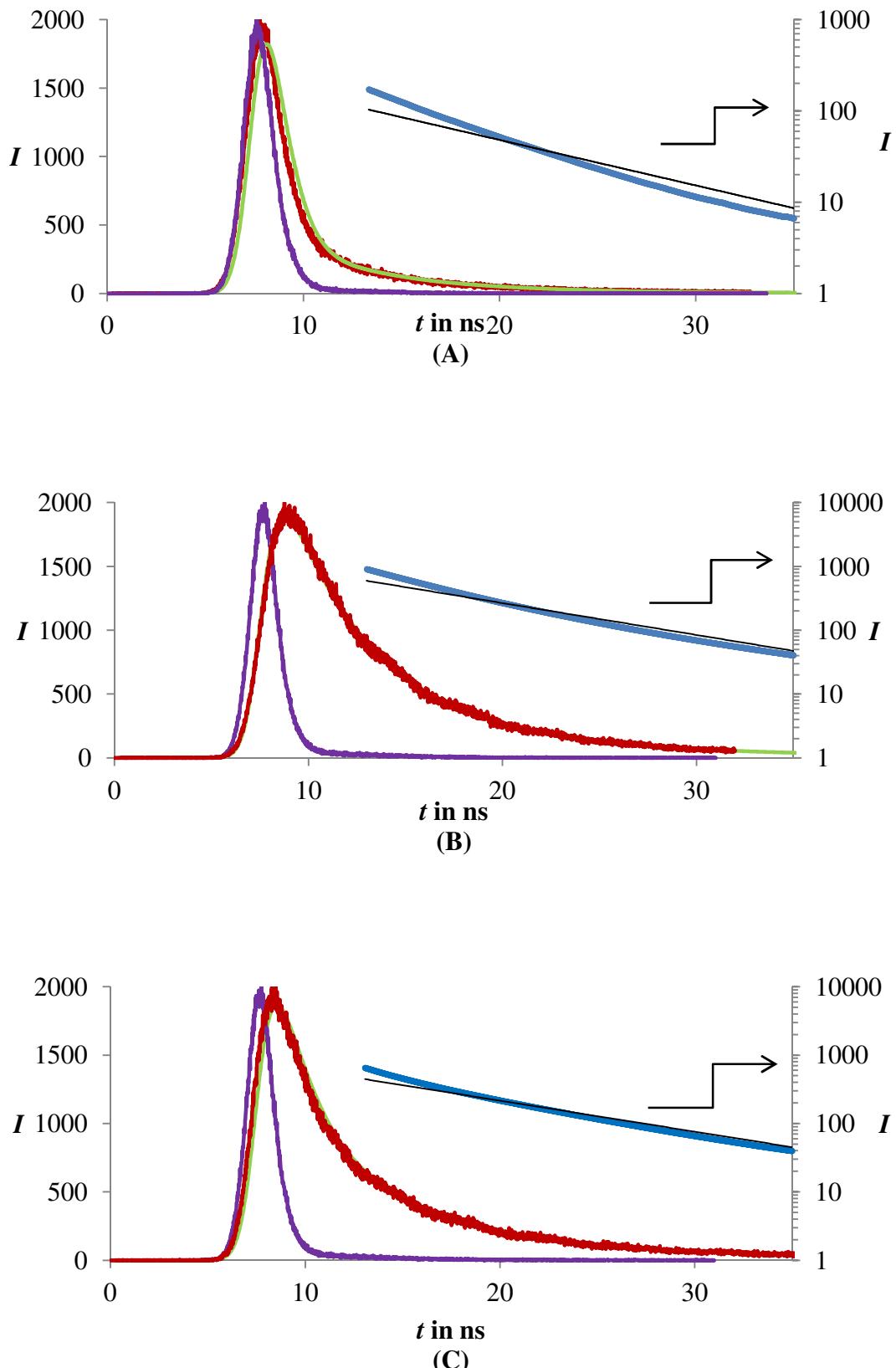


Abbildung 107: Fluoreszenzabklingkurven von Delrin (A), Luran (B) und Ultramid (C) bei der Emissionswellenlänge 573 nm. Fluoreszenzabklingkurve (rot), gefittete Abklingkurve (grün), IRF (lila) (linke Skala) und gefittete Abklingkurve logarithmisch aufgetragen mit Trendlinie (blau), rechte Skala). Anregungswellenlänge 365 nm.

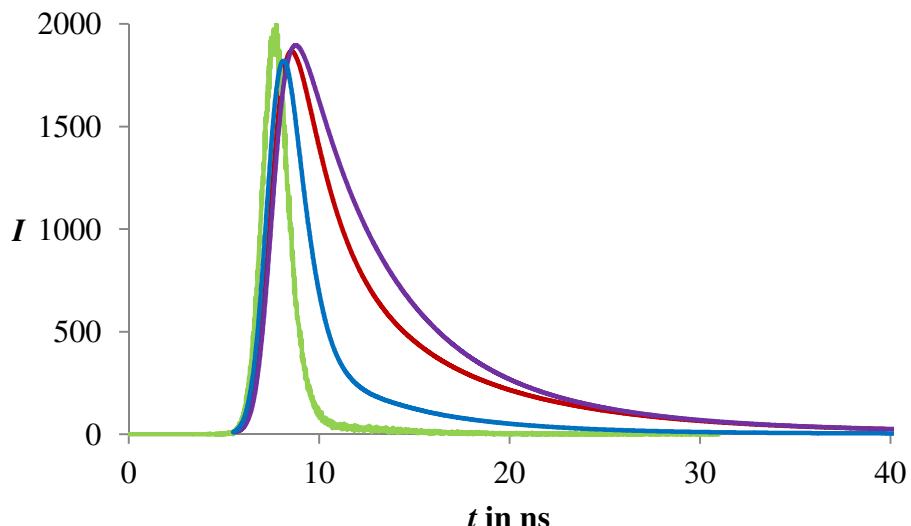


Abbildung 108: Gefittete Fluoreszenzabklingspektren von Delrin (blau), Luran (lila), und Ultramid (rot) und Anregungspuls der Lampe bei 365 nm (grün).

Die Abklingzeiten der in Chloroform gelösten Farbstoffe **6**, **69** und **70** können ebenfalls voneinander unterschieden werden (**6**: $\tau = 4.06$ ns, **70**: $\tau = 3.66$ ns, **69**: $\tau = 3.53$ ns). Gleichermaßen ergibt sich für eingearbeitete Marker. Auch hier können die Farbstoffe im Polymer voneinander unterschieden werden. So erhält man für **69** in Delrin eine durchschnittliche Abklingzeit von $\tau = 3.92$ ns, für **6** in Delrin eine durchschnittliche Abklingzeit von $\tau = 3.77$ ns und für **70** im gleichen Kunststoff eine durchschnittliche Abklingzeit von $\tau = 3.37$ ns. Des Weiteren wird festgestellt, dass die Kunststoffumgebung Einfluss auf den Marker hat. Alle drei Marker besitzen abweichende Abklingzeiten gegenüber ihrer gelösten Form. Gleichermaßen gilt für unterschiedliche Kunststoffe mit identischer Dotierung, wie anhand der Tabellen 7 und 8 ersichtlich ist. So werden z. B. für mit **6** dotierte Polymere unterschiedliche Abklingzeiten für den gleichen Markertyp detektiert. Die Abklingzeit von **6** in Delrin beträgt $\tau = 3.77$ ns, in Luran hingegen $\tau = 4.51$ ns. Durch Einbringen von Markern in Kunststoffen eröffnen sich $2^n - 1$ -fach Möglichkeiten einer Codierung des Materials, wobei n die Anzahl der verwendeten Farbstoffe darstellt.

Um die Reproduzierbarkeit dieser Messmethode zu prüfen, wurden die markierten Proben mehrfach in unterschiedlicher Orientierung zum Anregungslicht bzw. Detektor gemessen. Die Werte sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8: Fluoreszenzabklingzeiten der markierten Kunststoffproben. τ : Fluoreszenzabklingzeit in ns. τ_m : Mittelwert der Fluoreszenzabklingzeiten in ns. s : Standardabweichung. λ_{ex} : Anregungswellenlänge in nm. λ_{em} : Detektionswellenlänge in nm.

Probe	τ	τ_m, s	λ_{ex}	λ_{em}
Delrin-PTIE	3.92		442	485
Delrin-PTIE	3.91		442	485
Delrin-PTIE	3.95		442	485
Delrin-PTIE	3.91		442	485
Delrin-PTIE	3.90	3.92, 0.02	442	485
Delrin-S-13	3.78		490	573
Delrin-S-13	3.77		490	573
Delrin-S-13	3.79		490	573
Delrin-S-13	3.79		490	573
Delrin-S-13	3.73		490	573
Delrin-S-13	3.74	3.77, 0.03	490	573
Delrin-S-13-TBI	3.35		598	667
Delrin-S-13-TBI	3.45		598	667
Delrin-S-13-TBI	3.31	3.37, 0.07	598	667
Luran-S-13	4.55		490	573
Luran-S-13	4.56		490	573
Luran-S-13	4.43	4.51, 0.07	490	573
Ultramid-PTIE	2.43		442	485
Ultramid-PTIE	2.44	2.44	442	485

Wie aus Tabelle 8 entnommen werden kann, liegen die Standardabweichungen der jeweiligen Messreihen zwischen 0.02 und 0.07 ns und dokumentieren die hohe Reproduzierbarkeit der Messmethode. Die Ergebnissen zeigen, dass Kunststoffe auch ohne Dotierung über ihre Fluoreszenz und insbesondere ihrer Fluoreszenzlebensdauer diskriminierbar sind. Die Verwendung von Markern kann nochmals die Sortiergenauigkeit erhöhen, aufgrund ihrer unterschiedlichen Fluoreszenz und ihrer unterschiedlichen, materialabhängigen Fluoreszenzlebensdauer.

2.4.2. Fluoreszenzlebensdauern von ONP dotiertem Delrin®, PS, PMMA

Nach den Erkenntnissen der Farbstoff-dotierten und unmakierten technischen Kunststoffe, wurden desweiteren die ONP-markierten Kunststoffe Delrin, PMMA und PS analysiert. Die Anregung der dotierten Kunststoffe wurde mit einem Laser der Wellenlänge 403 nm durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9: Fluoreszenzlebensdauer mit ONP dotierter Kunststoffe. Konzentrationsangabe in ppm.
*: Delrin natur mit 300 ppm ONP.

ONP	τ (Delrin)	τ (PMMA)	τ (PMMA)	τ (PMMA)	τ (PS)	λ_{ex}	λ_{em}
46a	4.12					403	530
46b			3.64			403	530
46e		2.53	3.19	3.59	4.03	403	530
46f	4.08					403	530
46i	4.47					403	530
46l	4.17					403	530
47a	4.15					403	598
47e	4.68		4.64		4.49	403	598
48a	4.29*					403	490
48d	3.98*		6.16		5.86	403	490
49	3.61		3.70		3.62	403	670
50	5.52*		7.61		7.88	403	485
65f	4.26					403	530
65g	4.31		3.83		3.73	403	530
65h	4.07					403	530
65i	4.30					403	530
66b	4.20					403	530
66c	4.51		3.86			403	530
67a	4.34		3.64			403	530
68	4.39		3.78			403	530
-	4.56					403	485
-	4.42					403	490
-	4.42					403	530

-	4.01			403	598
-	2.90			403	670
Konzentration	100	10	50	150	50

Für die ONP **46** in Delrin werden Fluoreszenzabklingzeiten zwischen 4.08 ns und 4.47 ns ermittelt. Eine analoge Verteilung der Abklingzeiten lässt sich ebenfalls für Delrin mit den eingearbeiteten ONP **65**, **66**, **67** und **68** feststellen. Alle ONP beinhalten den identischen Chromophor. Daher könnte der Grund dieser abweichenden Abklingzeiten die unterschiedliche Chromophorenkonzentration im ONP sein. Die Konzentrationsabhängigkeit der Lebensdauer von Fluorophoren konnte von *Schlücker* beobachtet und beschrieben werden.^[121,124] Um diese Beobachtung an den ONP weiterzuführen, wurde **46e** in unterschiedlichen Konzentrationen in PMMA einpolymerisiert und die Fluoreszenzlebensdauer gemessen (Abbildung 109). Wie in Tabelle 9 dargestellt, führt eine Erhöhung der Konzentration an ONP ebenfalls zu einer Erhöhung der Abklingzeiten. Trotz allem scheinen noch weitere Effekte das ONP im festen Kunststoff zu beeinflussen, da nicht alle ONP das gleiche Verhalten aufweisen, wie anhand **46i** und **46l** beobachtet werden kann. **46l** enthält mehr von kovalent gebundenem **S-13**-Chromophor als das analoge **46i** und weist eine deutlich geringere Abklingzeit auf. Die Chromophorenkonzentration im ONP sind in Tabelle 2 in Kapitel 2.2.1. wiedergegeben. Dass die Dotierung einen Effekt auf die Lebensdauer hat, wird anhand von undotiertem Delrin bei den jeweiligen Emissionswellenlängen erkannt (Tabelle 2).

In PMMA und PS lassen sich ebenfalls Abklingzeiten für die eingearbeiteten ONP ermitteln. Dabei kann festgestellt werden, dass es je nach Kunststoff zu minimalen Abweichungen zwischen den Lebensdauern kommt. Somit könnte die jeweilige Umgebung der Polymere Einfluss auf die ONP haben und zu unterschiedlichen Lebensdauern führen. In Abbildung 110 sind zum Vergleich die Abklingkurven von **50** dotiertem Delrin und dotiertem PS dargestellt.

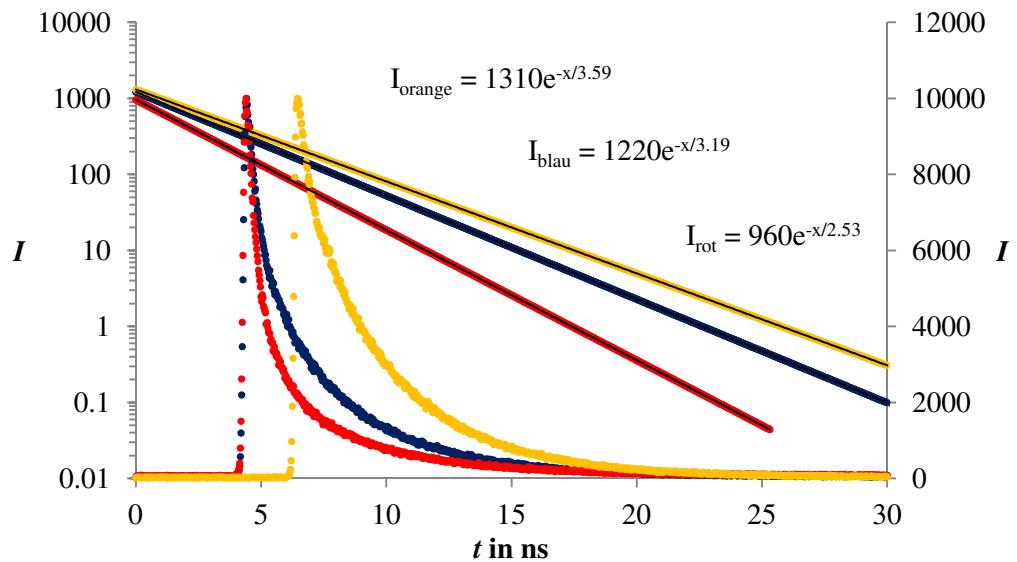


Abbildung 109: Vergleich Fluoreszenzabklingkurven 46e dotierter PMMA-Proben bei der Emissionswellenlänge 530 nm (Messdauer 10 s). Fluoreszenzabklingkurve (gepunktet, rechte Skala) von Proben mit Markerkonzentration von 10 ppm (rot), 50 ppm (blau) und 150 ppm (orange). Abklingkurve logarithmisch aufgetragen mit Trendlinien (schwarz, linke Skala). Anregungswellenlänge 403 nm.

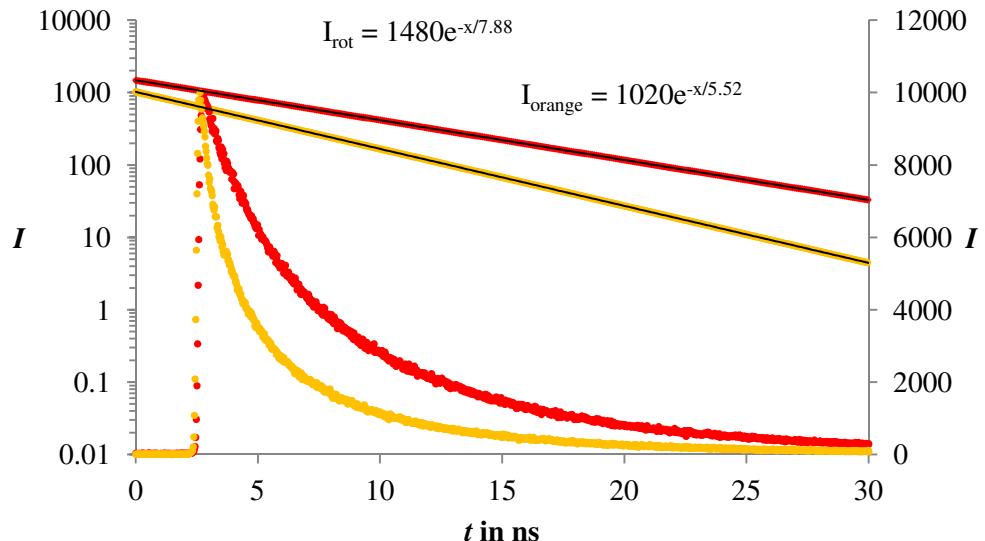


Abbildung 110: Vergleich Fluoreszenzabklingkurven von 50 dotiertem PS (rot) und Delrin (orange) bei der Emissionswellenlänge 485 nm (Messdauer 10 s). Fluoreszenzabklingkurve (gepunktet, rechte Skala) und Abklingkurve logarithmisch aufgetragen mit Trendlinien (schwarz, linke Skala). Anregungswellenlänge 403 nm.

2.4.3. Fluoreszenzlebensdauern von HDPE, UHDPE und LDPE

Der Kunststoff Polyethylen wird im Handel in vielfacher Ausführung als Verpackungsmaterial, Plastikbehälter, Küchengerät, Trinkflasche oder Kabelisolierung eingesetzt und dafür in großen Mengen produziert. Im Jahre 2013 stellte die Produktion von Polyolefinen den stärksten Anteil aller technisch relevanten Kunststoffe dar (Abbildung 111). Davon entfallen alleine 26.1 % auf die Polyethylen HDPE und LDPE.^[125]

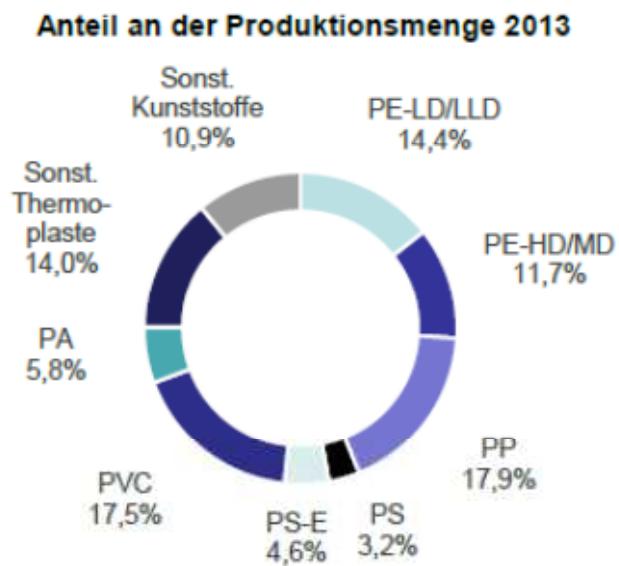


Abbildung 111: Schema zur Kunststoffproduktion in Deutschland im Jahr 2013.^[125]

Abfälle aus LDPE (low density polyethylene, Recycling-Code 04) und HDPE (high density polyethylene, Recycling-Code 02) können in Trennungsanlagen anhand ihrer Dichte separiert werden. Probleme treten mit ähnlichen Produkten auf wie dem UHDPE (ultra-high density polyethylene), welches sich nicht einfach von HDPE im Sinne eines Werkstoffes trennen lässt. Zur Lösung des Problems wurde versucht die Stoffe aufgrund ihrer Eigenfluoreszenz zu diskriminieren. Allen voran wurde die Fluoreszenzlebensdauer der drei Stoffe nach einer etablierten Messmethode nach *Schlücker*^[121] gemessen und verglichen. Bei dieser wird im Vorfeld die Detektionswellenlänge des Feststoffs ermittelt. Dabei werden für die Fluoreszenzlebensdauer zwei Intervalle (Intervalle $x-y$ und $u-v$) definiert um Fluoreszenzintensitäten mit vorwiegend kurzer ($t_{Fluo1} = u-v$ ns) und mit vorwiegend

langer Fluoreszenzlebensdauer ($t_{\text{Fluo2}} = x-y$ ns) zu erhalten. Die ins jeweilige Intervall fallenden Anteile der Fluoreszenz werden wellenabhängig detektiert und ergeben somit ein lebensdauerabhängiges Fluoreszenzspektrum des Polymers. Die Detektionswellenlänge für die folgenden Lebensdauermessungen entspricht dabei dem Fluoreszenzmaximum der Komponente mit langer Fluoreszenzlebensdauer. Im Falle der Messungen der PE Proben wurden Bereiche zwischen $t_{\text{Fluo1}} = 2-3$ ns und $t_{\text{Fluo2}} = 4-100$ ns gewählt. Als Detektionswellenlänge konnte 500 nm ermittelt werden (Abbildung 112).

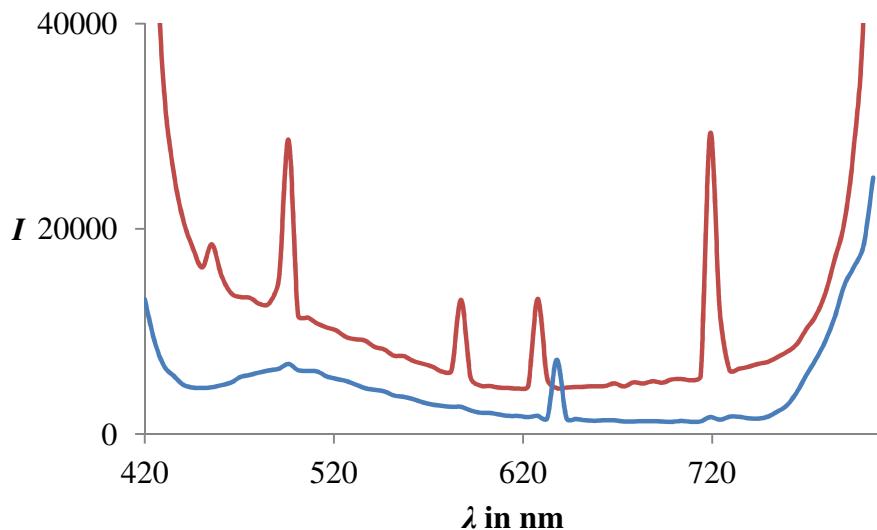


Abbildung 112: Zeitabhängiges Fluoreszenzspektrum von HDPE. Bereiche Fluoreszenzlebensdauer: $t_{\text{Fluo1}} = 2-3$ ns (rotes Spektrum) und $t_{\text{Fluo2}} = 4-100$ ns (blaues Spektrum).

Abklingzeiten wurden mit Messdauern von 10 s oder 1 ms akkumuliert. Messungen über 1 ms sollen die Detektion der Fluoreszenzlebensdauern von Kunststoffen in einer Sortieranlage praxisnah simulieren. Die Messungen über 10 s Akkumulationszeit dienten zur exakten Bestimmung der Abklingzeitkonstante. Die Auswertung der Lebensdauern geschah ohne Berücksichtigung der Zeitspanne des Laserlichts (IRF) bzw. ohne Dekonvolution. Zur Ermittlung der beiden monoexponentiellen Fluoreszenzlebensdauern wurde jeweils über zwei definierte Intervalle mit der Abzisse gemittelt. Für τ_1 wurde ausgehend vom Maximum der Abklingkurve mit dem gesetzten Zeitpunkt $t_{\text{max}} = 0$ ns bis zum Zeitpunkt $t_{3\text{ns}} = 3$ ns ausgewertet. Für τ_2 wurde beginnend von $t_{3\text{ns}}$ bis zu $t_{43\text{ns}}$ ausgewertet. Dieser Bereich entspricht dem längerem Anteil der Fluoreszenzabklingzeit. Die Fluoreszenzlebensdauern werden durch exponentielles

Fitting (exponential tail fit) der jeweiligen Kurvenabschnitte gemäß der Formel $I_{\text{rel}} = A \cdot e^{-t/\tau}$ erhalten. Die Anregungsstruktur und Dauer des Laserlichts wurde auf Grund der nur geringer Halbwertsbreite nicht berücksichtigt. Die daraus resultierenden Abklingzeiten τ_1 und τ_2 sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Fluoreszenzabklingzeiten von UHDPE, HDPE und LDPE. τ_1 : Fluoreszenzabklingzeit in ns. τ_2 : Fluoreszenzabklingzeit der zweiten monoexponentiellen Komponente in ns. τ_{1m} : Mittelwert der Fluoreszenzabklingzeiten τ_1 in ns. τ_{2m} : Mittelwert der Fluoreszenzabklingzeiten τ_2 in ns. s : Standardabweichung. Anregungswellenlänge 403 nm, Detektionswellenlänge 500 nm.

Probe	τ_1	τ_2	τ_{1m}, s	τ_{2m}, s	Messdauer
LDPE	0.47	4.60			10 s
	0.44	4.66			
	0.45	4.71	0.46, 0.01	4.65, 0.05	
LDPE	0.50	2.99			0.001 s
	0.50	7.33			
	0.50	2.59			
	0.48	3.79			
	0.49	2.02			
	0.52	3.08			
	0.43	4.37			
	0.41	4.72			
	0.43	2.39			
	0.43	2.65	0.47, 0.04	3.59, 1.58	
HDPE	0.16	4.30			10 s
	0.15	4.20			
	0.15	4.22	0.15, 0.002	4.24, 0.05	
HDPE	0.13	7.49			0.001 s
	0.16	3.39			
	0.16	3.25			
	0.15	2.50			
	0.15	2.53			
	0.15	3.39			
	0.14	4.62			

	0.13	1.96		
	0.16	2.57		
	0.15	2.94	0.15, 0.01	3.46, 1.59
UHDPE	0.21	4.98		10 s
	0.23	4.92		
	0.21	4.94	0.22, 0.01	4.94, 0.03
UHDPE	0.23	2.42		0.001 s
	0.22	2.66		
	0.19	1.43		
	0.26	1.95		
	0.25	3.06		
	0.22	1.75		
	0.21	3.13		
	0.23	4.63		
	0.19	3.20		
	0.21	2.48	0.22, 0.02	2.67, 0.91

Messungen mit einer Dauer von 10 s ergeben τ_{1m} -Werte von 0.46 ns für LDPE, 0.15 ns für HDPE und 0.22 ns für UHDPE. Für alle Messungen konnten sehr geringe Standardabweichungen berechnet werden und stellen eine hohe Güte der Messung dar. Werden die Messungen mit denen von einer Messdauer von 1 ms verglichen, können für die kurze Komponente analoge Werte detektiert werden. Auch in diesem Fall sind die Standardabweichungen klein. Die längeren Anteile der Abklingkurve sind nur für Messdauern von 10 s präzise reproduzierbar, jedoch nicht für kürzere Messzeiten aufgrund großer Streuung. In Abbildung 113 ist jeweils eine Abklingkurve aller drei Polyolefine bei den jeweiligen Messzeiten dargestellt.

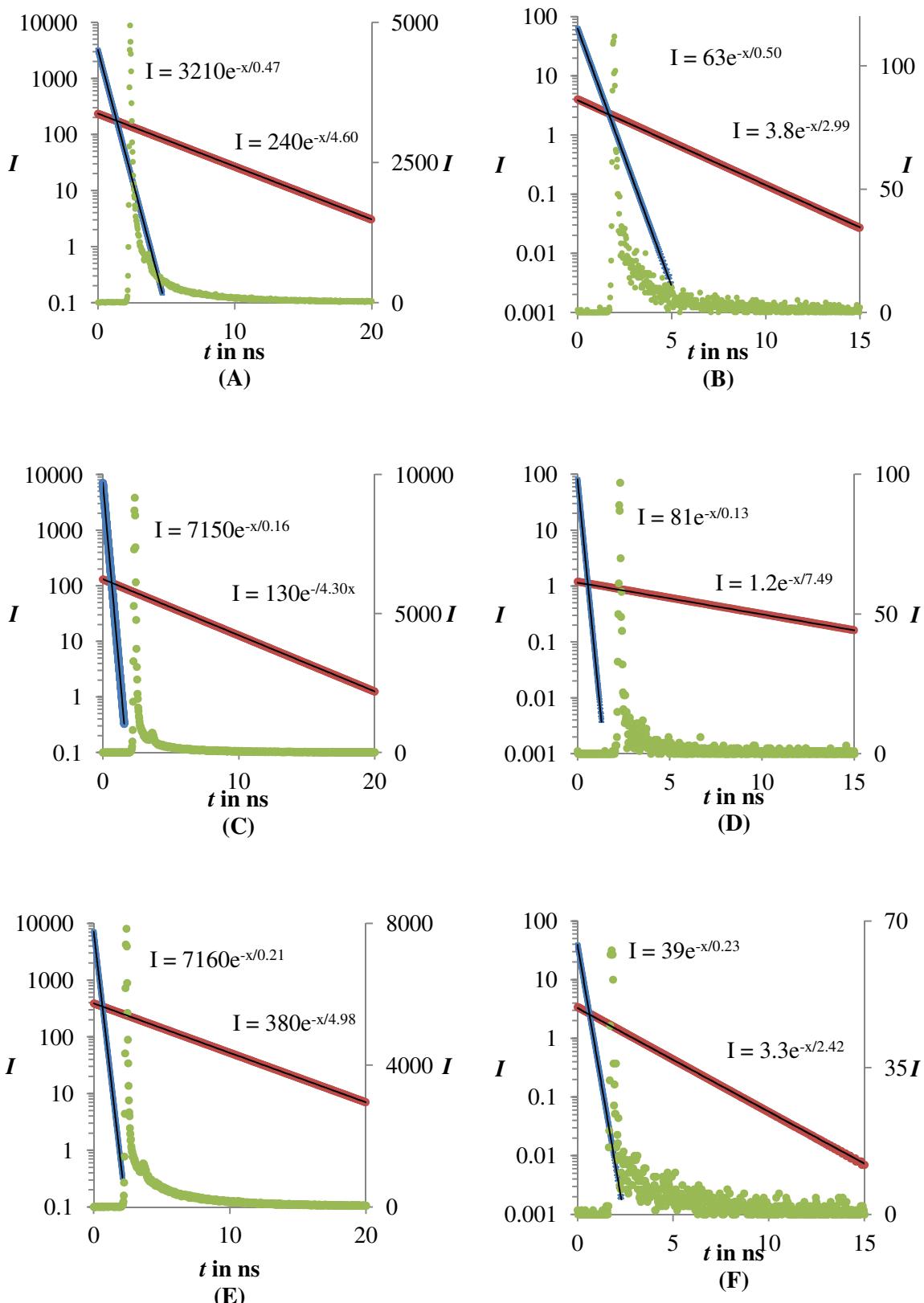


Abbildung 113: Fluoreszenzabklingkurven von LDPE (Messdauer 10 s (A) und 1 ms (B)), HDPE (Messdauer 10 s (C) und 1 ms (D)) und UHDPE (Messdauer 10 s (E) und 1 ms (F)) bei der Emissionswellenlänge 500 nm. Fluoreszenzabklingkurve (grün, gepunktet, rechte Skala), Abklingkurve schneller Anteil τ_1 (blau) und langsamer Anteil τ_2 (rot) logarithmisch aufgetragen mit Trendlinien (schwarz, linke Skala). Anregungswellenlänge 403 nm.

Die über die Methode von *Schlücker*^[121] erhaltenen Werte stellen keine Absoluten dar. Diese müssen je nach Spezifikation des Gerätes angepasst werden. Der Vorteil ist die leichte Handhabung der Methode und ihre Adaptierbarkeit auf weitere experimentelle Anordnungen. Zudem liefert sie zuverlässige Ergebnisse auch bei sehr schwer unterscheidbaren Proben.

2.4.4. **Fluoreszenzlebensdauern von PET**

Der Durchbruch von PET als Werkstoff kann mit Beginn der 90er Jahre eingeordnet werden, als die Industrie das Potential der PET-Flasche erkannte, die nach und nach Glasflaschen vom Markt drängen sollten. Die Vorteile von PET gegenüber Glas lagen schon damals klar auf der Hand: Gewichtsreduzierung, leichte Handhabung und sicherer Transport bei gleichbleibender Funktionalität.

Heute ist PET ein etablierter Werkstoff für die Lebensmittel- sowie auch Bekleidungsindustrie (Fleecejacken, ect.), welcher über den Recycling-Prozess wiederverwertet werden kann. Eine optimale und vor allem erforderliche sortenreine Wiederverwertung kann problematisch werden, wenn Fremdsubstanzen, die in den Werkstoff eindiffundieren, nicht aus der „reinen“ Sortiercharge aussortiert werden können. Beispiel ist die Fremdbefüllung von PET-Trinkflaschen mit Diesel, Motoröl oder anderweitigen flüssigen Stoffen, die zur Zweckentfremdung des Gebindes führen und dieses beschädigen. Dies kann bei Wiederverwendung von PET-Flaschen vor allem in der Lebensmittelindustrie zu erheblichen Beeinflussung von Lebensmittelprodukten führen.

In einem Projekt wurde daher versucht, mit organischen Fremdsubstanzen benetzte PET-Flaschen von reinen über ihre Fluoreszenzlebensdauern zu diskriminieren. Motivation dieses Projekts ist ein herangetragenes Problem aus Venezuela in Südamerika, bei welchem mit Schadstoffen benetzte PET-Flaschen nicht von Unbenetzten aussortiert werden können.

Um praxisnahe Bedingungen zu bilden, wurden die PET-Flaschen der Marke Coca-Cola[®] (Cola-Limonade) zuerst mit heißem Seifenwasser ausgewaschen, mit heißem Wasser nachgespült und getrocknet. Zwei Flaschen wurden einmal mit Diesel und einmal mit Motoröl zu 1/3 aufgefüllt und für eine Woche mit diesen in Kontakt belassen. Anschließend wurden die beiden Flaschen entleert, auseinandergeschnitten und einige benetzte Schnitzen gereiigt. Die Reingung erfolgte nach technisch üblichen

Verfahren zuerst mit manuellen Abwischen der Diesel- und Öl-Reste mit Stofftüchern. Danach wurden die PET-Schnitzen in einer Mischung aus 3 % NaOH-Lösung (100 mL) und 15 % Natriumdodecylsulfat-Lösung (50 mL) unter Rühren 2 h bei 85 °C gewaschen. Zuletzt wurden die Prüfkörper mit Stoffpapier, Luftdruck und über Nacht bei 60 °C getrocknet. Gemessen wurden eine gesäuberte und intakte Cola-PET-Flasche, mit Diesel oder Motoröl benetzte PET-Flaschen, sowie von den Fremdstoffen ausgewaschenen Flaschenausschnitte. Zum Vergleich wurden noch aus der Recycling-Industrie stammende PET-Flakes analysiert.

Gemessen wurde nach der Methode von *Schlücker*^[121]. Die Ermittlung der Emissionswellenlänge wurde über lebensdauerabhängige Fluoreszenzmessungen durchgeführt. Für die Lebensdauern wurden Bereiche zwischen $t_{\text{Fluo1}} = 2\text{--}5\text{ ns}$ und $t_{\text{Fluo2}} = 8\text{--}100\text{ ns}$ definiert. Als Detektionswellenlänge wurde 450 nm ermittelt. Abbildung 114 zeigt das lebensdauerabhängige Fluoreszenzspektrum von PET.

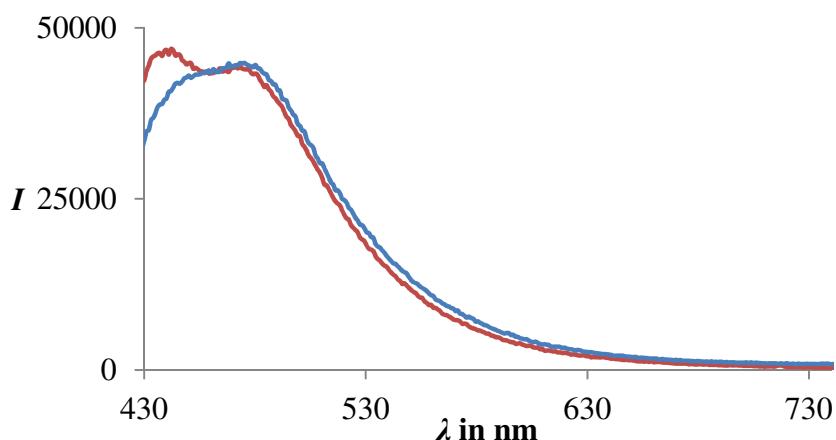


Abbildung 114: Zeitabhängiges Fluoreszenzspektrum von PET. Bereiche Fluoreszenzlebensdauer: $t_{\text{Fluo1}} = 2\text{--}5\text{ ns}$ (rotes Spektrum) und $t_{\text{Fluo2}} = 8\text{--}100\text{ ns}$ (blaues Spektrum).

Die Messungen zu den Abklingzeiten wurden wie schon bei den Messungen von PE über 10 s oder 1 ms akkumuliert. Die Auswertung der Lebensdauern geschah ohne Berücksichtigung der Zeitspanne des Laserlichts (IRF) bzw. ohne Dekonvolution. Zur Ermittlung der monoexponentiellen Fluoreszenzlebensdauern wurde jeweils über zwei definierte Intervalle mit der Abszisse gemittelt. Für τ_1 wurde ausgehend vom Maximum der Abklingkurve mit dem gesetzten Zeitpunkt $t_{\text{max}} = 0\text{ ns}$ bis zum Zeitpunkt $t_{3\text{ ns}} = 3\text{ ns}$ ausgewertet. Für τ_2 , dem längeren Anteil der Fluoreszenzabklingzeit, wurde beginnend von $t_{5\text{ ns}}$ bis zu $t_{45\text{ ns}}$ ausgewertet. Die Fluoreszenzlebensdauern werden durch

exponentielles Fitting (exponential tail fit) der jeweiligen Kurvenabschnitte gemäß der Formel $I_{\text{rel}} = A \cdot e^{-t/\tau}$ erhalten. Die daraus resultierenden Abklingzeiten τ_1 und τ_2 sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Tabelle 12 enthält die monoexponentiellen Fluoreszenzabklingzeiten, die mittels der Methode des Programms durchgeführt wurden (exponential tail fit).

Tabelle 11: Fluoreszenzabklingzeiten verschiedener PET Proben. τ_1 : Fluoreszenzabklingzeit in ns. τ_2 : Fluoreszenzabklingzeit der zweiten monoexponentiellen Komponente in ns. τ_{1m} : Mittelwert der Fluoreszenzabklingzeiten τ_1 in ns. τ_{2m} : Mittelwert der Fluoreszenzabklingzeiten τ_2 in ns. s : Standardabweichung. Anregungswellenlänge 403 nm, Detektionswellenlänge 450 nm.

Probe	τ_1	τ_2	τ_{1m}, s	τ_{2m}, s	Messdauer
PET-Flakes	0.98	5.30			10 s
	0.99	4.73			0.001 s
	1.05	4.73			
	0.96	4.58	1.00, 0.05	4.68, 0.09	
PET-Getränkeflasche (Cola)	1.18	4.21			10 s
	1.08	3.04			0.001 s
	1.21	3.35			
	1.06	3.19	1.11, 0.08	3.19, 0.15	
PET-Getränkeflasche (Cola)	0.94	3.48			10 s
	0.94	2.61			0.001 s
	0.94	2.78			
	0.94	2.39	0.94, 0.004	2.59, 0.19	
PET-Getränkeflasche (Cola)	0.97	4.17			10 s
	1.01	3.31			0.001 s
	0.98	2.66			
	0.96	2.37	0.98, 0.03	2.78, 0.48	
PET-Getränkeflasche (Cola)	0.95	3.61			10 s
	1.03	2.59			0.001 s
	0.98	3.41			

0.90 2.81 0.97, 0.07 2.94, 0.43

PET-Getränkeflasche (Cola)			
Motoröl gewaschen	1.03	3.66	10 s
	0.99	1.83	0.001 s
	1.00	3.40	
	1.04	3.08	1.01, 0.03 2.77, 0.83

Tabelle 12: Fluoreszenzabklingzeiten verschiedener PET Proben. τ_1 : Fluoreszenzabklingzeit in ns. τ_{1m} : Mittelwert der Fluoreszenzabklingzeiten τ_1 in ns. s: Standardabweichung. Anregungswellenlänge 403 nm, Detektionswellenlänge 450 nm.

Probe	τ_1	τ_{1m} , s	Messdauer
PET-Flakes	1.87		10 s
	1.82		0.001 s
	1.86		
	1.88	1.85, 0.03	
PET-Getränkeflasche (Cola)	1.84		10 s
	1.73		0.001 s
	1.71		
	1.76	1.73, 0.03	
PET-Getränkeflasche (Cola)			
Diesel	0.97		10 s
PET-Getränkeflasche (Cola)			
Motoröl	1.02		10 s
PET-Getränkeflasche (Cola)			
Diesel gewaschen	0.99		10 s
	0.96		0.001 s
	0.98		
	0.93	0.96, 0.02	
PET-Getränkeflasche (Cola)			
Motoröl gewaschen	1.06		10 s
	1.02		0.001 s

1.03

1.02 1.02, 0.004

Messungen mit einer Messdauer von 10 s ergeben, dass die Abklingzeiten der reinen Cola-PET-Flasche gegenüber den Benetzten deutlich kürzer sind. Der Waschvorgang von benetztem Material führt kaum zur Aufreinigung der Proben. Die Abklingzeiten werden nur minimal länger und erreichen nicht annähernd die Werte des ursprünglichen PET. Der Vergleich der mit Diesel benetzten und der aufgereinigten PET-Prüflinge zeigt, dass nach dem Waschprozess etwas längere Abklingzeiten für beide Anteile erhalten werden. Auch im Falle der Motoröl-benetzten Proben werden analoge Ergebnisse erhalten. Einzig die längere Komponente des ungewaschenen Materials fällt langsamer ab und resultiert in der Abnahme der Abklingzeit nach dem Waschvorgang. Verglichen mit den industriell aufgearbeiteten PET-Flakes können besonders für die lange Komponente der Fluoreszenzlebensdauer ein Unterschied von über 1 ns detektiert werden. Messungen der Proben bei 1 ms ergeben ein analoges Ergebnis. Auch in diesem Fall sind die Werte der kürzeren Abklingzeit reproduzierbar, längere Anteile haben eine größere Streuung und sind nur bedingt verlässlich.

Die Auswertung der Proben mittels der Programmamethode (exponential tail fit) liefert annähernd gleiche Ergebnisse (Tabelle 12). Die Abklingzeiten der reinen Cola-Flasche (1.73 ns) und der PET-Flakes (1.85 ns) liegen weit über jenen der benetzten Proben (maximal 1.06 ns). Gewaschene Proben zeigen nur einen marginalen Anstieg der Fluoreszenzlebensdauer gegenüber den benetzten Prüflingen. Auswertungen von benetzten Prüfkörper für Messdauern bei 1 ms konnten mit der Methode nicht erfolgen. In Abbildung 115 ist exemplarisch je eine Abklingkurve der sechs Proben mit monoexponentiellem Fit dargestellt.

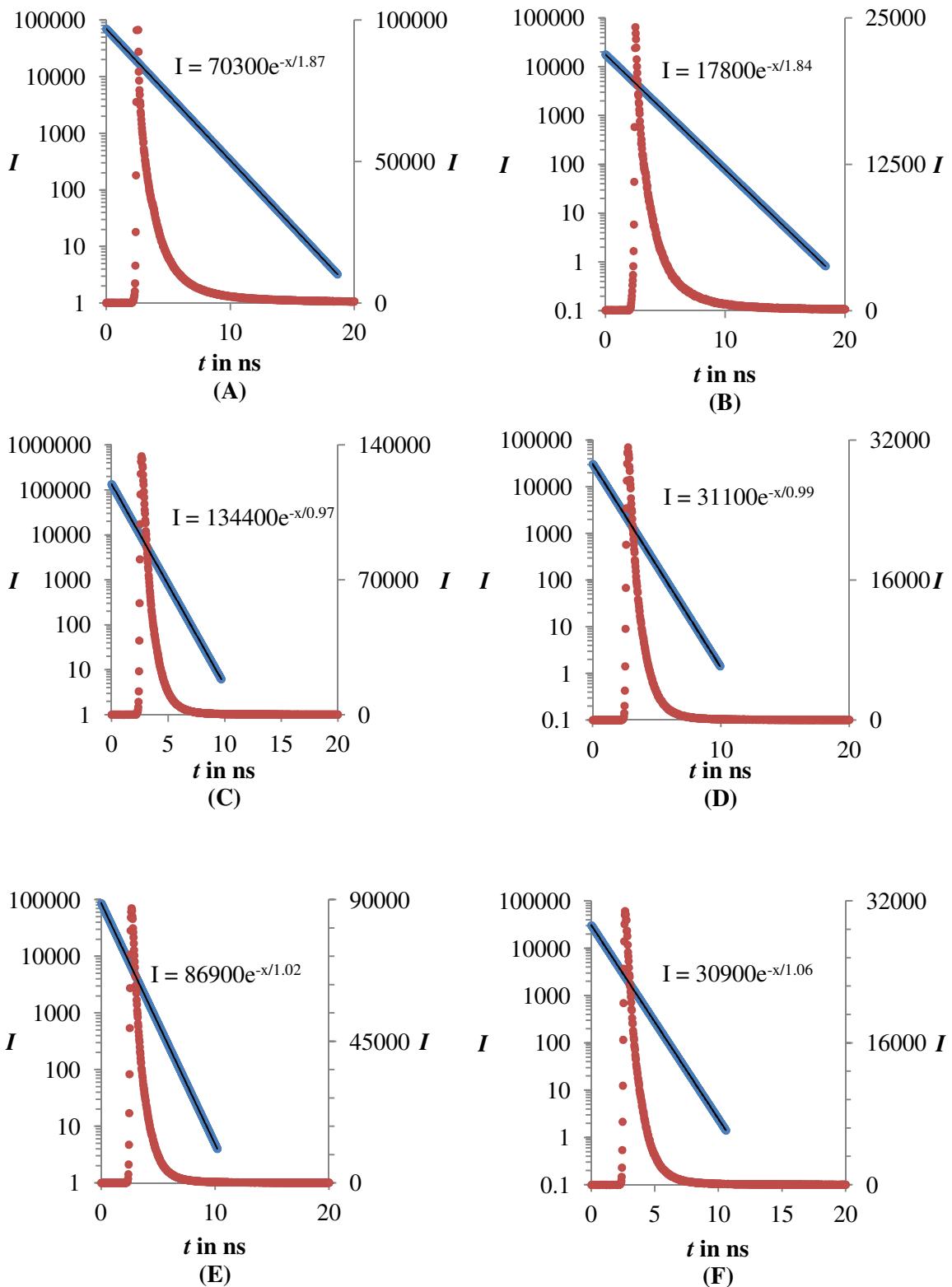
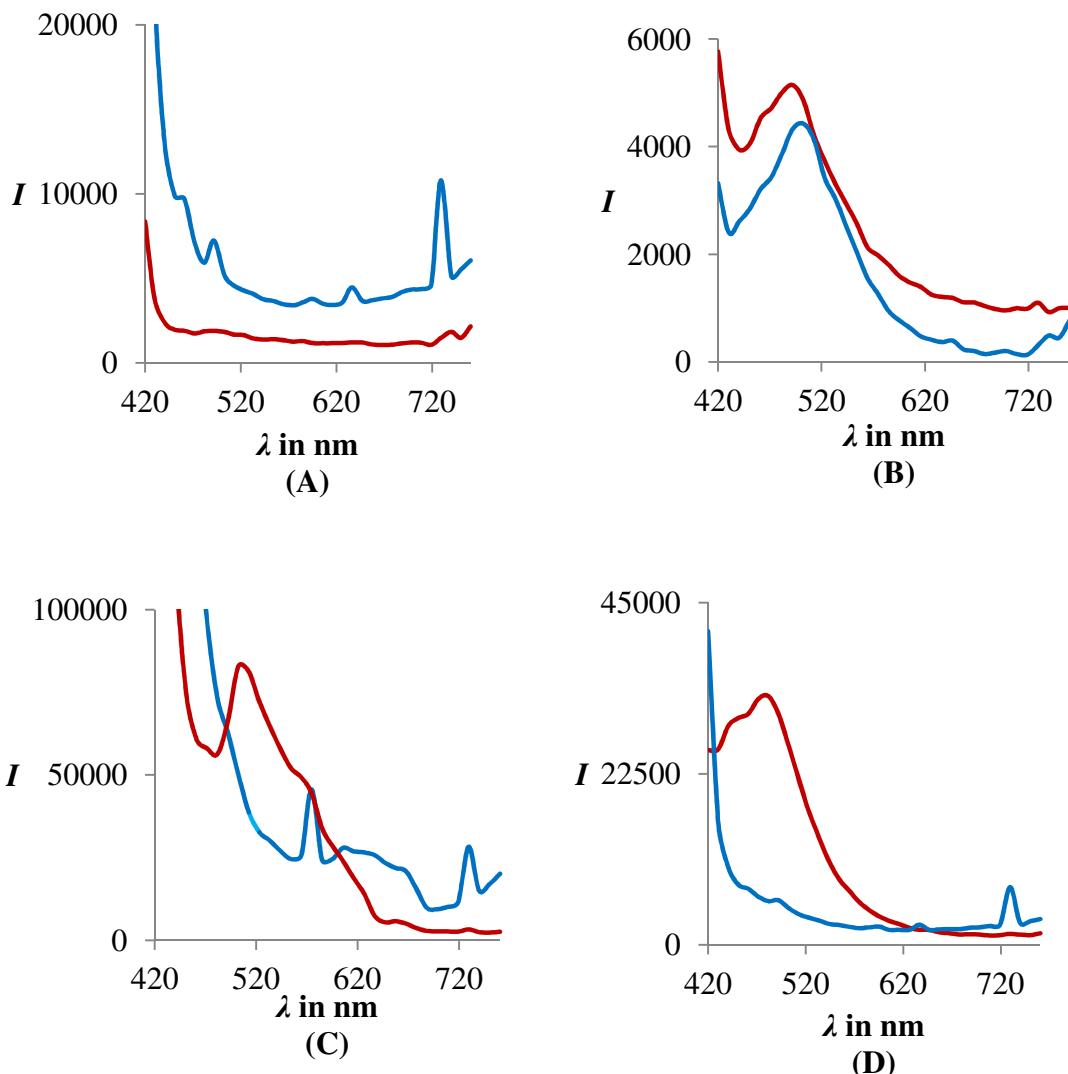


Abbildung 115: Fluoreszenzabklingkurven (rot) von PET-Recycling-Flakes (A), PET-Getränkeflasche (Cola-Limonade) (B), PET-Getränkeflasche (Cola-Limonade) Diesel (C), PET-Getränkeflasche (Cola-Limonade) Diesel gewaschen (D), PET-Getränkeflasche (Cola-Limonade) Motoröl (E) und PET-Getränkeflasche (Cola-Limonade) Motoröl gewaschen (F) bei einer Messdauer von 10 s (rechte Skala). Emissionswellenlänge 450 nm. Monoexponentielle Abklingkurve τ (blau) logarithmisch aufgetragen mit Trendlinien (schwarz, linke Skala). Anregungswellenlänge 403 nm.

Mit der Methode nach *Schlücker*^[121] ist es möglich zwischen den mit Schadstoff benetzten Getränkeflaschen und unbenetzten PET-Flaschen zu diskriminieren. Des Weiteren ist die Methode auch für Messungen mit sehr kurzen Messdauern geeignet und liefert verlässliche Ergebnisse.

2.4.5. Fluoreszenzlebensdauern von PMMA, PS, PC, Tectosil

Weitere Analysen der Fluoreszenzlebensdauer wurden mit PMMA, PS, PC und dem Silicon Tectosil der Wacker Chemie AG in Form von Granulat und Film gemessen. Die lebensdauerabhängigen Fluoreszenzspektren der Proben bei 403 nm Anregungswellenlänge sind in Abbildung 116 dargestellt. In Tabelle 14 sind die daraus ermittelten Detektionswellenlängen zur Fluoreszenzanregung gelistet.



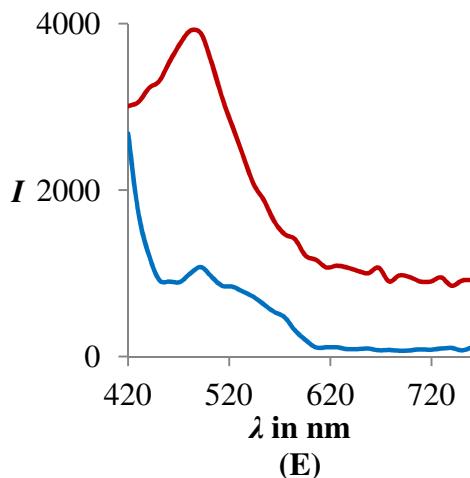


Abbildung 116: Zeitabhängige Fluoreszenzspektren von PMMA (A), PS (B), PC (C), Tectosil Granulat (D) und Tectosil-Film (E). Anregungswellenlänge 403 nm. Bereiche Fluoreszenzlebensdauer: t_{Fluo1} (blaues Spektrum) und t_{Fluo2} (rotes Spektrum) gemäß Werte aus Tabelle 13.

Tabelle 13: Emissionswellenlängen der Polymere zur Fluoreszenzanregung, ermittelt aus den Fluoreszenzspektren aus Abbildung 116. t_{Fluo} : Bereiche zur Messung von lebensdauerabhängigen Fluoreszenzspektren nach *Schlücker*^[121].

Probe	t_{Fluo1}	t_{Fluo2}	Emissionswellenlänge
PMMA	2–3 ns	4–100 ns	440 nm
PS	4–6 ns	6–100 ns	490 nm
PC	2–3 ns	4–100 ns	440 nm/510 nm
Tectosil-Granulat	2–3 ns	4–100 ns	480 nm
Tectosil-Film	2–3 ns	4–100 ns	480 nm

Die Detektionswellenlängen wurden gemäß der Methode nach *Schlücker*^[121] ermittelt. Für PC wurden zwei Maxima im Fluoreszenzspektrum für $t_{\text{Fluo2}} = 4–100$ ns detektiert, so dass Fluoreszenzlebensdauern mit Detektionswellenlängen von 440 nm (PC₁) und 510 nm (PC₂) aufgenommen wurden. Wie in vorhergehenden Messungen wurden Messungen über 10 s und über 1 ms Akkumulationszeit durchgeführt. Die Auswertung der Lebensdauern geschah ohne Berücksichtigung der Zeitdauer des Laserlichts (IRF) bzw. ohne Dekonvolution. Ebenso wurde über zwei definierte Intervalle der Abzisse zur Ermittlung der monoexponentiellen Fluoreszenzlebensdauern gemittelt. Für τ_1 wurde

ausgehend vom Maximum der Abklingkurve mit dem gesetzten Zeitpunkt $t_{\max} = 0$ ns bis zum Zeitpunkt $t_{0.5\text{ns}} = 0.5$ ns ausgewertet. Für τ_2 wurde beginnend von $t_{3\text{ns}}$ bis zu $t_{43\text{ns}}$ ausgewertet. Dieser Bereich entspricht dem längereren Anteil der Fluoreszenzabklingzeit. Für τ_2 von Tectosil wurde beginnend von $t_{2\text{ns}}$ bis zu $t_{42\text{ns}}$ ausgewertet. Die Fluoreszenzlebensdauern wurden durch exponentielles Fitting (exponential tail fit) der jeweiligen Kurvenabschnitte gemäß der Formel $I_{\text{rel}} = A \cdot e^{-t/\tau}$ erhalten. Die daraus resultierenden Abklingzeiten τ_1 und τ_2 sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Auswertungen durch die Methode des Programms (exponential tail fit) sind in Tabelle 15 gelistet.

Tabelle 14: Fluoreszenzabklingzeiten verschiedener Polymer-Proben. τ_1 : Fluoreszenzabklingzeit in ns. τ_2 : Fluoreszenzabklingzeit der zweiten monoexponentiellen Komponente in ns. τ_{1m} : Mittelwert der Fluoreszenzabklingzeiten τ_1 in ns. τ_{2m} : Mittelwert der Fluoreszenzabklingzeiten τ_2 in ns. s : Standardabweichung. Anregungswellenlänge 403 nm, Detektionswellenlängen 440 (PMMA, PC_1), 480 (Tectosil-Granulat, Tectosil-Film) 490 (PS), 510 nm (PC_2). n.e.: nicht ermittelbar.

Probe	τ_1	τ_2	τ_{1m} , s	τ_{2m} , s	Messdauer
PMMA	0.12	3.67			10 s
	0.12	3.45			0.001 s
	0.14	2.73			
	0.11	5.79	0.12, 0.01	3.99, 1.60	
PS	0.17	4.46			10 s
	0.16	3.54			0.001 s
	0.27	3.50			
	0.18	3.87	0.20, 0.06	3.64, 0.21	
PC_1	0.08	4.38			10 s
	0.07	4.24			0.001 s
	0.07	4.30			
	0.08	3.94	0.07, 0.003	4.16, 0.20	
PC_2	0.08	4.57			10 s
	0.07	3.74			0.001 s
	0.07	4.04			
	0.07	3.52	0.07, 0.004	3.76, 0.26	
Tectosil-Granulat	0.13	7.71			10 s
	0.14	5.65			0.001 s

	0.09	6.54		
	0.15	6.52	0.13, 0.04	6.24, 0.51
Tectosil-Film	0.08	8.57		10 s
	0.12	n.e.		0.001 s
	0.11	10.35		
	0.09	10.26	0.11, 0.02	10.31, 0.06

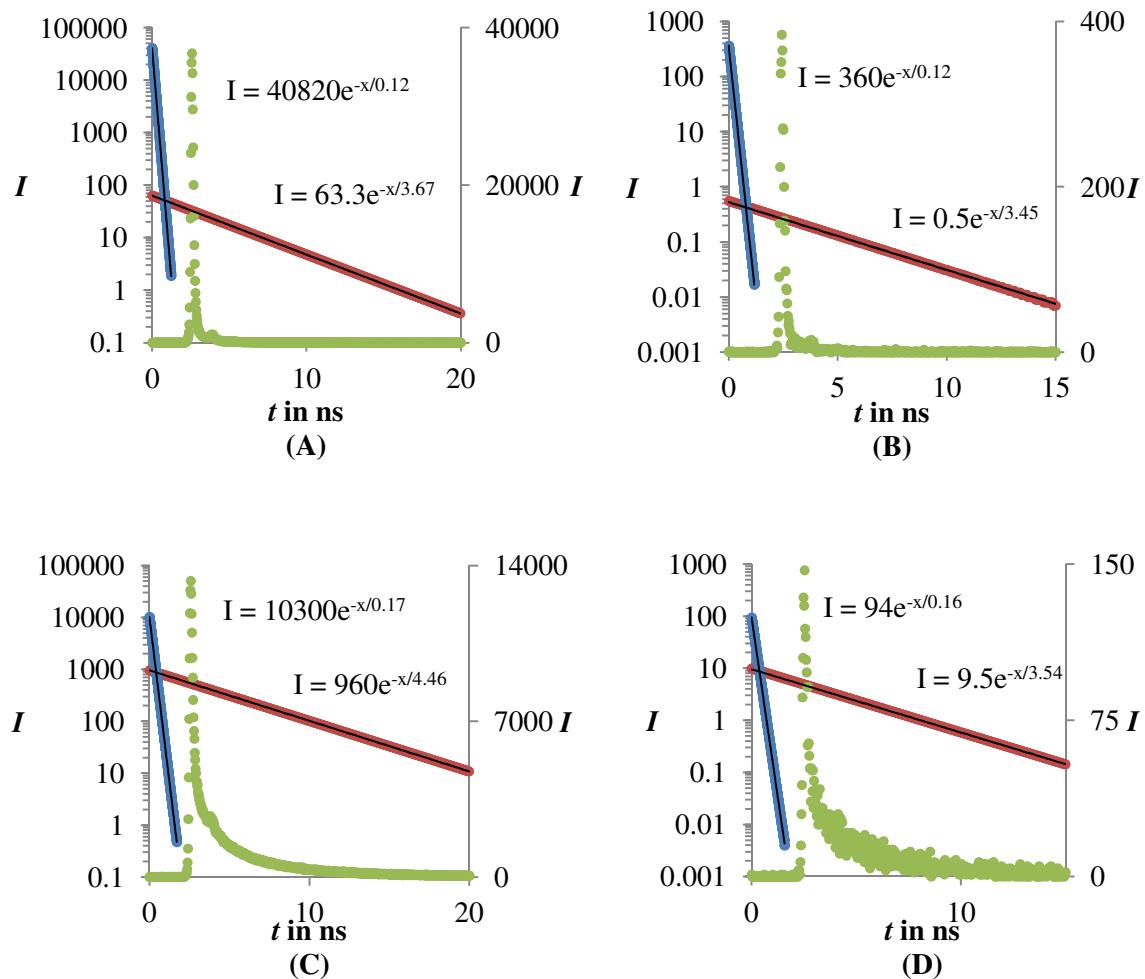
Tabelle 15: Fluoreszenzabklingzeiten verschiedener Polymer-Proben. τ_1 : Fluoreszenzabklingzeit in ns. τ_{1m} : Mittelwert der Fluoreszenzabklingzeiten τ_1 in ns. s: Standardabweichung. Anregungswellenlänge 403 nm, Detektionswellenlänge 440 (PMMA, PC_1), 480 (Tectosil-Granulat, Tectosil-Film) 490 (PS), 510 nm (PC_2).

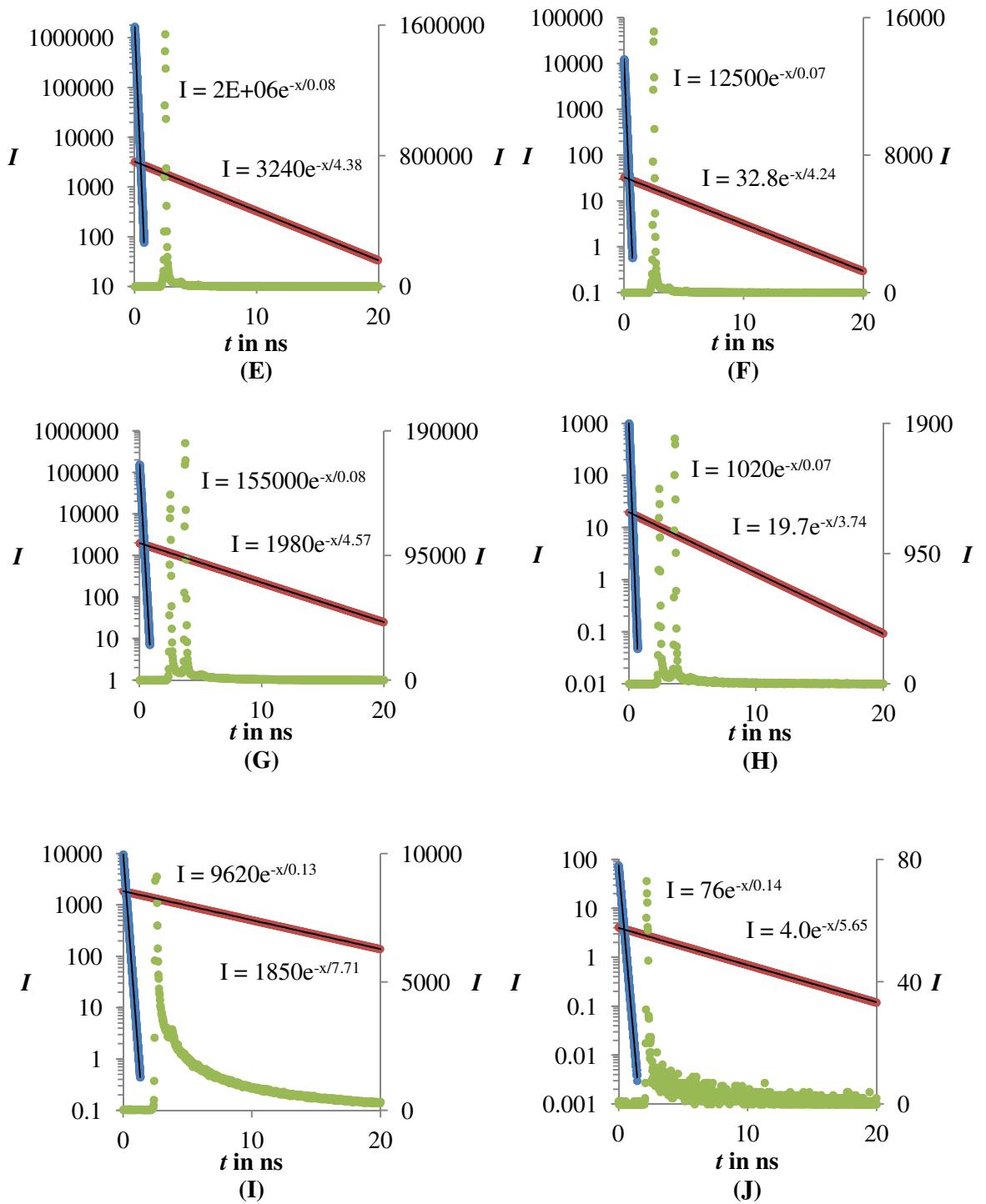
Probe	τ_1	τ_{1m} , s	Messdauer
PMMA	0.84		10 s
	0.69		0.001 s
	0.24		
	0.66	0.53, 1.12	
PS	3.29		10 s
	2.68		0.001 s
	2.38		
	2.50	2.52, 0.10	
PC_1	1.04		10 s
	1.22		0.001 s
	1.04		
	1.05	1.10, 0.14	
PC_2	5.41		10 s
	4.48		0.001 s
	4.54		
	4.21	4.41, 0.18	

Die Ergebnisse aus der Lebensdauermessung der Kunststoffe ergibt, dass diese eindeutig voneinander diskriminiert werden können. PC kann durch Berücksichtigung

beider Emissionswellenlängen mit einer noch weiter erhöhten Sicherheit zugeordnet werden. Messungen mit Messdauern von 1 ms ergeben nahezu identische Ergebnisse wie bei Messdauern von 10 s. Allen voran die Werte der kurzzeitigen Komponente im Polymer. Die Standardabweichungen sind mit maximal 0.20 ns relativ gering.

Monoexponentielle Auswertungen mit der vorprogrammierten Methode ergeben ebenfalls unterschiedliche Abklingzeiten. Auch bei Messdauern von 1 ms kann ebenfalls noch zwischen den Werkstoffen unterschieden werden, auch bei teils größerer Abweichung zum Wert bei längerer Messdauer. Die Werte für Tectosil konnte mit dem programminternen Fitting nicht berechnet werden. In Abbildung 117 sind die Abklingkurven der Proben PMMA, PS, PC und der beiden Tectosile bei den jeweiligen Messdauern nach Methode *Schlücker*^[121] dargestellt.





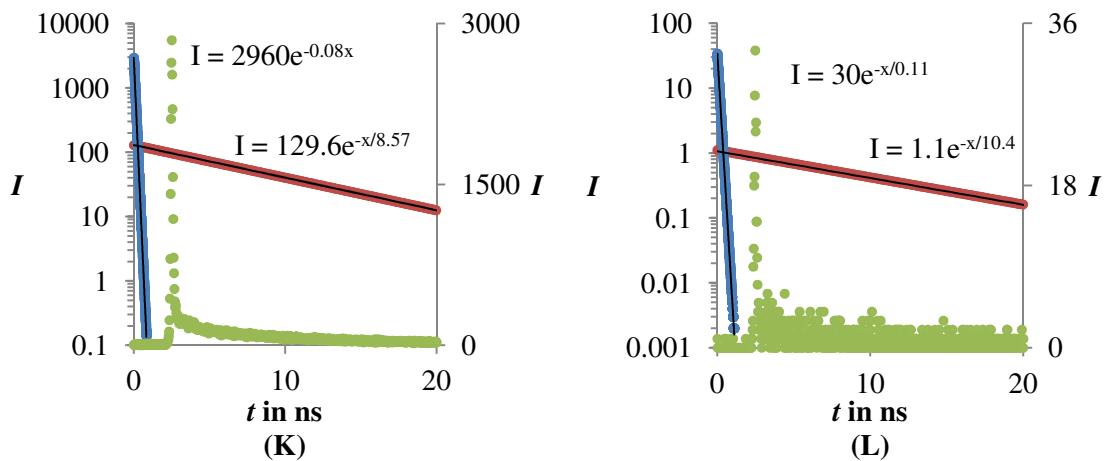


Abbildung 117: Fluoreszenzabklingkurven von PMMA (Messdauer 10 s (A) und 1 ms (B)), PS (Messdauer 10 s (C) und 1 ms (D)), PC₁ (Messdauer 10 s (E) und 1 ms (F)), PC₂ (Messdauer 10 s (G) und 1 ms (H)), Tectosil-Granulat (Messdauer 10 s (I) und 1 ms (J)) und Tectosil-Film (Messdauer 10 s (K) und 1 ms (L)) bei den Emissionswellenlängen 440 (PMMA, PC₁), 480 (Tectosil-Granulat, Tectosil-Film) 490 (PS) und 510 nm (PC₂). Fluoreszenzabklingkurve (grün, gepunktet, rechte Skala), Abklingkurve schneller Anteil τ_1 (blau) und langsamer Anteil τ_2 (rot) logarithmisch aufgetragen mit Trendlinien (schwarz, linke Skala). Anregungswellenlänge 403 nm.

3. Zusammenfassung

Durch die Darstellung bekannter *peri*-Arylen-Vorstufen und deren Funktionalisierung mit vinylischen Gruppen, vorzugsweise mit Styrol und Methylmethacrylat, konnten neben den bekannten Farbstoffen **37**, **38** und **40** die nicht literaturbekannten Farbstoffe **39**, **41**, **51**, **52**, **53** und **54** synthetisiert werden. Alle Farbstoffe lassen sich über radikalische Polymerisationen in die Polymere Polystyrol und Polymethylmethacrylat kovalent einbauen.

Über die RAFT-Polymerisation ist es gelungen, Farbstoffe mit vinylischen Funktionen in die Polymerkette einzubauen und organische, fluoreszierende Polymerpartikel (Organo-Nanopartikel) mit einer engen Molekulargewichtsverteilung zu erhalten. Dabei liegt die Polydispersität der Partikel zwischen 1.04 bis 1.35. Durch Erhöhung der Konzentration des RAFT-Reagenzes konnten systematisch kleiner werdende Partikel mit Nano-Dimensionen synthetisiert werden. Die sinkende Partikelgröße geht dabei mit der Verringerung des mittleren Gewichtsmittels einher. Mittels DLS wurden Partikel im Bereich zwischen Größen zwischen 233 nm und 7 nm nachgewiesen. Zudem konnten Organo-Nanopartikel mittels Rasterelektronenmikroskop aufgelöst und ausgemessen werden.

Über die RAFT-Polymerisation konnten die Polystyrol-Organo-Nanopartikel **46**, **47**, **48**, **49** und **50** sowie die Polymethylmethacrylatpartikel **65**, **66**, **67** und **68** dargestellt werden (Beispiele Abbildung 118). Diese konnten erfolgreich charakterisiert werden und zeigen Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften wie ihre freien Chromophore in Lösung. In den Partikeln **66**, **67** und **68** konnten erfolgreich Quervernetzungen vorgenommen werden. Solche Partikel lösen sich langsamer als **65**, weisen aber identische, UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften auf. Die Organo-Nanopartikel **46**, **47**, **48**, **49** und **50** sind bis ca. 370 °C thermisch stabil, Polymethylmethacrylatpartikel **65**, **66**, **67** und **68** bis ca. 260 °C.

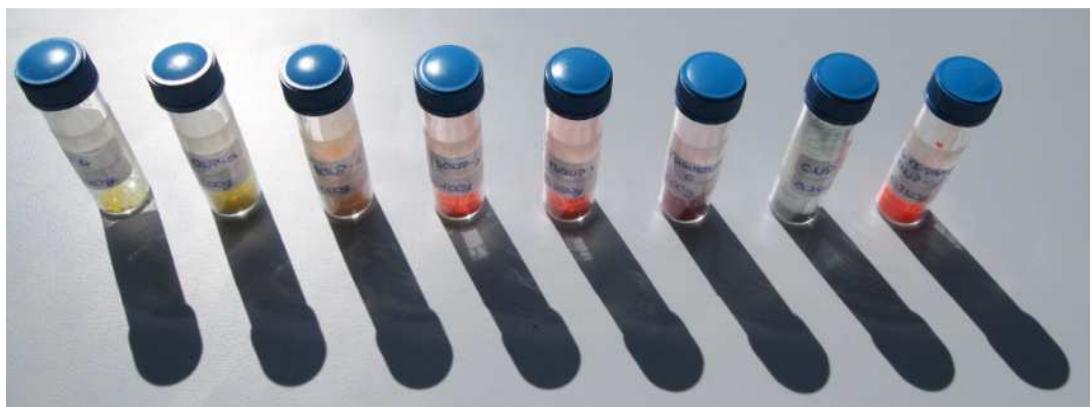


Abbildung 118: Einige ausgewählte Organo-Nanopartikel bei Sonneneinstrahlung. V. l. n. r.: 50, 48a, 46e, 46,j, 46k, 47c, 49, 65f.

Weiterhin konnte erfolgreich im Rahmen dieser Arbeit das im UV-Bereich absorbierende Coronenbisimid **25** synthetisiert werden, das durch den löslichkeitsförderden Hexylhepty-Rest in homogener Lösung angewendet, charakterisiert und eingesetzt werden kann. **25** zeichnet sich durch eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute von 43 %, eine erhebliche Lichtechnik und eine Fluoreszenzlebensdauer von 7.96 ns aus.

Weiterhin erfolgreich war die Darstellung zu den Sexterrylenbisimid **35** und **36**. Diese wurden aus den Vorstufen **31** und **32** über Ringschlussreaktionen synthetisiert. Dabei wurde festgestellt, dass ein Ringschluss über *Sakamoto*-analoger Reaktion oder oxidativ mittels AlCl_3 nicht zu den erwarteten Produkten führt. Erst über einen im anderen Zusammenhang entwickelten literaturbekannten Syntheseweg^[51] mittels oxidativem Ringschluss mittels FeCl_3 in Nitromethan konnten die Zwischenprodukte **33** und **34** erhalten werden, die über einen zweiten, basenkatalysierten Ringschluss zu den Sexterrylenbisimide **35** und **36** führten. **35** konnte im Gegensatz zum **S-19**-Analogon nicht vollständig von den Ausgangsmaterialien abgetrennt werden. Die gelang jedoch mit **36**. Beide Farbstoffe sind sehr schwer löslich, jedoch konnte **36** mit siedendem Chloroform aufgereinigt werden. In warmen Chlorbenzol kann das Absorptionsmaximum bei 945 nm im NIR detektiert werden. **36** ist ein feinpulveriger, schwarzgrauer Feststoff, welcher gelöst im warmen Chlorbenzol farblos erscheint (Abbildung 119).



Abbildung 119: 36 in einer D4-Fritte.

Durch Einarbeitung von Organo-Nanopartikel in technische Kunststoffe konnten Kunststoffproben mit verschiedenen Dotierungsgraden erfolgreich dargestellt werden. Organo-Nanopartikel lassen sich sowohl in Kunststoffe wie Delrin[®] bei hohen Temperaturen und mittels Kneten einarbeiten und bleiben in ihren spektroskopischen Eigenschaften intakt als auch durch Einpolymerisation von Organo-Nanopartikeln in PS und PMMA. Es konnte festgestellt werden, dass sich die Partikel homogen im Kunststoff verteilen und es zu keinen unerwünschten Wechselwirkungen kommt. Des Weiteren konnten Minimalkonzentrationen zur Dotierung erarbeitet werden, welche zuverlässige Detektionen der Fluoreszenz der Marker zulassen und bei denen der Werkstoff noch keine auffällige chromophortypische Färbung erhält.

Im Rahmen von Fluoreszenzmessungen farbstoffdotierter, technischer Kunststoffe Delrin[®], Luran[®] und Ultramid[®] konnte eine starke Eigenfluoreszenz festgestellt werden, die natürlich auch bei nativen Proben auftritt. Diese sind für die jeweiligen Kunststoffe charakteristisch und lassen sich spektroskopisch voneinander diskriminieren.

Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten erfolgten Fluoreszenzlebensdauermessungen der Autofluoreszenz der technischen Kunststoffe Delrin[®], Luran[®] und Ultramid[®] bei denen so unterschiedliche, konstante Abklingzeiten τ ermittelt werden konnten (Abbildung 120), dass es möglich ist, technische Kunststoffe auf Grund ihrer Eigenfluoreszenz und insbesondere ihrer Fluoreszenzlebensdauer voneinander zu unterscheiden und hierauf aufbauend sortenrein zu recyceln. Durch Einbringen von n Markern in Kunststoffen eröffnen sich $2^n - 1$ Möglichkeiten einer Codierung des Materials. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass die Molekularumgebung durch

Kunststoffe Einfluss auf die Fluoreszenzabklingzeit der eingearbeiteten Marker ausübt. Zudem konnte eine hohe Reproduzierbarkeit dieser Messmethode mit Standardabweichungen von maximal 0.07 ns nachgewiesen werden. Dadurch konnte eine neue und universelle Methode zum Recycling von Kunststoffen erarbeitet werden.

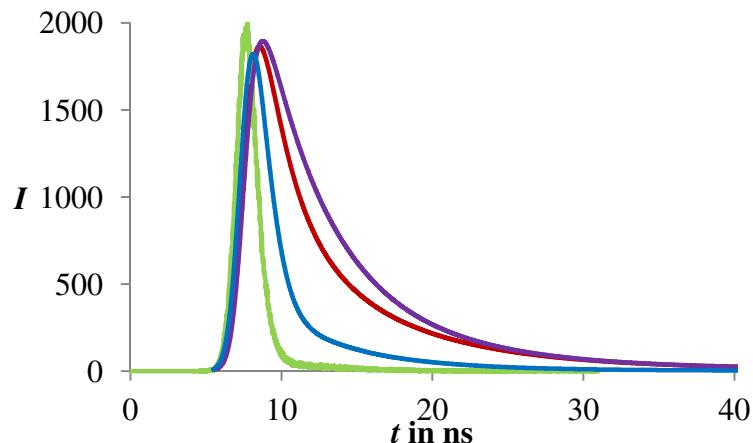


Abbildung 120: Gefittete Fluoreszenzabklingspektren von Delrin (blau), Luran (lila), und Ultramid (rot) und Anregungspuls der Lampe bei 365 nm (grün).

Über Fluoreszenzlebensdauermessungen konnten sogar die chemisch ähnlichen Polyethylene LDPE, HDPE und UHDPE voneinander diskriminiert werden. Dies führte in Kooperation mit *Schlücker*^[121] zu einer erweiterten Detektionsmethode, bei der durch Aufteilung der Abklingkurve in definierte monoexponentielle Anteile die technischen Proben noch feiner abgestuft voneinander unterschieden werden konnten. Die gleiche Methode konnte auf weitere, technisch relevante Kunststoffe wie PC, PS, PMMA, PET und dem Silicon Tectosil angewandt werden. Zudem lassen sich Verunreinigungen durch Fremdstoffen in Werkstoffen erkennen, die dadurch einem effizienteren Recycling zugeführt werden können.

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeines

4.1.1. Arbeitstechnik

Bei Arbeiten unter Vakuum wurde die zweistufige Drehschieberpumpe *RZ-2* der Firma Vaccubrand verwendet mit einem Arbeitsdruck von mindestens $1 \cdot 10^{-3}$ mbar. Sofern nötig wurden Glasgeräte im Feinvakuum mit einem Heißluftgebläse bei 650 °C ausgeheizt und anschließend mit Inertgas befüllt. Als Inertgase wurden Stickstoff der Reinheit 5.0 oder Argon der Reinheit 4.8 verwendet. Verwendete Lösungsmittel wurden unter reduziertem Druck an Rotationsverdampfern der Firmen Heidolph oder Büchi im Membranpumpen-Vakuum bei mindestens 1 mbar entfernt. Die Einwaage der verwendeten Substanzen erfolgte an einer Analysewaage *PG503* der Firma Mettler Toledo mit einer Genauigkeit von ± 0.1 mg. Zudem stehen eine Feinwaage mit einer Genauigkeit von ± 1 mg sowie eine Ultra-Mikro-Waage mit einer Genauigkeit von ± 0.0002 mg für quantitative UV/Vis-Spektren zur Verfügung.

4.1.2. Verarbeitung und Einschmelzen von Polymeren

Einzuschmelzende Marker (Farbstoffe, Organo-Nanopartikel) wurden an der Ultra-Mikro-Waage abgewogen und anschließend in einer genau definierten Menge an Lösemittel (vorzugsweise Chloroform) gelöst. Die genau erforderliche Menge an Marker (in ppm) wurde durch Pipettieren der entsprechenden Menge an Maßlösung und Überführen der Maßlösung in den Schmelzreaktor realisiert. Dort wurde die Markerlösung und das entsprechende Polymer vermischt und bis zur vollständigen Verdampfung des Lösemittels stehen gelassen. Zum Einschmelzen von Farbstoffmarkern in Polymeren wurden als Schmelzreaktor Schnappdeckelgläschchen mit einem Durchmesser von 25 mm hergenommen. Zum Erhitzen des Polymermaterials wurde ein Heißluftgebläse verwendet, welcher gemäß dem Schmelzpunkt des Stoffes einstellbar ist. Als Rührwerk wurde ein Akkuschrauber mit einem Metallbohrer mit einem Durchmesser von 10 mm verwendet. Nach dem Einschmelzen wird das noch heiße Polymer sofort in flüssigem Stickstoff gekühlt.

4.1.3. Verarbeitung der PET-Flaschen zur Fluoreszenzlebensdauermessung

Industriell aufgearbeitete PET-Flakes zum Recycling der Firma Inter Recycling GmbH

Die Flaschen durchlaufen folgende Verfahrensschritte: Sortierung der Flaschen in klar und bunt, Magnetabscheider, Zerkleinerung in der Nassmühle, Zyklon zur Etikettentrennung, Vormaischbecken, Heißwäsche mit Trennstufe Kappen aus Polyolefin, mechanischer Trockner, thermischer Trockner, Allmetallabscheider, optische Endkontrolle mit NIR. Gewaschen wird mit Wasser, versetzt mit 3 % NaOH sowie einem Waschmittel der Deutschen Novochem (Reach-konform) bei 85 °C.

Verarbeitung Cola PET-Flaschen

PET-Flaschen der Marke Coca-Cola® wurden mit heißem Wasser und Seife ausgewaschen, mit heißem Wasser nachgespült und getrocknet. Je eine Flasche wurden einmal mit Diesel und einmal mit Motoröl zu 1/3 aufgefüllt und eine Woche einwirken gelassen. Anschließend wurden die beiden Flaschen entleert, auseinandergeschnitten und ein Teil der benetzten PET-Proben für die Messung direkt verwendet und der andere Teil weiter aufgereinigt. Die Reingung erfolgte zuerst mit manuellem Abwischen mit Stofftüchern. Danach wurden die PET-Schnitzen in einer Mischung aus 3 % NaOH-Lösung (100 mL) und 15 % Natriumdodecylsulfat-Lösung (50 mL) unter Rühren in einem Kolben 2 h bei 85 °C gewaschen. Zuletzt wurden die Prüfkörper mit Stoffpapier, Luftdruck und über Nacht bei 60 °C getrocknet.

4.1.4. Aufbereitung von Organo-Nanopartikel für MALDI

Die ONP werden in Chloroform gelöst. Matrixlösung: 15 mg IAA, 0.2 mg AgTFA, 200 µL THF (reinst). Beide Lösungen werden 1:1 vermischt und 1 µL auf das Target auftragen mittels dried-droplet Methode. Die Messungen erfolgen im Reflektor-Modus positiv bzw negativ.

4.1.5. Reinigungsmethoden für die synthetisierten Farbstoffe und Organo-Nanopartikel

Dünnschichtchromatographie

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

Säulenchromatographie

Für die präparative Trennung der Substanzgemische wurden Glassäulen mit verschiedenem Durchmesser und unterschiedlicher Länge eingesetzt. Als stationäre Phase wurde Geduran *Kieselgel 60* der Firma Merck mit einer Korngröße von 0.063–0.200 µm oder neutrales Aluminiumoxid *Brockmann I* der Firma Acros Organics mit einer Korngröße von 50–200 µm verwendet.

Aufreinigung der Organonanopartikel

Für die Trennung der Organo-Nanopartikel von den nicht umgesetzten Markern, Monomeren und weiteren Nebenprodukten wurden die ONP vollständig in Toluol bei Raumtemperatur gelöst und anschließend mit Methanol gefällt. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt bis der Überstand farblos blieb. Die Überstände wurden jeweils abdekantiert und das ONP bei 70 °C getrocknet.

4.1.6. Analytik und verwendete Geräte

Kernresonanzspektroskopie

Die Aufnahme der NMR-Spektren wurden an den Geräten *Varian Mercury 200* (200 MHz), *Varian Vnmrs 300* (300 MHz), *Varian Inova 400* (400 MHz), *Varian Vnmrs 400* (400 MHz), *Bruker Avance III HD 400 MHz* (400 MHz) *Varian Vnmrs 600* (600 MHz) und *Bruker Avance III HD* mit Cryo-Kopf 800 MHz (800 MHz) durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden, soweit nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur

aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebungen δ erfolgt in ppm bezogen auf Tetramethylsilan (TMS) als externen Standard. Die Kopplungskonstante J wird in Hz angegeben. Die Auswertung der Spektren erfolgte durch die Software *MestReNova Ver. 6.0.2-5475*. Für die Multiplizitäten der Spinkopplungen wurden folgende Abkürzungen verwendet: Singulett (s), Dublett (d), Triplet (t), Quartett (q) und Multiplett (m).

Massenspektrometrie

EI-Messungen wurden an einem *Finnigan MAT 95* durchgeführt. Messungen bei Niederauflösung erreichten etwa 1000 u. Die Probenaufgabe erfolgte bei Direktinsertions-Proben (DIP/EI) sowie bei Direktverdampfungs-Proben (DEP/EI) über Direkteinlass mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV. Für EI Spektrenvergleiche diente die NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library 05. Für FAB-Messungen wurden durch Beschuss mit 8 kV schnellen Xenon Atomen und in 2-Nitrobenzylalkohol (NBA) oder Glycerin (G) als Matrix auf einem Kupfer-Target ionisiert. MALDI-Messungen wurde an einem Bruker Daltonics Autoflex II Flugzeit Massenspektrometer mit einem Stickstoff-Laser der Wellenlänge 337 nm und Anthracen (AT) als Matrix durchgeführt.

IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden mit einem *BX II FT-IR* Spektrometer mit ATR-Einheit aufgenommen. Angegeben werden die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ der Absorptionsmaxima in cm^{-1} und die Intensität der Absorption. Die Aufnahme und Auswertung der Spektren erfolgte durch die Software *PE-Spectrum* der Firma Perkin Elmer. Für die qualitative Auswertung der Banden wurden folgenden Abkürzungen verwendet: sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w), sehr schwach (vw), breit (br).

UV/VIS-Spektroskopie und Fluoreszenzspektroskopie

UV/VIS-Spektren wurden mit einem *Varian Cary 5000*, Fluoreszenzspektren mit einem *Cary Eclipse* aufgenommen. Die Aufnahme und Auswertung der Spektren erfolgt mittels der Programme *Varian Cary WinUV 3.0* und *Cary Eclipse 1.1*. Angegeben werden die Wellenlänge der Absorptionsmaxima in nm, die Absorption und das

Lösungsmittel. Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute erfolgt nach der Betriebsanweisung zur Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten^[126].

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunktbestimmung erfolgte an einem Büchi 535 Meltingpoint und einem Stewart Scientific SMP10.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Proben wurden mit einer Konzentration von 2-3 mg in 1 mL absoluten THF gemessen. Die Trennung erfolgte über einer Säule mit Füllmaterial der Porengrößen 300 Å und 500 Å. Die Flussrate betrug $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Verwendet wurde die Anlage GPCmax VE-2001 der Firma Viscotek mit einer integrierten HPLC-Pumpe. Als Detektor diente ein Viskositätsdetektor 270 Dual Detector und ein Refraktionsdetektor (VE-3580). Die Detektoren werden bei der Messung bei 35 °C betrieben. Die universelle Kalibrierung erfolgte mit Polystyrolstandards der Firma Viscotek.

Dynamic Light Scattering

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

Elektronenmikroskopie

Die Proben wurden auf einem *Jeol JSM-6500F* mit EDX-Detektor und Inca-Software: Oxford Instruments aufgenommen.

Thermogravimetrische Analyse und Differential Scanning Calorimetry

Thermogravimetrische Analysen wurden auf einem Netzsch STA 440 C TG/DSC mit einer Heizrate von 1 K min^{-1} bis maximal 900 °C unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Fluoreszenzlebensdauer

Fluoreszenzlebensdauerspektren wurden mit einem Edinburgh Instruments CD 900 mit der Lichtquelle Edinburgh Instruments nF 900 aufgenommen. Ebenso wurde ein PicoQuant FluoTime 300 verwendet. Als Lichtquelle diente ein PicoQuant PicoHarp 300 gesteuerter PC-405-Laser mit 0.4 mW Leistung bei einer Pulsfrequenz von 20 MHz und einer Emissionswellenlänge von 403 nm. Die erhaltenen Spektren wurden mit der Software FluoFit von Picoquant ausgewertet. Messungen von Kunststoffen (PE, PET, Tectosil, PS, PMMA, PC) werden gemäß der Messmethode nach *Schlücker*^[121] durchgeführt.

Elementaranalytik

Die molekulare Zusammensetzung der zu charakterisierenden Verbindungen wurden an einem *vario EL cube* der Firma Elementar analysiert.

4.1.7. Chemikalien und Lösungsmittel

Für Synthesen wurden Lösungsmittel in technischer Qualität verwendet. In absoluter Form wurden sie nach gängigen Methoden dargestellt.^[127] Chemikalien wurden über die Firmen Merck/VWR, Fluka, Acros, Alfa Aeser, BASF, Sigma-Aldrich, Riedel-de-Haen bezogen.

1-Hexylheptylamin und 1-Nonyldecylamin wurden nach einer Standardvorschrift synthetisiert und gereinigt.^[128]

Arbeitskreisinterne Verbindungen wurden wie folgt erhalten: 3-Amino-1,2-propandiol wurde von Armin Pfreintner^[114], 2-Aminomethyl-2-pentylheptyl-1-ol, 2-Aminomethyl-2-octyldecyl-1-ol von Ulrike Ritter^[113], S-13-TBI von Alexander Hofer^[87], 4-PTIE von Tanja Schmid^[70] bezogen.

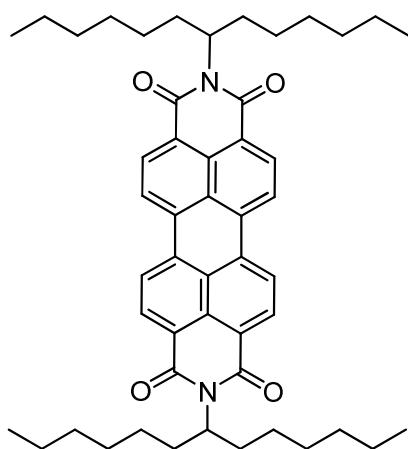
Kunststoffe: Tectosil-Granulat und –Film von der Firma Wacker Chemie AG. PC-Platte und PETG-Platte (Fa. Quinn), sowie PE-HD-Platte (Fa. Simona) von der Firma König erhalten. PMMA-Granulat von Acros, PS-Granulat von Aldrich, PE-LD von Aldrich/Janssen und PE-UHD-Platte von Werkstatt LMU.

4.2. Synthese von Perylen-Farbstoffen

4.2.1. Synthesen von Vorstufen und Synthese neuer Markertypen

4.2.1.1. *N,N'-Bis(1-hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid*

(6)^[56]



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid **4** (5.12 g, 13.1 mmol) und 1-Hexylheptylamin (6.04 g, 30.3 mmol) werden in 18 g Imidazol auf 140 °C erhitzt und 3 h gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 2 M HCl abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und anschließend im Trockenschrank bei 110 °C über Nacht getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel. Das Produkt wird im Grobvakuum bis zur Trockene eingeengt, in wenig Chloroform gelöst und mit MeOH gefällt. Der erhaltene Feststoff wird anschließend bei 110 °C über Nacht getrocknet. Es entsteht ein roter Feststoff.

Ausbeute: 6.80 g (74 %).

Schmelzpunkt: 157 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.60.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2922$ (m), 2854 (m), 1921 (vw), 1697 (s), 1656 (s), 1593 (s), 1578 (s), 1506 (w), 1482 (vw), 1458 (m), 1433 (m), 1404 (m), 1377 (m), 1351 (m), 1332 (s),

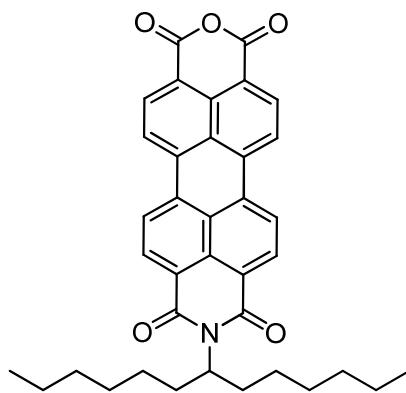
1251 (m), 1207 (w), 1173 (m), 1122 (w), 1106 (w), 1021 (w), 959 (w), 849 (w), 808 (m), 744 (m), 725 (w), 663 cm^{-1} (vw) .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃/TMS, 600 MHz): δ = 0.82 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 12 H, 4 \times CH₃), 1.17–1.39 (m, 32 H, 16 \times CH₂), 1.82–1.90 (m, 4 H, 2 \times β -CH₂), 2.20–2.29 (m, 4 H, 2 \times β -CH₂), 5.14–5.21 (m, 2 H, 2 \times NCH), 8.62–8.75 ppm (m, 8 H, 8 \times CH_{per}).

MS (DEP/EI): m/z (%) = 754.5 (76) [M^+], 573.3 (45) [$M^+ - \text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{N}_1$], 391.1 (100) [$M^+ - \text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$].

HRMS (C₅₀H₆₂N₂O₄): Ber. m/z : 754.4710 $\Delta = 0.0011$ mmu
Gef. m/z : 754.4721.

4.2.1.2. *N*-(1-Hexylheptyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid (8)^[77]



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarboxylic acid-3,4:9,10-bisimide (**6**) (5.57 g, 7.38 mmol) wird in 80 mL *tert*-Butylalkohol dispergiert und auf 100 °C erhitzt, bis eine homogene Lösung vorliegt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend mit feinem Kaliumhydroxid-Pulver (85 %) (1.97 g, 35.1 mmol) versetzt und genau 12 min bei 100°C gerührt. Anschließend wird die dunkelrote Lösung mit 90 mL einer 1:1 Mischung aus Eisessig und 2 M HCl abgebrochen und das Produkt ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit 2 M HCl und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110 °C über Nacht getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform zur Entfernung des Edukts

und der Nebenprodukte. Anschließend wird mit Chloroform/Eisessig im Verhältnis 10:1 das Produkt eluiert. Man erhält einen roten Feststoff.

Ausbeute: 2.32 g (62 %).

Schmelzpunkt: >250 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform:Eisessig 10:1): 0.80.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.22.

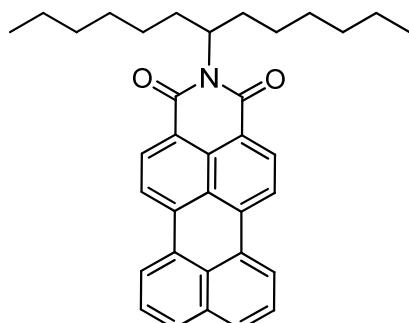
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924 (m), 2855 (m), 2364 (vw), 1768 (s), 1731 (m), 1698 (s), 1657 (s), 1592 (s), 1505 (w), 1455 (m), 1404 (m), 1353 (m), 1314 (s), 1266 (w), 1246 (m), 1199 (w), 1176 (w), 1139 (w), 1123 (m), 1012 (s), 863 (w), 807 (m), 776 (w), 752 (w), 735 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃/TMS, 600 MHz): δ = 0.83 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 6 H, 2 \times CH₃), 1.18–1.37 (m, 16 H, 8 \times CH₂), 1.82–1.90 (m, 2 H, β -CH₂), 2.20–2.28 (m, 2 H, β -CH₂), 5.15–5.21 (m, 1 H, NCH), 8.64–8.75 ppm (m, 8 H, 8 \times CH_{per}).

MS (DEP/EI): m/z (%) = 573.3 (35) [M⁺], 391.0 (100) [M⁺ - C₃₁H₅N₁].

HRMS (C₃₇H₃₅NO₅): Ber. m/z : 573.2515 $\Delta = 0.0007$ mmu
Gef. m/z : 573.2508.

4.2.1.3. *N-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4-dicarbonsäureimid (13)*^[83]



N-(1-Hexylheptyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid (8)

(1.00 g, 1.74 mmol) wird zusammen mit pulvrigem elementarem Kupfer (0.11 g, 1.74 mmol) und CuCl (0.69 g, 7.00 mmol) in 130 mL 3-Picolin aufgeschlämmt. Anschließend wird der Ansatz unter Argonatmosphäre 12 h auf 165 °C erhitzt. Die Reaktion wird mit 2 M HCl abgebrochen und der Niederschlag mit 2 M HCl und Wasser gewaschen und abfiltriert. Die Auftrennung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform. Es wird ein tiefroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.61 g (70 %).

Schmelzpunkt: 166 °C.

R_f(Kieselgel, Chloroform): 0.85.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3055 (vw), 2955 (m), 2923 (s), 2854 (m), 1926 (vw), 1727 (vw), 1686 (s), 1645 (vs), 1592 (s), 1572 (s), 1499 (w), 1483 (vw), 1465 (m), 1408 (w), 1392 (w), 1374 (m), 1351 (vs), 1319 (m), 1292 (s), 1267 (m), 1244 (s), 1211 (m), 1173 (m), 1137 (m), 1106 (m), 1072 (w), 1038 (w), 960 (w), 925 (w), 908 (vw), 883 (vw), 859 (w), 837 (m), 809 (vs), 752 (vs), 725 (m), 668 cm⁻¹ (vw) .

¹H-NMR (CDCl₃/TMS, 600 MHz): δ = 0.83 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.19–1.40 (m, 16 H, 8 x CH₂), 1.81–1.92 (m, 2 H, β -CH₂), 2.21–2.32 (m, 2 H, β -CH₂), 5.16–5.23 (m, 1 H, NCH), 7.58 (t, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 2 H, 2 × CH_{per}), 7.85 (d, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 2 H, 2 × CH_{per}), 8.33 (d, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2 H, 2 × CH_{per}), 8.36 (d, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 2 H, 2 × CH_{per}), 8.52 ppm (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 2 H, 2 × CH_{per}).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}) = 483 (1.00), 506 nm (0.98).

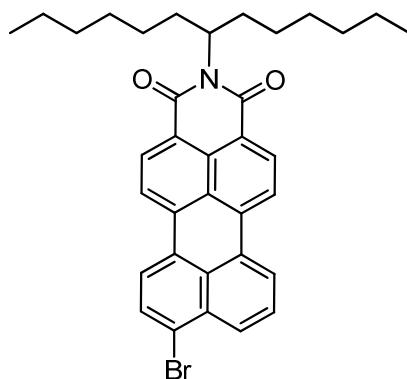
Fluoreszenz (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 483$ nm): (I_{rel}) = 539 (1.00), 581 nm (0.83).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 483$ nm; E_{483 nm/1 cm} = 0.0266; Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$.

MS (DEP/EI): m/z (%) = 503.3 (22) [M^+], 418.2 (1) [$M^+ - C_{29}H_{25}NO_2$], 321.1 (100) [$M^+ - C_{22}H_{11}O_2N_1$], 277.1 (9) [$M^+ - C_{22}H_{13}$].

HRMS (C₃₅H₃₇NO₂): Ber. m/z : 503.2824 $\Delta = 0.0008$ mmu
Gef. m/z : 503.2816.

4.2.1.4. *9-Bromo-N-(1-hexylheptyl)perylen-3,4-dicarboximid (26)*^[87]



N-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4-dicarbonsäureimid (**13**) (0.56 g, 1.0 mmol) wird in 50 mL Chloroform gelöst und bei 40 °C unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird Brom (0.07 mL, 1.5 mmol) hinzugegeben. Nach 2 h wird das Reaktionsgemisch mit Natriumthiosulfat-Lösung versetzt um das überschüssige Brom zu vernichten. Die Suspension wird gegen Chloroform ausgeschüttelt, die organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Chloroform anschließend unter Grobvakuum entfernt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Laufmittel. Das Produkt wird bis zur Trockene destillativ eingeengt, in wenig Chloroform gelöst und mit MeOH gefällt. Der erhaltene Feststoff wird anschließend bei 110 °C getrocknet. Es wird ein roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.49 g (84 %).

Schmelzpunkt: 166 °C.

R_f(Kieselgel, Chloroform): 0.87.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3055$ (vw), 2954 (w), 2922 (m), 2854 (m), 1930 (vw), 1689 (s), 1647 (vs), 1591 (s), 1577 (m), 1498 (w), 1456 (w), 1409 (w), 1392 (w), 1374 (w), 1351 (vs), 1293 (m), 1244 (s), 1213 (w), 1203 (w), 1173 (m), 1137 (vw), 1106 (w), 1048 (vw), 962 (vw), 925 (vw), 859 (vw), 838 (W), 810 (m); 804 (s), 751 (vs), 724 (w), 686 (w), 668 cm^{-1} (vw) .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 600 MHz): $\delta = 0.84$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.18–1.46 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.84–1.94 (m, 2 H, CH_2), 2.21–2.32 (m, 2 H, CH_2), 5.12–5.23 (m, 1 H, CH_{pery}), 7.39 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 1 H, CH_{pery}), 7.54 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 1 H, CH_{pery}), 7.70 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 1 H, CH_{pery}), 7.89 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 1 H, CH_{pery}), 7.95 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 1 H, CH_{pery}), 7.99 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{pery}}$), 8.30–8.43 ppm (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{pery}}$).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 483$ (0.99), 508 nm (1.00).

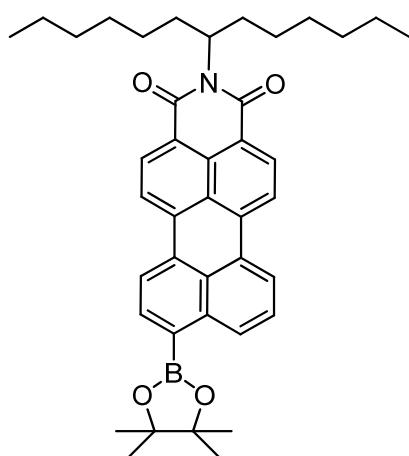
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 483$ nm): $(I_{\text{rel}}) = 539$ (1.00), 579 nm (0.82).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 483$ nm; $E_{483 \text{ nm}/1\text{cm}} = 0.0367$; Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.98$.

MS (DEP/EI): m/z (%) = 582.3 (5) [$M\text{H}^+$], 581.2 (14) [M^+], 400.0 (25) [$M^+ - \text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{NO}_2^{79}\text{Br}_1$], 321.1 (100) [$M^+ - \text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{NO}_2$].

HRMS ($\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{NO}_2^{79}\text{Br}$): Ber. m/z : 581.1929 $\Delta = 0.0003$ mmu
Gef. m/z : 581.1926.

4.2.1.5. *N*-(1-Hexylheptyl)-9-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-
perylene dicarboximide (28)^[87]



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss werden *N*-(1-Hexylheptyl)-9-bromoperylen-3,4-dicarboximid (26) (0.39 g, 0.67 mmol), Bis(pinacolato)diboron (0.22 g, 0.87 mmol) und Kaliumacetat (0.20 g, 2.0 mmol) in 10 mL trockenem Dioxan gelöst. Anschließend wird $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$ (0.03 g, 0.041 mmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung 19 h bei 70 °C unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt wird anschließend im Vakuum vom Dioxan befreit. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Pentan im Verhältnis 4:1. Das Produkt wird destillativ bis zur Trockene eingeengt, in wenig Chloroform gelöst und mit MeOH gefällt. Der erhaltene Feststoff wird anschließend bei 110 °C getrocknet. Es entsteht ein roter Feststoff.

Ausbeute: 0.100 g (25 %).

Schmelzpunkt: 180 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.80.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2953$ (m), 2924 (m), 2856 (w), 1689 (s), 1651 (s), 1615 (w), 1591 (s), 11576 (m), 1508 (w), 1459 (w), 1411 (w), 1377 (w), 1351 (s), 1329 (vs), 1272 (w), 1246 (m), 1207 (w), 1170 (w), 1137 (m), 1115 (m), 1068 (w), 1049 (w), 967 (w), 860 (m), 839 (w), 823 (w), 808 (vs), 776 (w), 763 (m), 750 (m), 725 (w), 712 (w), 699 (m), 681 (w), 666 cm^{-1} (w).

¹H-NMR (CDCl₃/TMS, 600 MHz): δ = 0.82 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.18–1.38 (m, 16 H, 10 × CH₂), 1.47 (s, 12 H, 4 × CH₃), 1.82–1.89 (m, 2 H, CH₂), 2.22–2.30 (m, 2 H, CH₂), 5.15–5.23 (m, 1H, NCH), 7.64 (t, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 1 H, CH_{pery}), 8.17 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1 H, CH_{pery}), 8.33–8.44 (m, 4 H, CH_{pery}), 8.53–8.57 (m, 2 H, CH_{pery}), 8.84 ppm (d, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, 1 H, CH_{pery}).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}) = 489 (0.95), 514 nm (1.00).

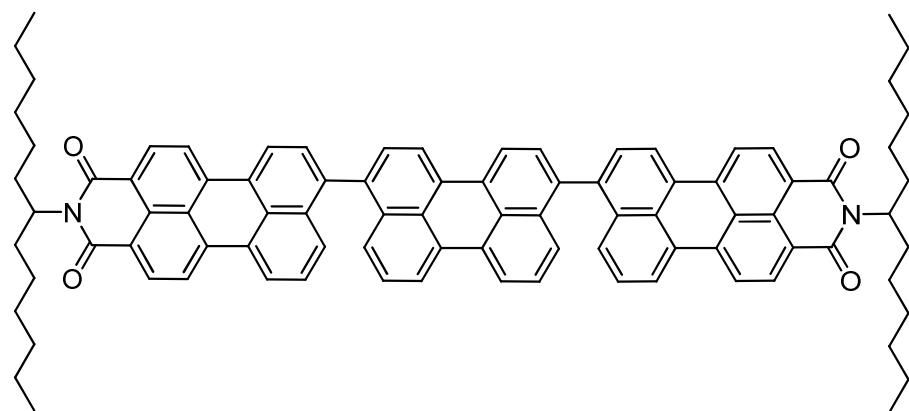
Fluoreszenz (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 489$ nm): (I_{rel}) = 546 (1.00), 585 nm (0.81).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 489$ nm; $E_{489 \text{ nm}/1 \text{ cm}} = 0.0145$; Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.91$.

MS (DEP/EI): m/z (%) = 629.4 (45) [M⁺], 447.2 (100) [M⁺ - C₂₈H₂₂BNO₄].

HRMS (C₄₁H₄₈NO₄¹¹B): Ber. m/z : 629.3676 $\Delta = 0.0007$ mmu
Gef. m/z : 629.3669.

4.2.1.6. Perylen-3,10-bis[N-(1-hexylheptyl)perylen-3,4-dicarboximid (31)^[87]



Es werden *N*-(1-Hexylheptyl)-9-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-perylendicarbonsäureimid (**28**) (0.30 g, 0.48 mmol), 1,4-Dibromnaphthalin (**30**) bzw. 3,10-Dibromperylen (0.098 g, 0.24 mmol) und Kaliumcarbonat (0.20 g, 1.48 mmol) in einer Mischung aus Toluol (10 mL), Wasser (5 mL) und Ethanol (0.5 mL) mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.028 g, 0.024 mmol) als Katalysator gelöst. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei 80 °C unter Rückfluss erhitzt und anschließend das Lösungsmittel mit dem Rotationsverdampfer abgedampft. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Toluol als Laufmittel. Das Produkt wird destillativ bis zur Trockene eingeengt und der erhaltene Feststoff wird bei 110 °C getrocknet. Es wird ein roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.098 g (33 %).

Schmelzpunkt: >300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.72.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2921$ (m), 2853 (m), 1690 (s), 1648 (s), 1590 (s), 1570 (s), 1502 (w), 1453 (w), 1408 (w), 1391 (w), 1348 (s), 1290 (w), 1242 (m), 1171 (w), 1104 (w), 1047 (w), 842 (w), 810 (s), 751 (s), 723 (w), 616 cm^{-1} (w).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 266$ (0.67), 500 (0.71), 527 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 501$ nm): (I_{rel}) = 599 nm (1.00).

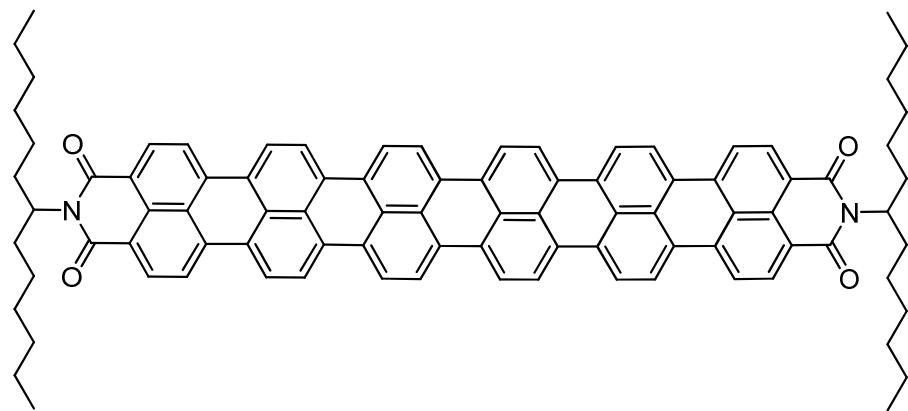
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 501$ nm; $E_{501 \text{ nm}/1 \text{ cm}} = 0.169$; Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.84$.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1255.6 (6) [MH^+].

MS (FAB⁻): m/z (%): 1255.6 (4) [MH^+].

HRMS (C₉₀H₈₂N₂O₄): Ber. m/z : 1254.6275 $\Delta = 0.0067$ mmu
Gef. m/z : 1254.6342.

4.2.1.7. *N,N'-(1-Hexylheptyl)sexterrylen-3,4:17,18-tetracarboximid (35)*



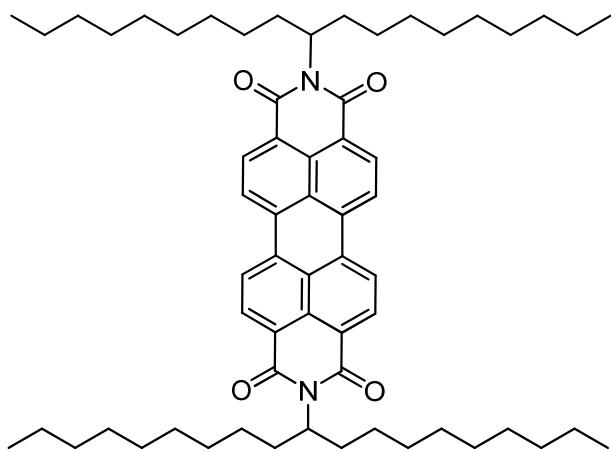
Unter Luft- und Feuchtigkeitsauschluss werden 8,8'-(Perylen-3,10-diyl)bis(2-(1-hexylheptyl)-1H-benzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isoquinolin-1,3(2H)-dion) **31** (0.020 g, 0.016 mmol) in 3.5 mL Dichlormethan gelöst. Zu dieser Reaktionsmischung wird anschließend in Nitromethan (0.5 mL) gelöstes Eisen(III)chlorid (0.018 g, 0.11 mmol) getropft und der Ansatz für 18 h bei 40 °C gerührt. Das Produkt wird anschließend destillativ unter Vakuum von Dichlormethan und Nitromethan befreit und das Rohprodukt mit 2 M HCl und Wasser gewaschen und bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet. Nach dem ersten Ringschluss wird das Rohprodukt **33** sofort unter Luft- und Feuchtigkeitsauschluss mit Kaliumcarbonat (0.011 g, 0.080 mmol) in 0.1 mL Ethanolamin 16 h bei 130 °C unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die schwarze, viskose Reaktionsmischung über eine Fritte gegossen und das schwarze Filtrat mehrfach mit 2 M HCl und Wasser gewaschen. Anschließend wird das Produkt mit Aceton und Chloroform gewaschen und über Nacht mit Hilfe einer Soxhlet-Extraktion mit dem Lösemittel Chloroform bei 90 °C gereinigt. Es wird ein schwarzgrauer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.007 g (35 %)

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}) = 548 (0.37), 728 (1.00), 939 nm (0.49).

MS (MALDI-TOF): m/z (%): 1250.54 (100) [M^+].

4.2.1.8. 2,9-Bis-(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9-def,6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (7)^[57]



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebis anhydrid (4) (13.5 g, 34.5 mmol) und 1-Nonyldecylamin (23.5 g, 82.7 mmol) werden in Imidazol auf 140 °C erhitzt und 4 h gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 2 M HCl abgebrochen und der Farbstoff damit ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und anschließend im Trockenschrank bei 110 °C über Nacht getrocknet. Das Rohprodukt wurde als roter Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel. Das Produkt wird bis zur Trockene mit dem Rotationsverdampfer destillativ eingeengt, in wenig Chloroform gelöst und mit MeOH gefällt. Der erhaltene Feststoff wird anschließend bei 110 °C über Nacht getrocknet und bildet einen roten Feststoff.

Ausbeute: 21.4 g (67 %).

Schmelzpunkt: 100-101 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.84.

¹H-NMR (CDCl₃/TMS, 600 MHz): δ = 0.82 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 12 H, 4 \times CH₃), 1.13–1.38 (m, 64 H, 32 \times CH₂), 1.82–1.90 (m, 4 H, 2 \times β -CH₂), 2.20–2.28 (m, 4 H, 2 \times β -CH₂), 5.15–5.22 (m, 2 H, 2 \times NCH), 8.57–8.71 ppm (m, 8 H, 8 \times CH_{per}).

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%): 922.7 (48) [M⁺], 657.3 (36) [M⁺- C₄₃H₄₉N₂O₄], 389.9 (100)

$[M^+ - C_{24}H_{10}N_2O_4]$.

HRMS (C₄₃H₄₇O₄N₂):

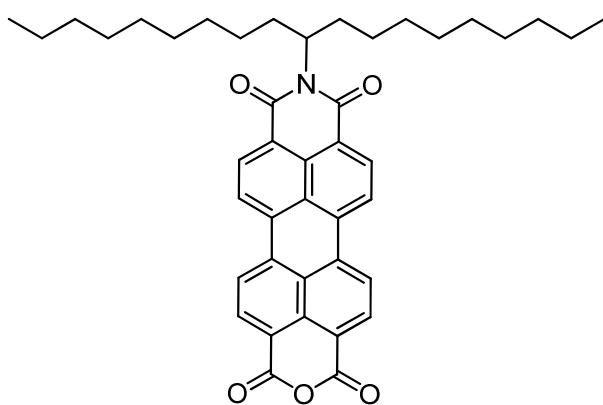
Ber. m/z : 922.6588;

$\Delta = 0.0069$

Gef. m/z : 922.6519.

4.2.1.9. *N-(1-Nonyldecyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid*

(9)^[77]



N,N'-Bis(1-nonyldecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (7) (21.4 g, 23.2 mmol) wird in 430 mL *tert*-Butylalkohol aufgeschlämmt und auf 100 °C erhitzt, bis eine homogene Lösung vorliegt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend mit feinem Kaliumhydroxid (85 %) (6.50 g, 116 mmol) versetzt und genau 12 min bei 100 °C gerührt. Im Anschluss wird die dunkelrote Lösung mit 160 mL einer 1:1 Mischung aus Eisessig und 2 M HCl abgebrochen und das Produkt ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit 2 M HCl und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110 °C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform und anschließend mit Chloroform/Eisessig im Verhältnis 19:1. Es wird ein roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 11.4 g (75 %).

Schmelzpunkt: >250 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.10.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃/TMS, 600 MHz): δ = 0.83 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$) 1.13–1.38 (m, 28 H, $14 \times \text{CH}_2$), 1.83–1.91 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.19–2.28 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.13–5.24 (m, 1 H, NCH), 8.60–8.82 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{pery}}$).

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%): 657.3 (31) [M^+], 530.2 (2) [$M^+ - \text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_1\text{O}_5$], 391.0 (100) [$M^+ - \text{C}_{24}\text{H}_9\text{N}_1\text{O}_5$].

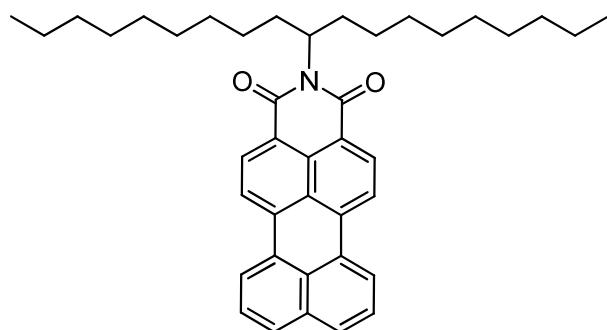
HRMS (C₄₃H₄₇O₅N₁):

Ber. m/z : 657.3454;

$\Delta = 0.0006$

Gef. m/z : 657.3448.

4.2.1.10. *N*-(1-Nonyldecyl)perylen-3,4-dicarbonsäureimid (**14**)^[83,87]



N-(1-Nonyldecyl)-3,4,9,10-perylenetetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid (**9**) (11.4 g, 17.3 mmol) wird zusammen mit pulvrigem elementarem Kupfer (1.1 g, 17.3 mmol) und CuCl (6.84 g, 69.1 mmol) in 750 mL 3-Picolin aufgeschlämmt. Anschließend wird der Ansatz unter Argonatmosphäre 16 h auf 165 °C erhitzt. Die Reaktion wird mit 2 M HCl abgebrochen und der Niederschlag mit 2 M HCl und Wasser gewaschen und abfiltriert. Die Auftrennung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform. Es wird ein tiefroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 8.66 g (85 %).

Schmelzpunkt: 147 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/iso-Hexan 3:1): 0.79.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2954$ (m), 2919 (s), 2850 (m), 1696 (m), 1650 (s), 1593 (m), 1569 (m), 1498 (w), 1464 (w), 1404 (s), 1374 (w), 1353 (s), 1291 (m), 1242 (m), 1211 (w), 1169.4 (m), 1138 (w), 1113 (w), 1083 (w), 1044 (w), 970 (w), 892 (w), 855 (w), 846 (w), 839 (m), 811 (s), 767 (m), 762 (m), 753 (s), 721 (w), 667 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 600 MHz): $\delta = 0.83$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.14–1.37 (m, 28 H, 14 $\times \text{CH}_2$), 1.80–1.89 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.20–2.30 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.15–5.23 (m, 1 H, NCH), 7.61 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{pery}}$), 7.88 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{pery}}$), 8.38 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{pery}}$), 8.40 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{pery}}$), 8.50–8.61 ppm (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{pery}}$).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 265$ (1.0), 483 (0.91), 507 nm (0.91).

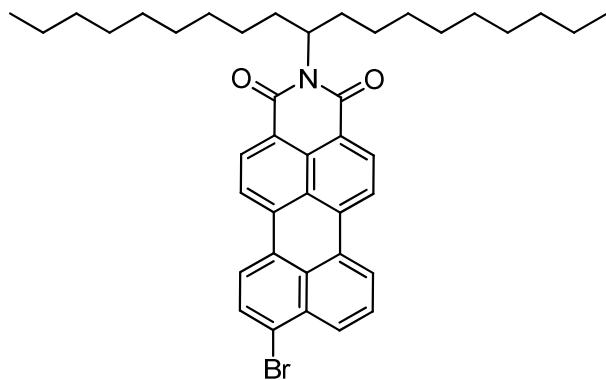
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 483$ nm): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 540$ (1.0), 581 nm (0.84).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 483$ nm, $E_{483 \text{ nm/1 cm}} = 0.0252$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.93$.

MS (DEI $^+$ /70 eV): m/z (%): 588.4 (10) [$M\text{H}^+$], 587.4 (22) [M^+], 460.2 (1) [$M^+ - \text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{N}_1\text{O}_2$], 321.1 (100) [$M^+ - \text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{N}_1\text{O}_2$], 277.1 (6) [$M^+ - \text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{N}_1$].

HRMS ($\text{C}_{41}\text{H}_{49}\text{O}_2\text{N}_1$): Ber.: m/z : 587.3763; $\Delta = 0.0001$
Gef.: m/z : 587.3762.

4.2.1.11.9-Bromo-N-(1-nonyldecyl)perylene-3,4-dicarboximid (27)^[86]



N-(1-Nonyldecyl)perylen-3,4-dicarbonsäureimid (**14**) (8.66 g, 14.7 mmol) wird in 860 mL Chloroform gelöst und bei 40 °C unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird Brom (1.64 mL, 32.0 mmol) hinzugegeben. Nach 3 h wird das Reaktionsgemisch mit Natriumthiosulfat-Lösung versetzt um das überschüssige Brom zu vernichten. Die Suspension wird gegen Chloroform ausgeschüttelt, die organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Chloroform anschließend unter Grobvakuum entfernt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Laufmittel. Das Produkt wird bis zur Trockene destillativ eingeengt, in wenig Chloroform gelöst und mit MeOH gefällt. Der erhaltene Feststoff wird anschließend bei 110 °C getrocknet. Es wird ein roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 8.00 g (82 %).

Schmelzpunkt: 125 °C.

R_f(Kieselgel, Chloroform): 0.89.

R_f(Kieselgel, Chloroform/iso-Hexan 1:1): 0.40.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3055 (vw), 2953 (w), 2920 (m), 2851 (m), 1690 (s), 1649 (vs), 1616 (w), 1591 (s), 1579 (m), 1563 (w), 1522 (vw), 1497 (w), 1463 (w), 1454 (w), 1409 (w), 1391 (w), 1373 (w), 1349 (s), 1295 (w), 1246 (m), 1214 (w), 1202 (w), 1171 (m), 1139 (w), 1112 (w), 1045 (w), 970 (w), 920 (w), 860 (vw), 837 (w), 816 (m), 803 (s), 750 (s), 721 (w), 685 (w), 665 cm⁻¹ (vw).

¹H-NMR (CDCl₃/TMS, 600 MHz): δ = 0.83 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 6 H, 2×CH₃), 1.15–1.40 (m, 28 H, 14×CH₂), 1.81–1.90 (m, 2 H, CH₂), 2.20–2.30 (m, 2 H, CH₂), 5.14–5.23 (m, 1H, NCH), 7.67 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 1 H, CH_{perylene}), 7.86 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 1 H, CH_{perylene}), 8.15 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 1 H, CH_{perylene}), 8.25 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 1 H, CH_{perylene}), 8.32 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 1 H, CH_{perylene}), 8.37 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 1 H, CH_{perylene}), 8.41 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 1 H, CH_{perylene}), 8.50–8.61 ppm (m, 2 H, 2 × CH_{perylene}).

^{13}C -NMR (CDCl₃/TMS, 100 MHz): δ = 165.21, 164.16, 136.33, 134.47, 133.07, 131.09, 131.32, 130.89, 130.13, 129.99, 129.95, 129.79, 129.43, 129.30, 129.25, 128.23, 128.15, 127.15, 127.07, 126.41, 126.08, 124.32, 123.72, 123.67, 120.80, 120.53, 120.30, 54.63, 32.56, 32.01, 29.73, 29.72, 29.70, 29.43, 27.15, 22.90, 14.24 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}) = 265 (0.99), 484 (0.95), 509 nm (1.00).

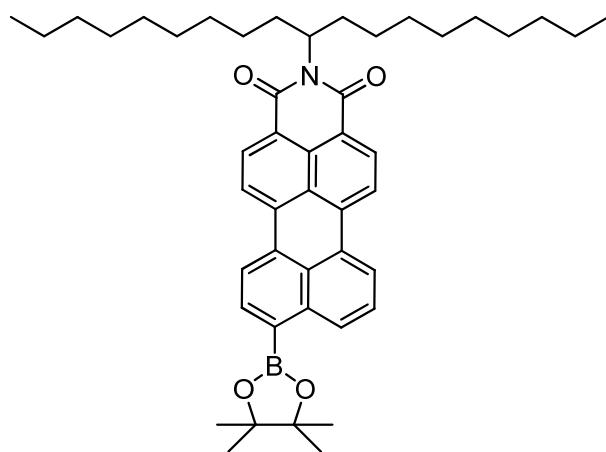
Fluoreszenz (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 484$ nm): (I_{rel}) = 540 (1.00), 582 nm (0.85).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 484$ nm; $E_{484 \text{ nm}/1 \text{ cm}} = 0.0367$; Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.87$.

MS (DEP/EI): m/z (%) = 666.3 (12) [M H^+], 665.3 (24) [M $^+$], 400.8 (100) [M $^+$ - C₂₂H₁₀N₁O₂Br].

HRMS (C₄₁H₄₈NO₂⁷⁹Br): Ber. m/z : 665.2868 $\Delta = 0.0005$ mmu
Gef. m/z : 665.2873.

4.2.1.12. *N*-(1-Nonyldecyl)-9-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-
perylenedicarbonsäureimid (29)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsauschluss werden *N*-(1-Nonyldecyl)-9-bromoperylen-3,4-dicarboximid (27) (8.00 g, 12.0 mmol), Bis(pinacolato)diboron (3.96 g, 15.6 mmol) und

wasserfreies Kaliumacetat (3.52 g, 36.0 mmol) in 120 mL trockenem und dreifach destilliertem Dioxan gelöst. Anschließend wird $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$ (0.44 g) hinzugegeben und die Reaktionsmischung 19 h bei 70 °C unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt wird anschließend im Vakuum vom Dioxan befreit. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Isohexan im Verhältnis 3:1. Das Produkt wird destillativ bis zur Trockene eingeengt, in wenig Chloroform gelöst und mit MeOH gefällt. Der erhaltene rote Feststoff wird anschließend bei 110 °C getrocknet.

Ausbeute: 4.40 g (52 %).

Schmelzpunkt: 165 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.80.

R_f (Kieselgel, Chloroform/*iso*-Hexan 3:1): 0.77.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921 (m), 2852 (m), 1687 (s), 1650 (s), 1615 (w), 1590 (s), 1576 (m), 1507 (w), 1481 (w), 1459 (w), 1419 (w), 1411 (w), 1376 (w), 1350 (s), 1328 (vs), 1271 (w), 1246 (m), 1206 (w), 1166 (w), 1137 (m), 1114 (m), 1068 (w), 1048 (w), 965 (w), 858 (m), 839 (w), 821 (vw), 808 (m), 775 (vw), 763 (w), 750 (m), 721 (w), 699 (m), 681 (w), 619 (w), 581 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃/TMS, 600 MHz): δ = 0.83 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 6 H, 2 \times CH₃), 1.13–1.39 (m, 28 H, 10 \times CH₂), 1.46 (s, 12 H, 4 \times CH₃), 1.79–1.90 (m, 2 H, CH₂), 2.21–2.30 (m, 2 H, CH₂), 5.15–5.23 (m, 1 H, NCH), 7.64–7.69 (m, 1 H, CH_{pery}), 8.18 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 1 H, CH_{pery}), 8.40–8.47 (m, 4 H, CH_{pery}), 8.51–8.63 (m, 2 H, CH_{pery}), 8.86 ppm (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 1 H, CH_{pery}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃/TMS, 100 MHz): δ = 165.36, 164.38, 138.20, 137.48, 137.37, 136.96, 136.87, 136.41, 132.18, 132.02, 131.92, 131.71, 131.37, 131.21, 130.03, 129.25, 127.93, 127.39, 126.77, 123.60, 122.64, 120.92, 120.39, 84.36, 54.54, 32.56, 32.00, 29.71, 29.43, 27.13, 25.14, 22.80, 14.25 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 265 (1.0), 485 (0.93), 506 nm (0.94).

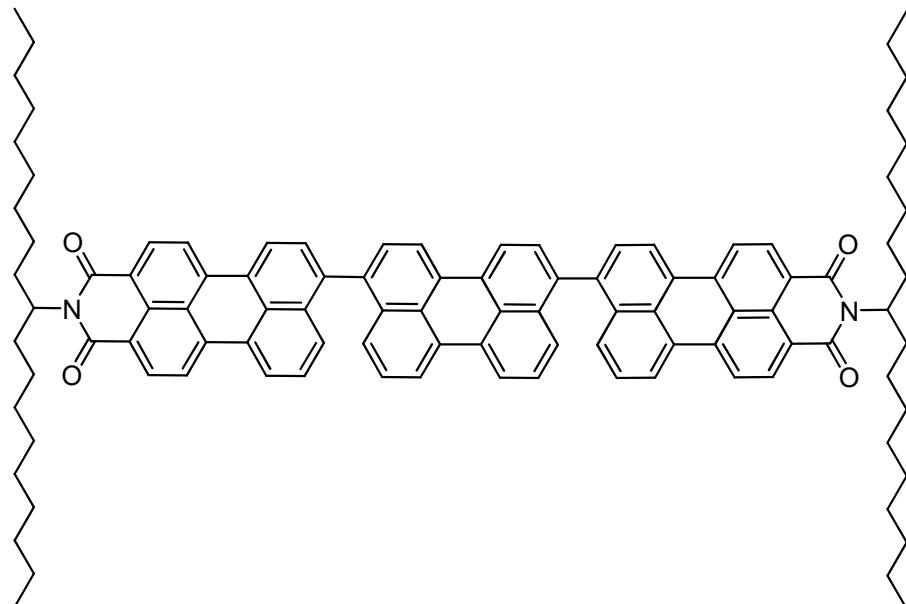
Fluoreszenz (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 489$ nm): (I_{rel}) = 541 (1.00), 579 nm (0.92).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 489$ nm; $E_{489 \text{ nm}/1 \text{ cm}} = 0.0145$; Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.88$.

MS (DEP/EI): m/z (%) = 713.5 (55) [M^+], 587.4 (11) [$M^+ - C_{41}H_{49}N_1O_2$], 447.2 (100) [$M^+ - C_{28}H_{22}N_1O_2B$], 321.1 (52) [$M^+ - C_{22}H_{11}N_1O_2$].

HRMS (C₄₇H₆₀NO₄¹¹B): Ber. m/z : 713.4615 $\Delta = 0.0002$ mmu
Gef. m/z : 713.4617.

4.2.1.13. Perylen-3,10-bis[N-(1-nonyldecyl)perylen-3,4-dicarboximid (32)]



Es werden *N*-(1-Nonyldecyl)-9-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-perylenedicarbonsäureimid (**29**) (2.00 g, 2.80 mmol), 3,9-Dibromperylen bzw. 3,10-Dibromperylen (**30**) (0.58 g, 1.40 mmol) und Kaliumcarbonat (1.16 g, 8.41 mmol) in einer Mischung aus Toluol (115 mL), Wasser (57 mL) und Ethanol (6 mL) mit Pd(PPh₃)₄ (0.16 g, 0.14 mmol) als Katalysator gelöst. Die Reaktionsmischung wird 24 h

bei 80 °C unter Rückfluss erhitzt und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgedampft. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Toluol als Laufmittel. Das Produkt wird destillativ bis zur Trockene eingeengt und der erhaltene rote Feststoff wird bei 110 °C getrocknet.

Ausbeute: 0.40 g (20 %).

Schmelzpunkt: >300 °C.

R_f (Kieselgel, Toluol): 0.62.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2920 (m), 2850 (m), 1691 (s), 1650 (s), 1590 (m), 1571 (m), 1502 (w), 1455 (w), 1407 (w), 1388 (w), 1348 (s), 1291 (w), 1243 (m), 1189 (w), 1169 (w), 1108 (w), 1045 (w), 898 (w), 840 (w), 824 (w), 810 (s), 752 (s), 720 (w), 669 (w), 655 (w), 618 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃/TMS, 600 MHz): δ = 0.84 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 12 H, 4×CH₃), 1.15–1.37 (m, 56 H, 28×CH₂), 1.82–1.93 (m, 4 H, 2×CH₂), 2.22–2.33 (m, 4 H, 2×CH₂), 5.15–5.25 (m, 2H, 2×NCH), 7.29–7.85 (m, 12 H, CH_{pery}), 8.21–8.74 ppm (m, 16 H, CH_{pery}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃/TMS, 100 MHz): δ = 165.28, 165.27, 141.54, 140.48, 138.01, 137.65, 136.93, 134.06, 133.90, 133.80, 132.13, 131.62, 131.52, 131.33, 130.12, 130.08, 129.76, 129.70, 129.68, 129.30, 129.28, 129.18, 128.99, 128.94, 128.92, 128.41, 128.39, 128.37, 127.45, 127.29, 127.18, 126.74, 126.72, 125.44, 123.87, 123.44, 123.24, 120.99, 120.61, 120.48, 120.33, 120.23, 54.61, 32.61, 32.03, 29.85, 29.73, 29.44, 27.20, 22.82, 21.61, 14.25 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}) = 501 (0.82), 524 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 501$ nm): (I_{rel}) = 660 nm (1.00).

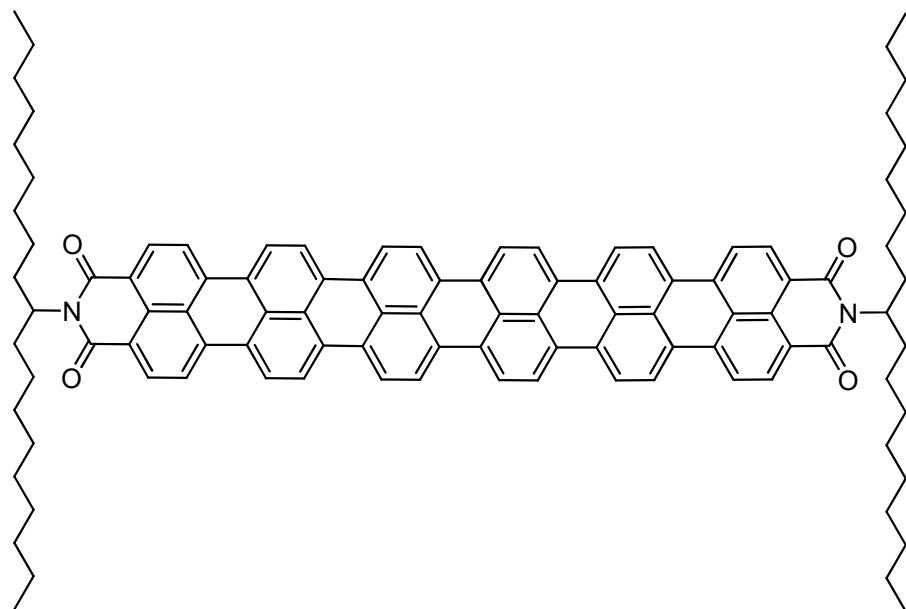
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 501$ nm; $E_{501 \text{ nm}/1 \text{ cm}} = 0.0963 \text{ cm}^{-1}$;
Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.57$.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1423.95 (5) [MH^+], 1173.6 (5) [M^+ - C₈₄H₇₂N₂O₄], 891.3 (3) [M^+ - C₆₄H₃₀N₂O₄].

MS (FAB⁻): m/z (%): 1423.9 (10) [MH^+], 1172.8 (16) [M^+ - C₈₄H₇₂N₂O₄].

HRMS (C₁₀₂H₁₀₆N₂O₄): Ber. m/z : 1422.8153 $\Delta = 0.0126$ mmu
Gef. m/z : 1422.8027.

4.2.1.14. *N,N'-(1-Nonyldecyl)sexterrylen-3,4:17,18-tetracarboximid (36)*



Unter Luft- und Feuchtigkeitsauschluss werden 8,8'-(Perylen-3,10-diyl)bis(2-(1-Nonyldecyl)-1H-benzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isoquinolin-1,3(2H)-dion) **32** (0.34 g, 0.24 mmol) in 6.5 mL Dichlormethan gelöst. Zu dieser Reaktionsmischung wird anschließend in Nitromethan (1.3 mL) gelöstes Eisen(III)chlorid (0.27 g, 1.67 mmol) getropft und der Ansatz nun 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wird anschließend destillativ unter Vakuum von Dichlormethan und Nitromethan befreit und das Rohprodukt mit 2 M HCl und Wasser gewaschen und bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet. Nach dem ersten Ringschluss wird das Rohprodukt **34** sofort unter Luft- und Feuchtigkeitsauschluss mit Kaliumcarbonat (0.26 g, 1.92 mmol) in 6.8 mL Ethanolamin 18 h bei 130 °C unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die

schwarze, viskose Reaktionsmischung über eine Fritte gegossen und das schwarze Filtrat mehrfach mit 2 M HCl und Wasser gewaschen. Anschließend wird das Produkt mit Aceton und Chloroform gewaschen und über Nacht mit Hilfe einer Soxhlet-Extraktion mit dem Lösemittel Chloroform bei 90 °C gereinigt. Es wird ein feinpulveriger, schwarzgrauer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.120 g (32 %)

Schmelzpunkt: >300 °C.

R_f(Kieselgel, Chloroform): 0.00. (keine weiteren Nebenprodukte detektierbar)

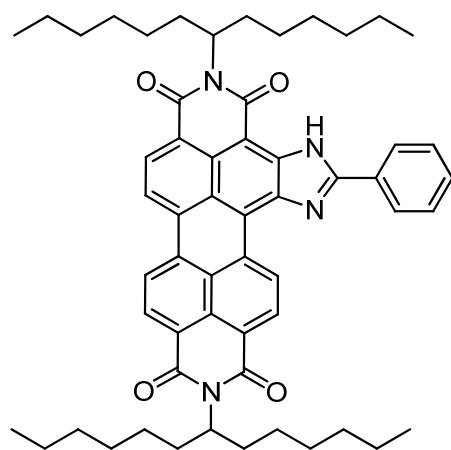
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2918$ (s), 2850 (s), 2376 (m), 1631 (w), 1575 (w), 1385 (w), 1095 (m), 801 cm^{-1} (m).

UV/Vis (Chlorbenzol, T = 70°C): $\lambda_{\max} (E_{\text{rel}}) = 768$ (0.32), 852 (0.43), 945 nm (1.00).

UV/Vis (H₂SO₄): $\lambda_{\max} (E_{\text{rel}}) = 1073$ (0.69), 1135 nm (1.00).

MS (MALDI-TOF): m/z (%): 1418.0 (100) [MH^+].

4.2.1.15.2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**10**)^[80]



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid **6** (2.00 g, 2.65 mmol) und frisches feines Natriumamid (2.00 g, 51.3 mmol) werden in 250 mL Benzonitril suspendiert und auf 165 °C erhitzt. Währenddessen verfärbt sich die entstandene Lösung blau. Nach 3 h wird das Reaktionsgemisch wieder abgekühlt und mit einem 1:1-Gemisch aus 2 M HCl und Chloroform (300 mL) ausgeschüttelt. Im Feinvakuum wird das Benzonitril destillativ entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird in Chloroform aufgenommen, filtriert und säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan im Verhältnis 3:1 als Eluent gereinigt. Nach Fällung mit Methanol wird ein dunkelvioletter, metallisch glänzender Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.62 g (70.1 %).

Schmelzpunkt: >250 °C.

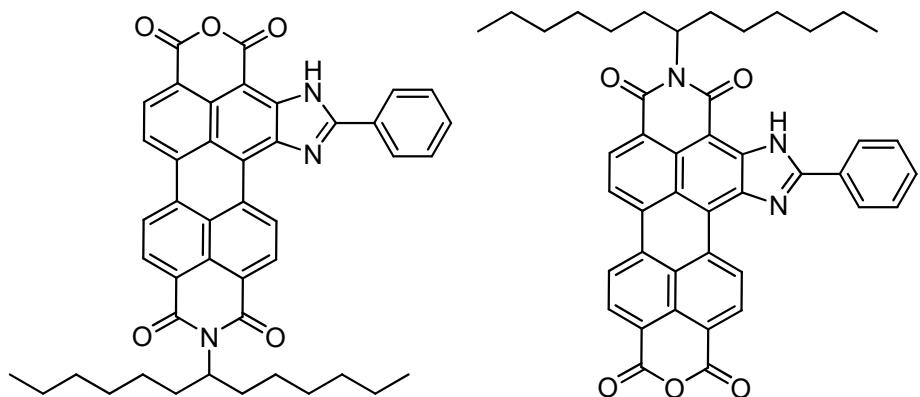
***R*_f(Kieselgel, Chloroform):** 0.86.

¹H-NMR (CDCl₃/TMS, 600 MHz): δ = 0.78–0.89 (m, 12 H, 4 × CH₃), 1.15–1.44 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.82–1.98 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 2.20–2.38 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 5.15–5.32 (m, 2 H, α-CH), 7.66–7.71 (m, 3 H, 3 × CH_{aryl}), 8.36 (s br., 2 H, 2 × CH_{aryl}), 8.59–8.85 (m, 6 H, 6 × CH_{pery}), 10.79 (d, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 1 H; CH_{pery}), 11.55 ppm (s, 1 H, N-H).

MS (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%) = 871.5 (50) [M⁺H⁺], 870.5 (79) [M⁺], 689.3 (19) [M⁺-C₄₄H₄₀O₄N₄], 506.1 (100) [M⁺-C₃₁H₁₄O₄N₄], 390.1 (23) [M⁺-C₂₄H₁₀O₄N₂].

HRMS (C₅₇H₆₆N₄O₄): Ber. *m/z*: 870.5084 Δ = 0.0007 mmu
Gef. *m/z*: 870.5091.

4.2.1.16. Einseitige Verseifung von 2-11-(1-Hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**11a**) unter Bildung von (**11b**)^[80]



2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon **11a/b** (1.49 g, 1.70 mmol) wird in 175 mL *tert*-Butanol suspendiert und 1 h bei 110 °C bis zur vollständigen Lösung gerührt. Nach der Zugabe von Kaliumhydroxid 85% (2.80 g, 50.0 mmol) wird 5 h lang bei 110 °C unter Rückfluss gekocht. Anschließend wird die Lösung abgekühlt, die Reaktion mit 2 M HCl (100 mL) gestoppt und der ausfallende Farbstoff abfiltriert und bei 110 °C im Trockenschränk getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform/Methanol im Verhältnis 50:1 als Eluent. Es entsteht ein dunkellila, metallisch glänzender Feststoff.

Ausbeute: 0.217 g (19 %).

Schmelzpunkt: >250 °C.

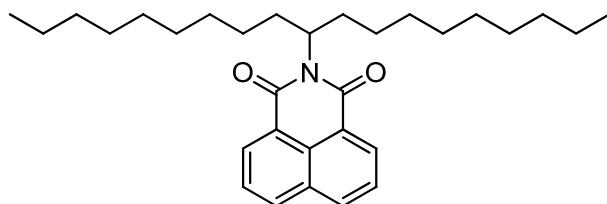
R_f (Kieselgel/Chloroform:Methanol 50:1): 0.50.

¹H-NMR (CDCl₃/TMS, 600 MHz): δ = 0.85 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6 H, 2 \times CH₃), 1.19–1.48 (m, 16 H, 8 \times CH₂), 1.94–2.05 (m, 2 H, 2 \times β -CH), 2.27–2.36 (m, 2 H, 2 \times β -CH), 5.15–5.31 (m, 1 H, α -CH₂), 7.63–7.75 (m, 3 H, 3 \times CH_{aryl}), 8.20 (s br., 2 H, 2 \times CH_{aryl}), 8.36–8.42 (s, 3 H, 3 \times CH_{pery}), 8.47 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 1 H, CH_{pery}), 8.52–8.62 (m, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 1 H, CH_{pery}), 10.41 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 1 H, CH_{pery}), 11.33 ppm (s, 1 H, NH).

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 690.3 (26) [MH⁺], 689.3 (56) [M⁺], 507.1 (100) [M⁺ - C₃₁H₁₅O₄N₄].

HRMS (C₄₄H₃₉N₃O₅): Ber. m/z : 689.2890 Δ = 0.0008 mmu
Gef. m/z : 689.2882.

4.2.1.17.2-(1-Nonyldecyl)benzo[de]isochinolin-1,3-dion (**18**)^[87]



1-Nonyldecylamin (7.12 g, 25.1 mmol) und 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid (5.00 g, 25.2 mmol) werden in 12 g Ethylenglykol auf 160 °C erhitzt. Nach 16 h wird die Reaktion mit 2 M HCl beendet. Die Lösung wird zweimal mit CHCl₃ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden im Grobvakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatografisch über Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch CHCl₃/Isohexan (1:1). Es entsteht eine gelblich ölige Flüssigkeit.

Ausbeute: 4.67 g (40 %).

R_f (Kieselgel, Chloroform/Isohexan): 0.80.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954 (m), 2921 (s), 2852 (m), 1701 (s), 1660 (s), 1628 (m), 1589 (s), 1514 (w), 1465 (m), 1434 (w), 1397 (m), 1372 (m), 1339 (s), 1236 (s), 1200 (w), 1176

(w), 1150 (w), 1093 (w), 1071 (w), 1027 (w), 967 (w), 879 (w), 845 (w), 820 (w), 780 (s), 721 (m), 696 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.83 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.11–1.39 (m, 28 H, 14 × CH₂), 1.76–1.88 (m, 2 H, β -CH₂), 2.16–2.29 (m, 2 H, β -CH₂), 5.12–5.22 (m, 1 H, α -CH), 7.75 (dd, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2 H, 2 × CH_{arom}), 8.19 ppm (dd, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, 2 H, 2 × CH_{arom}), 8.58 ppm (s br., 2 H, 2 × CH_{arom}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 165.60, 164.50, 133.63, 131.72, 131.63, 130.94, 128.50, 127.06, 54.59, 32.54, 31.98, 29.84, 29.66, 29.40, 27.07, 27.78, 14.23 ppm.

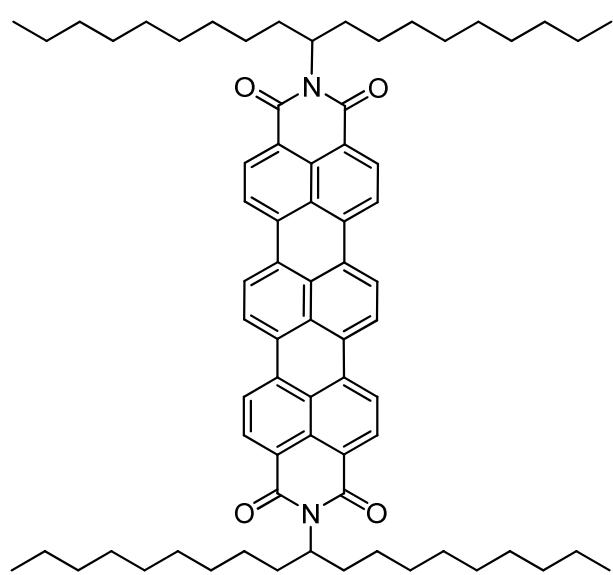
MS (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%): 463.3 (8) [M⁺], 198.1 (100) [M⁺ - C₁₂H₈N₁O₂].

HRMS (C₃₁H₄₅NO₂):

Ber. *m/z*: 463.3450; Δ = 0.0001

Gef. *m/z*: 463.3449.

4.2.1.18.2,11-Bis(1-nonyldecyl)benzo[13,14]pentapheno[3,4,5-def:10,9,8-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**19**)^[86]



Unter Luft- und Feuchtigkeitsauschluss (Argon-Atmosphäre) wird Kalium-*tert*-butanolat (1.51 g, 13.4 mmol) unter Vakuum mehrfach sorgfältig ausgeheizt. Anschließend wird 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene (2.78 g, 22.3 mmol) zugegetropft und das Gemisch 1 h bei 130 °C gerührt. In einem weiteren Kolben wird **14** und **18** vereinigt und unter Argon in wenig trockenem Toluol gelöst. Die Lösung wird über einem Zeitraum von ca. 15 min dem Reaktionsgemisch bei 130 °C zugetropft. Dabei wird beobachtet, daß die Lösung sich von Rot nach Blau färbt. Der Ansatz wird weitere 3 h bei 130 °C gerührt und nach Abkühlen mit 2 M HCl (200 mL) abgebrochen.

Das Gemisch wird mit Chloroform (3 × 100 mL) ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Eluent. Es wird ein dunkelblauer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.236 g (15 %).

Schmelzpunkt: >208 °C.

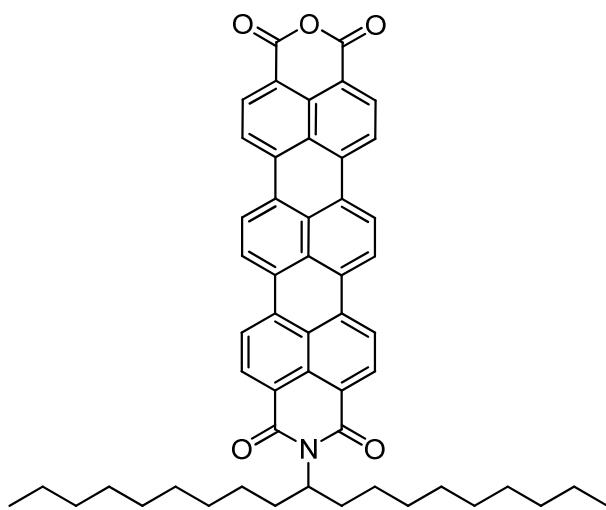
R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.69.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954 (m), 2920 (vs), 2851 (s), 1691 (s), 1646 (vs), 1585 (vs), 1574 (m), 1505 (w), 1456 (m), 1420 (w), 1379 (s), 1353 (vs), 1324 (m), 1303 (m), 1251 (m), 1206 (m), 1171 (w), 1144 (w), 1111 (w), 1695 (w), 1025 (w), 963 (w), 859 (w), 851 (w), 840 (w), 806 (s), 791 (w), 749 (m) 720 (w), 694 (w), 680 cm^{-1} (w).

¹H-NMR (CDCl₃/TMS, 600 MHz): δ = 0.83 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.13–1.38 (m, 56 H, 28 × CH₂), 1.83–1.91 (m, 4 H, 2 × β -CH), 2.19–2.28 (m, 4 H, 2 × β -CH), 5.13–5.24 (m, 2 H, 2 α -CH₂), 7.99 (s br., 4 H, 4 × CH_{terry}), 8.06 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 4 H, 4 × CH_{terry}), 8.36–8.45 ppm (m, 4 H, 4 × CH_{terry}).

MS (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%) = 1046.9 (28) [M⁺], 781.4 (21) [M⁺ - C₅₃H₅₂N₂O₄], 514.1 (100) [M⁺ - C₃₄H₁₄O₄N₂].

4.2.1.19. *11-(1-Nonyldecyl)-1H-benzo[13,14]isochromeno[6',5',4':8,9,10]pentapheno[3,4,5-def]isochinolin-1,3,10,12(11H)-tetraon (20)*^[87]



2,11-Bis(1-nonyldecyl)benzo[13,14]pentapheno[3,4,5-def:10,9,8-d'e'f]diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon **19** (0.235 g, 0.224 mmol) wird in *tert*-Butanol (10mL) unter Argonatmosphäre auf 110 °C erhitzt. Nach 1 h Rühren wird feines 85 % Kaliumhydroxid-Pulver (0.294 g, 4.49 mmol) zugegeben und 20 min unter Rückfluss erhitzt. Danach wird ein Gemisch aus 2 M HCl/Eisessig im Verhältnis 1:1 (100mL) zugegeben. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abgesaugt, mit 2 M HCl und Wasser gewaschen und bei 110 °C im Trockenschränk getrocknet. Das Produkt wird durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit dem Laufmittel Chloroform gereinigt. Anschließend wird das Produkt mit dem Lösemittelgemisch Chloroform/Eisessig im Verhältnis 20:1 von der Säule eluiert. Nach Entfernen des Lösemittels wird das Produkt im Trockenschränk bei 110 °C getrocknet. Es wird ein blauer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 41 mg (24 %).

Schmelzpunkt: >250 °C.

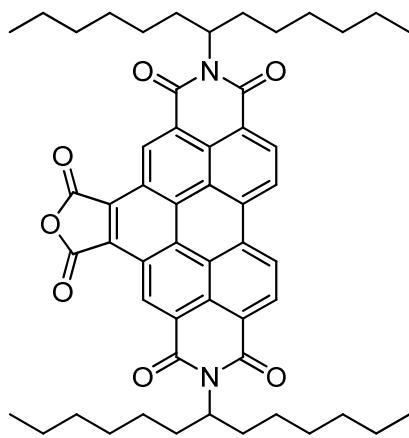
***R*_f (Kieselgel/Chloroform: Methanol 10:1):** 0.26.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2919 (vs), 2850 (s), 1765 (m), 1726 (w), 1694 (s), 1651 (s), 1585 (vs), 1504 (w), 1462 (w), 1377 (s), 1354 (s), 1303 (s), 1261 (m), 1211 (w), 1146 (w), 1130 (w), 1095 (m), 1016 (m), 849 (m), 808 (s), 751 (w), 738 (w) 722 (w), 693 cm^{-1} (w).

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 781.4 (19) [M^+], 516.1 (100) [M^+ - $\text{C}_{34}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_1$], 443.1 (14) [M^+ - $\text{C}_{33}\text{H}_{15}\text{O}_2$].

HRMS (C₅₃H₅₁N₁O₅): Ber. m/z : 781.3767 $\Delta = 0.0009$ mmu
Gef. m/z : 781.3758.

4.2.1.20. *N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (12)*^[81]



N,N'-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) **6** (5.0 g, 6.6 mmol) und Maleinsäureanhydrid (34.1 g, 0.35 mol) werden in einer Schmelze gelöst und auf 140 °C erhitzt. Zum Reaktionsgemisch wird *p*-Chloranil (3.31 g, 13.2 mmol) gegeben und 4 d bei 140 °C unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das abgekühlte, aber immer noch flüssige Reaktionsgemisch in 50.0 mL Aceton dispergiert und auf 250 mL 2 M HCl-Lösung gegossen. Der rotbraune Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abgesaugt und bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch vom Edukt und *p*-Chloranil an Kieselgel mit CHCl₃ gereinigt. Anschließend wird das Produkt mit CHCl₃/Eisessig (19:1) als intensiv gelb fluoreszierende Bande eluiert. Es wird ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.80 g (32 %)

Schmelzpunkt: >250 °C

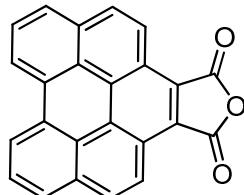
R_f (Kieselgel, CHCl₃/Eisessig 19:1): 0.30.

¹H-NMR (CDCl₃/TMS, 600 MHz): δ = 0.82 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.16–1.48 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.89–2.01 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 2.26–2.41 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 5.26–5.37 (m, 2 H, NCH), 9.27 (d, ³J_{H,H} = 10.7 Hz, 2 H, 2 × CH_{per}), 9.52 (d, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, 2 H, CH_{per}), 10.34 ppm (s, 2 H, CH_{per}).

MS (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%) = 848.4 (53) [M⁺], 667.3 (100) [M⁺ - C₄₅H₃₅O₄N₂].

HRMS (C₅₄H₆₀N₂O₇): Ber. *m/z*: 848.4401 Δ = 0.0017 mmu
Gef. *m/z*: 848.4384.

4.2.1.21. *12-Benzoperylen-1':2'-dicarboxyanhydrid (22)*^[89]



Perylen (1.45 g, 5.75 mmol) wird mit Maleinsäureanhydrid (19.7 g, 201 mmol) vereinigt und auf 210 °C erhitzt. Zur Schmelze wird Chloranil (2.83 g, 11.5 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 20 min bei 210 °C gerührt. Nach Erkalten wird der Ansatz mit 2 M HCl und Wasser gewaschen. Der Feststoff wird über Nacht mit siedendem Chloroform extrahiert, um überschüssiges Perylen und Maleinsäureanhydrid zu entfernen. Abschließend wird das Produkt nochmals mit Diethylether gewaschen und das Produkt bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet. Es entsteht ein gelborangener Farbstoff.

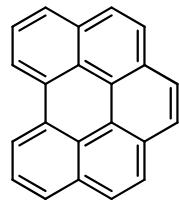
Ausbeute: 1.89 g (95 %).

Schmelzpunkt: >250 °C.

R_f (Kieselgel, CHCl₃): 0.00. (keine weiteren Nebenprodukte detektierbar).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1830$ (m), 1814 (m), 1782 (w), 1763 (m), 1755 (s), 1600 (w), 1583 (w), 1487 (w), 1390 (w), 1330 (w), 1292 (s), 1223, (w), 1181 (s), 1147 (w), 997 (w), 897 (m), 831 (s), 793 (l), 768 (m), 743 (m), 659 cm⁻¹(m).

4.2.1.22. *Benzo[ghi]perylen (23)*^[89]



Unter Luft- und Feuchtigkeitsauschluss (Argon-Atmosphäre) werden Kupfer-Pulver (0.165 g, 2.60 mmol) und CuCl (1.03 g, 10.4 mmol) in 3-Picolin (100 mL) vorgelegt. Dieser Lösung wird **22** (0.900 g, 2.60 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 165 °C 24 h gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde 2 M HCl (200 mL) zugegeben. Der dabei ausgefällte Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen und bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatografisch über Kieselgel mit dem Laufmittel Choloroform gereinigt. Das Produkt wird anschließend mit wenig Chloroform angelöst, mit Methanol gefällt und bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Es wird ein ockerfarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 689 mg (95 %).

Schmelzpunkt: >250 °C.

R_f (Kieselgel, CHCl₃): 0.97.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3042$ (s), 1919 (s), 1790 (s), 1612 (s), 1594 (s), 1509 (s), 1445 (s), 1413 (s), 1390 (s), 1337 (s), 1304 (s), 1259 (s), 1201 (s), 1144 (s), 1128 (s), 963 (s), 894 (s), 842 (w), 810.2 (m), 795 (m), 751 (w), 676 cm^{-1} (s).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃/TMS, 600 MHz): $\delta = 8.04$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 2 H, 2 \times CH_{Pery}), 8.10 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, 2 H, 2 \times CH_{Pery}), 8.15 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, 2 H, 2 \times CH_{Pery}), 8.21 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 2 H, 2 \times CH_{Pery}), 8.37 (s, 2H,), 9.03 ppm (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 2 H, 2 \times CH_{Pery}).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 365.6$ (0.83), 386.4 nm (1.00).

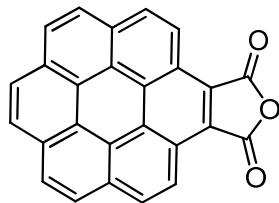
Fluoreszenz (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm): $(I_{\text{rel}}) = 395.8$ (0.27), 407.1 (0.73), 417.6 (0.79), 429.4 (0.60), 726.3 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm, $E_{365 \text{ nm}/1 \text{ cm}} = 0.0658$, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.05$.

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%): 277.1 (25) [M⁺H], 276.1 (100) [M⁺], [M⁺ - C₄₉H₄₂O₆N₃].

HRMS (C₂₂H₁₂):	Ber. m/z : 276.0939	$\Delta = 0.0003$ mmu
	Gef. m/z : 276.0936	

4.2.1.23. Coronen-1:2-dicarboxyanhydrid (24)^[89]

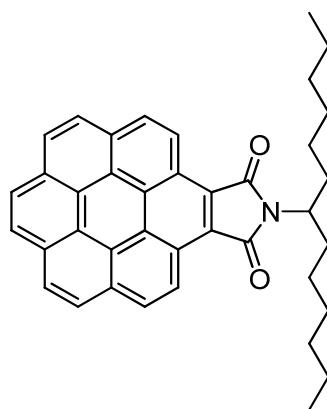


Benzo[ghi]perlylen **23** (0.750 g, 2.98 mmol) und Maleinsäureanhydrid (17) (4.66 g, 47.6 mmol) werden vereinigt und unter Rühren für 45 min auf 190 °C erhitzt. Daraufhin wird Chloranil (1.68 g, 6.84 mmol) hinzugegeben und 24 h bei 190 °C gerührt. Nach

Erkalten wird der Ansatz mit 2 M HCl und Wasser gewaschen. Der so erhaltene Feststoff wurde über Nacht mit siedendem Chloroform extrahiert um überschüssiges Maleinsäureanhydrid zu entfernen. Da der Rückstand nach Trocknen im Trockenschrank bei 110 °C noch Maleinsäureanhydrid enthielt, wurde mit Diethylether und Nitrobenzol gewaschen. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung für die nachfolgenden Schritte verwendet.

Ausbeute: 502 mg (46 %).

4.2.1.24. *N-(1-Hexylheptyl)-3,4-coronendicarboximid (25)*



24 (0.500 g, 1.35 mmol) und 1-Hexylheptylamin (0.325 g, 1.62 mmol) werden in 10 g Imidazol auf 140 °C erhitzt und 4 h gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 2 M HCl abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und anschließend im Trockenschrank bei 110 °C über Nacht getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel. Das Produkt wird im Grobvakuum bis zur Trockene eingeengt, in wenig Chloroform gelöst und mit MeOH gefällt. Der erhaltene Feststoff wird anschließend bei 110 °C über Nacht getrocknet. Es wird ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 243 mg (33 %).

Schmelzpunkt: 217 °C.

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.97.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2919$ (m), 2852 (m), 1749 (m), 1692 (w), 1618 (s), 1497 (s), 1461 (s), 1413 (s), 1389 (m), 1352 (w), 1323 (m), 1144 (s), 1095 (m), 849 (w), 830 (m), 799 (m), 764 (m), 753 (m), 722 (m), 661 cm^{-1} (s).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 400 MHz): $\delta = 0.89$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.27–1.67 (m, 16 H, $2 \times \text{CH}_2$), 1.97–2.11 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_2$), 2.36–2.50 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_2$), 4.48–4.59 (m, 1 H, NCH), 8.22 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{coro}}$), 8.38 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{coro}}$), 8.44 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{coro}}$), 8.48–8.52 (m, 4 H, 4 $\times \text{CH}_{\text{coro}}$), 9.47 ppm (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{coro}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 100 MHz): $\delta = 171.09, 128.78, 128.37, 127.91, 127.12, 126.20, 126.02, 124.28, 124.21, 122.24, 122.12, 120.61, 120.55, 52.51, 33.20, 32.03, 29.41, 27.28, 22.84, 14.25$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 287.6$ (32800), 301.4 (46900), 326.4 (19800), 341.4 (34300), 357.4 (34400), 387.2 (5300), 417.4 (4500), 442.6 (5200), 471.4 nm (6400).

Fluoreszenz ($\text{CHCl}_3, \lambda_{\text{exc}} = 341$ nm): (I_{rel}) = 492.7 nm (1.00).

Fluoreszenz ($\text{CHCl}_3, \lambda_{\text{exc}} = 442$ nm): (I_{rel}) = 490.7 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\text{CHCl}_3, \lambda_{\text{exc}} = 341$ nm, $E_{341 \text{ nm}/1 \text{ cm}} = 0.0618$, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.43$.

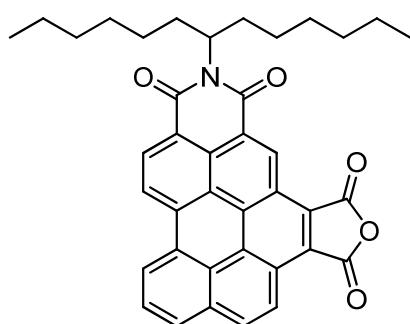
Fluoreszenzlebensdauer ($\text{CHCl}_3, \lambda_{\text{exc}} = 405$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 442$ nm, $c = 0.0156$ mg/mL): $\tau = 7.96$ ns.

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%): 552.3 (35) [$M\text{H}^+$], 551.3 (73) [M^+], 466.2 [M^+ - $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}$], 382.1 [M^+ - $\text{C}_{27}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}$], 369.1 [M^+ - $\text{C}_{26}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$], 298.1 [M^+ - $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_2$], 149.0 [M^+ - $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$].

HRMS (C₃₉H₃₇NO₂): Ber. *m/z*: 551.2824 Δ= 0.0003 mmu
 Gef. *m/z*: 551.2821.

C₃₉H₃₇NO₂ (551.3): Ber.: C 84.90, H 6.76, N 2.54;
 Gef.: C 84.98, H 6.75, N 2.40.

4.2.1.25.*N*-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**15**)^[82]



13 (0.216 g, 0.429 mmol) und Maleinsäureanhydrid (0.673 g, 6.86 mmol) werden auf 140 °C erhitzt. Zum Reaktionsgemisch wird *p*-Chloranil (0.243 g, 0.986 mmol) gegeben und 4 d bei 140 °C unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das abgekühlte, aber immer noch flüssige Reaktionsgemisch in wenig Aceton dispergiert und auf 100 mL 2 M HCl-Lösung gegossen. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abgesaugt und bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch vom Edukt und *p*-Chloranil an Kieselgel mit CHCl₃ gereinigt. Anschließend wird das Produkt mit CHCl₃/Eisessig (19:1) als intensiv gelb fluoreszierende Bande eluiert. Es wird ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.140 g (54 %).

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

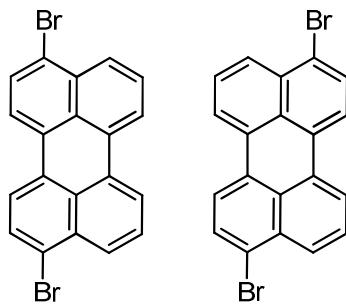
¹H-NMR (CDCl₃/TMS, 600 MHz): δ = 0.84 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.19–1.49 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.96–2.04 (m, 2 H, β-CH₂), 2.32–2.42 (m, 2 H, β-CH₂), 5.25–5.39 (m, 1 H, NCH), 8.34 (t, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, 1 H, CH_{per}), 8.48 (d, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, 1 H,

CH_{pery}), 8.50 (d, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.7$ Hz, 1 H, CH_{pery}), 9.03–9.15 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{pery}}$), 9.25 (dd, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 10.7$ Hz, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 8.1$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{pery}}$), 10.00 ppm (s, 2 H, CH_{pery}).

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%): 597.3 (19) [M^+], 415.0 (100) [$M^+ - \text{C}_{26}\text{H}_9\text{NO}_5$], 343.1 (27) [$M^+ - \text{C}_{24}\text{H}_9\text{NO}_2$], 343.1 (6) [$M^+ - \text{C}_{23}\text{H}_9\text{N}$].

HRMS (C₃₉H₃₅NO₅): Ber. m/z : 597.2515 $\Delta = 0.0006$ mmu
Gef. m/z : 597.2509.

4.2.1.26.3,10-Dibromoperylen (30)^[87]



Perylen (**21**) (1.00 g, 4.00 mmol) und *N*-Bromsuccinimid (1.78 g, 10.0 mmol) werden in 100 mL Chloroform gelöst und 48 h bei 20 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel über eine Fritte entfernt und der Rückstand mit Wasser, Methanol und Chloroform rein gewaschen. Es wird ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.09 g (67 %).

Schmelzpunkt: 257 °C.

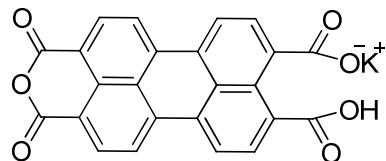
R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.00. (keine weiteren Nebenprodukte detektierbar).

IR (ATR): $\nu = 3049$ (w), 1929 (w), 1848 (w), 1779 (w), 1599 (w), 1585 (w), 1571 (m), 1509 (w), 1493 (w), 1411 (w), 1378 (m), 1346 (w), 1307 (w), 1193 (w), 1181 (w), 1151 (w), 1108 (w), 1056 (w), 963 (m), 925 (w), 888 (w), 856 (m), 815 (m), 798 (s), 781 (m), 757 (vs), 667 (m), 648 cm^{-1} (w).

MS (DEP/EI) m/z (%): 411.9 (63) [$M^+ + 4H$], 409.9 (100) [$M^+ + 2H$], 407.9 (48) [M^+], 250.1 (73) [$M^+ - C_{20}H_{10}$], 249.1 (22), 248.1 (27), 125.0 (47) [$M^+ - C_{10}H_{10}$].

HRMS ($C_{20}H_{10}Br_2$): Ber. m/z : 407.9149; $\Delta = 0.0002$
Gef. m/z : 407.9147.

4.2.1.27. Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-monokaliumsalz (55)^[111]



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid **4** (4.00 g, 10.2 mmol) wird mit 85 % feinem Kaliumhydroxid (3.00 g, 45.4 mmol) in 47 mL Wasser suspendiert und auf 90 °C erhitzt bis eine homogene Lösung vorliegt. Anschließend wird innerhalb von 2 h 15 mL einer 10 % Essigsäurelösung zugetropft, bis ein konstanter *pH*-Wert von 5 erreicht ist. Tüpfelproben der Reaktionslösung sollen dann keine Fluoreszenz mehr anzeigen. Nach der Reaktion wird der angefallene Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110 °C über Nacht getrocknet. Es wird ein bordeauxfarbener Feststoff erhalten.

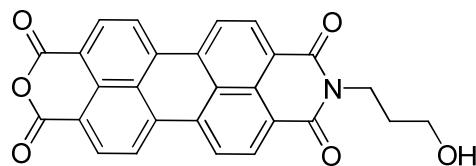
Ausbeute: 2.90 g (63 %).

Schmelzpunkt: >250 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.00. (keine weiteren Nebenprodukte detektierbar).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1758$ (m), 1722 (m), 1592 (m), 1508 (w), 1407 (w), 1376 (w), 1303 (m), 1230 (w), 1210 (w), 1147 (m), 1005 (s), 852 (s), 808 (s), 763 (w), 739 (m), 685 cm^{-1} (w).

4.2.1.28.9-(1-Hydroxypropyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**56**)^[69]



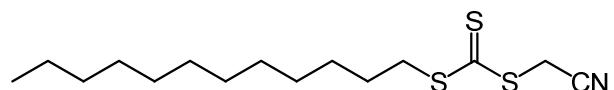
3-Aminopropanol (2.21 g, 29.5 mmol) wird in 42 mL einkaltes Wasser gegeben. Anschließend wird Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-monokaliumsalz **55** (3.00 g, 6.69 mmol) portionsweise hinzugegeben bis sich die Lösung vollständig bräunlich färbt. Die Lösung wird für 2 h auf Raumtemperatur gerührt und anschließend für weitere 4 h bei 90 °C unter Rückfluss gekocht. Das Produkt wird filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 110 °C im Trockenschränk über Nacht getrocknet. Es wird ein dunkelroter unlöslicher Feststoff erhalten, der ohne weitere Aufreinigung umgesetzt wird

Ausbeute: 2.43 g (81 %).

Schmelzpunkt: >250 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3514 (w), 1758 (m), 1729 (m), 1692 (m), 1650 (s), 1590 (s), 1506 (m), 1405 (m), 1320 (w), 1269 (w), 1235 (m), 1168 (w), 1153 (m), 1131 (w), 1014 (s), 849 (m), 807 (s), 792 (m), 759 (s), 733 cm^{-1} (m).

4.2.1.29. *S*-Cyanomethyl-*S'*-dodecylcarbonotriithioat (**45**)^[108]



NaOH (4.00 g, 100 mmol) wird in 10.0 mL Wasser gelöst, mit 170 mL Isopropanol versetzt und im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Unter Rühren wird Dodecanthiol (20.2 g, 99.8 mmol, 24.0 mL) zugetropft wodurch sich die Reaktionslösung trübt. Es wird bei

0 °C 30 min gerührt und anschliessend CS₂ (8.00 g, 105 mmol, 6.40 mL) zugetropft, wodurch ein gelber Feststoff ausfällt. Es wird weitere 30 min gerührt, die Reaktionslösung wird dabei klar. 6.60 mL (7.80 g, 105 mmol) Chlornitril wird hinzugefügt und 2 h bei 0 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird erwärmt und bei Erreichen von 30 °C sofort abfiltriert. Der Filterrückstand wird mit 10 mL Isopropanol gewaschen. Das Filtrat wird mit 20 mL Wasser versetzt wodurch sich ein Niederschlag bildet. Nach Ausfällen bei 5 °C über Nacht wird der Feststoff abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet. Das Filtrat wird mit 25 mL Wasser versetzt, 24 h bei 4 °C in den Kühlschrank gestellt und nach dem Abfiltrieren erneut im Feinvakuum getrocknet. Man erhält **14** als zitronengelbe, glänzende Schuppen. Das Produkt wird im geschlossenen Kolben im Kühlschrank aufbewahrt.

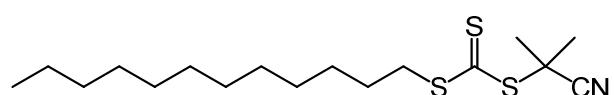
Ausbeute: 30.23 g (95 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954 (m), 2915 (s), 2870 (m), 2849 (s), 2251 (w), 1460 (m), 1420 (w), 1373 (m), 1363 (w), 1298 (w), 1271 (w), 1241 (w), 1213 (w), 1185 (w), 1126 (w), 1086 (s), 1072 (w), 1035 (m), 1022 (m), 980 (w), 933 (m), 847 (m), 827 (w), 810 (s), 754 (w), 748 (w), 718 cm⁻¹ (s).

¹H-NMR (CDCl₃/TMS, 400 MHz): δ = 0.88 (t, $^3J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 3 H, CH₃), 1.19 – 1.46 (m, 18 H, 9 \times CH₂), 1.72 (q, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 2 H, CH₂CH₂S), 3.41 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 1 H, SCH₂), 4.15 ppm (s, 2 H, SCH₂CN).

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS, 100 MHz): δ = 218.91, 114.91, 38.12, 32.06, 29.78, 29.67, 29.55, 29.44, 29.10, 27.91, 22.84, 21.48, 14.27 ppm.

4.2.1.30.2-Cyanopropan-2-yl-dodecylcarbonotriothioat (**65**)^[115]



NaH (60 % in Öl) (3.15 g, 79 mmol) wird bei 0 °C in 150 mL Diethylether suspendiert. Unter Rühren wird Dodecanthiol (15.4 g, 76 mmol) innerhalb von 15 min zugetropft

und 2 h bei 0 °C-10 °C gerührt. Die Reaktionslösung trübt sich und es entsteht ein weißer Schaum. Anschließend wird bei 0 °C CS₂ (6.00 g, 79 mmol) zugetropft, wodurch ein gelber Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert und ohne weitere Aufreinigung in 100 mL Diethylether gelöst und mit festem Iod (6.30 g, 25 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und das Iod anschließend per Filtration aus der Reaktionslösung entfernt. Restliches Iod wird mit Natriumthiosulfat-Lösung rausgewaschen und das Zwischenprodukt mit Natriumsulfat getrocknet. Es wird 12.4 g des Zwischenprodukts erhalten. Anschließend wird eine Lösung aus AIBN (1.0 g, 6 mmol) und dem Zwischenprodukt (2.2 g, 4 mmol) in Ethylacetat (20 mL) für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösemittels wird die Reaktion säulenchromatografisch über Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Hexan/Etylacetat im Verhältnis 25:1 aufgereinigt. Es wird ein gelbes Öl erhalten.

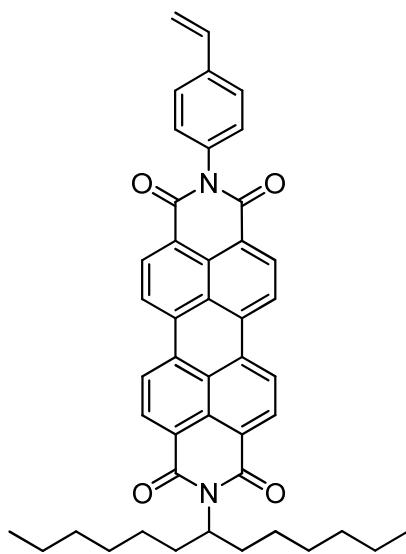
Ausbeute: 1.99 g (72 %).

¹H-NMR (CDCl₃/TMS, 800 MHz): δ = 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 3 H, CH₃), 1.17–1.48 (m, 18 H, 9 × CH₂), 1.72 (m, 2 H, CH₂CH₂S), 1.87 (s, 6H, (CH₃)₂CCN), 3.33 ppm (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 1 H, SCH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS, 100 MHz): δ = 217.94, 120.62, 42.10, 37.12, 32.06, 29.77, 29.63, 29.57, 29.49, 29.22, 29.07, 27.86, 27.22, 25.94, 22.84, 14.27 ppm.

4.2.2. Synthese von Farbstoffmonomeren

4.2.2.1. *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(4-vinylphenyl)perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (37)^[78]



N-(1-Hexylheptyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-imid-9,10-anhydrid **8** (0.50 g, 0.87 mmol) wird mit 5 mg Zn(OAc)₂ und 6.0 g Imidazol vorgelegt und geschmolzen. Anschließend wird 4-Aminostyrol (0.14 g, 1.13 mmol) in die Schmelze gegeben und der Ansatz 3 h bei 120 °C unter Rückfluss rühren gelassen. Die rote Lösung wird mit 2 M HCl versetzt, der Niederschlag altern gelassen und abfiltriert. Der rote Feststoff wird über Nacht getrocknet. Er wird in wenig CHCl₃ gelöst und über neutralem Al₂O₃ säulenchromatographisch mit dem Laufmittel CHCl₃/EtOH im Verhältnis 100:1 gereinigt. Anschließend wird das Produkt in wenig CHCl₃ aufgenommen und mit MeOH gefällt. Man erhält einen roten feinkristallinen Feststoff.

Ausbeute: 392 mg (67 %).

Schmelzpunkt: 322–325 °C.

R_f (Kieselgel, CHCl₃): 0.27.

R_f (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 100:1): 0.41.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3093$ (w), 2954 (w), 2924 (m), 2856 (m), 1767 (w), 1696 (m), 1655 (s), 1592 (s), 1576 (m), 1509 (m), 1484 (w), 1457 (w), 1433 (w), 1403 (m), 1341 (s), 1319 (w), 1253 (s), 1177 (m), 1139 (w), 1124 (w), 1009 (w), 1018 (w), 996 (w), 966 (w), 922 (w), 859 (w) 845 (m), 809 (s), 796 (m), 756 (w), 744 (s), 697 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 600 MHz): $\delta = 0.83$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.18–1.39 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.83–1.92 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.20–2.29 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.15–5.22 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 5.35 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 11.0$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 0.7$ Hz, 1 H, CH_{olef}), 5.84 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 17.7$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 0.7$ Hz, 1 H, CH_{olef}), 6.81 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 17.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 10.9$ Hz, 1 H, CH_{olef}), 7.33 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 2 H, CH_{pery}), 7.61 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 2 H, CH_{pery}), 8.59–8.74 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{pery}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 150 MHz): $\delta = 163.51, 138.23, 136.09, 135.08, 134.33, 131.79, 129.78, 129.50, 128.66, 127.20, 126.63, 126.37, 123.26, 123.23, 123.02, 115.12, 54.81, 32.35, 31.73, 29.19, 26.92, 22.56, 14.02$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 459$ (18900), 491 (49600), 527 nm (81500).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}): 535$ (1.0), 579 (0.50), 627 nm (0.11).

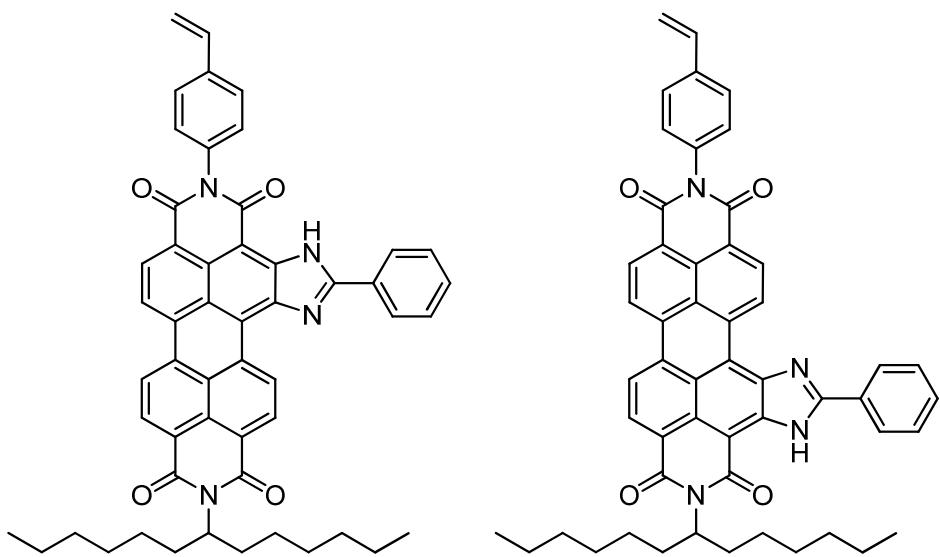
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0136$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$.

MS (DEI $^+$, 70 eV): m/z (%) = 674.3 (40) [M^+], 492.1 (100) [$M^+ - \text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$], 373.1 (22) [$M^+ - \text{C}_{24}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$], 247.1 (3) [$M^+ - \text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_1$].

HRMS ($\text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber. m/z : 674.3145 $\Delta = 0.0007$ mmu
Gef. m/z : 674.3138.

$\text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4$ (674.3): Ber.: C 80.09, H 6.27, N 4.15;
Gef.: C 79.90, H 6.34, N 4.07.

4.2.2.2. 2-(1-Hexylheptyl)-11-(4-vinylphenyl)-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 (38a) und (38b)^[71]



11a/b (0.10 g, 0.15 mmol) wird mit 1 mg Zn(OAc)₂ und 1.5 g Imidazol vorgelegt und geschmolzen. Anschließend wird 4-Aminostyrol (21 mg, 0.174 mmol) in die Schmelze gegeben und der Ansatz 3 h bei 120 °C unter Rückfluss gerührt. Die dunkelviolette Lösung wird mit 2 M HCl versetzt, der Niederschlag altern gelassen, abfiltriert und über Nacht getrocknet. Er wird in wenig CHCl₃ gelöst und über neutralem Al₂O₃ säulenchromatographisch gereinigt. Als Laufmittel wird eine Mischung von CHCl₃/EtOH im Verhältnis 100:1 verwendet. Anschließend wird das Produkt in wenig CHCl₃ aufgenommen und mit MeOH gefällt. Es entsteht ein dunkelviolettfarbener Feststoff.

Ausbeute: 69 mg (60 %).

Schmelzpunkt: 306 °C.

R_f (Kieselgel, CHCl₃): 0.52.

R_f (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 100:1): 0.63.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3412$ (w), 3094 (w), 2922 (m), 2854 (m), 1705 (s), 1688 (s), 1657 (s), 1640 (s), 1622 (s), 1590 (s), 1532 (m), 1510 (m), 1485 (w), 1470 (w), 1455 (w), 1430 (w), 1411 (w), 1374 (m), 1343 (s), 1303 (m), 1246 (s), 1191 (m), 1138 (w), 1120 (w), 1053 (w), 1016 (w), 985 (w), 953 (w), 905 (w), 871 (w) 841 (m), 810 (s), 776 (w), 748 (m), 684 cm^{-1} (s).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 600 MHz): $\delta = 0.84$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.21–1.47 (m, 24 H, $12 \times \text{CH}_2$), 1.93–2.05 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.23–2.34 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 5.15–5.26 (m, 2 H, $2 \times \alpha\text{-CH}$), 5.36 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 11.1$ Hz, 1 H, CH_{olef}), 5.39 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 11.1$ Hz, 1 H, CH_{olef}), 5.85 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 17.8$ Hz, 1 H, CH_{olef}), 5.88 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 17.8$ Hz, 1 H, CH_{olef}), 6.83 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 17.7$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 11.1$ Hz, 1 H, CH_{olef}), 6.85 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 17.7$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 11.4$ Hz, 1 H, CH_{olef}), 7.36 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{pery}}$), 7.43 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{pery}}$), 7.60 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{pery}}$), 7.62–7.70 (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{arom}}$), 8.01 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{pery}}$), 8.11–8.65 (m, 12 H, $12 \times \text{CH}_{\text{arom}}$), 10.27 (s, 1 H; CH_{pery}), 10.40 (s, 1 H; CH_{pery}), 11.10 ppm (s, 1 H, N-H), 11.27 ppm (s, 1 H, N-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 150 MHz): $\delta = 163.67$, 138.66, 138.19, 136.44, 134.70, 132.44, 132.01, 129.58, 129.02, 127.99, 127.29, 115.07, 32.59, 31.99, 29.48, 29.47, 29.46, 27.31, 22.81, 22.79, 14.25, 14.23 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 459$ (12600), 466 (14600), 508 (15600), 544 (45000), 589 nm (85800).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 544$ nm): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}})$: 601 (1.0), 654 (0.48), 714 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 544$ nm, $E_{544 \text{ nm}/1 \text{ cm}} = 0.0093$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.89$.

MS (DEI $^+$, 70 eV): m/z (%) = 790.4 (10) [M^+], 608.1 (21) [$M^+ - \text{C}_{39}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$], 461.1 (12) [$M^+ - \text{C}_{35}\text{H}_{13}\text{N}_2$], 182.2 (34) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 69.1 (100).

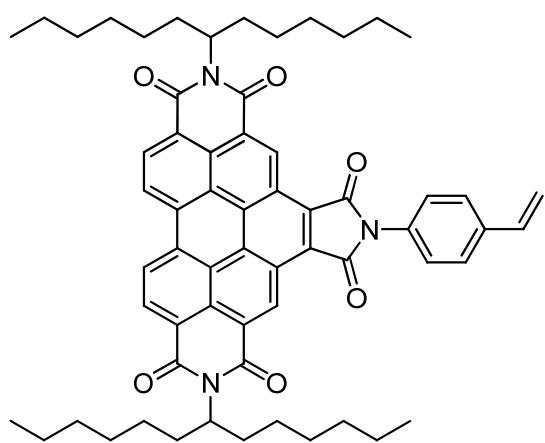
HRMS ($\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_4$): Ber. m/z : 790.3519 $\Delta = 0.0003$ mmu
Gef. m/z : 790.3516.



Ber.: C 78.96, H 5.86, N 7.08;

Gef.: C 78.63, H 6.03, N 6.98.

4.2.2.3. *N,N`-Bis-(1-hexylheptyl)-N`-(4-vinylphenyl)benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (40)*^[71]



12 (0.40 g, 0.47 mmol) wird mit 5 mg Zn(OAc)₂ und 7.0 g Imidazol vorgelegt und geschmolzen. Anschließend wird 4-Aminostyrol (70 mg, 0.59 mmol) in die Schmelze gegeben und der Ansatz 3 h bei 120 °C unter Rückfluss gerührt. Die ockerfarbene Lösung wird mit 2 M HCl versetzt, der Niederschlag altern gelassen und abfiltriert. Der ockerfarbene Feststoff wird über Nacht getrocknet. Er wird in wenig CHCl₃ gelöst und über neutralem Al₂O₃ säulenchromatographisch gereinigt. Als Laufmittel wird eine Mischung von CHCl₃/EtOH im Verhältnis 100:1 verwendet. Anschließend wird das Produkt in wenig CHCl₃ aufgenommen und mit MeOH gefällt. Es entsteht ein gelborangefarbener Feststoff.

Ausbeute: 221 mg (49 %).

Schmelzpunkt: >300 °C.

R_f (Kieselgel, CHCl₃): 0.82.

R_f (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 100:1): 0.91.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3074$ (w), 2953 (m), 2924 (m), 2855 (m), 1772 (w), 1707 (s), 1662 (s), 1626 (w), 1595 (m), 1513 (m), 1457 (m), 1413 (m), 1391 (m), 1363 (s), 1315 (s), 1292 (m), 1275 (m), 1241 (m), 1202 (w), 1177 (w), 1156 (w), 1123 (w), 1102 (w), 1029 (w), 1017 (w), 987 (w), 961 (w), 944 (m), 908 (w), 880 (m), 845 (m), 811 (m), 797 (w), 779 (w), 764 (m), 747 (w), 724 (w), 698 (w), 659 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃/TMS, 600 MHz): $\delta = 0.84$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.23–1.55 (m, 32 H, $16 \times \text{CH}_2$), 1.95–2.05 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.30–2.41 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 5.25–5.35 (m, 2 H, NCH), 5.40 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 11.0$ Hz, 1 H, CH_{olef}), 5.91 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 17.7$ Hz, 1 H, CH_{olef}), 6.87 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 17.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 10.9$ Hz, 1 H, CH_{olef}), 7.71 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 2 H, CH_{arom}), 7.74 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 2 H, CH_{arom}), 9.06 (s, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{pery}}$), 10.21 ppm (s, 2 H, CH_{pery}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃/TMS, 150 MHz): $\delta = 166.81, 137.79, 136.27, 132.63, 130.73, 127.40, 127.16, 126.96, 126.72, 124.43, 123.68, 122.75, 115.27, 55.54, 32.57, 31.97, 29.46, 27.27, 22.79, 14.23$ ppm.

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 379$ (32300), 410 (20400), 436 (38100), 467 nm (56800).

Fluoreszenz (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}})$: 477 (1.0), 511 nm (0.84).

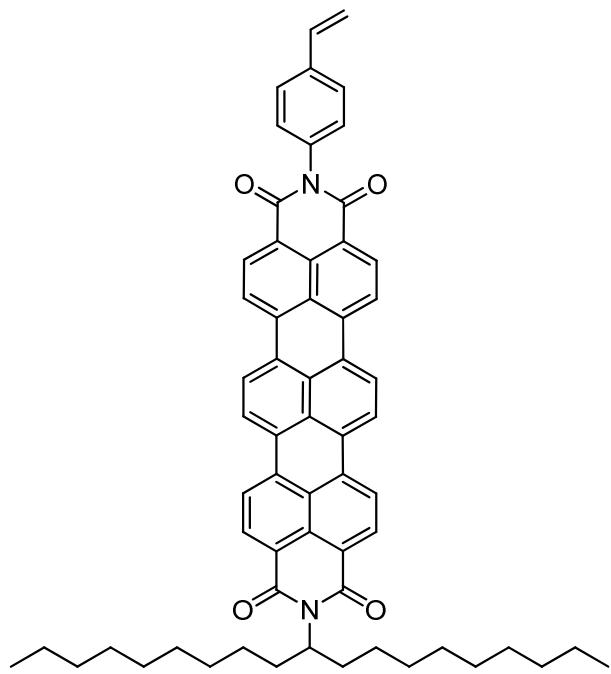
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm, $E_{436 \text{ nm}/1 \text{ cm}} = 0.0188$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.03$.

MS (DEI⁺, 70 eV): m/z (%) = 950.5 (10) [MH⁺], 586.1 (32) [M⁺ - C₃₆H₁₆O₆N₃], 69.1 (100).

HRMS (C₆₂H₆₈N₃O₆): Ber. m/z : 950.5108 $\Delta = 0.0004$ mmu
Gef. m/z : 950.5112.

C₆₂H₆₇N₃O₆ (949.5): Ber.: C 78.37, H 7.11, N 4.42;
Gef.: C 78.46, H 7.23, N 4.35.

4.2.2.4. 2-(4-Vinylphenyl)-11-(1-nonyldecyl)benzo[13,14]pentapheno[3,4,5-def:10,9,8-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (39)



20 (48 mg, 0.062 mmol) wird mit 1 mg Zn(OAc)₂ und 0.80 g Imidazol vorgelegt und geschmolzen. Anschließend wird 4-Aminostyrol (9.6 mg, 0.081 mmol) in die Schmelze gegeben und der Ansatz 3 h bei 120 °C unter Rückfluss gerührt. Die dunkelblaue Lösung wird mit 2 M HCl versetzt, der Niederschlag altern gelassen und abfiltriert. Der dunkelblaue Feststoff wird über Nacht getrocknet. Er wird in wenig CHCl₃ gelöst und über neutralem Al₂O₃ säulenchromatographisch gereinigt. Als Laufmittel wird eine Mischung von CHCl₃/EtOH im Verhältnis 100:1 verwendet. Anschließend wird das Produkt in wenig CHCl₃ aufgenommen und mit MeOH gefällt. Es entsteht ein dunkelblauer Feststoff.

Ausbeute: 19 mg (35 %).

Schmelzpunkt: >250 °C.

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.32.

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 100:1): 0.56.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2919$ (s), 2850 (m), 1692 (s), 1650 (s), 1584 (s), 1504 (w), 1452 (w), 1378 (w), 1354 (s), 1327 (w), 1305 (w), 1315 (s), 1252 (w), 1209 (w), 1184 (w), 1143 (w), 1016 (w), 913 (w), 840 (w), 807 (s), 780 (w), 748 (m), 722 (w) 695 (m), 679 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 600 MHz): $\delta = 0.80\text{--}0.92$ (m, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.15–1.40 (m, 28 H, $14 \times \text{CH}_2$), 1.84–1.93 (m, 2 H, 1 $\times \beta\text{-CH}_2$), 2.24–2.32 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 5.14 5.25 (m, 1 H, NCH), 5.35 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 10.8$ Hz, 1 H, CH_{olef}), 5.84 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 17.3$ Hz, 1 H, CH_{olef}), 6.82 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 17.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 10.9$ Hz, 1 H, CH_{olef}), 7.34 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 2 H, CH_{arom}), 7.61 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, 2 H, CH_{arom}), 8.47–8.76 ppm (m, 12 H, 12 $\times \text{CH}_{\text{Terry}}$).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 560$ (0.18), 600 (0.52), 656 nm (1.00).

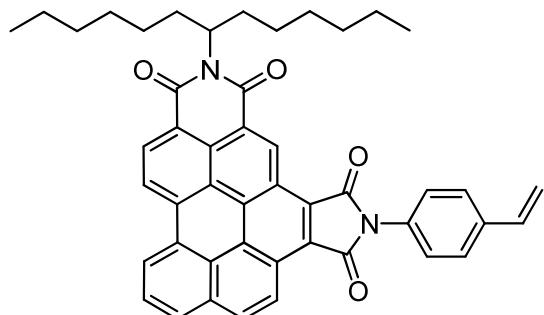
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 601$ nm): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}})$: 671 (1.00), 735 nm (0.46).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 600$ nm, $E_{600 \text{ nm}/1 \text{ cm}} = 0.0100$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.45$.

MS (DEI $^+$, 70 eV): m/z (%) = 883.4 (19) [$M\text{H}^+$], 616.1 (100) [M^+ - $\text{C}_{42}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$], 156.2 (60) [M^+ - $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_1$].

HRMS ($\text{C}_{61}\text{H}_{59}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber. m/z : 883.4475 $\Delta = 0.0022$ mmu
Gef. m/z : 883.4497.

4.2.2.5. *N*-(1-Hexylheptyl)-*N*'-(4-vinylphenyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**4I**)



15 (140 mg, 0.23 mmol) wird mit 1.0 mg Zn(OAc)₂ und 1.5 g Imidazol vorgelegt und geschmolzen. Anschließend wird 4-Aminostyrol (37 mg, 0.31 mmol) in die Schmelze gegeben und der Ansatz 3 h bei 120 °C unter Rückfluss gerührt. Die orange Lösung wird mit 2 M HCl versetzt, der Niederschlag altern gelassen und abfiltriert. Der orange Feststoff wird über Nacht getrocknet. Er wird in wenig CHCl₃ gelöst und über neutralem Al₂O₃ säulenchromatographisch gereinigt. Als Laufmittel wird eine Mischung von CHCl₃/EtOH im Verhältnis 100:1 verwendet. Anschließend wird das Produkt in wenig CHCl₃ aufgenommen und mit MeOH gefällt. Es entsteht ein gelborange gefarbener Feststoff.

Ausbeute: 67 mg (48 %).

Schmelzpunkt: 248 °C.

R_f (Kieselgel, CHCl₃): 0.68.

R_f (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 100:1): 0.88.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924 (m), 2855 (m), 1766 (w), 1713 (s), 1659 (s), 1623 (w), 1604 (m), 1581 (w), 1513 (m), 1456 (w), 1422 (w), 1370 (s), 1323 (s), 1290 (m), 1245 (m), 1223 (w), 1204 (w), 1177 (w), 1159 (m), 1120 (m), 1094 (m), 991 (w), 940 (w), 886 (w), 838 (s), 811 (s), 765 (m), 751 (m), 725 (w), 664 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (CDCl₃/TMS, 600 MHz): δ = 0.85 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 6 H, 2 \times CH₃), 1.22–1.52 (m, 16 H, 8 \times CH₂), 1.97–2.07 (m, 2 H, 1 \times β -CH₂), 2.32–2.42 (m, 4 H, 2 \times β -CH₂), 5.27–5.34 (m, 1 H, NCH), 5.41 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 11.1$ Hz, 1 H, CH_{olef}), 5.91 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 17.7$ Hz, 1 H, CH_{olef}), 6.87 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 17.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 10.9$ Hz, 1 H, CH_{olef}), 7.70 (s, 3 H, CH_{arom}), 8.13 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 1 H, CH_{arom}), 8.18 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 1 H, CH_{arom}), 8.30 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 1 H, CH_{arom}), 8.86–8.97 (m, 3 H, 3 \times CH_{arom}), 9.08 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, 1 H, CH_{arom}), 9.97 ppm (s, 1 H, CH_{arom}).

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS, 150 MHz): δ = 167.83, 136.27, 132.22, 131.92, 131.09, 130.02, 128.59, 128.54, 127.65, 127.15, 126.73, 126.14, 125.43, 124.23, 123.97,

123.85, 123.09, 122.34, 121.99, 121.83, 115.23, 110.17, 32.02, 29.52, 27.35, 22.82, 14.25 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ε) = 263 (46900), 353 (26900), 368 (46600), 416 (19200), 439 (38100), 480 nm (7000).

Fluoreszenz (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 353$ nm): λ_{\max} (I_{rel}): 503 nm (1.0).

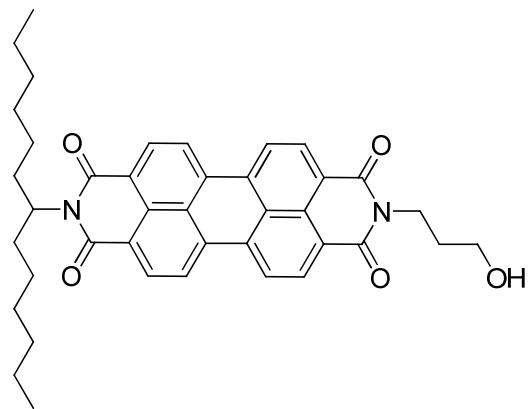
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 353$ nm, $E_{353 \text{ nm}/1 \text{ cm}} = 0.0351$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.07$.

MS (DEI⁺, 70 eV): m/z (%) = 699.3 (2) [MH^+], 516.1 (19) [M^+ - C₃₄H₁₆O₄N₂], 343.1 (5) [M^+ - C₂₄H₉O₂N₁], 182.2 (39) [M^+ - C₁₃H₂₆], 69.1 (100).

HRMS (C₄₇H₄₃N₂O₄): Ber. m/z : 699.3223 $\Delta = 0.0001$ mmu
Gef. m/z : 699.3224.

C₄₇H₄₂N₂O₄ (698.3): Ber.: C 80.78, H 6.06, N 4.01;
Gef.: C 80.56, H 6.16, N 4.02.

4.2.2.6. *N-(1-Hexylheptyl)-N'-(3-hydroxypropyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (57)*



56 (2.90 g, 6.45 mmol) und Imidazol (8.0 g) werden auf 140 °C erhitzt. Es wird 1-Hexylheptylamin (2.57 g, 12.9 mmol) hinzugegeben und 2 h erhitzt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen, der Niederschlag abgekühlt und abgesaugt. Das Rohprodukt wird über Nacht bei 110 °C getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatografisch über Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 30:1. Die Lösung wird eingeengt, das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt. Der erhaltene Feststoff wird anschließend bei 110 °C über Nacht getrocknet. Es wird ein roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.37 g (58 %).

Schmelzpunkt: 308 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1): 0.48.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3480 (w), 2953 (w), 2923 (m), 2855 (m), 1690 (s), 1642 (s), 1593 (s), 1577 (m), 1506 (w), 1479 (w), 1466 (w), 1456 (w), 1439 (m), 1404 (m), 1375 (w), 1353 (s), 1336 (s), 1268 (m), 1246 (s), 1218 (m), 1196 (m), 1179 (m), 1166 (m), 1126 (m), 1107 (w), 1097 (w), 1079 (m), 1054 (w), 1037 (w), 983 (m), 967 (m), 936 (w), 916 (w), 891 (w), 864 (m), 846 (m), 822 (w), 809 (s), 796 (m), 764 (w), 759 (w), 747 (s), 727 (m), 696 (w), 665 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃/TMS, 600 MHz): δ = 0.83 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 6 H, 2 \times CH₃), 1.19–1.40 (m, 16 H, 8 \times CH₂), 1.85–1.93 (m, 2 H, β -CH₂), 2.03 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$ Hz, 2 H, CH₂), 2.20–2.29 (m, 2 H, β -CH₂), 3.02 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 1 H, OH), 3.64 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 11.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 2 H, CH₂-O), 4.36 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2$ Hz, 2 H, CH₂-N), 5.14–5.22 (m, 1 H, α -CH), 8.46–8.66 ppm (m, 8 H, 8 \times CH_{pery}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃/TMS, 150 MHz): δ = 164.07, 135.03, 134.12, 131.72, 129.50, 126.44, 126.30, 123.33, 123.01, 122.77, 59.18, 55.03, 37.22, 32.52, 31.92, 31.15, 29.38, 27.12, 22.74, 14.20 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}) = 461 (0.22), 491 (0.60), 527 nm (1.0).

(CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm): λ_{max} (I_{rel}): 535 (1.0), 579 (0.50), 628 nm (0.12).

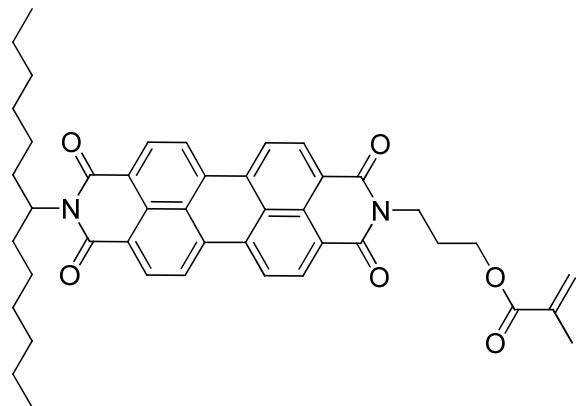
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm, $E_{490 \text{ nm}/1 \text{ cm}} = 0.0100$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.97$.

MS (DEI⁺, 70 eV): m/z (%) = 631.3 (44) [MH⁺], 630.3 (90) [M⁺], 448.1 (100) [M⁺ - C₂₇H₁₆O₅N₂], 391.1 (46) [M⁺ - C₂₄H₁₁O₄N₂].

HRMS (C₄₀H₄₂N₂O₅): Ber. m/z : 630.3094 $\Delta = 0.0002$ mmu
Gef. m/z : 630.3092.

C₄₀H₄₂N₂O₅ (630.3): Ber.: C 76.17, H 6.71, N 4.44;
Gef.: C 75.84, H 6.60, N 4.43.

4.2.2.7. *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(3-methacryloyloxypropyloxy)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (51)



Unter Argonatmosphäre werden Toluol (45 mL) und **57** (0.85 g, 1.36 mmol) vorgelegt und vorgerührt. Anschließend wird Triethylamin (0.68 g, 7.90 mmol) und Methacrylsäurechlorid (0.70 g, 7.90 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei 20 °C gerührt. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Aceton im Verhältnis 100:1 aufgereinigt. Die Lösung wird eingeengt, das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol

gefällt. Der rote erhaltene Feststoff wird anschließend bei 110 °C über Nacht getrocknet.

Ausbeute: 0.54 g (57 %).

Schmelzpunkt: 218 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Aceton 100:1): 0.54.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956 (w), 2925 (w), 2856 (w), 1695 (s), 1658 (s), 1646 (s), 1594 (m), 1578 (m), 1506 (w), 1482 (w), 1454 (w), 1439 (m), 1404 (m), 1378 (w), 1354 (m), 1340 (s), 1296 (m), 1252 (m), 1216 (w), 1173 (m), 1126 (w), 1109 (w), 1070 (w), 1034 (w), 1012 (w), 959 (w), 942 (w), 892 (w), 852 (w), 810 (s), 796 (w), 769 (w), 745 (s), 726 (w), 696 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃/TMS, 600 MHz): δ = 0.82 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.18–1.38 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.83–1.91 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.94 (s, 3 H, CH_3), 2.16–2.29 (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$, 1 $\times \text{CH}_2$), 4.30 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.37 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 5.16–5.21 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 5.52 (s, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 6.12 (s, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 8.60–8.72 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{pery}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃/TMS, 150 MHz): δ = 167.51, 163.57, 136.43, 135.07, 131.71, 129.72, 129.63, 126.71, 126.57, 125.65, 123.37, 123.22, 123.17, 62.71, 54.97, 37.93, 32.53, 31.91, 29.86, 29.36, 27.59, 27.08, 22.73, 18.45, 14.20 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon)$ = 459 (14900), 490 (44600), 527 nm (76400).

(CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}})$: 535 (1.0), 579 (0.50), 627 nm (0.12).

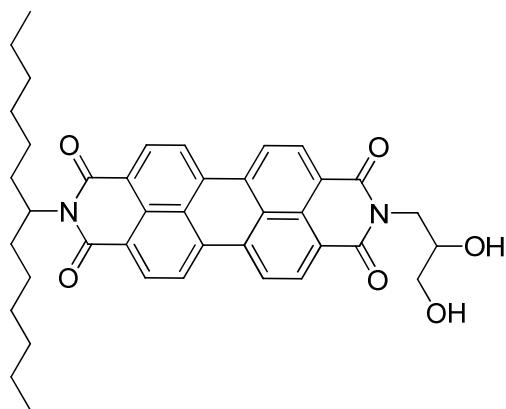
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm, $E_{490 \text{ nm/1 cm}} = 0.0835$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$.

MS (DEI⁺, 70 eV): m/z (%) = 699.3 (49) [MH^+], 698.3 (96) [M^+], 517.1 (100) [$M^+ - C_{31}H_{21}O_6N_2$], 391.1 (100) [$M^+ - C_{24}H_{11}N_2O_4$].

HRMS (C₄₄H₄₆N₂O₆): Ber. m/z : 698.3356 $\Delta = 0.0013$ mmu
Gef. m/z : 698.3343

C₄₄H₄₆N₂O₆ (698.3): Ber.: C 75.62, H 6.63, N 4.01;
Gef.: C 75.06, H 6.64, N 3.93.

4.2.2.8. *N*-(1-Hexylheptyl)-*N*'-(2,3-dihydroxypropyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (60)^[114]



N-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid **8** (0.40g, 0.62 mmol) und Imidazol (20 g) werden auf 140 °C erhitzt. Es wird 3-Amino-1,2-propandiol (0.19 g, 2.5 mmol) hinzugegeben und 3 h erhitzt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 2 M HCl abgebrochen, der Niederschlag abgekühlt und abgesaugt. Das Rohprodukt wird über Nacht bei 110 °C getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatografisch über Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 20:1. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt. Der erhaltene rote Feststoff wird anschließend bei 110 °C über Nacht getrocknet.

Ausbeute: 133 mg (33 %).

Schmelzpunkt: >250 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1): 0.34.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3461 (w, br.), 2951 (w), 2922 (m), 2854 (m), 2362 (w), 1691 (s), 1644 (s), 1592 (s), 1576 (s), 1507 (w), 1483 (w), 1457 (w), 1437 (m), 1403 (m), 1379 (w), 1338 (s), 1249 (s), 1219 (m), 1196 (m), 1170 (m), 1127 (m), 1104 (m), 1081 (m), 1034 (m), 976 (m), 962 (m), 915 (w), 854 (m), 833 (w), 809 (s), 796 (m), 785 (m), 745 (s), 722 (m), 696 (m), 666 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃/TMS, 600 MHz): δ = 0.83 (s, 6 H, CH₃), 1.18–1.39 (m, 16 H, 8 \times CH₂), 1.84–1.92 (m, 2 H, β -CH₂), 2.20–2.29 (m, 2 H, β -CH₂), 2.78 (s, 1 H, CH₂-OH), 3.11 (s, 1 H, CH-OH), 3.64–3.75 (m, 1 H, CH₂-OH), 4.15 (dq, $^3J_{\text{H,H}} = 10.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$ Hz, 1H, CH-OH), 4.42 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 14.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$ Hz, 1 H, CH₂-N), 4.50 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 14.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz 1 H, CH₂-N), 5.14–5.22 (m, 1 H, α -CH), 8.56–8.70 ppm (m, 8 H, 8 \times CH_{pery}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃/TMS, 150 MHz): δ = 164.79, 135.51, 132.15, 129.64, 129.61, 126.61, 126.43, 123.60, 123.12, 122.59, 63.95, 55.04, 43.03, 32.52, 31.92, 29.37, 27.10, 22.74, 14.20 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}) = 461 (0.21), 492 (0.61), 529 nm (1.0).

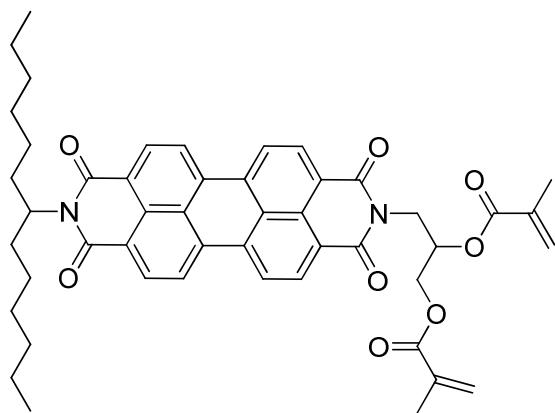
(CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm): λ_{max} (I_{rel}): 538 (1.0), 579 (0.52), 629 nm (0.13).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm, $E_{490 \text{ nm}/1 \text{ cm}} = 0.0159$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.95$.

MS (DEI⁺, 70 eV): m/z (%) = 647.3 (39) [M⁺H], 646.3 (90) [M⁺], 404.1 (98), 390.1 (100) [M⁺ - C₂₄H₁₀O₄N₂].

HRMS (C₄₀H₄₂N₂O₆): Ber. m/z : 646.3043 $\Delta = 0.0007$ mmu
Gef. m/z : 646.3036.

4.2.2.9. *N-(1-Hexylheptyl)-N'-(2,3-methacryloyloxypropoxy)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (52)*



Unter Argonatmosphäre wird Chloroform (12 mL) und **60** (0.29 g, 0.45 mmol) vorgelegt und vorgerührt. Anschließend wird Triethylamin (0.45 g, 4.49 mmol) und Methacrylsäurechlorid (0.51 g, 4.49 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wird 4 d bei 40 °C gerührt. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Aluminiumoxid mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol im Verhältnis 100:1 aufgereinigt. Die Lösung wird eingeengt, das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt. Der erhaltene Feststoff wird anschließend bei 80 °C über Nacht getrocknet. Es entsteht ein roter Feststoff.

Ausbeute: 244 mg (69 %).

Schmelzpunkt: 122 °C.

***R*_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1):** 0.89.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955 (w), 2925 (m), 2856 (w), 1695 (s), 1655 (s), 1593 (s), 1578 (m), 1507 (w), 1483 (w), 1453 (m), 1436 (m), 1404 (m), 1377 (w), 1340 (s), 1294 (m), 1250 (m), 1221 (w), 1172 (s), 1148 (s), 1127 (m), 1107 (m), 1063 (m), 1009 (m), 941 (m), 852 (m), 809 (s), 785 (m), 746 (s), 722 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (CDCl₃/TMS, 600 MHz): δ = 0.83 (t, ${}^3J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 6 H, 2 \times CH₃), 1.20–1.42 (m, 16 H, 8 \times CH₂), 1.83 (s, 3 H, CH₃), 1.87–1.95 (m, 2 H, β -CH₂), 1.97 (s, 3 H, CH₃), 2.21–2.29 (m, 2 H, β -CH₂), 4.36 (dd, ${}^3J_{H,H}$ = 14.0 Hz, ${}^1J_{H,H}$ = 3.9 Hz, 1 H, CH₂-N), 4.42 (dd, ${}^3J_{H,H}$ = 11.9 Hz, ${}^1J_{H,H}$ = 5.7 Hz, 1 H, CH₂-O), 4.52 (dd, ${}^3J_{H,H}$ = 11.9 Hz, ${}^1J_{H,H}$ = 3.8 Hz, 1 H, CH₂-O), 4.69 (dd, ${}^3J_{H,H}$ = 14.0 Hz, ${}^1J_{H,H}$ = 8.1 Hz, 1 H, CH₂-N), 5.14–5.20 (m, 1 H, α -CH), 5.48–5.54 (m, 1 H, CH=C), 5.58–5.64 (m, 2 H, CH=C, CH₂-CHO-CH₂), 6.05 (s, 1 H, CH=C), 6.18 (s, 1 H, CH=C), 8.15 (d, ${}^3J_{H,H}$ = 8.1 Hz, 2 H, 2 \times CH_{pery}), 8.23 (d, ${}^3J_{H,H}$ = 8.1 Hz, 2 H, 2 \times CH_{pery}), 8.31 (d, ${}^3J_{H,H}$ = 7.9 Hz, 2 H, 2 \times CH_{pery}), 8.47 ppm (d, ${}^3J_{H,H}$ = 12.5 Hz, 2 H, 2 \times CH_{pery}).

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS, 101 MHz): δ = 166.97, 166.87, 163.04, 135.94, 135.89, 134.30, 133.62, 131.10, 129.19, 129.00, 126.42, 126.37, 125.89, 125.77, 122.86, 122.64, 122.46, 70.07, 63.85, 54.98, 40.71, 30.46, 31.90, 29.36, 27.14, 22.71, 18.40, 18.31, 14.17 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon)$ = 459 (20900), 490 (55500), 527 nm (92700).

(CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}})$: 534 (1.0), 576 (0.50), 625 nm (0.11).

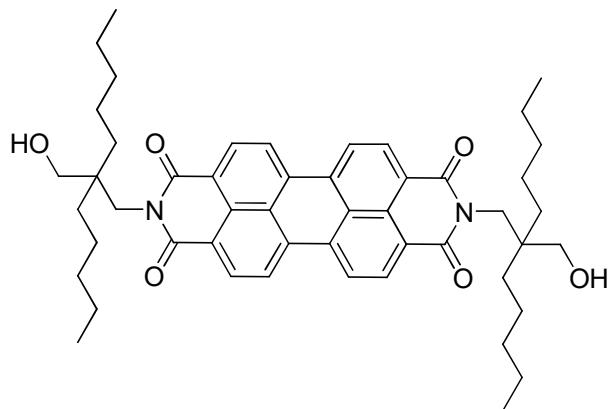
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm, $E_{490 \text{ nm}/1 \text{ cm}} = 0.0881$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): Φ = 0.92.

MS (DEI⁺, 70 eV): m/z (%) = 783.4 (55) [MH⁺], 782.4 (100) [M⁺], 601.2 (62) [M⁺ - C₃₅H₂₅O₈N₂], 429.1 (100) [M⁺ - C₂₄H₁₅O₇N₁].

HRMS (C₄₈H₅₀N₂O₈): Ber. m/z : 782.3567 Δ = 0.0007 mmu
Gef. m/z : 782.3560.

C₄₈H₅₀N₂O₈ (646.3): Ber.: C 73.64, H 6.44, N 3.58;
Gef.: C 73.40, H 6.46, N 3.57.

4.2.2.10.2,9-Bis-[2-(hydroxymethyl)-2-pentylheptyl]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**58**)^[113]



Unter Stickstoffatmosphäre werden Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisankid **4** (5.12 g, 13.1 mmol) und 2-Aminomethyl-2-pentylheptyl-1-ol (6.04 g, 30.3 mmol) in 18 g Imidazol auf 140 °C erhitzt und 2 h gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und anschließend 2 h mit einer 10 % Kaliumcarbonatlösung aufgekocht. Das Produkt wird abfiltriert und im Trockenschrank getrocknet. Anschließend wird der Feststoff in 300 mL Chloroform aufgekocht und heiß filtriert. Nach dem Einengen und Abkühlen der Lösung wird der Feststoff mit Methanol ausgefällt, abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Der erhaltene rote Feststoff wird anschließend bei 110 °C über Nacht getrocknet. Es entsteht ein roter Feststoff.

Ausbeute: 3.0 g (29 %).

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1): 0.58.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3466 (w), 2957 (w), 2929 (m), 2861 (w), 1689 (s), 1640 (s), 1614 (w), 1592 (s), 1576 (m), 1508 (w), 1485 (w), 1444 (m), 1404 (m), 1392 (m), 1368 (m), 1339 (s), 1255 (m), 1241 (m), 1209 (w), 1184 (w), 1157 (w), 1147 (w), 1130 (w), 1120 (w), 1111 (w), 1087 (w), 1060 (w), 1027 (s), 958 (w), 896 (w), 871 (w), 855 (m), 812 (s), 793 (m), 770 (w), 747 (m), 726 (w), 712 (w), 660 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 600 MHz): δ = 0.90 (m, 12 H, CH_3), 1.18–1.37 (m, 32 H, CH_2), 3.22 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 4 H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.02–4.06 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 4.21 (s, 4 H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 8.65–8.75 ppm (m, 8 H, CH_{pery}).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 461$ (0.21), 492 (0.60), 529 nm (1.00).

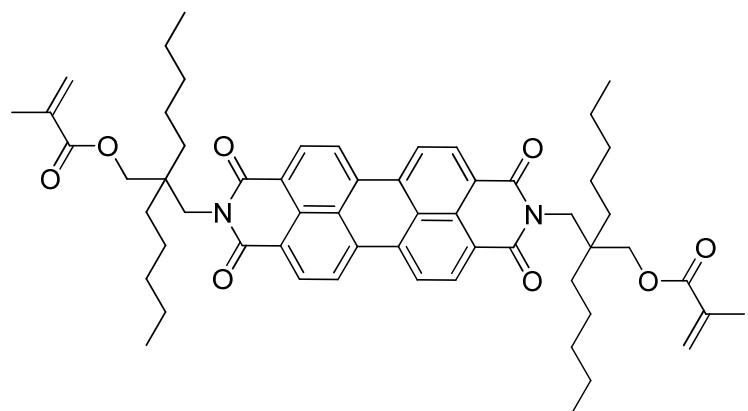
(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}})$: 536 (1.0), 580 (0.50), 628 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm, $E_{490 \text{ nm}/1 \text{ cm}} = 0.0119$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.94$.

MS (DEI $^+$, 70 eV): m/z (%) = 787.5 (40) [$M\text{H}^+$], 786.5 (84) [M^+], 589.3 (23) [$M^+ - \text{C}_{37}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_5$], 404.1 (100) [$M^+ - \text{C}_{25}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$].

HRMS ($\text{C}_{50}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_6$): Ber. m/z : 786.4608 $\Delta = 0.0004$ mmu
Gef. m/z : 786.4604.

4.2.2.11.2,9-Bis-[2-(methacryloyloxymethoxy)-2-pentylheptyl]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**53**)



Unter Argonatmosphäre werden Toluol (50 mL) und **58** (1.00 g, 1.27 mmol) vorgelegt und vorgerührt. Anschließend wird Triethylamin (1.29 g, 12.7 mmol) und Methacrylsäurechlorid (1.33 g, 12.7 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 3 d bei 20°C gerührt. Anschließend wird zusätzlich 2.0 g Methacrylsäurechlorid und

10 mL Chloroform zugegeben und nochmals über Nacht bei 20 °C gerührt und am nächsten Tag wird 1 g Methacrylsäurechlorid zugegeben und 6 h bei 35 °C gerührt. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Aceton im Verhältnis 100:1 aufgereinigt. Die Lösung wird eingeengt, das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt. Der erhaltene rote Feststoff wird anschließend bei 110 °C über Nacht getrocknet.

Ausbeute: 0.68 g (58 %).

Schmelzpunkt: 152 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Aceton 100:1): 0.37.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954 (m), 2929 (m), 2860 (w), 1699 (s), 1659 (s), 1594 (s), 1578 (m), 1507 (w), 1454 (m), 1436 (m), 1404 (m), 1376 (m), 1335 (s), 1295 (s), 1248 (m), 1217 (m), 1160 (s), 1126 (m), 1068 (w), 1013 (m), 989 (m), 935 (m), 892 (w), 853 (m), 834 (w), 809 (s), 795 (m), 747 (s), 725 (m), 672 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃/TMS, 600 MHz): δ = 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 12 H, $6 \times \text{CH}_3$), 1.21–1.51 (m, 32 H, $16 \times \text{CH}_2$), 1.69 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$), 4.09 (s, 4 H, $2 \times \text{CH}_2\text{-O}$), 4.34 (s, 4 H, $2 \times \text{CH}_2\text{-N}$), 5.16–5.19 (m, 1 H, CH=C), 5.80 (s, 1 H, CH=C), 8.52–8.66 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{pery}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃/TMS, 101 MHz): δ = 167.24, 164.29, 136.49, 134.65, 131.70, 129.36, 126.46, 124.88, 123.49, 123.18, 69.26, 45.35, 41.84, 33.91, 32.96, 22.97, 22.73, 18.24, 14.20 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon)$ = 459 (20700), 488 (52900), 525 nm (84500).

(CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}})$: 533 (1.0), 575 (0.50), 624 nm (0.11).

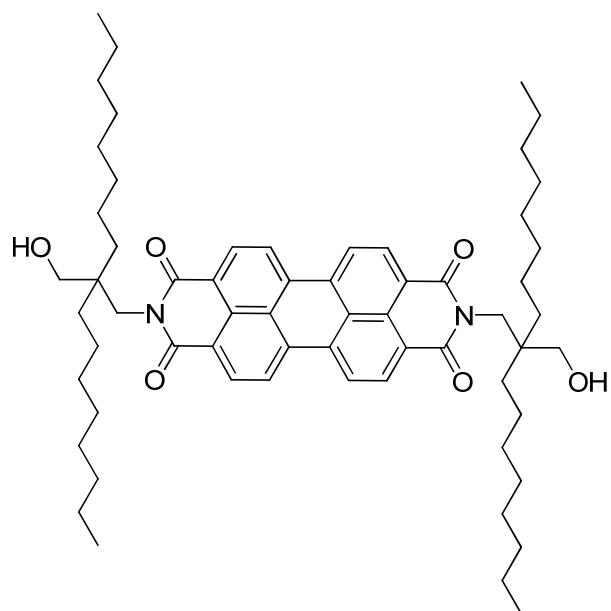
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$, $E_{490 \text{ nm}/1 \text{ cm}} = 0.0745$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.88$.

MS (DEI⁺, 70 eV): m/z (%) = 923.5 (59) [MH^+], 922.5 (84) [M^+], 657.3 (27) [$M^+ - C_{41}H_{41}O_6N_2$], 404.1 (56) [$M^+ - C_{25}H_{12}O_4N_2$].

HRMS (C₅₈H₇₀N₂O₈): Ber. m/z : 922.5132 $\Delta = 0.0017 \text{ mmu}$
Gef. m/z : 922.5115.

C₅₈H₇₀N₂O₈ (922.5): Ber.: C 75.46, H 7.64, N 3.03;
Gef.: C 75.37, H 7.61, N 2.99.

4.2.2.12.2,9-Bis-[2-(hydroxymethyl)-2-octyldecyl]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**59**)^[113]



Unter Stickstoffatmosphäre werden Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebis-anhydrid **4** (1.00 g, 2.55 mmol) und 2-Aminomethyl-2-octyldecyl-1-ol (1.91 g, 6.4 mmol) in 4.0 g Imidazol auf 140 °C erhitzt und 2 h gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und anschließend 2 h in einer 10 % Kaliumcarbonatlösung aufgekocht. Das Produkt wird abfiltriert und im Trockenschränk getrocknet.

Anschließend wird das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Eisessig im Verhältnis 10:1 aufgereinigt. Die Lösung wird eingeengt, das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt. Der erhaltene rote Feststoff wird anschließend bei 110°C über Nacht getrocknet.

Ausbeute: 1.86 g (38 %).

Schmelzpunkt: >250 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1): 0.92.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3467 (m), 2957 (w), 2921(s), 2852 (m), 1768 (w), 1731 (w), 1688 (s), 1639 (s), 1592 (s), 1576 (s), 1508 (w), 1485 (w), 1466 (m), 1444 (m), 1404 (m), 1392 (m), 1368 (m), 1339 (s), 1246 (m), 1199 (w), 1182 (w), 1155 (w), 1121 (w), 1099 (w), 1066 (w), 1027 (m), 966 (w), 875 (w), 854 (m), 812 (s), 793 (m), 759 (m), 748 (s), 720 (m), 712 (m), 660 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃/TMS, 600 MHz): δ = 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 12 H, 6 \times CH₃), 1.21 – 1.49 (m, 56 H, 28 \times CH₂), 1.56 (s, 6H, 2 \times CH₃), 3.21 (s, 2 H, CH₂-N), 4.01 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 2 H, 2 \times OH), 4.20 (s, 4 H, 2 \times CH₂-OH), 8.60 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 4 H, 2 \times CH_{arom}), 8.68 ppm (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 4 H, 2 \times CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃/TMS, 101 MHz): δ = 164.79, 134.77, 132.00, 129.30, 126.35, 123.30, 123.03, 65.67, 43.64, 43.06, 31.94, 31.89, 30.61, 29.56, 29.35, 22.94, 22.67, 14.12 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}) = 461 (0.22), 492 (0.60), 529 nm (1.0).

(CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm): λ_{max} (I_{rel}): 537 (1.0), 579 (0.49), 626 nm (0.11).

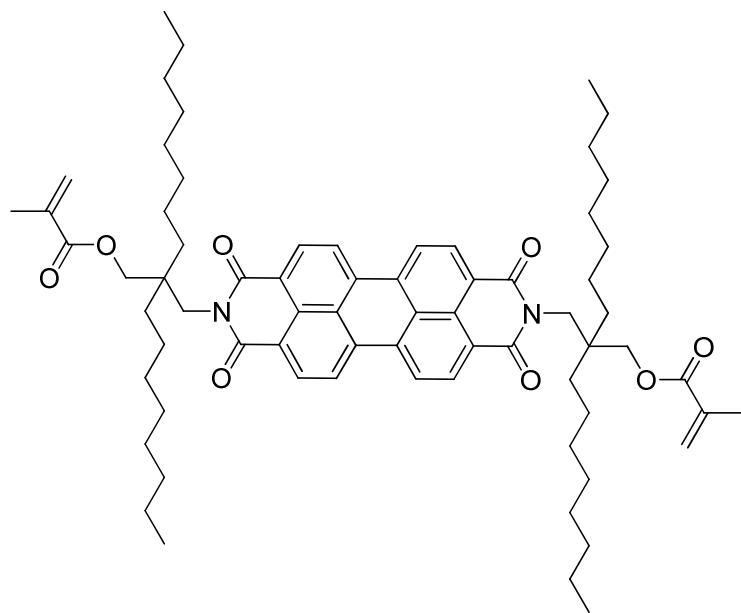
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm, $E_{490\text{ nm}/1\text{ cm}} = 0.0074$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.87$.

MS (DEI⁺, 70 eV): m/z (%) = 955.6 (30) [MH^+], 954.6 (56) [M^+], 656.4 (24) [$M^+ - C_{42}H_{44}N_2O_5$], 404.1 (100) [$M^+ - C_{25}H_{12}O_4N_2$].

HRMS (C₆₂H₈₆N₂O₆): Ber. m/z : 954.6486 $\Delta = 0.0021$ mmu
Gef. m/z : 954.6465.

C₆₂H₈₆N₂O₆ (954.6): Ber.: C 77.95, H 9.07, N 2.93;
Gef.: C 77.24, H 9.14, N 2.89.

4.2.2.13.2,9-Bis-[2-(methacryloyloxymethoxy)-2-octyldecyl]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**54**)



Unter Argonatmosphäre werden Toluol (6 mL) und **59** (40 mg, 0.040 mmol) vorgelegt und vorgerührt. Anschließend wird Triethylamin (88 mg, 0.85 mmol) und Methacrylsäurechlorid (89 mg, 0.85 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 3 d bei 20 °C gerührt. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Aceton im Verhältnis 100:1 aufgereinigt. Die Lösung wird eingeengt, das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt. Der erhaltene rote Feststoff wird anschließend bei 110 °C über Nacht getrocknet.

Ausbeute: 26 mg (57 %).

Schmelzpunkt: 152 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Aceton 100:1): 0.42.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2954$ (m), 2923 (s), 2853 (m), 1699 (s), 1658 (s), 1616 (w), 1594 (s), 1578 (m), 1507 (w), 1456 (m), 1437 (m), 1404 (m), 1373 (m), 1336 (s), 1295 (m), 1250 (m), 1217 (w), 1166 (s), 1126 (m), 1012 (m), 986 (m), 935 (m), 890 (w), 857 (m), 834 (w), 810 (s), 796 (m), 748 (s), 721 (m), 673 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃/TMS, 600 MHz): $\delta = 0.86$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 12 H, $6 \times \text{CH}_3$), 1.19–1.50 (m, 56 H, $28 \times \text{CH}_2$), 1.68 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$), 4.06 (s, 4 H, $2 \times \text{CH}_2\text{-N}$), 4.31 (s, 4 H, $2 \times \text{CH}_2\text{-OH}$), 5.16–5.19 (m, 1H, C=CH), 5.79 (s, 1H, C=CH), 8.36 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 4 H, $2 \times \text{CH}_{\text{pery}}$), 8.47 ppm (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 4 H, $2 \times \text{CH}_{\text{pery}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃/TMS, 150 MHz): $\delta = 167.20, 164.04, 136.48, 134.24, 131.40, 129.07, 126.07, 124.85, 123.34, 122.96, 69.17, 45.26, 41.79, 33.93, 32.02, 30.74, 29.67, 29.45, 23.28, 22.81, 18.23, 14.25$ ppm.

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 458$ (17100), 489 (50900), 526 nm (85900).

(CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}): 534$ (1.0), 575 (0.50), 623 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm, $E_{490 \text{ nm}/1 \text{ cm}} = 0.0544$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.85$.

MS (DEI⁺, 70 eV): m/z (%) = 1091.4 (73) [MH⁺], 1090.4 (100) [M⁺], 1004.6 (11) [M⁺ - C₆₆H₈₈N₂O₆], 741.4 (33) [M⁺ - C₄₇H₅₃N₂O₆], 404.1 (50) [M⁺ - C₂₅H₁₂O₄N₂].

MS (FAB⁺/70 eV): $m/z = 1091.4$ [MH⁺], 1006.3 [M⁺ - C₆₆H₉₀N₂O₆], 741.9 [M⁺ - C₄₇H₅₃N₂O₆].

MS (FAB⁻/70 eV): m/z = 1090.1 [M^-].

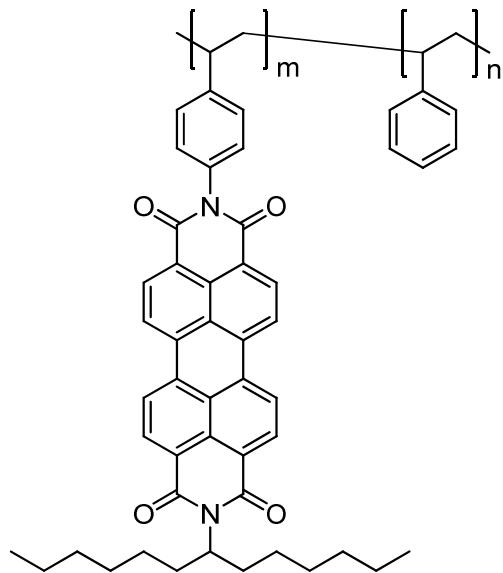
HRMS (C₇₀H₉₄N₂O₈): Ber. m/z : 1090.7010 Δ = 0.0003 mmu
Gef. m/z : 1090.7013.

C₇₀H₉₄N₂O₈ (1090.7): Ber.: C 77.03, H 8.68, N 2.57;
Gef.: C 77.03, H 8.75, N 2.54.

4.2.3. Synthese von Organo-Nanopartikeln

4.2.3.1. Synthese von Polystyrol-Organo-Nanopartikeln

4.2.3.1.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese eines S-13-Perylenbisimid-PS-Copolymers (**46**)



N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(4-vinylphenyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) **37** wird in frisch destilliertem Styrol gelöst und anschließend mit 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril und S-Cyanomethyl-S'-dodecylcarbonotriithioat versetzt und 5 min unter Argonatmosphäre gerührt. Dann wird die Lösung bei 70 °C weiter gerührt und zur Polymerisation gebracht. Die Reaktion wird nach einer definierten Zeit mit einer Spatelspitze

Hydrochinon gestoppt. Das Copolymer wird daraufhin in Toluol gelöst und durch Zugabe von Methanol ausgefällt. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die abdekantierte Lösung farblos erscheint. Anschließend wird das Copolymer im Trockenschrank bei 80°C getrocknet.

Tabelle 16: Angaben zu 46. Ansatzgrößen, Reaktionsdauer, Bandenmaxima aus Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie, Fluoreszenzquantenausbeute Φ . Fluoreszenzanregung bei 490 nm.

<i>m</i> (37)	<i>m</i> (Styrol)	<i>m</i> (45)	<i>m</i> (AIBN)	<i>t</i> [h]	Abs (<i>E</i> _{rel})	Flu (<i>I</i> _{rel})	Φ	46
5 mg	10 g	25 mg	15 mg	24	527 nm (1.00) 490 nm (0.61) 459 nm (0.23)	535 nm (1.00) 577 nm (0.51) 626 nm (0.12)	95%	a
5 mg	10 g	50 mg	15 mg	24	527 nm (1.00) 490 nm (0.62) 459 nm (0.26)	535 nm (1.00) 577 nm (0.51) 626 nm (0.12)	79%	b
5 mg	10 g	100 mg	15 mg	24	527 nm (1.00) 490 nm (0.61) 459 nm (0.27)	535 nm (1.00) 577 nm (0.51) 626 nm (0.12)	91%	c
5 mg	10 g	150 mg	15 mg	24	527 nm (1.00) 490 nm (0.62) 458 nm (0.28)	535 nm (1.00) 577 nm (0.51) 626 nm (0.12)	86%	d
5 mg	10 g	150 mg	15 mg	24	527 nm (1.00) 490 nm (0.62) 458 nm (0.30)	534 nm (1.00) 577 nm (0.50) 625 nm (0.12)	92%	e
5 mg	10 g	200 mg	15 mg	24	527 nm (1.00) 490 nm (0.62) 458 nm (0.30)	535 nm (1.00) 577 nm (0.51) 626 nm (0.12)	93%	f
5 mg	10 g	400 mg	15 mg	24	527 nm (1.00) 490 nm (0.63) 458 nm (0.32)	534 nm (1.00) 578 nm (0.51) 626 nm (0.12)	83%	g
3.5 mg	5.0 g	50 mg	7.5 mg	24	527 nm (1.00) 490 nm (0.67) 461 nm (0.36)	534 nm (1.00) 577 nm (0.50) 624 nm (0.12)	59%	h
5.0 mg	5.0 g	50 mg	7.5 mg	24	527 nm (1.00)	535 nm (1.00)	82%	i

							490 nm (0.62) 575 nm (0.50)	
							460 nm (0.26) 625 nm (0.12)	
10 mg	5.0 g	50 mg	7.5 mg	24	527 nm (1.00)	534 nm (1.00)	70%	j
					490 nm (0.65) 577 nm (0.50)			
					458 nm (0.30) 626 nm (0.12)			
15 mg	5.0 g	50 mg	7.5 mg	24	527 nm (1.00)	534 nm (1.00)	75%	k
					490 nm (0.62) 578 nm (0.50)			
					459 nm (0.23) 626 nm (0.13)			
20 mg	5.0 g	50 mg	7.5 mg	24	527 nm (1.00)	534 nm (1.00)	76%	l
					490 nm (0.62) 577 nm (0.51)			
					459 nm (0.23) 626 nm (0.13)			

Tabelle 17: GPC-Werte und Partikeldurchmesser aus DLS-Messung von 46.

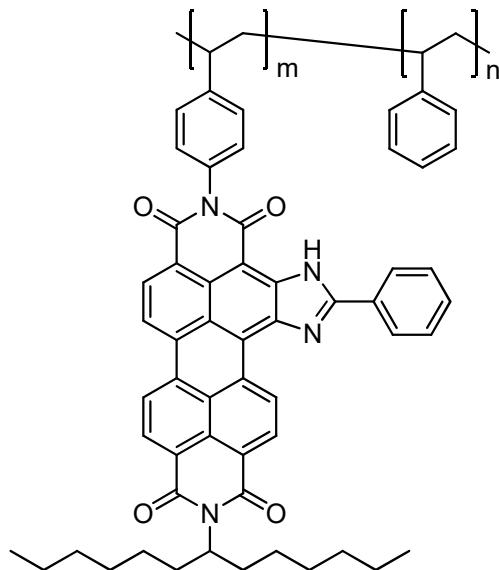
46	Retentionszeit [min]	(M_w) [g/mol]	(M_n) [g/mol]	PD	d_{DLS}
a	14.23	31300	27300	1.15	63 nm
b	14.42	26800	23300	1.15	44 nm
c	15.11	15500	14300	1.07	22 nm
d	15.57	11900	11100	1.08	13 nm
e	15.75	10300	9900	1.04	14 nm
f	16.49	6500	6200	1.04	7 nm
g	17.39	3600	3300	1.07	7 nm
h	14.51	23500	20700	1.13	23 nm
i	14.30	25300	21200	1.19	26 nm
j	15.07	15800	13900	1.14	16 nm
k	16.32	7400	6800	1.09	10 nm
l	15.69	9200	7900	1.16	19 nm

Tabelle 18: Berechnete Farbstoffkonzentrationen pro Gramm ONP. *) 10^{-1} mg Farbstoff in 1g Polymer.

46	$m_{ONP}(37)^*$	Ausbeute
a	5.47 mg	3.43 g

b	4.84 mg	1.53 g
c	4.62 mg	2.15 g
d	4.27 mg	1.22 g
e	3.33 mg	2.43 g
f	5.10 mg	1.87 g
g	9.30 mg	0.10 g
h	12.5 mg	1.85 g
i	9.90 mg	2.30 g
j	26.7 mg	1.52 g
k	81.1 mg	0.51 g
l	97.2 mg	0.49 g

4.2.3.1.2. *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese eines OBISIM-Perylenbisimid-PS-Copolymers (47)*



2-(1-Hexylheptyl)-11-(4-vinylphenyl)-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 **38a/b** wird in frisch destilliertem Styrol gelöst und anschließend mit 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril und S-Cyanomethyl-S'-dodecylcarbonotrithioat versetzt und 5 min unter Argonatmosphäre gerührt. Dann wird die Lösung bei 70 °C weiter gerührt und zur Polymerisation

gebracht. Die Reaktion wird nach einer definierten Zeit mit einer Spatelspitze Hydrochinon gestoppt. Das Copolymer wird daraufhin in Toluol gelöst und durch Zugabe von Methanol ausgefällt. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die abdekantierte Lösung farblos erscheint. Anschließend wird das Copolymer im Trockenschrank bei 80°C getrocknet.

Tabelle 19: Angaben zu 47. Ansatzgrößen, Reaktionsdauer, Bandenmaxima aus Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie, Fluoreszenzausbeute Φ . Fluoreszenzanregung bei 544 nm.

<i>m(38)</i>	<i>m(Styrol)</i>	<i>m(45)</i>	<i>m(AIBN)</i>	<i>t[h]</i>	Abs (<i>E_{rel}</i>)	Flu (<i>I_{rel}</i>)	Φ	<i>47</i>
5 mg	10 g	50 mg	15 mg	24	589 nm (1.00) 544 nm (0.53) 507 nm (0.18) 464 nm (0.18) 439 nm (0.20) 406 nm (0.11)	600 nm (1.00) 653 nm (0.47) 696 nm (0.11)	100%	a
5 mg	10 g	100 mg	15 mg	24	589 nm (1.00) 544 nm (0.53) 507 nm (0.18) 464 nm (0.19) 439 nm (0.21) 406 nm (0.11)	600 nm (1.00) 652 nm (0.48) 696 nm (0.11)	100%	b
5 mg	10 g	150 mg	15 mg	24	589 nm (1.00) 544 nm (0.53) 508 nm (0.18) 464 nm (0.19) 439 nm (0.22) 406 nm (0.12)	600 nm (1.00) 653 nm (0.47) 696 nm (0.11)	100%	c
5 mg	10 g	200 mg	15 mg	24	589 nm (1.00) 544 nm (0.53) 507 nm (0.19) 464 nm (0.21) 439 nm (0.26) 406 nm (0.15)	599 nm (1.00) 652 nm (0.11)	96%	d

5 mg	10 g	400 mg	15 mg	24	589 nm (1.00)	601 nm (1.00)	100%	e
					544 nm (0.54)	652 nm (0.49)		
					508 nm (0.19)	697 nm (0.12)		
					461 nm (0.24)			
					439 nm (0.32)			
					400 nm (0.19)			

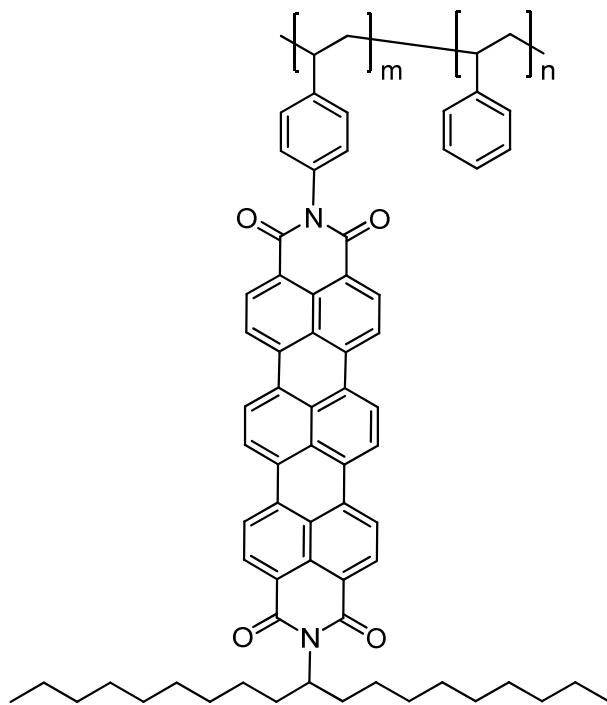
Tabelle 20: GPC-Werte und Partikeldurchmesser aus DLS-Messung von 47.

47	Retentionszeit [min]	(M_w) [g/mol]	(M_n) [g/mol]	PD	d_{DLS}
a	15.17	15500	14200	1.09	19 nm
b	15.37	13700	12700	1.08	10 nm
c	15.73	10600	9960	1.07	9 nm
d	16.67	5900	5600	1.06	10 nm
e	17.32	3700	3500	1.07	9 nm

Tabelle 21: Berechnete Farbstoffkonzentrationen pro Gramm ONP. *) 10^{-1} mg Farbstoff in 1g Polymer.

47	$m_{ONP}(38)^*$	Ausbeute
a	5.7 mg	1.43 g
b	6.4 mg	1.23 g
c	4.7 mg	2.65 g
d	7.1 mg	0.64 g
e	8.4 mg	0.63 g

4.2.3.1.3. *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese eines S-19-Terrylenbisimid-PS-Copolymers (49)*



2-(4-Vinylphenyl)-11-(1-nonyldecyl)benzo[13,14]pentapheno[3,4,5-*def*:10,9,8-*d'e'f*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon **39** wird in frisch destilliertem Styrol gelöst und anschließend mit 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril und S-Cyanomethyl-S'-dodecyl-carbonotriithioat versetzt und 5 min unter Argonatmosphäre gerührt. Dann wird die Lösung bei 70 °C weiter gerührt und zur Polymerisation gebracht. Die Reaktion wird nach einer definierten Zeit mit einer Spatelspitze Hydrochinon gestoppt. Das Copolymer wird daraufhin in Toluol gelöst und durch Zugabe von Methanol ausgefällt. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die abdekantierte Lösung farblos erscheint. Anschließend wird das Copolymer im Trockenschrank bei 80°C getrocknet.

Tabelle 22: Angaben zu 49. Ansatzgrößen, Reaktionsdauer, Bandenmaxima aus Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie, Fluoreszenzquantenausbeute Φ . Fluoreszenzanregung bei 601 nm.

<i>m</i> (39)	<i>m</i> (Styrol)	<i>m</i> (45)	<i>m</i> (AIBN)	<i>t</i> [h]	Abs (<i>E</i> _{rel})	Flu (<i>I</i> _{rel})	Φ	49
2.5 mg	5.0 g	100 mg	7.5 mg	24	654 nm (1.00) 600 nm (0.64) 555 nm (0.32)	673 nm (1.00) 736 nm (0.46)	66%	

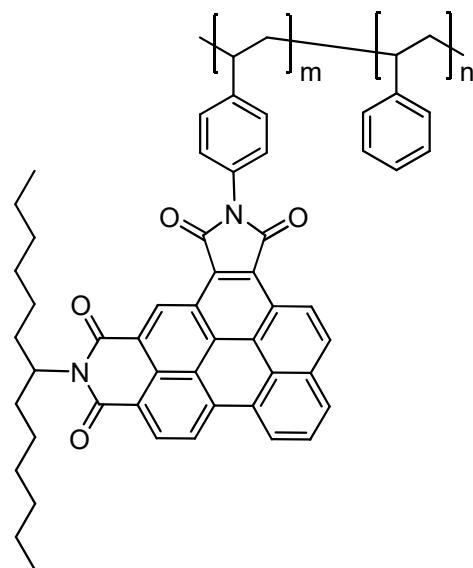
Tabelle 23: GPC-Werte und Partikeldurchmesser aus DLS-Messung von 49. *) Bimodalität aufgrund von Fluoreszenzeffekten der Probe. Annähernder Durchmesser.

49	Retentionzeit [min]	(M_w) [g/mol]	(M_n) [g/mol]	PD	d_{DLS}
a	15.00	16400	14800	1.11	75 nm*

Tabelle 24: Berechnete Farbstoffkonzentrationen pro Gramm ONP. *) 10^{-1} mg Farbstoff in 1g Polymer.

49	<i>m</i> _{ONP} (39)*	Ausbeute
a	1.2 mg	0.98 g

4.2.3.1.4. *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese eines S-13-Benzo[ghi]perylenbisimid-PS-Copolymers (50)*



N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(4-vinylphenyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) 41 wird in frisch destilliertem Styrol gelöst und anschließend mit 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril und S-Cyanomethyl-S'-dodecylcarbonotriithioat versetzt und 5 min unter Argonatmosphäre gerührt. Dann wird die Lösung bei 70 °C weiter gerührt und zur Polymerisation gebracht. Die Reaktion wird nach einer definierten Zeit mit einer Spatelspitze Hydrochinon gestoppt. Das Copolymer wird daraufhin in Toluol gelöst und durch Zugabe von Methanol ausgefällt. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis

die abdekantierte Lösung farblos erscheint. Anschließend wird das Copolymer im Trockenschrank bei 80°C getrocknet.

Tabelle 25: Angaben zu 50. Ansatzgrößen, Reaktionsdauer, Bandenmaxima aus Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie, Fluoreszenzquantenausbeute Φ . Fluoreszenzanregung bei 436 nm.

<i>m(41)</i>	<i>m(Styrol)</i>	<i>m(45)</i>	<i>m(AIBN)</i>	<i>t[h]</i>	Abs (E_{rel})	Flu (I_{rel})	Φ	<i>50</i>
1.0 mg	2.0 g	50 mg	3.75 mg	24	479 nm (0.15) 439 nm (0.54) 417 nm (0.41) 367 nm (1.00)	500 nm (1.00) 523 nm (0.84)	3%	

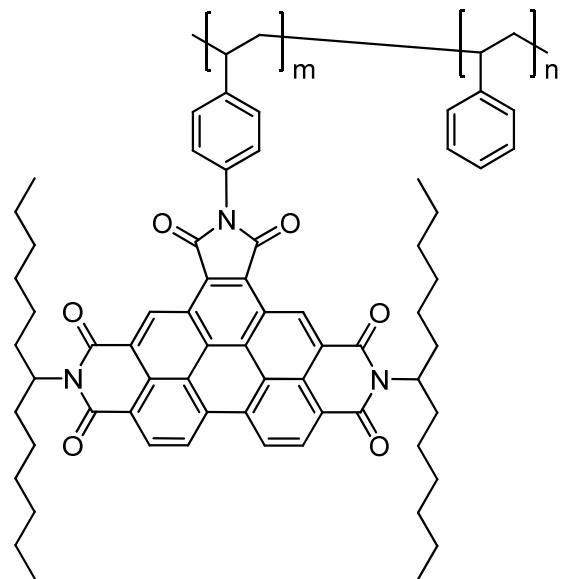
Tabelle 26: GPC-Werte und Partikeldurchmesser aus DLS-Messung von 50.

<i>50</i>	Retentionszeit [min]	(M_w) [g/mol]	(M_n) [g/mol]	<i>PD</i>	d_{DLS}
a	16.10	8100	7300	1.08	33 nm

Tabelle 27: Berechnete Farbstoffkonzentrationen pro Gramm ONP. *) 10^{-1} mg Farbstoff in 1g Polymer.

<i>50</i>	$m_{\text{ONP}}(41)^*$	Ausbeute
a	29.7 mg	0.13 g

4.2.3.1.5. *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese eines S-13-Benzoperylenbisimid-Styrol-Copolymers (48)*



*N,N''-Bis-(1-hexylheptyl)-N'- (4-vinylphenyl)benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) **40*** wird in frisch destilliertem Styrol gelöst und anschließend mit 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril und S-Cyanomethyl-S'-dodecylcarbonotriithioat versetzt und 5 min unter Argonatmosphäre gerührt. Dann wird die Lösung bei 70 °C weiter gerührt und zur Polymerisation gebracht. Die Reaktion wird nach einer definierten Zeit mit einer Spatelspitze Hydrochinon gestoppt. Das Copolymer wird daraufhin in Toluol gelöst und durch Zugabe von Methanol ausgefällt. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die abdekantierte Lösung farblos erscheint. Anschließend wird das Copolymer im Trockenschrank bei 80°C getrocknet.

Tabelle 28: Angaben zu **48. Ansatzgrößen, Reaktionsdauer, Bandenmaxima aus Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie, Fluoreszenzquantenausbeute Φ . Fluoreszenzanregung bei 436 nm.**

<i>m(40)</i>	<i>m</i> (Styrol)	<i>m(45)</i>	<i>m</i> (AIBN)	<i>t</i> [h]	Abs (<i>E</i> _{rel})	Flu (<i>I</i> _{rel})	Φ	48
2.5 mg	5.0 g	25 mg	7.5 mg	24	467 nm (1.00) 437 nm (0.66) 410 nm (0.33) 377 nm (0.57)	476 nm (1.00) 508 nm (0.97)	0.2%	a
2.5 mg	5.0 g	50 mg	7.5 mg	24	467 nm (1.00) 436 nm (0.66)	477 nm (1.00) 507 nm (0.94)	0.3%	b

							410 nm (0.33)			
							377 nm (0.58)			
2.5 mg	5.0 g	75 mg	7.5 mg	24	467 nm (1.00)	479 nm (1.00)	0.2%	c		
					436 nm (0.65)	505 nm (0.94)				
					410 nm (0.32)					
					377 nm (0.56)					
2.5 mg	5.0 g	100 mg	7.5 mg	24	467 nm (1.00)	475 nm (1.00)	0.2%	d		
					436 nm (0.66)	508 nm (0.94)				
					410 nm (0.32)					
					377 nm (0.55)					

Tabelle 29: GPC-Werte und Partikeldurchmesser aus DLS-Messung von 48.

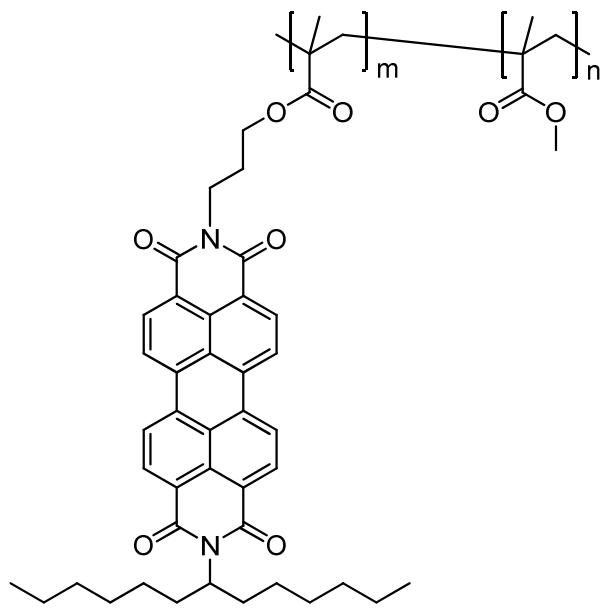
48	Retentionszeit [min]	(M_w) [g/mol]	(M_n) [g/mol]	PD	d_{DLS}
a	13.32	70500	52300	1.35	38 nm
b	14.34	27200	23700	1.15	17 nm
c	15.37	13500	12500	1.07	14 nm
d	16.87	5100	4400	1.15	7 nm

Tabelle 30: Berechnete Farbstoffkonzentrationen pro Gramm ONP. *) 10^{-1} mg Farbstoff in 1g Polymer.

48	$m_{ONP}(40)^*$	Ausbeute
a	2.3 mg	1.34 g
b	4.8 mg	1.21 g
c	4.8 mg	0.20 g
d	3.5 mg	0.10 g

4.2.3.2. Synthese von PMMA-Organo-Nanopartikeln

4.2.3.2.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese eines S-13-Perylenbisimid-PMMA Copolymers (**65**)



N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(3-methacryloyloxypropyloxy)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) **51** wird in frisch destilliertem MMA gelöst und anschließend mit 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril und **64** versetzt. Die Lösung wird 10 min bei Raumtemperatur unter Argon-Schutzgas gerührt. Das Reaktionsgemisch wird bei 70 °C weiter gerührt und zur Polymerisation gebracht. Die Reaktion wird nach einer definierten Zeit mit einer Spatelspitze Hydrochinon gestoppt. Das Copolymer wird daraufhin in Toluol gelöst und durch Zugabe von Methanol ausgefällt. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die abdekantierte Lösung farblos erscheint. Anschließend wird das Copolymer im Trockenschränk bei 80°C getrocknet.

Tabelle 31: Angaben zu **65**. Ansatzgrößen, Reaktionsdauer, Bandenmaxima aus Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie, Fluoreszenzquantenausbeute Φ . Fluoreszenzanregung bei 490 nm.

<i>m</i> (51)	<i>m</i> (MMA)	<i>m</i> (64)	<i>m</i> (AIBN)	<i>t</i> [h]	Abs (<i>E</i> _{rel})	Flu (<i>I</i> _{rel})	Φ	65
5.0 mg	2.0 g	10 mg	3.0 mg	24	527 nm (1.00) 490 nm (0.63)	535 nm (1.00) 577 nm (0.51)	96%	a

						459 nm (0.23) 625 nm (0.13)		
5.0 mg	2.0 g	10 mg	3.0 mg	24	527 nm (1.00)	534 nm (1.00)	99%	b
					490 nm (0.62)	577 nm (0.51)		
					459 nm (0.23)	625 nm (0.13)		
2.5 mg	2.0 g	10 mg	3.0 mg	24	527 nm (1.00)	535 nm (1.00)	87%	c
					490 nm (0.63)	577 nm (0.51)		
					459 nm (0.25)	627 nm (0.23)		
2.5 mg	2.0 g	5 mg	3.0 mg	24	527 nm (1.00)	534 nm (1.00)	80%	d
					490 nm (0.62)	578 nm (0.50)		
					459 nm (0.25)	627 nm (0.12)		
2.5 mg	2.0 g	20 mg	3.0 mg	24	527 nm (1.00)	535 nm (1.00)	51%	e
					490 nm (0.68)	577 nm (0.50)		
					459 nm (0.35)	625 nm (0.12)		
5.0 mg	2.0 g	10 mg	3.0 mg	3	527 nm (1.00)	534 nm (1.00)	93%	f
					490 nm (0.63)	577 nm (0.51)		
					459 nm (0.24)	624 nm (0.13)		
2.5 mg	2.0 g	10 mg	3.0 mg	3	527 nm (1.00)	534 nm (1.00)	78%	g
					490 nm (0.64)	577 nm (0.50)		
					459 nm (0.27)	625 nm (0.12)		
2.5 mg	2.0 g	5 mg	3.0 mg	3	527 nm (1.00)	535 nm (1.00)	89%	h
					490 nm (0.63)	578 nm (0.51)		
					459 nm (0.24)	625 nm (0.13)		
5.0 mg	2.0 g	10 mg	3.0 mg	1	527 nm (1.00)	534 nm (1.00)	71%	i
					490 nm (0.64)	577 nm (0.51)		
					459 nm (0.25)	624 nm (0.13)		
2.5 mg	2.0 g	5 mg	3.0 mg	3	527 nm (1.00)	534 nm (1.00)	81%	j
					490 nm (0.62)	577 nm (0.51)		
					459 nm (0.25)	624 nm (0.13)		

Tabelle 32: GPC-Werte und Partikeldurchmesser aus DLS-Messung von 65.

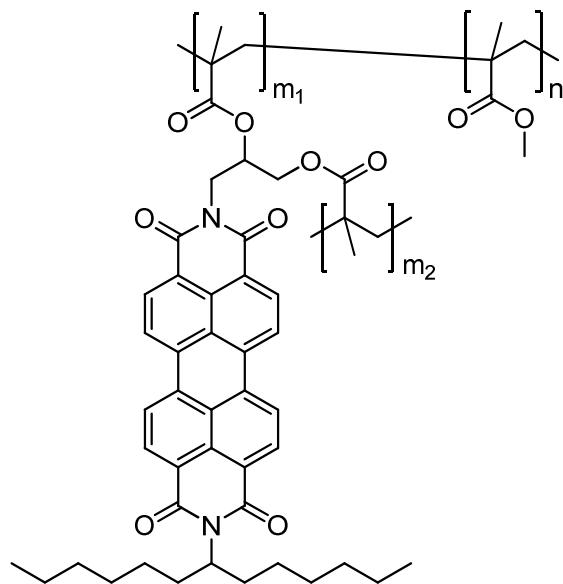
65	Retentionszeit [min]	(M_w) [g/mol]	(M_n) [g/mol]	PD	d_{DLS}
a	13.35	80700	61600	1.31	82 nm

b	13.50	66800	53300	1.26	41 nm
c	13.50	98800	52100	1.32	161 nm
d	13.04	112300	82300	1.37	233 nm
e	14.29	31300	25600	1.22	14 nm
f	14.07	35300	29200	1.21	20 nm
g	14.55	25200	21700	1.16	14 nm
h	14.01	37300	30600	1.22	18 nm
i	14.78	22600	19400	1.17	11 nm
j	13.98	37400	30600	1.22	30 nm

Tabelle 33: Berechnete Farbstoffkonzentrationen pro Gramm ONP. *) 10^{-1} mg Farbstoff in 1g Polymer.

65	$m_{\text{ONP}}(\mathbf{51})^*$	Ausbeute
a	3.57 mg	0.35 g
b	2.52 mg	0.33 g
c	2.44 mg	0.31 g
d	1.42 mg	0.30 g
e	1.85 mg	0.25 g
f	4.08 mg	0.18 g
g	2.76 mg	0.12 g
h	3.22 mg	0.09 g
i	6.20 mg	0.08 g
j	1.94 mg	0.07 g

4.2.3.2.2. *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese eines S-13-Perylenbisimid-PMMA Copolymers (66)*



N-(1-Hexylheptyl)-*N*'-(2,3-methacryloyloxypropoxy)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **52** wird in frisch destilliertem MMA gelöst und anschließend mit 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril und **64** versetzt. Die Lösung wird 10 min bei Raumtemperatur unter Argon-Schutzgas gerührt. Das Reaktionsgemisch wird bei 70 °C weiter gerührt und zur Polymerisation gebracht. Die Reaktion wird nach einer definierten Zeit mit einer Spatelspitze Hydrochinon gestoppt. Das Copolymer wird daraufhin in Toluol gelöst und durch Zugabe von Methanol ausgefällt. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die abdekantierte Lösung farblos erscheint. Anschließend wird das Copolymer im Trockenschränk bei 80°C getrocknet.

Tabelle 34: Angaben zu 66. Ansatzgrößen, Reaktionsdauer, Bandenmaxima aus Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie, Fluoreszenzquantenausbeute Φ . Fluoreszenzanregung bei 490 nm.

<i>m</i> (52)	<i>m</i> (MMA)	<i>m</i> (64)	<i>m</i> (AIBN)	<i>t</i> [h]	Abs (<i>E</i> _{rel})	Flu (<i>I</i> _{rel})	Φ	66
5.0 mg	2.0 g	10 mg	3.0 mg	3	527 nm (1.00) 491 nm (0.63) 459 nm (0.25)	535 nm (1.00) 578 nm (0.51) 625 nm (0.13)	89%	a
2.5 mg	2.0 g	5 mg	3.0 mg	3	527 nm (1.00) 490 nm (0.62)	535 nm (1.00) 577 nm (0.51)	93%	b

							460 nm (0.24) 625 nm (0.13)
2.5 mg	2.0 g	10 mg	3.0 mg	3	527 nm (1.00) 535 nm (1.00) 81%	c	
					490 nm (0.64) 577 nm (0.51)		
					459 nm (0.27) 626 nm (0.12)		
2.5 mg	2.0 g	5 mg	3.0 mg	1	527 nm (1.00) 535 nm (1.00) 77%	d	
					490 nm (0.58) 577 nm (0.50)		
					459 nm (0.27) 626 nm (0.12)		

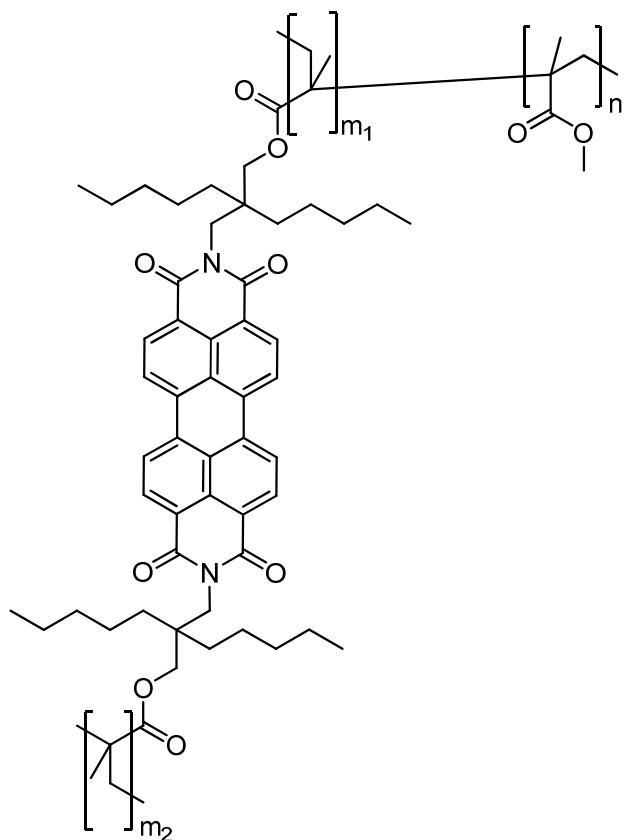
Tabelle 35: GPC-Werte und Partikeldurchmesser aus DLS-Messung von 66.

66	Retentionszeit [min]	(M_w) [g/mol]	(M_n) [g/mol]	PD	d_{DLS}
a	14.78	26500	21700	1.17	11 nm
b	13.56	57500	42100	1.22	32 nm
c	13.39	76000	57100	1.33	34 nm
d	14.55	28200	22300	1.26	16 nm

Tabelle 36: Berechnete Farbstoffkonzentrationen pro Gramm ONP. *) 10^{-1} mg Farbstoff in 1g Polymer.

66	$m_{ONP}(52)^*$	Ausbeute
a	7.94 mg	0.14 g
b	3.10 mg	0.35 g
c	6.56 mg	0.44 g
d	2.03 mg	0.10 g

4.2.3.2.3. *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese eines S-13-Perylenbisimid-PMMA Copolymers (67)*



2,9-Bis-[2-(methacryloyloxy methoxy)-2-pentylheptyl]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **53** wird in frisch destilliertem MMA gelöst und anschließend mit 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril und **64** versetzt. Die Lösung wird für 10 min bei Raumtemperatur unter Argon-Schutzgas gerührt. Das Reaktionsgemisch wird bei 70 °C weiter gerührt und zur Polymerisation gebracht. Die Reaktion wird nach einer definierten Zeit mit einer Spatelspitze Hydrochinon gestoppt. Das Copolymer wird daraufhin in Toluol gelöst und durch Zugabe von Methanol ausgefällt. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die abdekantierte Lösung farblos erscheint. Anschließend wird das Copolymer im Trockenschrank bei 80°C getrocknet.

Tabelle 37: Angaben zu 67. Ansatzgrößen, Reaktionsdauer, Bandenmaxima aus Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie, Fluoreszenzquantenausbeute Φ . Fluoreszenzanregung bei 490 nm.

<i>m</i> (53)	<i>m</i> (MMA)	<i>m</i> (64)	<i>m</i> (AIBN)	<i>t</i> [h]	Abs (<i>E</i> _{rel})	Flu (<i>I</i> _{rel})	Φ	67
5.0 mg	2.0 g	10 mg	3.0 mg	3	527 nm (1.00) 491 nm (0.63) 459 nm (0.25)	535 nm (1.00) 576 nm (0.50) 626 nm (0.12)	88%	a
2.5 mg	2.0 g	10 mg	3.0 mg	3	526 nm (1.00) 489 nm (0.63) 458 nm (0.25)	534 nm (1.00) 576 nm (0.50) 626 nm (0.12)	83%	b
2.5 mg	2.0 g	10 mg	3.0 mg	1	528 nm (1.00) 491 nm (0.62) 460 nm (0.25)	536 nm (1.00) 578 nm (0.50) 628 nm (0.12)	82%	c
2.5 mg	2.0 g	5 mg	3.0 mg	1	529 nm (1.00) 492 nm (0.61) 461 nm (0.23)	537 nm (1.00) 579 nm (0.49) 629 nm (0.12)	76%	d

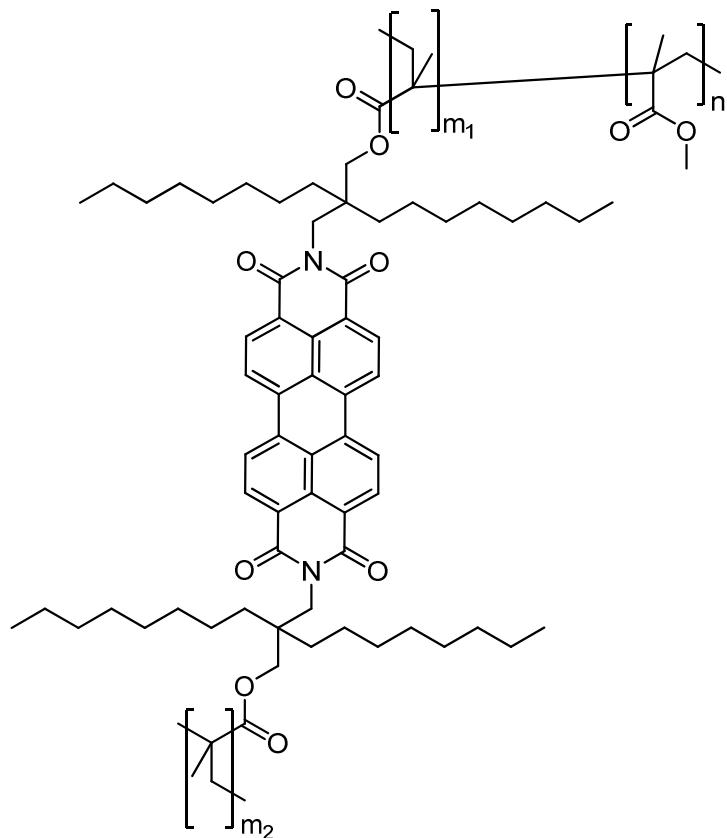
Tabelle 38: GPC-Werte und Partikeldurchmesser aus DLS-Messung von 67.

67	Retentionszeit [min]	(<i>M</i> _w) [g/mol]	(<i>M</i> _n) [g/mol]	<i>PD</i>	<i>d</i> _{DLS}
a	14.37	28500	22900	1.24	21 nm
b	14.09	36600	28000	1.31	41 nm
c	14.88	21700	18100	1.19	26 nm
d	14.17	37900	29700	1.28	36 nm

Tabelle 39: Berechnete Farbstoffkonzentrationen pro Gramm ONP. *) 10⁻¹ mg Farbstoff in 1g Polymer.

67	<i>m</i> _{ONP} (53)*	Ausbeute
a	8.32 mg	0.11 g
b	2.10 mg	0.04 g
c	8.27 mg	0.40 g
d	11.40 mg	0.03 g

4.2.3.2.4. *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese eines S-13-Perylenbisimid-PMMA Copolymers (68)*



2,9-Bis-[2-(Methacryloyloxy)methoxy]-2-octyldecyl]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **54** wird in frisch destilliertem MMA gelöst und anschließend mit 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril und **64** versetzt. Die Lösung wird 10 min bei Raumtemperatur unter Argon-Schutzgas gerührt. Das Reaktionsgemisch wird bei 70 °C weiter gerührt und zur Polymerisation gebracht. Die Reaktion wird nach einer definierten Zeit mit einer Spatelspitze Hydrochinon gestoppt. Das Copolymer wird daraufhin in Toluol gelöst und durch Zugabe von Methanol ausgefällt. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die abdekantierte Lösung farblos erscheint. Anschließend wird das Copolymer im Trockenschränk bei 80°C getrocknet.

Tabelle 40: Angaben zu 68. Ansatzgrößen, Reaktionsdauer, Bandenmaxima aus Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie, Fluoreszenzquantenausbeute Φ . Fluoreszenzanregung bei 490 nm.

<i>m(54)</i>	<i>m(MMA)</i>	<i>m(64)</i>	<i>m(AIBN)</i>	<i>t[h]</i>	Abs (E_{rel})	Flu (I_{rel})	Φ	68
2.5 mg	2.0 g	5 mg	3.0 mg	3	526 nm (1.00) 490 nm (0.63) 459 nm (0.25)	534 nm (1.00) 576 nm (0.50) 625 nm (0.12)	82%	

Tabelle 41: GPC-Werte und Partikeldurchmesser aus DLS-Messung von 68.

68	Retentionszeit [min]	(M_w) [g/mol]	(M_n) [g/mol]	<i>PD</i>	d_{DLS}
	13.42	80700	61600	1.31	76 nm

Tabelle 42: Berechnete Farbstoffkonzentrationen pro Gramm ONP. *) 10^{-1} mg Farbstoff in 1g Polymer.

68	$m_{\text{ONP}}(\mathbf{54})^*$	Ausbeute
	3.28 mg	0.08 g

4.2.4. Herstellung Farbstoff-markierter Polymere

4.2.4.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung mit Farbstoff markierter Polymere

Vom jeweiligen Farbstoff wird eine genaue Stammlösung in Chloroform hergestellt, von der ein definiertes Volumen abpipettiert und zum einzuschmelzenden Polymer gegeben wird. Die Suspension wird nach Homogenisierung über Nacht eingedampft. Anschließend wird das Gemenge mit Hilfe eines Heißluftgebläses und einer Rühr- und Knetvorrichtung zusammengeschmolzen. Dabei wird das Polymer bei ungefähr 300°C geschmolzen und homogenisiert. Nach 3 min wird das Polymer sofort in flüssigem Stickstoff gekühlt.

Tabelle 43: Mengenangaben zur Einarbeitung von Farbstoffen in Kunststoffe.
Fluoreszenzanregung: 6 bei 490 nm, 69 bei 598 nm, 70 bei 442 nm.

Farbstoff	<i>m</i>(Delrin)	<i>m</i>(Luran)	<i>m</i>(Ultramid)	<i>ppm</i>(Farbstoff)	Flu (<i>I</i>_{rel})
6	3 g			5	537 nm (0.93)
					575 nm (1.00)
					622 nm (0.30)
6		3 g		5	533 nm (1.00)
					574 nm (0.67)
					622 nm (0.18)
6			3 g	5	537 nm (1.00)
					576 nm (0.81)
69	3 g			5	664 nm (1.00)
					726 nm (0.56)
69		3 g		5	663 nm (1.00)
					726 nm (0.40)
69			3 g	5	659 nm (1.00)
70	3 g			5	490 nm (0.97)
					518 nm (1.00)
70		3 g		5	490 nm (1.00)
					519 nm (0.92)
70			3 g	5	490 nm (0.97)
					517 nm (1.00)

4.2.4.2. *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung mit Organo-Nanopartikel markierter Polymere*

Für Delrin: Das jeweilige Organo-Nanopartikel wird an der Feinanalysenwaage abgewogen, zum einzuschmelzenden Polymer (3.0 g) gegeben und mit CHCl₃ versetzt. Die Suspension wird etwas geschwenkt und die Lösung über Nacht abgedampft. Anschließend wird das Gemenge mit Hilfe eines Heißluftgebläses und einer Rühr- und Knetvorrichtung eingeschmolzen. Dabei wird das Polymer bei ungefähr 300°C

geschmolzen und homogenisiert. Nach 3 min wird das Polymer sofort in flüssigem Stickstoff gekühlt.

Für PMMA: Das jeweilige Organo-Nanopartikel wird an der Feinanalysenwaage abgewogen und zusammen mit 150 ppm AIBN (1.5 mg, 0.009 mmol) 15 min in die MMA-Lösung (9.0 g, 90 mmol) eingerührt. Anschließend gibt man restliches MMA (1.0 g, 1.0 mmol) hinzu und röhrt weitere 15 min. Die Lösung wird im Trockenschrank 1.5 h bei 70 °C vorpolymerisiert und anschließend bei 47 °C ausgehärtet.

Für PS: Das jeweilige Organo-Nanopartikel wird an der Feinanalysenwaage abgewogen und zusammen mit 150 ppm AIBN (1.5 mg, 0.009 mmol) 15 min in die Styrol-Lösung (9.0 g, 86 mmol) eingerührt. Anschließend gibt man restliches MMA (1.0 g, 9.6 mmol) hinzu und röhrt weitere 15 min. Die Lösung wird im Trockenschrank 1.5 h bei 70 °C vorpolymerisiert und anschließend bei 47 °C ausgehärtet.

Tabelle 44: Mengenangaben zur Einarbeitung von Organo-Nanopartikeln in Kunststoffe.
Fluoreszenzanregung: 46, 65, 66, 67, 68 bei 490 nm, 47 bei 544 nm, 48 bei 436 nm, 49 bei 601 nm, 50 bei 353 nm.

ONP	<i>m</i> (Delrin)	<i>m</i> (PMMA)	<i>m</i> (PS)	<i>ppm</i> (ONP)	Flu (<i>I</i> _{rel})
46a	3 g			100	532 nm (1.00) 575 nm (0.51)
46b		10 g		50	532 nm (1.00) 575 nm (0.52) 622 nm (0.13)
46e		10 g		50	530 nm (1.00) 573 nm (0.53) 622 nm (0.14)
46e			10 g	50	535 nm (1.00) 578 nm (0.49)
46f	3 g			100	532 nm (1.00) 575 nm (0.51)
46i	3 g			100	534 nm (1.00) 573 nm (0.53)

46l	3 g	100	536 nm (1.00) 578 nm (0.87)
47a	3 g	100	595 nm (1.00) 649 nm (0.53)
47e	3 g	100	598 nm (1.00) 649 nm (0.52)
47e	10 g	50	593 nm (1.00) 646 nm (0.46) 694 nm (0.10)
47e	10 g	50	598 nm (1.00) 650 nm (0.43) 694 nm (0.08)
48a	3 g	300	485 nm (1.00) 513 nm (0.76)
48d	3 g	300	484 nm (1.00) 522 nm (0.93)
48d	10 g	50	480 nm (1.00) 507 nm (0.65)
48d	10 g	50	484 nm (1.00) 510 nm (0.80)
49	3 g	100	664 nm (1.00) 729 nm (0.40)
49	10 g	50	663 nm (1.00) 724 nm (0.52)
49	10 g	50	665 nm (1.00)
50	3 g	300	485 nm (1.00) 512 nm (0.85)
50	10 g	50	480 nm (1.00)
50	10 g	50	487 nm (1.00) 519 nm (0.70)
65f	3 g	100	532 nm (1.00)

			575 nm (0.63)
65g	3 g	100	531 nm (1.00) 573 nm (0.56)
65g	10 g	50	531 nm (1.00) 573 nm (0.54) 620 nm (0.15)
65g	10 g	50	537 nm (1.00) 581 nm (0.57) 627 nm (0.17)
65h	3 g	100	533 nm (1.00) 574 nm (0.63)
65i	3 g	100	531 nm (1.00) 575 nm (0.60)
66b	3 g	100	534 nm (1.00) 576 nm (0.66)
66c	3 g	100	534 nm (1.00) 575 nm (0.57)
66c	10 g	50	531 nm (1.00) 573 nm (0.54) 621 nm (0.14)
67a	3 g	100	532 nm (1.00) 575 nm (0.54)
67a	10 g	50	533 nm (1.00) 574 nm (0.58) 622 nm (0.15)
68	3 g	100	532 nm (1.00) 576 nm (0.57)
68	10 g	50	531 nm (1.00) 573 nm (0.52) 625 nm (0.16)

5. Anhang

5.1. Nomenklatur der Verbindungen

Dargestellte Verbindungen dieser Arbeit wurden nach der Nomenklatur der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) benannt, welche gemäß dem Hantzsch-Widmann-Patterson-System durchgeführt wird. Für größere Strukturen, welche durch die systematische Nomenklatur nur noch schwer zu benennen sind, wurde zum Teil das Programms ChemBioDraw Ultra 12.0 verwendet oder es wurde auf die vereinfachte, literaturbekannte Perylennomenklatur zurückgegriffen.

5.2. Verwendete Einheiten und Abkürzungen

abs.	absolut
Abs	Absorption
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
Al₂O₃	Aluminiumoxid
ATR	Abgeschwächte Total Reflexion
Ber.	Berechnet
bzw.	beziehungsweise
°C	Temperaturskala in Grad Celsius
CHCl₃	Chloroform
CDCl₃	deuteriertes Chloroform
cm⁻¹	Wellenzahlen
COSY	Correlated spectroscopy
δ	Chemische Verschiebung gegen den jeweiligen Standard in ppm
d	Tage
DBN	Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene
DC	Dünnschichtchromatographie
DLS	Dynamic light scattering
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ε	Molarer Extinktionskoeffizient

EI	Elektronenstoß Ionisation
EtOH	Ethanol
FAB	Fast Atom Bombardement
Flu	Fluoreszenz
FQA	Fluoreszenzquantenausbeute
Gef.	Gefunden
h	Stunde
HCl	Salzsäure
HDPE	High Density Polyethylene
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HMBC	Heteronuclear multiple bond correlation
HMRS	Hochauflösende Massenspektrometrie
HSQC	Heteronuclear single quantum coherence
Hz	Hertz
IR	Infrarot
IUPAC	„International Union of Pure and Applied Chemistry“
J	Kopplungskonstante
KBr	Kaliumbromid
λ_{exc}	Anregungswellenlänge
LDPE	Low Density Polyethylene
Lit.	Literatur
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	molar
MALDI	Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization
MeOH	Methanol
mg	Milligramm = 10^{-3} g
MHz	Megahertz = 106 Hz
min.	Minute
 mL	Milliliter = 10^{-3} L
ms	Millisekunde = 10^{-3} s
MMA	Methylmethacrylat
mmol	Millimol = 10^{-3} Mol
M_n	mittlere Massenzahl
MS	Massenspektrometrie

M_w	Gewichtsmittel
NIR	Nahes Infrarot
nm	Nanometer = 10^{-9} m
ns	Nanosekunde = 10^{-15} s
NMR	Kernresonanzspektroskopie
Φ	Fluoreszenzquantenausbeute
ONP	Organo-Nanopartikel
PC	Polycarbonat
PD	Polydispersität
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
pH	negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	parts per million
proz.	prozentig
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
R	Rest
R_f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
s, d, t, q, m	Singulett, Duplett, Triplet, Quartett, Multiplett
Temp.	Temperatur
tert	tertiär
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
UHDPE	Ultra High Density Polyethylene
UV	Ultraviolett
UV/Vis	Absorptionsspektroskopie im Ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich
v. l. n. r.	von links nach rechts
w, m, s, vs	schwach (= weak), mittel (= medium), stark (= strong), sehr stark (= very strong)

5.3. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Kunststoffhandelsströme 2013. Export aus und Import nach Deutschland.^[2]	2
Abbildung 2: Darstellung von Cellulosenitrat als Basis für Celluloid.	3
Abbildung 3: Schematische Darstellung polymerer Einheiten v. l. n. r.: PE, PP, PVC, PS.	3
Abbildung 4: Polymerisation von Ethen zu Polyethylen; historische Katalysatoren.	4
Abbildung 5: Absorptionsspektren einiger technischer Kunststoffe.^[28]	7
Abbildung 6: Textilfarbstoffe um das Jahr 1900.^[41]	9
Abbildung 7: Reihe der <i>peri</i>-Arylene mit Naphthalin (1), Perylen (2), Terrylen (3, mit $n = 1$).	10
Abbildung 8: Schematische Darstellung von Perylenbismiden mit symmetrischen, aliphatischen Kohlenstoffketten.	11
Abbildung 9: Löslichkeit [$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$] von <i>N,N'</i>-Dialkyldiperylenbismiden als Funktion der Anzahl n an C-Atomen in der Seitenkette. ♦: unverzweigte <i>N,N'</i>-Dialkylderivate (in CHCl_3). ▲: <i>N,N'</i>-dicycloalkylderivate (in CHCl_3). ●: <i>N,N'</i>-Bis(dialkylmethan)derivate (in Heptan).^[57]	11
Abbildung 10: Synthese von 8/9 (MIMA) ausgehend von Perylenbisanhydrid 4.	17
Abbildung 11: Synthese von 10 und den Monoanhydriden 11a und 11b.	17
Abbildung 12: Synthese von 12.	18
Abbildung 13: Synthese von 13/14.	19
Abbildung 14: Darstellung von Benzoperylen 15.	19
Abbildung 15: Darstellung von Terrylenbismid 19.	20
Abbildung 16: Möglicher Mechanismus der <i>Sakamoto</i>-Reaktion anhand der Darstellung von 19.. 21	
Abbildung 17: Darstellung von 20.	22
Abbildung 18: Synthese des Coronenbismids 25.	23
Abbildung 19: Ausschnitt aus dem ^1H-NMR-Spektrum von 25.	24
Abbildung 20: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 25 in CHCl_3. Anregungswellenlänge 442 nm.	25
Abbildung 21: Fluoreszenzlebensdauerspektrum von 25 in CHCl_3 ($c = 0.0156 \text{ mg/mL}$). Anregungswellenlänge 403 nm, Detektionswellenlänge 442 nm.	25
Abbildung 22: Darstellung von 28/29.	26
Abbildung 23: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 27 (blau) und 29 (rot) in CHCl_3. Fluoreszenzanregungswellenlänge für 27 bei 484 nm, für 29 bei 489 nm.	27
Abbildung 24: Synthese der Vorstufen 31/32.	28
Abbildung 25: Synthese der Sexterrylenbismids 35/36.	29
Abbildung 26: UV/Vis-Spektrum von 36 in Chlorbenzol.	30
Abbildung 27: UV/Vis/NIR-Spektrum der <i>peri</i>-Arylene in CHCl_3 (gepunktet) und in H_2SO_4 (durchgezogen). 36 in Chlorbenzol (gepunktet). Naphthyltetracarboximid (gelb, $n = 1$), Perylentertacarboximid 6 (rot, $n = 2$), Terrylentertacarboximid 19 (blau,	

<i>n</i> = 3), Quatterylentetracarboximid (türkis, <i>n</i> = 4), Sexterry lentetracarboximid 36 (grau, <i>n</i> = 6).....	31
Abbildung 28: Lösungen der <i>peri</i> -Arylene in CHCl ₃ . 36 in Chlorbenzol. V. l. n. r.:	
Naphthyltetracarboximid, Perylentertacarboximid 6, Terrylentertacarboximid 19, Quatterylentetracarboximid, Sexterry lentertacarboximid 36.....	32
Abbildung 29: MALDI-Spektrum von 32 (unteres Spektrum, rot, <i>m/z</i> = 1422.9) und 36 (oberes Spektrum, blau, <i>m/z</i> = 1418.0)	33
Abbildung 30: IR-Spektrum von 36 in KBr. Vergrößerter Ausschnitt stellt die Carbonyl-Banden der Carboximide bei 1631 und 1575 cm ⁻¹ dar.....	33
Abbildung 31: Darstellung von 37.....	35
Abbildung 32: Farbstoffmonomere 37, 38a/b, 39, 40 und 41.....	36
Abbildung 33: Ausschnitt aus dem ¹ H-NMR-Spektrum von 37 in CDCl ₃	37
Abbildung 34: Ausschnitt aus dem ¹ H-COSY-Spektrum von 37 in CDCl ₃	37
Abbildung 35: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 41 (orange), 40 (grün), 37 (rot), 38a/b (violett) und 39 (blau) in CHCl ₃ . Fluoreszenzanregungswellenlänge für 41 bei 353 nm, 40 bei 436 nm, 37 bei 490 nm, 38a/b bei 544 nm, 39 bei 601 nm.	38
Abbildung 36: Ausschnitt aus dem ¹ H-NMR-Spektrum von 38a/b in CDCl ₃	39
Abbildung 37: Darstellung von Terrylenbisimiden mit Styrolfunktion. Oben: Reaktion A von 42 und 4-Aminostyrol in Imidazol bei 120 °C. Reaktion B von 42 und 4-Aminostyrol in Chinolin bei 170 °C. Unten: Reaktion von 20 und 4-Aminostyrol in Imidazol bei 120 °C zum Produkt 39.....	40
Abbildung 38: Ausschnitt aus dem ¹ H-NMR-Spektrum von 40 in CDCl ₃	41
Abbildung 39: Ausschnitt aus dem ¹ H-NMR-Spektrum von 41 in CDCl ₃	42
Abbildung 40: Farbstoffmonomere in CHCl ₃ gelöst. Von links nach rechts: 37, 38a/b, 39, 40, 41... 43	
Abbildung 41: RAFT-Reagenzien für die RAFT-Polymerisation. Links: Dithioester. Rechts: Trithiocarbonat.	44
Abbildung 42: Vereinfachtes Reaktionsschema der RAFT-Polymerisation.	45
Abbildung 43: Darstellung des RAFT-Reagenzes 45.....	45
Abbildung 44: Synthese von Organo-Nanopartikeln am Beispiel der Darstellung von Polymer 46.46	
Abbildung 45: Ausschnitt aus dem MALDI-Spektrum von 46g. Oben: Reflektormodus negativ. Unten: Reflektormodus positiv. Matrix: IAA + AgTFA in THF.....	50
Abbildung 46: DLS-Messung von 46a-g (links) und 46h-1 (rechts) in CHCl ₃	51
Abbildung 47: Links: Gewichtsmittel <i>M_w</i> von 46a-g ermittelt mittels GPC. Rechts: Partikeldurchmesser von 46a-g ermittelt mittels DLS. Zuordnung siehe Tabelle 2. 51	
Abbildung 48: SEM-Aufnahmen von 46b (links, mitte) und 46d (rechts).	52
Abbildung 49: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 46a-g in CHCl ₃ . 46a (gelb), 46b (dunkelblau), 46c (orange), 46d (violett), 46e (hellblau), 46f (grün) und 46g (rot). Anregungswellenlänge 490 nm	52
Abbildung 50: DSC- (linke Ordinate) und TGA-Analyse (rechte Ordinate) von 46a (rot), 46b (dunkelrot), 46c (grün), 46d (violett), 46e (gelb) und 46f (orange). Gemessen unter N ₂ -Atmosphäre.	53

Abbildung 51: Darstellung von 47.....	54
Abbildung 52: Ausschnitt aus dem MALDI-Spektrum von 47e. Reflektormodus positiv. Matrix:	
IAA + AgTFA in THF.....	55
Abbildung 53: DLS-Messung von 47a-e in CHCl₃.....	56
Abbildung 54: Links: Gewichtmittel <i>M_w</i> von 47a-e ermittelt mittels GPC. Rechts:	
Partikeldurchmesser von 47a-e ermittelt mittels DLS. Zuordnung siehe Tabelle 20.	
.....	56
Abbildung 55: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 47a-e in CHCl₃. 47a (rot), 47b (hellblau),	
47c (orange), 47d (grün), 47e (violett). Anregungswellenlänge 544 nm.....	57
Abbildung 56: DSC- (linke Ordinate) und TGA-Analyse (rechte Ordinate) von 47a (weinrot), 47b	
(blau), 47c (rot), 47d (orange) und 47e (grün).....	58
Abbildung 57: Darstellung von 48a-d.....	58
Abbildung 58: DLS-Messung von 48a-d in CHCl₃.....	59
Abbildung 59: Links: Gewichtmittel <i>M_w</i> von 48a-d ermittelt mittels GPC. Rechts:	
Partikeldurchmesser von 48a-d ermittelt mittels DLS. Zuordnung siehe Tabelle 29.	60
Abbildung 60: Absorptions-und Fluoreszenzspektren von 48a-d in CHCl₃. 48a (grün), 48b (braun),	
48c (orange), 48d (blau). Anregungswellenlänge 437 nm.....	61
Abbildung 61: Darstellung von 49.....	61
Abbildung 62: DLS-Messung von 49 in CHCl₃.....	62
Abbildung 63: Absorptions-und Fluoreszenzspektrum von 49 in CHCl₃. Anregungswellenlänge 601	
nm.....	63
Abbildung 64: Darstellung von 50.....	64
Abbildung 65: DLS-Messung von 50 in CHCl₃.....	64
Abbildung 66: Absorptions-und Fluoreszenzspektrum von 50 in CHCl₃. Anregungswellenlänge 417	
nm.....	65
Abbildung 67: Farbstoffmonomere 51, 52, 53 und 54.	66
Abbildung 68: Darstellung von 51 ausgehend von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-	
bisanhydrid 4.	67
Abbildung 69: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum von 51 in CDCl₃.....	68
Abbildung 70: Darstellung von 53 und 54 ausgehend von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-	
3,4:9,10-bisanhydrid 4.	69
Abbildung 71: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum von 54 in CDCl₃.....	70
Abbildung 72: Darstellung von 52 ausgehend von 8.....	71
Abbildung 73: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum von 52.	72
Abbildung 74: Anregungs- und Fluoreszenzspektren von 51 (grün), 52 (gelb), 53 (blau) und 54 (rot)	
in CHCl ₃ . Fluoreszenzanregungswellenlänge 490 nm.	72
Abbildung 75: Darstellung des Trithiocarbonats 64.....	73
Abbildung 76: Synthese von PMMA-Organonano-Partikel 65.	74
Abbildung 77: DLS-Messung von 65a-j in CHCl₃.	76
Abbildung 78: Links: Gewichtmittel <i>M_w</i> von 65a-j ermittelt mittels GPC. Rechts:	
Partikeldurchmesser von 65a-j ermittelt mittels DLS. Zuordnung siehe Tabelle 3.	76

Abbildung 79: Absorptions-und Fluoreszenzspektren von ONP 65a-j in CHCl₃. a (hellblau), b (dunkelrot), c (grün), d (blau), e (braun), f (dunkelblau), g (bordeaux), h (orange), i (rosa), j (lila). Anregung bei 490 nm.	77
Abbildung 80: DSC- (linke Ordinate, Exotherme negativ) und TGA-Analyse (rechte Ordinate) von 65a (rot), 65b (grün), 65c (dunkelblau), 65d (hellblau), 65e (orange).	78
Abbildung 81: Synthese von Organonano-Partikel 66.	79
Abbildung 82: DLS-Messung von 66a-d in CHCl₃.	80
Abbildung 83: Links: Gewichtsmittel M_w von 60a-d ermittelt mittels GPC. Rechts: Partikeldurchmesser von 60a-d ermittelt mittels DLS. Zuordnung siehe Tabelle 4.	81
Abbildung 84: Absorptions-und Fluoreszenzspektren von 66a-d in CHCl₃.	81
Abbildung 85: DSC- (linke Ordinate) und TGA-Analyse (rechte Ordinate) von 66b (blau) und 66d (rot). DSC-Messung spiegelverkehrt (Exotherme negativ) aufgetragen.	82
Abbildung 86: Synthese von 67 und 68.	83
Abbildung 87: DLS-Messung von 67a-d (links) und 68 (rechts) in CHCl₃.	84
Abbildung 88: Links: Gewichtsmittel M_w von 67a-d und 68 ermittelt mittels GPC. Rechts: Partikeldurchmesser von 67a-d und 68 ermittelt mittels DLS. Zuordnung siehe Tabelle 5.	85
Abbildung 89: Absorptions-und Fluoreszenzspektren von 67a-d und 68 in CHCl₃. a (rot), b (violett), c (rosa), 68 (lila). Anregung bei 490 nm.	85
Abbildung 90: DSC- (linke Ordinate) und TGA-Analyse (rechte Ordinate) von 67a (blau) und 68 (orange). DSC-Messung spiegelverkehrt (Exotherme negativ) aufgetragen.	86
Abbildung 91: In verschiedene Polymere eingearbeitete Organo-Nanopartikel. Obere Reihe v. l. n. r.: 46a in technischem POM schwarz (1380 ppm), 46a in technischem POM natur (1400 ppm), 48a in PS (5000 ppm), 47a in PS (5000 ppm). Untere Reihe v. l. n. r.: 46a in PS (1000 ppm), 46a in PS (2500 ppm), 46a in PS (5000 ppm), reines PS. Fotoaufnahme bei direkter Sonneneinstrahlung.	88
Abbildung 92: In PMMA eingearbeitetes 46b (900 ppm); die gesammelte gelborangefarbene Fluoreszenz ist schwach an der Kante zu erkennen. Fotoaufnahme bei direkter Sonneneinstrahlung.	89
Abbildung 93: Fluoreszenzspektren der mit Organo-Nanopartikel dotierten Polymere. Großes Diagramm, Spektren v. l. n. r.: 48b in PS (Anregung: 437 nm), 46b in PS (Anregung: 490 nm), 47b in PS (Anregung: 544 nm). Kleines Diagramm: 46b in technischem POM natur (Anregung 490 nm).	90
Abbildung 94: Fluoreszenzspektren von 46e in PMMA. 10 ppm (grün), 50 ppm (blau), 150 ppm (rot). Fluoreszenzanregung bei 490 nm.	91
Abbildung 95: Fluoreszenzspektren von 46b in Delrin natur. 5 ppm (grün), 20 ppm (orange), 50 ppm (rot), 500 ppm (dunkelblau). Fluoreszenzanregung bei 490 nm.	91
Abbildung 96: Fluoreszenzspektren von 46f in Delrin natur. 5 ppm (grün), 20 ppm (gelb), 50 ppm (rot), 500 ppm (dunkelblau). Fluoreszenzanregung bei 490 nm.	91
Abbildung 97: Korellation zwischen Dotierungsgrad von Delrin natur in ppm und absoluter Fluoreszenzintensität der Maximalst-Fluoreszenz des ONP. 46b als gelbes Dreieck,	

46f als blaue Raute dargestellt. Kleines Diagramm: 46e in PMMA. Anregung 490 nm	92
Abbildung 98: In PMMA eingearbeitetes 46e. V. l. n. r.: 10 ppm 46e, 50 ppm 46e, 150 ppm 46e. Fotoaufnahme bei Tageslicht. Bei Probe 150 ppm ist die gesammelte gelborangefarbene Fluoreszenz schwach an der oberen Spitze zu erkennen. Probe 10 ppm und 50 ppm zeigen optisch kaum Unterschiede.	93
Abbildung 99: Fluoreszenzspektren der mit PS-Organo-Nanopartikel dotierten Delrin. Spektren v. l. n. r.: 50 (orange, Anregung: 353 nm), 48a/d (grün, Anregung: 437 nm), 46a/f/i/l (rot, Anregung: 490 nm), 47a/e (violett, Anregung: 544 nm), 49 (blau, Anregung: 601 nm).	94
Abbildung 100: Fluoreszenzspektren der mit PMMA-Organo-Nanopartikeln dotiertem Delrin. Großes Diagramm: 65f/g/h/i. Kleines Diagramm links: 67a und 68. Kleines Diagramm rechts: 66b/c.....	95
Abbildung 101: Großes Diagramm: Fluoreszenzspektren der mit PS-Organo-Nanopartikel dotierten PMMA. Spektren v. l. n. r.: 50 (orange, Anregung: 353 nm), 48d (rot, Anregung: 437 nm), 46b/e (hellblau, Anregung: 490 nm), 47e (violett, Anregung: 544 nm), 49 (blau, Anregung: 601 nm). Kleines Diagramm: Fluoreszenzspektren der mit 65g, 65i, 66c und 68 dotierten PMMA.....	95
Abbildung 102: Fluoreszenzspektren der mit PS-Organo-Nanopartikel dotierten PS. Spektren v. l. n. r.: 50 (orange, Anregung: 353 nm), 48d (rot, Anregung: 437 nm), 46e (grün, Anregung: 490 nm), 47e (violett, Anregung: 544 nm), 49 (blau, Anregung: 601 nm). Kleines Diagramm: Fluoreszenzspektrum des mit 65g dotierten PMMA.....	96
Abbildung 103: Eingearbeitete Marker 6, 69, 70.....	98
Abbildung 104: Anregungs- und Fluoreszenzspektren von 6 (orange, Anregungswellenlänge 490 nm), 70 (blau, Anregungswellenlänge 598 nm), und 69 (rot, Anregungswellenlänge 442 nm) in CHCl_3	99
Abbildung 105: Fluoreszenzspektren von Delrin (blau), Luran (grün), und Ultramid (rot). Anregungswellenlänge 365 nm.	99
Abbildung 106: Fluoreszenzspektren markierter Kunststoffe. Delrin (blau), Luran (rot), und Ultramid (orange) mit 6 (liniert, Anregungswellenlänge 490 nm), 69 (gestrichelt, Anregungswellenlänge 598 nm) und 70 (gepunktet, Anregungswellenlänge 442 nm).	100
Abbildung 107: Fluoreszenzabklingkurven von Delrin (A), Luran (B) und Ultramid (C) bei der Emissionswellenlänge 573 nm. Fluoreszenzabklingkurve (rot), gefittete Abklingkurve (grün), IRF (lila) (linke Skala) und gefittete Abklingkurve logarithmisch aufgetragen mit Trendlinie (blau, rechte Skala). Anregungswellenlänge 365 nm.	102
Abbildung 108: Gefittete Fluoreszenzabklingspektren von Delrin (blau), Luran (lila), und Ultramid (rot) und Anregungspuls der Lampe bei 365 nm (grün).	103
Abbildung 109: Vergleich Fluoreszenzabklingkurven 46e dotierter PMMA-Proben bei der Emissionswellenlänge 530 nm (Messdauer 10 s). Fluoreszenzabklingkurve	

(gepunktet, rechte Skala) von Proben mit Markerkonzentration von 10 ppm (rot), 50 ppm (blau) und 150 ppm (orange). Abklingkurve logarithmisch aufgetragen mit Trendlinien (schwarz, linke Skala). Anregungswellenlänge 403 nm.....	107
Abbildung 110: Vergleich Fluoreszenzabklingkurven von 50 dotiertem PS (rot) und Delrin (orange) bei der Emissionswellenlänge 485 nm (Messdauer 10 s). Fluoreszenzabklingkurve (gepunktet, rechte Skala) und Abklingkurve logarithmisch aufgetragen mit Trendlinien (schwarz, linke Skala). Anregungswellenlänge 403 nm.....	107
Abbildung 111: Schema zur Kunststoffproduktion in Deutschland im Jahr 2013. ^[125]	108
Abbildung 112: Zeitabhängiges Fluoreszenzspektrum von HDPE. Bereiche Fluoreszenzlebensdauer: $t_{\text{Fluo1}} = 2\text{--}3 \text{ ns}$ (rotes Spektrum) und $t_{\text{Fluo2}} = 4\text{--}100 \text{ ns}$ (blaues Spektrum).	109
Abbildung 113: Fluoreszenzabklingkurven von LDPE (Messdauer 10 s (A) und 1 ms (B)), HDPE (Messdauer 10 s (C) und 1 ms (D)) und UHDPE (Messdauer 10 s (E) und 1 ms (F)) bei der Emissionswellenlänge 500 nm. Fluoreszenzabklingkurve (grün, gepunktet, rechte Skala), Abklingkurve schneller Anteil τ_1 (blau) und langsamer Anteil τ_2 (rot) logarithmisch aufgetragen mit Trendlinien (schwarz, linke Skala). Anregungswellenlänge 403 nm.....	112
Abbildung 114: Zeitabhängiges Fluoreszenzspektrum von PET. Bereiche Fluoreszenzlebensdauer: $t_{\text{Fluo1}} = 2\text{--}5 \text{ ns}$ (rotes Spektrum) und $t_{\text{Fluo2}} = 8\text{--}100 \text{ ns}$ (blaues Spektrum).	114
Abbildung 115: Fluoreszenzabklingkurven (rot) von PET-Recycling-Flakes (A), PET-Getränkeflasche (Cola-Limonade) (B), PET-Getränkeflasche (Cola-Limonade) Diesel (C), PET-Getränkeflasche (Cola-Limonade) Diesel gewaschen (D), PET-Getränkeflasche (Cola-Limonade) Motoröl (E) und PET-Getränkeflasche (Cola-Limonade) Motoröl gewaschen (F) bei einer Messdauer von 10 s (rechte Skala). Emissionswellenlänge 450 nm. Monoexponentielle Abklingkurve τ (blau) logarithmisch aufgetragen mit Trendlinien (schwarz, linke Skala). Anregungswellenlänge 403 nm.....	118
Abbildung 116: Zeitabhängige Fluoreszenzspektren von PMMA (A), PS (B), PC (C), Tectosil Granulat (D) und Tectosil-Film (E). Anregungswellenlänge 403 nm. Bereiche Fluoreszenzlebensdauer: t_{Fluo1} (blaues Spektrum) und t_{Fluo2} (rotes Spektrum) gemäß Werte aus Tabelle 13.....	120
Abbildung 117: Fluoreszenzabklingkurven von PMMA (Messdauer 10 s (A) und 1 ms (B)), PS (Messdauer 10 s (C) und 1 ms (D)), PC ₁ (Messdauer 10 s (E) und 1 ms (F)), PC ₂ (Messdauer 10 s (G) und 1 ms (H)), Tectosil-Granulat (Messdauer 10 s (I) und 1 ms (J)) und Tectosil-Film (Messdauer 10 s (K) und 1 ms (L)) bei den Emissionswellenlängen 440 (PMMA, PC ₁), 480 (Tectosil-Granulat, Tectosil-Film) 490 (PS) und 510 nm (PC ₂). Fluoreszenzabklingkurve (grün, gepunktet, rechte Skala), Abklingkurve schneller Anteil τ_1 (blau) und langsamer Anteil τ_2 (rot) logarithmisch aufgetragen mit Trendlinien (schwarz, linke Skala). Anregungswellenlänge 403 nm.....	125

Abbildung 118: Einige ausgewählte Organo-Nanopartikel bei Sonneneinstrahlung. V. l. n. r.: 50,	
48a, 46e, 46,j, 46k, 47c, 49, 65f.....	127
Abbildung 119: 36 in einer D4-Fritte.....	128
Abbildung 120: Gefittete Fluoreszenzabklingspektren von Delrin (blau), Luran (lila), und Ultramid	
(rot) und Anregungspuls der Lampe bei 365 nm (grün).....	129

5.4. Tabellenverzeichnis:

Tabelle 1: Übersicht über Sortierverfahren und dem genutzten Trennprinzip.^[17]	6
Tabelle 2: Ansatzgrößen, GPC-Werte von M_n und M_w und berechnete Farbstoffkonzentrationen pro Gramm ONP. *) 10⁻¹ mg Farbstoff in 1g Polymer.....	47
Tabelle 3: Ansatzgrößen, GPC-Werte von M_n und M_w und berechnete Farbstoffkonzentrationen pro Gramm ONP. *): 10⁻¹ mg Farbstoff in 1g ONP.....	75
Tabelle 4: Ansatzgrößen, GPC-Werte von M_n und M_w und berechnete Farbstoffkonzentrationen pro Gramm ONP. *): 10⁻¹ mg Farbstoff in 1g ONP.....	80
Tabelle 5: Ansatzgrößen, GPC-Werte von M_n und M_w und berechnete Farbstoffkonzentrationen pro Gramm ONP. *): 10⁻¹ mg Farbstoff in 1g ONP.....	84
Tabelle 6: Mit ONP dotiertes Delrin natur, PS und PMMA. Konzentrationsangabe in ppm. *: Delrin natur mit 300 ppm ONP.	93
Tabelle 7: Fluoreszenzabklingzeiten der Farbstoffe und Kunststoffproben. τ_1: Fluoreszenzabklingzeit in ns. τ_2: Fluoreszenzabklingzeit der biexponentiellen Komponente in ns. λ_{ex}: Anregungswellenlänge in nm. λ_{em}: Detektionswellenlänge in nm.	100
Tabelle 8: Fluoreszenzabklingzeiten der markierten Kunststoffproben. τ: Fluoreszenzabklingzeit in ns. τ_m: Mittelwert der Fluoreszenzabklingzeiten in ns. s: Standardabweichung. λ_{ex}: Anregungswellenlänge in nm. λ_{em}: Detektionswellenlänge in nm.	104
Tabelle 9: Fluoreszenzlebensdauer mit ONP dotierter Kunststoffe. Konzentrationsangabe in ppm. *: Delrin natur mit 300 ppm ONP.	105
Tabelle 10: Fluoreszenzabklingzeiten von UHDPE, HDPE und LDPE. τ_1: Fluoreszenzabklingzeit in ns. τ_2: Fluoreszenzabklingzeit der zweiten monoexponentiellen Komponente in ns. τ_{1m}: Mittelwert der Fluoreszenzabklingzeiten τ_1 in ns. τ_{2m}: Mittelwert der Fluoreszenzabklingzeiten τ_2 in ns. s: Standardabweichung. Anregungswellenlänge 403 nm, Detektionswellenlänge 500 nm.....	110
Tabelle 11: Fluoreszenzabklingzeiten verschiedener PET Proben. τ_1: Fluoreszenzabklingzeit in ns. τ_2: Fluoreszenzabklingzeit der zweiten monoexponentiellen Komponente in ns. τ_{1m}: Mittelwert der Fluoreszenzabklingzeiten τ_1 in ns. τ_{2m}: Mittelwert der Fluoreszenzabklingzeiten τ_2 in ns. s: Standardabweichung. Anregungswellenlänge 403 nm, Detektionswellenlänge 450 nm.....	115
Tabelle 12: Fluoreszenzabklingzeiten verschiedener PET Proben. τ_1: Fluoreszenzabklingzeit in ns. τ_{1m}: Mittelwert der Fluoreszenzabklingzeiten τ_1 in ns. s: Standardabweichung. Anregungswellenlänge 403 nm, Detektionswellenlänge 450 nm.	116
Tabelle 13: Emissionswellenlängen der Polymere zur Fluoreszenzanregung, ermittelt aus den Fluoreszenzspektren aus Abbildung 116. t_{Fluo}: Bereiche zur Messung von lebensdauerabhängigen Fluoreszenzspektren nach Schlücker^[121]	120

Tabelle 14: Fluoreszenzabklingzeiten verschiedener Polymer-Proben. τ_1: Fluoreszenzabklingzeit in ns. τ_2: Fluoreszenzabklingzeit der zweiten monoexponentiellen Komponente in ns. τ_{1m}: Mittelwert der Fluoreszenzabklingzeiten τ_1 in ns. τ_{2m}: Mittelwert der Fluoreszenzabklingzeiten τ_2 in ns. s: Standardabweichung. Anregungswellenlänge 403 nm, Detektionswellenlängen 440 (PMMA, PC₁), 480 (Tectosil-Granulat, Tectosil-Film) 490 (PS), 510 nm (PC₂). n.e.: nicht ermittelbar.	121
Tabelle 15: Fluoreszenzabklingzeiten verschiedener Polymer-Proben. τ_1: Fluoreszenzabklingzeit in ns. τ_{1m}: Mittelwert der Fluoreszenzabklingzeiten τ_1 in ns. s: Standardabweichung. Anregungswellenlänge 403 nm, Detektionswellenlänge 440 (PMMA, PC₁), 480 (Tectosil-Granulat, Tectosil-Film) 490 (PS), 510 nm (PC₂).	122
Tabelle 16: Angaben zu 46. Ansatzgrößen, Reaktionsdauer, Bandenmaxima aus Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie, Fluoreszenzquantenausbeute Φ. Fluoreszenzanregung bei 490 nm.	200
Tabelle 17: GPC-Werte und Partikeldurchmesser aus DLS-Messung von 46.	201
Tabelle 18: Berechnete Farbstoffkonzentrationen pro Gramm ONP. *) 10^{-1} mg Farbstoff in 1g Polymer.	201
Tabelle 19: Angaben zu 47. Ansatzgrößen, Reaktionsdauer, Bandenmaxima aus Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie, Fluoreszenzquantenausbeute Φ. Fluoreszenzanregung bei 544 nm.	203
Tabelle 20: GPC-Werte und Partikeldurchmesser aus DLS-Messung von 47.	204
Tabelle 21: Berechnete Farbstoffkonzentrationen pro Gramm ONP. *) 10^{-1} mg Farbstoff in 1g Polymer.	204
Tabelle 22: Angaben zu 49. Ansatzgrößen, Reaktionsdauer, Bandenmaxima aus Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie, Fluoreszenzquantenausbeute Φ. Fluoreszenzanregung bei 601 nm.	205
Tabelle 23: GPC-Werte und Partikeldurchmesser aus DLS-Messung von 49. *) Bimodalität aufgrund von Fluoreszenzeffekten der Probe. Annähernder Durchmesser.	206
Tabelle 24: Berechnete Farbstoffkonzentrationen pro Gramm ONP. *) 10^{-1} mg Farbstoff in 1g Polymer.	206
Tabelle 25: Angaben zu 50. Ansatzgrößen, Reaktionsdauer, Bandenmaxima aus Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie, Fluoreszenzquantenausbeute Φ. Fluoreszenzanregung bei 436 nm.	207
Tabelle 26: GPC-Werte und Partikeldurchmesser aus DLS-Messung von 50.	207
Tabelle 27: Berechnete Farbstoffkonzentrationen pro Gramm ONP. *) 10^{-1} mg Farbstoff in 1g Polymer.	207
Tabelle 28: Angaben zu 48. Ansatzgrößen, Reaktionsdauer, Bandenmaxima aus Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie, Fluoreszenzquantenausbeute Φ. Fluoreszenzanregung bei 436 nm.	208
Tabelle 29: GPC-Werte und Partikeldurchmesser aus DLS-Messung von 48.	209
Tabelle 30: Berechnete Farbstoffkonzentrationen pro Gramm ONP. *) 10^{-1} mg Farbstoff in 1g Polymer.	209

Tabelle 31: Angaben zu 65. Ansatzgrößen, Reaktionsdauer, Bandenmaxima aus Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie, Fluoreszenzquantenausbeute Φ. Fluoreszenzanregung bei 490 nm.....	210
Tabelle 32: GPC-Werte und Partikeldurchmesser aus DLS-Messung von 65.....	211
Tabelle 33: Berechnete Farbstoffkonzentrationen pro Gramm ONP. *) 10^{-1} mg Farbstoff in 1g Polymer.....	212
Tabelle 34: Angaben zu 66. Ansatzgrößen, Reaktionsdauer, Bandenmaxima aus Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie, Fluoreszenzquantenausbeute Φ. Fluoreszenzanregung bei 490 nm.....	213
Tabelle 35: GPC-Werte und Partikeldurchmesser aus DLS-Messung von 66.....	214
Tabelle 36: Berechnete Farbstoffkonzentrationen pro Gramm ONP. *) 10^{-1} mg Farbstoff in 1g Polymer.....	214
Tabelle 37: Angaben zu 67. Ansatzgrößen, Reaktionsdauer, Bandenmaxima aus Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie, Fluoreszenzquantenausbeute Φ. Fluoreszenzanregung bei 490 nm.....	216
Tabelle 38: GPC-Werte und Partikeldurchmesser aus DLS-Messung von 67.....	216
Tabelle 39: Berechnete Farbstoffkonzentrationen pro Gramm ONP. *) 10^{-1} mg Farbstoff in 1g Polymer.....	216
Tabelle 40: Angaben zu 68. Ansatzgrößen, Reaktionsdauer, Bandenmaxima aus Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie, Fluoreszenzquantenausbeute Φ. Fluoreszenzanregung bei 490 nm.....	218
Tabelle 41: GPC-Werte und Partikeldurchmesser aus DLS-Messung von 68.....	218
Tabelle 42: Berechnete Farbstoffkonzentrationen pro Gramm ONP. *) 10^{-1} mg Farbstoff in 1g Polymer.....	218
Tabelle 43: Mengenangaben zur Einarbeitung von Farbstoffen in Kunststoffe. Fluoreszenzanregung: 6 bei 490 nm, 69 bei 598 nm, 70 bei 442 nm.....	219
Tabelle 44: Mengenangaben zur Einarbeitung von Organo-Nanopartikeln in Kunststoffe. Fluoreszenzanregung: 46, 65, 66, 67, 68 bei 490 nm, 47 bei 544 nm, 48 bei 436 nm, 49 bei 601 nm, 50 bei 353 nm.....	220

5.5. Literaturverzeichnis

- [1] PlasticsEurope Deutschland e.V. (Hrsg.), *Fußball-WM-Star Kunststoff*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [2] PlasticsEurope Deutschland e.V. (Hrsg.), *Geschäftsbericht 2013*, Druck- und Verlagshaus Zarbock, Frankfurt am Main, **2014**.
- [3] Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoffindustrie (Hrsg.), *Kunststoffe: Werkstoffe unserer Zeit*, 15. Auflage, Frankfurt am Main, **2014**.
- [4] H. Staudinger, J. Fritschi, *Helv. Chim. Acta* **1922**, 5, 785–806.
- [5] H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1924**, 57, 1203–1208.
- [6] H. Staudinger, W. Heuer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, 63, 222–234.
- [7] R. Mülhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1054–1063.
- [8] D. Braun, *Kleine Geschichte der Kunststoffe*, Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, München, **2013**.
- [9] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Verlag, Heidelberg, **2014**.
- [10] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541–547.
- [11] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 545–553.
- [12] G. Natta, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 553–566.
- [13] P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, 3, 80–88.
- [14] E. J. Arlman, *J. Catal.* **1964**, 3, 89–98.
- [15] E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, 3, 99–104.
- [16] L. L. Böhm, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5162–5183; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5010–5030.
- [17] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, 5. Auflage, Springer Verlag, Heidelberg, **2014**.
- [18] Umweltbundesamt (Hrsg.), *Abfälle im Meer – Ein greavierendes ökologisches, ökonomisches und ästhetisches Problem*,
<http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/3900.pdf>,
(aufgerufen am 22.April 2015, 13:46 MEZ).
- [19] Umweltbundesamt (Hrsg.), *Plastiktüten*, UBA Hintergrundpapier,
<https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/479/publikationen/4453.pdf>,
(aufgerufen am 22.April 2015, 13:45 MEZ).
- [20] PlasticsEurope Deutschland e.V. (Hrsg.), *Plastics – the facts 2014/2015*,
<http://www.plasticseurope.de/Document/plastics-the-facts-2014.aspx?Page=DOCUMENT&FolID=2>, (aufgerufen am 22.April 2015, 13:43 MEZ).
- [21] M. Brahm, *Polymerchemie kompakt*, 2. Auflage, S. Hirzel Verlag, Leipzig, **2009**.
- [22] B. Bilitewski, G. Härdtle, *Abfallwirtschaft*, 4. Auflage, Sprieger Vieweg, Berlin, **2013**.
- [23] E. C. Corbet, J. G. Frey, R. I. Groce, P. J. Hendra, *Plast Rubber Compos* **1994**, 21, 5–11.
- [24] S. Rafi Ahmad, *Assembly Automation* **2000**, 20, 58–65.

- [25] M. K. Alam, S. L. Stanton, G. A. Hebner, *Spectroscopy* **1994**, 9, 31–39.
- [26] D. M. Scott, *Meas. Sci. Technol.* **1995**, 6, 156–159.
- [27] S. Hubbard, R. Potyrailo, P. Schottland, V. Thomas, *General Electric Company* **2006**. US Patent No. 2005/0095715, 31 Oktober **2003**; *Chem. Abstr.* **2005**, 142, 412287.
- [28] H.-J. Putz in B. Bilitewski, H. Schnurer, B. Zeschmar-Lahl, *Müllhandbuch*, Erich Schmidt Verlag, Berlin, **2008**.
- [29] B. Eyssen, J. Winzer, F. Bilzer, *Das große Buch der Kunst. Bildband. Kunstgeschichte. Lexikon*, 2. Auflage, Westermann, Braunschweig, **1979**.
- [30] P. Friedländer, *Ber. dtsch. Chem. Ges.* **1909**, 42, 765–770.
- [31] R. Dapson, M. Frank, D. Penney, J. Kiernan, *Biotechnic & Histochemistry* 2007, 82, 13.
- [32] H. Langhals in I. Bennewitz, A. Schindler, *Farbe im Mittelalter: Materialität – Medialität – Semantik*, Band 2, 1017–1024, Akademie Verlag, Berlin, **2011**.
- [33] H. Berke, *Chem. Soc. Revs.* **2007**, 36, 15–30.
- [34] W. Bensch, M. Schur, *Zeitschr. Krist.* **1995**, 210, 530.
- [35] E. Kendrick, C. J. Kirk, S. E. Dann, *Dyes and Pigm.* **2006**, 73, 13–18.
- [36] J. Falbe, M. Regitz, *Römpf Chemie Lexikon*, Version 1.0, 9. Auflage, Thieme, Stuttgart, **1995**.
- [37] K. Hübner, *Chemie in unserer Zeit* **2006**, 40, 274–275.
- [38] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1878**, 11, 1296–1297.
- [39] A. Baeyer, A. Emmerling *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1870**, 3, 514–517.
- [40] J. Hoffritz, *Die Zeit - Industriegeschichte: Alle Farben dieser Welt 03.01.* **2013**, 2.
- [41] R. Berhorst, *Geo Epoche* **2008**, 30, 130–137.
- [42] M. Sadrai, L. Hadel, R. R. Sauers, S. Husain, H. Jespersen, J. D. Westbrook, G. R. Bird, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 7988–7996.
- [43] H. G. Löhmannsröben, H. Langhals, *Appl. Phys. B* **1989**, B 48, 449–452.
- [44] M. P. O’Neil, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, D. Gosztola, G. L. Gaines, M. R. Wasielewski, *Science* **1992**, 257, 63–65.
- [45] H. Langhals, T. Potrawa, *Chimia* **1990**, 44, 62–67.
- [46] H. Langhals, *Chem. Ind. (Düsseldorf)* **1990**, 113/6, 56–60; *Chem. Abstr.* **1990**, 113, 122620z.
- [47] H. Langhals, *J. Inf. Rec. Mater., Berlin* **1991**, 19, 449–454.
- [48] H. Langhals, T. Schmid, M. Herman, M. Zwiener, A. Hofer, *Int. J. Environm. Engin. Sci. Technol. Res.* **2013**, 7, 124–132.
- [49] D. Aigner, S. M. Borisov, I. Klimant, *Anal Bioanal Chem.* **2011**, 400, 2475–2485.
- [50] E. Clar, W. Kelly, R. M. Laird, *Monatsh. Chem.* **1956**, 87, 391–398.
- [51] N. G. Pschirer, C. Kohl, T. Nolde, J. Q. Qu, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1429–1432; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1401–1404.
- [52] L. Chen, C. Li, K. Müllen, *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 1938–1956.
- [53] M. Adachi, Y. Nagao, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 662–669.
- [54] M. Kardos, *Ger. Offen. DE 276357 A*, 14. Juni **1913**; *Friedländers Fortschr. Teerfarbenfabr.* **1917**, 12, 492; *Chem. Abstr.* **1914**, 8, 3243.
- [55] G. Geissler, H. Remy, *Hoechst AG, Ger. Offen. DE 1130099 B1*, 24. Mai **1962**; *Chem Abstr.* **1962**, 57, P11346Q.

- [56] S. Demmig, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 225–230.
- [57] H. Langhals, S. Demmig, T. Potrawa, *J. Prakt. Chem.* **1991**, *333*, 733–748.
- [58] H. Langhals, S. Demmig, H. Huber, *Spectrochim. Acta* **1988**, *44A*, 1189–1193.
- [59] H. Langhals, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 1309–1343.
- [60] S. Demmig, H. Langhals, *Ger. Offen. DE 4007618.0*, 10. März **1990**; *Chem. Abstr.* **1990**, *116*, P117172n.
- [61] Q. Wang, S. K. Fu, T. Y. Yu, *Progr. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 703–753.
- [62] A. Kreuter, T. Gambichler, R. Schlottmann, P. Altmeyer, N. Brockmeyer, *Acta Derm. Venereol.* **2001**, *81*, 224.
- [63] J. Panyam, V. Labhsetwar, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2003**, *55*, 329–347.
- [64] G. W. Stone, S. G. Ellis, D. A. Cox, J. Hermiller, C. O’Shaughnessy, J. T. Mann, M. Turco, R. Caputo, P. Bergin, J. Greenberg, J. J. Popma, M. E. Russell, *New England J. Med.* **2004**, *350*, 221–231.
- [65] K. S. Soppimath, T. M. Aminabhavi, A. R. Kulkarni, W. E. Rudzinski, *J. Control. Release* **2001**, *70*, 1–20.
- [66] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 15–26.
- [67] V. Bliznyuk, B. Ruhstaller, P. J. Brock, U. Scherf, S. A. Carter, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1257.
- [68] H. Langhals, Tim Pust, *Spectrochim. Acta A* **2010**, *77*, 541–544.
- [69] T. Pust, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2009**.
- [70] T. Schmid, *Dissertation in Vorbereitung*, Ludwig-Maximilians-Universität, München.
- [71] H. Langhals, D. Zgela, T. Schmid, M. Herman, M. Zwiener, *Ger. Offen. DE 102012014982.4* 26 Juli **2012**.
- [72] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer Science+Business Media, LLC, New York, **2006**.
- [73] H. Langhals, A. Walter, E. Rosenbaum, L. B. -Å. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 11055–11059.
- [74] H. Langhals, J. Karolin, L. B. -Å. Johansson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2919–2922.
- [75] S. Kalinin, M. Speckbacher, H. Langhals, L. B. -Å. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 172–174.
- [76] H. Langhals, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4641–4645.
- [77] H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 529–535.
- [78] F. Wetzel, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2003**.
- [79] W. P. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1904**, *26*, 1484–1512.
- [80] S. Kinzel, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2009**.
- [81] H. Langhals, S. Kirner, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 365–380.
- [82] B. Böck, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2011**.
- [83] M. Zwiener, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2014**.
- [84] T. Sakamoto, C. Pac, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 94–98.
- [85] B. Haag, M. Mosrin, H. Ila, V. Malakhov, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2011**, *50*, 9794–9824.
- [86] A. Walter, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2011**.

- [87] A. Hofer, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2012**.
- [88] H. Langhals, S. Grundner, *Chem. Ber.* **1986**, *40*, 477–500.
- [89] E. Clar, M. Zander, *J. Chem. Soc.* **1957**, *927*, 4616–4619.
- [90] Y. Avlasevich, K. Müllen, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 10243–10246.
- [91] A. Suzuki, N. Miyaura, M. Murata, T. Ishiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018–11020.
- [92] N. Miyaura, M. Murata, T. Ishiyama, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508–7510.
- [93] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [94] P. Schlichting, U. Rohr, K. Müllen, *Liebigs Ann.* **1997**, 395–407.
- [95] Y. Avlasevich, K. Müllen, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 10243–10246.
- [96] G. M. Fischer, A. P. Ehlers, A. Zumbusch, E. Daltrozzo, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3824–3827; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3750–3753.
- [97] M. Han, X. Gao, J. Z. Su, S. Nie, *Nat. Biotechnol.* **2001**, *19*, 631–635.
- [98] A. Diacon, E. Rusen, A. Mocanu, P. Hudhomme, C. Cincu, *Langmuir* **2011**, *27*, 7464–7470.
- [99] Y. C. Tung, M. Zhang, C. T. Lin, K. Kurabayashi, S.J. Skerlos, *Sens. Actuators, B* **2004**, *98*, 356–367.
- [100] V. Holzapfel, A. Musyanovych, K. Landfester, M. R. Lorenz, V. Mailander, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 2440–2449.
- [101] C. Dietl, *Masterarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2010**.
- [102] E. Kozma, W. Mroz, F. Galeotti, *Dyes Pigm.* **2015**, *114*, 138–143.
- [103] M. Speckbacher, J. Baumeister, T. Krause, *Eur. Pat. Appl.*, EP 1671674 A1 21 Juni **2006**.
- [104] D. Zgela, *Masterarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2012**.
- [105] R. Greiner, *Masterarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2012**.
- [106] J. Chieffari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559–5562
- [107] C. Barner-Kowollik, *Handbook of RAFT Polymerization*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [108] Y. K. Chong, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **2007**, *40*, 4446–4455.
- [109] P. J. M. Stals, M. A. J. Gillissen, R. Nicolay, A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 2584–2597.
- [110] B. Chong, G. Moad, E. Rizzardo, M. Skidmore, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 755–762.
- [111] H. Tröster, *Dyes Pigm.* **1983**, *4*, 171–177.
- [112] A. Obermeier, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2006**.
- [113] U. Ritter, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2008**.
- [114] A. Pfreintner, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2008**.
- [115] E. Rizzardo, *Macromolecules* **2007**, *40*, 4446–4455.
- [116] A. Laachachi, M. Cochez, M. Ferriol, J. M. Lopez Cuesta, E. Leroy, *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 36–39
- [117] A. Laachachi, M. Cochez, M. Ferriol, E. Leroy, J. M. Lopez Cuesta, N. Oget, *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *85*, 641–646.
- [118] B. Peng, E. van der Wee, A. Imhof, A. van Blaaderen, *Langmuir* **2012**, *28*, 6776–6785.
- [119] S. L. Sonawane, S. K. Asha, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 12205–12214.
- [120] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, 2. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**.

- [121] T. Schlücker, *Dissertation in Vorbereitung*, Ludwig-Maximilians-Universität, München.
- [122] H. Langhals, S. Poxleitner, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 797–800.
- [123] S. Alibert-Fouet, I. Seguy, J.-F. Bobo, P. Destruel, H. Bock, *Eur. J. Chem.* **2007**, *13*, 1746–1753.
- [124] H. Langhals, T. Schlücker, *Ger. Offen.* DE 102014006209.0 (April 29, **2014**).
- [125] PlasticsEurope Deutschland e.V. (Hrsg.), *Studie zur Produktion, Verarbeitung und Verwertung von Kunststoffen in Deutschland 2013 - Kurzfassung*, http://www.bkv-gmbh.de/fileadmin/documents/Studien/Consultic-Studie2013__Kurzfassung_.pdf, (aufgerufen am 22. April 2015, 13:49 MEZ).
- [126] H. Langhals, Betriebsanweisung (arbeitsplatz- und tätigkeitsbezogen) Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1997**.
- [127] H. G. O. Becker, W. Berger, et al., *Organikum*, 21. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2001**.
- [128] H. Langhals, *Anleitung Polymerpraktikum*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2009**.