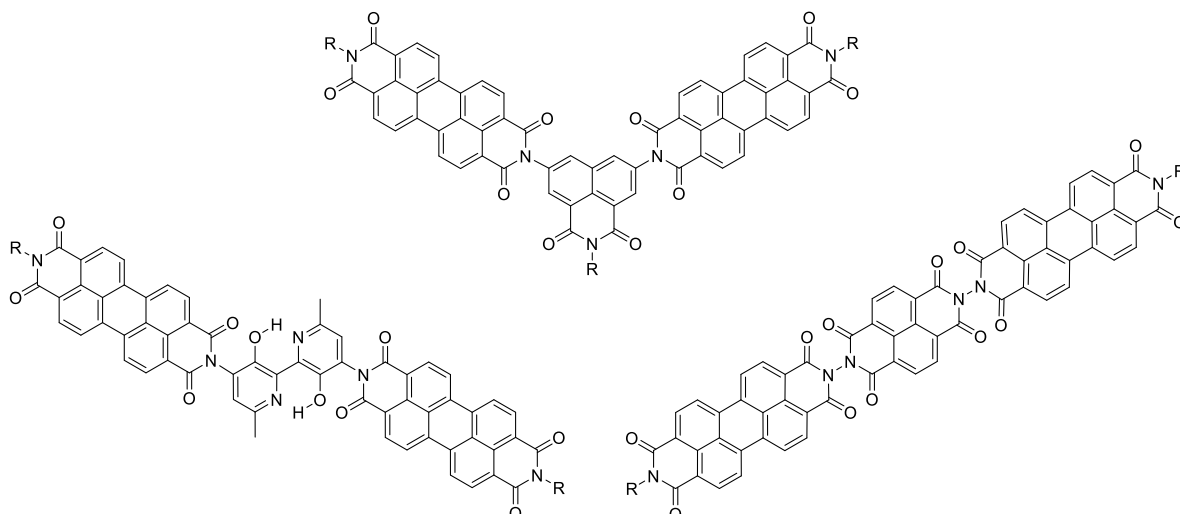


Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Untersuchungen zu Auswirkungen der Molekülgeometrie auf die optischen Eigenschaften in neuartigen, Perylen-basierten Multichromophoren



Markus Herman

aus

Bratislava, Slowakei

2018

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

**Untersuchungen zu Auswirkungen der
Molekülgeometrie auf die optischen Eigenschaften
in neuartigen, Perylen-basierten Multichromophoren**



Markus Herman

aus

Bratislava, Slowakei

2018

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, 30.11.2018

Markus Herman

Dissertation eingereicht am 14.12.2018

1. Gutachter: Prof. Dr. Heinz Langhals

2. Gutachter: Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff

Mündliche Prüfung am 24.01.2019

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Dezember 2011 bis April 2016 unter der Anleitung von Prof. Dr. Heinz Langhals am Department für Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München. Bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Heinz Langhals möchte ich mich sowohl für die interessante Themenstellung als auch die optimale Betreuung und Unterstützung in allen fachlichen Fragen herzlich bedanken. Zudem danke ich Ihnen auch für das mir entgegengebrachte Vertrauen sowie für den großen Freiraum und die guten Arbeitsbedingungen, wodurch ich mit großer Freude und Neugier an meine wissenschaftlichen Themen herangehen konnte.

Herrn Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff danke ich herzlich für die Übernahme des Koreferats dieser Arbeit.

Ich möchte mich auch bei allen Mitarbeitern des Departments Chemie für die Durchführung der umfangreichen Analytik bedanken. Herrn Dr. David Stephenson und Frau Claudia Dubler danke ich für die Messung der NMR-Spektren. Für die massenspektrometrischen Analysen und die netten fachlichen Gespräche danke ich insbesondere Frau Sonja Kosak sowie Frau Carola Draxler, Herrn Dr. Werner Spahl und Frau Brigitte Breitenstein. Für die Durchführung der Elementaranalytik möchte ich mich bei Herrn Robert Eicher und Frau Susanne Sauerer bedanken. Herrn Dr. Peter Mayer danke ich für die Röntgenstrukturanalysen.

Ein besonderer Dank geht an meine Kolleginnen und Kollegen im Arbeitskreis, die mit ihrer stets hilfsbereiten Art für eine entspannte Arbeitsatmosphäre gesorgt und damit den Laboralltag erheblich verbessert haben. Hierfür möchte ich mich bei Dr. Alexander Hofer, Dr. Sherif Aly Abdel Moez, Dr. Bernd Böck, Dr. Christian Dietl, Dr. Patricia Braun, Tanja Schmid und Ludwig Huber bedanken. Insbesondere möchte ich mich bei Dr. Dominik Zgela, Dr. Matthias Zwiener, Dr. Thorben Schlücker und Dr. Moritz Eberspächer für den regen fachlichen Austausch und eine tolle Zeit auch außerhalb des Labors bedanken.

Auch bei meinem Forschungspraktikanten Christian Klein-Heßling möchte ich mich bedanken, durch seine Arbeit hat er zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Bei Dr. Christoph Lindner und Dr. Felix Rössner, deren Freundschaft mir durch die Höhen und Tiefen des Studiums und der Promotion geholfen hat, möchte ich mich ebenfalls bedanken.

Meiner gesamten Familie habe ich besonders viel zu verdanken, und ohne sie wären mein Studium und meine Promotion nicht möglich gewesen. Vielen Dank für all die Liebe, Geduld und Unterstützung in meinem Leben!

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Frau Marella und an meine Tochter Ella, die beide mein Kraftquell sind. Liebe Marella, ohne Deinen liebevollen Beistand über all die Jahre hätte ich vieles nicht so gut bewältigen können, wie ich es habe. Danke!

Vielen Dank an alle.

- Markus Herman

*„Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an interessant zu werden,
wo sie aufhört.“*

- Justus von Liebig

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Kurzer Überblick über die Geschichte der Farbstoffe.....	1
1.2 Excited State Intramolecular Proton Transfer	3
1.3 <i>peri</i> -Arylene	5
1.4 Multichromophore	8
1.5 Förster Resonanz Energie Transfer (FRET)	12
1.6 Problemstellung	15
2. Theoretischer Teil	17
2.1 Untersuchung von Substituenteneinflüssen auf den ES IPT- Mechanismus bei 2,2'-Bipyridin-3,3'-diol-Derivaten.....	17
2.1.1 Überblick: Literaturbekannte 2,2'-Bipyridin-3,3'-diol-Derivate	17
2.1.2 Synthese von 4,4'-Dibromo-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin-3,3'-diol (20).....	22
2.1.3 Synthese von 4,4'-Diamino-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin-3,3'-diol (21)	26
2.1.4 Synthese von Di- <i>tert</i> -butyl(3,3'-dihydroxy-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin- 4,4'-diyl)-dicarbamat (25)	41
2.2 Multichromophore mit kurzweiliger Absorption	51
2.2.1 Trichromophore Systeme ausgehend von ES IPT-Farbstoffen	59
2.2.1.1 Synthese von Trichromophor 2,2'-(3,3'-Dihydroxy-6,6'-dimethyl-2,2'- bipyridin-4,4'-diyl)bis(1 <i>H</i> -benzo[<i>de</i>]isochinolin-1,3(2 <i>H</i>)-dion) (35)	61
2.2.1.2 Synthese von Trichromophor 7,7'-(3,3'-Dihydroxy-6,6'-dimethyl-2,2'- bipyridin-4,4'-diyl)bis(2-(tridecan-7-yl)benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthrolin- 1,3,6,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-tetraon) (37).....	69
2.2.1.3 Synthese von 9,9'-(3,3'-Dihydroxy-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin-4,4'- diyl)bis(2-(tridecan-7-yl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'</i> <i>f'</i>]diisochinolin- 1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon) (39).....	73

2.2.1.4	Syntheseversuch von Triade (40)	81
2.2.2	Nichtlineare Trichromophore Systeme mit kurzwelliger Absorption	84
2.2.2.1	Synthese der Vorstufen	86
2.2.2.2	Synthese von 2,10-Diamino-5,13-di(tridecan-7-yl)diisochinolino[5,4- <i>ab</i> :5',4'- <i>h</i>]phenazin-4,6,12,14(5 <i>H</i> ,13 <i>H</i>)-tetraon (48).....	100
2.2.2.3	Synthese der nichtlinearen, Perylen-basierten Triade (51).....	105
2.2.2.4	Synthese der nichtlinearen, Benzoperylen-basierten Triade (54)	113
2.2.3	Lineare Trichromophore Systeme mit kurzwelliger Absorption	124
2.2.3.1	Synthese eines linearen Trichromophors mit zwei Akzeptoreinheiten	125
2.2.3.2	Synthese eines linearen Trichromophors mit zwei Donoreinheiten	131
2.2.4	Vergleich der Perylen-basierten Trichromophore.....	137
2.3	Entwicklung von Farbstoff-Vorstufen mit funktionalisierbaren	
	Resten	142
2.3.1	Synthese von Farbstoff-Vorstufen auf der Basis von Perylen	144
2.3.1.1	Herstellung des vierfach funktionalisierbaren Perylen-Präkursors.....	144
2.3.1.2	Funktionalisierungsversuche von 2,9-Bis-(1,3-dichloropropan-2-yl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'</i> ']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (63)	147
2.3.1.2.1	Funktionalisierungsversuche mit sperrigen Resten	147
2.3.1.2.2	Funktionalisierungsversuche zu wasserlöslichen Perylenderivaten	150
2.3.2	Synthese von Farbstoff-Vorstufen auf der Basis von Naphthalin	155
2.3.2.1	Synthese von vierfach funktionalisierbaren Naphthalinderivaten.....	156
2.3.2.2	Umsetzungsversuche der vierfach funktionalisierbaren Naphthalinderivate	161
2.3.2.3	Synthese von zweifach funktionalisierbaren Naphthalinderivaten	166
2.3.2.4	Umsetzungsversuche der zweifach funktionalisierbaren Naphthalinderivate	171
2.4	Zusammenfassung.....	174
3.	Experimenteller Teil	179
3.1	Allgemeine Angaben	179
3.1.1	Allgemeine Arbeitsweise	179

3.1.2	Analytische Methoden und Geräte	181
3.2	Untersuchung von Substituenteneinflüssen auf den ES IPT- Mechanismus bei 2,2'-Bipyridin-3,3'-diol-Derivaten.....	184
3.2.1	2-Iodo-6-methylpyridin-3-ol (19).....	184
3.2.2	6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin-3,3'-diol (11)	185
3.2.3	4,4'-Dibromo-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin-3,3'-diol (20)	187
3.2.4	6,6'-Dimethyl-4,4'-dinitro-2,2'-bipyridin-3,3'-diol (16)	189
3.2.5	4,4'-Diamino-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin-3,3'-diol (21).....	191
3.2.6	Di- <i>tert</i> -butyl(3,3'-dihydroxy-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin-4,4'-diyl)- dicarbamat (25)	195
3.2.7	2-Iodopyridin-3-ol (26)	197
3.2.8	2,2'-Bipyridin-3,3'-diol (12)	198
3.2.9	4,6-Dinitro-2,2'-bipyridin-3,3'-diol (28)	199
3.3	Multichromophore mit hypsochromer Absorption.....	201
3.3.1	Synthese der Vorstufen.....	201
3.3.1.1	2,9-Di(tridecan-7-yl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin- 1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon (S-13)	201
3.3.1.2	9-(Tridecan-7-yl)-1 <i>H</i> -isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9- <i>def</i>]isochinolin-1,3,8,10(9 <i>H</i>)-tetraon (4).....	203
3.3.1.3	2,10-Bis(1-hexylheptyl)furo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (5)	204
3.3.2	Trichromophore Systeme ausgehend von ES IPT-Farbstoffen.....	206
3.3.2.1	2,2'-(3,3'-Dihydroxy-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin-4,4'-diyl)bis(1 <i>H</i> - benzo[<i>de</i>]isochinolin-1,3(2 <i>H</i>)-dion) (35)	206
3.3.2.2	7,7'-(3,3'-Dihydroxy-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin-4,4'-diyl)bis(2- (tridecan-7-yl)benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)- tetraon) (37)	208
3.3.2.3	9,9'-(3,3'-Dihydroxy-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin-4,4'-diyl)bis(2-	

(tridecan-7-yl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin- 1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)- tetraon) (39).....	209
3.3.2.4 Darstellungsversuche von Trichromophor (40).....	211
3.3.3 Nichtlineare Trichromophore mit hypsochromer Absorption	213
3.3.3.1 Synthese der Vorstufen	213
3.3.3.1.1 2-(Tridecan-7-yl)benzo[<i>de</i>]isochinolin-1,3-dion (41).....	213
3.3.3.1.2 Nitrierung von 2-(Tridecan-7-yl)benzo[<i>de</i>]isochinolin- 1,3-dion	214
3.3.3.1.3 5,8-Dinitro-1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> -benzo[<i>de</i>]isochromen-1,3-dion (43)	215
3.3.3.1.4 3,6-Dinitro-8-(tridecan-7-ylcarbamoyl)-1-naphthalinsäure (47)	217
3.3.3.1.5 5,8-Diamino-1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> -benzo[<i>de</i>]isochromen-1,3-dion (46)	219
3.3.3.1.6 5,8-Dinitro-2-(tridecan-7-yl)-1 <i>H</i> -benzo[<i>de</i>]isochinolin-1,3(2 <i>H</i>)- dion (44).....	220
3.3.3.2 Synthese von 2,10-Diamino-5,13-di(tridecan-7-yl)diisochinolino [5,4- <i>ab</i> :5',4'- <i>h</i>]phenazin-4,6,12,14(5 <i>H</i> ,13 <i>H</i>)-tetraon (48)	225
3.3.3.3 9,9'-(1,3-Dioxo-2-(tridecan-7-yl)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>de</i>]isochinolin- 5,8-diyl)bis(2-(tridecan-7-yl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin- 1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon) (51).....	227
3.3.3.4 Synthese von Trichromophor (54).....	229
3.3.4 Lineare Trichromophore mit kurzwelliger Absorption	232
3.3.4.1 Synthese eines Trichromophors mit zwei Akzeptoreinheiten.....	232
3.3.4.1.1 2,7-Diaminobenzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (57)	232
3.3.4.1.2 9,9'-(1,3,6,8-Tetraoxo-1,3,6,8-tetrahydrobenzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthrolin- 2,7-diyl)bis(2-(tridecan-7-yl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin- 1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon) (58)	233
3.3.4.2 Synthese eines Trichromophors mit zwei Donoreinheiten	235
3.3.4.2.1 2,9-Bis(4-amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- - <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon (59).....	235
3.3.4.2.2 7,7'-((1,3,8,10-Tetraoxo-1,3,8,10-tetrahydroanthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2,9-diyl)bis(2,3,5,6-tetramethyl-4,1- phenylen))bis(1 <i>H</i> -isochromeno[6,5,4- <i>def</i>]isochinolin- 1,3,6,8(7 <i>H</i>)-tetraon) (60)	236
3.3.4.2.3 7,7'-((1,3,8,10-Tetraoxo-1,3,8,10-tetrahydroanthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2,9-diyl)bis(2,3,5,6-tetramethyl-4,1-phenylen))bis(2- -(tridecan-7-yl)benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-tetraon)	

(61)	237
3.4 Farbstoff-Vorstufen mit funktionalisierbaren Resten	239
3.4.1 Farbstoff-Vorstufen auf der Basis von Perylen	239
3.4.1.1 2,9-Bis-(1,3-dihydroxypropan-2-yl)anthra[2,1-,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diiso- chinolin-1,3,8,10-tetraon (62)	239
3.4.1.2 Darstellungsversuch von 9-(1,3-Dihydroxypropan-2-yl)-1 <i>H</i> - isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra-[2,1,9- <i>def</i>]isochinolin-1,3,8,10(9 <i>H</i>)- tetraon (64)	241
3.4.1.3 2,9-Bis-(1,3-dichloropropan-2-yl)anthra[2,1-,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochi- nolin-1,3,8,10-tetraon (63).....	242
3.4.2 Funktionalisierungsversuche der Farbstoff-Vorstufen auf der Basis von Perylen.....	244
3.4.2.1 Versuche der Funktionalisierung mit sterisch anspruchsvollen Resten	244
3.4.2.1.1 Darstellungsversuch von 2,9-Bis(1,3-dicyclohexylpropan-2-yl)anthra- [2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon (65)	244
3.4.2.1.2 Darstellungsversuche von 2,9-Bis(1,3-bis(diisopropylamino)propan- 2-yl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon (66)	245
3.4.2.2 Versuche der Funktionalisierung zu wasserlöslichen Perylenfarbstoffen....	246
3.4.2.2.1 Darstellungsversuche von 2,9-Bis(1,3-bis((3-aminopropyl)amino)- propan-2-yl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin- 1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon (68)	246
3.4.2.2.2 Darstellungsversuch von 1,1',1'',1'''-((1,3,8,10-Tetraoxo-1,3,8,10-tetra- hydroanthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2,9-diyl)bis(propan- 2,1,3-triyl))tetraurea (69).....	248
3.4.3 Farbstoff-Vorstufen auf der Basis von Naphthalin	249
3.4.3.1 Vierfach funktionalisierbare Naphthalinderivate	249
3.4.3.1.1 2,7-Bis(1,3-dihydroxypropan-2-yl)benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthrolin- 1,3,6,8-tetraon (70).....	249
3.4.3.1.2 2,7-Bis(1,3-dichloropropan-2-yl)benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthrolin- 1,3,6,8-tetraon (71).....	250
3.4.3.1.3 2,7-Bis(1,3-dibromopropan-2-yl)benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthrolin- 1,3,6,8-tetraon (72).....	252
3.4.3.2 Syntheseveruche von 2,7-Bis(1,3bis(methyl(phenyl)amino)propan-2-	

yl)benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (73).....	254
3.4.3.2.1 Erprobung geeigneter Lösungsmittel.....	254
3.4.3.2.2 Erprobung geeigneter Basen.....	255
3.4.3.2.3 Eintopfreaktion von 70 mit <i>p</i> -Toluolsulfonsäurechlorid.....	256
3.4.3.3 Naphthyldiimide mit zweifach funktionalisierbaren Resten	257
3.4.3.3.1 2,7-Bis(4-hydroxybutan-2-yl)benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthrolin- 1,3,6,8-tetraon (75).....	257
3.4.3.3.2 2,7-Bis(4-chlorobutan-2-yl)benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthrolin- 1,3,6,8-tetraon (76).....	259
3.4.3.3.3 2,7-Bis(4-bromobutan-2-yl)benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthrolin- 1,3,6,8-tetraon (77).....	260
3.4.3.4 Syntheseveruche von 2,7-Bis(4-(methyl(phenyl)amino)butan-2-yl)- benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (78)	262
4. Anhang	265
4.1 Ergänzende Kristallographische Daten.....	265
4.1.1 Kristallographische Daten von 2,2'-(3,3'-Dihydroxy-6,6'- dimethyl-2,2'-bipyridin-4,4'-diyl)bis(1 <i>H</i> -benzo[<i>de</i>]isochinolin- 1,3(2 <i>H</i>)-dion) (35).....	265
4.2 Verwendete Nomenklatur	272
4.3 Abkürzungsverzeichnis	273
4.4 Abbildungsverzeichnis	276
4.5 Tabellenverzeichnis	280
4.6 Literaturverzeichnis	281

1. Einleitung

1.1 Kurzer Überblick über die Geschichte der Farbstoffe

Farben sind aus unserem modernen Leben nicht mehr wegzudenken, sie sind in unserem Alltag allgegenwärtig. Sie umgeben uns in einer derart großen Fülle, dass wir sie für selbstverständlich halten und oft kaum mehr wahrnehmen. Dabei spielen die farbtragenden Moleküle, durch ihre Fähigkeit mit Licht zu interagieren, in vielen Bereichen eine sehr wichtige Rolle, z.B. wird dadurch in der Natur die Photosynthese ermöglicht, was einer der wichtigsten Prozesse für das Leben überhaupt ist. Farbige Substanzen werden anhand ihrer Löslichkeit in die unlöslichen Pigmente und die löslichen Farbstoffe eingeteilt. Als Überbegriff wird der Ausdruck Farbmittel verwendet.

Offensichtlich haben unsere Vorfahren schon früh die Eigenschaften dieser Verbindungen für sich zu nutzen gewusst, um ihre Umwelt nach ihren Vorstellungen zu gestalten oder um Informationen weiter zu geben. Die ältesten Zeugnisse dafür lassen sich z. B. in der Chauvet Höhle in Frankreich finden, deren Höhlenmalereien auf eine Zeit von vor 30000 Jahren datiert wurden.^[1] Vergleichbare Funde wurden aber auch in anderen Teilen der Welt gemacht, so in Spanien, in der Türkei, in Zimbabwe, in Ägypten und in China.^[2,3] Die in der Vergangenheit verwendeten Farbmittel bestanden überwiegend aus anorganischen Pigmenten oder aus Naturfarbstoffen. Die Naturfarbstoffe wurden entweder aus Pflanzen oder aus Tieren gewonnen. Als Beispiel sei hier der Indigo erwähnt, welcher aus dem Färberwaid oder dem Indigostrauch (*Indigofera tinctoria*) gewonnen wurde. Ein Beispiel für einen historisch wichtigen Naturfarbstoff tierischen Ursprungs ist das, aus den Drüsensekreten der Purpurschnecke gewonnene und mit dem Indigo strukturverwandte, Purpur (6,6'-Dibromoindigo).^[2]

Für die modernen Anwendungen spielen Naturfarbstoffe nur noch eine untergeordnete Rolle, denn sie wurden aus den meisten Bereichen von den synthetischen Farbstoffen verdrängt. Als Startpunkt für die Entwicklung der modernen synthetischen Farbstoffindustrie wird die Entwicklung von Mauvein durch *William Henry Perkin* im Jahre 1856 gesehen. Die Erfolgsgeschichte dieses Farbstoffes inspirierte die zeitgenössischen Chemiker ähnliche Versuche durchzuführen, und es wurden in schneller Folge bedeutende Entdeckungen gemacht, welche den Zugang zu bis dahin unbekannten Farbstoffklassen eröffneten. So wurde beispielsweise bereits im Jahr 1858 durch *Griess* mit der Entdeckung der Diazoniumsalze der Grundstein für die Entwicklung der Azofarbstoffe gelegt, der bis heute größten Farbstoffklasse. Aufgrund dieser rasanten Fortschritte entwickelte sich die Farbenindustrie in annähernd gleicher Geschwindigkeit und brachte einige der heute noch so bedeutenden Chemieunternehmen, wie z.B. die BASF, AGFA oder Bayer hervor.^[3]

Auch die Strukturaufklärung der organischen Verbindungen hat in dieser Zeit entscheidende Fortschritte gemacht: diese neuen Erkenntnisse wurden zur Entwicklung von Farbtheorien herangezogen um das Phänomen der Farbigkeit von Verbindungen zu erklären. Im Jahre 1876 entstand die erste umfangreiche Farbtheorie durch *Witt*, auf welcher viele noch heute verwendete Farbtheorien basieren.^[4] Eine weitere heute noch bedeutende Farbtheorie wurde von *König* entwickelt, welcher sich mit Polymethin-Farbstoffen beschäftigte.^[5] Die Farbtheorien sollten nicht nur eine Erklärung für die Farbe der Farbstoffe liefern, sondern sollten die Suche nach neuen Farbstoffen und die Optimierung bestehender Farbstoffe erleichtern.

Die Entwicklung von neuen Farbstoffen in den klassischen Anwendungsbereichen, wie Textil-, Leder-, Kunststoff-, Farben- und Druckfarbenindustrie, ist seit der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts rückläufig. Forschung und Entwicklung in diesem Bereich erfolgt eher unter ökologischen und ökonomischen Fragestellungen. Neuentwicklungen von Farbstoffen werden durch die strengen Zulassungsbeschränkungen, z.B. durch toxikologische Begutachtungen, angesichts der breiten Palette an bereits etablierten und zugelassenen Farbstoffen zunehmend schwieriger. Die Forschung und Entwicklung im Hinblick auf neue Farbstoffe hat sich daher zunehmend in den Bereich der funktionalen Farbstoffe verlagert.^[6,7]

Der Begriff „Funktionale Farbstoffe“ ist schwer zu definieren und zum Teil nur schwer von den gelegentlich in der Literatur analog verwendeten Begriffen wie Spezial- oder Hochtechnologie-Farbstoffe abzugrenzen. *Griffiths* definiert funktionale Farbstoffe als Farbstoffe die nicht aus ästhetischen Gründen verwendet werden, also z.B. um ein Produkt farblich attraktiver zu machen, sondern um eine Funktion zu erfüllen.^[7]

Farbstoffe wurden bereits in der Vergangenheit auf diese Weise eingesetzt, beispielsweise als *pH*-Indikatoren, bei der Unterscheidung von Bakterien in der Mikroskopie oder als Sensibilisatoren für Silberhalogenide bei der Photographie. Dennoch ist das Forschungsgebiet der funktionalen Farbstoffe erst wenige Jahrzehnte im Zentrum des Interesses. Die Entwicklungen auf diesem Gebiet werden mit Blick auf potentielle Anwendungen und oft mit hohem interdisziplinären Anteil, z.B. aus Technik oder Medizin, gemacht. Durch die Entwicklung von Spezialfarbstoffen für funktionale Anwendungen konnten neue Einsatzbereiche, abseits einer rein ästhetischen Funktion, erschlossen werden. Die Anwendungsfelder der funktionalen Farbstoffe umfassen mittlerweile die analytische Chemie, Biochemie, Medizin und Technik.^[3,6-8] Die Erschließung zahlreicher weiterer Anwendungsfelder in der näheren Zukunft ist zu erwarten. Gerade Farbstoffe mit besonderen Eigenschaften sind im Hinblick auf potentielle Anwendungen von besonderem Interesse.

1.2 Excited State Intramolecular Proton Transfer

Im Jahre 1955 beschrieb *Weller*, dass Salicylsäuremethylester eine Fluoreszenz mit einem ungewöhnlich hohen Stokes-Shift aufweist. Durch die Methylierung der aciden Alkoholgruppe wurde ein Fluoreszenzspektrum erhalten, das spiegelbildlich der Absorption entsprach und einen normalen Stokes-Shift aufwies.^[9] *Weller* folgerte daraus, dass der beobachtete große Stokes-Shift der Ausgangsverbindung von einem intramolekularen Protonentransfer im angeregten Zustand (Excited State Intramolecular Proton Transfer = ESIPT) verursacht wurde.

Als Voraussetzung für einen ESIPT-Prozess muss ein konjugiertes System mit einer intramolekularen Wasserstoffbrücke vorliegen. Die als Protonendonatoren

fungierenden Gruppen (-OH, -NH₂, -NRH) müssen sich im Molekül in unmittelbarer Nähe zu den Protonenakzeptoren (C=O, -N=) befinden (siehe Abb. 1). Im Grundzustand liegt das Molekül beispielsweise als Enol vor, durch die optische Anregung wird zunächst das angeregte Enol erhalten. Wenn im angeregten Zustand sowohl die Acidität der Proton-Donor-Gruppe als auch die Basizität der Proton-Akzeptor-Gruppe erhöht wird, kommt es zu einer intramolekularen Protonenübertragung, wobei das energetisch niedriger liegende angeregte Keto-Tautomer erhalten wird. Dieses kann unter Emission von Fluoreszenzlicht in den Keto-Grundzustand relaxieren. Die Rückübertragung des Protons und damit die Rückbildung des Enols erfolgt aus dem Grundzustand des Keto-Tautomers.^[10,11] Der ESIPT-Prozess ist ein sehr schneller Vorgang ($k_{\text{ESIPT}} > 10^{12} \text{ s}^{-1}$) und erfolgt sogar bei extrem niedrigen Temperaturen von 4 K.^[12] Die Größe des Stokes-Shifts entspricht der Energiedifferenz der beiden Energieübergänge der Tautomeren und kann bis zu 200 nm^[10] betragen.

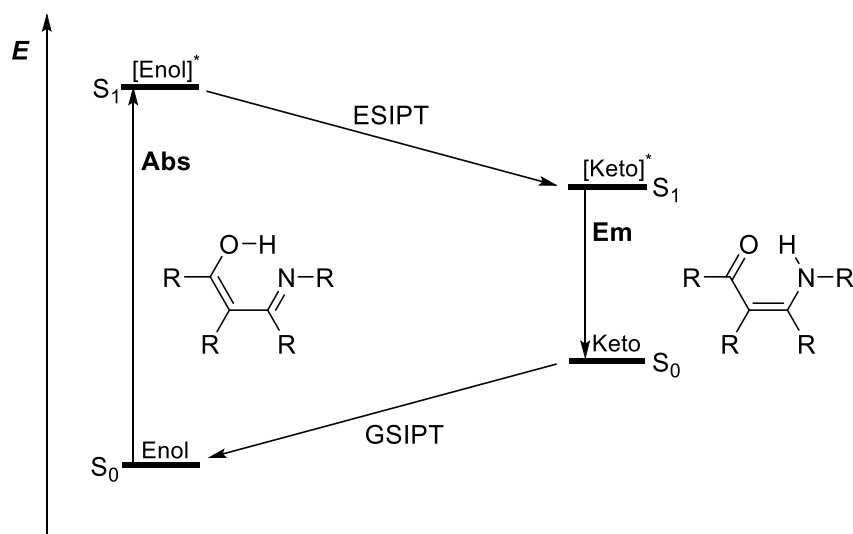


Abb. 1: Schema des ESIPT-Prozesses (E = Energie, Abs = Absorption, Em = Emission, ESIPT = Excited State Intramolecular Proton Transfer, GSIPT = Ground State Intramolecular Proton Transfer).^[10,11]

Diese Eigenschaften sind für viele potentielle Anwendungen von Vorteil und folglich werden ESIPT-Farbstoffe als funktionale Farbstoffe entsprechend intensiv untersucht. Inzwischen ist eine Vielzahl an Substanzklassen bekannt, welche einen

vergrößerten Stokes-Shift infolge des ESIPT-Effekts aufweisen. Von besonderem Interesse bei diesem Prozess sind der große Stokes-Shift, womit die Reabsorption von Fluoreszenzlicht verhindert wird, sowie eine durch den vierstufigen Photocyclus bedingte einfache Populationsinversion in der angeregten Ketoform. Dementsprechend können diese Farbstoffe als Farbstofflaser^[13], als molekulare Chemosensoren^[11,14,15,16], OLEDs^[10,11] oder als UV-Schutz für Polymere^[11] eingesetzt werden.

Gleichzeitig sind viele Fragen den ESIPT-Prozess betreffend noch nicht abschließend geklärt und verstanden. Bei der Entwicklung neuer ESIPT-Farbstoffe wird deutlich, dass es im Unterschied zu anderen Farbstoffklassen noch keine allgemeingültigen Erklärungen und Konzepte bezüglich der Modulation der Farbstoffeigenschaften gibt. Es kann nicht ohne weiteres vorhergesagt werden, welchen Einfluss z.B. die Einführung einer funktionalen Gruppe auf den ESIPT-Mechanismus hat. So sind beispielsweise mehrere Verbindungen aus der Literatur bekannt, in denen die Erweiterung des aromatischen Systems zu einer Verhinderung des ESIPT geführt hat.^[16,17]

In der vorliegenden Arbeit werden Derivate aus der Substanzklasse der 2,2'-Bipyridin-3,3'-diole entwickelt, bei denen eine Übertragung von zwei Protonen erfolgen kann.

1.3 *peri*-Arylene

Die Anforderungsprofile an funktionale Farbstoffe unterscheiden sich je nach Anwendungsgebiet erheblich. Beispielsweise dürfen Farbstoffe für den medizinischen Einsatz keine nennenswerte Toxizität aufweisen und eine geringe Stabilität des Farbstoffs ist oft von Vorteil, da dieser nach Beendigung seiner Aufgabe den Körper möglichst rasch wieder verlassen soll. Für andere Anwendungsfelder ist eine hohe Stabilität des Farbstoffs und damit eine lange „Lebensdauer“ oft die Voraussetzung für einen Einsatz.

Eine besonders hohe chemische, thermische und photochemische Stabilität weist die Substanzklasse der *peri*-Arylene auf, womit sie für viele potentielle Anwendungen von großem Interesse sind. Die *peri*-Arylene (**1**) (siehe Abb. 2) bestehen aus Naphthalin-Einheiten, welche in *peri*-Position miteinander verknüpft sind. Die Anzahl derartig verknüpfter Einheiten und somit die Ausdehnung des aromatischen Systems bedingt die Lage der Absorptionsbanden. Das gesamte sichtbare Spektrum vom UV-Bereich ($n = 1$) bis zum NIR-Bereich ($n = 4$) wird von diesen Farbstoffen abgedeckt.^[18]

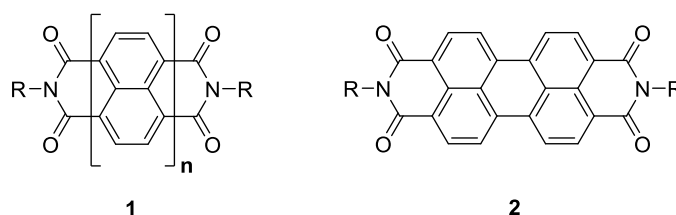


Abb. 2: Allgemeine Struktur von *peri*-Arylenen (**1**) und eines wichtigen Vertreters der Substanzklasse Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**2**).

Eine herausragende Rolle in dieser Farbstoffklasse nehmen die Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimide (**2**) mit $n = 2$ ein. Nach ihrer Entdeckung durch *Kardos*^[19] wurden sie wegen ihrer Schwerlöslichkeit zunächst nur als Küpenfarbstoffe^[20] und als Pigmente^[21] verwendet. Erst die Entdeckung ihrer Fähigkeit zu fluoreszieren^[22] eröffnete neue Anwendungsfelder. Durch die Einführung von löslichkeitsfördernden 2,5-Di-*tert*-butylphenyl-^[23,24] oder *sec*-Alkyl-Resten^[25,26] in **2** kann die Aggregationstendenz der planaren, aromatischen Kerne verringert werden und es werden in organischen Lösungsmitteln gut lösliche Farbstoffe erhalten. Dafür werden in einer Kondensationsreaktion die entsprechenden primären Amine mit Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebis-anhydridⁱ (**3**) (siehe Abb. 3) zum Diimid (**2**) umgesetzt. Vor allem die Farbstoffe S-13ⁱⁱ mit 1-Hexylheptyl- und S-19ⁱⁱⁱ mit 1-Nonyldecyl-Resten weisen jeweils ein Maximum der Löslichkeit in organischen Solventien auf.^[26] Dabei stellt die Funktionalisierung mit 1-Hexylheptyl-Resten einen guten Kompromiss zwischen Löslichkeit und Kristallisationsfähigkeit dar. Bei den höheren Homologen überwiegt der Einfluss der *sec*-Alkylketten und es werden zunehmend Substanzen

ⁱ Anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochromen-1,3,8,10-tetraon

ⁱⁱ 2,9-Di(tridecan-7-yl) anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon

ⁱⁱⁱ 2,9-Di(nonadecan-10-yl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon

mit wachsartiger Konsistenz erhalten, wodurch die Handhabung und die Aufreinigung erschwert werden.

Das volle Potential der Perylendiimide wird erst in ihrer löslichen Form erkennbar, so übertreffen sie in ihrer Photostabilität sogar den Laserfarbstoff Rhodamin 6G. Der als Fluoreszenzstandard verwendete Farbstoff S-13 hat einen molaren Extinktionskoeffizienten von $88000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und besitzt in organischen Solventien Fluoreszenzquantenausbeuten von nahezu 100 %.^[27] Des Weiteren sind diese Farbstoffe selbst gegen aggressive Chemikalien wie konzentrierte Schwefelsäure oder Chlorbleichlauge^[28] beständig und überstehen Temperaturen von über 550 °C ^[29].

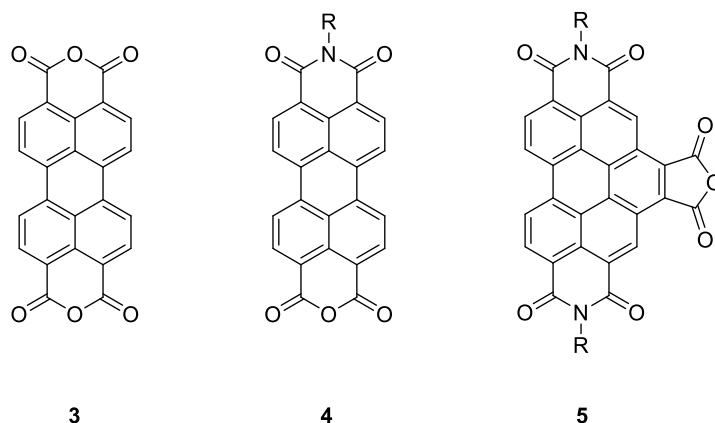


Abb. 3: Wichtige Bausteine für die Synthese von Perylen-Farbstoffen.

Aufgrund ihrer guten Löslichkeit dienen die symmetrisch substituierten Perylendiimide mit *sec*-Alkylketten als Ausgangsverbindungen für weitere Derivatisierungen. Durch eine einseitige Verseifung mit Kaliumhydroxid in *tert*-Butanol wird das Monoimid-monoanhydrid (MIMA)^{iv} (**4**) erhalten.^[30] Die Anhydrid-Funktion steht für eine erneute Umsetzung mit primären Aminen zur Verfügung, während die noch vorhandene Imid-Funktion für eine ausreichende Löslichkeit des Farbstoffs sorgt. Dies ermöglicht die Synthesen von unsymmetrisch substituierten Perylendiimiden, und auf diese Weise können beispielsweise einseitig Ankergruppen eingeführt werden. Ebenso wird durch **4** die Synthese von Systemen mit mehreren Farbstoff-Einheiten (Multichromophoren) ermöglicht. Quantenchemische Berechnungen zeigen sowohl im HOMO als auch im LUMO Knotenebenen auf den

^{iv} 9-(Tridecan-7-yl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*)-tetraon

Positionen der Stickstoffatome in den Imid-Gruppen.^[31] Damit sind die Stickstoff-Atome vom Chromophor entkoppelt, und die daran geknüpften Reste haben auf die Absorption keinen nennenswerten Einfluss.

Eine weitere interessante Möglichkeit der Derivatisierung stellt die Kernerweiterung bei **2** dar. Kirner gelang eine Kernerweiterung zum Benzoperylen^v (**5**) durch eine *Diels-Alder*-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid und der anschließenden Oxidation durch Chloranil.^[32] Neben einer hypsochromen Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzbanden gelang damit die Einführung einer weiteren, orthogonal zur *N,N'*-Molekülachse stehenden, Anhydrid-Gruppe. Auch dieser Farbstoff kann durch die Reaktion mit einem primären Amin weiter funktionalisiert werden. Dies ermöglicht die Einbringung von Ankergruppen oder den Aufbau größerer Farbstoff-Systeme.

In der Fachliteratur sind mittlerweile viele weitere interessante Modifikationsmöglichkeiten für *peri*-Arylene bekannt, wodurch nahezu alle Bereiche des Spektrums vom UV- bis weit in den NIR-Bereich abgedeckt werden können.^[33-35] Dabei bleiben die herausragenden optischen und chemischen Eigenschaften der Ausgangsverbindungen in den meisten Derivaten erhalten, wodurch diese Farbstoffklasse für viele funktionale Anwendungen von Bedeutung ist, wie die weiter steigende Zahl an Publikationen unterstreicht. Neben optischen Anwendungen, z. B. in LEDs^[36], Fluoreszenzmarkern^[37], Solarkollektoren^[23,38] und organischen Solarzellen^[39,40], gilt diese Farbstoffklasse als vielversprechender Baustein für molekulare Elektronik und Informationstechnologie^[41-43].

1.4 Multichromophore

Werden Chromophore in räumliche Nähe zueinander gebracht, so können sie miteinander wechselwirken. Dabei spielt es keine Rolle, ob sie durch eine Bindung fest miteinander verbunden sind oder ob sie im Kristall oder im Aggregat vorliegen.

^v 2,10-Bis(1-hexylheptyl)furo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*,10*H*)-hexon

Die Ausprägung und die Art der auftretenden Effekte sind von der Orientierung und dem Abstand der Übergangsdipolmomente der interagierenden Chromophore abhängig. Durch die Verknüpfung von Farbstoffen zu Di-, Tri- oder höheren Multichromophoren werden Moleküle geschaffen, anhand derer sich diese Wechselwirkungen untersuchen lassen. Dabei können diese Systeme sowohl aus identischen Farbstoff-Einheiten als auch aus Einheiten verschiedener Farbstoffklassen aufgebaut werden, wodurch eine breite Palette an Kombinationsmöglichkeiten entsteht. Die Wechselwirkungen der Farbstoffe in diesen Molekülen haben einen Einfluss auf ihre Eigenschaften, beispielsweise auf Absorption, Fluoreszenz, Energieübertragung innerhalb des Moleküls oder auf die Entstehung von ladungsgetrennten Zuständen. In multichromophoren Systemen lassen sich Parameter wie Abstand, Art der Verknüpfung und die Orientierung der Farbstoff-Einheiten gut kontrollieren. Die Auswirkungen auf die Interaktion der Farbstoffe können durch die gezielte Veränderung dieser Parameter untersucht werden. Gleichzeitig bleiben diese Systeme, trotz der meist hohen Molekulargewichte, für die üblichen analytischen Methoden der organischen Chemie noch zugänglich, so dass sowohl die Identität als auch die Struktur der Verbindungen eindeutig verifiziert werden kann.

Die in Kapitel 1.3 vorgestellten Perylendiimide (**2**) eignen sich aufgrund ihrer günstigen optischen und chemischen Eigenschaften^[27–29] in besonderem Maße für solche Anwendungen. Die Orbitalknoten auf den *N*-Atomen ihrer Imid-Funktionen^[31] sorgen dafür, dass die verbrückten Farbstoffe kein durchkonjugiertes π -System ausbilden, sondern als einzelne Chromophore vorliegen.

Das prominenteste Beispiel für die Energiegewinnung aus Licht ist die Photosynthese. Für die effiziente Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie ist die Interaktion von verschiedenen Chromophoren im aktiven Zentrum verantwortlich. Um die ablaufenden Prozesse besser nachvollziehen zu können, bietet es sich an, diese komplexen Strukturen zu vereinfachen und mit bekannten Einheiten nachzubauen. Multichromophore bieten die Möglichkeit, komplexe Systeme auf eine verständliche Größe herunter zu brechen und die ablaufenden Prozesse in gut definierbaren Anordnungen der Einheiten zu untersuchen. Im Jahre 1997 haben *Langhals* und *Gold* eine Dyade **6** publiziert (siehe Abb. 4), die den

Aufbau des „special Pairs“ bei der Photosynthese nachahmt.^[44] Die durch den chiralen Spacer 2,2'-Diamino-1,1'-binaphthalin verbrückten, V-förmig angeordneten und sich leicht überschneidenden Chromophor-Einheiten weisen deutliche, konstruktive Excitonen-Wechselwirkungen auf. Dies äußert sich bei beiden Enantiomeren in einer bathochromen Verschiebung und Verbreiterung der Absorptions- und Fluoreszenzbanden im Vergleich zum Ausgangsfarbstoff.^[44]

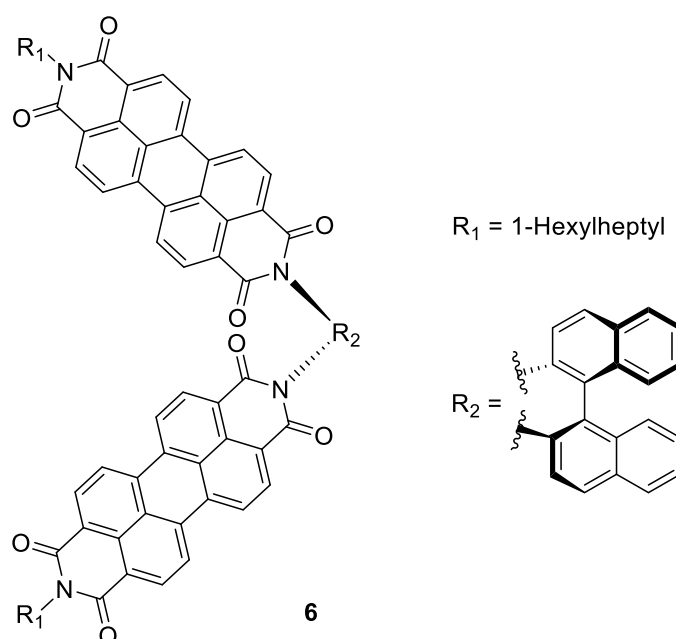


Abb. 4: Dyade (**6**) als Nachbildung des „Special Pair“ bei der Photosynthese, links ist die Draufsicht von oben und rechts ist der chirale Spacer abgebildet.

Betrachtet man die Fähigkeit von Farbstoffen, über ihre frei beweglichen π -Elektronen mit Licht in Wechselwirkung treten zu können, so ist der Vergleich zu Antennen naheliegend.^[33] Tatsächlich sind aus der Literatur Beispiele bekannt, die in Analogie zu diesem Konzept deutliche Excitonenwechselwirkungen aufweisen. So sind die Trichromophore **7** und **8** in ihrer Struktur makroskopischen Antennen nachempfunden (siehe Abb. 5). Bei beiden Triaden wird bei der Absorptionsbande mit geringster Energie eine deutliche Überhöhung des Extinktionskoeffizienten beobachtet, und in beiden Fällen wird der dreifache Wert des molaren Extinktionskoeffizienten des monomeren Ausgangsfarbstoffs deutlich übertroffen.

Beide Triaden weisen dabei eine Fluoreszenzquantenausbeute von nahezu 100 % auf.^[45,46]

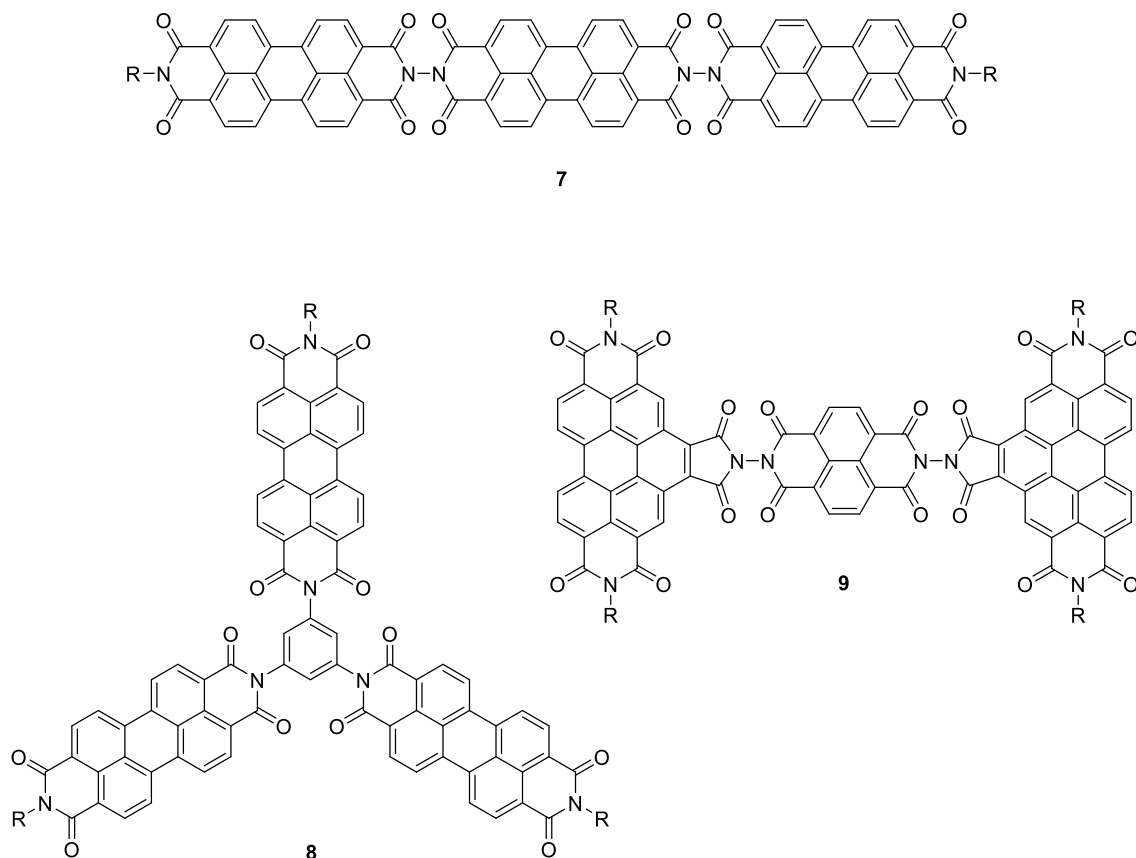


Abb. 5: Triaden mit linearer, Y- und H-förmiger Anordnung der Chromophoreinheiten (R= 1-Hexylheptyl).

Der Abstand und die Orientierung der Farbstoffe und ihrer Übergangsdipolmomente spielt eine bedeutende Rolle für die auftretenden Wechselwirkungen. Interessante Effekte lassen sich auch bei der Wechselwirkung von verschiedenartigen, in unterschiedlichen Bereichen des sichtbaren Spektrums absorbierenden Farbstoffen beobachten. Bei **9** verbrückt ein hypsochrom absorbierender Naphthylidiimid-Chromophor zwei Benzoperylen-Einheiten mit parallel zueinander ausgerichteten Übergangsmomenten. Es kann eine deutliche Überhöhung des molaren Extinktionskoeffizienten im kurzwelligen Anteil der Absorption beobachtet werden,

während im langwelligen Bereich ein geringerer Extinktionskoeffizient als erwartet gefunden wird.^[47]

Neben der Untersuchung von besonderen Effekten können diese Moleküle aber auch als Modellverbindungen für die Überprüfung von Theorien herangezogen werden. Im nachfolgenden Kapitel (Kap. 1.5) wird die Untersuchung von Energietransferprozessen anhand von derartigen Modellverbindungen beschrieben. Aber auch die in Aggregaten und Kristallen beobachteten optischen Veränderungen können mithilfe solcher Modellsubstanzen überprüft werden. Die aus derartigen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse haben das Potential, in zukünftigen Technologien eine entscheidende Rolle zu spielen. Es ist denkbar, dass Multichromophore mit maßgeschneiderten Eigenschaften als Grundbausteine in den Bereichen der Photovoltaik und Molekularelektronik Verwendung finden.^[33,35,43]

1.5 Förster Resonanz Energie Transfer (FRET)

Der Förster Resonanz Energie Transfer (FRET) ist insbesondere in der Biochemie, Biophysik und in der Molekularbiologie eine sehr häufig eingesetzte Methode, um die Struktur von Makromolekülen oder die Interaktionen von Proteinen zu untersuchen.^[48] Die in Farbstofflösungen, Kristallen und bei der Untersuchung der Photosynthese von Pflanzen beobachtete Energieübertragung von einem Molekül auf ein anderes wurde von *Förster* quantitativ in seiner Theorie beschrieben.^[49]

Allgemein kann ein strahlungsloser Energietransfer von einem angeregten Donor-Molekül (D^*) auf ein Akzeptor-Molekül im Grundzustand (A) entweder über einen Austausch von Elektronen oder über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen erfolgen. $D^* + A \rightarrow D + A^*$ Durch den Energietransfer wird das Akzeptor-Molekül in einen angeregten Zustand (A^*) überführt und kann entweder über eine strahlungslose Desaktivierung oder durch Emission eines Photons in den Grundzustand zurückkehren. Als Resultat des Energietransfers wird entweder die Löschung der Donor-Fluoreszenz oder das Auftreten der Akzeptor-Fluoreszenz beobachtet. Für einen Energietransfer über den Austausch von Elektronen, auch Dexter-Energietransfer^[50] genannt, müssen die

beteiligten Orbitale (HOMO und LUMO) von Donor und Akzeptor ein ausreichend großes Überlappungsintegral besitzen, um miteinander in Wechselwirkung zu treten. Aufgrund dieser Voraussetzung ist die Reichweite des Dexter-Energietransfers auf Donor-Akzeptor-Abstände von maximal 1 nm (10 Å) beschränkt. Im Gegensatz zum Dexter-Energietransfer basiert der Förster-Energietransfer auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und kann auch durch den leeren Raum erfolgen, ähnlich wie ein Magnetfeld sich auch im leeren Raum ausbreiten kann. Somit kann FRET über Distanzen von bis zu 10 nm (100 Å) erfolgen.^[51] An der Photosynthese sind beide Energietransfer-Prozesse beteiligt.^[52]

Die Effizienz des FRET wird durch Gleichung (I) beschrieben und ist abhängig von den Geschwindigkeitskonstanten k_{FRET} für den Energietransfer und k_{nr} für die strahlungslose Desaktivierung des Donors im angeregten Zustand (D^*).

$$E = \frac{k_{FRET}}{k_{FRET} + k_{nr}} \quad (I)$$

Durch Gleichung (II) wird die Geschwindigkeitskonstante k_{FRET} wiedergegeben, wobei sich eine Abhängigkeit zur Quantenausbeute Φ_D und zur Lebensdauer τ_D der Donor-Fluoreszenz zeigt:

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

Als weitere Voraussetzung für eine Effiziente Übertragung muss das Überlappungsintegral J_{DA} zwischen der Emission des Donors und der Absorption des Akzeptors mitberücksichtigt werden. N_A steht für die Avogadro-Konstante. Der Abstand der Mittelpunkte beider Übergangsdipolmomente zueinander R_{DA} geht in der sechsten Potenz in Gleichung (II) mit ein. Die hohe Abstandsabhängigkeit der Übertragungsrate wird für die Bestimmung von intermolekularen Abständen verwendet. Als Förster-Radius wird der intermolekulare Abstand zwischen Donor und Akzeptor bezeichnet, bei dem eine Übertragungsrate von 50 % erfolgt. Durch den Einsatz von spezifischen Farbstoff-Sonden mit bekannten Förster-Radien können molekulare Abstände mit großer Genauigkeit gemessen werden.

Neben dem Abstand ist auch die Orientierung beider Dipolmomente zueinander von entscheidender Bedeutung. Diese wird anhand von κ^2 und Gleichung (III) ausgedrückt.

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

Für Farbstoffe in Lösung wird ein über alle möglichen Orientierungen gemittelter Wert von $\kappa^2 = 2/3$ berechnet.

Bei einer orthogonalen Ausrichtung der Übergangsdipolmomente sollte $\kappa^2 = 0$ gelten und somit kein FRET erfolgen. Dieses Postulat wurde von *Langhals et al.* mit dem Dichromophor (**10**) überprüft (siehe Abb. 6).^[53] Bei **10** verlaufen die Übergangsdipolmomente von Donor und Akzeptor jeweils entlang der N,N' -Achsen der sechsgliedrigen Imid-Funktionen und sind somit orthogonal zueinander. Durch den starren Tetramethylphenyl-Spacer werden die Farbstoffe in dieser Orientierung gehalten. Bei selektiver Anregung des Donors wird nur die Fluoreszenz des Akzeptors mit nahezu 100 % Fluoreszenzquantenausbeute beobachtet. Dieses Ergebnis deutet auf einen sehr effizienten Energietransfer hin, trotz der orthogonalen Anordnung der Übergangsdipolmomente bei **10**.

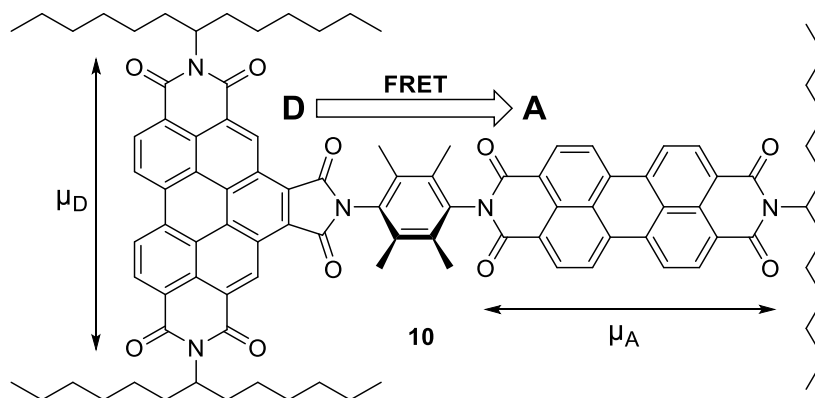


Abb. 6: Dyade (**10**) mit orthogonal zueinander arretierten Übergangsdipolmomenten mit 100 % FRET.

Die Untersuchung des Energietransfers mittels zeitaufgelöster Spektroskopie ergab, dass die Übertragung innerhalb von 9.4 ps erfolgt.^[54] Eine mögliche Erklärung hierfür liefert der sogenannte „noise-induced transfer“: hierbei wird davon ausgegangen,

dass sowohl durch Grundschrwingungen des Molek÷ls, als auch durch Fluktuation und Polarisierung des L¶sungsmittels die orthogonale Orientierung der Übergangsdipolmomente kurzfristig aufgehoben und somit ein Transfer erm¶glicht wird.^[54,55] Esterbauer^[56] und Dietl^[57] synthetisierten mit diesem orthogonal angeordneten Donor-Akzeptor-Paar vergleichbare Dyaden, bei denen die L¶nge und chemische Zusammensetzung des starren Spacers variiert wurde und konnten damit einen Energietransfer über einen Dexter-Mechanismus ausschließen.

1.6 Problemstellung

Die Fragestellungen und Ziele der vorliegenden Arbeit werden in die nachfolgend genannten Themenbereiche gegliedert:

A. Darstellung neuartiger Bipyridindiole und die Untersuchung ihrer optischen Eigenschaften.

- Synthese symmetrisch substituierter Bipyridindiole (4,4'- bzw. 6,6'-Position), die auch für den Einbau in multichromophore Systeme geeignet sind.
- Untersuchung der Einflüsse von elektronenschiebenden bzw. elektronenziehenden Substituenten auf die optischen Eigenschaften von Bipyridindiolen, insbesondere im Hinblick auf spezielle photophysikalische Effekte, wie z.B. den ESIPT-Prozess (*Excited State Intramolecular Proton Transfer*).

B. Darstellung und Charakterisierung neuer Hetero-Multichromophore auf der Basis von Bipyridindiolen und *peri*-Arylenen. Im Vordergrund steht die Untersuchung des Einflusses der Molek÷lgeometrie auf die optischen Eigenschaften und Energiebertragungsprozesse. Die Eignung dieser Farbstoffe für den Einsatz als Fluoreszenzmarker bei der Codierung von Kunststoffen ist zu prüfen.

-
- Darstellung von Bipyridindiol-basierten Triaden mit einer z-förmigen Anordnung der Chromophor-Einheiten und die Untersuchung ihres optischen Verhaltens, insbesondere im Hinblick auf ESIPT- und Energieübertragungs-Prozesse.
 - Synthese von v-förmigen, symmetrischen Trichromophoren auf der Basis von Naphthylimiden und Untersuchung ihrer optischen Eigenschaften. Darstellung und Charakterisierung der notwendigen Vorstufen.
 - Darstellung von linearen, symmetrischen Triaden auf der Basis von Naphthyl- und Perylendiimiden. Untersuchung des optischen Verhaltens sowie des Einflusses der Donor/ Akzeptor Verhältnisse auf Energieübertragungsprozesse.

C. Entwicklung von Farbstoff-Präkursoren auf der Basis von Perylen- und Naphthyldiimiden mit gezielt modifizierbaren Resten.

- Darstellung und Charakterisierung der Perylen-Präkursoren. Umwandlung der Vorstufen zu Farbstoffen mit wasserlöslichen bzw. sterisch anspruchsvollen Resten.
- Darstellung und Charakterisierung von zwei- und vierfach funktionalisierbaren Naphthyldiimid-Vorstufen mit diversen Abgangsgruppen für die Verwendung als organisches Weißpigment. Funktionalisierung der Vorstufen über S_N2 -Reaktionen und Überprüfung der optischen Eigenschaften.

2. Theoretischer Teil

2.1 Untersuchung von Substituenteneinflüssen auf den ES IPT-Mechanismus bei 2,2'-Bipyridin-3,3'-diol-Derivaten

2.1.1 Überblick: Literaturbekannte 2,2'-Bipyridin-3,3'-diol-Derivate

Aus der Klasse der 2,2'-Bipyridin-3,3'-diole (im weiteren Verlauf als BP(OH)_2 abgekürzt) wurde das 6,6'-Dimethyl-Derivat (**11**) erstmalig von *Vogt* und *Wirth*^[58] beschrieben (siehe Abb. 7a). Im Zuge ihrer Untersuchungen zu Oxidationsprozessen an heterocyclischen Phenolen bemerkten sie nach der Oxidation von 6-Methyl-3-pyridinol mit PbO_2 in Petrolether die Bildung einer Verbindung mit intensiv gelber Farbe. Die unerwartete Färbung der Kristalle, die bei Anregung mit UV-Licht eine intensive gelb-grüne Fluoreszenz zeigten, veranlasste sie, diese Verbindung näher zu untersuchen. Die Farbigkeit und das Auftreten von Fluoreszenz konnten mit der planaren Struktur der Verbindung erklärt werden. Beide Alkoholgruppen bilden jeweils Wasserstoffbrückenbindungen zu den gegenüber liegenden Pyridinstickstoffen aus, wodurch beide Heterocyclen in der planaren Anordnung fixiert werden.

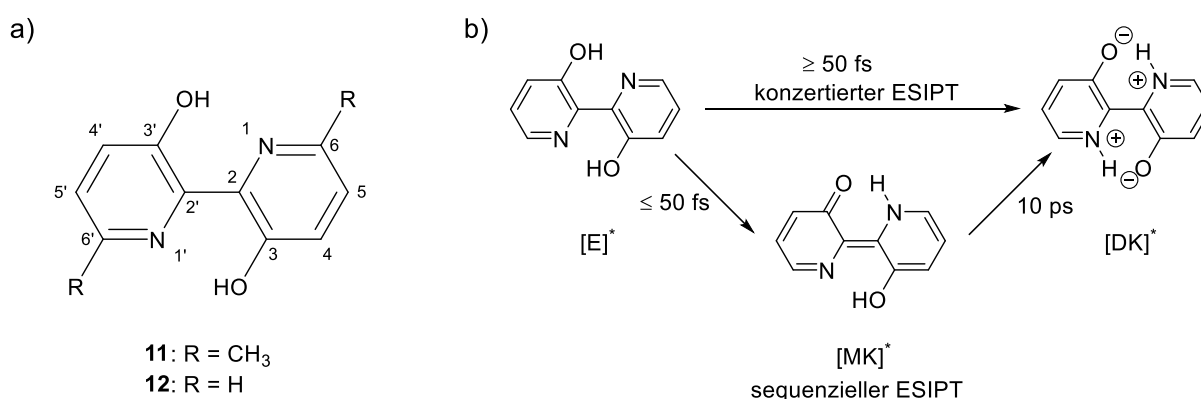


Abb. 7: a) Nummerierung der Heterocyclen bei 2,2'-Bipyridin-3,3'-diol-Derivaten; b) konzentrierter und sequenzieller Protonentransfer^[59] im angeregten Zustand ([E]^{*} = Enol-Form, [MK]^{*} = Monoketo-Form, [DK]^{*} = „Diketo-Form“, siehe Text).

Die Fluoreszenz dieser Farbstoffklasse, deren einfachster Vertreter das 2,2'-Bipyridin-3,3'-diol (**12**) ist, weist üblicherweise einen großen Stokes-Shift auf, welcher auf die intramolekulare Protonenübertragung im angeregten Zustand und somit auf die Ausbildung eines energieärmeren Phototautomers zurückzuführen ist. Der in Kapitel 1.2 beschriebene ESIPT-Prozess (*Excited State Intramolecular Proton Transfer*) erfolgt bei dieser Farbstoffklasse doppelt. Die Ausbildung eines Keto-Tautomers lässt sich nur bei der Übertragung eines Protons formulieren. Bei der Übertragung beider Protonen kann nur eine zwitterionische Struktur formuliert werden (siehe Abb. 7b), diese wird in der Literatur trotzdem häufig als Diketo-Form bezeichnet. Riedle^[59] untersuchte den Protonentransfer-Prozess bei **12** mittels zeitaufgelöster, transientser Absorptionsspektroskopie mit einer zeitlichen Auflösung von 30 fs. Bei Anregung erfolgt bei einem Teil der Moleküle die konzertierte, doppelte Protonenübertragung, während die restlichen Moleküle den Weg der sequenziellen Übertragung nehmen und zunächst das Monoketo-Tautomer ausbilden. In einem zweiten Schritt erfolgt aus dem Monoketo-Tautomer der Transfer des zweiten Protons und somit die Ausbildung der Diketo-Form, aus welcher das Molekül schließlich unter Abstrahlung von Fluoreszenzlicht in den Grundzustand zurückkehrt. Welcher der beiden Pfade beschritten wird, hängt, nach den Ergebnissen von Riedle, von den Normalschwingungen der Moleküle zum Zeitpunkt der Anregung ab. So konnten zwei Schwingungsmoden identifiziert und dem jeweiligen Pfad zugeordnet werden. Die asymmetrische Beugeschwingung begünstigt durch die einseitige Verkürzung des Donor-Akzeptor-Abstandes die Bildung des Monoketo-Tautomers. Bei der symmetrischen Streckerschwingung kommt es zu einer gleichzeitigen Abstandsverringern beider Donor-Akzeptor-Paare, wodurch der konzertierte Protonentransfer begünstigt wird. Gleichzeitig zeigt sich auch eine Abhängigkeit zur Wellenlänge des Anregungspulses, bei Anregung mit kürzeren Wellenlängen wird der Anteil an Molekülen mit sequenziellem ESIPT erhöht.^[59]

In der Farbstoffchemie sind die geläufigsten Methoden, um Einfluss auf die optischen Eigenschaften zu nehmen, die Einführung von funktionellen Gruppen oder die Erweiterung des konjugierten π -Systems. Die Auswirkungen von derartigen Veränderungen sind bei BP(OH)₂, im Vergleich zu anderen Farbstoffsystemen, nicht so leicht vorherzusagen, nachdem diese nicht nur auf spektrale Eigenschaften,

sondern auch auf den ESIPT-Prozess Einfluss nehmen. Bei Verbindung **11** bewirken die schwach elektronenschiebenden Methylgruppen in 6,6'-Position eine, im Vergleich zu **12**, bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzbanden. Die Einführung von einer oder zwei Methylgruppen in 5- oder 5,5'-Position zeigt hingegen kaum einen Einfluss.^[60,61] In 4,4'-Position hat die Substitution mit Methylgruppen ebenfalls eine Rotverschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden zur Folge, wenngleich der Effekt weniger stark ausfällt, als bei der 6,6'-Substitution. Werden Methylgruppen sowohl in 4,4'- als auch in 6,6'-Positionen eingeführt, hat dies kaum einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften, und die Spektren entsprechen denen von **12**.^[15] Die Modifizierung der Grundstruktur in den Positionen 4 und 6 lassen die stärksten Einflüsse auf die optischen Eigenschaften erwarten, nachdem diese sich in direkter Nachbarschaft zu den für den ESIPT-Prozess entscheidenden Donor- bzw. Akzeptor-Gruppen befinden. Die Einflüsse der Mono- und Disubstitution mit elektronenziehenden und elektronenschiebenden Gruppen wurden zwar in mehreren Publikationen untersucht und es lassen sich grundlegende Tendenzen erkennen, aber ein allgemeingültiges Konzept konnte daraus bislang nicht abgeleitet werden. Neben der bislang noch recht überschaubaren Anzahl an miteinander vergleichbaren Derivaten werden in der Fachliteratur auch sehr unterschiedliche Angaben zu Fluoreszenzquantenausbeuten von Verbindungen **11** und **12** gefunden ($\Phi \approx 10\text{--}50\%$).^[14,62,63] Der Vergleich von Substituenteneinflüssen in Bezug auf die Fluoreszenzquantenausbeuten wird durch diese Gegebenheit erschwert, da die Vergleiche meist nur innerhalb derselben Publikation möglich sind. Aus diesem Grund wird hier auf eine genaue Aufzählung der publizierten Werte verzichtet, statt dessen werden die innerhalb der jeweiligen Publikation beschriebenen Trends wiedergegeben. Aus demselben Grund werden in der vorliegenden Arbeit nur die selbstständig gemessenen Werte für Fluoreszenzquantenausbeuten angegeben und ein Vergleich wird nur im Hinblick auf auftretende Tendenzen gemacht.

Die Monosubstitution durch elektronenziehende Substituenten (COOH und COOCH₃) in 6-Position verringert die Elektronendichte am Pyridinstickstoff und schwächt somit die Wasserstoffbrückenbindung. Die Verbindungen weisen zwar einen ESIPT-Prozess auf und zeigen ausschließlich Fluoreszenz mit erhöhtem Stokes-Shift, aber die Fluoreszenzquantenausbeuten sinken erheblich.^[61,64] *Kaczmarek et al.*^[65]

synthetisierten Derivate mit *n*-Hexyl-Resten in 6- und 6,6'-Stellung, erwartungsgemäß zeigten diese mit **11** vergleichbare spektrale Eigenschaften, das zweifach substituierte Derivat übertrifft sogar dessen Fluoreszenzquantenausbeute. Die elektronenschiebende Wirkung von Alkyl-Substituenten in 6- oder 6,6'-Position erhöht die Elektronendichte am Pyridinstickstoff und damit kommt es zu einer Stärkung der Wasserstoffbrückenbindungen.^[60,61,64,65] Die Einführung von Styryl- (**13**) und 4-Methoxystyryl-Resten (**14**) führt zu einer bathochromen Verschiebung der Spektren mit zusätzlichen Absorptionsbanden, senkt aber gleichzeitig die Fluoreszenzquantenausbeuten.^[65]

Bei **15** handelt es sich um eine zweifach substituierte Verbindung. Zusätzlich zu den schwach elektronenschiebenden Methylgruppen liegt eine 4,4'-Substitution mit Phenyl-Gruppen vor. Die Lage der Absorptions- und Emissionsbanden wird, im Vergleich zu **11**, deutlich rotverschoben, wodurch eine Vergrößerung des Stokes-Shift auf einen Wert von 161 nm verursacht wird.^[15] Einen noch stärkeren Einfluss zeigt die 4,4'-Nitrierung in **16**, die erhebliche bathochrome Verschiebung der Absorption und der Fluoreszenz führt zu einer erheblichen Vergrößerung des Stokes-Shift auf 202 nm.^[15] Angaben zu Fluoreszenzquantenausbeuten waren nicht Bestandteil der Publikation, aber nach eigenen Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt worden sind, fällt die Fluoreszenzquantenausbeute bei **16** auf unter 1%.

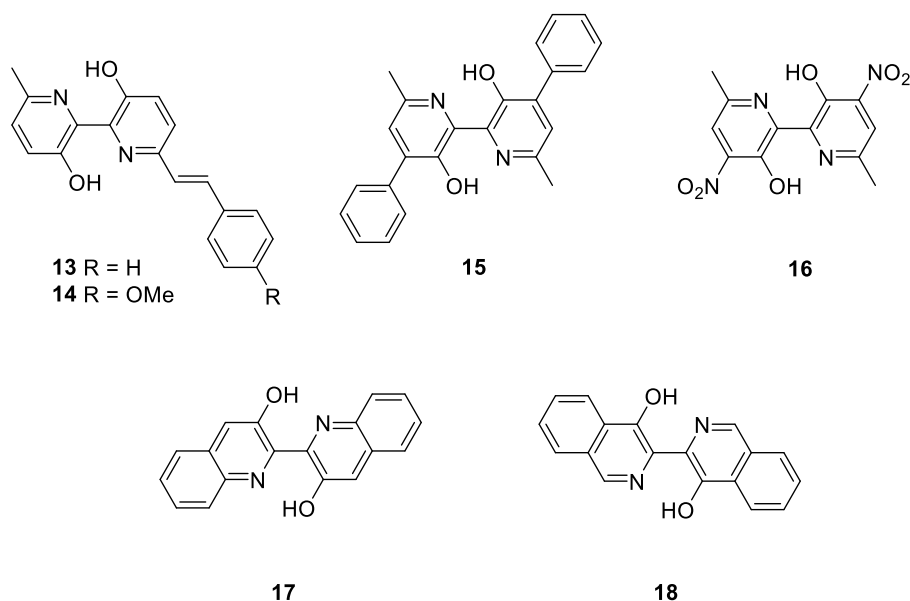


Abb. 8: Literaturbekannte Derivate der 2,2'-Bipyridin-3,3'-diole.

Die literaturbekannten Verbindungen **17** und **18** (siehe Abb. 8) können als Erweiterungen des π -Systems der BP(OH)₂-Grundstruktur verstanden werden.^[66,67] Verbindung **18** zeigt erwartungsgemäß bathochrom verschobene Absorptions- und Fluoreszenzbanden mit einem ausgeprägten Stokes-Shift von 187 nm. Im Gegensatz dazu scheint bei **17** die Erweiterung des π -Systems die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den beiden Chinolin-Einheiten zu schwächen. Die beiden Einheiten scheinen voneinander entkoppelt vorzuliegen, die zu erwartende bathochrome Verschiebung der Absorption bleibt aus. Spektren des schwerlöslichen **17** können nur in polaren Lösungsmitteln gemessen werden. In den Lösungsmitteln DMSO und DMF zeigt **17** zwei Absorptionsbanden und eine duale Fluoreszenz. Diese Ergebnisse führten zu der Interpretation, dass bei **17** ein solvensunterstützter, einseitiger ES IPT erfolgt. Für beide Verbindungen wurden die Fluoreszenzquantenausbeuten nicht bestimmt, die Fluoreszenz der Lösungen wird aber in beiden Fällen als schwach beschrieben.^[67]

Dieser Trend setzt sich auch in den Erscheinungsformen der beiden Verbindungen fort. Bei **18**, das als oranges Pulver mit intensiver orangeroter Festkörperfluoreszenz beschrieben wird, offensichtlich liegen die beiden Isochinolin-Einheiten durch die intramolekularen Wasserstoffbrücken verbunden und in konjugierter Form vor. Die beobachtete Farbe und Festkörperfluoreszenz zeigen die durch die Erweiterung des konjugierten π -Systems zu erwartende bathochrome Verschiebung. Im Gegensatz dazu liegt **17** als farbloses Pulver ohne eine erkennbare Festkörperfluoreszenz vor. Dies deutet darauf hin, dass die beiden Chinolin-Einheiten sogar im Festkörper, also auch völlig ohne die Einflussnahme eines polaren Lösungsmittels, voneinander entkoppelt vorliegen. Somit werden die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen ganz offensichtlich durch die Erweiterung des π -Systems zum Chinolin destabilisiert.^[67]

Die gewählten Beispiele aus der Literatur illustrieren auf anschauliche Weise die Schwierigkeit, für dieses System allgemeingültige Voraussagen in Bezug auf die Modulierung der Eigenschaften durch Veränderungen an der Grundstruktur zu treffen. Gleichzeitig wird anhand der überschaubaren Anzahl an literaturbekannten Verbindungen aus dieser Substanzklasse deutlich, dass weitere Derivate für die genauere Untersuchung dieser Einflüsse benötigt werden. Neben den interessanten

photophysikalischen Eigenschaften zeichnen sich Dihydroxybipyridine auch durch ihre hohe Photostabilität aus und selbst in höher konzentrierten Lösungen erfolgt keine Fluoreszenzlöschung durch Aggregation.^[62,68] Das führte dazu, dass in der Literatur ihr Einsatz als Fluoreszenzstandard^[62], als Farbstofflaser^[69], als Chemosensor für Metallkationen^[14,15] oder als UV-Schutz für Polymere^[65] untersucht wurde. Daneben zeigen viele Derivate eine intensive Festkörperfluoreszenz, wodurch sie sich potentiell für Anwendungen in OLEDs eignen.

2.1.2 Synthese von 4,4'-Dibromo-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin-3,3'-diol (20)

Im ersten Teil dieser Arbeit sollen die Substituenteneinflüsse auf die spektralen Eigenschaften und auf den ESIPT-Prozess anhand von Derivaten der 2,2'-Bipyridin-3,3'-diole untersucht werden. Hierzu sollen vor allem symmetrisch substituierte Derivate hergestellt, mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht und mit den Ausgangsfarbstoffen verglichen werden. Durch die symmetrische Substitution soll der Einfluss des jeweiligen Substituenten untersucht werden und mögliche Effekte, die durch die Wechselwirkung von unterschiedlich substituierten Heterocyclen entstehen, ausgeschlossen werden. Für die Untersuchung der 4,4'-Substitution bietet sich der Farbstoff 6,6'-Dimethyl-[2,2'-bipyridin]-3,3'-diol (**11**) an, nachdem hier die 6,6'-Positionen bereits durch Methyl-Gruppen belegt sind.

Der Farbstoff **11** wird auf dem in Abbildung 9 dargestellten Syntheseweg, ausgehend von 6-Methylpyridin-3-ol, hergestellt. Durch eine regioselektive Iodierung^[70] wird die Kupplungskomponente 2-Iodo-6-methylpyridin-3-ol (**19**) dargestellt. Die Iodierung wird mit frischgemörsertem Iod und Natriumhydrogencarbonat in Tetrahydrofuran/Wasser (1:1) durchgeführt. Nach der Aufarbeitung wird **19** mit einer Ausbeute von 50 % erhalten. Die palladiumkatalysierte Homokupplung^[15] zu **11** erfolgt unter Schutzgas mit Palladium(II)acetat als Katalysator, Diisopropylethylamin als Base und mit Tetrabutylammoniumiodid als Phasentransferkatalysator in DMF bei 115 °C. Bei dieser milden Syntheseführung handelt es sich um eine von *Hassan* und *Lemaire*^[71] weiterentwickelte Variante der von *Norman*^[72] ursprünglich für die C-C-Bindungsknüpfung von Arylhalogeniden entwickelten Methode. Die Verwendung

von DMF als Lösungsmittel erschwert allerdings die Verfolgung des Reaktionsfortgangs erheblich, da die Banden im Dünnschichtchromatogramm zusammengeschoben werden und dadurch die Abnahme der Eduktbande nicht verfolgt werden kann. Die Bildung des Farbstoffs kann bereits kurz nach dem Beginn der Reaktion anhand der gelben Farbe und der intensiven Fluoreszenz beobachtet werden. In einem ersten Ansatz werden nach Aufarbeitung 62 % des elementanalysenreinen **11** erhalten. Die Reaktion verläuft mit quantitativem Umsatz, die Ausbeute wird allerdings durch die braune Katalysator-Bande bei der Säulenchromatographie begrenzt. Die Banden des Farbstoffes und der Katalysatorreste werden zwar nacheinander eluiert, werden aber auf der Säule trotzdem nicht vollständig getrennt. Die Fraktion mit den Katalysatorresten enthält noch erhebliche Anteile an Farbstoff und diese Banden sind, aufgrund der guten Löslichkeit des Palladium-Katalysators in organischen Lösungsmitteln, nur schwer voneinander zu trennen. Daher ist es sinnvoll, eine möglichst geringe Menge an Palladium-Katalysator einzusetzen und diesen möglichst schon vor der Säulenchromatographie abzutrennen. Die Menge an Palladium(II)acetat wird, bezogen auf **19**, auf 5 Molprozent reduziert und die Reaktionszeit wird dafür auf 19 Stunden erhöht. Die polaren Bestandteile aus dem Reaktionsgemisch werden durch das Ausschütteln des Rohprodukts in Dichlormethan gegen Salzsäure (2 M) und destilliertes Wasser entfernt. Für die Abtrennung des Katalysators wird ausgenutzt, dass Palladium(II)carboxylate in kochenden Alkoholen zum Metall reduziert werden.^[73] Das Rohprodukt wird in Ethanol aufgenommen und vier Stunden in Anwesenheit von Luftsauerstoff unter Rückfluss erhitzt. Der Großteil des Katalysators kann nun durch das Filtrieren über eine D4-Galsfilterfritte abgetrennt werden, nach der anschließenden Reinigung durch eine Kieselgelsäule mit Dichlormethan wird eine Ausbeute von 87 % erreicht (Lit.^[15] 68 %).

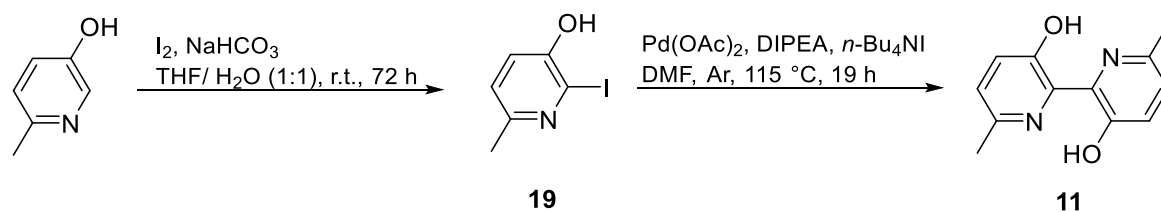


Abb. 9: Darstellung von **11** ausgehend von 6-Methylpyridin-3-ol.

Die Bromierung ist in der Farbstoffchemie oft nur eine Methode um eine reaktive Zwischenstufe für Folgereaktionen herzustellen. Gleichzeitig kann diese Methode auch verwendet werden, um einen Einfluss auf die spektralen Eigenschaften von Farbstoffen zu nehmen und um Schweratome in die Verbindung einzuführen.

Die Bromierung von **11** wird im Eisbad mit 2.2 Äquivalenten *N*-Bromsuccinimid in Chloroform durchgeführt (Abb. 10). Als Katalysator wird Eisen(III)chlorid zugegeben und die Temperatur der Reaktionslösung steigt über Nacht langsam auf Raumtemperatur. Nach der säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel mit Chloroform wird das Produkt als erste gelbe Bande eluiert. Die zweite gelbe Bande konnte mittels Massenspektrometrie als das monobromierte Derivat eindeutig identifiziert werden. Nach einer erneuten Aufreinigung der ersten Fraktion über eine Kieselgelsäule mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/ Isohexan wird das bislang noch nicht literaturbekannte **20** als hellgelber Feststoff analysenrein in einer guten Ausbeute von 81 % erhalten.

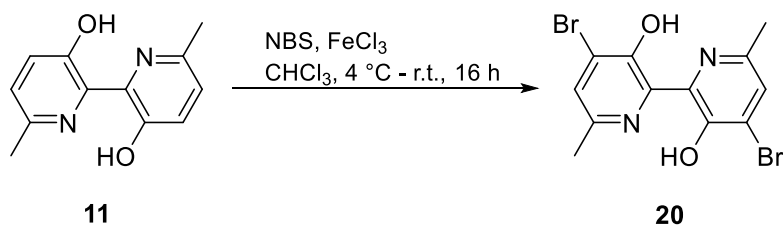


Abb. 10: Bromierung von **11**.

Die Produktidentität wird über hochaufgelöste Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie bestätigt. Im ^1H -NMR-Spektrum wird im aromatischen Bereich, anstatt der beiden Dubletts der Ausgangsverbindung, das zu den zwei verbleibenden, aromatischen Protonen gehörende und durch die direkte Nähe zu den Bromsubstituenten tieffeldverschobene Singulett bei 7.48 ppm gefunden. Ein zu den beiden Methyl-Gruppen gehörendes Singulett bei 2.52 ppm mit einem Integral von sechs Protonen zeigt ebenfalls, dass an dieser Stelle keine Substitution stattgefunden hat und dass es sich um das gewünschte Produkt handelt.

In Abbildung 11 sind die zugehörigen Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **20** und dem Ausgangsfarbstoff (**11**) gegenübergestellt. Das Absorptionsmaximum von **20** liegt bei 361 nm und ist somit um 7 nm bathochrom zu **11** verschoben. Der gleiche Trend ist bei der Fluoreszenz zu erkennen, das Fluoreszenzmaximum liegt

bei 507 nm und ist somit um 6 nm rotverschoben. Der Stokes-Shift entspricht der Ausgangsverbindung und beträgt 146 nm, die Bromo-Substituenten scheinen also hierauf kaum einen Einfluss auszuüben. Für **20** wird eine Fluoreszenzquantenausbeute von 58 % gemessen und ist somit um 10 % höher als bei dem Ausgangsfarbstoff. Als Feststoff hat **20** eine hellgelbe Farbe und zeigt eine intensive gelbe Festkörperfluoreszenz.

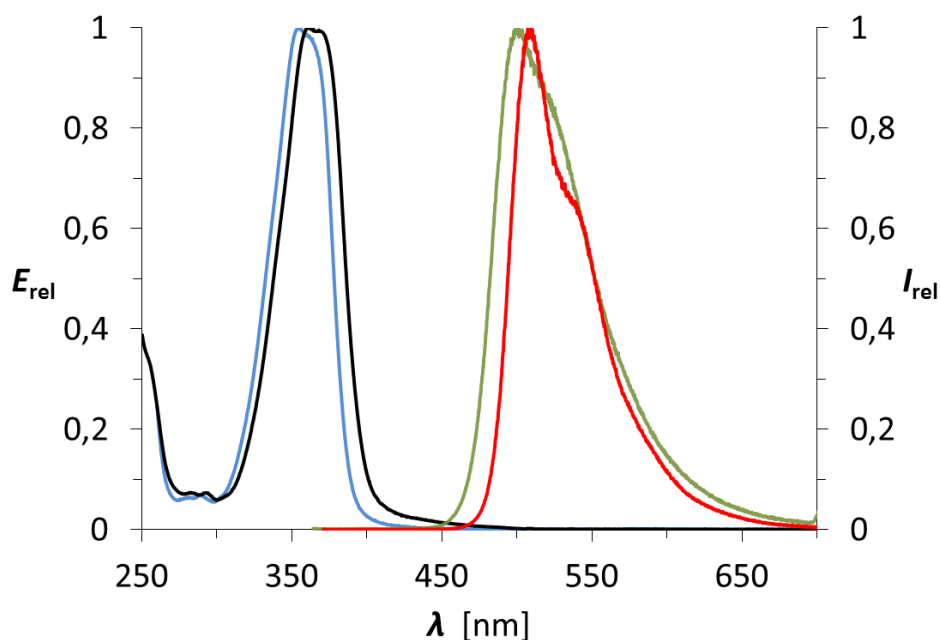


Abb. 11: Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 361$ nm) von **20** im Vergleich zum Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (grün, $\lambda_{\text{exc}} = 354$ nm) von **11** in Chloroform.

Der Vergleich von **20** zum bereits literaturbekannten monobromierten Derivat^[14] bestätigt die beobachteten Trends. Für das Monobromo-Derivat werden ebenfalls eine bathochrome Verschiebung von Absorption und Fluoreszenz sowie eine Zunahme der Fluoreszenzquantenausbeute beschrieben. Aus den in Kapitel 2.1.1 genannten Gründen können die Fluoreszenzquantenausbeuten nicht direkt miteinander verglichen werden. Die bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden fällt bei **20** stärker aus als bei dem monosubstituierten Derivat.

2.1.3 Synthese von 4,4'-Diamino-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin-3,3'-diol (21)

Bislang wurden in der Fachliteratur nur Substitutionen mit schwach elektronenschiebenden Methyl-Gruppen im BP(OH)₂-Grundgerüst beschrieben und deren Einfluss auf die photochemischen Eigenschaften untersucht (Kap. 2.1.1). Die Kenntnis der Auswirkungen von stärker elektronenschiebenden Substituenten wäre von hohem Interesse, vor allem, weil hierdurch neben den spektralen Eigenschaften auch der ESIPT-Prozess beeinflusst wird. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, zu der bislang eher überschaubaren Anzahl an Derivaten aus dieser Substanzklasse weitere hinzuzufügen. Durch den Vergleich der Eigenschaften in Abhängigkeit von Substitutionsmuster und Substituent können leichter Zusammenhänge oder Gesetzmäßigkeiten erkannt und somit wieder ein Schritt mehr zu einer allgemeingültigen Theorie gemacht werden. In der Farbstoffchemie häufig eingesetzte Substituenten mit einem stark elektronenschiebenden Charakter sind Aminogruppen. Neben der Möglichkeit, den Einfluss dieser elektronenschiebenden Gruppen in 4,4'-Substitution auf den ESIPT-Prozess zu untersuchen, eignet sich dieses Derivat auch zur Synthese von multichromophoren Systemen. Auch die Verwendung als Chemosensor für Metallionen wäre denkbar. Die Verbindung sollte, aufgrund des Amino-Substituenten in ortho-Stellung zur Hydroxy-Gruppe, als zweizähniger Chelat-Ligand Metallionen komplexieren können. Infolge der Komplexbildung ist eine Änderung der photophysikalischen Eigenschaften zu erwarten, somit könnte das Derivat als Sondenmolekül eingesetzt werden.

Der Syntheseweg zur Zielverbindung wird in Abbildung 12 dargestellt und geht von dem Ausgangsfarbstoff (**11**) aus. Die Nitrierung von **11** wird anhand einer Literaturvorschrift^[15] in Eisessig mit 10 Äquivalenten rauchender Salpetersäure durchgeführt (Abb. 12). Aufgrund der deaktivierenden Wirkung der Nitro-Substituenten auf die ohnehin bereits relativ elektronenarmen Pyridinringe kann die Salpetersäure in hohem Überschuss eingesetzt werden, ohne dass Mehrfachnitrierungen zu erwarten wären. Die in der Literatur^[15] angegebene Ausbeute von 76 % konnte nicht reproduziert werden, nach Aufarbeitung wird **16** zwar elementanalysenrein, aber nur in einer Ausbeute von 50 % isoliert. Bei einem erneuten Ansatz stellt sich heraus, dass die Nitrierung auch unter mildereren Bedingungen zu hohen Umsätzen führt. Das 24-stündige Erwärmen der Reaktionslösung auf 50 °C ist nicht erforderlich, eine vollständige Umsetzung wird

bereits nach fünf Stunden bei Raumtemperatur beobachtet. Nachdem der Ansatz in Eiswasser eingerührt wird, fällt die Verbindung vollständig aus, so dass keine Extraktion der wässrigen Phase nötig ist. Alternativ zur säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel mit Dichlormethan kann das zweifach nitrierte Produkt auch aus Chloroform umkristallisiert und mit einer Ausbeute von 77 % elementanalysenrein isoliert werden. Die Synthese von **16** konnte damit erheblich beschleunigt und die Ausbeute gegenüber den Angaben aus der Literatur sogar leicht übertroffen werden.

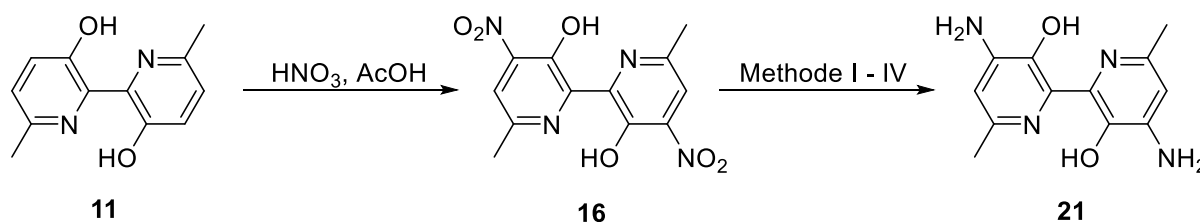


Abb. 12: Syntheschema zu **21**.

Sowohl die Reduktion der Nitro-Gruppen zum gewünschten Derivat (**21**) als auch dessen Reindarstellung stellen sich als nicht trivial heraus. Für die Reduktion der Verbindung wurden verschiedene Methoden getestet, bei jeder der hier beschriebenen Methoden kann die Bildung von **21** zwar beobachtet und entweder über Massenspektrometrie oder über Derivatisierung nachgewiesen werden, allerdings gestaltet es sich als äußerst schwierig, die Verbindung tatsächlich in Reinform zu isolieren. Die Verbindung entzieht sich nahezu allen Aufreinigungsmethoden, wird schließlich aber doch in sehr geringer Menge isoliert und zumindest grundlegend charakterisiert. Ein effizienter und verlässlicher Weg, die Verbindung in größeren Maßstäben herzustellen, wurde im Rahmen dieser Arbeit, trotz der vielfachen Bemühungen, nicht gefunden. Nachfolgend werden alle durchgeführten Synthesen und Aufreinigungsmethoden zusammengefasst und besprochen um die volle Information zur Verfügung zu stellen.

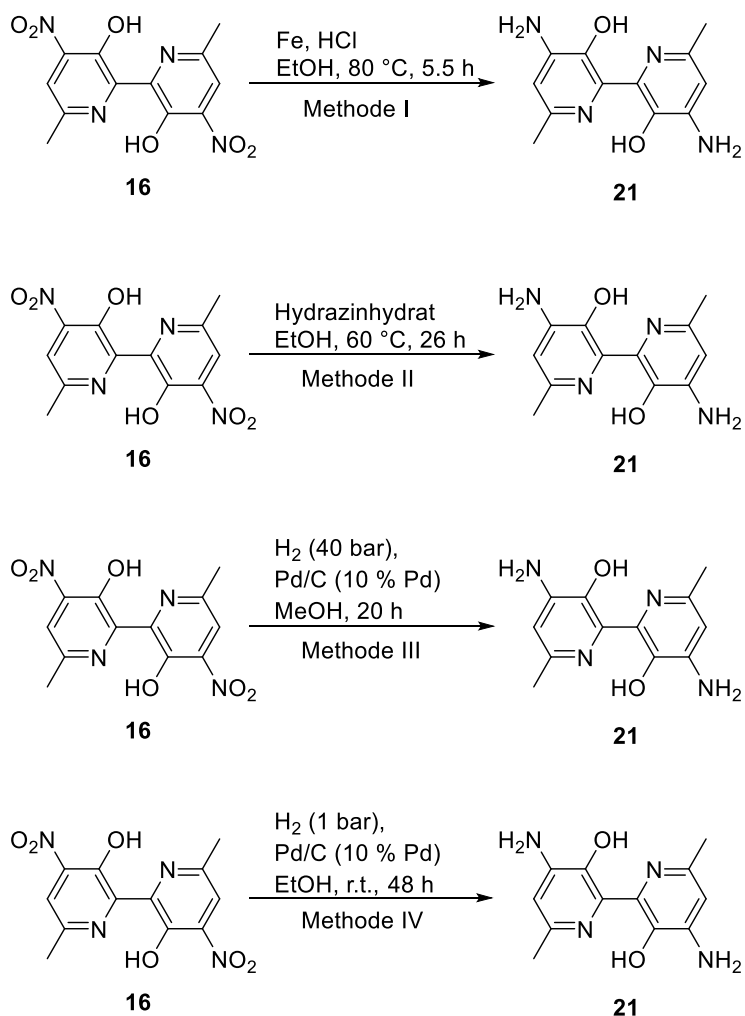


Abb. 13: Getestete Syntheserouten für die Reduktion zu **21**.

Methode I:

Zunächst wird die kostengünstige und unkomplizierte Variante nach *Bechamp*^[74] mit Eisenpulver und Salzsäure in Ethanol (Methode I, Abb. 13) getestet. Dabei fällt der große Überschuss an Eisenpulver auf, der für die vollständige Reduktion benötigt wird. Dies ist allerdings vermutlich eher auf die insgesamt mäßige Löslichkeit von **16** zurückzuführen. Das orange Edukt geht erst nach und nach in Lösung, um reduziert zu werden. Es werden auch Reduktionen in Chloroform und in Methanol durchgeführt, diese führen allerdings zu keiner erheblichen Verbesserung. Die Reaktion wird in einer Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt, da sonst durch den Kontakt mit Luftsauerstoff die Bildung von Rost die Verfolgung des Reaktionsverlaufs erschwert. Die erfolgreiche Reduktion zu **21** kann an der intensiv blauen Fluoreszenz der Lösung bei Bestrahlung mit einer UV-Lampe erkannt werden. Der Reaktionsfortgang kann mittels Dünnschichtchromatographie (Kieselgel,

Dichlormethan) verfolgt werden. Dabei wird vor allem die Abnahme des Edukts (**16**) beobachtet, während das Produkt (**21**) mit blauer Fluoreszenz am Startpunkt verbleibt. Ein weiterer wichtiger Anhaltspunkt für eine vollständige Umsetzung ist die Überprüfung, ob **16** bereits komplett in Lösung gegangen ist oder ob es noch als oranger Feststoff am Boden des Reaktionskolbens liegt.

Der Hauptvorteil der *Bechamp*-Reduktion liegt darin, dass die Reduktion solange fortgesetzt werden kann, bis ein vollständiger Umsatz erfolgt ist. Diese Methode erweist sich schließlich aus mehreren im nachfolgenden erläuterten Gründen als nicht zielführend. Bei der Filtration zur Abtrennung des Rosts zeigt sich, dass **21** eine hohe Affinität zur Adsorption an alle Materialien mit großen Oberflächen hat, so auch an den feinverteilten Rost und auch ebenso an die Fritten von Glasfiltern. Selbst nach intensivem Nachwaschen mit erheblichen Mengen an polar protischen Lösungsmitteln sowie diversen Lösungsmittelgemischen zeigt sich die charakteristische blaue Fluoreszenz immer noch auf den Oberflächen, wodurch es zu Ausbeuteeinbußen kommt. Ebenso ist **21** durch die benachbarten Hydroxy- und Amino-Gruppen ein zweizähniger Chelat-Ligand. Das Rohprodukt wird für die Flüssigextraktion in Wasser aufgenommen und schwach alkalisch gestellt, die Lösung zeigt bereits nach wenigen Extraktionszyklen keine Fluoreszenz mehr. Aus der organischen Phase wird aber kaum Produkt gewonnen, daher wird die wässrige Phase mit dem Dinatrium-Salz von Ethylendiamintetraacetat (EDTA) behandelt, wodurch die intensive blaue Fluoreszenz zum Vorschein kommt. Die Komplexbildung mit Eisenionen führt offensichtlich zu einer Fluoreszenzlöschung, erst die Zugabe des sechszähligen Liganden EDTA verdrängt **21** aus der koordinativen Bindung, wodurch es wieder fluoreszieren kann. Der Eisen-EDTA-Komplex wird allerdings beim Ausschütteln ebenfalls in die organische Phase überführt und behindert die weiteren Aufreinigungsversuche erheblich.

Die Reindarstellung von **21** wird unabhängig von der Reduktionsmethode durch die starke Affinität zur Adsorption an alle Materialien mit großen Oberflächen erheblich erschwert. Deshalb wurden alle verfügbaren stationären Phasen für die Säulenchromatographie auf ihre Eignung hin geprüft. Aluminiumoxid und Kieselgel wurden in den Aktivitätsstufen I–V eingesetzt, aber selbst mit sehr polaren Lösungsmittelgemischen (z.B. $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 9:1 oder $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$ 20:1) konnte keine vollständige Elution des Farbstoffs erzielt werden. Auch die Desaktivierung von

Kieselgel mit Triethylamin, welche bei der Chromatographie von Aminen häufig Anwendung findet, blieb erfolglos. Auch hier wurden unterschiedliche Polaritäten von Lösungsmittelgemischen (z.B. CHCl_3 / *i*-PrOH 9:1 oder EtOAc/ *i*-PrOH 2:1) mit Anteilen von 1-5 % Triethylamin eingesetzt. Auch Chromatographiematerialien mit niedrigerer Adsorptionsfähigkeit wie Kieselgur (Celite) und Florisil (Kieselgel mit 15 % Magnesiumoxid) zeigten keine wesentliche Verbesserung. Neben der starken Adsorption und den damit verbundenen Ausbeuteverlusten bei der Chromatographie, zeigten diese Materialien bei allen gewählten Laufmittel-Gemischen eine schlechte Trennleistung. Schließlich wurde auch die Umkehrphasen-Chromatographie mit Reversed-Phase-Kieselgel C18 (RP 18) und Laufmittelgemischen aus Methanol/ Wasser mit den Anteilen 1000:1, 100:1, 1:1 und 1:10 erprobt. Auch unter diesen sehr polaren Bedingungen zeigte sich eine sehr starke Adsorptionstendenz an das als stationäre Phase verwendete RP 18 und eine niedrige Trennleistung. Nach all diesen fehlgeschlagenen Versuchen wurde die Reinigung des Diamins über Säulenchromatographie aufgegeben.

Die Versuche, die Verbindung durch Umkristallisation aus Chloroform oder Toluol zu reinigen, waren ebenfalls nicht erfolgreich. Ebenso erfolglos blieben Umfällungsversuche, bei denen **21** in heißem Ethanol gelöst und vorsichtig mit Diethylether oder Isohexan überschichtet wurde.

Viele Bipyridindiol-Derivate sind flüchtige Substanzen und lassen sich gut über eine Sublimation reinigen. Die Reinigung von **21** über Sublimation gelingt sogar im Feinvakuum bei 160 °C nicht, offensichtlich kann die Verbindung durch ihre Amino-Gruppen intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, wodurch die Sublimation vollständig ausbleibt.

Aufgrund der fehlgeschlagenen Aufreinigungsversuche gelingt es nicht, das reine Produkt aus der *Bechamp*-Reduktion zu erhalten. In der hochaufgelösten Massenspektrometrie (ESI+) kann zwar der Molekülpeak des einfach protonierten **21** nachgewiesen werden, der Nachweis ist allerdings nicht eindeutig, da daneben noch weitere nicht zuordenbare Molekülpeaks beobachtet werden. Daher wurde das grob aufgereinigte Rohprodukt zu Verbindung **30** (Kap. 2.2.1.1) weiter umgesetzt und der Nachweis wird über die Charakterisierung des isolierten Derivats erbracht.

Methode II:

Nachdem für die Aufreinigung von **21** keine gangbare Methode gefunden wurde, bei der mögliche Nebenprodukte entfernt werden können und die Koordination an Metall-Ionen für die Reindarstellung ein weiteres Problem darstellt, wird nach alternativen Syntheserouten für die Reduktion gesucht. Nachdem das Edukt (**16**) in elementanalysenreiner Form vorliegt, besteht bei idealen Reaktionsbedingungen, das heißt wenn Nebenreaktionen möglichst unterbleiben, die Möglichkeit, **21** in reiner Form zu isolieren. Als Voraussetzung dafür müssen auch die für die Reduktion eingesetzten Substanzen vollständig entfernt werden können und der Umsatz sollte möglichst vollständig sein. Als Reduktionsmittel bietet sich hierfür Hydrazinhydrat an, da dieses nach beendeter Reaktion leicht wieder aus dem Ansatz abdestilliert werden kann. In zwei Testansätzen wurde die Eignung von Hydrazinhydrat für die Reduktion untersucht. Die Reduktion in reinem, siedenden Hydrazinhydrat ist nach 40 Minuten beendet, die Reaktion führt allerdings nicht zur angestrebten Verbindung. Stattdessen wird in der hochaufgelösten Massenspektrometrie (ESI+) das protonierte Monoamino-Derivat als Hauptprodukt nachgewiesen. Dieses entsteht wahrscheinlich durch die nucleophile Substitution von einer Nitro-Gruppe durch das Hydrazin. Ein weiterer Testansatz wurde mit Ethanol als Lösungsmittel bei 60 °C und einem hohen Überschuss an Hydrazinhydrat durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von 26 Stunden wird die Bande des Edukts im Dünnschichtchromatogramm nicht mehr gefunden. Bei diesem Ansatz kann zwar **21** in der einfach protonierten Form durch die hochaufgelöste Massenspektrometrie (ESI+) nachgewiesen werden, das Hauptprodukt ist aber auch unter diesen Bedingungen die Monoamino-Verbindung, neben anderen Nebenprodukten. Nachdem keine Möglichkeit zur Abtrennung von Nebenprodukten nach der Reduktion zu **21** gefunden wurde und in beiden Testansätzen mit Hydrazinhydrat die Bildung von Nebenprodukten erfolgt, wird dieser Syntheseweg nicht weiter verfolgt.

Methode III:

Die katalytischen Reduktionen von aromatischen Nitroverbindungen mit molekularem Wasserstoff^[75] verlaufen im Allgemeinen glatt und häufig ohne die Bildung von Nebenprodukten. Durch die Verwendung von Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd) als Festphasenkatalysator wird mit einer leichten Abtrennung vom Produkt gerechnet.

Gleichzeitig werden Ausbeuteverluste durch die Adsorption an die Aktivkohle in Kauf genommen, solange ein reines Produkt erhalten wird. Die Reduktionen werden im Glasreaktor eines Stahlautoklaven mit Methanol als Lösungsmittel und Wasserstoffdrücken von 40 bar durchgeführt. Die Reaktionszeiten betragen 16 bis 20 Stunden und die Ansätze werden bei Raumtemperatur gerührt. Diese Methode eignet sich nur für kleine Ansätze bis zu einer Menge von ungefähr 50 mg Edukt. Dies liegt wahrscheinlich an dem begrenzten Fassungsvermögen des Stahlautoklaven, welches nur ein Volumen von ca. 80 mL umfasst und an der eher mäßigen Löslichkeit des Eduktes in Methanol. Bei größeren Ansatzgrößen wird selbst bei Reaktionszeiten von über 20 Stunden bei der Filtration nicht umgesetztes Edukt in Form von orangem Feststoff zurückgewonnen. Die Abtrennung des Katalysators stellt ein weiteres Problem bei dieser Methode dar: durch die langen Reaktionszeiten bei hohen Drücken und das kräftige Rühren durch die Magnetrührfische wird der ohnehin schon sehr feinkörnige Katalysator zu noch kleineren Partikeln zerrieben und in der Reaktionslösung verteilt. Möglicherweise entsteht durch das daran adsorbierte **21** ein Kolloid, welches in Lösung gehalten wird. Die Filtration durch Glasfilterfritten mit der Porengröße D5 und durch Florisil (3 cm) trennt den Großteil des feinkörnigen Katalysators ab, vermag aber nicht die Kolloidpartikel zurückzuhalten. Selbst durch Zentrifugation bei hohen Drehzahlen (30000 rpm/ 30 min.) kann der Katalysator nicht aus der Lösung abgeschieden werden. Die schwarzen Kolloidpartikel schweben nach der Zentrifugation immer noch feinverteilt in der gelben Lösung und es lässt sich kein Bodensatz erkennen. Auch die Versuche, das Kolloid durch Säulenchromatographie über RP 18 und über mit Triethylamin desaktiviertes Kieselgel oder Florisil abzutrennen, scheitern. Die Ausbeute der Reaktionen kann aufgrund der Verunreinigung nicht bestimmt werden. Auch in diesem Fall werden Teile des Rohproduktes ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt zu Verbindung **34** (Kap. 2.2.1.3), welche elementanalysenrein isoliert werden kann, wodurch der Nachweis von **21** indirekt durch Derivatisierung erbracht wird. Der Rest des Rohproduktes wird mit Di-*tert*-butyldicarbonat (Boc_2O) weiter zu Verbindung **25** umgesetzt (Kap. 2.1.4). Durch die Einführung von Schutzgruppen an den beiden Amino-Funktionen wird ein weiterer Versuch zur Reindarstellung von **21** durchgeführt. Auf dieses Derivat wird im folgenden Kapitel näher eingegangen.

Methode IV:

Trotz der beiden zuvor beschriebenen Nachteile von Methode III erscheint die Reduktion mit molekularem Wasserstoff als die vielversprechendste Option. Die Bildung von Nebenprodukten wird bei dieser Methode im Dünnschichtchromatogramm nicht beobachtet. Durch die Verwendung von einem Wasserstoffreservoir kann die Reduktion bei Normaldruck in einer Schlenkapparatur erfolgen, wodurch die Volumina der Lösungsmittel beliebig angepasst werden können. Gleichzeitig geht durch den niedrigeren Druck trotz der längeren Reaktionsdauer von 48 Stunden die Bildung des schwer abtrennbaren Kolloids zurück, so dass bei der Vakuumfiltration durch eine D5-Glasfilterfritte der Großteil des Katalysators entfernt werden kann. Nachdem das Edukt (**16**) in den bisher für die Reduktion verwendeten Lösungsmitteln Methanol und Ethanol nur mäßig löslich ist, werden auch die Lösungsmittel Chloroform, THF und DMF ausprobiert, in denen das Edukt eine deutlich bessere Löslichkeit aufweist. Auch die Lösungsmittelgemische EtOAc/ EtOH (7:3) und THF/ MeOH (2:1) werden erprobt. Hierbei zeigt sich, dass der Einsatz von größeren Lösungsmittelvolumina, wie sie für eine vollständige Lösung des Eduktes nötig sind, die Reaktionszeiten deutlich verlängern, ohne dass es zu einer Verbesserung des Umsatzes kommt. Daher wird wieder zu geringeren Lösungsmittelvolumen übergegangen. Trotz der besseren Löslichkeit in Bezug auf das Edukt kommt es bei allen Ansätzen ab einem gewissen Umsatz zum Stillstand der Reaktion. Die erneute Zugabe von Katalysator und die Verlängerung der Reaktionszeit bleiben ohne Wirkung. Das entstehende **21** bleibt wohl nach der Reduktion an den Katalysator adsorbiert, die katalytisch aktiven Stellen werden zunehmend blockiert und so kommt es zu einer Vergiftung des Katalysators. Die Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel erbringt wider Erwarten die besten Ergebnisse. Vermutlich vermag Ethanol das Diamin (**21**) zumindest teilweise vom Katalysator abzulösen, bis eine Sättigung der Lösung eintritt und die Reaktion damit wieder zum Stillstand kommt. Bei der Beobachtung des Umsatzes dieser Reaktion über Dünnschichtchromatographie kann in der Lösung nach 48 Stunden keine Eduktbande mehr gefunden werden. Bei der Filtration werden allerdings erhebliche Mengen an Edukt als Feststoff zurückgewonnen. Damit scheint das Produkt die ethanolische Lösung soweit gesättigt zu haben, dass kein weiteres Edukt (**16**) mehr nachgelöst wurde und somit nicht im DC nachweisbar war. Aus dieser Fraktion wird

schließlich eine geringe Menge an **21** für die Charakterisierung gewonnen. Dafür wird das getrocknete Rohprodukt in heißem bidestillierten Wasser aufgenommen und ohne Vakuum durch eine D4-Glasfilterfritte filtriert. Auf diese Weise können eventuell vorhandene Anteile von Edukt abgetrennt werden, da dieses in Wasser vollständig unlöslich ist.

Aufgrund der mäßigen Löslichkeit von **21** in Wasser wird lediglich eine geringe Menge (ca. 2 mg) an analysenreinem Produkt isoliert. Die bislang nicht literaturbekannte Verbindung wird über ihren Molekülpeak in der hochaufgelösten Massenspektrometrie (DEI) zweifelsfrei nachgewiesen. Ebenso können die Identität und der Reinheitsgrad der Verbindung über NMR-spektroskopische Methoden bestätigt werden. Im ^1H -NMR-Spektrum werden nur die charakteristischen Signale der Verbindung gefunden. Sowohl das Signal der aromatischen Protonen bei 6.67 ppm, als auch das Signal der Methyl-Gruppen bei 2.46 ppm sind, aufgrund der Amino-Gruppen, im Vergleich zu den entsprechenden Signalen des Edukts hochfeldverschoben. Die Integrale beider Signale weisen die korrekte Anzahl an Protonen auf.

Die Verbindung hat im Feststoff eine braune Farbe und zeigt keine wahrnehmbare Festkörperfluoreszenz. In Lösung hat **21** eine gelbe Farbe und zeigt eine intensive blaue Fluoreszenz. In Abbildung 14 sind die gemessenen UV/ Vis- und Fluoreszenzspektren in Chloroform abgebildet. Zum Vergleich sind die Spektren des unsubstituierten Farbstoffs **11** ebenfalls abgebildet.

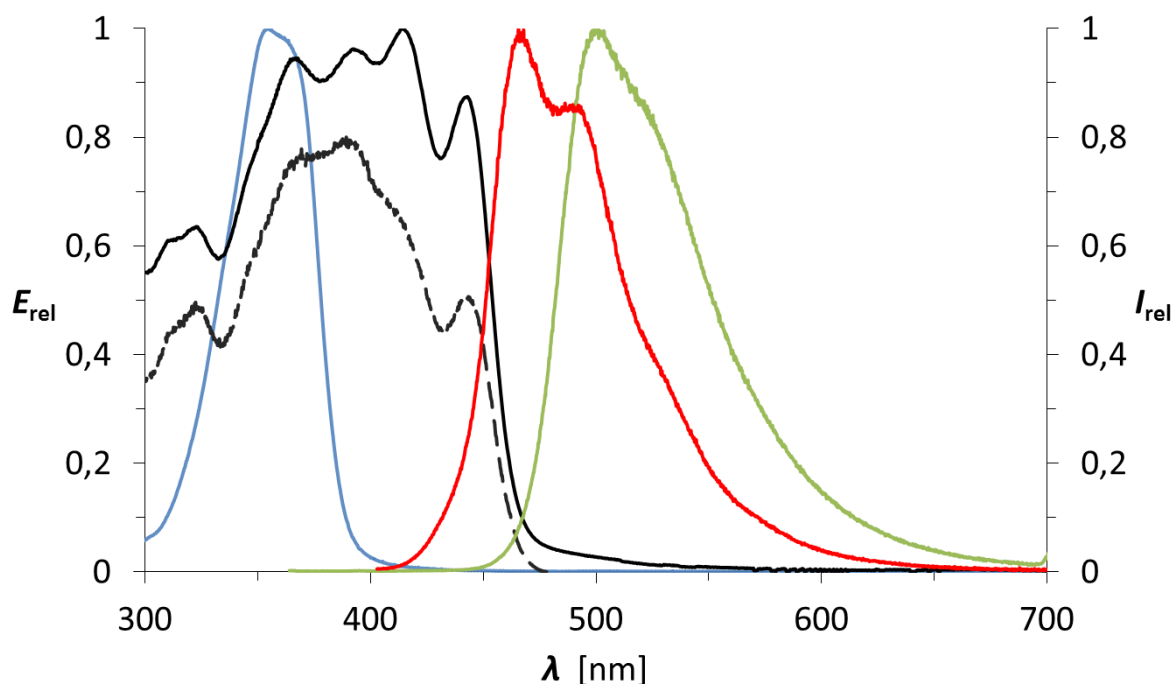


Abb. 14: Absorptions- (schwarz), Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 393 \text{ nm}$) und Fluoreszenzanregungsspektrum (schwarz gestrichelt, $\lambda_{\text{em}} = 488 \text{ nm}$) von **21** in Chloroform im Vergleich zum Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (grün, $\lambda_{\text{exc}} = 354 \text{ nm}$) von **11** in Chloroform.

21 weist in der Absorption fünf Maxima bei 323, 367, 393, 415 und 443 nm auf. Die gestrichelte schwarze Kurve zeigt das bei der Emissionswellenlänge von 486 nm aufgenommene Fluoreszenzanregungsspektrum. Dieses entspricht im Wesentlichen dem Absorptionsspektrum und wird im Interesse der Übersichtlichkeit verkleinert dargestellt. Es zeigt sich allerdings, dass die Absorptionsbanden unterschiedliche Beiträge zur Fluoreszenz aufweisen. Das Fluoreszenzanregungsspektrum bei 466 nm wurde ebenfalls gemessen und ist mit dem abgebildeten Spektrum identisch. Die Fluoreszenz besteht aus zwei Banden bei 466 und 486 nm, weist einen normalen Stokes-Shift von 23 nm auf und liegt im Vergleich zu **11** bei niedrigeren Wellenlängen. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt 73 % und ist somit deutlich höher als bei dem unsubstituierten Ausgangsfarbstoff.

Die einzigen literaturbekannten, mit **21** vergleichbaren Verbindungen wurden im Rahmen von Untersuchungen nach einer Massenintoxikation in Polen im Jahre 1952 aus den Pilzarten *Cortinarius orellanus* und *Cortinarius rubellus* extrahiert.^[76,77] Das Toxin Orellanin 3,3',4,4'-Tetrahydroxy-2,2'-bipyridyl-*N,N'*-dioxid (**24**) kann unter thermischer, enzymatischer und photochemischer Einwirkung zum ungiftigen Orellin

3,3',4,4'-Tetrahydroxy-2,2'-bipyridin (**22**) abgebaut werden (Abb. 15). *Tiecco et al.*^[76] beschrieben die erste Totalsynthese beider Substanzen, im Rahmen derer auch **23** als Vorstufe hergestellt und beschrieben wurde. Die Derivate **22** und **23** entsprechen einer 4,4'-Substitution mit elektronenschiebenden Hydroxy- bzw. Methoxy-Gruppen, und für beide Verbindungen wird eine ähnliche blaue Fluoreszenz beschrieben.^[76-78] Abgesehen von diesen Beschreibungen wurde in der Literaturrecherche keine Publikation gefunden, in der ein Fluoreszenzspektrum abgebildet ist oder nähere Angaben zu den Fluoreszenzbanden gemacht werden. Ausgehend von diesen Beispielen scheint die 4,4'-Substitution mit elektronenschiebenden Gruppen zu Verbindungen mit hypsochrom verschobener Emission zu führen.

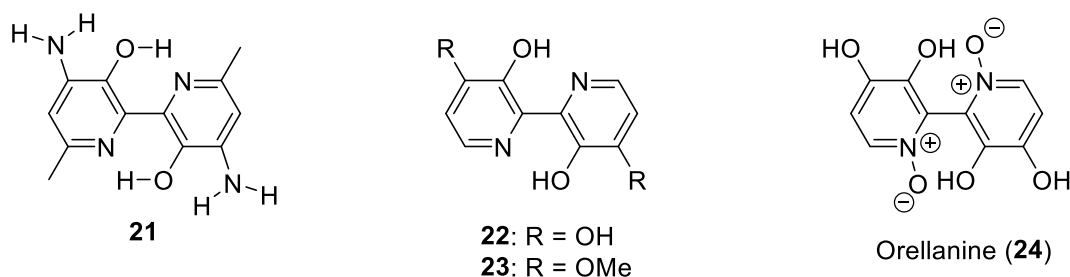


Abb. 15: Strukturformeln der Zielverbindung **21**, des literaturbekannten Toxins Orellanin (**24**), seines untoxischen Abbauprodukts Orellin (**22**) sowie eines Derivats (**23**) davon.

Die breite Absorption von **21** mit den fünf Maxima deutet auf das Vorhandensein von unterschiedlichen Tautomeren oder Konformeren hin, welche bereits im Grundzustand nebeneinander vorliegen. Die beiden Amino-Substituenten der Verbindung können beispielsweise intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, oder es können Rotamere vorliegen, bei denen die Protonen der Hydroxygruppen Wasserstoffbrückenbindungen zu den freien Elektronenpaaren der orthoständigen Amino-Substituenten ausgebildet haben. Um diese Zusammenhänge besser untersuchen zu können, wurden zusätzliche Absorptions- und Fluoreszenzspektren in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polaritäten aufgenommen. In Abbildungen 16 und 17 sind die entsprechenden UV/ Vis-, Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektren von **21** in bidestilliertem Wasser und in Ethanol abgebildet.

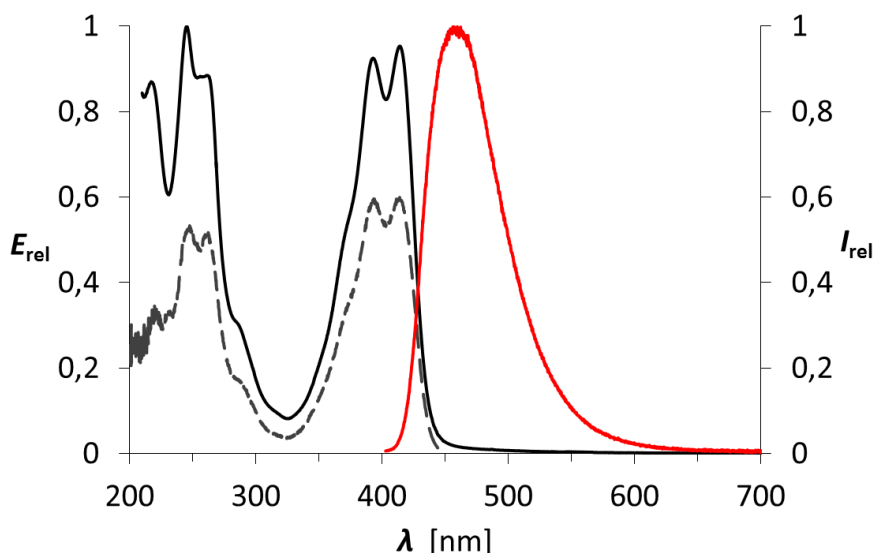


Abb. 16: Absorptions- (schwarz), Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 393 \text{ nm}$) und Fluoreszenzanregungsspektrum (schwarz gestrichelt, $\lambda_{\text{em}} = 457 \text{ nm}$) von **21** in bidest. H_2O .

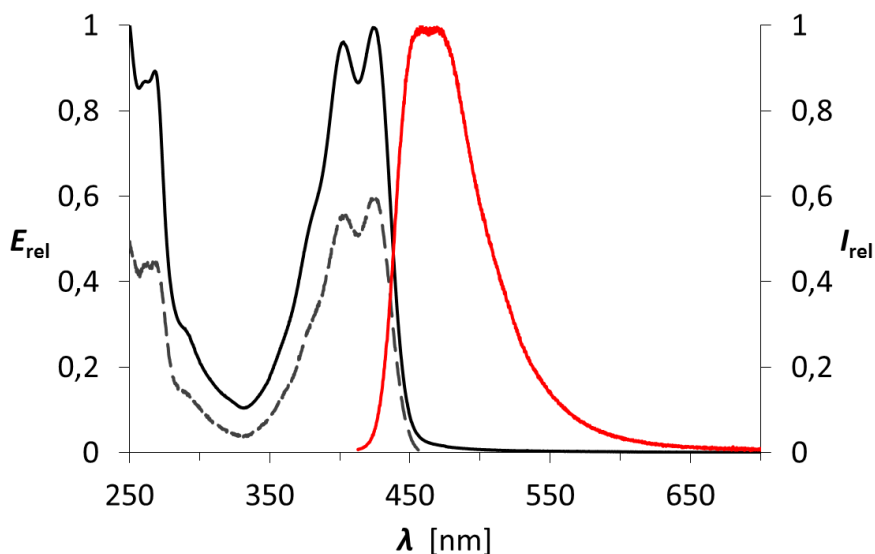


Abb. 17: Absorptions- (schwarz), Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 403 \text{ nm}$) und Fluoreszenzanregungsspektrum (schwarz gestrichelt, $\lambda_{\text{em}} = 457 \text{ nm}$) von **21** in EtOH.

Die Struktur der Absorptionsbanden in diesen dipolar protischen Lösungsmitteln sind einander ähnlich und unterscheiden sich erheblich von der in dem unpolaren Chloroform beobachteten Bandenstruktur. In dipolar protischen Lösungsmitteln kann die Verbindung offensichtlich besser mit dem Lösungsmittel wechselwirken und solvatisierte Formen ausbilden, wodurch sich der Unterschied zum Spektrum in Chloroform erklärt. Gleichzeitig bestätigt dies die Annahme, dass sich die

Bandenstruktur der Spektren aus den Absorptionsbanden von bereits im Grundzustand nebeneinander vorliegenden Konformeren zusammensetzt. Die abgebildeten Absorptionsspektren werden auch durch die Messung der entsprechenden Fluoreszenzanregungsspektren bestätigt. Die genauen Werte der Absorptions- und Fluoreszenzbanden sind für alle Messungen in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Absorptionsbanden in Ethanol sind in Bezug auf die Spektren in Wasser leicht bathochrom verschoben (ca. 9 nm). Die höhere Anzahl an beobachteten Absorptionsbanden in Wasser ist dem größeren spektralen Fenster von Wasser vor allem im kurzwelligen Bereich des Spektrums gegenüber Ethanol geschuldet. Die Fluoreszenzbanden befinden sich in beiden Solventien annähernd bei 457 nm, und es wird ein normaler Stokes-Shift von 43 nm in Wasser und 34 nm in Ethanol beobachtet.

Abbildung 18 zeigt die Spektren von **21** im dipolar aprotischen Lösungsmittel *N,N*-Dimethylformamid. Das Maximum der Absorptionsbande liegt hier bei 349 nm, in diesem Bereich findet sich auch die Absorption des Ausgangsfarbstoffs ohne 4,4'-Substitution (**11**). Im Bereich von ca. 380 bis 480 nm weist die Verbindung allerdings mindestens zwei weitere weniger ausgeprägte Schultern auf. Das Absorptionsspektrum wird durch das Fluoreszenzanregungsspektrum bestätigt. Das Emissionsspektrum zeigt zwei Maxima bei 470 und 497 nm und ist im Vergleich zu **11** um 31 nm hypsochrom verschoben. In DMF ergibt sich für **21** ein Stokes-Shift von 121 nm, was auf das Auftreten eines ESIPT-Prozesses in diesem Lösungsmittel schließen lässt.

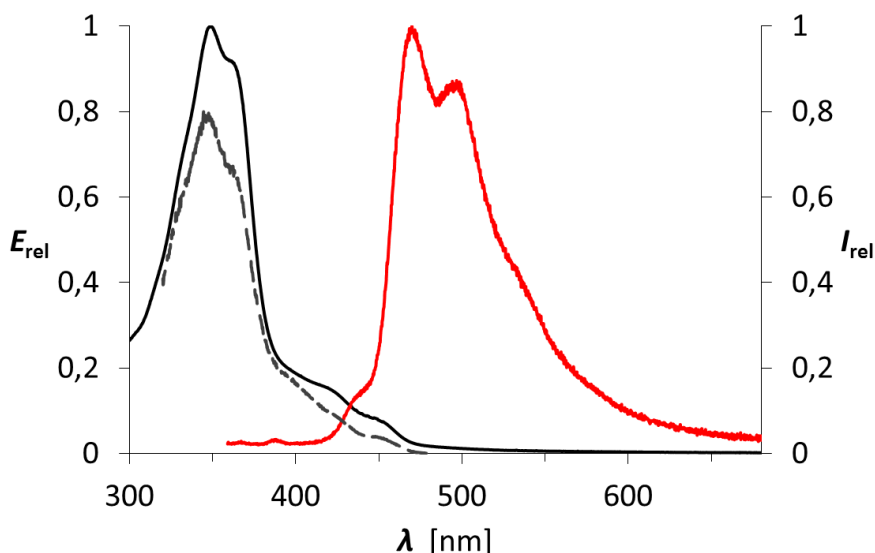


Abb. 18: Absorptions- (schwarz), Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 349$ nm) und Fluoreszenzanregungsspektrum (schwarz gestrichelt, $\lambda_{\text{em}} = 497$ nm) von **21** in DMF.

In Abbildung 19 sind die Spektren von **21** in dem mäßig polaren, aprotischen Lösungsmittel 1,4-Dioxan dargestellt. Die Absorption besteht aus einer Überlagerung von mehreren Banden, die sich über einen weiten Bereich erstrecken und weist zwei Maxima bei 351 und bei 362 nm auf. Das Fluoreszenzanregungsspektrum deutet allerdings darauf hin, dass sich die Beiträge der einzelnen Banden zur Fluoreszenz in diesem Solvens stark unterscheiden. Die Lage der Banden stimmt mit den Absorptionsmaxima überein, allerdings zeigen die Banden eine abweichende Intensitätsverteilung. Vor allem die langwelligeren Anteile der Absorption scheinen kaum zur Emission beizutragen. Die Fluoreszenzbanden liegen bei 471 und 495 nm, woraus sich ein Stokes-Shift von 110 nm ergibt.

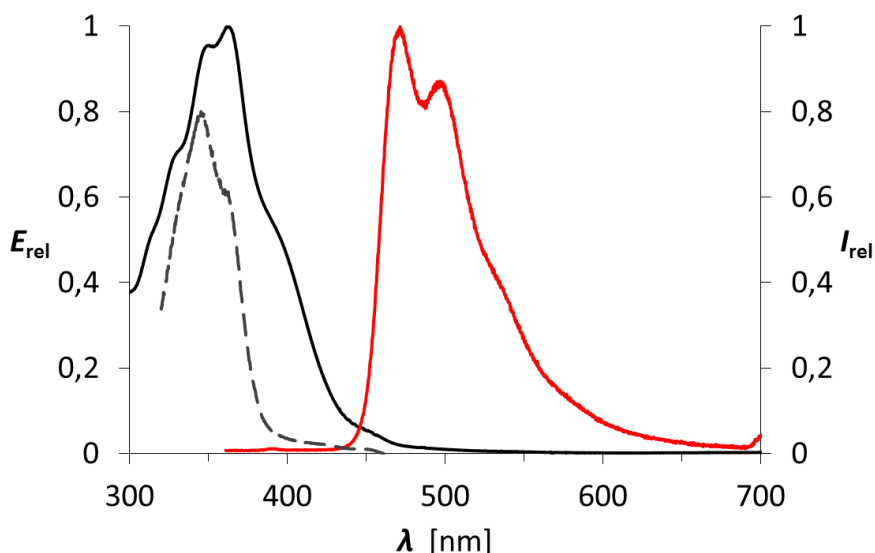


Abb. 19: Absorptions- (schwarz), Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 351 \text{ nm}$) und Fluoreszenzanregungsspektrum (schwarz gestrichelt, $\lambda_{\text{em}} = 471 \text{ nm}$) von **21** in 1,4-Dioxan.

Insgesamt ist also bei **21** in polar aprotischen Lösungsmitteln eine Zunahme des Stokes-Shift zu beobachten (Tab. 1). Die Veränderung der Absorptionsbanden in Abhängigkeit vom Lösungsmittel sprechen für eine stark ausgeprägte Solvatochromie der Substanz und dafür, dass bereits im Grundzustand verschiedene Konformere nebeneinander vorliegen.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima sowie der daraus errechnete Stokes-Shift von **21** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität.

LM	UV/ Vis $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}})$ [nm]	FL $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}})$ [nm]	Stokes-Shift [nm]
CHCl ₃	322.8 (0.63), 367.0 (0.94), 392.6 (0.96), 414.6 (1.00), 443.0 (0.87)	465.6 (1.00), 486.3 (0.86)	22.6
EtOH	268.2 (0.90), 402.6 (0.97), 423.6 (1.00)	457.5 (1.00), 469.2 (1.00)	33.9
H ₂ O	217.2 (0.87), 245.4 (1.00), 261.4 (0.88), 393.0 (0.92), 414.2 (0.95)	456.9 (1.00)	42.7
Dioxan	350.8 (0.95), 361.8 (1.00)	471.5 (1.00), 494.9 (0.87)	109.7
DMF	349.0 (1.00)	469.8 (1.00), 496.7 (0.87)	120.8

2.1.4 Synthese von Di-*tert*-butyl(3,3'-dihydroxy-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin-4,4'-diyl)-dicarbamat (25)

Im vorangegangenen Kapitel (Kap. 2.1.3) wurde ausführlich geschildert welche Schwierigkeiten bei der Aufreinigung von **21** auftreten. Eine mögliche Lösung der Probleme während der Aufreinigung von Aminen stellt die Blockierung der Aminogruppe mit einer Schutzgruppe dar, welche im Anschluss an die Aufreinigung wieder entfernt werden kann. Zu den bekannteren Schutzgruppen im Bereich der Amine gehören die *tert*-Butyloxycarbonyl- und die Fluorenylmethoxycarbonyl-Schutzgruppen (Boc- bzw. Fmoc-SG), die mittlerweile standardmäßig bei der Festphasen-Peptidsynthese eingesetzt werden. Die basenlabile Fmoc-Schutzgruppe ist für den Schutz von **21** ungeeignet, da sie bei der Entschützung zu 9-Methylen-9*H*-fluoren zerfällt, welches im vorliegenden Fall nur schwer vom entschützten Amin abtrennbar ist. Die Boc-Schutzgruppe hingegen erscheint aus mehreren Gründen vorteilhaft: einerseits könnte damit die problematische Aufreinigung erleichtert werden, andererseits würde die Untersuchung des Boc-geschützten Derivats weitere Erkenntnisse über den Einfluss von funktionellen Gruppen auf den ESIP-T-Mechanismus liefern. Die freien Elektronenpaare der Amino-Gruppen sind nach dem Schutz in die Amidbindung eingebunden, wodurch sie keinen Einfluss mehr auf den Chromophor ausüben können. Der Hauptvorteil der Boc-Schützung in diesem Fall liegt aber in der Möglichkeit diese thermisch abspalten zu können. Als Zerfallsprodukte entstehen lediglich Kohlendioxid und 2-Methylpropen. Die Schutzgruppen können also, selbst bei einem problematischen Amin wie **21**, rückstandslos entfernt werden. In der Literatur wird diese Vorgehensweise für DPP-Pigmente (Diketopyrrolopyrole) beschrieben. Die Boc-Schützung wird eingesetzt, um die DPP-Pigmente in eine lösliche Form zu überführen und ihre Aufreinigung dadurch erheblich zu erleichtern. Im Anschluss wird die Schutzgruppe thermisch entfernt, wodurch die Farbstoffe wieder zu den entsprechenden Pigmenten umgewandelt werden.^[79-80]

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift nach *Morton et al.*^[80] wird die Einführung der Schutzgruppen in **21** nach dem in Abbildung 20 dargestellten Syntheschema durchgeführt.

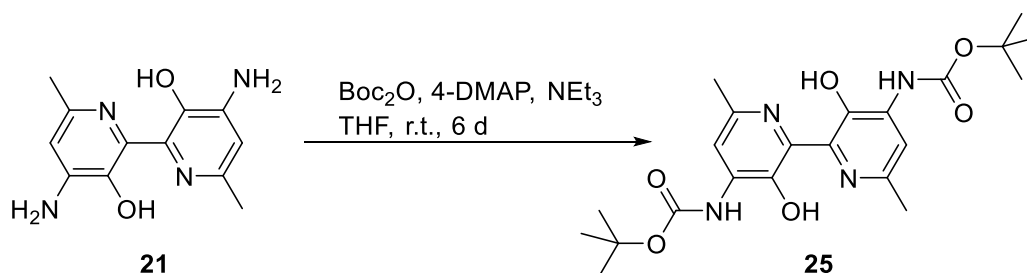


Abb. 20: Darstellung von **25**.

Die Reaktion erfolgt nur sehr langsam und in schlechten Ausbeuten, trotz eines deutlichen Überschusses an Di-*tert*-butyldicarbonat und dem Einsatz von 4-(Dimethylamino)-pyridin als Katalysator. Der Fortgang der Reaktion wird im Dünnschichtchromatogramm beobachtet, und das Edukt wird selbst nach sechs Tagen noch nachgewiesen. Das Edukt kann sogar, bei Bestrahlung des Ansatzes mit einer UV-Lampe, über seine charakteristische blaue Fluoreszenz mit dem bloßen Auge beobachtet werden. Weder die Zugabe von Kaliumacetat noch die von Cäsiumcarbonat führt zu besseren Umsätzen. Cäsiumcarbonat, als eine stärkere Base, führt lediglich zur Ausbildung von Nebenprodukten. Das Edukt wird innerhalb von 24 Stunden nach Zugabe verbraucht ohne die Ausbeute an **25** zu erhöhen. Das stattdessen gebildete Nebenprodukt scheint farblos zu sein, nachdem es im DC nicht beobachtet werden kann. Dabei handelt es sich möglicherweise um Verbindungen bei denen es zusätzlich zu einer Schützung der Alkoholgruppen gekommen ist. Die Bildung von Isocyanaten^[81] im Zuge einer Boc-Schützung ist ebenfalls literaturbekannt, hier wäre eine Weiterreaktion mit der orthoständigen OH-Gruppe zum Carbamat denkbar. Die Entfernung der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Heterocyclen führt zu deren Entkopplung und somit zu farblosen Verbindungen. Als einzige farbige Bande wird **25** als erste, gelbe Bande im DC (Kieselgel, CHCl₃/5 % NEt₃) beobachtet. Weder im Rahmen der DC-Kontrollen noch bei der Untersuchung der Rohansätze über massenspektrometrische Methoden werden Nebenprodukte nachgewiesen.

Bei der Aufreinigung der Ansätze hat es sich bewährt zunächst die im Überschuss eingesetzten Boc₂O, DMAP und Triethylamin weitgehend zu entfernen. Dafür wird der Ansatz in Chloroform aufgenommen und gegen eine Natriumcarbonat-Lösung (10 %) und gegen destilliertes Wasser ausgeschüttelt. Im Gegensatz zum

ungeschützten Amin ist **25** sublimierbar, und die Verbindung lässt sich im Feinvakuum bei 120 °C an einem wassergekühlten Kühlfinger abscheiden. Die Sublimation stellt somit zwar eine weitere mögliche Option zur Reinigung dar, sie führt allerdings nicht zu einem vollständig reinen Produkt, so dass dieses zusätzlich noch über Säulenchromatographie gereinigt werden muss.

Die weitere Aufreinigung des geschützten **25** erweist sich als ähnlich problematisch wie bei dem ungeschützten Diamin (**21**). Das Verhalten der Verbindung bei der Säulenchromatographie unterscheidet sich erheblich von dem Verhalten welches es im Dünnschichtchromatogramm zeigt, wodurch die Ermittlung eines geeigneten Lösungsmittelgemisches erschwert wird. **25** weist ebenso wie das ungeschützte Amin eine große Adsorptionstendenz an stationäre Phasen auf. Sowohl die Verwendung verschiedener Aktivitätsstufen und die Desaktivierung von Kieselgel mit Triethylamin, als auch die Verwendung von Lösungsmittelgemischen variierender Polarität und Zusammensetzung, führt nicht zum Erfolg. Auch neutrales sowie basisches Aluminiumoxid werden probiert, führen aber zu keiner Verbesserung in Bezug auf die Trennleistung oder die Elution von **25**. Das Produkt bleibt an den stationären Phasen haften und schmiert bestenfalls über die Chromatographiesäulen, wodurch Ausbeuteeinbußen entstehen. Ohne den Zusatz von Triethylamin zeigt das Produkt bei der Chromatographie in reinem Chloroform die Tendenz sich teilweise wieder zu zersetzen, wie anhand der erneut auftretenden blauen Fluoreszenz des Edukts auf dem Kieselgel in der Glassäule und auch im DC beobachtet werden kann. Trotz mehrerer Versuche wird für diese Verbindung keine optimierte Synthese- und Reindarstellungsmethode gefunden, die es erlauben würde größere Mengen an Substanz zu erhalten. Die Verbindung wird schließlich in einer geringen Ausbeute von 7 % als wachsartiger gelber Feststoff mit einer gelben Festkörperfluoreszenz isoliert.

Die Identität der bislang nicht literaturbekannten Verbindung wird durch den Molekülpeak in der hochaufgelösten Massenspektrometrie eindeutig belegt. Neben dem Molekülpeak werden im niederaufgelösten Massenspektrum auch die Molekülpeaks der Zerfallsprodukte bei 346 und bei 246 mmu gefunden, welche nach der Abspaltung von einer bzw. von zwei Boc-Schutzgruppen entstehen. Peaks bei höheren Molekülmassen werden dagegen nicht nachgewiesen, und somit kann eine Drei- oder Vierfachschtzung ausgeschlossen werden. Im NMR-Spektrum zeigt sich

dass die Verbindung noch geringe Mengen an Verunreinigungen enthält. Diese zeigen nur Signale im aliphatischen Bereich und mindern die Aussagekraft des Spektrums, haben aber keine störenden Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften. Aufgrund der geringen Menge an isoliertem Material wird auf weitere Aufreinigungsversuche verzichtet. Die Messungen der UV/Vis-, Emissions- und Anregungsspektren bestätigen, dass die Verunreinigungen keinen Einfluss auf die spektralen Eigenschaften haben. In Abbildung 21 sind die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **25** in Chloroform abgebildet. Zum Vergleich ist auch das Absorptionsspektrum von der Ausgangsverbindung (**21**) abgebildet (blauer Graph), das zugehörige Emissionsspektrum wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in das Spektrum mit einbezogen.

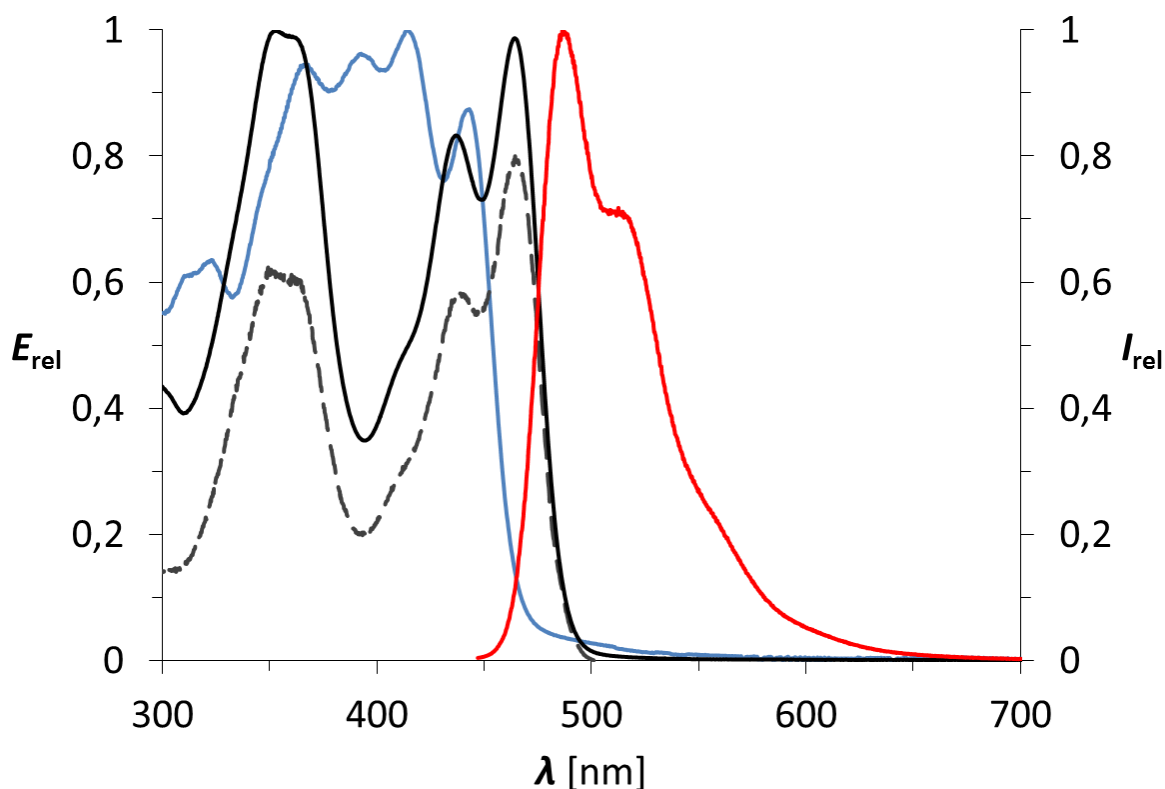


Abb. 21: Absorptions- (schwarz), Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) und Fluoreszenzanregungsspektrum (schwarz gestrichelt, $\lambda_{\text{em}} = 511 \text{ nm}$) von **25** in Chloroform im Vergleich zum Absorptionsspektrum (blau) von **21** in Chloroform.

Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben entsteht die breite Absorption des Edukts (**21**) in Chloroform wahrscheinlich durch das Vorhandensein von verschiedenen Konformeren und die Möglichkeit der Moleküle über ihre funktionellen

Gruppen miteinander in Wechselwirkung zu treten. Im Gegensatz dazu können die Moleküle von **25** aufgrund der sterischen Hinderung durch die Schutzgruppen nicht miteinander wechselwirken. Das Absorptionsspektrum von **25** besteht aus drei Maxima bei 353, 437 und 464 nm. Die Bandenstruktur lässt auf das Vorliegen von zwei Tautomeren schließen. Die Absorptionsbande bei 353 nm entspricht sowohl in ihrer Lage als auch in ihrer Form der Absorptionsbande des Ausgangsfarbstoffes (**11**) ohne Substituenten in den 4,4'-Positionen. Folglich handelt es sich bei dieser Bande wahrscheinlich um die Absorptionsbande des Enol-Tautomers von **25**, und die Bandenstruktur kann durch die Einbindung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome in die Amid-Bindung mit den Schutzgruppen erklärt werden. Dadurch haben sie keinen Einfluss auf die Absorption des Chromophors. Die Absorptionsbanden bei 437 und 464 nm stammen vermutlich vom Keto-Tautomer. Es ist denkbar, dass die Alkoholat-Gruppen dieses Tautomers über Wasserstoffbrückenbindungen zu den Wasserstoffen der Boc-geschützten Amino-Gruppen zusätzlich stabilisiert werden (siehe Abb. 22). Die stabilisierte Keto-Form könnte dadurch bereits im Grundzustand neben dem Enol-Tautomer vorliegen. Dieser Umstand ließ sich NMR-spektroskopisch nicht eindeutig klären.

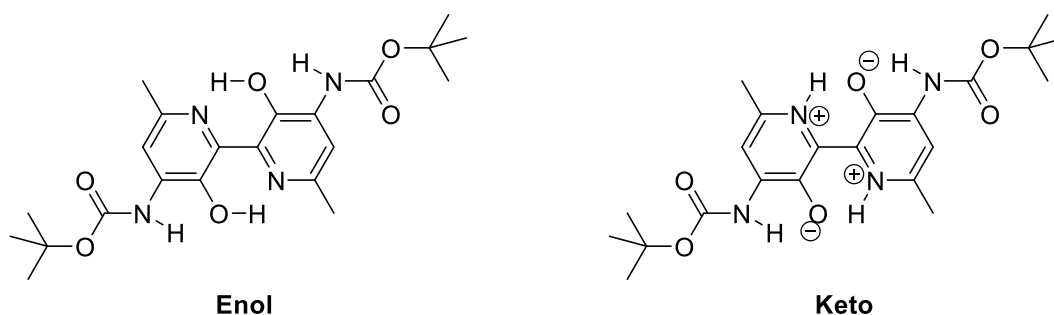


Abb. 22: Enol- und Keto-Tautomer von **25**.

Das Fluoreszenzspektrum besteht aus zwei Schultern mit Maxima bei 487 und 512 nm und weist einen normalen Stokes-Shift von 23 nm auf. Die Fluoreszenzquantenausbeute wird auf 100 % bestimmt und ist somit höher als beim ungeschützten Diamin. Die Form und Lage der Absorptionsbanden wird schließlich auch durch die aufgenommenen Fluoreszenzanregungsspektren bestätigt (gestrichelte, schwarze Linie). In Abbildung 23 ist die Fluoreszenz der verdünnten

Lösungen von **21** und **25** bei Anregung durch eine UV-Lampe zu sehen. Der Unterschied in Bezug auf die Wellenlänge der Emission ist hier deutlich zu erkennen.

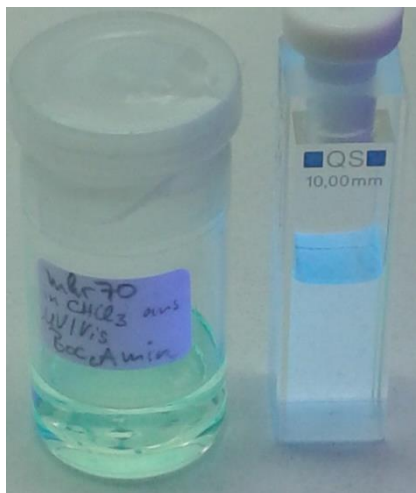


Abb. 23: Photographie der fluoreszierenden Lösungen von **25** in Chloroform (links, gelblich) und von **21** in bidest. H₂O (rechts, blau) bei Bestrahlung mit einer UV-Lampe.

Die Untersuchung und der Vergleich von spektralen Eigenschaften beider Verbindungen gewähren wertvolle Einblicke in den Einfluss von funktionellen Gruppen auf diese Substanzklasse.

Abschließend bleibt noch festzuhalten, dass sich diese Methode weder für die Aufreinigung von **21** noch für die Darstellung von größeren Mengen an **25** eignet. Trotz der langen Reaktionszeiten sind bei den Reaktionen nur geringe Umsätze und somit nur geringe Ausbeuten des geschützten Produktes zu verzeichnen. Insbesondere die nach wie vor starke Adsorption des geschützten Farbstoffs an die stationären Phasen, sowie die geringe Stabilität erweisen sich bei der Aufreinigung als äußerst hinderlich. Dies führt zu großen Verlusten der ohnehin schon schwer zugänglichen Verbindung.

Die Versuche das Diamin mit Acetanhydrid zum Acetamid umzusetzen führen zu ähnlich schlechten Ergebnissen. Wie bereits zuvor bei den Ansätzen mit Boc₂O kann das Diamin selbst nach einer Woche Reaktionszeit bei Raumtemperatur im DC immer noch als Hauptbande nachgewiesen werden. Allerdings wird bei den Ansätzen auch die Bildung von vielen Nebenprodukten beobachtet, was sich im DC anhand von vielen sich teilweise überschneidenden gelben Produktbanden äußert. Nachdem

die Abtrennung der Nebenprodukte, wie bei den Ansätzen mit Boc_2O , wenig aussichtsreich und der Umsatz in diesen Ansätzen vergleichbar schlecht erscheint, wird dieser Weg schließlich nicht weiter verfolgt. Die geringe Reaktivität von **21** gegenüber beiden Reagenzien deutet auf eine eher geringe Nucleophilie der Amino-Gruppen hin.

2.1.5 Synthese von 4,6-Dinitro-2,2'-bipyridin-3,3'-diol (**28**)

Wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, sind bei der Substanzklasse der 2,2'-Bipyridin-3,3'-diole durch Substitutionen in den 4- und 6-Positionen die stärksten Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften zu erwarten. In den vorangegangenen Kapiteln wurde der Effekt von 4,4'-Substitutionen untersucht. Für den Einfluss der 6,6'-Substitution empfiehlt es sich den unsubstituierten Farbstoff (**12**) als Referenz zu verwenden.

12 wird anhand des in Abbildung 24 gezeigten Syntheschemas, ausgehend von 3-Hydroxypyridin, hergestellt. Zunächst wird 3-Hydroxypyridin über eine regioselektive Iodierung^[82] mit elementarem Iod und Natriumcarbonat zur Zwischenstufe **26** umgesetzt. Farbstoff **12** wird nach einer Vorschrift von *Palomares* und *Vidal-Ferran et al.* über eine Palladium-katalysierte Homokupplung in DMF unter Argon bei 115 °C synthetisiert.^[15] Die Reaktion wird mittels Palladium(II)acetat mit dem Zusatz von *n*-Butylammoniumiodid als Phasentransferkatalysator und Diisopropylethylamin als Base durchgeführt. Der Versuch, die Ausbeute durch die Erhöhung der Reaktionszeit auf 18 Stunden zu steigern, ist nicht erfolgreich. Nach Aufarbeitung und Reinigung des Rohprodukts über Säulenchromatographie wird **12** in einer Ausbeute von 34 % erhalten. Dies entspricht einer nur unwesentlichen Steigerung gegenüber der in der Literatur nach einer vierstündigen Reaktion erreichten Ausbeute von 32 %. Interessanterweise fällt das analog dargestellte Dimethyl-Derivat, Farbstoff **11**, bei diesen Reaktionsbedingungen fast quantitativ an, wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben wurde. Bei der Reaktion zu **12** scheinen dementsprechend entweder Nebenreaktionen zu dominieren oder die Reaktion erfolgt mit dem elektronenärmeren **26** weniger effizient.

Die Nitrierung von **12** wird anhand einer Literaturvorschrift^[15] in Eisessig mit rauchender Salpetersäure durchgeführt. Für einen vollständigen Umsatz wird der Ansatz für 24 Stunden auf 50 °C erwärmt. Nach der Neutralisation mit wässriger Natronlauge fällt das Produkt als oranger Niederschlag aus. Das schwerlösliche Produkt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Dichlormethan/ Aceton (20:1) gereinigt. Die orange Produktbande bewegt sich als schmierende Bande durch die Säule und wird als erste Bande aufgefangen.

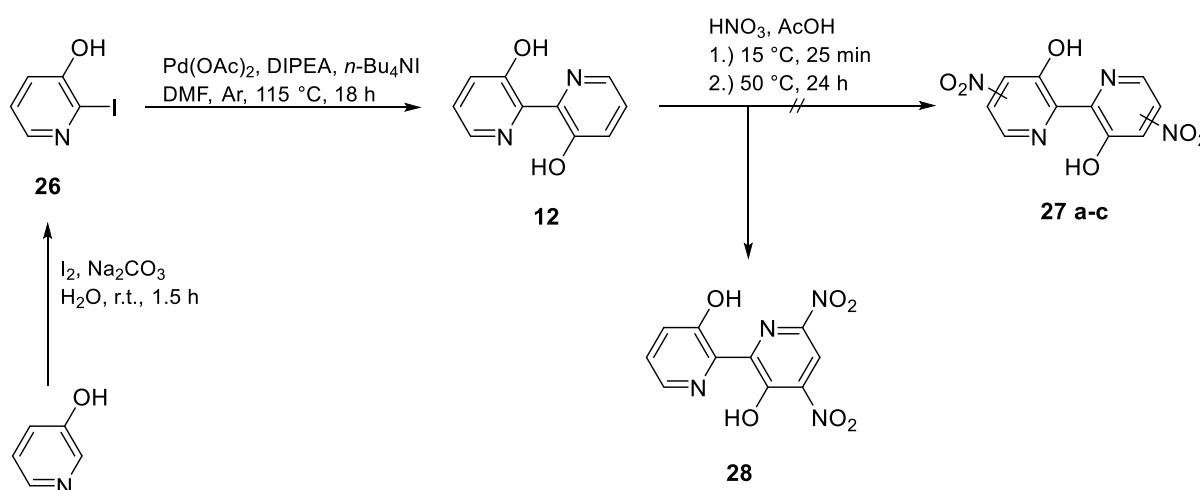


Abb. 24: Syntheschema der Darstellung der Vorstufen, des Farbstoffes **12** mit anschließender Nitrierung zu **28**.

Bei dieser Reaktion wird aufgrund der ortho- und para-dirigierenden Wirkung der Hydroxy-Gruppe damit gerechnet, dass ein Isomerengemisch entsteht. Wobei das 6,6'-Dinitro- bzw. *p,p*-Isomer **27a** als Hauptprodukt, und die Isomere **27b–c** als Nebenprodukte erwartet werden (Abb. 25). Stattdessen entsteht interessanterweise das zweifach am selben Heterocyclus substituierte 4,6-Dinitro-2,2'-bipyridin-3,3'-diol (**28**).

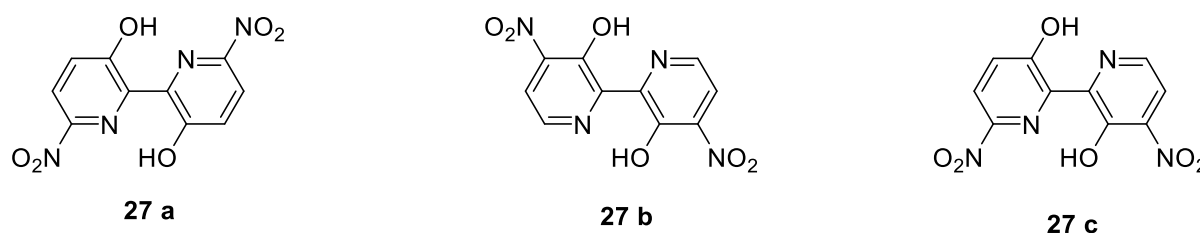


Abb. 25: Zu erwartende Isomere bei der Nitrierung von **12**.

Die Entstehung von **28** ist insofern überraschend, als das die 3-Hydroxypyridin-Einheiten von vornherein als relativ elektronenarm gelten und bereits eine Nitrogruppe einen erheblichen Elektronenzug erzeugt. Die erneute Nitrierung an diesem Pyridinring, ohne dass es am zweiten Pyridinring zu einer Substitution kommt, ist ungewöhnlich, vor allem nachdem die Reaktion in einem hohen Überschuss an Salpetersäure erfolgt. Die Nitrierung könnte durch die Protonierung des Pyridinstickstoffs gesteuert sein. Die bislang nicht literaturbekannte Verbindung **28** wird analysenrein in einer Ausbeute von 15 % als oranger Feststoff erhalten. Das Substitutionsmuster der Verbindung wird über massenspektrometrische und NMR-spektroskopische Methoden ermittelt und gesichert. Der Molekülpeak in der hochaufgelösten Massenspektrometrie bestätigt die zweifache Nitrierung. Zusätzlich werden im niederaufgelösten Massenspektrum die Molekülpeaks der Verbindungen mit einer beziehungsweise zwei Aminogruppen als Folgeprodukte vorgefunden. Während der Messung werden die Nitrogruppen bei diesen zum Amin reduziert. Das Substitutionsmuster des Produktes kann anhand des ^1H -NMR-Spektrums eindeutig bestimmt werden (Abb. 26).

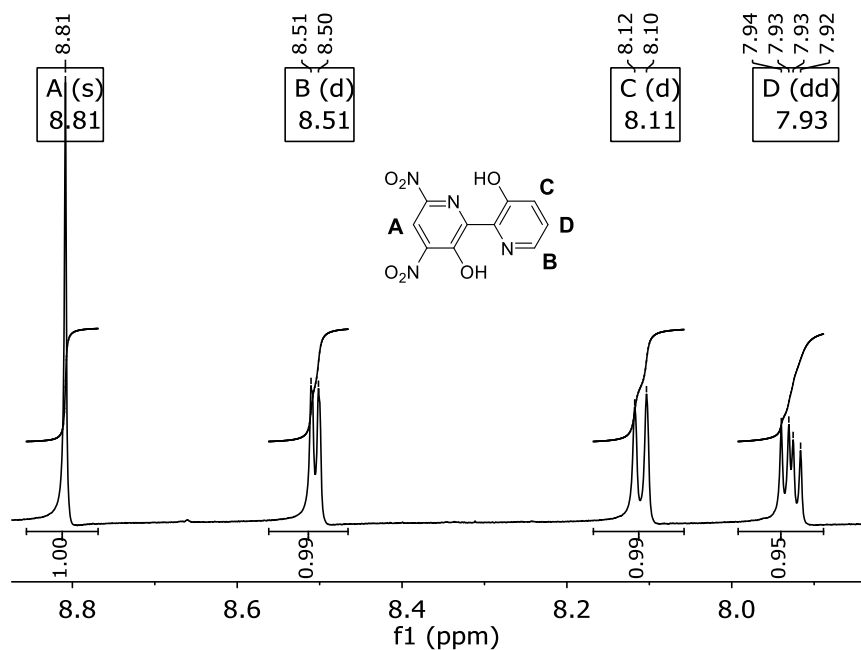


Abb. 26: ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz) von **28** in $\text{DMSO}-d_6$, Detailansicht der aromatischen Protonen.

Das Signal des im zweifach nitrierten Pyridinring einzig verbleibenden aromatischen Protons (A) wird bei 8.81 ppm als Singulett beobachtet und ist aufgrund des starken Elektronenzugs der beiden orthoständigen Nitrogruppen deutlich tieffeldverschoben. Die Protonen des unsubstituierten Ringes weisen ebenfalls tieffeldverschobene Signale auf. Die beiden Protonen B und C werden bei 8.51 und 8.11 ppm jeweils als Dubletts mit Kopplungskonstanten von 5.4 und 8.6 Hz gefunden. Das Signal des verbleibenden Protons D liegt bei 7.93 ppm und ergibt aufgrund der Kopplung zu den benachbarten Protonen ein Dublett von Dubletts mit den entsprechenden Kopplungskonstanten von 8.6 und 5.4 Hz. Die Verbindung ist ausgesprochen schwerlöslich: für die Aufnahme des NMR-Spektrums werden 3 mg Substanz eingewogen und selbst diese geringe Menge löst sich nicht vollständig bei der Zugabe von 0.8 mL DMSO. Mit bloßem Auge kann weder im Feststoff noch in der Lösung eine Fluoreszenz beobachtet werden.

In Abbildung 27 ist das zugehörige Absorptionsspektrum in Chloroform abgebildet. Die Bandenstruktur weist zwei Maxima bei 361 und 423 nm auf. Die Nitrierung hat also eine deutlich bathochrome Verschiebung der Absorption zur Folge. Die Fluoreszenzquantenausbeute der Verbindung ist sehr gering und liegt deutlich unterhalb von 1 %. Die Fluoreszenzbanden weisen dementsprechend nur geringe Intensitäten auf und heben sich nur geringfügig vom Rauschen ab. Im Interesse der Übersichtlichkeit wird daher auf ihre Abbildung im Spektrum verzichtet. Es werden abhängig von der Anregungswellenlänge zwei Fluoreszenzbanden mit einem normalen Stokes-Shift beobachtet. Die Anregung der Absorptionsbande bei 361 nm führt zu einer Fluoreszenzbande bei 405 nm. Bei der Anregung der Bande bei 423 nm wird eine Emissionsbande bei 484 nm beobachtet. Die Aufnahme von Fluoreszenzanregungsspektren führte aufgrund der geringen Quantenausbeuten zu keinen aussagekräftigen Spektren.

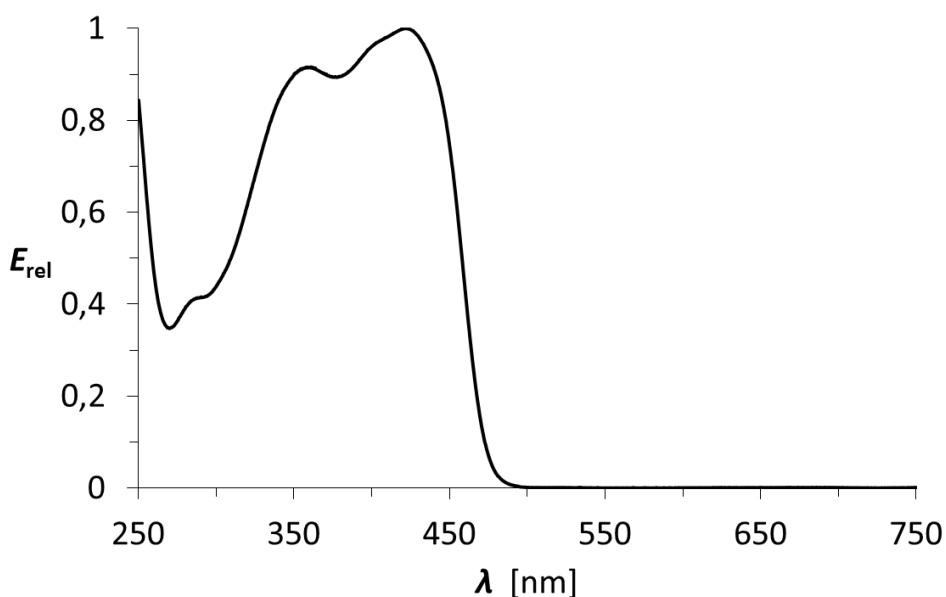


Abb. 27: Absorptionsspektrum von **28** in Chloroform.

Die Darstellung der ursprünglich angestrebten 6,6'-substituierten Verbindung wird schließlich aus mehreren Gründen nicht weiter verfolgt. Aufgrund der insgesamt schlechteren Darstellbarkeit der Ausgangsverbindung **12** und den zu erwartenden geringen Ausbeuten bei den Substitutionen, sowie deren schwere Handhabung, erscheint der Weg über den deutlich leichter zugänglichen Farbstoff (**11**) und dessen Derivate, im Hinblick auf die Synthese von Multichromophoren, als aussichtsreicher.

2.2 Multichromophore mit kurzwelliger Absorption

Der Hauptteil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Untersuchung von multichromophoren Systemen. Die Kombination von Chromophoren mit unterschiedlichen Eigenschaften in einem Molekül eröffnet eine Vielzahl an neuen Möglichkeiten. In Kapitel 1.4 wurden bereits literaturbekannte Beispiele für Multichromophore genannt und die darin auftretenden Effekte kurz beschrieben. Zur Verdeutlichung der Hintergründe soll nachfolgend ein Überblick zu theoretischen Grundlagen bei multichromophoren Systemen gegeben werden.

Bei Multichromophoren, welche aus identischen Farbstoff-Einheiten aufgebaut sind, können durch die räumliche Nähe interchromophore Wechselwirkungen (Excitoneneffekte) auftreten. Diese haben einen deutlichen Einfluss auf das Absorptions- und Fluoreszenzverhalten der Verbindungen. Die theoretischen Grundlagen für das Verständnis dieser Effekte wurden von *Kuhn*^[83] und *Förster*^[84,85] gelegt, dabei wird von einer elektronischen Kopplung der Chromophore durch die Synchronisation der Elektronenbewegung ausgegangen. Nach *Davydov*^[86] treten die energiegleichen HOMOs und LUMOs der Farbstoffe miteinander in Wechselwirkung, wodurch es zu einer Aufspaltung in jeweils zwei Orbitale mit unterschiedlichen Energien kommt (siehe Abb. 28). Durch die Aufspaltung der farbtragenden Orbitale (Davydov-Splitting) entstehen zwei mögliche Übergänge. Das Auftreten des energieärmeren α -Übergangs und des energiereicheren β -Übergangs bei denen konstruktive bzw. destruktive Excitoneneffekte bestehen.

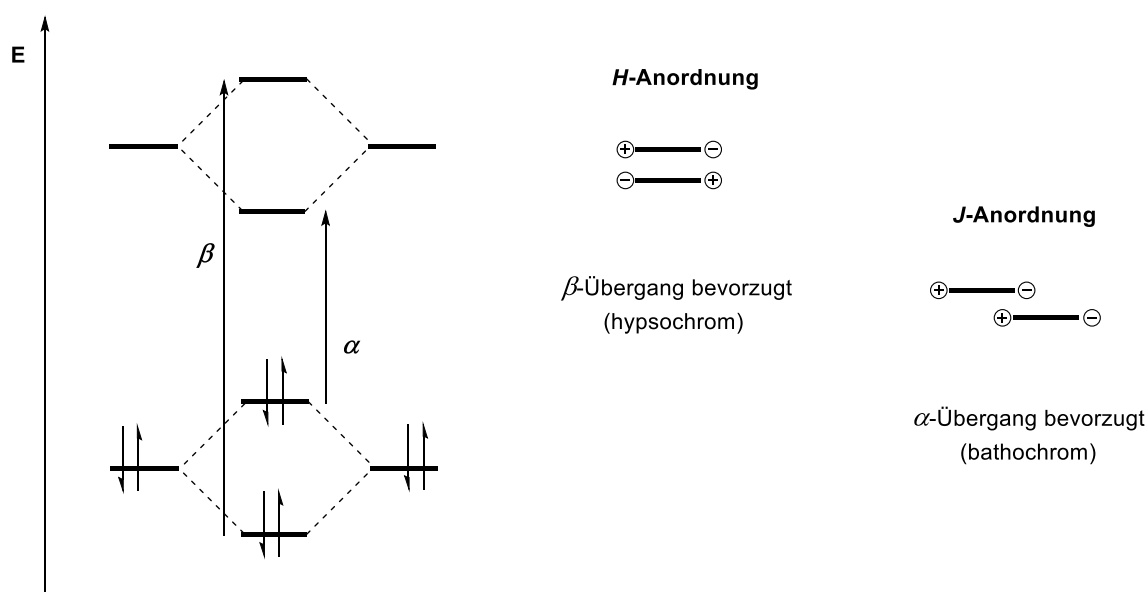


Abb. 28: Davydov-Splitting der farbgebenden HOMO und LUMO mit den zugehörigen Orientierungen der Übergangsdipolmomente bei *H*- und *J*-Aggregaten.

Welcher der beiden Effekte auftritt, ist von der Orientierung und dem Abstand der Übergangsdipolmomente der Chromophore zueinander abhängig. Ob die Chromophore dabei mit festen Bindungen verknüpft und somit Bestandteil eines multichromophoren Moleküls sind oder ob sie lediglich Bestandteil eines Aggregats sind, spielt für das Auftreten der Excitoneneffekte keine Rolle. Bei

koplanar paralleler Ausrichtung der Übergangsdipolmomente kann zwischen *H*- und *J*-Aggregaten unterschieden werden (vgl. *Scheibe*^[87] bzw. *Jelley*^[88]). Bei einer *H*-Anordnung liegen die Übergangsdipolmomente übereinander, wodurch eine asymmetrische Elektronenbewegung bevorzugt wird. Diese Anordnung führt zum β -Übergang und die Fluoreszenz ist entweder stark verringert oder gänzlich gelöscht. Bei einer *J*-Anordnung sind die Übergangsdipolmomente gegeneinander verschoben, wodurch die symmetrische Elektronenbewegung und somit der energieärmere α -Übergang begünstigt wird. Bei dieser Anordnung wird die Fluoreszenz nicht beeinträchtigt. Bei miteinander interagierenden Chromophoren, deren Übergangsmomente nicht parallel zueinander ausgerichtet sind, können diese beiden Übergänge ebenfalls aktiv sein. Nimmt der von beiden Übergangsdipolmomenten eingeschlossene Winkel θ einen Wert zwischen 0 und 90° ein, wird der β -Übergang bevorzugt und es wird die hypsochrome Absorption von *H*-Anordnungen beobachtet. Bei einem Winkel von exakt 90° sind beide Übergangsmomente entkoppelt und die optischen Eigenschaften entsprechen denen der isolierten Monochromophore. Nimmt θ Werte zwischen 90 und 180° ein, so wird die symmetrische Elektronenbewegung begünstigt und es wird ein bathochromer α -Übergang (*J*-Anordnung) beobachtet.

Neben der Orientierung der Übergangsmomente spielt auch die Geometrie des Moleküls eine wichtige Rolle für das Auftreten von optischen Effekten. So werden bei Multichromophoren Extinktionskoeffizienten gefunden, die sowohl geringere als auch größere Werte annehmen können als die Summe der Extinktionskoeffizienten der einzelnen Chromophor-Einheiten, aus denen sie aufgebaut sind. Um diesen Umstand zu erklären, kann ein Vergleich aus dem Bereich der Technik herangezogen werden. Durch die Fähigkeit von Farbstoffen, mit ihren frei beweglichen π -Elektronen mit Licht in Wechselwirkung treten zu können, ist der Vergleich zu Antennen naheliegend. Allerdings haben Antennen in der Technik üblicherweise die Dimensionen von $\lambda/2$ oder $\lambda/4$ in Relation zu der von ihnen absorbierten Strahlung und somit liegen beide in derselben Größenordnung. Bei Farbstoffen sind diese Verhältnisse anders, wie am Beispiel von Perylendiimiden (**2**) verdeutlicht werden kann: die Größe des Chromophors entspricht dem Abstand zwischen beiden Imidstickstoffatomen und wurde in quantenmechanischen AM1-

Rechnungen auf 1.1 nm bestimmt. Das Absorptionsmaximum von Perylendiimiden liegt bei 526 nm, damit übersteigt die Wellenlänge der absorbierten Strahlung die Dimensionen des Farbstoffes um ein Vielfaches. Starke elektrostatische Wechselwirkungen mit der Umgebung sind die Konsequenz. Eine effektive Verlängerung des Chromophors führt zu einer Zunahme des molaren Absorptionskoeffizienten. Entsprechend führt eine Verkürzung des Chromophors zu einer Minderung der Absorptivität.^[33]

Die Gestalt von Antennen in technischen Anwendungen ist variabel, so werden z.B. Linear-, Tripod- oder Ringantennen eingesetzt. Nach diesen Vorbildern wurden von *Langhals et al.* Multichromophore mit vergleichbaren Molekülgeometrien realisiert und deren optische Eigenschaften untersucht.^[44-46,89-91] Alle diese Strukturen wiesen Excitonenwechselwirkungen zwischen den beteiligten Chromophor-Einheiten auf. Die Ausprägung und Art der Excitonenwechselwirkungen hängt von der Stärke der Übergangsdipolmomente der Chromophore, deren Abstand und deren Orientierung ab.^[35] Entsprechend weist die lineare Triade **7** mit drei direkt über N–N-Einfachbindungen verknüpfte Perylendiimid-Einheiten von den bislang untersuchten Strukturen die deutlichsten optischen Effekte auf. Die Triade erreicht bei ihrer längstwelligsten Absorptionsbande eine molare Absorptivität von $420000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, und damit einen um $135000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ höheren Wert, als für drei Monochromophor-Einheiten erwartet werden würde. Gleichzeitig zeigt sich eine sehr deutliche bathochrome Verschiebung (ca. 10–12 nm) der Absorptions- und Emissionsbanden.^[46]

Geht man von Homo- zu Heteromultichromophoren über, kommen zu diesen interessanten Wechselwirkungen noch zusätzliche mögliche Interaktionen zwischen den unterschiedlichen Farbstoffen hinzu. Durch den Einbau von Farbstoffen mit besonderen Effekten, beispielsweise mit dem in den vorangegangenen Kapiteln besprochenen ESIPT-Mechanismus, kann geklärt werden wie sich das auf die Interaktion der Farbstoffe untereinander auswirkt. Ebenso kann durch die Kombination von kurzwellig mit langwellig absorbierenden Chromophoren in einem Molekül ein Energiegefälle erzeugt werden, entlang dessen Energieübertragungen stattfinden können. Die Anordnung der einzelnen Donor- und Akzeptor-Einheiten und

deren Anzahl (z.B. A-D-A oder D-A-D) im System können ebenfalls einen starken Einfluss auf die optischen Eigenschaften ausüben. Aus diesen Grundüberlegungen wird deutlich, dass noch nicht alle Fragestellungen zu diesen Systemen abschließend geklärt sind.

Zur Untersuchung einiger dieser Sachverhalte sollen im Rahmen dieser Arbeit heterochromophore Systeme entstehen, die aus kurzwellig und langwellig absorbierenden Farbstoffen bestehen. Die kurzwelligen Farbstoffe sollen so gewählt werden, dass eine Energieübertragung auf die längerwellig absorbierenden Farbstoffe erfolgt. Durch die Wahl eines geeigneten Donors, welcher in der Lage ist, Anregungsenergie auf mehrere Arten von Akzeptoren zu übertragen, ist es möglich, Systeme zu erzeugen, bei denen mit monochromatischer Strahlung gleichzeitig mehrere Chromophor-Einheiten angeregt werden können. Um den Einfluss der Molekülgestalt und der Orientierung zu untersuchen, sollen lineare und nichtlineare Systeme entstehen, ihre optischen Eigenschaften untersucht und im Anschluss miteinander verglichen werden. Zur Vereinfachung soll die Größe des Systems auf insgesamt drei Chromophor-Einheiten in einer symmetrischen Anordnung beschränkt werden.

Neben den Untersuchungen von rein akademischen Fragestellungen im Sinne der Grundlagenforschung, und den theoretisch möglichen Anwendungen, z.B. als molekulare Schalter, werden die Farbstoff-Systeme, die im Rahmen dieser Arbeit entstehen, auch im Hinblick auf eine praktische Anwendung als Fluoreszenzmarker entwickelt. Ein mögliches Anwendungsfeld für derartige Fluoreszenzmarker ist beispielsweise im Bereich von Kunststoff-Recycling zu finden. Zur Erläuterung wird im Folgenden ein kleiner Exkurs in dieses Themenfeld unternommen.

Die Identifizierung und sortenreine Abtrennung von Polymeren aus bereits gemischten Polymerabfällen ist bislang im technischen Maßstab nicht möglich. Das Recycling von Kunststoffgemischen führt zu Materialien mit minderwertigen Eigenschaften. Abhängig von der Zusammensetzung ändern sich durch die Verunreinigung die Materialeigenschaften der ursprünglichen Polymere und ermöglichen daher lediglich ein Downcycling. Eine mögliche Lösung für dieses Problem wäre die Markierung der einzelnen Kunststoffsorten durch Fluoreszenzmarker, um eine sichere Unterscheidung zu gewährleisten. Die

Verwendung von Fluoreszenzlicht zur Identifikation bietet den Vorteil, dass bereits geringe Mengen an Farbstoff zur Markierung ausreichen.

Im Rahmen eines Kooperationsprojektes konnte ich mit meinen Kollegen *Zwiener*, *Hofer*, *Zgela* und *Schmid* zeigen, dass eine Markierung von Kunststoffen mit Fluoreszenzmarkern möglich ist.^[92-94]

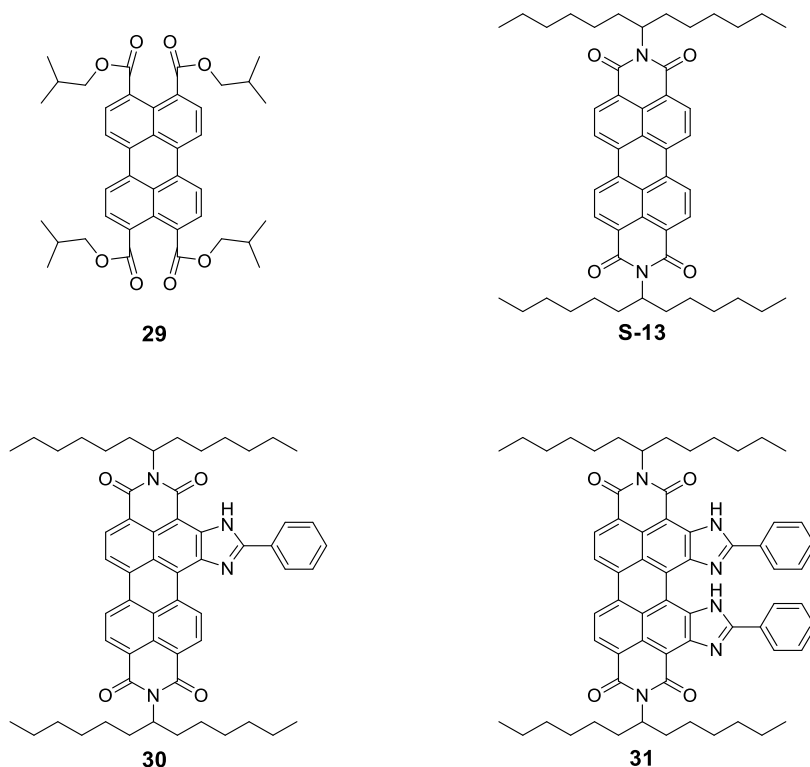


Abb. 29: Für die Markierung von Polymeren verwendete Perylen-Derivate.^[92]

Hierzu wurden die Farbstoffe **29–31** und **S-13** in Konzentrationen von 0.1–20 ppm als Fluoreszenzmarker in verschiedene Polymere eingebracht. Durch den Einsatz von möglichst geringen Farbstoff-Zuschlägen wird einerseits eine Veränderung der Materialeigenschaften der Kunststoffe verhindert und gleichzeitig die Originalfarbe der Kunststoffe durch die Markierung nicht beeinträchtigt. Die Fluoreszenzmaxima der Farbstoffe liegen im Spektralbereich von 400–800 nm und liegen weit genug auseinander, so dass sie eindeutig voneinander unterscheidbar sind. Selbst beim Einbringen der vier Farbstoffe in eine Polymer-Probe, können alle vier Emissionsmaxima verlässlich nebeneinander detektiert und voneinander unterschieden werden. Die Verwendung von n Farbstoffen ermöglicht 2^{n-1} Varianten der Kodierung.^[92] Die Zuordnung dieser Farb-Codes zu einer bestimmten

Polymersorte erlaubt ihre Identifikation und somit ihre sortenreine Trennung. Dieses Verfahren könnte helfen erhebliche Mengen an Kunststoffen einzusparen und dem Recycling zuzuführen.

Im Rahmen dieser Machbarkeitsstudie wurden aufgrund ihrer technischen Relevanz vor allem unterschiedlich eingefärbte Polyoxymethylen-Proben (POM) von der Firma *DuPont* verwendet. Dabei stellen die schwarzen POM-Proben die größte Herausforderung bei der Markierung dar. Die schwarze Farbe dieser Proben entsteht üblicherweise durch die Beimischung von *Carbon Black*, das sich in unbekannter Menge in dem Polymer befindet. Die dadurch erhöhte Viskosität erschwert die Einarbeitung der Farbstoffe in diese Proben. Gleichzeitig könnte das im Polymer vorhandene *Carbon Black*, ähnlich zu Aktivkohle, die Fähigkeit besitzen die Farbstoffe zu adsorbieren und dadurch die Fluoreszenz zu unterbinden. Die Markierung der Proben gelingt schließlich durch die Einarbeitung der Farbstoffe bei erhöhten Temperaturen unter Zuhilfenahme eines Rührwerks, wodurch eine homogene Verteilung des Farbstoffes im Material gewährleistet wird. Allerdings ist für die Markierung dieser schwarzen POM-Proben bei gleicher Detektorempfindlichkeit ein höherer Anteil an Fluoreszenzmarkern (ca. 20 ppm) notwendig.^[92]

Farbstoffe aus der Klasse der *peri*-Arylene eignen sich aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften ganz besonders für diese Anwendung. Neben ihrer ausgesprochenen chemischen und thermischen Stabilität weisen sie eine sehr hohe Lichtechtheit auf. Dadurch können markierte Polymere auch zu einem späteren Zeitpunkt in ihrem Lebenszyklus noch dem Recycling zugeführt werden. Sollte es bei markierten Kunststoffen durch eine lange Exposition an Licht wider Erwarten doch zur Zersetzung der Farbstoffe kommen, so ist zu erwarten, dass es sich dabei um einen Effekt handelt, der proportional zur Eindringtiefe des Lichtes in das Material ist. Bei undurchsichtigen Polymerproben, bei denen Licht nicht tief eindringen kann, sollte es sich somit lediglich um einen Oberflächeneffekt handeln. Das Schreddern der Polymer-Probe sollte in einem solchen Fall genug neue Oberflächen für eine erfolgreiche Zuordnung schaffen und so zumindest große Teile der Probe für das Recycling zurückgewinnen. In Bezug auf eine zusätzliche Belastung der Umwelt sind keine negativen Auswirkungen zu erwarten, nachdem die verwendeten Fluoreszenzfarbstoffe allesamt ungiftig und rein organisch sind und nur in minimalen Anteilen eingesetzt werden. Bei einer Verbrennung des Kunststoffs würden diese

rückstandslos mitverbrennen. Für eine Migration der Farbstoffe von einem Polymer in ein Anderes konnten experimentell zwar keine Anzeichen gefunden werden, sie konnte allerdings auch nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Diesem Problem, einer möglichen Migration der Farbstoffe aus den Polymerproben, kann auf unterschiedliche Arten begegnet werden. Zgela^[95] untersuchte in seiner Dissertation die Immobilisierung der Farbstoffe im Polymer durch die Herstellung von Polystyrol-Nanopartikeln mit variablen Farbstoff-Konzentrationen. In Abbildung 30 ist das Prinzip dargestellt nach welchem diese Organonanopartikel entstanden: zunächst werden Perylen-Farbstoffe einseitig mit einem Styrolrest funktionalisiert (**32**) und schließlich in unterschiedlichen Konzentrationen mit Styrol radikalisch polymerisiert (**33**).

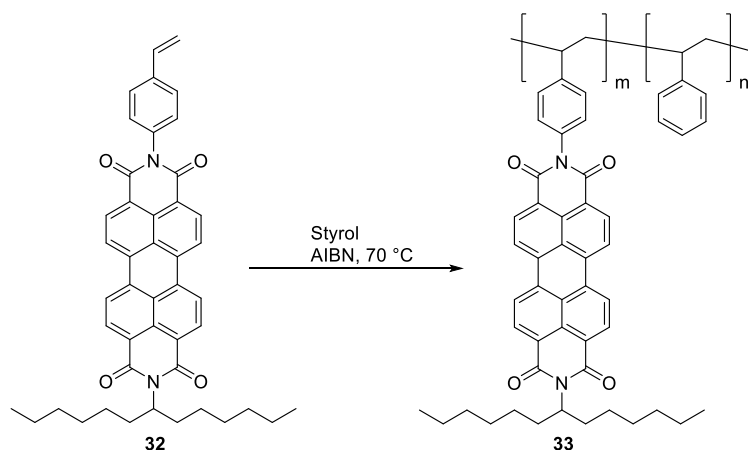


Abb. 30: Beispiel eines funktionalisierten Farbstoffs für die Herstellung von Organonanopartikeln nach Zgela.^[95]

Die auf diese Weise entstandenen organischen Nanopartikel können als Fluoreszenzmarker in die Polymerproben eingebracht werden. Durch die Größe der Partikel und ihr hohes Molekulargewicht sollte es zu keiner Migration dieser Partikel kommen. Zusätzlich ist zu erwarten, dass sich die Polystyrol-Ketten der Nanopartikel mit den Polymer-Ketten der Probe mischen und somit zusätzlich als Ankergruppen agieren.

Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, dass durch die Polystyrol-Partikel eine erhebliche Steigerung des Molekulargewichtes erfolgt, der Anteil an Chromophoren in den Markern aber stark abnimmt. Eine weitere Möglichkeit, die Beweglichkeit der Fluoreszenzmarker in den Polymer-Proben einzuschränken, besteht in der

Verwendung von Multichromophoren. Nach theoretischen Berechnungen haben Perylendiimide eine Länge von 1.1 nm und erreichen daher bei der Verknüpfung von mehreren solcher Einheiten zu einem System bereits die Dimensionen eines Nanopartikels. Gleichzeitig steigt für solche Systeme das Molekulargewicht pro Einheit erheblich an, wodurch die Migrationstendenz der Moleküle sinkt. Diese Zunahme des Molekulargewichtes erfolgt allerdings nicht auf Kosten der aktiven und für die Markierung notwendigen Komponente, dem Chromophor. Ein weiterer Vorteil von Multichromophoren stellt die Möglichkeit dar, durch den Einsatz eines passenden Donors die Anregung von mehreren unterschiedlichen Farbstoffen bei einer monochromatischen Anregung zu ermöglichen. Die Anregungswellenlänge dieses Donors soll sich im Bereich bis 400 nm befinden und einen möglichst effizienten Energietransfer auf Perylen-Farbstoffe ermöglichen. Der Einfluss von Molekülgeometrie auf die Aggregationstendenz und die Energieübertragung dieser Multichromophore soll untersucht werden. Daher werden in den folgenden Kapiteln drei kurzweilige Farbstoffe als Donoren erprobt, die unterschiedliche Molekülgeometrien in den Multichromophoren bedingen.

2.2.1 Trichromophore Systeme ausgehend von ESIPT-Farbstoffen

Der in Kapitel 2.1.3 beschriebene Farbstoff **21** stellt eine gute Ausgangsverbindung für die Synthese von Systemen mit mehreren Chromophoreinheiten dar. Die beiden zueinander *trans*-ständigen Amino-Gruppen ermöglichen es, den kurzweilig absorbierenden Farbstoff als Spacer-Molekül zu verwenden. Durch die Einkondensation von **21** in Anhydridfunktionen von Farbstoffen können neuartige Heterotrichromophore mit sehr stabilen Bindungen synthetisiert werden. Diese Triaden gestatten es, die Interaktion der einzelnen Farbstoff-Einheiten untereinander zu untersuchen.

Bei der Verknüpfung der Chromophor-Einheiten werden die Aminogruppen von **21** zu Imid-Gruppen und es kann erwartet werden, dass die optischen Eigenschaften des Spacers in diesen Systemen eher denen des Ausgangsfarbstoffs **11** entsprechen, als denen von **21**. Die freien Elektronenpaare der Stickstoff-Atome sind in den Imid-Gruppen gebunden und stehen somit dem kurzwelligen ESIPT-Spacer (*Excited State Intramolecular Proton Transfer*) nicht mehr zur Verfügung. Im Vergleich zu **11** werden bei dem Spacer-Chromophor die Wasserstoff-Atome in 4,4'-Position durch elektronektivere Stickstoffatome ersetzt. Dies kann auch als eine formale Oxidation von zwei C–H-Bindungen verstanden werden. Durch die höhere Elektronegativität der Imid-Gruppen im Vergleich zu Wasserstoff-Atomen wird eine bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissions-Banden im Vergleich zu **11** erwartet. Durch die Synthese dieser Trichromophore soll der Frage nachgegangen werden, ob der ESIPT-Mechanismus in Multichromophoren erfolgen kann und ob dieser weiter für eine Energieübertragung nach dem FRET-Mechanismus ausgenutzt werden kann. Durch den großen Stokes-Shift könnte ein großer Teil des Spektrums überbrückt und die Energie auf einen bathochrom absorbierenden Akzeptor übertragen werden. Zusätzlich dienen diese Derivate als Nachweis für die Identität von **21**, nachdem die Verbindung sich über einen langen Zeitraum der Charakterisierung entzogen hat. Erst nach vielfältigen Versuchen gelingt es schließlich, **21** in Reinsubstanz zu isolieren und zu charakterisieren.

60

dieser Substanzklasse reduziert. Insbesondere die Kombination mit den ebenfalls äußerst stabilen *peri*-Arylen bietet sich besonders an.

2.2.1.1 Synthese von Trichromophor 2,2'-(3,3'-Dihydroxy-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin-4,4'-diyl)bis(1*H*-benzo[*de*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion) (**35**)

Einer der einfachsten Vertreter der *peri*-Arylene ist das 1,8-Naphthylanhydrid (1*H*,3*H*-benzo[*de*]isochromen-1,3-dion, **34**). Bei der Umsetzung mit einem primären Amin entstehen 1,8-Naphthylimide, die im UV-Bereich des Spektrums zwischen 330–360 nm absorbieren und eine spiegelbildliche Fluoreszenz mit üblicherweise geringer Fluoreszenzquantenausbeute ($\Phi = 0.06$) zeigen.^[96-98] In Kombination mit dem Bipyridindiol-Spacer (**21**) sollte ein Trichromophor mit einem Donor-Akzeptor-Donor-System (D-A-D-System) entstehen. Die Lage der Absorptionsbanden der beiden Naphthylimid-Einheiten wird hypsochrom zu der Absorption des Bipyridindiol-Spacers erwartet. Die Energieübertragung der Anregungsenergie sollte daher in Richtung des Spacers erfolgen und die Naphthalin-Einheiten sollten als Donor fungieren.

Die Kondensation des Diamins (**21**) mit zwei Molekülen 1,8-Naphthylanhydrid (**34**) zum Trichromophor **35** erfolgt unter Standardbedingungen bei 130 °C in einer Imidazol-Schmelze (siehe Abb. 32). Dabei wird **34** im dreifachen Überschuss zum Diamin eingesetzt, um einen möglichst hohen Umsatz zu erzeugen. Nach beendeter Reaktion wird der Trichromophor durch die Zugabe von 2M Salzsäure ausgefällt.

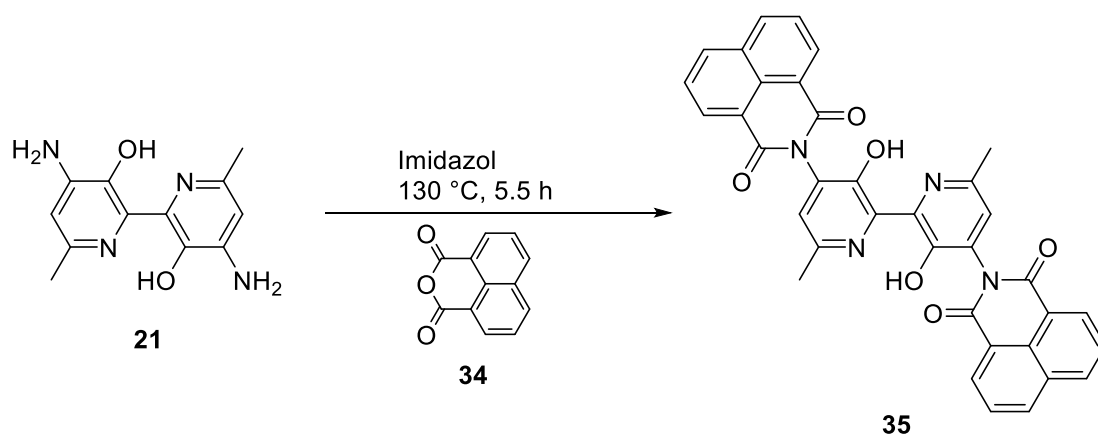


Abb. 32: Darstellung der Triade **35**.

Die Reindarstellung der Verbindung zeigt einige Besonderheiten und wird daher im Nachfolgenden ausführlicher geschildert. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Toluol/ Isopropanol (40:1). Das Produkt wird als dritte gelbe Bande mit gelber Fluoreszenz aufgefangen. Diese muss erneut über Kieselgel unter polaren Bedingungen mit Chloroform/ Ethanol (10:1) chromatographiert werden und wird erneut als dritte Bande aufgefangen. Als erste Bande wird in beiden Fällen das im Überschuss eingesetzte Edukt **34** als bläulich fluoreszierende Bande abgetrennt. Als zweite Bande wird in beiden Chromatographien eine Mischfraktion aus **34** und **35** erhalten, der mit einigem Abstand die Bande mit reinem Produkt folgt. Aufgrund des Fehlens von löslichkeitsfördernden Resten ist **35** in organischen Lösungsmitteln eher mäßig löslich. Bei der Säulenchromatographie scheint der Farbstoff immer wieder auszufallen, wie anhand von kleinen, aber deutlich gelb fluoreszierenden Partikeln erkennbar ist. Diese bewegen sich langsam durch die Säule, indem sie abwechselnd in Lösung gehen und wieder ausfallen. Das in organischen Lösungsmitteln besser lösliche Edukt **34** scheint bei der Säulenchromatographie auf **35** als Lösungsvermittler zu wirken, daher wird in beiden Reinigungsgängen eine Mischfraktion aufgefangen. Die Mischfraktionen aus beiden Säulen werden vereint und in der Hitze aus Chloroform/ Aceton (1:3) umkristallisiert. Die heiße Lösung wird langsam erkalten lassen und schließlich für mehrere Tage im Kühlschrank bei 4 °C gelagert, um eine möglichst vollständige Kristallisation zu erhalten. Die auf diese Weise isolierten Kristalle können erfolgreich einer Einkristallstrukturanalyse unterzogen werden (siehe Abb. 33). Die Verbindung kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P-1$. Die Elementarzelle besteht aus einem Farbstoff-Molekül, das mit zwei Chloroform-Molekülen aus dem Lösungsmittel kristallisiert.

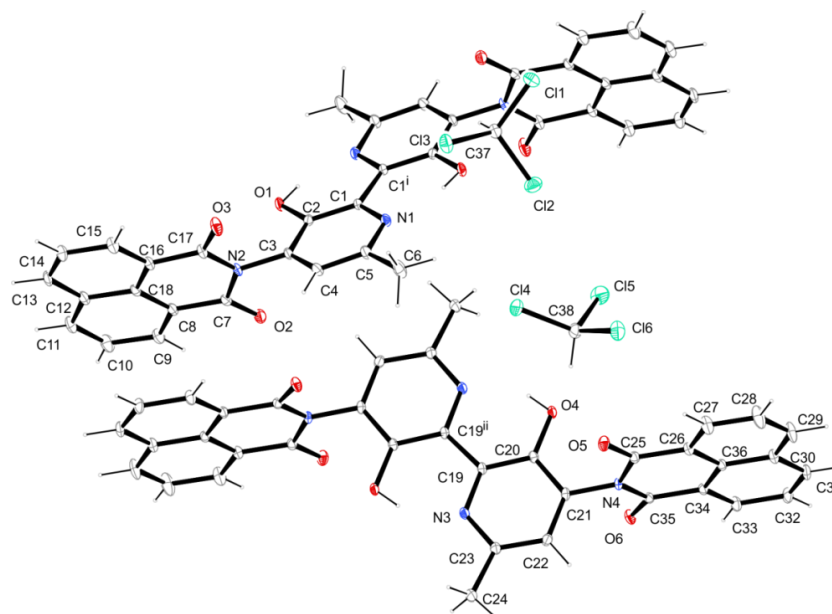


Abb. 33: Kristallstruktur von **35**. Der Trichromophor kristallisiert mit zwei Chloroform-Molekülen in der Elementarzelle.

Die Kristallstrukturanalyse bestätigt neben der Identität der Verbindung auch die erwartete C_{2h} -Symmetrie des Moleküls. Die Bipyridindiol-Einheiten weisen wie erwartet H-Brücken zu den gegenüberliegenden Pyridinstickstoffatomen auf, wodurch beide Heterocyclen in einer Ebene liegen und miteinander konjugiert sind. Die Naphthylimid-Einheiten stehen aus sterischen Gründen orthogonal zu den Pyridinringen und sind im Molekül koplanar mit ihren Übergangsdipolmomenten parallel zueinander ausgerichtet.

Insgesamt wurde das bislang nicht literaturbekannte **35** in einer Ausbeute von 17 % analysenrein teils als gelber, pulveriger Feststoff und teils in Form von gelben Kristallen erhalten. Die verhältnismäßig kleine Ausbeute ist möglicherweise auf im Edukt **21** enthaltene Verunreinigungen zurückzuführen. Das Edukt kann nach der *Bechamp*-Reduktion lediglich grob aufgereinigt werden (siehe Kap. 2.1.3) und enthält noch Reste von Eisenoxidhydrat und Eisen-EDTA-Komplex. Diese konnten nicht entfernt werden und werden in der Folge in den Ansatz eingeschleppt. Es ist denkbar, dass sich diese negativ auf die Kondensationsreaktion auswirken.

Neben der erfolgreichen Kristallstrukturanalyse wird die Verbindung auch durch ihren Molekülpeak in der hochaufgelösten Massenspektrometrie zweifelsfrei belegt. Das ^1H -NMR-Spektrum ist aufgrund der Inversionssymmetrie der Verbindung relativ einfach zu interpretieren und weist nur eine geringe Menge an Signalen auf (siehe

Abb. 34). Die Signale der beiden OH-Gruppen sind deutlich tieffeldverschoben und werden als Singulett bei 15.16 ppm beobachtet. Diese starke Tieffeldverschiebung ist typisch für Hydroxy-Protonen in H-Brückenbindungen zu Pyridinstickstoffen.^[99] Die verbleibenden aromatischen Protonen der Hydroxypyridine in 5,5'-Position werden als Singulett bei 7.25 ppm gefunden. Die Signale der Methylgruppen weisen ein Integral von sechs Protonen auf und werden als Singulett bei 2.56 ppm beobachtet. Die Aromatenprotonen der Naphthylimid-Einheiten ergeben im Spektrum drei Dublett-von-Dubletts. Die Signale der Protonen B und C werden bei 8.66 und 8.35 ppm gemessen und weisen sowohl jeweils eine 3J -Kopplung von 7.1 bzw. 8.3 Hz zu D wie auch eine typische 4J -Kopplung von 1.1 Hz zueinander auf. Das Proton D wird schließlich bei 7.85 ppm gefunden und weist die entsprechenden 3J -Kopplungskonstanten von 7.1 bzw. 8.3 Hz zu B und C auf.

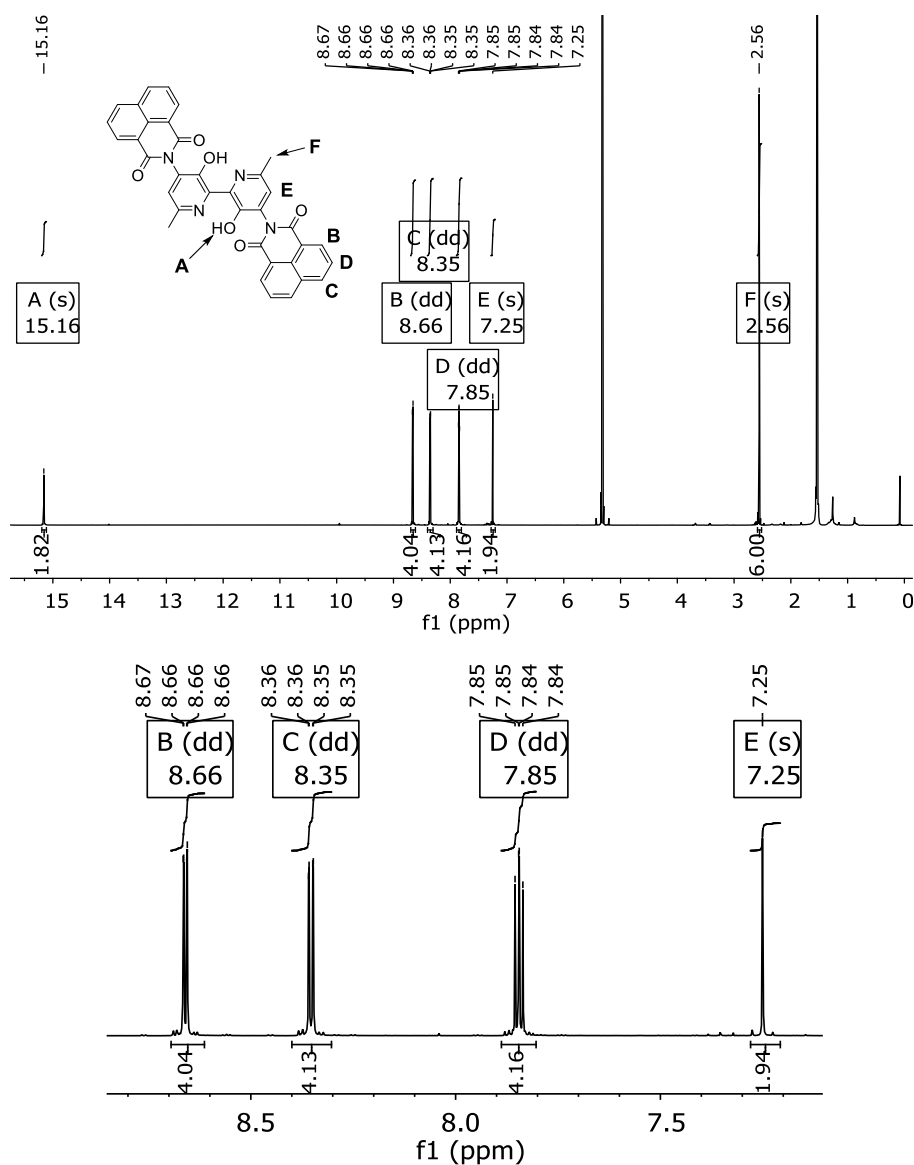


Abb. 34: ^1H -NMR-Spektrum (800 MHz) von **35** in CD_2Cl_2 , ganzes Spektrum (oben), Detailaufnahme der aromatischen Signale (unten).

Die Verbindung weist sowohl im Kristall als auch im Feststoff eine auffällig starke gelbe Festkörperfluoreszenz auf. Bei Bestrahlung mit einer UV-Lampe können selbst kleinste Partikel noch deutlich erkannt werden. **35** ist in allen gängigen organischen Solventien nur mäßig löslich, dementsprechend werden nur verdünnte, wenig konzentrierte Lösungen erhalten. Diese Lösungen haben eine gelbe Farbe und zeigen eine gelbe Fluoreszenz. In Abbildung 35 sind die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **35** in Chloroform abgebildet. Zum Vergleich werden auch die Spektren von Farbstoff **11** aus der Klasse der Bipyridindiole abgebildet.

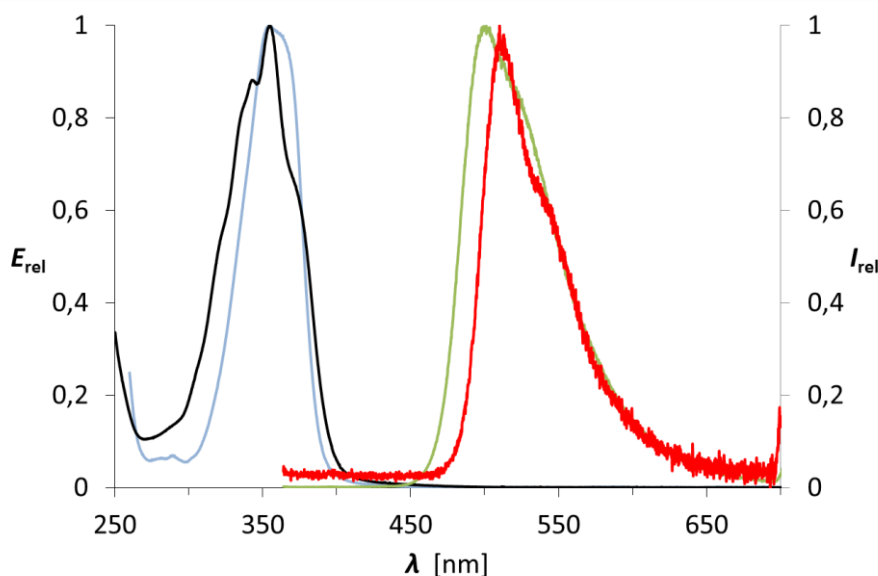


Abb. 35: Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 354 \text{ nm}$) von **35** in Chloroform im Vergleich zum Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (grün, $\lambda_{\text{exc}} = 354 \text{ nm}$) von **11** in Chloroform.

Die Absorptionsmaxima der Triade befinden sich bei 343 und bei 354 nm und es wird nur eine Emission mit einem Maximum bei 510 nm detektiert. Eine von den Naphthylimid-Einheiten ausgehende Fluoreszenz wird nicht beobachtet. Der große Stokes-Shift von 156 nm deutet darauf hin, dass der ESIPT-Mechanismus bei der Triade nicht durch das Vorhandensein von weiteren Chromophoren unterbunden wird. Die zur Absorption nicht spiegelbildliche Fluoreszenz entspricht in ihrer Gestalt dem Vergleichsfarbstoff (**11**), ist aber hierzu um 9 nm bathochrom verschoben. Ein überraschender Befund offenbart sich bei der Messung der Fluoreszenzquantenausbeute, diese wird in Lösung auf lediglich 5 % bestimmt. Die Quantenausbeute hat somit sowohl im Vergleich zum Bezugsfarbstoff **11** als auch zum Edukt **21** einen deutlich niedrigeren Wert. Überraschend ist dieser Befund aber vor allem, weil **35** im Feststoff eine sehr starke Fluoreszenz aufweist. Vermutlich eröffnen sich der Triade in Lösung Wege zur strahlungslosen Desaktivierung, die im Feststoff nicht zur Verfügung stehen.

Die Gestalt der Absorptionsbande soll nachfolgend etwas näher betrachtet werden. In der Bandenstruktur der Absorption lassen sich die Anteile der einzelnen Einheiten nur schwer erkennen, die Banden überlagern sich und es lässt sich kaum erkennen, welche Einheiten in welchem Bereich absorbieren. Daher wird das Spektrum von **35**

mit den Einzelspektren der darin enthaltenen Farbstoff-Einheiten verglichen (siehe Abb. 36). Neben **11** (gelbe Linie) wird dafür das Absorptionsspektrum von *N*-(1-Hexylheptyl)-1,8-naphthalindicarboximid (2-(Tridecan-7-yl)-benzo[*de*]isochinolin-1,3-dion, grüne Linie) herangezogen. Auf diesen Farbstoff sowie seine Herstellung wird in einem späteren Kapitel genauer eingegangen (Kap. 2.2.2.1). Beide Absorptionsspektren wurden im Interesse der besseren Übersichtlichkeit verkleinert dargestellt.

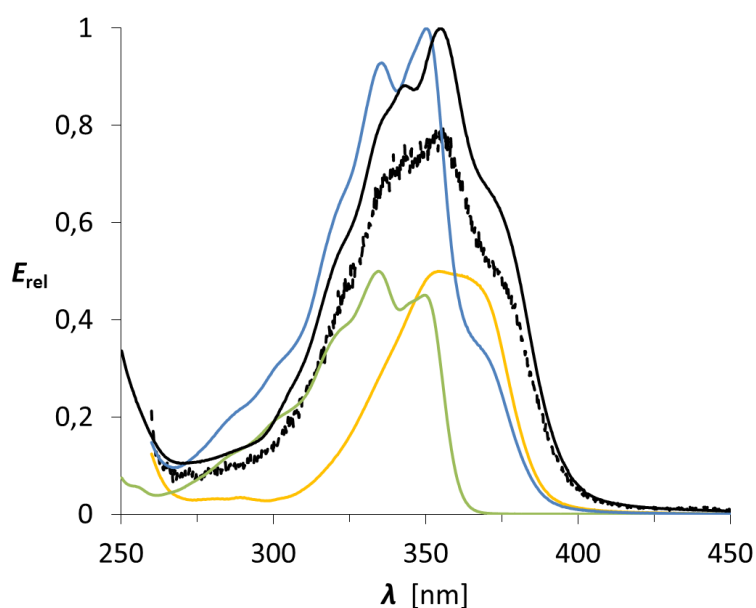


Abb. 36: Absorptionsspektren von **35** (schwarz), *N*-(1-Hexylheptyl)-1,8-naphthalindicarboximid (grün) und **11** (gelb) jeweils in Chloroform gemessen, sowie aus den Einzelspektren berechnete Absorption von **35** (blau) und das Fluoreszenzanregungsspektrum von **35** (schwarz gestrichelt, $\lambda_{em} = 511$ nm).

In der Literatur werden für Derivate beider Farbstoffklassen ähnliche Werte für Extinktionskoeffizienten ($\epsilon \times 10^4 = 1.4\text{--}1.7 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) angegeben.^[15,66,100] Daher wird angenommen, dass sich diese auch im Trichromophor ungefähr in derselben Größenordnung befinden. Ausgehend von dieser Annahme werden die Spektren der Vergleichsfarbstoffe jeweils auf eins normiert, entsprechend ihrer Anteile in der Triade addiert und erneut auf eins normiert. Als Resultat wird ein berechnetes Spektrum für die Triade (blaue Linie) erhalten, welches mit der gemessenen Absorption verglichen werden kann. Das berechnete Spektrum hat bei 336 und bei 350 nm zwei Maxima und gibt zumindest qualitativ die Struktur des gemessenen Spektrums wieder. Die tatsächlichen Absorptionsmaxima sind bathochrom zu den

berechneten Werten verschoben, was darauf hindeutet, dass die Absorptionsbanden von mindestens einer der beiden Einheiten bathochrom zu der Absorption des Einzelfarbstoffes verschoben sind. Die Schulter, welche in beiden Spektren nach dem energieärmsten Maximum zu erkennen ist, deutet darauf hin, dass die Absorption des Bipyridindiol-Spacers bathochrom verschoben ist und dass der Chromophor einen größeren Anteil an der Absorptionsbande ausmacht, als das berechnete 2:1-Verhältnis ihm einräumt. Die im vorangegangenen Kapitel beschriebene Annahme, dass der Beitrag des Spacers zu den spektralen Eigenschaften nach der Kondensation zu **35** eher dem Ausgangsfarbstoff **11** gleichen würde, ist in Bezug auf die Absorption nicht so eindeutig wie im Falle der Emissionsbande. Die Überlagerung der beiden Absorptionen verhindert hier eine definitive Aussage. Trotzdem scheint vieles dafür zu sprechen, gerade wenn beide Beobachtungen zusammengekommen werden.

Die Aussage, ob eine Energieübertragung von den Naphthyl-Einheiten auf den Spacer erfolgt, kann alleine aus den Absorptions- und Emissionsspektren nicht ohne weiteres getroffen werden. Aufgrund der Überlagerung der Absorptionsbanden beider Farbstoff-Einheiten können die Einheiten nicht einzeln angeregt werden, um eine mögliche Energieübertragung zu überprüfen. Es wird zwar nur die Fluoreszenz des Spacers mit einem großen Stokes-Shift beobachtet, aber aufgrund der niedrigen Quantenausbeute kann eine Energieübertragung hier weder nachgewiesen, noch ausgeschlossen werden. Die beobachtete Emission könnte auch ohne Energietransfer erklärt werden, nachdem beide Chromophor-Einheiten im Bereich der Anregungswellenlänge angesprochen werden. Die Anregung der Naphthylimideinheiten könnte über strahlungslose Desaktivierung abgebaut werden, wodurch lediglich die Fluoreszenz des Spacers beobachtet werden würde. Erst das Fluoreszenzanregungsspektrum, dessen Banden mit dem Absorptionsspektrum identisch sind (siehe Abb. 36), bestätigt den Energietransfer von den Naphthyl-Einheiten auf den Bipyridindiol-Spacer.

Abschließend bleibt noch festzuhalten, dass durch die erfolgreiche Charakterisierung von **35** auch die Identität von **21** durch die Derivatisierung bestätigt wird.

2.2.1.2 Synthese von Trichromophor 7,7'-(3,3'-Dihydroxy-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin-4,4'-diyl)bis(2-(tridecan-7-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraon) (37)

Die Kombination von UV-absorbierenden Farbstoffen mit **21** als Spacer verspricht Multichromophore mit interessanten Eigenschaften. Der im vorangegangenen Kapitel besprochene Trichromophor **35** zeigt eine nur mäßige Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Die Löslichkeit kann durch die Einführung von löslichkeitsfördernden *sec*-Alkyl-Resten erheblich verbessert werden. Durch die Verwendung von Naphthalintetracarbonsäurebis-anhydrid **36** als zweifach funktionalisierbare Kupplungskomponente lassen sich löslichkeitssteigernde Reste einführen. Die daraus resultierende Verbindung sollte eine erheblich verbesserte Löslichkeit aufweisen und gleichzeitig noch mit Triade **35** vergleichbar sein. 1,8-Naphthylimide und 1,4,5,8-Naphthydiimide unterscheiden sich zwar in ihren spektralen Eigenschaften, sind aber strukturverwandt und können daher gut miteinander verglichen werden. Durch die zusätzliche Imid-Gruppe werden sowohl Absorptions- wie Fluoreszenzbanden bathochrom verschoben. Die charakteristischen drei Absorptionsbanden der Diimide sind im Bereich 340–382 nm und die drei Fluoreszenzbanden sind spiegelbildlich dazu bei 386–429 nm zu finden. Die Fluoreszenzquantenausbeute bei Naphthydiimiden ist niedriger als bei den Monoimiden und befindet sich je nach Derivat im Bereich zwischen 0.2 und 3.5 %.^[101-103]

Aus retrosynthetischen Überlegungen ergibt sich, dass eine der elegantesten Synthesemethoden zu **37** über die Kondensation von **21** mit zwei Naphthalin-monoimid-monoanhydrid (**38**) führen würde (siehe Abb. 37).

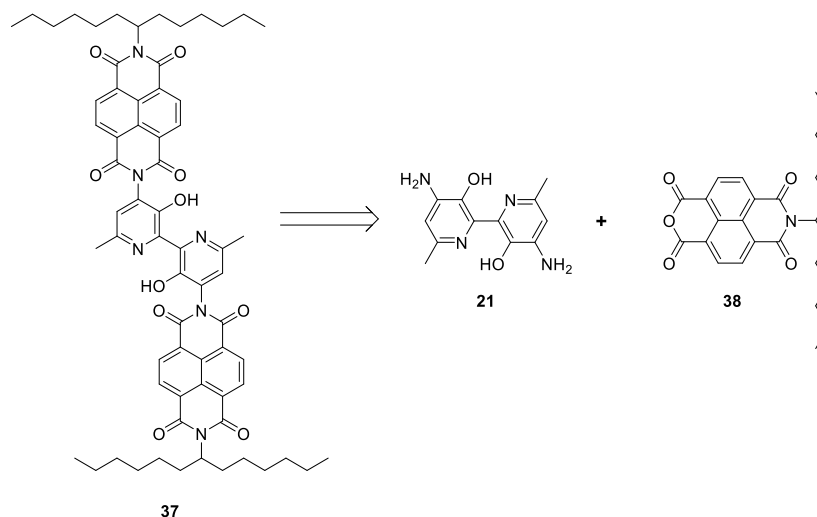


Abb. 37: Retrosynthetische Überlegungen zu **37**.

Im Gegensatz zum MIMA des Perylens (**4**), welches durch die einseitige Verseifung des entsprechenden Diimids mit Kaliumhydroxid in *tert*-Butanol erhalten wird (siehe Kap. 1.3), ist das Naphthalin-Analogon (**38**) nicht auf diese Weise zugänglich. Monokondensationsversuche mit äquimolaren Mengen an primärem Amin führen anstelle des MIMA-Derivats zu komplexen Gemischen aus Bis-anhydrid und Diimid.^[43a] Nach übereinstimmenden Erfahrungen wurde innerhalb des Arbeitskreises in verschiedenen Versuchsansätzen ohne Erfolg versucht, die Verbindung herzustellen. Zuletzt wurden derartige Versuche von *Braun*^[104] in ihrer Dissertation dokumentiert. Für ihr Zielmolekül wählte sie schließlich den Umweg über ein unsymmetrisch funktionalisiertes Naphthyldiimid, welches sie über eine Eintopfreaktion in Gegenwart von zwei Aminen synthetisierte. Daher wird sich in der vorliegenden Arbeit ebenfalls für die Durchführung einer Eintopfreaktion entschieden (siehe Abb. 38).

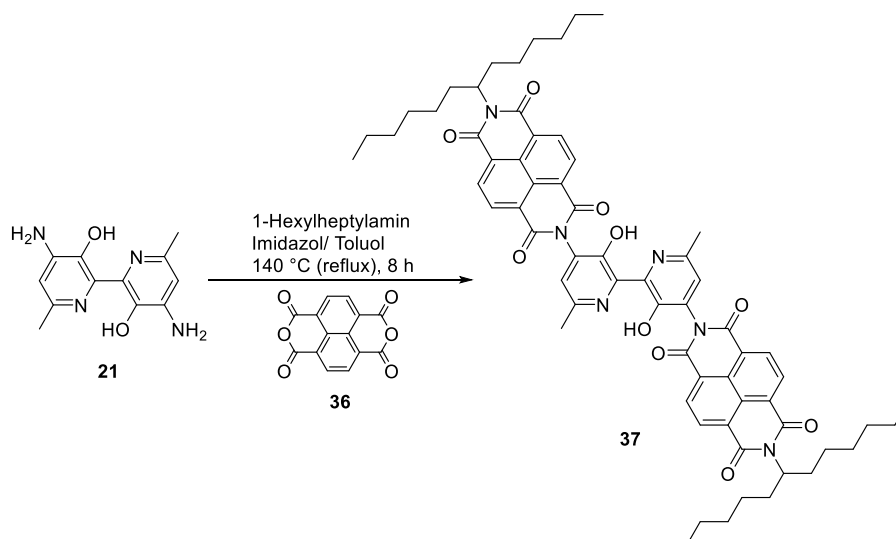


Abb. 38: Eintopfreaktion zu **37**.

Bei Eintopfreaktionen muss bedacht werden, dass die gewählten Amine unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen können, wodurch die Entstehung des gewünschten Produktes unter Umständen beeinträchtigt wird. Ebenso ist für Naphthalindiimide auch literaturbekannt, dass sie im Gegensatz zu Perylendiimiden, in Gegenwart von primären Aminen anfällig für den Austausch ihrer Imidreste sind.^[102] Das als Spacer verwendete Diamin **21** ist nur schwer zugänglich, daher werden die Reaktionsbedingungen für die Kondensation so gewählt, dass möglichst gute Bedingungen für einen hohen Umsatz geschaffen werden. Um eine mögliche, niedrigere Reaktivität von **21** gegenüber 1-Hexylheptylamin auszugleichen wird dieses erst nach vier Stunden Reaktionszeit zum Ansatz zugegeben. Das Bisanhydrid **36** wird mit zwei Äquivalenten bezogen auf den Spacer eingesetzt. Die Kondensationsreaktion erfolgt in einem Gemisch aus Imidazol und Toluol. Durch den Zusatz von Toluol wird das ansonsten an die Kolbenwände und den Rückflusskühler sublimierende Imidazol kontinuierlich wieder in den Einsatz zurückgespült. Dadurch können auch längere Reaktionszeiten realisiert werden. Die Verfolgung des Reaktionsfortgangs über DC war in diesem Fall bei dem Zwischenprodukt wegen seiner mäßigen bis schlechten Löslichkeit nicht erfolgreich. Nach vier Stunden Reaktionszeit wird schließlich das 1-Hexylheptylamin zugegeben und der Ansatz wird weitere vier Stunden reagieren gelassen. In der Dünnschichtchromatographie aus dem Rohprodukt nach dem Aufarbeiten des Ansatzes kann die Produktbande nicht eindeutig zugewiesen werden. Es zeigen sich mehrere Banden, darunter eine sehr

deutliche Bande für das symmetrisch mit Hexylheptyl-Resten substituierte Naphthyldiimid. Der Molekülpeak mit der höchsten Intensität des zur Klärung des Sachverhalts aufgenommenen Massenspektrums (MALDI) wird ebenso diesem symmetrisch substituierten Diimid zugeordnet. Das Massenspektrum zeigt allerdings auch einen Molekülpeak bei 1107.5 mmu, welcher dem Trichromophor zugeordnet wird. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol/ Isopropanol (40:1) gereinigt. Dieser Reinigungsversuch führt allerdings zum Verlust der Substanz, welche in keiner der aufgefangenen Fraktionen gefunden wird. Auch die Verwendung von Chloroform sowie von polaren Gemischen von Chloroform/ Ethanol führen nicht zum Erfolg. Der Trichromophor konnte daher nicht weiter charakterisiert werden.

Die Entstehung von **37** wird zwar über die Massenspektrometrie bestätigt, die Verbindung scheint sich allerdings bei der Reaktion lediglich in Spuren zu bilden. Stattdessen entsteht das mit den sec-Alkylketten symmetrisch substituierte Naphthyldiimid bei der Reaktion als Hauptprodukt, obwohl das Amin erst verzögert zugegeben wird. Das mit zwei Spacer-Einheiten (**21**) symmetrisch substituierte Diimid entsteht nicht, in der Massenspektrometrie wird kein dazu passender Molekülpeak gefunden. 1-Hexylheptylamin besitzt in diesem Fall offensichtlich eine größere Reaktivität in Bezug auf die Kondensationsreaktion als **21**. Üblicherweise entstehen bei Eintopfreaktionen mit Aminen gleicher Reaktivität das unsymmetrisch substituierte Diimid neben den beiden symmetrisch substituierten Derivaten. Nachdem 1-Hexylheptylamin in dieser Reaktion das dominante Amin ist und **37** lediglich in Spuren entsteht, wären sehr große Mengen an **21** notwendig, um den gewünschten Trichromophor in ausreichender Menge zu isolieren. Nachdem der Spacer nur begrenzt zugänglich ist, wurden keine weiteren Versuche unternommen die Triade herzustellen.

2.2.1.3 Synthese von 9,9'-(3,3'-Dihydroxy-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin-4,4'-diyl)bis(2-(tridecan-7-yl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon) (39)

Das nächsthöhere *peri*-Arylen für die Synthese von Multichromophoren ist das Perylen. Das Monoimid-monoanhydrid des Perylens (MIMA, **4**) ist ein idealer Baustein für derartige Synthesen, vor allem, weil durch den *sec*-Alkylrest der Imideinheit eine für weitere Reaktionen ausreichende Löslichkeit gewährleistet ist. Ebenso sorgen diese löslichkeitsfördernden Reste dafür, dass der resultierende Multichromophor in organischen Solventien löslich bleibt. Die Kombination von **21** mit zwei bathochrom dazu absorbierenden MIMA sollte zu einem Trichromophor mit zwei Akzeptor-Einheiten, getrennt durch die als Donor fungierende Spacer-Einheit, führen (A-D-A-System). Neben den Fragestellungen, ob und wie der ESIPT-Prozess in Trichromophoren erfolgt, soll anhand dieser Verbindung auch überprüft werden, ob eine Übertragung der Anregungsenergie auf die Akzeptoreinheiten stattfindet. Für einen effizienten Förster Resonanz Energie Transfer müssen das Emissionsspektrum des Donors und das Absorptionsspektrum des Akzeptors ein hohes Überlappungsintegral besitzen. Damit ist ein Energietransfer von Übergängen gleicher Energie gewährleistet. Ein hoher Extinktionskoeffizient des Akzeptors beeinflusst den Energieübertrag ebenfalls positiv. Aufgrund dieser Vorüberlegungen werden die Absorptions- und Emissionsspektren von beiden Farbstoffen verglichen. Die spektralen Eigenschaften des im Trichromophor eingebauten Spacers sollten mit dem Ausgangsfarbstoff **11**, und die der Perylen-Einheiten mit dem Fluoreszenzstandard **S-13** vergleichbar sein. Wie in Abbildung 39 zu sehen ist, zeigen das Emissionsspektrum des Donors (**11**, rote Kurve) und das Absorptionsspektrum des Akzeptors (**S-13**, blaue Kurve) eine sehr gute Überlappung.

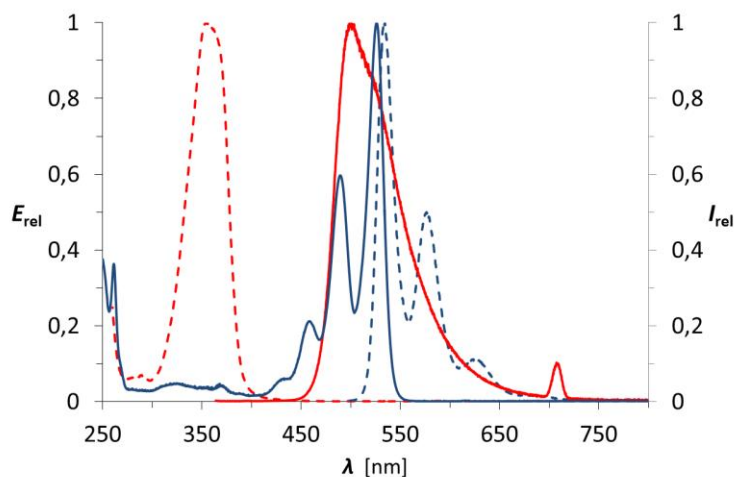


Abb. 39: Absorptions- (rot, gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 354 \text{ nm}$) von **11** und Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (blau, gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) von **S-13** in Chloroform.

Die Absorptionen in Abbildung 39 sind genormt und entsprechen nicht den tatsächlichen molaren Extinktionskoeffizienten der Verbindungen. Die maximale molare Absorptivität des Fluoreszenzstandards **S-13** beträgt 88000 und ist um ein vielfaches höher als die des ESIPT-Farbstoffs **11** mit einem Wert von 16700.^[33,66] Durch den hohen Extinktionskoeffizienten des Akzeptors wäre demnach ein effizienter Energietransfer zu erwarten.

Die Synthese der Triade **39** erfolgt nach dem in Abbildung 40 dargestellten Syntheschema.

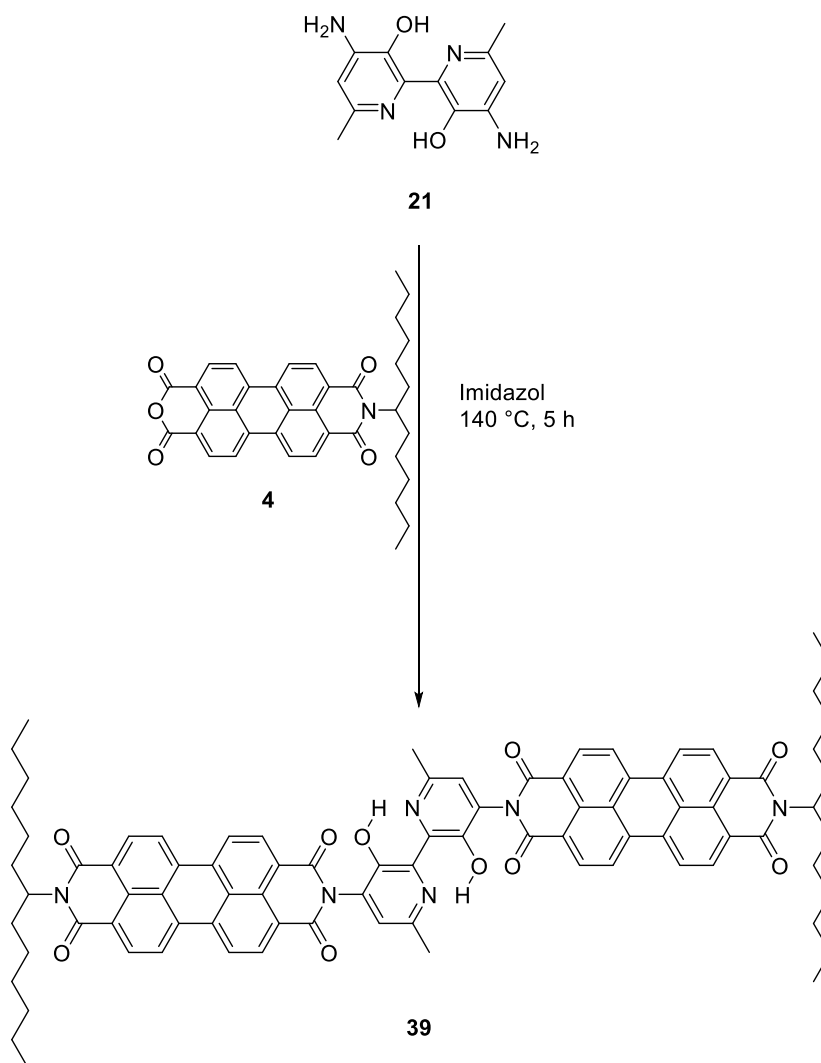


Abb. 40: Darstellung von **39**.

Für einen möglichst hohen Umsatz werden drei Äquivalenten MIMA (**4**) in Bezug auf den Spacer eingesetzt. Die Reaktion erfolgt unter Standardbedingungen bei 140 °C in einer Imidazolschmelze. Nach der Aufarbeitung muss das Rohprodukt mehrfach säulenchromatographisch gereinigt werden. Durch die Chromatographie über Aluminiumoxid mit Chloroform wird zunächst der Großteil von nicht umgesetztem **4** abgetrennt. Das Produkt wird als erste, orange und nur schwach fluoreszierende Bande aufgefangen. Diese muss erneut über Kieselgel mit Chloroform/ Aceton (50:1) gereinigt werden. Als zusätzlicher Reinigungsschritt wird der Farbstoff vor dem Trocknen aus heißem Chloroform mit Methanol umgefällt.

Der bislang nicht literaturbekannte Trichromophor **39** wird elementanalysenrein in einer Ausbeute von 27 % als rotes Pulver erhalten. Die Verbindung zeigt keine

sichtbare Festkörperfluoreszenz. In Lösung wird ebenfalls lediglich eine schwache Fluoreszenz beobachtet trotz der intensiven orange-roten Farbe.

Der Molekülpeak von **39** wird in zwei Massenspektrometriemethoden (FAB und MALDI) nachgewiesen. Die Aufnahme eines hochaufgelösten Massenspektrums (FAB und ESI) gelingt allerdings nicht. Bei der ESI-Methode reicht die Deprotonierung der Alkoholgruppen offensichtlich nicht aus, um die Substanz in ausreichendem Maße in die Gasphase zu überführen, auch die Verwendung von Zusätzen wie z.B. Ameisensäure führt bei der Methode nicht zum Erfolg. Die Verbindung entzieht sich sehr wahrscheinlich aufgrund des hohen Molekulargewichtes (MW = 1356.59) der Charakterisierung durch die hochaufgelöste Massenspektrometrie.

Die Identität der Verbindung wird durch NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse eindeutig bestätigt. Trotz der beiden löslichkeitsfördernden *sec*-Alkylreste und der recht guten Löslichkeit von **39** in Chloroform werden in diesem Lösungsmittel keine brauchbaren NMR-Spektren erhalten. Die Spektren zeigen nur sehr breite, schlecht aufgelöste Signale und sind daher nur schlecht interpretierbar. Daher muss für die Aufnahme der Spektren auf deuteriertes Tetrachlorethan zurückgegriffen werden. Dieses vermag Multichromophore besser zu lösen und führt zu Spektren mit deutlich besserer Auflösung (siehe Abb. 41). Im Aromatenbereich des ^1H -NMR-Spektrums ist neben dem Multiplett zwischen 8.80–8.66 ppm, welches von den 16 Perylen-Protonen (A) erzeugt wird, auch das Singulett bei 7.30 ppm für die beiden aromatischen Protonen des Spacers (B) zu finden. Neben den für die löslichkeitsfördernden Alkylgruppen charakteristischen Signalen kann bei der chemischen Verschiebung von 2.60 ppm das Singulett für die sechs Protonen D der Spacer-Methylgruppen beobachtet werden.

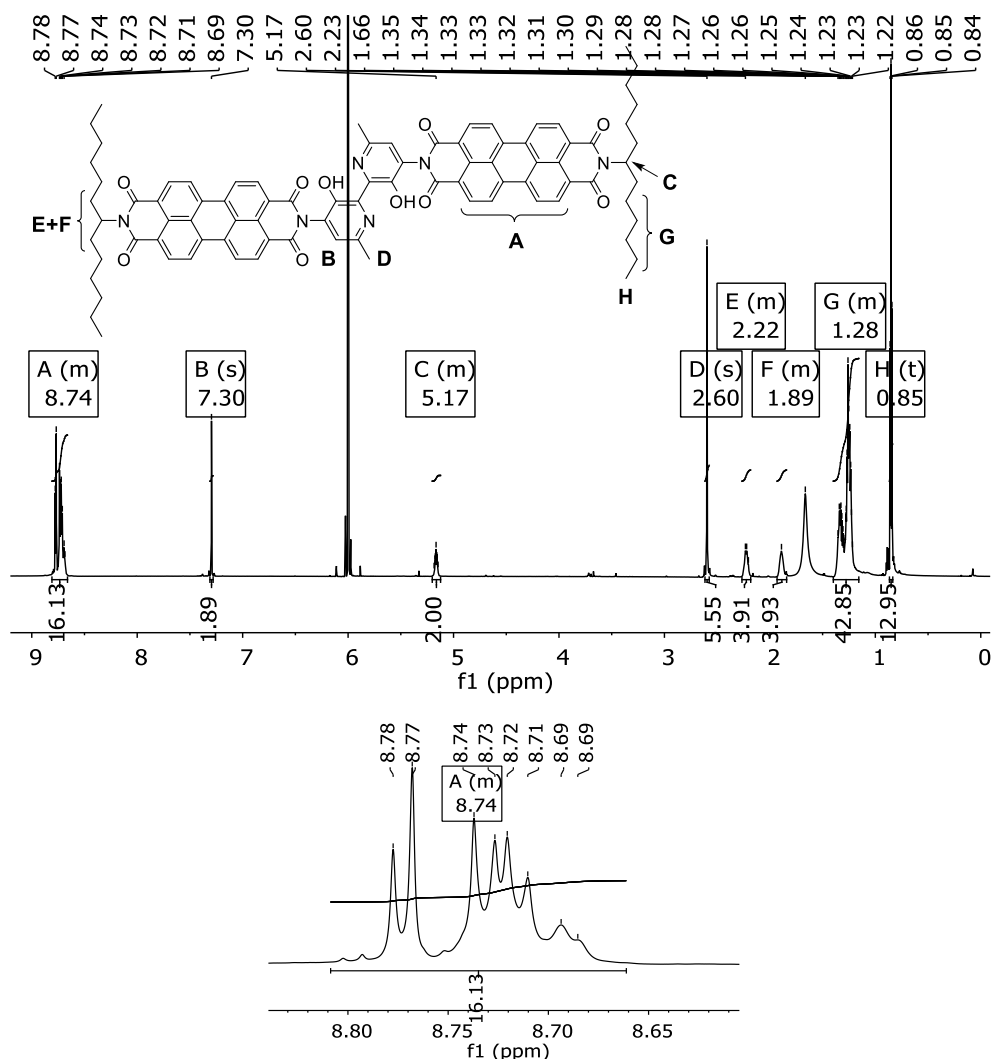


Abb. 41: ^1H -NMR-Spektrum (800 MHz) von **39** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, ganzes Spektrum (oben), Detailaufnahme der aromatischen Perylen-Signale (unten).

In Abbildung 42 sind die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **39** in Chloroform abgebildet. Die Spektren der Bezugsfarbstoffe **11** und **S-13** werden zum Vergleich und entsprechend ihrer molaren Absorptivitäten der Literatur entnommen.^[33,66] Die Fluoreszenzspektren werden im Interesse der besseren Übersichtlichkeit auf den entsprechenden Extinktionswert normiert (gestrichelte Kurven). Dabei ist anzumerken dass **39**, entgegen des Eindrucks in Abbildung 42, nur eine sehr schwache Fluoreszenz aufweist, die deutlich unterhalb der Intensitäten der beiden Vergleichsfarbstoffe liegt.

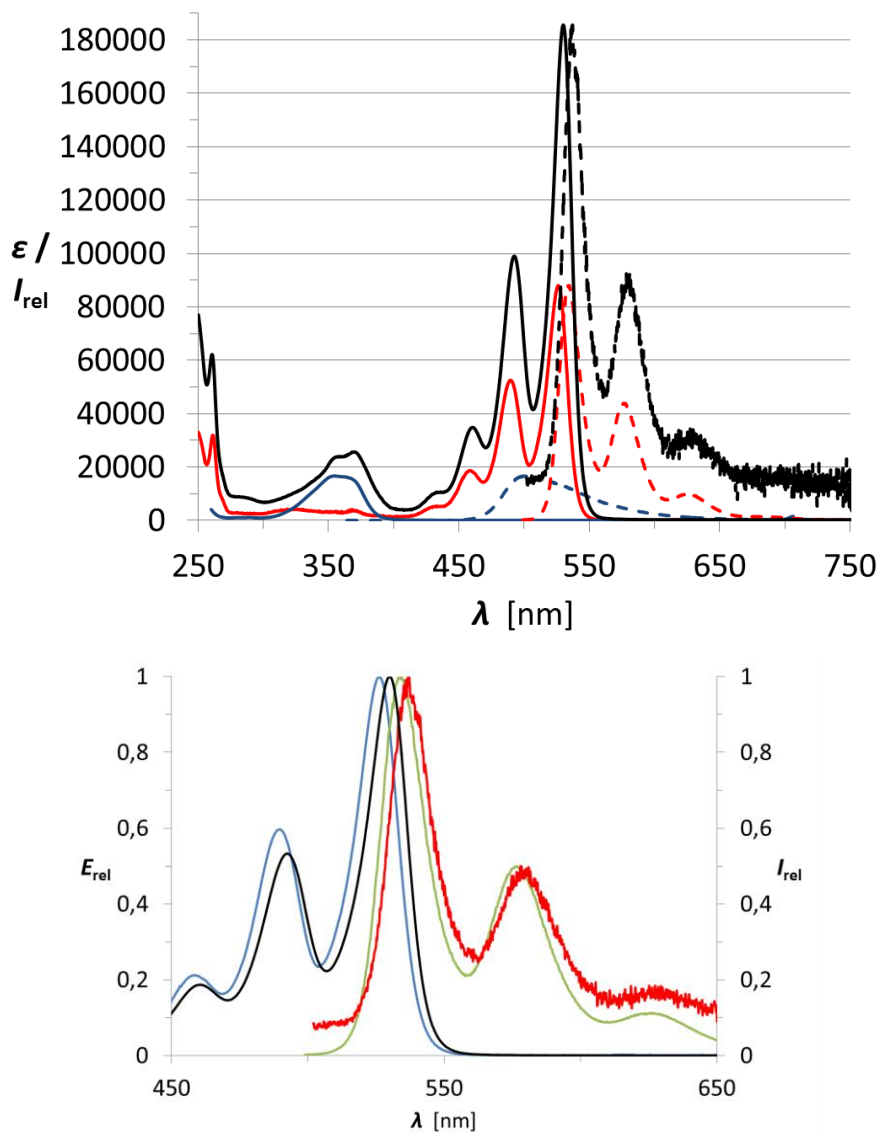


Abb. 42: Oben: Absorptionsspektren mit entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten (durchgezogene Kurven) und Fluoreszenzspektren (gestrichelt, genormt auf ϵ) von **11** (blau), **S-13** (rot) und **39** (schwarz) jeweils in Chloroform; Unten: Detailansicht der genormten Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{exc} = 492$ nm) von **39** und Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (grün, $\lambda_{exc} = 490$ nm) von **S-13**.

Das Absorptionsspektrum der Triade setzt sich additiv aus den Spektren der Einzelfarbstoffe zusammen. Neben den für Perylendiimide charakteristischen Banden bei 460, 492 und 530 nm ist die Absorption des Bipyridindiol-Spacers bei 359 und 370 nm zu finden. Im Vergleich zum Spektrum von **11** (Abb. 42 Oben, blaue Kurve) mit einem Absorptionsmaximum bei 354 nm sind die Maxima des Spacers in **39** wie erwartet bathochrom verschoben. Die Annahme aus Kapitel 2.2.1 scheint somit in diesem Spektrum ihre Bestätigung zu finden: durch die Einkondensation des

Spacers in die Triade werden die Amino-Gruppen zu Imid-Gruppen umgewandelt. Die freien Elektronenpaare der Imid-Stickstoffatome sind in die Imid-Bindung eingebunden und stehen dem Spacer-Chromophor somit nicht mehr zur Verfügung. Aus diesem Grund sollte die Absorption des Spacers nach der Einkondensation der von **11** entsprechen. Der bathochrome Shift kommt durch die formale Oxidation in 4,4'-Position zustande, wo sich anstatt einer Bindung zu einem Wasserstoffatom nun die Bindung zum elektronegativen Imid-Stickstoff befindet. Die Absorptivität des Perylen-Anteils in **39** beträgt bei 530 nm mit $\epsilon = 185600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ etwas mehr als das Doppelte des Wertes für den Vergleichsfarbstoff **S-13** mit $\epsilon = 88000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (siehe Abb. 42, Oben). Pro Perylen-Einheit errechnet sich daraus eine Absorptivität von $\epsilon = 92800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und lässt dementsprechend auf einen konstruktiven Excitoneneffekt in der Triade schließen.^[33] In der Detailansicht von Abbildung 42 (Unten) werden der Trichromophor und **S-13** auf den gleichen Wert normiert, dadurch lassen sich die auf die Farbstoff-Einheiten wirkenden Effekte deutlicher erkennen. Im Vergleich zur Absorption des Einzelchromophors **S-13** sind die Perylen-Banden der Triade um 1, 2 und 4 nm bathochrom verschoben. Die Unterschiede in den Verhältnissen der Absorptionsbanden verdeutlichen, dass die längstwellige Bande im Trichromophor die stärkste Überhöhung erfährt.

Die Fluoreszenzbanden von **39** zeigen in Bezug auf den Monomerfarbstoff ebenfalls eine bathochrome Verschiebung um 2 nm und besitzen Maxima bei 537, 578 und 630 nm. Die Emission der Bipyridindiol-Einheit wird selbst nach Anregung bei 359 und 370 nm nicht beobachtet, stattdessen wird nur die typische Perylen-Fluoreszenz gefunden. Unabhängig von der Anregungswellenlänge beträgt die Fluoreszenzquantenausbeute lediglich 1 %. Aufgrund dieser geringen Quantenausbeuten kann ein Energietransfer vom Spacer auf die Perylen-Einheiten weder ausgeschlossen, noch bestätigt werden. Die Absorption des Perylens ist im Absorptionsbereich des Spacers zwar klein, aber trotzdem noch vorhanden. Daher ist unklar, ob die Perylen-Emission durch einen Energietransfer vom Spacer oder durch die direkte Anregung der Perylen-Einheiten erfolgt. Das Fluoreszenzanregungsspektrum der Verbindung ist wegen der niedrigen Quantenausbeute kaum aussagekräftig. Die niedrige Fluoreszenzquantenausbeute der Triade geht wahrscheinlich auf eine Fluoreszenzlöschung über einen SET-Mechanismus (*Single Electron Transfer*) zurück. Für Perylen-Farbstoffe ist diese Art

der Fluoreszenzlöschung literaturbekannt und wurde bereits für einige Perylen-Derivate mit elektronenreichen Substituenten beschrieben.^[105-109] Der Mechanismus der SET-Fluoreszenzdesaktivierung ist schematisch in Abbildung 43 dargestellt. Nach der Anregung mit Licht oder nach dem Energietransfer eines Donors wird beim Farbstoff ein Elektron aus dem HOMO ins LUMO angehoben. Liegt beim elektronenreichen Substituenten das freie Elektronenpaar im n-Orbital energetisch höher als das durch die Anregung entstandene SOMO des Farbstoffs, kann ein Elektron vom Substituenten auf das SOMO übertragen werden. Damit kann das angeregte Elektron nicht mehr in sein ursprüngliches Orbital im Farbstoff relaxieren und die Fluoreszenz wird gequenchet.

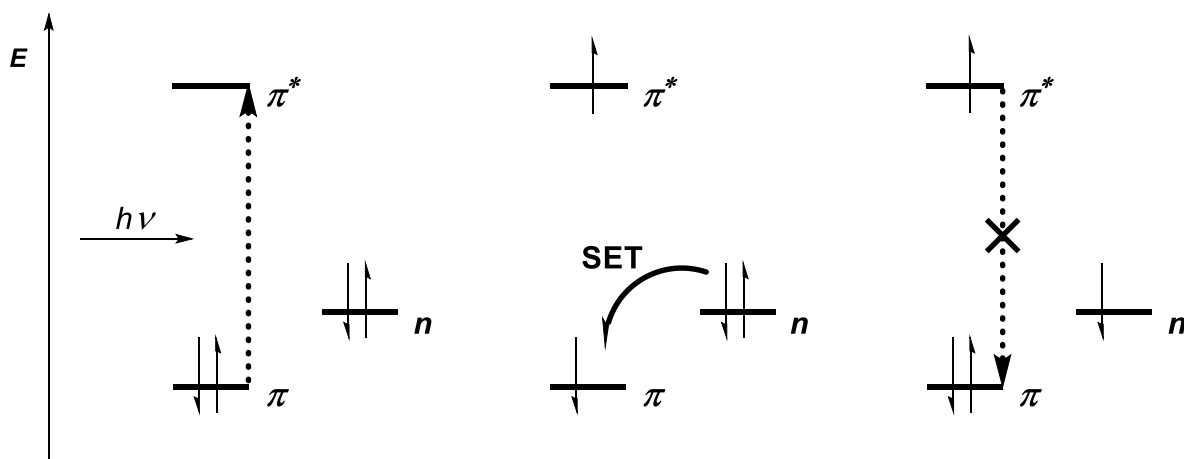


Abb. 43: Schematische Darstellung der Fluoreszenzlöschung nach dem SET-Mechanismus (*Single Electron Transfer*).

Dieser Mechanismus ist nicht nur auf elektronenreiche Substituenten beschränkt, in Multichromophoren kann der SET auch von einer als Donor fungierenden, Farbstoff-Einheit ausgehen. Befindet sich das HOMO des Donors, in unserem Fall wäre das der Spacer, über dem HOMO des Perylendiimids, so kann hier ebenfalls ein SET erfolgen. Der SET steht in direkter Konkurrenz zur Fluoreszenz und die Fluoreszenzquantenausbeute des Systems hängt von den Raten beider Prozesse ab.^[106] Das Auftreten des SET bei dieser Triade ist insofern überraschend, als daß Pyridin-Funktionalitäten eher als elektronenarm gelten. Bereits *Esterbauer* und *Dietl* verwendeten bei der Synthese ihrer Perylen-Derivate elektronenarme

Pyridineinheiten anstatt von Arylgruppen für die Spacer, um die Fluoreszenzdesaktivierung über SET zu umgehen.^[56,57]

Die beiden Hydroxygruppen im vorliegenden Spacer scheinen das HOMO soweit anzuheben, dass es zur Fluoreszenzdesaktivierung in der Triade kommt. Daher wird der Versuch unternommen, die Hydroxygruppen mit Essigsäureanhydrid zu verestern, um die Auswirkungen auf die Spektren und die Fluoreszenzquantenausbeute zu untersuchen. Zu der Lösung des Farbstoffes in Chloroform wird Essigsäureanhydrid zugegeben. Es erfolgt allerdings auch nach 19 Stunden bei Raumtemperatur keine Reaktion und die gemessenen Spektren sind mit den dargestellten Spektren identisch. Auch die Zugabe von TFA zur Protonierung der Pyridin-Einheiten führt nicht zu einer spektralen Veränderung.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass die bathochrome Verschiebung und die Überhöhung der Absorption auf konstruktive Excitonenwechselwirkungen in **39** schließen lassen. Aufgrund der geringen Fluoreszenz ist die Verbindung für die Anwendung als Fluoreszenzmarker nicht geeignet. Die Isolierung der elementanalysenreinen Substanz und deren Charakterisierung ist aber eine zusätzliche Bestätigung für die Synthese des Diamins **21** und dessen erfolgreiche Derivatisierung.

2.2.1.4 Syntheseversuch von Triade (40)

Benzoperylen (**5**) ist ein wichtiger Baustein für die Synthese von Multichromophoren und wird anhand einer Synthesevorschrift nach *Eberspächer*^[110] hergestellt. Die Funktionalisierung von **5** erfolgt üblicherweise durch die Einkondensation eines primären Amins in die Fünfring-Anhydrid-Gruppe. Aufgrund der beiden löslichkeitsfördernden *sec*-Alkylreste weist die Verbindung während der Reaktion eine sehr gute Löslichkeit auf. Im Vergleich zu **S-13** hat Benzoperylen aufgrund der Kernerweiterung eine hypsochrom verschobene Absorption und Emission. Die Übergangsdipolmomente verlaufen im Benzoperylen durch die beiden Sechsring-Imid-Stickstoffatome.^[47] Im angestrebten Trichromophor **40** wären demnach die Dipolmomente der beiden Benzoperylen-Einheiten parallel zueinander ausgerichtet,

wodurch mit erheblichen Wechselwirkungen zwischen beiden Chromophoren zu rechnen ist.

Die Synthese des Trichromophors (**40**) wird nach den in Abbildung 44 dargestellten Routen versucht. Die beiden Routen unterscheiden sich in der Herstellung der Kupplungskomponente.

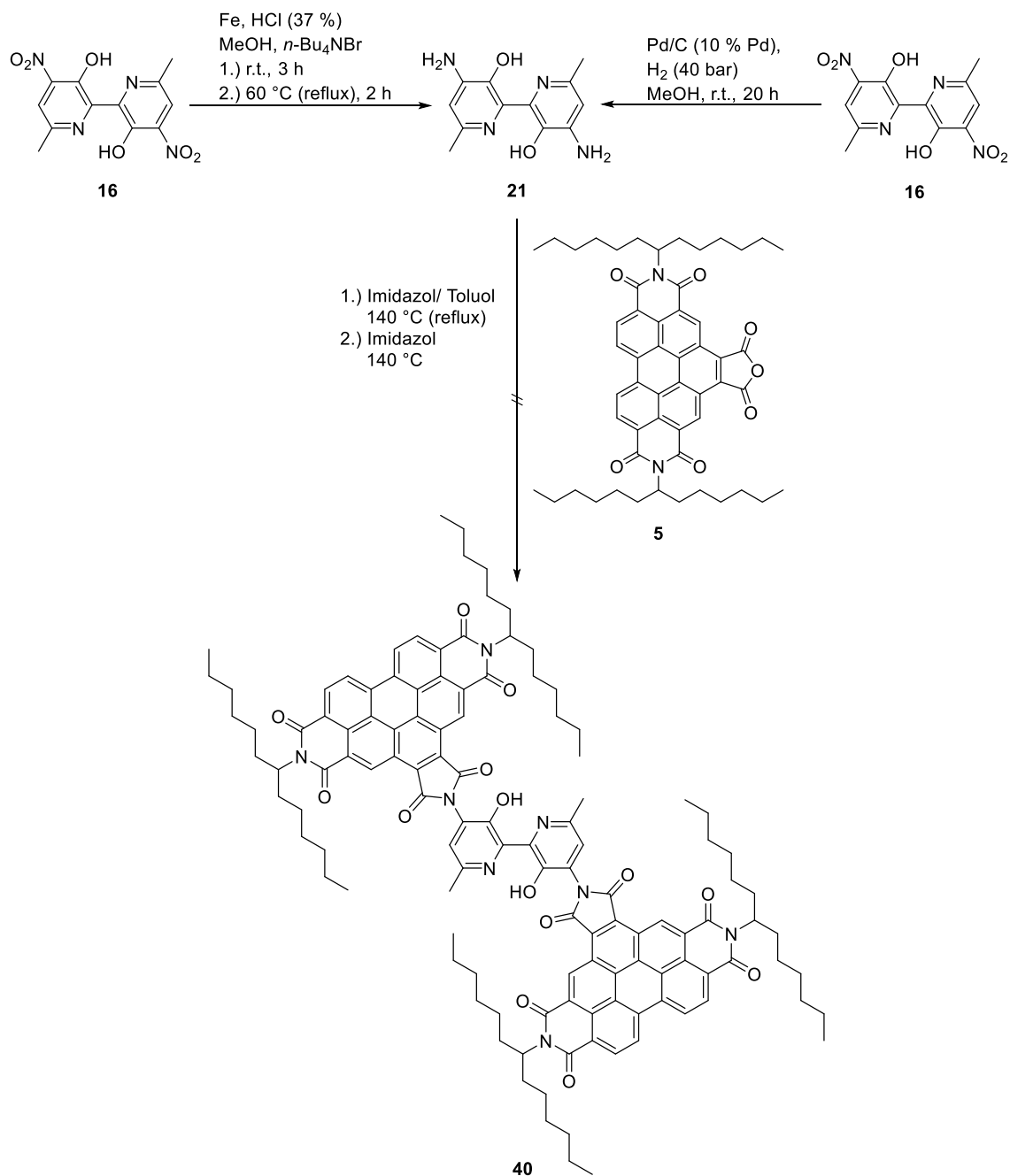


Abb. 44: Syntheschema der Darstellungsversuche von **40**.

Die Reduktion der Dinitroverbindung (**16**) zur Kupplungskomponente erfolgt nach einer Bechamp-Variante mit Eisenpulver und Salzsäure. Die Reduktion wird in Methanol durchgeführt und es wird etwas Tetrabutylammoniumbromid als Phasentransferkatalysator zugegeben. Der Spacer **21** wird nur grob vom entstandenen Eisenoxidhydrat filtriert und getrocknet, bevor die Kopplung mit den Benzoperylen-Einheiten begonnen wird. Diese werden in 2.2 Äquivalenten bezogen auf **21** eingesetzt. Die Kupplungsreaktion zu **40** wird zunächst in einer Mischung aus Imidazol und Toluol unter Rückfluss und schließlich in einer Imidazolschmelze bei 140 °C durchgeführt. Die Reaktion in geschmolzenem Imidazol ist bei Kondensationsreaktionen eine bewährte Standardmethode und wird hier angewendet, um einen möglichen negativen Einfluss des Toluols auszuschließen. Trotz der längeren Reaktionszeiten in beiden Medien wird keine Produktbildung festgestellt. Als Grund für das Ausbleiben der Reaktion wird die Koordination von Eisen-Ionen an die Hydroxy- und Amino-Gruppen von **21** angenommen. Daher wird Ethylendiamintetraacetat (EDTA) zur Chelatierung der Eisen-Ionen zugegeben. Dadurch sollten die Aminogruppen von **21** wieder frei werden, allerdings bleibt die Reaktion trotzdem aus. Lediglich das als Edukt eingesetzte **5** kann jeweils aus den Ansätzen zurückgewonnen werden. Um sicher zu gehen, dass mitgeschleppte Eisen-Ionen, Eisen-Komplexe oder das zugegebene EDTA nicht die Reaktion behindern, wird für einen weiteren Ansatz die Kupplungskomponente aus einer Reduktion im Stahlautoklaven verwendet. Das aus dieser Methode stammende **21** entsteht aus einer heterogenen Katalyse mit Wasserstoff und Palladium auf Aktivkohle und sollte daher keine störenden Metall-Ionen enthalten. Farbstoff **5** wird in 2.4 Äquivalenten eingesetzt. Auch bei diesem Ansatz werden beide Reaktionsmedien erprobt. Der Reaktionsfortgang wird sowohl über Dünnschichtchromatographie als auch über Massenspektrometrie (MALDI) verfolgt. Bei diesem Ansatz erscheint bei der Dünnschichtchromatographie eine auffällige gelbe Bande. Allerdings wird in der Massenspektrometrie (MALDI, ESI und FAB) kein Produktpeak gefunden, stattdessen wird immer nur der Molekülpeak des Edukts (**5**) beobachtet. Nachdem in keiner der massenspektrometrischen Methoden die Produktbildung nachgewiesen werden kann, werden auch keine weiteren Versuche der Aufreinigung unternommen. Im Gegensatz zu MIMA scheint **21** mit Benzoperylen-Anhydrid keine Reaktion einzugehen. Mit der sechsgliedrigen Anhydrid-Funktion von MIMA erfolgt die

Reaktion bereits nach fünf Stunden, während die Einkondensation in die Fünfring-Anhydrid-Funktion des Benzoperylens auch nach deutlich längeren Reaktionszeiten vollständig ausbleibt. Unzureichende Löslichkeit kann als Problem ausgeschlossen werden, da sich beide Komponenten in den Reaktionsmedien vollständig lösen und die Fluoreszenz beider Farbstoffe zu erkennen ist. Möglicherweise wird bei der Reaktion eine instabile Zwischenstufe gebildet, die sich bei der Aufarbeitung z.B. beim Ausfällen mit verdünnter Salzsäure (2M) wieder zersetzt. Denkbar wäre, dass die Reaktion zu einem Amid führt, welches allerdings nicht zum Imid weiterreagiert, sondern auf dieser Stufe verbleibt. Die anschließende Aufarbeitung zersetzt die Zwischenstufe wieder, so dass die Edukte zurückerhalten werden.

2.2.2 Nichtlineare Trichromophore Systeme mit kurzwelliger Absorption

Im Hinblick auf die Verwendung als Fluoreszenzmarker sind die in den vorigen Kapiteln behandelten Triaden auf der Basis des ESIPT-Spacers aufgrund ihrer niedrigen Quantenausbeuten nicht geeignet. Daher werden andere stabile Farbstoffe mit kurzwelliger Absorption auf ihre Eignung hin untersucht. Hierbei soll die Fragestellung im Vordergrund stehen, ob und in welchem Ausmaß die Gestalt der Multichromophore einen Einfluss auf die spektralen Eigenschaften und die Energieübertragung ausübt. Die Klasse der *peri*-Arylene eignet sich für derartige Fragestellungen aufgrund ihrer günstigen Eigenschaften (siehe hierzu Kap. 1.3 und 1.4). Gleichzeitig werden in dieser Farbstoffklasse zwei Farbstoffe mit kurzwelliger Absorption gefunden, die sich zwar in ihren spektralen Eigenschaften unterscheiden, aber einander gleichzeitig so ähnlich sind, dass sie zumindest einen qualitativen Vergleich erlauben. Die strukturverwandten Farbstoffe 1,8-Naphthylimid und 1,4,5,8-Naphthydiimid sind in Abbildung 45 dargestellt. Formal unterscheiden sich die beiden Farbstoffe nur durch eine Imid-Funktion in *peri*-Stellung.

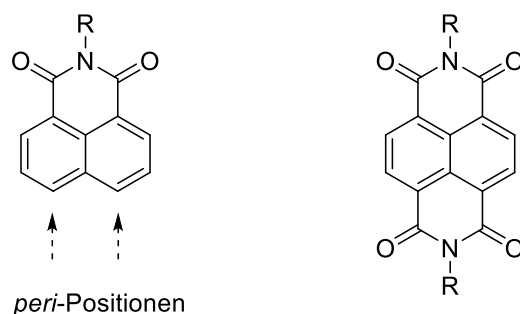


Abb. 45: links: 1,8-Naphthylimid; rechts: 1,4,5,8-Naphthylidiimid.

Beide Farbstoffe absorbieren im UV-Bereich des Spektrums und haben eine nur schwache Fluoreszenz ($\Phi = 0.002\text{--}0.06$).^[96-98,101-103] Die geringen Quantenausbeuten von Ausgangsverbindungen stellen kein grundsätzliches Hindernis für die Verwendung als Donoren in Fluoreszenzmarkern dar. Solange die Energieübertragung auf den Akzeptor deutlich schneller erfolgt als die strahlungslose Desaktivierung, können trotzdem Systeme mit hohen Quantenausbeuten entstehen.^[106]

Der Einbau dieser Grundbausteine in Multichromophore ermöglicht es, den Einfluss der Molekülstruktur auf die Eigenschaften dieser Systeme zu untersuchen. 1,4,5,8-Naphthylidiimid kann für die Synthese von linearen Multichromophoren mit in Reihe geschalteten Übergangsdipolmomenten verwendet werden. Der Farbstoff kann leicht über Diamine oder durch Hydrazin funktionalisiert und mit anderen Farbstoffen verbunden werden.

Im Gegensatz dazu muss 1,8-Naphthylimid zunächst entsprechend modifiziert werden, um einen Einbau in nichtlineare Trichromophore zu erlauben. In diesem Kapitel wird beschrieben, wie der Grundkörper des 1,8-Naphthylimids modifiziert wird und wie daraus nichtlineare Multichromophore synthetisiert werden. Die Übergangsdipolmomente dieser Farbstoff-Systeme sind nicht in Reihe geschaltet.

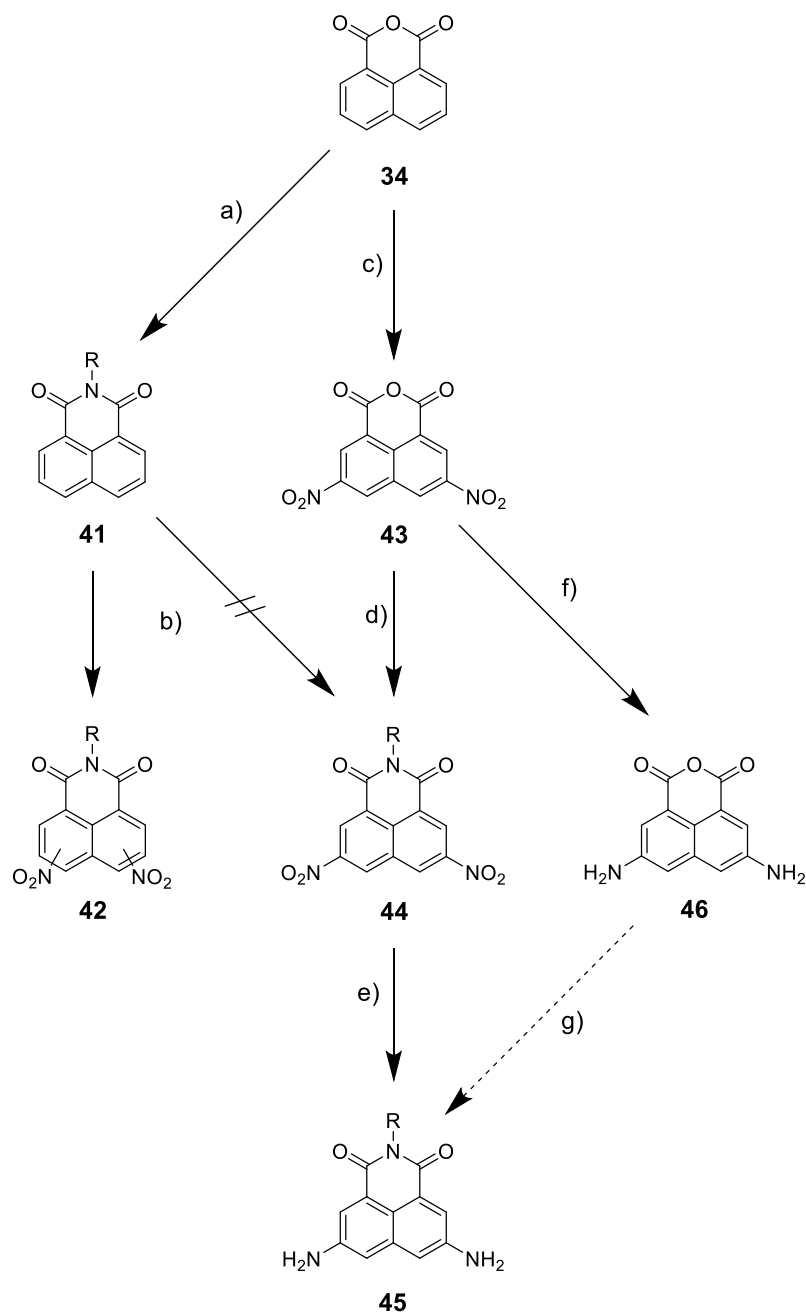
Beide Bausteine werden durch die Ausbildung von stabilen Imid-Bindungen in Heterochromophore eingebaut. Im Vergleich zu der Verwendung von Monochromophoren stellt die Verwendung von Multichromophoren einen bedeutenden synthetischen Mehraufwand dar. Neben der zu erwartenden geringeren Migrationstendenz kann der erhöhte Aufwand auch mit einer Erhöhung der Absorption im kurzwelligen Bereich des Spektrums und der dadurch besseren

Anregbarkeit in diesem Bereich gerechtfertigt werden. Um für die Detektion der Fluoreszenz ein möglichst großes spektrales Fenster offen zu lassen, ist es von Vorteil, wenn die Anregung der Marker mit monochromatischem Licht mit möglichst kurzer Wellenlänge (im Bereich von ca. 350–400 nm) erfolgt.

Nachdem das primäre Ziel die Untersuchung des Einflusses der Molekülgestalt auf die optischen Eigenschaften darstellt, ist es sinnvoll, im Hinblick auf den Aufbau und den Syntheseaufwand einige Vereinfachungen vorzunehmen. Die Triaden sollen symmetrisch gebaut sein und als Bausteine sollen zunächst nur einfach und zuverlässig zugängliche Farbstoffe verwendet werden. Dadurch wird einerseits die Vergleichbarkeit der Strukturen untereinander gewährleistet und andererseits die eindeutige Identifikation in der Analytik erleichtert.

2.2.2.1 Synthese der Vorstufen

1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid (**34**) wird als Ausgangsverbindung für die Synthese der verbrückenden Spacer gewählt und muss hierfür entsprechend modifiziert werden. Zum Aufbau der nichtlinearen Heterotrichromophore sollen die einzelnen Bausteine über stabile Imid-Bindungen verknüpft werden. Der verbrückende Spacer sollte also über freie Amino-Gruppen verfügen, die für die Einkondensation in Anhydridfunktionen von Chromophor-Bausteinen benutzt werden können. Das 3,6-Diamino-Derivat (**45**) wird wegen der daraus resultierenden v-förmigen Orientierung der Chromophore in der Triade als das Ziel für die Synthese gewählt. Die Imid-Funktion in **45** soll mit einem sec-Alkylrest für eine bessere Löslichkeit der Zielverbindungen sorgen. In Abbildung 46 sind die verschiedenen Synthesestrategien zu **45** dargestellt.



R = 1-Hexylheptyl

Abb. 46: Mögliche Synthesewege zu **45** ausgehend von **34**; **a)** 1-Hexylheptylamin, Imidazol/ Toluol, Ar, 130 °C; **b+c)** H₂SO₄/ HNO₃, rt; **d)** 1-Hexylheptylamin, NaOAc, Ar, AcOH, 130 °C, **e)** Pd/ C, H₂ (1 bar), CHCl₃; **f)** Pd/ C, H₂ (1 bar), EtOAc; **g)** nicht durchgeführt, **46** instabil.

Syntheseweg 1(a,b):

Der aus chemischer Sicht direkteste Weg zu **45** führt zunächst über eine Kondensationsreaktion (a) von **34** mit 1-Hexylheptylamin zum entsprechenden Naphthylimid **41**, welches zu **44** zweifach nitriert (b) und im Anschluss zur

Zielverbindung reduziert werden soll. Die Kondensationsreaktion zu **41** wird in leichter Abwandlung zu den in der Literatur beschriebenen Standardvorschriften^[111,112] durchgeführt. Das kommerziell erhältliche Anhydrid **34** wird abweichend zu den Literaturvorschriften in zwei Äquivalenten zum aufwändig synthetisierten 1-Hexylheptylamin eingesetzt, in der Erwartung, damit die Gesamtausbeute zu steigern. Anstatt die Reaktion in einer Imidazolschmelze durchzuführen, wird ein Gemisch aus Imidazol und Toluol als Reaktionsmedium gewählt. Nach der Aufarbeitung und der säulenchromatographischen Reinigung wird die bereits literaturbekannte Verbindung **41** analysenrein als gelbliches Öl erhalten. Die Ausbeute von 67 % liegt im Bereich der Standardmethode (65 %)^[112], die Methode liefert also keinen signifikanten Vorteil.

Die anschließende Nitrierung von **41** wird anhand der Literaturvorschrift von *Hodgson* und *Ward* aus dem Jahre 1945 zur Nitrierung von 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid durchgeführt.^[113] Dabei soll überprüft werden, ob sich dieser Darstellungsweg vom Anhydrid **34** auch auf das Naphthylimid **41** übertragen lässt. Als Lösungsmittel dient konzentrierte Schwefelsäure, die Nitrierung erfolgt mit einer Lösung aus rauchender Salpetersäure in konzentrierter Schwefelsäure. Während der Zugabe der Nitriersäure wird der Ansatz durch ein Eisbad gekühlt, um Nebenreaktionen zu vermeiden. Nach der Aufarbeitung und einer säulenchromatographischen Aufreinigung über Kieselgel mit Chloroform als Elutionsmittel wird die Verbindung als brauner Feststoff erhalten.

Interessanter Weise entsteht das gewünschte Produkt **44** lediglich in Spuren, wie anhand der analytischen Daten festgestellt werden kann. Die Untersuchung des Produktes mittels ¹H-NMR-Spektroskopie zeigt neben den Signalen des sec-Alkylrests mehrere breite Signale im aromatischen Bereich. Die Signale der Zielverbindung können aufgrund der geringen Intensität gegenüber den anderen Signalen nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Zunächst wird aufgrund der Anzahl an Signalen im aromatischen Bereich von einer unvollständigen Nitrierung ausgegangen. Diese Annahme wird allerdings durch die Massenspektrometrie widerlegt, der Molekülpeak für das Mononitroderivat ist im Spektrum nicht vorhanden. Der Molekülpeak mit der höchsten Masse wird der zweifach nitrierten Verbindung zugeordnet, somit kann auch eine Mehrfachnitrierung ausgeschlossen werden. Das Vorliegen der Dinitro-Verbindung wird schließlich auch durch das hochaufgelöste

Massenspektrum bestätigt. Im IR-Spektrum werden die charakteristischen (N=O)-Valenzschwingungen der Nitrogruppen bei 1533 und 1335 cm^{-1} beobachtet. Die zweifach nitrierte Verbindung liegt somit als Isomerengemisch **42** vor.

Daher werden die Bedingungen der Nitrierung in weiteren Ansätzen verändert. Bezogen auf **41** wird die Menge an Salpetersäure zwischen 2.2 – 10 Äquivalenten variiert. Auch die Erhöhung der Temperatur auf 50 °C nach der Zugabe der Nitriersäure wird erprobt. Unter diesen Bedingungen zeigt sich allerdings bereits nach kurzer Zeit durch die Entwicklung von nitrosen Gasen, dass hierbei unerwünschte Oxidationsreaktionen erfolgen und dass die gewählten Reaktionsbedingungen zu scharf sind. Die ^1H -NMR-Spektren zeigten neben den zu erwartenden Signalen der sec-Alkylreste jeweils mehrere breite Signale im aromatischen Bereich. Die Signale von **44** können aufgrund der geringen Intensität gegenüber den anderen Signalen nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Es wird jedoch deutlich, dass dieses Isomer in keinem der Ansätze als Hauptprodukt, sondern unabhängig von den Reaktionsbedingungen jeweils nur in geringen Mengen entsteht. Eine säulenchromatographische Auftrennung erscheint aufgrund der jeweils geringen Menge an **44** und dem zu den anderen Isomeren sehr ähnlichen Laufverhalten in der Säulenchromatographie als nicht realistisch. Daher kann festgehalten werden, dass die Reaktionsbedingungen für die Nitrierung des Anhydrids nicht auf **41** übertragen werden können. Damit erweist sich diese Syntheseroute unter den gewählten Bedingungen als nicht gangbar.

Syntheseweg 2 (c,d,e):

Der synthetisch ebenfalls effiziente Alternativweg zur Zielverbindung führt über die Nitrierung (c) des Anhydrids zum 3,6-Dinitronaphthyl-1,8-dicarbonsäureanhydrid (**43**), welches mit 1-Hexylheptylamin umgesetzt (d) und schließlich zum Diamin reduziert (e) werden soll.

Die Nitrierung des Naphthylanhydrids zum 3,6-Dinitroderivat **43** verläuft nach der zuvor erwähnten Literaturvorschrift^[113] glatt und ohne Komplikationen. Nach der Aufarbeitung und einer Umkristallisation aus Toluol wird ausschließlich das 3,6-Dinitro-Isomer erhalten. Dies wird sowohl durch die hochaufgelöste Massenspektrometrie als auch mittels ^1H -NMR-Spektroskopie eindeutig belegt. Für die aromatischen Protonen werden erwartungsgemäß zwei tieffeldverschobene

Dubletts bei 9.83 und 9.30 ppm beobachtet, die Kopplungskonstanten liegen mit 2.0 Hz in dem für 4J -Kopplungen üblichen Bereich.^[99] Die in der Literatur angegebene Ausbeute von 85 % konnte zwar nicht erreicht werden, aber die Ausbeuten liegen im Bereich von 59 % und sind somit zufriedenstellend hoch.

Der Versuch, **43** unter Standardbedingungen in einem Gemisch aus Imidazol und Toluol mit 1-Hexylheptylamin umzusetzen, schlägt fehl. Bereits während der Reaktion kann die Bildung eines schwarzen Harzes an der Kolbenwand beobachtet werden, was auf eine Zersetzung hindeutet. Nach der durch das Harz erschwerten Aufarbeitung wird der gesuchte Molekülpeak im Rohprodukt zwar in der Massenspektrometrie (MALDI) nachgewiesen, kann aber nicht aus der Säulenchromatographie isoliert werden. Offensichtlich entsteht das Produkt unter diesen Bedingungen lediglich in Spuren. Auch die Kondensation unter Schutzgas in DMF bei 120 °C führt zu so vielen Nebenprodukten dass auf eine Aufreinigung verzichtet wird. In beiden Ansätzen unter Standardbedingungen scheint es in erhöhtem Maße zur Zersetzung oder zu Nebenreaktionen zu kommen. Daher erscheint eine mildere Methode für die Kondensationsreaktion notwendig zu sein.

Für Naphthylanhydride sind erfolgreiche Kondensationsreaktionen mit diversen kurzen Aminen unter schonenden Reaktionsbedingungen^[104,114] literaturbekannt. Diese werden auf das Dinitro-Derivat ausprobiert. Die Reaktion von **43** mit 1-Hexylheptylamin in Ethanol erscheint zunächst vielversprechend, nachdem bereits vor dem Erhitzen schon bei der Zugabe des Amins sofort eine Rotfärbung der Lösung zu beobachten ist. Die Reaktion in siedendem Ethanol führt allerdings nicht zum gewünschten Imid **44**. Statt dessen wird das Amid **47** in einer Ausbeute von 7–14 % als farbloses Pulver erhalten.

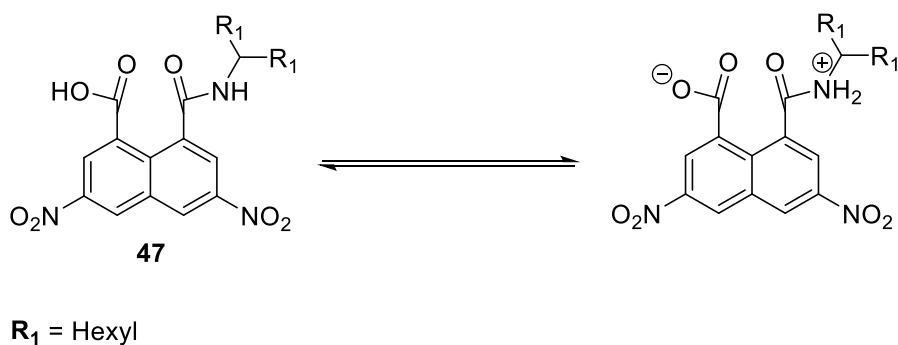


Abb. 47: Das unter milden Reaktionsbedingungen entstehende Amid (**47**).

Wird bei der Kondensationsreaktion ein Gemisch aus gleichen Teilen an Chloroform und Methanol als Lösungsmittel verwendet, wird **47** sogar in einer Ausbeute von 28 % erhalten. Die Temperatur reicht bei beiden Lösungsmitteln offensichtlich nicht für die Ausbildung der Imid-Bindung aus. Ähnliche Beobachtungen werden bereits von *Christian* in ihrer Dissertation^[115] gemacht. In Analogie zur Bildung von **47** beschreibt sie die Bildung von Amiden bei der Umsetzung von Aminen mit MIMA (**4**) und Benzoperylen (**5**) in Chloroform bei niedrigen Temperaturen.

Nach der Entfernung des Lösungsmittels kann das Amid (**47**) durch Umkristallisation aus Methanol oder Ethylacetat erhalten werden. Die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie gelingt selbst bei der Verwendung sehr polarer Elutionsmittel nicht. Die für das farblose Pulver durchgeführte Analytik spricht für das Vorliegen der Verbindung in der zwitterionischen Struktur, wie sie in Abbildung 47 auf der rechten Seite abgebildet ist. In massenspektrometrischen Methoden (EI, FAB, MALDI und ESI) lässt sich **47** nicht eindeutig anhand eines Molekülpeaks nachweisen. In den Spektren werden jeweils nur die Bruchstücke des Moleküls beobachtet. Dies ist wahrscheinlich auf die geringe Stabilität des Moleküls zurückzuführen. Wird **47** aber als Reinsubstanz in Pulverform im Ofen bei 180 °C eine Stunde erhitzt, kann im MALDI-Spektrum der Molekülpeak des Imids **44** nachgewiesen werden. In Abbildung 48 können dazu die entsprechenden ¹H-NMR-Spektren verglichen werden. Das untere Spektrum stammt von der zwitterionischen Verbindung vor dem Erhitzen im Ofen. Interessanterweise werden für die aromatischen Wasserstoffe nur zwei Signale beobachtet. Die beiden Dubletts A bei 9.36 und B bei 8.51 ppm weisen mit einer Kopplungskonstante von 2.6 Hz zueinander einen für ⁴J-Kopplungen typischen Wert auf. Das breite Singulett C bei 7.89 ppm wird den Protonen der Ammonium-Gruppe zugeordnet und ist aufgrund der positiven Ladung tieffeldverschoben. Die restlichen Signale D–G können dem sec-Alkylrest zugeordnet werden. Dabei beweisen insbesondere die Signale D und E durch ihre Abweichung von den für Imide typischen Signalen die für die Verbindung angenommene Struktur. Das Signal D bei 3.00 ppm wird von der CH-Gruppe in α -Stellung zum Ammonium erzeugt. In Imid-Bindungen erscheint dieses Multiplett normalerweise weit tieffeldverschoben (siehe Signal C bei 5.16 ppm in Abb. 48, Oben). Ebenfalls hochfeldverschoben erscheint das von den β -CH₂-Protonen erzeugte Multiplett bei 1.43 ppm, wobei hier die Anzahl der Multipletts eine höhere Aussagekraft besitzt. In einer Imid-Bindung würden die β -

CH₂-Protonen in zwei Multipletts aufspalten, wie man anhand des oberen Spektrums bei den Signalen D und E vergleichen kann. Das in Abbildung 48 oben abgebildete Spektrum zeigt die Verbindung nach der Behandlung im Ofen und ist identisch mit dem Spektrum der Zielverbindung **44**, die auf anderem synthetischen Wege hergestellt wurde. Das Spektrum wird an einer späteren Stelle detailliert besprochen und dient hier nur als zusätzlicher Beweis für die im Ofen ablaufende Umwandlung von **47** zu **44**.

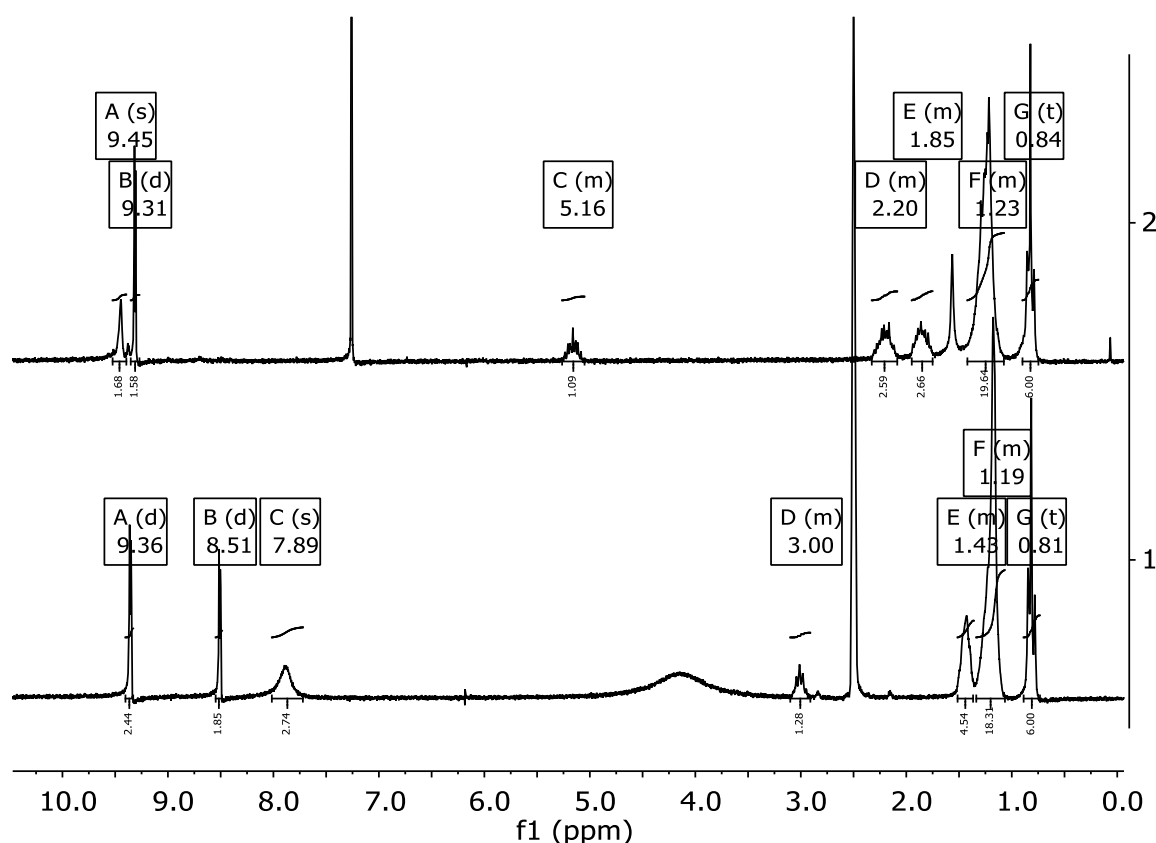


Abb. 48: Gegenüberstellung der ¹H-NMR-Spektren (200 MHz) von **47**; Unten: nach Reinigung und gelöst in DMSO-d₆; Oben: nach 1 h bei 180 °C im Ofen und gelöst in CDCl₃.

Schließlich gelingt die Synthese des 3,6-Dinitro-1,8-naphthylimids (**44**) nach einer Literaturvorschrift^[100] von *El-Betany* und *McKeown*: **43** wird unter Schutzgas mit 1.2 Äquivalenten von 1-Hexylheptylamin und drei Äquivalenten Natriumacetat in siedendem Eisessig umgesetzt. Weder die Verlängerung der Reaktionszeit noch der Einsatz einer größeren Menge an Natriumacetat zeigt einen Einfluss auf die Ausbeuten. Die bislang nicht literaturbekannte Verbindung **44** wird nach säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel elementanalysenrein in

Ausbeuten von 41–44% erhalten. Der Einsatz von Chloroform/ Isohexan (1:1) als Laufmittel führt zu einer besseren Auftrennung der Banden gegenüber reinem Chloroform. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird **44** zunächst in Form eines gelblichen Öls erhalten, welches beim Trocknen am Feinvakuum zu einem farblosen Feststoff auskristallisiert.

Im Massenspektrum wird neben dem Molekülpeak bei $m/z = 469$ das durch die Abspaltung des *sec*-Alkylrests charakteristische Fragment bei $m/z = 288$ nachgewiesen. Die Entstehung von **44** wird auch über das hochaufgelöste Massenspektrum zweifelsfrei belegt. Das zugehörige ^1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 49 dargestellt. Die aromatischen Protonen A, die sich in direkter Nachbarschaft sowohl zu den Carbonyl- als auch zu den Nitrogruppen befinden, sind im Spektrum bei 400 MHz isochron und werden als ein breites Singulett bei 9.44 ppm beobachtet. Im Spektrum, das an einem 200 MHz Spektrometer aufgenommen wird, spalten die Protonen A dagegen erwartungsgemäß durch die 4J -Kopplung zu den Protonen B in ein verbreitertes Dublett mit einer Kopplungskonstante von 2.0 Hz auf. Die Linienverbreiterung der Signale von A entsteht durch die eingeschränkte Rotation des *sec*-Alkylrests. Die aromatischen Protonen B in den *peri*-Positionen erscheinen hingegen in beiden Spektren aufgrund ihrer Kopplung zu den Protonen A als ein Dublett bei 9.31 und weisen eine für 4J -Kopplungen typische Kopplungskonstante von 2.0 Hz auf. Daneben werden die für den *sec*-Alkylrest typischen Signale beobachtet. Die beiden Multipletts bei 2.21 und 1.86 ppm beweisen dass die Verbindung tatsächlich als Imid vorliegt. Diese Signale sind charakteristisch für die vier Protonen der $\beta\text{-CH}_2$ -Gruppen, da aufgrund der Größe der *sec*-Alkylketten die freie Rotation um die C–N-Einfachbindung eingeschränkt ist und für die Protonen somit zwei Signale erhalten werden.

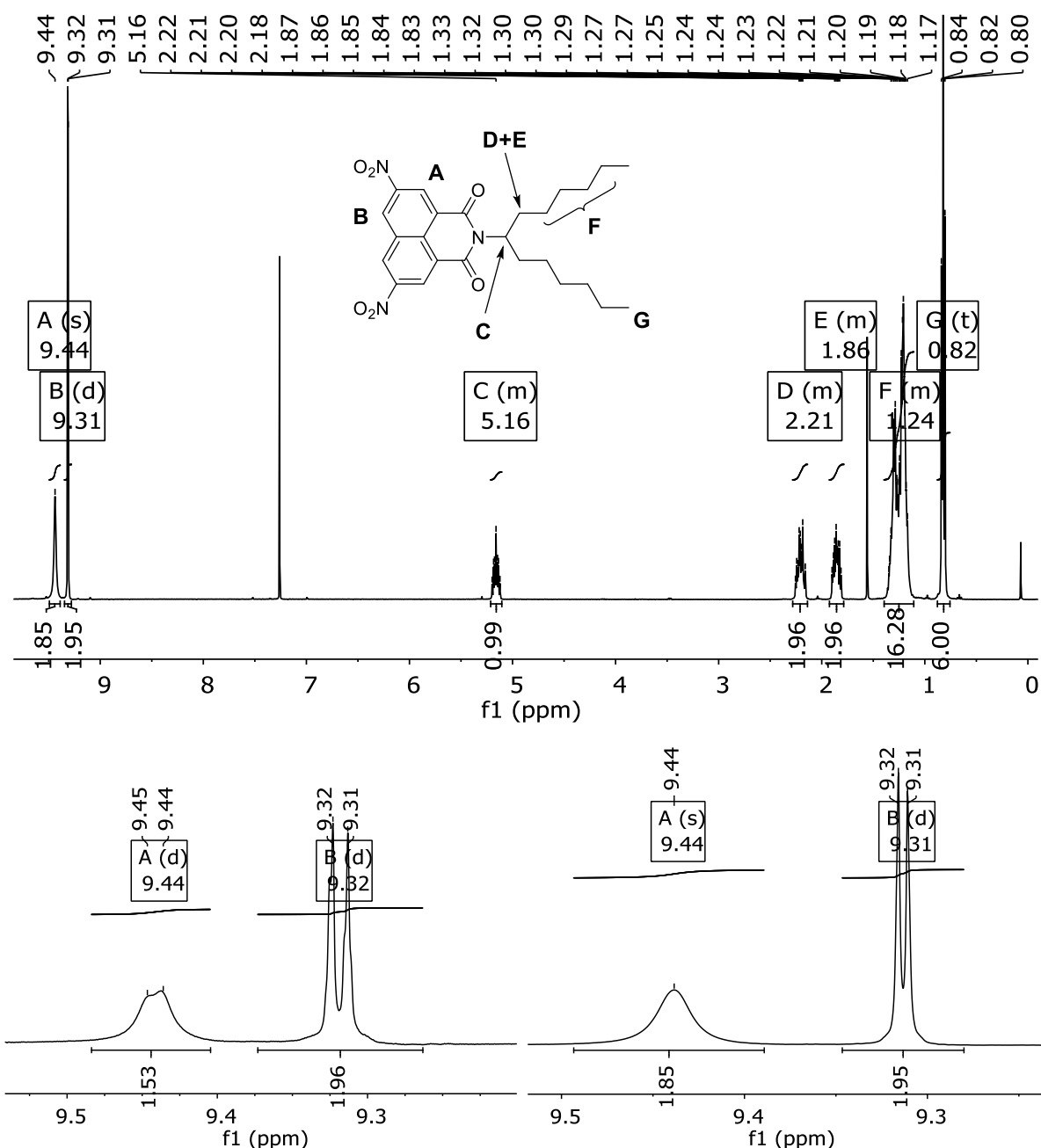


Abb. 49: Oben: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) von **44** in CDCl₃; Unten: Detailansicht der Signale A und B aufgenommen bei 200 MHz (links) und 400 MHz (rechts).

Im IR-Spektrum können die intensiven Banden bei 1536 und 1336 cm⁻¹ den (N=O)-Valenzschwingungen der Nitrogruppen zugeordnet werden. Das UV/Vis-Spektrum von **44** ist in Abbildung 52 abgebildet und weist zwei Absorptionsbanden mit Extinktionen von 44400 L mol⁻¹ cm⁻¹ bei 271 nm und von 7200 L mol⁻¹ cm⁻¹ bei 332 nm auf. Die Verbindung zeigt keine messbare Fluoreszenz.

Die Reduktion von **44** zum 3,6-Diamino-Derivat **45** erfolgt über heterogene Katalyse nach einer Standardmethode mit Palladium auf Aktivkohle und Wasserstoff (1 bar).

Als Medium wird dafür zunächst Ethanol gewählt. Diese Art der Reduktion wird in der organischen Synthese wegen der milden Bedingungen und der geringen Tendenz für Nebenreaktionen oft verwendet. Nach 15 Stunden Reaktionszeit erscheint die Eduktbande nicht mehr im Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel, CHCl_3 /Ethylacetat 10:1) und die Reaktion ist abgeschossen. Allerdings sind trotz der milden Reaktionsbedingungen im DC des Rohprodukts insgesamt fünf Banden zu beobachten. Die Produktbande hat den größten Anteil und ist somit als Hauptprodukt entstanden. Sie hat einen R_f -Wert von 0.18 und weist bei Anregung durch eine UV-Lampe eine gelb-grüne Fluoreszenz auf. Es wird allerdings eine weitere interessante Bande beobachtet mit einem R_f -Wert von 0.82 und einer roten Fluoreszenz. Dabei handelt es sich um ein Nebenprodukt das durch eine Dimerisierung von **45** mit anschließender Oxidation in einer Ausbeute von 3.5 % entstanden ist. Die Struktur der Verbindung (**48**) ergibt sich aus den Ergebnissen der ^1H -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. Auf diese Verbindung und ihre Herstellung wird in Kapitel 2.2.2.2 gesondert eingegangen.

Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung wird das bislang nicht literaturbekannte **45** in 40 % Ausbeute elementanalysenrein erhalten. Beim Versuch das Produkt aus heißem Chloroform mit kaltem Methanol auszufällen wird eine für das weitere Vorgehen entscheidende Beobachtung gemacht. Nach der Zugabe des Methanols kann zunächst keine Fällung beobachtet werden, daher wird die gelbe Lösung über Nacht stehen gelassen in der Erwartung dass das Produkt nach dem langsamen Verdampfen des flüchtigen Chloroforms ausfällt oder auskristallisiert. Über Nacht ändert sich die Farbe der Lösung und weist eine gelb-orange Farbe auf mit einer orangen Fluoreszenz. Aus dem Reinstoff scheint sich im protisch polaren Lösungsmittel Methanol das zuvor in der Säulenchromatographie abgetrennte Nebenprodukt nachgebildet zu haben. Diese Vermutung wird auch durch die DC bestätigt, die R_f -Werte der miteinander verglichenen roten Banden stimmen überein und die Farbe der Fluoreszenz ist identisch.

Ausgehend von dieser Beobachtung wird vermutet, dass die Bildung des Nebenproduktes bei der Reduktion durch die Verwendung eines protisch polaren Lösungsmittels ermöglicht wird. Zur Überprüfung dieser Hypothese wird erneut eine Reduktion unter identischen Bedingungen durchgeführt, aber statt Ethanol wird unpolares Chloroform als Reaktionsmedium verwendet. Die Untersuchung des

Ansatzes nach 15 Stunden im DC zeigt nur eine einzige gelbe Bande mit gelb-grüner Fluoreszenz, die dem Produkt zugeordnet werden kann. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung kann das Produkt in einer deutlich höheren Ausbeute von 84 % elementanalysenrein isoliert werden. Durch die Wahl eines unpolaren Mediums erfolgen somit keine Nebenreaktionen, wodurch auch die säulenchromatische Aufreinigung erleichtert wird und auf einen Durchgang beschränkt werden kann. Bei der Handhabung von **45** wird beobachtet, dass die Bildung des Nebenproduktes auch mit Lichteinstrahlung im Zusammenhang steht. Die Substanz zeigt keine stark ausgeprägte Lichtempfindlichkeit, aber bei längerer Handhabung oder für die Lagerung empfiehlt es sich sie gegen Lichteinstrahlung zu schützen.

Die Identität von **45** wird durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie eindeutig belegt. In der hochaufgelösten Massenspektrometrie wird der Molekülpeak nachgewiesen. In Abbildung 50 ist das ^1H -NMR-Spektrum von **45** abgebildet.

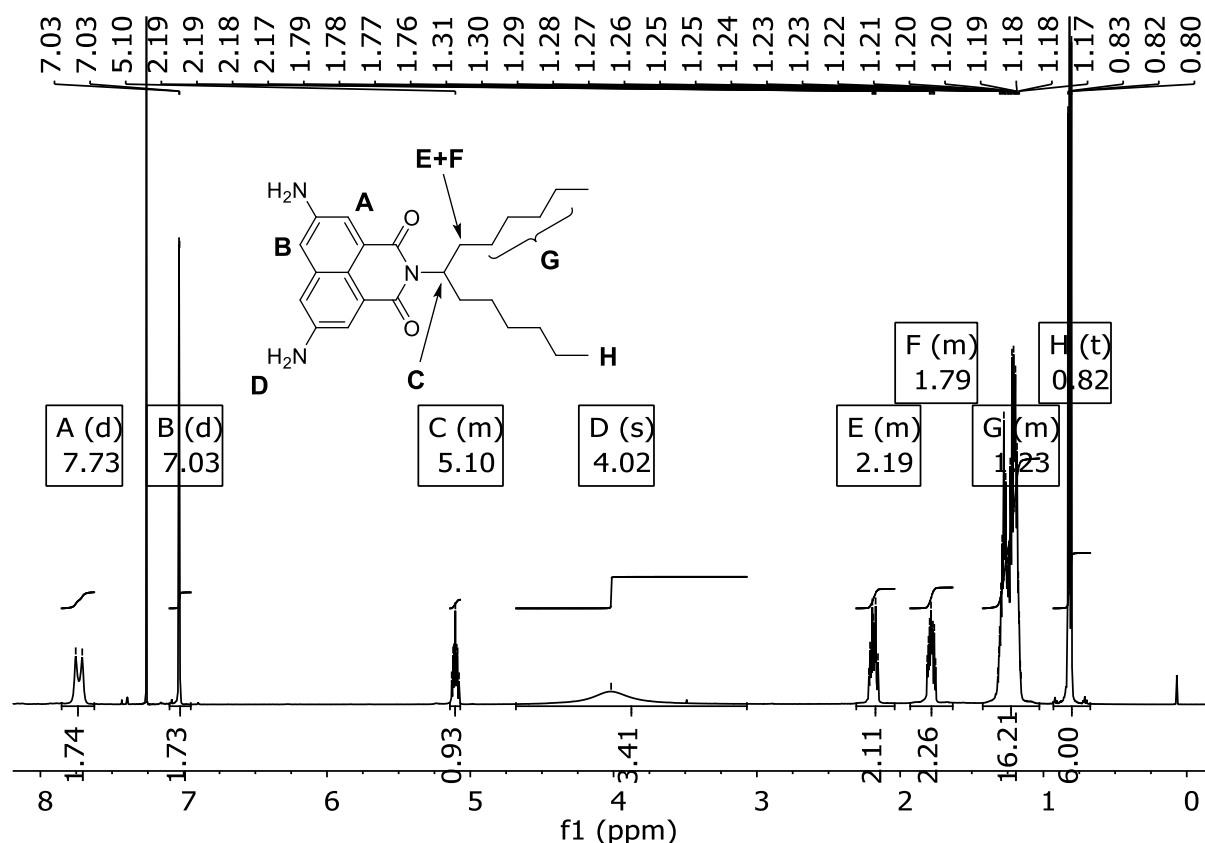
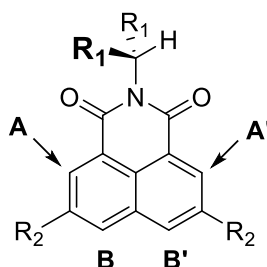


Abb. 50: ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz) von **45** in CDCl_3 .

Die Signale der aromatischen Protonen von **45** zeigen eine interessante Auffälligkeit. Die Signale der zu den Carbonylgruppen β -ständigen aromatischen Protonen A spalten jeweils in zwei breite Singulets bei 7.75 und 7.71 ppm auf. Dies ist aller Wahrscheinlichkeit nach auf die Stellung des NCH-Protons und der sec-Alkylreste zurückzuführen wie in Abbildung 51 verdeutlicht wird. Dadurch werden die beiden Carbonylgruppen voneinander unterscheidbar und wirken sich auf die Protonen A und A' aus, wodurch die beiden beobachteten Signale entstehen. Derartige Beobachtungen in Hinblick auf zusätzliche Signale die durch die Position der sec-Alkylreste entstehen sind in der Literatur^[115,116] für Perylen-Farbstoffe gut dokumentiert. Die aromatischen Protonen B spalten wegen der 4J -Kopplung zu den Protonen A, in ein Dublett bei 7.03 ppm mit einer Kopplungskonstante von 2.1 Hz auf. Der Einfluss der beiden voneinander unterscheidbaren Protonen A/A' auf die Verschiebung der Protonen in den 4,5-Positionen B reicht nicht aus um zwei voneinander unabhängig beobachtbare Dubletts zu erzeugen. Die Signale der NH₂-Gruppen werden als ein breites Singulett bei 4.02 ppm beobachtet. Die restlichen Signale im Spektrum stammen von den Protonen des sec-Alkylrests und zeigen keine Besonderheiten.



R₁ = Hexyl

R₂ = NO₂ für **44**; NH₂ für **45**

Abb. 51: Erklärung für die Verbreiterung der aromatischen Protonen-Signale.

Im IR-Spektrum von **45** sind erwartungsgemäß die Banden der Nitro-Gruppen nicht vorzufinden, stattdessen werden die asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungsbanden der entstandenen Amino-Gruppen bei 3474 und 3376 cm⁻¹ in ihrer charakteristischen Form beobachtet.

In Abbildung 52 ist die Entwicklung der Absorptionsspektren vom Naphthyl-Imid **41** (grün) über das Dinitroderivat **44** (blau) zum Diamin **45** (schwarz) abgebildet.

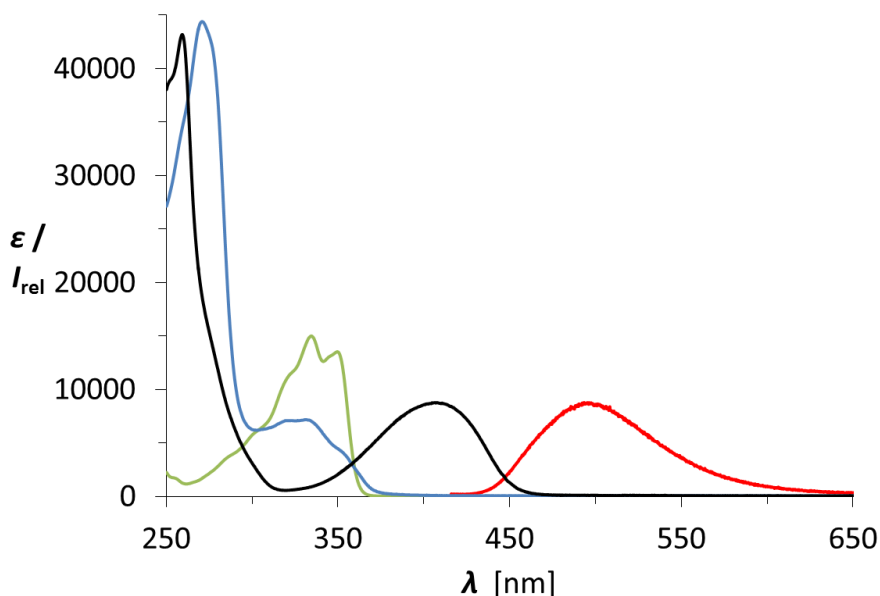


Abb. 52: Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 406 \text{ nm}$) von **45** im Vergleich zu den Absorptionsspektren von **44** (blau) und von **41** (grün), alle Spektren aufgenommen in Chloroform.

Das Diamin **45** besitzt zwei Absorptionsbanden, die in der Form ihrer Absorptionsbanden mit der Dinitro-Verbindung vergleichbar sind. Eine intensive, scharfe Bande befindet sich im UV-Bereich bei 259 nm mit einer Extinktion von $43200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und eine breite Absorptionsschulter befindet sich bei 406 nm mit einer Extinktion von $8800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Unabhängig von der Anregungswellenlänge zeigt **45** eine breite Fluoreszenzbande mit einem Maximum bei 495 nm und einer Fluoreszenzquantenausbeute von 25 %.

Diese Syntheseroute zum Spacer-Molekül **45** erweist sich von den untersuchten Wegen als die effizienteste Variante. Die Ausbeuten der Zwischenstufen sind zufriedenstellend hoch und die Stufen können jeweils in einem sehr hohen Reinheitsgrad isoliert werden. Die für die Synthese der Triaden benötigten Spacer können somit problemlos auf diesem Wege erstellt werden.

Syntheseweg 3 (f,g):

Wie bereits beschrieben gelingt die Kondensation der löslichkeitsfördernden Amine in die Anhydridfunktion des Dinitro-Derivats **43** erst nach diversen Versuchen. Daher wird auch der synthetisch weniger günstige Weg über die Reduktion zum Diamin **46** untersucht. Dieser Weg wird von vornherein als synthetisch weniger effizient eingestuft, weil die Verbindung nach der Reduktion zwei in der Kondensationsreaktion ebenfalls reaktionsfähige Amino-Gruppen pro Molekül enthält. Wird für die Amino-Substituenten von **46** die gleiche Reaktivität bei der Kondensationsreaktion angenommen wie für das 1-Hexylheptylamin, so muss dieses im deutlichen Überschuss zugesetzt werden um die Reaktion zu **45** zu fördern anstatt mit sich selbst zu reagieren.

Die Reduktion der Nitrogruppen nach einer Literaturvorschrift von *Peduto et al.*^[117] mit Ammoniumformiat und Palladium auf Aktivkohle kann nicht reproduziert werden. Stattdessen wird aus dem Ansatz trotz längerer Reaktionszeit lediglich das Edukt **43** zurück erhalten. Erst der Einsatz von Wasserstoff führt mit dem Palladium-Katalysator zur Reduktion, wie anhand der gelben Fluoreszenz sowie der DC-Kontrolle erkannt wird. Der Einsatz von DMF/ Methanol als Lösungsmittel bei der Reaktion erweist sich als wenig Vorteilhaft, da die Verbindung nicht ausgefällt werden konnte und das Lösungsmittel schwer zu entfernen ist. Die Reduktion in Ethylacetat als Lösungsmittel führt selbst nach 19 Stunden Reaktionszeit nicht zu einer vollständigen Reduktion. Im EI-Massenspektrum sind neben dem Molekülpeak der vollständig reduzierten Verbindung auch die Molekülpeaks der unvollständig reduzierten Zwischenstufen zu finden. Die Isolierung von **46** erweist sich als schwierig nachdem die Verbindung keine löslichkeitsfördernden Reste aufweist und daher schwerlöslich in den meisten organischen Solventien ist. Durch die Verwendung von DMF kann die Verbindung besser in Lösung gebracht werden, allerdings werden dadurch Nebenreaktionen begünstigt. Beim Abfiltrieren vom Katalysator über Celite und Kieselgur kann ein Farbwechsel von Gelb auf Braun beobachtet werden. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wird ein schwarzer Feststoff erhalten, bei dem es sich um ein Gemisch an Nebenprodukten handelt. Offensichtlich ist die Verbindung instabil und reagiert bei den Versuchen zur Aufreinigung bereitwillig weiter. Neben der schlechten Löslichkeit und der Instabilität der Verbindung führen auch die Überlegungen zu der geringen Effizienz dieser

Syntheseroute dazu dass dieser Weg nicht weiter verfolgt wird. Nachdem **46** nicht als Reinstoff isoliert werden kann, werden auch keine Kondensationsversuche mit 1-Hexylheptylamin durchgeführt.

2.2.2.2 Synthese von 2,10-Diamino-5,13-di(tridecan-7-yl)diisochinolino[5,4-*ab*:5',4'-*hi*]phenazin-4,6,12,14(5*H*,13*H*)-tetraon (**48**)

Die bislang nicht literaturbekannte Verbindung **48** ist sowohl aufgrund ihrer unerwarteten Entstehung als auch aufgrund ihrer optischen Eigenschaften interessant. Die Verwendung als nichtlinearer Spacer mit zwei löslichkeitsfördernden Resten für den Aufbau von Multichromophoren ist vorstellbar. Wie bei der Synthese von **45** beschrieben, können, aufgrund der Beobachtungen bei der Reduktion und Handhabung, Reaktionsbedingungen erarbeitet werden bei denen das Zielmolekül entsteht ohne **48** als Nebenprodukt zu bilden. Die Ermittlung der Reaktionsbedingungen zur gezielten Synthese von **48** aus dem Diamin **45** erweist sich hingegen als komplizierter. *Sakamoto*^[118] beschreibt die metallfreie Kupplung zweier Naphthylimide zum Perylendiimid unter milden Bedingungen mit den Basen 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) und Kalium-*tert*-butanolat. Der von *Sakamoto* postulierte Mechanismus einer basenkatalysierten, nucleophilen Reaktion mit anschließender Oxidation erscheint aus retrosynthetischen Überlegungen für die Bildung der Zielverbindung ebenfalls als schlüssig. Daher werden die Reaktionsbedingungen auf dieses System übertragen. Dabei wird **45** in wenig DMF gelöst und unter Luftausschluss mit dem zehnfachen Überschuss an Kalium-*tert*-butanolat bei 160 °C versetzt. Die Bildung des gewünschten Produktes bleibt selbst nach vier Stunden vollständig aus. Selbst die Zugabe des Dinitro-Derivats **44** zum Ansatz führt nicht zum Erfolg. Die Verwendung des starken Oxidationsmittels *p*-Chloranil in Acetonitril führt ebenfalls nicht zur gewünschten Zielverbindung. Temperatur und eine hohe Konzentration des Edukts haben ebenso keinen Einfluss auf die Reaktion. **45** wird in Substanz bei 180 °C im Ofen geschmolzen. Selbst nach mehreren Stunden wird nur das Edukt zurückgewonnen.

Die Beobachtung, dass die Entstehung von **48** durch polare Medien und Licht begünstigt wird, wird als Ausgangspunkt für weitere synthetische Überlegungen

genommen. Die Synthese des gewünschten Produktes gelingt schließlich unter den in Abbildung 53 dargestellten Bedingungen.

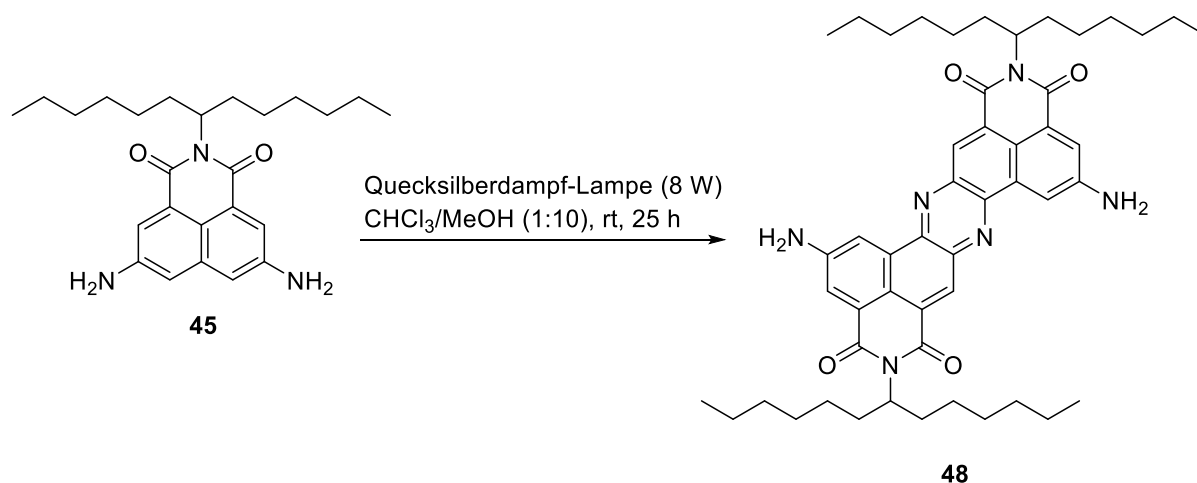


Abb. 53: Darstellung von **48**.

Das Edukt wird 25 Stunden in einem polaren Lösungsmittelgemisch aus Chloroform/ Methanol (1:10) gerührt und mit einer Quecksilberdampf-Lampe bestrahlt. Nach mehrfacher chromatographischer Reinigung wird **48** analysenrein, in Form eines rot-braunen Feststoffs und in einer Ausbeute von 25 % erhalten.

Die Identität der Verbindung wird zweifelsfrei über massenspektrometrische und NMR-spektroskopische Methoden nachgewiesen. Bereits das MALDI-Massenspektrum liefert einen Hinweis darauf, dass es sich bei der Verbindung um ein Dimer aus **45** handelt. Die Verbindung weist bei $m/z = 812$ ungefähr das doppelte Molekulargewicht von **45** auf. Damit sind aber mehrere Substitutionsmuster möglich, die in Abbildung 54 zusammengefasst sind.

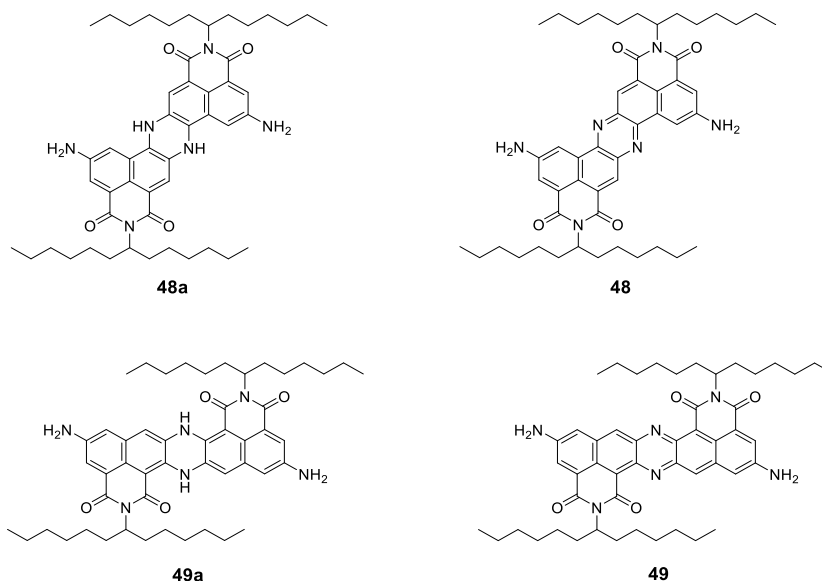


Abb. 54: Mögliche Dimere Strukturen aus **45**.

Anhand des Molekülpeaks aus der hochaufgelösten Massenspektrometrie können die Strukturen **48a** und **49a** ausgeschlossen werden. Die Verbindung kann somit nur in den oxidierten Strukturen **48** oder **49** vorliegen. Eindeutige Anhaltspunkte für die tatsächliche Struktur der Verbindung finden sich in der NMR-Spektroskopie. In Abbildung 55 ist im oberen Teil das zugehörige ^1H -NMR-Spektrum und im unteren Teil eine Detailansicht der aromatischen Signale abgebildet. Die Signale A und C können den zu den Carbonyl-Gruppen nächstgelegenen CH-Gruppen zugeordnet werden und schließen somit das Substitutionsmuster in **49** aus. Diese Signale zeigen in ihrer Form Ähnlichkeit zum Spektrum von **45** (siehe Abb. 50 und 51). Auch hier spalten die Signale der Protonen, in Abhängigkeit zur Lage der C–H- bzw. der Alkyl-Reste der löslichkeitsfördernden Imid-Gruppen, jeweils in zwei breite Singulets auf. Die Signale können über ein 2D-NMR-NOESY-Spektrum den jeweiligen Gruppen zugeordnet werden. Das NOESY-Spektrum zeigt jeweils Kopplungen zwischen den Protonen C mit den aromatischen Protonen B und den Protonen der Amino-Gruppen E, daher müssen sich diese Protonen in räumlicher Nähe zueinander befinden. Die beiden breiten Singulets von C befinden sich bei 8.11 und 8.05 ppm und sind somit gegenüber den vergleichbaren Signalen in **45** nur leicht tieffeldverschoben. Dagegen weisen die beiden breiten Singulets der Protonen von A eine deutliche Tieffeldverschiebung auf und sind bei 8.97 und 8.92 ppm zu finden. Das Signal der aromatischen Protonen B in ortho-Stellung zu den Amino-Gruppen wird als Singulett bei 8.81 ppm beobachtet und ist nur mit einem Substitutionsmuster wie in **48**

vereinbar. Die Amino-Gruppen erzeugen ein breites Singulett E mit einer charakteristischen Form bei 4.51 ppm. Die verbleibenden Signale können den löslichkeitsfördernden Resten zugeordnet werden und zeigen keine Besonderheiten.

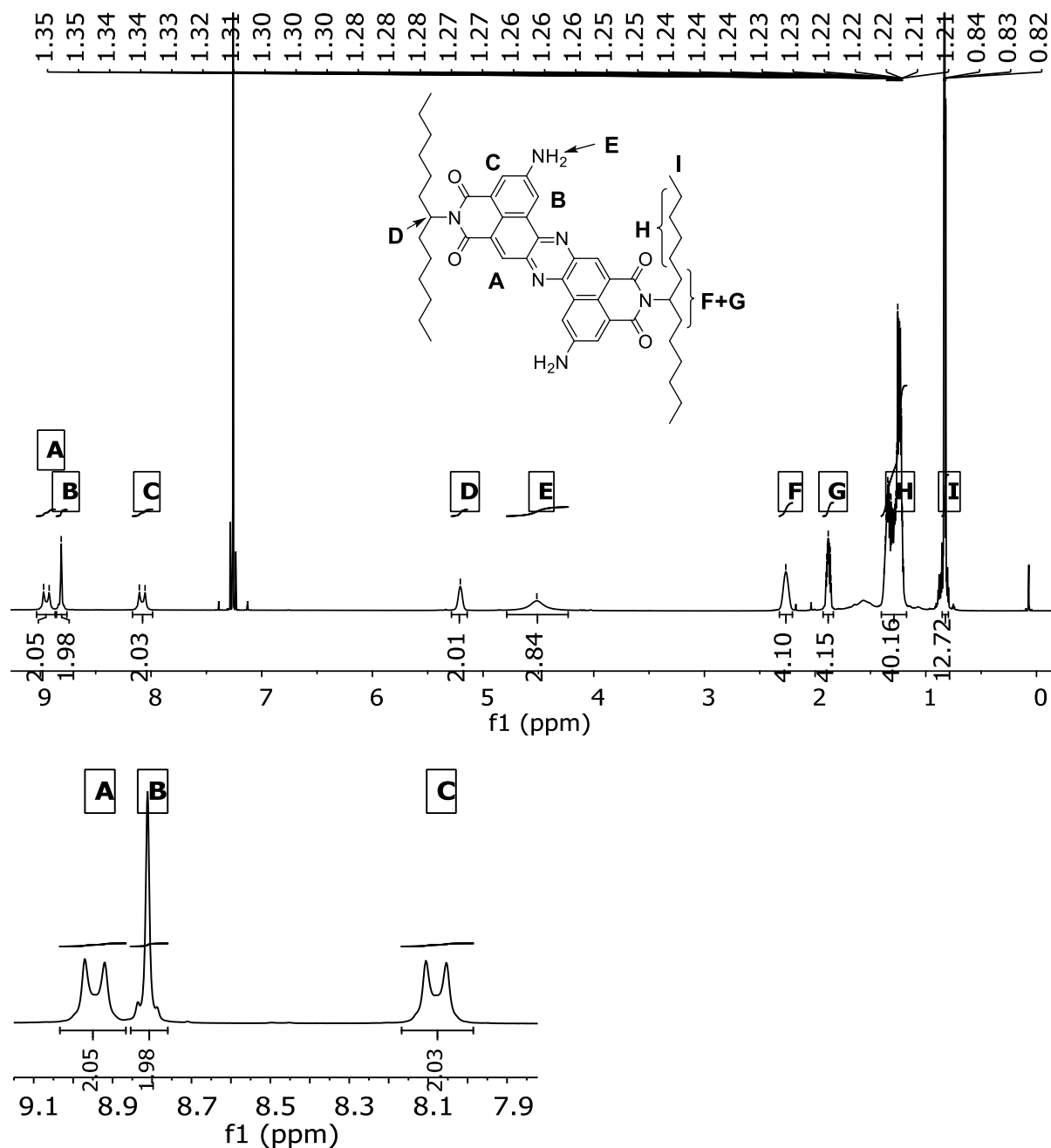


Abb. 55: ^1H -NMR-Spektrum (800MHz) von **48** in CDCl_3 , gesamtes Spektrum (oben), Detailansicht des aromatischen Bereichs (unten).

Im IR-Spektrum von **48** werden die asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungsbanden der Amino-Gruppen bei 3492 und 3373 cm^{-1} in ihrer charakteristischen Form beobachtet.

In Abbildung 56 sind die Absorptions- und Emissionsspektren von **48** und dem monomeren Farbstoff (**45**) abgebildet.

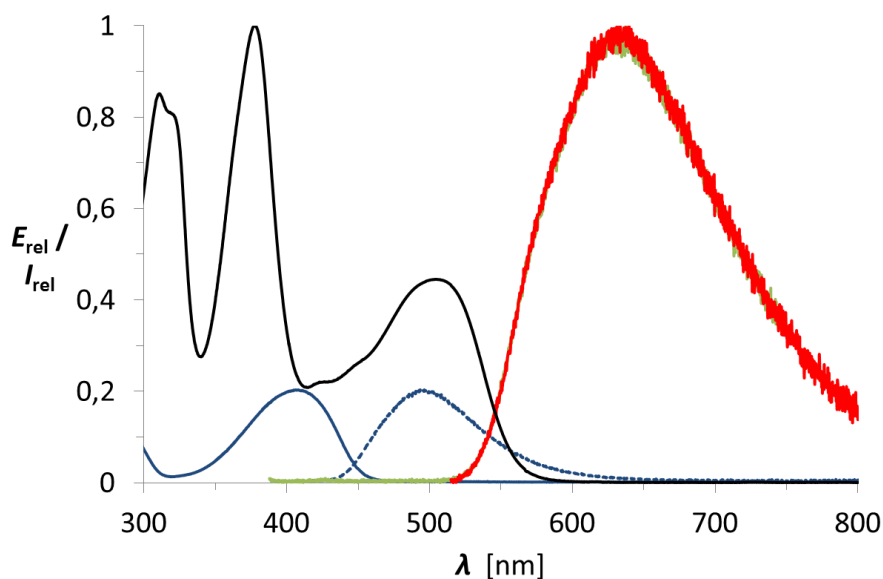


Abb. 56: Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektren (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 505\text{ nm}$; grün, $\lambda_{\text{exc}} = 378\text{ nm}$) von **48** im Vergleich zum Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (blau gestrichelt, $\lambda_{\text{exc}} = 406\text{ nm}$) des monomeren Farbstoffs **45**, alle Spektren aufgenommen in Chloroform.

Die Absorption von **48** zeigt drei Banden bei 311, 378 und 505 nm (schwarzer Graph). Unabhängig von der Anregungswellenlänge wird eine breite Fluoreszenzbande bei 640 nm beobachtet (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 505\text{ nm}$; grün, $\lambda_{\text{exc}} = 378\text{ nm}$), und die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt 17 %. Das aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildete Fluoreszenzanregungsspektrum bestätigt die Lage und Form der Absorptionsbanden. Im Vergleich zu den Absorptions- und Emissionsbanden des monomeren Farbstoffs **45** (blaue Graphen) sind sowohl Absorption wie Emission von **48** bathochrom verschoben. Wegen seiner interessanten optischen Eigenschaften kann **48** möglicherweise die Basis für die Entwicklung weiterer neuartiger Farbstoffe liefern.

2.2.2.3 Synthese der nichtlinearen, Perylen-basierten Triade (51)

Langhals und *Gold* berichteten bereits 1996 von der Triade **8**, bei der eine bathochrome Verschiebung der charakteristischen Perylenbanden und ungewöhnlich hohe Extinktionskoeffizienten beobachtet werden.^[45] Die gewinkelte und die lineare Diade **50m** und **50p** werden im Rahmen derselben Publikation beschrieben und mit **8** verglichen.

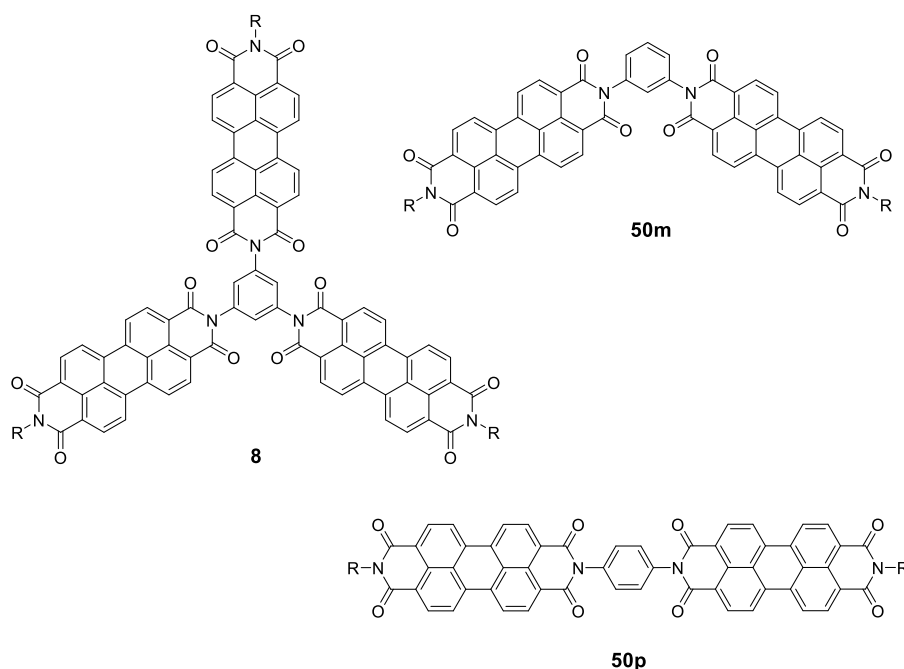


Abb. 57: Vergleichbare literaturbekannte Multichromophore.^[45]

Die Übergangsdipolmomente der Farbstoff-Einheiten bei **8** und **50m** stehen im Winkel von 120° aufeinander, und bei **50p** nehmen sie einen Winkel von 180° ein. Die bathochrome Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande steigt von **50p** auf **50m** zu **8** stetig an. Den gleichen Trend zeigen auch die Absorptivitäten der Verbindungen **50m** und **8**, wenn die Extinktionskoeffizienten auf die Einzelbeiträge pro Farbstoff umgerechnet werden.^[45]

Die gewinkelte und bislang nicht literaturbekannte Triade **51** kann auch als eine Erweiterung von **50m** angesehen werden. Die Winkel der Übergangsmomente bleiben unverändert bei 120°, allerdings wird der Abstand der beiden Perylen-Einheiten verdoppelt, und es wird ein hypsochrom absorbierender Farbstoff mit einem zusätzlichen löslichkeitsfördernden Rest eingeführt. Dadurch sollte **51** eine

bessere Löslichkeit als **50m** aufweisen. Der Vergleich zu den literaturbekannten Multichromophoren soll zeigen, welchen Einfluss die Abstandsvergrößerung zwischen beiden Farbstoff-Einheiten auf die Lage der Absorptions- und Emissionsbanden und auf die Absorptivität hat. Die Naphthylimid-Einheit sollte in diesem System bei Energieübertragungen die Funktion des Donors übernehmen. Die Farbstoffe in der Triade sind über stabile Imid-Bindungen verbunden und bilden ein A-D-A-System aus. Nachdem beide Amino-Gruppen des Spacers **45** in Imid-Bindungen überführt werden, ist zu erwarten, dass die Absorptionsbanden des Donors in der Triade mehr Ähnlichkeiten zur Absorption von unsubstituiertem Naphthyl-Imid (**41**) zeigen, als zum Ausgangsfarbstoff. Eine geringfügige bathochrome Verschiebung aufgrund der elektronegativeren Imid-Gruppen ist möglich. Daher ist zu erwarten, dass das Überlappungsintegral zwischen der Donor-Emissionsbande und der Akzeptor-Absorptionsbande gering ausfallen wird. Zusätzlich überwiegt bei Naphthyl-Imiden die strahlungslose Desaktivierung, und sie besitzen dementsprechend im Allgemeinen nur geringe Fluoreszenzquantenausbeuten ($\Phi = 0.06$).^[96-98] Demzufolge soll untersucht werden, ob und mit welcher Rate ein Resonanzenergietransfer des Donors auf die beiden Akzeptoren erfolgt. Eine niedrige Fluoreszenzquantenausbeute beim Donor führt nicht zwangsweise zu niedrigen Quantenausbeuten in Multichromophoren.^[106,109,119] Erfolgt der Resonanz-Energietransfer schneller als die strahlungslose Desaktivierung, können sogar Quantenausbeuten von 100 % erzielt werden.

Der Trichromophor wird anhand des in Abbildung 58 dargestellten Syntheschemas hergestellt.

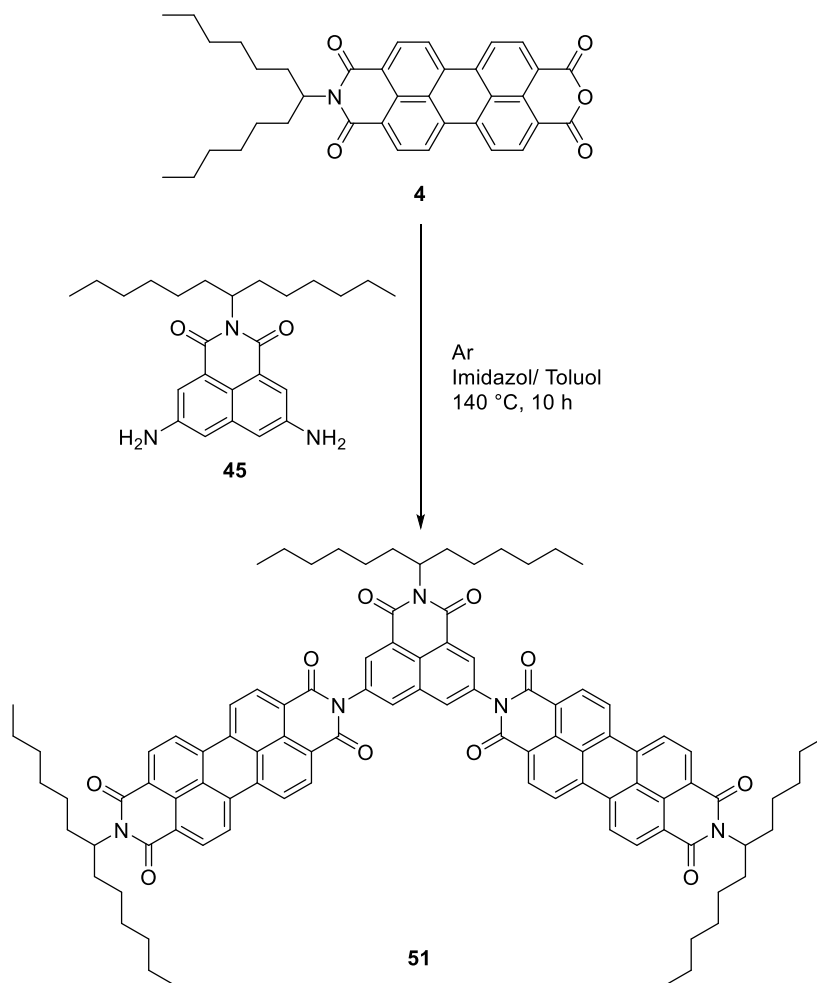


Abb. 58: Darstellung von **51**.

Um Nebenreaktionen zu vermeiden, wird die Reaktion unter striktem Luftausschluss in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. Bezogen auf die Kupplungskomponente (**45**) wird **4** in 2.2 Äquivalenten in einem Gemisch aus Imidazol und Toluol vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Diese Methode ist vorteilhaft, weil das an die Reaktionskolbenwände sublimierende Imidazol durch das Toluol wieder in den Ansatz zurückgeführt wird. **45** wird in Toluol gelöst und im Argon-Gegenstrom langsam zum Ansatz getropft, um einen lokalen Überschuss an **4** zu erzeugen. Der Reaktionsfortgang wird über Dünnschichtchromatographie verfolgt. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch. Zunächst wird mit Chloroform auf basischem Aluminiumoxid nicht umgesetztes MIMA (**4**) in einer Säule mit einer schnellen Durchflussrate grob abgetrennt. Das Produkt wird als erste orange Bande aufgefangen, muss aber erneut über Kieselgel mit Chloroform gereinigt werden.

Das bislang nicht literaturbekannte **51** wird elementanalysenrein in einer Ausbeute von 32 % als rotes Pulver mit einer ausgeprägten roten Festkörperfluoreszenz erhalten. Im Festkörper wird die Fluoreszenz bei vielen Perylen-Farbstoffen aufgrund von Aggregatbildung gelöscht. Die intensive Festkörperfluoreszenz der Triade deutet auf eine geringere Aggregationstendenz hin, die vermutlich auf die Molekülgeometrie zurückzuführen ist. In Lösung hat **51** eine orange Farbe und zeigt bei Anregung durch eine UV-Lampe eine starke orange Fluoreszenz.

Die Struktur des Trichromophors **51** kann mit Hilfe von NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Methoden (MALDI und FAB) zweifelsfrei belegt werden. Trotz des hohen Molekulargewichtes der Verbindung kann der Molekülpeak in der hochaufgelösten Massenspektrometrie (FAB) nachgewiesen werden. Die NMR-Spektren müssen auch bei dieser Triade in deuteriertem Tetrachlorethan aufgenommen werden, da sich in Chloroform, trotz der Einwaage von geringsten Mengen, Signalverbreiterungen zeigen. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Signale der aromatischen Protonen beider Farbstoff-Einheiten ein stichhaltiger Beleg für das Entstehen der Verbindung (Abb. 59, unten).

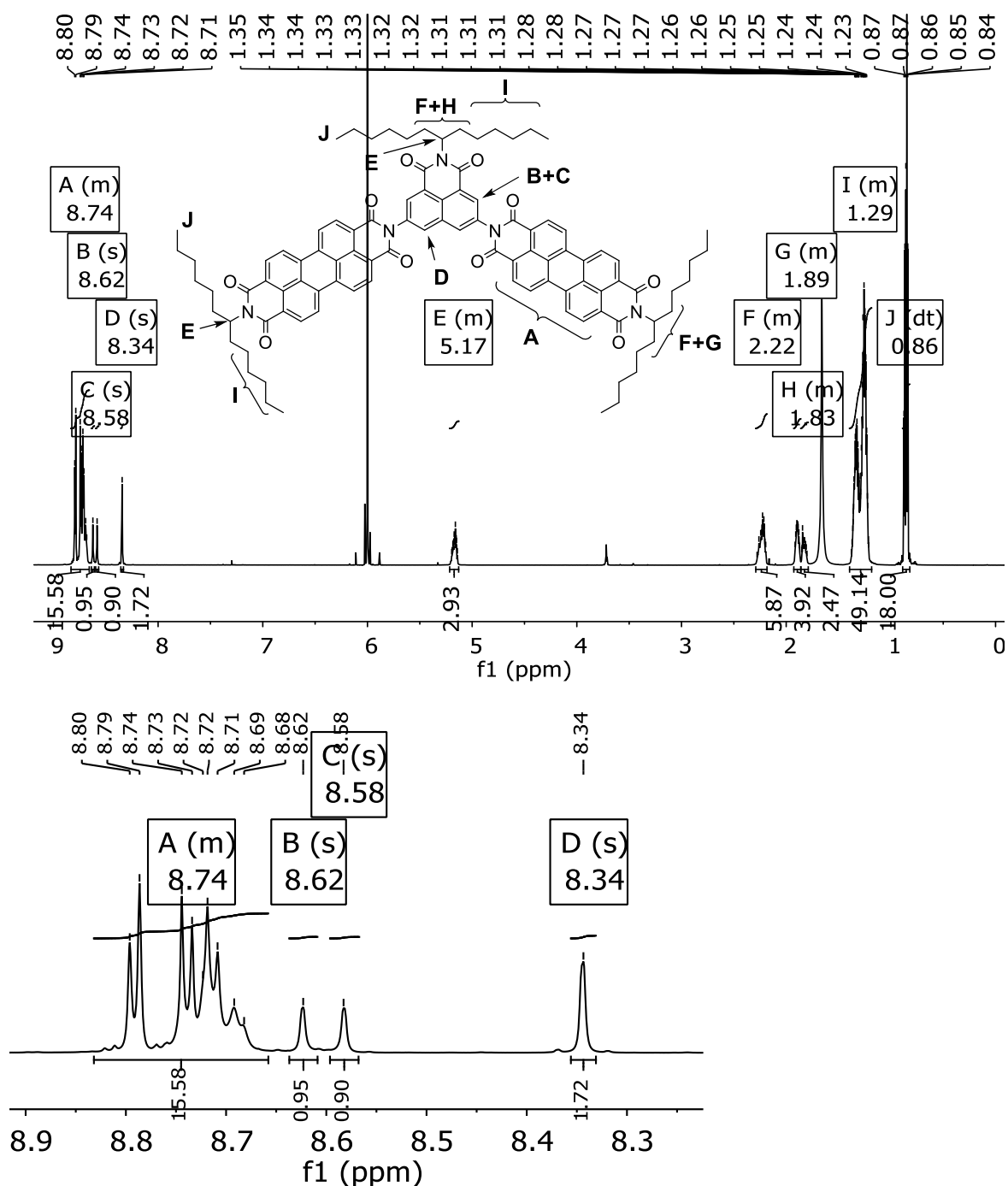


Abb. 59: ^1H -NMR-Spektrum (800 MHz) von **51** in Tetrachlorethan- d_2 , gesamtes Spektrum (oben), Detailansicht der aromatischen Protonen (unten).

Die 16 Wasserstoffe der Perylen-Einheiten ergeben das Multipllett A im Bereich von 8.83–8.66 ppm. Die Protonen der Naphthalin-Komponente B und C, die sich in direkter Nachbarschaft zu den Carbonyl-Gruppen befinden, spalten jeweils in ein breites Singulett bei 8.62 und bei 8.58 ppm auf. Die Unterscheidbarkeit der beiden

Protonen geht auf die Lage des *sec*-Alkylrests zurück, wie bereits bei Verbindung **45** im Kapitel 2.2.2.1 beschrieben. Dadurch ändert sich die Umgebung der beiden Carbonyl-Gruppen, die durch ihre Nähe zu den Protonen B und C einen Einfluss auf deren chemische Verschiebungen ausüben. Ein weiterer Beweis dafür, dass die beiden Signale auf die Orientierung des löslichkeitsfördernden Rests zurückgehen, und nicht etwa auf eine unsymmetrische Substitution, ist das Signal der beiden verbleibenden Naphthyl-Protonen, welches bei 8.34 ppm als breites Singulett D gefunden wird. Diese beiden Protonen würden bei einer unsymmetrischen Substitution ebenfalls in zwei Signale aufspalten. Die Carbonyl-Gruppen wiederum sind von diesen Protonen zu weit entfernt, um eine Aufspaltung zu bewirken. Die Verbreiterung des Signals ist auf eine Kopplung zu den beiden Protonen B und C zurückzuführen. Die für die Hexylheptyl-Reste der Farbstoff-Einheiten charakteristischen Signale beweisen ebenfalls die Bildung der Triade. Die Signale der *sec*-Alkylreste der Perylen- und der Naphthalin-Komponenten überlagern sich größtenteils. Lediglich an den Signalen der β -CH₂- und der Methyl-Gruppen sind sie unterscheidbar. Dabei sind anstatt von zwei β -CH₂-Multipletts insgesamt drei Multipletts (F, G und H) mit Integralen von jeweils sechs, vier und zwei Protonen zu finden. Die beiden Tripletts der endständigen Methyl-Gruppen sind in Abbildung 59 oben aus Gründen der Übersichtlichkeit unter J zusammengefasst. Die Methyl-Gruppen der Perylen-Einheiten ergeben ein Triplet bei 0.85 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J(\text{H,H}) = 7.1 \text{ Hz}$. Das Triplet der Methyl-Gruppen der Naphthalin-Einheit wird bei 0.87 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J(\text{H,H}) = 6.9 \text{ Hz}$ beobachtet.

Die Absorptions- und Emissionsspektren von **51** und der Vergleichsfarbstoffe sind in Abbildung 60 abgebildet. Die Absorptionsspektren werden entsprechend der Extinktionskoeffizienten der Farbstoffe dargestellt, im Interesse der besseren Übersichtlichkeit werden die Emissionsbanden ebenfalls auf diese Werte normiert angegeben (gestrichelte Graphen).

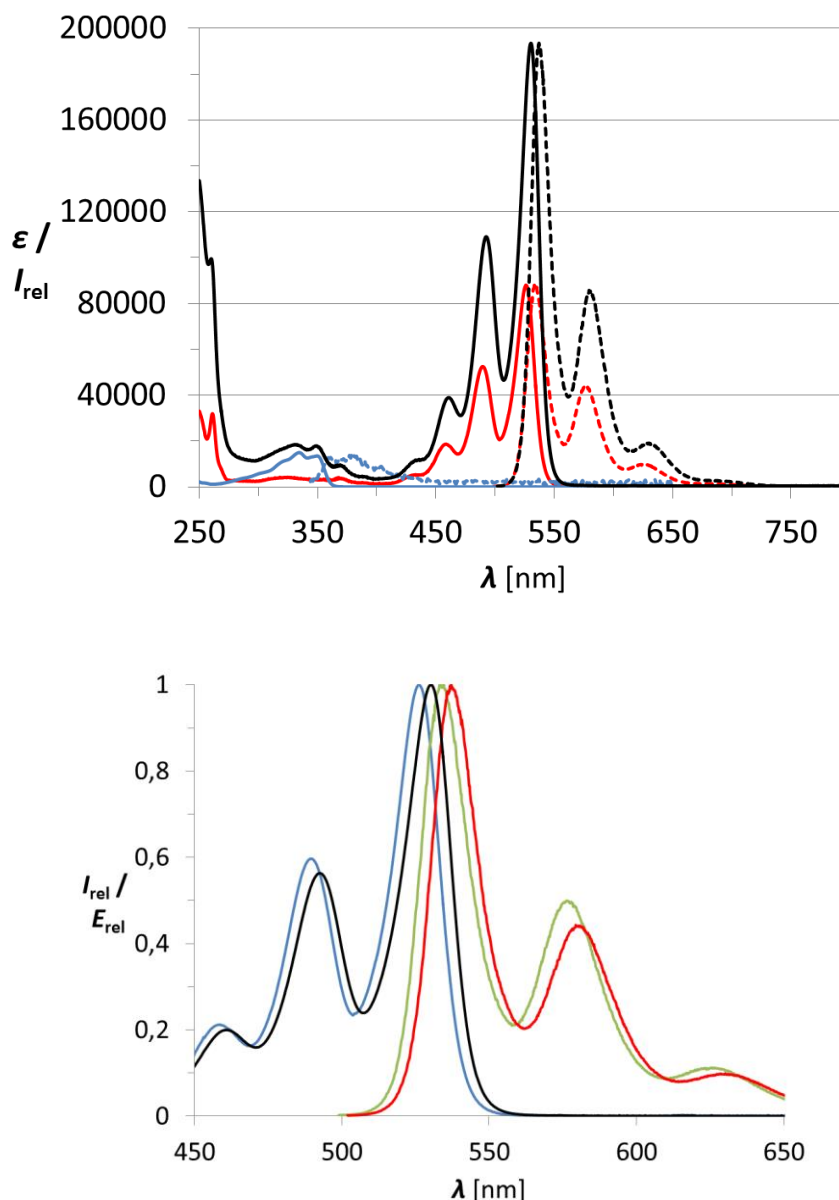


Abb. 60: Oben: Absorptionsspektren mit entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten (durchgezogene Kurven) und Fluoreszenzspektren (gestrichelt, genormt auf ϵ) von **41** (blau), **S-13** (rot) und **51** (schwarz) jeweils in Chloroform; Unten: Detailansicht der genormten Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{exc} = 492$ nm) von **51** und Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (grün, $\lambda_{exc} = 490$ nm) von **S-13**.

Das Absorptionsspektrum setzt sich additiv aus den Absorptionen der Einzelchromophore zusammen. Neben den bathochrom verschobenen Perylen-Banden bei 461, 492 und 530 nm sind bei 331 und 349 nm die Banden des Naphthyl-Spacers zu erkennen. Die längstwellige Absorptionsbande des Perylen-Anteils liegt bei 530 nm und hat einen Extinktionskoeffizienten von $193400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Damit ist diese Bande um 4 nm bathochrom zur Absorption vom

Vergleichsfarbstoff **S-13** verschoben und erreicht eine Extinktion, die den doppelten Wert von $88000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ deutlich übersteigt. Die vom Naphthylimid-Spacer verursachte Zunahme in der Absorption ist, bezogen auf die Absorption der Perylen-Einheiten, vergleichsweise gering, entspricht aber der Addition der Extinktionskoeffizienten der Ausgangsfarbstoffe. Die Absorption des Spacers befindet sich im spektralen Bereich von unsubstituierten Naphthyl-Imiden (Abb. 60 Oben, blaue Kurve) und zeigt auch deren Bandenstruktur. Unabhängig von der Anregungswellenlänge wird nur die Fluoreszenz des Akzeptors bei 537, 579 und 630 nm detektiert. Diese ist ebenfalls bathochrom zum Vergleichsfarbstoff **S-13** verschoben. Die Fluoreszenzquantenausbeuten von **51** zeigen eine Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge. Erfolgt die Anregung direkt beim Akzeptor bei 492 nm, wird eine Quantenausbeute von 93 % gemessen. Wird im Absorptionsbereich des Donors bei 331 oder 349 nm angeregt, so wird in beiden Fällen eine Quantenausbeute von 75 % beobachtet. Damit ist gesichert, dass ein Energietransfer vom Donor auf die Akzeptoren stattfindet. Die Übertragung konkurriert aber mit strahlungslosen Desaktivierungsprozessen und erfolgt somit nicht vollständig. Der Energietransfer vom Spacer auf die Perylen-Einheiten wird auch durch das Fluoreszenzanregungsspektrum bestätigt. Das Anregungsspektrum bei einer Emissionswellenlänge von 579 nm ist mit dem gemessenen Absorptionsspektrum identisch.

Die bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden deuten auf konstruktive Excitonenwechselwirkungen hin.^[33] Die Steigerung der Extinktion lässt auf einen konstruktiven Antennen-Effekt schließen, der durch die effektive Verlängerung des Chromophors zustande kommt.^[33] Im Vergleich zu den literaturbekannten Verbindungen **8** und **50m** kommt es bei **51** offensichtlich trotz der Vergrößerung des Abstandes nicht zu einer Abschwächung der Wechselwirkungen. Trotz der Verdopplung des Abstandes zwischen den Übergangsdipolmomenten beider Perylen-Einheiten sind, im Vergleich zu den literaturbekannten Multichromophoren, die optischen Eigenschaften einander ähnlich. Die längstwelligsten Absorptionsbanden zeigen ähnliche bathochrome Verschiebungen (siehe Tabelle 2). Die Emissionsbanden von **51** scheinen im Vergleich stärker bathochrom verschoben zu sein und von der Verschiebung der Banden eher der Triade **8** zu entsprechen, als den beiden Diaden. **51** übertrifft mit einem

Extinktionskoeffizienten von $193000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ die Extinktion der Diade **50m**. Werden die Extinktionskoeffizienten auf die Einzelbeiträge der Chromophor-Einheiten korrigiert, befindet sich die Einzelchromophor-Extinktion in **51** sogar zwischen denen der Triade **8** und der Diade **50m**.

Tabelle 2: Gegenüberstellung der Absorptions- und Emissionsmaxima und der Extinktionskoeffizienten von **51** zu den Literaturbeispielen.

Verbindung	Abs λ_{max} [nm]	ϵ [$\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	$\epsilon/\text{Chromophor}$ [$\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	Fluo λ_{max} [nm]
S-13	526	88000	88000	535
8	530	299000	99700	538
50m	529	189700	94800	534
50p	528	–	–	531
51	530	193400	96700	537

*) Werte für **8**, **50m** und **50p** entnommen aus Lit.^[45]

2.2.2.4 Synthese der nichtlinearen, Benzoperylen-basierten Triade (**54**)

Benzoperylen-triscarboximide ermöglichen aufgrund ihres besonderen Aufbaus die Synthese von multichromophoren Systemen mit interessanten Eigenschaften. Die Funktionalisierung am Fünfring-Imid, orthogonal zum Übergangsdipolmoment, ermöglicht es, den Chromophor in einer festen Anordnung zu fixieren und die daraus resultierenden optischen Effekte zu untersuchen. *Langhals* und *Hofer*^[47] haben bei Triaden mit der Struktur von **53** (Abb. 61) die Möglichkeit diskutiert, diese als Bausteine für Metamaterialien zu verwenden. Durch die parallele Anordnung beider Übergangsmomente wird eine elektronische Kopplung beider Chromophore erwartet, die ein orthogonal dazu stehendes magnetisches Moment erzeugt.

Ein Beispiel einer solchen Anordnung ist die von *Hofer*^[47,112] entwickelte Triade **9**, bei der ein kurzwellig absorbierender Naphthyldiimid-Chromophor zwei Benzoperylen-Einheiten mit parallel zueinander ausgerichteten Übergangsmomenten verbrückt. Es kann eine deutliche Überhöhung des molaren Extinktionskoeffizienten im kurzwelligen Anteil der Absorption beobachtet werden, während im langwelligen Bereich über 400 nm ein geringerer Extinktionskoeffizient als erwartet gefunden wird. Daher scheint sich in diesem Bereich ein destruktiver Excitoneneffekt auf die

Absorption auszuwirken.^[47] Die scharfe und stark überhöhte Absorptionsbande bei 382 nm wird wiederum einem konstruktiven Excitoneneffekt zugesprochen. Gleichzeitig sind derart scharfe Resonanzen auch für Metamaterialien charakteristisch.^[47]

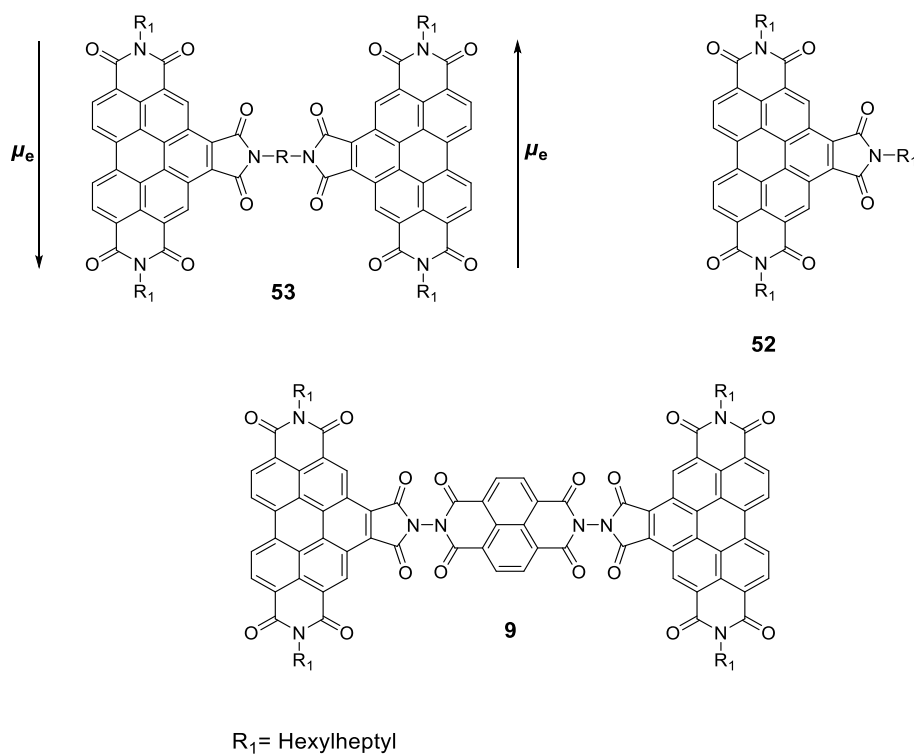


Abb. 61: Literaturbekannte Multichromophore auf der Basis von Benzoperylentrismiden.

Die aus dem Spacer **45** konstruierte Triade sollte, aus sterischen Gründen, zwei zueinander parallel angeordnete Benzoperylen-Einheiten, analog zu **53**, aufweisen. Der symmetrische Trichromophor (**54**) wird nach der bereits bewährten Synthesestrategie analog zu Trichromophor (**51**) hergestellt (siehe Abbildung 62).

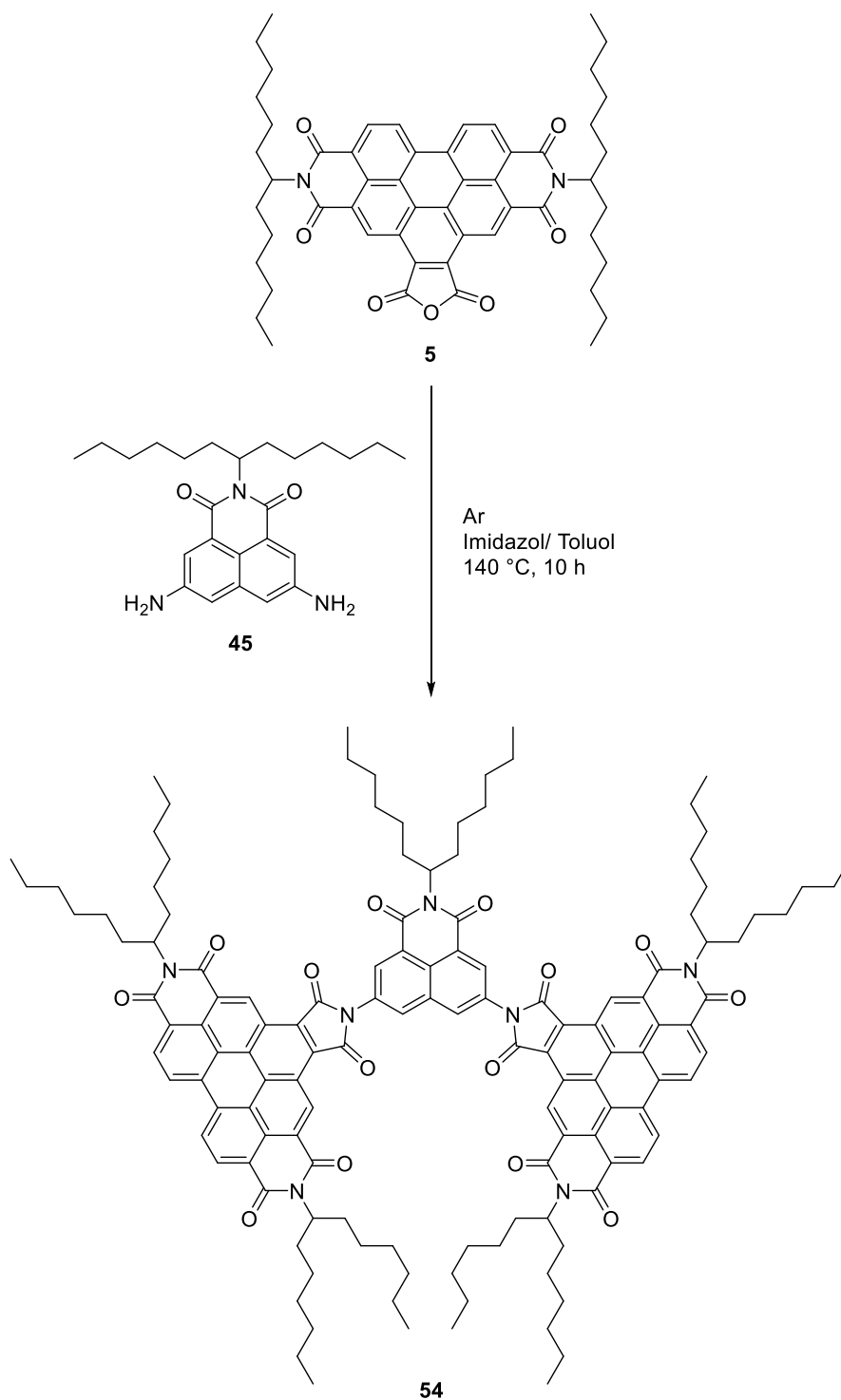


Abb. 62: Darstellung von **54**.

Benzoperylen (**5**) wird unter Argon in einem siedenden Gemisch aus Imidazol und Toluol vorgelegt. Das Diamin (**45**) wird in Toluol gelöst und langsam zur Reaktionslösung zugegeben, um trotz des sparsamen Einsatzes von 2.2 Äquivalenten an **5** einen lokalen Überschuss zu erzeugen. Nach der Aufarbeitung

wird das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform gereinigt. Das Produkt wird als zweite gelbe Bande mit einer gelben Fluoreszenz aufgefangen und liegt bereits nach einem Reinigungsdurchgang über eine Chromatographiesäule als Reinstoff vor. Die bislang nicht literaturbekannte Triade **54** wird elementanalysenrein in einer Ausbeute von 42 % als oranges Pulver erhalten und zeigt bei Anregung mit einer UV-Lampe eine intensive orange Festkörperfluoreszenz. Bei vielen Perylen-Farbstoffen ist die Bildung von Aggregaten für die Löschung der Fluoreszenz im Festkörper verantwortlich. Daher kann auch bei dieser Verbindung die intensive Festkörperfluoreszenz als Anzeichen einer geringeren Wechselwirkung im Kristall gedeutet werden. In Lösung hat **54** eine gelbe Farbe und zeigt eine gelbe Fluoreszenz.

Die Identität der Verbindung kann sowohl über NMR-spektroskopische als auch über massenspektrometrische Methoden nachgewiesen werden. Im MALDI-Massenspektrum werden, neben dem Molekülpeak, auch die Peaks der Zersetzungsprodukte nach der Abspaltung von einem und von zwei *sec*-Alkylresten bei $m/z = 1885.9$ und 1703.9 gefunden. Der Nachweis der Verbindung über hochaufgelöste Massenspektroskopie erweist sich wegen des hohen Molekulargewichtes ($MW = 2071.706 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) als schwierig. In keiner der zur Verfügung stehenden hochauflösenden Massenspektrometriemethoden (DEI, FAB, ESI) kann der gesuchte Molekülpeak nachgewiesen werden.

Obwohl **54** eine gute Löslichkeit in Chloroform aufweist, werden für die NMR-Spektroskopie lediglich 2 mg der Substanz eingewogen, um eine Aggregation zu vermeiden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt trotz dessen, gerade im aromatischen Bereich, stark verbreiterte Signale. Die Integrale der Protonen entsprechen den zu erwartenden Intensitäten für die Verbindung, erlauben allerdings keine genauere Interpretation. Daher wird für die Aufnahme der NMR-Spektren auf deuteriertes Tetrachlorethan ausgewichen. Dieses Lösungsmittel scheint gerade bei Multichromophoren eine gegenüber Chloroform deutlich bessere Löslichkeit zu vermitteln und führt zu deutlich besser interpretierbaren Spektren (siehe Abb. 63).

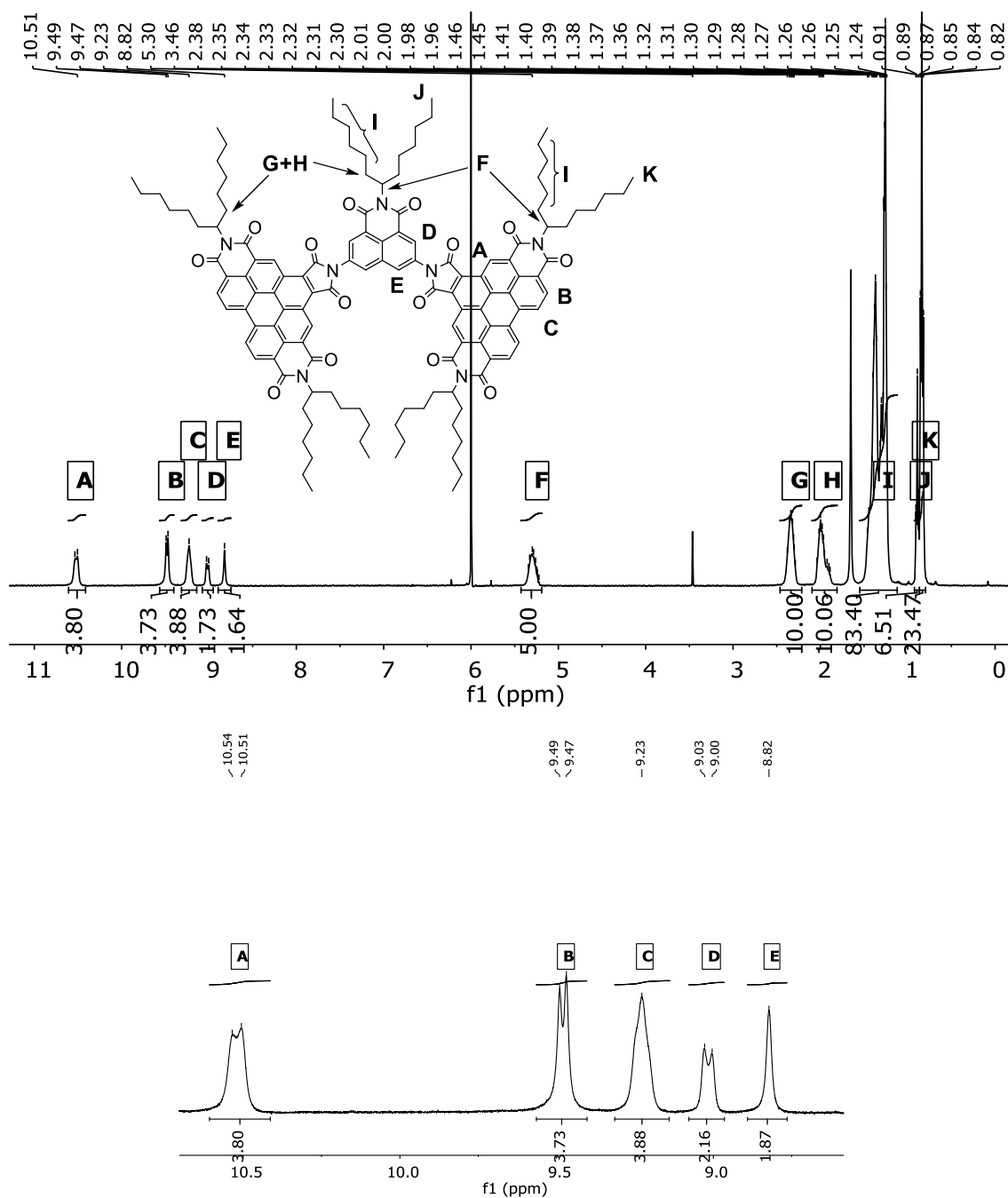


Abb. 63: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) von **54** in Tetrachlorethan- d_2 , gesamtes Spektrum (oben), Detailansicht der aromatischen Protonen (unten).

Das isolierte, zwischen den beiden Carbonyl-Gruppen des Benzoperylen liegende, aromatische Proton A spaltet wegen der Lage der löslichkeitsfördernden Alkylreste in zwei breite Singulettts auf (vgl. Diskussion zu **45** in Kap. 2.2.2.1) die im tiefen Feld bei 10.54 und 10.51 ppm gefunden werden. Die sich auf der gegenüberliegenden Seite befindenden Protonen B der Benzoperylene werden als Dublett bei 9.48 ppm mit einer Kopplungskonstante von 8.6 Hz beobachtet. Die Protonen der *Bay-Region* des

Benzoperylens C erscheinen im Spektrum als ein Multiplett bei 9.23 ppm. Die Form des Signals erinnert zunächst an ein breites Singulett. Bei genauerer Analyse zeigt sich aber eine unregelmäßige Form, die auf Schultern hindeutet, wodurch die Interpretation als ein Multiplett mit verbreiterten Banden als treffender erscheint. Auch bei der Naphthalin-Brücke spaltet das Signal der zu den Carbonyl-Gruppen benachbart liegenden Protonen in Position D, wegen der Ausrichtung der Alkylreste, zu zwei breiten Singulett bei 9.03 und 9.00 ppm auf. Die aromatischen Protonensignale der verbrückenden Naphthalin-Komponente werden in **54** bei tieferem Feld beobachtet als bei dem Trichromophor (**51**) aus dem letzten Kapitel. Die Protonen der 4,5-Positionen zeigen ebenfalls eine Tieffeldverschiebung und ergeben ein breites Singulett E bei 8.82 ppm. Die Signale der fünf Hexylheptyl-Reste fallen größtenteils zusammen. Nur an den beiden Triplett der Methyl-Gruppen lässt sich feststellen, dass das Molekül zwei unterscheidbare Imid-Funktionalitäten aufweist. Die Methyl-Gruppen des Naphthyl-Imids J werden als Triplett bei 0.89 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J(\text{H,H}) = 6.7 \text{ Hz}$ beobachtet, während das Triplett der Benzoperylen-ständigen CH_3 -Gruppen K bei 0.84 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J(\text{H,H}) = 7.0 \text{ Hz}$ gefunden wird.

In Abbildung 64 oben sind die UV/Vis- (schwarz, durchgezogene Kurve) und Fluoreszenz-Spektren (schwarz, gestrichelt) von **54** und von Vergleichsfarbstoffen abgebildet. Die hellblauen Kurven zeigen Absorption und Emission des Naphthylimids (**41**), die roten Graphen stammen von dem symmetrisch mit 1-Hexylheptyl-Resten substituierten Benzoperylentrisimid (**52**). Die Emission der Farbstoffe ist aus Gründen der Übersichtlichkeit jeweils auf die Extinktionskoeffizienten der Absorption genormt.

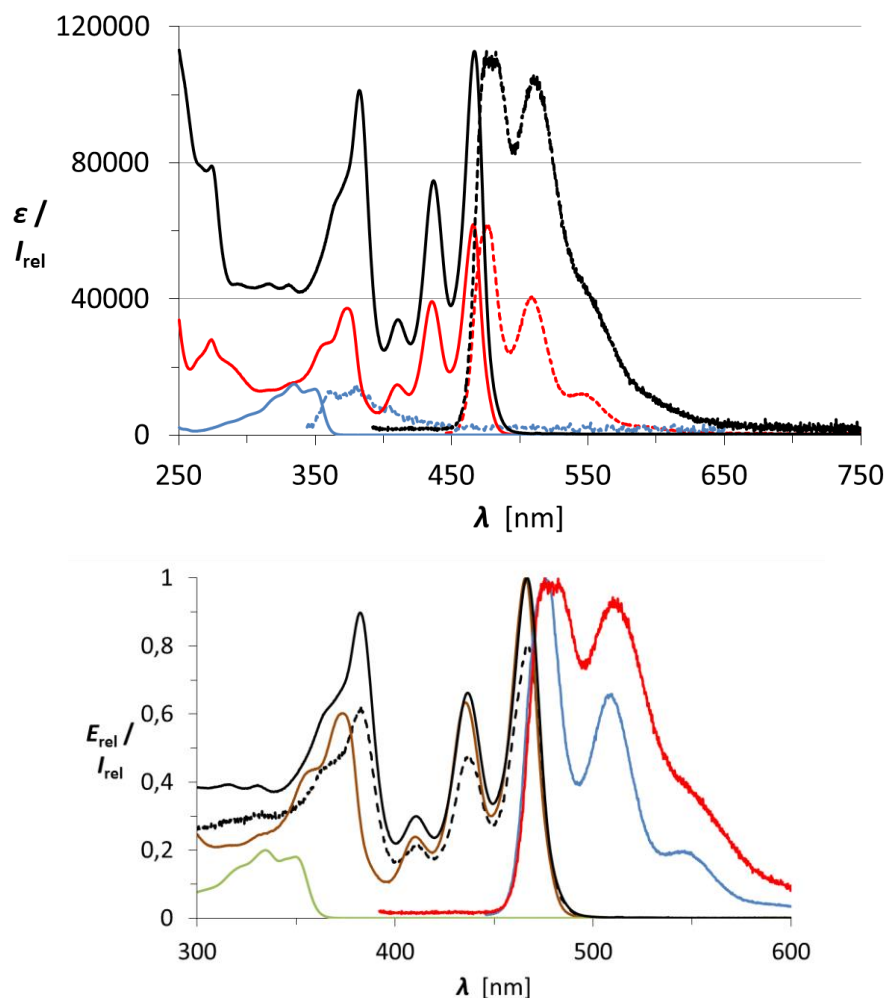


Abb. 64: Oben: Absorptionsspektren mit entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten (durchgezogene Kurven) und Fluoreszenzspektren (gestrichelt, genormt auf ϵ) von **41** (blau), **52** (rot) und **54** (schwarz) jeweils in Chloroform; Unten: Detailansicht des genormten Absorptions- (schwarz), Fluoreszenzspektrums (rot, $\lambda_{exc} = 382$ nm) und Fluoreszenz-anregungsspektrums (schwarz gestrichelt, $\lambda_{em} = 511$ nm) von **54** und Absorptions- (braun) und Fluoreszenzspektrums (blau, $\lambda_{exc} = 436$ nm) von **52** und des Absorptionsspektrums von **41** (grün).

Im kurzwelligen Bereich bis 400 nm zeigt **54** eine verhältnismäßig starke Absorption über den gesamten Bereich. Die Absorptionsbanden unterscheiden sich in diesem Bereich erheblich vom Vergleichsfarbstoff **52**. Deutlicher sind die Verhältnisse in dem genormten Spektrum (Abb. 64 unten) zu erkennen. Die Absorption der Triade bei 382 nm ist, im Vergleich zu **52**, um 9 nm bathochrom verschoben und weist eine scharfe Bande mit einem Extinktionskoeffizienten von $101200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ auf. Es kommt bei dieser Bande, wie bei Triade **9**, zu einem konstruktiven Excitoneneffekt.^[33] In Tabelle 3 werden die optischen Eigenschaften der Farbstoffe gegenübergestellt.

Im Bereich über 400 nm stimmen die Lagen der Absorptionsbanden gut mit denen des Vergleichsfarbstoffs **52** überein. Die intensivste Absorptionsbande befindet sich bei 467 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $112700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert ist niedriger als die doppelte Extinktion des Bezugsfarbstoffs **52** mit $61900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pro Chromophor-Einheit bei dieser Wellenlänge.^[120] Bei **54** kommt es in diesem Bereich zu einem destruktiven Antenneneffekt, möglicherweise aufgrund der *H*-Anordnung der beiden Chromophor-Einheiten.^[33,47] Der Beitrag des Spacers zur Absorption ist hier nicht so eindeutig zu erkennen wie in Triade **51**. Aus einem Vergleich der Spektren beider Verbindungen wird die Absorptionsbande bei 331 nm zumindest teilweise auf den Beitrag des Spacers zurückgeführt.

Die Fluoreszenz von **54** zeigt ebenfalls Auffälligkeiten. Die für die Fluoreszenz der Benzoperylene typischen, strukturierten Banden sind zwar noch zu erkennen, weisen aber deutliche Verbreiterungen auf. Auch die Intensitätsverteilung der Emissionsbanden weicht von der des Bezugsfarbstoffs ab. Unabhängig von der Anregungswellenlänge wird nur die Fluoreszenz der Akzeptoren mit einer Quantenausbeute von 20 % beobachtet. Eine Eigenfluoreszenz des Spacers wird, selbst nach einer Anregung bei 316 oder 331 nm, nicht beobachtet. Ein weiterer Beweis für die Energieübertragung vom Spacer auf die Akzeptoren findet sich in den Fluoreszenzanregungsspektren. Diese zeigen eine mit dem Absorptionsspektrum identische Bandenstruktur (Abb. 64 unten). Die Anregungsspektren bei den Emissionswellenlängen 482 und 511 nm sind miteinander deckungsgleich.

Tabelle 3: Vergleich der optischen Eigenschaften von Triade **54** mit den literaturbekannten Bezugsfarbstoffen **52**^[120] und **9**^[47,112].

	UV/Vis λ_{max} (ϵ) [nm] ($[\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$)	Fluoreszenz λ_{max} (I_{rel}) [nm]	Φ
52	373 (37200), 410 (14800), 436 (39300), 466 (61900)	476 (1.00), 509 (0.58)	0.15
9	363 (66600), 382 (124400), 410 (30100), 436 (73000), 466 (105000)	489 (0.99), 505 nm (1.00)	0.19
54	316 (44500), 331 (44300), 382 (101200), 411 (33900), 437 (74700), 467 (112700)	482 (1.00), 511 (0.94)	0.20

Mehr Informationen zu den optischen Eigenschaften von **54** werden aus zusätzlichen Messungen von Absorptions- und Emissionsspektren in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polaritäten erhalten. Die Spektren von **54** in Chloroform werden als willkürlicher Fixpunkt gewählt und zur Orientierung in den entsprechenden Spektren abgebildet (Abb. 65–67). Die Triade ist weder in reinem DMF noch in reinem *n*-Heptan löslich. Daher werden diesen Lösungsmitteln jeweils gleiche Anteile an Chloroform zugesetzt. In der stärker polaren Lösung aus CHCl_3/DMF (Abb. 65, links) zeigt die Absorption bei 382 nm eine Bandenverbreiterung und wird zur intensivsten Bande. Die Fluoreszenzbanden sind, im Vergleich zur Emission in reinem Chloroform, bathochrom verschoben.

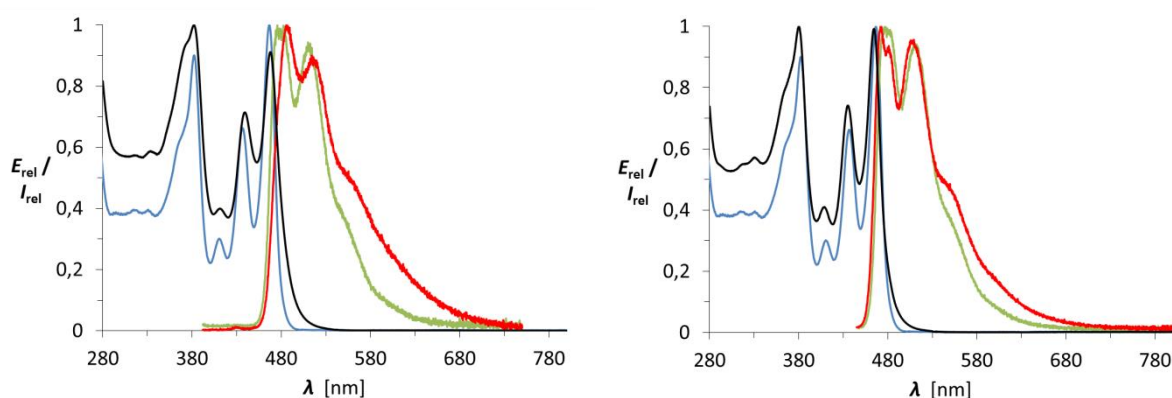


Abb. 65: Beide Seiten: Absorption (blau) und Emission (grün) von **54** in Chloroform; Links: Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 382 \text{ nm}$) von **54** in CHCl_3/DMF (1:1); Rechts: Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 435 \text{ nm}$) von **54** in $\text{CHCl}_3/\text{n-Heptan}$ (1:1).

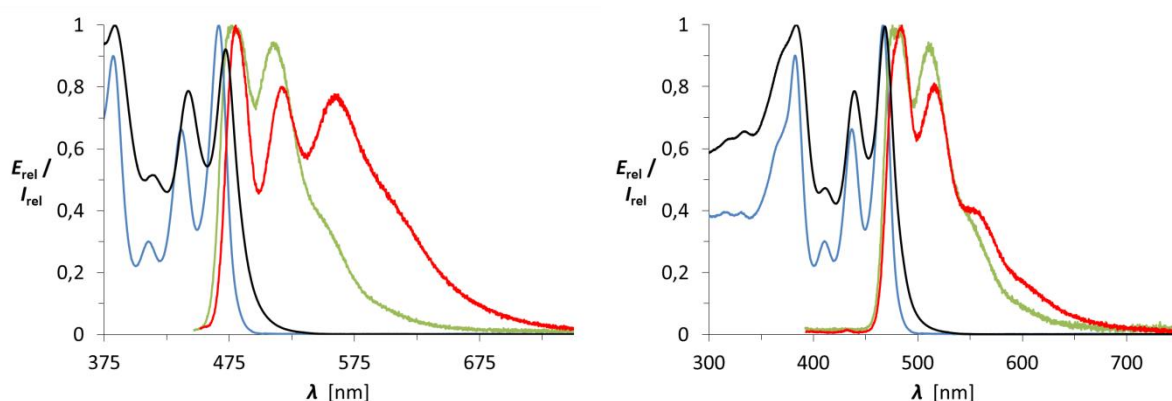


Abb. 66: Beide Seiten: Absorption (blau) und Emission (grün) von **54** in Chloroform; Links: Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 442 \text{ nm}$) von **54** in CS_2 ; Rechts: Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 383 \text{ nm}$) von **54** in Toluol.

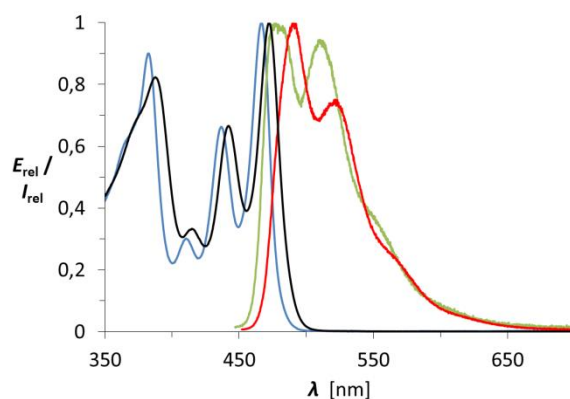


Abb. 67: Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 442 \text{ nm}$) von **54** in Zimtsäureethylester Absorption (blau) und Emission (grün) von **54** in Chloroform.

In der weniger polaren Lösung aus CHCl_3 / *n*-Heptan (Abb. 65, rechte Seite) besitzen die Absorptionsbanden bei 380 und bei 464 nm beinahe die gleiche Intensität. Die Intensität der Bande bei 380 nm ist geringfügig höher, und auch hier kann eine Verbreiterung dieser Bande beobachtet werden. Sowohl die Absorptions- als auch die Fluoreszenzbanden sind geringfügig hypsochrom verschoben. Die intensivste Emissionsbande zeigt eine interessante Struktur. Sie scheint in zwei Banden bei 473 und 481 nm aufzuspalten.

In Abbildung 66 sind auf der linken Seite die Spektren in Schwefelkohlenstoff abgebildet. Aufgrund der Selbstabsorption des Lösungsmittels kann das UV/Vis-Spektrum erst ab einer Wellenlänge von 375 nm gemessen werden. Die Absorption der Triade weist, neben einer Bandenverbreiterung, eine bathochrome Verschiebung auf. Auch in diesem Lösungsmittel wird die Absorption bei 384 nm zur intensivsten Bande. Eine besonders ungewöhnliche Bandenstruktur zeigt die Emission von **54** in CS_2 . Die dritte Emissionsbande, die in den meisten Fluoreszenzspektren aus anderen Lösungsmitteln lediglich als eine breite Schulter erscheint, hat in Schwefelkohlenstoff beinahe die gleiche Intensität wie die zweite Fluoreszenzbande. Bezogen auf die Messungen in Chloroform, ist die Fluoreszenz von **54** in CS_2 geringfügig bathochrom verschoben.

Im aromatisch, unpolaren Toluol wird die breite Absorptionsbande bei 383 nm gegenüber den langwelligeren Absorptionsbanden überhöht und wird somit zur intensivsten Absorption im Spektrum (Abb. 66, rechte Seite). Die Fluoreszenzbanden sind bathochrom verschoben und besser strukturiert im Vergleich zur Messung in Chloroform.

Die Spektren in Zimtsäureethylester können wegen der Eigenabsorption erst ab einer Wellenlänge von 350 nm gemessen werden. Zusätzlich tritt bei 413 nm eine geringe Eigenfluoreszenz des Lösungsmittels auf, wenn bei 388 nm angeregt wird. Dies wurde in einer unabhängigen Messung ohne Farbstoff überprüft und bestätigt. Sowohl die Absorption als auch die Emission von **54** sind in diesem viskosen Lösungsmittel deutlich bathochrom zu den Spektren in Chloroform verschoben. Die intensivste Absorptionsbande ist die Bande bei 472 nm. Die überhöhte Bande bei 388 nm besitzt die zweitintensivste Absorption und ist gegenüber den langwelligeren Banden deutlich verbreitert.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 4 zusammengefasst. In allen Messungen war die kürzestwellige Absorptionsbande der Benzoperylentrisimid-Einheiten (380–388 nm) überhöht. Dieser Befund entsteht aus dem Vergleich der Bandenstruktur von **54** mit dem Bezugsfarbstoff **52**.

Tabelle 4: Absorptions- und Emissionsmaxima von **54** in Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen unterschiedlicher polarität.

LM	UV/Vis λ_{\max} (E_{rel}) [nm]	Fluoreszenz λ_{\max} (I_{rel}) [nm]
CHCl ₃	316.4 (0.39), 330.6 (0.39), 382.2 (0.90), 410.6 (0.30), 436.6 (0.66), 466.8 (1.00)	482.5 (1.00), 510.7 (0.94)
CHCl ₃ / DMF (1:1)	315.8 (0.57), 333.4 (0.59), 382.4 (1.00), 411.0 (0.40), 439.4 (0.71), 467.8 (0.91)	485.7 (1.00), 514.0 (0.90)
CHCl ₃ / <i>n</i> -Heptan (1:1)	318.6 (0.55), 330.2 (0.57), 380.0 (1.00), 409.0 (0.41), 435.2 (0.74), 464.4 (0.99)	472.7 (1.00), 481.0 (0.94), 509.2 (0.96)
CS ₂	384.0 (1.00), 413.8 (0.51), 442.2 (0.79), 472.0 (0.92)	480.1 (1.00), 517.2 (0.80), 558.9 (0.78)
Toluol	320.8 (0.63), 334.4 (0.66), 382.6 (1.00), 411.2 (0.47), 439.2 (0.78), 468.2 (0.99)	484.5 (1.00), 515.5 (0.80), 549.0 (0.41)
Zimtsäure- ethylester	387.6 (0.82), 414.6 (0.33), 442.0 (0.66), 472.2 (1.00)	490.7 (1.00), 521.8 (0.75)

2.2.3 Lineare Trichromophore Systeme mit kurzweiliger Absorption

Die von Jona^[46] synthetisierten Intensivfarbstoffe mit den Strukturen **7** und **55** werden als Vorlage für die im Nachfolgenden behandelten, über N–N-Einfachbindungen direktverknüpften, linearen Multichromophoren verwendet. Für die linearen Multichromophore, die mit 2,3,4,5-Tetramethylphenyl-Spacern verknüpft sind, dient die Diade **56**^[109,121] als Vorlage. Die sterisch anspruchsvollen Methylgruppen dieses Spacers erschweren die Aggregation zwischen den ausgedehnten, aromatischen Systemen. Aus diesem Grund ist der 2,3,4,5-Tetramethylphenyl-Spacer, insbesondere bei der Synthese größerer multichromophorer Systeme, unsubstituierten Phenyl-Spacern überlegen.

Die Steigerung der Absorption im kurzweiligen Spektralbereich wird durch die Einführung von Naphthylidiimid-Einheiten erreicht. Die Verknüpfung der Einheiten erfolgt über stabile Imid-Bindungen. Ziel der Synthesen sind lineare, symmetrisch angeordnete Triaden.

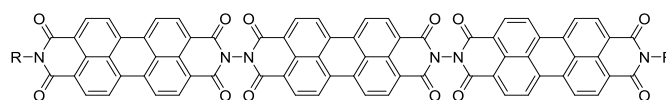
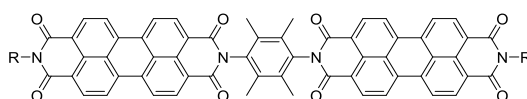
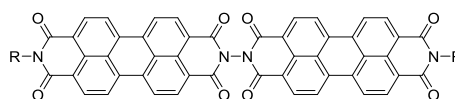
**7****56****55**R = *sec*-Alkyl

Abb. 68: In der Fachliteratur bereits bekannte, lineare Multichromophore.^[46,109,121]

2.2.3.1 Synthese eines linearen Trichromophors mit zwei Akzeptoreinheiten

In den Multichromophoren **7** und **55** sind die Chromophor-Einheiten direkt über N–N-Einfachbindungen miteinander verknüpft. Die starken Excitonenwechselwirkungen in diesen Systemen sind auf die kurzen Abstände zwischen den Chromophoren zurückzuführen, da deren Interaktion auf diese Weise maximiert wird.^[46]

Die in diesem Kapitel beschriebene Zielverbindung **58** ist im Wesentlichen vergleichbar mit der Triade **7**. Der entscheidende Unterschied besteht darin, dass die mittlere Perylen-Einheit durch eine Naphthyldiimid-Einheit ersetzt wird. Dadurch wird ein symmetrisches A-D-A-System geschaffen, bei dem eine Energieübertragung vom Naphthyldiimid-Donor auf die Perylendiimid-Akzeptoren erwartet wird.

Der lineare Trichromophor **58** wird anhand der in Abbildung 69 dargestellten Synthesestrategie hergestellt.

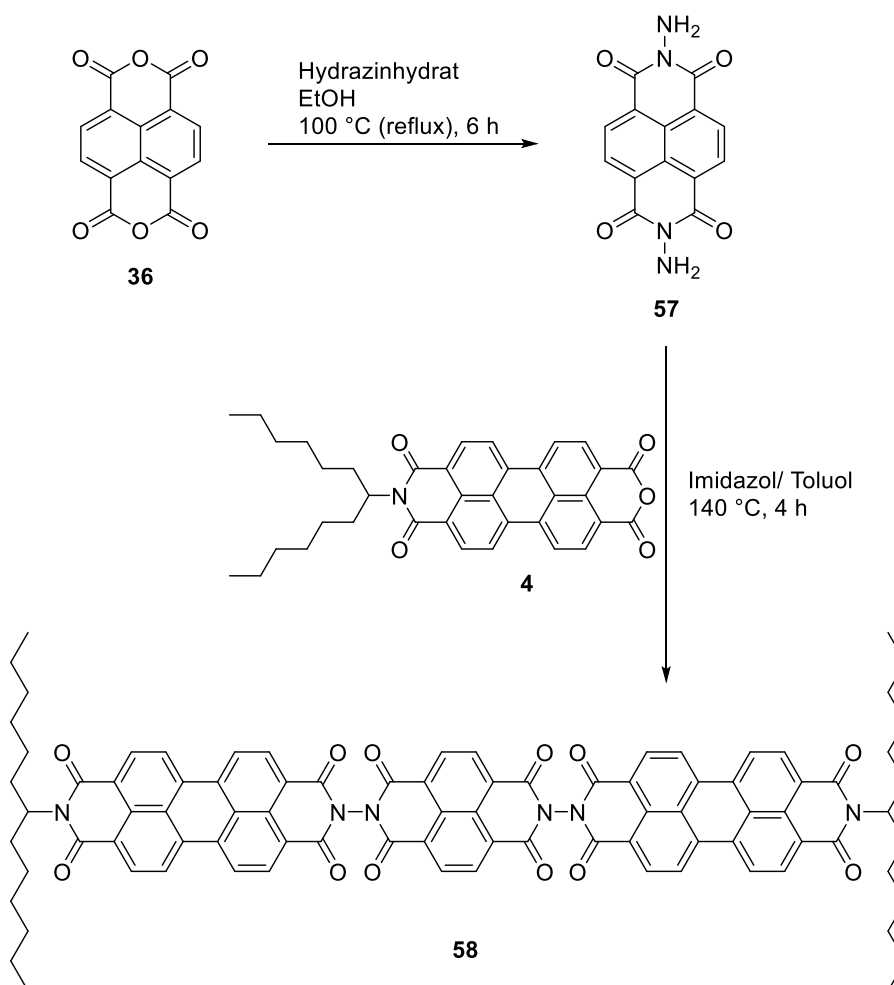


Abb. 69: Darstellung von **58**.

Die Kupplungskomponente (**57**) wird ausgehend von Naphthylbisanhydrid **36** mit einem zehnfachen Überschuss Hydrazinhydrat in siedendem Ethanol hergestellt. **57** wird in einer Ausbeute von 84 % als brauner Feststoff erhalten. Die Identität der Verbindung wird über hochaufgelöste Massenspektrometrie gesichert. Die Kupplungskomponente **57** wird, ohne weitere Aufreinigung, mit 2.2 Äquivalenten MIMA (**4**) in einem Gemisch aus Imidazol und Toluol zum Trichromophor **58** umgesetzt. Die Reinigung der Substanz erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel. Zunächst wird mit Chloroform ein grober Reinigungsschritt durchgeführt. Die Isolierung der Reinsubstanz wird durch den Einsatz von einem weniger polaren Gemisch aus Chloroform/ Isohexan (3:1) erreicht. Das bislang nicht literaturbekannte **58** wird in elementanalysenreiner Form und in einer Ausbeute von 37 % als rotes Pulver isoliert.

Die Struktur des linearen Trichromophors **58** wird mittels NMR-spektroskopischer und massenspektrometrischer Analysemethoden zweifelsfrei belegt. Neben dem Nachweis des Molekülpeaks in den niederaufgelösten Massenspektren (MALDI und FAB) wird der Molekülpeak des einfach protonierten Produkts im hochaufgelösten Massespektrum (FAB) gefunden.

Der Farbstoff besitzt zwei löslichkeitsfördernde Reste und zeigt in Chloroform zwar eine gute Löslichkeit, aber für gut interpretierbare ¹H-NMR-Spektren ist auch in diesem Fall, wie bereits bei den anderen Multichromophoren, die Verwendung von deuteriertem Tetrachlorethan notwendig. Charakteristisch für die Verbindung sind neben den Signalen der Hexylheptyl-Reste vor allem die aromatischen Signale der beiden Farbstoff-Einheiten (siehe Abb. 70).

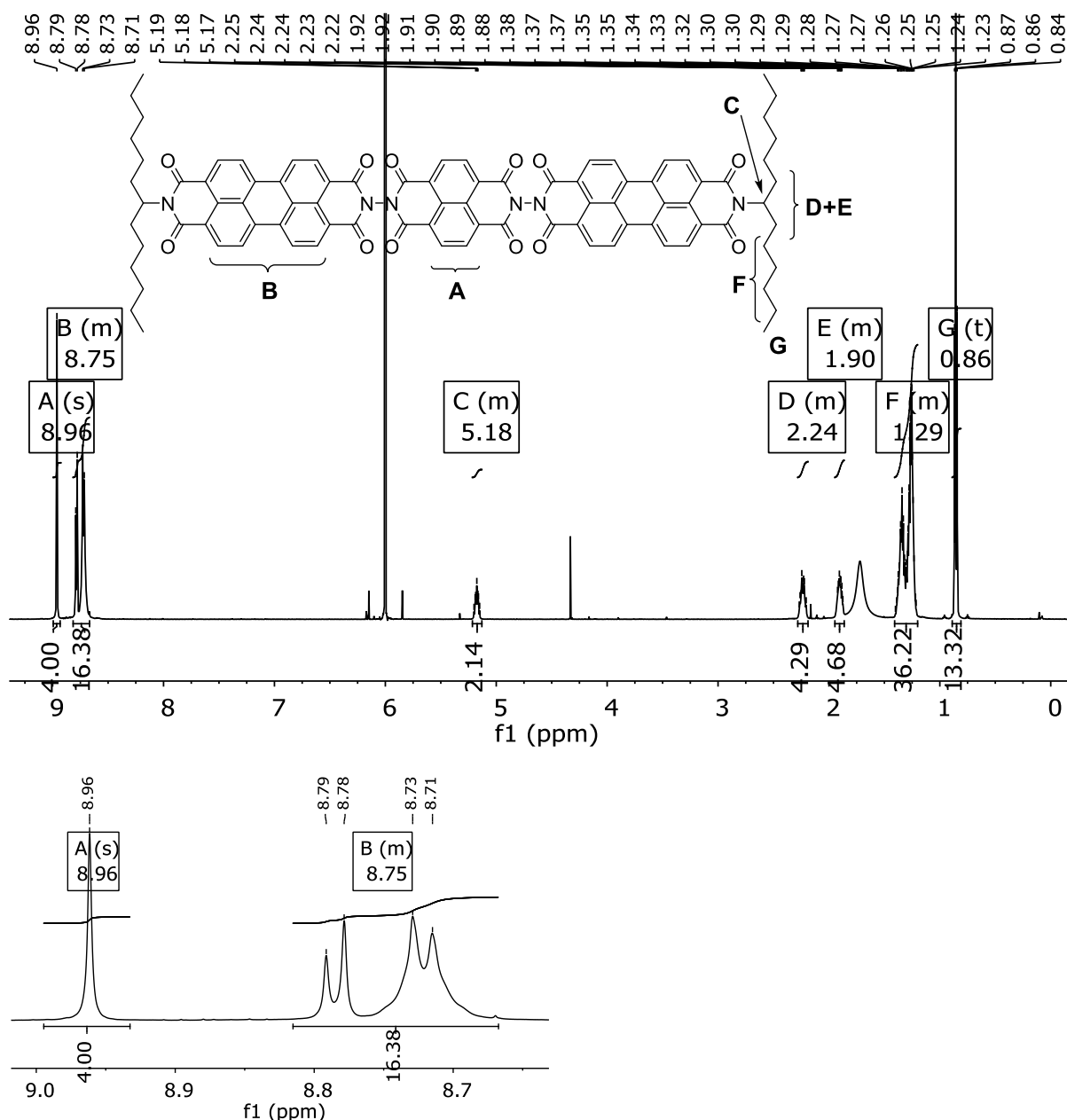


Abb. 70: ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz) von **58** in Tetrachlorethan- d_2 , gesamtes Spektrum (oben), Detailansicht der aromatischen Protonen (unten).

Die vier aromatischen Protonen A der Naphthyl-Einheit ergeben ein Singulett bei 8.96 ppm während die 16 Wasserstoffe B der Perylen-Einheiten in ein Multipllett zwischen 8.80–8.68 ppm aufspalten.

Die UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektren von **58** in Chloroform sind in Abbildung 71 dargestellt. Die Spektren von den Vergleichsfarbstoffen **S-13-NDI** (2,7-Di(tridecan-7-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraon, blaue Kurve) und **S-13** (rote Graphen) sind zum Vergleich ebenfalls entsprechend ihrer Extinktionskoeffizienten in Abbildung 71 (Oben) dargestellt. Das Absorptionsspektrum von **58** setzt sich additiv

aus den Absorptionen der Einzelchromophore zusammen. Im kurzwelligen Bereich des Spektrums sind die für die Naphthyl-Einheit charakteristischen drei Absorptionsbanden bei 339, 356 und 375 nm zu finden, während die Absorption der Perylen-Einheiten bei 461, 493 und 530 nm beobachtet wird. Im oberen Spektrum ist die hypsochrome Verschiebung der kurzwelligen Absorptionsbanden von **58** gegenüber dem Vergleichsfarbstoff (**S-13-NDI**), einem Naphthyldiimid mit 1-Hexylheptyl-Resten, deutlich zu erkennen. Die Bande bei 375 nm ist um 7 nm hypsochrom gegenüber der entsprechenden Bande bei **S-13-NDI** verschoben. Die langwelligen Absorptionsbanden von **58** weisen hingegen zu **S-13** eine bathochrome Verschiebung auf, wie sich anhand der genormten Darstellung von Abbildung 71 (unten) gut erkennen lässt. Die längstwellige Absorptionsbande bei 530 nm ist um 4 nm bathochrom verschoben. Der Extinktionskoeffizient der längstwelligen Naphthalinbande bei 375 nm mit $37800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ist, nach der Berücksichtigung der Beiträge der Perylen-Einheiten in diesem Spektralbereich, leicht überhöht. Die stärkste Überhöhung des Extinktionskoeffizienten wird bei der längstwelligen Absorptionsbande der Perylen-Einheiten bei 530 nm mit $194300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ gefunden. Dieser Extinktionskoeffizient übersteigt den doppelten Wert des Vergleichsfarbstoffs **S-13** mit jeweils $88000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ deutlich.

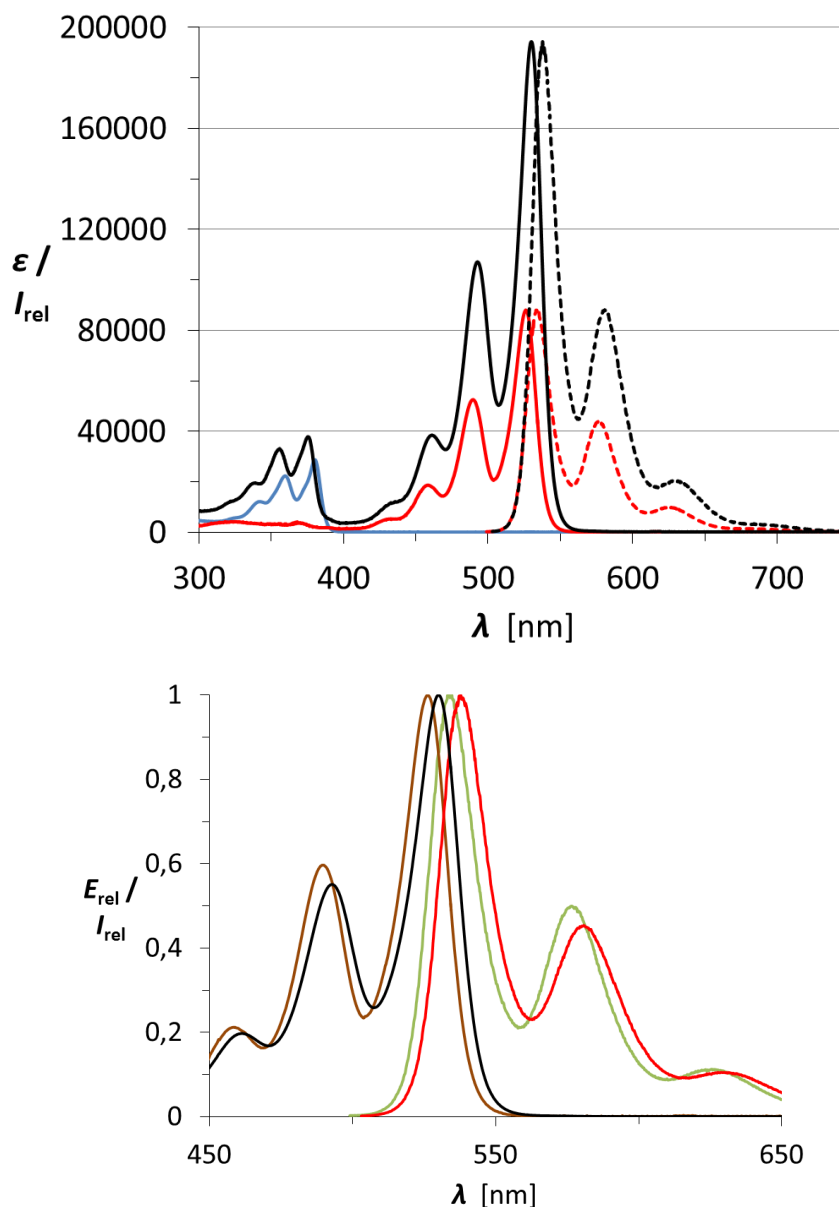


Abb. 71: Oben: Absorptionsspektren mit entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten (durchgezogene Kurven) und Fluoreszenzspektren (gestrichelt, genormt auf ϵ) von **S-13** (rot), **58** (schwarz) und dem Absorptionsspektrum von **S-13-NDI** (2,7-Di(tridecan-7-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraon, blau) jeweils in Chloroform; Unten: Detailansicht der genormten Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektren (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 493$ nm) von **58** und Absorptions- (braun) und Fluoreszenzspektren (grün, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm) von **S-13**.

Unabhängig von der Anregungswellenlänge wird lediglich die Fluoreszenz der als Akzeptor fungierenden Perylen-Einheiten detektiert. Die Fluoreszenz der Naphthyl-Einheit wird nicht beobachtet. Die Fluoreszenzbanden von **58** befinden sich bei 538, 581 und 629 nm und sind ebenfalls geringfügig bathochrom zum Vergleichsfarbstoff verschoben. Die Fluoreszenzanregungsspektren sind mit dem Absorptionsspektrum

identisch und bestätigen somit die Energieübertragung vom Donor auf die Akzeptoren. Die Energieübertragung scheint in Konkurrenz mit der strahlungslosen Desaktivierung zu stehen. Wird die Triade im Anregungsbereich des Akzeptors bei 493 nm angeregt, so wird eine Fluoreszenzquantenausbeute von 90 % gefunden. Erfolgt die Anregung bei 356 nm im Bereich des Donors, wird eine Quantenausbeute von 73 % beobachtet. Die üblicherweise niedrige Quantenausbeute von Naphthyldiimiden (0.2–3.5 %)^[101-103] beeinträchtigt die Emission von **58** offensichtlich nicht. Die Energieübertragung scheint somit schneller zu erfolgen, als es zu einer effizienten Desaktivierung kommen kann.^[106]

Die bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden deuten auf konstruktive Excitonenwechselwirkungen hin.^[33] Die Steigerung der Extinktion lässt auf einen konstruktiven Antennen-Effekt schließen, der durch die effektive Verlängerung des Chromophors zustande kommt.^[33] Allerdings sind bei **58** diese Effekte nicht so stark ausgeprägt wie bei den literaturbekannten, linearen Multichromophoren **7** und **55**.^[46] Der Vergleich erfolgt anhand der Lage und der Intensität der längstwelligsten Absorptionsbande, da die Effekte hier am stärksten ausgeprägt sind. Für die Diade **55** wird die bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande auf 535 nm und ein Extinktionskoeffizient von $241800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ beschrieben, bei der Triade **7** ist diese Bande sogar noch stärker bathochrom auf 538 nm verschoben und besitzt einen Extinktionskoeffizienten von $416900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Demgegenüber erreicht **58** für diese Bande lediglich einen Extinktionskoeffizienten von $194300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und diese ist mit ihrer Lage bei 530 nm auch nicht so stark verschoben wie die vergleichbaren Banden von **7** und **55**. Trotz der direkten Verknüpfung der einzelnen Chromophor-Einheiten über N–N-Einfachbindungen wird, durch die Einführung der Naphthyl-Einheit in **58**, effektiv der Abstand zwischen den beiden identischen Perylen-Chromophoren erhöht. Durch die Vergrößerung des Abstandes dieser Chromophore scheint auch die Intensität der Excitonenwechselwirkungen abzunehmen. Die optischen Eigenschaften von **58** zeigen dementsprechend mehr Ähnlichkeit mit der durch den Tetramethylphenyl-Spacer getrennten Diade **56**, deren längstwellige Absorptionsbande ebenfalls auf 529 nm verschoben ist und einen erhöhten Extinktionskoeffizienten von $187400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ aufweist.^[109]

2.2.3.2 Synthese eines linearen Trichromophors mit zwei Donoreinheiten

Bei Verbindung **58**, die im vorangegangenen Kapitel behandelt wird, handelt es sich um ein A-D-A-System. Der umgekehrte Fall, ein System mit zwei Donor-Einheiten, ist sowohl im Hinblick auf einen Vergleich, als auch im Hinblick auf die optischen Eigenschaften von großem Interesse. Dementsprechend soll eine symmetrische, lineare D-A-D-Triade synthetisiert werden.

Wie bereits in Kapitel 2.2.1.2 dargestellt wurde, konnte die wichtige Zwischenstufe Naphthalintetracarbonsäure-monoimidmonoanhydrid (**38**) nicht dargestellt werden. In der Synthesestrategie muss daher ein indirekter Weg zur Triade **61** eingeschlagen werden (siehe Abb. 72).

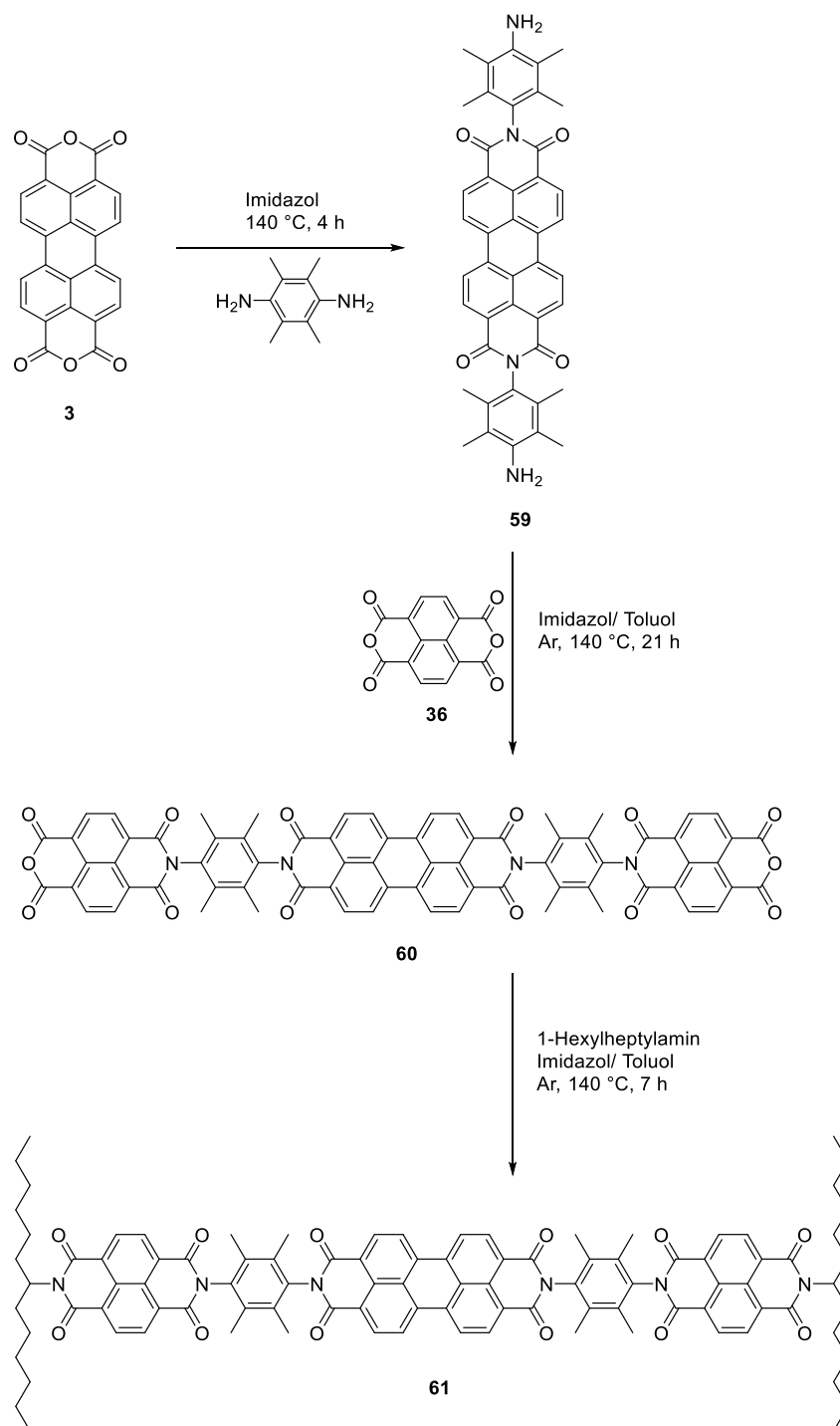


Abb. 72: Darstellung von Triade **61**.

Bei diesem Syntheseweg soll das schwerlösliche Anhydrid **36** mit einer kopplungsfähigen Perylen-Einheit umgesetzt werden. Bei einer direkten Verknüpfung der Einheiten über N–N-Einfachbindungen wie bei Verbindung **58** müsste das schwerlösliche Anhydrid **36** mit einem ebenfalls schwerlöslichen Diamino-Perylendiimid (2,9-Diaminoanthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-

1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon) zur Reaktion gebracht werden. Die ausgesprochen schlechte Löslichkeit beider Komponenten mindert die Aussicht auf einen erfolgreichen Verlauf der Kondensationsreaktion. Daher wird eine direkte Verknüpfung der Einheiten über Hydrazinhydrat verworfen. Stattdessen wird die Verbrückung der Einheiten über einen Tetramethylphenyl-Spacer gewählt, wodurch die Löslichkeit der Kopplungskomponente gesteigert wird. Neben den synthetischen Überlegungen hat die Verwendung dieses Spacers auch den Vorteil, dass es dadurch zu einer Verlängerung des Trichromophors kommt, was sich positiv auf die Extinktionskoeffizienten ausüben sollte. Im ersten Schritt wird die Kupplungskomponente **59** nach einer Literaturvorschrift^[112] hergestellt. Die Kondensationsreaktion von **3** mit 2,3,5,6-Tetramethylbenzol-1,4-diamin wird unter Standardbedingungen in einer Imidazolschmelze durchgeführt. Das nach der Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wird in einer wässrigen Kaliumcarbonat-Lösung ausgekocht, um nicht umgesetztes Edukt (**3**) in Form des entsprechenden, wasserlöslichen Tetrakaliumsalzes abzutrennen.

Die Kupplung der beiden Naphthalin-Farbstoffe mit der elektronenreichen Zwischenstufe **59** wird unter Schutzgas durchgeführt, um Nebenreaktionen zu vermeiden. Das Bisanhydrid **36** wird in vier Äquivalenten in einem Gemisch aus Imidazol und Toluol vorgelegt und zunächst auf Reaktionstemperatur erhitzt, bevor das Diamin (**59**) portionsweise zugegeben wird. Auf diese Weise soll der Überschuss an **36** zumindest temporär noch zusätzlich erhöht werden, um einen höheren Umsatz zu gewährleisten. Nach 21 Stunden wird im Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel, Chloroform/ MeOH 9:1) keine Eduktbande (**59**) mehr gefunden. Die vermutete Produktbande hat eine rote Farbe und hat einen R_f -Wert von 0.0. Diese Befunde decken sich mit den Erwartungen für die Zwischenstufe. Aufgrund des ausgedehnten π -Systems und der Abwesenheit von löslichkeitsfördernden Resten werden pigmentartige Eigenschaften für die Zwischenstufe erwartet. Die Abtrennung des im Überschuss eingesetzten und ebenso schwerlöslichen Bisanhydrids **36** ist aus diesem Grund nicht ohne weiteres möglich. Daher wird die Bestimmung der Ausbeute bei diesem Reaktionsschritt nicht durchgeführt. Die Bildung des gewünschten Produkts wird massenspektrometrisch (MALDI und FAB) bestätigt, bevor dieses ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt wird.

Auch der abschließende Reaktionsschritt zu **61** erfolgt unter Schutzgas, um Nebenreaktionen zu vermeiden. 1-Hexyheptylamin wird, bezogen auf die Zwischenstufe, in acht Äquivalenten vorgelegt, um Verluste durch die Anwesenheit von **36** auszugleichen. Der Reaktionsfortgang wird über Dünnschichtchromatographie und MALDI-Massenspektren verfolgt. Für die Reindarstellung werden mehrere säulenchromatographische Aufreinigungszyklen benötigt, bei denen die Produktbanden fraktioniert aufgefangen werden. Die Produktfraktion wird jeweils anhand von DC und Massenspektrometrie (MALDI) identifiziert. Hierbei zeigt sich, dass der gewünschte Trichromophor nur in geringen Mengen entstanden ist, als Hauptbestandteil des Rohproduktes wird bei der Säulenchromatographie ein unlöslicher roter Feststoff abgetrennt. Zunächst wird angenommen, dass es sich bei diesem um **60** handelt, welches aufgrund der schlechten Löslichkeit während der Reaktion nicht vollständig umgesetzt wurde. Allerdings wird der entsprechende Molekülpeak im Massenspektrum nicht gefunden, so dass diese Annahme nicht bestätigt werden kann. Wie erwartet entsteht bei der Reaktion auch das entsprechende symmetrisch funktionalisierte Naphthalintetracarbonsäurediimid (**S-13-NDI**, 2,7-Di(tridecan-7-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraon), welches aufgrund seiner guten Löslichkeit leicht aus dem Rohprodukt entfernt werden kann.

Die bislang nicht literaturbekannte Triade **61** wird elementanalysenrein in 5 % Ausbeute als oranger Feststoff erhalten. In Lösung zeigt der Farbstoff die für Perylendiimide charakteristische Farbe und Fluoreszenz.

Die Bildung der Zielverbindung wird durch hochaufgelöste Massenspektrometrie und über NMR-Spektroskopie eindeutig belegt. Im ¹H-NMR-Spektrum lassen sich neben den für die *sec*-Alkylreste typischen Signalen auch die Singulets der beiden Methyl-Gruppen D und E des Tetramethylphenyl-Spacers bei 2.13 und 2.16 ppm erkennen (siehe Abb. 73).

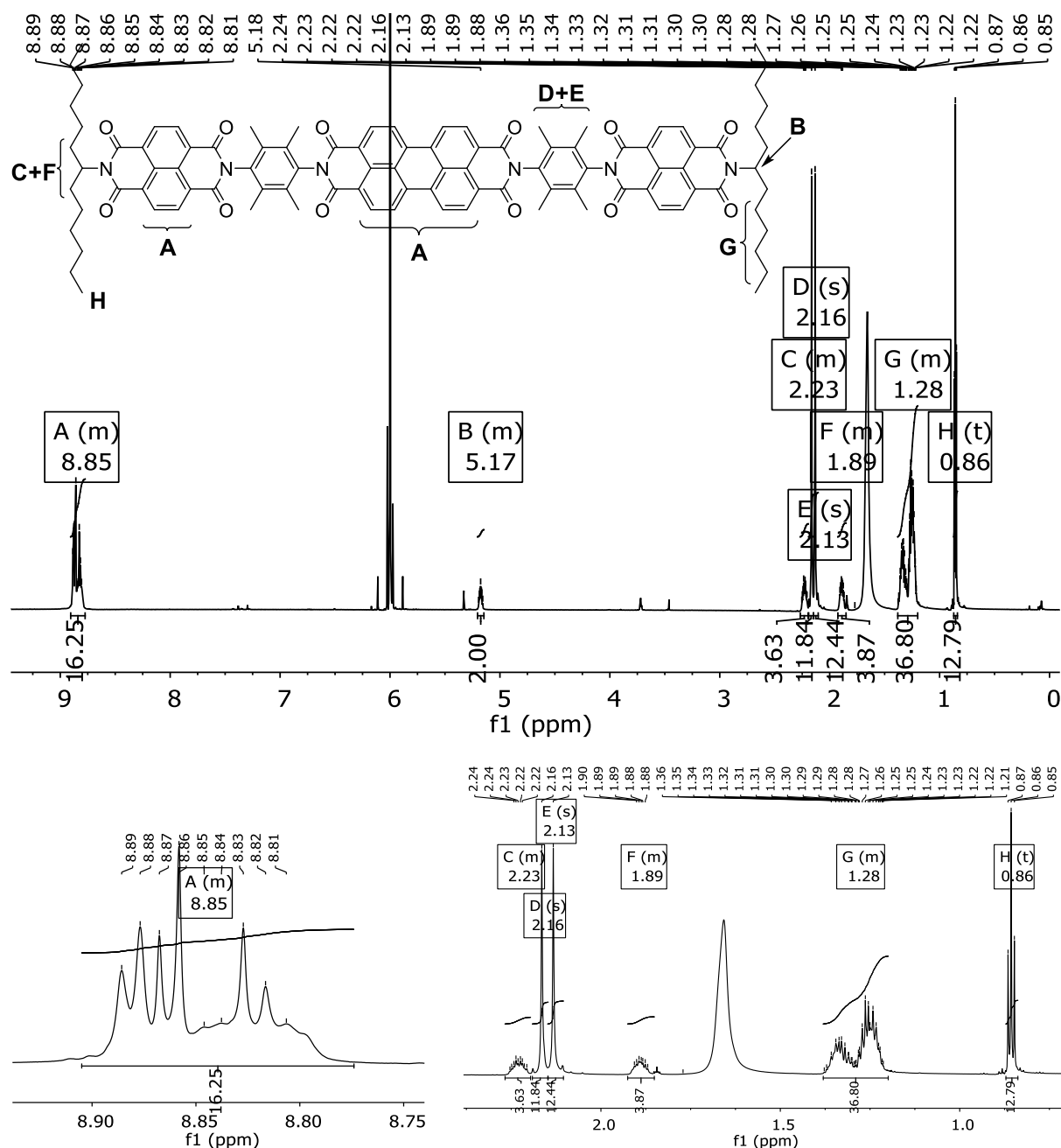


Abb. 73: ^1H -NMR-Spektrum (800 MHz) von **61** in Tetrachlorethan- d_2 , komplettes Spektrum (oben), Detailansicht der Signale der aromatischen Protonen (unten links), Detailansicht der Signale der Methylgruppen und der sec-Alkylreste (unten rechts).

Die Signale der aromatischen Protonen der beiden Naphthyl-Einheiten und der Perylen-Einheit fallen zusammen und ergeben Multipllett A bei 8.92–8.78 ppm.

Das UV/Vis-Spektrum von **61** setzt sich additiv aus den Absorptionen der Einzelchromophore zusammen und ist in Abbildung 74 dargestellt. Das Spektrum zeigt, im Gegensatz zur Triade **58**, weder im kurzwelligen, noch im langwelligen Bereich eine nennenswerte Verschiebung der Bandenpositionen. Die Banden der

Naphthyl-Einheiten werden bei 343, 360 und 381 nm beobachtet, während die für die Perylen-Einheit charakteristische Absorption bei 459, 491 und 527 nm gefunden wird.

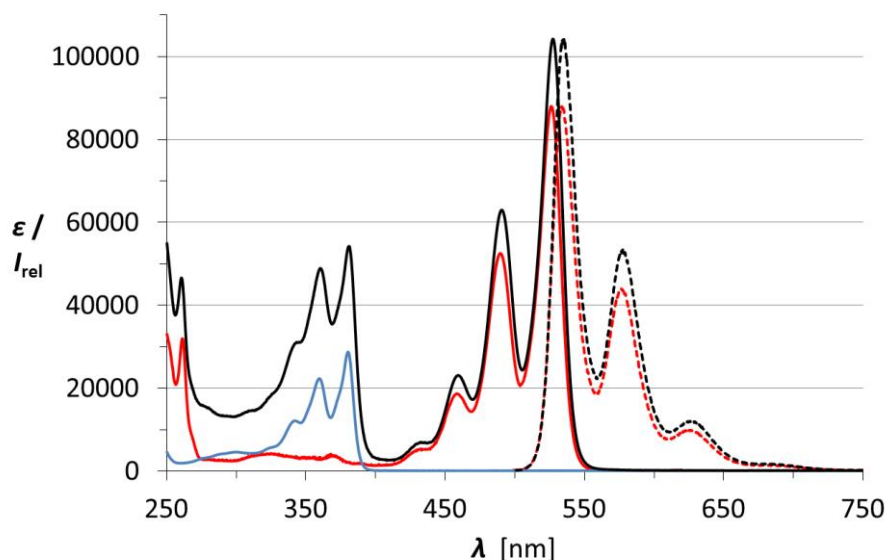


Abb. 74: Absorptionsspektren mit entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten (durchgezogene Kurven) und Fluoreszenzspektren (gestrichelt, genormt auf ϵ) von **S-13** (rot), **61** (schwarz) und dem Absorptionsspektrum von **S-13-NDI** (2,7-Di(tridecan-7-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraon, blau) jeweils in Chloroform.

Die Energieniveaus der HOMOs und LUMOs der Perylen- und der Naphthyl-Einheiten scheinen zu weit voneinander entfernt zu liegen, um eine Wechselwirkung zu ermöglichen. Die Perylen-Einheit profitiert wahrscheinlich von der Verlängerung des Chromophors, wodurch es zu einer Überhöhung der Extinktionskoeffizienten über einen Antennen-Effekt kommt.^[33] Der Extinktionskoeffizient der längstwelligen Absorptionsbande bei 527 nm zeigt die stärkste Zunahme und wird auf $104200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ erhöht. Die beiden Naphthalin-Einheiten scheinen voneinander zu weit entfernt zu sein, um eine merkliche Wechselwirkung zu erzeugen. Die längstwellige Absorptionsbande der beiden Naphthalin-Donoren wird bei 381 nm zwar mit einer Extinktion von $54200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ gefunden. Der errechnete Extinktionskoeffizient pro Naphthalin-Chromophor ergibt aber, nach dem Abzug des Perylen-Beitrags in diesem Spektralbereich, $26100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und befindet sich somit im Normbereich für diese Farbstoffklasse.

Unabhängig von der Anregungswellenlänge wird ausschließlich die Fluoreszenz des Perylen-Akzeptors bei 535, 577 und 627 nm beobachtet. Auch bei dieser Triade konkurriert der Energietransfer von den Naphthalin-Donoren auf den Perylen-Akzeptor mit der strahlungslosen Desaktivierung. Die Anregung der Fluoreszenz im Bereich des Akzeptors bei 491 nm ergibt eine Quantenausbeute von 92 %. Erfolgt die Anregung im Spektralbereich des Donors, wird demgegenüber eine Fluoreszenzquantenausbeute von lediglich 64 % gemessen. Die Energieübertragung vom Donor auf die Akzeptoren wird zusätzlich durch die Fluoreszenzanregungsspektren bestätigt, welche mit dem Absorptionsspektrum deckungsgleich sind.

Interessanterweise sinkt bei einer Anregung im Bereich der Donor-Absorption die Quantenausbeute von **61** gegenüber der Triade **58**, welche nur eine Donor-Einheit besitzt. Bei **58** wird bei einer Anregung der Donor-Absorption eine Quantenausbeute der Akzeptor-Fluoreszenz von 73 % beobachtet. Bei zwei Akzeptor-Einheiten im Molekül erfolgt der Energietransfer bei **58** offensichtlich schneller als bei **61**, wodurch die kleinere Quantenausbeute von 64 % erklärt werden kann.

2.2.4 Vergleich der Perylen-basierten Trichromophore

Eine der wesentlichen Fragestellungen in dieser Arbeit betrifft die Auswirkungen der Molekülgeometrie auf die optischen Eigenschaften. Die in Abbildung 75 zusammengefassten, perylen-basierten und bislang nicht literaturbekannten Triaden wurden hierfür synthetisiert, vollständig charakterisiert und untersucht. Neben den linearen Triaden **58** und **61**, bei denen die Übergangsdipolmomente der Chromophore einen Winkel von 180° einschließen, wurden die z-förmige Triade **39** und die v-förmigen Triaden **51** und **54** hergestellt. Bei Trichromophor **51** stehen die Übergangsdipolmomente der Perylen-Chromophore in einem Winkel von 120° zueinander. **54** nimmt aufgrund der Benzoperylen-Einheiten eine Sonderstellung ein und kann nur bedingt mit den anderen Systemen verglichen werden. Aus sterischen Überlegungen geht hervor, dass die Übergangsdipolmomente der Benzoperylen-Einheiten parallel zueinander ausgerichtet sein sollten. Wegen dieser *H*-Anordnung der Chromophore beschränkt sich die bathochrome Verschiebung bei **54** auf eine

Absorptionsbande im kurzwelligen Bereich der Absorption. Diese Bande weist auch eine markante Steigerung des Extinktionskoeffizienten auf. Die längerwelligen Absorptionsbanden befinden sich hingegen im charakteristischen Spektralbereich des entsprechenden Einzelchromophors und besitzen niedrigere Extinktionskoeffizienten als rechnerisch erwartet. Die Form der Emissionsbanden ist auffällig und unterscheidet sich von der des Bezugsfarbstoffs. Die Fluoreszenzbanden sind verbreitert und die Intensität der zweiten Bande scheint erhöht zu sein. Diese Triade hat von allen hergestellten Trichromophoren die größte Anzahl an löslichkeitsfördernden Resten. Die ausgeprägte Festkörperfluoreszenz spricht dafür, dass die Aggregationstendenz durch die Molekülgestalt verringert wird. Somit ist die Triade trotz der etwas kleineren Fluoreszenzquantenausbeute für die Verwendung als Fluoreszenzmarker gut geeignet. Neben der guten Löslichkeit sorgt die Gestalt der Verbindung dafür, dass es nicht zu einer Fluoreszenzlöschung infolge von Aggregation kommt.

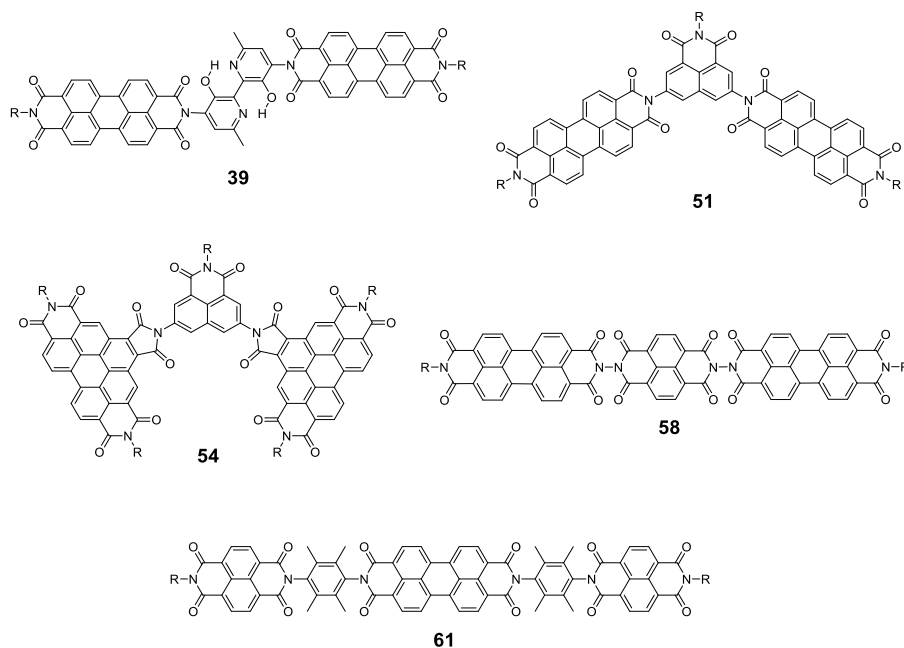


Abb. 75: Überblick über die in dieser Arbeit synthetisierten, perylen-basierten und bislang nicht literaturbekannten Triaden (R = 1-Hexylheptyl).

Die trichromophoren Systeme **39**, **51** und **58** enthalten jeweils zwei Perylen-Einheiten als Akzeptoren und sind somit miteinander gut vergleichbar. Die Absorptions- und Emissionsbanden sind in allen drei Fällen bathochrom zum Bezugsfarbstoff **S-13** verschoben. Die Absorptionsbanden dieser Triaden werden im gleichen

Wellenlängenbereich gefunden und weisen auch sehr ähnliche Werte bezüglich ihrer Extinktionskoeffizienten auf (siehe Abbildung 76 und Tabelle 5). Somit kann in diesem Bereich des Spektrums kein Einfluss auf die optischen Eigenschaften zwischen dem z-förmigen **39**, dem v-förmigen **51** und dem linearen **58** gefunden werden, der mit den Molekülgestalten in Zusammenhang gebracht werden könnte.

Lediglich im kurzwelligen Bereich des Absorptionsspektrums werden Unterschiede beobachtet. Diese sind allerdings auf die Wahl der kurzwellig absorbierenden Chromophor-Einheiten zurückzuführen, die als Spacer verwendet werden. Im Vergleich zu der hohen molaren Absorptivität der Perylen-Einheiten wirkt der Beitrag der kurzwellig absorbierenden Spacer-Chromophore zur Absorption eher gering. Mit der Ausnahme von **39** kann bei allen Triaden ein Energietransfer von den kurzwellig absorbierenden Donoren auf die langwellig absorbierenden Akzeptoren nachgewiesen werden. Trichromophor **39** weist zwar die gewünschte Zunahme in der Absorption im Bereich bis 400 nm auf, kann aber aufgrund der schwächeren Fluoreszenz nicht als Marker Verwendung finden.

Die Unterschiede in der kurzwelligen Absorption zwischen **51** und **58** sind den Spacern, dem Mono- und dem Diimid des Naphthalins, geschuldet. Dementsprechend kommt es bei **51** zu einer geringeren Steigerung der Absorption. Die für Naphthylimide typischen Absorptionsbanden liegen bei kürzeren Wellenlängen bis 350 nm. **58** zeigt die für Naphthyldiimide charakteristische Absorption mit der längstwelligen Bande bei 375 nm. Gegenüber **51** steigt der Extinktionskoeffizient bei **58** auf einen beinahe doppelt so hohen Wert. **51** besitzt allerdings eine zusätzliche löslichkeitsfördernde Gruppe und sollte daher eine bessere Löslichkeit aufweisen. Durch die nichtlineare Gestalt wird die Aggregationstendenz verringert, wodurch es bei **51** zu einer deutlichen Festkörperfluoreszenz kommt. Beide A-D-A-Systeme weisen in Lösung ähnliche Fluoreszenzquantenausbeuten und Energietransferraten auf (vgl. Tab. 5).

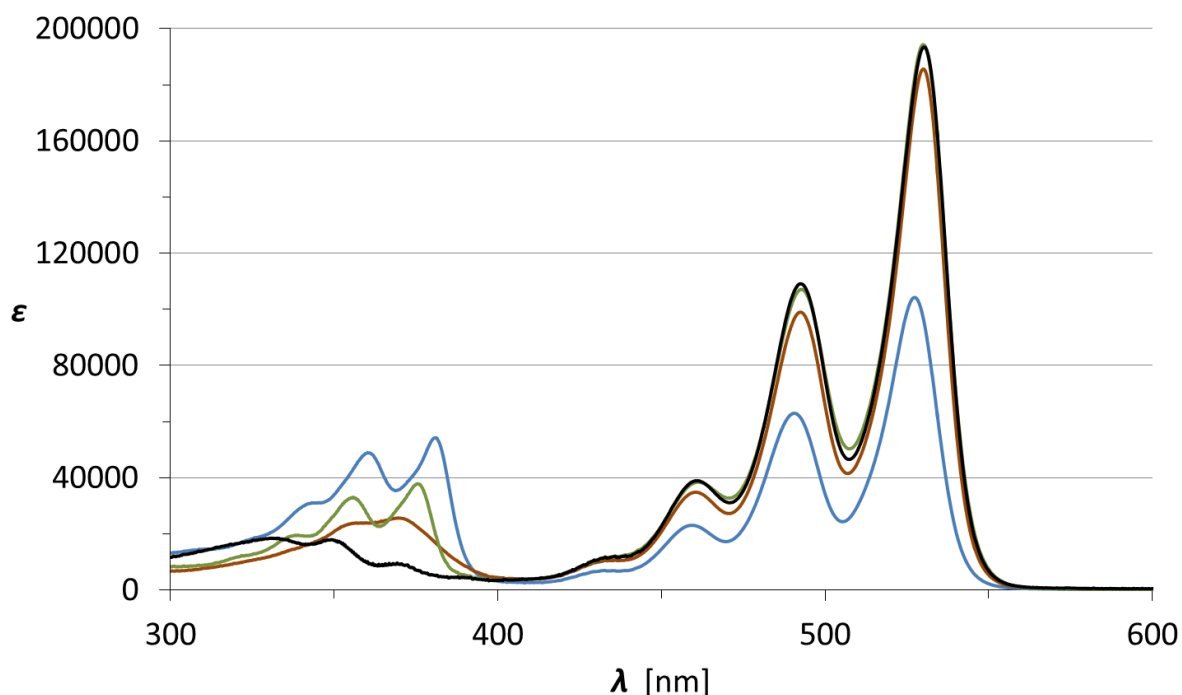


Abb. 76: Absorptionsspektren der Triaden **39** (braun), **51** (schwarz), **58** (grün) und **61** (blau) in Chloroform.

Ausschließlich bei **58** wird auch eine hypsochrome Verschiebung der kurzwelligen Absorption beobachtet, die vermutlich von einem destruktiven Excitoneneffekt herrührt. Dies ist in Abbildung 76 durch den Vergleich zu den Absorptionsbanden von **61** gut erkennbar. Von den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Triaden ist **61** die einzige Verbindung bei der es nicht zu einer Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzbanden kommt. Diese werden im selben Bereich des Spektrums gefunden wie in den entsprechenden Bezugsfarbstoffen. Dies bezieht sich sowohl auf den lang- wie auch auf den kurzwelligen Bereich des Spektrums. Die Extinktionskoeffizienten der langwelligen Perylen-Absorption sind, wahrscheinlich aufgrund der Verlängerung des Chromophors, deutlich überhöht, während sich die Extinktion des kurzwelligen Naphthyl-Anteils rechnerisch im Normbereich befindet. Interessanterweise sinkt die Quantenausbeute bei **61** gegenüber Triade **58**, wenn eine Anregung im Bereich des Donors erfolgt. Dieser Befund erscheint zunächst antiintuitiv, nachdem es sich um ein D-A-D-System handelt und somit zwei Donor-Einheiten zur Anregung zur Verfügung stehen. Bei **58** handelt es sich demgegenüber um ein A-D-A-System mit nur einer Donor-Einheit. Als Erklärung für den beobachteten Sachverhalt wird angenommen, dass die Energieübertragung bei **58**,

wegen der Möglichkeit die Anregungsenergie auf zwei Akzeptoren übertragen zu können, schneller erfolgen kann. Nachdem der Energietransfer mit der strahlungslosen Desaktivierung konkurriert, entstehen bei einer schnelleren Übertragung geringere Verluste. Beide Farbstoffe eignen sich gut als Fluoreszenzmarker. **61** verzeichnet den größten Absorptionszugewinn im kurzwelligen Bereich und besitzt eine überhöhte langwellige Absorption. Die Darstellung ist allerdings sehr aufwändig und die Verbindung ist bislang nur in geringen Mengen zugänglich.

Tabelle 5: Gegenüberstellung der optischen Eigenschaften der Perylen-basierten Triaden.

	UV/Vis λ_{\max} (ϵ) [nm]	Fluoreszenz λ_{\max} (I_{rel}) [nm]	Φ (λ_{exc})
S-13	459 (18700), 489 (52500), 526 (88000)	535 (1.00), 576 (0.50), 625 (0.11)	1.00 (489 nm)
39	359 (24000), 370 (25700), 460 (34800), 492 (99000), 530 (185600)	537 (1.00), 578 (0.50), 630 (0.18)	0.01 (492 nm)
51	331 (18500), 349 (18000), 461 (38900), 492 (109100), 530 (193400)	537 (1.00), 579 (0.44), 630 (0.10)	0.75 (331 nm) 0.75 (349 nm) 0.93 (492 nm)
58	339 (19600), 356 (33100), 375 (37800), 461 (38500), 493 (107100), 530 (194300)	538 (1.00), 581 (0.45), 629 (0.10)	0.73 (356 nm) 0.90 (493 nm)
61	343 (31100), 360 (48900), 381 (54200), 459 (23100), 491 (63000), 527 (104200)	535 (1.00), 577 (0.51), 627 (0.11)	0.64 (360 nm) 0.92 (491 nm)

Die synthetisierten Farbstoffe weisen in Bezug auf die Untersuchten optischen Eigenschaften keine markanten Unterschiede zueinander auf die auf die Molekülgestalten zurückgeführt werden könnten. Daher kann keine Aussage über eine besonders für Fluoreszenzmarker geeignete Anordnung getroffen werden. Ebenso wenig ist daraus die Ableitung einer bestimmten Geometrie für die Steuerung von bestimmten Effekten möglich. Aber das Repertoire an multichromophoren Systemen konnte durch diese Arbeit um einige interessante Vertreter erweitert werden.

Der Einsatz dieser Verbindungen kann bedarfsorientiert in diversen Anwendungsfeldern erfolgen, wenn bestimmte Eigenschaften für eine gegebene Situation erforderlich sind. Die v-förmigen Triaden weisen eine verbesserte Löslichkeit auf und besitzen aufgrund ihrer Geometrie eine geringere Aggregationstendenz. Hierdurch wird die Gefahr der Fluoreszenzlöschung minimiert und der Einsatz der Farbstoffe z.B. in höheren Konzentrationen oder in Medien mit einer schlechteren Löslichkeit ermöglicht. Die linearen Farbstoffe hingegen erzeugen den höchsten Absorptionszuwachs im kurzwelligen Bereich des Spektrums.

2.3 Entwicklung von Farbstoff-Vorstufen mit funktionalisierbaren Resten

Bei *peri*-Arylenen hängt die Löslichkeit der Farbstoffe ganz wesentlich von der Gestalt der löslichkeitsfördernden Reste ab. Perylendiimide können abhängig von ihren Resten entweder die Eigenschaften von Pigmenten oder von gut löslichen Farbstoffen aufweisen. Bei kurzkettigen Resten überwiegt oftmals die Tendenz der planaren, aromatischen π -Systeme zu aggregieren und die Verbindungen haben dadurch pigmentartige Eigenschaften. Durch die Einführung von *sec*-Alkylresten lässt sich die höchste bekannte Steigerung der Löslichkeit in lipophilen Solventien erzielen. In sehr polaren Lösungsmitteln hingegen sind diese Perylendiimide eher wenig- bis unlöslich. Hierfür werden entsprechende, löslichkeitsfördernde Reste mit polaren Gruppen benötigt.

Sowohl aus akademischer wie auch aus wirtschaftlicher Sicht wäre es von Vorteil, wenn eine Farbstoff-Vorstufe gefunden werden würde, deren Reste an den Imid-Funktionalitäten je nach Bedarf modifizierbar wären. Die Reste könnten, ähnlich wie bei der Gabriel-Aminsynthese^[122], direkt am Farbstoff weiter mit verschiedenen funktionellen Gruppen umgesetzt werden. *Speckbacher*^[123] entwickelte die Methode, zwei Chromophore über eine nucleophile Substitution zu einer Diade zu verknüpfen. *Poxleitner*^[114] entwickelte diese Methode für die Verbindungen in Abbildung 77 weiter. Zunächst wird hierfür ein Farbstoff mit Ethanolamin in das entsprechende Imid umgesetzt. Die Alkoholgruppe dieses Imids wird in einer Folgereaktion durch ein

Halogen ausgetauscht. Über eine nucleophile Substitution können die Farbstoffe schließlich verknüpft werden.

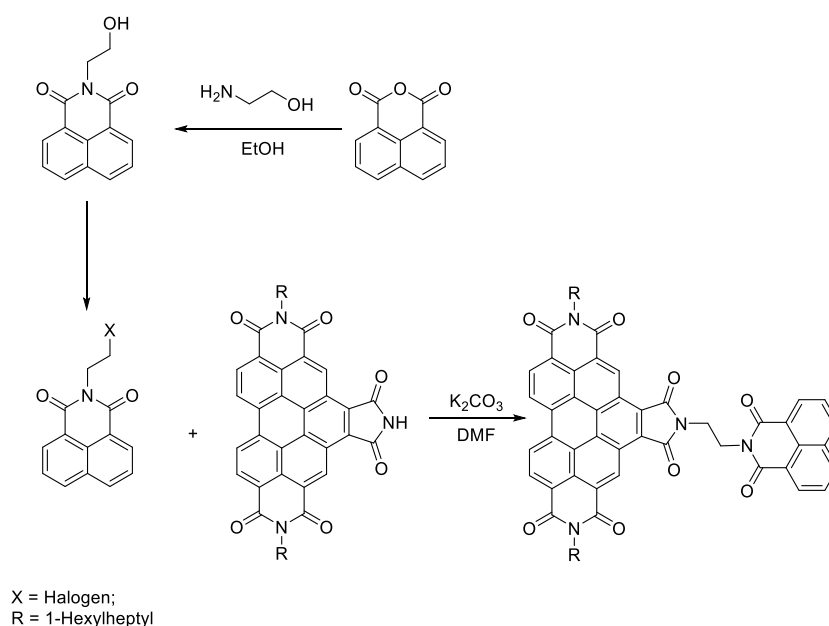


Abb. 77: Verknüpfung von zwei Chromophoren über eine nucleophile Substitution, Überblick über die Synthesestrategie aus der Dissertation von *Poxleitner*^[114].

Aufbauend auf vorangegangene Arbeiten wird hier das Konzept für einen modifizierbaren Farbstoff-Präkursor entwickelt. Idealerweise sollte dieser in hohen Ausbeuten zugänglich sein und nur eine möglichst einfache Aufarbeitung erfordern. Gleichzeitig wird erwartet, dass sich aus diesem Präkursor vielfältige Modifikationsmöglichkeiten ergeben. Solche Farbstoffe wären auch in Hinblick auf die Markierung von Polymeren interessant. Denkbar wären hier Anwendungen wie die direkte Verknüpfung des Farbstoffes mit dem Kunststoff oder die Einführung von Ankergruppen. Auch die Anpassung der Farbstoffe an besondere Aufgaben wie z.B. die Einführung von Gruppen für eine gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln sollte hierdurch ermöglicht werden.

2.3.1 Synthese von Farbstoff-Vorstufen auf der Basis von Perylen

2.3.1.1 Herstellung des vierfach funktionalisierbaren Perylen-Präkursors

Zunächst ist hier nach einem geeigneten Amin für die Herstellung der Perylen-Vorstufe gesucht worden. Nachdem bei Perylenen im Hinblick auf die Löslichkeit die besten Ergebnisse mit *sec*-Alkyl-Resten erzielt wurden, wird nach einem verzweigten Amin gesucht. Gleichzeitig wird eine symmetrische Modifikation der Reste angestrebt. Diese Voraussetzungen werden von 2-Aminopropan-1,3-diol erfüllt. Dieses Amin ist technisch gut zugänglich und steht somit als Feinchemikalie in unbegrenztem Maße zur Verfügung.

Die Umsetzung von 2-Aminopropan-1,3-diol mit **3** erfolgt nach einer in dieser Arbeit entwickelten Methode in einem Gemisch aus Imidazol und Toluol (siehe Abbildung 78). Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass das sublimierende Imidazol von dem siedenden Toluol wieder in die Reaktionslösung zurückgespült wird und nicht manuell zurückgeführt zu werden braucht. Der Einsatz von großen Überschüssen desamins ist nicht notwendig, es genügen 2.2 Äquivalenten, um hohe Umsätze zu erzielen. Vermutlich ist dies darauf zurückzuführen, dass **62** nach seiner Bildung aus der Reaktionslösung ausfällt und dem Gleichgewicht entzogen wird. Möglicherweise bilden sich, zusätzlich zu der Aggregationstendenz der Perylen-Chromophore, intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den vier Alkoholgruppen, wodurch es zu einem verstärkten Ausfallen der Verbindung kommt. Die Aufreinigung der Verbindung beschränkt sich auf zwei einfache Schritte. Nach dem Fällvorgang wird der Farbstoff in wässriger Kaliumcarbonat-Lösung (10 %) mit wenig Methanol ausgekocht. Dadurch wird nicht umgesetztes Edukt (**3**) in Form des gelben, wasserlöslichen Tetrakaliumsalzes abgetrennt. Nach dieser Behandlung wird **62** elementanalysenrein als braunes Pulver in einer Ausbeute von 96 % erhalten. Von den Testansätzen im Milligramm-Bereich bis zum Ansatz im Gramm-Maßstab bleiben die Ausbeuten konstant hoch, wie durch mehrere Ansätze bestätigt werden kann. Die Verbindung ist in den meisten gängigen Lösungsmitteln unlöslich. Lediglich in den polaren Lösungsmitteln DMSO, DMF und Pyridin löst sich der Farbstoff.

Die Identität von **62** wird zusätzlich über NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Methoden eindeutig nachgewiesen.

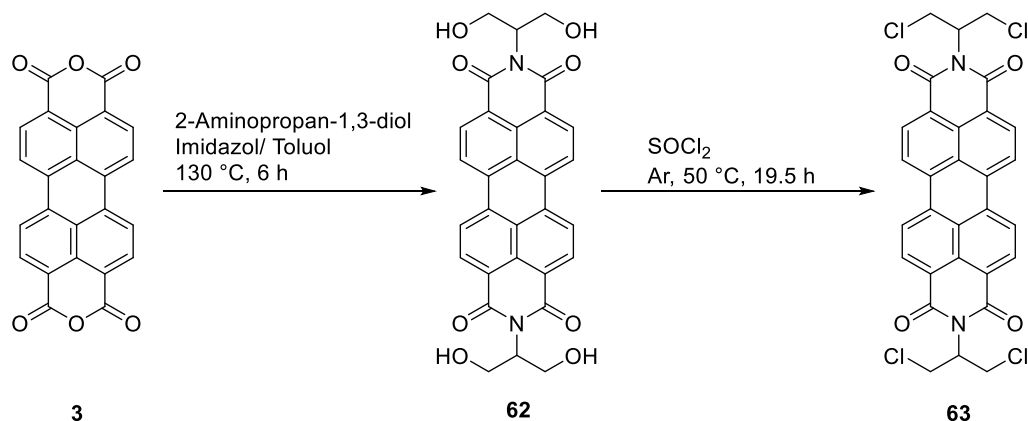


Abb. 78: Syntheschema für die Darstellung von **63**.

Sowohl die Absorptions- als auch die Emissionsspektren von **62** in DMSO zeigen die für Perylene typischen Banden. Die Absorptionsbanden liegen bei 459, 490 und 526 nm. Die längstwellige Bande weist einen Extinktionskoeffizienten von 73900 L mol⁻¹ cm⁻¹ auf und ist damit deutlich niedriger als beim Vergleichsfarbstoff (**S-13**) in Chloroform. Die Emissionsbanden werden bei 538, 579 und 630 nm gefunden. Unter der Annahme, dass der Fluoreszenzstandard **S-13** im polaren Lösungsmittel DMSO ebenso eine Fluoreszenzquantenausbeute von 100 % aufweist wie in anderen organischen Lösungsmitteln, wird für **62** eine Quantenausbeute von 50 % gemessen. Die vierfach halogenierte Verbindung **63** besitzt demgegenüber eine Quantenausbeute von 100 % in Chloroform.

Perylenfarbstoffe mit γ -Hydroxyalkylgruppen und β,γ -Hydroxyalkylgruppen sind wegen ihrer besonderen Stabilität gegenüber der alkalischen Hydrolyse in der Literatur bekannt.^[124,125] Daher wird die Stabilität der Verbindung **62** gegenüber der alkalischen Hydrolyse mit 85 % KOH-Pulver in *tert*-Butanol überprüft (siehe Abbildung 79). Das KOH-Pulver wird in 5.3 Äquivalenten eingesetzt und die Reaktionszeit beträgt 30 Minuten. Anstatt des Monoimidmonoanhydrids (**64**) wird nach der Aufarbeitung das Edukt fast vollständig zurückgewonnen. Die kleine Differenz zur eingesetzten Menge kommt durch Verluste bei der Aufarbeitung zustande. Somit scheint auch **62** gegen Hydrolyse beständig zu sein.

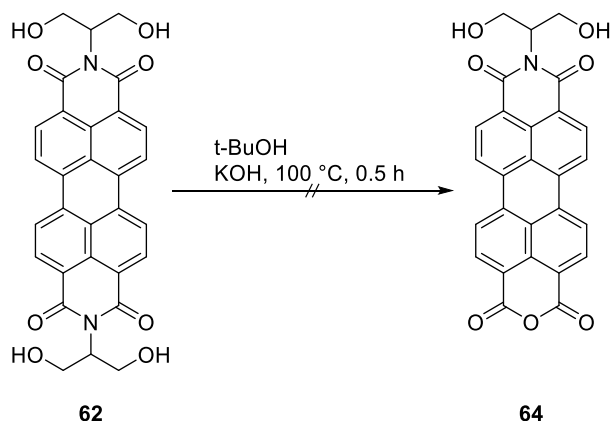


Abb. 79: Verseifungsversuch von **62** zum Monoimidmonoanhydrid (**64**).

Um zu dem gewünschten, modifizierbaren Farbstoff-Präkursor zu kommen, müssen die Alkohol-Gruppen von **62** durch gute Abgangsgruppen ausgetauscht werden. Eine einfache und auch industriell in größerem Maßstab eingesetzte Methode hierfür ist die Halogenierung durch Thionylchlorid. Die Umsetzung von **62** mit Thionylchlorid erfolgt in einer trockenen Apparatur unter Schutzgas (siehe Abbildung 78). Zunächst wird versucht, aufgrund der guten Löslichkeit von **62** in Pyridin, dieses sowohl als Lösungsmittel wie auch als Base bei der Reaktion einzusetzen. Dieser Ansatz ist nicht erfolgreich, da hierbei **63** nur als Nebenprodukt entsteht. Bei der Aufarbeitung des Ansatzes mit verdünnter Salzsäure (2M) wird der Farbstoff nicht wie erwartet ausgefällt, sondern verbleibt in der wässrigen Phase. Durch das Ausschütteln dieser Phase mit Chloroform kann **63** lediglich in 12 % Ausbeute isoliert werden. Die wässrige Phase hingegen behält weiterhin die für Perylene charakteristische orange Farbe und zeigt sogar die gelbe Fluoreszenz. Durch Absorptions- und Emissionsmessungen in bidestilliertem Wasser können ebenfalls die für Perylene charakteristischen Banden nachgewiesen werden. Eine Ausfällung des offensichtlich als Hauptprodukt entstandenen Farbstoffes gelingt weder durch das Aussalzen mit Natriumchlorid noch durch eine erhebliche Verdünnung mit Wasser. Es wird angenommen, dass bei der Reaktion durch den Basenüberschuss und die wässrige Aufarbeitung statt **63** ein gut wasserlösliches Nebenprodukt mit Schwefligsäureester-Gruppen bzw. das entsprechende tetra-Pyridiniumsalz entstanden ist. Der angestrebte Farbstoff **63** kann als Hauptprodukt erhalten werden, wenn Thionylchlorid sowohl als Reagenz als auch als Lösungsmittel eingesetzt wird. Die Löslichkeit des Edukts (**62**) in Thionylchlorid ist sehr gering, daher muss die

Reaktionszeit erheblich verlängert werden und beträgt mehr als 19 Stunden. In die schwach gefärbte Lösung scheint sich das Edukt immer wieder nachzulösen, sobald es durch die Reaktion aufgebraucht wird. Durch den Verzicht auf eine Base kann das unverbrauchte Thionylchlorid problemlos aus dem Ansatz abdestilliert und wiederverwendet werden. Die Aufreinigung wird durch die schlechte Löslichkeit von **63** in organischen Lösungsmitteln erschwert. Bei der Säulenchromatographie wird eine starke Adsorption des Farbstoffs ans Kieselgel beobachtet, wodurch es zu Ausbeuteverlusten kommt. Sowohl aufgrund der schlechten Löslichkeit wie auch aufgrund der starken Affinität des Farbstoffes für die stationäre Phase wird die Auftrennung erheblich beeinträchtigt. Trotz mehrfacher Reinigungszyklen bleiben in dem isolierten Produkt minimale Mengen an den unvollständig umgesetzten mono-, di- und trihalogenierten Nebenprodukten enthalten. Der Anteil der Nebenprodukte hängt entschieden mit der Reaktionszeit zusammen, kann aber selbst bei langen Reaktionszeiten nicht vollständig vermieden werden.

63 kann auf diese Weise mit nur geringen Verunreinigungen und in guten Ausbeuten von 76 % erhalten werden. Die Identität der Verbindung wird durch NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Methoden eindeutig nachgewiesen. Das gemessene Absorptionsspektrum zeigt die für Perylene typische Bandenstruktur bei 459, 491 und 527 nm. Die Fluoreszenzbanden werden ebenfalls im charakteristischen Bereich bei 535, 578 und 628 nm gefunden. Im Gegensatz zur Vorstufe **62** wird bei **63** eine Fluoreszenzquantenausbeute von 100 % in Chloroform gemessen.

2.3.1.2 Funktionalisierungsversuche von 2,9-Bis-(1,3-dichloropropan-2-yl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**63**)

2.3.1.2.1 Funktionalisierungsversuche mit sperrigen Resten

Durch die Einführung von sperrigen Resten in die löslichkeitsfördernden Imid-Gruppen kann die Aggregation der Perylendiimide und somit die Fluoreszenzlöschung unterbunden werden.^[121,126] Auf diese Weise können Farbstoffe mit einer für vielfältige Anwendungen interessanten Festkörperfluoreszenz

erhalten werden. Daher wird zunächst eine Umsetzung des Präkursors (**63**) mit sperrigen Resten untersucht.

Die Einführung von Cyclohexyl-Gruppen in **63** wird nach dem Syntheschema in Abbildung 80 versucht. Der entsprechende Farbstoff **65** sollte neben einer deutlich verbesserten Löslichkeit auch eine geringere Aggregationstendenz aufweisen. Eine Alkylierung mancher Grignard-Reagenzien mit Alkylhalogeniden nach einer *Wurz*-artigen Kupplung der beiden Alkylhalogenide wird in der Literatur als möglich beschrieben.^[127] Allerdings werden in den meisten Lehrbüchern derartigen Reaktionen eher geringe Erfolgsaussichten eingeräumt, diese Reaktion wird dementsprechend eher aus Gründen der Vollständigkeit durchgeführt. Cyclohexylbromid wird hierfür zunächst in die entsprechende Grignard-Verbindung umgesetzt. Die langsame Zugabe des in THF mäßig löslichen **63** führt aber schließlich nicht zu einer Reaktion und es kann aus dem Reaktionsansatz vollständig zurückgewonnen werden.

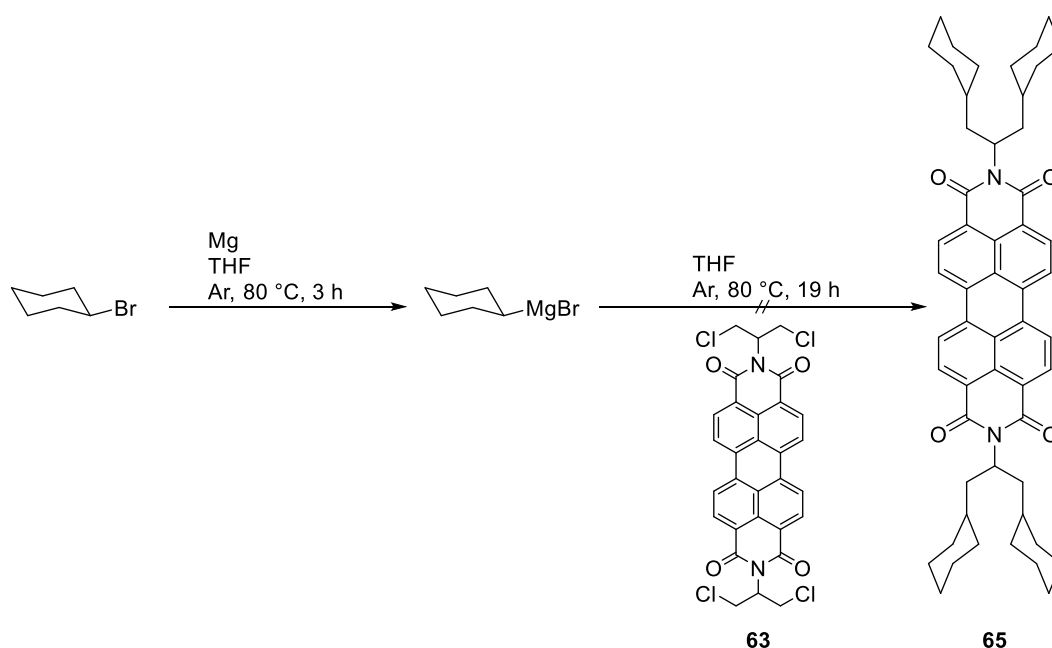


Abb. 80: Versuch der Funktionalisierung von **63** über eine metallorganische Reaktion.

Als nächstes wird mit dem Präkursor die Einführung von Isopropyl-Resten versucht. Die Funktionalisierung soll über eine S_N2 -Reaktion mit einem Amin als Nucleophil erfolgen. Diisopropylamin wird in der organischen Synthese wegen seiner geringen Nucleophilie oft als Base eingesetzt. Daher erscheint die Umsetzung mit **63** wenig

wahrscheinlich, wird aber aus Gründen der Vollständigkeit trotzdem durchgeführt. Die Reaktion in DMF bei 100 °C führt, wie aufgrund der sterischen Hinderung erwartet, nicht zum gewünschten Produkt (**66**). Stattdessen entstehen, wahrscheinlich aufgrund von Wasserspuren im Lösungsmittel, die Hydrolyseprodukte mit zwei und vier Hydroxy-Gruppen (**62**). Daher wird versucht, **63** zunächst mit Isopropylamin umzusetzen und die weitere Isopropyl-Gruppe in einem weiteren Schritt einzuführen. Um die Hydrolyse als Nebenreaktion zu vermeiden, wird der

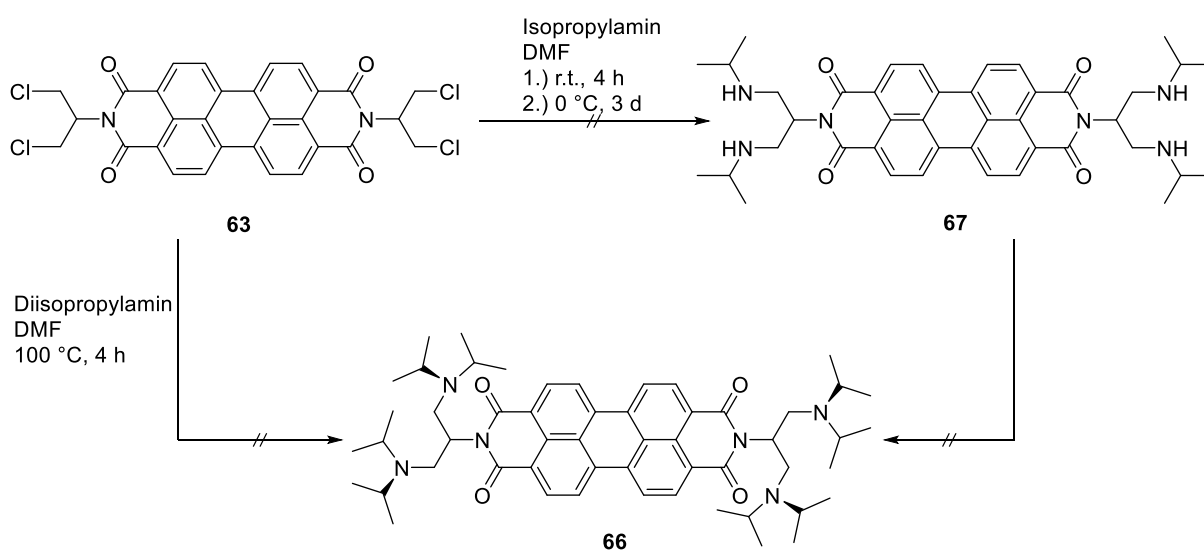


Abb. 81: Darstellungsversuche von Farbstoffen mit sperrigen Isopropyl-Resten.

Ansatz in einer vorgetrockneten Apparatur mit einem Trockenrohr und mit trockenem DMF durchgeführt. Isopropylamin wird in einem deutlichen Überschuss von 166 Äquivalenten zugegeben. Wegen des niedrigen Siedepunkts des Isopropylamins von lediglich 32 °C wird die Reaktion bei Raumtemperatur und unter dem Einsatz von einem Intensivrückflusskühler betrieben. Der Reaktionsfortgang wird über Massenspektrometrie (MALDI) verfolgt. Nachdem bei Raumtemperatur keine Reaktion erfolgt, wird der Ansatz mit einem Eisbad abgekühlt, um das Entweichen von Isopropylamin möglichst gering zu halten, und es werden erneut 166 Äquivalente zugegeben. Auch hier erfolgt selbst nach drei Tagen keine Reaktion. Im DC wird zwar nur eine sehr schwache Eduktbande gefunden, aber in der Massenspektrometrie (MALDI) wird für das gewünschte Produkt (**67**) kein Massenpeak beobachtet. Neben einem deutlichen Edukt-Peak (**63**) werden nur noch

die ein-, zwei-, drei- und vierfach hydrolysierten Nebenprodukte nachgewiesen. Möglicherweise verringert der hohe Anteil an Isopropylamin die Löslichkeit von **63** in DMF, wodurch die Reaktion zusätzlich erschwert wird. Dies würde erklären, warum nur eine geringe Eduktbande im DC vorgefunden wurde, obwohl dieses immer noch in hohen Mengen im Ansatz vorhanden ist. Eine weitere Erklärung für das Ausbleiben der Reaktion könnte auch in den sperrigen Resten liegen. Nachdem von vier Funktionalitäten keine einzige reagiert hat, scheinen weitere Versuche mit diesem Amin nicht sinnvoll zu sein.

2.3.1.2.2 Funktionalisierungsversuche zu wasserlöslichen Perylenderivaten

Würde es gelingen Perylendiimide in wässrigen Medien löslich zu machen, könnten diese lichtechten Farbstoffe z.B. als Marker in der Biochemie und zum Labeling von Biomolekülen ihre Anwendung finden. Die Löslichkeit von Perylenen hängt vor allem von der Struktur der Imid-Reste ab. In unpolaren Medien wiesen Perylendiimide mit langkettigen *sec*-Alkyl-Resten die beste Löslichkeit auf. Nach diesem Vorbild wird versucht in **63** strukturähnliche, wasserlösliche Reste einzuführen.

Als Vorlage für derartige wasserlösliche Reste wird das biogene Amin *N,N'*-Bis(3-aminopropyl)-1,4-butandiamin (Spermin) gewählt, welches in Abbildung 82 oben abgebildet ist. Dieses Polyamin kommt in lebenden Zellen aller Eukaryoten vor und nimmt hier verschiedene Funktionen wahr. Als Polykation hat es z.B. stabilisierende Wirkung auf DNA und RNA.^[128] In Kosmetikprodukten und Salben wird das Tetramin als Lösungsvermittler verwendet. Die Einführung dieser Reste in Perylenfarbstoffe sollte ihre Löslichkeit in Wasser und polaren Medien ermöglichen. Sollte hierfür die neutrale Form nicht ausreichen, so könnten die Amino-Gruppen zum entsprechenden Polykation protoniert werden. Um die symmetrische Struktur der Reste beizubehalten, wird versucht **63** mit 1,3-Propyldiamin zum Farbstoff **68** umzusetzen. Die Kettenlänge der auf diese Weise gebildeten Reste würde der von 1-Hexylheptyl-Resten entsprechen, bei denen die Löslichkeit in unpolaren Medien sprunghaft gegenüber den anderen *sec*-Alkyl-Resten ansteigt. Die Verwendung des Diamins als Reagenz und Lösungsmittel gleichermaßen erweist sich als nicht praktikabel, da hierbei eine bereits von *Christian*^[115] beschriebene Substitution am Perylen-Kern

beobachtet wird. In ihrer Arbeit gelang es ihr, mit diversen Aminen bei **S-13** die entsprechenden einfach und zweifach substituierten Derivate nachzuweisen.

Die Reaktion mit 1,3-Propyldiamin wird in einer ausgeheizten Apparatur unter Argon durchgeführt. Somit erfolgt die Substitution auch in Abwesenheit von Sauerstoff und Wasser. Die rote Lösung von **63** in 1,3-Propyldiamin ändert bereits nach 40 Minuten ihre Farbe zu Braun und schließlich zu Violett. Die voranschreitende Kernsubstitution kann an den eindeutigen Farbumschlägen erkannt werden. Durch die Einführung von elektronenreichen Substituenten in das chromophore System kommt es jeweils zu bathochromen Verschiebungen der Absorption. Nach der Aufarbeitung wird ein schwarzes Öl erhalten. Eine Charakterisierung der Produkte gelingt nicht, da bereits in der Dünnschichtchromatographie die Bedingungen für eine erfolgreiche Auftrennung nicht ermittelt werden konnten. In allen Versuchen mit diversen stationären Phasen (Kieselgel, Aluminiumoxid) und Lösungsmittel-Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzungen und Polaritäten verbleibt die schwarze Bande immer am Startpunkt. Eine Identifizierung der Nebenprodukte in der Massenspektrometrie (MALDI) gelingt ebenfalls nicht. Es wird angenommen, dass die Nebenprodukte durch mehrfache Reaktion miteinander vernetzt und somit hochmolekular vorliegen. Die Überführung dieser Makromoleküle in die Gasphase und somit ihre Detektion gelingen aus diesem Grund nicht.

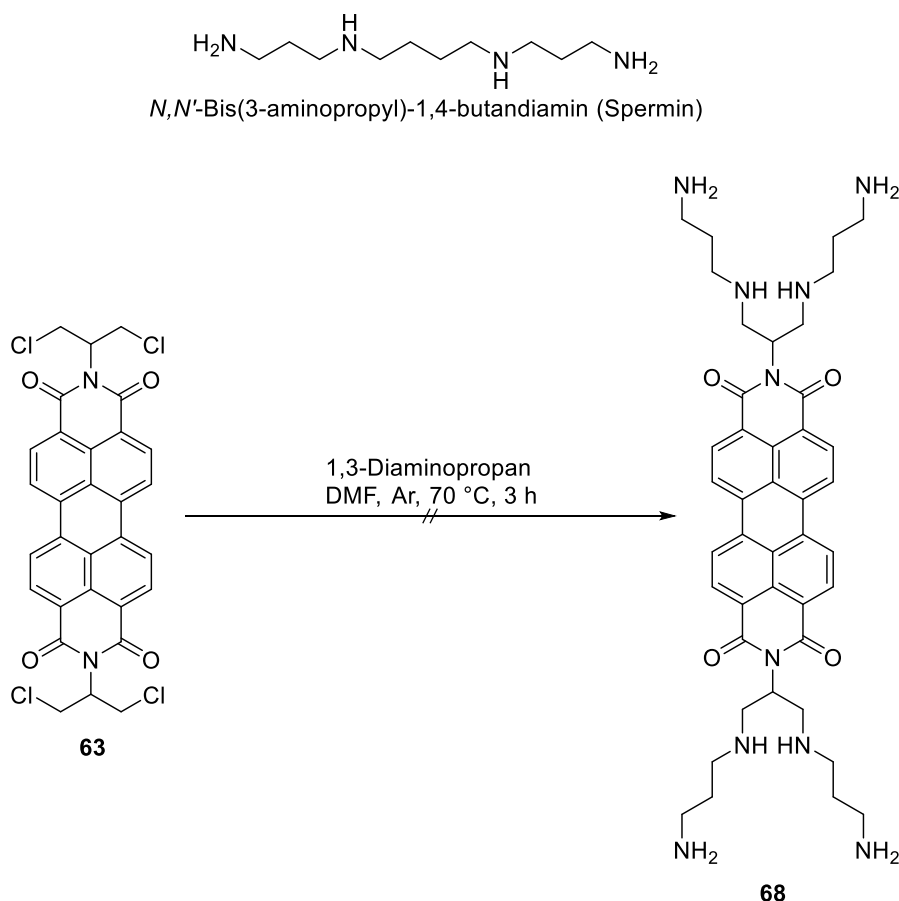


Abb. 82: Darstellungsversuch von **68**, einem Farbstoff mit spermin-artigen Resten.

Nach den Ergebnissen von *Christian*^[115] kann die Kernsubstitution durch eine höhere Verdünnung und durch höhere Temperaturen verhindert werden. Auch in dieser Reaktion können diese Ergebnisse bestätigt werden. Das Diamin wird hierfür in hohem Überschuss (90 Äq.) in DMF vorgelegt und auf 70 °C erhitzt, bevor **63**, ebenfalls vollständig gelöst in DMF, zugegeben wird. Nach drei Stunden ist die Reaktion beendet, da die Edukt-Bande nicht mehr im DC erscheint. Nach der Aufarbeitung des Ansatzes wird das Rohprodukt in Form eines rotbraunen Feststoffes erhalten. Dieser löst sich allerdings weder in Wasser noch in verdünnter Salzsäure. Die benötigten Bedingungen für eine erfolgreiche Aufreinigung über Säulenchromatographie konnten nicht ermittelt werden. **63** wird im Rahmen der Reaktion zwar vollständig verbraucht, aber der Nachweis des angestrebten Produktes (**68**) oder von denkbaren Nebenprodukten über Massenspektrometrie (ESI, MALDI) misslingt. Daher wird die Herstellung von **68** nicht weiter verfolgt. Auffällig bei allen durchgeführten Ansätzen mit **63** ist, dass die Hydrolyse der Halogen-Gruppen zu den Alkoholen gegenüber der Reaktion mit den verwendeten

Nucleophilen bevorzugt zu sein scheint. Daher wurden alle Ansätze in ausgeheizten Apparaturen und entweder unter striktem Luftausschluss oder unter Verwendung eines Trockenrohres durchgeführt.

Nachdem eine Umsetzung mit 1,3-Diaminopropan fehlgeschlagen ist, soll eine weitere Umsetzung mit einem schwächeren Nucleophil erprobt werden. Hierbei eignet sich Harnstoff sehr gut, um einen wasserlöslichen Rest auszubilden. Aufgrund der Carbonyl-Gruppe in direkter Nachbarschaft weist die Amino-Gruppe keine so starke Nucleophilie auf und sollte daher nicht zur Substitution am Perylen-Kern neigen. Durch die Umsetzung von Harnstoff mit **63** wird versucht, Farbstoff **69** herzustellen, der in polaren Medien löslich sein sollte. Harnstoff wird als schwaches Nucleophil in hohem Überschuss (197 Äq.) in DMF eingesetzt. Die nichtnucleophile Base DIPEA (Diisopropylethylamin) wird zusätzlich zugegeben, um die Reaktivität zu steigern und um die sich bildende Salzsäure abzufangen. Bei Raumtemperatur erfolgt bei diesen Bedingungen auch nach zwei Tagen keine Reaktion. Im DC wird lediglich die Edukt-Bande (**63**) beobachtet. Auch die Überprüfung durch Massenspektrometrie (MALDI) ergibt neben dem Edukt-Peak keine Hinweise auf eine Produktbildung. Das Erhitzen des Ansatzes auf 70 °C verbraucht das Edukt zwar, allerdings entsteht **69** auch unter diesen Bedingungen nicht. Die Überprüfung durch DC und Massenspektrometrie (MALDI, ESI) ergibt, dass das Edukt (**63**) offensichtlich durch Wasserspuren zu **62** hydrolysiert wurde. In den Massespektren nach der MALDI-Methode werden viele Molekülpeaks beobachtet, welche den vier Stufen der Hydrolyse des Edukts bis hin zum vierfachen Alkohol zugewiesen werden können. Auch der Befund, dass die Produktbande in der Dünnschichtchromatographie nicht eluiert wird, passt zu den Eigenschaften des vierfachen Alkohols mit seiner schlechten Löslichkeit und guten Interaktion mit den erprobten stationären Phasen. Offensichtlich genügt es, wenn sich Spuren von Wasser im Ansatz befinden, um die Hydrolyse bevorzugt ablaufen zu lassen, während die S_N2-Reaktion vollständig unterbleibt.

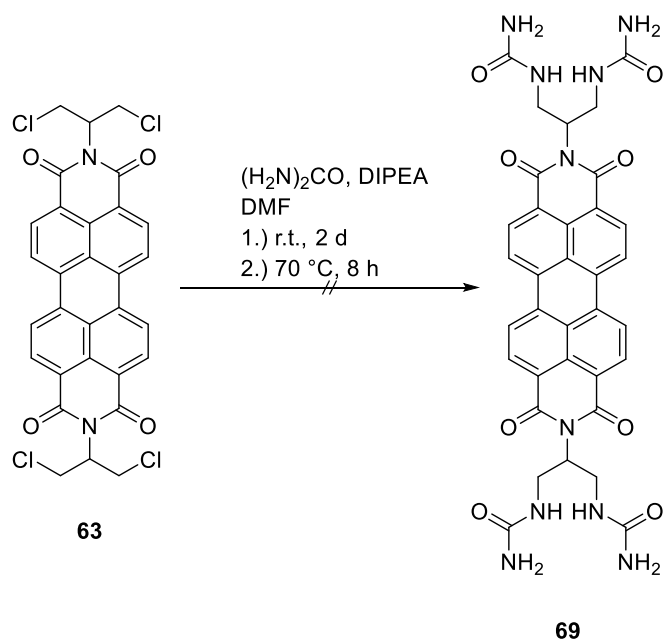


Abb. 83: Darstellungsversuch von **69**, einem Farbstoff mit Harnstoff-Gruppen.

An dieser Stelle werden alle weiteren geplanten Umsetzungsversuche von **63** mit anderen Nucleophilen verworfen. In mehreren Ansätzen wird die Hydrolyse zu **62** beobachtet, welche trotz des Einsatzes von hohen Überschüssen an Amin augenscheinlich bevorzugt zur S_N2-Reaktion erfolgt. Hierfür scheinen in allen Fällen bereits Spuren von Wasser zu genügen. Bevor eine Optimierung der Reaktionsbedingungen auf die angestrebte S_N2-Reaktion erfolgen kann, muss also erstmal der Hintergrund dieses Sachverhalts näher untersucht werden.

Das Ausbleiben der Reaktion kann auf mehrere denkbare Szenarien zurückgeführt werden. Folgende Faktoren können für das Ausbleiben einer Reaktion verantwortlich sein: schlechte Löslichkeit, Bildung von Aggregaten, sterische Hinderung, Qualität der Abgangsgruppen und des Nucleophils. Aufgrund der kurzen Kettenlänge der löslichkeitsfördernden Reste in **63** im Vergleich zu dem starren aromatischen System weist der Farbstoff eine eher mäßige Löslichkeit auf. Im Zusammenhang zur mäßigen Löslichkeit stehen auch die Aggregate, die über π -Stacking entstehen können. Die reaktiven Funktionalitäten in diesen Aggregaten können vom eingesetzten Nucleophil abgeschirmt vorliegen. Beide Szenarien können die bisherigen Beobachtungen gut erklären. Die ohnehin schon mäßige Löslichkeit von **63** wird über die Zugabe des Amins noch weiter gesenkt, wodurch der Farbstoff ausfällt und somit nicht reagieren kann. Ebenso denkbar ist, dass die Reaktion

ausbleibt, weil die Nucleophile aufgrund von π -Stacking nicht mit den reaktiven Stellen reagieren können. In beiden Fällen kann die Entstehung der Nebenprodukte durch die sukzessive Hydrolyse gut erklärt werden. In Anwesenheit der großen Überschüsse an basischen Aminen entstehen aus den Wasserspuren Hydroxid-Ionen. Die Hydroxid-Ionen sind im Gegensatz zu den eingesetzten Aminen klein genug, um an die reaktiven Stellen zu gelangen und mit ihnen zu reagieren. Zur Überprüfung dieser Annahmen wurde das aromatische System verkürzt und diese Reaktionen in Naphthyldiimiden untersucht. Die Verkürzung des aromatischen Systems führt sowohl zu einer besseren Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie auch zu schwächer ausgeprägten Wechselwirkungen zwischen den Farbstoffen im Hinblick auf eine Aggregatbildung. Daher werden die in den folgenden Kapiteln behandelten Farbstoff-Vorstufen auf der Basis von Naphthyldiimiden synthetisiert und untersucht. Die für die S_N2 -Reaktion günstigen Reaktionsbedingungen sollen zunächst anhand dieser leichter handhabbaren Farbstoffklasse ermittelt und schließlich wieder auf die Perylen-Farbstoffe übertragen werden.

2.3.2 Synthese von Farbstoff-Vorstufen auf der Basis von Naphthalin

Mit der Untersuchung von Farbstoff-Vorstufen auf der Basis von Naphthyldiimiden soll einerseits geklärt werden, ob bei den Perylendiimid-Vorstufen die mangelnde Löslichkeit oder das Vorliegen von Aggregaten für das Ausbleiben der Reaktionen verantwortlich ist. Andererseits soll ein Weißpigment auf der Basis eines Naphthyldiimid-Chromophors für die Kopplung an einen speziellen Haarlack hergestellt werden. Der Chromophor soll über eine S_N2 -Reaktion daran gebunden werden. Die Anker-Gruppen in diesem Haarlack sind vergleichbar mit *N*-Methylanilin. Daher soll eine Machbarkeitsstudie der Kopplung von *N*-Methylanilin an einen dafür entwickelten Naphthyldiimid-Chromophor und die anschließende Charakterisierung des gekoppelten Chromophors erfolgen. Hierbei soll insbesondere gezeigt werden, dass die Kopplung keinen Einfluss auf das UV/Vis-Spektrum des Chromophors hat. Ebenso soll eine möglichst einfache, industriell leicht und günstig umsetzbare Herstellung der Farbstoffe im Vordergrund stehen.

Bei den meisten kommerziellen Weißpigmenten handelt es sich um anorganische Verbindungen wie Titandioxid, Bariumsulfat und Zinksulfid. Bereits im Jahre 2007 schlagen *Langhals* und *Ritter* die Verwendung von Naphthyldiimid-Chromophoren als UV-Schutz und als organisches Weißpigment vor.^[129,103,125] Die Vorteile eines organischen Weißpigments gegenüber seinen anorganischen Vertretern bestehen in seiner geringeren Dichte, einer geringeren mechanischen Härte und in seiner biologischen Abbaubarkeit. Ein weiterer großer Vorteil besteht darin, dass die löslichkeitsfördernden Reste im Naphthyldiimid-Chromophor für die spezifischen Anwendungen angepasst werden können, ohne dabei die optischen Eigenschaften des Chromophors zu verändern.

2.3.2.1 Synthese von vierfach funktionalisierbaren Naphthalinderivaten

Analog zu den Perylen-Vorstufen wird auch bei den Naphthalin-Präkursoren das technisch in großen Mengen zugängliche 2-Amino-1,3-propandiol für die Kondensationsreaktion gewählt. Ein daraus hergestellter Chromophor hätte den Vorteil, dass dieser sogar vierfach funktionalisiert werden und somit eine noch stabilere Verbindung mit einem Lack eingehen könnte.

In der Literatur werden für die Reaktionen der Naphthalintetracarbonsäure-bisanhydride (**36**) mit Aminen zu den entsprechenden Naphthyldiimiden als Lösungsmittel zumeist entweder Essigsäure oder Dimethylformamid verwendet. Sogar unter Verwendung von Schutzgas wird die Ausbildung von schwer abtrennbaren Nebenprodukten beschrieben, dabei handelt es sich vor allem um während der Reaktion entstehende Perylentetracarbonsäurediimide, welche das Produkt häufig rosa oder rötlich erscheinen lassen.^[43a,102,103,125] Bei der Verwendung von Essigsäure soll dagegen die Bildung von Nebenprodukten ausbleiben.^[125,121,102]

Ein erster Versuch, Verbindung **70** in Essigsäure als Lösungsmittel und mit Argon als Schutzgas herzustellen, ergibt einen braunen Feststoff, der hauptsächlich aus nicht umgesetztem Edukt besteht, wie durch Massenspektrometrie und ¹H-NMR-Spektroskopie geklärt werden kann. Daher muss für die Herstellung von **70** eine alternative Route gesucht werden. Hierfür wird das in dieser Arbeit entwickelte und bereits bei Perylen-Farbstoffen bewährte Gemisch aus Imidazol und Toluol als

Reaktionsmedium gewählt. Die Reaktion wird unter Argon bei striktem Luftausschluss durchgeführt (siehe Abb. 84). Dabei wird darauf geachtet, dass das Imidazol vollständig von Toluol bedeckt ist, um Lufteinschlüsse in den Zwischenräumen des festen Imidazols zu vermeiden. 2-Amino-1,3-propandiol wird in 2.2 Äquivalenten, bezogen auf das Bisanhydrid (**36**), eingesetzt. Diese Vorgehensweise besitzt gegenüber der Standardmethode (Imidazolschmelze) bei derartigen Kondensationsreaktionen einige Vorteile. Bei dem Standardverfahren wird bei den hohen Reaktionstemperaturen das als Lösungsmittel verwendete Imidazol sublimiert, scheidet sich vor allem am Rückflusskühler aber auch an den kälteren Stellen der Glasapparatur wieder ab und muss insbesondere bei längeren Reaktionszeiten regelmäßig manuell in den Ansatz zurück geschmolzen werden. Der Einsatz von Toluol vermindert die Sublimation des Imidazols und gleichzeitig wird bereits abgeschiedenes Imidazol in den Ansatz zurückgespült. Dadurch können längere Reaktionszeiten ohne ständige Kontrolle realisiert werden. Der sparsame Einsatz von 2.2 Äquivalenten Amin spricht ebenfalls für dieses Verfahren, was gerade bei schwer herstellbaren oder schlecht zugänglichen Aminen von entscheidender Bedeutung ist. Der Hauptvorteil der Methode liegt allerdings darin, dass die in der Literatur beschriebenen, schwer abtrennbaren Nebenprodukte nicht entstehen, wodurch die Aufreinigung erheblich vereinfacht wird.

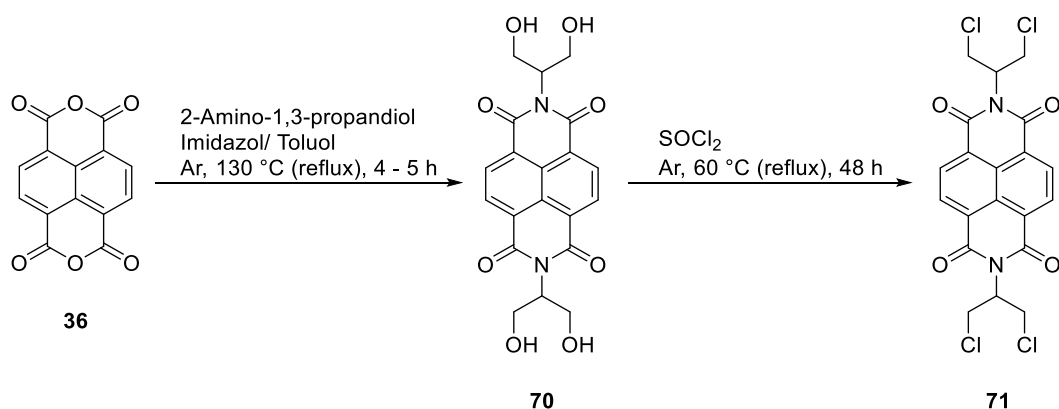


Abb. 84: Synthese der vierfach funktionalisierbaren Farbstoff-Vorstufen.

Bemerkenswert bei dieser Reaktion ist neben den reproduzierbar hohen Ausbeuten auch die ausgesprochen einfache Aufreinigung. Nach dem Abdestillieren des Toluols wird der Farbstoff ausgefällt, gewaschen und liegt nach dem Trocknen bei allen

durchgeführten Ansätzen bereits elementanalysenrein vor. Die Ausbeuten belaufen sich jeweils auf 80–87 % und **70** wird in Form eines braunen Feststoffs isoliert. Sowohl aufgrund der hohen Ausbeuten als auch aufgrund der einfachen Aufreinigung eignet sich diese Verbindung gut für die Herstellung in größeren Maßstäben. Das Herstellungsverfahren kann erfolgreich auf größere Produktmengen expandiert werden (Scale-up) und **70** wird elementanalysenrein in einer hohen Ausbeute von 80 % im Gramm-Maßstab isoliert. Die braune Farbe des Produktes scheint auf eine Verunreinigung zurückzuführen zu sein, da man bei der Verbindung ein farbloses Produkt erwarten würde. Die Verunreinigung ist aber in keiner der analytischen Methoden nachweisbar und kann daher nur in geringsten Mengen vorhanden sein. Aus diesem Grund und weil zu erwarten ist, dass die im nächsten Schritt hergestellten Stufen deutlich einfacher aufzureinigen sind, wird auf eine weitere Aufreinigung verzichtet. Es ist zu vermuten, dass die braune Verunreinigung bereits im Edukt (**36**) enthalten ist, da dieses ebenfalls eine braune Farbe besitzt. Das Produkt ist wahrscheinlich aufgrund von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in allen gängigen organischen Lösungsmitteln schwerlöslich, zeigt aber in DMSO, DMF und Pyridin eine gute Löslichkeit.

Die Identität von **70** wird anhand von hochaufgelöster Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen. Das UV/ Vis-Spektrum der Verbindung in DMSO zeigt die für Naphthyldiimid-Chromophore literaturbekannten Absorptionsbanden bei 344, 361 und 382 nm. Die Verbindung zeigt keine Fluoreszenz. Möglicherweise kommt es bei **70** zu einer effizienten Fluoreszenzlöschung über einen SET (*Single Electron Transfer*) von den Hydroxy-Gruppen auf den Chromophor.

Den einfachsten Weg zu einer funktionalisierbaren Naphthyldiimid-Vorstufe stellt eine Halogenierung der Alkoholgruppen von **70** dar. In der industriellen Synthese wird die Chlorierung gegenüber der Bromierung wegen der geringeren Kosten und der einfacheren Entsorgung der Nebenprodukte bevorzugt. Für die Chlorierung wird **70** unter striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Argon-Atmosphäre mit einem großen Überschuss an Thionylchlorid umgesetzt. Hierbei dient das Thionylchlorid gleichzeitig als Reagenz und als Lösungsmittel. Durch den Verzicht auf den Einsatz einer Base kann das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und

wiederverwendet werden. Die Reaktion wird zwei Tage bei 60 °C durchgeführt (siehe Abb. 84). Nach der Aufarbeitung wird das hellbraune Rohprodukt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Dichlormethan als Elutionsmittel gereinigt. Dabei wird nur **71** als erste und einzige Bande eluiert, die bei Anregung mit UV-Licht eine bläuliche Fluoreszenz zeigt. Im oberen Teil der Chromatographiesäule verbleibt die braune Verunreinigung die sich nur wenige Zentimeter vom Startpunkt bewegt. Die bislang nicht literaturbekannte Verbindung (**71**) wird elementanalysenrein als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 86 % erhalten. In einem Scale-up Ansatz werden 889 mg von **71** erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 75 %. Bei dem Versuch, die Reaktionszeit auf 24 Stunden zu verkürzen, wird eine Ausbeute von 55 % erhalten, folglich scheint die lange Reaktionszeit für eine möglichst vollständige Umsetzung nötig zu sein. Die lange Reaktionsdauer ist wahrscheinlich auf die schlechte Löslichkeit des Edukts zurückzuführen und damit auf die geringe Verfügbarkeit in der Lösung für die Reaktion. Insgesamt sind die Ausbeuten aber zufriedenstellend hoch und somit auch für eine technische Anwendung geeignet.

Die Identität von **71** wird anhand von hochaufgelöster Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen. Das UV/ Vis-Spektrum in Chloroform zeigt die in der Literatur für Naphthydiimide bekannte Bandenstruktur bei 342, 359 und 380 nm (siehe Abb. 86, linke Seite). Die Werte der Extinktionskoeffizienten befinden sich im Normbereich für Naphthyldiimid-Chromophore. Das Fluoreszenzspektrum zeigt die spiegelbildliche Bandenstruktur der Absorptionsbanden bei 384, 408 und 433 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt lediglich 1 %.

Die Untersuchung der S_N2 -Reaktion soll auch anhand von Farbstoff-Präkursoren mit Abgangsgruppen unterschiedlicher Reaktivitäten erfolgen. Auf diese Weise soll die Möglichkeit ausgeschlossen werden, dass die Substitution aufgrund von zu reaktionsträgen Abgangsgruppen ausbleibt. Die Bromierung von **70** wird nach einer Synthesevorschrift aus der Literatur durchgeführt.^[123] Die Alkoholgruppen werden mit Phosphortribromid in Chloroform umgesetzt (siehe Abb. 85).

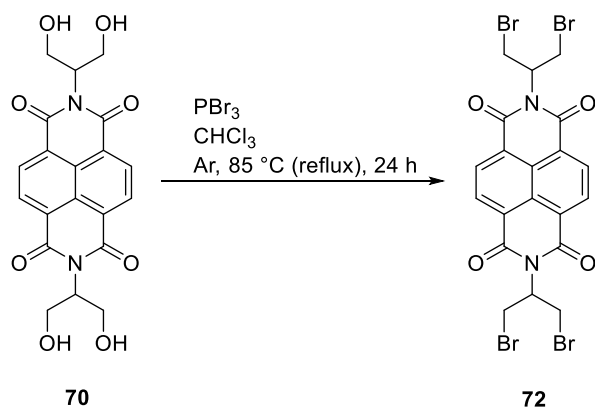


Abb. 85: Bromierung zur Vorstufe **72**.

Wie aus Testansätzen ersichtlich wird, ist die lange Reaktionszeit für einen vollständigen Umsatz notwendig. Die Löslichkeit von **72** in organischen Lösungsmitteln ist aufgrund der kurzen Reste mittelmäßig, daher werden bei der Aufarbeitung der Ansätze, insbesondere bei den Extraktionen, größere Mengen an Chloroform benutzt. Das Rohprodukt kann säulenchromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan aufgereinigt werden. Das Produkt eluiert als erste Bande und ist bei Anregung durch eine UV-Lampe an einer bläulichen Fluoreszenz erkennbar. Die bislang nicht literaturbekannte Verbindung (**72**) wird in einer Ausbeute von 40 % als farbloses Pulver erhalten. Die verminderte Ausbeute ist vermutlich auf Verluste während der Säulenchromatographie zurückzuführen. Wahrscheinlich wird die Verbindung aufgrund der vier Brom-Substituenten stärker an das Kieselgel adsorbiert als das Chlor-Derivat und wird möglicherweise sogar daran gebunden.

Die Identität von **72** wird anhand von hochauflösender Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen. Die Absorptions- und Emissionsspektren sind im Wesentlichen mit denen des Chlor-Derivates identisch (siehe Abbildung 86, rechte Seite). Das Absorptionsspektrum weist die für Naphthylidendiimid-Chromophore typische Bandenstruktur bei 342, 360 und 381 nm auf. Das Fluoreszenzspektrum zeigt die zur Absorption spiegelbildliche Bandenstruktur bei 385, 408 und 432 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt 2 % und ist somit höher als bei **71**.

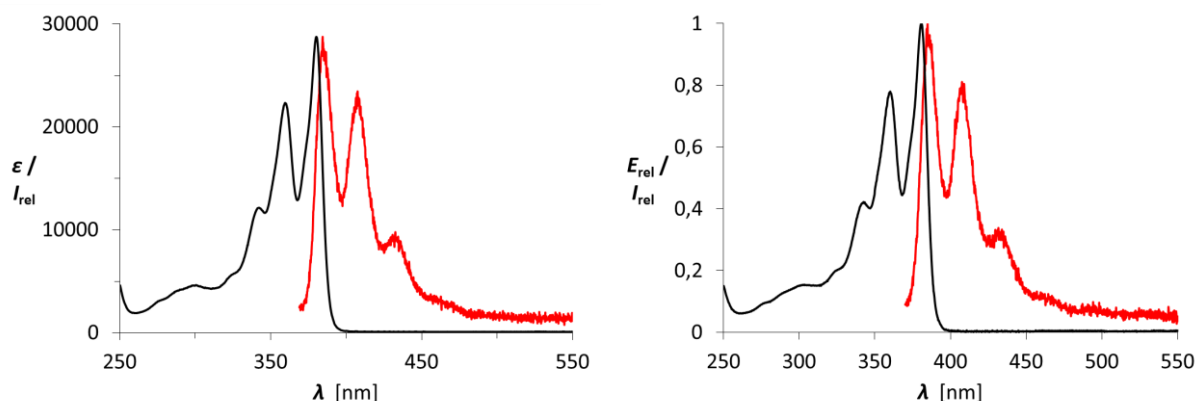


Abb. 86: Links: Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 359 \text{ nm}$) von **71** in CHCl_3 ; Rechts: Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$) von **72** in CHCl_3 .

Beide Halogen-Derivate können vollständig charakterisiert werden. Die optischen Eigenschaften bleiben durch die Halogenierung unverändert. Die Löslichkeit beider Halogen-Derivate in organischen Lösungsmitteln ist nur mittelmäßig gut. Beide Vorstufen zeigen aber wie erwartet eine im Vergleich zum Perylen-Derivat (**63**) deutlich bessere Löslichkeit.

2.3.2.2 Umsetzungsversuche der vierfach funktionalisierbaren Naphthalinderivate

Bei einer Literaturrecherche zur Umsetzung von *N*-Methylanilin mit Halogenalkanen werden hauptsächlich Literaturvorschriften zur Umsetzung mit Säurechloriden aber kaum Alkylierungsreaktionen gefunden. Nachdem daraus keine hilfreichen Anhaltspunkte erhalten werden, müssen die geeigneten Reaktionsbedingungen hier ermittelt werden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit und der Umsatz bei $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen hängen von der Wahl des Lösungsmittels, von den Abgangsgruppen, der zugesetzten Base, vom Nucleophil und von der Konzentration des Nucleophils ab. Aus zwei Gründen wurde die Konzentration des *N*-Methylanilins für die durchgeführten Reaktionen nicht zu hoch gewählt. Zunächst sollen die Chromophore an einen Lack gebunden werden und in diesem werden keine so hohen Konzentrationen an Ankergruppen vorliegen, wie man sie in Ansätzen realisieren kann. Zusätzlich wird in der Dissertation von *Christian* die Beobachtung beschrieben, dass bei Versuchen in Substanz sowohl

Naphthyldiimide als auch Perylendiimide mit einigen Aminen innerhalb von Minuten in einer Kernsubstitution reagieren.^[115] Daher erscheint eine Umsetzung direkt in *N*-Methylanilin nicht sinnvoll und selbst hohe Konzentrationen sollten aus diesem Grund vermieden werden. Daher bleiben zur Optimierung der Reaktion noch folgende Faktoren übrig: Base, Lösungsmittel und Abgangsgruppen.

Suche nach dem geeigneten Lösungsmittel:

Bei dieser Versuchsreihe soll festgestellt werden, in welchen Lösungsmitteln sich durch die längere Reaktionszeit das Produkt bildet, um dann gezielter Versuche in demselben oder ähnlichen Lösungsmitteln zu machen. Durch die Untersuchung der Proben in der Massenspektrometrie (MALDI) sollten schon kleinste Mengen an gebildetem Produkt detektierbar sein.

Für die Versuchsreihe wird **71** jeweils in gleichen Volumina von DMF, THF, DMSO, Chloroform und 1-Ethyl-2-pyrrolidon gelöst. Als Base wird Triethylamin in 4.4 Äquivalenten und *N*-Methylanilin in neun Äquivalenten zugegeben. Die Ansätze werden insgesamt sieben Tage bei Raumtemperatur unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Argon-Atmosphäre gerührt. Bei allen Ansätzen wird selbst nach einer Woche der Edukt-Peak (**71**) im MALDI-Massenspektrum als höchste Masse gefunden, das gewünschte Produkt entsteht also nicht. Lediglich beim Ansatz in Dimethylsulfoxid wird zusätzlich der Massenpeak für das Hydrolyseprodukt mit vier Alkoholgruppen **70** gefunden. Wahrscheinlich enthielt das Lösungsmittel geringe Mengen von Wasser, wodurch unter den basischen Bedingungen in geringem Umfang die Hydrolyse zu **70** stattgefunden hat. In dieser Versuchsreihe wird somit kein Anhaltspunkt für die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels gewonnen.

Suche nach geeigneten Basen:

Durch den Einsatz einer Base soll zum einen die Reaktion gefördert werden, zum anderen soll die entstehende Salzsäure abgefangen werden. Die Protonierung des Nucleophils und damit seine Desaktivierung soll dadurch verhindert werden.

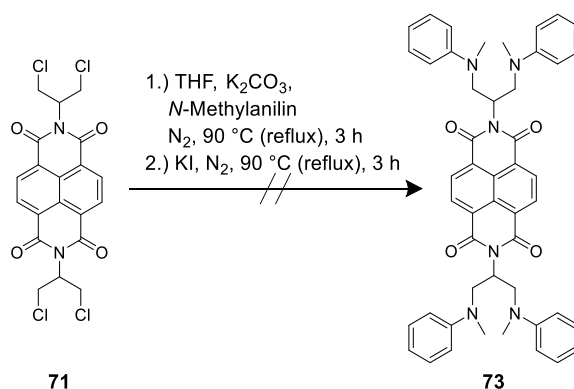


Abb. 87: Syntheseversuch von **73** mit Kaliumcarbonat als Base.

Zunächst wird Kaliumcarbonat als sekundäre Base für die S_N2-Reaktion gewählt, da dieses in THF für die Neutralisation der bei der Reaktion entstehenden Säure zur Verfügung steht, aber selbst gar nicht oder nur in geringer Konzentration in Lösung geht (siehe Abb. 87). Hierfür wird trockenes Kaliumcarbonat unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss mit Stickstoff als Inertgas in trockenem THF und *N*-Methylanilin vorgelegt. *N*-Methylanilin wird mit neun Äquivalenten, Kaliumcarbonat mit drei Äquivalenten bezogen auf **71** eingesetzt. Bereits kurz nach der Zugabe wird eine rosa Färbung der Lösung beobachtet. Der Reaktionsverlauf wird sowohl über Dünnschichtchromatographie als auch Massenspektrometrie (MALDI) verfolgt. Nach drei Stunden Reaktionszeit hat die Lösung eine braune Farbe, aber im DC ist immer noch fast ausschließlich die Eduktbande zu erkennen. Im MALDI wird auch lediglich der Edukt-Peak als die massereichste Verbindung detektiert. Durch die Zugabe von Kaliumiodid wird der Umweg über eine *Finkelstein*-Reaktion versucht, allerdings wird nach weiteren drei Stunden unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen sowohl im DC als auch im MALDI-Massenspektrum nur das Edukt beobachtet. Es können auch keine Hinweise auf einen Halogenaustausch im Massenspektrum gefunden werden, daher wird dieser Reaktionsweg nicht weiter verfolgt.

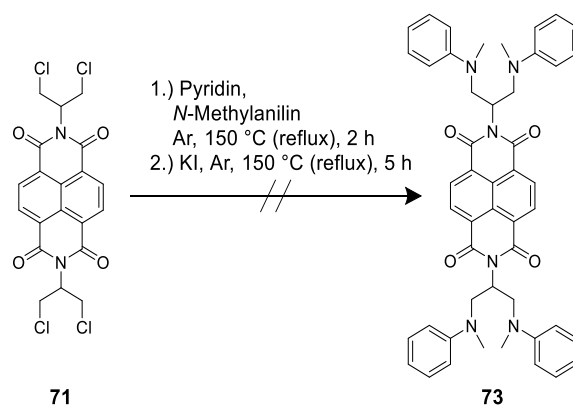


Abb. 88: Syntheseversuch von **73** in Pyridin.

Für den nächsten Ansatz wird Pyridin als Base und gleichzeitig auch als Lösungsmittel eingesetzt (siehe Abb. 88). Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss mit Argon als Inertgas wird **71** in trockenem Pyridin gelöst. Nach der Zugabe von sieben Äquivalenten *N*-Methylanilin wird die Lösung zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Trotz einer leichten violetten Färbung der Lösung wird im DC und im MALDI-Massenspektrum nur das Edukt beobachtet. Daher wird auch hier versucht, durch die Zugabe von sechs Äquivalenten Kaliumiodid die Reaktion zu katalysieren. Nach weiteren fünf Stunden Reaktionszeit bei 150 °C kann im DC keine Eduktbande mehr gefunden werden. Im MALDI-Massenspektrum können weder die Massen von Edukt noch die vom Produkt nachgewiesen werden. Ebenso lassen sich keine Massenpeaks finden, die auf einen Halogenaustausch hindeuten, daher wird der Ansatz verworfen.

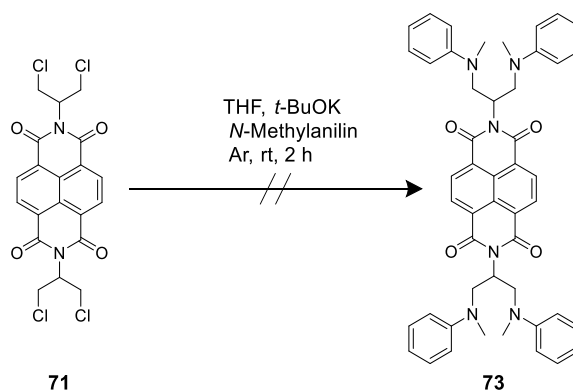


Abb. 89: Syntheseversuch von **73** mit Kalium-*tert*-butanolat als Base.

Schließlich wird noch die Wirkung einer starken, nicht-nucleophilen Base untersucht (siehe Abb. 89). Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss mit Argon als Inertgas werden neun Äquivalenten Kalium-*tert*-butanolat in THF mit neun Äquivalenten *N*-Methylanilin vorgelegt und 30 Minuten gerührt. Nach der Zugabe von **71** beginnt sich die Lösung rot zu färben. Nach zwei Stunden Reaktion bei Raumtemperatur wird im Massenspektrum weder der Massenpeak für das Edukt noch der Peak für das Produkt gefunden. Im DC wird eine Vielzahl an Banden beobachtet, dies deutet entweder auf Nebenreaktionen oder auf eine Zersetzung hin. Die weitere Verfolgung dieser Synthesestrategie erscheint wenig aussichtsreich und wird daher nicht fortgesetzt.

Eintopfreaktion von 71 mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid:

Nachdem die Umsetzungsversuche mit *N*-Methylanilin bei den vorangegangenen Ansätzen nicht erfolgreich waren, stellt sich die Frage, ob das an einer zu geringen Reaktivität des Chlor-Derivates liegt oder ob eine sterische Hinderung die Reaktion verhindert. Diese Frage kann nur mit einer besseren Abgangsgruppe geklärt werden. Allerdings wird das Brom-Derivat (**72**) wegen Synthese- und Aufreinigungsproblemen nicht in ausreichenden Mengen isoliert. Die vorhandene Menge wird für eine vollständige Charakterisierung der Substanz benötigt und steht daher nicht für die S_N2-Versuche zur Verfügung. Nachdem Verbindung **70** in größerer Menge über die beschriebene Kondensationsreaktion zur Verfügung steht, wird versucht, das Tosylat daraus herzustellen und dieses dann mit *N*-Methylanilin umzusetzen, um diese Frage zu klären. In einer Eintopfreaktion wird **70** mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (5 Äquivalente) und Triethylamin (10 Äquivalente) in DMF umgesetzt (siehe Abb. 90). Die Reaktion wird unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in Argon durchgeführt, der Ansatz wird eine Stunde bei 4 °C und dann weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, um eine möglichst vollständige Umsetzung zu erreichen.

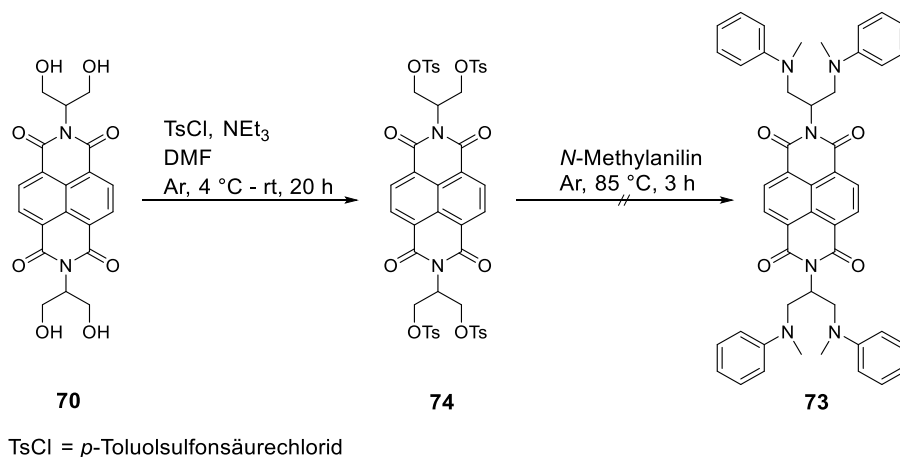


Abb. 90: Syntheseversuch von **73** über das Tosylat (**74**) in einer Eintopfreaktion.

Vor der Zugabe von *N*-Methylanilin wird eine Probe entnommen und über Massenspektrometrie (MALDI) untersucht. Es kann zwar kein Massenpeak von der Zwischenstufe (**74**) nachgewiesen werden, aber der Molekülpeak des Edukts (**70**) ist ebenfalls nicht mehr vorhanden. Ein DC in Dichlormethan liefert ebenfalls keine weiteren Anhaltspunkte. Es scheint zumindest denkbar, dass das Zwischenprodukt mit vier Tosylat-Gruppen für die Detektion in der Massenspektrometrie (MALDI) zu instabil ist. Nach der Zugabe von *N*-Methylanilin (5 Äquivalente) wird der Ansatz zunächst drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend, nachdem kein Umsatz erfolgt, weitere drei Stunden auf 85 °C erhitzt. Im Massenspektrum (MALDI) werden keine Molekülpeaks gefunden, die auf eine Bildung von **73** hindeuten.

Keine der untersuchten Synthesestrategien führt zum gewünschten Produkt und der Grund für das Ausbleiben der Reaktion konnte hieraus ebenfalls nicht abgeleitet werden. Sollten die Probleme bei der Reaktion auf eine sterische Hinderung an den Abgangsgruppen zurückgehen, so sollte dies durch eine Verlängerung des Alkyl-Rests behoben werden können. Daher werden im Folgenden Chromophore auf der Basis von 3-Aminobutan-1-ol synthetisiert und untersucht.

2.3.2.3 Synthese von zweifach funktionalisierbaren Naphthalinderivaten

In den vorangegangenen Versuchen kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Reaktion aufgrund einer sterischen Hinderung ausbleibt. Um eine mögliche

Abschirmung der reaktiven Stellen zu verhindern, wird ein Amin mit einem längeren Alkyl-Rest gewählt. 3-Aminobutan-1-ol ist technisch zugänglich und steht daher in größeren Mengen zur Verfügung. Die daraus hergestellten Farbstoffe und ihre Halogen-Derivate können zweifach funktionalisiert werden. Für eine stabile Anbindung an Haarlack ist die Fixierung des Chromophors an zwei Stellen völlig ausreichend.

Die Kondensation erfolgt nach demselben Verfahren, welches bereits für das vierfach funktionalisierbare Naphthalin-Derivat (Kap. 2.3.2.1) erfolgreich eingesetzt wurde. Unter Argon als Inertgas werden unter striktem Sauerstoffausschluss 2.2 Äquivalente 3-Aminobutan-1-ol bezogen auf das Bisanhydrid (**36**) in einem Gemisch aus Imidazol und Toluol eingesetzt (siehe Abb. 91). Dabei wird insbesondere darauf geachtet, dass das Imidazol vollständig von Toluol bedeckt ist, um Lufteinschlüsse in den Zwischenräumen des festen Imidazols zu vermeiden. Auch bei diesem Derivat überzeugt die Methode nicht nur durch die reproduzierbar hohen Ausbeuten, sondern auch durch die ausgesprochen einfache Aufreinigung. Nach dem Abdestillieren des Toluols wird der Farbstoff ausgefällt, gewaschen und liegt nach dem Trocknen bei allen durchgeführten Ansätzen bereits elementanalysenrein vor. Die Reinigung des Produktes ist derart unkompliziert, da die häufig in der Literatur beschriebenen, schwer abtrennbaren Nebenprodukte bei dieser Reaktionsführung nicht entstehen. Die Möglichkeit, das Amin sparsam einzusetzen anstatt im Überschuss, stellt gerade bei schlecht zugänglichen Aminen wie dem hier verwendeten einen großen Vorteil dar.

Die bislang nicht literaturbekannte Verbindung **75** wird als hellbraunes Pulver elementanalysenrein in Ausbeuten von 86–97 % erhalten. Auch in diesem Fall verläuft die Expansion der Ansätze (Scale-up) sehr erfolgreich und die Verbindung wird im Gramm-Maßstab in elementanalysenreiner Form mit einer erfreulich hohen Ausbeute von 86 % isoliert. Somit eignet sich die Methode also auch für die Produktion größerer Mengen. Die braune Farbe von **75** deutet auf eine geringfügige Verunreinigung hin, kann aber, wie bereits bei **70**, auch bei dieser Verbindung weder im NMR noch in der Elementanalyse nachgewiesen werden. Verbindung **75** ist in organischen Lösungsmitteln mäßig löslich, kann aber durch eine Filtration über basisches Aluminiumoxid mit Dichlormethan weiter aufgereinigt werden. Nach der

Filtration ist die Verbindung farblos, es werden allerdings nur etwa 50 % der eingesetzten Menge zurückerhalten.

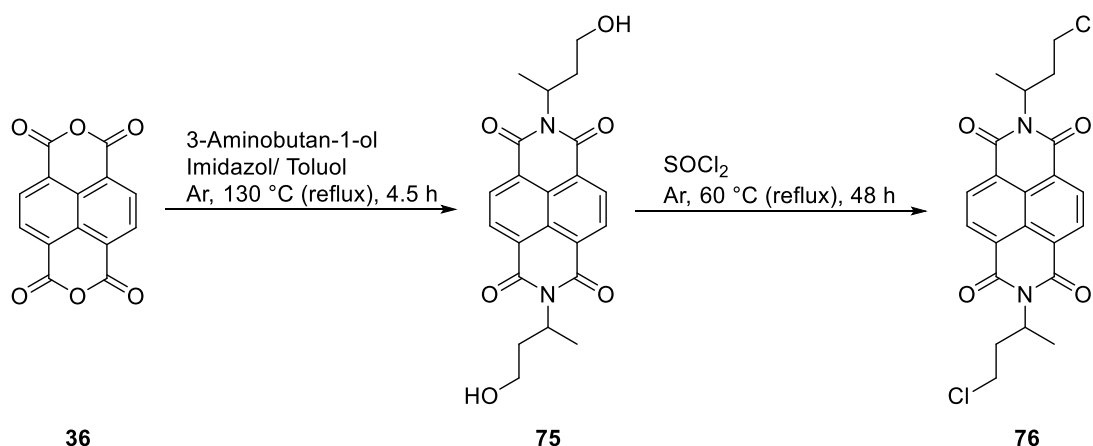


Abb. 91: Synthese der zweifach funktionalisierbaren Farbstoff-Vorstufen.

Die Identität von **75** wird anhand von hochauflösender Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen. Das Absorptions- und Emissionsspektrum ist in Abbildung 93 (linke Seite) abgebildet. Das Absorptionsspektrum zeigt die für Naphthylidiimide charakteristische Bandenstruktur bei 344, 361 und 382 nm. Die Fluoreszenz ist spiegelbildlich zur Absorption mit Banden bei 389 und 408 nm. Das Emissionsspektrum besitzt aufgrund der mäßigen Löslichkeit von **75** in Chloroform und wegen der niedrigen Fluoreszenzquantenausbeute von weniger als 0.2 % ein schlechtes Signal zu Rausch Verhältnis.

Auch bei dieser zweifach funktionalisierbaren Vorstufe wird zunächst der chlorierte Präkursor hergestellt und untersucht. Nachdem **75** zumindest mäßig in organischen Lösungsmitteln löslich ist, wird versucht, die Reaktionszeit der Chlorierung durch die Zugabe von Chloroform zu verringern. Damit soll die Verfügbarkeit des Edukts in der Lösung für die Reaktion mit Thionylchlorid erhöht werden. Hierbei wird allerdings nach 24 Stunden Reaktionszeit nur eine Ausbeute von 35 % erzielt. Daher wird die Reaktion nach der bereits bewährten Methode durchgeführt (siehe Abb. 91). Die Reaktion erfolgt in einer Argon-Atmosphäre mit einem großen Überschuss an Thionylchlorid, welches gleichzeitig als Reagenz und Lösungsmittel dient. Nach zwei Tagen bei 60 °C ist die Chlorierung abgeschlossen. Durch den Verzicht auf den

Zusatz einer Base kann das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und wiederverwendet werden. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan als Elutionsmittel. Die bislang nicht literaturbekannte Substanz **76** wird elementanalysenrein als farbloses Pulver in 96 % Ausbeute erhalten. Auch diese Herstellungsmethode eignet sich also hervorragend für größere Ansätze.

Die Entstehung von **76** wird anhand von NMR-Spektroskopie und von hochaufgelöster Massenspektrometrie zweifelsfrei belegt. Das UV/ Vis-Spektrum weist die typische Bandenstruktur mit Absorptionsmaxima bei 343, 361 und 381 nm auf (siehe Abb. 93, rechte Seite, blauer Graph). Das zugehörige Emissionsspektrum besitzt ebenfalls die zur Absorption spiegelbildliche Struktur mit drei Fluoreszenzbanden bei 385, 405 und 432 nm (Abb. 93, rechte Seite, grüner Graph). Die Fluoreszenzquanten-ausbeute beträgt ungefähr 0.1 %.

Das bromierte Derivat wird hergestellt, um die Möglichkeit auszuschließen, dass die S_N2-Reaktion aufgrund einer zu geringen Reaktivität der Chloro-Abgangsgruppen nicht erfolgt. Die Synthese des Bromo-Derivats bereitet allerdings erhebliche Schwierigkeiten. Für die Bromierung von **75** wird aufgrund der besseren Löslichkeit des Edukts eine kürzere Reaktionszeit erwartet. Das Edukt wird bei Luft- und Feuchtigkeitsausschluss unter Argon in Chloroform gelöst und mit Phosphortribromid bei 85 °C umgesetzt. Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach sechs Stunden Reaktionszeit wird die Eduktbande im DC nicht mehr beobachtet. Nach der Aufarbeitung werden allerdings nur 40 mg eines braunen Rohprodukts erhalten, was einer Ausbeute von weniger als 15 % entspricht. Da das Edukt bei Reaktionsende vollständig verbraucht war, wird angenommen, dass die Reaktion auf dem Stand des Phosphorigsäureesters stehen geblieben ist. Dieser würde beim Ausschütteln in die wässrige Phase übergehen und daher abgetrennt werden. Das Erhitzen des Ansatzes wäre in dem Fall eher kontraproduktiv, da damit die für die Ausbildung des Produktes nötigen Bromid-Ionen als Hydrogenbromid aus der unpolaren Chloroform-Lösung verkocht werden könnten. Bei einer Literaturrecherche werden größtenteils Literaturvorschriften gefunden, in denen die Ansätze zumindest zu Beginn der Reaktion gekühlt und erst im späteren Verlauf bei Raumtemperatur gerührt werden.^[130-132] Daher wird die Reaktion in abgewandelter

Form erneut durchgeführt. Bei Luft- und Feuchtigkeitsausschluss unter Argon wird **75** in trockenem Dichlormethan gelöst und auf 4 °C gekühlt (siehe Abb. 92).

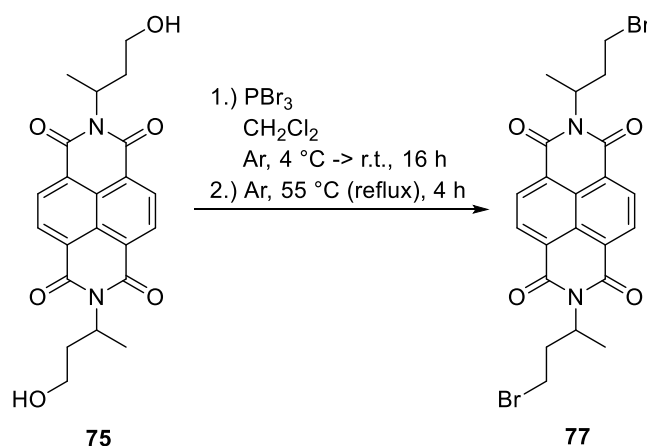


Abb. 92: Bromierung zur Vorstufe **77**.

Nach der Zugabe von Phosphortribromid wird der Ansatz noch eine weitere Stunde gekühlt und im Anschluss 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wird der Ansatz noch vier Stunden auf 55 °C erhitzt, um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten. Nach der Aufarbeitung werden 220 mg eines braunen Rohprodukts erhalten. Dieses wird durch eine kurze Chromatographiesäule über Kieselgel mit Dichlormethan gereinigt. Bei dieser Verbindung wird wegen der höheren Reaktivität des Broms bereits mit Problemen bei der chromatographischen Reinigung gerechnet, daher wird eine möglichst kurze Säule verwendet. Die Aufreinigung wird zügig und ohne Pausen durchgeführt, so dass die Substanz nur eine möglichst kurze Verweildauer auf dem Kieselgel hat. Das Produkt wird als erste und einzige Bande von der Säule eluiert, es werden allerdings nur 75 mg des farblosen Produkts erhalten. Die Verbindung weist offensichtlich eine starke Affinität zum Kieselgel auf, selbst durch Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels mit Methanol kann nicht mehr von der Substanz von der Säule gelöst werden. Die bislang nicht literaturbekannte Verbindung (**77**) wird als farbloses Pulver elementanalysenrein in einer Ausbeute von 14 % erhalten.

Die Identität von **77** wird anhand von hochaufgelöster Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen. Das Absorptions- und das Fluoreszenzspektrum von **77** entsprechen erwartungsgemäß denen des Chloro-Derivats (vgl. Abb. 93, rechte Seite). Die Absorption weist die charakteristische Form

mit Absorptionsmaxima bei 343, 361 und 381 nm auf. Das Emissionsspektrum zeigt drei zur Absorption spiegelbildliche Fluoreszenzbanden bei 386, 406 und 432 nm. Das schlechte Signal zu Rausch Verhältnis im Fluoreszenzspektrum ist auf die niedrige Quantenausbeute von 0.5 % zurückzuführen.

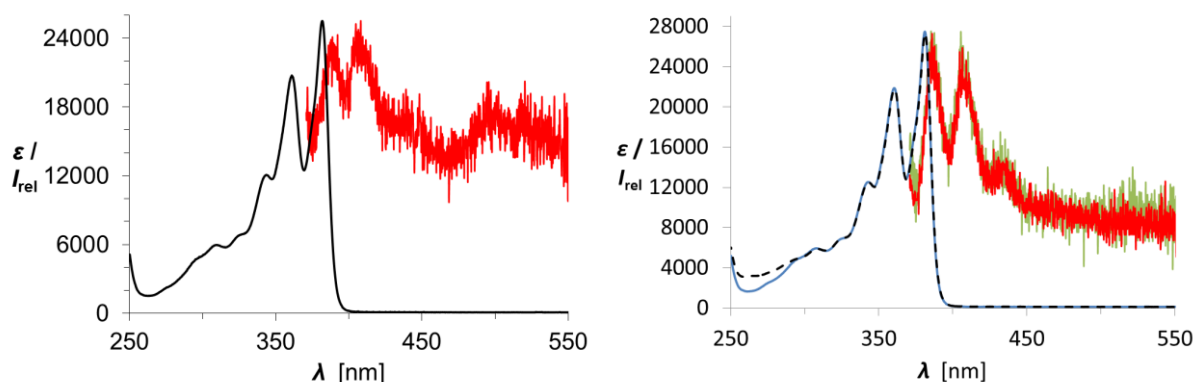


Abb. 93: Links: Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 361$ nm) von **75** in CHCl_3 ; Rechts: Absorptions- (schwarz, gestrichelt) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 361$ nm) von **77** sowie Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (grün, $\lambda_{\text{exc}} = 361$ nm) von **76**, jeweils in CHCl_3 (Die Intensität der Emission ist aus Gründen der Übersichtlichkeit jeweils auf den maximalen Extinktionskoeffizienten normiert, in allen drei Fällen liegt die Quantenausbeute deutlich unter 1 %).

Somit können alle drei Verbindungen in elementanalysenreiner Form erhalten und vollständig charakterisiert werden. Die optischen Eigenschaften der drei Farbstoffe entsprechen den für Naphthyldiimide in der Fachliteratur beschriebenen Werten. Die Verbindungen **75** und **76** sind in ausgesprochen guten Ausbeuten zugänglich. Die Bromierung zu **77** liefert nur kleine Ausbeuten, eine Optimierung dieser Reaktion gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht.

2.3.2.4 Umsetzungsversuche der zweifach funktionalisierbaren Naphthalinderivate

Die Umsetzungsversuche von **76** und **77** mit *N*-Methylanilin wurden auf die Lösungsmittel Tetrahydrofuran und Chloroform beschränkt. Als Base wird jeweils das nicht-nucleophile Triethylamin in vier Äquivalenten und das Nucleophil *N*-Methylanilin

in zehn Äquivalenten eingesetzt. Die Beobachtung des Reaktionsfortschritts und die Untersuchung der Ansätze erfolgt bei allen Umsetzungsversuchen jeweils über Dünnschichtchromatographie und über Massenspektrometrie (MALDI). Die jeweiligen Synthesestrategien sind in Abbildung 94 dargestellt.

Nach der Zugabe des *N*-Methylanilins ist in allen Ansätzen ein Farbwechsel der Lösungen zunächst auf Rosa und schließlich auf Orange zu beobachten. Bei Verdünnung mit Chloroform werden die orangen Probenlösungen allerdings wieder entfärbt. Bei keinem der Ansätze gelingt eine Umsetzung zu **78**, es wird jeweils immer nur der Molekülpeak und die Bande des Edukts beobachtet.

Beim Ansatz von **76** in THF wird schließlich durch die Zugabe von 10 Äquivalenten Kaliumiodid der Umweg über die Finkelstein-Reaktion versucht. Trotzdem kommt es nicht zur Produktbildung, und im Massenspektrum werden auch keine Anzeichen für einen Halogenaustausch gefunden. In Chloroform erfolgt mit **76** ebenfalls keine Reaktion, daher wird die Umsetzung mit zwölf Äquivalenten Anilin untersucht. Dieser Versuch wird durchgeführt, um auszuschließen, dass die Reaktion wegen einer sterischen Hinderung von Seiten des *N*-Methylanilins nicht erfolgt. Auch hier bleibt die Reaktion trotz längerer Reaktionszeiten und höheren Temperaturen vollständig aus, und es wird lediglich die Molekülmasse des Edukts nachgewiesen. Daher scheint eine sterische Hinderung als Grund für das Ausbleiben der Reaktion wenig wahrscheinlich, weder in **76**, noch in Anilin befinden sich sterisch anspruchsvolle Reste in unmittelbarer Umgebung der reaktiven Stellen. Insbesondere, wenn diese beiden Moleküle mit der aus der Literatur bekannten S_N2 -Reaktion in Abbildung 77 (Kapitel 2.3) verglichen werden, erscheint eine sterische Hinderung eher unwahrscheinlich.

Auch beim Bromid-Derivat (**77**) mit der besseren Abgangsgruppe erfolgt die Reaktion in keinem der beiden Lösungsmittel. Stattdessen werden in der Massenspektroskopie neben dem Edukt-Peak auch nicht zugeordnete Massen-Peaks gefunden, die auf eine Zersetzung der Verbindung hindeuten. Somit scheint auch die Güte der Abgangsgruppe nicht der entscheidende Faktor für diese Reaktion zu sein.

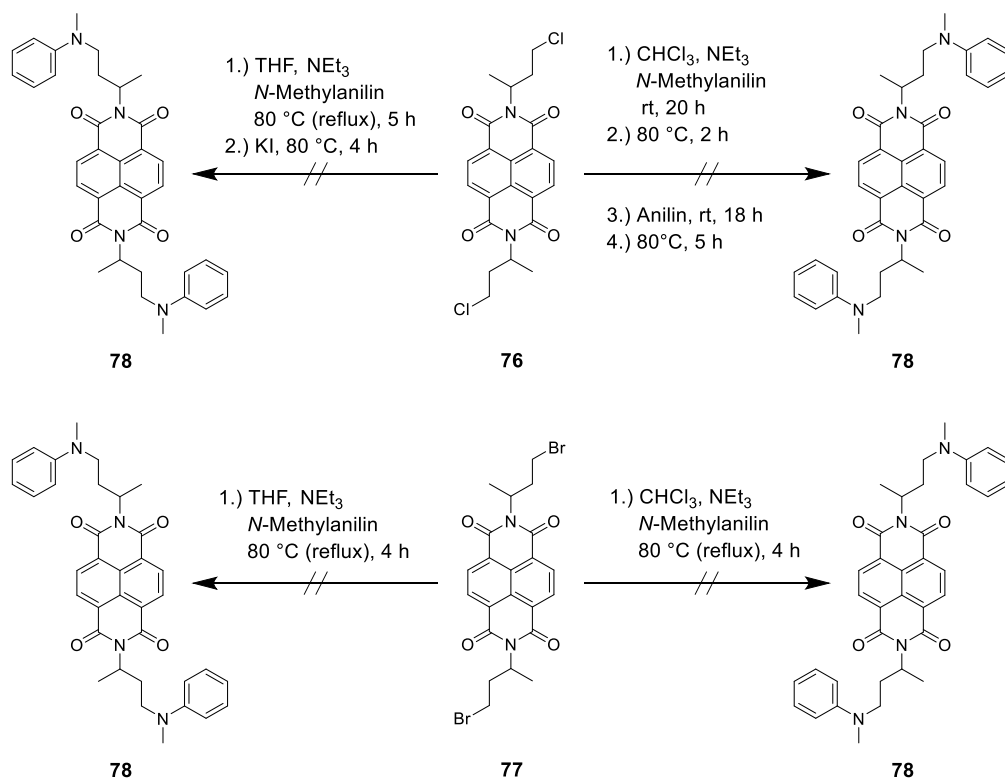


Abb. 94: Darstellungsversuche des zweifach funktionalisierten **78**.

Insgesamt ergaben die entwickelten vierfach wie auch zweifach funktionalisierbaren Naphthyldiimid Farbstoff-Präkursoren trotz der vielfältigen Versuche keine abschließende Klärung warum die S_N2-Reaktion an diesen Systemen nicht erfolgt. Die mangelnde Löslichkeit der Verbindungen als Hindernis für die Reaktion wird durch den Ersatz der schlecht löslichen Perylen-Vorstufe durch die besser löslichen Naphthyldiimid-Vorstufen ausgeschlossen. Eine mögliche sterische Hinderung am Farbstoff wird durch den Einsatz der zweifach funktionalisierbaren Naphthyl-Farbstoffe und der daraus resultierenden Verlängerung der Alkylkette umgangen. Die Qualität der Abgangsgruppen scheint bei der Reaktion auch keine entscheidende Rolle zu spielen. Die Bildung der Hydrolyseprodukte bei Anwesenheit von geringsten Wasserspuren deutet hingegen auf eine Abschirmung der reaktiven Stellen hin. Nur die kleinen Hydroxid-Ionen können aufgrund ihrer geringen Größe zu den Resten vordringen und mit ihnen reagieren. Diese Reaktion erfolgt bevorzugt, obwohl die Hydroxid-Ionen lediglich in Spuren und die Nucleophile für die S_N2-Reaktion im Überschuss vorhanden sind. Daher wird vermutet, dass die Farbstoffe selbst in Lösung Aggregate ausbilden, die ihre Reste gegen einen Rückseitenangriff von größeren Nucleophilen abschirmen.

Die optischen Eigenschaften aller hergestellten Farbstoff-Vorstufen entsprechen jeweils den Angaben aus der Literatur, es kann somit gezeigt werden, dass sie durch die Umwandlungen nicht beeinflusst werden. Die Verankerung der Naphthylidiimid-Vorstufen an einem Haarlack kann zwar nicht gesichert werden, allerdings ist ihre Verwendung als organisches Weißpigment trotzdem möglich.

2.4 Zusammenfassung

Zur Untersuchung der Substituenteneinflüsse auf den ESIPT (*Excited State Intramolecular Proton Transfer*) in der Farbstoffklasse der 2,2'-Bipyridin-3,3'-diole sind die in der Literatur bislang nicht bekannten Farbstoffe **20** mit zwei Bromo-, **21** mit zwei Amino-Substituenten und **25** mit zwei Boc-geschützten Amino-Gruppen hergestellt und untersucht worden. Bei **20** wird eine Rotverschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden sowie eine Zunahme der Fluoreszenzquantenausbeute festgestellt. Auf den Sokes-Shift der Verbindung haben die Substituenten keinen merklichen Einfluss. Die Einführung der Amino-Substituenten bei **21** führt zu einer Verbreiterung der Absorption und zu einer ausgesprochen stark ausgeprägten Solvatochromie. Wie in Kapitel 2.1.3 dargelegt, lässt die Untersuchung von **21** mit UV/Vis- und fluoreszenzspektroskopischen Methoden in Lösungsmitteln verschiedener Polaritäten auf das gleichzeitige Vorhandensein von verschiedenen Konformeren bereits im Grundzustand schließen. Die Verhältnisse in denen diese Konformere nebeneinander vorliegen sind stark von der Polarität des Lösungsmittels abhängig und bedingen die beobachtete Solvatochromie. Dementsprechend zeigt sich auch eine Abhängigkeit des Sokes-Shifts von der Polarität der Lösungsmittel. Diese Ergebnisse werden auch durch die Untersuchung von Verbindung **25** bestätigt, die durch einen Boc-Schutz aus **21** erhalten wird. Bei **25** werden die Absorptionen des Keto- und des Enol-Tautomers nebeneinander beobachtet. Offensichtlich werden diese zwei Tautomere durch die Boc-Schutzgruppen stabilisiert und der Einfluss des Lösungsmittels zurückgedrängt (Kap. 2.1.4).

Der Hauptteil der vorliegenden Arbeit betrifft die Synthese und Untersuchung von multichromophoren Systemen (Kap. 2.2). Insbesondere wird überprüft, welchen Einfluss die Anordnung der heterogenen Chromophor-Einheiten und die Gestalt der Multichromophore auf die optischen Eigenschaften ausüben. Ausgehend von dem bislang nicht literaturbekannten ESIPT-Farbstoff (**21**) entstehen die z-förmigen und bislang ebenfalls nicht literaturbekannten Triaden **35** und **39**. Die kurzwellig absorbierende Triade **35** besitzt sowohl einen ausgeprägten ESIPT als auch die für Bipyridindiole typische Festkörperfluoreszenz. Die optischen Eigenschaften dieser Farbstoff-Klasse bleiben somit in der Triade **35** erhalten. Bei Farbstoff **39** wird für die Perylen-Einheiten ein konstruktiver Excitoneneffekt beobachtet, der für eine bathochrome Verschiebung der Absorption und Emission sorgt. Die Überhöhung der Extinktionskoeffizienten ist auf einen positiven Antenneneffekt zurückzuführen. Bei der Triade kommt es jedoch, wahrscheinlich über SET (*Single Electron Transfer*) von der Pyridinol- auf die Perylen-Einheit, zu einer beinahe vollständigen Fluoreszenzlöschung.

Als Vorstufen der v-förmigen Triaden entstehen die bislang nicht literaturbekannten Naphthylimide **44** und **45** mit je zwei Nitro- bzw. Amino-Substituenten in den 3,6-Positionen. Die elektronenreiche Verbindung **45** reagiert unter Lichteinstrahlung leicht weiter zum bislang ebenfalls nicht literaturbekannten Farbstoff **48**. Der genaue Mechanismus der Reaktion ist nicht bekannt, wahrscheinlich entsteht der Farbstoff, wie in Kapitel 2.2.2.2 dargestellt, zunächst über eine Dimerisierung mit anschließender Oxidation. Wegen seiner interessanten optischen Eigenschaften kann **48** möglicherweise die Basis für die Entwicklung weiterer neuartiger Farbstoffe liefern. Aus der Vorstufe **45** entstehen die v-förmigen und bislang nicht literaturbekannten Triaden **51** und **54**. Beim symmetrischen Trichromophor **51** schließen die Übergangsdipolmomente der beiden Akzeptor-Einheiten einen Winkel von 120° ein. Die Triade zeigt aufgrund von konstruktiven Excitonenwechselwirkungen eine bathochrome Verschiebung der langwelligen Absorptions- und Emissionsbanden. Die Überhöhung der Extinktionskoeffizienten deutet zusätzlich auf einen konstruktiven Antenneneffekt hin. Trotz des geringen Überlappungsintegrals zwischen Donor und Akzeptor wird ein effizienter Energietransfer von der Donor- auf die beiden Akzeptor-Einheiten beobachtet. Im symmetrischen Trichromophor **54** sind die Übergangsdipolmomente der beiden

Benzoperylen-Einheiten parallel zueinander angeordnet. Aufgrund von Excitonenwechselwirkungen kommt es zu einer bathochromen Verschiebung und Überhöhung von einer Absorptionsbande im kurzwelligen Bereich der Benzoperylen-Absorption. Die langwelligen Absorptionsbanden zeigen hingegen keine Verschiebung und weisen zudem niedrigere Extinktionskoeffizienten als erwartet auf, was auf einen leicht destruktiven Antenneneffekt hindeutet. Auch bei **54** findet eine Energieübertragung von der Donor-Einheit auf die beiden Akzeptor-Einheiten statt. Sowohl die ungewöhnliche Struktur als auch die Verbreiterung der Emissionsbanden sind wahrscheinlich auf Excitonenwechselwirkungen zwischen den beiden Benzoperylen-Einheiten zurückzuführen. Beide v-förmigen Trichromophore zeigen eine ausgeprägte Festkörperfluoreszenz.

Die linearen, symmetrischen Trichromophore entstehen mit Naphthylidiimid als kurzwelliger und Perylendiimid als langwelliger Komponente. Mithilfe der bislang nicht literaturbekannten Triaden **58** und **61** wird zusätzlich der Einfluss des Verhältnisses von Donor- zu Akzeptor-Einheiten auf die optischen Eigenschaften untersucht. Bei der Triade **58** handelt es sich um ein A-D-A-System und trotz des geringen Überlappungsintegrals zwischen Donor und Akzeptor wird ein effizienter Energietransfer von der Donor-Einheit auf die beiden Akzeptor-Einheiten beobachtet. Der langwellige Anteil der Absorption und die Emission sind aufgrund von konstruktiven Excitonenwechselwirkungen rotverschoben. Die Überhöhung der Extinktionskoeffizienten ist auf einen Antenneneffekt zurückzuführen. Interessanterweise zeigt der kurzwellige Anteil der Absorption eine hypsochrome Verschiebung, was auf einen destruktiven Excitonen effekt hindeutet. Beim Trichromophor **61** handelt es sich um ein D-A-D-System. Eine Energieübertragung der beiden Donor-Einheiten auf den Akzeptor wird ebenfalls beobachtet, ist aber weniger effizient als beim A-D-A-System. Weder die Absorptions- noch die Emissionsbanden zeigen eine Verschiebung bei **61**. Die Extinktionskoeffizienten der Perylen-Absorption sind aufgrund des Antenneneffektes überhöht.

Nach dem Vergleich der Triaden und ihrer optischen Eigenschaften kann nicht auf eine für die Kodierung von Polymeren besonders geeignete Struktur geschlossen werden, aber alle synthetisierten Triaden, mit der Ausnahme von **39**, sind für diese Aufgabe grundsätzlich geeignet. Gleichzeitig eröffnen diese neuartigen

Trichromophore die Möglichkeit Fragestellungen zu weiteren optischen Effekten anhand von realen multichromophoren Systemen zu untersuchen und zu überprüfen.

Die Entwicklung von Farbstoff-Vorstufen, deren Reste durch einfache Reaktionen funktionalisiert werden können, wird in Kapitel 2.3 beschrieben. Für Perylen-Farbstoff **62** gelingt es eine Methode zu erarbeiten, die eine effiziente Synthese und einfache Aufreinigung erlaubt. Hierdurch wird diese Vorstufe in elementanalysenreiner Form im Gramm-Maßstab zugänglich. Die Chlorierung zur bislang nicht literaturbekannten Vorstufe **63** erfolgt ebenfalls in hohen Ausbeuten. Die angestrebte Funktionalisierung von **63** mit sperrigen und mit wasserslöslichen Resten gelingt allerdings trotz umfangreicher Versuche nicht. Nähere Untersuchungen wurden anhand von leichter handhabbaren Naphthyl-Vorstufen durchgeführt. Gleichzeitig wird hierdurch die schlechte Löslichkeit der Perylen-Farbstoffe, aufgrund des ausgedehnten aromatischen Systems, als Hindernis für die Reaktion ausgeschlossen. Naphthyldiimid-Vorstufen wurden für die Verwendung als Weißpigment entwickelt (Kap. 2.3.2). Auch hier wird eine Methode ausgearbeitet, die eine nebenproduktfreie Kondensation zu den Naphthyldiimid-Vorstufen **70** und **75** ermöglicht. Beide Vorstufen sind dadurch im Gramm-Maßstab in hohen Reinheitsgraden ohne komplizierte Aufreinigung zugänglich. Aus **70** entstehen durch Halogenierungen die bislang nicht literaturbekannten Präkursoren **71** und **72** mit vier reaktiven Stellen. Anhand von **70** und **71** wurden diverse Versuche zur Ermittlung der benötigten Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Base, Abgangsgruppe) unternommen. Schließlich entstehen die bislang nicht literaturbekannten Vorstufen **75**, **76** und **77** mit jeweils zwei reaktiven Stellen. Hierbei wird durch die Verlängerung der Alkylkette ausgeschlossen, dass die S_N2 -Reaktion in den vorangehenden Versuchen, aufgrund von einer sterischen Hinderung, nicht erfolgt ist. Die beiden Präkursoren **76** und **77** entstehen jeweils durch die Halogenierung von **75**. Die Funktionalisierung über die S_N2 -Reaktion gelingt weder beim Chlor- noch beim Brom-Derivat. Es wird vermutet, dass die Farbstoffe selbst in gelöstem Zustand Aggregate ausbilden und die reaktiven Stellen dadurch abgeschirmt werden. Die optischen Eigenschaften aller hergestellten Farbstoff-Vorstufen entsprechen jeweils den Angaben aus der Literatur. Es kann somit gezeigt werden, dass sie durch die Umwandlungen nicht beeinflusst werden. Die Verankerung der Naphthyldiimid-Vorstufen an einem Haarlack kann

zwar nicht gesichert werden, allerdings ist ihre Verwendung als organisches Weißpigment trotzdem möglich.

3. Experimenteller Teil

3.1 Allgemeine Angaben

3.1.1 Allgemeine Arbeitsweise

Für Reaktionen die unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluss durchgeführt werden mussten, wurden die verwendeten Apparaturen nach den in der Schlenktechnik üblichen Verfahren vorbereitet. Die gesamte Apparatur wurde je drei Mal abwechselnd unter Feinvakuum mit einem Heißluftgebläse gründlich ausgeheizt und anschließend mit Schutzgas (Stickstoff oder Argon) geflutet. Das dafür verwendete Feinvakuum (bis zu $1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde von einer ölgedichteten Drehschieberpumpe erzeugt. Dieses wurde ebenfalls zur schonenden Trocknung temperaturempfindlicher Produkte verwendet. Der als Inertgas verwendete Stickstoff mit der Reinheit 5.0 stammte aus der Hausleitung und wurde zusätzlich durch drei Trockentürme mit Blaugel, KOH und Molsieb 4 Å geleitet. Das ebenfalls als Inertgas verwendete Argon (Reinheitsgrad 4.8) stammte aus einer Gasflasche und wurde ebenfalls durch drei Trockentürme mit Blaugel, KOH und Molsieb 4 Å geleitet. Die Zugabe von Edukten in die Schlenk-Apparatur erfolgte stets in einem Inertgasgegenstrom oder über eine - zuvor mehrmals mit dem jeweiligen Inertgas ausgespülte - Spritze durch ein Septum.

Die Entfernung und Rückgewinnung von Lösungsmitteln wurde an einem Rotationsverdampfer im Grobvakuum (bis zu 1 mbar) durchgeführt, welches mittels einer Membranpumpe erzeugt wurde.

Die Einwaage von Chemikalien für die Reaktionen wurde auf einer Analysewaage der Firma Mettler Toledo mit einer Genauigkeit von ± 0.1 mg durchgeführt. Für Anwendungen die eine höhere Präzision bei der Einwaage erforderten wurde die Ultra-Microfeinwaage von der Firma Satorius mit einer Messgenauigkeit von

$\pm 0.1 \mu\text{g}$ verwendet. Die Gewichtsbestimmung der synthetisierten Substanzen und damit die Bestimmung der Ausbeuten erfolgte, abhängig von der Substanzmenge, ebenfalls auf einer dieser beiden Waagen.

Wurde eine weitere Aufreinigung der synthetisierten Farbstoffe nötig, so erfolgte dies mittels Säulenchromatographie. Die Auswahl der Laufgemische für die mobile Phase sowie die Wahl der geeigneten Materialien für die stationäre Phase wurde immer zunächst durch Dünnschichtchromatographie für jede synthetisierte Substanz geprüft. Die Volumina der für die Säulenchromatographie verwendeten Glassäulen (und somit auch der stationären Phasen) wurden jeweils an die aufzureinigende Substanz und die Substanzmenge angepasst.

Dünnschichtchromatographie (DC):

DC Kieselgel 60 F₂₅₄, Merck

Aluminiumoxid 60 F₂₅₄, neutral (Typ E), Merck

RP-18 F_{254s}, Merck

DC-Alufolien Cellulose, Merck

Polygram® Polyamid-6 UV₂₅₄, Macherey-Nagel+Co.

Säulenchromatographie:

Kieselgel, fein (40 - 63 μm), Merck

Kieselgel, grob (60 – 200 μm), Acros Organics

Aluminiumoxid (neutral), Macherey-Nagel

Aluminiumoxid (basisch), Macherey-Nagel

3.1.2 Analytische Methoden und Geräte

Nachfolgend genannte Methoden und Geräte standen zur Charakterisierung der Verbindungen zur Verfügung:

Kernresonanzspektroskopie (NMR):

Varian Mercury 200 (200 MHz), Varian Vnmrs 300 (300 MHz), Varian Inova 400 (400 MHz), Varian Vnmrs 400 (400 MHz), Varian Vnmrs 600 (600 MHz) und Bruker Avance III HD mit Cryo-Kopf (800 MHz).

Die Spektrenaufnahme erfolgte bei Raumtemperatur. Die chemische Verschiebung δ wurde in ppm, bezogen auf den internen Standard TMS oder auf das verwendete Lösungsmittel, angegeben. Die Spektrenauswertung erfolgte mit dem Programm MestReNova 9.0.1 und den Angaben aus der Literatur. Die Kopplungskonstanten J wurden in Hertz angegeben, für die Beschreibung der Signalmultiplizität wurden folgende Abkürzungen gewählt: Singulett (s), Singulett breit (s br), Dublett (d), Triplett (t), Quartett (q), Quintett (qu), Multipllett (m).

Massenspektrometrie (MS):

Bruker Daltonics Autoflex II (MALDI, als Matrix wurde Anthracen verwendet), Thermo Finnigan LTQ FT (ESI), Finnigan MAT 95 (EI, CI, FAB, FIB).

Die exakten Massen für die zu erwartenden Molekülpeaks wurden mit dem Programm ChemDraw Ultra 14.0 berechnet.

Infrarotspektroskopie (IR):

Perkin Elmer BX II FT-IR Spektrometer mit ATR-Einheit

Die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ wird in cm^{-1} angegeben. Für die Intensitäten der Absorptionsbanden wurden die Abkürzungen stark (s), mittel (m), schwach (w) und breit (br) gewählt.

Elementaranalyse (EA):

Elementar vario EL cube, Elementar vario micro cube

Die Berechnung der Gewichtsprozentanteile der Elemente in den Proben erfolgte mit dem Programm ChemDraw Ultra 14.0.

UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie:

Varian Cary 5000 (UV/Vis)

Die Messungen der flüssigen Proben erfolgten in Küvetten der Firma Hellma mit einer Schichtdicke von 1 cm. Die dafür benötigten Uvasol-Lösungsmittel stammten von der Firma Merck. Die Einwaage der Farbstoffe für die Bestimmung der Extinktionswerte erfolgte an einer Ultramikrowaage der Firma Satorius mit einer Messgenauigkeit von 0.01 μg .

Für die Messung von Festkörperproben wurde eine Ulbrichtkugel in das Spektrometer montiert. Die Reflektion R% der Proben wurde gemessen und anschließend im Bedienungsprogramm des Spektrometers nach der Kubelka-Munk-Formel in die Absorption umgerechnet. Es wurde mit den nachfolgenden Einstellungen gemessen: Messbereich 350 – 750 nm, Integrationszeit 0.1 s, Datenintervall 0.2 nm, Abtastrate 120 nm/ min.

Varian Cary Eclipse (Fluoreszenz)

Für die Fluoreszenzmessungen verwendete Einstellungen: Detektionsbereich $\lambda_{exc} + 10$ nm bis 800 nm, Integrationszeit 0.1 s, Datenintervall 0.2 nm, Abtastrate 120 nm/ min, Detektorspannung 590 mV.

Die Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten wurde entsprechend der Betriebsanweisung zur Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten durchgeführt.^[133]

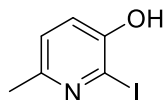
Als Referenzen für die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute wurden die Farbstoffe 2,9-Di(tridecan-7-yl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**S-13**) oder Tetramethylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylat (**PTME**) mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von jeweils 100 % verwendet.

Schmelzpunktbestimmung:

Büchi Melting Point B-540 (max. 300 °C)

3.2 Untersuchung von Substituenteneinflüssen auf den ESIPT-Mechanismus bei 2,2'-Bipyridin-3,3'-diol-Derivaten

3.2.1 2-Iodo-6-methylpyridin-3-ol^[70] (19)



5-Hydroxy-2-methylpyridin (3.27 g, 30.0 mmol) wird in 120 mL einer Wasser/Tetrahydrofuran-Lösung (1:1) gelöst. Zu der Lösung wird ein Gemisch aus Natriumhydrogencarbonat (2.77 g, 33.0 mmol) und frisch gemörsertem Iod (8.40 g, 33.1 mmol) gegeben. Der Ansatz wird 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Der dunklen Reaktionslösung wird so viel Natriumthiosulfat-Lösung (5 %) zugegeben bis diese entfärbt wird und das Produkt ausfällt. Der Niederschlag wird filtriert, mit dest. Wasser nachgewaschen und zunächst am Grobvakuum getrocknet. Nach dem Trocknen im Exsikkator über Orangegel wird das Produkt als gelbliches Pulver erhalten.

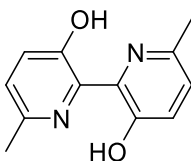
Ausbeute: 3.51 g (50 %) gelbliches Pulver.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2920 (w), 2828 (w), 2740 (w), 2656 (w), 2548 (w), 2413 (w br), 1988 (w), 1895 (w), 1773 (w br), 1595 (w), 1549 (m), 1528 (w), 1519 (w), 1485 (m), 1448 (m), 1408 (m), 1380 (w), 1317 (m), 1295 (m), 1283 (s), 1250 (m), 1209 (s), 1168 (m), 1129 (m), 1069 (s), 1035 (m), 998 (m), 900 (w), 861 (m), 829 (s), 778 (s), 769 (s), 720 (w), 669 cm^{-1} (s).

¹H-NMR (200 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$ 9:1): δ = 6.93 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.86 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2.36 ppm (s, 3H, CH_3).

MS (DEI): m/z (%): 235.89 (8) $[\text{M}]^+$, 234.89 (100) $[\text{M}]^+$, 126.86 (10) $[\text{I}]^+$, 108.00 (54) $[\text{M} - \text{I}]^+$, 80.00 (19), 53.00 (39).

HRMS ($\text{C}_6\text{H}_6\text{NOI}$): ber. $[\text{M}]^+$: m/z : 234.9489
 gef. $[\text{M}]^+$: m/z : 234.9484 Δ = -0.0005.

3.2.2 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin-3,3'-diol^[15] (11)**Methode 1:**

Unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluss werden in einer Stickstoff-Atmosphäre 2-Iodo-6-methylpyridin-3-ol (**19**, 3.00 g, 12.8 mmol), Palladium(II)acetat (287 mg, 1.28 mmol), Diisopropylethylamin (1.65 g, 12.8 mmol) und *n*-Tetrabutylammoniumiodid (2.36 g, 6.38 mmol) in 2.28 mL Dimethylformamid zusammengegeben. Der Ansatz wird 8 h bei 115 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 2M HCl (8.00 mL, 16 mmol) und 30 mL Dichlormethan zugegeben und eine Stunde gerührt. Das flüchtige Dichlormethan wird entfernt, der Farbstoff wird mit 100 mL dest. Wasser ausgefällt und über eine D4-Glasfilterfritte abgetrennt. Das Rohprodukt wird erneut in 200 mL Dichlormethan aufgenommen, zwei Mal gegen 200 mL dest. Wasser ausgeschüttelt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das dunkelbraune Rohprodukt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Dichlormethan gereinigt. Das Produkt wird als erste intensiv gelbe Bande mit gelber Fluoreszenz aufgefangen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und dem Trocknen im Exsikkator über Orangegel wird das Produkt in Form von gelben Nadeln erhalten.

Ausbeute: 851 mg (62 %) gelbe Nadeln.

Methode 2:

Unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluss werden in einer Argon-Atmosphäre 2-Iodo-6-methylpyridin-3-ol (**19**, 4.98 g, 21.2 mmol), Palladium(II)acetat (238 mg, 1.06 mmol), *n*-Tetrabutylammoniumiodid (3.91 g, 10.6 mmol) und Diisopropylethylamin (2.74 g, 21.2 mmol) in 4.4 mL Dimethylformamid zusammengegeben. Der Ansatz wird unter Argon 19 h auf 115 °C erhitzt. Nach dem

Abkühlen auf Raumtemperatur werden 2M HCl (10.9 g, 21.2 mmol) und 20 mL Dichlormethan zugegeben und 1 h gerührt. Der Ansatz wird mit weiteren 40 mL 2M HCl in einen Scheidetrichter überführt und drei Mal gegen jeweils 80 mL Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit dest. Wasser neutral gewaschen und im Anschluss über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird zunächst am Rotationsverdampfer und im Anschluss am Feinvakuum entfernt. Der dunkle Rückstand wird in 120 mL Ethanol aufgenommen, 4 h unter Rückfluss bei 95 °C erhitzt und über eine Glasfilterfritte (D4) noch heiß filtriert. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan gereinigt. Das Produkt wird als erste, gelbe Bande eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und dem Trocknen im Exsikkator über Orangegel wird ein gelbes kristallines Pulver erhalten.

Ausbeute: 1.99 g (87 %) gelbes Pulver.

R_f (Kieselgel, CH₂Cl₂): 0.49.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2365 (w br), 1901 (w), 1699 (w), 1580 (w), 1484 (m), 1441 (m), 1389 (m), 1366 (m), 1317 (m), 1284 (s), 1235 (m), 1221 (m), 1130 (m), 1119 (m), 1068 (m), 1034 (m), 884 (s), 857 (m), 821 (s), 756 (s), 731 (m), 680 (w), 657 cm⁻¹ (s).

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.29 (d, ³J(H,H) = 8.5 Hz, 2H, 2× CH_{arom.}), 7.12 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2H, 2× CH_{arom.}), 2.50 ppm (s, 6H, 2× CH₃).

MS (DEI): *m/z* (%): 217.03 (13) [M +H]⁺, 216.02 (92) [M]⁺, 199.03 (100) [M –OH]⁺, 187.03 (15), 159.04 (6), 135.00 (11), 80.02 (8), 52.99 (12).

HRMS (C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₂):	ber. [M] ⁺ :	<i>m/z</i> 216.0893	
	gef. [M] ⁺ :	<i>m/z</i> 216.0895	Δ = 0.0002.

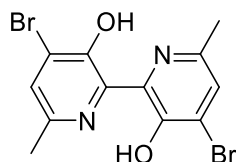
C₁₂H₁₂N₂O₂ (216.1):	ber. (%):	C 66.65	H 5.59	N 12.96
	gef. (%):	C 66.45	H 5.38	N 12.87

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 354.0 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 354 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 501.0 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 354 nm, $E_{354 \text{ nm/cm}}$ = 0.0338, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.48.

3.2.3 4,4'-Dibromo-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin-3,3'-diol (20)



6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin-3,3'-diol (**11**, 50 mg, 0.23 mmol) wird in 5 mL Chloroform gelöst und in einem Eisbad gekühlt. Eisen(III)chlorid (6.0 mg, 37 μmol) und *N*-Bromsuccinimid (91 mg, 0.51 mmol) werden zugegeben und der Ansatz wird weitere 16 h unter Kühlung durch ein Wasserbad gerührt. Nach beendeter Reaktion werden 20 mL dest. Wasser zugegeben und der Ansatz wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wird mit 45 mL Chloroform in einen Scheidetrichter überführt und die wässrige Phase wird abgetrennt. Die organische Phase wird zweimal gegen 50 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und gegen 50 mL dest. Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform, das Produkt wird als erste, gelbe Bande aufgefangen. Ein weiterer Reinigungsschritt erfolgt erneut über Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Isohexan (1:1), das Produkt wird als erste Bande eluiert und fraktioniert aufgefangen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und dem Trocknen am Feinvakuum wird das Produkt als gelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 70 mg (81 %) gelbes Pulver.

R_f (Kieselgel, CH₂Cl₂/Isohexan 1:1): 0.28.

Schmelzpunkt: 269–270 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2958 (w), 2952 (w), 2854 (w), 2454 (br w), 1872 (w), 1722 (w), 1561 (w), 1468 (m), 1446 (m), 1380 (m), 1320 (w), 1309 (m), 1282 (m), 1272 (m), 1228 (s), 1174 (w), 1118 (w), 1091 (w), 1027 (w), 991 (w), 895 (s), 856 (s), 780 (m), 749 (w), 739 (m), 697 cm⁻¹ (s).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.48 (s, 2H, 2× CH_{arom.}), 2.52 ppm (s, 6H, 2× CH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 152.3, 145.7, 138.3, 129.2, 123.3, 22.7 ppm.

MS (DEI): m/z (%): 373.95 (100) [M]⁺, 356.95 (64), 293.09 (6) [M -Br]⁺, 265.07 (8), 186.14 (8) [M -C₆H₅BrNO]⁺, 133.22 (10), 52.11 (6), 51.11 (14).

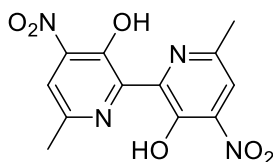
HRMS (C ₁₂ H ₁₀ Br ₂ N ₂ O ₂):	ber. [M] ⁺ :	m/z : 371.9109	
	gef. [M] ⁺ :	m/z : 371.9106	Δ = -0.0003.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 360.8 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 361 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 507.2 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 361 nm, $E_{361 \text{ nm/cm}}$ = 0.0419, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.58.

3.2.4 6,6'-Dimethyl-4,4'-dinitro-2,2'-bipyridin-3,3'-diol (16)

**Methode 1:**^[15]

6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin-3,3'-diol (**11**, 400 mg, 1.85 mmol) wird in 8 mL Eisessig gelöst. Der Ansatz wird durch ein Wasserbad gekühlt während rauchende Salpetersäure (90 %, 1.28 g, 18.5 mmol) langsam zugetropft wird. Dabei wird darauf geachtet dass die Temperatur 25 °C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe wird der Ansatz weitere 20 min gerührt und im Anschluss 24 h auf 50 °C erhitzt. Im Anschluss wird der Ansatz in 50 mL Eiswasser eingerührt und mit Natriumhydroxid-Lösung (10 %) neutralisiert. Der ausgefallene orange Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig dest. Wasser nachgewaschen und im Exsikkator über Orangegel getrocknet. Das Filtrat wird zwei Mal gegen je 200 mL Ethylacetat ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das orange Rohprodukt aus der Extraktion zusammen mit dem orangen Feststoff aus der Filtration säulenchromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan als Elutionsmittel gereinigt. Das Produkt wird als erste, braune Bande ohne sichtbare Fluoreszenz eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und dem Trocknen im Exsikkator über Orangegel wird das Produkt als oranges, kristallines Pulver erhalten.

Ausbeute: 285 mg (50 %, Lit.^[15] = 76 %) oranges, kristallines Pulver.

Methode 2:

6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin-3,3'-diol (1.51 g, 6.98 mmol) wird in 30 mL Eisessig suspendiert, mit einem Wasserbad gekühlt und rauchende Salpetersäure (90 %, 7.28 g, 104.0 mmol) wird innerhalb von 5 min zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird der Ansatz für weitere 20 min im Wasserbad und anschließend für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die orange Suspension wird in 100 mL Eiswasser

eingerrührt, der ausgefallene orange Feststoff wird filtriert und mit dest. Wasser nachgewaschen. Nach dem Trocknen im Exsikkator über Orangegel wird das Rohprodukt aus Chloroform umkristallisiert. Das Produkt wird als oranges, kristallines Pulver erhalten.

Ausbeute: 1.68 g (77 %, Lit.^[15] = 76 %) oranges Pulver.

R_f (Kieselgel, CH₂Cl₂): 0.46.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3066 (w), 2404 (w br), 1739 (w), 1579 (w), 1522 (s), 1441 (m), 1357 (m), 1289 (m), 1232 (s), 1202 (s), 1111 (s), 1036 (m), 1012 (m), 895 (s), 909 (s), 828 (s), 785 (s), 768 (s), 695 cm⁻¹ (s).

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.70 (s, 2H, 2× CH_{arom.}), 2.64 ppm (s, 6H, 2× CH₃).

MS (DEI): *m/z* (%): 307.02 (15) [M + H]⁺, 306.01 (100) [M]⁺, 276.04 (19), 214.02 (18), 185.02 (16), 117.03 (10), 41.92 (8).

HRMS (C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₆):	ber. [M] ⁺ :	<i>m/z</i> 306.0595	
	gef. [M] ⁺ :	<i>m/z</i> 306.0586	Δ = -0.0009.

C₁₂H₁₀N₄O₆ (306.1):	ber. (%):	C 47.07	H 3.29	N 18.30
	gef. (%):	C 46.98	H 3.20	N 18.24

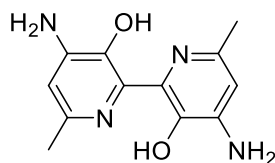
UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (*E*_{rel}) = 400.0 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 400 nm): λ_{\max} (*I*_{rel}) = 610.7 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 400 nm, *E*_{400 nm/cm} = 0.0550, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): <0.01 (gef.: 0.0041).

Löslichkeit: H₂O (unlöslich), Et₂O (unlöslich), Isohexan (unlöslich), MeOH (gering), EtOH (gering), CHCl₃ (mäßig), CH₂Cl₂ (mäßig), EtOAc (mäßig), Dioxan (gut), THF (gut), DMF (gut).

3.2.5 4,4'-Diamino-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin-3,3'-diol (21)



Methode 1:

6,6'-Dimethyl-4,4'-dinitro-2,2'-bipyridin-3,3'-diol (**16**, 20 mg, 65 µmol) und Eisenpulver (210 mg, 3.76 mmol) werden in 4 mL Ethanol suspendiert. Die orange Suspension wird einige Minuten in einer Stickstoffatmosphäre gerührt bevor Salzsäure (37 %, 1.19 g, 12.1 mmol) zugegeben wird. Der Ansatz wird in Stickstoff-Atmosphäre für 5.5 h bei 80 °C unter Rückfluss erhitzt. Die Farbe der Lösung wechselt im Laufe der Reaktion von Orange auf Gelb und zeigt bei Anregung durch eine UV-Lampe eine intensive blaue Fluoreszenz. Die Inertgas-Zufuhr wird abgestellt und der Ansatz wird weitere 2 h zur vollständigen Ausfällung von Eisenoxid bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird über Glaswolle filtriert und mit einer Lösung aus Chloroform/Methanol (1:1) nachgewaschen. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand in 200 mL dest. Wasser aufgenommen. Mit Natriumhydroxid-Lösung (10 %) wird ein *pH*-Wert von 8 eingestellt und Titriplex III (1.68 g, 4.51 mmol) zugesetzt. Die gelbe Lösung mit blauer Fluoreszenz wird vier Mal mit je 200 mL Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird nach dem Trocknen bei 110 °C als brauner Feststoff erhalten.

Die Ausbeute konnte nicht bestimmt werden, da keine brauchbare Aufreinigungsmethode für das Produkt gefunden wurde. Der Nachweis des Produkts

erfolgte hier allerdings durch die hochaufgelöste Massenspektroskopie (ESI+) und durch Derivatisierung zu Verbindung **35** (siehe Kap. 3.3.2.1).

Methode 2:

6,6'-Dimethyl-4,4'-dinitro-2,2'-bipyridin-3,3'-diol (**16**, 3.0 mg, 9.8 μ mol) werden in 3 mL Ethanol bei 60 °C gelöst. Hydrazinhydrat (1.03 g, 20.6 mmol) wird zugegeben und der Ansatz wird 2 h bei 60 °C unter Rückfluss erhitzt. Es wird erneut Hydrazinhydrat (2.06 g, 41.2 mmol) zugegeben und der Ansatz wird weitere 24 h bei 60 °C gerührt. Die zunächst rötliche Lösung durchläuft in dieser Zeit einen Farbwechsel auf Gelb und zeigt bei Anregung mit UV-Licht eine blaugrüne Fluoreszenz. Nachdem am Rand der Lösung noch oranger Niederschlag zu erkennen ist werden dem Ansatz weitere 3 mL Ethanol zugegeben und die Reduktion wird für weitere 2 h bei 80 °C unter Rückfluss durchgeführt. Im Anschluss werden das Lösungsmittel und das überschüssige Hydrazinhydrat abdestilliert. Der gelbe Rückstand wird bei 110 °C getrocknet.

Die Untersuchung des Rückstands über DC und über Massenspektrometrie bestätigt die Entstehung des gewünschten Produktes, zeigt aber eine Vielzahl an Nebenprodukten. Daher wird dieser Ansatz nicht weiterverfolgt.

Methode 3:

In dem Glasreaktor eines Stahlautoklaven werden 6,6'-Dimethyl-4,4'-dinitro-2,2'-bipyridin-3,3'-diol (**16**, 0.26 g, 0.86 mmol) und Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd, 30 mg) in 80 mL Methanol suspendiert. Der Stahlautoklav wird zunächst zwei Mal mit Wasserstoff (40 bar) gespült und schließlich mit Wasserstoff (40 bar) befüllt. Die Reduktion wird 20 h unter kräftigem Rühren durchgeführt. Die dunkle Suspension wird durch eine Glasfilterfritte (D5) filtriert und mit einem Gemisch aus Chloroform/Methanol (1:1) nachgewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und dem Trocknen bei 110 °C wird das Rohprodukt als brauner Feststoff erhalten.

Dieser wird in ein Lösungsmittelgemisch aus Chloroform/Ethanol (9:1) aufgenommen und durch 3 cm Florisil filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt in eine Lösung aus dest. Wasser/Dimethylformamid (1:1) aufgenommen und erneut durch 3 cm Florisil filtriert. Bei beiden Filtrationsgängen sind deutliche Ausbeuteverluste zu beobachten: große Teile des Produktes bleiben an die Filtermaterialien adsorbiert, wie anhand der intensiven, blauen Fluoreszenz zu sehen ist. Daher wird auf weitere Aufreinigungsversuche verzichtet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und dem Trocknen auf 110 °C wird ein brauner Feststoff erhalten.

*Die Ausbeute wurde aufgrund von Verunreinigungen im Produkt nicht bestimmt. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung direkt weiter zu Verbindungen **39** (Kap. 3.3.2.3) und **25** (Kap. 3.2.6) umgesetzt. Der Nachweis des Produktes erfolgte anhand dieser Derivate.*

Methode 4:

In einer Glasapparatur werden unter Stickstoffatmosphäre 6,6'-Dimethyl-4,4'-dinitro-2,2'-bipyridin-3,3'-diol (**16**, 409 mg, 1.33 mmol) und Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd, 30 mg) in 60 mL Ethanol suspendiert. Vor dem Aufsetzen des Wasserstoffreservoirs (1 bar) wird die Apparatur bis zum anfänglichen Sieden des Lösungsmittels evakuiert. Die Reduktion wird 48 h bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren durchgeführt, der Fortgang der Reaktion wird über DC verfolgt. Die dunkle Suspension wird über eine Glasfilterfritte (D5) filtriert, mit viel Ethanol und anschließend mit möglichst wenig dest. Wasser nachgewaschen. Obwohl die Eduktbande in der DC-Kontrolle aus der Reaktionslösung nicht mehr nachgewiesen werden konnte, werden große Mengen des Edukts in Form von orangem Feststoff aus der Filtration zurückgewonnen.

Das Filtrat hat eine gelbe Farbe und zeigt bei Anregung mit einer UV-Lampe eine intensive blaue Fluoreszenz. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und nach dem Trocknen bei 110 °C werden 49 mg eines braunen Feststoffs erhalten. Dieser wird in heißem bidest. Wasser aufgenommen und erneut durch eine Glasfilterfritte (D4)

filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und dem Trocknen bei 110 °C wird das Produkt als brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2 mg (<1 %) brauner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (800 MHz, D_2O): δ = 6.67 (s, 2H, 2 \times $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2.46 ppm (s, 6H, 2 \times CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (201 MHz, $\text{D}_2\text{O}/\text{MeOD}$ 7:1): δ = 153.6, 145.1, 142.8, 124.5, 105.3, 18.1 ppm.

MS (DEI): m/z (%): 246.19 (100) $[\text{M}]^+$, 229.17 (60) $[\text{M} - \text{OH}]^+$, 150.09 (9), 43.97 (11).

HRMS ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$): ber. $[\text{M}]^+$: m/z : 246.1111
 gef. $[\text{M}]^+$: m/z : 246.1110 Δ = -0.0001.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 322.8 (0.63), 367.0 (0.94), 392.6 (0.96), 414.6 (1.00), 443.0 nm (0.87).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 393 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 465.6 (1.00), 486.3 nm (0.86).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 393 nm, $E_{393 \text{ nm/cm}}$ = 0.0210, Referenz: PTME mit Φ = 1.00): 0.73.

UV/Vis (EtOH): λ_{max} (E_{rel}) = 268.2 (0.90), 402.6 (0.97), 423.6 nm (1.00).

Fluoreszenz (EtOH , λ_{exc} = 403 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 457.5 (1.00), 469.2 nm (1.00).

UV/Vis (H_2O): λ_{max} (E_{rel}) = 217.2 (0.87), 245.4 (1.00), 261.4 (0.88), 393.0 (0.92), 414.2 nm (0.95).

Fluoreszenz (H_2O , λ_{exc} = 393 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 456.9 nm (1.00).

UV/Vis (Dioxan): λ_{max} (E_{rel}) = 350.8 (0.95), 361.8 nm (1.00).

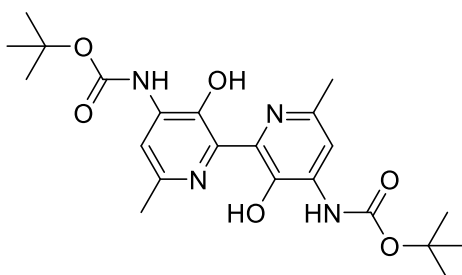
Fluoreszenz (Dioxan, $\lambda_{\text{exc}} = 351 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 471.5 (1.00), 494.9 \text{ nm} (0.87)$.

UV/Vis (DMF): $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 349.0 \text{ nm} (1.00)$.

Fluoreszenz (DMF, $\lambda_{\text{exc}} = 349 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 469.8 (1.00), 496.7 \text{ nm} (0.87)$.

Löslichkeit: H₂O (mäßig), MeOH (gut), EtOH (gut), *n*-BuOH (gering), *i*-PrOH (gering), CHCl₃ (mäßig), EtOAc (mäßig), Et₂O (löslich), DMF (mäßig), Dioxan (mäßig), Isohexan (sehr gering), *n*-Heptan (unlöslich), Toluol (sehr gering).

3.2.6 Di-*tert*-butyl(3,3'-dihydroxy-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin-4,4'-diyl)-dicarbamat (25)



Unter Feuchtigkeitsausschluss werden 4,4'-Diamino-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin-3,3'-diol (**21**, 53 mg, 0.21 mmol), *N,N'*-Dimethylaminopyridin (32 mg, 0.26 mmol), Di-*tert*-butyldicarbonat (0.17 g, 0.77 mmol) und Triethylamin (70 mg, 0.69 mmol) in 15 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst und 4 d bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsverlauf wird mittels DC (Kieselgel; Chloroform/Ethanol 100:1) überwacht. Nachdem der Umsatz nach vier Tagen immer noch unvollständig ist, werden erneut Di-*tert*-butyldicarbonat (244 mg, 1.12 mmol) und Triethylamin (70 mg, 0.69 mmol) zugegeben. Nachdem der Umsatz am sechsten Tag immer noch unvollständig ist, werden dem Ansatz erneut Di-*tert*-butyldicarbonat (285 mg, 1.30 mmol), Triethylamin (146 mg, 1.44 mmol), Cäsiumcarbonat (90 mg, 0.28 mmol) und weitere 12 mL trockenes Tetrahydrofuran zugegeben. Nach weiteren 24 h bei Raumtemperatur ist die Eduktbande im DC nicht mehr nachweisbar. Der Ansatz wird in 100 mL

Chloroform aufgenommen, gegen 100 mL Natriumcarbonat-Lösung (10 %) und gegen 100 mL dest. Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel, welches vor dem Befüllen der Säule 2 h mit Triethylamin in einer Chloroform/Triethylamin-Lösung (19:1) desaktiviert wird. Als Laufmittel wird eine Lösung aus Chloroform/Triethylamin (19:1) gewählt. Das Produkt wird als erste gelbe, schmierende Bande aufgefangen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und dem Trocknen im Feinvakuum wird das Produkt als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 7 mg (7 %) gelber Feststoff.

¹H-NMR (599 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.95 (s, 2H, 2× NHR), 7.65 (s, 2H, 2× CH_{arom.}), 2.49 (s, 6H, 2× CH₃), 1.53 ppm (s, 18H, 6× CH₃). *Daneben sind noch Signale von Verunreinigungen (Schliffett, t-BuOH, Boc₂O) im Spektrum zu erkennen, weitere Reinigungsschritte sind aber aufgrund der geringen verbleibenden Produktmenge nicht möglich.*

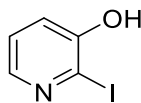
MS (DEI): m/z (%): 446.36 (9) [M]⁺, 346.29 (4) [M – C₅H₉O₂ + H]⁺, 272.18 (15), 246.18 (100) [M – 2×C₅H₉O₂ + 2×H]⁺, 229.17 (11), 149.08 (11), 71.07 (18), 57.04 (43).

HRMS (C₂₂H₃₀N₄O₆): ber. [M]⁺: m/z : 446.2160
 gef. [M]⁺: m/z : 446.2168 Δ = 0.0008.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 353.0 (1.00), 436.8 (0.83), 464.0 nm (0.99).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 486.6 (1.00), 512.5 nm (0.72).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm, $E_{437 \text{ nm/cm}}$ = 0.0379, Referenz: PTME mit ϕ = 1.00): 1.00.

3.2.7 2-Iodopyridin-3-ol^[82] (26)

3-Hydroxypyridin (3.12 g, 32.8 mmol) und Natriumcarbonat (6.97 g, 65.8 mmol) werden in 150 mL dest. Wasser gelöst. Unter starkem Rühren wird Iod (8.34 g, 32.9 mmol) zugegeben und der Ansatz wird 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird mit 6M HCl der *pH*-Wert vorsichtig auf 3 eingestellt und das ausgefallene gelbliche Rohprodukt abfiltriert. Nach dem Trocknen am Vakuum wird das Rohprodukt aus einer wässrigen Ethanol-Lösung (60 %) umkristallisiert.

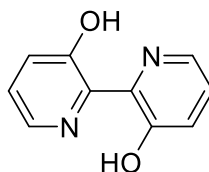
Ausbeute: 2.17 g (30 %) gelbliches Pulver.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3053 (w), 2842 (w), 2715 (w), 2435 (w br), 1931 (w), 1868 (w), 1807 (w), 1756 (w), 1703 (w), 1555 (m), 1517 (w), 1451 (m), 1409 (w), 1298 (s), 1273 (m), 1257 (m), 1236 (m), 1186 (s), 1158 (m), 1119 (s), 1075 (s), 1043 (s), 991 (m), 966 (m), 907 (m), 885 (m), 851 (m), 792 (s), 715 (s), 665 (s), 659 cm^{-1} (s).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 11.25 (s br, 1H, OH), 7.89 (dd, ³*J*(H,H) = 4.2 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.8 Hz, 1H, CH_{arom.}), 7.36 – 7.24 ppm (m, 2H, 2× CH_{arom.}).

MS (EI): *m/z* (%): 221.08 (100) [M]⁺, 127.04 (6) [I]⁺, 94.17 (68) [M – I]⁺, 66.15 (19).

HRMS (C₅H₄NOI): ber. [M]⁺: *m/z*: 220.9332
 gef. [M]⁺: *m/z*: 220.9325 Δ = -0.0007.

3.2.8 2,2'-Bipyridin-3,3'-diol^[15] (12)

Unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluss werden in einer Argon-Atmosphäre 2-Iodopyridin-3-ol (**26**, 1.20 g, 5.43 mmol), Palladium(II)acetat (41 mg, 0.18 mmol), Diisopropylethylamin (702 mg, 5.43 mmol) und *n*-Tetrabutylammoniumiodid (1.00 g, 2.71 mmol) in 0.55 mL Dimethylformamid gelöst. Der Ansatz wird 18 h bei 115 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 2M HCl (2.71 mL, 5.43 mmol) und 42 mL Dichlormethan zugegeben und eine Stunde gerührt. Die Lösungsmittel werden am Vakuum entfernt und die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Eluent. Das Produkt wird als erste gelbe Bande aufgefangen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und der Trocknung über Orangegel im Exsikkator wird das Produkt als gelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 173 mg (34 %) gelbes Pulver.

R_f (Kieselgel, CHCl₃): 0.46.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2470 (w br), 1951 (w), 1902 (w), 1855 (w), 1789 (w), 1715 (w), 1598 (w), 1569 (w), 1487 (m), 1437 (m), 1353 (w), 1337 (m), 1302 (m), 1231 (m), 1203 (m), 1114 (m), 1065 (m), 1032 (w), 981 (w), 928 (w), 872 (m), 837 (m), 795 (s), 726 cm⁻¹ (s).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.06 (dd, ³*J*(H,H) = 4.7 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.5 Hz, 2H, 2× CH_{arom.}), 7.45 (dd, ³*J*(H,H) = 8.4 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.5 Hz, 2H, 2× CH_{arom.}), 7.30 ppm (dd, ³*J*(H,H) = 8.4, 4.7 Hz, 2H, 2× CH_{arom.}).

MS (DEI): *m/z* (%): 188.16 (100) [M]⁺, 171.16 (78) [M – OH]⁺, 132.19 (7), 94.16 (6) [M – C₅H₄NO]⁺, 66.15 (4).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3098 (w), 3071 (w), 2921 (w), 2852 (w), 2355 (w), 1934 (w), 1807 (w), 1745 (w), 1637 (w), 1596 (w), 1563 (m), 1513 (m), 1454 (s), 1412 (m), 1362 (w), 1318 (s), 1296 (s), 1264 (m), 1243 (m), 1217 (s), 1186 (m), 1127 (m), 1100 (s), 1032 (m), 995 (m), 942 (m), 905 (m), 880 (m), 841 (m), 830 (m), 803 (s), 792 (s), 758 (m), 745 (s), 724 (s), 693 (s), 678 cm^{-1} (s).

$^1\text{H-NMR}$ (599 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 13.85 (s br, 1H, OH), 8.81 (s, 1H, 5- $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.51 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 5.4 Hz, 1H, 6'- $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.11 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.6 Hz, 1H, 4'- $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.93 ppm (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.6, 5.4 Hz, 1H, 5'- $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$).

MS (DEI): m/z (%): 278.12 (100) $[\text{M}]^+$, 248.14 (44) $[\text{M} - 2 \times \text{O} + 2 \times \text{H}]^+$, 218.14 (12) $[\text{M} - 4 \times \text{O} + 4 \times \text{H}]^+$, 121.06 (12), 95.04 (18), 94.03 (12) $[\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}]^+$, 43.97 (38).

HRMS ($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6$):	ber. $[\text{M}]^+$:	m/z : 278.0287	
	gef. $[\text{M}]^+$:	m/z : 278.0290	Δ = 0.0003.

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6$ (278.0):	ber. (%):	C 43.18	H 2.17	N 20.14
	gef. (%):	C 43.58	H 2.55	N 19.68

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 361.0 (0.92), 423.4 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 361 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 404.7 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 361 nm, $E_{361 \text{ nm/cm}}$ = 0.0441, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): < 0.01 (gef.: 0.0010).

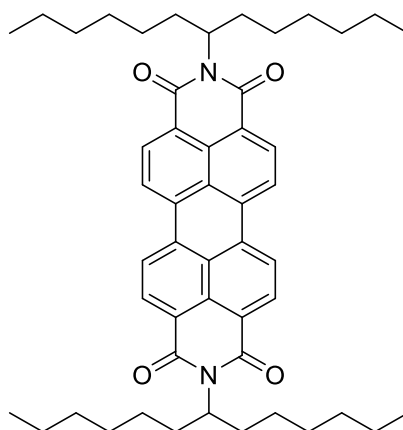
Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 423 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 484.0 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 423 nm, $E_{423 \text{ nm/cm}}$ = 0.0481, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): < 0.01 (gef.: 0.0008).

3.3 Multichromophore mit hypsochromer Absorption

3.3.1 Synthese der Vorstufen

3.3.1.1 2,9-Di(tridecan-7-yl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon^[25] (S-13)



Anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochromen-1,3,8,10-tetraon (3.12 g, 7.95 mmol) wird mit 1-Hexylheptylamin (3.49 g, 17.48 mmol) in 12 g Imidazol und 10 mL Toluol zusammengegeben und unter Rückfluss auf 140 °C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach 4.5 h wird das Toluol vollständig abdestilliert, der Ansatz wird auf 100 mL 2M HCl gegossen und über Nacht gerührt. Der ausgefallene dunkelrote Feststoff wird über eine Glasfilterfritte abgetrennt, mit 2M HCl und dest. Wasser nachgewaschen und bei 110 °C getrocknet. Der rote Feststoff wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform gereinigt. Das Produkt wird als zweite, orange fluoreszierende Bande eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Feststoff in wenig heißes Chloroform aufgenommen, mit Methanol gefällt, in einer Filterfritte aufgefangen und über Nacht bei 110 °C getrocknet.

Ausbeute: 4.09 g (68 %) roter Feststoff.

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.79.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922 (m), 2854 (m), 2361 (w), 1921 (w), 1697 (s), 1656 (s), 1592 (m), 1577 (m), 1504 (w), 1480 (w), 1460 (w), 1432 (w), 1404 (m), 1351 (w), 1329 (s), 1251

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

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 8.77 – 8.57 (m, 8H, 8 \times $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.35 - 4.98 (m, 2H, 2 \times NCH), 2.37 - 2.09 (m, 4H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 1.98 – 1.72 (m, 4H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 1.45 – 1.09 (m, 32H, 16 \times CH_2), 0.82 ppm (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.4 Hz, 12H, 4 \times CH_3).

MS (DEI): m/z (%): 754.56 (71) $[\text{M}]^+$, 737.57 (7), 573.33 (38) $[\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 555.31 (4), 403.11 (6), 390.10 (100) $[\text{M} - 2\times\text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 373.10 (10), 55.03 (9).

HRMS ($\text{C}_{50}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_4$): ber. $[\text{M}]^+$: m/z : 754.4704
 gef. $[\text{M}]^+$: m/z : 754.4689 Δ = -0.0015.

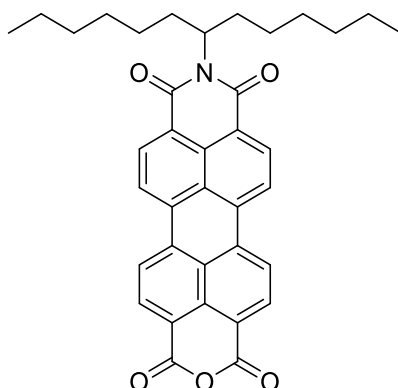
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 458.8 (0.21), 489.4 (0.60), 526.2 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 489 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 534.6 (1.00), 576.5 (0.50), 625.4 nm (0.11).

UV/Vis (DMSO): λ_{max} (E_{rel}) = 460.6 (0.24), 492.2 (0.63), 528.4 nm (1.00).

Fluoreszenz (DMSO, λ_{exc} = 492 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 538.8 (1.00), 581.6 (0.54), 630.0 nm (0.14).

3.3.1.2 9-(Tridecan-7-yl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*)-tetraon^[30] (4)



2,9-Di(tridecan-7-yl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**S-13**, 10.0 g, 13.2 mmol) wird in 150 mL *tert*-Butanol suspendiert und 30 min bei 100 °C gerührt. Die Temperatur wird auf 105 °C erhöht und es wird Kaliumhydroxid-Pulver (84 %, 4.30 g, 76.6 mmol) zugegeben. Nach genau 12 min wird die Reaktion beendet indem der Ansatz vorsichtig auf 200 mL einer gekühlten Lösung aus Eisessig und 2M HCl (1:1) gegossen wird. Der ausgefallene, dunkelrote Niederschlag wird filtriert, mit 2M HCl und mit dest. Wasser nachgewaschen. Nach dem Trocknen über Nacht bei 110 °C wird das dunkelrote Pulver säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt. Zunächst werden mit Chloroform als Elutionsmittel nicht umgesetztes Edukt und das Nebenprodukt abgetrennt, und das Produkt wird durch die Umstellung des Laufmittels auf Chloroform/Eisessig (10:1) eluiert. Nach dem Trocknen wird das Produkt erneut in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt. Nach erneuter Filtration und Trocknung bei 110 °C wird das Produkt als dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 5.43 g (71 %) dunkelrotes Pulver.

R_f (Kieselgel, CHCl₃): 0.27.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3094 (w), 2923 (m), 2854 (m), 2355 (w), 1768 (s), 1731 (m), 1698 (s), 1657 (s), 1616 (w), 1592 (s), 1577 (m), 1504 (w), 1480 (w), 1455 (w), 1426 (w), 1404 (m), 1377 (w), 1353 (m), 1311 (s), 1265 (m), 1246 (m), 1199 (m), 1175 (m), 1152 (m),

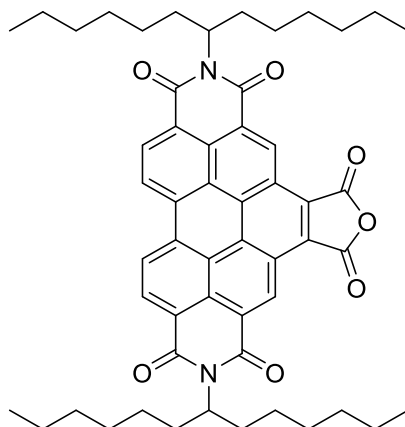
1139 (m), 1123 (s), 1105 (m), 1059 (w), 1012 (m), 863 (m), 845 (m), 808 (s), 776 (m), 752 (m), 735 cm⁻¹ (s).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.79 – 8.60 (m, 8H, 8× CH_{arom.}), 5.27 - 5.08 (m, 1H, NCH), 2.37 - 2.08 (m, 2H, β -CH₂), 1.99 – 1.72 (m, 2H, β -CH₂), 1.44 – 1.09 (m, 16H, 8× CH₂), 0.82 ppm (t, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 6H, 2× CH₃).

MS (DEI): *m/z* (%): 573.38 (31) [M]⁺, 404.15 (5), 391.13 (100) [M – C₁₃H₂₆]⁺, 319.14 (10), 274.13 (4), 55.03 (7).

HRMS (C₃₇H₃₅NO₅): ber. [M]⁺: *m/z*: 573.2510
 gef. [M]⁺: *m/z*: 573.2505 Δ = -0.0005.

3.3.1.3 2,10-Bis(1-hexylheptyl)furo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*,10*H*)-hexon^[110] (5)



2,9-Di(tridecan-7-yl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**S-13**, 3.00 g, 3.97 mmol) wird bei 105 °C in einer Maleinsäureanhydrid-Schmelze (250 g, 2.55 mol) gelöst und weitere 10 min bei dieser Temperatur gerührt. Die Temperatur wird auf 145 °C erhöht und es wird *p*-Chloranil (1.95 g, 7.95 mmol) zugegeben. Der Ansatz wird 7 d bei 145 °C gerührt, wobei am dritten, vierten, fünften und sechsten Reaktionstag jeweils weiteres *p*-Chloranil (0.49 g, 1.99 mmol) zugegeben wird. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die erstarrte Schmelze mit wenig Aceton

aufgeschlämmt und in 200 mL 2M HCl eingerührt. Für eine vollständige Fällung wird der Ansatz über Nacht stehen gelassen. Der orange Feststoff wird filtriert, mit 2M HCl und mit dest. Wasser nachgewaschen. Nach dem Trocknen wird das Rohprodukt über Kieselgel mit Chloroform säulenchromatographisch gereinigt. Mit reinem Chloroform wird zunächst nicht umgesetztes Edukt abgetrennt, das Produkt wird nach der Umstellung des Laufmittels auf Chloroform/Eisessig (20:1) als orange und stark gelb fluoreszierende Bande erhalten. Nach dem Entfernen des Chloroforms wird das Produkt mit dest. Wasser gefällt. Der Feststoff wird mit einer Glasfilterfritte aufgefangen und bei 110 °C getrocknet, das Produkt wird als oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.89 g (85 %) oranges Pulver.

R_f (Kieselgel, CHCl₃/AcOH 20:1): 0.59.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953 (w), 2923 (m), 2854 (m), 2360 (w), 1846 (w), 1773 (m), 1728 (w), 1705 (m), 1660 (s), 1624 (m), 1594 (m), 1523 (w), 1454 (w), 1413 (m), 1364 (m), 1344 (w), 1318 (s), 1295 (m), 1280 (m), 1246 (w), 1211 (m), 1200 (m), 1165 (s), 1123 (m), 937 (w), 910 (m), 848 (w), 812 (m), 762 (m), 747 (m), 724 (w), 693 (w), 659 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 10.34 (s, 2H, 2× CH_{arom.}), 9.52 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2H, 2× CH_{arom.}), 9.40 – 9.19 (m, 2H, 2× CH_{arom.}), 5.43 – 5.19 (m, 2H, 2× NCH), 2.46 – 2.22 (m, 4H, β -CH₂), 2.06 – 1.85 (m, 4H, β -CH₂), 1.51 – 1.10 (m, 32H, 16× CH₂), 0.82 ppm (t, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 12H, 4× CH₃).

MS (DEI): *m/z* (%): 848.59 (54) [M]⁺, 667.32 (100) [M – C₁₃H₂₆]⁺, 485.09 (79) [M – 2×C₁₃H₂₆]⁺, 413.09 (16), 69.05 (18), 55.03 (25).

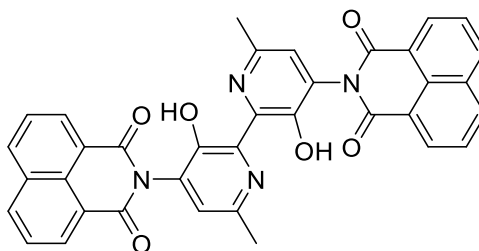
HRMS (C ₅₄ H ₆₀ N ₂ O ₇):	ber. [M] ⁺ :	<i>m/z</i> : 848.4395	
	gef. [M] ⁺ :	<i>m/z</i> : 848.4406	Δ = 0.0011.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 274.4 (0.31), 333.0 (0.44), 352.8 (0.42), 370.8 (0.40), 412.4 (0.24), 437.4 (0.63), 467.8 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 437 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 476.7 (1.00), 510.0 (0.60), 547.2 nm (0.18).

3.3.2 Trichromophore Systeme ausgehend von ESIP-TFarbstoffen

3.3.2.1 2,2'-(3,3'-Dihydroxy-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin-4,4'-diyl)bis(1*H*-benzo[*de*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion) (35)



4,4'-Diamino-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin-3,3'-diol (**21**, 50 mg, 0.20 mmol) und 1*H*,3*H*-benzo[*de*]isochromen-1,3-dion (121 mg, 610 μmol) werden mit 3 g Imidazol überschichtet. Der Ansatz wird bei 130 °C 5.5 h gerührt, das sublimierte Imidazol an der Kolbenwand und am Rückflusskühler wird stündlich mit einem Heißluftgebläse in die Schmelze zurück geschmolzen. Nach beendeter Reaktion werden 100 mL 2M HCl zugegeben und der Ansatz wird noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene, gelbe Niederschlag wird über eine Glasfilterfritte abfiltriert, mit 2M HCl und dest. Wasser nachgewaschen. Nach dem Trocknen bei 110 °C wird das gelbe Rohprodukt zunächst säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol/Isopropanol (40:1) gereinigt. Das schwerlösliche Produkt wird als dritte, gelbe Bande mit gelber Fluoreszenz erhalten und muss erneut über Kieselgel mit einem Lösungsmittelgemisch aus Chloroform/Ethanol (10:1) gereinigt werden. Das Produkt wird als zweite Bande eluiert und nach dem Trocknen bei 110 °C wird es als gelbes Pulver erhalten.

Aus beiden Säulenchromatographien wird jeweils eine Bande erhalten, welche aus einer Mischfraktion aus gelbem Produkt und dem als Edukt eingesetzten 1*H*,3*H*-benzo[*de*]isochromen-1,3-dion besteht. Weiteres Produkt wird mittels Umkristallisation aus einer heißen Lösung von Chloroform/Aceton (1:3) und anschließend, mehrtägigen Auskristallisieren im Kühlschrank als gelbe Kristalle gewonnen.

Ausbeute: 21 mg (17 %) gelbes Pulver.

R_f (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 100:1): 0.35.

Schmelzpunkt: >300 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922 (w), 2849 (w), 1709 (m), 1676 (s), 1625 (w), 1585 (m), 1511 (w), 1474 (m), 1435 (w), 1381 (m), 1339 (m), 1305 (m), 1256 (m), 1235 (s), 1183 (m), 1155 (w), 1131 (m), 1115 (m), 1072 (w), 1026 (w), 1001 (w), 902 (m), 876 (m), 866 (m), 844 (m), 816 (w), 798 (w), 775 (s), 766 (m), 755 (m), 733 (w), 695 (w), 671 cm⁻¹ (s).

¹H-NMR (800 MHz, CD₂Cl₂): δ = 15.16 (s, 2H, 2× OH), 8.66 (dd, ³*J*(H,H) = 7.1 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.1 Hz, 4H, 4× CH_{arom.}), 8.35 (dd, ³*J*(H,H) = 8.3 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.1 Hz, 4H, 4× CH_{arom.}), 7.85 (dd, ³*J*(H,H) = 8.2, 7.1 Hz, 4H, 4× CH_{arom.}), 7.25 (s, 2H, 2× CH_{Pyridin}), 2.56 ppm (s, 6H, 2× CH₃).

¹³C-NMR (201 MHz, CD₂Cl₂): δ = 163.7, 151.0, 146.0, 140.3, 135.2, 133.6, 132.5, 132.1, 129.3, 127.6, 126.1, 123.0, 23.2 ppm.

MS (DEI): *m/z* (%): 605.91 (100) [M]⁺, 588.92 (14) [M -OH]⁺, 179.98 (38), 151.99 (14), 125.99 (10).

HRMS (C ₃₆ H ₂₂ N ₄ O ₆):	ber. [M] ⁺ :	<i>m/z</i> : 606.1534	Δ = -0.0013.
	gef. [M] ⁺ :	<i>m/z</i> : 606.1521	

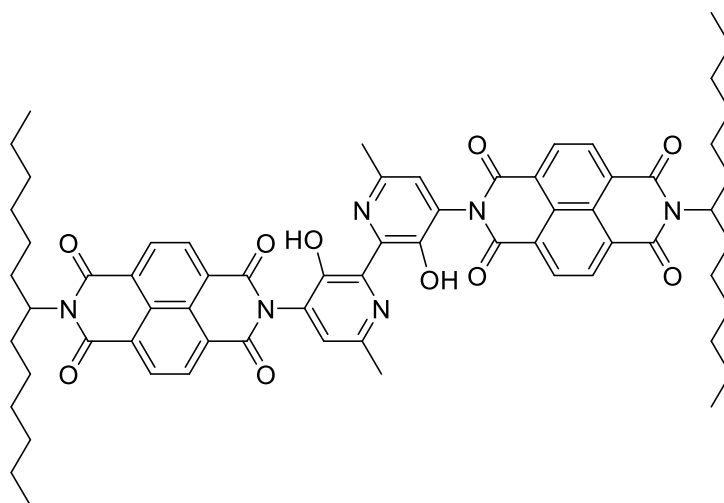
C₃₆H₂₂N₄O₆ (606.2):	ber. (%):	C 71.28	H 3.66	N 9.24
	gef. (%):	C 70.05	H 3.96	N 8.80

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 343.0 (0.88), 354.4 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 354 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 510.1 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 354 nm, $E_{354 \text{ nm/cm}}$ = 0.0309, Referenz: PTME mit Φ = 1.00): 0.05.

3.3.2.2 7,7'-(3,3'-Dihydroxy-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin-4,4'-diyl)bis(2-(tridecan-7-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraon) (37)



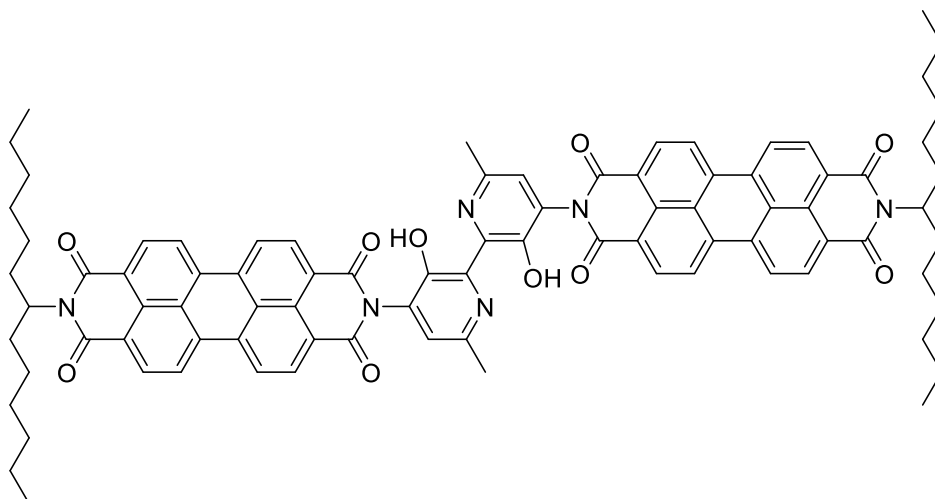
4,4'-Diamino-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin-3,3'-diol (**21**, 36 mg; 0.15 mmol) und Isochromeno[6,5,4-*def*]isochromen-1,3,6,8-tetraon (86 mg, 0.32 mmol) werden in 3 g Imidazol und 6 mL Toluol 4 h auf 140 °C erhitzt. Unter kräftigem Rühren wird 1-Hexylheptylamin (64 mg, 0.32 mmol) in die heiße Lösung getropft und der Ansatz wird weitere 4 h bei 140 °C gerührt. Das Toluol wird vollständig abdestilliert und das Rohprodukt wird durch die Zugabe von 60 mL 2M HCl ausgefällt. Der Feststoff wird filtriert, mit 2M HCl und mit dest. Wasser nachgewaschen. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Lösungsmittelgemisch aus

Toluol/Isopropanol (40:1). Aus der Chromatographiesäule kann trotz der Umstellung des Laufmittels auf Chloroform und polare Lösungen aus Chloroform/Ethanol kein Produkt isoliert werden, das Produkt entsteht nur in Spuren.

Ausbeute: in Spuren.

MS (MALDI, Anthracen): m/z : 1107.5 $[M - H]^+$.

3.3.2.3 9,9'-(3,3'-Dihydroxy-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin-4,4'-diyl)bis(2-(tridecan-7-yl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)- tetraon) (39)



4,4'-Diamino-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin-3,3'-diol (**21**, 0.07 g; 0.28 mmol) wird mit 9-(Tridecan-7-yl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-(9*H*)-tetraon (**4**, 0.50 g; 0.87 mmol) in 7 g Imidazol 5 h auf 140 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Rohprodukt durch die Zugabe von 100 mL 2M HCl ausgefällt. Der Feststoff wird über eine Glasfilterfritte aufgefangen, mit 2M HCl und mit dest. Wasser nachgewaschen. Nach dem Trocknen bei 110 °C erfolgt die Aufreinigung des Rohprodukts über Säulenchromatographie. Zunächst wird über basisches Aluminiumoxid mit Chloroform als Elutionsmittel nicht umgesetztes Edukt abgetrennt. Das als erste rote Bande erhaltene Produkt wird erneut säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Lösungsmittelgemisch aus

Chloroform/Aceton (50:1) gereinigt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der rote Farbstoff in wenig heißes Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt. Das Produkt wird nach dem Trocknen bei 110 °C als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 103 mg (27 %) rotes Pulver.

Schmelzpunkt: >300 °C.

R_f (Kieselgel, CHCl₃): 0.18.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2951 (w), 2922 (m), 2855 (w), 1716 (m), 1700 (m), 1675 (s), 1657 (s), 1593 (m), 1578 (m), 1482 (w), 1465 (w), 1432 (w), 1404 (m), 1382 (w), 1337 (s), 1308 (m), 1252 (s), 1224 (w), 1193 (m), 1175 (m), 1136 (m), 1123 (m), 1107 (w), 983 (w), 964 (w), 851 (w), 808 (s), 768 (w), 741 (s), 658 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (800 MHz, C₂D₂Cl₄): δ = 15.35 (br s, 2H, 2× OH), 8.80 – 8.66 (m, 16H, 16× CH_{Perylen}), 7.30 (s, 2H, 2× CH_{Pyridin}), 5.20 – 5.12 (m, 2H, 2× NCH), 2.60 (s, 6H, 2× CH₃), 2.28 – 2.16 (m, 4H, 2× β -CH₂), 1.94 – 1.84 (m, 4H, 2× β -CH₂), 1.39 – 1.16 (m, 32H, 16× CH₂), 0.85 ppm (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 12H, 4× CH₃).

¹³C-NMR (201 MHz, C₂D₂Cl₄): δ = 164.6, 163.5, 162.7, 150.6, 145.5, 139.9, 135.7, 134.4, 134.3, 132.5, 132.2, 132.0, 131.3, 130.2, 129.5, 126.8, 126.5, 125.6, 124.2, 123.8, 123.3, 122.8, 120.4, 99.6, 54.9, 32.4, 31.9, 29.8, 29.3, 27.0, 23.0, 22.8, 14.3 ppm.

MS (FAB⁺): *m/z*: 1357 [M + H]⁺.

MS (MALDI, Anthracen): *m/z*: 1354.6 [M - H]⁻.

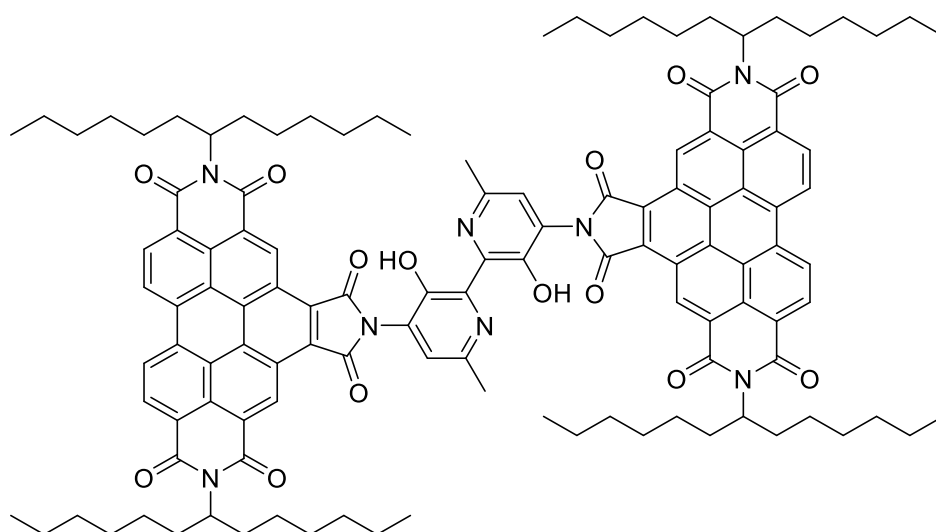
C₈₆H₈₀N₆O₁₀ (1356.6):	ber. (%):	C 76.09	H 5.94	N 6.19
	gef. (%):	C 76.26	H 6.24	N 5.90

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 260.8 (62200), 358.6 (24000), 369.8 (25700), 460.2 (34800), 492.4 (99000), 530.0 nm (185600 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 492 \text{ nm}$): λ_{max} (I_{rel}) = 537.2 (1.00), 578.2 (0.50), 629.6 nm (0.18).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 492 \text{ nm}$, $E_{492 \text{ nm/cm}} = 0.0381$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.01.

3.3.2.4 Darstellungsversuche von Trichromophor (40)



Methode 1:

6,6'-Dimethyl-4,4'-dinitro-2,2'-bipyridin-3,3'-diol (**16**, 100 mg, 326 μmol), Eisenpulver (364 mg, 6.52 mmol) und Tetra-*n*-butylammoniumbromid (26 mg, 81 μmol) werden in 25 mL Methanol suspendiert. Nach der Zugabe von Salzsäure (37 %, 595 mg, 6.04 mmol) wird der Ansatz bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Nach 2 h lässt die Gasentwicklung nach und die Reduktion wird durch erneute Zugabe von Salzsäure (37 %, 595 mg, 6.04 mmol) wieder in Gang gebracht. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird der Ansatz weitere 2 h bei 60 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird der Ansatz mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und für eine vollständige Fällung des Eisenoxids über Nacht stehen

gelassen. Die festen Bestandteile werden über eine Glasfilterfritte (D5) abgetrennt und mit heißem Methanol nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck aus dem blau fluoreszierenden Filtrat entfernt.

Nach dem Trocknen bei 110 °C wird der braune Feststoff zunächst mit 8 mL Toluol aufgeschlämmt, dann werden 2,10-Bis(1-hexylheptyl)furo[3',4':4,5]-pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*,10*H*)-hexon (**5**, 610 mg, 718 µmol) und 10 g Imidazol zugegeben. Der Ansatz wird zunächst 6 h bei 140 °C unter Rückfluss erhitzt, dann wird das Toluol abdestilliert und die Reaktion wird weitere 8 h in der Imidazol-Schmelze bei 140 °C durchgeführt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktion durch die Zugabe von 200 mL 2M HCl abgebrochen. Der ausgefallene orange Feststoff wird filtriert, zunächst mit 2M HCl dann mit dest. Wasser nachgewaschen und bei 110 °C getrocknet.

*Die Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Chloroform) und Massenspektroskopie (MALDI) verfolgt, eine Produktbildung unterbleibt selbst nach der verlängerten Reaktionsdauer. Lediglich das Edukt (**5**) kann im MALDI nachgewiesen und nach der Aufarbeitung vollständig zurückgewonnen werden.*

Methode 2:

4,4'-Diamino-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin-3,3'-diol (**21**, 20 mg, 81 µmol) wird mit 2,10-Bis(1-hexylheptyl)furo[3',4':4,5]-pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*,10*H*)-hexon (**5**, 165 mg, 194 µmol) und 4 g Imidazol für 13 h auf 140 °C erhitzt. Der noch heißen Imidazol-Schmelze werden 2 mL Toluol zugesetzt und der Ansatz wird weitere 7 h bei 140 °C unter Rückfluss erhitzt. Das Toluol wird vollständig abdestilliert und die Reaktion wird durch die Zugabe von 100 mL 2M HCl abgebrochen. Der ausgefallene Feststoff wird in einer Glasfilterfritte aufgefangen, mit 2M HCl und mit dest. Wasser nachgewaschen. Der orange Feststoff wird über Nacht bei 110 °C getrocknet.

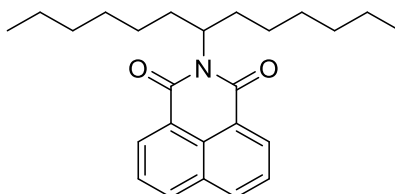
Der Reaktionsfortgang und das Rohprodukt nach der Aufarbeitung werden mittels Dünnschichtchromatographie untersucht, trotz langer Reaktionszeit können nur die

Banden der Edukte (**5**) und (**21**) nachgewiesen werden. Die Untersuchung des Rohprodukts wurde auch mit den für hohe Molekulargewichte geeigneten Massenspektrometrie-methoden (MALDI, ESI und FAB) durchgeführt, in keiner der Methoden konnte ein Produktsignal nachgewiesen werden.

3.3.3 Nichtlineare Trichromophore mit hypsochromer Absorption

3.3.3.1 Synthese der Vorstufen

3.3.3.1.1 2-(Tridecan-7-yl)benzo[de]isochinolin-1,3-dion (**41**)



Unter Argon-Atmosphäre werden 1-Hexylheptylamin (2.12 g, 10.6 mmol) und Benzo[de]isochromen-1,3-dion (4.22 g, 21.3 mmol) mit 10 g Imidazol und 10 mL Toluol überschichtet. Der Ansatz wird 4 h bei 130 °C unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wird zunächst das Toluol unter vermindertem Druck abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 100 mL 2M HCl zugesetzt und der Ansatz wird drei Mal mit jeweils 100 mL Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Chloroform/Isohexan (1:1) als Elutionsmittel gereinigt. Das Produkt wird als erste, farblose Bande aufgefangen, bei Anregung mit einer UV-Lampe weist diese eine bläuliche Fluoreszenz auf. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und dem Trocknen bei 110 °C wird das Produkt als gelbliches Öl erhalten.

Ausbeute: 2.73 g (67 %) gelbliches Öl.

R_f (Kieselgel, CHCl₃): 0.87.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953 (w), 2923 (m), 2855 (m), 1700 (m), 1657 (s), 1628 (m), 1588 (m), 1514 (w), 1465 (w), 1456 (w), 1434 (w), 1397 (w), 1372 (w), 1338 (s), 1266 (w), 1237 (s), 1221 (m), 1202 (w), 1179 (m), 1141 (w), 1090 (w), 1072 (w), 1027 (w), 909 (w), 876 (w), 845 (m), 779 (s), 738 (w), 724 (w), 696 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 8.56 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, 2H, $2\times \text{CH}_{\text{arom}}$), 8.16 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.3, 1.2 Hz, 2H, $2\times \text{CH}_{\text{arom}}$), 7.72 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2, 7.3 Hz, 2H, $2\times \text{CH}_{\text{arom}}$), 5.30 – 5.05 (m, 1H, NCH), 2.37 – 2.09 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.95 – 1.68 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.43 – 1.05 (m, 16H, $8\times \text{CH}_2$), 0.81 ppm (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.4 Hz, 6H, $2\times \text{CH}_3$).

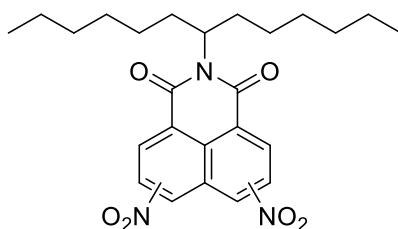
MS (DEI): m/z (%): 379.19 (7) $[\text{M}]^+$, 294.15 (4) $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{13}]^+$, 210.10 (8), 198.11 (100) $[\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 180.10 (14), 152.12 (6), 41.18 (7).

HRMS ($\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{NO}_2$): ber. $[\text{M}]^+$: m/z : 379.2506
gef. $[\text{M}]^+$: m/z : 379.2502 Δ = -0.0004.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 334.4 (1.00), 349.6 nm (0.90).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 334 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 362.6 (0.87), 381.1 nm (1.00).

3.3.3.1.2 Nitrierung von 2-(Tridecan-7-yl)benzo[de]isochinolin-1,3-dion



2-(Tridecan-7-yl)benzo[de]isochinolin-1,3-dion (**41**, 1.71 g, 4.50 mmol) wird in 6 mL Schwefelsäure (96 %) gelöst. Unter kräftigem Rühren und gekühlt durch ein Eisbad wird Salpetersäure (99 %, 2.84 g, 45.0 mmol) in Schwefelsäure (96 %, 3.68 g, 37.5 mmol) langsam zugetropft, wobei darauf geachtet wird das die Temperatur

niemals 40 °C übersteigt. Nach beendeter Zugabe wird der Ansatz weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss für 1 h auf 60 °C erhitzt. Der Ansatz wird vorsichtig auf 150 mL Eiswasser gegossen und dreimal gegen je 200 mL Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt als braunes Öl erhalten. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Elutionsmittel. Nach dem Trocknen am Feinvakuum wird ein brauner Feststoff erhalten. Das Produkt liegt als Isomerengemisch vor, wie aus einem ^1H -NMR-Spektrum ersichtlich wird.

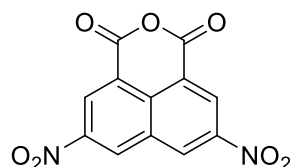
Ausbeute: 1.62 g (77 %, Isomerengemisch) brauner Feststoff.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3337 (w br), 3082 (w), 2926 (w), 2856 (w), 1710 (m), 1666 (s), 1627 (m), 1612 (m), 1595 (m), 1533 (s), 1456 (m), 1418 (m), 1393 (m), 1335 (s), 1320 (s), 1303 (s), 1240 (s), 1206 (m), 1176 (s), 1105 (m), 1078 (m), 1049 (m), 927 (m), 871 (m), 836 (m), 814 (s), 797 (m), 747 (s), 718 (s), 679 cm^{-1} (m).

MS (DEI): m/z (%): 469.19 (18) $[\text{M}]^+$, 384.13 (9) $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{13}]^+$, 300.08 (5), 289.09 (57), 242.10 (25) $[\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{27} - \text{NO}_2 + 2\text{H}]^+$, 212.12 (16), 182.26 (10) $[\text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 125.21 (18), 111.23 (29), 97.22 (47), 85.10 (40) $[\text{C}_6\text{H}_{13}]^+$, 69.21 (66), 44.12 (100).

HRMS ($\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_6$): ber. $[\text{M}]^+$: m/z : 469.2213
 gef. $[\text{M}]^+$: m/z : 469.2206 $\Delta = -0.0007$.

3.3.3.1.3 5,8-Dinitro-1*H*,3*H*-benzo[*de*]isochromen-1,3-dion^[113] (43)



Benzo[*de*]isochromen-1,3-dion (10.0 g, 50.4 mmol) wird in 40 mL Schwefelsäure (96 %) gelöst und durch ein Eisbad gekühlt. Salpetersäure (99 %, 12.1 g, 192 mmol)

in Schwefelsäure (96 %, 18.4 g, 188 mmol) wird langsam zu der dunkelgrünen Lösung zugetropft, dabei wird darauf geachtet, dass die Temperatur 20 °C nicht überschreitet. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt, der Ansatz wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss 1 h auf 55 °C erhitzt. Der Ansatz wird in 1 L Eiswasser eingerührt, der ausgefallene Niederschlag wird in einer Glasfilterfritte aufgefangen und solange mit dest. Wasser nachgewaschen bis das Filtrat keine gelbe Färbung mehr aufweist. Nach dem Trocknen bei 110 °C wird das ockerfarbene Rohprodukt aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 8.51 g (59 %) hellbrauner, kristalliner Feststoff.

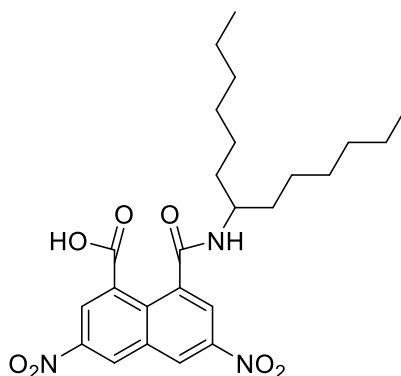
Schmelzpunkt: 212–214 °C (Lit.^[113] = 214 °C).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3075 (w), 1789 (s), 1745 (s), 1634 (w), 1611 (m), 1599 (w), 1551 (m), 1528 (s), 1405 (w), 1142 (s), 1332 (s), 1265 (s), 1236 (m), 1162 (m), 1133 (m), 1063 (s), 1019 (s), 996 (w), 957 (w), 942 (m), 931 (m), 823 (m), 809 (s), 748 (s), 731 (w), 712 (m), 693 cm⁻¹ (s).

¹H-NMR (200 MHz, Aceton-d₆): δ = 9.83 (d, ⁴J(H,H) = 2.0 Hz, 2H, 2× CH_{arom.}), 9.30 ppm (d, ⁴J(H,H) = 2.0 Hz, 2H, 2× CH_{arom.}).

MS (DEI): *m/z* (%): 288.05 (61) [M]⁺, 244.08 (91) [M –NO₂ +H]⁺, 198.09 (100) [M –2×NO₂ +2×H]⁺, 152.11 (25), 124.13 (34), 98.12 (12), 74.13 (22).

HRMS (C ₁₂ H ₄ N ₂ O ₇):	ber. [M] ⁺ :	<i>m/z</i> : 288.0013	
	gef. [M] ⁺ :	<i>m/z</i> : 288.0016	Δ = 0.0003.

3.3.3.1.4 3,6-Dinitro-8-(tridecan-7-ylcarbamoyl)-1-naphthalinsäure (47)**Methode 1:**

5,8-Dinitro-1*H*,3*H*-benzo[*de*]isochromen-1,3-dion (**43**, 1.10 g, 3.82 mmol) wird in 40 mL Ethanol vorgelegt und unter starkem Rühren wird 1-Hexylheptylamin (914 mg, 4.58 mmol) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird der Ansatz 1 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, und der braune Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert. Das Produkt wird in einer Glasfilterfritte (D4) aufgefangen und mit kaltem Methanol nachgewaschen. Nach dem Trocknen am Feinvakuum wird ein farbloser Feststoff erhalten. Der Versuch aus der Mutterlauge mehr Produkt durch Säulenchromatographie zu gewinnen gelingt nicht.

Ausbeute: 249 mg (14 %) farbloser Feststoff.

Methode 2:

5,8-Dinitro-1*H*,3*H*-benzo[*de*]isochromen-1,3-dion (**43**, 1.10 g, 3.82 mmol) wird in 40 mL einer Lösung aus Chloroform und Methanol (1:1) vorgelegt. 1-Hexylheptylamin (922 mg, 4.62 mmol) wird zugegeben und der Ansatz wird 4 h bei 80 °C unter Rückfluss gerührt. Nach dem Erkalten wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der braune Rückstand aus Ethylacetat umkristallisiert. Nach der Filtration durch eine Glasfilterfritte (D4) wird das Produkt mit kaltem Ethylacetat nachgewaschen und am Feinvakuum getrocknet. Das Produkt wird als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 499 mg (28 %) farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 161 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3092 (w, br), 2927 (w), 2854 (w), 1709 (w), 1617 (m), 1551 (m), 1528 (s), 1466 (w), 1460 (w), 1376 (m), 1360 (w), 1336 (s), 1267 (m), 1201 (m), 1114 (m), 1065 (m), 1050 (m), 1025 (m), 936 (m), 918 (m), 908 (m), 816 (m), 788 (w), 758 (w), 745 (s), 735 (s), 709 (m), 669 cm^{-1} (s).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 9.36 (d, $^4J(\text{H,H})$ = 2.6 Hz, 2H, $2\times \text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.51 (d, $^4J(\text{H,H})$ = 2.7 Hz, 2H, $2\times \text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.89 (s br, 2H, R_2NH_2^+), 3.10 – 2.91 (m, 1H, NCH), 1.51 – 1.37 (m, 4H, $2\times \beta\text{-CH}_2$), 1.34 – 1.06 (m, 16H, $8\times \text{CH}_2$), 0.81 ppm (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.6 Hz, 6H, $2\times \text{CH}_3$).

$^1\text{H-NMR}$ (800 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 9.36 (s br, 2H, $2\times \text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.51 (d, $^4J(\text{H,H})$ = 2.4 Hz, 2H, $2\times \text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.88 (s, 2H, R_2NH_2^+), 3.01 (qu, $^3J(\text{H,H})$ = 6.4 Hz, 1H, NCH), 1.48 – 1.39 (m, 4H, $2\times \beta\text{-CH}_2$), 1.30 – 1.11 (m, 16H, $8\times \text{CH}_2$), 0.82 ppm (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, 6H, $2\times \text{CH}_3$).

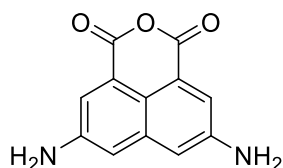
$^{13}\text{C-NMR}$ (201 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 168.3, 145.2, 132.8, 132.4, 127.4, 122.7, 50.6, 32.0, 31.1, 28.5, 24.4, 22.0, 13.9 ppm.

MS (DEI): m/z (%): 288.14 (18) $[\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{N}]^+$, 244.15 (22), 198.14 (25) $[\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{N} - \text{H}]^+$, 124.09 (8), 114.18 (100) $[\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{N} - \text{C}_6\text{H}_{13}]^+$, 74.03 (5).

MS (ESI+): m/z (%): 200.2373 (100) $[\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{N} + \text{H}]^+$.

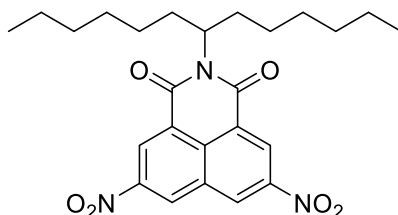
MS (ESI-): m/z (%): 305.0053 (45) $[\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{N} + \text{OH}]^-$, 261.0155 (100), 260.0076 (58) $[\text{M} - \text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NO} + \text{H}]^-$, 151.9990 (37).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 277.6 (1.00), 350.2 (0.10), 361.8 nm (0.09).

3.3.3.1.5 5,8-Diamino-1*H*,3*H*-benzo[*de*]isochromen-1,3-dion (46)

In einer Stickstoff-Atmosphäre werden 5,8-Dinitro-1*H*,3*H*-benzo[*de*]isochromen-1,3-dion (**43**, 2.01 g, 6.97 mmol) und Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd, 90 mg) in 60 mL Ethylacetat suspendiert. Vor dem Aufsetzen des Wasserstoffreservoirs wird die Apparatur bis zum Sieden des Lösungsmittels evakuiert. Die Reduktion erfolgt bei Raumtemperatur in einer Wasserstoff-Atmosphäre (1 bar) unter kräftigem Rühren und ist nach 19 h abgeschlossen. Die Entstehung des Produktes kann durch die entsprechende Produktbande im DC und durch die gelbe Fluoreszenz der Reaktionslösung nachgewiesen werden. Nach beendeter Reaktion wird der Ansatz durch Kieselgur (2 cm) filtriert. Aufgrund der mäßigen Löslichkeit des Produktes in Ethylacetat wird mit heißem Dimethylformamid nachgespült. Bei der Filtration durch Kieselgur wird ein Farbwechsel der Lösung von Gelb auf Braun beobachtet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und dem Trocknen am Feinvakuum wird das Rohprodukt als schwarzer Feststoff erhalten.

Im Dünnschichtchromatogramm nach der Filtration werden nur sehr geringe Mengen des Produktes nachgewiesen, den Hauptbestandteil des Rohproduktes bildet eine braune Bande welche am Startpunkt liegen bleibt. Im EI-Spektrum werden neben dem Molekülpeak auch die Massen der unvollständig reduzierten Spezies gefunden. Aufgrund der geringen Menge an Produkt werden keine weiteren Aufreinigungsversuche unternommen.

3.3.3.1.6 5,8-Dinitro-2-(tridecan-7-yl)-1*H*-benzo[*de*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (44)**Methode 1:**

5,8-Dinitro-1*H*,3*H*-benzo[*de*]isochromen-1,3-dion (**43**, 201 mg, 694 μmol) wird unter Stickstoffatmosphäre in 4.2 mL Eisessig suspendiert. Zu der Suspension wird im Stickstoffgegenstrom Natriumacetat (171 mg, 2.08 mmol) und 1-Hexylheptylamin (143 mg, 717 μmol) zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird der Ansatz 15 h in Stickstoffatmosphäre bei 130 °C gerührt. Nach sieben und nach zwölf Stunden wird erneut Natriumacetat zugegeben (jeweils 171 mg, 2.08 mmol). Der Reaktionsverlauf wird über Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{AcOH}$ 9:1:0.1) verfolgt. Nach 15 h wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt, auf 100 mL dest. Wasser gegossen und zwei Mal gegen 100 mL Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, der ölige Rückstand wird säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt mit Chloroform als Eluent. Das Produkt wird als erste, gelbliche Bande aufgefangen. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wird zunächst ein gelbliches Öl erhalten, welches nach dem Trocknen am Feinvakuum als farbloser Feststoff auskristallisiert.

Ausbeute: 145 mg (44 %) als farbloser Feststoff.

Methode 2:

5,8-Dinitro-1*H*,3*H*-benzo[*de*]isochromen-1,3-dion (**43**, 1.42 g, 4.93 mmol) wird unter Argonatmosphäre in 30 mL Eisessig suspendiert. Zu der Suspension werden im Argongegenstrom 1-Hexylheptylamin (1.18 g, 5.92 mmol) und Natriumacetat (1.21 g, 14.8 mmol) zugegeben und der Ansatz wird 21 h bei 130 °C unter Rückfluss gerührt.

Nach dem Abkühlen wird der Ansatz in 170 mL Chloroform aufgenommen und jeweils gegen 200 mL 2M HCl und dest. Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand am Feinvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird in Form eines braunen Harzes erhalten und säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Lösungsmittelgemisch aus Chloroform/Isohexan (1:1) gereinigt. Das Produkt wird dabei als erste, gelbliche Bande eluiert und liegt nach dem Entfernen des Lösungsmittels als gelbliches Öl vor. Während des Trocknens am Feinvakuum kristallisiert das Produkt als farbloser Feststoff aus.

Ausbeute: 959 mg (41 %) als farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 88 °C.

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.58.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3079 (w), 2953 (w), 2924 (m), 2855 (w), 1715 (m), 1665 (s), 1611 (m), 1596 (w), 1552 (w), 1536 (s), 1465 (w), 1456 (w), 1416 (m), 1397 (w), 1375 (w), 1336 (s), 1305 (s), 1265 (w), 1246 (m), 1216 (w), 1192 (w), 1175 (w), 1151 (w), 1103 (m), 1078 (w), 1052 (w), 940 (m), 931 (m), 835 (w), 814 (m), 802 (w), 748 (s), 727 (m), 717 (s), 683 (w), 663 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 9.44 (s br, 2H, $2 \times \text{CH}_{\text{arom.}}$), 9.31 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.0$ Hz, 2H, $2 \times \text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.21 – 5.10 (m, 1H, NCH), 2.28 – 2.14 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.93 – 1.79 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.39 – 1.11 (m, 16H, $8 \times \text{CH}_2$), 0.82 ppm (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6H, $2 \times \text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ = 162.7, 161.5, 147.9, 132.2, 130.8, 130.1, 127.7, 127.2, 126.0, 125.3, 56.0, 32.3, 31.8, 29.2, 27.0, 22.7, 14.2 ppm.

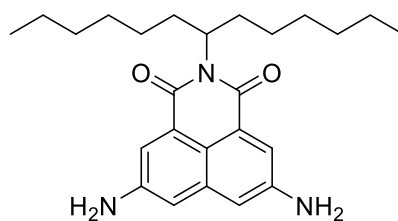
MS (DEI): m/z (%): 469.39 (56) $[\text{M}]^+$, 384.26 (24), 300.13 (12), 288.12 (100) $[\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{27} + \text{H}]^+$, 242.11 (27), 196.09 (11), 181.23 (29), 125.14 (18), 111.13 (33), 69.06 (50), 55.03 (72).

HRMS ($C_{25}H_{31}N_3O_6$): ber. $[M]^+$: m/z : 469.2213
 gef. $[M]^+$: m/z : 469.2211 $\Delta = -0.0002$.

$C_{25}H_{31}N_3O_6$ (469.2): ber. (%): C 63.95 H 6.66 N 8.95
 gef. (%): C 64.11 H 6.76 N 8.85

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} (ϵ) = 270.8 (44400), 331.8 nm (7200 L mol⁻¹ cm⁻¹).

3.3.3.1.7 5,8-Diamino-2-(tridecan-7-yl)-1*H*-benzo[*de*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (45)



Methode 1:

5,8-Dinitro-2-(tridecan-7-yl)-1*H*-benzo[*de*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (**44**, 291 mg, 620 μ mol) wird in 30 mL Ethanol gelöst. Der Ansatz wird 15 min unter Stickstoffatmosphäre gerührt, im Stickstoffgegenstrom wird Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd, 15 mg) zugegeben. Vor dem Aufsetzen des Wasserstoff-Reservoirs (1 bar) wird der Ansatz bis zum Sieden des Lösungsmittels unter Vakuum gesetzt. Die Reduktion wird unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur durchgeführt und ist nach 15 h abgeschlossen. Der Ansatz wird durch eine D4-Glasfilterfritte filtriert, mit heißem Ethanol und Chloroform nachgespült. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und dem Trocknen am Feinvakuum wird das Rohprodukt als brauner Feststoff erhalten. Die Aufreinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie auf Kieselgel mit Chloroform/Ethylacetat (100:1) als Elutionsmittel. Die dritte Bande enthält das Produkt, muss aber nochmals über Kieselgel mit Ethylacetat/Isohexan (1:3) gereinigt werden. Das Produkt wird als dritte, gelbe Bande mit gelber

Fluoreszenz eluiert, nach dem Trocknen wird das Produkt als brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 101 mg (40 %) brauner Feststoff.

Methode 2:

5,8-Dinitro-2-(tridecan-7-yl)-1*H*-benzo[*de*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (**44**, 201 mg, 428 μmol) wird in 20 mL Chloroform gelöst. Im Stickstoffgegenstrom wird Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd, 20 mg) zugegeben und die gelbe Lösung wird 10 min unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Vor dem Aufsetzen des Wasserstoff-Reservoirs (1 bar) wird der Ansatz bis zum Sieden des Lösungsmittels unter Vakuum gesetzt. Die Reduktion wird 15 h unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Katalysator wird durch Filtration über eine D5-Glasfilterfritte abgetrennt und mit heißem Chloroform nachgewaschen. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie auf Kieselgel mit Chloroform/Ethylacetat (10:1) als Eluent gereinigt. Das Produkt wird als dritte, gelbe Bande mit gelber Fluoreszenz aufgefangen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und dem Trocknen am Feinvakuum wird das Produkt als brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 147 mg (84 %) brauner Feststoff.

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$ 10:1): 0.22.

Schmelzpunkt: 109 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3474 (w), 3376 (m), 3218 (w), 2953 (w), 2922 (m), 2854 (w), 1685 (m), 1651 (m), 1615 (s), 1574 (m), 1529 (m), 1453 (s), 1402 (m), 1376 (m), 1315 (s), 1264 (w), 1224 (m), 1214 (m), 1177 (m), 1151 (m), 1071 (w), 1022 (w), 955 (w), 871 (m), 845 (w), 802 (s), 733 (m), 719 (m), 680 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (599 MHz, CDCl_3): δ = 7.75 (s br, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.71 (s br, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.03 (d, $^4J(\text{H,H})$ = 2.1 Hz, 2H, $2\times \text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.14 – 5.07 (m, 1H, NCH), 4.02 (s br, 4H, $2\times \text{NH}_2$), 2.31 – 2.04 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.93 – 1.63 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.42 – 1.03 (m, 16H, $8\times \text{CH}_2$), 0.82 ppm (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.1 Hz, 6H, $2\times \text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 165.8, 164.7, 145.7, 135.3, 124.3, 123.6, 119.0, 118.3, 117.7, 111.8, 54.4, 32.6, 31.9, 29.4, 27.0, 22.7, 14.2 ppm.

MS (DEI): m/z (%): 409.38 (44) $[\text{M}]^+$, 392.37 (4), 324.26 (5), 240.13 (11), 227.11 (100) $[\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{27} + \text{H}]^+$, 210.11 (6), 155.08 (4), 55.03 (4).

HRMS ($\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_2$): ber. $[\text{M}]^+$: m/z : 409.2729
 gef. $[\text{M}]^+$: m/z : 409.2727 Δ = -0.0002.

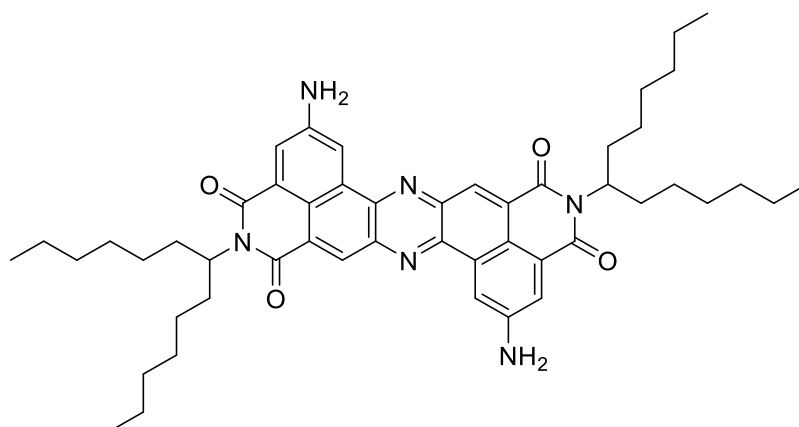
$\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_2$ (409.3): ber. (%): C 73.31 H 8.61 N 10.26
 gef. (%): C 73.31 H 8.62 N 10.11

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 259.4 (43200), 406.4 nm (8800 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 406 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 495.2 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 406 nm, $E_{406 \text{ nm/cm}}$ = 0.0141, Referenz: PTME mit Φ = 1.00): 0.25.

3.3.3.2 Synthese von 2,10-Diamino-5,13-di(tridecan-7-yl)diisochinolino [5,4-*ab*:5',4'-*h*]phenazin-4,6,12,14(5*H*,13*H*)-tetraon (48)



5,8-Diamino-2-(tridecan-7-yl)-1*H*-benzo[*de*]isochinolyn-1,3(2*H*)-dion (**45**, 123 mg, 300 μ mol) wird in 33 mL einer Lösung aus Chloroform/Methanol (1:10) gelöst, bei Raumtemperatur wird der Ansatz unter kräftigem Rühren 25 h mit einer Quecksilberdampf-Lampe (8 W) bestrahlt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck vollständig entfernt und das Rohprodukt wird über Kieselgel mit Chloroform als Eluent säulenchromatographisch gereinigt. Das Produkt wird als erste, orange Bande mit oranger Fluoreszenz erhalten und erneut über Kieselgel mit einem Laufmittel-Gemisch aus Chloroform/Tetrahydrofuran (100:1) gereinigt. Das Produkt wird als dritte Bande aufgefangen und muss erneut über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform/Ethylacetat (20:1) chromatographiert werden. Das Produkt wird als erste Bande eluiert, welche fraktioniert aufgefangen wird. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und dem Trocknen über Nacht bei 110 °C wird das Produkt als rot-brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 31 mg (25 %) rot-braunes Pulver.

R_f (Kieselgel, CHCl_3/THF 100:1): 0.53.

Schmelzpunkt: >300 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3492 (w), 3373 (m), 3223 (w), 3074 (w), 2955 (m), 2924 (m), 2856 (m), 1799 (w), 1694 (m), 1652 (s), 1627 (m), 1603 (s), 1541 (w), 1523 (m), 1456 (m), 1400

(m), 1376 (w), 1335 (s), 1302 (s), 1252 (w), 1192 (m), 1175 (m), 1125 (w), 1089 (m), 1056 (w), 979 (w), 945 (w), 931 (w), 898 (m), 877 (m), 800 (s), 769 (m), 758 (w), 737 (m), 683 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (800 MHz, CDCl_3): δ = 8.97 (s br, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.92 (s br, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.81 (s, 2H, 2 \times $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.11 (s br, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.05 (s br, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.28 – 5.11 (m, 2H, 2 \times NCH), 4.51 (s br, 4H, 2 \times NH_2), 2.34 – 2.19 (m, 4H, 2 \times β - CH_2), 1.94 – 1.80 (m, 4H, 2 \times β - CH_2), 1.41 – 1.15 (m, 32H, 16 \times CH_2), 0.83 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 12H, 4 \times CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (201 MHz, CDCl_3): δ = 165.4, 165.0, 164.2, 163.8, 147.7, 143.1, 142.5, 131.9, 129.8, 129.0, 127.1, 126.3, 125.1, 124.3, 121.0, 120.3, 119.5, 113.5, 55.0, 32.6, 32.5, 31.9, 29.9, 29.4, 27.1, 22.7, 14.2 ppm.

MS (FAB^+): m/z (%): 813.5 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 812.5 (90) $[\text{M}]^+$.

HRMS ($\text{C}_{50}\text{H}_{65}\text{N}_6\text{O}_4$):	ber. $[\text{M} + \text{H}]^+$:	m/z 813.5062	
	gef. $[\text{M} + \text{H}]^+$:	m/z 813.5081	$\Delta = 0.0019$.

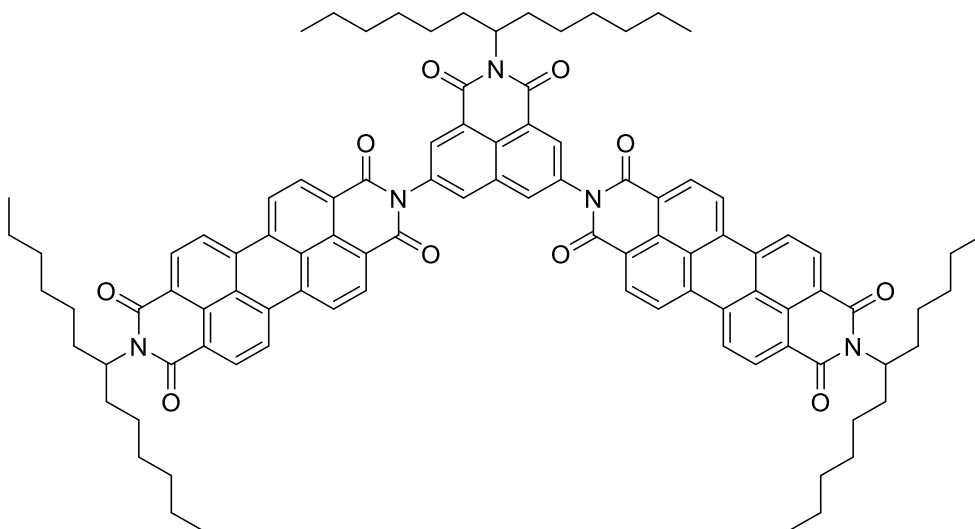
$\text{C}_{50}\text{H}_{64}\text{N}_6\text{O}_4$ (812.5):	ber. (%):	C 73.86	H 7.93	N 10.34
	gef. (%):	C 74.65	H 8.50	N 9.74

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 310.8 (0.85), 377.8 (1.00), 504.6 nm (0.44).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 505$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 639.6 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 505$ nm, $E_{505 \text{ nm/cm}} = 0.0179$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.17.

3.3.3.3 9,9'-(1,3-Dioxo-2-(tridecan-7-yl)-2,3-dihydro-1*H*-benzo[*de*]isochinolin-5,8-diyl)bis(2-(tridecan-7-yl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'*']diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon) (51)



In einer Argon-Atmosphäre wird 9-(Tridecan-7-yl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]-anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*)-tetraon (**4**, 145 mg, 269 μmol) mit 1.5 g Imidazol und 2 mL Toluol auf 140 °C erhitzt. Sobald sich die festen Bestandteile gelöst haben wird 5,8-Diamino-2-(tridecan-7-yl)-1*H*-benzo[*de*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (**45**, 50 mg, 0.12 mmol) gelöst in 3 mL Toluol im Argon-Gegenstrom langsam zugetropft. Der Ansatz wird unter Argon 10 h bei 140 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wird zunächst das Toluol vollständig abdestilliert, das Rohprodukt mit 20 mL 2M HCl gefällt und über eine Glasfilterfritte abfiltriert. Der rote Feststoff wird mit 2M HCl und dest. Wasser nachgewaschen. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt mittels Säulenchromatographie zunächst über basisches Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II) mit Chloroform als Laufmittel. Das nur noch leicht verunreinigte Produkt wird als erste, orange Bande mit oranger Fluoreszenz aufgefangen und erneut über Kieselgel mit Chloroform gereinigt. Das Produkt wird als zweite Bande aufgefangen. Das Lösungsmittel wird entfernt, der rote Feststoff in wenig heißem Chloroform gelöst und mit Methanol gefällt. Nach dem Trocknen bei 110 °C wird das Produkt als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 60 mg (32 %) rotes Pulver.

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.27.

Schmelzpunkt: 277–278 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953 (w), 2925 (w), 2855 (w), 1700 (s), 1660 (s), 1592 (s), 1578 (m), 1540 (w), 1520 (w), 1506 (w), 1482 (w), 1456 (w), 1435 (w), 1404 (m), 1385 (w), 1335 (s), 1313 (m), 1249 (m), 1210 (w), 1172 (m), 1136 (w), 1117 (m), 1060 (w), 965 (w), 950 (w), 917 (w), 886 (w), 855 (w), 828 (w), 809 (m), 798 (m), 744 (m), 718 (w), 692 (w), 667 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (800 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ = 8.83 – 8.66 (m, 16H, 16x $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.62 (s br, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{Naph.}}$), 8.58 (s br, 1H, 1x $\text{CH}_{\text{Naph.}}$), 8.34 (s, 2H, 2x $\text{CH}_{\text{Naph.}}$), 5.21 – 5.13 (m, 3H, 3x NCH), 2.29 – 2.18 (m, 6H, 3x $\beta\text{-CH}_2$), 1.93 – 1.86 (m, 4H, 2x $\beta\text{-CH}_2$), 1.86 – 1.79 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.39 – 1.18 (m, 48H, 24x CH_2), 0.87 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.9 \text{ Hz}$, 6H, 2x CH_3), 0.85 ppm (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1 \text{ Hz}$, 12H, 4x CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (201 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ = 165.9, 165.8, 164.9, 164.8, 164.5, 137.1, 135.9, 135.6, 135.5, 135.0, 134.9, 134.2, 133.9, 133.6, 133.3, 132.6, 131.3, 130.8, 128.8, 128.1, 127.7, 126.3, 125.6, 125.1, 124.8, 124.7, 123.9, 121.7, 100.9, 69.3, 56.5, 56.2, 33.8, 33.7, 33.1, 30.7, 30.6, 28.3, 27.0, 24.1, 24.0, 15.6 ppm.

MS (FAB $^-$): m/z (%): 1520 (48) $[\text{M}]^-$, 1519 (46) $[\text{M}]^-$, 1337 (26) $[\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{27}]^-$, 1336 (18), 990 (11), 571 (100) $[\text{C}_{37}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_4]^-$, 568 (13), 360 (86).

HRMS ($\text{C}_{99}\text{H}_{101}\text{N}_5\text{O}_{10}$): ber. $[\text{M}]^+$: m/z : 1519.7548
 gef. $[\text{M}]^+$: m/z : 1519.7557 $\Delta = 0.0009$.

$\text{C}_{99}\text{H}_{101}\text{N}_5\text{O}_{10}$ (1519.8): ber. (%): C 78.18 H 6.69 N 4.60
 gef. (%): C 78.07 H 6.69 N 4.63

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 260.2 (99600), 330.6 (18500), 349.0 (18000), 461.0 (38900), 492.4 (109100), 530.4 nm (193400 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

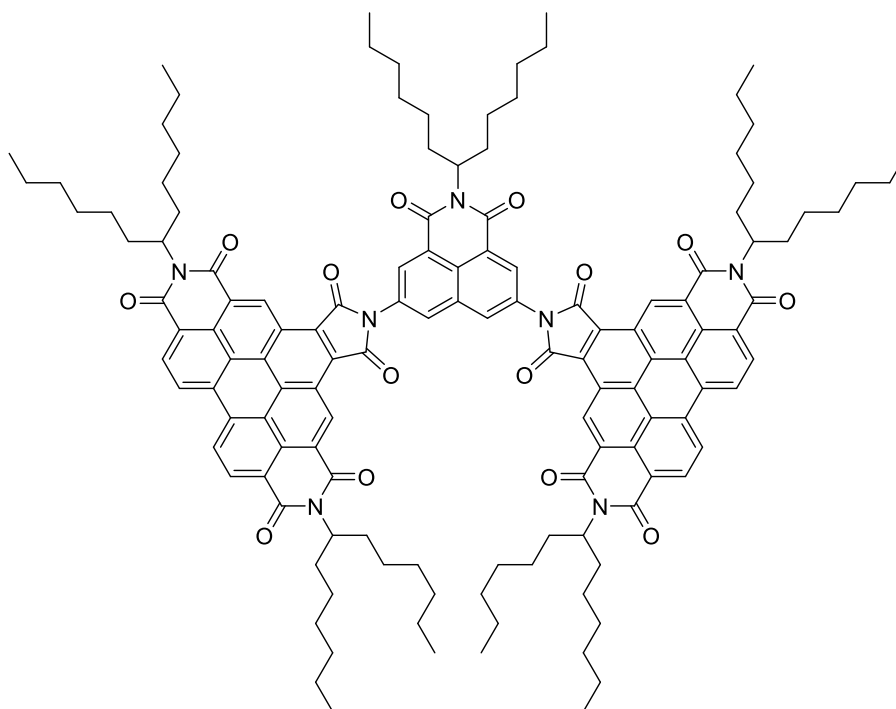
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 492 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 537.2 (1.00)$, $579.4 (0.44)$, $630.1 \text{ nm} (0.10)$.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 331 \text{ nm}$, $E_{331 \text{ nm/cm}} = 0.0043$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.75.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 349 \text{ nm}$, $E_{349 \text{ nm/cm}} = 0.0042$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.75.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 492 \text{ nm}$, $E_{492 \text{ nm/cm}} = 0.0255$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.93.

3.3.3.4 Synthese von Trichromophor (54)



In einer Argon-Atmosphäre wird 2,10-Bis(1-hexylheptyl)furo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*,10*H*)-hexon (**5**, 228 mg, 269 μmol) in 1.5 g Imidazol und 2 mL Toluol auf 140 °C erhitzt. Nachdem sich alle festen

Bestandteile aufgelöst haben wird 5,8-Diamino-2-(tridecan-7-yl)-1*H*-benzo[*de*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (**45**, 50 mg, 0.12 mmol) gelöst in 3 mL Toluol im Argon-Gegenstrom zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird der Ansatz für weitere 10 h unter Argon bei kräftigem Rühren auf 140 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird zunächst das Toluol vollständig abdestilliert, das Rohprodukt mit 30 mL 2M HCl gefällt und in einer Glasfilterfritte aufgefangen. Das orange Rohprodukt wird mit 2M HCl und mit dest. Wasser nachgewaschen. Die Aufreinigung des bei 110 °C getrockneten Rohprodukts erfolgt über Säulenchromatographie auf Kieselgel als stationäre Phase und mit Chloroform als Elutionsmittel. Das Produkt wird als zweite, gelbe Bande mit gelber Fluoreszenz eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der orange Feststoff in wenig heißem Chloroform aufgenommen, mit Methanol gefällt und in einer Glasfilterfritte aufgefangen. Das Produkt liegt nach dem Trocknen bei 110 °C als oranges Pulver vor.

Ausbeute: 107 mg (42 %) oranges Pulver.

***R*_f** (Kieselgel, CHCl₃): 0.83.

Schmelzpunkt: >300 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953 (w), 2924 (m), 2855 (w), 1774 (w), 1706 (m), 1661 (s), 1627 (w), 1595 (m), 1559 (w), 1520 (w), 1444 (m), 1401 (m), 1364 (m), 1346 (m), 1317 (s), 1276 (m), 1250 (m), 1227 (w), 1204 (w), 1176 (w), 1140 (w), 1118 (m), 1021 (w), 979 (w), 943 (w), 905 (w), 878 (w), 847 (w), 811 (m), 777 (w), 764 (m), 748 (m), 724 (w), 692 (w), 659 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ = 10.53 (s br, 2H, 2× CH_{Perylen}), 10.50 (s br, 2H, 2× CH_{Perylen}), 9.48 (d, ³*J*(H,H) = 8.7 Hz, 4H, 4× CH_{Perylen}), 9.31 – 9.14 (m, 4H, 4× CH_{Perylen}), 9.03 (s br, 1H, CH_{Naph.}), 9.00 (s br, 1H, CH_{Naph.}), 8.82 (s, 2H, 2× CH_{Naph.}), 5.40 – 5.19 (m, 5H, 5× NCH), 2.47 – 2.22 (m, 10H, β-CH₂), 2.09 – 1.84 (m, 10H, β-CH₂), 1.53 – 1.16 (m, 80H, 40× CH₂), 0.89 (t, ³*J*(H,H) = 6.7 Hz, 6H, 2× CH₃), 0.84 ppm (t, ³*J*(H,H) = 7.0 Hz, 24H, 8× CH₃).

^{13}C -NMR (101 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ = 167.1, 164.7, 164.3, 163.6, 163.1, 133.5, 132.6, 131.2, 130.9, 130.5, 130.2, 129.4, 128.6, 127.8, 126.9, 126.7, 126.2, 125.4, 125.1, 124.5, 123.7, 123.5, 123.0, 55.4, 55.2, 32.5, 31.9, 29.8, 29.4, 27.1, 22.8, 22.7, 14.3 ppm.

MS (MALDI, Anthracen): m/z 2068.3 $[\text{M} - \text{H}]^-$.

$\text{C}_{133}\text{H}_{151}\text{N}_7\text{O}_{14}$ (2070.1):	ber. (%)	C 77.11	H 7.35	N 4.73
	gef. (%)	C 77.12	H 7.25	N 4.78

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 274.0 (79100), 316.4 (44500), 330.6 (44300), 382.2 (101200), 410.6 (33900), 436.6 (74700), 466.8 nm (112700 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 437 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 482.5 (1.00), 510.7 nm (0.94).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 314 nm, $E_{314 \text{ nm/cm}}$ = 0.0087, Referenz: PTME mit Φ = 1.00): 0.19.

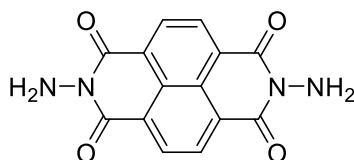
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 331 nm, $E_{331 \text{ nm/cm}}$ = 0.0087, Referenz: PTME mit Φ = 1.00): 0.20.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 382 nm, $E_{382 \text{ nm/cm}}$ = 0.0199, Referenz: PTME mit Φ = 1.00): 0.18.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 437 nm, $E_{437 \text{ nm/cm}}$ = 0.0146, Referenz: PTME mit Φ = 1.00): 0.19.

3.3.4 Lineare Trichromophore mit kurzwelliger Absorption

3.3.4.1 Synthese eines Trichromophors mit zwei Akzeptoreinheiten

3.3.4.1.1 2,7-Diaminobenzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon^[120] (57)

Isochromeno[6,5,4-*def*]isochromen-1,3,6,8-tetraon (1.00 g, 3.75 mmol) wird in 24 mL Ethanol suspendiert, nach der Zugabe von Hydrazin-Hydrat (2.06 g, 41.2 mmol) wird der Ansatz 6 h bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktion durch die Zugabe von 90 mL 2M HCl abgebrochen, der schwarze Niederschlag wird abfiltriert, mit 2M HCl und dest. Wasser nachgewaschen. Nach dem Trocknen bei 110 °C wird das Produkt als braunes Pulver erhalten.

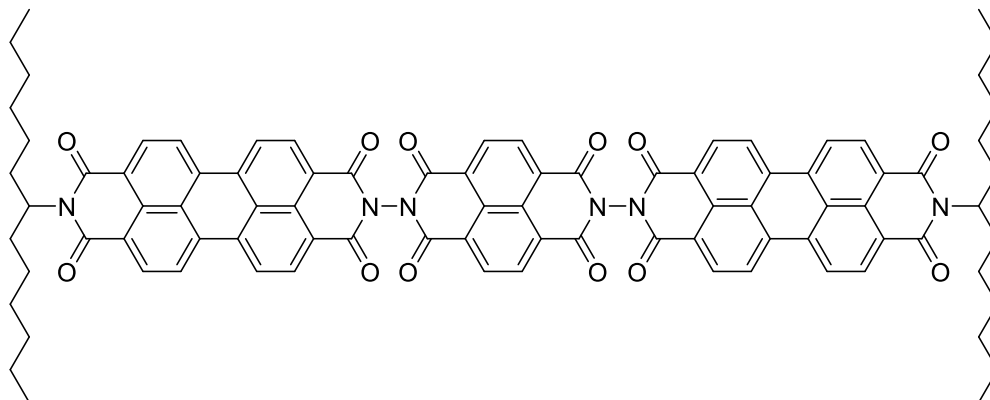
Ausbeute: 935 mg (84 %) braunes Pulver.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3337 (w), 3246 (w), 3118 (w), 3077 (w), 3043 (w), 1988 (w), 1778 (w), 1694 (m), 1634 (s), 1583 (m), 1552 (m), 1471 (w), 1454 (w), 1409 (m), 1362 (m), 1244 (s), 1209 (m), 1180 (s), 1101 (m), 1068 (m), 997 (w), 974 (m), 934 (s), 891 (s), 804 (m), 755 (s), 735 (s), 677 cm⁻¹ (m).

MS (DEI): *m/z* (%): 297.03 (16) [M + H]⁺, 296.02 (100) [M]⁺, 267.01 (53) [M - 2×NH₂ + H]⁺, 238.00 (19) [M - 2×NH₂ - CO]⁺, 180.99 (11), 123.99 (6), 73.97 (5).

HRMS (C₁₄H₈N₄O₄): ber. [M]⁺: *m/z*: 296.0540
 gef. [M]⁺: *m/z*: 296.0531 Δ = -0.0009.

3.3.4.1.2 9,9'-(1,3,6,8-Tetraoxo-1,3,6,8-tetrahydrobenzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-2,7-diyl)bis(2-(tridecan-7-yl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon) (58)



9-(Tridecan-7-yl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-(9*H*)-tetraon (**4**, 180 mg, 314 μ mol) und 2,7-Diaminobenzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraon (**57**, 43 mg, 0.14 mmol) werden mit 4 g Imidazol vermengt. Der Ansatz wird mit 20 mL Toluol überschichtet und 4 h unter Rückfluss bei 140 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wird zunächst das Toluol vollständig abdestilliert und das Rohprodukt mit 100 mL 2M HCl ausgefällt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit 2M HCl und dest. Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen bei 110 °C wird das rote Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform gereinigt. Das Produkt ist Hauptbestandteil der ersten orangen Bande, muss aber erneut säulenchromatographisch gereinigt werden. Der zweite Reinigungsschritt erfolgt über Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Chloroform/Isohexan (3:1), das Produkt wird als erste Bande aufgefangen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der rote Feststoff in wenig Chloroform aufgenommen, mit Methanol gefällt und in einer Glasfilterfritte aufgefangen. Nach dem Trocknen bei 110 °C wird das Produkt als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 76 mg (37 %) dunkelrotes Pulver.

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 100:1): 0.37.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922 (w), 2853 (w), 1717 (m), 1696 (s), 1654 (s), 1616 (w), 1591 (m), 1578 (m), 1540 (w), 1506 (w), 1456 (w), 1429 (w), 1403 (m), 1353 (w), 1322 (s), 1242 (s), 1201 (m), 1172 (m), 1125 (m), 1105 (m), 1012 (w), 981 (m), 963 (m), 852 (m), 831 (w), 808 (s), 748 (s), 731 (m), 719 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (599 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ = 8.96 (s, 4H, 4 \times $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.80 – 8.68 (m, 16H, 16 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 5.22 – 5.12 (m, 2H, 2 \times NCH), 2.29 – 2.18 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.96 – 1.86 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.42 – 1.20 (m, 32H, 16 \times CH_2), 0.86 ppm (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 12H, 2 \times CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ = 163.4, 160.4, 159.7, 136.5, 133.9, 133.0, 132.4, 130.0, 129.4, 127.4, 127.0, 126.4, 125.8, 124.2, 123.3, 122.0, 55.0, 52.1, 32.4, 31.9, 29.3, 27.0, 22.7, 18.5, 14.3 ppm.

MS (MALDI, Anthracen): m/z : 1405.1 $[\text{M} - \text{H}]^-$.

MS (FAB^+): m/z (%): 1407.5 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 1375.8 (20).

HRMS ($\text{C}_{88}\text{H}_{75}\text{N}_6\text{O}_{12}$): ber. $[\text{M} + \text{H}]^+$: m/z : 1407.5437
gef. $[\text{M} + \text{H}]^+$: m/z : 1407.5428 $\Delta = -0.0009$.

$\text{C}_{88}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{O}_{12}$ (1406.5):	ber. (%):	C 75.09	H 5.30	N 5.97
	gef. (%):	C 74.75	H 5.41	N 5.92

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 260.2 (64900), 339.0 (19600), 355.8 (33100), 375.4 (37800), 461.0 (38500), 492.8 (107100), 530.0 nm (194300 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

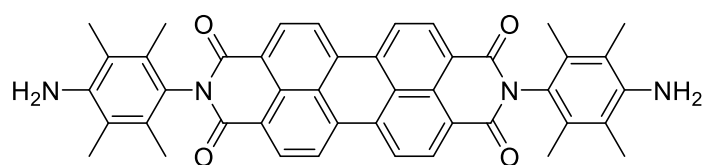
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 493$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 537.8 (1.00), 580.7 (0.45), 629.0 nm (0.10).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 356$ nm, $E_{356 \text{ nm/cm}} = 0.0096$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.73.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 493 \text{ nm}$, $E_{493 \text{ nm/cm}} = 0.0311$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.90.

3.3.4.2 Synthese eines Trichromophors mit zwei Donoreinheiten

3.3.4.2.1 2,9-Bis(4-amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon^[112] (59)



Anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochromen-1,3,8,10-tetraon (2.86 g, 7.29 mmol) wird bei 140 °C in 30 g Imidazol gelöst. Nach der Zugabe von 2,3,5,6-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin (5.99 g, 36.5 mmol) wird der Ansatz weitere 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Dabei wird das sublimierte Imidazol wiederholt mittels Heißluftgebläse in die Lösung zurückgeschmolzen. Durch die Zugabe von 300 mL 2M HCl wird das Rohprodukt ausgefällt, über eine D4-Galsfilterfritte abfiltriert und mit 2M HCl und dest. Wasser nachgewaschen. Das rote Rohprodukt wird in 20 mL Methanol und 200 mL einer wässrigen Kaliumcarbonat-Lösung (10 %) suspendiert. Die Suspension wird 2 h unter Rückfluss erhitzt, der rote Feststoff wird filtriert und solange mit heißer Kaliumcarbonat-Lösung (10 %) nachgespült bis das Filtrat keine gelbe Farbe mehr zeigt. Nach dem Nachwaschen mit dest. Wasser und dem Trocknen bei 110 °C wird das Produkt als dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.89 g (78 %) als dunkelrotes Pulver.

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 20:1): 0.51.

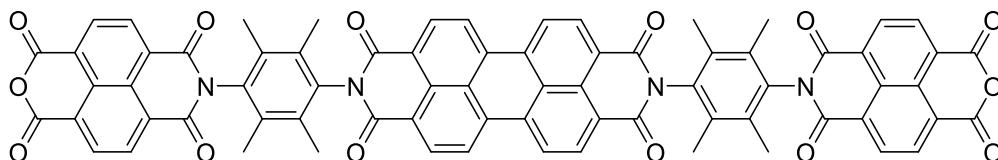
Schmelzpunkt: >300 °C (Lit.^[112] >300 °C).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3854 (w), 3745 (w), 3675 (w), 3649 (w), 3629 (w), 1734 (w), 1696 (s), 1661 (s), 1590 (s), 1576 (s), 1559 (m), 1540 (w), 1521 (w), 1506 (w), 1457 (w), 1429 (w), 1403 (m), 1356 (s), 1323 (s), 1249 (s), 1197 (m), 1176 (m), 1105 (w), 967 (w), 861 (m), 834 (m), 810 (s), 749 (m), 716 (m), 672 cm^{-1} (s).

MS (DEI): m/z (%): 684.40 (100) $[\text{M}]^+$, 537.25 (58) $[\text{M} - \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}]^+$, 505.22 (14), 390.12 (56) $[\text{M} - 2 \times \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}]^+$, 342.21 (12), 164.11 (37) $[\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2]^+$, 147.11 (54) $[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}]^+$, 134.10 (46), 91.04 (13), 69.05 (20), 43.98 (38).

HRMS ($\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4$): ber. $[\text{M}]^+$: m/z : 684.2731
 gef. $[\text{M}]^+$: m/z : 684.2715 $\Delta = -0.0016$.

3.3.4.2.2 7,7'-((1,3,8,10-Tetraoxo-1,3,8,10-tetrahydroanthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2,9-diyl)bis(2,3,5,6-tetramethyl-4,1-phenylen))bis(1*H*-isochromeno[6,5,4-def]isochinolin-1,3,6,8(7*H*)-tetraon) (60)



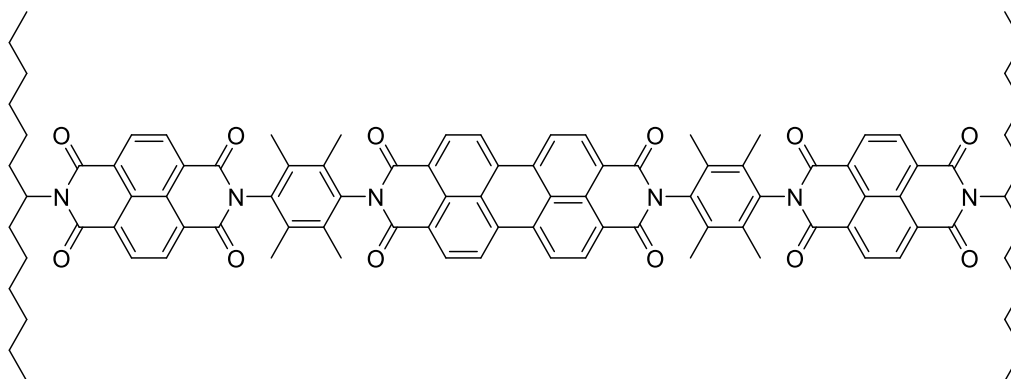
Unter Argon-Atmosphäre wird Isochromeno[6,5,4-def]isochromen-1,3,6,8-tetraon (942 mg, 3.51 mmol) mit 20 g Imidazol und 30 mL Toluol auf 140 °C erhitzt. Sobald sich die festen Bestandteile gelöst haben wird 2,9-Bis(4-amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (**59**, 600 mg, 876 μmol) im Argon-Gegenstrom portionsweise zugegeben. Der Ansatz wird weitere 21 h unter Argon bei 140 °C gerührt. Das Toluol wird zunächst vollständig abdestilliert und die Reaktion durch die Zugabe von 150 mL 2M HCl beendet. Der ausgefallene Niederschlag wird filtriert, gründlich mit 2M HCl und dest. Wasser nachgewaschen. Nach dem Trocknen bei 110 °C über Nacht wird das Produkt als dunkelrotes Pulver erhalten.

Die Ausbeute wurde nicht bestimmt, da sowohl das Produkt als auch das als Edukt eingesetzte Naphthalintetracarbonsäurebis-anhydrid nahezu unlöslich sind und somit nicht voneinander getrennt werden konnten. Die DC-Kontrolle zeigt aber einen vollständigen Umsatz von Edukt (**59**).

MS (FAB⁺): m/z (%): 1186.3 (93) [M + H]⁺, 1185.3 [M]⁺.

HRMS (C₇₂H₄₁N₄O₁₄): ber. [M + H]⁺: m/z : 1186.2647
 gef. [M + H]⁺: m/z : 1186.2650 Δ = 0.0003.

3.3.4.2.3 7,7'-((1,3,8,10-Tetraoxo-1,3,8,10-tetrahydroanthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2,9-diyl)bis(2,3,5,6-tetramethyl-4,1-phenylen))bis(2-(tridecan-7-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraon) (61)



Unter Argon werden 1-Hexylheptylamin (675 mg, 3.38 mmol), 7,7'-((1,3,8,10-Tetraoxo-1,3,8,10-tetrahydroanthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2,9-diyl)bis(2,3,5,6-tetramethyl-4,1-phenylen))bis(1*H*-isochromeno[6,5,4-*def*]isochinolin-1,3,6,8-(7*H*)-tetraon) (**60**, 500 mg, 422 μ mol) mit 8 g Imidazol und 6 mL Toluol langsam auf 140 °C erhitzt. Der Ansatz wird 7 h unter Rückfluss bei 140 °C gerührt. Im Anschluss wird zunächst das Toluol vollständig abdestilliert und dann die Reaktion mit 30 mL 2M HCl beendet. In einer Glasfilterfritte wird das ausgefallene Rohprodukt aufgefangen, mit 2M HCl und mit dest. Wasser nachgewaschen. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Lösungsmittelgemisch aus

Chloroform/Eisessig (60:1). Das Produkt wird als zweite orange Bande fraktioniert aufgefangen und wird erneut über Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Chloroform/Methanol (200:1) gereinigt. Die Produktbande wird als erste Bande eluiert und erneut fraktioniert aufgefangen. Das Lösungsmittel wird am Grobvakuum entfernt, der orange Feststoff wird in wenig heißem Chloroform aufgenommen, mit Methanol gefällt und in einer Glasfilterfritte aufgefangen. Nach dem Trocknen bei 110 °C liegt das Produkt als oranges Pulver vor.

Ausbeute: 36 mg (5 %) oranges Pulver.

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$ 50:1): 0.14.

Schmelzpunkt: >300 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956 (w), 2925 (w), 2855 (w), 1708 (m), 1682 (m), 1664 (s), 1595 (m), 1579 (m), 1506 (w), 1449 (w), 1431 (w), 1404 (w), 1378 (w), 1360 (m), 1337 (s), 1245 (s), 1192 (m), 1139 (w), 1126 (w), 1100 (w), 1016 (w), 968 (m), 942 (w), 876 (w), 847 (m), 836 (m), 809 (m), 766 (m), 747 (m), 721 (w), 667 (m), 646 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (800 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ = 8.92 – 8.78 (m, 16H, 16 \times $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.20 – 5.15 (m, 2H, 2 \times NCH), 2.27 – 2.20 (m, 4H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 2.16 (s, 12H, 4 \times CH_3), 2.13 (s, 12H, 4 \times CH_3), 1.92 – 1.86 (m, 4H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 1.38 – 1.20 (m, 32H, 16 \times CH_2), 0.86 ppm (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.1 Hz, 12H, 4 \times CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (201 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ = 162.3, 161.8, 134.7, 133.1, 132.5, 132.2, 131.8, 131.2, 129.5, 127.1, 126.7, 126.5, 126.2, 125.5, 123.1, 123.0, 122.6, 119.8, 98.9, 54.8, 31.7, 31.2, 28.7, 26.3, 22.1, 14.9, 14.8, 13.7 ppm.

MS (FAB $^+$): m/z (%): 1548.7 (80) $[\text{M} + \text{H}]^+$.

HRMS ($\text{C}_{98}\text{H}_{95}\text{N}_6\text{O}_{12}$):	ber. $[\text{M} + \text{H}]^+$:	m/z : 1547.7002	
	gef. $[\text{M} + \text{H}]^+$:	m/z : 1547.7096	Δ = 0.0094.

C₉₈H₉₄N₆O₁₂ (1546.7):	ber. (%):	C 76.05	H 6.12	N 5.43
	gef. (%):	C 75.94	H 6.19	N 5.33

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 260.6 (46600), 343.2 (31100), 360.2 (48900), 381.2 (54200), 459.0 (23100), 490.6 (63000), 527.4 nm (104200 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 535.1 (1.00), 577.3 (0.51), 626.7 nm (0.11).

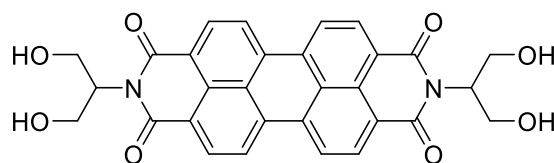
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 360 nm, $E_{360 \text{ nm/cm}}$ = 0.0228, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.64.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm/cm}}$ = 0.0293, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.92.

3.4 Farbstoff-Vorstufen mit funktionalisierbaren Resten

3.4.1 Farbstoff-Vorstufen auf der Basis von Perylen

3.4.1.1 2,9-Bis-(1,3-dihydroxypropan-2-yl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (62)



Anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochromen-1,3,8,10-tetraon (1.80 g, 4.58 mmol) und 2-Aminopropan-1,3-diol (0.92 g, 10 mmol) werden in 20 g Imidazol und 40 mL Toluol suspendiert. Die Suspension wird 6 h unter Rückfluss bei 130 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und das Rohprodukt durch die Zugabe von 120 mL 2M HCl gefällt. Der ausgefallene Feststoff

wird filtriert, mit viel 2M HCl und dest. Wasser nachgewaschen. Zur weiteren Aufreinigung wird das Rohprodukt mit 10 mL Methanol und 100 mL Kaliumcarbonatlösung (10 %) aufgeschlämmt und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die Suspension wird noch heiß über eine D5-Glasfilterfritte filtriert, solange mit heißer Kaliumcarbonatlösung (10 %) gewaschen bis das Filtrat keine gelbe Färbung mehr aufweist und schließlich mit heißem bidest. Wasser nachgewaschen. Nach dem Trocknen über Nacht bei 110 °C wird das Produkt als braunes Pulver erhalten.

Ausbeute: 2.37 g (96 %) braunes Pulver.

Schmelzpunkt: >300 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3486 (w br), 3100 (w), 3057 (w), 2955 (w), 2896 (w), 1684 (s), 1638 (s), 1591 (s), 1573 (s), 1508 (w), 1464 (w), 1438 (m), 1402 (m), 1342 (s), 1273 (m), 1248 (m), 1218 (w), 1175 (m), 1133 (w), 1084 (w), 1052 (m), 1002 (m), 967 (m), 954 (w), 921 (w), 863 (m), 850 (m), 809 (s), 796 (w), 790 (m), 748 (s), 711 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (800 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.67 (d, ³*J*(H,H) = 8.1 Hz, 4H, 4× CH_{Perylen}), 8.41 (d, ³*J*(H,H) = 6.6 Hz, 4H, 4× CH_{Perylen}), 5.29 – 5.23 (m, 2H, 2× NCH), 4.87 (t, ³*J*(H,H) = 6.0 Hz, 4H, 4× OH), 4.04 – 4.00 (m, 4H, 2× β-CH₂), 3.91 – 3.87 ppm (m, 4H, 2× β-CH₂).

¹³C-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 164.0, 134.1, 131.2, 129.0, 125.8, 124.2, 123.5, 59.5, 58.7 ppm.

MS (MALDI, Anthracen): *m/z*: 538.0 [M]⁺.

HRMS (+p ESI, C ₃₀ H ₂₃ N ₂ O ₈ ⁺):	ber. [M + H] ⁺ :	<i>m/z</i> : 539.1449	
	gef. [M + H] ⁺ :	<i>m/z</i> : 539.1461	Δ = 0.0012.

C₃₀H₂₂N₂O₈ (538.1):	ber. (%):	C 66.91	H 4.12	N 5.20
	gef. (%):	C 66.62	H 4.12	N 5.23

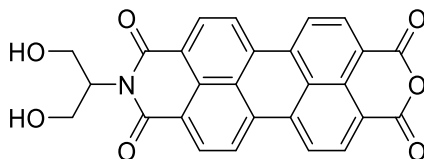
UV/Vis (DMSO): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 458.8 (16600), 490.4 (45500), 526.4 \text{ nm} (73900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$.

Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\max} (I_{\text{rel}}) = 537.6 (1.00), 579.5 (0.54), 629.8 \text{ nm} (0.14)$.

Fluoreszenzquantenausbeute (DMSO, $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$, $E_{490 \text{ nm/cm}} = 0.0559$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.50.

Löslich in: DMSO, DMF, Pyridin.

3.4.1.2 Darstellungsversuch von 9-(1,3-Dihydroxypropan-2-yl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra-[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*)-tetraon (64)



2,9-Bis(1,3-dihydroxypropan-2-yl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10 (2*H*,9*H*)-tetraon (**62**, 40 mg, 74 μmol) wird in 10 mL *tert*-Butanol für 30 min bei 100 °C aufgeschlämmt. Kaliumhydroxid-Pulver (22 mg, 0.39 mmol) wird zu der Suspension zugegeben und der Ansatz wird noch weitere 30 min bei 100 °C gerührt. Die Reaktion wird mit 20 mL einer Lösung aus Eisessig und 2M HCl (1:1) abgebrochen. Der ausgefallene Niederschlag wird filtriert, mit 2M HCl und mit dest. Wasser nachgewaschen. Der dunkelrote Feststoff wird bei 110 °C getrocknet.

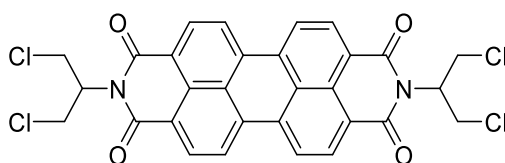
Ausbeute: 38 mg des Ausgangsmaterials (Edukt) als braunes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 8.70$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.1 \text{ Hz}$, 4H, 4x $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.42 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.7 \text{ Hz}$, 4H, 4x $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 5.36 – 5.12 (m, 2H, 2x NCH), 4.87 (t, 4H,

$^3J(\text{H,H}) = 6.0 \text{ Hz}$, 4H, 4x OH), 4.11 – 3.79 (m, 8H, 4x $\beta\text{-CH}_2$). Es werden nur Signale des Edukts im NMR-Spektrum beobachtet.

MS (MALDI, Anthracen): m/z : 538.2 [Edukt] $^+$, 465.2 [Edukt – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$] $^+$.

3.4.1.3 2,9-Bis-(1,3-dichloropropan-2-yl)anthra[2,1-,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (63)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Argon-Atmosphäre wird 2,9-Bis(1,3-dihydroxypropan-2-yl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon (**62**, 1.19 g, 2.21 mmol) mit Thionylchlorid (9.84 g, 82.7 mmol) 19.5 h bei 50 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das überschüssige Thionylchlorid bei 90 °C abdestilliert und der dunkelrote Rückstand wird im Feinvakuum bei 90 °C getrocknet. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Lösungsmittelgemisch aus Chloroform/Tetrahydrofuran (10:1). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und dem Trocknen bei 110 °C wird das Produkt als dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.03 g (76 %) dunkelbraunes Pulver.

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.28.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3063 \text{ (w)}$, 3030 (w), 2923 (w), 2852 (w), 1953 (w), 1697 (m), 1687 (s), 1662 (s), 1649 (s), 1591 (s), 1576 (m), 1508 (w), 1485 (w), 1435 (m), 1404 (m), 1390 (m), 1355 (m), 1342 (s), 1305 (w), 1292 (m), 1270 (m), 1253 (m), 1213 (w), 1196 (w), 1168 (s), 1129 (m), 1074 (w), 999 (w), 979 (w), 957 (w), 934 (w), 859 (m), 842 (m), 808 (s), 799 (m), 791 (m), 768 (w), 758 (m), 742 (s), 721 (m), 708 (w), 677 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): $\delta = 8.77 - 8.65$ (m, 8H, $8\times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), $5.82 - 5.72$ (m, 2H, $2\times \text{NCH}$), $4.36 - 4.27$ (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), $4.20 - 4.11$ ppm (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$).

MS (DEI): m/z (%): 612.18 (29) $[\text{M}]^+$, 577.20 (9) $[\text{M} - \text{Cl} + \text{H}]^+$, 540.23 (100), 504.24 (58), 469.26 (34), 400.20 (18), 390.18 (60) $[\text{M} - 2\times \text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2 + 2\times \text{H}]^+$, 345.17 (7), 262.13 (9), 43.97 (20).

HRMS ($\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_4$): ber. $[\text{M}]^+$: m/z 610.0015
gef. $[\text{M}]^+$: m/z 610.0017 $\Delta = 0.0002$.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 260.4 (0.41), 459.4 (0.22), 490.6 (0.60), 527.4 nm (1.00).

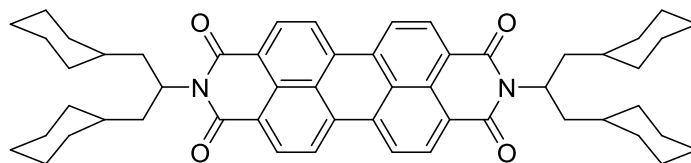
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.2 (1.00), 577.9 (0.50), 628.3 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm/cm}} = 0.0274$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

3.4.2 Funktionalisierungsversuche der Farbstoff-Vorstufen auf der Basis von Perylen

3.4.2.1 Versuche der Funktionalisierung mit sterisch anspruchsvollen Resten

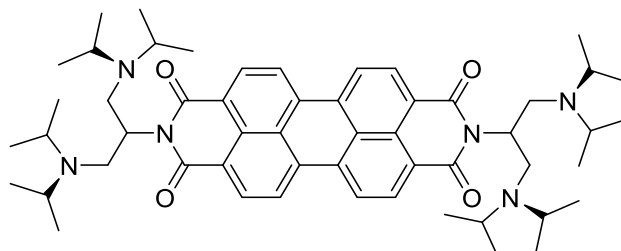
3.4.2.1.1 Darstellungsversuch von 2,9-Bis(1,3-dicyclohexylpropan-2-yl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon (65)



Die Reaktion wird unter striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer dreifach mit einem Heißluftgebläse unter Feinvakuum ausgeheizten und mit Argon gefluteten Schlenk-apparatur durchgeführt. Magnesium (36 mg, 1.5 mmol) wird in 2 mL trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt. Bromcyclohexan (0.24 g, 1.5 mmol) in 2 mL trockenem Tetrahydrofuran wird langsam zugetropft, nach beendeter Zugabe wird der Ansatz 3 h unter Rückfluss bei 80 °C gerührt. Der Ansatz wird auf Raumtemperatur gekühlt und es wird eine Lösung von 2,9-Bis-(1,3-dichloropropan-2-yl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**63**, 200 mg, 327 µmol) in 13 mL trockenem Tetrahydrofuran, unter Kühlung durch ein Eisbad, langsam zugegeben. Anschließend wird der Ansatz weitere 19 h unter Rückfluss bei 80 °C gerührt, dabei wird der Reaktionsfortgang über DC beobachtet. Da im DC keine Produktbildung zu beobachten ist wird der Ansatz abgebrochen und vorsichtig auf 100 mL gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegossen. Der ausgefallene braune Niederschlag wird filtriert und mit dest. Wasser nachgewaschen. Nach dem Trocknen bei 110 °C wird der braune Feststoff erneut analysiert.

*Im DC aus dem Reaktionsgemisch und nach Aufarbeitung können nur die Eduktbanden beobachtet werden. Durch die Massenspektrometrie (MALDI) wird dieses Ergebnis bestätigt, es kann nur das Signal des Edukts (**63**) nachgewiesen werden. Daher wird der Ansatz verworfen.*

3.4.2.1.2 Darstellungsversuche von 2,9-Bis(1,3-bis(diisopropylamino)propan-2-yl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon (66)



Methode 1:

2,9-Bis-(1,3-dichloropropan-2-yl)anthra[2,1-,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**63**, 52 mg, 85 μ mol) wird in 2 mL Dimethylformamid gelöst, Diisopropylamin (1.44 g, 14.2 mmol) wird zugegeben und der Ansatz wird 4 h unter Rückfluss bei 100 °C gerührt.

*Weder in DC noch in der Massenspektrometrie (MALDI) kann die Umsetzung zum gewünschten Produkt beobachtet werden. Das Massespektrum zeigt ein deutliches Signal für das Hydrolyseprodukt des Edukts (**62**). Der Molekülpeak des gewünschten Produktes kann nicht gefunden werden, daher wird der Ansatz abgebrochen und verworfen.*

MS (MALDI, Anthracen): m/z : 538.3 (Edukt $-4\times\text{Cl} + 4\times\text{OH}$), 464.1 (Edukt $-2\times\text{Cl} + 2\times\text{OH} - \text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$).

Methode 2:

In einer Apparatur mit Rückflusskühler und Trockenrohr wird 2,9-Bis-(1,3-dichloropropan-2-yl)anthra[2,1-,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**63**, 87 mg, 0.14 mmol) in 10 mL trockenem Dimethylformamid gelöst und Isopropylamin (1.38 g, 23.3 mmol) wird zugegeben. Wegen dem niedrigen Siedepunkt von Isopropylamin wird der Rückflusskühler auf eine hohe Durchflussrate eingestellt und der Ansatz wird zunächst 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsverlauf wird zusätzlich mittels Massenspektrometrie (MALDI) kontrolliert, da das

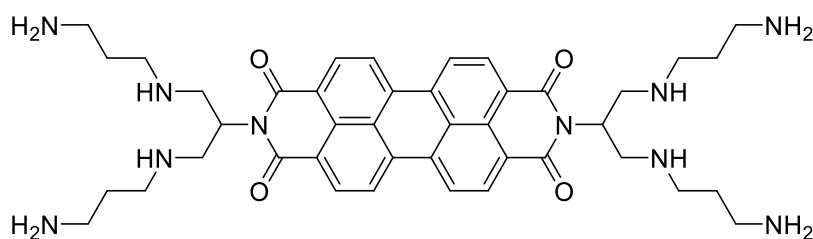
Dimethylformamid eine verlässliche Kontrolle mittels DC erschwert. Nach 4 h wird in beiden Methoden immer noch hauptsächlich Edukt detektiert, daher wird der Ansatz zusätzlich durch ein Eisbad gekühlt und es wird erneut Isopropylamin (1.38 g, 23.3 mmol) zugegeben. Nach 3 d Reaktion ist die Eduktbande im DC nur noch schwach wahrnehmbar.

MS (MALDI, Anthracen): m/z : 613.6 [Edukt +H]⁺, 591.9 [Edukt –Cl +OH]⁺, 573.8 [Edukt –2xCl +2xOH]⁺, 556.0 [Edukt –3xCl +3xOH]⁺, 538.0 [Edukt –4xCl +4xOH]⁺, 464.1 [Edukt –2xCl +2xOH –C₃H₄Cl₂]⁺.

In der Massenspektroskopie (MALDI) wird kein Produktsignal gefunden, das Spektrum weist nur Signale für das Edukt und dessen Hydrolyseprodukte auf. Daher wird der Ansatz abgebrochen und verworfen.

3.4.2.2 Versuche der Funktionalisierung zu wasserlöslichen Perylenfarbstoffen

3.4.2.2.1 Darstellungsversuche von 2,9-Bis(1,3-bis((3-aminopropyl)amino)propan-2-yl)anthra[2,1-,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (68)



Methode 1:

In einer gründlich ausgeheizten Apparatur mit Trockenrohr wird unter Argon 2,9-Bis-(1,3-dichloropropan-2-yl)anthra[2,1-,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**63**, 50 mg, 82 µmol) in 1,3-Diaminopropan (0.88 g, 12 mmol) gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Bereits nach 40 min ist bei der zunächst tiefroten Lösung ein Farbwechsel von Rot zu Braun zu beobachten. Für einen vollständigen

Umsatz werden 2 mL Dimethylformamid zu der braunen Reaktionslösung gegeben und der Ansatz wird 6 h bei 70 °C gerührt. Im Anschluss werden im Grobvakuum bei 110 °C das Lösungsmittel und das überschüssige 1,3-Diaminopropan aus der tiefvioletten Lösung entfernt, es bleibt ein schwarzes Öl zurück.

Das schwarze Öl zeigt nur geringe Löslichkeit in den gängigen organischen Lösungsmitteln, im DC kann kein Lösungsmittelgemisch ermittelt werden welches die Bande der Verbindung eluiert. Die Produktbande verbleibt in allen durchgeführten Versuchen am Startpunkt des Chromatogramms. Daher wird keine weitere Aufreinigung durchgeführt und die Analyse der Substanz erfolgt aus dem Rohprodukt.

Das Massespektrum weist keine Molekülpeaks auf, die auf die Bildung des gewünschten Produktes hinweisen würden. Zusätzlich weist der Farbwechsel von Rot zu Violett auf eine Substitution am Farbstoffkern hin, daher wird der Ansatz verworfen.

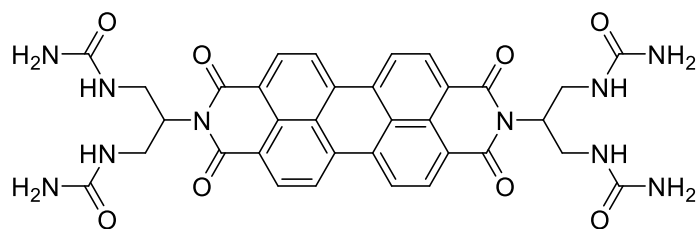
Methode 2:

In einer Ausgeheizten Apparatur mit Trockenrohr wird 1,3-Diaminopropan (106 mg, 1.44 mmol) unter Argon in 2 mL Dimethylformamid vorgelegt und auf 70 °C erhitzt. Unter kräftigem Rühren wird im Argongegenstrom 2,9-Bis-(1,3-dichloropropan-2-yl)anthra[2,1-*9-def*,6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**63**, 10 mg, 16 µmol) gelöst in 6 mL Dimethylformamid zugetropft und weitere 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss werden das Lösungsmittel und das überschüssige 1,3-Diaminopropan im Feinvakuum bei 50 °C entfernt und es wird ein rotbrauner Feststoff erhalten.

In der Dünnschichtchromatographie kann kein Lösungsmittelgemisch ermittelt werden, welches die Banden des Rohproduktes vom Startpunkt eluieren kann, die Eduktbande wird aber nicht mehr beobachtet. Zur Überprüfung der Reaktion werden zusätzlich ESI- und MALDI-Massenspektren des Rohproduktes aufgenommen, in keiner der beiden Methoden kann der gewünschte Molekülpeak in den Spektren

nachgewiesen werden. Daher werden keine weiteren Bemühungen einer weiteren Aufreinigung unternommen und der Ansatz wird verworfen.

3.4.2.2.2 Darstellungsversuch von 1,1',1'',1'''-(((1,3,8,10-Tetraoxo-1,3,8,10-tetrahydroanthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2,9-diyl)bis(propan-2,1,3-triyl))tetraurea (69)



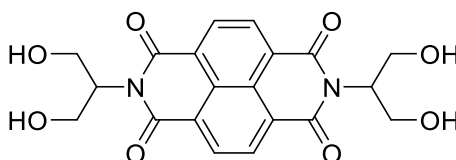
In einer gründlich ausgeheizten Apparatur mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 2,9-Bis-(1,3-dichloropropan-2-yl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**63**, 50 mg, 82 μ mol) und Harnstoff (976 mg, 16.2 mmol) in 8 mL trockenem Dimethylformamid gelöst. Der roten Lösung wird Diisopropylethylamin (47 mg, 0.36 mmol) zugegeben und der Ansatz wird zunächst 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Im DC und MALDI ist kein Produkt nachweisbar, daher wird der Ansatz weitere 8.5 h auf 70 °C erhitzt.

*Im DC ist keine Eduktbande mehr erkennbar, es wird nur eine Bande beobachtet, die in allen gängigen Laufmittelgemischen nicht eluiert wird und am Startpunkt verbleibt. Im MALDI wird der Molekülpeak des gewünschten Produkts nicht nachgewiesen, es wird nur das Signal für das entsprechende Hydrolyseprodukt **62** detektiert. Der Nachweis des Produktpeaks gelingt auch in den Massenspektren nach der ESI-Methode nicht.*

3.4.3 Farbstoff-Vorstufen auf der Basis von Naphthalin

3.4.3.1 Vierfach funktionalisierbare Naphthalinderivate

3.4.3.1.1 2,7-Bis(1,3-dihydroxypropan-2-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (70)



Unter Argon-Atmosphäre werden 2-Aminopropan-1,3-diol (149 mg, 1.64 mmol) und Isochromeno[6,5,4-*def*]isochromen-1,3,6,8-tetraon (200 mg, 746 μ mol) mit 2.5 g Imidazol und 6 mL Toluol überschichtet. Der Ansatz wird 4 h bei 130 °C unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wird zunächst das Toluol unter vermindertem Druck abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 40 mL 2M HCl zugesetzt und der Ansatz wird über Nacht gerührt. Der hellbraune Niederschlag wird über eine Glasfilterfritte abgenutscht, mit 2M HCl und schließlich mit dest. Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Nacht bei 110 °C wird das Produkt als hellbraunes Pulver bereits elementanalysenrein erhalten, daher wird auf eine weitere Aufreinigung verzichtet.

Ausbeute: 269 mg (87 %) hellbraunes Pulver.

Schmelzpunkt: 271–273 °C (Lit. = 278–280 °C)^[134].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3499 (w), 3270 (br, w), 3086 (w), 2951 (w), 2891 (w), 1702 (m), 1656 (s), 1578 (m), 1451 (m), 1416 (w), 1399 (w), 1379 (m), 1331 (s), 1267 (m), 1243 (s), 1212 (m), 1183 (s), 1124 (w), 1112 (w), 1093 (w), 1030 (s), 1021 (s), 962 (m), 917 (m), 904 (w), 892 (w), 870 (w), 861 (m), 803 (w), 765 (s), 752 (m), 734 (m), 664 cm^{-1} (m).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.67 (s, 4H, 4x CH_{arom.}), 5.30 – 5.16 (m, 2H, 2x NCH), 4.83 (t, ³*J*(H,H) = 6.0 Hz, 4H, 4x OH), 4.06 – 3.91 (m, 4H, β -CH₂), 3.88 – 3.75 ppm (m, 4H, β -CH₂).

¹³C-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 163.5, 130.4, 126.5, 126.2, 58.8, 58.7 ppm.

MS (DEI): *m/z* (%): 414.1 (1) [M]⁺, 383.1 (16) [M – CH₃O]⁺, 341.1 (100) [M + H – C₃H₆O₂]⁺, 323.1 (6), 293.1 (5), 249.1 (3), 221.1 (5), 149.1 (4), 125.1 (2), 43.0 (2).

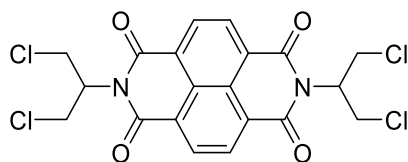
HRMS (C₂₀H₁₈N₂O₈): ber. [M]⁺: *m/z* 414.1058
gef. [M]⁺: *m/z* 414.1047 Δ = -0.0011.

C₂₀H₁₈N₂O₈ (414.1):	ber. (%):	C 57.97	H 4.38	N 6.76
	gef. (%):	C 57.97	H 4.45	N 6.60

UV/Vis (DMSO): λ_{\max} (ϵ) = 344.2 (12800), 361.0 (19000), 381.8 nm (20900 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Löslich in: DMSO, DMF, Pyridin.

3.4.3.1.2 2,7-Bis(1,3-dichloropropan-2-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (71)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Argon-Atmosphäre wird 2,7-Bis(1,3-dihydroxypropan-2-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (**70**, 200 mg, 483 μ mol) in Thionylchlorid (3.28 g, 0.27 mol) suspendiert. Der Ansatz wird 48 h unter Rückfluss bei 60 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das überschüssige

Thionylchlorid abdestilliert und der zurückbleibende hellbraune Feststoff wird am Feinvakuum bei 85 °C getrocknet. Der Feststoff wird mittels Säulenchromatographie mit Dichlormethan über Kieselgel gereinigt. Das Produkt wird als erste, bläulich fluoreszierende Bande aufgefangen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und dem anschließenden Trocknen am Feinvakuum wird das Produkt als farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 205 mg (86 %) farbloses Pulver.

R_f (Kieselgel, CH₂Cl₂): 0.64.

Schmelzpunkt: 240–243 °C (Zers.).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3370 (w), 3329 (w), 3085 (w), 3047 (w), 3023 (w), 2989 (w), 2955 (w), 2922 (w), 2852 (w), 1967 (w), 1707 (s), 1656 (s), 1578 (m), 1519 (w), 1503 (w), 1486 (w), 1441 (m), 1451 (m), 1415 (w), 1391 (m), 1349 (m), 1329 (s), 1289 (m), 1273 (m), 1247 (s), 1238 (s), 1218 (m), 1176 (s), 1111 (s), 1081 (w), 1053 (w), 1036 (w), 1005 (m), 983 (m), 956 (m), 880 (s), 857 (m), 805 (w), 775 (s), 758 (s), 743 (s), 727 cm⁻¹ (s).

¹H-NMR (800 MHz, CDCl₃): δ = 8.80 (s, 4H, 4× CH_{arom.}), 5.79 – 5.72 (m, 2H, 2× NCH), 4.31 - 4.24 (m, 4H, β -CH₂), 4.13 - 4.06 ppm (m, 4H, β -CH₂).

¹³C-NMR (201 MHz, CDCl₃): δ = 163.1, 131.6, 127.0, 126.4, 56.2, 41.5 ppm.

MS (DEI): *m/z* (%): 487.9 (39) [M]⁺, 450.9 (21) [M - Cl]⁺, 416.0 (100) [M - 2×Cl]⁺, 345.1 (47), 305.1 (34), 276.1 (30), 266.1 (24), 222.1 (14), 165.1 (12), 124.1 (8), 41.1 (16).

HRMS (C₂₀H₁₄Cl₄N₂O₄): ber. [M]⁺: *m/z*: 487.9673
 gef. [M]⁺: *m/z*: 487.9573 Δ = -0.0100.

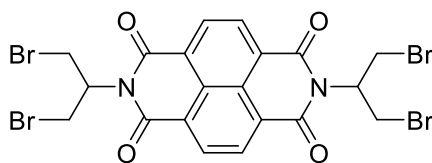
C₂₀H₁₄Cl₄N₂O₄ (488.0): ber. (%)	C 49.21	H 2.89	N 5.74	Cl 29.05
gef. (%)	C 49.39	H 3.19	N 5.50	Cl 29.14

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 342.4 (12100), 359.4 (22200), 380.2 nm (28700 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 359 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 384.4 (1.00), 407.6 (0.81), 432.6 nm (0.34).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 359 nm, $E_{359 \text{ nm/ cm}}$ = 0.0403, Referenz: PTME mit ϕ = 1.00): 0.01.

3.4.3.1.3 2,7-Bis(1,3-dibromopropan-2-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (72)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Argon-Atmosphäre wird 2,7-Bis(1,3-dihydroxypropan-2-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (**70**, 200 mg, 483 μmol) in 30 mL Chloroform suspendiert. Der Suspension wird Phosphortribromid (5.77 g, 21.3 mmol) zugegeben und der Ansatz wird 24 h unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wird der Ansatz mit einem Eisbad gekühlt, das überschüssige Phosphortribromid wird vorsichtig mit 40 mL dest. Wasser gequench und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wird in einen Scheidetrichter überführt und drei Mal gegen je 100 mL Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden gegen 300 mL Natriumcarbonat-Lösung (5 %) und schließlich gegen 300 mL dest. Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet, das Trockenmittel wird abfiltriert und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Die Aufreinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Dichlormethan als Elutionsmittel. Das Produkt wird als erste, unter Anregung mit UV-Licht, blau fluoreszierende Bande eluiert. Nach dem Entfernen des

Lösungsmittels und dem Trocknen am Feinvakuum wird das Produkt als farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 130 mg (40 %) farbloses Pulver.

R_f (Kieselgel, CH_2Cl_2): 0.59.

Schmelzpunkt: 240–242 °C (Zers.).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3367 (w), 3035 (w), 2978 (w), 2955 (w), 2922 (m), 2853 (w), 1959 (w), 1707 (m), 1660 (s), 1576 (m), 1518 (w), 1503 (w), 1447 (m), 1427 (m), 1408 (w), 1387 (m), 1342 (m), 1324 (s), 1287 (m), 1258 (s), 1238 (s), 1212 (s), 1170 (s), 1102 (s), 1070 (m), 988 (m), 978 (m), 939 (m), 880 (m), 857 (m), 837 (m), 802 (m), 769 (s), 761 (s), 738 (s), 672 cm^{-1} (s).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.81 (s, 4H, 4x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.86 – 5.73 (m, 2H, 2x NCH), 4.21 – 4.11 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.00 - 3.91 ppm (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ = 163.1, 131.8, 127.2, 55.7, 29.3 ppm.

MS (DEI): m/z (%): 667.9 (3) $[\text{M} + 2\text{xH}]^+$, 665.9 (9) $[\text{M}]^+$, 588.9 (2), 584.9 (15) $[\text{M} - \text{Br}]^+$, 509.0 (3), 508.0 (28), 506.0 (54) $[\text{M} - 2\text{xBr}]^+$, 504.0 (24) $[\text{M} - 2\text{xBr}]^+$, 428.1 (6), 427.1 (32), 426.1 (44), 424.1 (38), 347.2 (4), 346.2 (31), 345.2 (100), 344.2 (67), 305.1 (44), 276.1 (33), 249.1 (25), 178.1 (20), 149.1 (21), 138.1 (15), 119.0 (9), 79.9 (44), 44.0 (72).

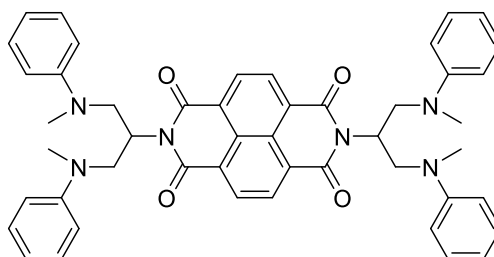
HRMS ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{N}_2\text{O}_4$): ber. $[\text{M}]^+$: m/z : 665.7641
gef. $[\text{M}]^+$: m/z : 665.7672 Δ = 0.0031.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 342.4 (0.42), 360.2 (0.78), 380.6 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 360 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 384.8 (1.00), 407.6 (0.81), 431.7 nm (0.34).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$, $E_{360 \text{ nm/ cm}} = 0.0170$, Referenz: PTME mit $\phi = 1.00$): 0.02.

3.4.3.2 Syntheseversuche von 2,7-Bis(1,3bis(methyl(phenyl)amino)propan-2-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (73)



3.4.3.2.1 Erprobung geeigneter Lösungsmittel

Allgemeine Versuchsdurchführung:

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wird 2,7-Bis(1,3-dichloropropan-2-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (**71**, 20 mg, 41 μmol) unter Argon in 2 mL des jeweiligen Lösungsmittels gelöst. Anschließend werden Triethylamin (18 mg, 0.18 mmol), *N*-Methylanilin (40 mg, 0.37 mmol) zugegeben und die Ansätze werden bei Raumtemperatur sieben Tage gerührt. Den Ansätzen werden jeweils Proben nach drei Stunden, nach einem Tag und nach sieben Tagen entnommen und im Dünnschichtchromatogramm und über Massenspektrometrie (MALDI) untersucht.

Tabelle 6: In der Versuchsreihe mit **71** verwendete Lösungsmittel:

Lösungsmittel (jeweils 2 mL):	Detektierte MS-Peaks (MALDI) nach sieben Tagen:
Dimethylformamid	487.5 (Edukt 71)
Tetrahydrofuran	487.5 (Edukt 71)
Dimethylsulfoxid	487.5 (Edukt 71), 414.0 (70)
Chloroform	487.6 (Edukt 71)
1-Ethyl-2-pyrrolidon	487.5 (Edukt 71)

3.4.3.2.2 Erprobung geeigneter Basen

Kaliumcarbonat

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss werden in einer Stickstoff-Atmosphäre Kaliumcarbonat (17 mg, 0.12 mmol), *N*-Methylanilin (40 mg, 0.37 mmol) und 4 mL trockenes Tetrahydrofuran zusammengegeben. Unter starkem Rühren wird 2,7-Bis(1,3-dichloropropan-2-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (**71**, 20 mg, 41 µmol) zugegeben und der Ansatz wird 3 h auf 90 °C unter Rückfluss erhitzt. Dem Ansatz wird eine Spatelspitze Kaliumiodid zugesetzt und der Ansatz wird erneut für 3 h auf 90 °C erhitzt.

MS (MALDI, Anthracen): $m/z = 487.5$ [M]⁺ (Edukt **71**).

Pyridin

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wird 2,7-Bis(1,3-dichloropropan-2-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (**71**, 23 mg, 47 µmol) unter Argon in 2 mL trockenem Pyridin gelöst. Unter Rühren wird *N*-Methylanilin (40 mg, 0.34 mmol) zugetropft, und die Lösung wird 2 h unter Rückfluss erhitzt. Dem Ansatz

wird Kaliumiodid (49 mg, 0.29 mmol) zugesetzt und die Reaktionsmischung wird weitere 5 h bei 150 °C unter Rückfluss erhitzt.

In DC und in MALDI können weder Edukt noch Produkt nachgewiesen werden. Auch die Signale von einem Produkt bei dem es zum Halogenaustausch gekommen ist können nicht detektiert werden.

Kaliumtertbutanolat

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wird Kaliumtertbutanolat (42 mg, 0.37 mmol) unter Argon in 4 mL trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt. Unter Rühren wird *N*-Methylanillin (40 mg, 0.37 mmol) zugetropft und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird 2,7-Bis(1,3-dichloropropan-2-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (**71**, 20 mg, 41 µmol) portionsweise zugegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt.

*Nach 2 h ist weder im DC noch im MALDI das Edukt (**71**) nachzuweisen. Allerdings kann in keiner von beiden Methoden ein Nachweis für das gewünschte Produkt gefunden werden. Im DC ist eine Vielzahl an Banden zu erkennen, was entweder auf Nebenreaktionen oder auf eine Zersetzung hindeutet.*

3.4.3.2.3 Eintopfreaktion von **70** mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid

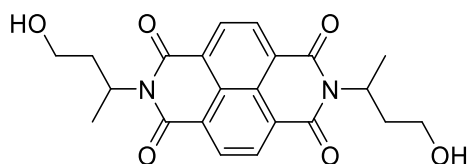
Unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss wird 2,7-Bis(1,3-dihydroxypropan-2-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (**70**, 100 mg, 241 µmol) unter Argon mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (237 mg, 1.24 mmol) unter Kühlung durch ein Eisbad in 10 mL trockenem Dimethylformamid gelöst. Es wird Triethylamin (251 mg, 2.49 mmol) zugesetzt und der Ansatz wird noch eine weitere Stunde bei 4 °C gerührt. Nach dem Entfernen des Eisbades wird der Ansatz weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Zu der Lösung wird *N*-Methylanilin (133 mg, 1.24 mmol)

zugetropft und zunächst bei Raumtemperatur 3 h reagieren gelassen. Im Anschluss wird die Lösung weitere 3 h auf 85 °C erhitzt.

Die Überprüfung der Reaktion durch Massenspektrometrie (MALDI) ergibt keine Signale, die für die Bildung der Zielverbindung sprechen würden.

3.4.3.3 Naphthyldiimide mit zweifach funktionalisierbaren Resten

3.4.3.3.1 2,7-Bis(4-hydroxybutan-2-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (75)



Unter Argon-Atmosphäre werden 3-Aminobutan-1-ol (292 mg, 3.28 mmol) und Isochromeno[6,5,4-*def*]isochromen-1,3,6,8-tetraon (400 mg, 1.49 mmol) mit 5 g Imidazol und 6 mL Toluol überschichtet. Der Ansatz wird 4.5 h unter Rückfluss bei 130 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Toluol vollständig abdestilliert und die Reaktion durch die Zugabe von 40 mL 2M HCl beendet. Für eine vollständige Fällung des Produktes wird der Ansatz weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Der hellgraue Niederschlag wird über eine Glasfilterfritte abgenutscht, mit 2M HCl und schließlich mit dest. Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Nacht bei 110 °C wird das Produkt als hellbraunes Pulver bereits elementanalysenrein erhalten, so dass keine weitere Aufreinigung nötig ist.

Ausbeute: 592 mg (97 %) hellbraunes Pulver.

R_f (Kieselgel, CH_2Cl_2) = 0.36.

Schmelzpunkt: 149–151 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3357 (br, w), 2982 (w), 2964 (w), 2943 (w), 2874 (w), 1711 (m), 1647 (s), 1580 (m), 1520 (w), 1452 (m), 1398 (m), 1376 (w), 1363 (w), 1331 (s), 1289 (m), 1244 (s), 1211 (m), 1184 (s), 1137 (m), 1115 (m), 1051 (s), 996 (s), 971 (m), 960 (m), 881 (m), 762 (s), 733 cm^{-1} (s).

$^1\text{H-NMR}$ (800 MHz, CDCl_3): δ = 8.73 (s, 4H, 4x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.49 – 5.42 (m, 2H, 2x NCH), 3.73 – 3.68 (m, 2H, CH_2OH), 3.61 – 3.56 (m, 2H, CH_2OH), 2.53 – 2.46 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.14 – 2.07 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.86 (br s, 2H, 2x OH), 1.66 ppm (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6H, 2x CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (201 MHz, CDCl_3): δ = 163.7, 131.1, 126.8, 126.7, 60.0, 47.3, 36.1, 18.6 ppm.

MS (DEI): m/z (%): 410.3 (84) $[\text{M}]^+$, 392.3 (65) $[\text{M} - \text{OH}]^+$, 377.3 (54) $[\text{M} - 2\text{xOH}]^+$, 339.3 (83) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8\text{O}]^+$, 321.3 (40), 293.2 (25), 267.2 (45), 249.2 (100), 221.1 (21), 193.1 (10), 165.1 (8), 71.1 (12).

HRMS ($\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$):	ber. $[\text{M}]^+$:	m/z 410.1472	
	gef. $[\text{M}]^+$:	m/z 410.1471	Δ = -0.0001.

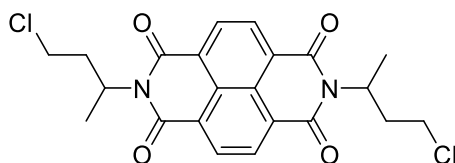
$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$ (410.1):	ber. (%):	C 64.38	H 5.40	N 6.83
	gef. (%):	C 64.22	H 5.35	N 6.81

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 343.6 (12100), 361.0 (20700), 381.8 nm (25500 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 361 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 388.8 (0.94), 408.2 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 361 nm, $E_{361 \text{ nm/ cm}}$ = 0.0394, Referenz: PTME mit ϕ = 1.00): <0.01 (gef.: 0.0019).

3.4.3.3.2 2,7-Bis(4-chlorobutan-2-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (76)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Argon-Atmosphäre wird 2,7-Bis(4-hydroxybutan-2-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (**75**, 400 mg, 975 μmol) in Thionylchlorid (16.4 g, 138 mmol) suspendiert. Der Ansatz wird 48 h unter Rückfluss bei 60 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und der zurückbleibende hellbraune Feststoff am Feinvakuum bei 85 °C getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Dichlormethan. Das Produkt wird als erste, bei Anregung mit der UV-Lampe, bläulich fluoreszierende Bande eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und dem anschließenden Trocknen am Feinvakuum wird das Produkt als farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 417 mg (96 %) als farbloses Pulver.

R_f (Kieselgel, CH_2Cl_2): 0.52.

Schmelzpunkt: 210–211 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2966 (w), 2934 (w), 2863 (w), 1698 (m), 1650 (s), 1577 (m), 1453 (m), 1397 (m), 1378 (w), 1332 (s), 1249 (s), 1216 (m), 1172 (m), 1136 (w), 1117 (w), 1093 (w), 1055 (m), 967 (m), 938 (w), 889 (w), 863 (w), 816 (w), 768 (s), 735 (s), 723 (m), 652 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (599 MHz, CDCl_3): δ = 8.74 (s, 4H, 4x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 5.58 – 5.49 (m, 2H, 2x NCH), 3.63 – 3.57 (m, 2H, CH_2Cl), 3.57 – 3.49 (m, 2H, CH_2Cl), 2.81 – 2.72 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.43 – 2.34 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.63 ppm (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.9 \text{ Hz}$, 6H, 2x CH_3).

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 163.4, 131.2, 126.9, 47.9, 42.5, 35.9, 18.2 ppm.

MS (DEI): m/z (%): 446.3 (50) $[\text{M}]^+$, 411.3 (100) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 376.3 (32), 357.2 (76) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}]^+$, 321.2 (24), 293.2 (31), 267.2 (37), 249.1 (89), 221.1 (20), 193.1 (10), 87.0 (9), 85.0 (62), 83.0 (94).

HRMS ($\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$): ber. $[\text{M}]^+$: m/z : 446.0795
 gef. $[\text{M}]^+$: m/z : 446.0796 Δ = 0.0001.

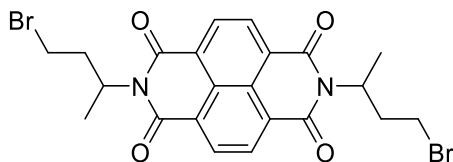
$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (446.1): ber. (%): C 59.07 H 4.51 N 6.26 Cl 15.85
 gef. (%): C 59.37 H 4.58 N 6.17 Cl 15.91

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 343.4 (12500), 360.6 (21900), 381.2 nm (27500 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 361 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 385.3 (1.00), 405.4 (1.00), 432.1 nm (0.63).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 361 nm, $E_{361 \text{ nm/ cm}}$ = 0.0391, Referenz: PTME mit ϕ = 1.00): <0.01 (gef.: 0.0012).

3.4.3.3.3 2,7-Bis(4-bromobutan-2-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (77)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wird 2,7-Bis(4-hydroxybutan-2-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (**75**, 400 mg, 975 μmol) unter Argon in 40 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Der Ansatz wird mit einem Eisbad auf

4 °C gekühlt und es wird langsam unter starkem Rühren Phosphortribromid (5.76 g, 21.3 mmol) zugetropft. Nach 1 h Rühren bei 4 °C wird das Eisbad entfernt und der Ansatz wird weitere 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Die braune Lösung wird für eine vollständige Umsetzung noch 4 h bei 55 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das überschüssige Phosphortribromid vorsichtig mit 80 mL dest. Wasser gequencht und weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wird in einen Scheidetrichter überführt und drei Mal gegen je 40 mL Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden gegen 100 mL dest. Wasser ausgeschüttelt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abtrennen des Trockenmittels und dem Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein bräunlicher Feststoff zurück. Dieser wird mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Dichlormethan gereinigt. Das Produkt wird als erste, bläulich Fluoreszierende Bande eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und dem Trocknen am Feinvakuum wird das Produkt als farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 75 mg (14 %) farbloses Pulver.

R_f (Kieselgel, CH₂Cl₂): 0.46.

Schmelzpunkt: 208–209 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3359 (w), 3053 (w), 2964 (w), 2935 (w), 1703 (s), 1656 (s), 1577 (m), 1451 (m), 1418 (w), 1396 (m), 1377 (w), 1330 (s), 1247 (s), 1215 (s), 1190 (m), 1167 (m), 1144 (m), 1090 (m), 1044 (m), 965 (m), 935 (w), 889 (m), 860 (m), 802 (m), 768 (s), 733 (s), 648 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (599 MHz, CDCl₃): δ = 8.74 (s, 4H, 4× CH_{arom.}), 5.56 – 5.47 (m, 2H, 2× NCH), 3.46 – 3.34 (m, 4H, CH₂Br), 2.90 – 2.80 (m, 2H, β -CH₂), 2.52 – 2.43 (m, 2H, β -CH₂), 1.62 ppm (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6H, 2× CH₃).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 163.4, 131.2, 126.9, 48.9, 36.1, 30.5, 18.1 ppm.

MS (DEI): m/z (%): 535.9 (19) $[M]^+$, 455.0 (100) $[M - Br]^+$, 403.0 (53), 376.1 (32), 348.1 (12), 321.1 (19), 267.1 (30), 249.1 (68), 221.1 (14), 138.2 (8), 97.2 (9), 85.1 (50), 83.0 (61).

HRMS ($C_{22}H_{20}Br_2N_2O_4$): ber. $[M]^+$: m/z : 535.9764
 gef. $[M]^+$: m/z : 535.9782 $\Delta = 0.0022$.

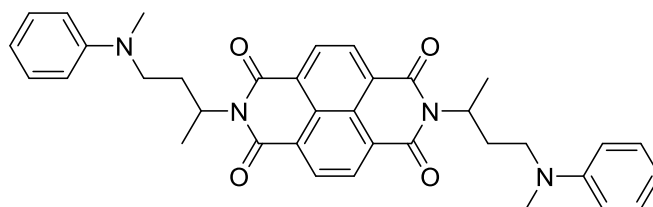
$C_{22}H_{20}Br_2N_2O_4$ (536.0): ber. (%): C 49.28 H 3.76 N 5.22
 gef. (%): C 49.36 H 3.87 N 5.18

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} (ϵ) = 343.0 (12500), 360.6 (21700), 381.4 nm (27300 $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Fluoreszenz ($CHCl_3$, $\lambda_{exc} = 361 \text{ nm}$): λ_{max} (I_{rel}) = 386.1 (1.00), 406.5 (0.95), 432.3 nm (0.52).

Fluoreszenzquantenausbeute ($CHCl_3$, $\lambda_{exc} = 361 \text{ nm}$, $E_{361 \text{ nm/ cm}} = 0.0591$, Referenz: PTME mit $\phi = 1.00$): <0.01 (gef.: 0.0050).

3.4.3.4 Syntheseversuche von 2,7-Bis(4-(methyl(phenyl)amino)butan-2-yl)-benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (78)



Methode 1:

2,7-Bis(4-chlorobutan-2-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (**76**, 20 mg, 45 μmol) wird in 2 mL trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt. Es werden Triethylamin (18 mg, 0.18 mmol) und *N*-Methylanilin (50 mg, 0.46 mmol) zugegeben und der

Ansatz wird 5 h bei 80 °C unter Rückfluss erhitzt. Es wird Kaliumiodid (74 mg, 0.45 mmol) zugegeben und weitere 4 h bei 80 °C erhitzt.

MS (MALDI, Anthracen): $m/z = 445.9$ $[M]^+$ (Edukt **76**).

Methode 2:

2,7-Bis(4-chlorobutan-2-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (**76**, 20 mg, 45 μ mol) wird in 2 mL Chloroform vorgelegt. Triethylamin (18 mg, 0.18 mmol) und *N*-Methylanilin (50 mg, 0.46 mmol) werden zugegeben und der Ansatz wird zunächst 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird 2 h auf 80 °C unter Rückfluss erhitzt. Es wird Anilin (51 mg, 0.55 mmol) zugegeben, zunächst 18 h bei Raumtemperatur gerührt und schließlich 5 h bei 80 °C unter Rückfluss erhitzt.

MS (MALDI, Anthracen): $m/z = 445.9$ $[M]^+$ (Edukt **76**).

Methode 3:

2,7-Bis(4-bromobutan-2-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (**77**, 30 mg, 56 μ mol) wird in 1 mL Chloroform vorgelegt. Triethylamin (23 mg, 0.22 mmol) und *N*-Methylanilin (60 mg, 0.56 mmol) werden zugegeben und der Ansatz wird 4 h bei 80 °C unter Rückfluss erhitzt.

*Neben dem Edukt-Peak (**77**) bei 534.1 werden im MALDI-Spektrum nach der Reaktion zusätzliche Peaks gefunden, die nicht zugeordnet werden können. Es wird angenommen dass sie zu Zersetzungsprodukten gehören. Der Molekülpeak des gewünschten Produkts wird nicht gefunden.*

Methode 4:

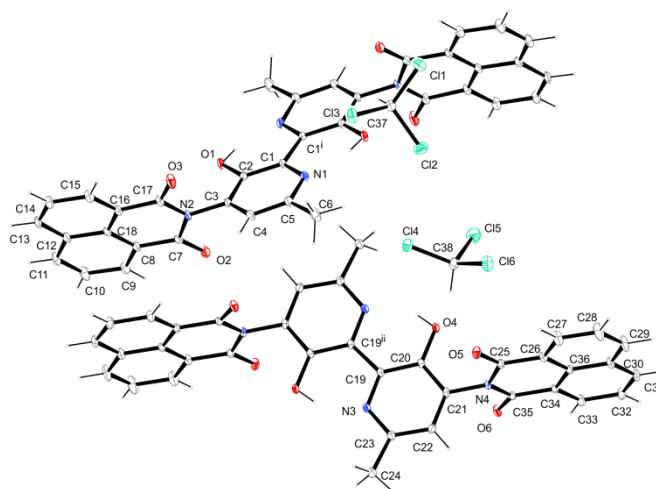
2,7-Bis(4-bromobutan-2-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (**77**, 20 mg, 37 μ mol) wird in 1 mL trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt. Triethylamin (15 mg, 0.15 mmol) und *N*-Methylanilin (40 mg, 0.37 mmol) werden zugegeben und der Ansatz wird 4 h bei 80 °C unter Rückfluss erhitzt.

Neben dem Edukt-Peak (77) bei 534.1 werden im MALDI-Spektrum nach der Reaktion zusätzliche Peaks gefunden, die nicht zugeordnet werden können. Es wird angenommen dass sie zu Zersetzungsprodukten gehören. Der Molekülpeak des gewünschten Produkts wird nicht gefunden.

4. Anhang

4.1 Ergänzende Kristallographische Daten

4.1.1 Kristallographische Daten von 2,2'-(3,3'-Dihydroxy-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin-4,4'-diyl)bis(1*H*-benzo[*de*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion) (35)



θ range	2.940–25.38
observed refls.	5762
x, y (weighting scheme)	0.0406, 2.2361
hydrogen refinement	mixed
refls in refinement	6643
parameters	497
restraints	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0370
$R_w(F^2)$	0.0979
S	1.040
shift/error _{max}	0.001
max electron density/e \AA^{-3}	0.393
min electron density/e \AA^{-3}	–0.461

* C-H: constr, O-H: refall.

Tabelle 8: Atomkoordinaten und äquivalente isotope Auslenkungsparameter der Nicht-Wasserstoffatome von **35**

Atom	x	y	z	U(eq) [\AA^2]
O1	-0.13067(17)	0.64707(11)	-0.01561(11)	0.0181(5)
O2	-0.22697(18)	0.73218(11)	0.16241(11)	0.0221(5)
O3	0.23422(18)	0.87700(12)	0.11332(12)	0.0285(5)
N1	0.1448(2)	0.53230(13)	0.10240(12)	0.0175(5)
N2	0.0006(2)	0.80438(12)	0.13360(12)	0.0162(5)
C1	0.0324(2)	0.54341(15)	0.03894(14)	0.0145(6)
C2	-0.0205(2)	0.63323(15)	0.04715(14)	0.0151(6)
C3	0.0492(2)	0.71065(15)	0.12427(14)	0.0163(6)
C4	0.1636(2)	0.69766(16)	0.18821(15)	0.0195(6)
C5	0.2101(3)	0.60691(16)	0.17599(15)	0.0205(6)
C6	0.3329(3)	0.58820(19)	0.24381(17)	0.0337(8)
C7	-0.1505(2)	0.80518(15)	0.14793(14)	0.0168(6)
C8	-0.2052(2)	0.89751(15)	0.14298(14)	0.0178(6)
C9	-0.3548(3)	0.90168(17)	0.15057(16)	0.0231(7)
C10	-0.4111(3)	0.98756(18)	0.14175(18)	0.0298(8)
C11	-0.3180(3)	1.06784(17)	0.12664(17)	0.0266(7)
C12	-0.1631(3)	1.06714(16)	0.12063(15)	0.0207(6)
C13	-0.0623(3)	1.14860(16)	0.10603(15)	0.0233(7)
C14	0.0875(3)	1.14566(16)	0.10162(16)	0.0254(7)
C15	0.1435(3)	1.05969(16)	0.10911(16)	0.0247(7)
C16	0.0480(2)	0.97817(15)	0.12204(14)	0.0184(6)
C17	0.1058(2)	0.88572(15)	0.12294(15)	0.0192(6)
C18	-0.1064(2)	0.98016(15)	0.12884(14)	0.0171(6)
O4	0.05668(18)	0.32317(11)	0.45670(10)	0.0191(5)
O5	0.36293(17)	0.32790(11)	0.60337(11)	0.0212(5)
O6	-0.12908(16)	0.19656(11)	0.61179(10)	0.0197(4)
N3	0.0225(2)	0.54475(12)	0.62155(12)	0.0157(5)
N4	0.12081(19)	0.26276(12)	0.61550(11)	0.0139(5)
C19	0.0194(2)	0.48178(14)	0.54081(14)	0.0146(6)
C20	0.0529(2)	0.38661(15)	0.53560(14)	0.0146(6)
C21	0.0848(2)	0.35938(14)	0.61735(14)	0.0150(6)
C22	0.0889(2)	0.42487(15)	0.69976(14)	0.0179(6)

C23	0.0579(2)	0.51903(15)	0.70023(14)	0.0180(6)
C24	0.0669(3)	0.59806(17)	0.78581(15)	0.0260(7)
C25	0.2725(2)	0.25594(15)	0.60939(14)	0.0161(6)
C26	0.3129(2)	0.15901(15)	0.61214(14)	0.0173(6)
C27	0.4616(3)	0.14861(17)	0.61057(18)	0.0286(7)
C28	0.5021(3)	0.05706(19)	0.6139(2)	0.0391(9)
C29	0.3937(3)	-0.02274(18)	0.61776(19)	0.0324(8)
C30	0.2404(3)	-0.01473(16)	0.61893(15)	0.0200(6)
C31	0.1256(3)	-0.09564(16)	0.62232(15)	0.0220(7)
C32	-0.0220(3)	-0.08462(16)	0.62304(16)	0.0233(7)
C33	-0.0623(3)	0.00743(16)	0.62072(16)	0.0207(6)
C34	0.0460(2)	0.08760(15)	0.61747(14)	0.0150(6)
C35	0.0013(2)	0.18374(15)	0.61432(13)	0.0147(6)
C36	0.1997(2)	0.07813(15)	0.61631(13)	0.0149(6)
Cl1	0.63437(7)	0.29632(4)	-0.00576(4)	0.0288(2)
Cl2	0.47247(7)	0.31918(5)	0.14496(4)	0.0354(2)
Cl3	0.62002(7)	0.49407(4)	0.09574(4)	0.0327(2)
C37	0.5211(3)	0.36825(17)	0.05360(16)	0.0245(7)
Cl4	0.55237(8)	0.45252(4)	0.39042(4)	0.0339(2)
Cl5	0.38977(8)	0.24492(5)	0.33646(5)	0.0403(2)
Cl6	0.66430(7)	0.30824(5)	0.47732(5)	0.0357(2)
C38	0.4997(3)	0.34364(17)	0.42751(17)	0.0276(7)

$U(\text{eq}) = 1/3$ of the trace of the orthogonalized U -Tensor.

Tabelle 9: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome von **35**

Atom	x	y	z	$U(\text{iso}) [\text{\AA}^2]$
H1	-0.153(4)	0.596(2)	-0.052(2)	0.043(9)
H4A	0.21060	0.75050	0.24050	0.0230
H6A	0.33250	0.51670	0.23060	0.0510
H6B	0.31320	0.61060	0.30570	0.0510
H6C	0.43310	0.62510	0.23950	0.0510
H9	-0.42000	0.84670	0.16180	0.0280
H10	-0.51460	0.98970	0.14630	0.0360
H11	-0.35810	1.12480	0.12010	0.0320
H13	-0.09930	1.20650	0.09920	0.0280
H14	0.15400	1.20200	0.09350	0.0310
H15	0.24730	1.05780	0.10530	0.0300
H4	0.037(3)	0.351(2)	0.418(2)	0.034(8)
H22	0.11240	0.40610	0.75550	0.0220
H24A	0.14660	0.65620	0.78850	0.0390
H24B	0.09220	0.57170	0.83920	0.0390
H24C	-0.03230	0.61790	0.78560	0.0390
H27	0.53690	0.20330	0.60730	0.0340
H28	0.60520	0.05030	0.61340	0.0470
H29	0.42270	-0.08430	0.61970	0.0390
H31	0.15140	-0.15810	0.62410	0.0260
H32	-0.09810	-0.13960	0.62510	0.0280
H33	-0.16540	0.01420	0.62140	0.0250
H37	0.42450	0.36560	0.01060	0.0290
H38	0.43560	0.35820	0.47510	0.0330

*The Temperature Factor has the Form of e^{-T} , where $T = 8(\pi^2)U(\sin\theta/\lambda)^2$ for Isotropic Atoms.

Tabelle 10: Anisotrope Auslenkungsparameter von 35

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
O1	0.0217(8)	0.0134(8)	0.0194(8)	0.0027(6)	-0.0004(6)	0.0094(6)
O2	0.0229(8)	0.0168(8)	0.0290(9)	0.0067(6)	0.0093(7)	0.0057(6)
O3	0.0193(8)	0.0182(8)	0.0513(11)	0.0095(7)	0.0110(7)	0.0078(6)
N1	0.0199(9)	0.0155(9)	0.0175(9)	0.0036(7)	0.0011(7)	0.0077(7)
N2	0.0177(9)	0.0104(8)	0.0201(9)	0.0011(7)	0.0037(7)	0.0057(7)
C1	0.0166(10)	0.0129(10)	0.0161(10)	0.0044(8)	0.0044(8)	0.0063(8)
C2	0.0160(10)	0.0143(10)	0.0169(10)	0.0061(8)	0.0043(8)	0.0049(8)
C3	0.0184(10)	0.0121(10)	0.0210(11)	0.0043(8)	0.0081(8)	0.0063(8)
C4	0.0213(11)	0.0165(11)	0.0187(11)	-0.0004(8)	0.0019(8)	0.0062(9)
C5	0.0221(11)	0.0184(11)	0.0196(11)	0.0018(9)	0.0002(9)	0.0079(9)
C6	0.0396(15)	0.0282(13)	0.0278(13)	-0.0031(10)	-0.0106(11)	0.0197(11)
C7	0.0177(10)	0.0163(10)	0.0156(10)	0.0011(8)	0.0025(8)	0.0054(8)
C8	0.0208(11)	0.0152(10)	0.0163(10)	0.0006(8)	0.0014(8)	0.0073(8)
C9	0.0197(11)	0.0198(11)	0.0297(12)	0.0044(9)	0.0045(9)	0.0064(9)
C10	0.0210(12)	0.0271(13)	0.0432(15)	0.0069(11)	0.0065(10)	0.0123(10)
C11	0.0258(12)	0.0208(12)	0.0341(13)	0.0041(10)	0.0017(10)	0.0141(10)
C12	0.0247(12)	0.0154(10)	0.0205(11)	0.0001(8)	0.0014(9)	0.0080(9)
C13	0.0325(13)	0.0114(10)	0.0252(12)	0.0018(9)	0.0016(10)	0.0092(9)
C14	0.0298(13)	0.0128(11)	0.0319(13)	0.0039(9)	0.0047(10)	0.0027(9)
C15	0.0209(11)	0.0180(11)	0.0338(13)	0.0038(9)	0.0041(9)	0.0051(9)
C16	0.0197(11)	0.0128(10)	0.0207(11)	0.0000(8)	0.0017(8)	0.0049(8)
C17	0.0189(11)	0.0135(10)	0.0242(11)	0.0019(8)	0.0025(9)	0.0055(8)
C18	0.0200(11)	0.0146(10)	0.0147(10)	-0.0009(8)	0.0008(8)	0.0060(8)
O4	0.0323(9)	0.0111(7)	0.0148(8)	0.0029(6)	0.0029(6)	0.0091(6)
O5	0.0189(8)	0.0148(8)	0.0301(9)	0.0082(6)	0.0050(6)	0.0007(6)
O6	0.0158(8)	0.0150(7)	0.0290(8)	0.0045(6)	0.0046(6)	0.0065(6)
N3	0.0194(9)	0.0109(8)	0.0163(9)	0.0022(7)	0.0025(7)	0.0041(7)
N4	0.0152(8)	0.0101(8)	0.0169(9)	0.0044(7)	0.0015(7)	0.0039(7)
C19	0.0152(10)	0.0100(9)	0.0179(10)	0.0034(8)	0.0019(8)	0.0022(8)
C20	0.0148(10)	0.0102(9)	0.0168(10)	0.0017(8)	0.0012(8)	0.0009(8)
C21	0.0138(10)	0.0097(9)	0.0210(11)	0.0048(8)	0.0018(8)	0.0015(8)
C22	0.0226(11)	0.0151(10)	0.0166(10)	0.0065(8)	0.0022(8)	0.0034(8)
C23	0.0223(11)	0.0148(10)	0.0173(11)	0.0040(8)	0.0033(8)	0.0051(8)
C24	0.0429(14)	0.0180(11)	0.0185(11)	0.0037(9)	0.0060(10)	0.0112(10)
C25	0.0185(11)	0.0140(10)	0.0149(10)	0.0030(8)	0.0006(8)	0.0038(8)
C26	0.0171(10)	0.0146(10)	0.0201(11)	0.0035(8)	0.0027(8)	0.0049(8)
C27	0.0176(11)	0.0188(12)	0.0493(15)	0.0073(11)	0.0078(10)	0.0036(9)
C28	0.0173(12)	0.0257(13)	0.077(2)	0.0121(13)	0.0111(12)	0.0110(10)
C29	0.0255(13)	0.0171(12)	0.0561(17)	0.0080(11)	0.0053(11)	0.0120(10)
C30	0.0217(11)	0.0139(10)	0.0236(11)	0.0029(8)	0.0012(9)	0.0064(9)
C31	0.0274(12)	0.0115(10)	0.0279(12)	0.0057(9)	0.0026(9)	0.0073(9)
C32	0.0251(12)	0.0128(10)	0.0324(13)	0.0080(9)	0.0067(10)	0.0010(9)
C33	0.0170(11)	0.0148(10)	0.0308(12)	0.0055(9)	0.0064(9)	0.0033(8)
C34	0.0174(10)	0.0118(10)	0.0151(10)	0.0024(8)	0.0021(8)	0.0036(8)
C35	0.0176(11)	0.0132(10)	0.0129(10)	0.0025(8)	0.0018(8)	0.0041(8)
C36	0.0175(10)	0.0128(10)	0.0136(10)	0.0021(8)	0.0010(8)	0.0039(8)
Cl1	0.0279(3)	0.0292(3)	0.0282(3)	0.0016(2)	0.0074(2)	0.0082(2)

Cl2	0.0345(3)	0.0433(4)	0.0350(3)	0.0168(3)	0.0144(3)	0.0103(3)
Cl3	0.0346(3)	0.0215(3)	0.0380(3)	0.0044(2)	-0.0027(3)	0.0070(2)
C37	0.0262(12)	0.0215(11)	0.0264(12)	0.0055(9)	0.0054(9)	0.0071(9)
Cl4	0.0469(4)	0.0218(3)	0.0363(3)	0.0121(2)	0.0131(3)	0.0052(3)
Cl5	0.0426(4)	0.0308(3)	0.0397(4)	0.0055(3)	0.0064(3)	-0.0076(3)
Cl6	0.0300(3)	0.0289(3)	0.0513(4)	0.0142(3)	0.0098(3)	0.0076(3)
C38	0.0308(13)	0.0211(12)	0.0337(13)	0.0095(10)	0.0111(10)	0.0052(10)

* The Temperature Factor has the Form of e^{-T} , where $T = 8(\pi^2)U(\sin\theta/\lambda)^2$ for Isotropic Atoms and $T = 2(\pi^2) \sum_j^i (h_i h_j U_{ij} A^*(i) A^*(j))$ for Anisotropic Atoms. $A^*(i)$ are Reciprocal Axial Lengths and $h(i)$ are the Reflection Indices.

Tabelle 11: Bindungslängen (Å) von **35**:

Cl1–C37	1.762(3)	C4–C5	1.391(3)
Cl2–C37	1.763(2)	C5–C6	1.499(4)
Cl3–C37	1.769(3)	C7–C8	1.476(3)
Cl4–C38	1.758(3)	C8–C9	1.379(3)
Cl5–C38	1.768(3)	C8–C18	1.414(3)
Cl6–C38	1.764(3)	C9–C10	1.410(4)
O1–C2	1.345(3)	C10–C11	1.369(4)
O2–C7	1.215(3)	C11–C12	1.413(4)
O3–C17	1.210(3)	C12–C13	1.414(3)
O1–H1	0.78(3)	C12–C18	1.425(3)
O4–C20	1.342(3)	C13–C14	1.368(4)
O5–C25	1.214(3)	C14–C15	1.406(3)
O6–C35	1.214(2)	C15–C16	1.379(3)
O4–H4	0.79(3)	C16–C18	1.414(3)
N1–C1	1.350(3)	C16–C17	1.481(3)
N1–C5	1.338(3)	C4–H4A	0.9500
N2–C17	1.409(3)	C6–H6B	0.9800
N2–C7	1.411(3)	C6–H6A	0.9800
N2–C3	1.441(3)	C6–H6C	0.9800
N3–C23	1.339(3)	C9–H9	0.9500
N3–C19	1.345(3)	C10–H10	0.9500
N4–C21	1.443(3)	C11–H11	0.9500
N4–C25	1.401(3)	C13–H13	0.9500
N4–C35	1.403(3)	C14–H14	0.9500
C1–C2	1.410(3)	C15–H15	0.9500
C1–C1_a	1.471(3)	C19–C19_b	1.466(3)
C2–C3	1.399(3)	C19–C20	1.408(3)
C3–C4	1.377(3)	C20–C21	1.389(3)
C21–C22	1.379(3)	C34–C35	1.482(3)
C22–C23	1.396(3)	C34–C36	1.415(3)
C23–C24	1.501(3)	C22–H22	0.9500
C25–C26	1.475(3)	C24–H24A	0.9800
C26–C27	1.375(3)	C24–H24B	0.9800
C26–C36	1.410(3)	C24–H24C	0.9800
C27–C28	1.404(4)	C27–H27	0.9500
C28–C29	1.373(4)	C28–H28	0.9500
C29–C30	1.407(4)	C29–H29	0.9500
C30–C36	1.421(3)	C31–H31	0.9500
C30–C31	1.415(3)	C32–H32	0.9500
C31–C32	1.366(4)	C33–H33	0.9500

C32–C33	1.407(3)	C37–H37	1.0000
C33–C34	1.373(3)	C38–H38	1.0000

Tabelle 12: Bindungswinkel (°) von **35**

C2–O1–H1	103(2)	C7–C8–C9	119.27(19)
C20–O4–H4	106(2)	C8–C9–C10	120.0(2)
C1–N1–C5	120.8(2)	C9–C10–C11	120.6(3)
C3–N2–C7	117.12(17)	C10–C11–C12	120.9(2)
C7–N2–C17	125.89(17)	C11–C12–C13	122.9(2)
C3–N2–C17	116.91(17)	C13–C12–C18	118.6(2)
C19–N3–C23	121.01(18)	C11–C12–C18	118.5(2)
C21–N4–C35	118.10(16)	C12–C13–C14	121.3(2)
C21–N4–C25	115.77(16)	C13–C14–C15	120.3(2)
C25–N4–C35	126.01(17)	C14–C15–C16	120.1(2)
C1_a–C1–C2	121.84(18)	C15–C16–C18	120.7(2)
N1–C1–C1_a	116.40(18)	C15–C16–C17	119.27(19)
N1–C1–C2	121.76(19)	C17–C16–C18	119.94(18)
O1–C2–C1	123.14(19)	N2–C17–C16	116.24(16)
O1–C2–C3	120.02(18)	O3–C17–C16	123.68(19)
C1–C2–C3	116.83(18)	O3–C17–N2	120.07(19)
C2–C3–C4	120.44(19)	C8–C18–C12	119.62(19)
N2–C3–C2	118.27(18)	C8–C18–C16	121.30(19)
N2–C3–C4	121.28(19)	C12–C18–C16	119.1(2)
C3–C4–C5	119.8(2)	C5–C4–H4A	120.00
N1–C5–C6	117.5(2)	C3–C4–H4A	120.00
N1–C5–C4	120.5(2)	C5–C6–H6C	109.00
C4–C5–C6	122.1(2)	C5–C6–H6A	109.00
N2–C7–C8	115.89(17)	C5–C6–H6B	109.00
O2–C7–C8	124.32(18)	H6A–C6–H6B	109.00
O2–C7–N2	119.79(19)	H6A–C6–H6C	110.00
C9–C8–C18	120.3(2)	H6B–C6–H6C	109.00
C7–C8–C18	120.46(17)	C10–C9–H9	120.00
C8–C9–H9	120.00	C27–C26–C36	120.6(2)
C11–C10–H10	120.00	C25–C26–C27	119.29(19)
C9–C10–H10	120.00	C26–C27–C28	120.0(2)
C10–C11–H11	120.00	C27–C28–C29	120.4(3)
C12–C11–H11	120.00	C28–C29–C30	121.0(2)
C12–C13–H13	119.00	C29–C30–C36	118.6(2)
C14–C13–H13	119.00	C31–C30–C36	119.0(2)
C13–C14–H14	120.00	C29–C30–C31	122.5(2)
C15–C14–H14	120.00	C30–C31–C32	120.5(2)
C16–C15–H15	120.00	C31–C32–C33	120.5(2)
C14–C15–H15	120.00	C32–C33–C34	120.6(2)
N3–C19–C19_b	116.28(18)	C33–C34–C35	119.86(18)
C19_b–C19–C20	122.20(18)	C33–C34–C36	120.1(2)
N3–C19–C20	121.52(19)	C35–C34–C36	120.09(18)
O4–C20–C21	119.64(19)	O6–C35–C34	123.89(19)
C19–C20–C21	117.06(19)	N4–C35–C34	115.88(16)
O4–C20–C19	123.31(19)	O6–C35–N4	120.23(19)
N4–C21–C22	120.01(18)	C26–C36–C34	121.21(19)
C20–C21–C22	120.87(19)	C30–C36–C34	119.3(2)
N4–C21–C20	119.06(18)	C26–C36–C30	119.44(19)

C21–C22–C23	119.14(19)	C21–C22–H22	120.00
N3–C23–C22	120.35(19)	C23–C22–H22	120.00
N3–C23–C24	115.88(19)	C23–C24–H24A	109.00
C22–C23–C24	123.74(19)	C23–C24–H24B	109.00
O5–C25–N4	120.00(19)	C23–C24–H24C	109.00
O5–C25–C26	123.67(18)	H24A–C24–H24B	109.00
N4–C25–C26	116.32(17)	H24A–C24–H24C	109.00
C25–C26–C36	120.11(17)	H24B–C24–H24C	109.00
C26–C27–H27	120.00	Cl1–C37–Cl2	110.06(14)
C28–C27–H27	120.00	Cl1–C37–Cl3	110.67(15)
C27–C28–H28	120.00	Cl2–C37–Cl3	109.76(13)
C29–C28–H28	120.00	Cl1–C37–H37	109.00
C28–C29–H29	119.00	Cl2–C37–H37	109.00
C30–C29–H29	120.00	Cl3–C37–H37	109.00
C30–C31–H31	120.00	Cl4–C38–Cl5	111.21(14)
C32–C31–H31	120.00	Cl4–C38–Cl6	110.36(15)
C31–C32–H32	120.00	Cl5–C38–Cl6	110.26(14)
C33–C32–H32	120.00	Cl4–C38–H38	108.00
C32–C33–H33	120.00	Cl5–C38–H38	108.00
C34–C33–H33	120.00	Cl6–C38–H38	108.00

Tabelle 13: Torsionswinkel (°) von **35**

C5–N1–C1–C2	0.1(3)	C7–C8–C18–C12	177.51(19)
C5–N1–C1–C1_a	-179.6(2)	C8–C9–C10–C11	-0.7(4)
C1–N1–C5–C6	179.3(2)	C9–C10–C11–C12	-0.8(4)
C1–N1–C5–C4	-0.3(3)	C10–C11–C12–C13	-179.4(2)
C17–N2–C7–O2	-175.0(2)	C10–C11–C12–C18	1.2(3)
C17–N2–C3–C4	68.9(3)	C11–C12–C18–C16	179.4(2)
C3–N2–C7–O2	8.5(3)	C13–C12–C18–C8	-179.7(2)
C3–N2–C7–C8	-170.89(17)	C13–C12–C18–C16	-0.1(3)
C17–N2–C7–C8	5.7(3)	C11–C12–C18–C8	-0.2(3)
C17–N2–C3–C2	-109.7(2)	C18–C12–C13–C14	-1.3(3)
C7–N2–C17–C16	-3.4(3)	C11–C12–C13–C14	179.3(2)
C7–N2–C3–C2	67.2(2)	C12–C13–C14–C15	1.8(3)
C7–N2–C3–C4	-114.3(2)	C13–C14–C15–C16	-0.8(3)
C3–N2–C17–C16	173.17(18)	C14–C15–C16–C17	175.5(2)
C3–N2–C17–O3	-5.4(3)	C14–C15–C16–C18	-0.6(3)
C7–N2–C17–O3	178.1(2)	C17–C16–C18–C12	-175.11(19)
C19–N3–C23–C24	176.37(19)	C18–C16–C17–O3	176.6(2)
C23–N3–C19–C19_b	-179.44(18)	C15–C16–C17–N2	-178.1(2)
C23–N3–C19–C20	0.1(3)	C18–C16–C17–N2	-1.9(3)
C19–N3–C23–C22	-1.5(3)	C15–C16–C17–O3	0.4(3)
C21–N4–C25–O5	-2.1(3)	C17–C16–C18–C8	4.5(3)
C35–N4–C25–C26	-7.1(3)	C15–C16–C18–C8	-179.4(2)
C21–N4–C35–C34	-176.84(17)	C15–C16–C18–C12	1.0(3)
C35–N4–C21–C20	-94.9(2)	N3–C19–C19_b–N3_b	180.00(17)
C35–N4–C25–O5	173.77(19)	C19_b–C19–C20–C21	-178.64(18)
C25–N4–C21–C22	-95.9(2)	N3–C19–C20–O4	-177.41(18)
C35–N4–C21–C22	87.9(2)	C20–C19–C19_b–C20_b	-180.00(19)
C21–N4–C35–O6	2.5(3)	C19_b–C19–C20–O4	2.1(3)
C25–N4–C35–O6	-173.35(18)	N3–C19–C20–C21	1.9(3)
C25–N4–C35–C34	7.4(3)	N3–C19–C19_b–C20_b	-0.5(3)

C21–N4–C25–C26	177.01(17)	C20–C19–C19_b–N3_b	0.5(3)
C25–N4–C21–C20	81.3(2)	C19–C20–C21–C22	-2.4(3)
C2–C1–C1_a–C2_a	-180.0(2)	O4–C20–C21–C22	176.90(18)
N1–C1–C1_a–C2_a	-0.3(3)	C19–C20–C21–N4	-179.60(17)
N1–C1–C1_a–N1_a	-180.00(18)	O4–C20–C21–N4	-0.3(3)
N1–C1–C2–C3	0.1(3)	C20–C21–C22–C23	1.1(3)
C1_a–C1–C2–O1	-1.4(3)	N4–C21–C22–C23	178.22(17)
C2–C1–C1_a–N1_a	0.3(3)	C21–C22–C23–C24	-176.8(2)
N1–C1–C2–O1	178.97(19)	C21–C22–C23–N3	1.0(3)
C1_a–C1–C2–C3	179.76(18)	O5–C25–C26–C27	2.0(3)
C1–C2–C3–C4	-0.1(3)	N4–C25–C26–C36	2.9(3)
O1–C2–C3–N2	-0.5(3)	O5–C25–C26–C36	-178.0(2)
C1–C2–C3–N2	178.43(18)	N4–C25–C26–C27	-177.1(2)
O1–C2–C3–C4	-179.06(19)	C25–C26–C36–C30	-179.98(19)
C2–C3–C4–C5	0.0(3)	C27–C26–C36–C34	-179.7(2)
N2–C3–C4–C5	-178.5(2)	C25–C26–C36–C34	0.3(3)
C3–C4–C5–N1	0.2(3)	C27–C26–C36–C30	0.0(3)
C3–C4–C5–C6	-179.4(2)	C36–C26–C27–C28	-0.5(4)
N2–C7–C8–C9	175.99(19)	C25–C26–C27–C28	179.5(2)
O2–C7–C8–C9	-3.4(3)	C26–C27–C28–C29	0.7(4)
O2–C7–C8–C18	177.9(2)	C27–C28–C29–C30	-0.3(4)
N2–C7–C8–C18	-2.8(3)	C28–C29–C30–C31	179.6(2)
C7–C8–C18–C16	-2.1(3)	C28–C29–C30–C36	-0.2(4)
C9–C8–C18–C16	179.2(2)	C36–C30–C31–C32	0.0(3)
C18–C8–C9–C10	1.7(3)	C29–C30–C36–C26	0.3(3)
C9–C8–C18–C12	-1.3(3)	C29–C30–C31–C32	-179.8(2)
C7–C8–C9–C10	-177.1(2)	C31–C30–C36–C34	0.2(3)
C31–C30–C36–C26	-179.47(19)	C29–C30–C36–C34	-180.0(2)
C30–C31–C32–C33	-0.2(3)	C35–C34–C36–C26	0.0(3)
C31–C32–C33–C34	0.2(4)	C35–C34–C36–C30	-179.70(18)
C32–C33–C34–C36	0.1(3)	C33–C34–C35–N4	177.09(19)
C32–C33–C34–C35	179.5(2)	C36–C34–C35–O6	177.27(19)
C33–C34–C35–O6	-2.2(3)	C36–C34–C35–N4	-3.5(3)
C33–C34–C36–C30	-0.3(3)	C33–C34–C36–C26	179.4(2)

4.2 Verwendete Nomenklatur

Die in der vorliegenden Arbeit synthetisierten und beschriebenen Verbindungen werden, soweit dies möglich ist, entsprechend der IUPAC-Nomenklatur (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) nach dem *Hantzsch-Widmann-Patterson-System* benannt. Insbesondere bei ausgedehnten Systemen mit mehreren Chromophoreinheiten stößt die Benennung nach der IUPAC-Nomenklatur an ihre Grenzen und die Benennung gelingt in manchen Fällen nicht mehr. Im Fließtext des Theorieteils wird, wie auch in der entsprechenden Literatur üblich, auf die

vereinfachte Perylen-Nomenklatur zurückgegriffen. Die entsprechenden Namen der Verbindungen nach der IUPAC-Nomenklatur werden im Experimententeil angegeben. Die systematische Benennung der in dieser Arbeit aufgeführten Verbindungen wurde zum Teil mit der Unterstützung des Programms *ChemDraw Professional 17.0* durchgeführt.

4.3 Abkürzungsverzeichnis

A	Ampere
Å	Angström
Abb.	Abbildung
Aceton- d_6	deutertes Aceton für die NMR-Spektroskopie
AcOH	Essigsäure
arom	aromatisch
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
Äquiv.	Äquivalent
ber.	Berechnet
bidest.	zweifach destilliert
bzw.	beziehungsweise
°C	Temperatur in Grad Celsius
$CDCl_3$	deutertes Chloroform für die NMR-Spektroskopie
CD_2Cl_2	deutertes Dichlormethan für die NMR-Spektroskopie
$C_2D_2Cl_4$	deutertes 1,1',2,2'-Tetrachlorethan für die NMR-Spektroskopie
cm^{-1}	Wellenzahl (IR-Spektroskopie)
d	Tag(-e)
δ	Chemische Verschiebung in ppm (NMR-Spektroskopie)
DC	Dünnschichtchromatographie
DEI	Direkte Elektronenstoß-Ionisation (Desorption Electron Ionisation)
dest.	destilliert
d.h.	das heißt
DMF	<i>N,N'</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid

DMSO- d_6	deuteriertes Dimethylsulfoxid für die NMR-Spektroskopie
D ₂ O	deuteriertes Wasser für die NMR-Spektroskopie
ϵ	Molarer Extinktionskoeffizient
E_{rel}	relative Extinktion
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
ESIPT	Excited State Intramolecular Proton Transfer
EtOH	Ethanol
EtOAc	Ethylacetat
eV	Elektronenvolt
Fa.	Firma
FAB	Fast-Atom Bombardement
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer
ϕ	Fluoreszenzquantenausbeute
g	Gramm
gef.	Gefunden
GSIPT	Ground State Intramolecular Proton Transfer
h	Stunde(-n)
HOMO	highest occupied molecular orbital
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
Hz	Hertz
IR	Infrarot
I_{rel}	relative Intensität
J	Kopplungskonstante in Hz
λ_{exc}	Anregungswellenlänge
Lit.	Literatur
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
M	Molar
MALDI	Matrix-assisted Laser Desorption Ionisation
max.	Maximal
mbar	Millibar
MeOH	Methanol
MeOD	deuteriertes Methanol für die NMR-Spektroskopie
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
mL	Milliliter
min.	Minute

mmol	Millimol (10^{-3} mol)
μ mol	Mikromol (10^{-6} mol)
MS	Massenspektrometrie
NEt ₃	Triethylamin
NIR	Nahes Infrarot
nm	Nanometer
NMR	Kernresonanzspektroskopie
ppm	parts per million
PTME	Perylentetramethylester
R _f	Retentionsfaktor (Dünnschichtchromatographie)
RP-18	Reversed Phase Silica mit 18 C-Atomen in der Seitenkette
r.t.	Raumtemperatur
S-13	<i>N,N'</i> -Di-(1-hexylheptyl)Perylen-3,4;9,10-tetracarbonsäurebisimid
Schmp.	Schmelzpunkt
SET	Single electron transfer
S _N 2	Nucleophile Substitution 2. Ordnung
br, s, m, w	broad, strong, medium, weak (IR-Spektroskopie)
s, d, t,	Singulett, Dublett, Triplett,
q, qu, m	Quartett, Quintett, Multiplett (NMR-Spektroskopie)
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
UV/Vis	Absorptionsspektroskopie im ultravioletten/sichtbaren Bereich
z.B.	zum Beispiel

4.4 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Schema des ESIPT-Prozesses (Excited State Intramolecular Proton Transfer).....	4
Abb. 2: Allgemeine Struktur von peri-Arylenen.....	6
Abb. 3: Wichtige Bausteine für die Synthese von Perylen-Farbstoffen.....	7
Abb. 4: Dyade (6) als Nachbildung des „Special Pair“ bei der Photosynthese	10
Abb. 5: Triaden mit linearer, Y- und H-förmiger Anordnung der Chromophoreinheiten	11
Abb. 6: Dyade (10) mit orthogonal zueinander arretierten Übergangsdipolmomenten	14
Abb. 7: a) Nummerierung der Heterocyclen bei 2,2'-Bipyridin-3,3'-diol-Derivaten; b) konzentrierter und sequenzieller Protonentransfer im angeregten Zustand.....	17
Abb. 8: Literaturbekannte Derivate der 2,2'-Bipyridin-3,3-diole	20
Abb. 9: Darstellung von 11 ausgehend von 6-Methylpyridin-3-ol	23
Abb. 10: Bromierung von 11	24
Abb. 11: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 20 in Chloroform.....	25
Abb. 12: Syntheschema zu 21	27
Abb. 13: Getestete Syntheserouten für die Reduktion zu 21.....	28
Abb. 14: Absorptions-, Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektrum von 21 in Chloroform	35
Abb. 15: Strukturformeln der Zielverbindung 21, des literaturbekannten Toxins Orellanin (24), seines untoxischen Abbauprodukts Orellin (22) sowie eines Derivats (23).....	36
Abb. 16: Absorptions-, Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektrum von 21 in H ₂ O...37	37
Abb. 17: Absorptions-, Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektrum von 21 in EtOH.37	37
Abb. 18: Absorptions-, Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektrum von 21 in DMF ..39	39
Abb. 19: Absorptions-, Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektrum von 21 in 1,4-Dioxan.....	40

Abb. 20: Darstellung von 25	42
Abb. 21: Absorptions-, Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektrum von 25 in Chloroform	44
Abb. 22: Enol- und Keto-Tautomer von 25	45
Abb. 23: Photographie der fluoreszierenden Lösungen von 25 in Chloroform und von 21 in H ₂ O	46
Abb. 24: Syntheschema der Darstellung der Vorstufen, des Farbstoffes 12 mit anschließender Nitrierung zu 28	48
Abb. 25: Zu erwartende Isomere bei der Nitrierung von 12	48
Abb. 26: ¹ H-NMR-Spektrum von 28 in DMSO- <i>d</i> ₆	49
Abb. 27: Absorptionsspektrum von 28 in Chloroform	51
Abb. 28: Davydov-Splitting der farbgebenden HOMO und LUMO mit den zugehörigen Orientierungen der Übergangsdipolmomente bei <i>H</i> - und <i>J</i> -Aggregaten.....	52
Abb. 29: Für die Markierung von Polymeren verwendete Perylen-Derivate ^[92]	56
Abb. 30: Beispiel eines funktionalisierten Farbstoffs für die Herstellung von Organonanopartikeln nach <i>Zgela</i> ^[95]	58
Abb. 31: Grundüberlegungen zur Änderung der optischen Eigenschaften bei der Verwendung von 21 als Spacer-Molekül	60
Abb. 32: Darstellung der Triade 35	61
Abb. 33: Kristallstruktur von 35	63
Abb. 34: ¹ H-NMR-Spektrum von 35 in CD ₂ Cl ₂	65
Abb. 35: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 35 in Chloroform.....	66
Abb. 36: Absorptionsspektren von 35 , <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)-1,8-naphthalindicarboximid und 11 jeweils in Chloroform, sowie aus den Einzelspektren berechnete Absorption von 35 und das Fluoreszenzanregungsspektrum von 35	67
Abb. 37: Retrosynthetische Überlegungen zu 37	70
Abb. 38: Eintopfreaktion zu 37	71

Abb. 39: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 11 und S-13 in Chloroform.....	74
Abb. 40: Darstellung von 39	75
Abb. 41: ^1H -NMR-Spektrum von 39 in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$	77
Abb. 42: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 39 in Chloroform.....	78
Abb. 43: Schematische Darstellung der Fluoreszenzlöschung nach dem SET-Mechanismus (<i>Single Electron Transfer</i>).....	80
Abb. 44: Syntheschema der Darstellungsversuche von 40	82
Abb. 45: <u>links</u> : 1,8-Naphthylimid; <u>rechts</u> : 1,4,5,8-Naphthyldiimid	85
Abb. 46: Mögliche Synthesewege zu 45 ausgehend von 34	87
Abb. 47: Das unter milden Reaktionsbedingungen entstehende Amid (47).....	90
Abb. 48: Gegenüberstellung der ^1H -NMR-Spektren von 47 nach Reinigung und nach 1 h bei 180 °C im Ofen.....	92
Abb. 49: ^1H -NMR-Spektrum von 44 in CDCl_3	94
Abb. 50: ^1H -NMR-Spektrum von 45 in CDCl_3	96
Abb. 51: Erklärung für die Verbreiterung der aromatischen Protonen-Signale	97
Abb. 52: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 41 , 44 und 45 in Chloroform	98
Abb. 53: Darstellung von 48	101
Abb. 54: Mögliche Dimere Strukturen aus 45	102
Abb. 55: ^1H -NMR-Spektrum von 48 in CDCl_3	103
Abb. 56: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 48 und 45 in Chloroform	104
Abb. 57: Vergleichbare literaturbekannte Multichromophore.....	105
Abb. 58: Darstellung von 51	107
Abb. 59: ^1H -NMR-Spektrum von 51 in Tetrachlorethan- d_2	109
Abb. 60: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 51 in Chloroform.....	111
Abb. 61: Literaturbekannte Multichromophore auf der Basis von Benzoperylentrissimiden..	114

Abb. 62: Darstellung von 54	115
Abb. 63: ^1H -NMR-Spektrum von 54 in Tetrachlorethan- d_2	117
Abb. 64: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 41 , 52 und 54 in Chloroform	119
Abb. 65: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 54 in CHCl_3/DMF (1:1) und in $\text{CHCl}_3/n\text{-Heptan}$ (1:1)	121
Abb. 66: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 54 in CS_2 und in Toluol	121
Abb. 67: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 54 in Zimtsäureethylester	122
Abb. 68: In der Fachliteratur bereits bekannte, lineare Multichromophore.....	124
Abb. 69: Darstellung von 58	125
Abb. 70: ^1H -NMR-Spektrum von 58 in Tetrachlorethan- d_2	127
Abb. 71: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 58 in Chloroform	129
Abb. 72: Darstellung von Triade 61	132
Abb. 73: ^1H -NMR-Spektrum von 61 in Tetrachlorethan- d_2	135
Abb. 74: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 61 in Chloroform.....	136
Abb. 75: Überblick über die in dieser Arbeit synthetisierten, Perylen-basierten und bislang nicht literaturbekannten Triaden	138
Abb. 76: Absorptionsspektren der Triaden 39 , 51 , 58 und 61 in Chloroform	140
Abb. 77: Verknüpfung von zwei Chromophoren über eine nucleophile Substitution, Überblick über die Synthesestrategie aus der Dissertation von <i>Poxleitner</i> ^[114]	143
Abb. 78: Syntheschema für die Darstellung von 63	145
Abb. 79: Verseifungsversuch von 62 zum Monoimidmonoanhydrid (64)	146
Abb. 80: Versuch der Funktionalisierung von 63 über eine metallorganische Reaktion.....	148
Abb. 81: Darstellungsversuche von Farbstoffen mit sperrigen Isopropyl-Resten.....	149
Abb. 82: Darstellungsversuch von 68 , einem Farbstoff mit spermin-artigen Resten.....	152
Abb. 83: Darstellungsversuch von 69 , einem Farbstoff mit Harnstoff-Gruppen	154

Abb. 84: Synthese der vierfach funktionalisierbaren Farbstoff-Vorstufen	157
Abb. 85: Bromierung zur Vorstufe 72	160
Abb. 86: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 71 und 72 in CHCl_3	161
Abb. 87: Syntheseversuch von 73 mit Kaliumcarbonat als Base.....	163
Abb. 88: Syntheseversuch von 73 in Pyridin.....	164
Abb. 89: Syntheseversuch von 73 mit Kalium- <i>tert</i> -butanolat als Base	164
Abb. 90: Syntheseversuch von 73 über das Tosylat (74) in einer Eintopfreaktion	166
Abb. 91: Synthese der zweifach funktionalisierbaren Farbstoff-Vorstufen.....	168
Abb. 92: Bromierung zur Vorstufe 77	170
Abb. 93: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 75 , 76 und 77 in CHCl_3	171
Abb. 94: Darstellungsversuche des zweifach funktionalisierten 78	173

4.5 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammenfassung der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima sowie der daraus errechnete Stokes-Shift von 21 in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität	40
Tabelle 2: Gegenüberstellung der Absorptions- und Emissionsmaxima und der Extinktionskoeffizienten von 51 zu den Literaturbeispielen	113
Tabelle 3: Vergleich der optischen Eigenschaften von Triade 54 mit den literaturbekannten Bezugsfarbstoffen 52 und 9	120
Tabelle 4: Absorptions- und Emissionsmaxima von 54 in Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen unterschiedlicher polarität.....	123
Tabelle 5: Gegenüberstellung der optischen Eigenschaften der Perylen-basierten Triaden 39 , 51 , 58 und 61	141
Tabelle 6: In der Versuchsreihe mit 71 verwendete Lösungsmittel	255

Tabelle 7: Kristallographische Daten von 35	265
Tabelle 8: Atomkoordinaten und äquivalente isotope Auslenkungsparameter der Nicht-Wasserstoffatome von 35	266
Tabelle 9: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome von 35	267
Tabelle 10: Anisotrope Auslenkungsparameter von 35	268
Tabelle 11: Bindungslängen (Å) von 35	269
Tabelle 12: Bindungswinkel (°) von 35	270
Tabelle 13: Torsionswinkel (°) von 35	271

4.6 Literaturverzeichnis

- [1] H. Valladas, J. Clottes, J. M. Geneste, M. A. Garcia, M. Arnold, H. Cachier, N. Tisnérat-Laborde, *Nature* **2001**, 413, 479.
- [2] S. Struckmeier, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, 37, 402–409.
- [3] H. Zollinger, *Color Chemistry* (3rd, revisited Ed.), Verlag Helvetica Chimica Acta, Zürich, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [4] O. N. Witt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1876**, 9, 522.
- [5] W. König, *J. Prakt. Chem.* **1926**, 112, 1–36.
- [6] R. M. Christie, *Colour Chemistry* (2nd Ed.), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2015**.
- [7] J. Griffiths, *Chem. Unserer Zeit* **1993**, 27, 21–31.
- [8] R. M. El-Shishtawy, *Int. J. Photoenergy* **2009**, Article ID 434897, doi: 10.1155/2009/434897, 1–21.
- [9] a) A. Weller, *Naturwiss.* **1955**, 42, 175 – 176; b) A. Weller, *Z. Elektrochem.* **1956**, 60, 1144–1147.
- [10] V. S. Padalkar, S. Seki, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 169–202.
- [11] J. E. Kwon, S. Y. Park, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 3615–3642.
- [12] T. Nisbiya, S. Yamauchi, N. Hirota, M. Baba, I. Hanazaki, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 5730–5735.
- [13] P. Chou, D. McMorro, T. J. Aartsma, M. Kasha, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 4596–4599.

- [14] G. Ulrich, F. Nastasi, P. Retailleau, F. Puntoriero, R. Ziessel, S. Campagna, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4381–4392.
- [15] A. Reynal, J. Etxebarria, N. Nieto, S. Serres, E. Palomares, A. Vidal-Ferran, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1360–1365.
- [16] J. Zhao, S. Ji, Y. Chen, H. Guo, P. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 8803–8817.
- [17] B. M. Uzhinov, M. N. Khimich, *Russ. Chem. Rev.* **2011**, *80*, 553–577.
- [18] H. Langhals, *J. Electr. Electron. Syst.* **2014**, *3*, 125. doi:10.4172/2332-0796.1000125
- [19] M. Kardos, *Ger. Offen.* DE 276357 A, (14. Juni **1913**); *Friedländers Fortschr. Teerfarbenfabr.* **1917**, *12*, 492; *Chem. Abstr.* **1914**, *8*, 324.
- [20] J. F. Cullinan, L. D. Lytle, *U.S. Patent* 2473015 19490614, (June 14, **1949**); *Chem. Abstr.* **1949**, *43*, 53029.
- [21] W. Eckert, H. Remy, *U.S. Patent* 2890220 19590609, (June 9, **1959**); *Chem. Abstr.* **1960**, *54*, 26001.
- [22] G. Geissler, H. Remy, *Hoechst AG, Ger. Offen.* DE 1130099 B1, (24. Mai **1962**); *Chem. Abstr.* **1962**, *57*, P11346Q.
- [23] H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, *28*, 716–718.
- [24] A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2927–2934.
- [25] S. Demmig, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 225–230.
- [26] H. Langhals, S. Demmig, T. Potrawa, *J. Prakt. Chem.* **1991**, *333*, 733–748.
- [27] H. Langhals, J. Karolin, L. B.-Å. Johansson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2919–2922.
- [28] H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, *40*, 477–500.
- [29] Xerox Corp., *JP* 03024059 A2 (Feb. 1, **1991**); *Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 123841a.
- [30] H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 529–535.
- [31] H. Langhals, S. Demmig, H. Huber, *Spectrochim. Acta* **1988**, *44A*, 1189–1193.
- [32] H. Langhals, S. Kirner, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 365–380.
- [33] H. Langhals, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 1309–1343.
- [34] L. Chen, C. Li, K. Müllen, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 1938–1956.
- [35] F. Würthner, C. R. Saha-Möller, B. Fimmel, S. Ogi, P. Leowanawat, D. Schmidt, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 962–1052.
- [36] U. Rohr, P. Schlichting, A. Böhm, M. Gross, K. Meerholz, C. Bräuchle, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1434–1437.
- [37] S. K. Yang, X. Shi, S. Park, S. Doganay, T. Ha, S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9964–9967.
- [38] G. Seybold, G. Wagenblast, *Dyes Pigm.* **1989**, *11*, 303–317.
- [39] C. Li, H. Wonneberger, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 613–636.
- [40] M. Linke-Schaetzl, A. D. Bhise, H. Gliemann, T. Koch, T. Schimmel, T. S. Balaban, *Thin Solid Films* **2004**, *16*, 451–452.
- [41] Z. Y. Wang, Y. Qi, J. P. Gao, G. G. Sacripante, P. R. Sundararajan, J. D. Duff, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2075–2079.
- [42] X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 268–284.

- [43] a) H. Langhals, *Chromophores for picoscale optical computers*, K. Sattler (edn.), *Fundamentals of picoscience*, Taylor & Francis Inc. CRC Press Inc., Boca Roca US, **2013**; b) H. Langhals, *J. Electr. & Electron. Syst.* **2014**, 3, 125; doi:10.4172/2332-0796.1000125.
- [44] H. Langhals, J. Gold, *Liebigs Ann./ Recueil* **1997**, 1151–1153.
- [45] H. Langhals, J. Gold, *J. Prakt. Chem.* **1996**, 338, 654–659.
- [46] H. Langhals, W. Jona, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 998–1001; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 952–955.
- [47] H. Langhals, A. Hofer, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 5889–5897.
- [48] H. Gaethje, *Biospektrum* **2005**, 11, 688–690.
- [49] a) T. Förster, *Naturwiss.* **1946**, 33, 166–175; b) T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, 6. Folge, 2, 55–75; c) T. Förster, *Z. Naturforsch.* **1949**, 4a, 321–327.
- [50] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 836–850.
- [51] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Principles of Molecular Photochemistry – An Introduction*, University Science Books, Sausalito CA, 383–481, **2009**.
- [52] P. D. Laible, R. S. Knox, T. G. Owens, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 1641–1648.
- [53] H. Langhals, S. Poxleitner, O. Krotz, T. Pust, A. Walter, *Eur. J. Chem.* **2008**, 4559–4562.
- [54] H. Langhals, A. J. Esterbauer, A. Walter, E. Riedle, I. Pugliesi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 16777–16782.
- [55] P. Nalbach, I. Pugliesi, H. Langhals, M. Thorwart, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 108, 218302-1–218302-5, doi:10.1103/PhysRevLett.108.218302.
- [56] A. J. Esterbauer, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2010**.
- [57] C. Dietl, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2013**.
- [58] L. H. Vogt Jr., J. G. Wirth, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 5402–5405.
- [59] K. Stock, C. Schrieffer, S. Lochbrunner, E. Riedle, *Chem. Phys.* **2008**, 349, 197–203.
- [60] P. Borowicz, A. Grabowska, R. Wortmann, W. Liptay, *J. Lumin.* **1992**, 52, 265–273.
- [61] P. Borowicz, A. Grabowska, A. Les, L. Kaczmarek, B. Zagrodzki, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 291, 351–359.
- [62] H. Bulska, *J. Lumin.* **1988**, 39, 293–299.
- [63] H. Langhals, S. Pust, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 4674–4681.
- [64] L. Kaczmarek, B. Zagrodzki, B. Kamiński, M. Pietrzak, W. Schilf, A. Les, *J. Mol. Struct.* **2000**, 553, 61–72.
- [65] L. Kaczmarek, P. Borowicz, A. Grabowska, *J. Photochem. Photobiol. A* **2001**, 138, 159–166.
- [66] C. Naumann, H. Langhals, *Synthesis* **1990**, 279–281.
- [67] C. Naumann, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **1990**.
- [68] L. B.-Å. Johansson, L. Persson, H. Langhals, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 4909–4911.
- [69] J. Sepiol, H. Bulska, A. Grabowska, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 140, 607–610.
- [70] M. Casalino, V. De Felice, N. Fraldi, A. Panunzi, F. Ruffo, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 5913–5920.
- [71] J. Hassan, C. Gozzi, M. Lemaire, *C. R. Acad. Sci., Ser. IIc* **2000**, 3, 517–521.

- [72] R. O. C. Norman, F. R. S. Clark, C. B. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1975**, 121–125.
- [73] T. A. Stephenson, S. M. Morehouse, A. R. Powell, J. P. Heffer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3632–3640.
- [74] A. Béchamp, *Ann. Chim. Phys.* **1854**, 42, 186–196.
- [75] H. G. O. Becker, W. Berger, G. Domschke und Autorenkollektiv, *Organikum* (22. vollst. überarb. u. aktualis. Aufl.), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [76] M. Tiecco, M. Tingoli, L. Testaferri, D. Chianelli, E. Wenkert, *Tetrahedron* **1986**, 42, 1475–1485.
- [77] L. Matthies, H. Laatsch, W. Pätzold, *Z. Mykol.* **1991**, 57, 273–280.
- [78] W. Z. Antkowiak, W. P. Gessner, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 21, 1931–1934.
- [79] J. S. Zambounis, Z. Hao, A. Iqbal, *Nature* **1997**, 388, 131–132.
- [80] C. J. H. Morton, R. Gilmour, D. M. Smith, P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin, E. J. MacLean, *Tetrahedron* **2002**, 58, 5547–5565.
- [81] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen – Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden* (3. Aufl. akt. u. überarb.), Elsevier GmbH, München, **2004**, 307–308.
- [82] V. Koch, S. Schnatterer, *Synthesis* **1990**, 497–498.
- [83] W. Kuhn, *Trans. Faraday Soc.* **1930**, 26, 293–308.
- [84] T. Förster, *Pure Appl. Chem.* **1962**, 4, 121–134.
- [85] M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, 11, 371–392.
- [86] a) A. S. Davydov, *Zhur. Exptl. i Theoret. Fiz.* **1948**, 18, 210–218; *Chem. Abstr.* **1949**, 43, 4575f; b) A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitations* (transl. H. Kasha and M. Opppenheimer Jr.), McGraw-Hill, New York, **1962**.
- [87] G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1936**, 49, 563.
- [88] E. Jelley, *Nature (London)* **1936**, 138, 1009–1010.
- [89] H. Langhals, R. Ismael, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1915–1917.
- [90] H. Langhals, C. Wagner, R. Ismael, *New. Journ. Chem.* **2001**, 25, 1047–1049.
- [91] H. Langhals, M. Speckbacher, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2481–2486.
- [92] H. Langhals, T. Schmid, M. Herman, M. Zwiener, A. Hofer, *Int. J. Environm. Engin. Sci. Technol. Res.* **2013**, 7, 124–132.
- [93] H. Langhals, T. Schmid, M. Herman, M. Zwiener, A. Hofer, *Ger. Offen.* DE 102012012772.3 (22.6.**2012**).
- [94] H. Langhals, D. Zgela, T. Schmid, M. Herman, M. Zwiener, *Ger. Offen.* DE 102012014982.4 (26.07.**2012**).
- [95] D. Zgela, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2015**.
- [96] D. Kolosov, V. Adamovich, P. Djurovich, M. E. Thompson, C. Adachi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9945–9954.
- [97] B. Ramachandram, G. Saroja, N. B. Sankaran, A. Samanta, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 11824–11832.
- [98] P. A. Panchenko, O. A. Fedorova, Y. V. Fedorov, *Russ. Chem. Rev.* **2014**, 83, 155–182.
- [99] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskop. Methoden i. d. org. Chemie* (7. überarb. Aufl.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York, **2005**.
- [100] A. M. M. El-Betany, N. B. McKeown, *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 808–810.

- [101] T. C. Barros, S. Brochsztain, V. G. Toscano, P. B. Filho, M. J. Politi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, 111, 97–104.
- [102] H. Langhals, H. Jaschke, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2815–2824.
- [103] H. Langhals, U. Ritter, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 3912–3915.
- [104] P. A. M. Braun, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2012**.
- [105] H. Langhals, W. Jona, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2110–2116.
- [106] H. Langhals, S. Saulich, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 5630–5643.
- [107] H. Langhals, T. Pust, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 3140–3145.
- [108] L. Flamigni, B. Ventura, A. Barbieri, H. Langhals, F. Wetzel, K. Fuchs, A. Walter, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 13406–13416.
- [109] A. M. Walter, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2011**.
- [110] M. T. Eberspächer, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2017**.
- [111] H. Langhals, S. Poxleitner, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 797–800.
- [112] A. P. Hofer, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2012**.
- [113] H. H. Hodgson, E. R. Ward, *J. Chem. Soc.* **1945**, 590–591.
- [114] S. Poxleitner, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2007**.
- [115] S. Christian, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2011**.
- [116] M. Rauscher, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2006**.
- [117] A. Peduto, B. Pagano, C. Petronzi, A. Massa, V. Esposito, A. Virgilio, F. Paduano, F. Trapasso, F. Fiorito, S. Florio, C. Giancola, A. Galeone, R. Filosa, *Bioorg. Med. Chem.* **2011**, 19, 6419–6429.
- [118] T. Sakamoto, C. Pac, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 94–98.
- [119] S. Kalinin, M. Speckbacher, H. Langhals, L. B.-Å. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 172–174.
- [120] K. U. Ritter, *Masterarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2013**.
- [121] O. Krotz, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2006**.
- [122] L. Kürti, B. Czako, *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*, Elsevier Academic Press, **2005**, 182–183.
- [123] M. Speckbacher, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2000**.
- [124] H. Langhals, H. Jaschke, H. Bastani-Oskoui, M. Speckbacher, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4313–4321.
- [125] U. Ritter, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2008**.
- [126] H. Langhals, O. Krotz, K. Polborn, P. Mayer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, 44, 2427–2428.
- [127] T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie* (4. Aufl.), B. G. Teubner Verlag/ GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2004**, 160–168.
- [128] A. Willmes, *Taschenbuch Chemische Substanzen* (2. vollst. überarb. u. erw. Aufl.), Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a. M., **2001**, 967.
- [129] H. Langhals, U. Ritter, *Ger. Offen.*, DE 102007061307.7, (19. Dezember, **2007**).
- [130] H. Y. Lin, J. A. Haegele, M. T. Disare, Q. Lin, Y. Aye, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 6232–6244.
- [131] S. Nag, L. Lehmann, G. Kettschau, M. Toth, T. Heinrich, A. Thiele, A. Varrone, C. Halldin, *Bioorg. & Med. Chem.* **2013**, 21, 6634–6641.

- [132] Y. Kim, D. George, A. M. Prior, K. Prasain, S. Hao, D. D. Le, D. H. Hua, K. O. Chang, *Eur. J. Med. Chem.* **2012**, 50, 311–318.
- [133] H. Langhals, *Betriebsanweisung (arbeitsplatz- und tätigkeitsbezogen) Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1997**.
- [134] G. Sugimori, T. Ohtsuka, M. Masui, *PCT Int. Appl.*, WO 2002040479 A1 20020523, **2002**.