

Neue funktionale Perylenfarbstoffe  
durch die Orientierung  
von Chromophoren



OSWALD KROTZ

2006



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

**Neue funktionale Perylenfarbstoffe  
durch die Orientierung  
von Chromophoren**

OSWALD KROTZ

aus

München

**2006**



## Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. Heinz Langhals betreut.

## Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 13. Oktober 2006



---

Oswald Krotz

Dissertation eingereicht am 13. Oktober 2006

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

Mündliche Prüfung am 14. Dezember 2006



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2003 bis September 2006 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Heinz Langhals.

Für die hervorragende fachliche Betreuung, das entgegengebrachte Vertrauen und das stete Engagement zur Publikation und Patentierung meiner Ergebnisse möchte ich Ihnen meinen besonderen Dank aussprechen. Die übertragene Verantwortung sowie die gewährten Freiheiten habe ich sehr zu schätzen gelernt.

Herrn Prof. Dr. Paul Knochel danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Meinen Arbeitskollegen danke ich herzlich für das sehr angenehme Arbeitsklima, die Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft sowie die interessanten fachlichen und nicht-fachlichen Diskussionen. Danke für zahlreiche spannende „Besprechungen“. Besonders bedanken möchte ich mich bei meinem Laborkollegen Maximilian Rauscher. Bei der Gestaltung des Laboralltags haben wir uns ideal ergänzt. Vielen Dank auch an Jörn Büttner, dessen engagierter und motivierter Hilfe ich mir jederzeit sicher sein konnte.

Ich danke meinen Praktikanten Tim Pust und Christof Högg, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Allen Mitarbeitern des Departments Chemie, die mir während meiner Promotion geholfen haben, sei an dieser Stelle gedankt: Den MitarbeiterInnen der Zentralen Analytik für die Aufnahme zahlreicher Spektren, den MitarbeiterInnen der Verwaltung und des Studentensekretariats für die Kooperation bei organisatorischen Angelegenheiten, sowie den Mitarbeitern der Forschungswerkstätten für die durchwegs sehr gute Arbeit.

Herrn Xaver Kästele und Frau Birgit Bischoff danke ich für Ihre Hilfe bei der Durchführung der optischen Spektroskopie.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Weissflog von der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und seinem Mitarbeiter Dr. Karsten Pelz danke ich für die interessante Kooperation und die freundliche Überlassung der Texturaufnahmen der kristallin-flüssigen Verbindungen.

Der größte Dank gebührt meinen Eltern Ossi und Christl Krotz, die mir durch ihre Unterstützung mein Studium und meine Promotion ermöglicht haben. Durch meinen Vater habe ich das Interesse zur Chemie entdeckt.

Meiner Verlobten Franziska Huber danke ich von ganzem Herzen für die entgegengebrachte Geduld und Unterstützung.

*Oswald Krotz*



*Wer aufhört, besser werden zu wollen,  
hat bereits aufgehört, gut zu sein.*

Unternehmensphilosophie BMW Group

FÜR MEINE ELTERN



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>I</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Stand der Technik . . . . .	3
1.1.1 Lösliche Perylenfarbstoffe . . . . .	3
1.1.2 Funktionale Perylenfarbstoffe . . . . .	5
1.1.3 Multichromophore Perylenfarbstoffe . . . . .	6
1.1.4 Chirale Perylenfarbstoffe . . . . .	7
1.2 Motivation . . . . .	8
1.3 Problemstellung . . . . .	9
<b>2 Theoretischer Teil</b>	<b>11</b>
2.1 Perylenfarbstoffe mit verzweigten Resten . . . . .	11
2.1.1 Synthese der Amine als Ausgangsverbindungen . . . . .	12
2.1.1.1 Synthese von 1-Isopropyl-2-methylpropylamin ( <b>7</b> ) . . . . .	12
2.1.1.2 Darstellung der homologen verzweigten Amine . . . . .	14
2.1.2 Untersuchung der Oximierungsreaktion mittels photometrischer Titration . . . . .	15
2.1.3 Synthese der Farbstoffe . . . . .	19
2.1.3.1 Symmetrisch substituierte Farbstoffe . . . . .	19
2.1.3.2 Unsymmetrisch substituierte Farbstoffe . . . . .	20
2.1.4 Besondere optische Eigenschaften von <b>20</b> . . . . .	21
2.1.4.1 Kristallstruktur von <b>20</b> . . . . .	21
2.1.4.2 Kühlung mit Licht . . . . .	24
2.2 Perylenfarbstoffe als Bausteine in Flüssigkristallanzeigen (LCD) . . . . .	29

2.2.1	Einführung . . . . .	29
2.2.2	An Mesogene gekoppelte Perylenfarbstoffe . . . . .	32
2.2.3	Lineare Bi- und Trichromophore . . . . .	35
2.2.3.1	Synthese von <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -[ <i>N''</i> -(1-hexylheptyl)- <i>N'''</i> -(2,3,5,6-tetramethylphenyl-4-yl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid]perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid ( <b>33</b> ) . . . . .	36
2.2.3.2	Darstellungsversuche eines linearen Trichromophors . . . . .	37
2.3	Chiroptische Spektroskopie bei Perylenfarbstoffen . . . . .	41
2.3.1	Chiroptische Methoden . . . . .	41
2.3.1.1	Überblick . . . . .	41
2.3.1.2	Excitonen-Chiralitäts-Methode . . . . .	45
2.3.1.3	Aufbau eines CD-Spektrometers . . . . .	48
2.3.2	Chirale Perylen- und Naphthalinfarbstoffe . . . . .	49
2.3.2.1	2-(1-Heptyloctyl)-9-(2-(2-(1-heptyloctyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d' e' f'</i> ])diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-9-yl)-cyclohexyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d' e' f'</i> ])diisochinolin-1,3,8,10-tetraon ( <b>36</b> ) . . . . .	49
2.3.2.2	2,7-Bis-(1-naphthalin-1-yl-ethyl)benzo[ <i>lmn</i> ][3,8]-phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon ( <b>45, 46</b> ) . . . . .	53
2.3.2.3	2-(1-Hexylheptyl)-9-{2'-[9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d' e' f'</i> ])diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-yl]-diphenyl-2-yl}anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d' e' f'</i> ]-diisochinolin-1,3,8,10-tetraon ( <b>47</b> ) . . . . .	58
2.4	Chirale bichromophore Silikone . . . . .	67
2.4.1	Synthese der Edukte . . . . .	67
2.4.2	Monomere Silikone . . . . .	68
2.4.2.1	Darstellung . . . . .	68
2.4.2.2	Besondere optische Eigenschaften . . . . .	69
2.4.3	Polymere Silikone . . . . .	73
2.5	Rheologische Untersuchungen an Perylenfarbstoffen . . . . .	77
2.5.1	Inverse Gelpermeationschromatographie . . . . .	77
2.5.2	Viskositätsmessungen von Farbstofflösungen . . . . .	87

---

<b>3 Zusammenfassung</b>	<b>93</b>
<b>4 Experimenteller Teil</b>	<b>97</b>
4.1 Allgemeines . . . . .	97
4.1.1 Arbeitstechnik . . . . .	97
4.1.2 Reinigungsmethoden . . . . .	97
4.1.3 Analytik . . . . .	99
4.1.4 Reagenzien, Lösungsmittel . . . . .	102
4.2 Perylenfarbstoffe mit verzweigten Resten . . . . .	103
4.2.1 Synthesen der Ausgangssubstanzen . . . . .	103
4.2.1.1 2,4-Dimethylpentan-3-onoxim ( <b>6</b> ) . . . . .	103
4.2.1.2 1-Isopropyl-2-methylpropylamin ( <b>7</b> ) . . . . .	103
4.2.1.3 Direkte Synthese von 1-Isopropyl-2-methylpropylamin ( <b>7</b> ) aus <b>5</b> . . . . .	104
4.2.1.4 3,5-Diethylheptan-4-on ( <b>9</b> ) . . . . .	105
4.2.1.5 3,5-Diethylheptan-4-onoxim ( <b>10</b> ) . . . . .	106
4.2.1.6 2-Ethyl-1-(1-ethylpropyl)butylamin ( <b>11</b> ) . . . . .	107
4.2.1.7 2-Propylpentanoylchlorid ( <b>12</b> ) . . . . .	107
4.2.1.8 4,6-Dipropylnonan-5-on ( <b>14</b> ) . . . . .	108
4.2.1.9 4,6-Dipropylnonan-5-onoxim ( <b>15</b> ) (Methode 1) . . . . .	109
4.2.1.10 4,6-Dipropylnonan-5-onoxim ( <b>15</b> ) (Methode 2) . . . . .	110
4.2.1.11 4,6-Dipropylnonan-5-onoxim ( <b>15</b> ) (Methode 3) . . . . .	111
4.2.1.12 2-Propyl-1-(1-propylbutyl)pentylamin ( <b>16</b> ) . . . . .	111
4.2.2 Photometrische Titration . . . . .	112
4.2.2.1 Kalibrierung . . . . .	112
4.2.2.2 Bestimmung einer unbekannt Probe . . . . .	112
4.2.3 Synthesen der Farbstoffe . . . . .	113
4.2.3.1 <i>N,N'</i> -Bis-(1-isopropyl-2-methylpropyl)perylen- 3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid ( <b>20</b> ) . . . . .	113
4.2.3.2 <i>N,N'</i> -Bis-[2-ethyl-1-(1-ethylpropyl)butyl]perylen- 3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid ( <b>21</b> ) . . . . .	114

4.2.3.3	<i>N,N'</i> -Bis-[2-propyl-1-(1-propylbutyl)pentyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid ( <b>22</b> ) . . . . .	115
4.2.3.4	<i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -(1-isopropyl-2-methylpropyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid ( <b>23</b> ) . . . . .	115
4.2.3.5	<i>N</i> -[2-Ethyl-1-(1-ethylpropyl)butyl]- <i>N'</i> -(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid ( <b>24</b> ) . . . . .	117
4.2.3.6	<i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -[2-propyl-1-(1-propylbutyl)pentyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid ( <b>25</b> ) . . . . .	118
4.3	Perylenfarbstoffe für Flüssigkristallanzeigen . . . . .	119
4.3.1	Kopplung von Mesogenen an Perylenfarbstoffe . . . . .	119
4.3.1.1	4-Decyloxybenzoesäure-4'-{4-{6-[9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-3,8,9,10-tetrahydro-1H-anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-2-yl]hexyloxy}-benzoyloxy}biphenyl-4-yl-ester ( <b>28</b> ) . . . . .	119
4.3.1.2	4-Octyloxybenzoesäure-4'-{11-[9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-3,8,9,10-tetrahydro-1H-anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-2-yl]undecyloxy}-biphenyl-4-yl-ester ( <b>30</b> ) . . . . .	120
4.3.2	Synthesen von linearen, bi- und trichromophoren Perylenfarbstoffen . . . . .	122
4.3.2.1	<i>N</i> -(4-Formylamino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-formamid ( <b>32</b> ) . . . . .	122
4.3.2.2	<i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -[ <i>N''</i> -(1-hexylheptyl)- <i>N'''</i> -(2,3,5,6-tetramethylphenyl-4-yl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid ( <b>33</b> ) . . . . .	122
4.3.2.3	<i>N</i> -(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)- <i>N'</i> -(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid ( <b>34</b> ) . . . . .	124

4.3.2.4	Darstellungsversuch von $N$ -(1-Hexylheptyl)- $N'$ -{ $N''$ -(2,3,5,6-tetramethylphenyl-4-yl)- $N'''$ -[ $N''''$ -(2,3,5,6-tetramethylphenyl-4-yl)- $N''''$ -(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid}perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid ( <b>35</b> ) (Methode 1) . . . . .	125
4.3.2.5	Darstellungsversuch von $N$ -(1-Hexylheptyl)- $N'$ -{ $N''$ -(2,3,5,6-tetramethylphenyl-4-yl)- $N'''$ -[ $N''''$ -(2,3,5,6-tetramethylphenyl-4-yl)- $N''''$ -(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid}perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid ( <b>35</b> ) (Methode 2) . . . . .	126
4.3.2.6	Darstellungsversuch von $N$ -(1-Hexylheptyl)- $N'$ -{ $N''$ -(2,3,5,6-tetramethylphenyl-4-yl)- $N'''$ -[ $N''''$ -(2,3,5,6-tetramethylphenyl-4-yl)- $N''''$ -(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid}perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid ( <b>35</b> ) (Methode 3) . . . . .	126
4.4	Chirale Perylen- und Naphthalinfarbstoffe . . . . .	127
4.4.1	2,7-Bis-(( $R$ )-1-naphthalin-1-yl-ethyl)benzo[ $lmn$ ][3,8]-phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon ( <b>45</b> ) . . . . .	127
4.4.2	2,7-Bis-(( $S$ )-1-naphthalin-1-yl-ethyl)benzo[ $lmn$ ][3,8]-phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon ( <b>46</b> ) . . . . .	128
4.4.3	2-(1-Hexylheptyl)-9-{2'-[9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- $def$ ;6,5,10- $d'e'f'$ ]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-yl]diphenyl-2-yl}anthra[2,1,9- $def$ ;6,5,10- $d'e'f'$ ]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon ( <b>47</b> ) . . . . .	129
4.5	Darstellung von Silikon-Perylenfarbstoffen . . . . .	131
4.5.1	Darstellung der chiralen Perylenfarbstoffe als Ausgangsverbindungen . . . . .	131
4.5.1.1	2-(2,3-Dihydroxypropyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- $def$ ;6,5,10- $d'e'f'$ ]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon ( <b>48</b> ) . . . . .	131

4.5.1.2	2-(( <i>R</i> )-2,3-Dihydroxypropyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra- [2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d' e' f'</i> ]diisochinolin-1,3,8,10- tetraon ( <b>49</b> ) . . . . .	132
4.5.1.3	2-(( <i>S</i> )-2,3-Dihydroxypropyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra- [2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d' e' f'</i> ]diisochinolin-1,3,8,10- tetraon ( <b>50</b> ) . . . . .	133
4.5.2	Synthesen der monomeren Silikon-Farbstoffe . . . . .	135
4.5.2.1	2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[2-(1,1,3,3-tetramethyl-3-{2-[4- (9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d' e' f'</i> ]- diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-ylmethyl)- [1,3]dioxolan-2-yl]ethyl}disiloxanyl)ethyl]- [1,3]dioxolan-4-ylmethyl}anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d' e' f'</i> ]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon ( <b>52</b> ) . . . . .	135
4.5.2.2	2-(1-Hexylheptyl)-9-{(4 <i>R</i> )-2-[2-(1,1,3,3-tetramethyl- 3-{2-[(4 <i>R</i> )-4-(9-(1-hexylheptyl)anthra-[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d' e' f'</i> ]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2- ylmethyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]ethyl}disiloxanyl)ethyl]- [1,3]dioxolan-4-ylmethyl}anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d' e' f'</i> ]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon ( <b>53</b> ) . . . . .	136
4.5.2.3	2-(1-Hexylheptyl)-9-{(4 <i>S</i> )-2-[2-(1,1,3,3-tetramethyl-3- {2-[(4 <i>S</i> )-4-(9-(1-hexylheptyl)anthra-[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d' e' f'</i> ]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2- ylmethyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]ethyl}disiloxanyl)ethyl]- [1,3]dioxolan-4-ylmethyl}anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d' e' f'</i> ]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon ( <b>54</b> ) . . . . .	137
4.5.3	Synthesen der polymeren Silikon-Farbstoffe . . . . .	139
4.5.3.1	2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[2-(3-{2-[4-(9-(1-hexylheptyl)- anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d' e' f'</i> ]diisochinolin-1,3,8,10- tetraon-2-ylmethyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]ethyl}poly- dimethylsiloxanyl)ethyl]-[1,3]dioxolan-4-ylmethyl}- anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d' e' f'</i> ]diisochinolin- 1,3,8,10-tetraon ( <b>56</b> ) . . . . .	139



---

4.5.3.2	2-(1-Hexylheptyl)-9-{(4 <i>R</i> )-2-[2-(3-{2-[(4 <i>R</i> )-4-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-ylmethyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]ethyl}polydimethylsiloxanyl)ethyl]-[1,3]dioxolan-4-ylmethyl}anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon ( <b>57</b> ) . . . . .	140
4.5.3.3	2-(1-Hexylheptyl)-9-{(4 <i>S</i> )-2-[2-(3-{2-[(4 <i>S</i> )-4-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-ylmethyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]ethyl}polydimethylsiloxanyl)ethyl]-[1,3]dioxolan-4-ylmethyl}anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i> ]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon ( <b>58</b> ) . . . . .	140
4.6	Rheologische Untersuchungen an Perylenfarbstoffen . . . . .	141
4.6.1	Experimentelle Daten der GPC-Messungen . . . . .	141
4.6.2	Viskositätsmessungen . . . . .	145
<b>A</b>	<b>Kristallstrukturdaten</b>	<b>147</b>
<b>B</b>	<b>Texturaufnahmen der flüssigkristallinen Farbstoffe</b>	<b>159</b>
<b>C</b>	<b>Nummerierte Verbindungen</b>	<b>163</b>
<b>D</b>	<b>Reagenzien</b>	<b>177</b>
<b>E</b>	<b>Einheiten und Abkürzungen</b>	<b>179</b>
<b>F</b>	<b>Lebenslauf</b>	<b>181</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>185</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>189</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>191</b>
	<b>Index</b>	<b>199</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

Farbstoffe faszinieren seit jeher die Menschheit. Beherrschten doch bereits die Ägypter vor mehr als 4000 Jahren die Kunst der Indigo-Färbung durch Verküpfung. Die Phönizier färbten mit antikem Purpur (Dibromindigo). In Korinth und Ägypten fand man über 2000 Jahre alte Türkischrot-(Alizarin-)Färbungen. Farbstoffe des klassischen Altertums waren z.B. Kermes oder Lackmus. Während des Mittelalters war Cochenille ein weit verbreiteter Farbstoff und wurde noch bis in die Mitte des 19. Jahrhunderts häufig verwendet. Heute sind die Naturfarbstoffe fast vollständig durch synthetische Farbstoffe verdrängt worden. Als erster synthetisch hergestellter Farbstoff gilt die Pikrinsäure (*Woulfe*, 1771). Nach der Bereitstellung der ersten wissenschaftlichen Grundlagen für die Farbstoffindustrie durch *Runge* (1834) reihten sich die Entwicklungen vieler auch heute noch verwendeter Farbstoffe in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts aneinander. In dieser Zeit erlangte auch die deutsche Farbstoffindustrie eine Vormachtstellung, verbunden mit der Entstehung der wichtigsten Farbstofffabriken wie *Bayer*, *Hoechst*, *BASF* oder *Agfa*.<sup>[1]</sup>

Wenn im Alltag häufig unpräzise von *Farbe* gesprochen wird, so gibt es in der Farbstoffchemie doch präzisere Definitionen. Unter der Bezeichnung *Farbmittel* werden alle Stoffe eingeordnet, die in der Lage sind, einen Farbeindruck zu erzeugen. Eine Unterteilung in zwei Untergruppen ist möglich; zum einen in *Farbstoffe* (engl. „dyes“) und zum anderen in *Pigmente* (engl. „pigments“). „Das physikalische Charakteristikum der Löslichkeit ist entscheidend für diese Einteilung. Pigmente sind in ihrem Anwendungsmedium praktisch unlöslich, d.h. sie liegen ‚partikulär‘ in Form von Kri-

stalliten vor. Farbstoffe dagegen sind idealerweise im Anwendungsmedium gelöst, liegen also in ‚molekulardisperser‘ Form vor. Auch im Blick auf die optischen Eigenschaften besteht ein entscheidender Unterschied: Während bei Farbstoffen letztlich das einzelne Molekül die Lichtabsorption und damit die Farbe bestimmt, entscheidet bei Pigmenten die Kristallstruktur über die optischen Eigenschaften mit.“<sup>[2]</sup>

Die Hauptanwendung von Farbstoffen ist heute nach wie vor im ästhetischen Bereich zu sehen, also im Bereich der Textilienfärbung, Lacke (Automobilindustrie), Druckverfahren, Kosmetik oder Lebensmittelfärbung. Die Forschung hat ihren Schwerpunkt allerdings in der Zwischenzeit verlagert. Während für die oben genannten Anwendungen überwiegend lange bekannte Farbstoffe eingesetzt werden, zielt die aktuelle Forschung seit einiger Zeit auf sogenannte *funktionale Farbstoffe* ab. Unter diesem Begriff versteht man Materialien, die keinen ästhetischen Zweck verfolgen; vielmehr sind dies Farbstoffe, die zumeist technischen Anwendungen vorbehalten sind. Hierunter fallen z.B. Anwendungen von Farbstoffen im Bereich der Energieumwandlung, zur Datenspeicherung oder für Sicherheitsmarkierungen.

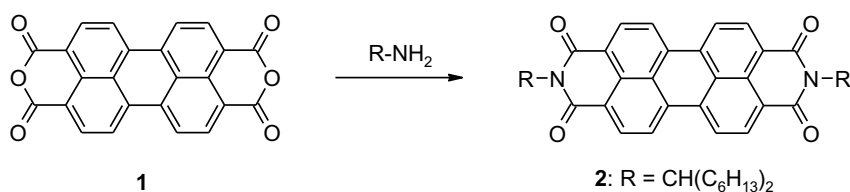
Wie kürzlich eine Präsentation von aktuellen Forschungsergebnissen der Universität München im Rahmen der ACHEMA 2006 in Frankfurt zeigen konnte, ist das Interesse der Forschung, aber auch der Industrie, an solchen „High-Tech-Farbstoffen“ ungebrochen; es ist sogar ein Anstieg zu verzeichnen, der weitere Anstrengungen auf dem Gebiet der funktionalen Farbstoffchemie motivieren sollte.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen die Perylenfarbstoffe als eine Farbstoffklasse, die sehr vielfältige Möglichkeiten zur Entwicklung von funktionalen Farbstoffen bietet, obgleich auch Farbstoffe anderer Klassen dazu im Stande sein mögen. Der folgende Abschnitt gibt daher einen kurzen Überblick über interessante Meilensteine in der Entwicklung der Perylene vom Pigment über den Farbstoff bis hin zu gezielt funktionalisierten Farbstoffen.

## 1.1 Stand der Technik

### 1.1.1 Lösliche Perylenfarbstoffe

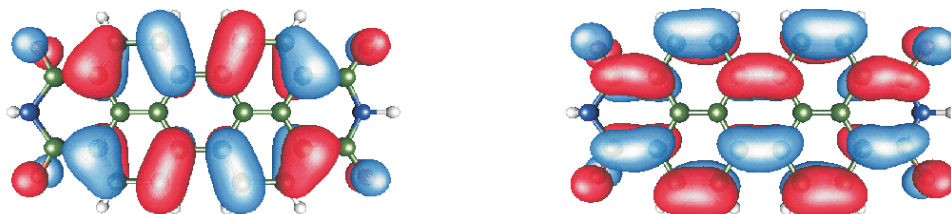
Perylenfarbstoffe wurden erstmals 1913 von *Kardos*<sup>[3]</sup> entdeckt und wurden mangels Löslichkeit lange Zeit als Küpenfarbstoffe für Textilien eingesetzt. Erst 1959 entdeckten *Geissler* und *Remy* das Potenzial als Fluoreszenzfarbstoffe.<sup>[4]</sup> Ausgangsmaterial für alle fluoreszierenden Perylenfarbstoffe bildet Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**), das als Pigment selbst nicht fluoresziert. Es ist leicht über einen technischen Prozess aus Azenaphthen zugänglich.<sup>[5]</sup> Über eine Umsetzung von **1** mit einem primären Amin erhält man gemäß Abbildung 1.1 Perylenbisimide.



**Abbildung 1.1:** Synthese von Perylenbisimiden.

Diese zeichnen sich durch besondere Eigenschaften aus, wie ihre hohe chemische Beständigkeit, thermische Stabilität und Lichtehtheit.<sup>[6]</sup> Da auch Perylenbisimide zur Aggregation und damit Fluoreszenzlöschung neigen, ist es notwendig, löslichkeitssteigernde Gruppen einzuführen. Dies ist ohne Rücksicht auf die Farbigkeit an den Positionen R möglich. So konnte beispielsweise eine erhebliche Löslichkeitssteigerung durch das Einführen von 2,5-Di-*tert*-butylphenyl-Substituenten an den Stickstoff-Atomen des Bisimids erreicht werden.<sup>[7,8]</sup> Auch mit rein aliphatischen Substituenten kann eine Steigerung der Löslichkeit erzielt werden, und es wurde gefunden, dass diese deutlich ausgeprägter ist, als bei aromatischen Substituenten.<sup>[9,10]</sup> Der Einsatz von unverzweigten Alkylgruppen zeigt dabei nur einen schwachen Effekt, auch verschiedene cyclische Alkylgruppen bewirken als Substituenten nur eine kleine Erhöhung der Löslichkeit. Die mit Abstand am deutlichsten ausgeprägte Löslichkeitserhöhung kann durch den Einsatz von langkettigen *sec*-Alkylgruppen erzielt werden. Hierbei sind gleichlange Kettensegmente zu bevorzugen, weil dann an den Substituenten kein stereogenes Zentrum vorliegt und als Folge dessen bei der Synthese und Reinigung der Farbstoffe keine Diastereomerenpaare auftreten können.

Die Architektur der Perylenfarbstoffe hat interessante Auswirkungen auf die Absorptionsspektren. Wie quantenchemische Berechnungen zeigen,<sup>[11]</sup> liegen sowohl im HOMO als auch im LUMO an den Stickstoff-Atomen Knotenebenen vor (siehe Abbildung 1.2).<sup>[\*]</sup>



**Abbildung 1.2:** Berechnete Molekülorbitale des Perylen-Chromophors. Links: HOMO ( $\pi_0$ ,  $a_u$ ), rechts: LUMO ( $\pi_0^*$ ,  $b_g$ ).

Dies hat zur Folge, dass die *N*-Substituenten elektronisch vom Chromophor entkoppelt sind und dieser somit ein einfaches Modell für das „Elektron im Kasten“ darstellt. Bei Perylenfarbstoffen können also unabhängig voneinander verschiedene Parameter variiert werden, was interessante Möglichkeiten zum Maßschneidern von Farbstoffen ermöglicht: Durch Substitutionen am aromatischen Kern lässt sich der Chromophor und damit die Absorption des Farbstoffs verändern, wohingegen davon völlig unbenommen eine Variation der Substituenten an den Stickstoff-Atomen physikalische Parameter wie Löslichkeit oder Kristallisationsvermögen verändern kann.

*N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**2**) ist ein herausragender Vertreter der Klasse der leichtlöslichen Perylenfarbstoffe. Er besticht durch eine Fluoreszenzquantenausbeute von nahezu 100 %. Nicht nur deshalb, sondern auch wegen der bereits weiter oben angesprochenen Lichtehtheit und Stabilität eignet er sich hervorragend zur Kalibration von Absorptions- und Fluoreszenzspektrometern und wird nicht zuletzt auch in dieser Arbeit als Standard für die Messung der Fluoreszenzquantenausbeuten eingesetzt. Tabelle 1.1 enthält die spektroskopischen Eigenschaften<sup>[6]</sup> von **2**.

<sup>[\*]</sup>An dieser Stelle sei Frau Prof. Dr. Regina de Vivie-Riedle vom Department Chemie der LMU München für die Berechnung der Abbildung gedankt.

**Tabelle 1.1:** Spektroskopische Eigenschaften von **2**.

Absorption $\lambda_{\max}/\text{nm}$	526.4	Fluoreszenz $\lambda_{\max}/\text{nm}$	534.5
$\varepsilon/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	88 000	$\Phi^{[a]}$	$\approx 100\%$
Oszillatorstärke <sup>[b]</sup> $f$	0.627	$S_1$ -Lebenszeit $\tau/\text{ns}$	3.95
Übergangsdipolmoment $\mu/\text{D}$	8.37	$T_1$ -Energie <sup>[c]</sup> /kcal mol <sup>-1</sup>	27.5

<sup>[a]</sup>Fluoreszenzquantenausbeute

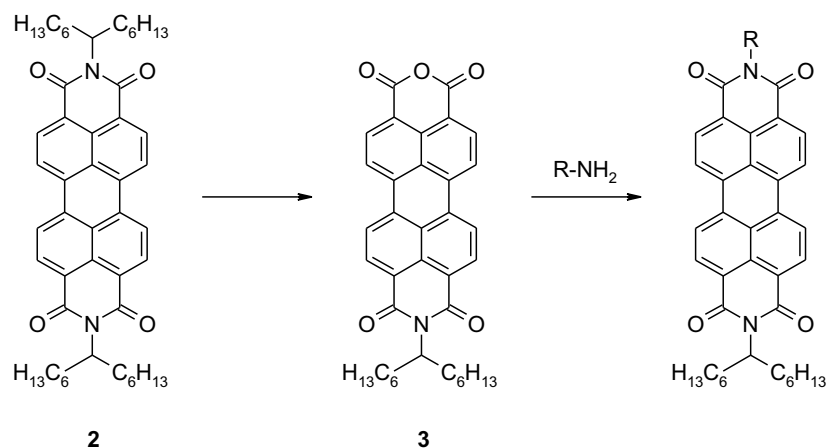
<sup>[b]</sup>400–600 nm

<sup>[c]</sup>1040 nm,  $\tau = 100 \mu\text{s}$

### 1.1.2 Funktionale Perylenfarbstoffe

Wie bereits eingangs erwähnt, kann die Peripherie eines Perylenfarbstoffs ohne große Auswirkung auf den Absorptionsbereich nahezu beliebig variiert werden. Durch die Einführung verschiedener Ankergruppen eröffnet sich die Möglichkeit, Perylenfarbstoffe mittels kovalenter Bindung an ein Substrat zu knüpfen und somit zu markieren. Selbstverständlich ist auch bei solchen Anwendungen eine ausreichende Löslichkeit zu gewährleisten, und daher ist es von Vorteil, nur einen *N*-Terminus des Farbstoffs mit einer Ankergruppe zu versehen und am anderen eine löslichkeitsfördernde Gruppe anzubringen. Für die Synthese solcher unsymmetrisch substituierter Perylenfarbstoffe haben sich zwei Varianten etabliert. Die Variante nach *Tröster*<sup>[12]</sup> eignet sich ausgehend von **1** zum Einbau von wasserlöslichen Aminen. Eine zweite Variante<sup>[13]</sup> liefert unsymmetrisch substituierte Farbstoffe durch partielle Verseifung von **2** zu **3**. Dieses kann durch Kondensation mit einem primären Amin beliebig weiter funktionalisiert werden (siehe Abbildung 1.3).

Bislang konnten verschiedene funktionale Perylenfarbstoffe durch die Einführung von Ankergruppen erfolgreich dargestellt werden. Als Beispiele zu nennen sind die Anwendung der Farbstoffe zur Markierung von Liposomen<sup>[5]</sup> oder Aldehyden.<sup>[14]</sup> Darüber hinaus gelang es, Farbstoffe mit polymerisierbaren Endgruppen zu synthetisieren und damit Polymerketten über eine kovalente Bindung mit einem Farbstoffmolekül zu markieren.<sup>[15, 16]</sup>



**Abbildung 1.3:** Synthese unsymmetrisch substituierter Perylenfarbstoffe.

### 1.1.3 Multichromophore Perylenfarbstoffe

Die kovalente Verknüpfung mehrerer Chromophore eröffnet neue interessante Variationen. Da die Chromophore weiterhin voneinander elektronisch entkoppelt sind und somit nicht miteinander in Konjugation treten können, ist meist keine große Farbverschiebung zu beobachten. Bemerkenswert ist jedoch die intramolekulare Wechselwirkung der Chromophore, die von der räumlichen Orientierung abhängt. Dies schlägt sich im Betrag des molaren Absorptionskoeffizienten nieder, der je nach Anordnung der Chromophore größer oder kleiner als erwartet sein kann.

Wenn man das delokalisierte  $\pi$ -System eines Chromophors als schwingenden Dipol betrachtet, so liegt der Vergleich mit Radiofrequenz-Antennen nahe. Verschiedene aus der Antennentechnik bekannte Strukturen dienten als Modell für die Synthese von multichromophoren Perylenfarbstoffen. Hierbei konnten sowohl lineare als auch gewinkelte sowie sternförmig angeordnete Multichromophore synthetisiert werden. All diese Verbindungen zeigen abhängig von ihrer Geometrie intramolekulare Wechselwirkungen, die bis hin zur Energieübertragung zwischen einzelnen Chromophoren reichen können.<sup>[6,17–23]</sup> Abbildung 1.4 zeigt zwei Beispiele von multichromophoren Farbstoffen, bei denen, hervorgerufen durch eine günstige Anordnung der Chromophore zueinander, durch Resonanz eine Verstärkung des molaren Extinktionskoeffizienten beobachtet werden kann.



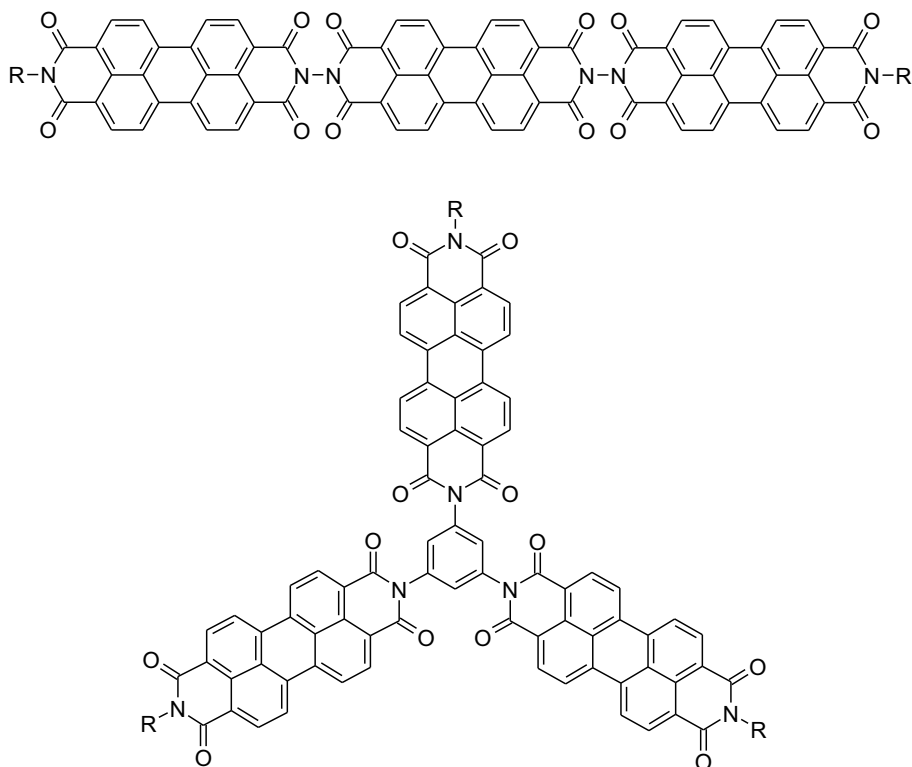
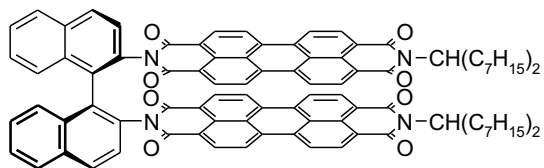


Abbildung 1.4: Trichromophore Perylenfarbstoffe: linear und sternförmig.

### 1.1.4 Chirale Perylenfarbstoffe

Chirale Farbstoffstrukturen spielen in der Natur eine wichtige Rolle. Das sog. „*Special Pair*“ (*SP*), das eine Teilstruktur des für die Photosynthese verantwortlichen Reaktionszentrums darstellt, besteht aus zwei zueinander chiral angeordneten Chromophoren. Für die Untersuchung der Abläufe in derartig komplexen Strukturen sind Modellsubstanzen hilfreich, daher wurde unter Einsatz eines chiralen Linkers der bichromophore Perylenfarbstoff **4** synthetisiert, der eine ähnliche molekulare Geometrie aufweist wie das *SP* (siehe Abbildung 1.5). Durch die chirale Anordnung der Chromophore entwickeln diese Farbstoffe meist einen starken Circular dichroismus, dessen Auswertung sich hervorragend zur Bestimmung von intramolekularen Wechselwirkungen eignet.<sup>[21]</sup>



**Abbildung 1.5:** Chiraler bichromophorer Farbstoff **4** als Modells substanz für das „Special Pair“.

## 1.2 Motivation

Im Rahmen dieser Arbeit sollen aufbauend auf den vorangegangenen vorgestellten Konzepten zum einen neue Perylenfarbstoffe synthetisiert werden. Zum anderen sollen bei bereits bekannten Farbstoffen mit Hilfe von optimierten Analysemethoden die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Farbstoffe genauer charakterisiert werden. Ziel der Arbeit ist die Entwicklung von Systemen, die als Prototypen fungieren können, d.h. Hochleistungsfarbstoffe, die das Potential haben, aufgrund ihrer besonderen optischen Eigenschaften in industriellen Produkten eingesetzt werden zu können. Mögliche Anwendungen solcher Farbstoffe sind der Einsatz in optischen Datenspeichern wie CD oder DVD, die Verwendung in OLEDs (organische Leuchtdioden) oder in photovoltaischen Anlagen, als Druckfarben oder für Sicherheitsmarkierungen.<sup>[24]</sup> Zu diesen Zwecken wird der Schwerpunkt in dieser Arbeit auf Modifizierungen an den *N*-Termini der Farbstoffe gesetzt und der Farbstoffkern selbst unverändert gelassen. Die Einführung voluminöser Reste oder Ankergruppen bzw. bifunktionaler Substituenten, welche eine Kopplung zweier Chromophore ermöglichen, lassen interessante optische Eigenschaften bei den Produkten erwarten.

## 1.3 Problemstellung

Die nachfolgende Aufzählung fasst die primären präparativen und analytischen Zielsetzungen dieser Dissertation zusammen:

1. Darstellung von primären Aminen mit Verzweigungen in  $\beta$ - und  $\beta'$ -Position als Synthesebausteine für Perylenfarbstoffe mit voluminösen Resten.
2. Synthese von Perylenfarbstoffen mit verzweigten Endgruppen und Untersuchung ihrer optischen Eigenschaften.
3. Kopplung von Perylenfarbstoffen an mesogene Bausteine zur Anwendung der Produkte in der LCD-Technologie.
4. Aufbau von linearen bi- und trichromophoren Systemen als Polarisatoren in LCD-Prototypen.
5. Untersuchung von chiralen Perylenfarbstoffen mittels chiroptischer Spektroskopie.
6. Aufbau neuer chiraler Homo- und Heterobichromophore auf Perylen- und Naphthalinbasis zur Untersuchung der Excitonenwechselwirkungen an chiralen Systemen.
7. Darstellung von monomeren und polymeren Silikon-Perylenfarbstoffen und Untersuchung ihrer optischen Eigenschaften.
8. Rheologische Untersuchungen an Farbstofflösungen zur Bestimmung des Zusammenhangs zwischen Farbstoffrest und Molekülgestalt mithilfe von inverser Gelpermeationschromatographie und der Bestimmung der Viskosität.



# Kapitel 2

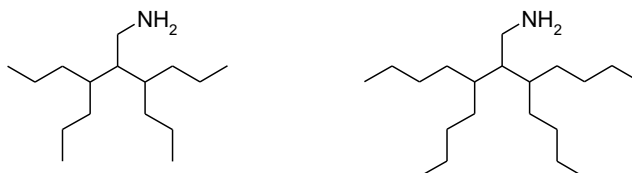
## Theoretischer Teil

### 2.1 Perylenfarbstoffe mit verzweigten Resten

Gängige Perylenfarbstoffe mit langkettigen *sec*-Alkylresten wie **2** zeigen eine ausgebildete Fluoreszenz nur in stark verdünnter Lösung. In konzentrierter Lösung und auch im Festkörper findet durch die starke Aggregationstendenz der planaren Chromophore eine Fluoreszenzlöschung statt. Dieser Aggregation kann durch den Einsatz von sterisch anspruchsvollen Substituenten entgegengewirkt werden, welche in der Lage sind, die Chromophore auf Distanz zu halten und so die Fluoreszenz ermöglichen. Es wurde gefunden, dass sich mehrfach verzweigte Alkylgruppen wegen ihrer großen Raumerfüllung dazu besonders eignen.

Durch die Alkylierung von Acetonitril mit langkettigen *sec*-Alkylhalogeniden und anschließende Reduktion konnten primäre Amine mit Verzweigungen in  $\gamma$ - und  $\gamma'$ -Position erhalten werden (siehe Abbildung 2.1). Farbstoffe, die diese Gruppen tragen, zeigen eine starke Fluoreszenz sowohl in konzentrierter Lösung als auch im Festkörper.<sup>[25]</sup> Probleme bereitet jedoch die Synthese der verzweigten Amine, die in sehr schlechten Ausbeuten abläuft. Ein neues Konzept besteht darin, primäre Amine mit Verzweigungen in  $\beta$ - und  $\beta'$ -Positionen zu verwenden und deren präparative Zugänglichkeit zu prüfen. Wie auch bei den zuvor erwähnten Aminen der Fall, wird darauf geachtet, dass alle Verzweigungen gleich lang sind, um achirale Substanzen zu erhalten. Dies ist für die spätere Synthese der Farbstoffe wichtig, da der Einsatz

von chiralen Aminen unter Umständen zu schwierig zu trennenden Diastereomerenpaaren führen kann. Abbildung 2.2 zeigt die allgemeine Struktur der verzweigten Amine.



**Abbildung 2.1:** Primäre Amine mit Verzweigungen in  $\gamma$ - und  $\gamma'$ -Position.

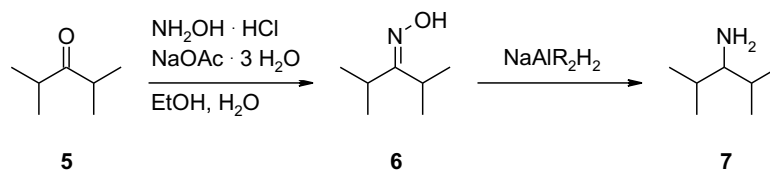


**Abbildung 2.2:** Allgemeine Struktur von Aminen mit Verzweigungen in  $\beta$ - und  $\beta'$ -Position.

## 2.1.1 Synthese der Amine als Ausgangsverbindungen

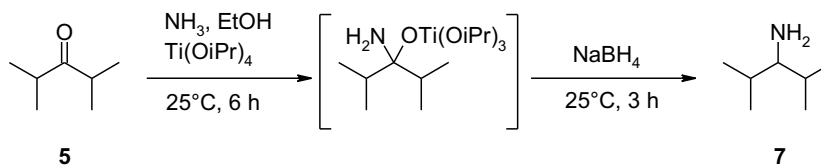
### 2.1.1.1 Synthese von 1-Isopropyl-2-methylpropylamin (7)

Die Darstellung des Amins mit der kürzestkettigen Verzweigung erfolgt gemäß Abbildung 2.3 ausgehend von 2,4-Dimethylpentan-3-on (5). Durch Umsetzung mit Hydroxylammoniumchlorid kann dieses in das Ketoxim überführt werden. Hierbei konnte gefunden werden, dass im Falle eines verzweigten Substrats als Base für die Oximierungsreaktion Natriumacetat<sup>[26]</sup> geeigneter ist, als das in vielen Fällen zur Oximierung verwendete 3-Picolin.<sup>[27]</sup> Der Verlauf der Oximierungsreaktion wird in Abschnitt 2.1.2 näher untersucht. Die Reduktion des Oxims erfolgt mit einem komplexen Natriumaluminiumhydrid, allerdings in schlechten Ausbeuten. Da das entstehende Amin einen ähnlichen Siedepunkt besitzt, wie der als Nebenprodukt aus dem Reduktionsmittel entstehende Alkohol, kann das Produkt nicht destillativ gereinigt werden. Dieses Problem kann jedoch umgangen werden, indem mit rauchender Salzsäure das Hydrochlorid ausgefällt wird. Dieses ist kristallin und kann durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt werden.



**Abbildung 2.3:** Darstellung von **7**, Variante 1.

Abbildung 2.4 zeigt einen alternativen Syntheseweg für **7**. Hier kann das Amin Übergangsmetallkatalysiert in nur einem Schritt durch reduktive Aminierung erhalten werden. In Lit. [28] wird dies für eine ganze Reihe von Ketonen erfolgreich mit hohen Ausbeuten vorgestellt. Nach mehreren Syntheserversuchen konnte die Ausbeute mit dieser Variante für **7** aber nicht über 24 % gesteigert werden. Möglicherweise ist die sterische Abschirmung des Reaktionszentrums durch die verzweigten Alkylreste zu hoch. Darüber hinaus muss auch bei dieser Synthese das Produkt abschließend als Hydrochlorid gefällt werden, weil die bei der Reaktion anwesenden Lösungsmittel eine spätere Destillation des leichtflüchtigenamins stören, da sie mit dem Produkt azeotrope Gemische bilden.



**Abbildung 2.4:** Alternative Synthese für **7**, Variante 2.

In Tabelle 2.1 sind die beiden Darstellungsvarianten nocheinmal gegenübergestellt. Auffallend sind die um Faktor vier höheren Kosten der Variante 2. Diese werden durch die höhere Ausbeute, die in etwa um Faktor drei die der Variante 1 überwiegt, nicht ganz ausgeglichen. Auch beim zeitlichen Aufwand kann keine der beiden Methoden einen Vorteil erringen. Variante 2 ist zwar von der reinen Synthesezeit kürzer, erfordert aber einen wesentlich höheren Arbeitsaufwand, da permanent unter Schutzgas gearbeitet werden muss, wohingegen dies bei Variante 1 nur bei der zweiten Stufe nötig ist. Erstaunlich bleibt jedoch, dass die in der Literatur für Variante 2 angegebenen Ausbeuten auch in mehreren Anläufen bei weitem nicht erreicht werden konnten. Dies mag u.A. daran liegen, dass dort die Ausbeute mittels GC be-

**Tabelle 2.1:** Vergleich der Darstellungsvarianten von **7**.

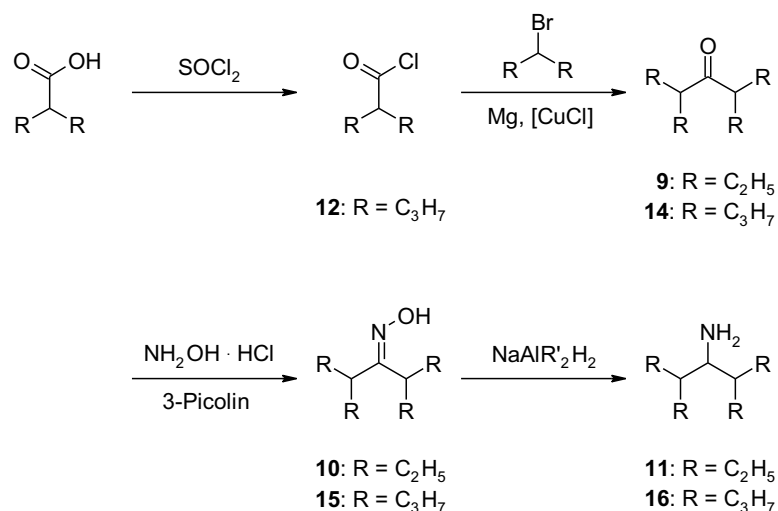
	Variante 1	Variante 2
Anzahl Stufen	2	1
Gesamtausbeute	5 %	14 %
Reaktionsbedingungen	48 h Rückfluss 4 h Rückfluss	9 h Raumtemperatur
Kosten <sup>[a]</sup> / EUR	25	110

<sup>[a]</sup>Bezogen auf 100 mmol Edukt **5**, nur Reagenzien, ohne techn. Lösungsmittel, Richtpreise *Sigma-Aldrich Chemie GmbH*, 06/06

stimmt wurde, während in dieser Arbeit sämtliche Ausbeuten sich auf die isolierten Produkte beziehen.

### 2.1.1.2 Darstellung der homologen verzweigten Amine

Die Synthese der kettenverlängerten Amine 2-Ethyl-1-(1-ethylpropyl)butylamin (**11**) und 2-Propyl-1-(1-propylbutyl)pentylamin (**16**) verläuft weitgehend analog zur Darstellung von **7**. Da die als Edukte benötigten Ketone in diesem Fall nicht mehr kommerziell erhältlich sind, wurden diese zuvor synthetisiert. Abbildung 2.5 gibt einen Überblick über den Syntheseweg.

**Abbildung 2.5:** Darstellung von **11** und **16**.



Die Darstellung von Di-*sec*-Alkylketonen kann sehr gut mit Kupfer(I)-chlorid als Vermittler mit einer Grignard-ähnlichen Reaktion nach der *Dubois-Methode*<sup>[29-33]</sup> erreicht werden. Das jeweilige Keton wird anschließend mit Hydroxylammoniumchlorid zum entsprechenden Ketoxim umgesetzt. Hierbei ist zu beachten, dass als Lösungsmittel Methanol anstelle von Ethanol verwendet wird, denn nur dann ist die Löslichkeit des Hydroxylaminhydrochlorids ausreichend hoch, sodass bei Raumtemperatur gearbeitet werden kann. Durch die verzweigten Alkylreste und die damit verbundene sterische Abschirmung des Ketons ist der Angriff von Hydroxylamin erschwert. Dies zeigt sich in sehr schlechten Ausbeuten bei der Oximierung. Bei dieser Reaktion spielt die Wahl der Base eine entscheidende Rolle. Durch Zugabe von 4-Dimethylaminopyridin (4-DMAP), zusätzlich zu 3-Picolin, kann die Ausbeute bereits von 5 % auf 13 % gesteigert werden. Eine Erhöhung auf 22 % erreicht man bei der Verwendung von Kaliumhydroxid als Base. Die reaktive Spezies ist in diesem Fall vermutlich das zweifach deprotonierte Ion  $[\text{NOH}]^{2-}$ , das aufgrund seiner kleinen Raumbeanspruchung leichter das elektrophile Zentrum angreifen kann. Durch nachfolgende Reduktion mit Natriumaluminiumbis(2-methoxyethoxy)dihydrid erhält man das entsprechende verzweigte Amin als Zielverbindung in guten Ausbeuten.

### 2.1.2 Untersuchung der Oximierungsreaktion mittels photometrischer Titration

Wie bereits in Abschnitt 2.1.1 beschrieben wurde, verläuft die Oximierungsreaktion, anders als bei unverzweigten Substraten, bei verzweigten Ketonen nicht glatt. Die Wahl der Base und der Reaktionsbedingungen hat dabei einen großen Einfluss auf die Ausbeute. Zur genaueren Untersuchung der einzelnen Reaktionsvarianten wurde eine Methode herangezogen, die auch als *kolorimetrische Titration* bezeichnet wird. Nach einem von *Berg* und *Becker* entwickelten Verfahren<sup>[34]</sup> bildet Hydroxylamin in alkalischer Lösung mit 8-Hydroxychinolin ein grünes Chinonimin, welches kolorimetrisch oder photometrisch bestimmt werden kann. Abbildung 2.6 zeigt den Reaktionsmechanismus. Hiernach addiert Hydroxylamin an 8-Hydroxychinolin (**17**) und bildet nach einer intramolekularen Reduktion 5-Amino-8-hydroxychinolin (**18**). Dieses wird in Gegenwart eines Überschusses an **17** durch Luftsauerstoff zu 5,8-Chinolinchinon-5-(8-hydroxy-5-chinolyimid) (**19**) oxidiert.

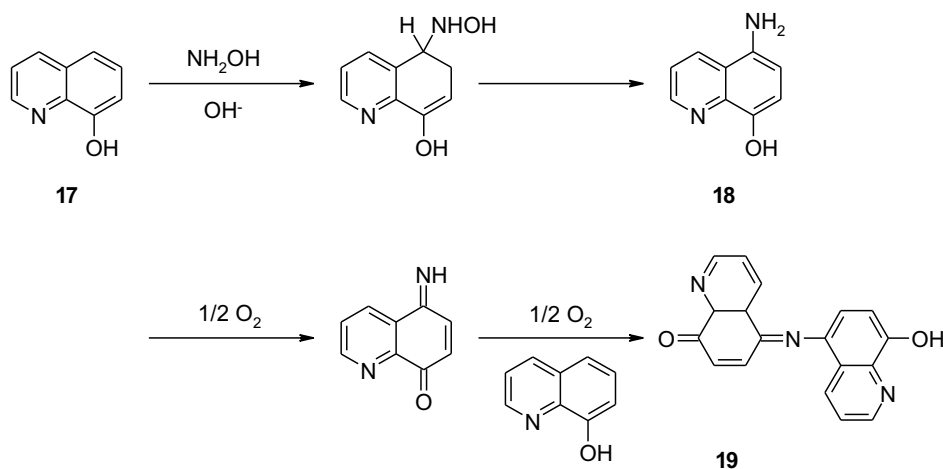
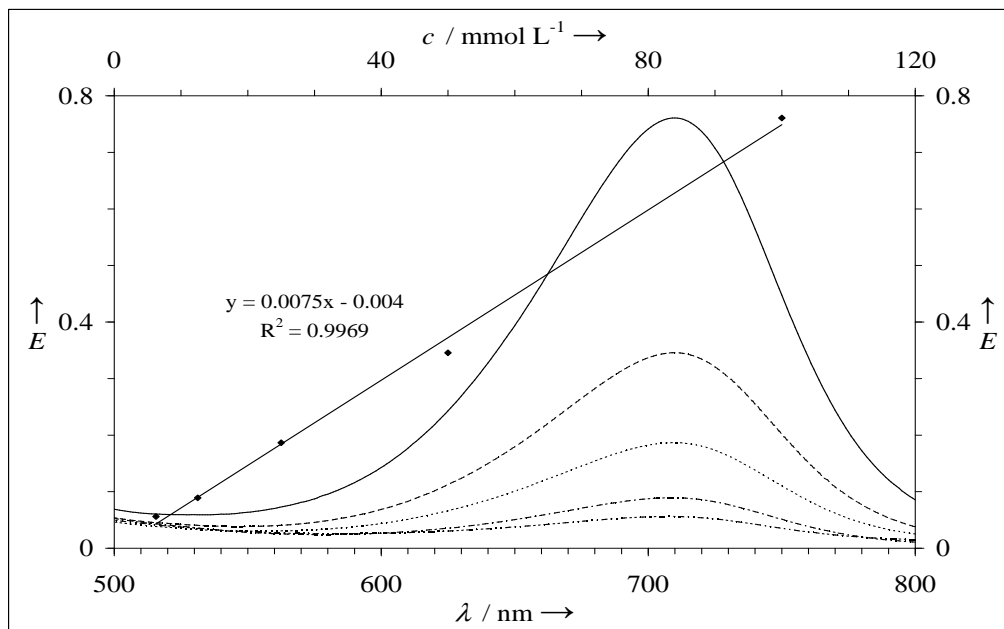


Abbildung 2.6: Reaktionsmechanismus der Bildung von 19.

Die Methode stellt einen empfindlichen Nachweis für Hydroxylamin dar. Zur Konzentrationsbestimmung muss ein direkter Zusammenhang zwischen der Konzentration an Hydroxylamin und der Extinktion der Lösung hergestellt werden. Hierzu wird das Absorptionsmaximum des Farbstoffs bei 710 nm herangezogen und eine Verdünnungsreihe mit bekannter Hydroxylaminkonzentration vermessen. Da der Farbstoff einen hohen molaren Extinktionskoeffizienten aufweist, ist unter hoher Verdünnung zu arbeiten und möglichst in einem Bereich  $E < 1$  zu messen. Da die Oxidation mit Luftsauerstoff langsam abläuft, ist darauf zu achten, dass alle Proben quantitativ abreagiert haben, weil es sonst während der Messung zu einem Anstieg der Extinktion durch neu gebildeten Farbstoff kommt. Experimentell konnte als Inkubationszeit eine Zeit von einer Stunde ermittelt werden. In dieser Zeit wurde sämtliches Hydroxylamin zum Farbstoff umgesetzt. In Abbildung 2.7 sind die UV/Vis-Spektren sowie die interpolierte Kalibrationsgerade der Verdünnungsreihe gezeigt.

Die Methode wurde zur Untersuchung der Darstellung von 6 in Abschnitt 2.1.1.1 eingesetzt. Hierzu wurden vor und während den jeweiligen Reaktionen Proben genommen und wie oben beschrieben die Konzentration an Hydroxylamin bestimmt. Auf diese Weise lässt sich die zeitliche Abnahme der Hydroxylaminkonzentration und damit der Verbrauch in der Reaktionslösung bestimmen. Verschiedene Ausgangskonzentrationen und Basen wurden untersucht. Tabelle 2.2 listet die einzelnen Parameter auf.



**Abbildung 2.7:** UV/Vis-Spektren der Kalibrationsmessung, untere Abszisse; Kalibrationsgerade, obere Abszisse.

**Tabelle 2.2:** Verschiedene Reaktionsparameter bei der Darstellung von **6**.

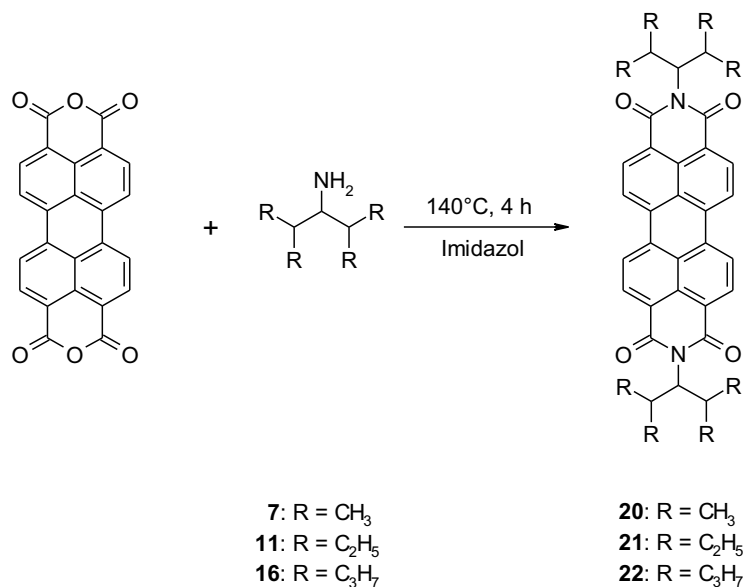
	A	B	C
$c(\mathbf{5})$ in EtOH / mol L <sup>-1</sup>	1.00	0.20	0.24
Äquivalente NH <sub>2</sub> OH	2	10	2
Base	NaOAc · 3 H <sub>2</sub> O		KOH
Reaktionszeit / h	48	70	80
Ausbeute / %	49	14	48

Auffallend ist die geringe Ausbeute bei Variante B, die dadurch zustande kommt, dass die schwache Löslichkeit des hohen Überschusses an Hydroxylamin eine größere Menge an Lösungsmittel erfordert, was wiederum dazu führt, dass die lokale Konzentration des Substrats stark verringert ist. Des Weiteren ist darauf zu schließen, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen der hohe Überschuss an Hydroxylamin eher kontraproduktiv ist und einen erhöhten Abbau von Hydroxylamin durch Oxidation fördert. Die Varianten A und C zeigen einen ähnlichen Konzentrationsabfall; auch die Ausbeute ist bei beiden Varianten mit knapp unter 50 % sehr ähnlich, sodass prinzipiell beide Methoden geeignet scheinen. Zu beachten ist allerdings, dass bei Variante A eine Ausbeute von 49 % bereits nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden erreicht wird, wohingegen dies bei Variante C erst nach 80 Stunden der Fall ist.

## 2.1.3 Synthese der Farbstoffe

### 2.1.3.1 Symmetrisch substituierte Farbstoffe

Zur Darstellung von symmetrisch substituierten Perylenfarbstoffen wurden die in Abschnitt 2.1.1 synthetisierten primären Amine nach einer Standardvorschrift<sup>[9]</sup> gemäß Abbildung 2.8 umgesetzt. Auf diese Weise lassen sich die Farbstoffe **20**, **21** und **22** erhalten.



**Abbildung 2.8:** Darstellung der symmetrisch substituierten Farbstoffe **20**, **21** und **22**.

Der Farbstoff **20** nimmt in dieser Reihe eine Sonderstellung ein, denn im Vergleich zu den höheren Homologen **21** und **22** zeigt er eine intensive Feststoff-Fluoreszenz, die von orange-roter Farbnuance ist. Die auffällig starke Feststoff-Fluoreszenz kann dabei auf eine besondere Packung der Chromophore im Kristall zurückgeführt werden (siehe auch Abschnitt 2.1.4.1). Erstaunlicherweise zeigen **21** und **22** keine Feststoff-Fluoreszenz, sind aber dennoch für konzentrierte Farbstoff-Lösungen von Interesse. Da die Reste dieser Homologen bereits verhältnismäßig sperrig sind, behindern sie effizient die Aggregation der Farbstoffe, so dass sie als Fluoreszenzfarbstoffe in konzentrierter Lösung eingesetzt werden können. Der Farbstoff **20** unterscheidet sich weiterhin von den beiden anderen darin, dass er in dünnen Rauten kristallisieren kann. Daraus ergeben sich interessante optische Eigenschaften, auf die in Abschnitt

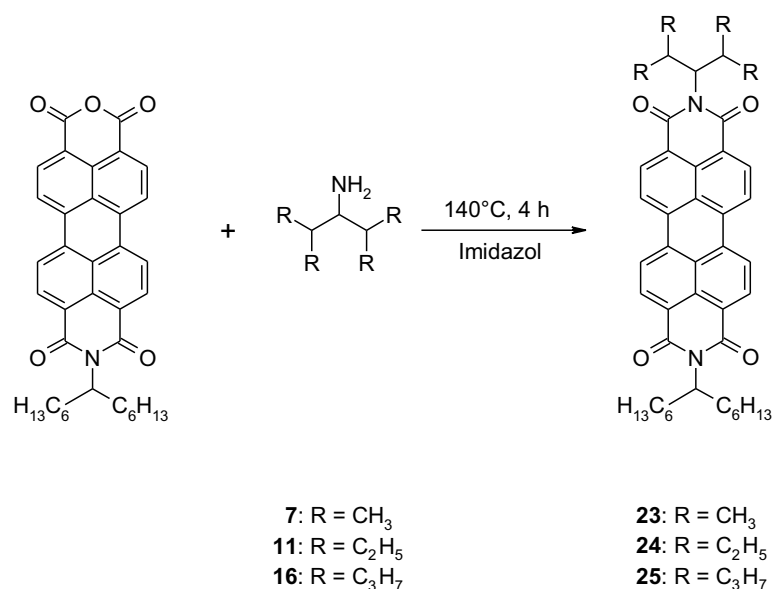
2.1.4 näher eingegangen wird.

Während **20** in guten Ausbeuten zugänglich ist, können **21** und **22** nur in geringen Ausbeuten erhalten werden. Verantwortlich hierfür ist die erhöhte sterische Abschirmung der Aminogruppe durch die verzweigten Alkylketten. Bemerkenswert ist auch die geringere Löslichkeit des langkettigsten Farbstoffs im Vergleich zu den kürzeren Homologen, da im allgemeinen mit steigender Kettenlänge eine Erhöhung der Löslichkeit beobachtet werden kann.<sup>[10]</sup>

Im Massenspektrum von **22** konnte weder mit EI noch mit FAB der Peak des Moleküllions gefunden werden. Dies liegt daran, dass mit zunehmender Kettenlänge die Tendenz zur Spaltung von nicht aktivierten Bindungen steigt<sup>[35]</sup> und daher nur Peaks entsprechender Fragmente nachgewiesen werden können.

### 2.1.3.2 Unsymmetrisch substituierte Farbstoffe

Um die löslichkeitsfördernde Wirkung der langkettigen *sec*-Alkylreste zu nutzen, können auch Perylenfarbstoffe synthetisiert werden, die zwei unterschiedliche Substituenten tragen, also unsymmetrisch substituiert sind.<sup>[13]</sup> Dementsprechend wurden nach Abbildung 2.9 die Farbstoffe **23**, **24** und **25** dargestellt.



**Abbildung 2.9:** Darstellung der unsymmetrisch substituierten Farbstoffe **23**, **24** und **25**.

Die Farbstoffe zeigen wie erwartet eine gute Löslichkeit in organischen Solventien. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren sind nahezu deckungsgleich mit denen der symmetrisch substituierten Farbstoffe. Alle Farbstoffe zeigen darüber hinaus eine Fluoreszenzquantenausbeute von 100 %.

Im Gegensatz zu seinem Analogon **20** zeigt **23** keine besonderen Eigenschaften wie Feststoff-Fluoreszenz oder Kristallisationsneigung. Dies mag daran liegen, dass der Farbstoff aufgrund der ungleichen Substituenten eine niedrigere Symmetrie besitzt und dadurch das Kristallwachstum gestört wird.

### 2.1.4 Besondere optische Eigenschaften von **20**

Von den im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Perylenfarbstoffen hebt sich **20**, wie schon erwähnt, durch seine besonderen optischen Eigenschaften deutlich ab. Auf zwei Besonderheiten dieses Farbstoffes wird daher in den beiden nächsten Abschnitten näher eingegangen.

#### 2.1.4.1 Kristallstruktur von **20**

Bereits bei der Synthese von **20** fiel auf, dass eine große Neigung zur Kristallisation vorhanden ist. Es wurden sodann Kristallisationsansätze in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Hier konnte gefunden werden, dass die besten Kristalle aus einer Lösung des Farbstoffs in Toluol wachsen, in welche langsam Methanol eindiffundiert wird. Diese bilden sich in Form von extrem dünnen Rauten mit typischen Abmessungen von  $0.1 \times 50 \times 50 \mu\text{m}$  aus. Bemerkenswerterweise fluoreszieren die Kristalle auf ihren Flächen ausgesprochen stark, viel weniger dagegen auf den Kantenflächen (siehe Abbildung 2.10), man kann also von einer starken, anisotropen Feststoff-Fluoreszenz sprechen. Die Röntgen-Kristallstrukturanalyse ergab zwar, wie bei anderen Perylenfarbstoffen, Fehlordnungen bei den beweglichen Endgruppen, die Atome des aromatischen Teils und damit der Chromophor selbst aber konnten präzise lokalisiert werden (siehe Abbildung 2.11). Die fluoreszierende Kristallfläche konnte kristallographisch bestimmt werden und trägt die Indizes  $hkl = 100$  bzw.  $\bar{1}00$ .



Abbildung 2.10: Fluoreszenz des kristallinen Farbstoffs **20**.

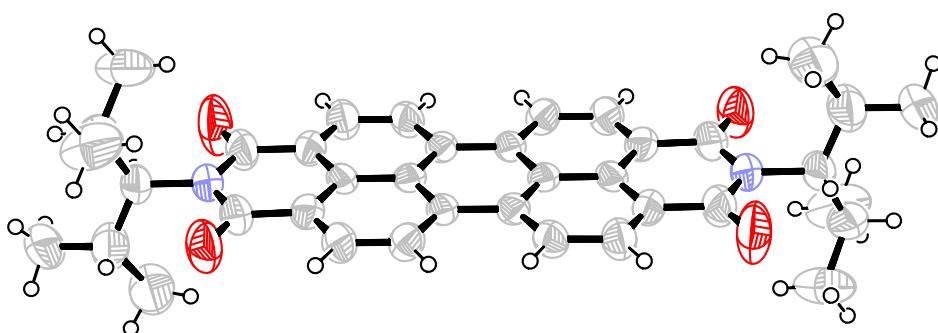
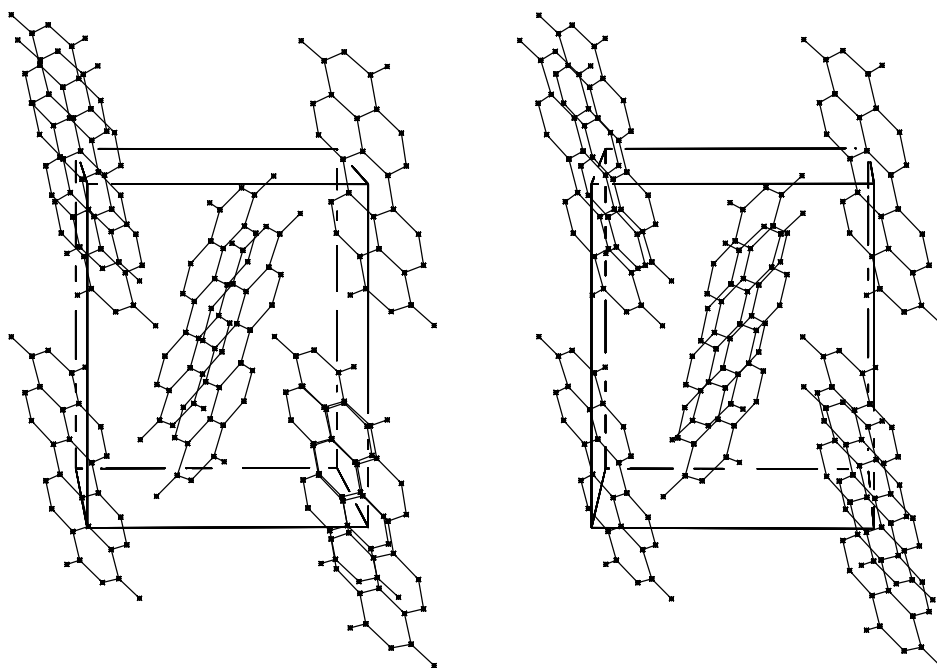


Abbildung 2.11: Röntgen-Kristallstruktur von **20**.

Das Stereobild in Abbildung 2.12 zeigt einen Blick auf die fluoreszierende Anordnung der Chromophore. Es ist zu erkennen, dass die Molekülachsen entlang der *N-N*-Verbindungslinien und damit die elektronischen Übergangsmomente ungefähr parallel liegen; diese Anordnung ist für das Abstrahlen des Fluoreszenzlichts besonders günstig. Hiermit liegt eine weitere experimentelle Basis für die theoretische Erfassung der Ausbreitung von Excitonen in kristallinen Farbstoffen und deren Abstrahlung vor.<sup>[36]</sup>

Während die Absorptionsspektren von Perylenfarbstoffen, die molekulardispers, also z.B. in Lösung, vorliegen, weitgehend identisch sind und nur von der elektronischen Struktur beeinflusst werden, differieren die Spektren im Festkörper oft über einen großen Wellenlängenbereich. Verantwortlich hierfür sind intermolekulare Wechselwirkungen.<sup>[37]</sup> Auf das UV/Vis-Spektrum von **20** wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen.





**Abbildung 2.12:** Stereobild der Elementarzelle von **20** mit Blick auf die Ebene mit  $hkl = 100$ ; die Reste an den Stickstoffatomen wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

Die aus der Röntgen-Kristallstrukturanalyse erhaltenen Daten wie Atomkoordinaten, ausgewählte Bindungslängen und -Winkel sind in Anhang A zu finden.

### 2.1.4.2 Kühlung mit Licht

Das Phänomen der optischen Kühlung wurde erstmals 1930 von *Pringsheim* untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass einige Materialien Licht kürzerer Wellenlänge emittieren, als das Licht, das sie durch Absorption aufgenommen hatten. Die zusätzliche Energie stammte aus thermischen Wechselwirkungen der angeregten Atome (Phononen). Im Gegensatz zu der bekannten Stokes-Fluoreszenz wird dieser Prozess *Anti-Stokes-Fluoreszenz* genannt. Da bei Anti-Stokes-Fluoreszenz Photonen höherer Energie emittiert werden, als diese, die absorbiert werden, resultiert dieser Prozess in einer Energieabsenkung des Materials und damit in einer Abkühlung. Es stellt sich die Frage, ob dieser Prozess den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik verletzt. Dies ist jedoch nicht der Fall, denn während des Prozesses wird gerichtetes, monochromatisches (Laser-)Licht in isotropes, breitbandiges Fluoreszenzlicht umgewandelt, was einer Entropieerhöhung entspricht und dadurch den Prozess der Anti-Stokes-Fluoreszenz ermöglicht.

Anti-Stokes-Fluoreszenz kann bei Gasen, Halbleitern, dotierten Festkörpern und auch bei Farbstoffen auftreten.<sup>[38]</sup>

Damit ein Objekt gekühlt werden kann, muss die vom System aufgenommene Leistung kleiner sein, als die vom System abgegebene. Man erhält als Bedingung für eine mögliche Anti-Stokes-Fluoreszenz die Netto-Leistung  $P_{net}$ , welche die Differenz darstellt zwischen der emittierten Leistung  $P_{em}$  und der absorbierten Leistung  $P_{abs}$ . Diese kann man nach Gleichung (2.1) schreiben als:

$$P_{net} = \left( \Phi \frac{\lambda_0}{\lambda^*} A_d - A_{sol} \right) P_L \quad (2.1)$$

Hier ist  $P_L$  die Leistung des einfallenden Laserstrahls,  $\lambda_0$  die Anregungswellenlänge und  $\Phi$  die Fluoreszenzquantenausbeute des Farbstoffs.  $\lambda^*$  ist die mittlere Wellenlänge der Fluoreszenz. Man erhält  $\lambda^*$  durch energielineare Integration mit  $\tilde{\nu}^* = 1/\lambda^*$  aus Gleichung (2.2):

$$\tilde{\nu}^* = \frac{\int F(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int (1/\tilde{\nu}) F(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}} \quad (2.2)$$

$F(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$  ist dabei das Energiespektrum der Fluoreszenz.  $A_d$  ist die Absorption des Farbstoffes und  $A_{sol}$  die Absorption der Farbstofflösung, beide bei der Wellenlänge  $\lambda_0$ . Diese Werte sind normalerweise nicht identisch, aufgrund von Verunreinigungen

und der intrinsischen Absorption des Lösungsmittels. Die Absorption von solchen nicht fluoreszierenden Komponenten wird durch die Größe  $A_{nf}$  beschrieben. Für kleine Werte von  $A_d$  und  $A_{nf}$  folgt  $A_{sol} = A_d + A_{nf}$  und mit Gleichung (2.1) erhält man die emittierte Netto-Energie:

$$P_{net} = \left[ \Phi \frac{\lambda_0}{\lambda^*} - \left( 1 + \frac{A_{nf}}{A_d} \right) \right] P_L A_d \quad (2.3)$$

Abkühlung durch Anti-Stokes-Fluoreszenz tritt auf, wenn  $P_{net} > 0$ .

Die Fluoreszenzquantenausbeute eines Farbstoffes kann maximal 100 % betragen und liegt für viele Farbstoffe aufgrund von strahlungslosen Prozessen weit darunter. Diese strahlungslosen Prozesse aber erzeugen einen Temperaturanstieg in der Probe, der überkompensiert werden muss, falls eine Abkühlung beobachtet werden soll. Eine Schwelle für die Quantenausbeute, oberhalb derer eine Abkühlung möglich ist, kann aus Gleichung (2.3) mit  $P_{net} = 0$  berechnet werden:

$$\Phi = \frac{\lambda^*}{\lambda_0} \left( 1 + \frac{A_{nf}}{A_d} \right) \quad (2.4)$$

In Experimenten mit dem Farbstoff Rhodamin 6G konnte als Schwellenwert  $\Phi = 0.984$  bei  $\lambda_0 = 579$  nm gefunden werden.<sup>[39-41]</sup>

Da viele Perylenfarbstoffe eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute nahe 100 % aufweisen, stellen sie interessante Materialien für die Fluoreszenzkühlung dar. Insbesondere der bereits in den vorangegangenen Abschnitten diskutierte Farbstoff **20** erweist sich als vielversprechend für derartige Anwendungen.

Während die UV/Vis-Absorptions- und -Fluoreszenzspektren in Lösung keine Auffälligkeit zeigen, ist die Stokes-Verschiebung des Feststoffes ungewöhnlich klein. Dies eröffnet die Möglichkeit, ein wie oben beschriebenes mithilfe von Licht kühlendes System zu entwickeln. Zur genaueren Untersuchung wurde hierfür zunächst bei wellenzahllinearer (energielinearer) Auftragung der Schwerpunkt des korrigierten Fluoreszenzspektrums berechnet (siehe Abbildung 2.13). Um das Fluoreszenzanregungsspektrum bei kleinen Intensitäten genau erfassen zu können, wurde anschließend für das gesamte Spektrum (wellenzahllinear) unter Verwendung von Gleichung (2.5) eine Gauß-Analyse durchgeführt,<sup>[42,43]</sup> die mit hoher Präzision gelang (R-Wert 0.029, Tabelle 2.3).

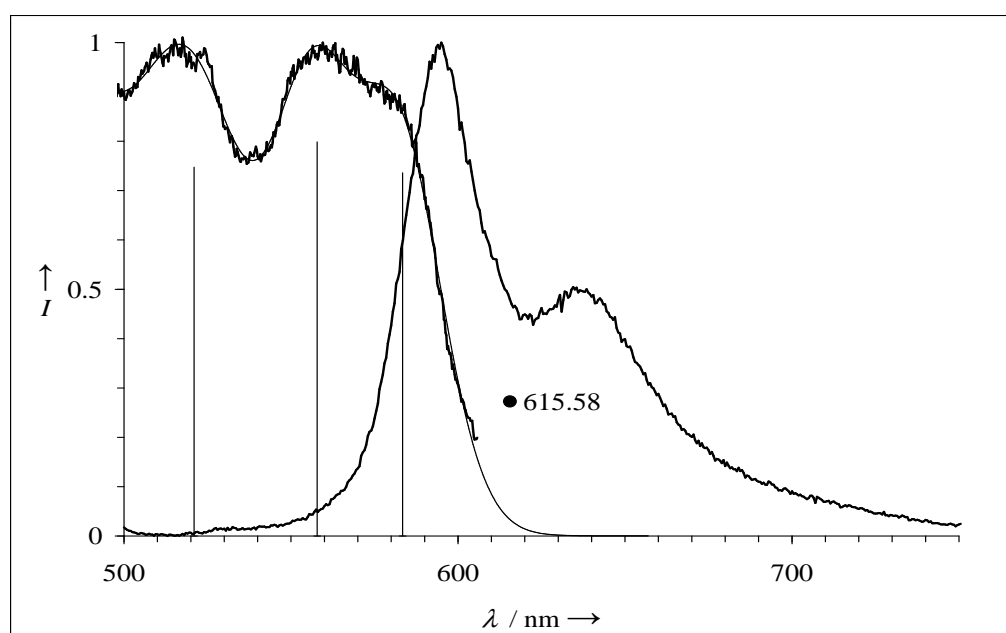
$$I(\lambda) = \sum I_0 \cdot \exp \left[ -\frac{(1/\lambda - 1/\lambda_0)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (2.5)$$

Das Ergebnis dieser Analyse wurde in die langwellige Flanke extrapoliert, bis zum Schwerpunkt des Spektrums und darüber hinaus. Diese Extrapolation ergibt bei der Wellenlänge des Schwerpunkts des Fluoreszenzspektrums eine Intensität von mehr als 3 % bezogen auf das Maximum der längstwelligsten Bande des Anregungsspektrums; 5 nm weiter im langwelligen Bereich, also erheblich jenseits des Schwerpunkts, beträgt die Intensität noch mindestens 1 %. Darüber hinaus wurde experimentell abgesichert, dass bei einer Registrierung des Fluoreszenzspektrums jenseits des Bandenschwerpunkts das Anregungsspektrum tatsächlich bis über den Schwerpunkt hinaus reicht.

Die ermittelten Intensitätswerte des Fluoreszenzanregungsspektrums sind als untere Schranke für eine Anti-Stokes-Fluoreszenz zu betrachten. Es kann damit bei einer langwelligen Fluoreszenzanregung eine im Mittel kurzwelligere Fluoreszenz erhalten werden; wegen der starken Feststoff-Fluoreszenz ist dabei kaum mit Verlusten zu rechnen. Die für diesen Prozess zusätzlich erforderliche Energie kann nur der Umgebung entnommen werden, sodass sich der Farbstoff **20** grundsätzlich zur Kühlung eignen sollte.<sup>[36,44]</sup>

**Tabelle 2.3:** Gauß-Banden des Fluoreszenzanregungsspektrums von **20** für  $\lambda < 400$  nm.  $\varepsilon_{max}$  ist bezogen auf  $\varepsilon = 1$  für das Maximum im sichtbaren Bereich angegeben.

Nr.	$\lambda_{max}$ / nm	$2\sigma^2$ / 10 000 cm <sup>-2</sup>	$\varepsilon_{max}$
1	583.4	0.255	0.736
2	557.8	0.310	0.799
3	521.0	0.768	0.747
4	482.3	0.582	0.287
5	461.9	4.421	0.851
6	400.3	3.877	0.950



**Abbildung 2.13:** Feststoff-Fluoreszenzspektrum (rechte Kurve) und Fluoreszenzanregungsspektrum (linke Kurve) von **20**. Der Schwerpunkt des Fluoreszenzspektrums liegt bei 615.6 nm. Dem experimentellen Fluoreszenzanregungsspektrum links ist ein simuliertes Fluoreszenzanregungsspektrum (Gauß-Analyse) überlagert. Säulen: Bandenlagen und -intensitäten der einzelnen Gauß-Funktionen.



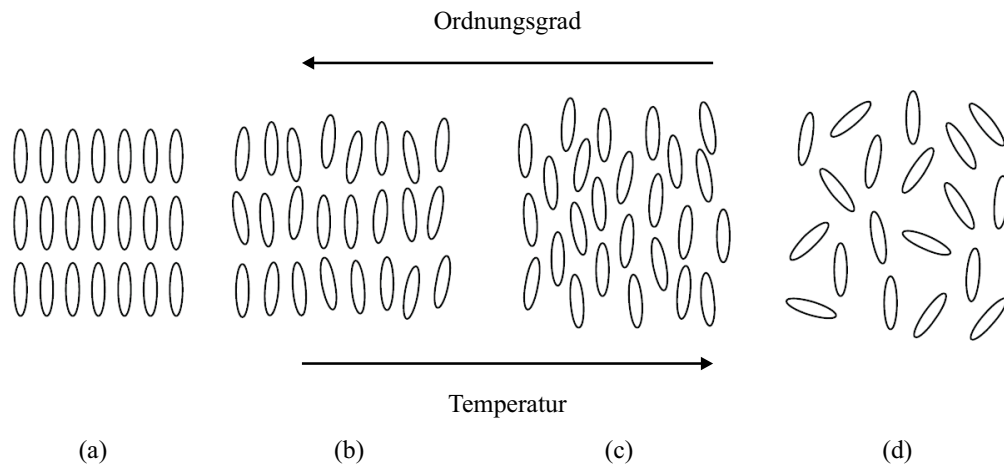
## 2.2 Perylenfarbstoffe als Bausteine in Flüssigkristallanzeigen (LCD)

### 2.2.1 Einführung

Der Begriff *Flüssigkristalle* wurde 1889 von *Otto Lehman* geprägt, der die ersten grundlegenden Arbeiten über diese Verbindungen durchführte. Entdeckt wurden die Phänomene der kristallin-flüssigen Verbindungen von dem Botaniker *Friedrich Reinitzer* an Cholesterinbenzoat, als er bemerkte, dass dieses am Schmelzpunkt (145.5 °C) zwar schmolz, aber dennoch trübe blieb. Erst bei 178.5 °C, dem heute als Klärpunkt bezeichneten zweiten Umwandlungspunkt, klärte die Schmelze auf. Die ersten, großteils noch immer gültigen, Strukturvorstellungen über Flüssigkristalle gehen auf *Vorländer* zurück; nach diesen werden Flüssigkristalle hauptsächlich aus stäbchenförmigen Molekülen aufgebaut.

Flüssigkristalle weisen Eigenschaften auf, die zwischen denen des flüssigen und denen des festen Zustandes liegen: Sie zeigen schon die Beweglichkeit von isotropen Flüssigkeiten und noch die optische Anisotropie von Kristallen. Das bedeutet, dass ihr molekularer Ordnungszustand wesentlich besser ist als in Flüssigkeiten, aber dagegen schlechter als in Kristallen. Im Vergleich zu Flüssigkeiten, in denen die Moleküle Translation und Rotation ausführen können, stehen diese Freiheitsgrade im festen Aggregatzustand nicht zur Verfügung. Anders dagegen im kristallin-flüssigen Zustand: dort sind die Moleküle zu Translationen befähigt. Beim Übergang vom anisotrop-kristallinen in den anisotrop-flüssigen Zustand, d.h. am Schmelzpunkt, bricht zwar das Kristallgitter zusammen, die Moleküle behalten aber eine Vorzugsrichtung, wobei sie sich parallel zueinander ausrichten (siehe Abbildung 2.14).<sup>[45]</sup> Kristallin-flüssige Phasen zeigen verschiedene optische Anisotropie-Eigenschaften wie Trübung infolge Streuung einfallender Lichtstrahlen, Doppelbrechung oder Beugungserscheinungen. Beim Übergang vom anisotrop-flüssigen in den isotrop-flüssigen Zustand, am sog. *Klärpunkt*, verschwinden diese. Diese Umwandlungspunkte lassen sich durch Differentialthermoanalyse, sprunghafte Änderungen der Viskosität und der spezifischen Wärmekapazität nachweisen.

Man unterscheidet im wesentlichen drei verschiedene Phasen der Flüssigkristalle: die

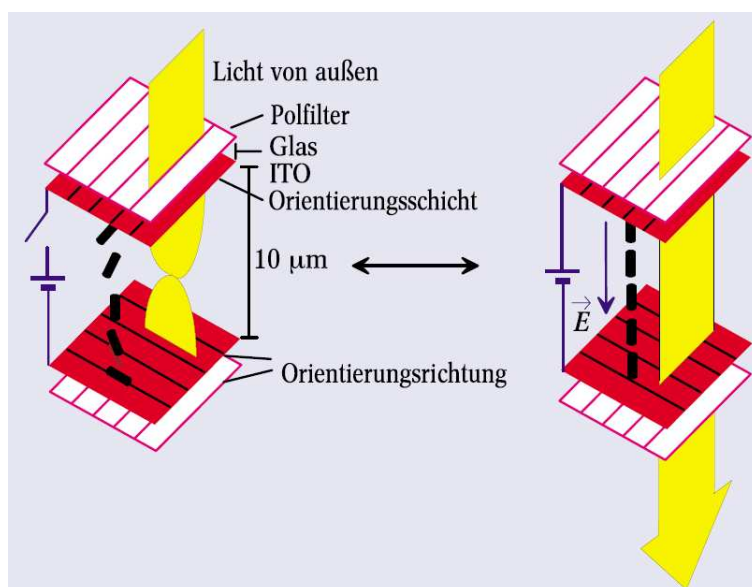


**Abbildung 2.14:** Verschiedene kristallin-flüssige Phasen: (a) kristallin, (b) smektisch, (c) nematisch, (d) isotrop.

*nematische* (von griech.:  $\nu\tilde{\eta}\mu\alpha$  = Faden), die *smektische* (von griech.:  $\sigma\mu\tilde{\eta}\gamma\mu\alpha$  = Seife) und die *cholesterische*. Die nematischen Strukturen sind fadenartig, die Moleküle sind bezüglich ihrer langen Achsen parallel zueinander verschiebbar (eindimensional kristalline Ausrichtung). Bei der smektischen Struktur liegen die langgestreckten Moleküle ebenfalls parallel zueinander, sind allerdings in Schichten angeordnet, die sich parallel verschieben können (zweidimensional kristalline Anordnung). Cholesterische Strukturen sind nur mit optisch aktiven Molekülen realisierbar; hier liegt eine schraubenförmige Anordnung der kristallin-flüssigen Bereiche vor.<sup>[1]</sup>

Das bekannteste Einsatzgebiet von Flüssigkristallen ist in Flüssigkristallanzeigen (LCD). Hier werden die Flüssigkristalle durch zwei Orientierungsschichten helixartig angeordnet. Vor und hinter der Flüssigkristallschicht befinden sich zwei zueinander parallel ausgerichtete Polarisationsfilter (siehe Abbildung 2.15). Innerhalb der kristallin-flüssigen Phase wird die Ebene des polarisierten Lichts um  $90^\circ$  bzw. je nach Modell auch um  $270^\circ$  gedreht, sodass es den zweiten Polarisationsfilter nicht passieren kann. Durch Anlegen einer elektrischen Spannung kann die Anordnung der Moleküle so verändert werden, dass sie die Polarisationssebene nicht mehr drehen können. In diesem Fall kann das Licht den zweiten Polarisationsfilter durchdringen. Dieses Prinzip ermöglicht die Verwendung als Lichtschalter, sodass durch einen geeigneten Aufbau einzelne Pixel wahlweise schwarz oder transparent geschaltet werden können.<sup>[46]</sup>





**Abbildung 2.15:** Funktionsweise eines LC-Displays.

Die Entwicklung von LC-Displays ist in den letzten zwanzig Jahren rapide vorangeschritten. Längst sind farbige TFT-Anzeigen<sup>[\*]</sup> zum Standard geworden. Viele der Eigenschaften von modernen Flüssigkristallbildschirmen unterliegen immer noch einer ständigen Verbesserung. Zu nennen sind hier beispielsweise eine Verbesserung des Kontrastverhältnisses, ein vergrößerter Blickwinkel, eine bessere Ansprechzeit oder auch nur eine Verkleinerung der baulichen Dimensionen hin zu handlicheren Geräten.

Aus einigen dieser Zielsetzungen heraus entstand ein Kooperationsprojekt (INCELL) mehrerer internationaler Universitäten und auf dem Gebiet der Flüssigkristalltechnik versierter Firmen<sup>[†]</sup> mit dem Ziel, neue Synthesewege und neue Materialien zu finden, die beim Einsatz als Bausteine in LC-Displays verbesserte Eigenschaften gegenüber dem Stand der Technik zeigen sollten.

Aufbauend auf der Arbeit von Fritz Wetzel<sup>[15]</sup> wurden im Rahmen dieser Dissertation zwei Projekte bearbeitet: die Kopplung von Perylenfarbstoffen an Mesoge-

[\*]TFT = "Thin Film Transistor"

[†]CISMI – Kopenhagen, Fraunhofer Institut für angewandte Polymerforschung – Golm, Martin-Luther-Universität – Halle-Wittenberg, Moscow State University, Merck Specialty Chemicals Ltd – Southampton, Philips Research – Eindhoven.

ne<sup>[\*]</sup> und der Aufbau von linearen Bi- und Trichromophoren. Da die Ergebnisse des INCELL-Projekts der Geheimhaltung unterliegen, werden diese hier nur ausschnittsweise vorgestellt.

## 2.2.2 An Mesogene gekoppelte Perylenfarbstoffe

Perylen-Farbstoffe können aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften als Bausteine in sog. „Reaktiven Mesogen-Mischungen“ oder als Monomere für die Copolymerisation von flüssigkristallinen Polymeren eingesetzt werden.

Die Art von thermotropen Flüssigkristall-Phasen wird meist durch die Form der Mesogene bestimmt. Stäbchenförmige Moleküle bilden dabei meist nematische oder smektische Phasen aus. Durch die gewinkelte Anordnung zweier Mesogene zu sog. Zwillingsmolekülen erwartet man die Ausbildung neuer Mesophasen und damit veränderte Eigenschaften.<sup>[47–50]</sup>

Zu diesem Zweck wurden aus einem funktionalisierten Perylenfarbstoff und verschiedenen Mesogenen unsymmetrische Zwillingsmoleküle synthetisiert. Die Kopplung von Mesogenen an Perylenfarbstoffe verlief bereits in der Vergangenheit erfolgreich: Sowohl über eine Veresterung als auch die direkte Kondensation von Mesogenen mit endständiger Aminogruppe konnte eine Kopplung der Moleküle erzielt werden.<sup>[15]</sup> Die Zugänglichkeit von Mesogenen mit endständigem Halogenatom eröffnete eine neue, einfache Synthesevariante. Ausgehend von 2-(1-Hexylheptyl)-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon<sup>[17]</sup> (**26**) kann durch einfache S<sub>N</sub>2-Reaktion eine Kopplung des Mesogens an den Perylenfarbstoff erfolgen (siehe Abbildung 2.16).

Die Synthese verlief mit den beiden Mesogenen **27** und **29** in mäßigen bis guten Ausbeuten. Die Charakterisierung der Substanzen erfolgte u.A. mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie. Für **28** sind als besonders charakteristisch die vier Signale zwischen 6.9 und 8.2 ppm zu nennen, die von den vier *para*-substituierten Aromaten des Mesogens stammen (AA'BB'-Typ). Obwohl man für diese Atomgruppierungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eigentlich pro Aromat zwei Dubletts erwartet, sind dennoch nur vier Multipletts zu sehen, da aufgrund der sehr ähnlichen chemischen Umgebung

---

<sup>[\*]</sup>Mesogene sind Substanzen, die kristallin-flüssige Eigenschaften zeigen und damit eine Mesophase ausbilden können.

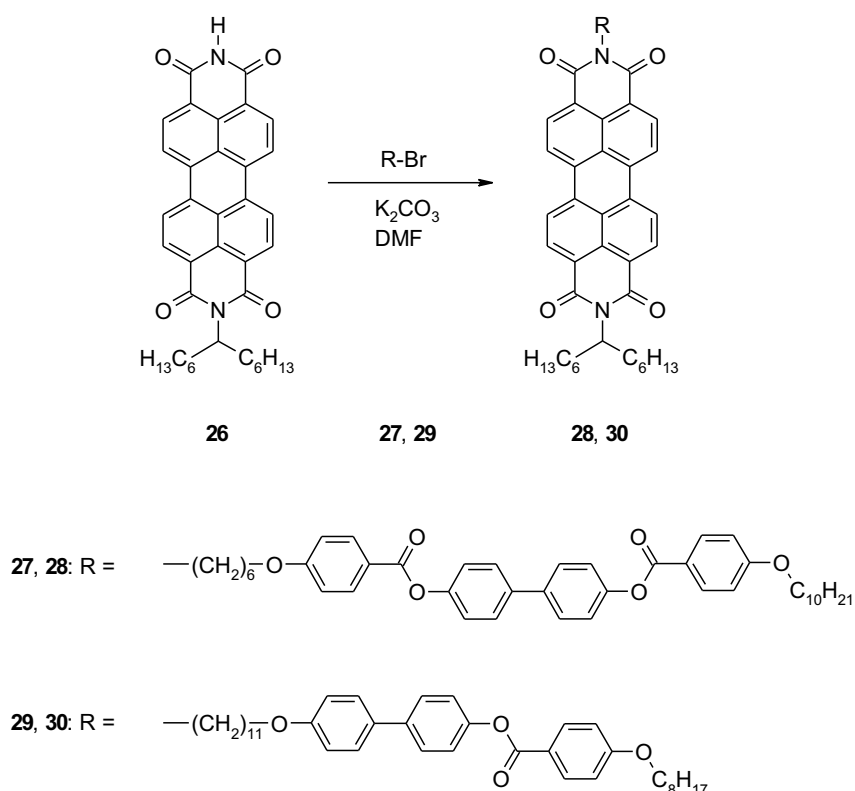
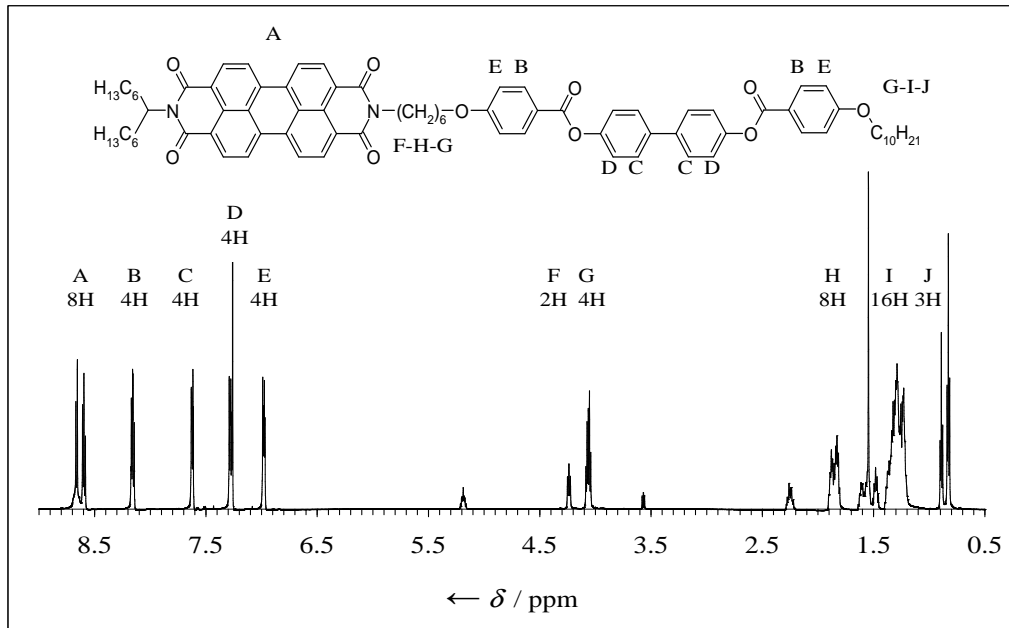


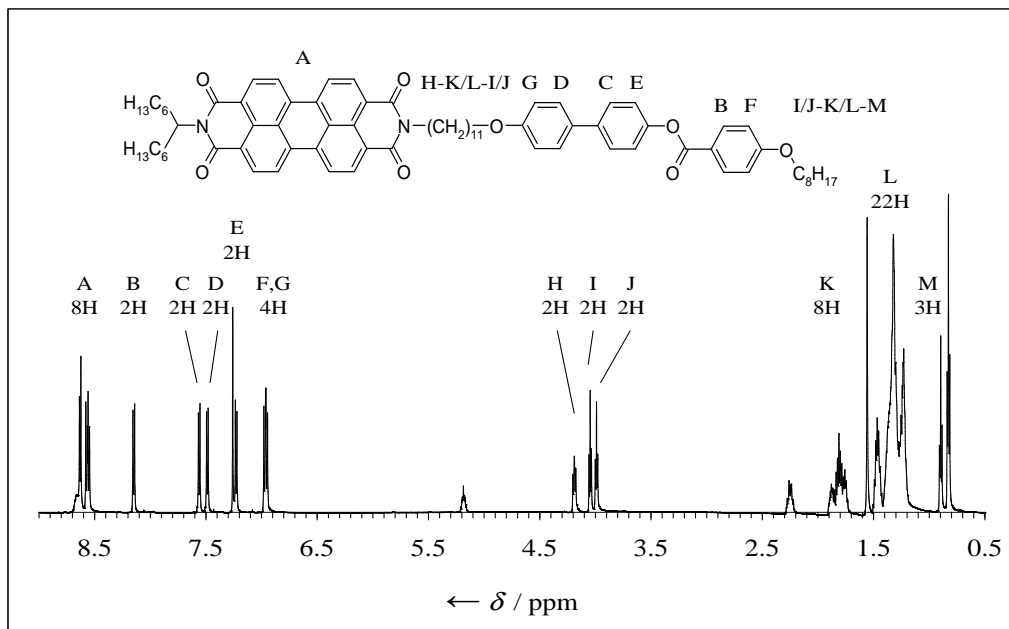
Abbildung 2.16: Darstellung der Zwillingmoleküle **28** und **30**.

der vier Aromaten jeweils zwei Signale zusammenfallen (siehe Abbildung 2.17). Für **30** findet man ebenfalls die sehr charakteristischen Signale der *para*-substituierten Aromaten. In diesem Fall spalten die Signale der drei Aromaten in sechs Dubletts auf; sehr schön zu sehen ist auch der Dacheffekt. Die Triplets der beiden *O-CH<sub>2</sub>*-Gruppen bei 4.0 und 4.1 ppm eignen sich ebenfalls gut zum Nachweis der Verbindung (siehe Abbildung 2.18).

Es stellte sich heraus, dass Verbindungen, die auf dem gerade beschriebenen Weg synthetisiert wurden, leichter zu reinigen sind und auch eine höhere Stabilität aufweisen, als Verbindungen, welche durch Veresterung gebildet wurden; hier ist häufig der Ester anfällig gegen Verseifung. Die neuen Verbindungen zeigen ein verbessertes kristallin-flüssiges Verhalten, was auf die Abkopplung der Peryleneinheit vom mesogenen Fragment mittels längerem aliphatischem Spacer zurückgeführt werden kann. Auch der im Vergleich zu früheren Zwillingmolekülen fehlende direkt am Pe-



**Abbildung 2.17:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **28**. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur die charakteristischen Signale des Mesogens zugeordnet.



**Abbildung 2.18:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **30**. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur die charakteristischen Signale des Mesogens zugeordnet.

rylenfarbstoff hängende Phenylring ist ebenfalls ein wichtiger Grund dafür. Durch die verbesserte Struktur der Zwillingsmoleküle werden niedrigere Umwandlungstemperaturen erreicht, sodass keine offensichtlichen Zersetzungen mehr stattfinden. Im Gegensatz zu den früher beschriebenen Kopplungsprodukten aus Mesogenen und Perylenfarbstoffen konnten aufgrund der höheren Reinheit von den neuen Verbindungen sehr schöne Texturaufnahmen unter einem Polarisationsmikroskop angefertigt werden. Trotz einer sehr dünnen Präparation dominiert hier die rote Farbe des Perylenfarbstoffs. Die Texturaufnahmen sind in Anhang B ab Seite 159 zu sehen. Die abgebildeten Texturen sind charakteristisch für smektische Phasen. Im Vergleich zu bekannten kristallin-flüssigen Perylenfarbstoffen, die zur Ausbildung kolumnarer Phasen neigen, werden diese smektischen Phasen von calamitischen Flüssigkristallen ausgebildet, welche sich gut zur Einbringung in nematische Gastmischungen eignen.<sup>[51]</sup> Damit können derartige kristallin-flüssige Zwillingsmoleküle aus Mesogen und Perylen-Einheit in den bereits genannten „Reaktiven Mesogen-Mischungen“ eingesetzt werden.

### 2.2.3 Lineare Bi- und Trichromophore

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit von Perylenfarbstoffen in LC-Displays findet sich in den Polarisationsfolien. Wie oben schon beschrieben, haben Perylenfarbstoffe im sichtbaren Bereich nur einen elektronischen Übergang, der entlang der Verbindungslinie der Stickstoffatome polarisiert ist. Das bedeutet, dass nur Licht, das parallel zu dieser Molekülachse einfällt, absorbiert werden kann. Licht, welches senkrecht dazu auftrifft, wird nicht absorbiert. Damit stellt ein einzelnes Molekül einen Polarisator dar. Da in Lösung, bzw. in der Matrix die Moleküle normalerweise ungeordnet vorliegen, heben sich die polarisierenden Beiträge der einzelnen Moleküle im Mittel auf, sodass eine isotrope Absorption des Lichts stattfindet.

Es gibt aber die Möglichkeit, die Farbstoffmoleküle in eine Monomerenmischung einzubringen, diese dann durch Anlegen eines elektrischen Feldes auszurichten und dann mithilfe von Photopolymerisation zu fixieren. Auf diese Weise können Polarisationsfolien hergestellt werden. Damit Farbstoffe und im Speziellen Perylenfarbstoffe für diesen Zweck eingesetzt werden können, müssen sie ein hohes Länge/Breite-Verhältnis („*Aspect Ratio*“) besitzen. Nur dann sind hohe Dichroismus-Raten zu erzielen. Eine Erhöhung des „*Aspect Ratio*“ kann leicht durch Aneinanderreihen

mehrerer Chromophore erreicht werden (vgl. als Modellbeispiel Abbildung 1.4 auf Seite 7).

Hierbei ist zu beachten, dass eine ausreichend hohe Löslichkeit des Farbstoffs in der Monomerenmischung gewährleistet bleibt. Durch die Aneinanderreihung mehrerer Chromophore steigt nämlich im Allgemeinen auch die Aggregationstendenz, was die Verwendbarkeit herabsetzt.

### 2.2.3.1 Synthese von *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[*N''*-(1-hexylheptyl)-*N'''*-(2,3,5,6-tetramethylphenyl-4-yl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid]perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**33**)

Für die Synthese eines linearen Bichromophors wurde als Spacermolekül Tetramethylphenylendiamin ausgewählt. Durch seine Geometrie steht es zwischen den Perylenchromophoren senkrecht, sodass einerseits eine elektronische Entkopplung der Chromophore stattfindet, andererseits sorgen die vier Methylgruppen für einen ausreichenden sterischen Anspruch und damit eine erfolgreiche Hinderung der Aggregationstendenz.

Die Synthese der bichromophoren Verbindung **33** erfolgte entsprechend Abbildung 2.19.

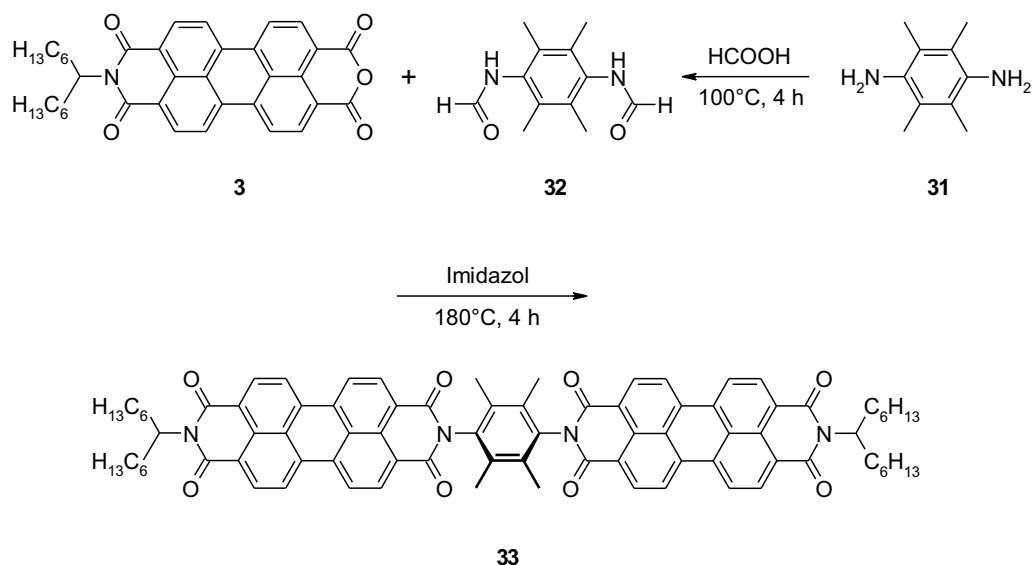


Abbildung 2.19: Synthese von **33**.

Um die Reaktivität des sterisch anspruchsvollen Amins bei der Kondensation zu erhöhen, wurde dieses zuvor mit wasserfreier Ameisensäure in das Bisformamid überführt.<sup>[23]</sup> Die Kondensation dieses Intermediats mit der Ausgangsverbindung **3** konnte dann nach Standardbedingungen erfolgen und lieferte die bichromophore Zielverbindung in mäßiger Ausbeute. Sowohl das Signal des Moleküliions als auch das charakteristische Signal der aromatischen Methylprotonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum belegen die erfolgreiche Darstellung. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **33** sind mit denen anderer monochromophorer Perylenfarbstoffe weitgehend deckungsgleich. Dies überrascht jedoch nicht – und war auch so beabsichtigt – denn durch die Verknüpfung der Chromophore über die terminalen Stickstoffatome, an denen sich Orbitalknoten befinden, findet eine elektronische Entkopplung der Chromophore statt.

### 2.2.3.2 Darstellungsversuche eines linearen Trichromophors

Um das „Aspect Ratio“ weiter zu erhöhen, sollte nach dem gleichen Prinzip eine lineare Verbindung bestehend aus drei Perylenchromophoren aufgebaut werden. Hierfür stehen entsprechend Abbildung 2.20 zwei verschiedene Routen zur Verfügung.

Bei der ersten Variante wurde das wiederum durch Formylierung zuvor aktivierte Tetramethylphenylendiamin in einem vierfachen Überschuss in **1** einkondensiert. Da dieses Intermediat aufgrund der polaren und wenig verzweigten Termini äußerst schwerlöslich ist, wurde es ohne weitere Aufarbeitung direkt mit **3** umgesetzt. Dieses trägt die löslichkeitssteigernde langkettige *sec*-Alkylgruppe, daher wurde erwartet, dass dadurch die Löslichkeit des Produkts ausreichend ansteigt. Allerdings konnte auf analytischem Weg, vor allem durch Massenspektroskopie, die erfolgreiche Synthese der Zielverbindung **35** über diese Route nicht bestätigt werden. Ein möglicher Grund hierfür ist die schon angesprochene Schwerlöslichkeit des Intermediats.

In der zweiten Synthesevariante (Abbildung 2.20 unten) wurde Tetramethylphenylendiamin zuerst in **3** einkondensiert. Im Vergleich zur Darstellung des Bichromophors in Abschnitt 2.2.3.1 wurde das Diamin hier im Überschuss eingesetzt, um eine Bildung der bichromophoren Verbindung zu vermeiden. Da das so erhaltene Zwischenprodukt **34** eine langkettige *sec*-Alkylgruppe trägt, zeigt es eine ausreichende

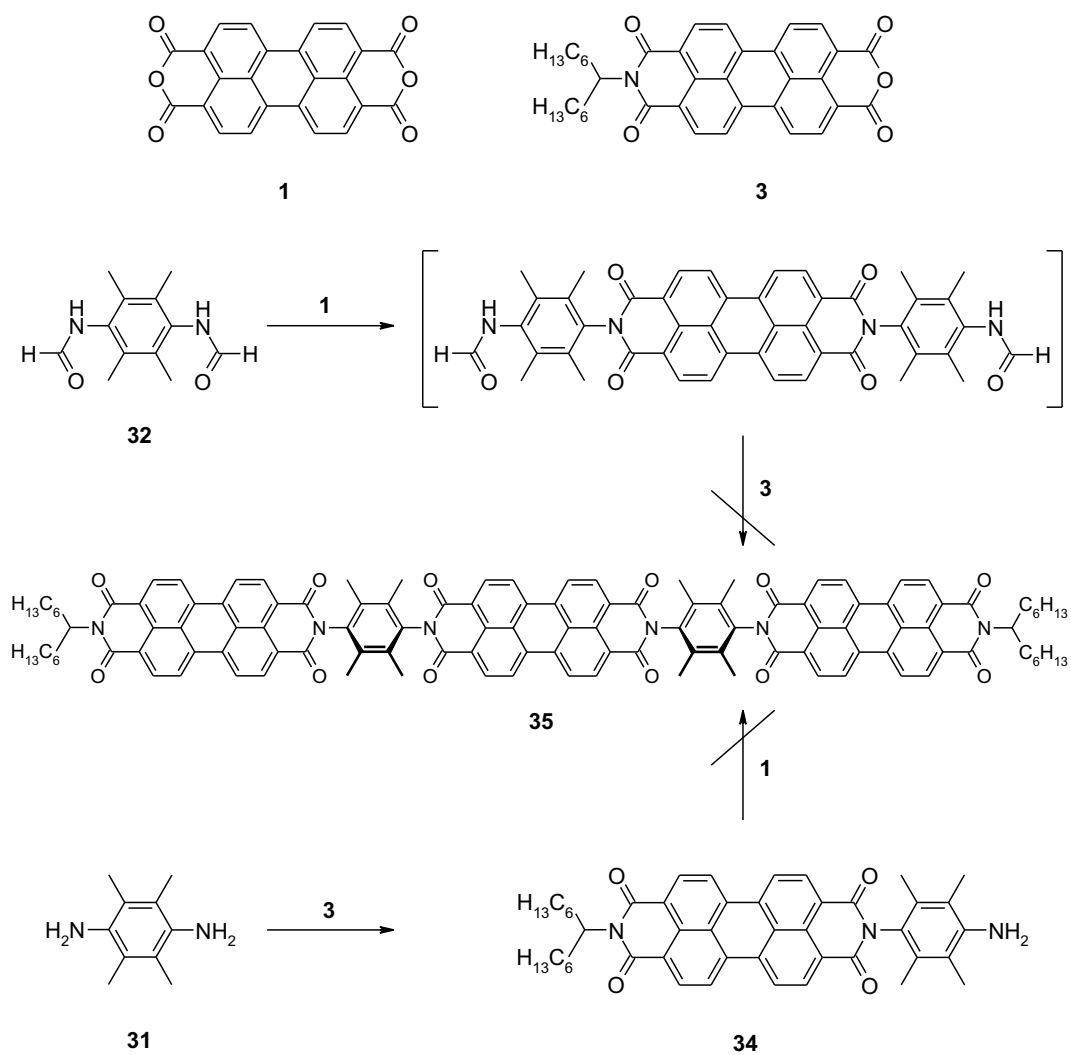


Abbildung 2.20: Mögliche Syntheserouten für die Darstellung von 35.



Löslichkeit und kann isoliert werden. Es wurde anschließend in einem 2:1-Verhältnis unter Standardbedingungen (s.u.) in **1** einkondensiert, um **35** zu erhalten. Allerdings konnte auch auf diesem Weg keine Bildung der trichromophoren Verbindung festgestellt werden. Um diesen Sachverhalt zu klären, wurde der Ansatz wiederholt; zuerst wurde die Kondensation wie üblich in Imidazol bei 105 °C für vier Stunden durchgeführt. Da die Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie keinen Reaktionsfortschritt zeigte, wurde der Ansatz abgebrochen und bei einer erhöhten Temperatur von 140 °C wiederholt. Auch unter diesen Bedingungen war jedoch keine Produktbildung zu beobachten, sodass der Ansatz erneut abgebrochen wurde. Anstatt Imidazol wurde dann frisch destilliertes Chinolin als Lösungsmittel verwendet. Dieses zeigt aufgrund seiner Struktur ähnliche Lösungseigenschaften für Perylenfarbstoffe wie Imidazol, lässt aber eine höhere Reaktionstemperatur zu. Allerdings konnte auch durch die Temperaturerhöhung keine Produktbildung erreicht werden.

Das zu **34** analoge Formamid (durch Synthese aus **3** und **32**) war nicht zugänglich, da sich auch bei Einhaltung der Stöchiometrie aufgrund der erhöhten Reaktivität des Formamids stets der bichromophore Farbstoff **33** bildet.

Obwohl nach einer ähnlichen Syntheseroute bereits lineare trichromophore Perylenfarbstoffe erfolgreich dargestellt werden konnten (vgl. Abbildung 1.4 auf Seite 7),<sup>[20]</sup> gelang die Synthese einer trichromophoren Verbindung mit Tetramethylphenylen-diamin als Spacer auch nach mehreren Versuchen mit veränderten Reaktionsbedingungen nicht. Dies kann zum einen an der sterischen Abschirmung der Aminogruppe durch die beiden Methylgruppen liegen. Möglicherweise wird dadurch die Reaktivität für die Kondensation entscheidend herabgesetzt. Andererseits besteht auch die Möglichkeit, dass das aufgrund der vier Alkylgruppen sehr elektronenreiche Diamin während der Synthese unter recht drastischen Bedingungen Oxidationsprozessen unterliegt und dadurch eine Bildung des gewünschten Produkts verhindert wird.



## 2.3 Chiroptische Spektroskopie bei Perylenfarbstoffen

### 2.3.1 Chiroptische Methoden

#### 2.3.1.1 Überblick

Chiroptische Methoden sind spektroskopische Methoden, die für zwei Enantiomere jeweils Messwerte entgegengesetzten Vorzeichens liefern. Als chiroptische Messgrößen bezeichnet man die optische Rotation, die optische Rotationsdispersion (*ORD*), den Circular dichroismus (*CD*) und die Elliptizität, die eng mit dem Circular dichroismus in Verbindung steht. Diese oft auch unter dem Begriff Spektralpolarimetrie zusammengefassten Methoden stellen ein in jüngerer Zeit sehr bedeutsam gewordenes Forschungsgebiet dar. Nach der Entdeckung der optischen Aktivität am Quarz 1811 durch *Arago*<sup>[52]</sup> erschienen die ersten Berichte über die Phänomene der optischen Rotationsdispersion 1817 von *Biot*<sup>[53]</sup> und später über den Circular dichroismus 1847 von *Haidinger*.<sup>[54]</sup> *Cotton* entdeckte den Zusammenhang zwischen ORD und CD 1896.<sup>[55]</sup> Mangels zur Verfügung stehender Messtechnik konnten umfangreiche Studien auf diesen Gebieten erst in der Mitte des letzten Jahrhunderts beginnen.

Moleküle, die keine Drehspiegelachse  $S_n$  enthalten, sind chiral. Diese Bedingung schließt gleichzeitig auch weitere Symmetrieelemente wie Inversionszentren  $i$  oder Spiegelebenen  $\sigma$  aus. Verbindungen mit Drehachsen werden als dissymmetrisch bezeichnet. Mit der Messung von ORD und CD lassen sich Aussagen zur molekularen Struktur, zur Konformation und zur Konformationsänderung von chiralen Verbindungen treffen. Weitere Anwendungen bestehen zum Beispiel in der Untersuchung sterischer Änderungen in der Umgebung von optisch aktiven Kohlenstoffatomen und der Ermittlung der relativen bzw. absoluten Konfiguration optisch aktiver Verbindungen. Über die Temperaturabhängigkeit des CD können konformative Gleichgewichte untersucht werden. Bei der Bestimmung der Sekundärstruktur von Proteinen ist die Messung des CD mittlerweile die Methode der Wahl.<sup>[56, 57]</sup>

Die chiroptischen Messgrößen können wie folgt beschrieben werden:

**Optische Rotation** beschreibt die Drehung  $\alpha$  (in Grad, °) der Ebene von linear polarisiertem Licht bei einer festen Wellenlänge. Üblicherweise verwendet man Licht der Na-D-Linie mit einer Wellenlänge von 589 nm bei einer Temperatur von 20 °C.

**Optische Rotationsdispersion** gibt die Abhängigkeit des Drehwinkels von der Wellenlänge an. Diese wird durch eine unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeit von links und rechts circular polarisiertem Licht aufgrund verschiedener Brechungsindizes hervorgerufen; man spricht von circularer Doppelbrechung.

**Circulardichroismus** beschreibt die unterschiedliche Absorption von links und rechts circular polarisiertem Licht und die damit verbundene Differenz der molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$ .

**Elliptizität** ist die zur optischen Drehung analoge Messgröße für den Circulardichroismus. In diesem Fall jedoch beschreibt der elektrische Feldvektor eine verzernte Helix im Raum.

Alle chiroptischen Verfahren basieren auf der Wechselwirkung der chiralen Analyten mit circular polarisiertem Licht. Circular polarisiertes Licht stellt zusammen mit linear polarisiertem Licht zwei Grenzfälle von elliptisch polarisiertem Licht dar. Gleichung (2.6) beschreibt die Elliptizität, wobei  $a$  die Hauptachse und  $b$  die Nebenachse der Ellipse ist:

$$\psi = \arctan \frac{b}{a} \quad (2.6)$$

Für  $\psi = 0^\circ$  wird die Ellipse „unendlich dünn“ und entartet zu ihrer Hauptachse, man erhält lineare Polarisation. Für  $\psi = 45^\circ$  entartet die Ellipse zum Kreis; dies entspricht circularer Polarisation. Bei linear polarisiertem Licht schwingt der elektrische Feldvektor  $\vec{E}$  in einer Ebene. Bei circular polarisiertem Licht beschreibt er eine Helix im Raum. Man spricht von rechts circular polarisiertem Licht, wenn der Vektor eine Drehung im Uhrzeigersinn beschreibt. Hierbei ist zu beachten, dass der Drehsinn von der Blickrichtung unabhängig sein muss. Werden zwei senkrecht zueinander linear polarisierte Lichtstrahlen gleicher Intensität und Wellenlänge mit

90° Phasenversatz überlagert, so beschreibt der resultierende Vektor circular polarisiertes Licht. Im Umkehrschluss ist linear polarisiertes Licht zusammengesetzt aus zwei circular polarisierten Lichtstrahlen, die sich kohärent mit gleicher Frequenz und Intensität aber entgegengesetzter Helizität ausbreiten.

Die Unterscheidung zweier Enantiomere ist prinzipiell nur durch ein chirales Agens möglich; dies wird chirale Diskriminierung genannt. Circular polarisiertes Licht kann aufgrund seiner Helizität als chirales Agens bezeichnet werden. Damit Licht mit Materie in Wechselwirkung treten kann, muss Gleichung (2.7) erfüllt sein:

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad (2.7)$$

Nach dieser Gleichung kann das Molekül in einen elektronisch angeregten Zustand angehoben werden, wenn die Energiedifferenz zwischen den Niveaus genau der Frequenz des Anregungslichts entspricht. Zugleich muss die Anregung mit einem elektrischen Übergangsmoment  $\vec{\mu}$  verknüpft sein, was einer Verschiebung von Elektronenladung während des Übergangs entspricht. Hierbei ist  $\vec{\mu}$  ein Maß für die Stärke des Übergangs. Die Lichtabsorption<sup>[\*]</sup> folgt im allgemeinen dem Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetz, [Gleichung (2.8)]:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (2.8)$$

Innerhalb von Absorptionsbanden wird links und rechts circular polarisiertes Licht verschieden stark absorbiert. Die durch Gleichung (2.9) beschriebene Differenz wird als Circular dichroismus bezeichnet. Ähnlich wie ein „normales“ Spektrometer die Absorbanz  $A$  misst, bestimmt ein CD-Spektrometer die differenzielle Absorbanz

---

[\*]An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass die Begriffe *Absorption* und *Extinktion* nicht zwangsläufig als Synonyme verwendet werden können, wie das in der Literatur häufig geschieht. Es besteht eine gewisse Differenz zwischen der Absorption einer Probe und der gemessenen Extinktion; dies kann z.B. durch Reflexion, Streuung oder Fluoreszenz der Probe hervorgerufen werden. Diese Phänomene sind jedoch bei modernen Spektrometern und üblichen Messproben zu vernachlässigen. Nach DIN 1349 Tl.1 (Juni 1972) und nach IUPAC-Empfehlungen ist der Begriff *Extinktion* für den Ausdruck  $\log(1/T)$  nicht mehr zulässig und soll durch die Begriffe *spektrales Absorptionsmaß* oder *dekadisches Absorptionsvermögen* ersetzt werden.<sup>[1]</sup>

nach Gleichung (2.10) aus der man den CD mit Gleichung (2.11) erhält.

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_L - \varepsilon_R \quad (2.9)$$

$$\Delta A = A_L - A_R \quad (2.10)$$

$$\Delta\varepsilon = \frac{\Delta A}{c \cdot d} \quad (2.11)$$

Moderne CD-Spektrometer messen direkt die Elliptizität  $\psi$  der Probe in [mdeg]. Zur Umrechnung in den differentiellen molaren Extinktionskoeffizienten dienen die Gleichungen (2.12) und (2.13):

$$\psi = 33\,000 \cdot \Delta A \quad [\text{mdeg}] \quad (2.12)$$

$$\Delta\varepsilon = \frac{\psi}{33\,000 \cdot c \cdot d} \quad [\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}] \quad (2.13)$$

Um optische Aktivität zu erhalten, muss man zusätzlich die Wechselwirkung des magnetischen Feldvektors mit der Elektronenhülle berücksichtigen. Die Intensität der Lichtabsorption innerhalb einer Bande wird durch die integrale Absorption

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\varepsilon(\lambda)}{\lambda} d\lambda$$

beschrieben, die im wesentlichen die Bandenfläche wiedergibt. Wird dieser experimentell zugängliche Wert mit

$$\frac{3 h c \cdot 10^3 \ln 10}{8 \pi^3 N_L} = 0.918 \cdot 10^{-38}$$

multipliziert, so erhält man die „Dipolstärke“  $D$ , die gleich dem Quadrat des elektrischen Übergangsmoments ist:

$$D = \mu^2 = \frac{3 h c \cdot 10^3 \ln 10}{8 \pi^3 N_L} \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\varepsilon(\lambda)}{\lambda} d\lambda \quad (2.14)$$

Gleichung (2.14) verknüpft die messbare Substanzeigenschaft „Bandenfläche“ mit der theoretisch berechenbaren Moleküleigenschaft „Übergangsmoment“. Circular dichroismus innerhalb einer Absorptionsbande kann nur auftreten, wenn die Elektronenanregung nicht nur mit einer Ladungstranslation, sondern auch mit einer Ladungsrotation verbunden ist. Formal muss das Elektron also auf einem helikalen

Weg angeregt werden; dies entspricht einem Kreisstrom. Ein besseres quantitatives Maß für den CD als  $\Delta\varepsilon_{max}$  ist die integrale circulardichroitische Absorption:

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\Delta\varepsilon(\lambda)}{\lambda} d\lambda$$

Dies beschreibt die Fläche unterhalb der CD-Kurve. Durch Multiplikation mit

$$\frac{3 h c \cdot 10^3 \ln 10}{32 \pi^3 N_L} = 0.229 \cdot 10^{-38}$$

erhält man die „Rotationsstärke“  $R$ , die sich nach Gleichung (2.15) berechnen lässt:

$$R = \mu \cdot m \cdot \cos(\vec{\mu}, \vec{m}) = \frac{3 h c \cdot 10^3 \ln 10}{32 \pi^3 N_L} \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\Delta\varepsilon(\lambda)}{\lambda} d\lambda \quad (2.15)$$

Hierbei ist  $\vec{\mu}$  das elektrische und  $\vec{m}$  das magnetische Übergangsmoment. Aus Gleichung (2.15) wird leicht ersichtlich, dass der Cosinus-Term das Vorzeichen des CD bestimmt: Ist der Winkel  $\angle(\vec{\mu}, \vec{m})$  zwischen beiden Übergangsmomenten spitz (Extremfall: parallele Anordnung), dann ist der Cosinus und damit der CD positiv, ist der Winkel stumpf (Extremfall: antiparallel), dann ist der CD negativ. Es wird auch deutlich, dass  $\vec{\mu}$  und  $\vec{m}$  Komponenten in der gleichen Richtung aufweisen müssen und somit nicht orthogonal stehen dürfen, weil sonst der Cosinus-Term und damit der CD verschwindet. Aus der Gruppentheorie geht hervor, dass diese Bedingung nur von Chromophoren erfüllt wird, die in ihrer Symmetrie gestört, also chiral sind. Symmetrische Chromophore sind inhärent achiral, sie zeigen nur dann einen CD, wenn durch ein chirales Grundgerüst eine dissymmetrische Störung hervorgerufen wird. Die Lage der elektrischen und magnetischen Übergangsmomente kann für einfache Moleküle aus qualitativen MO-Betrachtungen erhalten werden.<sup>[58–60]</sup> Zur Beschreibung von optisch aktiven Verbindungen wurde von *Kuhn* der *g-Wert* eingeführt.<sup>[61]</sup> Dieser ist wellenlängenabhängig und wird durch Gleichung (2.16) beschrieben:

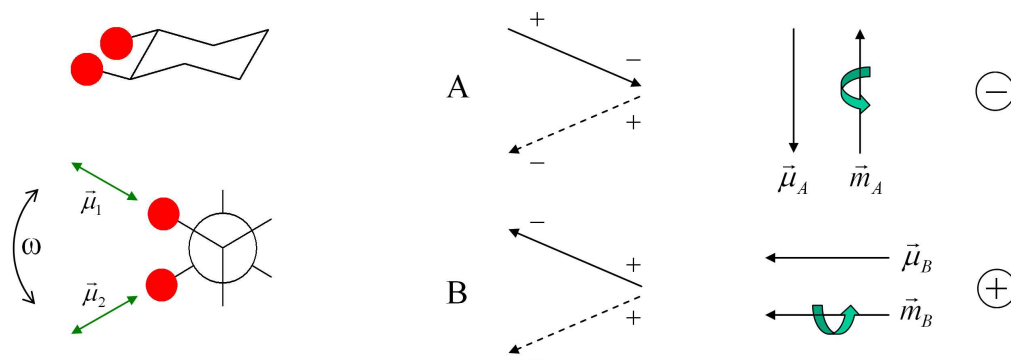
$$g = \frac{\Delta\varepsilon(\lambda)}{\varepsilon(\lambda)} = 2 \frac{\varepsilon_L - \varepsilon_R}{\varepsilon_L + \varepsilon_R} \quad (2.16)$$

### 2.3.1.2 Excitonen-Chiralitäts-Methode

Die Excitonen-Chiralitäts-Methode basiert auf einem vollständig theoretisch abgeleiteten Verfahren. Sie wurde aus der „*Theorie der gekoppelten Oszillatoren*“ entwickelt,

die *Kuhn*<sup>[61]</sup> und *Kirkwood*<sup>[62]</sup> aufstellten. Erweitert wurde diese Theorie insbesondere von *Nakanishi*,<sup>[63]</sup> der die Anwendbarkeit der Excitonen-Chiralitäts-Regel für eine Vielzahl von Strukturen beweisen konnte.

Bei der Excitonen-Chiralitäts-Methode werden zwei Chromophore betrachtet, die chiral zueinander angeordnet sind. Dabei können die beiden Chromophore identisch sein, müssen es aber nicht zwangsläufig. Es lässt sich ein Zusammenhang herstellen zwischen dem Vorzeichen des Diederwinkels, den die Übergangsmomente der Chromophore einschließen, und der Chiralität der beiden Übergangsmomente. Hierbei ist ein Drehsinn im Uhrzeigersinn gleichbedeutend mit positiver Chiralität. Abbildung 2.21 soll dies näher erläutern.



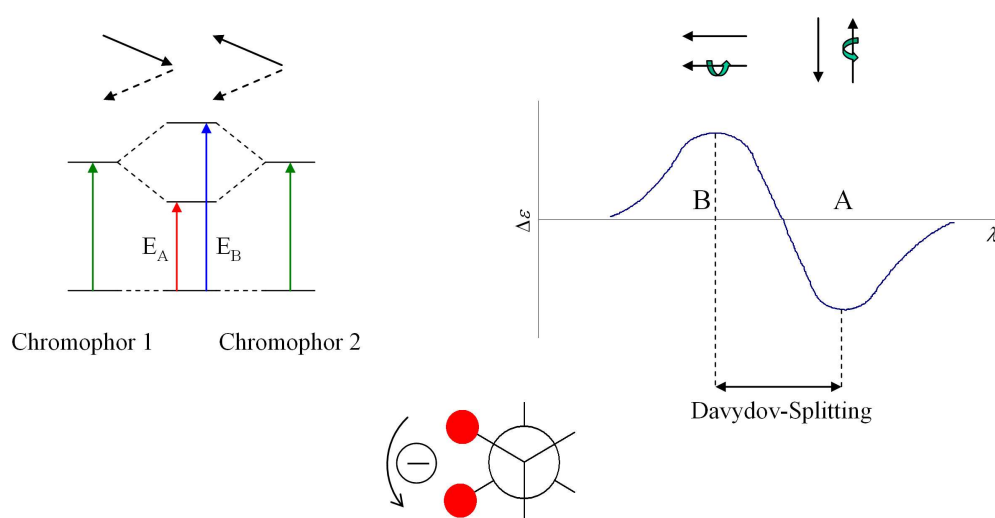
**Abbildung 2.21:** Zusammenhang zwischen der Lage der Übergangsmomente und dem Vorzeichen des CD-Effekts am Beispiel eines Cyclohexanon-Derivats.

Wenn zwei Chromophore mit starken elektrischen Übergangsmomenten miteinander in Wechselwirkung treten, so gibt es für das durch Vektoraddition gebildete elektrische Gesamtübergangsmoment  $\vec{\mu}$  zwei Orientierungen. Im Fall A weist  $\vec{\mu}$  nach unten, im Fall B nach links. Gleichzeitig findet bei der Anregung eine Ladungsrotation statt und damit verbunden ist ein magnetisches Übergangsmoment  $\vec{m}$ . Dieses zeigt für den Fall A nach oben und für den Fall B nach links. Aus Gleichung (2.15) auf Seite 45 ergibt sich für Fall A aus der antiparallelen Anordnung von  $\vec{\mu}$  und  $\vec{m}$  ein negatives Vorzeichen für den CD. Umgekehrt ergibt sich für den Fall B aus der parallelen Anordnung von  $\vec{\mu}$  und  $\vec{m}$  ein positives Vorzeichen. Für eine derartige Anordnung von Chromophoren erwartet man also im CD-Spektrum zwei Banden entgegengesetzten Vorzeichens. Die Lage der Banden ergibt sich aus dem Coulombschen Gesetz: Bei A



kommen sich Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens am nächsten, die Anziehung überwiegt, was in einer Energieabsenkung resultiert. Für den Fall B bewirkt die Abstoßung gleicher Ladungen eine Energieerhöhung.

Abbildung 2.22 zeigt auf der linken Seite das vereinfachte Energieniveaudiagramm. Durch die Wechselwirkung der beiden Chromophore findet eine Aufspaltung der Energie des angeregten Zustands statt. Man spricht von *Davydov-Splitting*.<sup>[64]</sup> Dieses charakterisiert im CD-Spektrum den Abstand der beiden Maxima (siehe Abbildung 2.22). Wie gut zu erkennen ist, lässt sich somit das Vorzeichen des Diederwinkels aus dem Vorzeichen des Cotton-Effekts<sup>[\*]</sup> ohne Ausnahme bestimmen.



**Abbildung 2.22:** Excitonengekoppeltes CD-Spektrum (schematisch) mit Davydov-Aufspaltung als Folge der Wechselwirkung zweier Chromophore nach Lit. [59].

Einige für die Praxis interessante Aspekte der Excitonenchiralitätsmethode seien hier noch einmal kurz zusammengefasst: Aufgrund der hohen Sensitivität der Methode kommt man wie bei allen optischen Spektroskopieverfahren mit einer Probenmenge im  $\mu\text{g}$ -Maßstab aus. Die Excitonenchiralitätsmethode kann bei allen Chromophoren angewendet werden, die einen hohen molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  und eine bekannte Lage des elektrischen Übergangsmoments  $\vec{\mu}$  haben. Das Vorzeichen der bisignaten CD-Kurve wird direkt durch die Chiralität der Chromophore bestimmt. Bei einem Projektionswinkel von ca.  $70^\circ$  wird die Amplitude der CD-Kurve maximal,

<sup>[\*]</sup>Das Vorzeichen des Cotton-Effekts wird immer aus dem bathochromen Bereich kommend bestimmt. In diesem Fall ist das Vorzeichen negativ.

wie theoretisch und experimentell gefunden wurde. Die Amplitude ist proportional zu  $\varepsilon^2$  und indirekt proportional zu  $r^2$  (Abstand der Chromophore).<sup>[63]</sup>

### 2.3.1.3 Aufbau eines CD-Spektrometers

Das Funktionsprinzip eines Spektrometers zur Bestimmung des Circulardichroismus soll kurz anhand Abbildung 2.23 beschrieben werden:

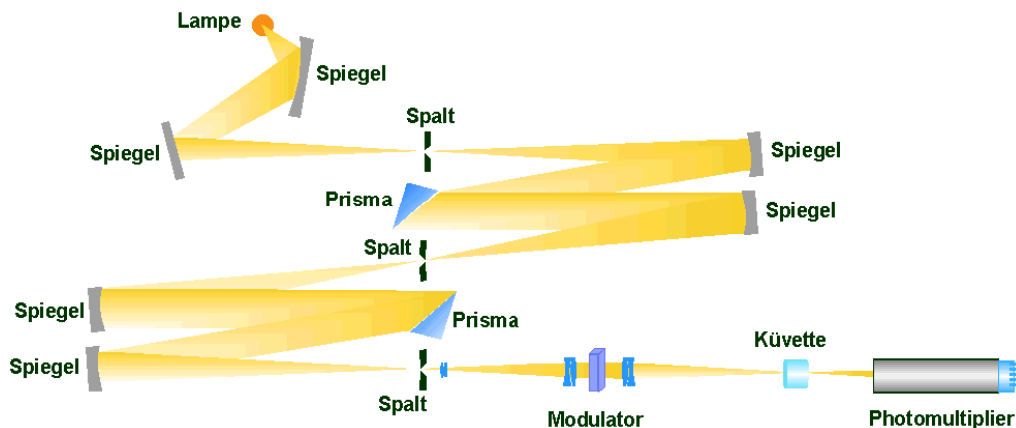


Abbildung 2.23: Aufbau eines CD-Spektrometers.

Das Licht einer Xenon-Lampe passiert einen Doppelmonochromator, dessen Quarzprismen so angeordnet sind, dass das Licht in zwei zueinander senkrecht polarisierte Komponenten zerlegt wird. Die außerordentliche Komponente wird am Austrittsspalt des Monochromators eliminiert. Das polarisierte, monochromatische Licht der ordentlichen Komponente passiert einen photoelastischen Modulator, der unter einer hochfrequenten Wechselspannung steht und damit aufgrund des piezoelektrischen Effekts das linear polarisierte Licht abwechselnd in links und rechts circular polarisiertes Licht transformiert. Nachdem das Licht die Küvette durchlaufen hat, trifft es auf einen Photomultiplier. Der verstärkte Photostrom besteht aus einem Gleichstromsignal, das der Absorption der Lösung entspricht. Bei Vorhandensein eines CD-Effekts wird diesem Signal ein Wechselstromsignal überlagert, dessen Gesamtamplitude als  $\Delta A$  registriert wird.<sup>[65]</sup> Mit einem CD-Spektrometer kann also in einem Durchgang sowohl das Absorptionsspektrum wie auch das CD-Spektrum aufgezeichnet werden. Da solche Geräte üblicherweise im Einstrahlbetrieb arbeiten,

greift man zur quantitativen Messung der Absorptionsspektren besser auf spezielle UV/Vis-Spektrometer zurück.<sup>[66]</sup>

## 2.3.2 Chirale Perylen- und Naphthalinfarbstoffe

### 2.3.2.1 2-(1-Heptyloctyl)-9-(2-(2-(1-heptyloctyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-9-yl)cyclohexyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**36**)

Die racemische Verbindung **36** (Abbildung 2.24) sowie die beiden Enantiomeren **37** und **38** wurden von Josef Gold im Rahmen seiner Dissertation synthetisiert.<sup>[67]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Verbindungen mithilfe von chiroptischer Spektroskopie untersucht, und es stellte sich hierbei heraus, dass sie ideale Modells-substanzen für die Untersuchung von Excitoneneffekten bei Perylenfarbstoffen darstellen.

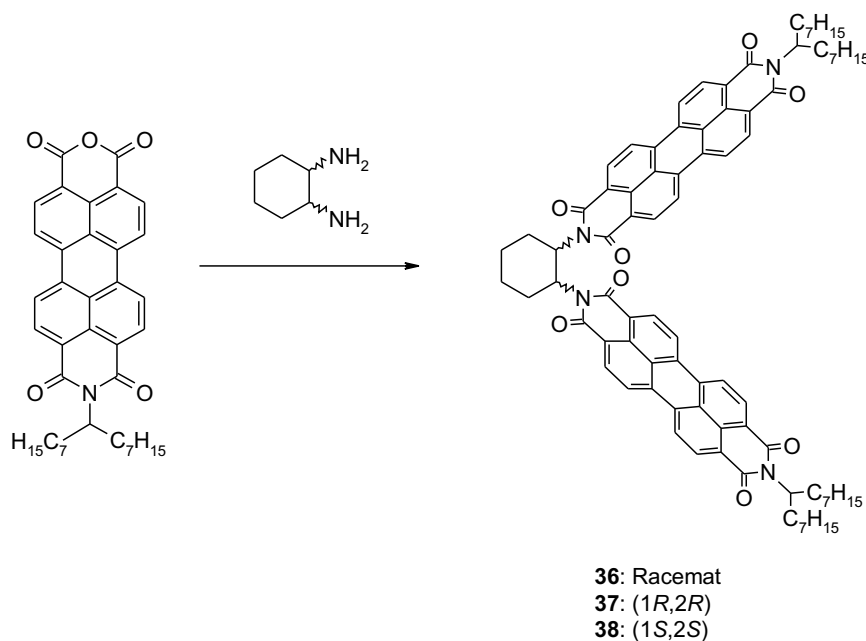
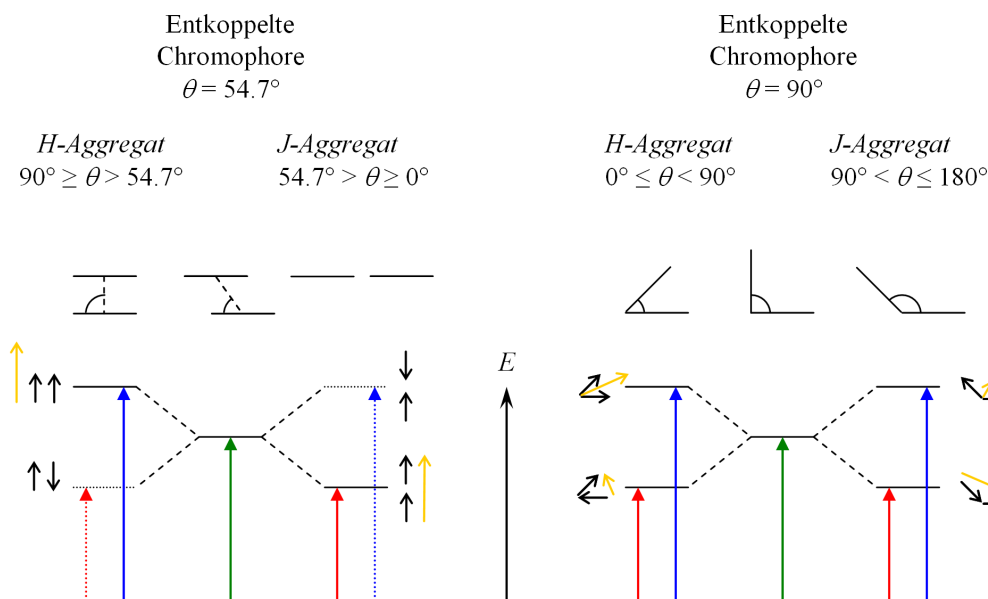


Abbildung 2.24: Synthese der Verbindungen **36**, **37** und **38**.

Für bichromophore Farbstoffe gibt es im Wesentlichen zwei Grund-Typen von räumlichen Anordnungen: *H-Aggregate*<sup>[71]</sup> und *J-Aggregate*.<sup>[72]</sup> Bei *J-Aggregaten* sind die

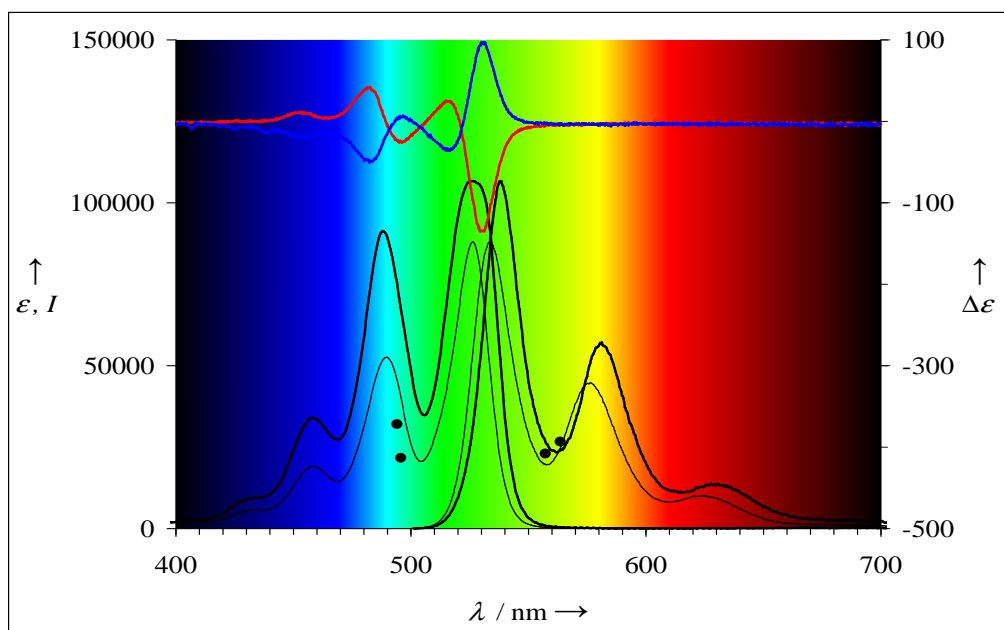


**Abbildung 2.25:** Mögliche Anordnungen von Chromophoren in Aggregaten. Links: Grenzfälle der koplanaren bzw. kolinearen Anordnung. Rechts: Gewinkelte Anordnungen. Schwarze Pfeile: Übergangsmomente der einzelnen Chromophore, orange Pfeile: Gesamtübergangsmoment. Nur Übergänge mit einem resultierenden Gesamtübergangsmoment sind erlaubt. Vereinfachte Darstellung nach Lit. [68–70].

elektronischen Übergangsmomente der Chromophore gegeneinander verschoben und man beobachtet eine langwellig verschobene Absorption oder Fluoreszenz. Bei *H*-Aggregaten liegen die Übergangsmomente in etwa koplanar, was in einer hypsochromen Verschiebung der Absorption resultiert (siehe Abbildung 2.25). Allerdings wird bei *H*-Aggregaten normalerweise keine Fluoreszenz beobachtet, was mit der Synchronisation der Elektronenbewegung in den Chromophoren zusammenhängt.<sup>[73]</sup> Bei *H*-Aggregaten erfolgt die Elektronenbewegung aus elektrostatischen Gründen antiparallel; dies ist zum einen energetisch weniger günstig, als bei isolierten Chromophoren oder bei *J*-Aggregaten, so dass die hypsochrome Verschiebung verständlich wird. Auf der anderen Seite verschwindet das Übergangsmoment für die Fluoreszenz durch die Punktsymmetrie der korrelierten Elektronenbewegung, was die Fluoreszenzlöschung erklärt. Dieses Konzept wurde von *Davydov*<sup>[64,74]</sup>, *Kasha*<sup>[75]</sup> und *Kuhn*<sup>[61]</sup> dahingehend verallgemeinert, dass auch Chromophore mit räumlich gegeneinander verdrehten Chromophoren erfasst werden können.

Die Korrelation der Elektronenbewegung ist nur bei kleinen Abständen der Chromophore effizient, sollte aber bei größer werdenden Abständen schließlich zusammenbrechen. Dies sollte mit einem Wiedereinsetzen der Fluoreszenz verbunden sein. Andererseits ist zu fragen, ob die hypsochrome Verschiebung der Absorption bei der *H*-Typ-Anordnung und die Abnahme des molaren Extinktionskoeffizienten (destruktiver Excitoneneffekt<sup>[6]</sup>) dann noch erhalten bleibt.

Zur Klärung dieser Zusammenhänge kann **36** einen entscheidenden Beitrag leisten. Der molare Extinktionskoeffizient von **36** ist mit  $120\,000\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  erheblich kleiner als dem doppelten Wert einer monochromophoren Verbindung entspricht (zum Vergleich **2** mit  $88\,000\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ). Die längstwellige Schwingungsbande im UV/Vis-Spektrum ist gegenüber **2** deutlich verbreitert und der Schwerpunkt des Spektrums (berechnet aus dem wellenzahllinearen und damit energielinearen Spektrum für  $\lambda > 400\text{ nm}$ ) hypsochrom verschoben (siehe Abbildung 2.26); diese Fakten sprechen für das Vorliegen eines *H*-Aggregats.



**Abbildung 2.26:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **37** (dicke schwarze Linien), Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **2** (dünne schwarze Linien), CD-Spektren von **37** (rot) und **38** (blau), Schwerpunkte der Spektren.

Zur weiteren Erfassung der Geometrie des Farbstoffs in Lösung wurde das Enan-

tiomere **37** untersucht. Die UV/Vis-Spektren von **36** und **37** sind – wie erwartet – deckungsgleich. Dies ist eine zusätzliche Absicherung, dass die Farbstoffe in Lösung molekulardispers vorliegen, denn eine Aggregation sollte bei einem Racemat und einem reinen Enantiomer unterschiedlich ausfallen. Das CD-Spektrum von **37** in Abbildung 2.26 oben mit der negativen längstwelligen Bande ist ein eindeutiges Indiz für eine (*M*)-Chiralität in Bezug auf den Schraubensinn der Chromophore und belegt auch deren räumliche Nähe für die Struktur in Lösung. Für das andere Enantiomere **38** findet man dementsprechend eine (*P*)-Chiralität.

Der Torsionswinkel zwischen den beiden Chromophoren wurde mithilfe von quantenchemischen AM1-Rechnungen aus der Position der vier Stickstoffatome ermittelt und beträgt  $28^\circ$ . Damit lässt sich der beobachtete CD-Effekt erwarten, denn der E-Vektor des elektronischen Übergangs liegt parallel zur Verbindungslinie der beiden Stickstoffatome. Der Abstand der näheren Stickstoffatome beträgt  $2.9 \text{ \AA}$ , der der entfernteren  $15.0 \text{ \AA}$ , so dass ein mittlerer Abstand der Chromophore von ca.  $9 \text{ \AA}$  resultiert.

Bemerkenswert ist die ausgesprochen starke Fluoreszenz von **36**, **37** und **38**, die nahe bei  $100 \%$  liegt. Diese ist jedoch für eine *H*-Typ-Anordnung äußerst ungewöhnlich. Man kann davon ausgehen, dass die erwähnte korrelierte Elektronenbewegung bei dem großen mittleren Abstand der Chromophore von  $9 \text{ \AA}$  zusammenbricht, so dass die Fluoreszenz dadurch ermöglicht wird. Der Schwerpunkt des Fluoreszenzspektrums von **37** ist nur geringfügig gegenüber dem von **2** verschoben, so dass man davon ausgehen kann, dass die Geometrie nach der optischen Anregung praktisch unverändert bleibt.

Der Typ von Excitonenwechselwirkungen bei **36**, **37** und **38** eröffnet die Möglichkeit, eine hypsochrome Verschiebung der Absorption von Farbstoffen ohne Eingriff in das chromophore System und unter Erhaltung der vollen Fluoreszenzeigenschaften zu erzielen. Daraus ergeben sich völlig neue Anwendungen für derartige Farbstoffe, da der Stokes-Shift vergrößert wird. Dies ist z.B. für Farbstofflaser von Interesse, weil sich dadurch der spektrale Arbeitsbereich der Laser vergrößern lässt. Die Vergrößerung des Stokes-Shifts ist aber auch für Konstruktionen von besonderer Bedeutung, bei denen Fluoreszenzlicht über eine größere Strecke geführt wird, ohne dass eine Reabsorption des Fluoreszenzlichts erfolgen darf. Als Beispiele sind Szintillatoren oder Fluoreszenz-Solarkollektoren zu nennen.<sup>[76]</sup>

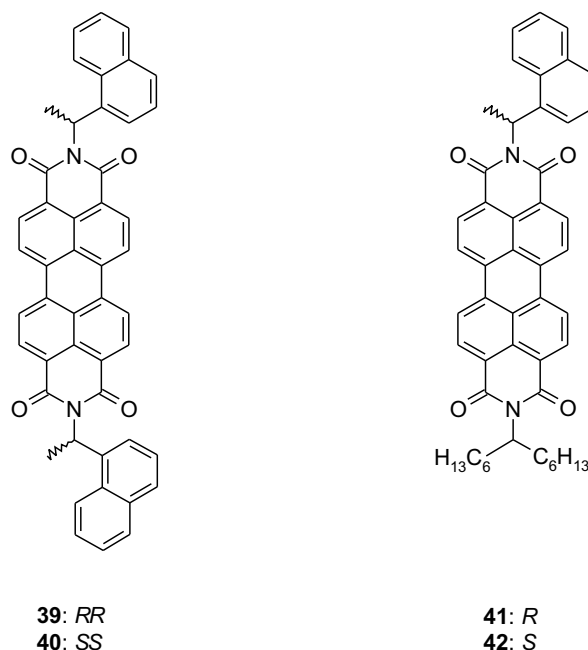
### 2.3.2.2 2,7-Bis-(1-naphthalin-1-yl-ethyl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (45, 46)

Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration von chiralen Verbindungen ist die CD-Spektroskopie ein wichtiges Hilfsmittel. Die absolute Konfiguration kann hierbei direkt aus einem excitonengekoppelten CD-Spektrum abgeleitet werden (siehe Abschnitt 2.3.1.2). Häufig werden hierzu zwei identische Chromophore eingesetzt, über deren Excitonenwechselwirkungen ein CD-Effekt induziert wird. Derartige Excitonenwechselwirkungen können aber auch bei zwei unterschiedlichen Chromophoren auftreten, und es bleibt die Frage, wie sich das unterschiedliche Absorptionsverhalten auf den CD-Effekt auswirkt.

Zur genaueren Untersuchung wurde für den kurzwellig absorbierenden Spektralbereich  $\alpha$ -substituiertes Naphthalin, für den mittleren Spektralbereich *N*-substituierte Naphthalintetracarbonsäurebisimide<sup>[77]</sup> und für den langwelligen Bereich *N*-substituierte Perylentetracarbonsäurebisimide verwendet. Verknüpft wurden die unterschiedlichen Chromophore jeweils durch ein asymmetrisch substituiertes C-Atom, um Chiralität zu induzieren.

Für erste Untersuchungen wurden die Verbindungen **39** bzw. **40** sowie **41** bzw. **42** herangezogen, die von Ulrike Ring im Rahmen ihrer Dissertation synthetisiert worden sind (siehe Abbildung 2.27).<sup>[78]</sup> Die Verbindungen **39** und **40** enthalten jeweils zwei Naphthalin-Einheiten pro Bisimid-Chromophor, im Vergleich zu den Verbindungen **41** und **42**, die nur eine Naphthalin-Einheit enthalten.

Die UV/Vis-Absorptionsspektren der Perylenbisimide **39** und **41** sind mit denen anderer Derivate mit aliphatischen Substituenten im langwelligen Bereich deckungsgleich. Man findet eine starke Absorption bei 525 nm ( $\epsilon \approx 90\,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ); im kürzerwelligen Bereich sind die Absorptionen erheblich schwächer (siehe Abbildung 2.28). Da Perylenbisimide im sichtbaren Bereich aufgrund ihrer  $\pi - \pi^*$ -Absorption nur ein verschwindend kleines magnetisches Übergangsmoment aufweisen, und an der Lichtabsorption nur ein Elektronenübergang beteiligt ist, weisen Farbstoffe mit rein aliphatischen Substituenten nur verschwindend geringe CD-Effekte auf. Das bedeutet, dass bei der im aliphatischen Bereich konzentrierten chiralen Information nur ein geringer Effekt in die für die Farbgebung verantwortlichen  $\pi$ -Systeme induziert wird.



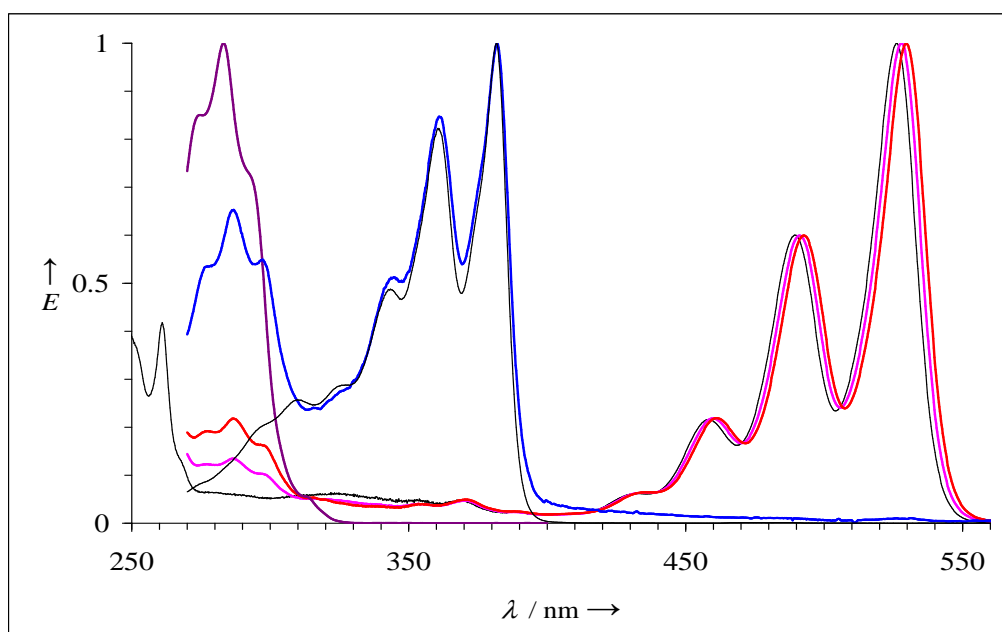
**Abbildung 2.27:** Chirale Perylenfarbstoffe **39**, **40**, **41** und **42**.

Verwendet man indes wie z.B. bei **39** bzw. **40** aromatische Naphthalin-Einheiten als Reste, so findet man bei der längstwelligen Absorptionsbande des Perylen-Chromophors ebenfalls nur einen geringen CD-Effekt. Erstaunlich groß aber ist demgegenüber der CD-Effekt im kurzwelligen Bereich zwischen 300 und 350 nm ( $\Delta\varepsilon = \pm 14$ ). Selbst bei der verhältnismäßig schwachen Absorption bei 375 nm übertrifft der CD-Effekt noch den bei der langwelligen Hauptabsorption (siehe Abbildung 2.29).

Diese Wellenlängenabhängigkeit des CD-Effekts lässt sich als Resonanzphänomen bei der Excitonenwechselwirkung zweier Chromophore interpretieren (siehe hierzu auch Abschnitt 2.3.2.1).<sup>[61,62,64,74,75]</sup> Der CD-Effekt wird demnach bei gleichen Absorptionswellenlängen ( $\lambda = \frac{c}{\nu}$ ) der beiden Chromophore und damit gleichen Lichtfrequenzen  $\nu_1$  und  $\nu_2$  maximal und klingt dann mit größer werdenden Unterschieden in den Wellenlängen bzw. Frequenzen mit  $1/(\nu_1^2 - \nu_2^2)$  ab. Die Wellenlängendifferenzen zwischen der Hauptabsorption von **39** bzw. **40** und der Absorption der Naphthalin-Seitengruppe im UV sind so erheblich, dass nur noch ein verschwindend kleiner Effekt im langwelligen Bereich verbleibt.

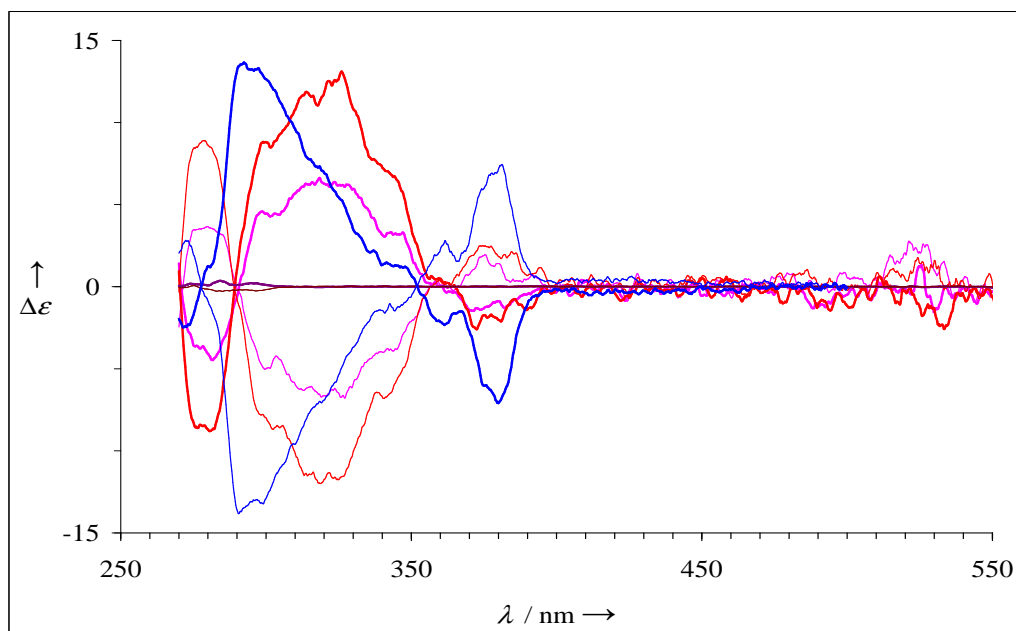
Um die Wellenlängenabhängigkeit dieses Effekts zu demonstrieren, wurden Naph-



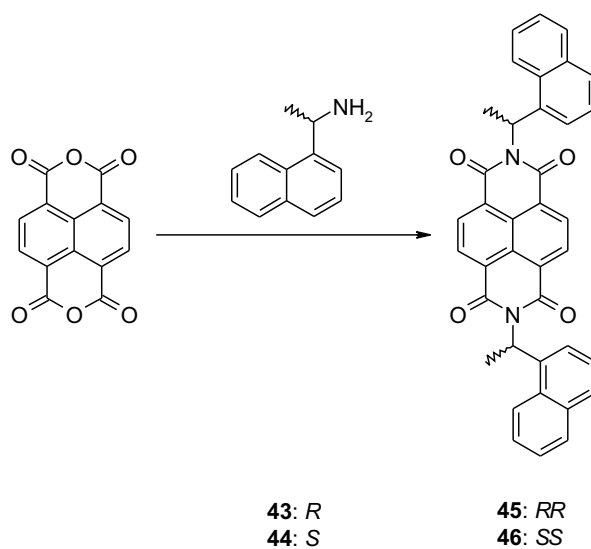


**Abbildung 2.28:** UV/Vis-Absorptionsspektren des Amins **43** (purpur) und der Bisimide **39** (rot), **41** (violett) und **45** (blau) in Chloroform. Dünne, schwarze Linien: aliphatisch substituierte Naphthalin- und Perylenbisimide.

thalinbisimide synthetisiert. Für deren Darstellung wurde entsprechend Abbildung 2.30 (*R*)-(+)- bzw. (*S*)-(–)-1-(1-Naphthyl)ethylamin **43** bzw. **44** mit Naphthalintetracarbonsäurebisanhydrid zu **45** bzw. **46** kondensiert. Hierzu gibt es im Prinzip zwei mögliche Reaktionsbedingungen: Zum einen die Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel, zum anderen die Verwendung von *N,N*-Dimethylformamid. Während die Reaktion mit DMF bei höheren Temperaturen Nebenreaktionen begünstigt, insbesondere die Bildung von Perylentetracarbonsäurebisimiden, läuft die Reaktion bei Verwendung von Eisessig unter mildereren Bedingungen ab und reduziert somit die Bildung von Nebenprodukten.<sup>[79,80]</sup> Allerdings zeigte sich bei ersten Versuchen, dass bei der Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel nicht das gewünschte Produkt erhalten werden kann, sondern lediglich das Acetamid des 1-Naphthylethylamins, wie massenspektroskopische Untersuchungen zeigten. Daher musste auf die Variante mit DMF als Lösungsmittel zurückgegriffen werden und in Kauf genommen werden, dass neben dem gewünschten Naphthalintetracarbonsäurebisimid auch Perylentetracarbonsäurebisimide in nicht unwesentlichen Mengen entstehen. Hierbei konnte allerdings gefunden werden, dass ein strenger Luftausschluss, d.h. Arbeiten unter



**Abbildung 2.29:** CD-Spektren des Amins **43** (purpur) und der Bisimide **39** (rot), **41** (violett) und **45** (blau) in Chloroform (dicke Linien) bzw. **40** (rot), **42** (violett), **44** (purpur) und **46** (blau) (dünne Linien).



**Abbildung 2.30:** Darstellung der chiralen Naphthalintetracarbonsäurebisimide **45** und **46**.

Schutzgastechnik mit Argon als Schutzgas, die Bildung von Perylentetracarbonsäurebisimididen enorm reduziert. Die entstandenen Spuren lassen sich gut säulenchromatographisch mit Dichlormethan (nicht mit Chloroform) abtrennen. Auf diese Weise lassen sich die Produkte **45** und **46** in guten Ausbeuten erhalten.

Bei **45** und **46** ist die Absorption der Bisimid-Einheit erheblich hypsochrom gegenüber der von **39** bzw. **40** verschoben, so dass der Unterschied der Absorptionswellenlängen zwischen den Chromophoren kleiner wird. Man findet dementsprechend trotz des kleineren Absorptionskoeffizienten von **45** bzw. **46** gegenüber **39** bzw. **40** einen erheblich stärkeren CD-Effekt, der aber wiederum kleiner ist, als der im kürzerwelligen Bereich. Die gleichen Vorzeichen der CD-Effekte von **39** und **45** sind außerdem ein Indiz für ähnliche geometrische Verhältnisse (vgl. Abbildungen 2.28 und 2.29).

Die genaue Struktur von **46** konnte darüber hinaus mittels Röntgen-Kristallstrukturanalyse geklärt werden (siehe Abbildung 2.31). Die Ebenen der Naphthalin-Einheiten und des Naphthalinbisimid-Chromophors schließen Winkel von  $96^\circ$  und  $91^\circ$  ein, so dass sie annähernd orthogonal zueinander stehen. Beide Naphthalin-Reste befinden sich auf der gleichen Seite des Bisimids und bilden Sandwich-Dimere im Kristall. Die daraus resultierenden Freiräume im Kristallgitter werden von Toluolmolekülen eingenommen, die aus dem Kristallisationsprozess stammen (siehe Abbildung 2.32). Die Naphthalinbisimide sind im Wesentlichen planar; ihr Abstand beträgt ca.  $3.5 \text{ \AA}$  und der Torsionswinkel zwischen den vier Stickstoffatomen benachbarter Chromophore misst  $70^\circ$ .

Im Gegensatz zu anderen Naphthalinbisimididen, die normalerweise allesamt farblos erscheinen, zeigen **45** und **46** eine intensiv gelbe Färbung. Dies liegt an einer zusätzlichen schwachen Absorptionsbande, die weit in den sichtbaren Bereich hineinragt. Diese Bande ist eine Folge eines „Charge-Transfer-Übergangs“ zwischen den Chromophoren, wird aber bei den Perylen-Derivaten **39** bzw. **40** nicht beobachtet.

Für die Größe der CD-Effekte, die durch die Wechselwirkung unterschiedlicher lichtabsorbierender Strukturen entstehen, ist also die relative Lage der Absorptionsbanden von zentraler Bedeutung, wie mit den hier aufgeführten Beispielen klar belegt werden konnte. Dies ist insbesondere zu beachten, wenn aus CD-Effekten Rückschlüsse auf die Geometrie komplexer Strukturen gezogen werden sollen. Anderer-

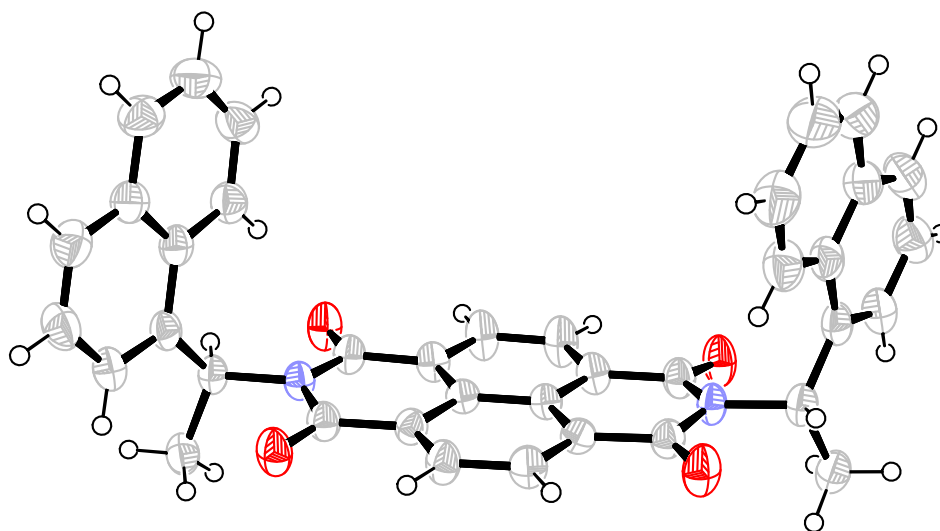


Abbildung 2.31: Röntgen-Kristallstruktur von **46**.

seits bietet dies auch die Möglichkeit, bei Verbindungen wie **39** bzw. **40** die chirale optische Information im kurzwelligen Bereich zu „verstecken“, so dass sie z.B. als Sicherheitsmerkmal im sichtbaren Bereich nicht erkannt wird.<sup>[81]</sup>

### 2.3.2.3 2-(1-Hexylheptyl)-9-{2'-[9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-yl]diphenyl-2-yl}anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**47**)

Die Chiralität von flüssigen Phasen wird üblicherweise durch den optischen Drehwert charakterisiert. Da dieser für die überwiegende Zahl der chiralen Substanzen klein ist, insbesondere, wenn an der Chiralitätsbestimmenden Struktur ausschließlich aliphatische Gruppen beteiligt sind, ist die Entwicklung von alternativen Methoden von Interesse. Attraktiv wäre beispielweise eine chemische Sonde, die entsprechend auf die Chiralität des Mediums reagieren kann.

Als Basisstruktur für derartige Untersuchungen wurde Biphenyl verwendet, und durch eine Substitution in den Positionen 2 und 2' eine axiale Chiralität induziert.

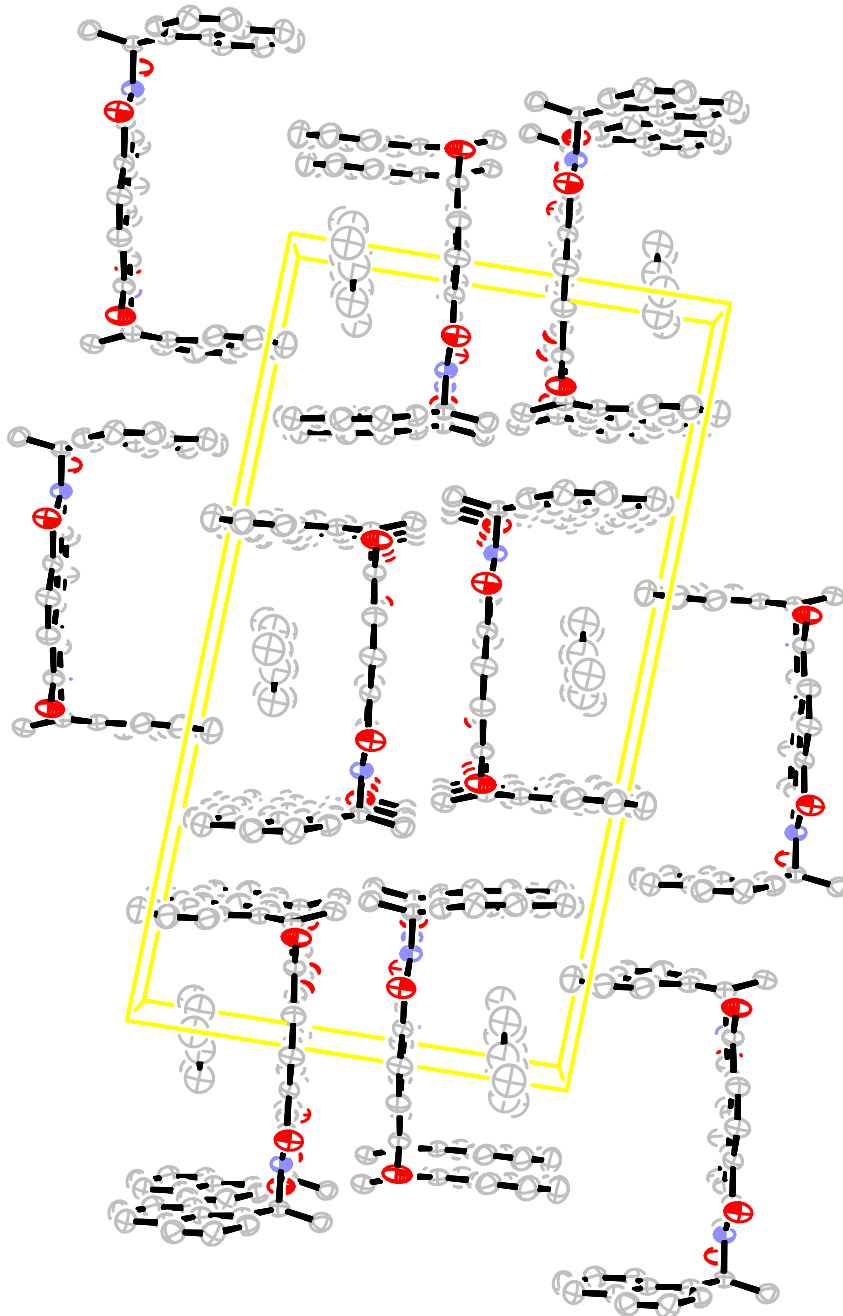
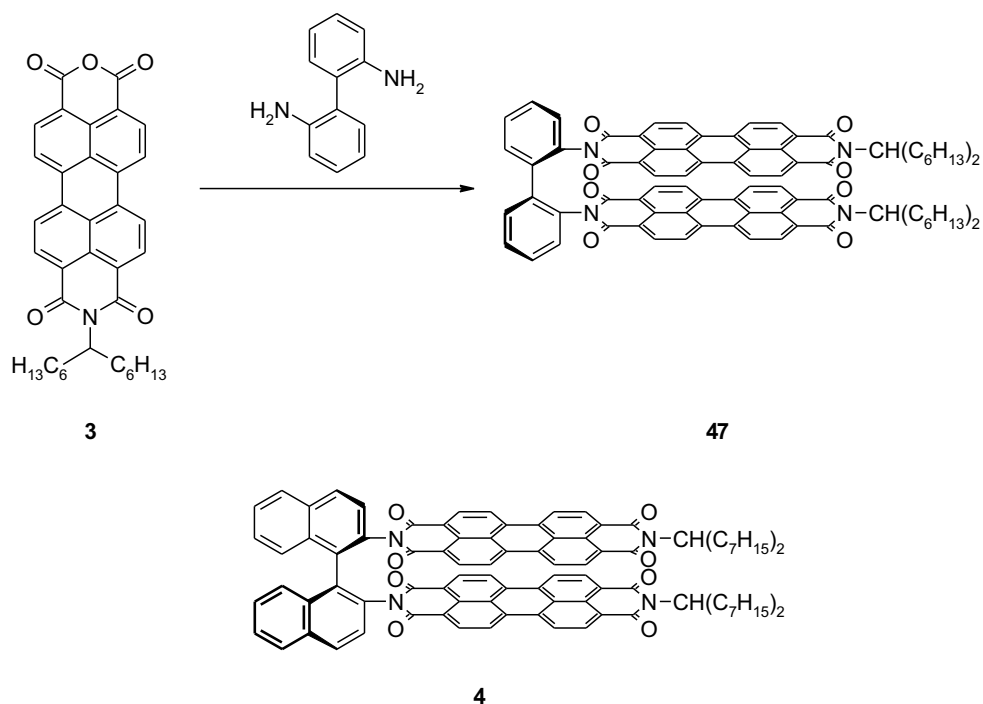


Abbildung 2.32: Elementarzelle von 46.

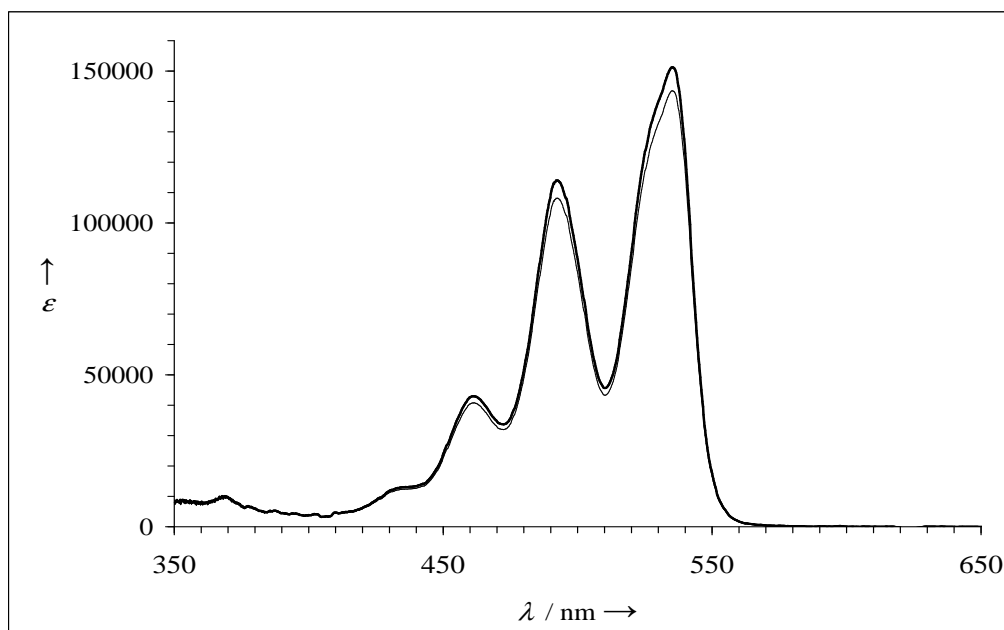
Die Lebensdauer für die Racemisierung einer solchen Struktur liegt in der Größenordnung von einigen Minuten,<sup>[82–86]</sup> sodass mit einer langsamen, permanenten Racemisierung gerechnet werden kann.<sup>[87–90]</sup> Dadurch kann die bevorzugte Bildung eines Enantiomers bei der Synthese oder Reinigung der Sonde ausgeschlossen werden. Andererseits sind die Enantiomeren unterscheidbar, so dass eine gute Voraussetzung für die Detektion eines durch externe Einflüsse induzierten Enantiomerenüberschusses besteht.

Für die Darstellung von **47** wurde entsprechend Abbildung 2.33 (1,1'-Biphenyl)-2,2'-diamin mit zwei Äquivalenten **3** unter Standardbedingungen kondensiert. Das Produkt konnte in mittlerer Ausbeute als Racemat der beiden Atropisomeren **47-(P)** und **47-(M)** erhalten werden.



**Abbildung 2.33:** Synthese von **47** und Referenzsubstanz **4**.

Die UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **47** sind strukturiert und entsprechen denen anderer Perylenbisimide mit der Ausnahme, dass man eine zusätzliche Excitonenbande bei der längstwelligen Absorptionsbande findet, die durch Wechselwirkung der beiden Chromophore (vgl. *J*-Aggregat) hervorgerufen wird (siehe Abbildung 2.34). Die Absorptionsspektren von **47** sind im sichtbaren Bereich nahezu



**Abbildung 2.34:** UV/Vis-Absorptionsspektrum von **47** (dicke Linie) verglichen mit **4** (dünne Linie).

deckungsgleich mit den Spektren von analogen atropisomeren Binaphthylderivaten.<sup>[21]</sup> Dies belegt eine sehr ähnliche Orientierung der Chromophore in beiden Verbindungen, sowohl in den Biphenyl- (**47**) als auch den Binaphthyl-Derivaten (**4**). Das Biphenyl-Derivat **47** fluoresziert ausgesprochen stark mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von etwa 100 % in Chloroform, so dass eine nennenswerte Aggregation des Farbstoffs in verdünnter Lösung ausgeschlossen werden kann.

Interessanterweise zeigt die Fluoreszenzquantenausbeute von **47** eine starke Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels. Dies wurde bei Messungen der Fluoreszenzquantenausbeuten in einem binären Gemisch aus 1-Butanol und 1,1,1-Trichlorethan gefunden (siehe Tabelle 2.4). Mit steigender Polarität des Lösungsmittelgemischs nimmt die Quantenausbeute drastisch ab. Offensichtlich wird in polaren Medien ein intramolekularer „Charge-Transfer“ im angeregten Zustand begünstigt, der eine Fluoreszenzlöschung bewirkt.

Zum einen ermöglicht dies die Verwendung derartiger Substanzen als Polaritätssonden, zum anderen bildet die Fähigkeit, Fluoreszenz gezielt ein- und auszuschalten die Grundlage für neuartige optische Datenspeicherung.

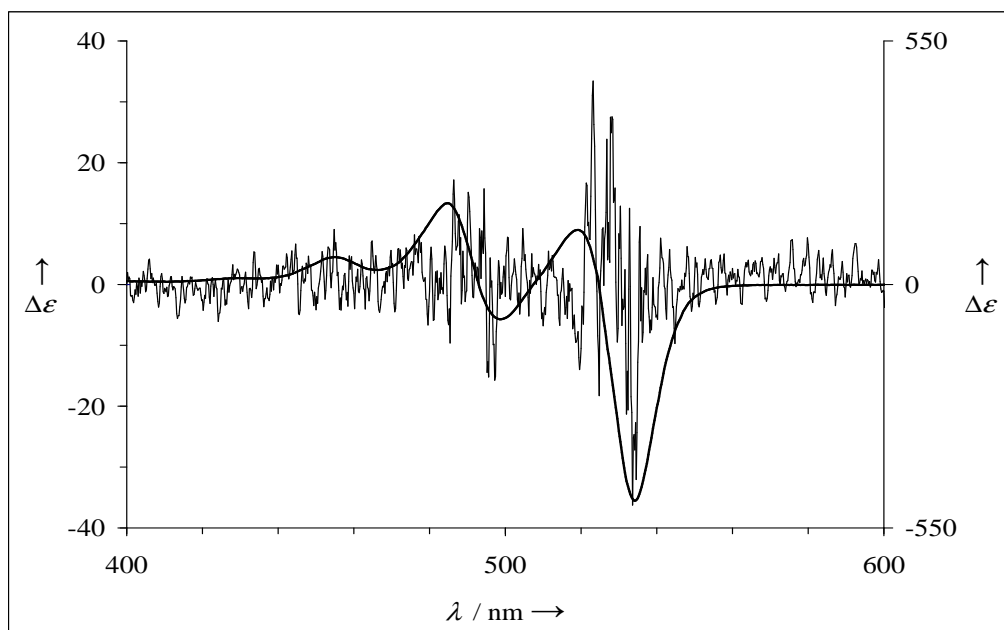
Das Binaphthyl-Derivat **4** bildet konfigurationsstabile Enantiomere mit ausgepräg-

**Tabelle 2.4:** Fluoreszenzquantenausbeuten von **47** im binären Gemisch aus 1-Butanol und 1,1,1-Trichlorethan.

V (1-Butanol) / mL	V (1,1,1-Trichlorethan) / mL	$\Phi$
0.0	10.0	1.00
0.1	9.9	1.00
0.2	9.8	1.00
0.3	9.7	1.00
0.4	9.6	1.00
0.5	9.5	1.00
0.6	9.4	1.00
0.8	9.2	1.00
0.9	9.1	1.00
1.0	9.0	1.00
1.5	8.5	0.96
2.0	8.0	0.71
3.0	7.0	0.50
4.0	6.0	0.19
5.0	5.0	0.22
6.0	4.0	0.20
7.0	3.0	0.17
8.0	2.0	0.14
9.0	1.0	0.10
10.0	0.0	0.12

ten CD-Effekten. Wegen der starken Excitonenwechselwirkungen der Chromophore werden Werte von  $\Delta\varepsilon \approx \pm 500$  erreicht. Man kann wegen der ähnlichen UV/Vis-Spektren ähnlich starke CD-Effekte bei den Enantiomeren von **47** erwarten, die sich allerdings aufgrund der raschen Racemisierung vollständig kompensieren. Dennoch sind sie eine gute Voraussetzung für einen empfindlichen Nachweis kleiner Enantiomerenüberschüsse in racemischem **47**. Die einzige Begrenzung ist durch die Lichtabsorption der farbigen Lösung gegeben, die den Lichtdurchgang des Detektionslichts behindert, sodass die Konzentration der Lösung nicht beliebig erhöht werden kann. Abbildung 2.35 zeigt das CD-Spektrum von **47** verglichen mit dem CD-Spektrum



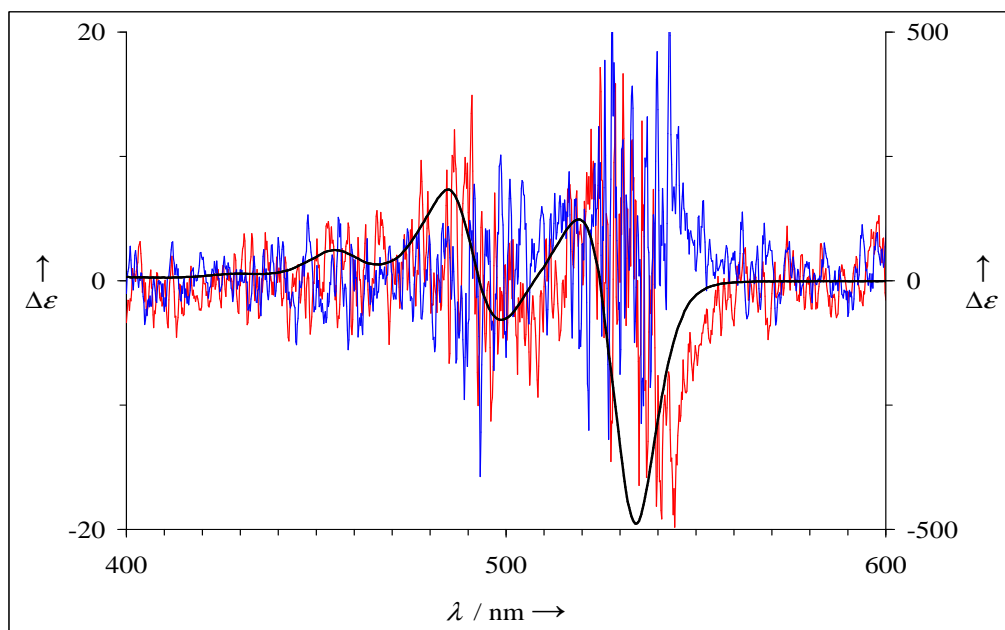


**Abbildung 2.35:** CD-Spektrum von **47** (verrauschte Kurve) bei  $E_{max} = 1.6$  und  $5^\circ\text{C}$  verglichen mit dem Spektrum von **4-(M)**.

von **4-(M)**. Anhand der schwachen, aber dennoch sichtbaren, negativen Excitonenebene wird deutlich, dass ein Überschuss von **47-(M)** vorliegen muss.

Ein chirales, flüssiges Medium sollte die Zusammensetzung des Gleichgewichts-Racemats von **47** durch chirale Solvataion unter Bildung von Diastereomeren verändern. Als Modellsubstanz eignet sich für die weitere Untersuchung 1-Phenylethylamin, das zum einen in beiden Enantiomeren gut zugänglich ist, zum anderen ausreichende Lösungseigenschaften für den Farbstoff besitzt. Bei der Verwendung von enantiomerenreinem (*R*)- bzw. (*S*)-1-Phenylethylamin als Lösungsmittel für **47** wurden die CD-Spektren aus Abbildung 2.36 erhalten. Die chirale Induktion des Lösungsmittels und ihre Auswirkung auf den CD-Effekt ist deutlich zu erkennen. Hiermit wird grundsätzlich die Eignung des Farbstoffs **47** zur Detektion der Chiralität von Medien belegt.

Sowohl das Auftreten eines schwachen CD-Effekts von quasi-racemischem **47** in Abbildung 2.35 als auch eine leicht verstärkte induzierte Chiralität bei der Verwendung von (*S*)-1-Phenylethylamin im Vergleich zu (*R*)-1-Phenylethylamin in Abbildung 2.36 sind Indizien, dass es sich hier um ein Beispiel der Verletzung der chemischen



**Abbildung 2.36:** CD-Spektren von **47** in (*R*)-1-Phenylethylamin (positiver CD-Effekt, blau) und (*S*)-1-Phenylethylamin (negativer CD-Effekt, rot), verglichen mit **4-(M)** in Chloroform (schwarz, rechte Skala).

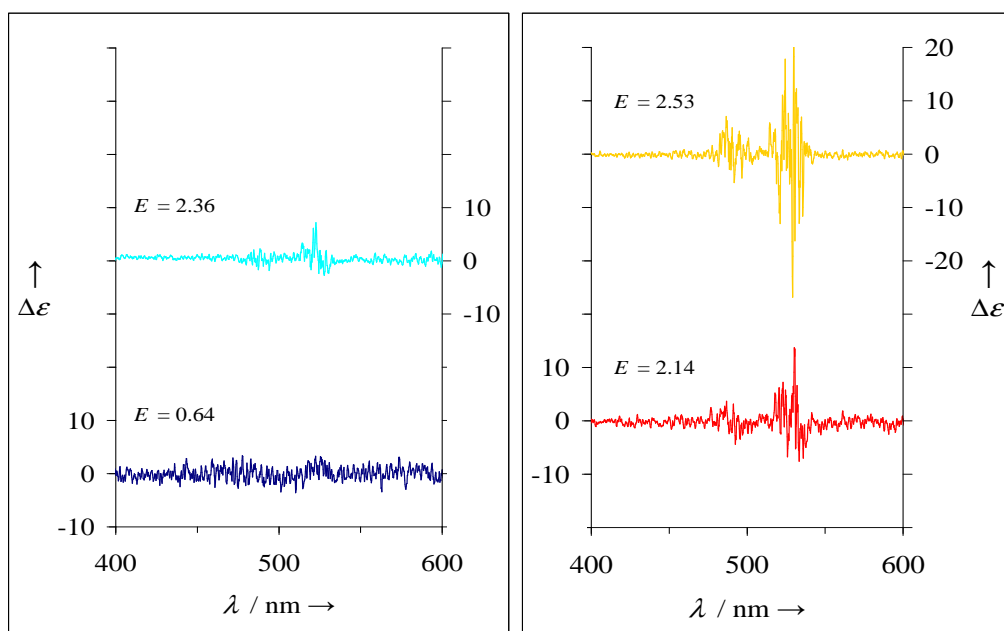
Parität handeln könnte. Es existieren zahlreiche Arbeiten zur Erfassung des – wenn auch sehr kleinen<sup>[\*]</sup> – Energieunterschiedes zweier Enantiomere, der aus der Verletzung der Parität resultieren kann.<sup>[91–93]</sup> Verschiedene experimentelle Ansätze zur Bestimmung dieses Energieunterschieds werden diskutiert, darunter z.B. die Messung kleiner Unterschiede zwischen den Frequenzen von Spektrallinien der Enantiomere. Bei allen Experimenten zu diesem Thema stellt sich jedoch das Problem, dass kleinste Unterschiede bestimmt werden müssen und dabei schwer auszuschließen ist, dass die gefundene Energiedifferenz aus einem systematischen Fehler resultiert.

Die Messung der Differenz des Circular dichroismus zweier Enantiomere stellt dabei ein neuartiges *Konzept* dar. Da sich, wie bereits beschrieben, die CD-Effekte für ein racemisches Gemisch erwartungsgemäß kompensieren, lassen sich auf diese Weise empfindlich kleinste Überschüsse detektieren.<sup>[†]</sup> Wenn man also für **47** eine perma-

[\*] im Bereich von  $10^{-12}$  J mol<sup>-1</sup>

[†] Hierbei ist anzumerken, dass alle Experimente auf handelsüblichen Spektrometern durchgeführt wurden. Eine weitere Untersuchung des Konzepts durch die Vermessung des chiralen Farbstoffs mit präziser Laserspektroskopie könnte zu neuen interessanten Ergebnissen führen.

nente Racemisierung voraussetzt, so zeigt das CD-Spektrum dennoch einen Überschuss eines Enantiomers durch das Vorhandensein einer Excitonenbande an. Dies kann auf eine Verletzung der Parität und eine bevorzugte Bildung eines Enantiomers hindeuten. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde durch wiederholte Messung unterschiedlicher Proben bei verschiedenen Konzentrationen und verschiedenen Temperaturen sichergestellt. Zudem wurden verschiedene apparative Parameter wie Abtastrate und spektrale Bandbreite variiert; auch hier wurden die gleichen Kurven gefunden. Um das Entstehen der CD-Effekte durch einen Geräte-Artefakt auszuschließen, wurden die achiralen Farbstoffe **2** und **65** bei ähnlichen Konzentrationen gemessen. Diese zeigen bei derart hohen Konzentrationen im Bereich von  $E \approx 2$  aufgrund einer Unsymmetrie des Spektrometers oder einer möglichen induzierten Chiralität schwache Effekte, die aber erheblich kleiner sind, als die gemessenen von **47**. Selbst bei einer kleineren Konzentration von **47** übersteigt der CD-Effekt noch beträchtlich den des Referenzmaterials **2** bei einer höheren Konzentration (siehe Abbildung 2.37). Hiermit kann eindeutig belegt werden, dass die gefundenen CD-Effekte auf einem Enantiomerenüberschuss beruhen müssen und nicht durch einen Geräte-Artefakt zustande gekommen sind.



**Abbildung 2.37:** Konzentrationsabhängige CD-Spektren von **47** (rot, gelb) und Referenz **2** (blau, türkis). Von unten nach oben mit steigender Konzentration angeordnet.



## 2.4 Chirale bichromophore Silikone

Im folgenden Kapitel werden Moleküle untersucht, die aus einer Silikongrundstruktur bestehen und als Chromophore zwei Perylenmoleküle tragen. Derartig gestaltete Moleküle sind ideale Sonden zum Erfassen von intramolekularen Wechselwirkungen, wurden aber zur Untersuchung von Ordnungsprinzipien in komplexen chiralen Molekülen, wie sie für einige Lebensvorgänge von zentraler Bedeutung sind, nur wenig eingesetzt.

Darüber hinaus ist es von Interesse, die Möglichkeit der Fluoreszenzmarkierung von Silikonstrukturen zu untersuchen, da Silikonkunststoffe in vielen technischen Bereichen eingesetzt werden und eine derartige Markierung z.B. für Sicherheitsmarkierungen oder für die Qualitätskontrolle von Bedeutung sein kann.

### 2.4.1 Synthese der Edukte

Als Ausgangsmaterialien dienen unsymmetrisch substituierte Perylenfarbstoffe, die eine chirale Ankergruppe tragen. Diese können durch einfache Kondensation von **3** mit 3-Amino-1,2-propandiol erhalten werden (siehe Abbildung 2.38). Da sowohl racemisches als auch enantiomerenreines 3-Amino-1,2-propandiol käuflich erhältlich

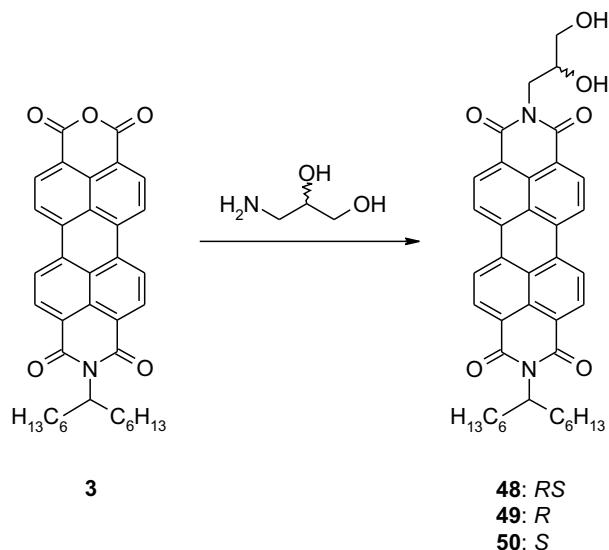


Abbildung 2.38: Darstellung der Ausgangsverbindungen **48**, **49** und **50**.

ist, konnten die drei Perylenfarbstoffe **48**, **49** und **50** problemlos und in guten Ausbeuten als Precursor dargestellt werden.

In früheren Arbeiten wurde gefunden, dass sich solche Moleküle ideal zur Markierung von Aldehyden eignen, da sie mit diesen in einer weiteren Kondensationsreaktion Acetale bilden und so eine kovalente Bindung des Fluoreszenzfarbstoffes an ein Substrat ermöglichen.<sup>[14,94,95]</sup>

## 2.4.2 Monomere Silikone

### 2.4.2.1 Darstellung

Als Grundstruktur wurde eine kurze, flexible Silikonkette verwendet, die zwei terminale Aldehydfunktionen trägt.<sup>[96]</sup> Diese wurde entsprechend Abbildung 2.39 mit einem Überschuss des racemischen Precursors **48** bzw. der enantiomerenreinen Precursor **49** oder **50** umgesetzt. Als Katalysator für die Acetalbildung wurde in einem ersten Ansatz Lithiumtetrafluoroborat verwendet.<sup>[97]</sup> Die Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie zeigte allerdings auf diesem Weg keine Produktbildung. Erst

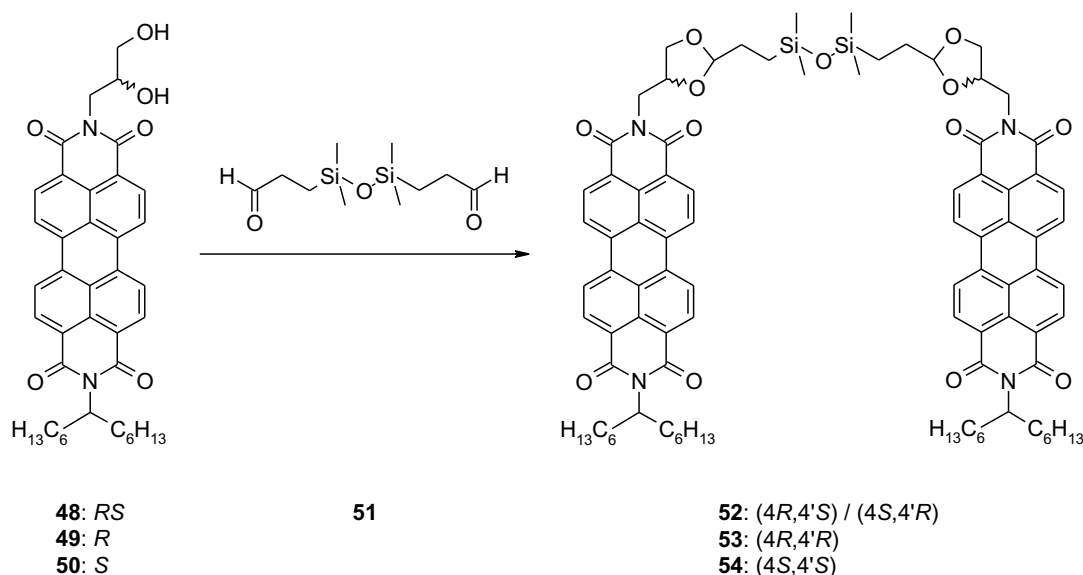


Abbildung 2.39: Synthese der bichromophoren Silikone **52**, **53** und **54**.

nach Zugabe von *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat als Katalysator konnte bei der Kondensationsreaktion ein Umsatz beobachtet werden. Aufgrund der hohen Molekulargewichte der Edukte konnten die Reaktionen jeweils nur im  $\mu\text{mol}$ -Maßstab durchgeführt werden; dies bedeutet, dass nicht – wie sonst bei derartigen Reaktionen üblich – am Wasserabscheider gearbeitet werden konnte, weil das Reaktionsvolumen und die entstehende Wassermenge zu gering waren. Um dennoch das Reaktionsgleichgewicht verschieben zu können und dadurch den Umsatz zu erhöhen, wurde der Reaktionslösung als wasserziehendes Reagenz Magnesiumsulfat zugegeben. Auf diese Art konnten die Produkte **52** (*meso*-Form, *RS*) bzw. **53** (*RR*-Enantiomer) oder **54** (*SS*-Enantiomer) in mittleren Ausbeuten erhalten werden. Die Reinigung erwies sich als schwierig, da die unter Säurekatalyse gebildete Acetalbindung auf Kieselgel wieder zu hydrolysieren scheint. Eine Abhilfe brachte die Reinigung über Aluminiumoxid als feste Phase.

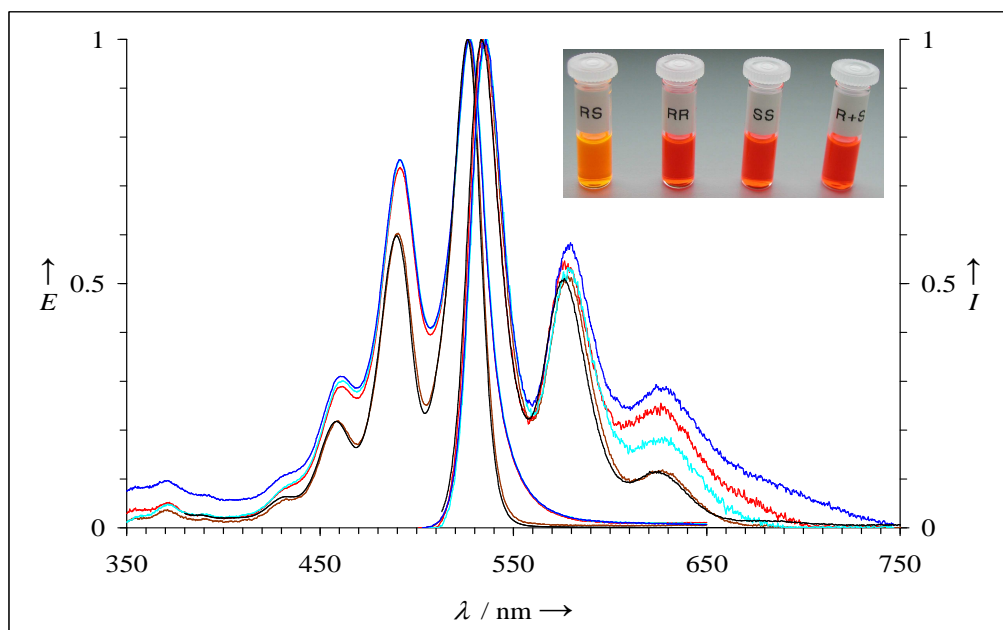
Obwohl das als Edukt verwendete Silikondialdehyd kühl gelagert werden muss und nur bedingt langzeitstabil ist, zeigen die Produkte die von anderen Perylenfarbstoffen bekannte Stabilität bezüglich Lichtechtheit, thermische Belastung oder Luftstabilität.

#### 2.4.2.2 Besondere optische Eigenschaften

Bemerkenswert sind die spektroskopischen Eigenschaften der chiralen Silikonverbindungen, auf die deshalb in diesem Abschnitt näher eingegangen werden soll:

Wenn man racemisches **48** mit **51** zu **52** umsetzt, erhält man ein intensiv gelb fluoreszierendes Material, dessen UV/Vis-Spektren denen anderer Perylenbisimide entsprechen. Demnach findet bei **52** nur eine geringe Wechselwirkung zwischen den beiden Chromophoren statt (siehe Abbildung 2.40). Interessanterweise besteht **52** ausschließlich aus der *meso*-Form, was bedeutet, dass bei der Synthese aus racemischem **48** jeweils ein Molekül (*R*)-**48** und ein Molekül (*S*)-**48** mit **51** zu (*4R,4'S*)-**52** bzw. (*4S,4'R*)-**52** reagiert haben. Dieser Sachverhalt konnte anhand der NMR-Spektren geklärt werden; demnach beträgt der Gehalt an racemischer Form (*4R,4'R*)-**52** + (*4S,4'S*)-**52** weniger als 0.4 %. Dies entspricht einem erstaunlich großen Unterschied in der freien Enthalpie von mindestens  $13 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Bei der Umsetzung von enantiomerenreinem **49** oder **50** lässt sich hingegen ein völ-



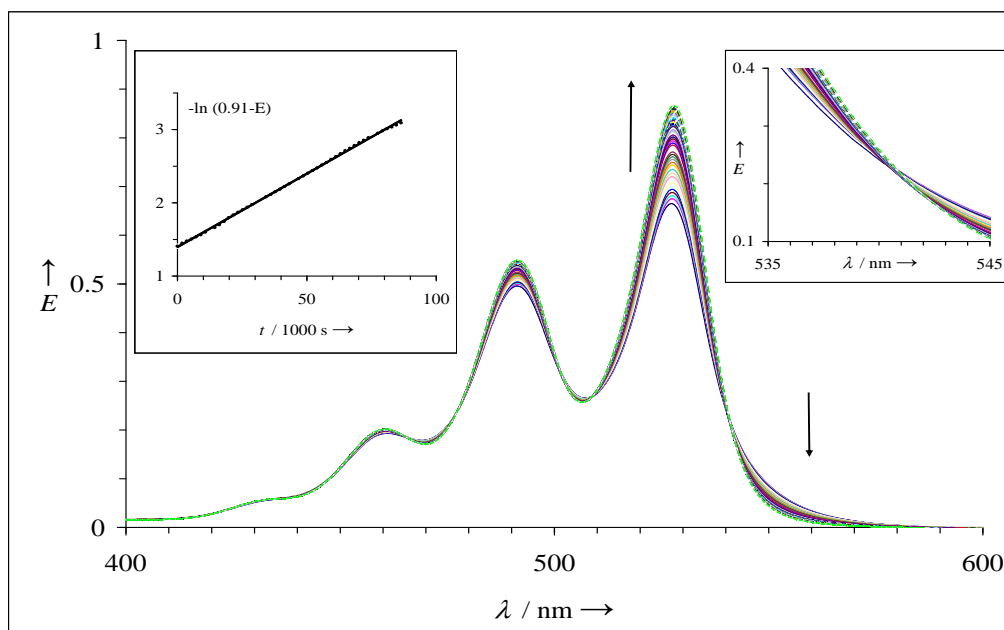
**Abbildung 2.40:** UV/Vis-Absorptions- (links) und Fluoreszenzspektren (rechts) in Chloroform. Blau: 1:1-Mischung aus **53** und **54**, rot: **53**, türkis: **54**, braun: **52**, schwarz: Vergleich mit Standard-Perylenfarbstoff **2**.

lig anderes Verhalten beobachten: Man erhält die chiralen Substanzen **53** oder **54** mit den beiden von der Chiralität der Edukte bestimmten Chiralitätszentren in den 4- und 4'-Positionen. Die beiden bei der Bildung der Acetale neu entstandenen Stereozentren in den 2- und 2'-Positionen der Dioxolanringe von **53** liegen zu  $\frac{2}{3}$  als *S*-Enantiomer und zu  $\frac{1}{3}$  als *R*-Enantiomer vor, wie NOE-Messungen ergaben. Für **54** sind diese Verhältnisse umgekehrt.

Im Gegensatz zu **52** fluoreszieren **53** und **54** nicht gelb, sondern rot; die Fluoreszenz ist durch Excitoneneffekte langwellig verschoben und im langwelligen Bereich intensiver. Auf diese Weise lässt sich rein visuell unterscheiden, ob racemisches **48** oder enantiomerenreines **49** bzw. **50** vorgelegen hat.

Stellt man eine äquimolare Mischung aus **53** und **54** her, so weist diese die gleichen Spektren auf wie die reinen Antipoden, weshalb die Excitoneneffekte nur die intramolekularen Wechselwirkungen in den bichromophoren Farbstoffen betreffen können (vgl. Abbildung 2.40). Unter Säurekatalyse mit Toluolsulfonsäure wandelt sich dieses künstliche Racemat aus **53** und **54** in **52** um, sodass die Fluoreszenzfarbe von Rot

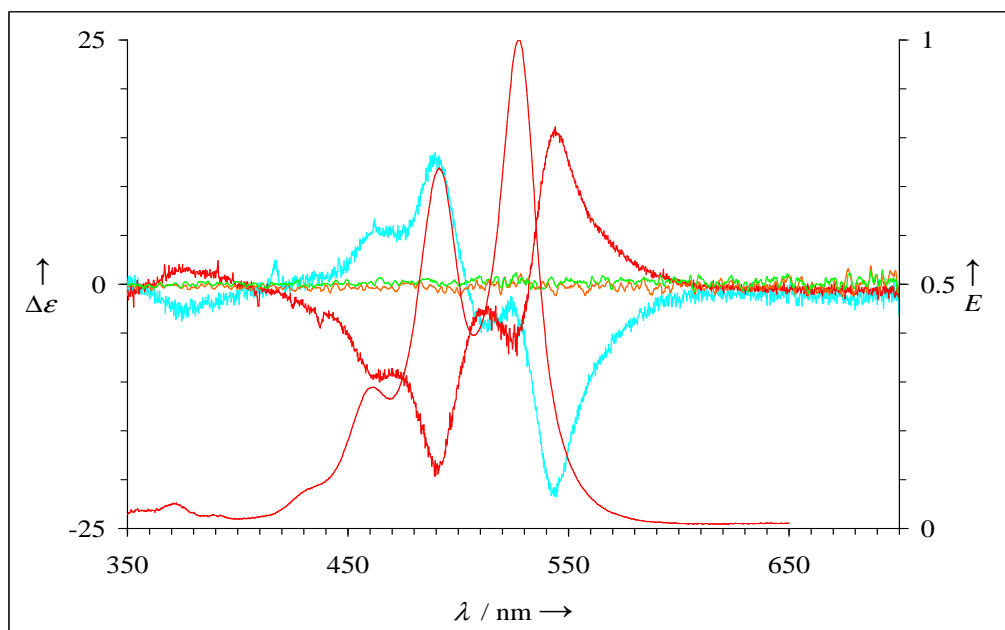




**Abbildung 2.41:** Veränderung der UV/Vis-Spektren bei der säurekatalysierten Umwandlung einer 1:1-Mischung aus **53** und **54** in **52**. Rechter Einschub: Vergrößerung im Bereich des isosbestischen Punkts bei 541 nm. Linker Einschub: Auswertung der Umwandlung nach pseudo-erster Ordnung bei 527.2 nm,  $r = 0.9998$ ,  $n = 46$ .

nach Gelb umschlägt. Durch Säurezugabe werden die Dioxolanringe geöffnet und nach einer Equilibrierung der Antipoden erneut geschlossen. Diese Umwandlung erfolgt präzise nach pseudo-erster Ordnung (siehe hierzu den isosbestischen Punkt und die lineare Beziehung in Abbildung 2.41). Die Geschwindigkeitskonstante lässt sich UV/Vis-spektroskopisch bestimmen und beträgt  $2.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  bei einer Säurekonzentration von  $7 \text{ mmol L}^{-1}$  in Chloroform, sodass eine Geschwindigkeitskonstante für die Umwandlung von  $2.9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  resultiert.

Offensichtlich nehmen die Chromophore in der *meso*-Form **52** eine Anordnung ein, in der keine Excitonenwechselwirkungen erfolgen, während die Chromophore in den Enantiomeren **53** bzw. **54** dieser Anordnung nicht ausweichen können. Als treibende Kraft kommt dafür die Wechselwirkung der Chromophore in Frage, denn die Endgruppen der Kette sind soweit voneinander entfernt, dass rein sterische Wechselwirkungen kaum möglich sind. Erstaunlich hoch ist zudem die Stärke der Wechselwirkungen.



**Abbildung 2.42:** CD-Spektren von **53** (rot) und **54** (türkis) in Chloroform und verschwindend kleiner CD-Effekt der Edukte **49** (orange) und **50** (grün), Absorptionsspektrum von **53** (rot).

Die Orientierung der Chromophore in **53** und **54** in Lösung lässt sich über die CD-Effekte der Farbstoffe bestimmen (siehe Abbildung 2.42). Diese werden von der Excitonenwechselwirkung dominiert, denn man findet bei Perylenfarbstoffen mit chiralen, aliphatischen Endgruppen nur sehr kleine CD-Effekte (siehe hierzu auch Abschnitt 2.3.2.2). Demgegenüber findet man für **53** einen ausgeprägten Excitoneneneffekt mit  $\Delta\varepsilon = +16$  und für **54** von  $\Delta\varepsilon = -21$ . Da das Übergangsmoment der elektronischen Anregung bei Perylenfarbstoffen längs der Verbindungslinie der Stickstoffatome liegt, folgt daraus für **53** eine *P*-Konfiguration (Rechtsschraube) für die Anordnung der Chromophore im Raum. Entsprechend liegt **54** in Form einer Linksschraube vor (*M*-Konfiguration).

Die in Abbildung 2.41 gezeigte Umwandlung bietet Einblicke in Ordnungsvorgänge größerer molekularer Strukturen. Darüber hinaus ist sie aber auch interessant für Anwendungen im Bereich von Sicherheitsmarkierungen und zur Detektion von Säuren.<sup>[24,98]</sup>

### 2.4.3 Polymere Silikone

Das Migrationsverhalten von Farbstoffen wird durch die Verknüpfung von zwei Chromophoren wie beispielsweise bei **52** und der damit verbundenen erheblichen Erhöhung des Molekulargewichts günstiger. Ein Ziel ist es daher, das Molekulargewicht der komplexen Farbstoffsysteme weiter zu erhöhen, um z.B. migrationsfeste Fluoreszenzfarbstoffe zu erhalten.

Zu diesem Zweck wurde entsprechend Abbildung 2.43 versucht, aus den Vorstufen **48**, **49**, **50** unter Verwendung von  $\alpha, \omega$ -Si, Si'-Bis(3-oxopropyl)-polydimethylsiloxan (**55**) chirale, bichromophore Perylenfarbstoffe mit einer polymeren Silikonkette zu synthetisieren.

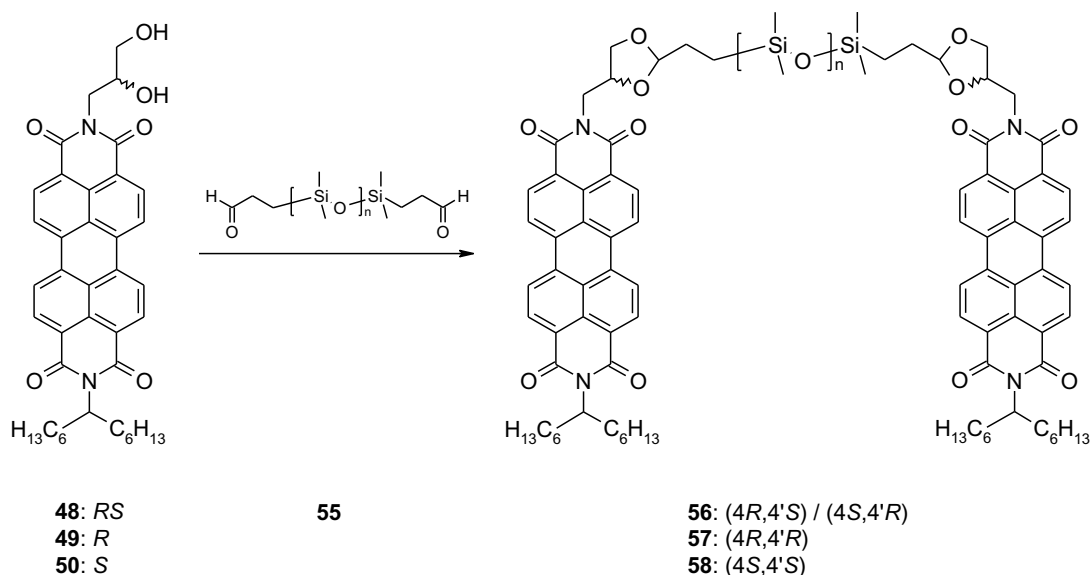
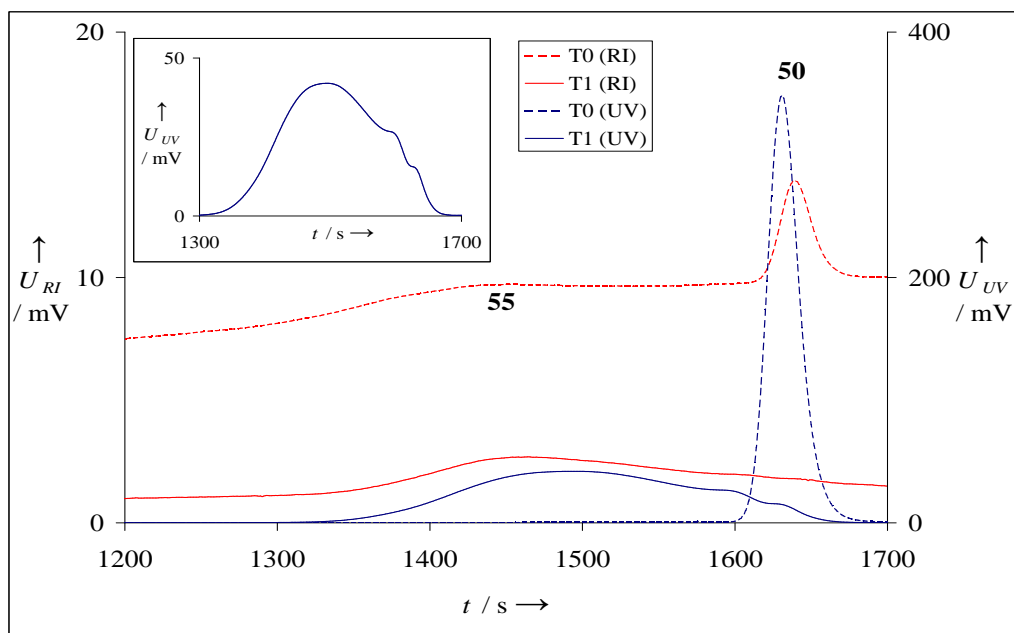


Abbildung 2.43: Darstellung von **56**, **57** und **58**.

Die Reaktionen liefen nach dem gleichen Schema ab, wie bei der Synthese der monomeren Verbindungen. Aufgrund des hohen Molekulargewichts der Produkte erwies sich allerdings die säulenchromatographische Reinigung als schwierig. Darüber hinaus konnte ebenfalls aufgrund des hohen Molekulargewichts nicht mehr auf analytische Standardverfahren wie die Massenspektroskopie zurückgegriffen werden. Daher wurden die entstandenen Produkte mittels Gelpermeationschromatographie untersucht.

Zur Untersuchung des Syntheseverlaufs von **58** wurde von der angesetzten Reak-

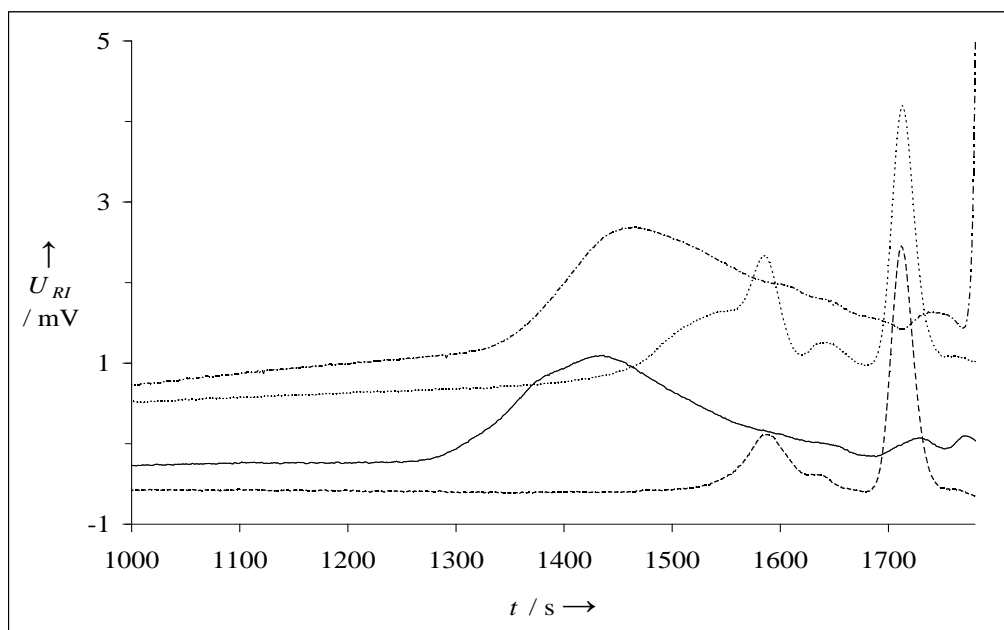


**Abbildung 2.44:** Molekulargewichtsänderung bei der Synthese von **58**, ermittelt mithilfe von GPC. Linker Einschub: Ausschnittvergrößerung der Kurve T1(UV).

tionsmischung vor Zugabe des Katalysators (*p*-Toluolsulfonsäure) ein Chromatogramm aufgenommen (Abbildung 2.44). Hierbei wurde sowohl mit dem RI- als auch mit dem UV-Detektor detektiert. Bei beiden Kurven ist jeweils bei hohen Retentionszeiten (niedermolekularer Bereich) der Peak des Edukt-Farbstoffes **50** zu sehen. Nach Zugabe des Katalysators und beendeter Reaktion wurde erneut ein Chromatogramm aufgezeichnet. Besonders in der mit dem UV-Detektor aufgenommenen Kurve ist zu erkennen, dass der niedermolekulare Peak abgenommen hat und im höhermolekularen Bereich ein neuer Peak entstanden ist. Dies spricht für eine erfolgreiche Kondensation des Farbstoffs **50** mit dem Silikonpolymer **55**.

Die Ausschnittvergrößerung der Produktkurve (UV) in Abbildung 2.44 zeigt, dass neben einem Rest des Edukts zwei Produkte mit unterschiedlichem Molekulargewicht entstanden sind. In Abbildung 2.45 sind die mit dem RI-Detektor aufgezeichneten Chromatogramme der Verbindungen **55**, **56**, **57** und **58** gezeigt. Tabelle 2.5 stellt die mittleren Molekulargewichte der Verbindungen gegenüber.

Hier wird augenscheinlich, dass – anders als erwartet – keines der polymeren Produkte das Molekulargewicht des Edukts **55** übersteigt. Offensichtlich findet während



**Abbildung 2.45:** Vergleich der Chromatogramme (RI-Detektor) von **55** (—), **56** (– –), **57** (···) und **58** (– · –).

**Tabelle 2.5:** Gegenüberstellung der mittleren Molekulargewichte der polymeren Silikone im Vergleich zu den monomeren Silikonen (RI-Detektor).

	$M_p$	$M_n$	$M_w$	PD <sup>[a]</sup>
<b>52</b>	1207	1105	1154	1.04
<b>53</b>	1191	1134	1163	1.03
<b>54</b>	1191	1150	1177	1.02
<b>55</b>	9216	5298	12633	2.38
<b>56</b>	1257	1294	1361	1.05
<b>57</b>	1291	1821	2328	1.28
<b>58</b>	7136	2307	6494	2.81

<sup>[a]</sup>PD =  $M_w/M_n$

der Reaktion eine Depolymerisation des empfindlichen Siliconpolymers statt, was bis zur Bildung der niedermolekularen Produkte **52**, **53** und **54** führen kann. Dies hängt empfindlich von den Reaktionsbedingungen, insbesondere der Konzentration der Ausgangsstoffe, ab.<sup>[24]</sup>



## 2.5 Rheologische Untersuchungen an Perylenfarbstoffen

### 2.5.1 Inverse Gelpermeationschromatographie

Bekannte Methoden zur Analyse von porösen Materialien sind beispielsweise  $N_2$ -Sorptionmessungen oder Hg-Intrusionsmessungen. Diese Methoden ermöglichen die Messung von Porenstrukturen an evakuierten Proben im Bereich von 4–400 Å bzw. 35–3 000 000 Å. Bei diesen Messmethoden wird die zu untersuchende Probe evakuiert und steht dann während der Messung ständig im Kontakt mit den Sondenmolekülen.

Eine andere, wenn auch weniger bekannte und genutzte Methode zur Porengrößenanalyse stellt die inverse Gelpermeationschromatographie (inverse GPC) dar. Während bei der gewöhnlichen GPC das Molekulargewicht von unbekanntem Polymermolekülen mithilfe eines stationären Gels mit bekannten Porendimensionen (durch vorherige Kalibration) bestimmt wird, bedient man sich bei der inversen GPC sog. Sondenmoleküle mit genau definierten Eigenschaften, um die Porengrößenverteilung des unbekanntem stationären Gels zu bestimmen. Hierbei erfolgt die Messung von schnell zugänglichen Porenstrukturen an solvensgefüllten, teilweise gequollenen, porösen Materialien. Der Messbereich erfasst Poren von 5–6 000 Å. Der Vorteil dieser Methode gegenüber den anderen ist die Tatsache, dass die Sondenmoleküle nur in sehr kurzzeitigem Kontakt (wenige Sekunden) mit dem porösen Material stehen, so dass hier schnellzugängliche Poren analysiert werden können.

Als Sondenmoleküle für organische Solventien haben sich vielfach engverteilte Polystyrolstandards bewährt. Aus der GPC-Kalibrationskurve dieser lässt sich die Porengrößenverteilung rechnerisch bestimmen.<sup>[99–102]</sup>

Während Polystyrolstandards überwiegend den makromolekularen Bereich abdecken, lässt sich mit Perylenfarbstoffen vor allem der niedermolekulare Bereich bis hin zum oligomeren Bereich untersuchen. Aufgrund der großen Strukturvielfalt bekannter Perylenfarbstoffe liegt eine große Bibliothek an Referenzsubstanzen zugrunde, die als Sondenmoleküle eingesetzt werden können. Ein Vorteil bei der Verwendung von Perylenfarbstoffen als Sondenmoleküle ist zweifelslos ihre Fluoreszenz und Farbig-

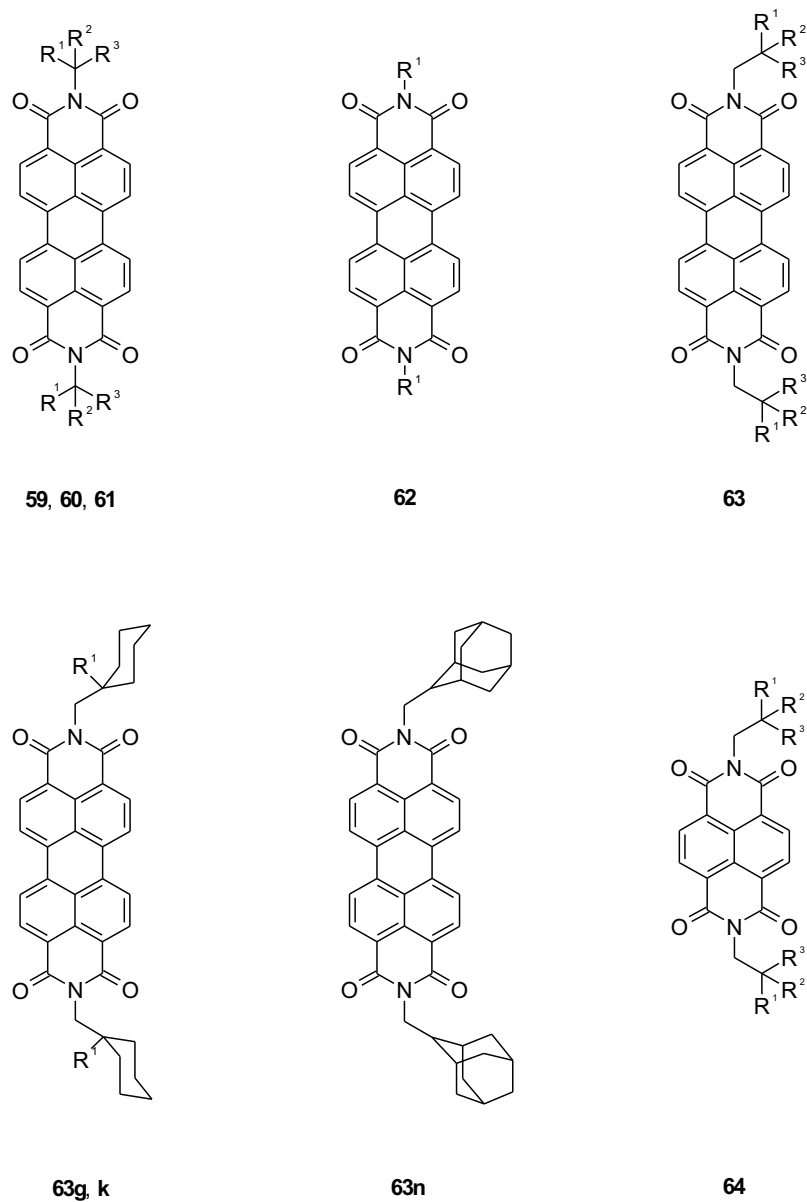
keit. Es kann daher nicht nur mit einem RI-Detektor gearbeitet werden, vielmehr ermöglicht die Verwendung eines UV-Detektors eine viel empfindlichere Detektion der Sondenmoleküle auch in großer Verdünnung, aufgrund der durchwegs sehr hohen molaren Extinktionskoeffizienten der meisten Perylenfarbstoffe. Durch Variation der nicht farbbestimmenden Reste können Sondenmoleküle mit unterschiedlichen Geometrien und Volumina dargestellt werden, sodass in einem gewissen Molekulargewichtsbereich eine sehr hohe Auflösung erzielt werden kann.

Um die Eignung von Perylenfarbstoffen als Sondenmoleküle für die inverse GPC zu testen, wurden von einer ganzen Reihe an Substanzen GPC-Analysen durchgeführt. Als stationäre Phase wurden Säulen mit vernetztem Polystyrol verwendet, wie sie auch für die normale GPC zur Molekulargewichtsbestimmung von Polymeren verwendet werden. Das Säulenmaterial hat dabei eine untere Trenngrenze bei Molekulargewichten von ca. 500 u. Die Molekulargewichte der vermessenen Perylenfarbstoffe bewegen sich in einem Bereich von ca. 500–1 500 u, sodass der untere Bereich der Porengrößenverteilung der stationären Phase untersucht werden kann.

Als Proben dienen Perylenfarbstoffe mit Resten aus jeweils verschiedenen Klassen. So wurden Perylenfarbstoffe mit Schwalbenschwanz-Resten<sup>[9,10]</sup> untersucht, bei denen jeweils die Kettenlänge um eine CH<sub>2</sub>-Gruppe verlängert wurde. Darüber hinaus wurden Farbstoffe mit linearen Resten,<sup>[9]</sup> mit sekundären Resten,<sup>[9]</sup> mit cyclischen Resten<sup>[9]</sup> und mit quartärer Verzweigung in  $\beta$ -Position<sup>[103,104]</sup> untersucht. Zum Vergleich fanden außerdem noch Messungen von Naphthalinfarbstoffen mit quartärer Verzweigung in  $\beta$ -Position<sup>[77,103,104]</sup> statt.

Die Abbildung 2.46 und die zugehörigen Tabellen 2.6, 2.7 und 2.8 zeigen alle vermessenen Substanzen.





**Abbildung 2.46:** Strukturen der als Sondenmoleküle untersuchten Perylen- und Naphthalinfarbstoffe **59**, **60**, **61**, **62**, **63** und **64**.

**Tabelle 2.6:** Perylenfarbstoffe mit Schwalbenschwanz-Resten (**59**), linearen Resten (**60**) und sekundären Resten (**61**).

	<b>59</b>	<b>60</b>	<b>61</b>
<b>a</b>	$R^1 = H, R^2 = R^3 = C_2H_5$	$R^1 = R^2 = H, R^3 = C_3H_7$	$R^1 = H, R^2 = C_2H_5, R^3 = C_4H_9$
<b>b</b>	$R^1 = H, R^2 = R^3 = C_3H_7$	$R^1 = R^2 = H, R^3 = C_6H_{13}$	$R^1 = H, R^2 = C_2H_5, R^3 = C_6H_{13}$
<b>c</b>	$R^1 = H, R^2 = R^3 = C_4H_9$	$R^1 = R^2 = H, R^3 = C_{12}H_{25}$	$R^1 = H, R^2 = C_2H_5, R^3 = C_8H_{17}$
<b>d</b>	$R^1 = H, R^2 = R^3 = C_5H_{11}$	$R^1 = R^2 = H, R^3 = C_{18}H_{37}$	
<b>e</b>	$R^1 = H, R^2 = R^3 = C_6H_{13}$		
<b>f</b>	$R^1 = H, R^2 = R^3 = C_7H_{15}$		
<b>g</b>	$R^1 = H, R^2 = R^3 = C_8H_{17}$		
<b>h</b>	$R^1 = H, R^2 = R^3 = C_9H_{19}$		
<b>i</b>	$R^1 = H, R^2 = R^3 = C_{10}H_{21}$		
<b>j</b>	$R^1 = H, R^2 = R^3 = C_{12}H_{25}$		
<b>k</b>	$R^1 = H, R^2 = R^3 = C_{16}H_{33}$		
<b>l</b>	$R^1 = H, R^2 = R^3 = C_{18}H_{37}$		

**Tabelle 2.7:** Perylenfarbstoffe mit cyclischen Resten (**62**), mit quartärer Verzweigung in  $\beta$ -Position (**63**) und Naphthalinfarbstoffe mit quartärer Verzweigung in  $\beta$ -Position (**64**).

	<b>62</b>	<b>63</b>	<b>64</b>
<b>a</b>	$R^1 = \text{cC}_3\text{H}_5$	$R^1 = R^2 = R^3 = \text{CH}_3$	$R^1 = R^2 = \text{C}_2\text{H}_5, R^3 = \text{Ph}$
<b>b</b>	$R^1 = \text{cC}_4\text{H}_7$	$R^1 = \text{C}_2\text{H}_5, R^2 = R^3 = \text{CH}_3$	$R^1 = R^2 = \text{C}_4\text{H}_9, R^3 = \text{Ph}$
<b>c</b>	$R^1 = \text{cC}_5\text{H}_9$	$R^1 = \text{C}_3\text{H}_7, R^2 = R^3 = \text{CH}_3$	$R^1 = R^2 = R^3 = \text{C}_6\text{H}_{13}$
<b>d</b>	$R^1 = \text{cC}_6\text{H}_{11}$	$R^1 = R^2 = \text{C}_2\text{H}_5, R^3 = \text{CH}_3$	
<b>e</b>	$R^1 = \text{cC}_7\text{H}_{13}$	$R^1 = \text{C}_4\text{H}_9, R^2 = R^3 = \text{CH}_3$	
<b>f</b>	$R^1 = \text{cC}_8\text{H}_{15}$	$R^1 = R^2 = R^3 = \text{C}_2\text{H}_5$	
<b>g</b>	$R^1 = \text{cC}_9\text{H}_{17}$	$R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$	
<b>h</b>	$R^1 = \text{cC}_{10}\text{H}_{19}$	$R^1 = \text{C}_5\text{H}_{11}, R^2 = R^3 = \text{CH}_3$	
<b>i</b>	$R^1 = \text{cC}_{11}\text{H}_{21}$	$R^1 = R^2 = \text{C}_3\text{H}_7, R^3 = \text{CH}_3$	
<b>j</b>	$R^1 = \text{cC}_{12}\text{H}_{23}$	$R^1 = \text{cHex}, R^2 = R^3 = \text{CH}_3$	
<b>k</b>	$R^1 = \text{cC}_{13}\text{H}_{25}$	$R^1 = \text{C}_3\text{H}_7$	
<b>l</b>	$R^1 = \text{cC}_{14}\text{H}_{27}$	$R^1 = \text{C}_6\text{H}_{13}, R^2 = R^3 = \text{CH}_3$	
<b>m</b>	$R^1 = \text{cC}_{15}\text{H}_{29}$	$R^1 = R^2 = \text{C}_3\text{H}_7, R^3 = \text{C}_2\text{H}_5$	
<b>n</b>	$R^1 = \text{cC}_{16}\text{H}_{31}$		
<b>o</b>		$R^1 = R^2 = \text{C}_4\text{H}_9, R^3 = \text{CH}_3$	
<b>p</b>		$R^1 = R^2 = \text{C}_2\text{H}_5, R^3 = \text{Ph}$	

**Tabelle 2.8:** Perylenfarbstoffe mit cyclischen Resten (**62**), mit quartärer Verzweigung in  $\beta$ -Position (**63**) und Naphthalinfarbstoffe mit quartärer Verzweigung in  $\beta$ -Position (**64**) (Forts.).

<b>62</b>	<b>63</b>	<b>64</b>
<b>q</b>	$R^1 = R^2 = C_4H_9, R^3 = C_2H_5$	
<b>r</b>	$R^1 = R^2 = C_4H_9, R^3 = C_3H_7$	
<b>s</b>	$R^1 = R^2 = C_3H_7, R^3 = Ph$	
<b>t</b>	$R^1 = R^2 = R^3 = C_4H_9$	
<b>u</b>	$R^1 = R^2 = C_4H_9, R^3 = Ph$	
<b>v</b>	$R^1 = R^2 = R^3 = C_5H_{11}$	

In den folgenden Abbildungen 2.47, 2.48, 2.49, 2.50, 2.51 und 2.52 ist jeweils die Retentionszeit der einzelnen Substanzgruppen gegen ihr Molekulargewicht aufgetragen (inverse Kalibrationskurve). In allen Diagrammen lässt sich ein praktisch linearer Zusammenhang feststellen. Besonders ausgeprägt ist die Linearität bei den Perylenfarbstoffen mit cyclischen Resten in Abbildung 2.49. Die Linearität setzt allerdings erst ab einer Ringgröße von acht ein. Unterhalb dieser Ringgröße sind die Strukturen der einzelnen Moleküle aufgrund der einzunehmenden Konformationen zu unterschiedlich. Bei höheren Ringgrößen hingegen wird der Zusammenhang zwischen Retentionszeit und Molekulargewicht linear, weil dann die langkettigen Ringe in Form von zwei zueinander parallel verlaufenden linearen Alkylketten vorliegen,<sup>[\*]</sup> deren Konformation sich bei Erhöhung der Kettenlänge kaum verändert, wohl aber ihr Volumen. Im Gegensatz hierzu ändert sich die Retentionszeit beim Übergang vom Dreiring zum Vierring nur unwesentlich, denn die Raumerfüllung der beiden Ringe unterscheidet sich kaum.

<sup>[\*]</sup>Diese Beobachtung lag übrigens dem Konzept zugrunde, langkettige *sec*-Alkylgruppen (Schwalbenschwanz-Reste) zur Löslichkeitssteigerung einzusetzen. Man kann sich diese Strukturen formal durch Zerschneiden von langkettigen Ringen entstanden vorstellen.<sup>[6]</sup>

Die quasi-linearen Zusammenhänge in den Diagrammen zeigen, dass sich Perylenfarbstoffe gut als Sondenmoleküle für die inverse GPC eignen. Zwar decken sie nur den unteren Bereich der Molekulargewichtsskala ab, dafür aber mit einer erstaunlich hohen Auflösung. Am ehesten erscheinen hierbei Perylenfarbstoffe mit cyclischen Resten geeignet. Zum einen ist eine breite Palette an Verbindungen verfügbar und damit eine Kalibrationsgerade mit guter linearer Regression erhältlich, zum anderen zeigen diese Verbindungen einen besseren linearen Zusammenhang zwischen Retentionszeit und Molekulargewicht als beispielsweise Perylenfarbstoffe mit Schwalbenschwanz-Resten.

Zwar zeigen auch Perylenfarbstoffe mit quartären Resten lineare Zusammenhänge, allerdings können aufgrund der Strukturvielfalt der quartären Reste immer nur wenige Verbindungen zu einer strukturähnlichen Gruppe zusammengefasst werden, so dass Kalibrationsgeraden mit nur wenigen Datenpunkten erhalten werden können.

Im Gegensatz zur Porengrößenanalyse mithilfe von inverser GPC eignet sich die normale GPC auch hervorragend zur Charakterisierung von multichromophoren Farbstoffen. Sie erweitert das breite Spektrum der instrumentellen Analytik um interessante Möglichkeiten. So können beispielsweise hochmolekulare Farbstoffe untersucht werden, die anderen Verfahren, wie der Massenspektroskopie, nicht mehr zur Verfügung stehen. Die hochmolekularen Verbindungen müssen nicht in die Gasphase überführt werden, es genügt eine Lösung. Dadurch können auch labile Substanzen untersucht werden. Darüber hinaus ist mit der GPC eine rasche, qualitative Unterscheidung von Mono-, Bi- oder Trichromophoren möglich, was zur Untersuchung von Reaktionsmischungen und als Reinheitskriterium hilfreich ist.

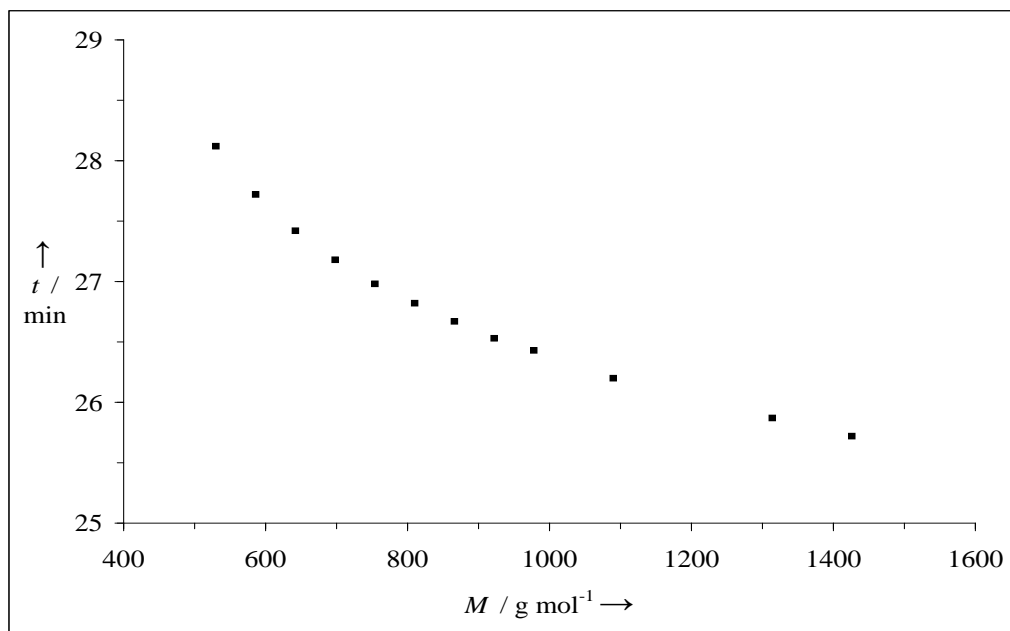


Abbildung 2.47: Kalibrationskurve von Perylenfarbstoffen mit Schwalbenschwanz-Resten (59).

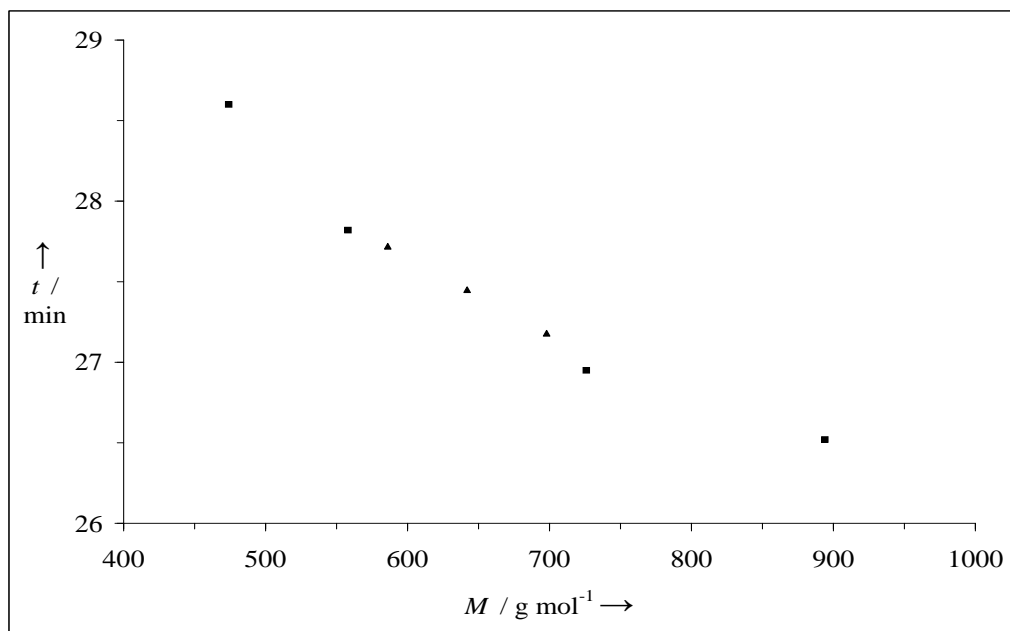


Abbildung 2.48: Kalibrationskurven von Perylenfarbstoffen mit linearen (60, ■) und sekundären Resten (61, ▲).

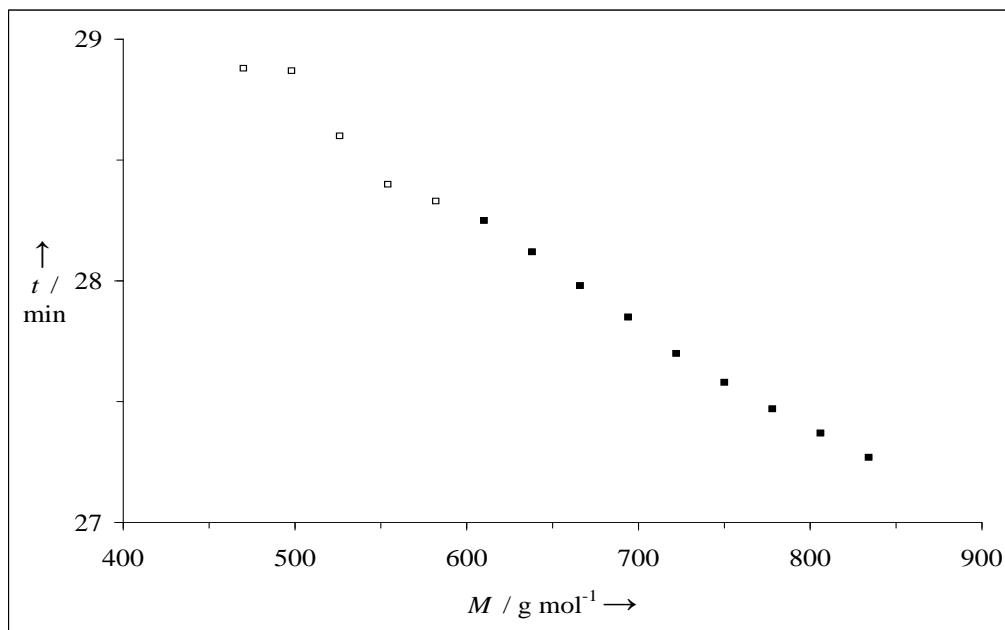


Abbildung 2.49: Kalibrationskurve von Perylenfarbstoffen mit cyclischen Resten (62).

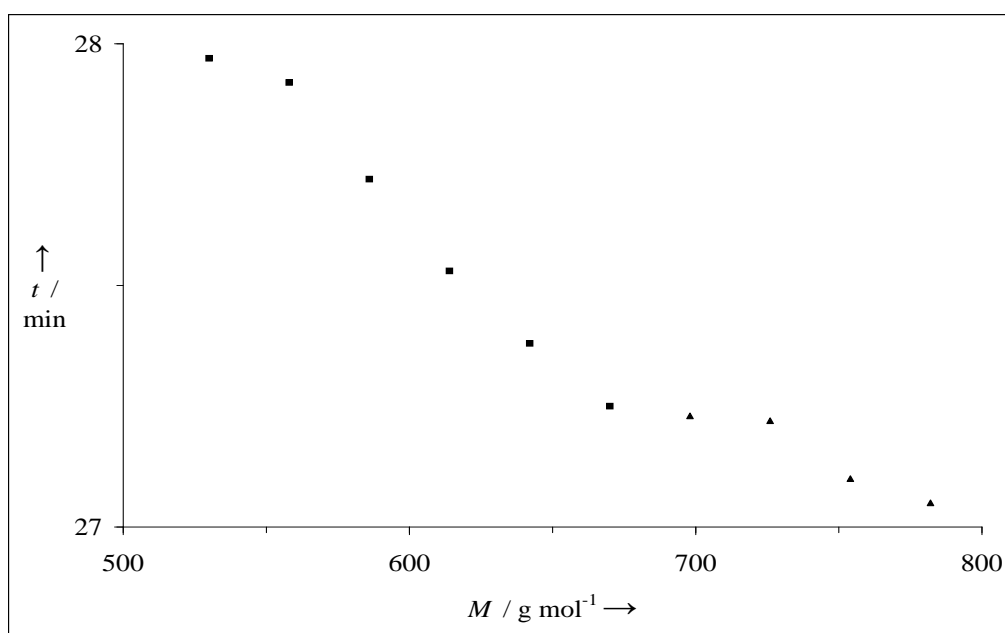
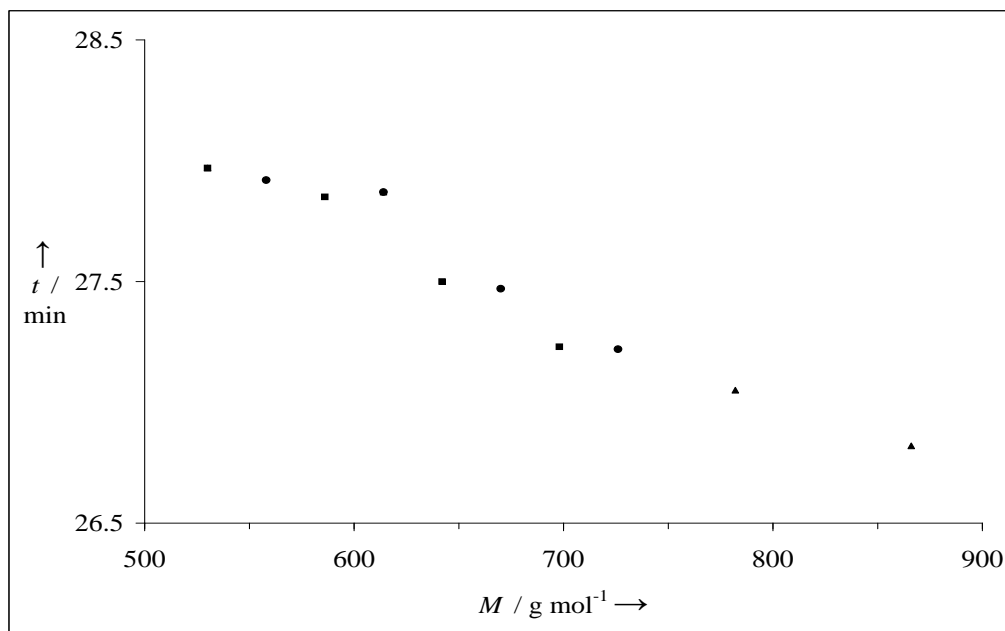
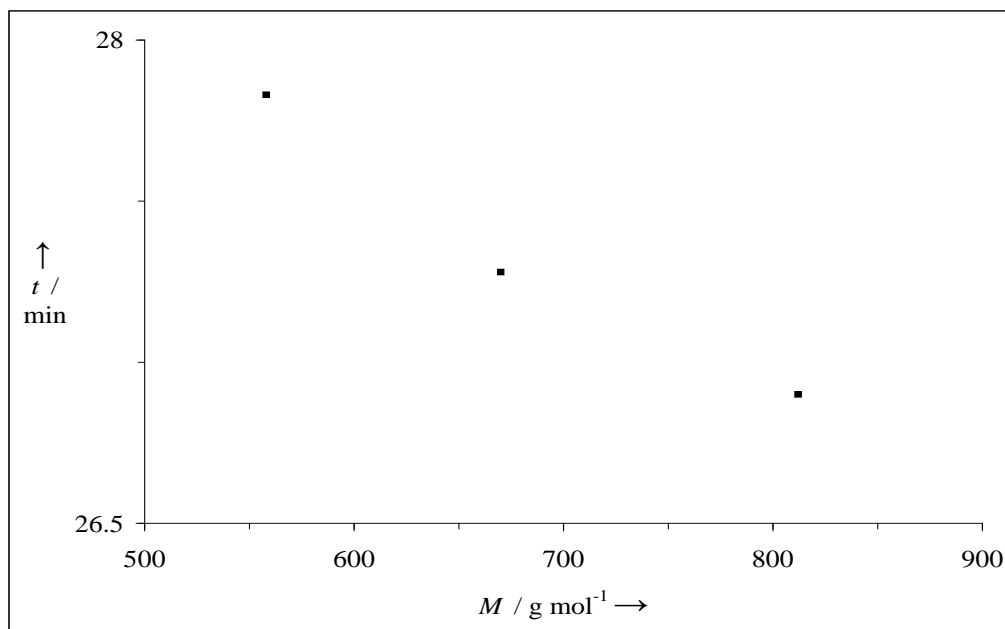


Abbildung 2.50: Kalibrationskurven von Perylenfarbstoffen mit quartärer Verzweigung in  $\beta$ -Position 63a, b, c, e, h, l (■), 63o, q, r, t (▲).



**Abbildung 2.51:** Kalibrationskurven von Perylenfarbstoffen mit quartärer Verzweigung in  $\beta$ -Position **63a, d, i, o** (■), **63a, f, t, v** (▲), **63b, f, m, q** (●).

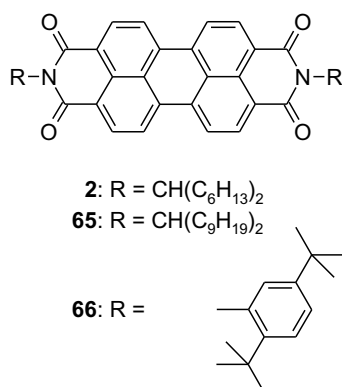


**Abbildung 2.52:** Kalibrationskurve von Naphthalinfarbstoffen mit quartärer Verzweigung in  $\beta$ -Position (**64**).



## 2.5.2 Viskositätsmessungen von Farbstofflösungen

Um weitere Informationen über die Gestalt von Perylenfarbstoffen in Lösung zu erhalten, wurde von einigen gängigen Standard-Perylenfarbstoffen sowohl die kinematische wie auch die intrinsische Viskosität bestimmt. Als Proben wurden die Farbstoffe **2**, **65** und **66** verwendet (siehe Abbildung 2.53).



**Abbildung 2.53:** Für die Viskositätsmessungen verwendete Perylenfarbstoffe **2**, **65** und **66**.

Nach der Einstein-Simha-Gleichung [Gleichung (2.17)] ist die makroskopische, d.h. messbare Viskosität  $\eta$  einer verdünnten Suspension kompakter, kugelförmiger Kolloid-Teilchen von der Viskosität des Lösungsmittels  $\eta_0$  und vom Volumenbruch  $\Phi$  der suspendierten Teilchen abhängig.

$$\eta = \eta_0 \cdot (1 + 2.5 \cdot \Phi) \quad (2.17)$$

Die Einstein-Simha-Gleichung ist auch auf verdünnte Lösungen starrer wie flexibler Kettenmoleküle beliebiger Gestalt anwendbar, wenn man die großen Moleküle durch viskositätsäquivalente, für das Lösungsmittel impermeable Kugeln ersetzt und  $\Phi$  als einen hydrodynamisch wirksamen Volumenbruch  $\Phi_h$  definiert [Gleichung (2.18)]:

$$\Phi_h = \frac{N \cdot \nu_h}{\nu_L} = \frac{N_A \cdot c}{M} \cdot \nu_h \quad (2.18)$$

$N$  = Anzahl,  $M$  = Molmasse der gelösten Moleküle

$\nu_h = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_h^3$  = deren hydrodynamisches Teilchenvolumen

$R_h$  = hydrodynamischer (Kugel-) Radius

$N_A$  = Avogadro-Zahl

Die spezifische Viskosität  $\eta_{sp}$  gibt die relative Viskositätserhöhung an, welche durch das Auflösen der Substanz im Lösungsmittel hervorgerufen wird [Gleichung (2.19)]. Durch die Hagenbach-Korrektur werden hierbei die Anteile der turbulenten Strömung im Kapillarviskosimeter mitberücksichtigt.

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{(t - \tau) - (t_0 - \tau)}{(t_0 - \tau)} = \eta_{rel} - 1 \quad (2.19)$$

$\tau$  = Hagenbach-Korrektursekunden

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (2.20)$$

Um die Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Viskosität zu eliminieren, bildet man den Grenzwert der reduzierten Viskosität. Man erhält den Staudinger-Index bzw. die intrinsische Viskosität [Gleichung (2.21)].

$[\eta]$  ist ein Maß für das hydrodynamisch effektive Volumen pro Gramm gelöster, solvatisierter Substanz im Grenzfall unendlicher Verdünnung.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{2.5 \cdot N_A \cdot \nu_h}{M} \quad (2.21)$$

Zur Bestimmung des Staudinger-Index  $[\eta]$  wird eine Extrapolation der Messdaten einer Konzentrationsreihe auf  $c = 0$  entsprechend der Huggins-Gleichung [Gleichung (2.22)] durchgeführt.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H \cdot [\eta]^2 \cdot c \quad (2.22)$$

Die kinematische Viskosität der einzelnen Lösungen erhält man durch Vereinfachung des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes [Gleichung (2.23)] bei Verwendung eines Kapillarviskosimeters [Gleichung (2.24)].<sup>[1, 105]</sup>

$$\nu = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot g \cdot h \cdot \Delta t}{8 \cdot l \cdot \Delta V} \quad (2.23)$$

$$\nu = K \cdot (t - \tau) \quad \text{mit } K = 0.001046 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-2} \quad (2.24)$$

Die experimentellen Daten sind in Abschnitt 4.6.2 ab Seite 145 zusammengefasst. Zur Bestimmung des Staudinger-Index wurde entsprechend Gleichung (2.22)  $\frac{\eta_{sp}}{c}$  gegen  $c$  aufgetragen. Die Ergebnisse sind den Abbildungen 2.54 und 2.55 zu entnehmen. Besonders in Abbildung 2.54 bei den Substanzen **2** und **65** (Schwalbenschwanz-Verbindungen) lässt sich bei hohen Konzentrationen eine Abflachung der Kurve erkennen, was auf eine Aggregation der Farbstoffmoleküle hindeutet. Für die Bestimmung des Staudinger-Index wurde daher nur der lineare Bereich bei niedrigen Konzentrationen herangezogen. Im Gegensatz hierzu tritt bei **66** bei ähnlicher Konzentration noch keine Abweichung des linearen Verhaltens auf, was darauf schließen lässt, dass der Farbstoff noch nicht aggregiert.

Tabelle 2.9 zeigt die ermittelten Werte für den Staudinger-Index  $[\eta]$ . **66** hat den höchsten Wert und nimmt damit das größte Volumen pro Gramm Substanz ein. Dies kann ein Grund dafür sein, dass der Farbstoff erst bei noch höheren Konzentrationen eine Aggregation zeigt.

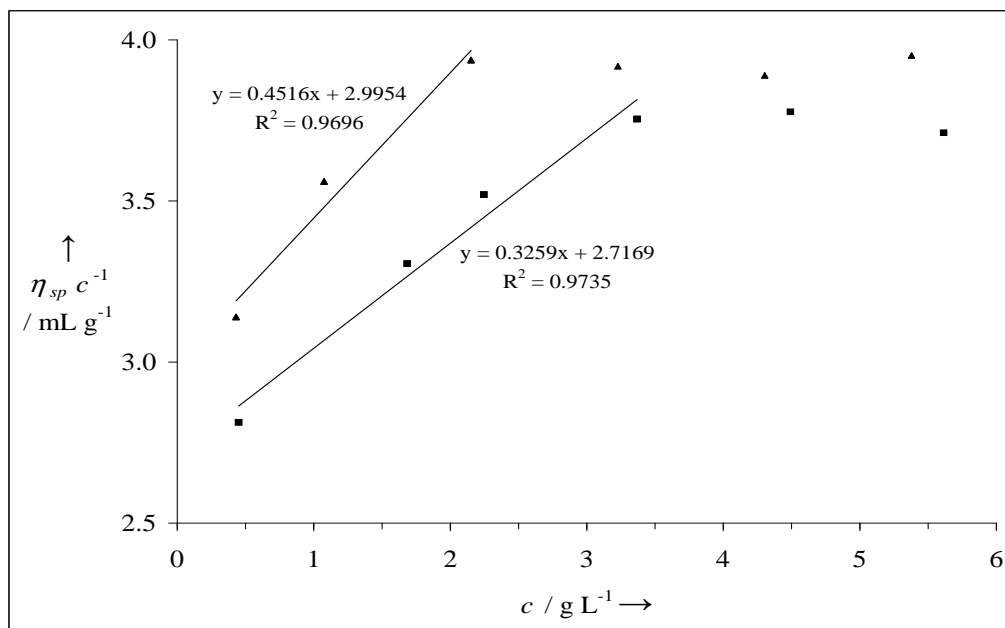
**Tabelle 2.9:** Staudinger-Indizes von **2**, **65** und **66**.

	$[\eta] / \text{mL g}^{-1}$
<b>2</b>	2.7169
<b>65</b>	2.9954
<b>66</b>	3.3349

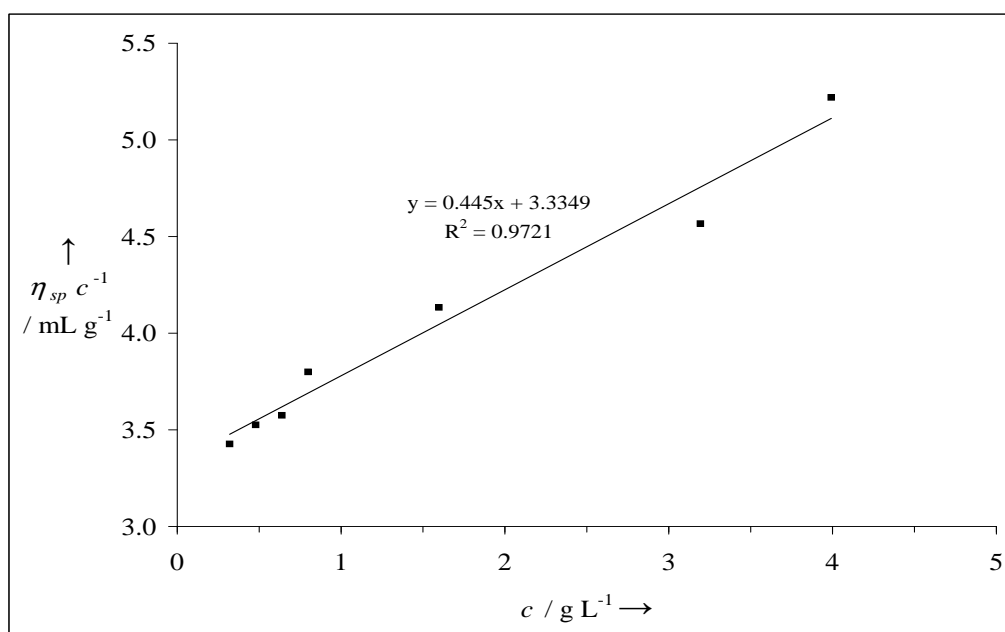
Innerhalb einer strukturhomologen Reihe steht  $[\eta]$  mit der Molmasse  $M$  durch Gleichung (2.25) in empirischem Zusammenhang.

$$\begin{aligned}
 [\eta] &= K \cdot M^\alpha \\
 \log[\eta] &= \log K + \alpha \cdot \log M
 \end{aligned}
 \tag{2.25}$$

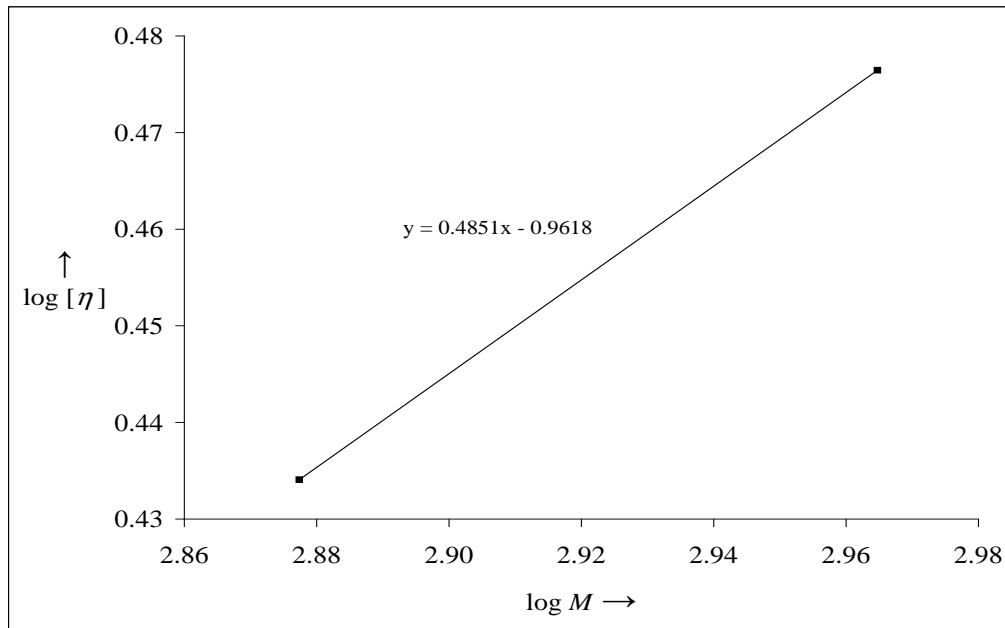
Der Wert des Exponenten  $\alpha$  hängt hierbei insbesondere von der Molekülgestalt ab;  $K$  ist eine von der gelösten Substanz und vom Lösungsmittel abhängige Konstante. Durch graphische Auswertung der Gleichung (2.25) in Abbildung 2.56 konnten für Perylenfarbstoffe mit Schwalbenschwanz-Resten die sog. Kuhn-Mark-Howink-Parameter  $K$  und  $\alpha$  bestimmt werden:  $\alpha = 0.49$  und  $K = 0.1092 \text{ mL g}^{-1}$ . Der Parameter  $\alpha$  kann für geknäulte Moleküle (Polymere) Werte zwischen 0 und 2 einnehmen. Für  $\alpha = 0.5$  spricht man vom sog.  $\Theta$ -Zustand. Dieser ist für ein bestimmtes



**Abbildung 2.54:** Graphische Bestimmung des Staudinger-Index  $[\eta]$  von **2** (■) und **65** (▲). Die erhöhte Stellenzahl ist zur eindeutigen Festlegung der Geraden erforderlich, entspricht aber nicht der Messgenauigkeit.



**Abbildung 2.55:** Graphische Bestimmung des Staudinger-Index  $[\eta]$  von **66**.



**Abbildung 2.56:** Graphische Bestimmung der Kuhn-Mark-Howink-Parameter  $\alpha$  und  $K$  für Perylenfarbstoffe mit Schwalbenschwanz-Resten.

Lösungsmittel bei einer bestimmten Temperatur spezifisch. Für den  $\Theta$ -Zustand ist charakteristisch, dass sich Anziehungs- und Abstoßungskräfte der gelösten Moleküle aufheben und diese in ihren ungestörten Dimensionen vorliegen. In dem bestehenden Fall mit  $\alpha \approx 0.5$  kann man also das Lösungsmittel Tetrahydrofuran als  $\Theta$ -Lösungsmittel für Perylenfarbstoffe mit Schwalbenschwanzresten bezeichnen.



# Kapitel 3

## Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese neuer Hochleistungsfluoreszenzfarbstoffe auf Basis der Perylenbisimide. Der Schwerpunkt wurde hierbei auf Modifizierungen an den *N*-Termini der Farbstoffe gesetzt und der Farbstoffkern selbst unverändert gelassen. Durch Einführung verschiedener Reste konnten interessante optische Eigenschaften erreicht werden.

Die nachfolgende Aufzählung enthält zusammenfassend die erzielten Ergebnisse:<sup>[\*]</sup>

### **Perylenfarbstoffe mit verzweigten Resten**

- Die als Vorstufen benötigten Amine **7**, **11** und **16** mit Verzweigungen in  $\beta$ - und  $\beta'$ -Positionen wurden aus den entsprechenden Ketonen durch Umsetzung zum Ketoxim und anschließende Reduktion dargestellt. Den Engpass bei ihrer Darstellung stellt die Umsetzung zum Ketoxim dar, die in schlechten Ausbeuten abläuft. Durch Variation der Reaktionsbedingungen konnte die Ausbeute auf akzeptable Werte gesteigert werden. Für **7** wurde zusätzlich eine einstufige, übergangsmetallkatalysierte Synthesevariante untersucht, die aber nicht den erwarteten Erfolg zeigte.
- Zur Optimierung der Oximierungsreaktion wurde bei Ansätzen mit verschiedenen Reaktionsparametern der Konzentrationsverlauf von Hydroxylamin während der Reaktion mittels photometrischer Titration untersucht. Hierzu wurde

---

<sup>[\*]</sup>Eine Übersicht der nummerierten Verbindungen ist in Anhang C ab Seite 163 zu finden.

8-Hydroxychinolin verwendet, welches in alkalischer Lösung mit Hydroxylamin einen grünen Farbstoff bildet, der photometrisch bestimmt werden kann.

- Aus den verzweigten Aminen **7**, **11** und **16** wurden durch Kondensationsreaktion mit **1** bzw. **3** die symmetrisch substituierten Farbstoffe **20**, **21** und **22** bzw. die unsymmetrisch substituierten Farbstoffe **23**, **24** und **25** dargestellt. Im Vergleich zu den übrigen nimmt **20** in dieser quasi-homologen Reihe eine Sonderstellung ein: Er zeigt eine intensive Festkörper-Fluoreszenz und neigt zur Kristallisation, sodass die Struktur mittels Röntgen-Kristallstrukturanalyse bestimmt werden konnte.

Die unsymmetrisch substituierten Farbstoffe zeigen keine besonderen Eigenschaften im Vergleich zu anderen Perylenfarbstoffen.

- Eine genaue Untersuchung der Kristalle von **20** ergab eine ausgesprochen starke, anisotrope Feststoff-Fluoreszenz; d.h. auf den Flächen ist diese viel ausgeprägter, als auf den Kantenflächen. Der Farbstoff kann somit als experimentelle Basis für die theoretische Erfassung der Ausbreitung von Excitonen in kristallinen Feststoffen dienen.
- Die Messung des Fluoreszenzanregungsspektrums und des Fluoreszenzspektrums von **20** als Festkörper ergab einen erstaunlich kleinen Stokes-Shift. Es zeigte sich, dass am Schwerpunkt des Fluoreszenzspektrums eine Überlappung mit dem Fluoreszenzanregungsspektrum vorliegt, sodass der Farbstoff Anti-Stokes-Fluoreszenz zeigt. Dies kann grundsätzlich zur Kühlung mit Licht genutzt werden.

### Perylenfarbstoffe als Bausteine in Flüssigkristallanzeigen

- Zur Entwicklung neuer Bausteine für Flüssigkristallanzeigen wurden verschiedene Mesogene mit Perylenfarbstoffen gekoppelt. Durch  $S_N2$ -Reaktion der Mesogene, die endständige Halogenatome trugen, mit **26** wurden die Farbstoffe **28** und **30** in guten Ausbeuten erhalten. Diese sind stabiler und leichter zu reinigen als früher hergestellte Derivate. Zudem zeigen sie ausgeprägte kristallin-flüssige Eigenschaften.



- Für die Anwendung in Polarisationsfolien wurden lineare multichromophore Perylenfarbstoffe synthetisiert. Der lineare Bichromophor **33** mit Tetramethylphenylendiamin als Spacer konnte dargestellt werden, nicht aber der dazu analoge trichromophore Farbstoff **35**, auch nicht nach Variation der Syntheseroute.

### Chiroptische Spektroskopie bei Perylenfarbstoffen

- Die beiden bichromophoren, enantiomeren Cyclohexylderivate **37** und **38** wurden mithilfe von CD-Spektroskopie untersucht. Es wurden ausgeprägte excitonengekoppelte CD-Spektren gefunden und dadurch die Chiralität in Bezug auf den Schraubensinn der Chromophore bestimmt. Obwohl die Verbindungen die Struktur eines *H*-Aggregats besitzen, zeigen sie eine deutliche Fluoreszenz. Dies liegt an einem vergrößerten Abstand der Chromophore und kann beispielsweise für Farbstoff-Laser genutzt werden, weil die Verbindungen einen erhöhten Stokes-Shift aufweisen.
- Um die Auswirkung auf die excitonengekoppelten CD-Spektren bichromophorer Farbstoffe zu untersuchen, wurden die enantiomeren Verbindungen **45** und **46** synthetisiert. Die genaue Struktur von **46** konnte mittels Röntgen-Kristallstrukturanalyse ermittelt werden.
- Zusammen mit den bereits bekannten Verbindungen **39**, **40**, **41** und **42** konnte gezeigt werden, dass ausgeprägte CD-Effekte nur bei der Wechselwirkung identischer Chromophore zu erwarten sind und die Größe der CD-Effekte von der relativen Lage der Absorptionsbanden der beteiligten Chromophore abhängt.
- Mit Biphenyl als Basisstruktur wurde der chirale Bichromophor **47** synthetisiert, der aufgrund einer raschen Racemisierung permanent als Racemat vorliegt. Die CD-Spektren des Racemats kompensieren sich gegenseitig. Dieses System kann zur Detektion der Chiralität von Flüssigkeiten eingesetzt werden, weil durch die chirale Solvataion unter Bildung von Diastereomeren die Zusammensetzung des Gleichgewichtsracemats verändert wird. Dies konnte mit dem chiralen Lösungsmittel 1-Phenylethylamin demonstriert werden.

### Chirale bichromophore Silikone

- Die als Ausgangsmaterialien benötigten Verbindungen **48**, **49** und **50** wurden durch Kondensation von **3** mit racemischem bzw. enantiomerenreinem 3-Amino-1,2-propandiol in guten Ausbeuten dargestellt.
- Zur Darstellung der bichromophoren Silikone wurden die Ausgangsmaterialien **48**, **49** und **50** säurekatalysiert mit einem Silikondialdehyd umgesetzt. Unter Ausbildung von zwei Acetaleinheiten erhielt man die Produkte **52**, **53** und **54**, welche die von anderen Perylenfarbstoffen bekannte Stabilität zeigen.
- Die enantiomerenreinen Verbindungen **53** und **54** zeigen im UV/Vis-Absorptionsspektrum eine leichte Verschiebung im Gegensatz zu racemischem **52**. Dies ist auf die intramolekulare Anordnung der Chromophore zurückzuführen. Es wurde festgestellt, dass **52** nur in der *meso*-Form gebildet wird und eine 1:1-Mischung (künstliches Racemat) aus **53** und **54** durch Säurekatalyse in **52** überführt werden kann. Dies ist z.B. zur Detektion von Säure oder für Sicherheitsmarkierungen von Interesse.
- Analog zu **52**, **53** und **54** wurden aus einem polymeren Silikondialdehyd die Silikonpolymere **56**, **57** und **58** synthetisiert. Mittels GPC konnte allerdings gezeigt werden, dass bei der Synthese der Verbindungen eine Depolymerisation eintritt, die bis zur Bildung der niedermolekularen Produkte führen kann.

### Rheologische Untersuchungen an Perylenfarbstoffen

- Mittels inverser Gelpermeationschromatographie wurden Kalibrationsgeraden von verschiedenen Perylenfarbstoff-Serien erstellt. Vermessen wurden Farbstoffe mit Schwalbenschwanz-Resten sowie Farbstoffe mit linearen, sekundären, cyclischen oder quartären Resten. Hiermit wurde die Eignung von Perylenfarbstoffen als Sondenmoleküle für die inverse GPC untersucht.
- Von ausgesuchten Perylenfarbstoff-Lösungen wurde die Viskosität bestimmt, um daraus Rückschlüsse auf das hydrodynamische Teilchenvolumen zu erhalten und die Kuhn-Mark-Howink-Parameter zu berechnen.

# Kapitel 4

## Experimenteller Teil

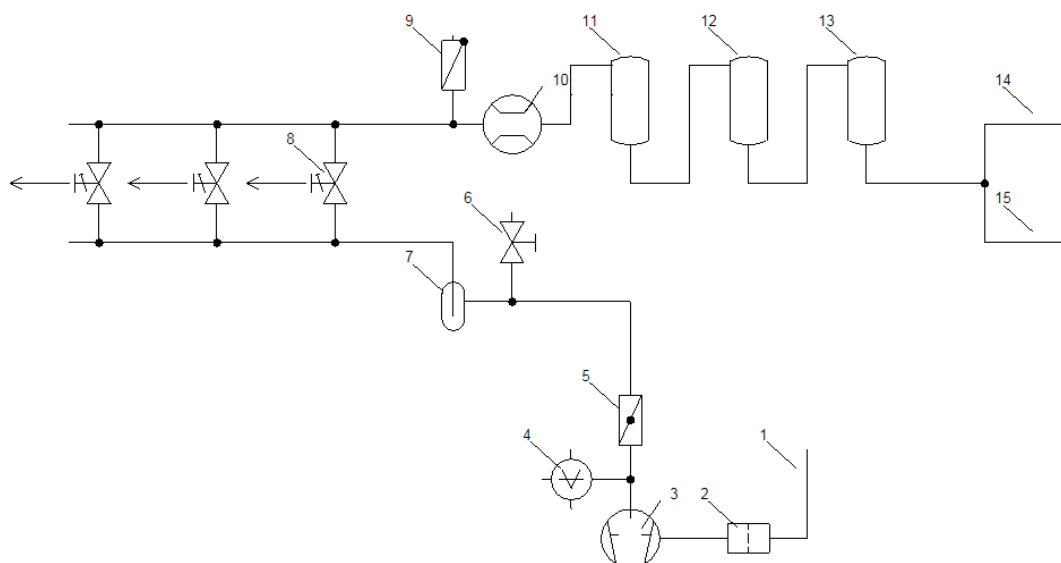
### 4.1 Allgemeines

#### 4.1.1 Arbeitstechnik

Soweit nötig, wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet. Dies erfolgte an einer Feinvakuumanlage unter *Schlenktechnik*. Zur Erzeugung des Vakuums diente eine zweistufige, ölgedichtete Drehschieberpumpe. Der Arbeitsdruck der Anlage betrug min.  $1 \times 10^{-3}$  mbar. Abbildung 4.1 zeigt den schematischen Aufbau der Anlage. Als Schutzgas diente Stickstoff der Reinheit 5.0 bzw. Argon der Reinheit 4.8. Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer im Grobvakuum bei min. 4 mbar entfernt. Das Einwiegen der Ausgangssubstanzen erfolgte über eine Feinwaage mit einer Genauigkeit von  $\pm 1$  mg. Ferner stand eine Analysenwaage mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.1$  mg zur Verfügung. Proben für quantitative UV/Vis-Spektren wurden an einer Ultra-Mikro-Waage mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.0001$  mg eingewogen.

#### 4.1.2 Reinigungsmethoden

Zur Reinigung der dargestellten Produkte kamen folgende Methoden zur Anwendung:



**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung der verwendeten Feinvakuum-Anlage: (1) Auspuff, (2) Auspufffilter, (3) zweistufige Drehschieberpumpe, (4) Vakuummessgerät, (5) Absperrhahn, (6) Belüftungsventil, (7) Kühlfalle mit flüssigem  $N_2$ , (8) Dreiweghahn zur wechselseitigen Entnahme von Vakuum oder Schutzgas, (9) Überdruckventil 0.1 bar, (10) Blasenzähler, (11) Inertgastrocknung mit Molekularsieb  $4 \text{ \AA}$ , (12) Inertgastrocknung mit Kaliumhydroxid, (13) Inertgastrocknung mit Blaugel, (14) Gaszufuhr Stickstoff, (15) Gaszufuhr Argon.

## Dünnschichtchromatographie

Für die analytische Dünnschichtchromatographie wurden verschiedene Fertigfolien verwendet:

DC-Alufolien Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Merck,

DC-Alufolien Kieselgel 60 F<sub>254</sub> mit Konzentrierungszone, Merck,

ALUGRAM ALOX N/UV<sub>254</sub>, Macherey-Nagel.

## Säulenchromatographie

Tabelle 4.1 zeigt die Dimensionen der zur präparativen Trennung eingesetzten Glas-säulen. Die Auswahl erfolgte abhängig von der zu trennenden Substanzmenge. Eine in die Säule eingesetzte Glasfritte diente zum Filtrieren des Eluats. Als stationäre

Phase wurde Kieselgel 60 von Merck mit einer Korngröße von 0.063–0.200 mm oder neutrales Aluminiumoxid von Macherey-Nagel verwendet.

**Tabelle 4.1:** Dimensionen der Säulen für die präparative Chromatographie.

Höhe/mm	Außen-Ø/mm	Inhalt SiO <sub>2</sub> /cm <sup>3</sup>
250	24	60
600	34	350
400	44	400
500	44	500
780	44	800
700	54	1000
780	74	2200

### Mitteldruckflüssigkeitschromatographie (MPLC)

Es kam ein modulares, isokratisch arbeitendes Chromatographiesystem der Firma *Büchi* zum Einsatz, bestehend aus: *Fraction Collector C-660*, *Pump Manager C-615* und *Pump Module C-605*. Die Anlage konnte bei einer Flussrate von 2.5–250 mL min<sup>-1</sup> in einem Druckbereich von 0–50 bar betrieben werden. Zur Detektion diente ein *Knauer WellChrom Spektralphotometer K-2500* mit einer Wolfram-Halogenlampe. Die Datenaufzeichnung erfolgte mit einem *Linseis L 120S* 1-Kanal-y-t-Schreiber. Zur Injektion wurde ein 6-Wege-Ventil verwendet. Die Applikation der zu chromatographierenden Lösung fand über eine Probenschleife statt (1–20 mL), alternativ kam eine mit Druckluft betriebene Probenkammer (5–100 mL) zum Einsatz. Zur Trennung wurden spezielle Glassäulen mit folgenden Dimensionen verwendet: 15 × 460 mm, 36 × 460 mm, 49 × 920 mm. Optional wurde eine Vorsäule eingesetzt. Als stationäre Phase wurde *MN Kieselgel 60 M* der Firma *Macherey-Nagel* verwendet (0.04–0.063 mm, 230–400 mesh).

### 4.1.3 Analytik

Folgende Geräte wurden für die instrumentelle Analytik verwendet:

**Schmelzpunktbestimmung:** *Büchi 535 Melting Point.*

**IR-Spektroskopie:** *Perkin Elmer Spectrum BX II FT-IR System* mit ATR-Einheit, *Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Spectrum 1000.*

**NMR-Spektroskopie: 200 MHz** *Varian Mercury.*

**300 MHz** *Bruker ARX 300, Varian Vnmrs 300.*

**400 MHz** *Varian Inova 400, Varian VXR 400S, Varian Vnmrs 400.*

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

Die chemische Verschiebung  $\delta$  ist in ppm bezogen auf Tetramethylsilan (TMS) als Standard angegeben.

**UV/Vis-Spektroskopie:** *Varian Cary 5000* – Parameter: Integrationszeit 0.100 s, Datenintervall 0.200 nm, Abtastrate 120.000 nm min<sup>-1</sup>, Spektrale Bandbreite 2.000 nm. Die Temperierung der Proben erfolgte mit einem *Varian Cary PCB 150 Water peltier system.*

*Bruins Instruments Omega 20* – Parameter: Spaltbreite bei Messungen im UV 0.35 mm, Spaltbreite bei Messungen im Vis 0.20 mm, Datenintervall 0.2 nm, Kumulation 5.

Alle Messungen wurden in *Hellma* Präzisionsküvetten aus Quarzglas durchgeführt, Schichtdicken 10 mm, 50 mm, 100 mm.

**Fluoreszenzspektroskopie:** *Perkin Elmer FS 3000*, totalkorrigiert<sup>[106]</sup> – Parameter: Anregungsspalt 5 nm, Detektionsspalt 5 nm, Verstärkung 10, Abtastrate 30 nm min<sup>-1</sup>.

*Perkin Elmer LS 50B* – Parameter: Anregungsspalt 3.0 nm, Detektionsspalt 3.0 nm, Abtastrate 100 nm min<sup>-1</sup>.

**Fluoreszenzquantenausbeute:** Die Messung erfolgte nach der Betriebsanweisung zur Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten.<sup>[106,107]</sup>

**CD-Spektroskopie:** *Jasco J 810 Spectropolarimeter* – Parameter: Spektrale Bandbreite 0.5 nm (2 nm), Integrationszeit 0.25 s (1 s), Datenintervall 0.2 nm, Abtastrate 200 nm min<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse:** *Elementar vario EL*. Die Proben wurden in einem Glasofen *Büchi GKR-51* im Feinvakuum über Calciumchlorid getrocknet (Trockenpistole).

**Massenspektroskopie:** EI-, CI- und FIB-Messungen wurden an einem *Finnigan MAT 95* durchgeführt. Die Auflösung war bei Niederauflösung auf etwa 1000 und bei Hochauflösung auf etwa 5000 eingestellt. Je nach Methode wurden Massenbereiche von 40 bis 3040 u aufgenommen. Elektronenstoß-Ionisation (EI) und Chemische Ionisation (CI) wurden bei einer Quelltemperatur von 250 °C und einer Elektronenenergie von 70 eV durchgeführt. Für EI-Spektrenvergleiche diente die NIST-EPA-NIH *Mass Spectral Library '02*. Für CI wurde Isobutan als Reaktandgas bei einem Quellaufendruck von  $2 \times 10^{-4}$  bar verwendet. Direktverdampfungs-Proben (DEP/EI, DEP/CI) wurden auf einem Platinfaden von 20 bis 1600 °C mit einer Rate von 120 Grad min<sup>-1</sup> aufgeheizt, Direktinsertions-Proben (DIP/EI, DIP/CI) in einem Aluminiumtiegel von 20 bis 400 °C mit einer Rate von 60 Grad min<sup>-1</sup>. "Fast Ion Bombardment" (FIB)-Proben wurden durch Beschuss mit 20 kV schnellen Cäsium-Ionen in 2-Nitrobenzylalkohol- (NBA) oder Glycerin-Matrix auf einem Kupfer-Target ionisiert. Atmosphärendruck Chemische Ionisation (APCI) wurde an einem *Thermo Finnigan LTQ FT* durchgeführt. Die Auflösung war auf 100 000 bei *m/z* 400 eingestellt. Je nach Methode wurden Massenbereiche von 100 bis 2000 u aufgenommen. Die Messungen wurden an einer *IonMax* Ionenquelle mit APCI-Kopf durchgeführt. Der Entladungsstrom betrug 5 µA, die Verdampfer-temperatur 400 °C, die Heizerkapillarentemperatur 300 °C und die Flußrate 200 µL min<sup>-1</sup> bei 40 atm Stickstoff Schießgasdruck. "Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation" (MALDI) wurde an einem *Bruker Autoflex II* mit Sinapinsäure (SA) als Matrix durchgeführt.<sup>[108]</sup>

**Gelpermeationschromatographie (GPC):** Die Messungen der Retentionszeiten wurden auf einem integrierten GPC/SEC-System der *Firma Polymer Laboratories (PL-GPC 50)* durchgeführt. Das System wurde mit drei Säulen *PLgel 10 µm MIXED-B* mit einer Länge von jeweils 300 mm (Gesamtlänge der Säulen 900 mm) betrieben. Die Detektion der Peaks erfolgte mit einem Differentialrefraktometer (RI-Detektor) und zusätzlich mit einem integrierten

Spektralphotometer bei einer Wellenlänge von 459 nm für Perylenfarbstoffe bzw. bei 380 nm für Naphthalinfarbstoffe. Als mobile Phase wurde Tetrahydrofuran (stabilisiert mit 250 ppm 4-Hydroxy-3,5-di-*tert*-butyltoluol, BHT) bei einer Flussrate von 1 mL min<sup>-1</sup> verwendet. Zur Stabilisierung des RI-Detektors wurde das gesamte System auf 40 °C temperiert. Die Konzentrationen der Proben betragen ca. 0.1 g L<sup>-1</sup>. Zur Kalibration wurden engverteilte Polystyrolstandards von *Polymer Laboratories* verwendet.

**Viskosimetrie:** Die Messungen der Viskositäten erfolgten in einem Ubbelohde-Kapillar-Viskosimeter der Firma *Schott*. Der Innendurchmesser der Kapillare (Nr. 0) betrug 0.36 mm. Er wurde so gewählt, dass die der Hagenbach-Couetteschen Korrektur anhaftende Unsicherheit den für die Zeitmessung zugelassenen Fehler nicht überschreitet.

Die Viskosimeterkonstante  $K$  betrug 0.001046 mm<sup>2</sup> s<sup>-2</sup>.

#### 4.1.4 Reagenzien, Lösungsmittel

Für sämtliche Synthesen wurden Lösungsmittel von technischer Qualität eingesetzt. Diese wurden gegebenenfalls nach einschlägigen Literaturvorschriften getrocknet.<sup>[109]</sup> Zur besseren Reproduzierbarkeit der Synthesen sind die verwendeten Feinchemikalien in der jeweiligen Reinheit in Anhang D angegeben.

4-Decyloxybenzoesäure-4'-{4-{6-bromhexyloxy}benzoyloxy}biphenyl-4-yl-ester und 4-Octyloxybenzoesäure-4'-{11-bromundecyloxy}biphenyl-4-yl-ester wurden mir freundlicherweise von Prof. Dr. W. Weissflog von der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg zur Verfügung gestellt.

3-[1,1,3,3-Tetramethyl-3-(3-oxopropyl)disiloxanyl]propanaldehyd und  $\alpha, \omega$ -*Si, Si'*-Bis-(3-oxopropyl)polydimethylsiloxan wurden mir von Frau Dr. E. Fritz-Langhals von Wacker Chemie AG, München überlassen.



## 4.2 Perylenfarbstoffe mit verzweigten Resten

### 4.2.1 Synthesen der Ausgangssubstanzen

#### 4.2.1.1 2,4-Dimethylpentan-3-onoxim (**6**)<sup>[26]</sup>

Hydroxylammoniumchlorid (4.91 g, 70.7 mmol) und Natriumacetat trihydrat (1.17 g, 8.60 mmol) wurden in in möglichst wenig Wasser bei Raumtemperatur gelöst. Nach Zugabe von Ethanol (35 mL) wurde das ausgefallene Natriumchlorid abfiltriert und das Filtrat mit 2,4-Dimethylpentan-3-on (**5**, 4.00 g, 35.1 mmol) versetzt. Anschließend erhitzte man 48 Stunden unter Rückfluss. Zur Aufarbeitung entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum und extrahierte drei Mal mit Diethylether. Die vereinigten Etherphasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Fraktionierte Destillation lieferte in der ersten Fraktion nicht umgesetztes Edukt und in der zweiten Fraktion reines Produkt.

**Ausbeute:** 2.21 g (49 %) farblose Flüssigkeit.

**Siedepunkt:** 48–54 °C,  $5.0 \times 10^{-3}$  mbar.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3271.5$  (m), 2965.4 (s), 2930.1 (s), 2873.8 (m), 1658.2 (w), 1455.2 (m), 1382.1 (m), 1365.6 (m), 1310.6 (w), 1234.9 (w), 1158.2 (w), 1116.2 (w), 1021.7 (w), 939.7 (m), 865.3 (w), 754.1 (w), 687.4 (w), 600.6  $\text{cm}^{-1}$  (w).

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta = 1.11$  (d,  $^3J(H, H) = 7.6$  Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.15 (d,  $^3J(H, H) = 7.8$  Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.44–2.65 (m, 1 H, CH), 3.09–3.32 (m, 1 H, CH), 9.71 ppm (s, 1 H, OH).

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**  $m/z$  (%): 129 (53) [ $M^+$ ], 114 (84) [C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O], 101 (100) [ $M^+ - \text{CH}$ ].

#### 4.2.1.2 1-Isopropyl-2-methylpropylamin (**7**)<sup>[9]</sup>

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (N<sub>2</sub>-Schutzgas) wurde Natriumaluminiumbis(2-methoxyethoxy)dihydrid (18.9 mL, 68.0 mmol, 70 proz. Lösung in Toluol) vorgelegt und auf 140 °C erhitzt. Innerhalb von 10 Minuten wurde 2,4-Dimethylpentan-3-onoxim (**6**, 2.20 g, 17.0 mmol) zugetropft und vier Stunden unter Rückfluss erhitzt,

bis die Gasentwicklung beendet war. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde auf Eiswasser (10 g) getropft und mit 2 M Natronlauge basisch gestellt. Nun wurde fünf Mal mit *tert*-Butylmethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Abdestillieren des Lösungsmittels lieferte das Produkt.

**Ausbeute:** 202 mg (10 %) farblose Flüssigkeit.

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta = 0.88$  (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.4$  Hz, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 0.91 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.2$  Hz, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.61–1.78 (m, 2 H, 2 CH), 2.16 ppm (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 5.9$  Hz, 1 H, 1 CH).

#### 4.2.1.3 Direkte Synthese von 1-Isopropyl-2-methylpropylamin (7) aus **5**<sup>[28]</sup>

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wurde 2,4-Dimethyl-3-pentanone (2.23 mL, 15.8 mmol), Ammoniak in Ethanol (2 M, 39.5 mL, 79.0 mmol) und Titan(IV)-isopropylat (9.41 mL, 31.6 mmol) unter Eiskühlung vorgelegt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde Natriumborhydrid (896 mg, 23.7 mmol) zugegeben und weitere fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zum Abbruch der Reaktion wurde auf wässrige Ammoniaklösung (2 M, 40 mL) gegossen und der Niederschlag abfiltriert. Der Niederschlag wurde mit Diethylether (2 × 40 mL) gewaschen, ebenso die wässrige Phase. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Salzsäure (1 M, 50 mL) extrahiert und die wässrige Phase danach mit Diethylether (80 mL) gewaschen. Dann wurde die wässrige Phase mit Natronlauge (2 M) stark basisch gestellt. Man extrahierte mit Diethylether (3 × 80 mL), dann wurden die gesammelten organischen Phasen mit gesättigter Kochsalzlösung (80 mL) gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand fraktioniert destilliert. Das Produkt ging als azeotropes Gemisch mit der Lösungsmittelmischung über.

**Ausbeute:** 260 mg (14 %) farblose Flüssigkeit.

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta = 0.85$  (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.7$  Hz, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 0.88 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.8$  Hz, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.64–1.69 (m, 2H, 2 CH), 2.14 ppm (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 5.9$  Hz, 1 H, CH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 17.1, 20.5, 30.4, 62.4$  ppm.

#### 4.2.1.4 3,5-Diethylheptan-4-on (**9**)<sup>[29]</sup>

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss ( $\text{N}_2$ -Schutzgas) wurde aus über Nacht getrockneten Magnesiumspänen (2.43 g, 100 mmol) in absolutem Diethylether (50 mL) und 3-Brompentan (12.8 mL, 100 mmol) eine Grignardlösung bereitet. Das entstandene Grignard-Reagenz 1-Ethylpropylmagnesiumbromid (**8**) wurde direkt weiter umgesetzt.

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss ( $\text{N}_2$ -Schutzgas) wurde wasserfreies Kupfer(I)-chlorid (9.90 g, 100 mmol) in absolutem Ether (100 mL) vorgelegt. Man tropfte unter Eiskühlung 2-Ethylbuttersäurechlorid (14.1 mL, 100 mmol) zu. Anschließend tropfte man das zuvor dargestellte 1-Ethylpropylmagnesiumbromid (**8**) zu, worauf die anfangs gelbgrüne Farbe der Suspension verschwand. Man rührte noch drei Stunden unter Eiskühlung und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur. Die erneut grün gefärbte Suspension wurde auf gesättigte Ammoniumchloridlösung (100 mL) getropft, von ausgefallenem  $\text{CuCl}$  abfiltriert und drei Mal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man über Magnesiumsulfat, filtrierte vom Trockenmittel ab und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Fraktionierte Destillation im Feinvakuum lieferte das Produkt.

**Ausbeute:** 9.52 g (56 %) farblose Flüssigkeit.

**Siedepunkt:** 41 °C,  $3.5 \times 10^{-2}$  mbar.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 2966.7$  (s), 2936.5 (s), 2878.2 (m), 2689.0 (w), 1812.3 (w), 1741.3 (m), 1708.1 (s), 1461.3 (m), 1384.4 (m), 1326.0 (w), 1274.7 (w), 1226.0 (m), 1170.8 (w), 1095.7 (w), 1049.7 (sh), 1034.0 (m), 1013.0 (sh), 929.5 (w), 856.4 (w), 821.2 (w), 780.1 (w), 635.0 (w), 530.7  $\text{cm}^{-1}$  (w).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 0.82$  (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.4$  Hz, 12 H, 4  $\text{CH}_3$ ), 1.47–1.70 (m, 8 H, 4  $\text{CH}_2$ ), 2.34–2.43 ppm (m, 2 H, 2 CH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 11.8$  ( $\text{CH}_3$ ), 23.1 ( $\text{CH}_2$ ), 54.3 (CH), 216.7 ppm (C=O).

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**  $m/z$  (%): 170 (2) [ $M^+$ ], 99 (18) [ $M^+ - C_5H_{11}$ ], 71 (100) [ $M^+ - C_6H_{11}O$ ], 43 (49).

#### 4.2.1.5 3,5-Diethylheptan-4-onoxim (10)<sup>[27]</sup>

3,5-Diethylheptan-4-on (**9**, 8.52 g, 50.0 mmol) und Hydroxylammoniumchlorid (5.21 g, 75.0 mmol) wurden in Ethanol (75.0 mL) vorgelegt. Innerhalb von 30 Minuten tropfte man 3-Picolin (14.6 mL, 150 mmol) zu. Anschließend rührte man den Ansatz 24 Stunden bei Raumtemperatur. Da sich das Hydroxylammoniumchlorid nicht gelöst hatte, wurde der Ansatz auf 80 °C bis zur homogenen Lösung erwärmt. Man rührte nun zwei weitere Tage bei Raumtemperatur, erhitzte nochmals eine Stunde auf 100 °C, ließ abkühlen und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wurde in Diethylether/Wasser aufgenommen und die wässrige Phase drei Mal mit Ether extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen wurden nacheinander mit gesättigter Natriumchloridlösung, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und zuletzt mit Wasser gewaschen. Anschließend trocknete man über Magnesiumsulfat, filtrierte das Trockenmittel ab und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wurde fraktioniert destilliert. Hierbei ging als erste Fraktion nicht umgesetztes Edukt über. Das Produkt erhielt man als zweite Fraktion.

**Ausbeute:** 1.43 g (15 %) farblose Flüssigkeit.

**Siedepunkt:** 65 °C,  $1.7 \times 10^{-2}$  mbar.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3272.0$  (m), 2965.7 (s), 2935.2 (s), 2876.5 (m), 1903.5 (w), 1704.5 (w), 1461.8 (m), 1382.5 (w), 1275.2 (w), 1218.5 (w), 1152.0 (w), 1094.4 (w), 1041.3 (w), 957.0 (w), 899.3 (w), 860.1 (w), 799.2  $\text{cm}^{-1}$  (w).

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta = 0.83$ – $1.00$  (m, 12 H, 4 CH<sub>3</sub>),  $1.43$ – $1.72$  (m, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>),  $2.04$ – $2.13$  (m, 1 H, CH),  $2.64$ – $2.69$  (m, 1 H, CH), 10.73 ppm (s, 1 H, OH).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta = 11.8$  (CH<sub>3</sub>), 12.9 (CH<sub>3</sub>), 23.1 (CH<sub>2</sub>), 24.4 (CH<sub>2</sub>), 24.8 (CH<sub>2</sub>), 25.5 (CH<sub>2</sub>), 48.8 (CH), 54.3 (CH), 156.3 ppm (C=N).

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**  $m/z$  (%): 186 (35) [ $M^+ + H$ ], 185 (11) [ $M^+$ ], 170 (32) [ $C_{11}H_{22}O$ ], 156 (100) [ $M^+ - C_2H_5$ ].

**4.2.1.6 2-Ethyl-1-(1-ethylpropyl)butylamin (11)**<sup>[9]</sup>

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (N<sub>2</sub>-Schutzgas) wurde Natriumaluminiumbis-(2-methoxyethoxy)dihydrid (7.20 mL, 25.9 mmol, 70 proz. Lösung in Toluol) vorgelegt und auf 140 °C Badtemperatur erhitzt. Innerhalb von 10 Minuten tropfte man 3,5-Diethylheptan-4-onoxim (**10**, 1.20 g, 6.48 mmol) zu und erhitze vier Stunden unter Rückfluss, bis die Wasserstoffentwicklung beendet war. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung auf Eiswasser (10 g) getropft und mit 2 M Natronlauge basisch gestellt. Man extrahierte fünf Mal mit *tert*-Butylmethylether und trocknete die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat. Nachdem vom Trockenmittel abfiltriert wurde, erhielt man das Produkt nach Abdestillation des Lösungsmittels im Vakuum.

**Ausbeute:** 750 mg (68 %) farblose Flüssigkeit.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3233.8 (m), 2963.4 (s), 2933.6 (s), 2875.5 (s), 1640.4 (w), 1462.4 (m), 1380.6 (m), 1274.1 (w), 1249.9 (w), 1208.0 (w), 1153.2 (w), 1104.3 (w), 1009.5 (w), 955.8 (m), 897.1 (w), 800.7 cm<sup>-1</sup> (w).

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 0.83–0.95 (m, 12 H, 4 CH<sub>3</sub>), 1.31–1.47 (m, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>), 1.50–1.63 (m, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>), 2.00–2.09 (m, 2 H, 2 CH), 2.59–2.67 ppm (m, 1 H, CH).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 11.7, 23.1, 24.4, 45.1, 53.1 ppm.

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**  $m/z$  (%): 170 (3) [ $M^+ - H$ ], 113 (49) [ $M^+ - 2 \times C_2H_5$ ], 98 (100) [113 – CH<sub>3</sub>].

**4.2.1.7 2-Propylpentanoylchlorid (12)**<sup>[109]</sup>

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (N<sub>2</sub>-Schutzgas) wurde 2-Propylpentansäure (25.0 mL, 159 mmol) und Thionylchlorid (17.4 mL, 239 mmol) vorgelegt. Das entstehende Chlorwasserstoffgas leitete man zur Beseitigung in 2 M Natronlauge ein. Man erhitze unter Rückfluss auf 85 °C bis die Gasentwicklung beendet war. Überschüssiges Thionylchlorid wurde im Feinvakuum abdestilliert. Das so erhaltene Produkt konnte ohne zusätzliche Reinigung weiter umgesetzt werden.

**Ausbeute:** 21.5 g (83 %) farblose Flüssigkeit.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3559.0$  (w), 2962.8 (s), 2936.8 (s), 2876.2 (s), 1790.0 (s), 1707.5 (w), 1465.9 (m), 1382.9 (w), 1234.3 (w), 1144.1 (w), 1065.5 (w), 980.5 (m), 950.7 (w), 875.0 (m), 846.0 (m), 757.8 (m), 691.5 (w), 670.0 (w), 592.4 (w), 510.1 (w), 429.8  $\text{cm}^{-1}$  (m).

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta = 0.92$  (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.9$  Hz, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.26–1.45 (m, 4 H,  $\gamma\text{-CH}_2$ ), 1.47–1.60 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.63–1.82 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.71–2.85 ppm (m, 1 H,  $\alpha\text{-CH}$ ).

#### 4.2.1.8 4,6-Dipropylnonan-5-on (14)<sup>[29]</sup>

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss ( $\text{N}_2$ -Schutzgas) wurde aus über Nacht getrockneten Magnesiumspänen (2.88 g, 119 mmol) in absolutem Diethylether (50 mL) und 4-Bromheptan (25.0 g, 119 mmol) in wenig Ether eine Grignardlösung bereitet. Das entstandene Grignard-Reagenz 1-Propylbutylmagnesiumbromid (**13**) wurde direkt weiter umgesetzt.

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss ( $\text{N}_2$ -Schutzgas) wurde wasserfreies Kupfer(I)-chlorid (11.8 g, 119 mmol) in trockenem Ether (100 mL) vorgelegt. Man tropfte unter Eiskühlung zuerst 2-Propylpentanoylchlorid (**12**, 20.9 mL, 119 mmol) und anschließend 1-Propylbutylmagnesiumbromid (**13**) zu. Es wurde drei Stunden unter Kühlung mit Eis, danach über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt. Man tropfte den Ansatz auf gesättigte Ammoniumchloridlösung (120 mL) und extrahierte drei Mal mit Ether. Die gesammelten organischen Phasen wurden zwei Mal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Abfiltrieren des Trockenmittels das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Fraktionierte Destillation im Feinvakuum lieferte das Produkt.

**Ausbeute:** 16.6 g (62 %) farblose Flüssigkeit.

**Siedepunkt:** 62 °C,  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 2959.2$  (s), 2873.9 (s), 2933.7 (s), 1812.1 (w), 1731.7 (m), 1707.9 (s), 1465.9 (m), 1380.1 (m), 1342.9 (w), 1279.5 (w), 1253.2 (w), 1214.9 (w),

1176.9 (w), 1109.9 (w), 1028.6 (w), 942.7 (w), 747.2 (w), 640.0 (w), 560.9  $\text{cm}^{-1}$  (w).

**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 0.83–0.94 (m, 12 H, 4  $\text{CH}_3$ ), 1.14–1.44 (m, 8 H, 4  $\text{CH}_2$ ), 1.45–1.65 (m, 8 H, 4  $\text{CH}_2$ ), 2.31–2.40 ppm (m, 2 H, 2 CH).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 14.6, 20.9, 21.5, 33.2, 36.5, 39.4, 46.6, 51.1 ppm.

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**  $m/z$  (%): 227 (8) [ $M^+ + \text{H}$ ], 127 (11) [ $M^+ - \text{C}_7\text{H}_{15}$ ], 99 (22) [ $M^+ - \text{C}_9\text{H}_{19}$ ], 57 (100) [ $M^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ].

#### 4.2.1.9 4,6-Dipropylnonan-5-onoxim (15) (Methode 1)<sup>[27]</sup>

4,6-Dipropylnonan-5-on (14, 11.1 g, 49.0 mmol) und Hydroxylammoniumchlorid (10.2 g, 147 mmol) wurden in Methanol (150 mL) vorgelegt. Innerhalb von 30 Minuten tropfte man 3-Picolin (28.6 mL, 294 mmol) zu. Man erhitzte bei 100 °C fünf Stunden zum Rückfluss und rührte über Nacht bei Raumtemperatur. Anschließend entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum und nahm den Rückstand in Diethylether/Wasser auf. Nach dem Ansäuern mit 2 M Salzsäure extrahierte man drei Mal mit Ether. Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit 2 M Salzsäure, gesättigter Natriumchloridlösung, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und zuletzt mit Wasser gewaschen. Man trocknete über Magnesiumsulfat, filtrierte vom Trockenmittel ab und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Nach Abtrennen von nicht umgesetztem Edukt durch Vakuumdestillation erhielt man das Produkt als Rückstand.

**Ausbeute:** 630 mg (5 %) farblose Flüssigkeit.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3271.4 (m), 2958.3 (s), 2932.9 (s), 2872.9 (s), 1735.1 (m), 1709.9 (w), 1650.0 (w), 1465.9 (m), 1379.5 (m), 1343.6 (w), 1301.8 (w), 1250.6 (w), 1210.7 (w), 1175.1 (w), 1145.1 (w), 1103.2 (w), 1020.0 (w), 969.5 (w), 898.3 (w), 749.7 (w), 638.8  $\text{cm}^{-1}$  (w).

**4.2.1.10 4,6-Dipropylnonan-5-onoxim (15) (Methode 2)**

4,6-Dipropylnonan-5-on (**14**, 8.56 g, 37.8 mmol) und Hydroxylammoniumchlorid (7.88 g, 113 mmol) wurden in Methanol (100 mL) vorgelegt. Innerhalb von 30 Minuten tropfte man 3-Picolin (22.1 mL, 227 mmol) zu. Dann versetzte man die Reaktionslösung mit 4-Dimethylaminopyridin (9.24 g, 75.6 mmol) und erhitzte sechs Stunden bei 100 °C zum Rückfluss. Anschließend entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum und nahm den Rückstand in Diethylether/Wasser auf. Nach dem Ansäuern mit 2 M Salzsäure extrahierte man drei Mal mit Ether. Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit 2 M Salzsäure, gesättigter Natriumchloridlösung, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und zuletzt mit Wasser gewaschen. Man trocknete über Magnesiumsulfat, filtrierte vom Trockenmittel ab und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Fraktionierte Destillation lieferte das Produkt.

**Ausbeute:** 1.15 g (13 %) farblose Flüssigkeit.

**Siedepunkt:** 80 °C,  $1.2 \times 10^{-2}$  mbar.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3271.2$  (m), 2958.2 (s), 2932.8 (s), 2872.9 (s), 1896.5 (w), 1732.5 (w), 1700.7 (m), 1651.0 (w), 1465.8 (s), 1379.5 (m), 1344.0 (w), 1302.2 (w), 1249.9 (w), 1210.1 (w), 1177.3 (w), 1146.7 (w), 1117.7 (w), 1049.3 (w), 972.3 (m), 899.3 (w), 749.5 (m), 639.8  $\text{cm}^{-1}$  (w).

**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta = 0.78\text{--}0.86$  (m, 12 H, 4  $\text{CH}_3$ ), 1.17–1.34 (m, 8 H, 4  $\text{CH}_2$ ), 1.37–1.48 (m, 8 H, 4  $\text{CH}_2$ ), 2.10–2.17 (m, 1 H, CH), 2.74–2.81 (m, 1 H, CH), 10.05 ppm (s, 1 H, OH).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta = 14.6, 20.7, 21.8, 34.0, 35.7, 39.7, 42.0, 46.0, 166.1$  ppm.

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**  $m/z$  (%): 242 (7) [ $M^+ + \text{H}$ ], 212 (53) [ $M^+ + \text{H} - \text{NO}$ ], 198 (35) [ $M^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ ], 170 (95) [ $M^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$ ], 157 (100) [ $M^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}$ ].



**4.2.1.11 4,6-Dipropylnonan-5-onoxim (15) (Methode 3)<sup>[110]</sup>**

4,6-Dipropylnonan-5-on (**14**, 5.48 g, 24.2 mmol) und Hydroxylammoniumchlorid (3.70 g, 53.2 mmol) wurden in Methanol (3.10 g, 96.8 mmol) vorgelegt. Man gab Kaliumhydroxid (3.71 g, 66.1 mmol, in 10 mL Wasser) zu und erhitze das Reaktionsgemisch 60 Stunden auf 120 °C unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen extrahierte man drei Mal mit Diethylether, trocknete die gesammelten organischen Phasen über Magnesiumsulfat, filtrierte vom Trockenmittel ab und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Nach Abtrennen von nicht umgesetztem Edukt durch Vakuumdestillation erhielt man das Produkt als Rückstand.

**Ausbeute:** 1.31 g (22 %) farblose Flüssigkeit.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3271.8$  (m), 2958.5 (s), 2933.1 (s), 2873.1 (s), 1732.1 (w), 1703.9 (w), 1651.3 (w), 1465.9 (m), 1379.7 (m), 1249.9 (w), 1210.2 (w), 1177.4 (w), 1146.7 (w), 1117.6 (w), 972.5 (m), 899.9 (w), 749.4  $\text{cm}^{-1}$  (m).

**4.2.1.12 2-Propyl-1-(1-propylbutyl)pentylamin (16)<sup>[9]</sup>**

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wurde Natriumaluminiumbis(2-methoxyethoxy)dihydrid (14.2 mL, 51.2 mmol, 70 proz. Lösung in Toluol) vorgelegt und auf 140 °C erhitzt. Hierzu tropfte man 4,6-Dipropylnonan-5-onoxim (**15**, 3.09 g, 12.8 mmol) in wenig Toluol, worauf Wasserstoffentwicklung einsetzte. Man erhitze noch vier Stunden zum Rückfluss, bis die Wasserstoffbildung beendet war und tropfte nach dem Abkühlen vorsichtig auf Eiswasser (20 mL). Die wässrige Lösung wurde mit 2 M Natronlauge basisch gestellt und sofort drei Mal mit *tert*-Butylmethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Abfiltrieren des Trockenmittels das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wurde das Rohprodukt durch fraktionierte Destillation gereinigt.

**Ausbeute:** 1.34 g (46 %) farblose Flüssigkeit.

**Siedepunkt:** 71 °C,  $1.3 \times 10^{-2}$  mbar.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3233.8$  (w), 3067.5 (w), 2957.2 (s), 2931.7 (s), 2872.2 (s), 1710.6 (w), 1639.5 (m), 1465.6 (m), 1378.7 (m), 1303.2 (w), 1271.6 (w), 1230.8 (w), 1151.9 (w), 1115.4 (w), 1028.5 (w), 966.5 (w), 888.5 (w), 748.7 (w), 635.5  $\text{cm}^{-1}$  (w).

**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta = 0.78\text{--}0.84$  (m, 12 H, 4  $\text{CH}_3$ ), 1.14–1.37 (m, 8 H, 4  $\text{CH}_2$ ), 1.38–1.49 (m, 8 H, 4  $\text{CH}_2$ ), 2.09–2.15 (m, 2 H, 2 CH), 2.75–2.79 ppm (m, 1 H, CH).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta = 14.9, 20.7, 21.8, 34.7, 35.7, 48.0$  ppm.

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**  $m/z$  (%): 227 (2) [ $M^+$ ], 226 (13) [ $M^+ - \text{H}$ ], 196 (100).

## 4.2.2 Photometrische Titration<sup>[111]</sup>

### 4.2.2.1 Kalibrierung

Zunächst wurden in einer Verdünnungsreihe ausgehend von einer wässrigen Hydroxylammoniumchloridlösung (200  $\mu\text{M}$ ) Maßlösungen in den Konzentrationen 6.25, 12.5, 25.0, 50.0, 100, 200  $\mu\text{M}$  hergestellt. Anschließend wurde ethanolische 8-Hydroxychinolinlösung (1.00 mL, 1 %) und Natriumcarbonatlösung (1.00 mL, 1 M) in mehrere Probengläschen gefüllt, mit Stickstoff entgast und diese verschlossen. Danach wurde je 1 mL der zuvor bereiteten Maßlösungen hinzupipetiert und eine Stunde bei Raumtemperatur inkubiert. Sofort im Anschluss wurde die Extinktion des gebildeten grünen Farbstoffs gemessen (710 nm, 1 cm Küvetten).

### 4.2.2.2 Bestimmung einer unbekannt Probe

Zur Bestimmung der Konzentration an Hydroxylamin in einer unbekannt Probe wurden dem laufenden Ansatz Proben entnommen und je nach Reaktionsfortschritt auf 1:10 000, 1:1 000 oder 1:100 verdünnt. Ethanolische 8-Hydroxychinolinlösung (1.00 mL, 1 %) und Natriumcarbonatlösung (1.00 mL, 1 M) wurden entgast vorgelegt und 1 mL der verdünnten Probe hinzugegeben. Nach exakt einer Stunde Inkubationszeit wurde jeweils die Extinktion der Probe bestimmt.

### 4.2.3 Synthesen der Farbstoffe<sup>[9]</sup>

#### 4.2.3.1 *N,N'*-Bis-(1-isopropyl-2-methylpropyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (20)

1-Isopropyl-2-methylpropylamin (**7**, 100 mg, 868  $\mu\text{mol}$ ) und Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**, 145 mg, 369  $\mu\text{mol}$ ) wurden in Imidazol vier Stunden auf 140 °C erhitzt. Noch vor dem Abkühlen gab man Ethanol zu und fällte das abgekühlte Produkt durch Zugabe von 2 M Salzsäure aus. Der Niederschlag wurde eine Stunde altern gelassen, abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Anschließend trocknete man das Rohprodukt im Trockenschrank. Zur Reinigung wurde mit Chloroform über Kieselgel chromatographiert.

**Ausbeute:** 170 mg (79 %) orange fluoreszierende Kristalle.

**Schmelzpunkt:** > 300 °C.

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform):** 0.74.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3436.1 (m), 2963.0 (m), 2924.3 (w), 2867.4 (w), 1697.4 (s), 1656.4 (s), 1593.0 (s), 1577.8 (m), 1507.1 (w), 1462.1 (w), 1435.3 (w), 1405.7 (m), 1382.5 (w), 1336.9 (s), 1261.1 (s), 1200.0 (w), 1167.9 (w), 1100.3 (s), 1022.0 (m), 963.2 (w), 934.1 (w), 853.9 (w), 810.8 (s), 799.9 (sh), 749.9 (m), 714.2 (w), 660.2 (w), 593.8 (w), 476.9 (w), 431.7  $\text{cm}^{-1}$  (w).

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 0.95 (d,  $^3J(H, H)$  = 6.8 Hz, 12 H, 4 CH<sub>3</sub>), 1.12 (d,  $^3J(H, H)$  = 6.7 Hz, 12 H, 4 CH<sub>3</sub>), 2.66–2.78 (m, 4 H, 4 CH), 4.76 (t,  $^3J(H, H)$  = 8.1 Hz, 2 H, 2 CH), 8.61–8.71 ppm (m, 8 H, arom. CH).

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 19.6, 20.8, 28.2, 64.2, 122.1, 125.5, 130.3, 131.0, 133.6, 163.0, 164.2 ppm.

**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 458 (18300), 489 (50400), 525 nm (83900 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>).

**Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{max}$  = 533, 575 nm.

**Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl<sub>3</sub>): 1.00**

$\lambda_{ex} = 488 \text{ nm}$ ,  $E_{488nm} = 0.306 \text{ cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi = 1.00$ .

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**  $m/z$  (%): 586 (4) [ $M^+$ ], 543 (16) [ $M^+ - C_3H_7$ ], 489 (26) [ $M^+ - C_7H_{13}$ ], 390 (135) [ $M^+ - 2 \times C_7H_{14}$ ].

**C<sub>38</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (586.7):**

Ber.	C 77.79	H 6.53	N 4.77
Gef.	C 77.67	H 6.56	N 4.72

**4.2.3.2 N,N'-Bis-[2-ethyl-1-(1-ethylpropyl)butyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (21)**

2-Ethyl-1-(1-ethylpropyl)butylamin (**11**, 100 mg, 584  $\mu\text{mol}$ ) und Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**, 97.5 mg, 249  $\mu\text{mol}$ ) wurden zusammen mit einer Spatelspitze Zinkacetat-Dihydrat in Imidazol sechs Stunden auf 140 °C erhitzt. Vor dem Abkühlen gab man Ethanol zu, um das erstarrende Imidazol zu lösen. Anschließend wurde das Produkt durch Zugabe von 2 M Salzsäure ausgefällt. Das Rohprodukt wurde abfiltriert und im Trockenschrank getrocknet. Man überführte das Produkt in eine Filterhülse und extrahierte über eine Extraktionsapparatur so lange mit Chloroform, bis das Extrakt farblos erschien. Anschließend chromatographierte man über Kieselgel mit Chloroform als Eluent.

**Ausbeute:** 20 mg (< 1 %) roter Feststoff.

**Schmelzpunkt:** > 300 °C.

**R<sub>f</sub> (Kieselgel, Chloroform):** 0.51.

**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{max}$  ( $E_{rel}$ ) = 459 (0.25), 490 (0.62), 527 nm (1.00).

**Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{max} = 535, 573, 576 \text{ nm}$ .

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**  $m/z$  (%): 698 (3) [ $M^+$ ], 627 (12) [ $M^+ - C_5H_{11}$ ], 545 (30) [ $M^+ - C_{11}H_{21}$ ], 390 (100) [ $M^+ - 2 \times C_{11}H_{22}$ ].

**HRMS (C<sub>46</sub>H<sub>54</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>):**

Ber.	$m/z$ : 698.4084
Gef.	$m/z$ : 698.4085

#### 4.2.3.3 *N,N'*-Bis-[2-propyl-1-(1-propylbutyl)pentyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**22**)

2-Propyl-1-(1-propylbutyl)pentylamin (**16**, 200 mg, 879  $\mu\text{mol}$ ) und Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**, 86.2 mg, 220  $\mu\text{mol}$ ) wurden in Imidazol vier Stunden auf 140 °C erhitzt. Nach der Zugabe von Ethanol wurde das Rohprodukt mit 2 M Salzsäure ausgefällt, abfiltriert und im Trockenschrank getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels MPLC an Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 100:1 als Laufmittel und einer Flussrate von 48 mL min<sup>-1</sup>.

**Ausbeute:** 80 mg (45 %) dunkelroter Feststoff.

**Schmelzpunkt:** > 300 °C.

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 100:1):** 0.34.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 0.86–0.93 (m, 24 H, 8 CH<sub>3</sub>), 1.23–1.39 (m, 16 H, 8 CH<sub>3</sub>), 1.41–1.55 (m, 16 H, 8 CH<sub>2</sub>), 2.17–2.24 (m, 4 H, 4 CH), 5.12(d, <sup>3</sup>*J*(*H, H*) = 8.8 Hz, 2 H, 2 CH), 8.55–8.67 ppm (m, 8 H, arom. CH).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 14.6, 19.5, 20.5, 21.0, 21.8, 33.2, 34.3, 35.0, 37.9, 39.5, 42.0, 48.5, 48.9, 123.4, 131.6, 134.9, 166.5, 175.8 ppm.

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):** *m/z* (%): 614 (65) [*M*<sup>+</sup> – 2 × C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>], 390 (100) [*M*<sup>+</sup> – 2 × C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>].

#### 4.2.3.4 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(1-isopropyl-2-methylpropyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**23**)

1-Isopropyl-2-methylpropylamin (**7**, 200 mg, 1.74 mmol) und Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**3**, 664 mg, 1.16 mmol) wurden in Imidazol sechs Stunden bei 140 °C unter Rückfluss gekocht. Zu der noch warmen Reaktionslösung gab man über den Rückflusskühler Ethanol zu, um das erstarrende Imidazol zu lösen. Anschließend wurde das Produkt durch Zugabe von 2 M Salzsäure ausgefällt. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsprodukt abfiltriert und an der Luft getrocknet. Es wurde in wenig Chloroform gelöst

und über eine Säule mit Kieselgel chromatographiert. Als Laufmittel verwendete man Chloroform. Da die Trennung unzureichend verlief, reinigte man das Produkt erneut über eine Säule mit Aluminiumoxid und Chloroform als Laufmittel.

**Ausbeute:** 300 mg (39 %) dunkelroter Feststoff.

**Schmelzpunkt:** > 300 °C.

**$R_f$  (Aluminiumoxid, Chloroform):** 0.82.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3436.1 (m), 2957.9 (m), 2925.3 (m), 2855.4 (m), 1698.3 (s), 1656.7 (s), 1594.4 (s), 1577.9 (m), 1507.1 (w), 1461.6 (w), 1434.3 (w), 1406.0 (m), 1386.0 (w), 1337.6 (s), 1251.2 (m), 1208.2 (w), 1171.3 (w), 1103.5 (m), 961.4 (w), 851.8 (w), 810.3 (m), 747.9 (m), 655.3 (w), 430.0  $\text{cm}^{-1}$  (w).

**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 0.83 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H})$  = 6.7 Hz, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 0.94 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H})$  = 6.6 Hz, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.12 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H})$  = 6.7 Hz, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.23–1.35 (m, 16 H, 8  $\text{CH}_2$ ), 1.83–1.89 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.22–2.30 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.68–2.76 (m, 2 H, 2 CH), 4.76 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H})$  = 8.3 Hz, 1 H, CH), 5.16–5.22 (m, 1 H, CH), 8.60–8.71 ppm (m, 8 H, arom. CH).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 13.0, 19.6, 20.8, 21.6, 25.9, 28.1, 30.7, 31.4, 53.8, 64.2, 122.0, 125.5, 128.6, 130.3, 131.0, 133.5, 162.6, 164.2 ppm.

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\varepsilon$ ) = 458 (19100), 489 (52300), 526 nm (87400  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  = 534, 577 nm.

**Fluoreszenzquantenausbeute ( $\text{CHCl}_3$ ):** 1.00

$\lambda_{\text{ex}}$  = 489 nm,  $E_{489\text{nm}}$  = 0.287  $\text{cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi$  = 1.00.

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**  $m/z$  (%): 670 (6) [ $M^+$ ], 627 (9) [ $M^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ ], 572 (27) [ $M^+ - \text{C}_7\text{H}_{14}$ ], 489 (4) [ $M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{25}$ ], 445 (5) [ $489 - \text{C}_3\text{H}_8$ ], 390 (100) [ $M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{C}_7\text{H}_{14}$ ].

**$\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4$  (670.9):**

Ber.	C 78.77	H 7.51	N 4.18
Gef.	C 78.71	H 7.53	N 4.14

**4.2.3.5 N-[2-Ethyl-1-(1-ethylpropyl)butyl]-N'-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (24)**

2-Ethyl-1-(1-ethylpropyl)butylamin (**11**, 224 mg, 1.31 mmol) und Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**3**, 500 mg, 872  $\mu\text{mol}$ ) wurden zusammen mit einer Spatelspitze Zinkacetat Dihydrat in Imidazol (ca. 2 g) vier Stunden auf 140 °C erhitzt. Vor dem Abkühlen gab man Ethanol zu, um das erstarrende Imidazol zu lösen. Anschließend wurde das Produkt durch Zugabe von 2 M Salzsäure ausgefällt. Das Rohprodukt wurde abfiltriert und im Trockenschrank getrocknet. Es wurde säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt. Als Laufmittel verwendete man Chloroform/Ethanol 100:1. Da das Hauptprodukt noch mit etwas Nebenprodukt verunreinigt war, chromatographierte man erneut über Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel.

**Ausbeute:** 60 mg (9 %) dunkelroter Feststoff.

**Schmelzpunkt:** > 300 °C.

**R<sub>f</sub> (Kieselgel, Chloroform):** 0.72.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 0.85 (t,  $^3J(H, H) = 7.6$  Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 0.89 (t,  $^3J(H, H) = 6.6$  Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.00 (t,  $^3J(H, H) = 7.0$  Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.23–1.35 (m, 16 H, 8 CH<sub>2</sub>), 1.31–1.40 (m, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>), 1.44–1.53 (m, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>), 1.85–1.92 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.00–2.09 (m, 2 H, 2 CH), 2.22–2.30 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.59–2.67 (m, 1 H, CH), 5.16–5.22 (m, 1 H, CH), 8.60–8.71 ppm (m, 8 H, arom. CH).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 11.3, 14.4, 23.0, 27.3, 29.6, 32.2, 32.8, 41.5, 123.5 ppm.

**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 459 (11300), 490 (31000), 526 nm (52000 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>).

**Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{max}$  = 533, 576 nm.

**Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl<sub>3</sub>):** 1.00

$\lambda_{ex}$  = 488 nm,  $E_{488nm}$  = 0.284 cm<sup>-1</sup>, Referenz: **2** mit  $\Phi$  = 1.00.

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**  $m/z$  (%): 726 (6) [ $M^+$ ], 655 (21) [ $M^+ - C_5H_{11}$ ], 573 (77) [ $M^+ - C_{11}H_{21}$ ], 390 (100) [ $573 - C_{13}H_{27}$ ].

**HRMS (C<sub>48</sub>H<sub>58</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>):** Ber.  $m/z$ : 726.4397  
Gef.  $m/z$ : 726.4393

#### 4.2.3.6 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[2-propyl-1-(1-propylbutyl)pentyl]-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**25**)

2-Propyl-1-(1-propylbutyl)pentylamin (**16**, 200 mg, 879  $\mu\text{mol}$ ) und Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**3**, 252 mg, 440  $\mu\text{mol}$ ) wurden in Imidazol sechs Stunden auf 140 °C erhitzt. Anschließend gab man Ethanol zu, um das erstarrende Imidazol zu lösen und fällte das Produkt durch Zugabe von 2 M Salzsäure aus. Man filtrierte ab und trocknete im Trockenschrank. Die Reinigung erfolgte zwei Mal über MPLC an Kieselgel mit Chloroform als Eluent und einer Flussrate von 16 mL min<sup>-1</sup>.

**Ausbeute:** 60 mg (17 %) dunkelroter Feststoff.

**Schmelzpunkt:** > 300 °C.

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 100:1):** 0.81.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 0.82 (t, <sup>3</sup> $J(H, H)$  = 6.9 Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup> $J(H, H)$  = 6.9 Hz, 12 H, 4 CH<sub>3</sub>), 1.14–1.37 (m, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>), 1.18–1.33 (m, 16 H, 8 CH<sub>2</sub>), 1.38–1.49 (m, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>), 1.81–1.93 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.09–2.15 (m, 2 H, 2 CH), 2.17–2.29 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.48–2.55 (m, 1 H, CH), 5.13–5.22 (m, 1 H, CH), 8.46–8.68 ppm (m, 8 H, arom. CH).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 13.2, 19.6, 21.6, 25.9, 28.2, 30.7, 31.4, 31.9, 38.5, 49.8, 53.8, 121.9, 125.4, 128.3, 133.4, 162.6, 164.1 ppm.

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**  $m/z$  (%): 782 (7) [ $M^+$ ], 572 (82) [ $M^+ - C_{15}H_{30}$ ], 390 (78) [ $572 - C_{13}H_{26}$ ].

**HRMS (C<sub>52</sub>H<sub>66</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>):** Ber.  $m/z$ : 782.5023  
Gef.  $m/z$ : 782.5045



## 4.3 Perylenfarbstoffe für Flüssigkristallanzeigen

### 4.3.1 Kopplung von Mesogenen an Perylenfarbstoffe<sup>[15]</sup>

#### 4.3.1.1 4-Decyloxybenzoesäure-4'-{4-{6-[9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-3,8,9,10-tetrahydro-1H-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-yl]hexyloxy}benzoyloxy}biphenyl-4-yl-ester (28)

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss ( $N_2$ -Schutzgas) wurde 2-(1-Hexylheptyl)-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**26**, 200 mg, 349  $\mu\text{mol}$ ), 4-Decyloxybenzoesäure-4'-{4-{6-bromhexyloxy}benzoyloxy}biphenyl-4-yl-ester (**27**, 280 mg, 384  $\mu\text{mol}$ ) und Kaliumcarbonat (72.4 mg, 524  $\mu\text{mol}$ ) in *N,N*-Dimethylformamid (20 mL) 6.5 Stunden auf 100 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen und das Reaktionsgemisch zwei Mal mit Chloroform extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und nach Abfiltrieren des Trockenmittels das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zur Reinigung wurde das Produkt über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 40:1 chromatographiert.

**Ausbeute:** 140 mg (33 %) dunkelroter Feststoff.

**Mesophasenverhalten:** Cr 201 SmC 221 SmA 241 °C Isotrop.<sup>[\*]</sup>

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 40:1):** 0.51.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3436.2$  (m), 2925.9 (m), 2855.0 (m), 1730.9 (m), 1695.5 (s), 1656.8 (s), 1604.4 (s), 1595.9 (s), 1578.7 (w), 1509.9 (m), 1492.3 (w), 1466.8 (w), 1438.3 (w), 1422.3 (w), 1404.5 (w), 1341.9 (m), 1316.7 (w), 1255.5 (s), 1201.6 (s), 1163.8 (s), 1107.5 (w), 1072.7 (m), 1004.9 (m), 875.4 (w), 846.9 (w), 810.6 (w), 763.5 (w), 747.4 (w), 692.0 (w), 657.5 (w), 630.2 (w), 576.2 (w), 519.3  $\text{cm}^{-1}$  (w).

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta = 0.83$  (t,  $^3J(H, H) = 7.0$  Hz, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 0.89 (t,  $^3J(H, H) = 7.0$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.21–1.39 (m, 32 H, 8  $\text{CH}_2/8$

<sup>[\*]</sup>Kombinierte Messung aus DSC und Mikroskop.

CH<sub>2</sub>), 1.80–1.90 (m, 10 H, 4 CH<sub>2</sub>/β-CH<sub>2</sub>), 2.22–2.28 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 4.04–4.08 (m, 4 H, 2 O-CH<sub>2</sub>), 4.24 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 7.6 Hz, 2 H, α-CH<sub>2</sub>), 5.16–5.21 (m, 1 H, α-CH), 6.97 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.9 Hz, 2 H, arom. CH), 6.98 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.9 Hz, 2 H, arom. CH), 7.27–7.29 (m, 4 H, arom. CH), 7.61–7.63 (m, 4 H, arom. CH), 8.14–8.17 (m, 4 H, arom. CH), 8.58–8.67 ppm (m, 8 H, arom. CH).

<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 14.0, 14.1, 22.6, 22.7, 25.8, 26.0, 26.8, 26.9, 28.0, 29.0, 29.1, 29.2, 29.3, 29.4, 29.6, 31.8, 31.9, 32.4, 40.5, 54.8, 68.2, 68.4, 114.3, 121.5, 122.1, 123.0, 123.1, 123.2, 126.4, 126.5, 128.1, 129.4, 129.6, 131.4, 132.3, 134.3, 134.8, 138.1, 150.6, 163.4, 163.5, 163.6, 165.0 ppm.

UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 459 (13800), 490 (37900), 526 nm (63600 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>).

Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 533, 575 nm.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl<sub>3</sub>): 1.00

λ<sub>ex</sub> = 488 nm, E<sub>488nm</sub> = 0.254 cm<sup>-1</sup>, Referenz: **2** mit Φ = 1.00.

MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV): m/z (%): 1220 (< 1) [M<sup>+</sup>], 775 (15), 261 (100), 120 (49).

HRMS (C<sub>79</sub>H<sub>84</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>): Ber. m/z: 1220.6126

Gef. m/z: 1220.6130

#### 4.3.1.2 4-Octyloxybenzoesäure-4'-{11-[9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-3,8,9,10-tetrahydro-1H-anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2-yl]undecyloxy}biphenyl-4-yl-ester (**30**)

2-(1-Hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**26**, 200 mg, 349 μmol), 4-Octyloxybenzoesäure-4'-{11-bromundecyloxy}biphenyl-4-yl-ester (**29**, 250 mg, 384 μmol) und Kaliumcarbonat (72.4 mg, 524 μmol) wurden in *N,N*-Dimethylformamid (20 mL) 14 Stunden auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen. Die Reaktionslösung wurde drei Mal mit Chloroform extrahiert, die gesammelten organischen Phasen mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zur

Reinigung wurde das Produkt über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 40:1 chromatographiert.

**Ausbeute:** 280 mg (70 %) dunkelroter Feststoff.

**Mesophasenverhalten:** Cr1 156 Cr2 179 SmA 196 °C Isotrop.

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 40:1):** 0.84.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3435.9 (m), 2924.8 (s), 2854.1 (m), 1719.2 (w), 1695.1 (m), 1656.5 (s), 1595.5 (m), 1578.3 (w), 1509.7 (w), 1496.9 (w), 1467.3 (w), 1438.3 (w), 1404.2 (w), 1342.6 (m), 1254.2 (m), 1205.9 (w), 1166.2 (m), 1076.1 (w), 850.7 (w), 810.5 (w), 763.9 (w), 747.3 (w), 521.3  $\text{cm}^{-1}$  (w).

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 0.83 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H})$  = 7.0 Hz, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 0.90 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H})$  = 7.0 Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.23–1.39 (m, 38 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.73–1.90 (m, 10 H,  $\text{CH}_2/\beta\text{-CH}_2$ ), 2.22–2.28 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 3.99 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H})$  = 6.6 Hz, 2 H, O- $\text{CH}_2$ ), 4.05 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H})$  = 6.6 Hz, 2 H, O- $\text{CH}_2$ ), 4.18–4.20 (m, 2 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 5.16–5.21 (m, 1 H,  $\alpha\text{-CH}$ ), 6.95 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H})$  = 8.7 Hz, 2 H, arom. CH), 6.97 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H})$  = 8.9 Hz, 2 H, arom. CH), 7.23 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H})$  = 8.6 Hz, 2 H, arom. CH), 7.49 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H})$  = 8.7 Hz, 2 H, arom. CH), 7.56 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H})$  = 8.6 Hz, 2 H, arom. CH), 8.15 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H})$  = 8.9 Hz, 2 H, arom. CH), 8.55–8.67 ppm (m, 8 H, arom. CH).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 14.0, 22.5, 22.6, 25.9, 26.0, 26.9, 27.1, 28.0, 29.1, 29.2, 29.3, 29.4, 31.7, 31.8, 32.3, 40.6, 54.8, 68.1, 68.3, 114.2, 114.8, 121.5, 121.9, 122.9, 123.0, 123.2, 126.3, 126.4, 127.6, 128.0, 129.3, 129.5, 131.3, 132.2, 132.7, 134.3, 134.6, 138.5, 149.9, 158.7, 163.3, 163.5, 165.0 ppm.

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\varepsilon$ ) = 458 (16400), 490 (45000), 526 nm (75100  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  = 533, 574 nm.

**Fluoreszenzquantenausbeute ( $\text{CHCl}_3$ ):** 1.00

$\lambda_{\text{ex}}$  = 488 nm,  $E_{488\text{nm}}$  = 0.300  $\text{cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi$  = 1.00.

**MS ( $\text{DEI}^+/\text{70 eV}$ ):**  $m/z$  (%): 1142 (4) [ $M^+$ ], 233 (100), 185 (10), 120 (30).

HRMS ( $C_{75}H_{86}N_2O_8$ ): Ber.  $m/z$ : 1142.6384  
Gef.  $m/z$ : 1142.6359

### 4.3.2 Synthesen von linearen, bi- und trichromophoren Perylenfarbstoffen

#### 4.3.2.1 *N*-(4-Formylamino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-formamid (**32**)<sup>[6, 23]</sup>

2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-phenyldiamin (**31**, 599 mg, 3.64 mmol) und wasserfreie Ameisensäure (3.4 mL, 90 mmol) wurden 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, bis eine homogene Lösung vorlag. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 4 Stunden auf 110 °C erhitzt und weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und anschließend im Trockenschrank bei 110 °C über Nacht getrocknet. Man erhielt das farblose Produkt als kristallinen, unlöslichen Feststoff.

**Ausbeute:** 600 mg (75 %) farblose Kristalle.

**Schmelzpunkt:** > 300 °C.

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**  $m/z$  (%): 220 (100) [ $M^+$ ], 191 (37) [ $M^+ - CHO$ ], 176 (10) [ $M^+ - CH_2NO$ ], 163 (26) [ $M^+ + H - C_2H_2O_2$ ], 147 (10) [ $M^+ - C_2H_3NO_2$ ], 132 (4) [ $M^+ - C_2H_4N_2O_2$ ].

#### 4.3.2.2 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[*N''*-(1-hexylheptyl)-*N'''*-(2,3,5,6-tetramethylphenyl-4-yl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid]perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**33**)

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wurden *N*-(4-Formylamino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)formamid (**32**, 13 mg, 59  $\mu$ mol) und Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**3**, 75.0 mg, 130  $\mu$ mol) in Imidazol zusammen mit einer Spatelspitze Zinkacetat Dihydrat 4 Stunden auf 180 °C

erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mit einer 1:1 Mischung aus Eisessig und 2 M Salzsäure (20 mL) versetzt, um die Reaktion abubrechen und das Produkt auszufällen. Der Niederschlag wurde nach einer Stunde abfiltriert, mit 2 M Salzsäure gewaschen und anschließend im Trockenschrank bei 110 °C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 20:1.

**Ausbeute:** 16 mg (21 %) dunkelroter Feststoff.

**Schmelzpunkt:** > 300 °C.

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

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3172.0 (w), 3064.1 (w), 2953.4 (w), 2923.3 (m), 2853.8 (m), 1769.5 (w), 1692.1 (s), 1651.1 (s), 1590.9 (s), 1576.2 (m), 1506.9 (w), 1456.7 (w), 1433.0 (w), 1402.0 (m), 1374.0 (w), 1336.5 (s), 1268.0 (m), 1245.9 (m), 1203.9 (w), 1174.3 (w), 1125.0 (w), 1105.9 (w), 1017.8 (w), 964.3 (w), 849.6 (w), 807.9 (m), 795.0 (w), 739.5  $\text{cm}^{-1}$  (w).

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 0.82–0.83 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.23–1.32 (m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.57 (s, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.84–1.91 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.21–2.28 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 5.16–5.22 (m, 2 H,  $\alpha\text{-CH}$ ), 8.58–8.66 ppm (m, 16 H, arom. CH).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.8, 32.4, 54.9, 122.9, 123.4, 126.3, 126.9, 129.5, 130.7, 131.2, 131.9, 134.1, 135.4, 163.0 ppm.

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 458 (38600), 489 (104200), 525 nm (169200  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{max}$  = 533, 575 nm.

**Fluoreszenzquantenausbeute ( $\text{CHCl}_3$ ):** 1.00

$\lambda_{ex}$  = 487 nm,  $E_{487nm}$  = 0.269  $\text{cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi$  = 1.00.

**MS ( $\text{DEI}^+ / 70 \text{ eV}$ ):**  $m/z$  (%): 1274 (23) [ $M^+$ ], 1094 (61) [ $M^+ + \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ], 911 (79) [ $M^+ + \text{H} - 2 \times \text{C}_{13}\text{H}_{26}$ ], 719 (76) [ $M^+ + \text{H} - \text{C}_{37}\text{H}_{35}\text{NO}_4$ ], 520 (48), 572 (23) [ $M^+ - \text{C}_{47}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{O}_4$ ], 390 (100) [ $M^+ + \text{H} - \text{C}_{60}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_4$ ], 83 (23), 55 (44).

**MS (TA/MALDI):**  $m/z$  (%): 1297 (9) [ $M^+ + \text{Na}$ ], 1275 (2) [ $M^+ + \text{H}$ ], 471 (10), 392 (25), 358 (17), 279 (10), 269 (17), 263 (10), 247 (48), 224 (98), 207 (100), 179 (13).

**HRMS ( $\text{C}_{84}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{O}_8$ ):** Ber.  $m/z$ : 1274.6133  
Gef.  $m/z$ : 1274.6144

#### 4.3.2.3 *N*-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**34**)

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wurde Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**3**, 300 mg, 523  $\mu\text{mol}$ ) und 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-phenylendiamin (**31**, 129 mg, 785  $\mu\text{mol}$ ) in Imidazol (30 g) vier Stunden auf 105 °C erhitzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer 1:1 Mischung aus Eisessig und 2 M Salzsäure (200 mL) abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Das Produkt wurde abfiltriert und über Nacht im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels MPLC an Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 100:1 bei einer Flussrate von 30 mL min<sup>-1</sup>.

**Ausbeute:** 146 mg (39 %) dunkelroter Feststoff.

**Schmelzpunkt:** > 300 °C.

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 100:1):** 0.10.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3435.8 (s), 2926.5 (m), 2856.9 (w), 1698.5 (s), 1660.9 (s), 1594.0 (s), 1578.3 (m), 1507.3 (w), 1458.4 (w), 1432.7 (w), 1405.0 (m), 1347.1 (m), 1329.4 (s), 1253.1 (m), 1175.3 (w), 1108.2 (w), 963.6 (w), 854.3 (w), 840.2 (w), 811.8 (w), 749.0 (w), 722.6 (w), 672.0 (w), 585.8 cm<sup>-1</sup> (w).

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 0.83 (t, <sup>3</sup> $J(H, H)$  = 7.1 Hz, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.23–1.34 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 1.85–1.89 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.07 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.23–2.28 (m, 8 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>/2 CH<sub>3</sub>), 5.17–5.22 (m, 1 H,  $\alpha$ -CH), 8.67–8.77 ppm (m, 8 H, arom. CH).

**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 14.0, 14.2, 15.1, 22.6, 26.9, 29.2, 31.8, 32.4, 54.8, 123.1, 123.3, 123.4, 126.5, 126.8, 129.6, 130.1, 131.2, 132.0, 134.5, 135.1, 163.4, 163.6, 164.6 ppm.

UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{max}$  ( $E_{rel}$ ) = 459 (0.23), 491 (0.61), 527 nm (1.00).

Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{max}$  = 536, 578 nm.

Fluoreszenzquantenausbeute ( $\text{CHCl}_3$ ): 0.53

$\lambda_{ex}$  = 489 nm,  $E_{489nm}$  =  $0.277 \text{ cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi$  = 1.00.

MS ( $\text{DEI}^+/\text{70 eV}$ ):  $m/z$  (%): 719 (100) [ $M^+$ ], 538 (19), 537 (18), 505 (7), 391 (8), 147 (26).

HRMS ( $\text{C}_{47}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_4$ ): Ber.  $m/z$ : 719.3723

Gef.  $m/z$ : 719.3653

#### 4.3.2.4 Darstellungsversuch von

*N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-{*N''*-(2,3,5,6-tetramethylphenyl-4-yl)-*N'''*-[*N''''*-(2,3,5,6-tetramethylphenyl-4-yl)-*N'''''*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid}perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**35**) (Methode 1)

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wurden *N*-(4-Formylamino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)formamid (**32**, 300 mg, 1.36 mmol) und Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**, 130 mg, 340  $\mu\text{mol}$ ) in Imidazol zusammen mit einer Spatelspitze Zinkacetat-Dihydrat 4 Stunden auf 180 °C erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch ohne weitere Aufarbeitung mit Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**3**, 390 mg, 680  $\mu\text{mol}$ ) in Imidazol versetzt und weitere vier Stunden auf 180 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit einer 1:1 Mischung aus Eisessig und 2 M Salzsäure (20 mL) versetzt, um die Reaktion abubrechen und den Farbstoff auszufällen. Der Niederschlag wurde nach einer Stunde abfiltriert, mit 2 M Salzsäure gewaschen und im Trockenschrank bei 110 °C eine Stunde getrocknet. Anschließend wurde der Feststoff in eine Filterhülse überführt und so lange mit Chloroform extrahiert, bis das Extrakt farblos erschien. Die Reinigung erfolgte zwei mal mittels MPLC an Kieselgel mit Chloroform als Eluent und einer Flussrate von 45 mL  $\text{min}^{-1}$ .

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):** *m/z* (%): 811 (1), 755 (94), 572 (54), 403 (6), 392 (24), 390 (100), 373 (12), 71 (8), 57 (11), 69 (7), 55 (9).

#### 4.3.2.5 Darstellungsversuch von

***N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-{*N''*-(2,3,5,6-tetramethylphenyl-4-yl)-*N'''*-[*N''''*-(2,3,5,6-tetramethylphenyl-4-yl)-*N'''''*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid}perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (35) (Methode 2)**

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wurden *N*-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**34**, 12 mg, 16  $\mu$ mol) und Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**, 3 mg, 8  $\mu$ mol) in Imidazol vier Stunden auf 120 °C und eine weitere Stunde auf 180 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mit einer 1:1 Mischung aus Eisessig und 2 M Salzsäure (20 mL) versetzt, um die Reaktion abubrechen und den Farbstoff auszufällen. Der Niederschlag wurde nach einer Stunde abfiltriert, mit 2 M Salzsäure gewaschen und im Trockenschrank bei 110 °C über Nacht getrocknet. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 20:1.

**MS (FAB<sup>+</sup>/70 eV):** *m/z* (%): 719 (100), 572 (3), 538 (15), 392 (3), 390 (12), 373 (4), 147 (4), 83 (4), 69 (4), 55 (5).

#### 4.3.2.6 Darstellungsversuch von

***N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-{*N''*-(2,3,5,6-tetramethylphenyl-4-yl)-*N'''*-[*N''''*-(2,3,5,6-tetramethylphenyl-4-yl)-*N'''''*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid}perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (35) (Methode 3)<sup>[13]</sup>**

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wurde *N*-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**34**, 100 mg, 139  $\mu$ mol), Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**, 21.8 mg, 55.6  $\mu$ mol) und eine Spatelspitze Zinkacetat Dihydrat in Imidazol (10 g) vier



Stunden auf 105 °C erhitzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer 1:1-Mischung aus Eisessig und 2 M Salzsäure (100 mL) abgebrochen und der Feststoff abfiltriert. Da mittels Dünnschichtchromatographie keine Produktbildung zu beobachten war, wurde der Ansatz erneut mit einer Spatelspitze Zinkacetat Dihydrat in Imidazol fünf Stunden auf 140 °C erhitzt und danach wie oben beschrieben abgebrochen. Auch bei diesen Bedingungen war keine Produktbildung zu finden. Daher wurde der Rückstand zusammen mit einer Spatelspitze Zinkacetat Dihydrat in frisch destilliertem Chinolin (3 mL) unter Ar-Atmosphäre drei Stunden unter Rückfluss auf 220 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde Ethanol zugegeben und der feste Rückstand abfiltriert. Auch hier konnten durch Dünnschichtchromatographie lediglich die Edukte nachgewiesen werden.

## 4.4 Chirale Perylen- und Naphthalinfarbstoffe

### 4.4.1 2,7-Bis-((*R*)-1-naphthalin-1-yl-ethyl)benzo- [*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (45)<sup>[77]</sup>

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wurde (*R*)-(+)-1-(1-Naphthyl)ethylamin (43, 502 mg, 2.93 mmol) und Isochromeno[6,5,4-*def*]isochromen-1,3,6,8-tetraon (262 mg, 977  $\mu$ mol) in *N,N*-Dimethylformamid (15 mL) sechs Stunden auf 170 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung in eisgekühlte 2 M Salzsäure (13 mL) eingerührt und noch eine Stunde bei Raumtemperatur weiter gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und über Nacht im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan.

**Ausbeute:** 432 mg (77 %) gelber Feststoff.

**Schmelzpunkt:** > 300 °C.

**$R_f$  (Kieselgel, Dichlormethan):** 0.61.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 1700.4 (m), 1658.0 (s), 1579.1 (w), 1511.0 (w), 1450.5 (w), 1317.1 (m), 1245.4 (m), 1208.6 (w), 1196.4 (w), 1171.3 (w), 1093.5 (w), 1065.1 (w),

1030.0 (w), 967.6 (w), 878.3 (w), 800.5 (w), 768.8 (m), 750.4  $\text{cm}^{-1}$  (w).

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 2.12 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.0$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.03 (q,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.9$  Hz, 2 H, N-CH), 7.31–7.35 (m, 4 H, Naph.  $\text{H}^2, \text{H}^3$ ), 7.58 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.8$  Hz, 2 H, Naph.  $\text{H}^6$ ), 7.79–7.82 (m, 4 H, Naph.  $\text{H}^4, \text{H}^7$ ), 7.88–7.89 (m, 2 H, Naph.  $\text{H}^5$ ), 8.06 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.3$  Hz, 2 H, Naph.  $\text{H}^8$ ), 8.62 ppm (s, 4 H, arom. CH).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 17.1, 48.7, 122.6, 124.9, 125.2, 126.5, 126.7, 127.7, 128.6, 129.1, 131.0, 131.5, 133.6, 134.4, 162.8 ppm.

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 286 (16800), 297 (14200), 344 (12900), 361 (21400), 382 nm (25200  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

**MS ( $\text{DEI}^+ / 70$  eV):**  $m/z$  (%): 574 (100) [ $M^+$ ], 421 (11) [ $M^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{11} + \text{H}$ ], 268 (33) [ $M^+ - 2 \times \text{C}_{12}\text{H}_{11} + 2\text{H}$ ], 267 (18), 249 (15), 154 (78).

**$\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$  (574.6):** Ber. C 79.43 H 4.56 N 4.87  
Gef. C 79.15 H 4.75 N 4.78

#### 4.4.2 2,7-Bis-((*S*)-1-naphthalin-1-yl-ethyl)benzo- [*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (46)<sup>[77]</sup>

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wurden (*S*)-(–)-1-(1-Naphthyl)ethylamin (44, 507 mg, 2.96 mmol) und Isochromeno[6,5,4-*def*]isochromen-1,3,6,8-tetraon (265 mg, 987  $\mu\text{mol}$ ) in *N,N*-Dimethylformamid (15 mL) acht Stunden auf 170 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung in eisgekühlte 2 M Salzsäure (13 mL) eingerührt und noch eine Stunde bei Raumtemperatur weiter gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und über Nacht im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan.

**Ausbeute:** 397 mg (70 %) gelber Feststoff.

**Schmelzpunkt:** > 300 °C.

**$R_f$  (Kieselgel, Dichlormethan):** 0.57.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 1699.9 (m), 1657.2 (s), 1598.1 (w), 1578.2 (m), 1510.8 (w), 1450.1 (w), 1397.9 (w), 1372.9 (w), 1356.0 (w), 1316.3 (m), 1244.7 (m), 1207.9 (w), 1195.9 (w), 1170.5 (w), 1144.1 (w), 1092.9 (w), 1054.2 (w), 1029.8 (w), 966.9 (w), 895.0 (w), 876.8 (w), 838.1 (w), 800.1 (w), 778.1 (w), 768.0 (m), 750.1 (w), 734.8 (w), 703.8  $\text{cm}^{-1}$  (w).

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 2.13 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.0$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.02 (q,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.9$  Hz, 2 H, N-CH), 7.31–7.34 (m, 4 H, Naph.  $\text{H}^2, \text{H}^3$ ), 7.58 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.8$  Hz, 2 H, Naph.  $\text{H}^6$ ), 7.79–7.81 (m, 4 H, Naph.  $\text{H}^4, \text{H}^7$ ), 7.88–7.89 (m, 2 H, Naph.  $\text{H}^5$ ), 8.06 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.3$  Hz, 2 H, Naph.  $\text{H}^8$ ), 8.61 ppm (s, 4 H, arom. CH).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 17.1, 48.7, 122.6, 124.9, 125.2, 126.5, 126.6, 127.7, 128.5, 129.0, 131.0, 131.5, 133.6, 134.4, 162.8 ppm.

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 286 (17400), 297 (14700), 344 (13100), 361 (21900), 381 nm (25100  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

**MS ( $\text{DEI}^+ / 70$  eV):**  $m/z$  (%): 574 (100) [ $M^+$ ], 421 (10) [ $M^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{11} + \text{H}$ ], 268 (33) [ $M^+ - 2 \times \text{C}_{12}\text{H}_{11} + 2\text{H}$ ], 267 (21), 249 (19), 154 (49).

**$\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$  (574.6):** Ber. C 79.43 H 4.56 N 4.87  
Gef. C 79.06 H 4.63 N 4.86

#### 4.4.3 2-(1-Hexylheptyl)-9-{2'-[9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-yl]diphenyl-2-yl}anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (47)

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wurde Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**3**, 212 mg, 369  $\mu\text{mol}$ ) und [1,1'-Biphenyl]-2,2'-diamin (34 mg, 185  $\mu\text{mol}$ ) in 1 g Imidazol fünf Stunden auf 140 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde etwas Ethanol zugegeben und das Produkt mit 2 M Salzsäure (20 mL) ausgefällt. Nach einstündigem Rühren wurde das Produkt abfiltriert. Die Reinigung erfolgte chromatographisch über Kieselgel. Hierzu

wurde zuerst mit Chloroform ein Vorlauf abgetrennt, bevor mit Chloroform/Ethanol 20:1 das Produkt eluiert werden konnte.

**Ausbeute:** 111 mg (46 %) dunkelroter Feststoff.

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1):** 0.29.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 2923.6$  (m), 2854.5 (m), 1695.5 (m), 1655.2 (s), 1592.0 (s), 1577.0 (m), 1505.7 (w), 1480.6 (w), 1432.9 (w), 1403.9 (m), 1337.8 (s), 1249.9 (m), 1174.2 (w), 1124.7 (w), 1105.9 (w), 964.2 (w), 847.9 (w), 808.5 (m), 744.6 (m), 637.4  $\text{cm}^{-1}$  (w).

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta = 0.82\text{--}0.92$  (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.22–1.49 (m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.92–2.04 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.25–2.35 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 5.22–5.24 (m, 2 H,  $\alpha\text{-CH}$ ), 7.24–7.25 (m, 2 H, arom. CH Bp<sup>[\*]</sup>), 7.47–7.50 (m, 2 H, arom. CH Bp), 7.69–7.72 (m, 2 H, arom. CH Bp), 7.79–7.80 (m, 2 H, arom. CH Bp), 8.13–8.51 ppm (m, 16 H, arom. CH).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta = 14.3, 22.9, 27.2, 29.5, 32.0, 32.1, 32.5, 32.7, 55.1, 122.7, 122.9, 123.0, 123.3, 123.4, 124.0, 124.3, 126.1, 126.5, 128.9, 129.0, 129.2, 129.3, 129.6, 130.9, 131.8, 133.5, 133.8, 134.1, 134.3, 134.7, 134.8, 138.2, 162.8, 163.8, 164.2$  ppm.

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 262 (63400), 460 (37400), 492 (102900), 534 nm (152200  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}} = 539, 582$  nm.

**Fluoreszenzquantenausbeute ( $\text{CHCl}_3$ ):** 1.00

$\lambda_{\text{ex}} = 490$  nm,  $E_{490\text{nm}} = 0.240 \text{ cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi = 1.00$ .

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**  $m/z$  (%): 1294 (4) [ $M^+$ ], 931 (39), 182 (38), 97 (42), 83 (61), 69 (100), 55 (91), 44 (24).

**$\text{C}_{86}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{O}_8$  (1295.6):** Ber. C 79.73 H 6.07 N 4.32  
Gef. C 79.26 H 6.26 N 4.26

---

[\*]Bp = Biphenyl.

## 4.5 Darstellung von Silikon-Perylenfarbstoffen

### 4.5.1 Darstellung der chiralen Perylenfarbstoffe als Ausgangsverbindungen

#### 4.5.1.1 2-(2,3-Dihydroxypropyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (48)<sup>[94]</sup>

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wurde Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**3**, 400 mg, 697  $\mu\text{mol}$ ) und racemisches 3-Amino-1,2-propandiol (241 mg, 2.65 mmol) in Imidazol (40 g) vier Stunden auf 105 °C erhitzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer 1:1-Mischung aus 2 M Salzsäure und Eisessig (100 mL) abgebrochen und der Niederschlag nach 30 minütigem Rühren abfiltriert. Es wurde über Nacht im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 10:1.

**Ausbeute:** 344 mg (76 %) dunkelroter Feststoff.

**Schmelzpunkt:** > 300 °C.

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 10:1):** 0.23.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3436 (m), 2925 (m), 2855 (m), 1697 (m), 1656 (s), 1594 (s), 1578 (m), 1507 (w), 1438 (m), 1404 (m), 1343 (s), 1251 (m), 1171 (w), 1127 (w), 1106 (w), 1035 (w), 854 (w), 810 (m), 747 (m), 432  $\text{cm}^{-1}$  (w).

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 0.83 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H})$  = 6.9 Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.23–1.37 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.86–1.90 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.22–2.27 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.66–3.73 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 4.14–4.18 (m, 1 H,  $\text{CH-OH}$ ), 4.40–4.52 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-CHOH}$ ), 5.15–5.20 (m, 1 H,  $\alpha\text{-CH}$ ), 8.55–8.67 ppm (m, 8 H, arom. CH).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 14.0, 22.6, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 42.9, 54.9, 63.8, 70.7, 122.4, 122.9, 123.4, 126.2, 126.4, 129.4, 131.9, 134.0, 135.3, 164.6 ppm.

**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{max}$  ( $\varepsilon$ ) = 460 (16800), 491 (44700), 528 nm (73700 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>).

**Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{max}$  = 536, 579 nm.

**Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl<sub>3</sub>):** 1.00

$\lambda_{ex}$  = 489 nm,  $c$  = 6.9  $\mu$ mol L<sup>-1</sup>, Referenz: **2** mit  $\Phi$  = 1.00.

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**  $m/z$  (%): 646 (19) [ $M^+$ ], 629 (8), 615 (11) [ $M^+ - CH_3O$ ], 614 (10), 586 (6), 572 (11) [ $M^+ - C_3H_6O_2$ ], 465 (18) [ $M^+ - C_{13}H_{25}$ ], 446 (15), 433 (43) [ $M^+ - C_{13}H_{26} - CH_3O$ ], 415 (12), 404 (100), 390 (68) [ $M^+ - C_{13}H_{26} - C_3H_6O_2$ ], 373 (21), 345 (14), 207 (16), 55 (17), 44 (22).

**C<sub>40</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (646.8):** Ber. C 74.28 H 6.55 N 4.33  
Gef. C 73.96 H 6.51 N 4.29

#### 4.5.1.2 2-((*R*)-2,3-Dihydroxypropyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**49**)

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wurde Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**3**, 400 mg, 697  $\mu$ mol) und (*R*)-3-Amino-1,2-propandiol (241 mg, 2.65 mmol) in Imidazol (40 g) vier Stunden auf 105 °C erhitzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer 1:1-Mischung aus 2 M Salzsäure und Eisessig (100 mL) abgebrochen und der Niederschlag nach 60 minütigem Rühren abfiltriert. Es wurde über Nacht im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Die Reinigung erfolgte mit Hilfe von MPLC an Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 20:1 bei einer Flussrate von 20 mL min<sup>-1</sup>.

**Ausbeute:** 187 mg (41 %) dunkelroter Feststoff.

**Schmelzpunkt:** > 300 °C.

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 10:1):** 0.23.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3436.2 (m), 2955.0 (m), 2926.4 (m), 2856.3 (m), 1696.6 (s), 1655.8 (s), 1595.0 (s), 1578.2 (m), 1507.4 (w), 1438.4 (w), 1404.5 (m), 1344.0 (s), 1251.7 (m), 1172.0 (w), 1126.7 (w), 1107.6 (w), 1036.1 (w), 963.6 (w), 853.1 (w), 810.4 (m), 747.7 (m), 724.0 (w), 592.2 cm<sup>-1</sup> (w).

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 0.84 (m, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.25–1.34 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.87–1.90 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.23–2.27 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.71–3.78 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 4.16–4.19 (m, 1 H,  $\text{CH-OH}$ ), 4.37–4.51 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-CHOH}$ ), 5.15–5.18 (m, 1 H,  $\alpha\text{-CH}$ ), 8.40–8.66 ppm (m, 8 H, arom. CH).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 14.1, 22.6, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 42.9, 54.9, 63.9, 70.6, 122.4, 122.8, 123.3, 126.1, 126.2, 129.3, 131.8, 133.8, 135.1, 164.4 ppm.

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\varepsilon$ ) = 461 (17600), 492 (47700), 529 nm (78200  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  = 536, 577 nm.

**Fluoreszenzquantenausbeute ( $\text{CHCl}_3$ ):** 1.00

$\lambda_{\text{ex}}$  = 490 nm,  $E_{490\text{nm}}$  = 0.226  $\text{cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi$  = 1.00.

**MS ( $\text{DEI}^+ / 70 \text{ eV}$ ):**  $m/z$  (%): 646 (76) [ $M^+$ ], 629 (24), 612 (51), 573 (19), 465 (83), 446 (66), 430 (100), 415 (81), 404 (99), 391 (96), 373 (40), 345 (34).

**HRMS ( $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6$ ):** Ber.  $m/z$ : 646.3043  
Gef.  $m/z$ : 646.3018

#### 4.5.1.3 2-((*S*)-2,3-Dihydroxypropyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**50**)

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wurden Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**3**, 400 mg, 697  $\mu\text{mol}$ ) und (*S*)-3-Amino-1,2-propandiol (241 mg, 2.65 mmol) in Imidazol (40 g) vier Stunden auf 105 °C erhitzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer 1:1-Mischung aus 2 M Salzsäure und Eisessig (100 mL) abgebrochen und der Niederschlag nach 30 minütigem Rühren abfiltriert. Es wurde über Nacht im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Die Reinigung erfolgte mit Hilfe von MPLC an Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 20:1 bei einer Flussrate von 20  $\text{mL min}^{-1}$ .

**Ausbeute:** 192 mg (43 %) dunkelroter Feststoff.

**Schmelzpunkt:** > 300 °C.

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 10:1):** 0.23.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3490.1 (m, br), 2921.8 (m), 2855.3 (m), 1688.8 (m), 1643.3 (s), 1593.1 (m), 1575.1 (w), 1438.6 (w), 1403.5 (w), 1342.0 (m), 1248.6 (w), 1170.8 (w), 1036.5 (w), 809.3 (m), 746.2  $\text{cm}^{-1}$  (m).

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 0.83 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.9$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.23–1.34 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.86–1.90 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.22–2.28 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.75–2.76 (m, 1 H, OH), 3.08–3.09 (m, 1 H, OH), 3.66–3.72 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 4.14–4.16 (m, 1 H,  $\text{CH-OH}$ ), 4.41–4.52 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-CHOH}$ ), 5.15–5.21 (m, 1 H,  $\alpha\text{-CH}$ ), 8.61–8.70 ppm (m, 8 H, arom. CH).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.8, 32.4, 42.9, 54.9, 63.8, 70.7, 122.5, 123.0, 123.5, 126.3, 126.5, 129.5, 131.1, 131.8, 132.0, 134.0, 135.4, 164.7 ppm.

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 461 (16000), 492 (43300), 528 nm (70300  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}} = 536, 579$  nm.

**Fluoreszenzquantenausbeute ( $\text{CHCl}_3$ ):** 1.00

$\lambda_{\text{ex}} = 491$  nm,  $E_{491\text{nm}} = 0.319 \text{ cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi = 1.00$ .

**MS ( $\text{DEI}^+/\text{70 eV}$ ):**  $m/z$  (%): 646 (19) [ $M^+$ ], 573 (18), 465 (24), 446 (19), 433 (20), 430 (14), 404 (38), 391 (100), 373 (11), 347 (12).

**HRMS ( $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6$ ):** Ber.  $m/z$ : 646.3043  
Gef.  $m/z$ : 646.3048



## 4.5.2 Synthesen der monomeren Silikon-Farbstoffe

### 4.5.2.1 2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[2-(1,1,3,3-tetramethyl-3-{2-[4-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-ylmethyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]ethyl}disiloxanyl)ethyl]-[1,3]dioxolan-4-ylmethyl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (52)

3-[1,1,3,3-Tetramethyl-3-(3-oxopropyl)disiloxanyl]propanaldehyd (51, 62 mg, 17  $\mu\text{mol}$ ), Chloroform (5 mL), eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure und eine Spatelspitze Magnesiumsulfat wurden mit 2-(2,3-Dihydroxypropyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (48, 30 mg, 46  $\mu\text{mol}$ ) 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die festen Bestandteile der Suspension abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch über Aluminiumoxid mit Chloroform/Ethanol 20:1.

**Ausbeute:** 14 mg (56 %) dunkelroter Feststoff.

**Schmelzpunkt:** > 200 °C Zersetzung.

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 10:1):** 0.30.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 2924.3 (m), 2855.8 (m), 1695.4 (s), 1651.7 (s), 1593.3 (s), 1577.1 (m), 1506.3 (w), 1436.0 (w), 1403.9 (m), 1338.6 (s), 1249.6 (m), 1173.0 (w), 1126.3 (w), 1037.8 (w), 840.6 (w), 808.1 (m), 744.9  $\text{cm}^{-1}$  (m).

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 0.07–0.24 (m, 12 H, Si- $\text{CH}_3$ ), 0.75–0.79 (m, 4 H, Si- $\text{CH}_2$ ), 0.82–0.84 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.23–1.37 (m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.69–1.71 (m, 2 H, Si- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ), 1.77–1.81 (m, 2 H, Si- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ), 1.84–1.89 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.22–2.28 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.82–3.84 (m, 1 H), 3.99–4.00 (m, 2H), 4.09–4.11 (m, 1 H), 4.15–4.20 (m, 1 H), 4.24–4.29 (m, 1 H), 4.55–4.60 (m, 2 H), 4.64–4.71 (m, 2 H), 4.88–4.93 (m, 1 H), 5.16–5.22 (m, 3 H), 8.61–8.69 ppm (m, 16 H, arom. CH).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.8, 32.4, 41.8, 42.9, 54.8, 68.4, 68.6, 73.7, 104.9, 106.2, 123.0, 123.2, 126.4, 126.6, 129.6, 131.1, 131.5, 131.7, 131.9, 134.3, 135.0, 163.5 ppm.

**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{max}$  ( $\varepsilon$ ) = 461 (31800), 491 (80000), 527 nm (108300 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>).

**Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{max}$  = 535, 578 nm.

**Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl<sub>3</sub>):** 1.00

$\lambda_{ex}$  = 490 nm,  $E_{490nm}$  = 0.245 cm<sup>-1</sup>, Referenz: **2** mit  $\Phi$  = 1.00.

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**  $m/z$  (%): 1502 (0.3) [ $M^+$ ], 817 (17), 657 (100), 629 (17), 430 (19), 415 (18), 404 (20), 390 (43), 189 (16), 99 (15), 69 (15), 55 (19).

**HRMS (C<sub>90</sub>H<sub>102</sub>N<sub>4</sub>O<sub>13</sub>Si<sub>2</sub>):** Ber.  $m/z$ : 1502.6976

Gef.  $m/z$ : 1502.6957

**4.5.2.2 2-(1-Hexylheptyl)-9-{(4*R*)-2-[2-(1,1,3,3-tetramethyl-3-{2-[(4*R*)-4-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-ylmethyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]ethyl}-disiloxanyl)ethyl]-[1,3]dioxolan-4-ylmethyl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (53)**

3-[1,1,3,3-Tetramethyl-3-(3-oxopropyl)disiloxanyl]propanaldehyd (**51**, 217 mg, 59.5  $\mu$ mol), Chloroform (15 mL), eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure und eine Spatelspitze Magnesiumsulfat wurden mit 2-((*R*)-2,3-Dihydroxypropyl)-9-(1-hexylheptyl)-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**49**, 100 mg, 155  $\mu$ mol) 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die festen Bestandteile der Suspension abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch über Aluminiumoxid mit Chloroform/Ethanol 20:1.

**Ausbeute:** 31 mg (35 %) dunkelroter Feststoff.

**Schmelzpunkt:** > 200 °C Zersetzung.

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 10:1):** 0.30.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 2924.4 (s), 2856.2 (m), 1695.5 (s), 1651.9 (s), 1593.7 (s), 1578.5 (w), 1435.5 (w), 1404.0 (w), 1339.6 (m), 1173.1 (w), 1126.7 (w), 1046.0 (w), 844.0 (w), 809.2 (w), 745.6 cm<sup>-1</sup> (w).

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta = -0.01-0.16$  (m, 12 H, Si- $\text{CH}_3$ ), 0.57–0.75 (m, 4 H, Si- $\text{CH}_2$ ), 0.83–0.84 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.23–1.36 (m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.51–1.73 (m, 4 H, Si- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ), 1.86–1.92 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.24–2.27 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.68–5.29 (div. m, 14 H, N- $\text{CH}$ /N- $\text{CH}_2$ /acetal.  $\text{CH}$ /acetal.  $\text{CH}_2$ ), 8.10–8.67 ppm (m, 16 H, arom.  $\text{CH}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta = 0.2, 14.0, 22.6, 26.9, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 37.8, 41.8, 42.9, 54.8, 54.9, 63.8, 68.3, 68.5, 68.6, 73.4, 73.6, 105.6, 105.8, 107.0, 107.3, 122.5, 122.8, 123.0, 123.2, 123.4, 125.9, 126.5, 129.2, 129.5, 131.1, 131.6, 131.9, 132.0, 133.8, 134.1, 134.3, 134.9, 135.3, 163.2, 163.5, 163.7, 164.6$  ppm.

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\varepsilon$ ) = 461 (30800), 492 (76800), 527 nm (101400  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}} = 534, 577$  nm.

**Fluoreszenzquantenausbeute ( $\text{CHCl}_3$ ):** 1.00

$\lambda_{\text{ex}} = 491$  nm,  $E_{491\text{nm}} = 0.224 \text{ cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi = 1.00$ .

**MS ( $\text{DEI}^+ / 70$  eV):**  $m/z$  (%): 1502 (0.7) [ $M^+$ ], 817 (32), 657 (100), 629 (30), 475 (13), 429 (16), 391 (26), 189 (15).

**HRMS ( $\text{C}_{90}\text{H}_{102}\text{N}_4\text{O}_{13}\text{Si}_2$ ):** Ber.  $m/z$ : 1502.6976

Gef.  $m/z$ : 1502.6931

**$\text{C}_{90}\text{H}_{102}\text{N}_4\text{O}_{13}\text{Si}_2$  (1504.0):** Ber. C 71.87 H 6.84 N 3.73

Gef. C 71.07 H 6.93 N 3.58

**4.5.2.3 2-(1-Hexylheptyl)-9-{(4*S*)-2-[2-(1,1,3,3-tetramethyl-3-{2-[(4*S*)-4-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-ylmethyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]ethyl}-disiloxanyl)ethyl]-[1,3]dioxolan-4-ylmethyl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (54)**

3-[1,1,3,3-Tetramethyl-3-(3-oxopropyl)disiloxanyl]propanaldehyd (**51**, 62 mg, 17  $\mu\text{mol}$ ), Chloroform (5 mL), eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure und eine Spatel-

spitze Magnesiumsulfat wurden mit 2-((*S*)-2,3-Dihydroxypropyl)-9-(1-hexylheptyl)-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**50**, 30 mg, 46  $\mu\text{mol}$ ) 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die festen Bestandteile der Suspension abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch über Aluminiumoxid mit Chloroform/Ethanol 20:1.

**Ausbeute:** 6 mg (24 %) dunkelroter Feststoff.

**Schmelzpunkt:** > 200 °C Zersetzung.

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 10:1):** 0.30.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 2922.9$  (m), 2855.1 (m), 1695.8 (s), 1655.9 (s), 1593.4 (s), 1578.1 (m), 1504.4 (w), 1434.1 (m), 1403.5 (m), 1339.9 (s), 1249.3 (m), 1173.7 (w), 1126.3 (w), 1103.9 (w), 1038.8 (m), 982.5 (w), 836.9 (w), 808.1 (m), 745.0  $\text{cm}^{-1}$  (m).

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta = -0.01$ – $0.16$  (m, 12 H, Si- $\text{CH}_3$ ),  $0.54$ – $0.78$  (m, 4 H, Si- $\text{CH}_2$ ),  $0.83$ – $0.84$  (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ),  $1.24$ – $1.37$  (m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ),  $1.57$ – $1.79$  (m, 4 H, Si- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ),  $1.83$ – $1.93$  (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ),  $2.24$ – $2.27$  (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ),  $3.66$ – $5.28$  (div. m, 14 H, N- $\text{CH}$ /N- $\text{CH}_2$ /acetal.  $\text{CH}$ /acetal.  $\text{CH}_2$ ),  $8.06$ – $8.67$  ppm (m, 16 H, arom.  $\text{CH}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta = 0.2$ , 11.7, 11.8, 14.1, 22.6, 27.0, 27.7, 27.9, 29.3, 31.8, 32.4, 37.8, 41.8, 42.0, 42.9, 43.3, 54.9, 63.9, 68.3, 68.4, 68.5, 68.6, 70.6, 73.6, 105.5, 105.8, 107.0, 107.2, 122.4, 122.5, 122.7, 123.1, 123.3, 124.0, 125.8, 126.3, 129.0, 129.2, 129.3, 129.4, 129.5, 130.7, 130.8, 131.0, 131.5, 131.6, 131.7, 131.8, 133.7, 134.0, 134.2, 134.8, 135.1, 163.0, 163.1, 163.3, 163.4, 164.3, 164.5 ppm.

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 461 (32400), 491 (81300), 527 nm (107100  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}} = 534, 578$  nm.

**Fluoreszenzquantenausbeute ( $\text{CHCl}_3$ ):** 1.00

$\lambda_{\text{ex}} = 490$  nm,  $E_{490\text{nm}} = 0.236 \text{ cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi = 1.00$ .

**MS (DEI<sup>+</sup>/70 eV):**  $m/z$  (%): 1502 (0.4) [ $M^+$ ], 817 (31), 657 (100), 629 (28), 475 (16), 429 (22), 391 (25), 189 (31), 99 (16), 55 (16).

**HRMS (C<sub>90</sub>H<sub>102</sub>N<sub>4</sub>O<sub>13</sub>Si<sub>2</sub>):** Ber.  $m/z$ : 1502.6976  
Gef.  $m/z$ : 1502.6939

### 4.5.3 Synthesen der polymeren Silikon-Farbstoffe

#### 4.5.3.1 2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[2-(3-{2-[4-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]}diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-ylmethyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]ethyl}polydimethylsiloxanyl)ethyl]-[1,3]dioxolan-4-ylmethyl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]}diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (56)

Eine 76 proz. Lösung von  $\alpha, \omega$ -*Si, Si'*-Bis(3-oxopropyl)polydimethylsiloxan (**55**, 324 mg, 59.6  $\mu\text{mol}$ ) in Dichlormethan wurde mit einem 2.6-fachen Überschuss von 2-(2,3-Dihydroxypropyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]}diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**48**, 100 mg, 155  $\mu\text{mol}$ ) in Chloroform (15 mL) vorgelegt und jeweils eine Spatelspitze Magnesiumsulfat als wasserziehendes Reagenz und *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator zugesetzt. Es wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wurden die festen Bestandteile der Suspension abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch über Aluminiumoxid mit Chloroform/Ethanol 80:1.

**Ausbeute:** 29 mg.

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 30:1):** 0.28.

**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{max}$  ( $E_{rel}$ ) = 461 (0.28), 491 (0.71), 528 nm (1.00).

**Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{max}$  = 534, 578 nm.

**Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl<sub>3</sub>):** 1.00

$\lambda_{ex}$  = 490 nm,  $E_{490nm}$  = 0.263  $\text{cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi$  = 1.00.

**4.5.3.2 2-(1-Hexylheptyl)-9-{(4*R*)-2-[2-(3-{2-[(4*R*)-4-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]}diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-ylmethyl)-[1,3]dioxolan-2-yl)ethyl}-polydimethylsiloxanyl)ethyl]-[1,3]dioxolan-4-ylmethyl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]}diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (57)**

Eine 76 proz. Lösung von  $\alpha, \omega$ -*Si, Si'*-Bis(3-oxopropyl)polydimethylsiloxan (**55**, 162 mg, 29.8  $\mu\text{mol}$ ) in Dichlormethan wurde mit einem 2.6-fachen Überschuss von 2-((*R*)-2,3-Dihydroxypropyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]}diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**49**, 50 mg, 78  $\mu\text{mol}$ ) in Chloroform (7.5 mL) vorgelegt und jeweils eine Spatelspitze Magnesiumsulfat als wasserziehendes Reagenz und *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator zugesetzt. Es wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wurden die festen Bestandteile der Suspension abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch über Aluminiumoxid mit Chloroform/Ethanol 80:1.

**Ausbeute:** 13 mg.

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 30:1):** 0.28.

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{max}$  ( $E_{rel}$ ) = 460 (0.26), 491 (0.67), 527 nm (1.00).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{max}$  = 534, 577 nm.

**Fluoreszenzquantenausbeute ( $\text{CHCl}_3$ ):** 1.00

$\lambda_{ex}$  = 489 nm,  $E_{489nm}$  = 0.255  $\text{cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi$  = 1.00.

**4.5.3.3 2-(1-Hexylheptyl)-9-{(4*S*)-2-[2-(3-{2-[(4*S*)-4-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]}diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-ylmethyl)-[1,3]dioxolan-2-yl)ethyl}-polydimethylsiloxanyl)ethyl]-[1,3]dioxolan-4-ylmethyl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]}diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (58)**

Eine 76 proz. Lösung von  $\alpha, \omega$ -*Si, Si'*-Bis(3-oxopropyl)polydimethylsiloxan (**55**, 62 mg, 17  $\mu\text{mol}$ ) in Dichlormethan wurde mit einem 2.6-fachen Überschuss von 2-((*S*)-2,3-

Dihydroxypropyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**50**, 30 mg, 46  $\mu\text{mol}$ ) in Chloroform (5 mL) vorgelegt und jeweils eine Spatelspitze Magnesiumsulfat als wasserziehendes Reagenz und *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator zugesetzt. Es wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wurden die festen Bestandteile der Suspension abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch über Aluminiumoxid mit Chloroform/Ethanol 80:1.

**Ausbeute:** 22 mg.

**$R_f$  (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 30:1):** 0.28.

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{max}$  ( $E_{rel}$ ) = 459 (0.23), 490 (0.60), 527 nm (1.00).

**Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{max}$  = 534, 577 nm.

**Fluoreszenzquantenausbeute ( $\text{CHCl}_3$ ):** 1.00

$\lambda_{ex}$  = 489 nm,  $E_{489nm}$  = 0.250  $\text{cm}^{-1}$ , Referenz: **2** mit  $\Phi$  = 1.00.

## 4.6 Rheologische Untersuchungen an Perylenfarbstoffen

### 4.6.1 Experimentelle Daten der GPC-Messungen

Die folgenden Tabellen zeigen die Abhängigkeit der Retentionszeiten von den Molekulargewichten der einzelnen Proben:

**Tabelle 4.2:** Perylenfarbstoffe mit Schwalbenschwanz-Resten.

	$M / \text{g mol}^{-1}$	$t / \text{min}^{[a]}$
<b>59a</b>	530	28.12
<b>59b</b>	586	27.72
<b>59c</b>	642	27.42
<b>59d</b>	698	27.18
<b>59e</b>	754	26.98
<b>59f</b>	810	26.82
<b>59g</b>	866	26.67
<b>59h</b>	922	26.53
<b>59i</b>	978	26.43
<b>59j</b>	1090	26.20
<b>59k</b>	1314	25.87
<b>59l</b>	1426	25.72

<sup>[a]</sup>Retentionszeit, UV-Detektor.

**Tabelle 4.3:** Perylenfarbstoffe mit linearen Resten.

	$M / \text{g mol}^{-1}$	$t / \text{min}^{[a]}$
<b>60a</b>	474	28.60
<b>60b</b>	558	27.82
<b>60c</b>	726	26.95
<b>60d</b>	894	26.52

<sup>[a]</sup>Retentionszeit, UV-Detektor.

**Tabelle 4.4:** Perylenfarbstoffe mit sekundären Resten.

	$M / \text{g mol}^{-1}$	$t / \text{min}^{[a]}$
<b>61a</b>	586	27.72
<b>61b</b>	642	27.45
<b>61c</b>	698	27.18

<sup>[a]</sup>Retentionszeit, UV-Detektor.



**Tabelle 4.5:** Naphthalinfarbstoffe mit quartärer Verzweigung in  $\beta$ -Position.

	$M / \text{g mol}^{-1}$	$t / \text{min}^{[a]}$
<b>64a</b>	558	27.83
<b>64b</b>	670	27.28
<b>64c</b>	812	26.90

<sup>[a]</sup>Retentionszeit, UV-Detektor.

**Tabelle 4.6:** Perylenfarbstoffe mit cyclischen Resten.

	$M / \text{g mol}^{-1}$	$t / \text{min}^{[a]}$
<b>62a</b>	470	28.88
<b>62b</b>	498	28.87
<b>62c</b>	526	28.6
<b>62d</b>	554	28.40
<b>62e</b>	582	28.33
<b>62f</b>	610	28.25
<b>62g</b>	638	28.12
<b>62h</b>	666	27.98
<b>62i</b>	694	27.85
<b>62j</b>	722	27.70
<b>62k</b>	750	27.58
<b>62l</b>	778	27.47
<b>62m</b>	806	27.37
<b>62n</b>	834	27.27

<sup>[a]</sup>Retentionszeit, UV-Detektor.

Tabelle 4.7: Perylenfarbstoffe mit quartärer Verzweigung in  $\beta$ -Position.

	$M / \text{g mol}^{-1}$	$t / \text{min}^{[a]}$
<b>63a</b>	530	27.97
<b>63b</b>	558	27.92
<b>63c</b>	586	27.72
<b>63d</b>	586	27.85
<b>63e</b>	614	27.53
<b>63f</b>	614	27.87
<b>63g</b>	638	27.97
<b>63h</b>	642	27.38
<b>63i</b>	642	27.50
<b>63j</b>	666	27.73
<b>63k</b>	666	27.75
<b>63l</b>	670	27.25
<b>63m</b>	670	27.47
<b>63n</b>	686	28.15
<b>63o</b>	698	27.23
<b>63p</b>	710	27.67
<b>63q</b>	726	27.22
<b>63r</b>	754	27.10
<b>63s</b>	766	27.35
<b>63t</b>	782	27.05
<b>63u</b>	822	27.12
<b>63v</b>	866	26.82

<sup>[a]</sup>Retentionszeit, UV-Detektor.

### 4.6.2 Viskositätsmessungen<sup>[112]</sup>

Für die Messungen wurden die Farbstoffe (ca. 500 mg) in Tetrahydrofuran (100 mL) gelöst. Ausgehend von diesen Stammlösungen wurden Verdünnungsreihen präpariert (siehe Tabellen 4.8, 4.9, 4.10). Von der zu messenden Lösung wurden ca. 15 mL über eine D2-Glasfritte in das Viskosimeter eingefüllt und mindestens 15 min auf 25.0 °C temperiert. Anschließend wurde mindestens vier Mal die Durchlaufzeit gemessen. Vom gebildeten Mittelwert wurde die zugehörige Hagenbach-Korrektur abgezogen.

**Tabelle 4.8:** Experimentelle Daten von **2**.

$c / \text{g L}^{-1}$	$t^{[a]} / \text{s}$	$\nu^{[b]} / \text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	$\eta_{sp}$	$\eta_{sp} c^{-1} / \text{mL g}^{-1}$
0	500.51	0.52353	-	-
0.449	501.14	0.52419	0.00126	2.8131
1.684	503.29	0.52644	0.00557	3.3053
2.246	504.46	0.52767	0.00790	3.5198
3.368	506.84	0.53015	0.01265	3.7542
4.491	509.00	0.53241	0.01696	3.7766
5.614	510.94	0.53444	0.02084	3.7117

<sup>[a]</sup>Mittlere Durchlaufzeit, Hagenbach-korrigiert.

<sup>[b]</sup>kinematische Viskosität.

**Tabelle 4.9:** Experimentelle Daten von **65**.

$c / \text{g L}^{-1}$	$t^{[a]} / \text{s}$	$\nu^{[b]} / \text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	$\eta_{sp}$	$\eta_{sp} c^{-1} / \text{mL g}^{-1}$
0	500.51	0.52353	-	-
0.430	501.18	0.52424	0.00135	3.1401
1.076	502.42	0.52554	0.00383	3.5608
2.152	504.75	0.52797	0.00847	3.9373
3.227	506.84	0.53015	0.01265	3.9182
4.303	508.88	0.53229	0.01674	3.8898
5.379	511.15	0.53466	0.02126	3.9517

<sup>[a]</sup>Mittlere Durchlaufzeit, Hagenbach-korrigiert.

<sup>[b]</sup>kinematische Viskosität.

**Tabelle 4.10:** Experimentelle Daten von **66**.

$c / \text{g L}^{-1}$	$t^{[a]} / \text{s}$	$\nu^{[b]} / \text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	$\eta_{sp}$	$\eta_{sp} c^{-1} / \text{mL g}^{-1}$
0	500.51	0.52353	-	-
0.319	504.76	0.52410	0.00109	3.4272
0.479	505.05	0.52441	0.00169	3.5259
0.639	505.35	0.52473	0.00228	3.5752
0.798	505.72	0.52512	0.00303	3.7995
1.597	507.48	0.52699	0.00660	4.1335
2.395	508.93	0.52852	0.00954	3.9824
3.194	511.42	0.53117	0.01458	4.5667
3.992	514.50	0.53444	0.02084	5.2198

<sup>[a]</sup>Mittlere Durchlaufzeit, Hagenbach-korrigiert.

<sup>[b]</sup>kinematische Viskosität.

# Anhang A

## Kristallstrukturdaten

**Tabelle A.1:** Kristallographische Daten von **20**.

Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Anode	“fine-focus-sealed tube”
Formelmasse/g mol <sup>-1</sup>	586.70		
Kristallsystem	monoklin	$\theta$ -Bereich/°	3.17–23.97
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	Reflexe für Metrik	25
<i>a</i> /Å	11.042(5)	Absorptionskorrektur	psi-scans
<i>b</i> /Å	10.664(4)	Transmissionsfaktoren	0.9562–0.9996
<i>c</i> /Å	13.004(2)	Reflexe gemessen	2484
$\alpha$ /°	90	unabh. Reflexe	2365
$\beta$ /°	98.54(4)	<i>R<sub>int</sub></i>	0.0240
$\gamma$ /°	90	Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0364
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	1514.2(9)	Parameter	222
<i>Z</i>	2	<i>Restraints</i>	48
$\rho$ /g cm <sup>-3</sup>	1.287	<i>R</i> ( <i>F<sub>obs</sub></i> )	0.2548
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.083	<i>R<sub>w</sub></i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.2126
Kristallgröße/mm	0.57 × 0.40 × 0.13	<i>S</i>	0.962
Temperatur/K	295(2)	Max. Restdichte/e Å <sup>-3</sup>	0.407
Diffraktometer	Nonius MACH3	Min. Restdichte/e Å <sup>-3</sup>	−0.260
Strahlung	MoK $\alpha$		

**Tabelle A.2:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **20**.  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	$x$	$y$	$z$	$U(\text{eq})$
N(1)	7548(4)	1133(4)	5946(3)	68(1)
O(1)	9082(3)	2485(4)	5748(3)	96(1)
O(2)	6028(5)	-187(5)	6234(3)	144(2)
C(1)	8659(5)	1714(5)	6289(3)	70(1)
C(2)	9307(4)	1388(4)	7331(3)	58(1)
C(3)	10412(4)	1925(4)	7688(3)	68(1)
C(4)	11029(4)	1663(4)	8666(3)	61(1)
C(5)	10546(4)	837(4)	9330(3)	50(1)
C(6)	9400(4)	264(3)	8983(3)	48(1)
C(7)	8834(4)	-558(4)	9617(3)	49(1)
C(8)	7722(4)	-1070(4)	9226(3)	62(1)
C(9)	7128(4)	-816(5)	8224(3)	72(1)
C(10)	7659(4)	-20(4)	7597(3)	61(1)
C(11)	7019(5)	274(5)	6557(4)	82(2)
C(12)	8786(4)	539(4)	7965(3)	52(1)
C(13)	6857(5)	1430(4)	4883(3)	80(2)
C(14)	7209(8)	664(8)	3987(7)	83(3)
C(15)	7210(11)	-718(6)	4206(8)	119(4)
C(16)	8413(10)	1066(9)	3682(8)	132(5)
C(14A)	7530(18)	894(20)	4039(13)	83(3)
C(15A)	6649(25)	213(33)	3217(17)	219(17)
C(16A)	8565(22)	25(33)	4463(22)	208(17)
C(17)	6452(6)	2721(6)	4746(4)	106(2)
C(18)	5494(5)	2952(5)	3819(4)	97(2)
C(19)	6094(7)	3348(6)	5698(5)	127(3)

**Tabelle A.3:** Bindungslängen / Å von **20**.

---

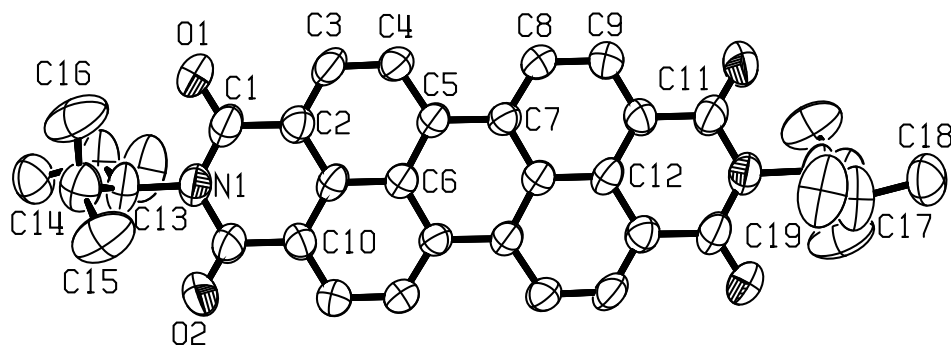
N(1)-C(1)	1.388(6)
N(1)-C(11)	1.397(6)
N(1)-C(13)	1.509(5)
O(1)-C(1)	1.220(5)
O(2)-C(11)	1.216(6)
C(1)-C(2)	1.477(6)
C(2)-C(3)	1.365(6)
C(2)-C(12)	1.404(5)
C(3)-C(4)	1.379(6)
C(4)-C(5)	1.394(5)
C(5)-C(6)	1.417(5)
C(5)-C(7)#1	1.468(5)
C(6)-C(7)	1.411(5)
C(6)-C(12)	1.425(5)
C(7)-C(8)	1.371(5)
C(7)-C(5)#1	1.468(5)
C(8)-C(9)	1.395(6)
C(9)-C(10)	1.368(6)
C(10)-C(12)	1.399(6)
C(10)-C(11)	1.463(6)
C(13)-C(17)	1.450(7)
C(13)-C(14)	1.520(7)
C(13)-C(14A)	1.526(11)
C(14)-C(15)	1.501(9)
C(14)-C(16)	1.505(9)
C(14A)-C(16A)	1.511(11)
C(14A)-C(15A)	1.519(11)
C(17)-C(18)	1.501(7)
C(17)-C(19)	1.510(7)

---

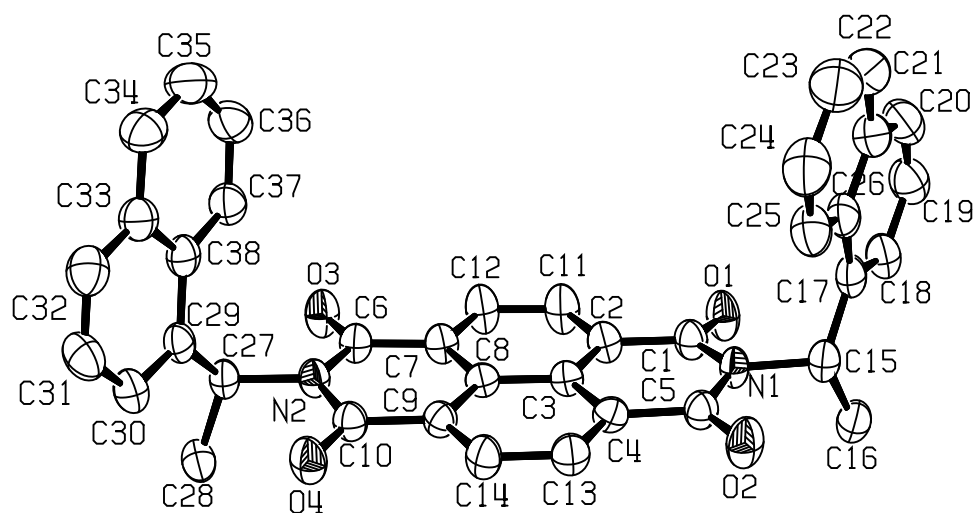
**Tabelle A.4:** Bindungswinkel / Grad von **20**.

C(1)-N(1)-C(11)	122.3(4)	C(9)-C(10)-C(11)	119.5(4)
C(1)-N(1)-C(13)	120.2(4)	C(12)-C(10)-C(11)	120.5(4)
C(11)-N(1)-C(13)	117.5(4)	O(2)-C(11)-N(1)	119.9(4)
O(1)-C(1)-N(1)	120.8(4)	O(2)-C(11)-C(10)	121.3(5)
O(1)-C(1)-C(2)	120.9(5)	N(1)-C(11)-C(10)	118.8(4)
N(1)-C(1)-C(2)	118.4(4)	C(10)-C(12)-C(2)	119.7(4)
C(3)-C(2)-C(12)	119.6(4)	C(10)-C(12)-C(6)	120.4(4)
C(3)-C(2)-C(1)	120.0(4)	C(2)-C(12)-C(6)	119.9(4)
C(12)-C(2)-C(1)	120.4(4)	C(17)-C(13)-N(1)	114.6(4)
C(2)-C(3)-C(4)	121.5(4)	C(17)-C(13)-C(14)	121.7(5)
C(3)-C(4)-C(5)	121.2(4)	N(1)-C(13)-C(14)	115.9(5)
C(4)-C(5)-C(6)	118.8(4)	C(17)-C(13)-C(14A)	116.2(9)
C(4)-C(5)-C(7)#1	122.6(4)	N(1)-C(13)-C(14A)	110.2(8)
C(6)-C(5)-C(7)#1	118.7(3)	C(15)-C(14)-C(16)	110.7(7)
C(7)-C(6)-C(5)	122.3(3)	C(15)-C(14)-C(13)	112.1(6)
C(7)-C(6)-C(12)	118.7(4)	C(16)-C(14)-C(13)	112.7(6)
C(5)-C(6)-C(12)	119.0(4)	C(16A)-C(14A)-C(15A)	109.6(10)
C(8)-C(7)-C(6)	118.7(4)	C(16A)-C(14A)-C(13)	113.0(10)
C(8)-C(7)-C(5)#1	122.2(4)	C(15A)-C(14A)-C(13)	110.9(10)
C(6)-C(7)-C(5)#1	119.1(3)	C(13)-C(17)-C(18)	114.9(5)
C(7)-C(8)-C(9)	122.7(4)	C(13)-C(17)-C(19)	115.6(5)
C(10)-C(9)-C(8)	119.5(4)	C(18)-C(17)-C(19)	110.3(5)
C(9)-C(10)-C(12)	119.9(4)		





**Abbildung A.1:** Röntgen-Kristallstrukturanalyse von **20** mit Atomnummerierung. Die unnummerierten Atome sind inversionssymmetrisch zu den nummerierten.



**Abbildung A.2:** Röntgen-Kristallstrukturanalyse von **46** mit Atomnummerierung.

**Tabelle A.5:** Kristallographische Daten von **46**.

Summenformel	C <sub>45</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Reflexe für Metrik	4580
Formelmasse/g mol <sup>-1</sup>	666.76	Absorptionskorrektur	sphärisch
Kristallsystem	monoklin	Transmissionsfaktoren	–
Raumgruppe	<i>C</i> 2	Reflexe gemessen	5409
<i>a</i> /Å	26.4621(11)	unabh. Reflexe	5409
<i>b</i> /Å	8.8162(4)	<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0000
<i>c</i> /Å	14.6551(6)	Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0443
$\alpha$ /°	90	Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	4580
$\beta$ /°	92.679(2)	<i>x, y</i> (Wichtung)	0.0968, 3.2562
$\gamma$ /°	90	Verfeinerung	[a]
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	3415.2(3)	Extinktionsparameter	0.0072(12)
<i>Z</i>	4	Flack-Parameter	1.00(17)
$\rho$ /g cm <sup>-3</sup>	1.297	Parameter	421
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.083	<i>Restraints</i>	3
Kristallgröße/mm	0.14 × 0.15 × 0.24	<i>R</i> ( <i>F</i> <sub>obs</sub> )	0.0602
Temperatur/K	200(2)	<i>R</i> <sub>w</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.1717
Diffraktometer	KappaCCD	<i>S</i>	1.030
Strahlung	Mo <i>K</i> α	<i>shift/error</i> <sub>max</sub>	0.001
Anode	Drehanode	Max. Restdichte/e Å <sup>-3</sup>	0.532
Aufnahmeleistung/kW	4.050	Min. Restdichte/e Å <sup>-3</sup>	–0.336
$\theta$ -Bereich/°	3.24–24.14		

[a] Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei  $U_{\text{iso}}$  an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

**Tabelle A.6:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von **46**.  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	$x$	$y$	$z$	$U(\text{eq})$
O1	0.06060(9)	0.4425(3)	0.63774(18)	0.0528(9)
O2	0.13523(9)	-0.0206(3)	0.6647(2)	0.0550(9)
O3	-0.17744(8)	0.0960(3)	0.58556(18)	0.0492(8)
O4	-0.10256(9)	-0.3677(3)	0.58672(19)	0.0510(9)
N1	0.09758(10)	0.2114(3)	0.66306(19)	0.0364(8)
N2	-0.14084(10)	-0.1376(3)	0.59400(18)	0.0353(8)
C1	0.05591(12)	0.3056(4)	0.6430(2)	0.0400(11)
C2	0.00610(13)	0.2305(4)	0.6289(2)	0.0396(11)
C3	0.00311(11)	0.0718(3)	0.62699(19)	0.0315(10)
C4	0.04643(12)	-0.0191(4)	0.6379(2)	0.0347(10)
C5	0.09648(12)	0.0548(4)	0.6554(2)	0.0383(11)
C6	-0.13914(12)	0.0206(4)	0.5934(2)	0.0366(11)
C7	-0.08877(12)	0.0923(4)	0.6048(2)	0.0379(11)
C8	-0.04489(11)	0.0013(3)	0.6140(2)	0.0320(10)
C9	-0.04832(12)	-0.1574(4)	0.6100(2)	0.0347(10)
C10	-0.09825(12)	-0.2310(4)	0.5960(2)	0.0377(11)
C11	-0.03724(13)	0.3174(4)	0.6191(3)	0.0520(13)
C12	-0.08482(14)	0.2485(4)	0.6079(3)	0.0497(13)
C13	0.04263(13)	-0.1740(4)	0.6340(2)	0.0429(11)
C14	-0.00472(13)	-0.2425(4)	0.6195(3)	0.0437(11)
C15	0.14814(12)	0.2853(4)	0.6834(2)	0.0408(11)
C16	0.16834(13)	0.3452(4)	0.5959(3)	0.0485(11)

**Tabelle A.7:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von **46**.  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors (Forts.).

	$x$	$y$	$z$	$U(\text{eq})$
C17	0.14669(12)	0.3976(4)	0.7618(2)	0.0435(11)
C18	0.15209(13)	0.5496(4)	0.7482(3)	0.0501(11)
C19	0.15197(15)	0.6545(5)	0.8200(3)	0.0593(14)
C20	0.14610(15)	0.6045(5)	0.9069(3)	0.0638(16)
C21	0.14098(14)	0.4498(5)	0.9263(3)	0.0572(14)
C22	0.13644(17)	0.3948(6)	1.0161(3)	0.0710(19)
C23	0.1327(2)	0.2470(8)	1.0337(3)	0.084(2)
C24	0.13279(16)	0.1381(6)	0.9628(3)	0.0709(17)
C25	0.13669(15)	0.1856(5)	0.8747(3)	0.0593(14)
C26	0.14102(13)	0.3418(5)	0.8524(3)	0.0483(11)
C27	-0.19277(11)	-0.2081(4)	0.5792(2)	0.0366(10)
C28	-0.19914(14)	-0.2645(4)	0.4814(2)	0.0466(11)
C29	-0.20438(11)	-0.3199(4)	0.6544(2)	0.0382(11)
C30	-0.20792(12)	-0.4719(4)	0.6370(3)	0.0450(11)
C31	-0.21959(15)	-0.5762(4)	0.7060(3)	0.0535(12)
C32	-0.22738(15)	-0.5275(5)	0.7920(3)	0.0550(14)
C33	-0.22471(12)	-0.3716(4)	0.8135(2)	0.0449(11)
C34	-0.23268(15)	-0.3195(5)	0.9033(3)	0.0560(14)
C35	-0.23060(16)	-0.1679(6)	0.9240(3)	0.0632(16)
C36	-0.22159(14)	-0.0631(5)	0.8551(3)	0.0564(12)
C37	-0.21310(13)	-0.1086(4)	0.7678(3)	0.0467(12)
C38	-0.21376(12)	-0.2653(4)	0.7444(2)	0.0393(11)

**Tabelle A.8:** Bindungslängen / Å von **46**.

O1-C1	1.216(4)	C17-C26	1.430(5)
O2-C5	1.224(4)	C18-C19	1.401(6)
O3-C6	1.213(4)	C19-C20	1.363(6)
O4-C10	1.218(4)	C20-C21	1.401(6)
N1-C1	1.401(4)	C21-C22	1.413(6)
N1-C5	1.385(4)	C21-C26	1.442(6)
N1-C15	1.505(4)	C22-C23	1.333(9)
N2-C6	1.395(4)	C23-C24	1.415(8)
N2-C10	1.395(4)	C24-C25	1.366(6)
N2-C27	1.515(4)	C25-C26	1.421(6)
C1-C2	1.481(5)	C27-C28	1.519(4)
C2-C3	1.402(4)	C27-C29	1.521(5)
C2-C11	1.381(5)	C29-C30	1.367(5)
C3-C4	1.402(4)	C29-C38	1.437(4)
C3-C8	1.419(4)	C30-C31	1.412(6)
C4-C5	1.487(5)	C31-C32	1.356(6)
C4-C13	1.370(5)	C32-C33	1.411(6)
C6-C7	1.478(5)	C33-C34	1.419(5)

**Tabelle A.9:** Bindungslängen / Å von **46** (Forts.).

C7-C8	1.413(4)	C33-C38	1.420(5)
C7-C12	1.382(5)	C34-C35	1.371(7)
C8-C9	1.403(4)	C35-C36	1.397(6)
C9-C10	1.478(5)	C36-C37	1.369(6)
C9-C14	1.378(5)	C37-C38	1.423(5)
C11-C12	1.401(5)	C11-H11	0.9500
C13-C14	1.398(5)	C12-H12	0.9491
C15-C16	1.508(5)	C13-H13	0.9507
C15-C17	1.519(5)	C14-H14	0.9507
C17-C18	1.363(5)	C15-H15	1.0006
C16-H16A	0.9799	C42-C43	1.3900
C16-H16B	0.9810	C43-C44	1.3894
C16-H16C	0.9795	C46-C47	1.3908
C18-H18	0.9502	C46-C51	1.3885
C19-H19	0.9495	C46-C52	1.608(14)
C20-H20	0.9502	C47-C48	1.3901
C22-H22	0.9495	C48-C49	1.3905
C23-H23	0.9503	C49-C50	1.3887

**Tabelle A.10:** Bindungswinkel / Grad von **46**.

C1-N1-C5	124.1(3)	C3-C8-C9	119.9(3)
C1-N1-C15	117.9(3)	C7-C8-C9	120.7(3)
C5-N1-C15	117.5(3)	C8-C9-C10	120.0(3)
C6-N2-C10	124.3(3)	C8-C9-C14	119.1(3)
C6-N2-C27	116.0(3)	C10-C9-C14	120.9(3)
C10-N2-C27	119.2(3)	O4-C10-N2	120.7(3)
O1-C1-N1	121.3(3)	O4-C10-C9	121.9(3)
O1-C1-C2	121.8(3)	N2-C10-C9	117.4(3)
N1-C1-C2	116.8(3)	C2-C11-C12	120.6(3)
C1-C2-C3	119.9(3)	C7-C12-C11	120.2(3)
C1-C2-C11	119.7(3)	C4-C13-C14	120.0(3)
C3-C2-C11	120.4(3)	C9-C14-C13	121.4(3)
C2-C3-C4	121.6(3)	N1-C15-C16	109.3(3)
C2-C3-C8	119.3(3)	N1-C15-C17	112.2(3)
C4-C3-C8	119.1(3)	C16-C15-C17	116.0(3)
C3-C4-C5	119.1(3)	C15-C17-C18	121.6(3)
C3-C4-C13	120.5(3)	C15-C17-C26	119.0(3)
C5-C4-C13	120.4(3)	C18-C17-C26	119.3(3)
O2-C5-N1	121.2(3)	C17-C18-C19	122.4(4)
O2-C5-C4	121.0(3)	C18-C19-C20	119.5(4)
N1-C5-C4	117.8(3)	C19-C20-C21	121.4(4)
O3-C6-N2	121.4(3)	C20-C21-C22	122.4(4)
O3-C6-C7	121.4(3)	C20-C21-C26	119.1(4)

**Tabelle A.11:** Bindungswinkel / Grad von **46** (Forts.).

N2-C6-C7	117.1(3)	C22-C21-C26	118.4(4)
C6-C7-C8	120.1(3)	C21-C22-C23	121.7(4)
C6-C7-C12	119.8(3)	C22-C23-C24	121.2(4)
C8-C7-C12	120.2(3)	C23-C24-C25	119.3(5)
C3-C8-C7	119.4(3)	C24-C25-C26	121.7(4)
C17-C26-C21	118.3(4)	C9-C14-H14	119.28
C17-C26-C25	124.0(4)	C13-C14-H14	119.36
C21-C26-C25	117.7(4)	N1-C15-H15	106.29
N2-C27-C28	109.2(2)	C16-C15-H15	106.22
N2-C27-C29	112.0(2)	C17-C15-H15	106.18
C28-C27-C29	117.0(3)	C15-C16-H16A	109.45
C27-C29-C30	121.0(3)	C15-C16-H16B	109.48
C27-C29-C38	119.8(3)	C15-C16-H16C	109.53
C30-C29-C38	119.1(3)	H16A-C16-H16B	109.51
C29-C30-C31	121.4(4)	H16A-C16-H16C	109.43
C30-C31-C32	120.5(4)	H16B-C16-H16C	109.42
C31-C32-C33	120.5(4)	C17-C18-H18	118.89
C32-C33-C34	121.0(3)	C19-C18-H18	118.76
C32-C33-C38	119.6(3)	C18-C19-H19	120.21
C34-C33-C38	119.5(3)	C20-C19-H19	120.29
C33-C34-C35	121.0(4)	C19-C20-H20	119.28
C34-C35-C36	119.4(4)	C21-C20-H20	119.34

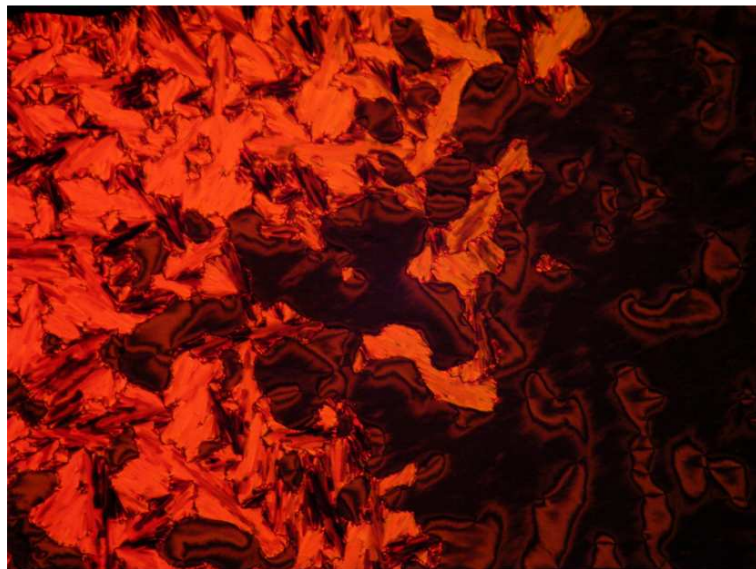


# Anhang B

## Texturaufnahmen der flüssigkristallinen Farbstoffe



**Abbildung B.1:** 28, 228 °C, SmA-Phase: Fokalkonische Domänen (Fächertextur) neben homöotrop orientierter Präparation.



**Abbildung B.2:** 28, 210 °C, SmC-Phase: gleiche Position wie in Abbildung B.1, hier: gebrochene Fächertextur an Schlierentextur; beobachtet wurden ausschließlich Disklinationen mit  $s = \pm 1$ .

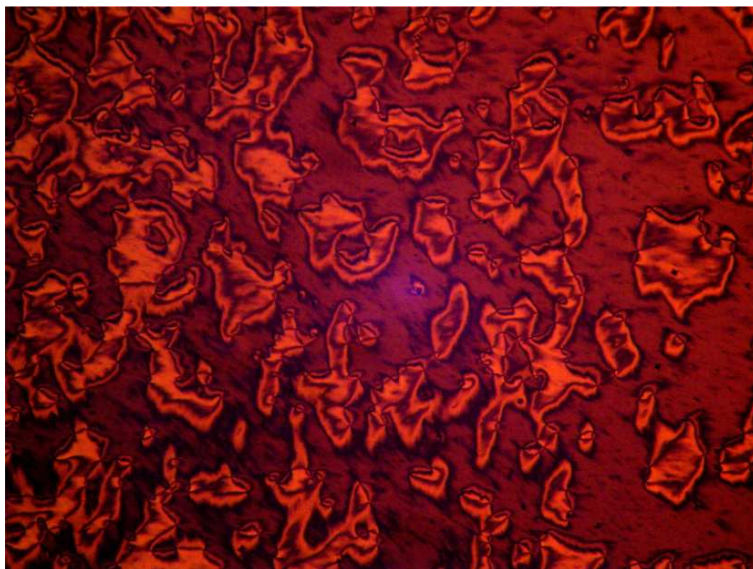


Abbildung B.3: 28, 210 °C, SmC-Phase: Schlierentextur.

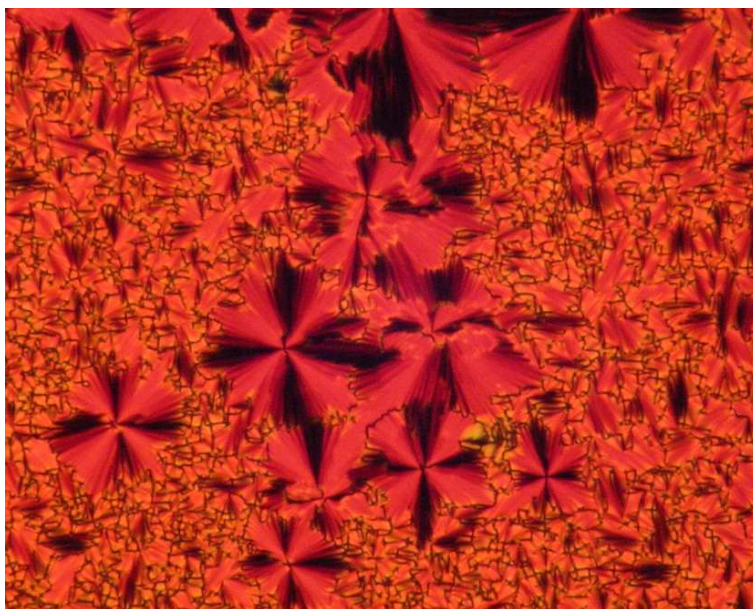
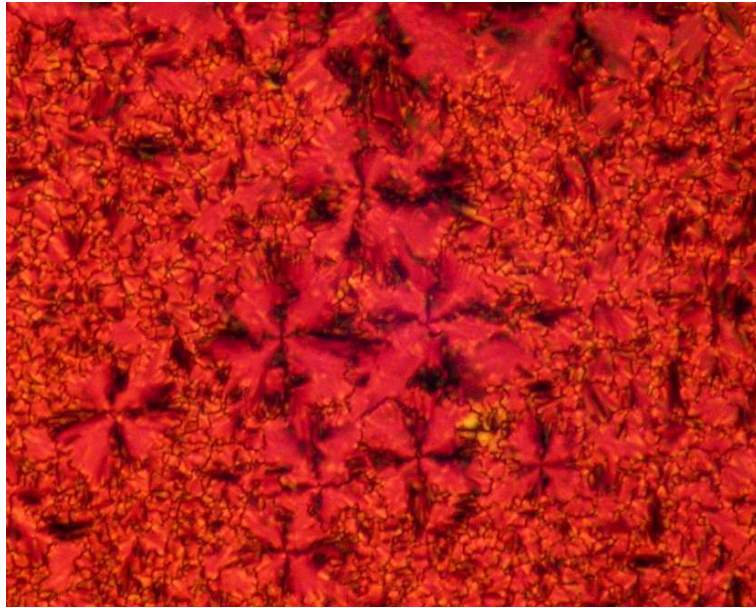
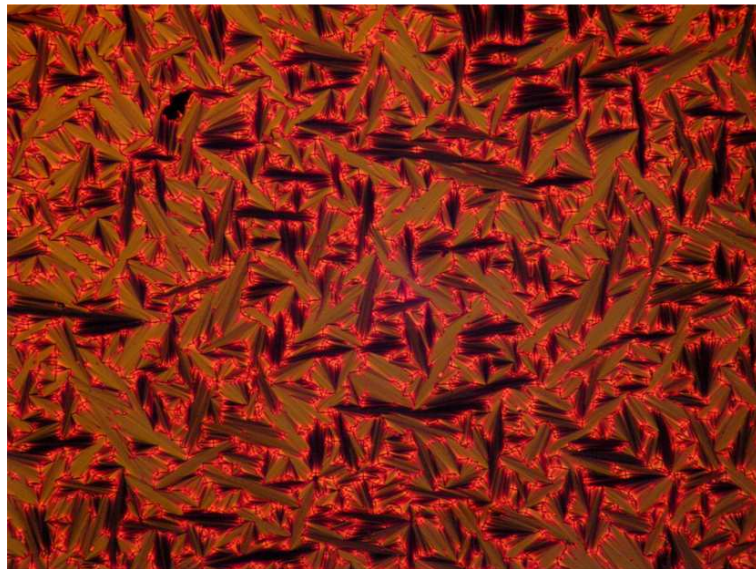


Abbildung B.4: 28, 228 °C, SmA-Phase: Fächerförmige Textur mit zirkularen Domänen.



**Abbildung B.5:** 28, 210 °C, SmC-Phase: gleiche Position wie in Abbildung B.4, gebrochene Fächertextur.

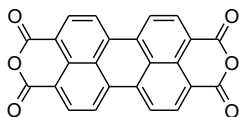


**Abbildung B.6:** 30, 185 °C, SmA-Phase: Fächertextur.

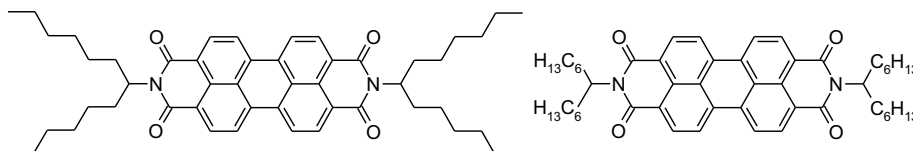
# Anhang C

## Nummerierte Verbindungen

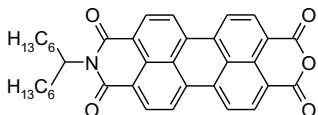
- 1 Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid



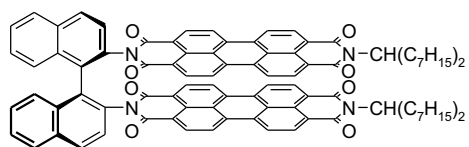
- 2 *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid



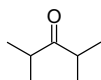
- 3 Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid)



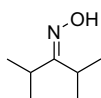
- 4 2-(1-Heptyloctyl)-9-{2'-[9-(1-heptyloctyl)anthra[2,1,9-*def*];6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-yl}-dinaphthyl-2-yl}anthra[2,1,9-*def*];6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon



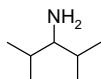
5 2,4-Dimethylpentan-3-on



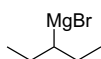
6 2,4-Dimethylpentan-3-onoxim



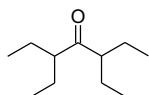
7 1-Isopropyl-2-methylpropylamin



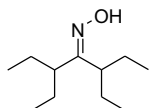
8 1-Ethylpropylmagnesiumbromid



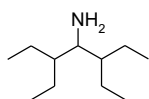
9 3,5-Diethylheptan-4-on

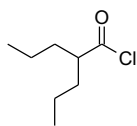
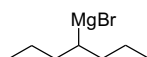
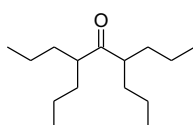
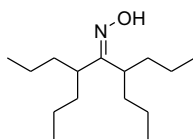
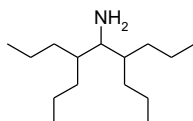
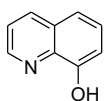
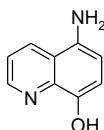


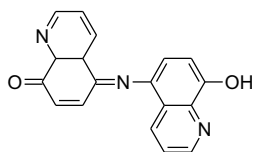
10 3,5-Diethylheptan-4-onoxim



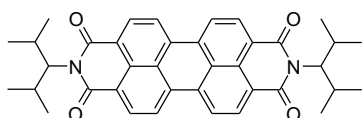
11 2-Ethyl-1-(1-ethylpropyl)butylamin



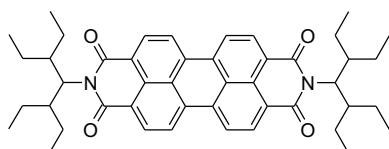
**12** 2-Propylpentanoylchlorid**13** 1-Propylbutylmagnesiumbromid**14** 4,6-Dipropylnonan-5-on**15** 4,6-Dipropylnonan-5-onoxim**16** 2-Propyl-1-(1-propylbutyl)pentylamin**17** 8-Hydroxychinolin**18** 5-Amino-8-hydroxychinolin**19** 5,8-Chinolinchinon-5-(8-hydroxy-5-chinolyimid)



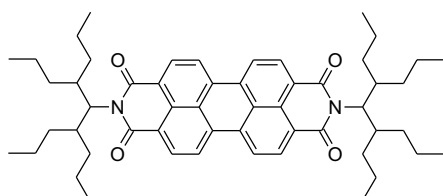
- 20** *N,N'*-Bis-(1-isopropyl-2-methylpropyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid



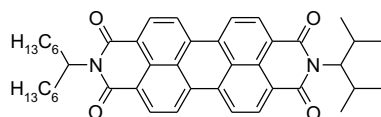
- 21** *N,N'*-Bis-(2-ethyl-1-(1-ethylpropyl)butyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid



- 22** *N,N'*-Bis-[2-propyl-1-(1-propylbutyl)pentyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid

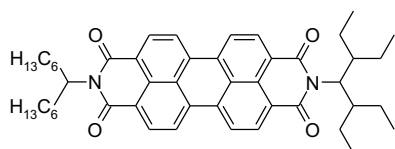


- 23** *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(1-isopropyl-2-methylpropyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid

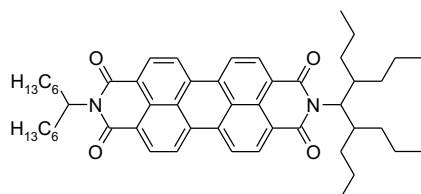


- 24** *N*-[2-Ethyl-1-(1-ethylpropyl)butyl]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid

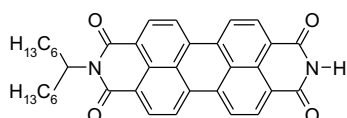




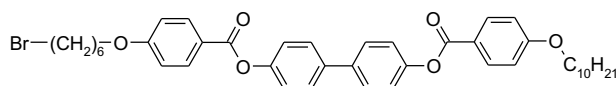
- 25** *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[2-propyl-1-(1-propylbutyl)pentyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid



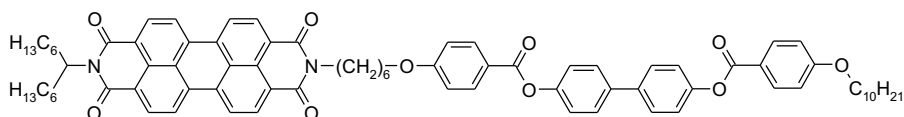
- 26** 2-(1-Hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon



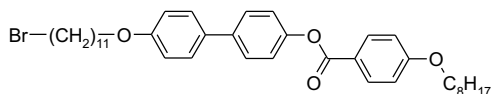
- 27** 4-Decyloxybenzoesäure-4'-{4-{6-bromhexyloxy}benzoyloxy}biphenyl-4-yl-ester



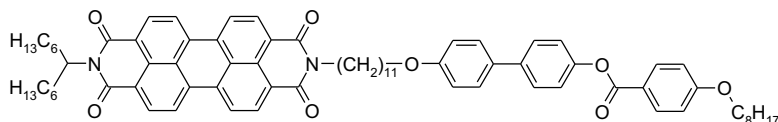
- 28** 4-Decyloxybenzoesäure-4'-{4-{6-[9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-3,8,9,10-tetrahydro-1H-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-yl]hexyloxy}benzoyloxy}biphenyl-4-yl-ester



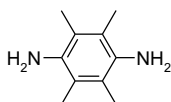
- 29** 4-Octyloxybenzoesäure-4'-{11-bromundecyloxy}biphenyl-4-yl-ester



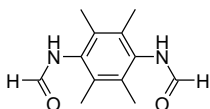
- 30** 4-Octyloxybenzoesäure-4'-{11-[9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-3,8,9,10-tetrahydro-1H-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-2-yl]undecyloxy}biphenyl-4-yl-ester



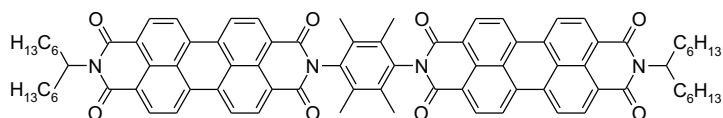
- 31** 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-phenylendiamin



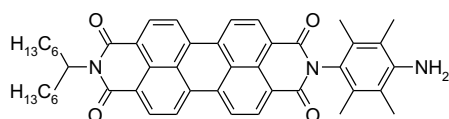
- 32** *N*-(4-Formylamino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)formamid



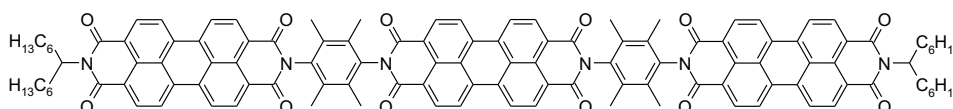
- 33** *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[*N''*-(1-hexylheptyl)-*N'''*-(2,3,5,6-tetramethylphenyl-4-yl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid]perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid



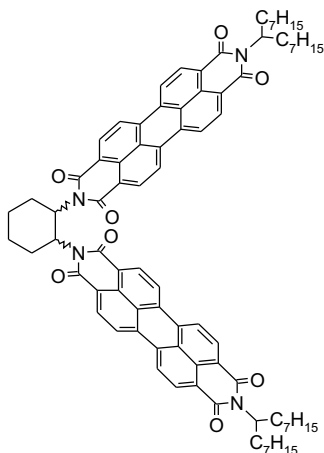
- 34** *N*-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid



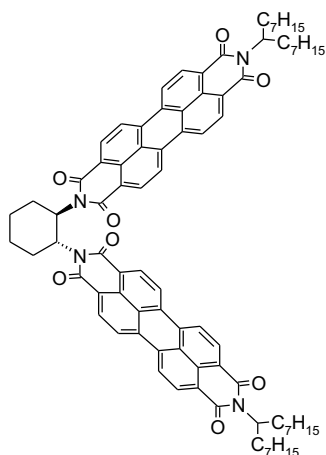
- 35** *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-{*N''*-(2,3,5,6-tetramethylphenyl-4-yl)-*N'''*-[*N''''*-(2,3,5,6-tetramethylphenyl-4-yl)-*N'''''*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid}perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid



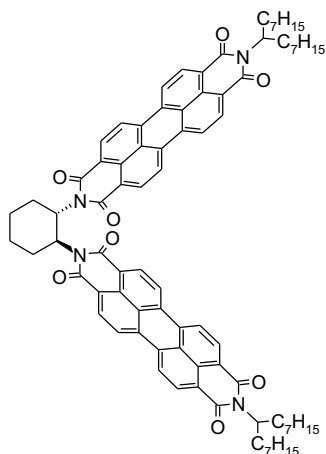
- 36** 2-(1-Heptyloctyl)-9-(2-(2-(1-heptyloctyl)anthra-[2,1,9-*def*:6,5,10-*d' e' f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-9-yl)cyclohexyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d' e' f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon



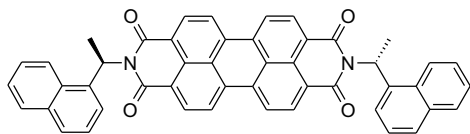
- 37** 2-(1-Heptyloctyl)-9-(2-(2-(1-heptyloctyl)anthra-[2,1,9-*def*:6,5,10-*d' e' f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-9-yl)-(1*R*,2*R*)-cyclohexyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d' e' f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon



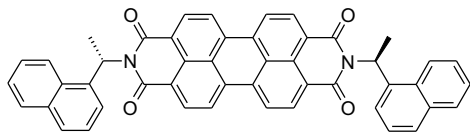
- 38** 2-(1-Heptyloctyl)-9-(2-(2-(1-heptyloctyl)anthra-[2,1,9-*def*:6,5,10-*d' e' f'*])diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-9-yl)-(1*S*,2*S*)-cyclohexyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d' e' f'*])diisochinolin-1,3,8,10-tetraon



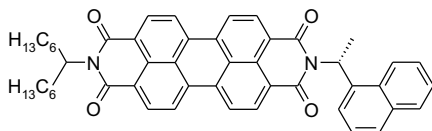
- 39** *N,N'*-Di[(*R*)-1-(1-naphthyl)ethyl]perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurebisimid



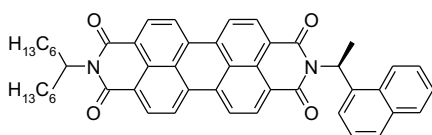
- 40** *N,N'*-Di[(*S*)-1-(1-naphthyl)ethyl]perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurebisimid



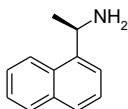
- 41 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[(*R*)-1-(1-naphthyl)ethyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid



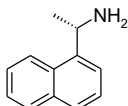
- 42 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[(*S*)-1-(1-naphthyl)ethyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid



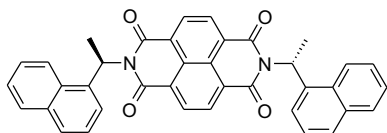
- 43 (*R*)-(+)-1-(1-Naphthyl)ethylamin



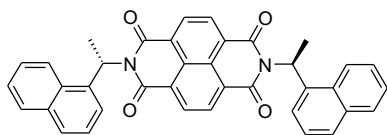
- 44 (*S*)-(–)-1-(1-Naphthyl)ethylamin



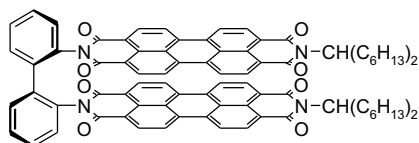
- 45 2,7-Bis-((*R*)-1-naphthalin-1-yl-ethyl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon



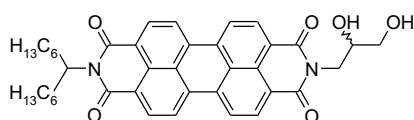
- 46 2,7-Bis-((*S*)-1-naphthalin-1-yl-ethyl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon



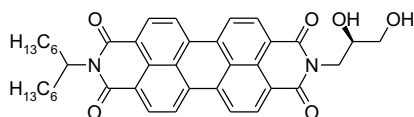
- 47 2-(1-Hexylheptyl)-9-{2'-[9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]}diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-yl}diphenyl-2-yl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]}diisochinolin-1,3,8,10-tetraon



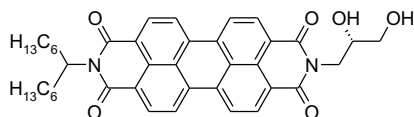
- 48 2-(2,3-Dihydroxypropyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]}diisochinolin-1,3,8,10-tetraon



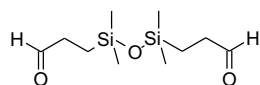
- 49 2-((*R*)-2,3-Dihydroxypropyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]}diisochinolin-1,3,8,10-tetraon



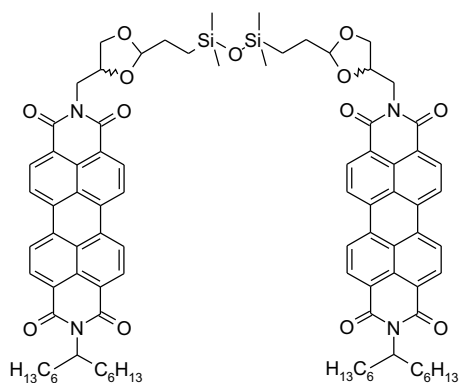
- 50 2-((*S*)-2,3-Dihydroxypropyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]}diisochinolin-1,3,8,10-tetraon



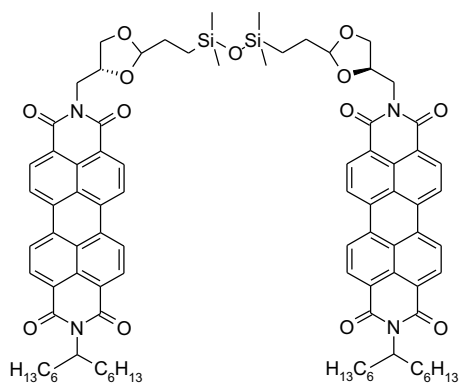
- 51 3-[1,1,3,3-Tetramethyl-3-(3-oxopropyl)disiloxanyl]propanaldehyd



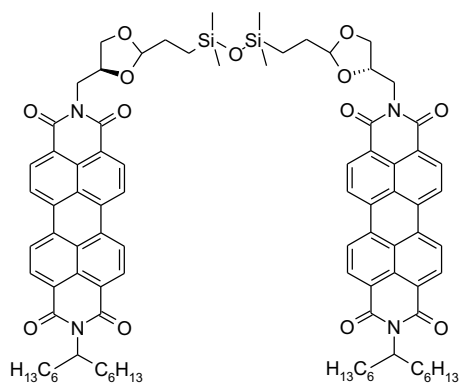
- 52** 2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[2-(1,1,3,3-tetramethyl-3-{2-[4-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]}diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-ylmethyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]ethyl}disiloxanyl)ethyl]-[1,3]dioxolan-4-ylmethyl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon



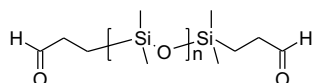
- 53** 2-(1-Hexylheptyl)-9-{(4*R*)-2-[2-(1,1,3,3-tetramethyl-3-{2-[(4*R*)-4-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]}diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-ylmethyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]ethyl}disiloxanyl)ethyl]-[1,3]dioxolan-4-ylmethyl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon



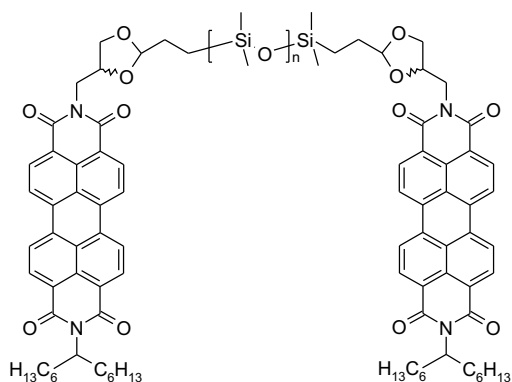
- 54** 2-(1-Hexylheptyl)-9-{(4*S*)-2-[2-(1,1,3,3-tetramethyl-3-{2-[(4*S*)-4-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]}diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-ylmethyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]ethyl}disiloxanyl)ethyl]-[1,3]dioxolan-4-ylmethyl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon



**55**  $\alpha, \omega$ -*Si, Si'*-Bis(3-oxopropyl)polydimethylsiloxan

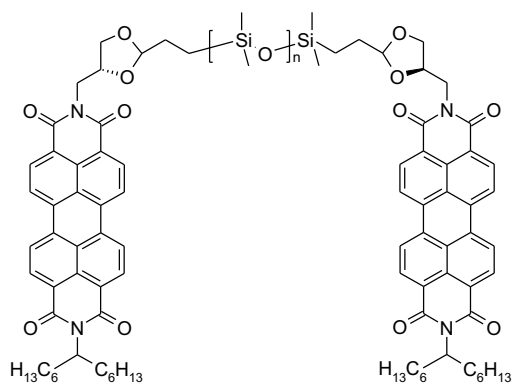


**56** 2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[2-(3-{2-[4-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d' e' f'*]}diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-ylmethyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]ethyl}polydimethylsiloxanyl)ethyl]-[1,3]dioxolan-4-ylmethyl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d' e' f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon

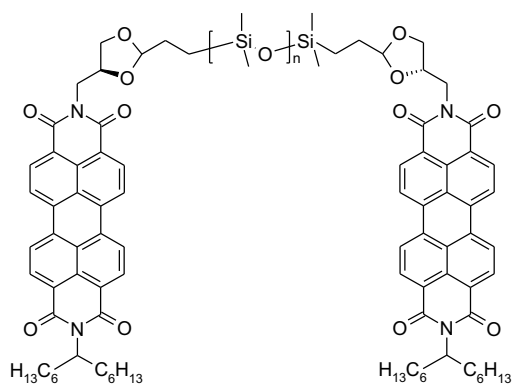


**57** 2-(1-Hexylheptyl)-9-{(4*R*)-2-[2-(3-{2-[(4*R*)-4-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d' e' f'*]}diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-ylmethyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]ethyl}polydimethylsiloxanyl)ethyl]-[1,3]dioxolan-4-ylmethyl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d' e' f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon





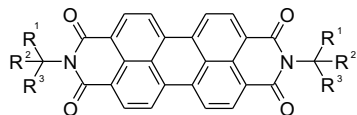
- 58** 2-(1-Hexylheptyl)-9-[(4*S*)-2-[2-(3-{2-[(4*S*)-4-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]}diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-ylmethyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]ethyl}polydimethylsiloxanyl)ethyl]-[1,3]dioxolan-4-ylmethyl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]}diisochinolin-1,3,8,10-tetraon



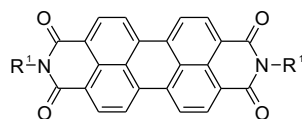
- 59** Perylenfarbstoffe mit Schwalbenschwanz-Resten

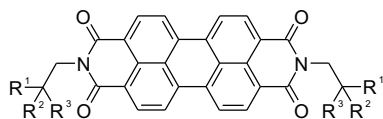
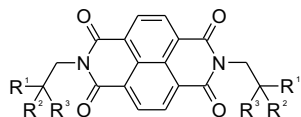
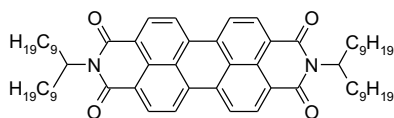
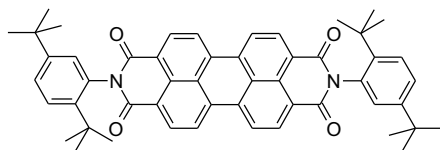
- 60** Perylenfarbstoffe mit linearen Resten

- 61** Perylenfarbstoffe mit sekundären Resten



- 62** Perylenfarbstoffe mit cyclischen Resten



**63** Perylenfarbstoffe mit quartärer Verzweigung in  $\beta$ -Position**64** Naphthalinfarbstoffe mit quartärer Verzweigung in  $\beta$ -Position**65**  $N,N'$ -Bis-(1-nonyldecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid**66**  $N,N'$ -Bis-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid

# Anhang D

## Reagenzien

**3-Amino-1,2-propandiol**, 97 %, Aldrich.

**(*R*)-3-Amino-1,2-propandiol**,  $\geq 98$  %, Fluka.

**(*S*)-3-Amino-1,2-propandiol**, 98 %, Aldrich.

**Ammoniak**, 2 M in Ethanol, Aldrich.

**[1,1'-Biphenyl]-2,2'-diamin**, LaboTest.

**4-Bromheptan**, 85 %, Lancaster.

**3-Brompentan**, 97 %, Aldrich.

***N,N*-Dimethylformamid**,  $\geq 99.8$  %, Merck.

**2,4-Dimethyl-3-pentanon**, 98 %, Aldrich.

**4-Dimethylaminopyridin**,  $> 98$  %, Fluka.

**2-Ethylbuttersäurechlorid**, 97 %, Aldrich.

**Hydroxylammoniumchlorid**,  $> 98$  %, Merck.

**Imidazol**, BASF.

**1-Isopropyl-2-methylpropylamin**, Aldrich.

**Kaliumhydroxid**, > 85 %, Merck.

**Kupfer(1)-chlorid**, Merck.

**Magnesiumspäne**, > 99 %, Merck.

**Magnesiumsulfat**, 99 % wasserfrei, Grüssing.

**Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuredianhydrid**, Aldrich.

**(R)-(+)-1-(1-Naphthyl)ethylamin**, 99+ %, Lancaster.

**(S)-(-)-1-(1-Naphthyl)ethylamin**, 99+ %, Lancaster.

**Natriumaluminiumbis(2-methoxyethoxy)dihydrid**, 70 % Lösung in Toluol,  
Merck.

**Natriumborhydrid, Kristalle**, 98 %, Acros.

**Natriumsulfat**, 99 % wasserfrei, Grüssing.

**Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid**, 97.2 %, Bayer.

**3-Picolin**,  $\geq$  98 %, Fluka.

**Phosphorpentoxid**, 98 %, Acros.

**2-Propylpentansäure**,  $\geq$  98 %, Lancaster.

**2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-phenylendiamin**, 99 %, Aldrich.

**Thionylchlorid**, > 99 %, Merck.

**Titan(IV)-isopropylat**, 97 %, Aldrich.

**Zinkacetat-Dihydrat**, 99.5 %, Merck.

# Anhang E

## Einheiten und Abkürzungen

**Å:** Ångström,  $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 100 \text{ pm}$ .

**ber.:** berechnet.

**CD:** Circular dichroismus.

**$\delta$ :** Chemische Verschiebung in ppm.

**DC:** Dünnschichtchromatographie.

**DMF:** *N,N*-Dimethylformamid.

**DSC:** "Differential Scanning Calorimetry".

**gef.:** gefunden.

**GPC:** Gelpermeationschromatographie.

**°C:** Grad Celsius.

**HRMS:** "High Resolution Mass Spectroscopy".

**HOMO:** "Highest Occupied Molecular Orbital".

**IR:** Infrarot.

***J*:** Kopplungskonstante.

**LCD:** "Liquid Crystal Display".

**LUMO:** "Lowest Unoccupied Molecular Orbital".

**MHz:** Megahertz.

**$M_n$ :** Mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel).

**$M_p$ :** Molekulargewicht am Detektionsmaximum.

**MPLC:** "Medium Pressure Liquid Chromatography".

**$M_w$ :** Mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel).

**mg:** Milligramm.

**mmol:** Millimol.

**mL:** Milliliter.

**MS:** Massenspektroskopie.

**NMR:** Magnetische Kernresonanz.

**NOE:** "Nuclear Overhauser Effect".

**PD:** Polydispersivität.

**ppm:** "Parts Per Million".

**proz.:** prozentig.

**$R_f$ :** "Retention Factor".

**RI:** "Refractive Index".

**s, d, t, q, m:** Singulett, Dublett, Triplett, Quartett, Multiplett (NMR).

**s, m, w, sh:** "Strong, Medium, Weak, Shoulder" (IR).

**TMS:** Tetramethylsilan.

**UV:** Ultraviolett.

**UV/Vis:** Absorptionsspektroskopie im ultravioletten/sichtbaren Bereich.

# Anhang F

## Lebenslauf

### Zur Person

Oswald Krotz  
Südliche Auffahrtsallee 18  
80639 München  
  
Tel./Fax: +49 (89) 13 01 05 21  
E-Mail: krotz@gmx.de

Geboren am 13. Juli 1977 in München  
Ledig

### Schulbildung

1984 – 1988      Grundschule an der Südlichen Auffahrtsallee, München

1988 – 1997      Käthe-Kollwitz-Gymnasium, München

### Zivildienst

9/1997 – 10/1998      GSF – Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Institut  
für Hydrologie, Neuherberg

## Studium

9/1998 – 9/2003 Diplom-Chemiker-Univ. an der Ludwig-Maximilians-Universität München, Gesamturteil: „sehr gut“ (1,3)

Diplomarbeit: „*Perylenfarbstoffe mit voluminösen Endgruppen zur Hinderung der Aggregationstendenz*“

## Promotion

10/2003–11/2006 Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. Langhals, Organische und Makromolekulare Chemie, Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München

## Berufserfahrung

Seit 10/2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. Langhals

## Publikationen

- [1] P. Klüfers, O. Krotz, M. Oßberger, “Oxorhenium(v) Complexes of Carbohydrate Ligands”, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1919–1923.
- [2] H. Langhals, O. Krotz, K. Polborn, P. Mayer, “A Novel Fluorescent Dye with Strong Anisotropic Solid-State Fluorescence, Small Stokes’ Shift and High Photostability—Novel Realizations for Cooling with Light”, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2479–2480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 2427–2428.
- [3] H. Langhals, O. Krotz, “Chiral, Bichromophoric Silicones: Ordering Principles of Structural Units in Complex Molecules”, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4555–4561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 4444–4447.



---

## Patentanmeldungen

- [1] H. Langhals, O. Krotz, „Ein neues Fluoreszenzpigment auf Perylen-Basis“,  
*Ger. Offen.* DE 102004024909.1, 19. Mai **2004**.
- [2] H. Langhals, M. Rauscher, D. Bathelt, O. Krotz, „Stereoreproduktionen zur Kontrolle von restauratorischen Arbeiten an Kunstgegenständen“,  
*Ger. Offen.* DE 102005009388.4, 1. März **2005**.
- [3] H. Langhals, O. Krotz, J. Gold, „*H*-Typ-Anordnung von Chromophoren mit hohen Fluoreszenzquantenausbeuten und starken CD-Effekten“,  
*Ger. Offen.* DE 102005037406.9, 8. August **2005**.
- [4] H. Langhals, O. Krotz, „Chirale, bichromophore Silikone. Neue Farbeffekte durch die Organisation von Chromophoren“,  
*Ger. Offen.* DE 102005060390.4, 16. Dezember **2005**.
- [5] H. Langhals, U. Ring, O. Krotz, „Perylen-Fluoreszenzfarbstoffe mit chiralen Endgruppen“,  
*Ger. Offen.* DE 102006017000.8, 11. April **2006**.
- [6] H. Langhals, O. Krotz, „Die Detektion der Chiralität von Flüssigkeiten unter Verwendung von Farbstoffen“,  
*Ger. Offen.* DE 102006030223.0, 30. Juni **2006**.



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Synthese von Perylenbisimidin. . . . .	3
1.2	Berechnete Molekülorbitale des Perylen-Chromophors. . . . .	4
1.3	Synthese unsymmetrisch substituierter Perylenfarbstoffe. . . . .	6
1.4	Trichromophore Perylenfarbstoffe: linear und sternförmig. . . . .	7
1.5	Chiraler bichromophorer Farbstoff <b>4</b> als Modellsubstanz für das „Special Pair“. . . . .	8
2.1	Primäre Amine mit Verzweigungen in $\gamma$ - und $\gamma'$ -Position. . . . .	12
2.2	Allgemeine Struktur von Aminen mit Verzweigungen in $\beta$ - und $\beta'$ -Position. . . . .	12
2.3	Darstellung von <b>7</b> , Variante 1. . . . .	13
2.4	Alternative Synthese für <b>7</b> , Variante 2. . . . .	13
2.5	Darstellung von <b>11</b> und <b>16</b> . . . . .	14
2.6	Reaktionsmechanismus der Bildung von <b>19</b> . . . . .	16
2.7	UV/Vis-Spektren der Kalibrationsmessung . . . . .	17
2.8	Darstellung der symmetrisch substituierten Farbstoffe <b>20</b> , <b>21</b> und <b>22</b> . . . . .	19
2.9	Darstellung der unsymmetrisch substituierten Farbstoffe <b>23</b> , <b>24</b> und <b>25</b> . . . . .	20
2.10	Fluoreszenz des kristallinen Farbstoffs <b>20</b> . . . . .	22
2.11	Röntgen-Kristallstruktur von <b>20</b> . . . . .	22
2.12	Stereobild der Elementarzelle von <b>20</b> . . . . .	23
2.13	Feststoff-Fluoreszenzspektrum und Fluoreszenzanregungsspektrum von <b>20</b> . . . . .	27
2.14	Verschiedene kristallin-flüssige Phasen. . . . .	30
2.15	Funktionsweise eines LC-Displays. . . . .	31

2.16	Darstellung der Zwillingsmoleküle <b>28</b> und <b>30</b> . . . . .	33
2.17	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von <b>28</b> . . . . .	34
2.18	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von <b>30</b> . . . . .	34
2.19	Synthese von <b>33</b> . . . . .	37
2.20	Mögliche Syntheserouten für die Darstellung von <b>35</b> . . . . .	38
2.21	Zusammenhang zwischen der Lage der Übergangsmomente und dem Vorzeichen des CD-Effekts. . . . .	46
2.22	Excitonengekoppeltes CD-Spektrum mit Davydov-Aufspaltung als Folge der Wechselwirkung zweier Chromophore. . . . .	47
2.23	Aufbau eines CD-Spektrometers. . . . .	48
2.24	Synthese der Verbindungen <b>36</b> , <b>37</b> und <b>38</b> . . . . .	49
2.25	Anordnungen von Chromophoren in <i>H</i> - und <i>J</i> -Aggregaten. . . . .	50
2.26	Absorptions- und Fluoreszenzspektren von <b>37</b> . . . . .	51
2.27	Chirale Perylenfarbstoffe <b>39</b> , <b>40</b> , <b>41</b> und <b>42</b> . . . . .	54
2.28	UV/Vis-Absorptionsspektren des Amins <b>43</b> und der Bisimide <b>39</b> , <b>41</b> und <b>45</b> in Chloroform. . . . .	55
2.29	CD-Spektren des Amins <b>43</b> und der Bisimide <b>39</b> , <b>41</b> und <b>45</b> in Chloroform bzw. <b>40</b> , <b>42</b> , <b>44</b> und <b>46</b> . . . . .	56
2.30	Darstellung der chiralen Naphthalintetracarbonsäurebisimide <b>45</b> und <b>46</b> . . . . .	56
2.31	Röntgen-Kristallstruktur von <b>46</b> . . . . .	58
2.32	Elementarzelle von <b>46</b> . . . . .	59
2.33	Synthese von <b>47</b> und Referenzsubstanz <b>4</b> . . . . .	60
2.34	UV/Vis-Absorptionsspektrum von <b>47</b> verglichen mit <b>4</b> . . . . .	61
2.35	CD-Spektrum von <b>47</b> verglichen mit dem Spektrum von <b>4-(M)</b> . . . . .	63
2.36	CD-Spektren von <b>47</b> in ( <i>R</i> )-1-Phenylethylamin und ( <i>S</i> )-1-Phenylethylamin verglichen mit <b>4-(M)</b> . . . . .	64
2.37	Konzentrationsabhängige CD-Spektren von <b>2</b> und <b>47</b> . . . . .	65
2.38	Darstellung der Ausgangsverbindungen <b>48</b> , <b>49</b> und <b>50</b> . . . . .	67
2.39	Synthese der bichromophoren Silikone <b>52</b> , <b>53</b> und <b>54</b> . . . . .	68
2.40	UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren von <b>52</b> , <b>53</b> und <b>54</b> . . . . .	70
2.41	Veränderung der UV/Vis-Spektren bei der säurekatalysierten Umwandlung einer 1:1-Mischung aus <b>53</b> und <b>54</b> in <b>52</b> . . . . .	71

2.42	CD-Spektren von <b>49</b> , <b>50</b> , <b>53</b> und <b>54</b> . . . . .	72
2.43	Darstellung von <b>56</b> , <b>57</b> und <b>58</b> . . . . .	73
2.44	Molekulargewichtsänderung bei der Synthese von <b>58</b> . . . . .	74
2.45	Vergleich der Chromatogramme (RI-Detektor) von <b>55</b> , <b>56</b> , <b>57</b> und <b>58</b> . . . . .	75
2.46	Strukturen der als Sondenmoleküle untersuchten Perylen- und Naphthalin- farbstoffe <b>59</b> , <b>60</b> , <b>61</b> , <b>62</b> , <b>63</b> und <b>64</b> . . . . .	79
2.47	Kalibrationskurve von Perylenfarbstoffen mit Schwalbenschwanz-Resten ( <b>59</b> ). . . . .	84
2.48	Kalibrationskurven von Perylenfarbstoffen mit linearen ( <b>60</b> ) und se- kundären Resten ( <b>61</b> ). . . . .	84
2.49	Kalibrationskurve von Perylenfarbstoffen mit cyclischen Resten ( <b>62</b> ). . . . .	85
2.50	Kalibrationskurven von Perylenfarbstoffen mit quartärer Verzwei- gung in $\beta$ -Position <b>63a</b> , <b>b</b> , <b>c</b> , <b>e</b> , <b>h</b> , <b>l</b> , <b>63o</b> , <b>q</b> , <b>r</b> , <b>t</b> . . . . .	85
2.51	Kalibrationskurven von Perylenfarbstoffen mit quartärer Verzwei- gung in $\beta$ -Position <b>63a</b> , <b>d</b> , <b>i</b> , <b>o</b> , <b>63a</b> , <b>f</b> , <b>t</b> , <b>v</b> , <b>63b</b> , <b>f</b> , <b>m</b> , <b>q</b> . . . . .	86
2.52	Kalibrationskurve von Naphthalin- farbstoffen mit quartärer Verzwei- gung in $\beta$ -Position ( <b>64</b> ). . . . .	86
2.53	Für die Viskositätsmessungen verwendete Perylenfarbstoffe <b>2</b> , <b>65</b> und <b>66</b> . . . . .	87
2.54	Graphische Bestimmung des Staudinger-Index $[\eta]$ von <b>2</b> und <b>65</b> . . . . .	90
2.55	Graphische Bestimmung des Staudinger-Index $[\eta]$ von <b>66</b> . . . . .	90
2.56	Graphische Bestimmung der Kuhn-Mark-Howink-Parameter $\alpha$ und $K$ für Perylenfarbstoffe mit Schwalbenschwanz-Resten. . . . .	91
4.1	Schematische Darstellung der Feinvakuum-Anlage. . . . .	98
A.1	Röntgen-Kristallstrukturanalyse von <b>20</b> mit Atomnummerierung. . . . .	151
A.2	Röntgen-Kristallstrukturanalyse von <b>46</b> mit Atomnummerierung. . . . .	151
B.1	Textur-Aufnahme von <b>28</b> . . . . .	160
B.2	Textur-Aufnahme von <b>28</b> . . . . .	160
B.3	Textur-Aufnahme von <b>28</b> . . . . .	161
B.4	Textur-Aufnahme von <b>28</b> . . . . .	161
B.5	Textur-Aufnahme von <b>28</b> . . . . .	162
B.6	Textur-Aufnahme von <b>30</b> . . . . .	162



# Tabellenverzeichnis

1.1	Spektroskopische Eigenschaften von <b>2</b> . . . . .	5
2.1	Vergleich der Darstellungsvarianten von <b>7</b> . . . . .	14
2.2	Verschiedene Reaktionsparameter bei der Darstellung von <b>6</b> . . . . .	17
2.3	Gauß-Banden des Fluoreszenzanregungsspektrums von <b>20</b> . . . . .	26
2.4	Fluoreszenzquantenausbeuten von <b>47</b> im binären Gemisch aus 1-Butanol und 1,1,1-Trichlorethan. . . . .	62
2.5	Gegenüberstellung der mittleren Molekulargewichte der polymeren Silikone im Vergleich zu den monomeren Silikonen (RI-Detektor). . .	75
2.6	Perylenfarbstoffe mit Schwalbenschwanz-Resten ( <b>59</b> ), linearen Resten ( <b>60</b> ) und sekundären Resten ( <b>61</b> ). . . . .	80
2.7	Perylenfarbstoffe mit cyclischen Resten ( <b>62</b> ), mit quartärer Verzweigung in $\beta$ -Position ( <b>63</b> ) und Naphthalinfarbstoffe mit quartärer Verzweigung in $\beta$ -Position ( <b>64</b> ). . . . .	81
2.8	Perylenfarbstoffe mit cyclischen Resten ( <b>62</b> ), mit quartärer Verzweigung in $\beta$ -Position ( <b>63</b> ) und Naphthalinfarbstoffe mit quartärer Verzweigung in $\beta$ -Position ( <b>64</b> ) (Forts.). . . . .	82
2.9	Staudinger-Indizes von <b>2</b> , <b>65</b> und <b>66</b> . . . . .	89
4.1	Dimensionen der Säulen für die präparative Chromatographie. . . . .	99
4.2	Perylenfarbstoffe mit Schwalbenschwanz-Resten. . . . .	142
4.3	Perylenfarbstoffe mit linearen Resten. . . . .	142
4.4	Perylenfarbstoffe mit sekundären Resten. . . . .	142
4.5	Naphthalinfarbstoffe mit quartärer Verzweigung in $\beta$ -Position. . . . .	143
4.6	Perylenfarbstoffe mit cyclischen Resten. . . . .	143
4.7	Perylenfarbstoffe mit quartärer Verzweigung in $\beta$ -Position. . . . .	144

---

4.8	Experimentelle Daten von <b>2</b> . . . . .	145
4.9	Experimentelle Daten von <b>65</b> . . . . .	146
4.10	Experimentelle Daten von <b>66</b> . . . . .	146
A.1	Kristallographische Daten von <b>20</b> . . . . .	147
A.2	Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von <b>20</b> . . . . .	148
A.3	Bindungslängen von <b>20</b> . . . . .	149
A.4	Bindungswinkel von <b>20</b> . . . . .	150
A.5	Kristallographische Daten von <b>46</b> . . . . .	152
A.6	Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von <b>46</b> . . . . .	153
A.7	Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von <b>46</b> (Forts.). . . . .	154
A.8	Bindungslängen von <b>46</b> . . . . .	155
A.9	Bindungslängen von <b>46</b> (Forts.). . . . .	156
A.10	Bindungswinkel von <b>46</b> . . . . .	157
A.11	Bindungswinkel von <b>46</b> (Forts.). . . . .	158



# Literaturverzeichnis

- [1] J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.), *CD Römpp Chemie Lexikon*, Version 1.0, 9. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1995**.
- [2] S. Becker, *Monomere und polymere Rylenfarbstoffe als funktionelle Materialien*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2000**.
- [3] M. Kardos, D. R. P. 276357, 14. Juni **1913**; *Friedländers Fortschr. Teerfarbenfabr.* **1917**, 12, 492; *Chem. Abstr.* **1914**, 8, 3243.
- [4] G. Geissler, H. Remy, *Hoechst AG, Ger. Offen.* 1130099, 14. Oktober **1959**; *Chem. Abstr.* **1962**, 57, P11346f.
- [5] H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, 40, 1, 477–500.
- [6] H. Langhals, *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 1309–1343.
- [7] H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab* **1980**, 28, 10, 716–718.
- [8] A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2927–2934.
- [9] S. Demmig, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 225–230.
- [10] H. Langhals, S. Demmig, T. Potrawa, *J. Prakt. Chem.* **1991**, 333, 5, 733–748.
- [11] H. Langhals, S. Demmig, H. Huber, *Spectrochim. Acta* **1988**, 44A, 1189–1193.
- [12] H. Tröster, *Dyes Pigm.* **1983**, 4, 171–177.
- [13] H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 529–535.
- [14] H. Langhals, K. Fuchs, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2006**, 71, 625–634.

- [15] F. Wetzel, *Synthese von neuen Verbindungen auf Basis der Perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximide) für Anwendungen im Flüssigkristall-Bereich und als Optische Schalter*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2003**.
- [16] H. Langhals, F. Wetzel, *Ger. Offen.* DE 10233179.0, 22. Juli **2002**.
- [17] H. Langhals, S. Saulich, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 24, 5630–5643.
- [18] H. Langhals, C. Wagner, R. Ismael, *New. J. Chem.* **2001**, *25*, 1047–1049.
- [19] H. Langhals, M. Speckbacher, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2481–2485.
- [20] H. Langhals, W. Jona, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 998–1001; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 952–955.
- [21] H. Langhals, J. Gold, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 1151–1153.
- [22] H. Langhals, J. Gold, *J. Prakt. Chem.* **1996**, *338*, 654–659.
- [23] H. Langhals, R. Kollefrath, J. Lindner, *Macromol. Rep.* **1995**, *A32*, 415–423.
- [24] H. Langhals, O. Krotz, *Ger. Offen.* DE 102005060390.4, 16. Dezember **2005**.
- [25] H. Langhals, R. Ismael, O. Yürük, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5435–5441.
- [26] S. Adamopoulos, A. J. Boulton, R. Tadayoni, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, *9*, 2073–2077.
- [27] H. Langhals, G. Range, E. Wistuba, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3813–3830.
- [28] B. Miriyala, S. Bhattacharyya, J. S. Williamson, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 1463–1471.
- [29] J. E. Dubois, M. Boussu, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 3943–3957.
- [30] C. Lion, J. E. Dubois, *J. Chem. Research (S)* **1980**, 44–45.
- [31] J. E. Dubois, M. Boussu, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *29*, 2523–2526.
- [32] J. E. Dubois, P. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6993–6999.

- [33] P. Bauer, J. E. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6999–7007.
- [34] R. Berg, E. Becker, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1940**, *73B*, 3, 172–173.
- [35] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**, S. 234–236.
- [36] H. Langhals, O. Krotz, K. Polborn, P. Mayer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2479–2480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 2427–2428.
- [37] G. Klebe, F. Graser, E. Hädicke, J. Berndt, *Acta Cryst.* **1989**, *B45*, 69–77.
- [38] A. Rayner, N. R. Heckenberg, H. Rubinsztein-Dunlop, *J. Opt. Soc. Am. B* **2003**, *20*, 5, 1037–1053.
- [39] C. Zander, K. H. Drexhage, in *Advances in Photochemistry* (Hrsg. D. C. Neckers, D. H. Volman, G. von Büнау), 20. Aufl., John Wiley & Sons, Inc., **1995**, S. 59–78.
- [40] J. L. Clark, G. Rumbles, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 12, 2037–2040.
- [41] J. L. Clark, P. F. Miller, G. Rumbles, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 4428–4437.
- [42] H. Langhals, *Spectrochim. Acta, Part A* **2000**, *56*, 2207–2210.
- [43] H. Langhals, *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *374*, 573–578.
- [44] H. Langhals, O. Krotz, *Ger. Offen.* DE 102004024909.1, 19. Mai **2004**.
- [45] U. Wenzel, *Charakterisierung eines ultrahochmolekularen Polymethacrylats mit flüssigkristalliner Seitengruppe in verdünnter Lösung*, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2000**.
- [46] K. Blankenbach, *Physikalische Blätter* **1999**, *55*, 33–38.
- [47] W. Weissflog, C. Lischka, S. Diele, I. Wirth, G. Pelzl, *Liquid Crystals* **2000**, *27*, 1, 43–50.
- [48] B. Kosata, G.-M. Tamba, U. Baumeister, K. Pelz, S. Diele, G. Pelzl, G. Galli, S. Samaritani, E. V. Agina, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, W. Weissflog, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 691–701.

- [49] M. G. Tamba, B. Kosata, K. Pelz, S. Diele, G. Pelzl, Z. Vakhovskaya, H. Kresse, W. Weissflog, *Soft Matter* **2006**, *2*, 60–65.
- [50] C. T. Imrie, P. A. Henderson, *Curr. Opin. Colloid In.* **2002**, *7*, 298–311.
- [51] W. Weissflog, *Persönliche Mitteilung*, **2004**, **2006**.
- [52] M. Arago, *Mem. Classe Sci. Math. Phys. Inst. Imper. France* **1811**, *12*, 1, 93.
- [53] J. B. Biot, *Mem. Acad. Roy. Sci. Inst. France* **1817**, *2*, 2, 41.
- [54] W. Haidinger, *Poggendorfs Ann.* **1847**, *70*, 531.
- [55] A. M. Cotton, *Ann. Chim. Physique* **1896**, *8*, 7, 347.
- [56] J. Junghänel, T. Jira, *Pharmazie* **1996**, *51*, 10, 687–693.
- [57] V. Buß, *PZ* **1995**, *140*, 4, 287–298.
- [58] G. Snatzke, *Chem. uns. Zeit* **1981**, *15*, 3, 78–87.
- [59] G. Snatzke, *Chem. uns. Zeit* **1982**, *16*, 5, 160–168.
- [60] G. Snatzke, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 380–393.
- [61] W. Kuhn, *Trans. Faraday Soc.* **1930**, *26*, 293–308.
- [62] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **1937**, *5*, 479–491.
- [63] K. Nakanishi, N. Berova, in *Circular Dichroism* (Hrsg. K. Nakanishi, N. Berova, R. W. Woody), 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1994**, S. 361–398.
- [64] A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons*, Plenum Press, New York, **1971**.
- [65] J. Alves, „BPC-Praktikum 2005, Kursteil Circular dichroismus“, zu finden unter <http://www.bpc.mh-hannover.de/lehre/alves/cdspek.htm>, **2006**.
- [66] T. Owen, *Grundlagen der modernen UV-Vis-Spektroskopie*, Hewlett-Packard Company, **1996**.
- [67] J. Gold, *Oligochromophore Perylen-Farbstoffe*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1998**.

- [68] W. Michaelis, *Einfluß der Wachstumsbedingungen auf Morphologie, Struktur und elektrische Eigenschaften von organischen Halbleiterfilmen*, Dissertation, Universität Bremen, **2003**.
- [69] J. Benade, *Synthese von polaren und amphiphilen Carotinoiden und ihr Aggregationsverhalten in wäßrigen Systemen*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2001**.
- [70] L. Lüer, *Über den Einfluss des Sauerstoffs auf die elektrische Leitfähigkeit und Photostabilität von dünnen Filmen  $\pi$ -konjugierter Verbindungen*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität, Tübingen, **2001**.
- [71] G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1936**, *49*, 563.
- [72] E. Jelley, *Nature* **1936**, *138*, 1009–1010.
- [73] T. Förster, *Naturwissenschaften* **1946**, *33*, 166.
- [74] A. S. Davydov, *Zhur. Eksptl. i. Teoret. Fiz.* **1948**, *18*, 210–218; *Chem. Abstr.* **1949**, *43*, 4575j.
- [75] M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371–392.
- [76] H. Langhals, O. Krotz, J. Gold, *Ger. Offen.* DE 102005037406.9, 8. August **2005**.
- [77] H. Langhals, H. Jaschke, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2815–2824.
- [78] U. Ring, *Chirale Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimide und Perylenamidinimide*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1994**.
- [79] H. Jaschke, *Synthese von Perylen- und Naphthalinamidinimiden*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1998**.
- [80] P. von Unold, *Chemische und photochemische Abbaureaktionen von Perylen-Farbstoffen*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1995**.
- [81] H. Langhals, U. Ring, O. Krotz, *Ger. Offen.* DE 102006017000.8, 11. April **2006**.

- [82] D. E. Cook, E. E. Turner, *J. Chem. Soc. London* **1937**, 88–89.
- [83] R. Adams, H. R. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 1411–1415.
- [84] R. Adams, J. B. Hale, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 2825–2828.
- [85] F. Bell, P. H. Robinson, *J. Chem. Soc. London* **1927**, 2234–2239.
- [86] W. Theilacker, H. Boehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 251.
- [87] C. Wolf, W. A. Koenig, C. Roussel, *Chirality* **1995**, *7*, 610–611.
- [88] M. Jung, M. Fluck, V. Schurig, *Chirality* **1994**, *6*, 510–512.
- [89] E. Hammerschmidt, F. Voegtle, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1121–1124.
- [90] M. Charton, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2528–2529.
- [91] H. Langhals, O. Krotz, *Ger. Offen.* DE 102006030223.0, 30. Juni **2006** und zitierte Literatur.
- [92] M. Quack, J. Stohner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **2006**, *54*, 282–291.
- [93] M. Quack, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4812–4825; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 4618–4630.
- [94] K. Fuchs, *Perylenfarbstoffe als Fluoreszenz-Biomarker*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2004**.
- [95] H. Langhals, K. Fuchs, *Ger. Offen.* DE 102004020542.6, 27. April **2004**.
- [96] E. Fritz-Langhals, *Org. Process Res. Dev.* **2005**, *9*, 577–582; *Chem. Abstr.* **2005**, *143*, 349015.
- [97] N. Hamada, K. Kazahaya, H. Shimizu, T. Sato, *Synlett* **2004**, *6*, 1074–1076.
- [98] H. Langhals, O. Krotz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4555–4561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 4444–4447.
- [99] C. Dauwe, P. Kilz, *CLB Chemie in Labor und Biotechnik* **2001**, *52*, 2, 60–62.
- [100] M. Goto, B. J. McCoy, *Chem. Eng. Sci.* **2000**, *55*, 723–732.

- [101] J. H. Knox, H. P. Scott, *J. Chromatogr.* **1984**, *316*, 311–332.
- [102] A. A. Gorbunov, L. Y. Solovyova, V. A. Pasechnik, *J. Chromatogr.* **1988**, *448*, 307–332.
- [103] H. Langhals, *Ger. Offen.* DE 4037735.0, 27. November **1990**; *Chem. Abstr.* **1992**, *117*, P173379t.
- [104] H. Langhals, C. Röchardt, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3831–3854.
- [105] B. Vollmert, *Grundriss der Makromolekularen Chemie*, E. Vollmert-Verlag, Karlsruhe, **1988**, S. III/55–72, IV/20–75.
- [106] H. Langhals, J. Karolin, L. B.-Å. Johansson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2919–2922.
- [107] H. Langhals, *Betriebsanweisung (arbeitsplatz- und tätigkeitsbezogen) nach § 20 Gefahrstoffverordnung Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1997**.
- [108] W. Spahl, „Methoden Informationen zur Massenspektrometrie“, zu finden unter <http://www.cup.uni-muenchen.de/oc/spahl/msmethoden.html>, **2006**.
- [109] H. G. O. Becker, W. Berger, G. Domschke et al., *Organikum*, 20. Aufl., Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg, **1996**.
- [110] H. Langhals, *Ein Beitrag zum Mechanismus der Beckmann-Umlagerung als Beispiel für Sextettumlagerungen und gezielte Synthese von Homoadamantan-1- und -3-Carbonsäure*, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg i. Br., **1974**.
- [111] I. Runge, *Freisetzung von Stickstoffmonoxid aus Hydroxyimino-Verbindungen und organischen Nitraten*, Dissertation, Universität Hamburg, **2000**.
- [112] D. Braun, *Praktikum der makromolekularen Stoffe*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1999**, S. 78–86.





# Index

- Absorption, 43
- Anti-Stokes-Fluoreszenz, 24
- Aspect Ratio, 35
- Atropisomere, 60
  
- Bouguer-Lambert-Beersches Gesetz, 43
  
- CD-Spektrometer, 48
- Chiroptische Methoden, 41
- Cholesterische Phase, 30
- Chromatographie
  - MPLC, 99
  - Dünnschichtchromatographie, 98
  - GPC, 101
  - Säulenchromatographie, 98
- Circulardichroismus, 41, **42**
- Cotton-Effekt, 47
  
- Davydov-Splitting, 47
- Differenzialrefraktometer, 101
- Dipolstärke, 44
- Dissymmetrisch, 41
- Doppelbrechung, 42
- Doppelmonochromator, 48
- Drehschieberpumpe, 97
- Drehspiegelachse, 41
- Dubois-Methode, 15
  
- Einstrahlbetrieb, 48
- Elektrisches Übergangsmoment, 45
- Elliptizität, 41, **42**, 44
- Excitonen, 22
  - effekt, 51
  - wechselwirkung, 53
- Excitonen-Chiralitäts-Methode, 45
- Extinktion, 43
  
- Farbmittel, 1
- Farbstoffe, 1
  - chirale, 7
  - funktionale, 2, 5
  - multichromophore, 6
- Feinvakuumanlage, 97
- Flüssigkristallanzeige, 30
- Flüssigkristalle, 29
- Fluoreszenzquantenausbeute, 25, 100
  
- g-Wert, 45
- Gauß-Analyse, 25
- GPC, 77
  - inverse, 77
- H-Aggregat, 49
- Hagenbach-Korrektur, 102
  
- INCELL, 31

- Inversionszentrum, 41
- J-Aggregat, 49
- Kapillarviskosimeter, 88
- Klärpunkt, 29
- Kolorimetrische Titration, 15
- Kreisstrom, 45
- Kristallstrukturdaten, 147
- Lebenslauf, 181
- Magnetisches Übergangsmoment, 45
- MPLC, 99
- Nematische Phase, 30
- Optische Rotation, 42
- Optische Rotationsdispersion, 41, **42**
- Photometrische Titration, 15
- Photomultiplier, 48
- Pigmente, 1
- Rotationsstärke, 45
- Schlenktechnik, 97
- Smektische Phase, 30
- Special Pair, 7
- Spektralphotometer, 102
- Spektralpolarimetrie, 41
- Spiegelebene, 41
- Staudinger-Index, 88
- Trockenpistole, 101
- Ultra-Mikro-Waage, 97
- Viskosimeter, 102
- Viskosität, 87
- intrinsische, 88
- kinematische, 88
- spezifische, 88
- Zwillingsmoleküle, 32

Die vorliegende Arbeit wurde mit dem Textsatzprogramm L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X erstellt.