

Rylenfarbstoffe in nanoskopischen Systemen – Synthese, Charakterisierung und Anwendung

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Chemie und Pharmazie der
Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

vorgelegt von

Andreas Herrmann
geb. in Ludwigshafen

Mainz 2000

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung:

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1997 bis August 2000 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Müllen durchgeführt.

Mein besonders herzlicher Dank gilt Prof. Dr. K. Müllen für die interessante Themenstellung, für seine wissenschaftliche und persönliche Unterstützung sowie für viele fruchtbare Diskussionen und Anregungen.

Meinen Eltern gewidmet

1	EINLEITUNG	1
1.1	Nanopartikel	1
1.1.1	Anorganische Halbleiter-Nanopartikel	2
1.1.2	Dendrimere	4
1.1.2.1	Formstabile Dendrimere	6
1.1.2.2	Polyphenylendendrimere	7
1.1.3	Emulsions- und Miniemulsionspolymerisate	19
1.2	Rylenfarbstoffe und Rylenpigmente	23
1.2.1	Perylenpigmente und Perylenfarbstoffe	23
1.2.2	Höhere Rylenfarbstoffe	27
2	ZIELSETZUNG	32
3	HAUPTTEIL	35
3.1	Polyphenylendendrimere mit Perylentetracarbonsäurediimid als Kern.....	35
3.1.1	Dendrimere mit Farbstoffen als Kern.....	35
3.1.2	Synthese der Polyphenylendendrimere mit Perylentetracarbonsäurediimid als Kern .	37
3.1.2.1	Synthese des Kerns und der Modellverbindung	37
3.1.2.2	Synthese der Dendrimere	41
3.1.3	Charakterisierung der Dendrimere	46
3.1.4	Optische Eigenschaften der Dendrimere.....	51
3.1.5	Molekülsimulationen und visuelle Darstellungen.....	57
3.1.6	Einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen	61
3.1.7	Anwendung der Dendrimere in LED's	71
3.1.8	Zusammenfassung	81
3.2	Polyphenylendendrimere mit mehreren Perylenmonoimidchromophoren in der Peripherie	83
3.2.1	Dendrimere mit Farbstoffen in der Peripherie	83
3.2.2	Synthese der Polyphenylendendrimere mit Perylenmonoimiden in der Peripherie über die Route der polymeranalogen Umsetzung	86
3.2.3	Synthese der Polyphenylendendrimere mit Perylenmonoimiden in der Peripherie über die Route farbstofffunktionalisierter Cyclopentadienone	90
3.2.3.1	Synthese von perylenmonoimidfunktionalisierten Cyclopentadienonen	90
3.2.3.2Darstellung der Perylenmonoimidfunktionalisierten Dendrimere durch funktionalisierte Cyclopentadienonderivate mittels der Diels-Alder-Reaktion	100
3.2.4	Charakterisierung der Dendrimere	108
3.2.5	Molekülsimulationen und visuelle Darstellungen.....	116

3.2.6	Optische Eigenschaften der Dendrimere.....	119
3.2.7	Einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen der Dendrimere.....	129
3.2.8	Zusammenfassung	144
3.3	Polyphenylendendrone mit einem Perylenmonoimidchromophor als Kern	147
3.3.1	Synthese des Perylenmonoimidkerns	148
3.3.2	Synthese des G2-Dendrons	150
3.3.3	Synthese des G3-Dendrons	152
3.3.4	Charakterisierung der Dendrone	153
3.3.5	Visualisierung der Dendrone	160
3.3.6	Zusammenfassung	160
3.4	Funktionalisierte Rylene Farbstoffe zur Dekoration von Nanopartikeln.....	162
3.4.1	Funktionalisierte Rylene Farbstoffe und deren Anheftung an Emulsionspolymerisate ..	162
3.4.1.1	Synthese der funktionalisierten Rylene Farbstoffe	164
3.4.1.2	Dekoration der Emulsionspolymerisate mit den funktionalisierten Rylene Farbstoffen.....	172
3.4.2	Polymerisierbare Rylene Farbstoffe und deren Inkorporierung in Miniemulsionspolymerisate.....	176
3.4.2.1	Synthese der polymerisierbaren Rylene Farbstoffe.....	177
3.4.2.2	Polymerisation der polymerisierbaren Rylene Farbstoffe.....	181
3.4.2.3	Synthese der farbstoffdotierten Emulsionspolymerisate	186
3.4.3	Supramolekulare Komplexe aus CdSe-Nanokristallen und 1,12-Diazaperylen	189
3.4.3.1	Synthese des Farbstoff/Nanokristall-Komplexes und dessen Vorläufer	190
3.4.3.2	Photophysikalische Eigenschaften des Farbstoff/Nanopartikel-Konjugats	196
3.4.4	Zusammenfassung	200
3.5	Katalysatoren und Fluoreszenzfarbstoffe.....	202
3.5.1	Neues Verfahren zum Dotieren von Polymeren: Dotierung unter Verwendung von eingefärbten Katalysatoren	202
3.5.1.1	Polyolefine	202
3.5.1.2	Partikelwachstumprozesse	203
3.5.1.3	Vorteile der Fluoreszenzmikroskopie.....	205
3.5.1.4	Konfokale Laser-Raster-Mikroskopie.....	206
3.5.1.5	Das Prinzip des konfokalen Laser-Raster-Mikroskops.....	207
3.5.2	Dotierung von Polyolefinen mit Fluoreszenzfarbstoffen	208
3.5.2.1	Stabilität der Fluoreszenzfarbstoffe	209
3.5.2.2	Dotierung von silicageträgerten Katalysatoren mit Rylene Farbstoffen.....	215
3.5.2.3	Polymerisation von Ethylen unter Verwendung von farbstoffmarkierten Silica-Katalysatoren	218
3.5.2.4	Fluoreszenzmikroskopie	219
3.5.2.5	Dotierte Polyethylenfilme	221

3.5.2.6	Dotierung von polymergetragerten Katalysatoren mit Rylenfarbstoffen.....	224
3.5.2.7	Polymerisation von Ethylen unter Verwendung von farbstoffmarkierten polymergetragerten Katalysatoren.....	227
3.5.2.8	Fluoreszenzmikroskopie	228
3.5.2.9	Dotierte Polyethylenfilme	230
3.5.3	Untersuchung des farbstoffmarkierten PE mittels der konfokalen Rasterfluoreszenzmikroskopie.....	233
3.5.3.1	Vergleich der silica- und polymergetragerten PE-Partikel	234
3.5.3.2	Darstellung der räumlichen Verteilung der Fluoreszenz in einem PE Partikel ...	236
3.5.4	Zusammenfassung	238
3.6	Kombinatorisches Verfahren zum Testen von Katalysatoren	240
3.6.1	Farbstoffe in der Kombinatorischen Chemie	240
3.6.2	Kombinatorisches Verfahren zum gleichzeitigen Testen von heterogenen Polymerisationskatalysatoren	242
3.6.2.1	Darstellung der farbig markierten Katalysatoren	244
3.6.2.2	Polymerisationen der Katalysatoren 163 und 164	246
3.6.2.3	Einzelpolymerisationen von Katalysator 163 und 164	246
3.6.2.4	Gleichzeitige Polymerisation von zwei unterschiedlichen Katalysatoren in einem Polymerisationsreaktor.....	247
3.6.3	Zusammenfassung	250
4	ZUSAMMENFASSUNG	252
5	EXPERIMENTELLER TEIL	261
5.1	Instrumentelle Analytik	261
5.2	Allgemeine experimentelle Bedingungen	262
5.3	Beschreibung der Synthesen	263
5.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften	263
5.3.1.1	Diels-Alder-Reaktion zum Dendrimeraufbau	263
5.3.1.2	Hagihara-Kupplung	263
5.3.2	Spezielle Arbeitsvorschriften	264
5.3.2.1	N,N'-Bis-(3,5-dibrom-4-methyl)phenyl-1,6,7,12-tetrakis-(4'-(1",1",3",3"- tetramethylbutyl)phenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (58).....	264
5.3.2.2	N,N'-Bis-(3,5-triisopropylsilylethynyl-4-methylphenyl)-1,6,7,12-tetrakis-(4'- (1",1",3",3"-tetramethylbutyl)phenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure- diimid (59)	265
5.3.2.3	N,N'-Bis-(3,5-diethynyl-4-methylphenyl)-1,6,7,12-tetrakis-(4'-(1",1",3",3"- tetramethylbutyl)phenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (60).....	267

5.3.2.4	G1 Dendrimer mit Perylendiimidkern 61	268
5.3.2.5	G2-Dendrimer mit Perylendiimidkern 62	270
5.3.2.6	G3-Dendrimer mit Perylendiimidkern 63	271
5.3.2.7	Octatriisopropylsilylethynyl-G1-Dendrimer mit Perylendiimidkern 64	273
5.3.2.8	Octaethynyl-G1-Dendrimer mit Perylendiimidkern 65	274
5.3.2.9	N,N'-Diphenyl-1,6,7,12-tetrakis-(4'-(1'',1'',3'',3''-tetramethylbutyl)phenoxy) perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäureimid (66).....	275
5.3.2.10	N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(phenylethynyl)perylen-3,4-dicarbon säureimid (73).....	277
5.3.2.11	N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(benzoylcarboxy)perylen-3,4-dicarbon säureimid (74).....	278
5.3.2.12	3-Bromtolan (78).....	279
5.3.2.13	3-Tolanboronsäure (79).....	281
5.3.2.14	N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(3-diphenylacetylen)perylen-3,4-dicarbon säureimid (80).....	282
5.3.2.15	N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(3-benzil)perylen-3,4-dicarbon säureimid (81).....	283
5.3.2.16	N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(3-tetraphenylcyclopentadienon)perylen-3,4-dicarbon säureimid (82).....	284
5.3.2.17	4,4'-Tolandiboronsäure (84).....	286
5.3.2.18	4,4'-Bis(N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-perylenyl-3,4-dicarbon säureimid-diphenylacetylen (85).....	286
5.3.2.19	4,4'-Bis(N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-perylenyl-3,4-dicarbon säureimid-benzil (86).....	288
5.3.2.20	G1-Dendrimer mit Biphenylkern und 4 Perylenchromophoren 90	289
5.3.2.21	G1-Dendrimer mit Tetraederkern und 4 Perylenchromophoren 91	291
5.3.2.22	G2-Dendrimer mit Biphenylkern und 8 Perylenchromophoren 93	292
5.3.2.23	G3-Dendrimer mit Biphenylkern und 16 Perylenchromophoren 95	294
5.3.2.24	Perylenylhexaphenylbenzol 97	295
5.3.2.25	N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(trimethylsilylethynyl)perylen-3,4-dicarbon säureimid (100).....	297
5.3.2.26	N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-ethynylperylen-3,4-dicarbon säureimid (101).....	298
5.3.2.27	TiPS-geschütztes G1-Dendron 102	299
5.3.2.28	Diethynylsubstituiertes G1-Dendron 103	301
5.3.2.29	G2-Dendron mit Perylenmonoimidkern 104	302
5.3.2.30	TiPS-geschütztes G2-Dendron 105	304
5.3.2.31	G3-Dendron mit Perylenmonoimidkern 107	305
5.3.2.32	N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(3-Aminophenyl)-perylen-3,4-dicarbon säureimid (113).....	307
5.3.2.33	N-(2,6-Diisopropylphenyl)-14-brom-1,6-di(4-t-butylphenoxy)-11(CO),12-benzoylterrylen-3,4-dicarboximid (114).....	307

5.3.2.34	N-(2,6-Diisopropylphenyl)-14-(3-aminophenyl)-1,6-di(4-t-butylphenoxy)-11(CO),12-benzoylterrylen-3,4-dicarboximid (115)	309
5.3.2.35	N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(4-vinylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (119)	311
5.3.2.36	4-Vinylphenyl-3-perylene (121).....	311
5.3.2.37	N-(2,6-Diisopropylphenyl)-14-(4-vinylphenyl)-1,6-di(4-t-butylphenoxy)-11(CO),12-benzoylterrylen-3,4-dicarboximid (122)	313
5.3.2.38 Copolymerisation von Styrol mit Styrylperylene 121 zum Farbstoffpolymer PS-SPER 123	315
5.3.2.39	Copolymerisation von Styrol mit Styrylperylene monoimid 119 zum Farbstoffpolymer PS-SPMI 124	316
5.3.2.40	Copolymerisation von Styrol mit Styryl-BTI 122 zum Farbstoffpolymer PS-SBTI 125	317
5.3.2.41	1,1'-Diisochinolin (128).....	318
5.3.2.42	1,12-Diazaperylene (129)	318
6	LITERATURVERZEICHNIS	320

1 Einleitung

Die Einleitung der vorliegenden Arbeit mit dem Titel „Rylenfarbstoffe in nanoskopischen Systemen – Synthese, Charakterisierung und Anwendung“ gliedert sich in mehrere Teile. Zuerst wird kurz auf Nanopartikel im Allgemeinen eingegangen. Danach werden spezielle nanoskopische Systeme auf Basis anorganischer und organischer Materialien vorgestellt. Am Ende der Einleitung wird die Klasse der Rylenfarbstoffe beschrieben, mit welchen die vorher eingeführten Nanopartikel funktionalisiert werden sollen.

1.1 Nanopartikel

„Die Welt der vernachlässigten Dimensionen“ - so lautete der Titel des Buches, welches *Ostwald* im Jahre 1915 verfaßte und worin er die Kolloidchemie beschrieb.[1] Damit wollte er zum Ausdruck bringen, daß dies eine eigenständige Wissenschaft sei, da die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Kolloiden im wesentlichen von Größe und Gestalt der Teilchen abhängen. Diese zwei Parameter spielen dagegen in der klassischen Chemie nur eine untergeordnete Rolle.[2]

In den folgenden Jahrzehnten machte die Kolloidchemie zwar einen rasanten Fortschritt, doch die Dimension von nur wenigen Nanometern blieb für lange Zeit unbeachtet. Wie schon *Ostwald* feststellte, kommt es in diesem Größenbereich zum allmählichen Übergang von kondensierter Materie zu molekularen Strukturen.

Erst seit einigen Jahren wird Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Nanometertechnologie betrieben, da in dieser Zeit auch die Entwicklung von Analysemethoden, wie z.B. der Kraftfeldmikroskopie und der Rastertunnelmikroskopie, vorangetrieben wurden, mit welchen die Dimensionen im Bereich von Nanometern direkt visualisiert und manipuliert werden konnten. Besonderes Interesse besteht in der Manipulation von nanoskopischen Strukturen, da eine Veränderung, vorgenommen an einem oder nur wenigen Molekülen oder Atomen, die effizienteste Art der Nutzung eines Materials darstellt. Dies erkannte schon *Feynman* in den frühen sechziger Jahren, als er postulierte, daß die Informationen aus allen jemals geschriebenen Büchern in einem Würfel der Kantenlänge von 6 mm gespeichert werden können, wenn 100 Atome zur Darstellung eines Bits ausreichen.[3]

Im Zuge der Miniaturisierung wurden bisher neuartige Materialien und Bauelemente im Bereich der Elektronik,[4] der Halbleiter,[5, 6] und der Katalyse [7] entwickelt. Als weitere Beispiele seien außerdem noch Keramiken [8] und magnetische Materialien [9] [10] genannt. Diese Nanopartikel weisen chemische und physikalische Eigenschaften auf, welche sich von denen von Festkörpern und isolierten Atomen oder Molekülen der gleichen chemischen Zusammensetzung unterscheiden. Wie der Name schon sagt,

handelt es sich dabei in der Regel um Teilchen, welche eine Größe im Bereich von einem bis zu mehreren hundert Nanometern aufweisen und aus einer Anzahl von zehn bis mehreren zehntausend Atomen oder Molekülen bestehen.

Die Gründe für die einzigartigen elektronischen, magnetischen und optischen Eigenschaften liegen in der geringen Größe sowie in der großen Dispersität, d.h. dem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, begründet. Bei kolloidalen Systemen im Nanometerbereich befinden sich somit ähnlich viele Atome oder Moleküle an der Grenzfläche wie auf Kristallgitterplätzen im Inneren. Damit bieten diese Materialien zum einen die Möglichkeit, den Zustand von Materie zu untersuchen, welcher zwischen dem von Festkörpern und isolierten Atomen oder Molekülen liegt, und daraus resultierende Effekte, die durch die räumliche Begrenzung das elektronische Verhalten beeinflussen. Zum anderen können an diesen Materialien auch Problemstellungen erforscht werden, die mit Oberflächen- oder Grenzflächenphänomenen zusammenhängen, da nicht, wie bei makroskopischen Proben, die Grenzfläche im Verhältnis zum Volumen nur einen verschwindend kleinen Teil ausmacht.[11]

1.1.1 Anorganische Halbleiter-Nanopartikel

Bei Halbleitermaterialien spricht man in Zusammenhang mit Nanopartikeln von „*Quantum Wells*“, „*Quantum Wires*“ oder „*Quantum Dots*“. Herkömmliche Methoden zur Darstellung von Halbleiternanopartikeln basieren auf der Fällung von kolloidalen Partikeln aus homogener Lösung durch kontrollierte Freisetzung der Ionen oder deren erzwungener Hydrolyse in Anwesenheit von Stabilisatoren. So erhält man z. B. durch das genaue Einstellen einer Cd^{2+} -Ionen-Konzentration in einer Lösung von Sulfidionen kolloidale CdS-Nanopartikel.[12] Tenside sowie organische und anorganische Polymere werden oft zur Stabilisierung der Nanopartikel eingesetzt.[13-16] Die Größe und Größenverteilung der Teilchen hängen stark von den experimentellen Bedingungen wie Konzentration, Temperatur, Stabilisator und Dispersionsmedium ab. Eine besondere Herausforderung bei der Darstellung solcher Teilchen besteht in der Kontrolle der Größe sowie der Oberflächenbeschaffenheit, da für die meisten Untersuchungen Partikel wünschenswert sind, welche eine einheitliche Größe und eine wohl definierte Oberflächencharakteristik aufweisen. Trotz alledem können bis heute nur wenige nanopartikuläre Halbleitersysteme mit einer sehr engen Größenverteilung und definierter Oberfläche hergestellt werden. Diese Systeme basieren auf CdS und CdSe.[17-21] Im Gegensatz zu makrokristallinen Stoffen treten bei solchen Teilchen Größenquantisierungseffekte auf. Diese Effekte äußern sich darin, daß bei Lichtabsorption die frei bewegliche Ladungsträger in diesen nanometergroßen Partikeln die Teilchenwände „spüren“. Durch die quantenmechanische

Betrachtung eines solchen Effekts als „Teilchen-im-Kasten“-Model wird die Bandlücke um so größer, je kleiner die Teilchen werden. Damit verschieben sich der Beginn der Lichtabsorption und die Lage der Fluoreszenzbanden mit abnehmender Teilchengröße zu kürzeren Wellenlängen.[2] Dies wird an der Farbe der Teilchen augenfällig und durch die Absorptionsspektren von CdS-Nanokristallen unterschiedlicher Größe in Abbildung 1 verdeutlicht.[22]

Auch lassen sich durch die Größenreduktion von 200 auf 20 Å die Bandlücken von CdSe-Nanopartikeln von tief rot (1.7 eV) nach grün (2.4 eV) einstellen.[20]

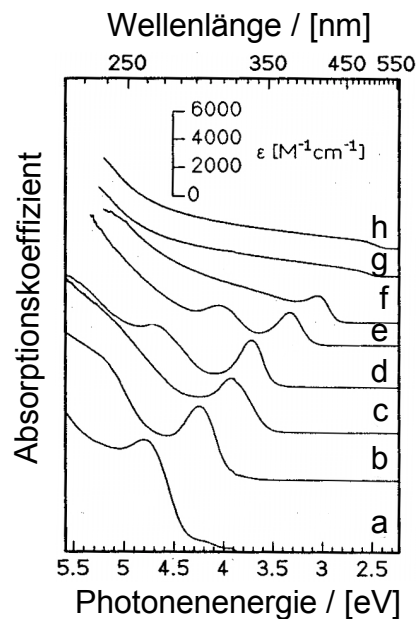


Abbildung 1: Absorptionsspektren von CdS-Nanokristallen unterschiedlicher Größe (a: 0.64 nm, b: 0.72 nm, c: 0.8 nm, d: 0.93 nm, e: 1.16 nm, f: 1.94 nm, g: 2.8 nm, h: 4.8 nm). [22]

Die Anwendung von Halbleiter-Nanokristallen in der Nanotechnologie hängt stark von der Möglichkeit ab, diese Partikel chemisch an bestimmte Stellen anzuknüpfen. So wurden mit naßchemischen Methoden hergestellte kolloidale Partikel mit bifunktionellen Dithiol-Liganden überzogen, die als molekulare Drähte fungierten. Die Platzierung dieser Nanokristalle zwischen Nanoelektroden führte zu Kompositsystemen, an denen Einelektronenbeladungseffekte beobachtet werden konnten.[23, 24] In einem anderen Experiment wurden die Halbleiterpartikel in biologischen System an solche Stellen gebunden, wo die größenabhängige Farbänderung der Nanokristalle für Mehrfarbfluoreszenzabbildungen („Multi Color Fluorescence Imaging“) genutzt wurde.[25]

Dieser Abschnitt hat gezeigt, daß mittels anorganischer Materialien Nanopartikel wohl definierter Größe und Oberflächentopologie hergestellt werden können. Darüber hinaus

zeigen Halbleiternanopartikel aufgrund ihrer elektronischen Struktur größenabhängige Lichtabsorption und Emission, welche für neue Anwendungen genutzt wird.

1.1.2 Dendrimere

Wohl definierte nanoskopische Systeme lassen sich aber nicht nur auf Basis anorganischer Materialien herstellen, sondern auch mit Hilfe organischer Substanzen. Die Nachahmung geordneter, verzweigter Netzwerke auf molekularer Ebene stellte den Anfang der Dendrimerverchemie dar. Unter Dendrimern faßt man dreidimensionale, geordnete, kovalent gebundene, hochverzweigte Makromoleküle zusammen, die ausgehend von kleinen Molekülen („Initiatorkernen“) durch eine sich ständig wiederholende Reaktionsfolge entstehen.[26] Der Aufschwung, den die Dendrimerverchemie in den letzten Jahren erfahren hat, manifestiert sich in einer fast exponentiell steigenden Anzahl von Publikationen auf diesem Gebiet [27] und in der ersten Kommerzialisierung von hyperverzweigten Materialien mit dem Markennamen HYBRANE® durch die Firma DSM sowie in der ersten Konferenz mit dem Namen „1st International Dendrimer Symposium“, die unter einer großen internationalen Beteiligung stattfand.

Die Synthese von Dendrimern, die auch „Starburst“-Polymere oder Kaskadenmoleküle genannt werden, zeichnet sich durch folgende Charakteristika aus:

- Start mit einem Kern K, der N_c reaktive Stellen aufweist.
- Auswahl einer Reaktionsfolge, in welcher jede der N_c reaktiven Stellen mit dem Verzweigungsbaustein reagiert. Dieser Verzweigungsbaustein weist selbst wieder N_b ($N_b > 1$) neue reaktive Stellen auf, wodurch eine Multiplizität eingeführt wird.
- Anwendung einer Schutzgruppentechnik, die sicherstellt, daß das Verzweigungsreagenz zwar mit allen N_c Gruppen von K reagiert, daß aber keine Reaktion an den neuen N_b reaktiven Stellen eintritt.
- Auswahl einer iterativen Reaktionssequenz, in Form der Addition des Verzweigungsbausteins an die Dendrimer D_i der Generation i , die zur Bildung des Dendrimers D_{i+1} der Generation $i + 1$ führt.

Diese Art des Dendrimerwachstums, welche von *Vögtle* [28] und später von *Mülhaupt* [29] und *de Brabander* [30] benutzt wurde, um Polypropylenimin-Dendrimere aufzubauen und mit welcher *Tomalia* [31] die sogenannten „Starburst“-Polyamidoamine (PAMAM) darstellte, wird als divergente Synthese bezeichnet. Die so entstandenen Makromoleküle besitzen im Idealfall wohl definierte Größe und Molekulargewicht, allerdings nimmt die statistische Wahrscheinlichkeit für die komplette Reaktion aller reaktiven Endgruppen mit

wachsender Zahl der Generationen ab, da aufgrund der hohen Verzweigung und der engen räumlichen Packung sterische Probleme auftreten können. Um Dendrimere mit einer definierten Anzahl von funktionellen Gruppen an den Enden der Dendrone zu erhalten, müssen im letzten Schritt des Generationenaufbaus Monomere oder Terminierungsreagenzien eingesetzt werden, welche diese funktionellen Gruppen schon tragen.

Dendrimere können aber auch nach einer konvergenten Syntheseroute hergestellt werden, indem man die Dendrone in Generationen, wie oben schon unter den letzten beiden Punkten der Aufzählung beschrieben, zunächst separat synthetisiert und dann an den Kern anknüpft.[32, 33] Diese Methode hat den Vorteil, daß weniger Wachstumsfehler auftreten, besonders bei der Synthese höherer Generationen, was aber den Nachteil birgt, daß sich große Dendrone nur sehr schwer oder manchmal überhaupt nicht an einen Kern anknüpfen lassen. Weiter eignet sich die konvergente Methode, um Dendrimere mit unterschiedlich funktionalisierter Oberfläche herzustellen.[34] [35] Die divergente Synthese hat den Vorteil, daß man mit ihr besonders große Dendrimere erzeugen kann, da der bei großen Dendronen schwierige Schritt der Verknüpfung mit einem Kern entfällt. Zusammenfassend läßt sich über die beiden Syntheserouten für Dendrimere sagen, daß diese als komplementär in Bezug auf Größe, Reinheit und Funktionalisierbarkeit angesehen werden können.

Die Überschrift dieses Kapitels lautet Nanopartikel, worunter man in der Regel nanoskopische, formstabile Materialien zusammenfaßt. Fast alle literaturbekannten Dendrimere sind aber aus konformativ labilen Einheiten aufgebaut, woraus sich durch Konformationsänderungen aufgrund von äußeren Einflüssen, wie z.B. Lösungsmittel, Substratoberfläche oder Druck, die Gesamtform der Makromoleküle verändert. So konnte für Polyarylether-Dendrimere des *Fréchet*-Typs durch Viskositäts-, [36] NMR- [37] und Fluoreszenzdepolarisations-Messungen [38] die flexible Natur dieser Dendrimere bewiesen werden. An Polypropylenimin-Dendrimeren wurde der flexible Charakter auch mittels Neutronen-Kleinwinkelstreuung gezeigt, da für diesen Dendrimertyp eine homogene Dichte festgestellt wurde.[39] Nach einem Modell auf der Grundlage einer theoretischen Betrachtung von *de Gennes* und *Hervet* sollten Dendrimere im Gegensatz zu linearen Polymeren keine Knäuel ausbilden, sondern im inneren Bereich um den Kern eine geringere Dichte als in den Außenbereichen aufweisen.[40]

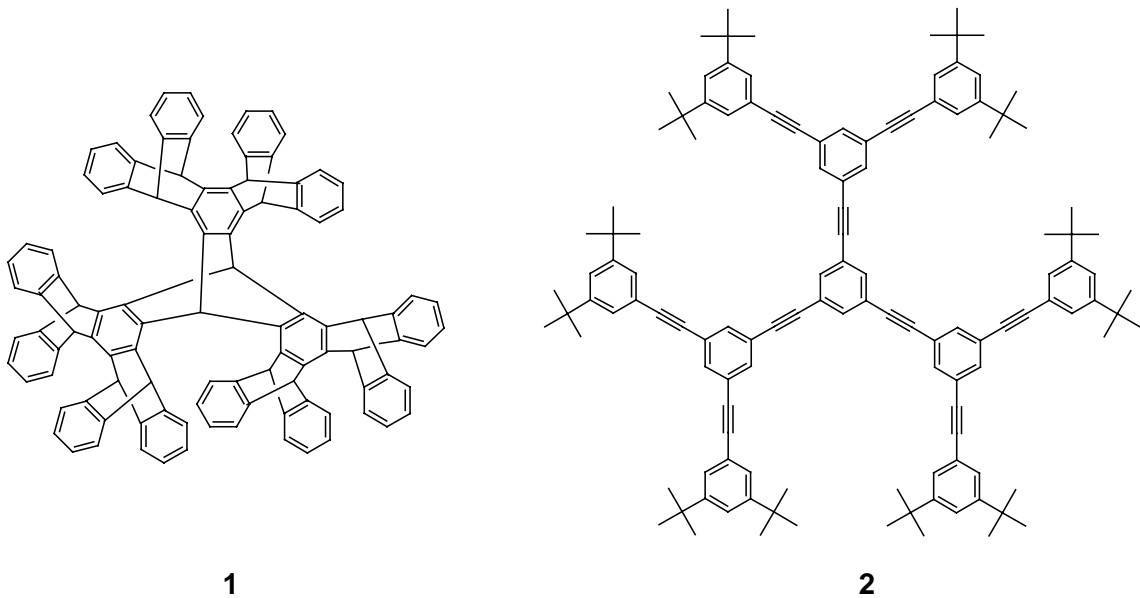
Ein weiterer indirekter Beweis für die große Beweglichkeit von alkyl- und perfluralkylsubstituierten Polyarylether-Dendronen stellt die Selbstorganisation dieser Strukturen zu globulären und columnaren Strukturen dar, was durch steife Strukturbildner nicht möglich wäre.[41-43] All diese Ergebnisse zeigen, daß die meisten Dendrimere nicht

formpersistent sind und als Folge davon sich auch nicht alle funktionellen Gruppen auf der Oberfläche befinden.

Eine Ausnahme bilden die Dendrimertypen, welche im folgenden Kapitel beschrieben werden.

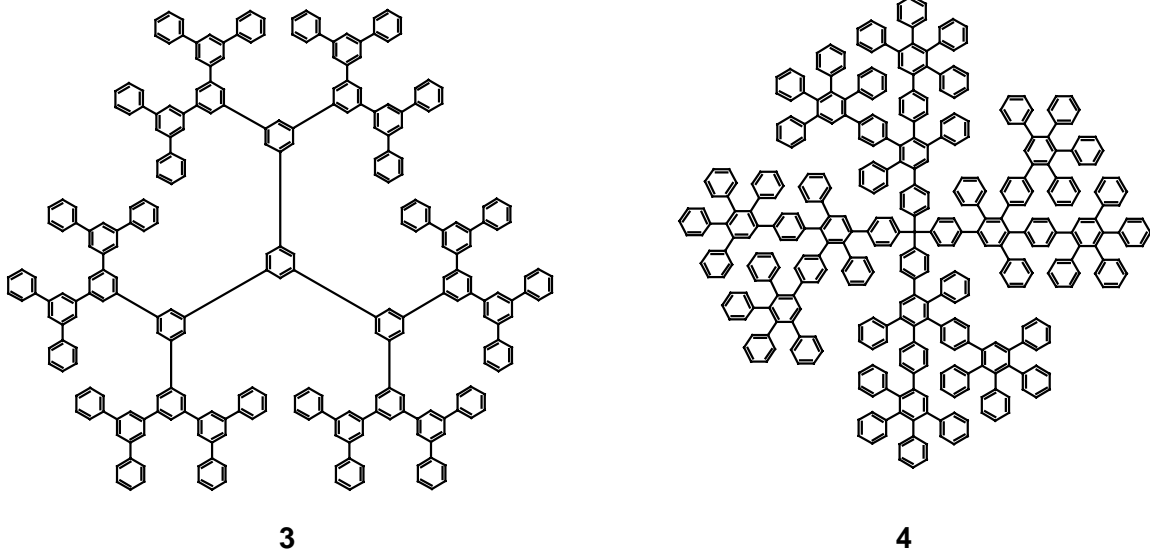
1.1.2.1 Formstabile Dendrimere

Die wenigen in der Literatur bekannten Beispiele für formstabile Dendrimere lassen sich auf zwei Synthesekonzepte reduzieren. Im ersten Ansatz werden steife, dreidimensionale, nanometergroße Dendrimere durch die Verknüpfung von Benzolverzweigungspunkten mittels zwei σ -Bindungen aufgebaut. Diese von *Hart et al.* entwickelten Dendrimere basieren auf ausgedehnten Iptycenen. Struktur **1** gibt das sogenannte „Superiptycen“ wieder. Dieser Dendrimertyp erwies sich als besonders steif und formstabil.[44]



In dem zweiten Ansatz werden Verzweigungspunkte der Dendrimere mit schon in sich steifen Ketten verbrückt, wie in den korrespondierenden konjugierten Polymeren, dem Poly-p-phenylenethinylen und dem Poly-p-phenylen. Aufgrund dieser Gerüststruktur, in welcher nur eine Rotation um die Bindungsachse möglich ist, besteht keine Möglichkeit zur Ausbildung von Konformationsisomeren. In der Literatur sind drei Dendrimertypen mit einem solchen synthetischen Ansatz bekannt. So wurden von *Moore* und Mitarbeitern Kaskadenmoleküle bestehend aus Phenylacetylenbausteinen aufgebaut, wie sie Struktur **2** wiedergibt.[45-47] Die *tert.*-Butylendgruppen dienen zur besseren Solubilisierung. Die Verzweigung an den Benzoleinheiten erfolgt in der 3- und 5-Stellung. Ebenfalls Verzweigungspunkte in den 3- und 5-Positionen der Benzolringe weisen die Polyphenyldendrimere auf, die von *Miller* und *Neenan* eingeführt wurden.[33, 48, 49] Ein Dendrimer der zweiten Generation dieses Typs stellt Formelbild **3** dar, welches aus 46

Benzolringen aufgebaut ist. In der Arbeitsgruppe *Müllen* wurden Polyphenylendendrimere aufgebaut, welche sich im Gegensatz zu obigen Beispielen durch Verzweigungspunkte in 3- und 4-Stellung auszeichnen. Ebenfalls ein Dendrimer dieses Strukturtyps der zweiten Generation mit 64 Benzoleinheiten zeigt das Formelbild **4**. Da in der vorliegenden Arbeit dieser Dendrimerartyp als formstabiler und steifer Träger benutzt wurde, soll im Folgenden auf die Synthese, die dreidimensionale Struktur und die Funktionalisierung dieser Dendrimere näher eingegangen werden.



1.1.2.2 Polyphenylendendrimere

Wie oben bei der allgemeinen Einführung von Dendrimeren schon beschrieben, gibt es für diese Kaskadenmoleküle prinzipiell zwei Aufbauprinzipien, die divergente und die konvergente Syntheseroute. Für den *Müllen*-Dendrimerartyp können beide Synthesewege verfolgt werden. Zuerst soll auf die divergente Synthese eingegangen werden, weil daran der prinzipielle Aufbau dieser Dendrimere besser als an dem konvergenten Weg verdeutlicht werden kann.

Bei der divergenten Dendrimerensynthese geht man von ethinylsubstituierten Aromatenkernen, wie z.B. 3,3',5,5'-Tetraethinylbiphenyl (**5**), aus und unterwirft diese der *Diels-Alder*-Cycloaddition mit geeigneten Tetraphenylcyclopentadienonen. Diese Tetraphenylcyclopentadienone sind so modifiziert, daß sie die Rolle eines Verzweigungsagens spielen und eine Multiplizität induzieren. Einen A_2B -Verzweigungsbaustein stellt das 3,4-Bis-(4-trisopropylsilylethynylphen-1-yl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**6**) dar. Einen A_4B -Baustein bildet das Tetratriisopropylsilylethynylsubstituierte Tetracyclon **7**.

In der [4+2]-Cycloaddition mit dem ethinylsubstituierten aromatischen Kern fungieren diese Verzweigungsbausteine nur als Dien, wobei unter Kohlenmonoxidextrusion jeweils ein neuer Benzolring gebildet wird. Dies lässt sich durch die Silylschutzgruppentechnik

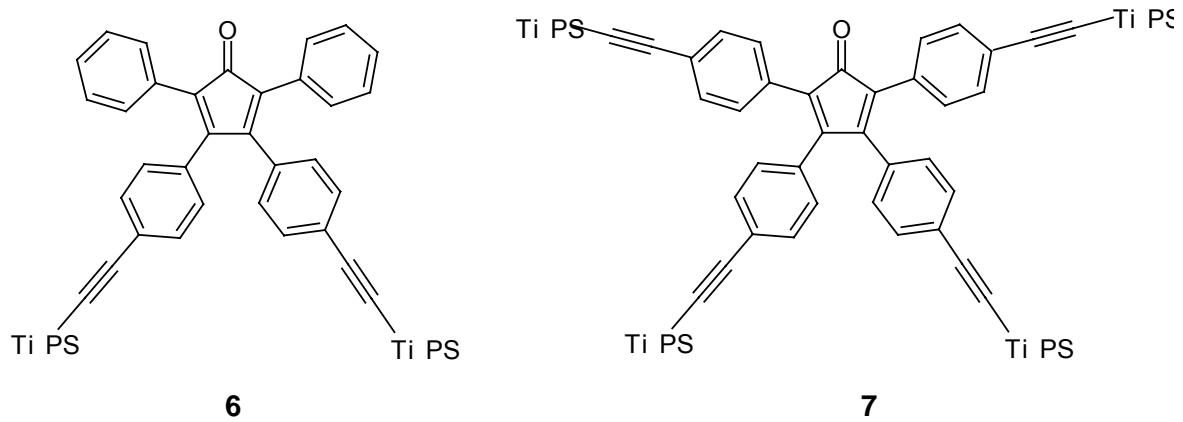


Abbildung 2: A₂B-Verzweigungsbaustein 6 und A₄B-Verzweigungsbaustein 7.

sicherstellen, da die Ethinylgruppen des Verzweigungsbausteins Triisopropylsilylsubstituenten (TiPS) tragen. Durch diese sterisch anspruchsvollen Gruppen wird die Dienophilfunktion der Acetylene blockiert. So wird das Konzept des Dendrimerwachstums deutlich, denn im Zuge der Wachstumsreaktion werden an der Dendrimeroberfläche silylgeschützte Ethinylfunktionen erzeugt, die unkontrolliertes Wachstum verhindern. Die Silylschutzgruppen können aber mit Ammoniumfluoriden quantitativ abgespalten werden, so daß ein polyacetylenfunktionalisiertes Dendrimer entsteht, auf das dann in einer weiteren Wachstumsreaktion der A₂B-Baustein **6** erneut angewendet werden kann. So ist es möglich, Polyphenylendrimere bis hin zur vierten Generation aufzubauen. Ein solches G₄-Polyphenylendrimer weist eine Größe von etwa 6 nm auf. Das Prinzip des Dendrimeraufbaus wird in Abbildung 3 verdeutlicht. Als Initiator Kern wird 3,3',5,5'-Tetraethinylbiphenyl **5** verwendet und von diesem aus durch zweifaches Anwenden der Wachstums- und Desilylierungsreaktion die Synthese bis zum G₂-hexadecaethinyl-Dendrimer gezeigt.[50-52]

Die Polyphenylendendrimere können aber auch, wie oben schon erwähnt, über eine konvergente Syntheseroute aufgebaut werden.[53] Dazu müssen erst Polyphenylencyclopentadienondendrone erzeugt werden, welche dann anschließend an einen mehrfach

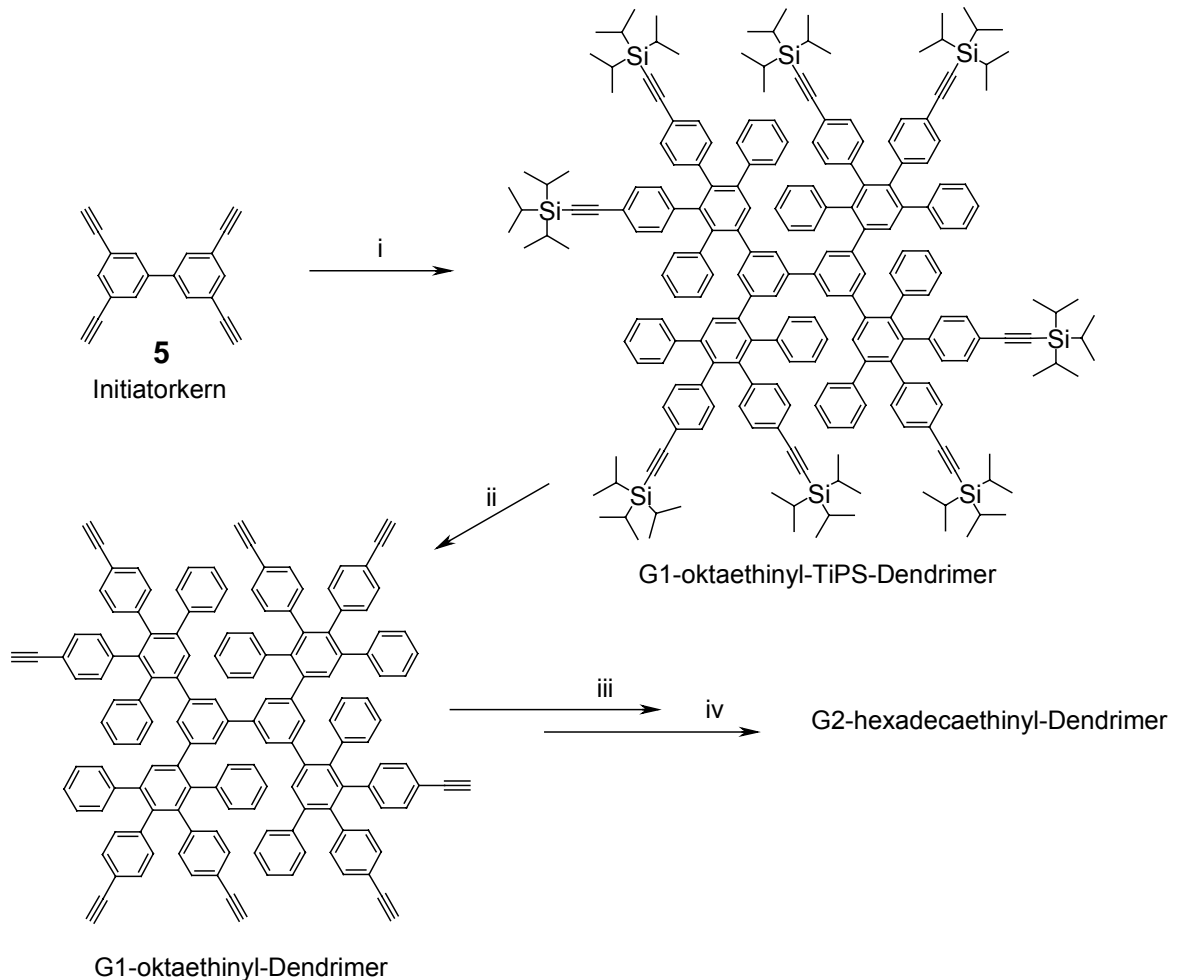


Abbildung 3: Divergente Syntheseroute zum Aufbau von Polyphenylendendrimern; i: A₂B-Baustein 6, *o*-Xylol, 140 °C; ii: Bu₄NF, THF, RT; iii: A₂B-Baustein 6, *o*-Xylol, 140 °C; iv: Bu₄NF, THF, RT.

ethynylfunktionalisierten aromatischen Kern angedockt werden. Die Darstellung des Polyphenylencyclopentadienondendrons besteht aus einer zweistufigen Synthese. In dem ersten Reaktionsschritt wird an 4,4'-Diethynylbenzil **8** eine zweifache *Diels-Alder*-Reaktion mit kommerziell erhältlichem 2,3,4,5-Tetraphenylcyclo-2,4-dienon **9**, das auch als ein Dendron der ersten Generation angesehen werden kann, durchgeführt. So entsteht ein benzilisches Dendron der zweiten Generation **10**. Dieses wird in dem zweiten Reaktionsschritt mit Diphenylaceton in einer zweifachen *Knoevenagel*-Reaktion umgesetzt, so daß das Cyclopentadienon der zweiten Dendrimergeneration **11** entsteht. Durch die *Diels-Alder*-Reaktion dieses G2-Dendronbaustein **11** mit einem polyethinyl-

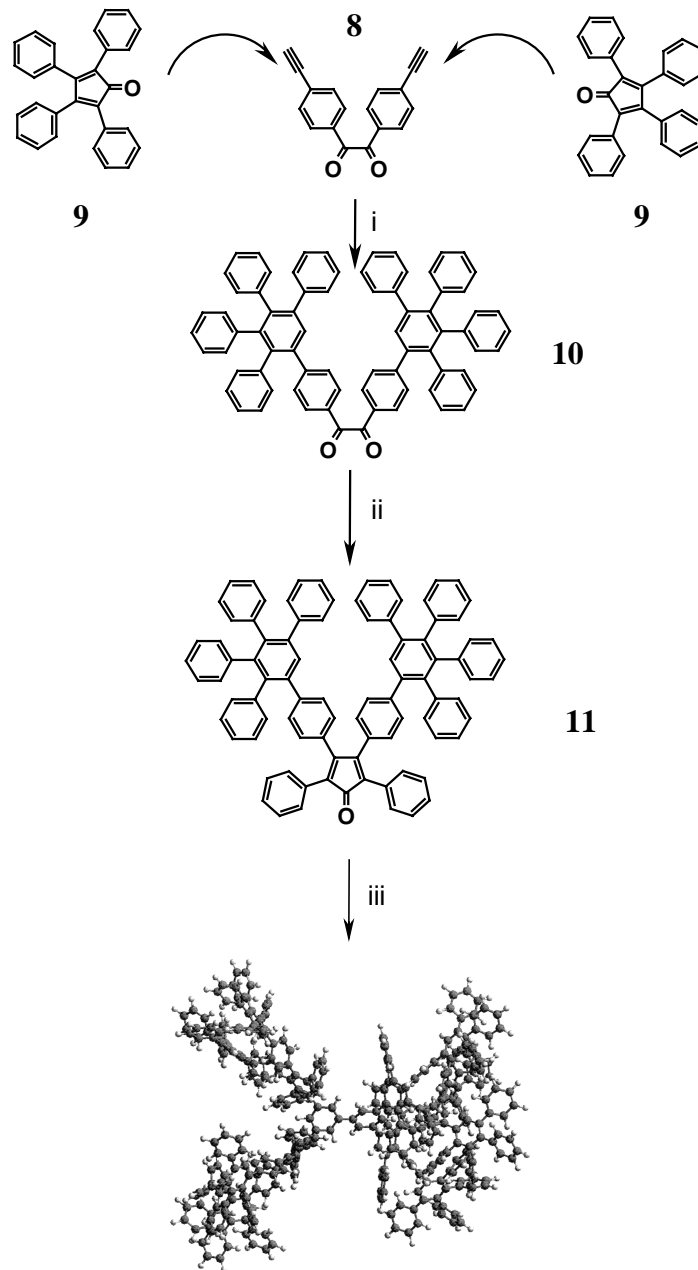


Abbildung 4: Konvergente Syntheseroute zum Aufbau von Polyphenylen-dendrimeren; i: *o*-Xylol, 140 °C; ii: Diphenylacetone, Bu₄NOH, 1,4-Dioxan, 100 °C; iii: 3, 3', 5,5'-Tetraethynylbiphenyl, Diphenylether, 200 °C.

funktionalisierten Kern entstehen G2-Polyphenylen-dendrimere, wie sie auch durch die divergente Synthese erhalten werden.[53]

Zum konvergenten Syntheseansatz muß noch angemerkt werden, daß dieses Konzept nicht auf die Darstellung von Cyclopentadienondendronen höherer Generationen ausgedehnt werden kann. Der Grund dafür liegt in dem Versagen der *Knoevenagel*-Reaktion bei sterisch sehr anspruchsvollen Resten am Benzil, was bei größeren Dendronen der Fall ist.[54] Benzilderivate mit sehr großen Resten liegen in einer *trans*-

Konformation vor, aus welcher die zweifache *Knoevenagel*-Reaktion nicht möglich ist, da diese eine *cis*-Stellung der Substituenten am Diketon erfordert.

Üblicherweise liefern die divergente und konvergente Syntheseroute die selben monodispersen Produkte in etwa der gleichen Ausbeute. Mittels der konvergenten Route können jedoch auf der Oberfläche unterschiedlich funktionalisierte Dendrimere hergestellt werden, wie später noch in diesem Abschnitt gezeigt wird. Dieser Ansatz ist jedoch auf die Darstellung von zwei dendritischen Lagen in einem Reaktionsschritt begrenzt. Hingegen können mit dem divergenten Ansatz Dendrimere bis hin zur vierten Generation aufgebaut werden.

Aufgrund der Steifheit von Poly-*p*-phenylen-Strukturen wird durch die Anordnung von formstabilen Polyphenylendronen um Initiatorkerne mit unterschiedlicher Geometrie die dreidimensionale Struktur dieser Dendrimere beeinflusst. Zu diesem Zweck wurden ethynylfunktionalisierte Kerne mit unterschiedlicher Symmetrie dargestellt, von welchen dann mittels des A₂B-Bausteins **6** die entsprechenden Dendrimere aufgebaut wurden. Dazu wurden das schon erwähnte Biphenyl **5**, Tetraethynylphenylmethane **12**, 1,3,5-Triethynylbenzol **13** und Hexa-(4-ethynylphenyl)benzol **14** dargestellt, welche in Abbildung

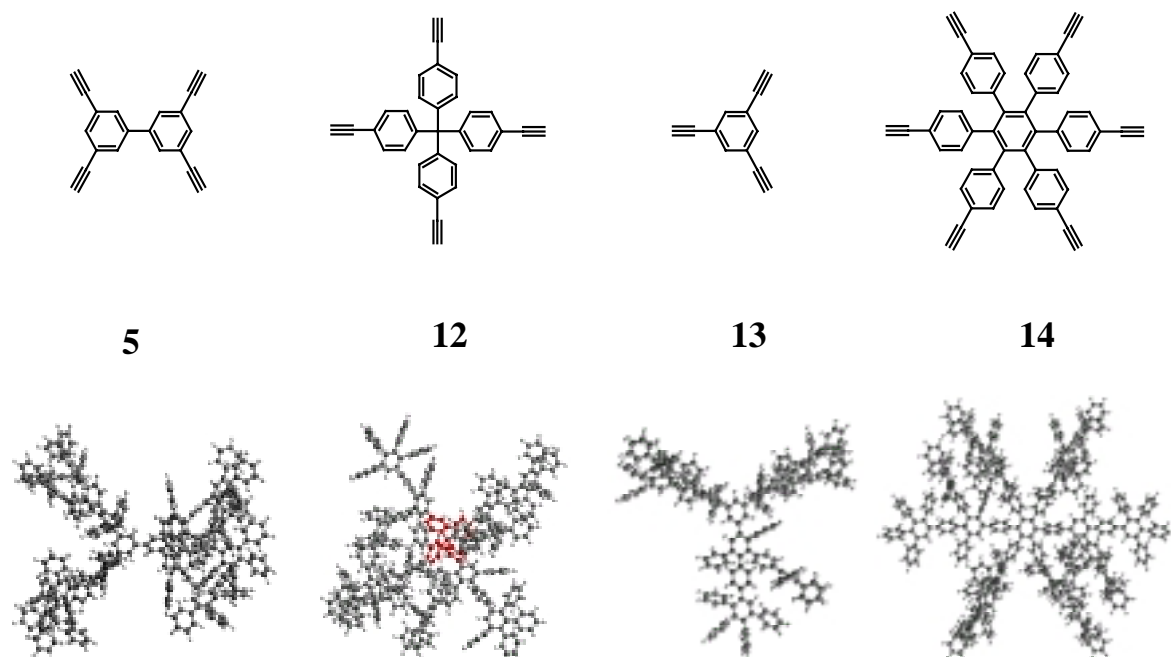


Abbildung 5: Unterschiedliche dreidimensionale Struktur der Polyphenylendrimere durch Variation der Geometrie des Kernbausteins.

5 gezeigt sind. Ebenfalls in dieser Übersicht sind die korrespondierenden G2-Dendrimere in Form einer Molekülsimulation abgebildet. An diesen Modellen wird deutlich, daß das Dendrimer mit dem Biphenyl-Kern **5** aus vier hantelförmigen Polyphenylenarmen aufgebaut ist, die sich paarweise orthogonal gegeneinander verdreht ausrichten. An diesem G2-Dendrimer mit Biphenylkern wurden molekulardynamische Rechnungen

durchgeführt, die weiterhin die Steifheit des Moleküls bestätigen und zeigen, daß sich der Durchmesser des Gesamtmoleküls nur um 5 – 10 % ändert, wenn Rotationen nur um die Ring-Ring-Bindungen erlaubt sind. Neben der intrinsischen Steifheit der Gerüststruktur ist für die Formpersistenz der Molekülstruktur im wesentlichen noch die hohe Packungsdichte an Phenylringen verantwortlich, die eine hohe Korrelation der Rotationsbewegungen im Molekül impliziert.[55] Weitere Hinweise für die Steifheit der Polyphenylendrimere, wie z.B. Neutronenkleinwinkel-Streuexperimente, die in der Arbeitsgruppe von *Prof. Ballauff* durchgeführt werden, sind momentan noch im Gang.[54] Die Dendrimere mit dem tetraedrischen Kern **12** weisen auch eine solche Ausrichtung der Dendrone auf. Die Anwendung des Triethinylbenzols **13** als Kern des Dendrimers führt zu propellerartigen Strukturen. Der sechsfach ethinylsubstituierte Kern **14** dagegen induziert eine pfannkuchenartige Molekülgestalt.[56]

Die dreidimensionale Struktur der Dendrimere läßt sich jedoch nicht nur durch die Auswahl des Kernbausteins verändern, sondern auch durch die Variation des Verzweigungsreagenzes. Diese Möglichkeit der Strukturmanipulation wird in Abbildung 6 deutlich. Wiederum wurde als Kernbaustein der Biphenyl-Kern **5** benutzt, jedoch wurde für

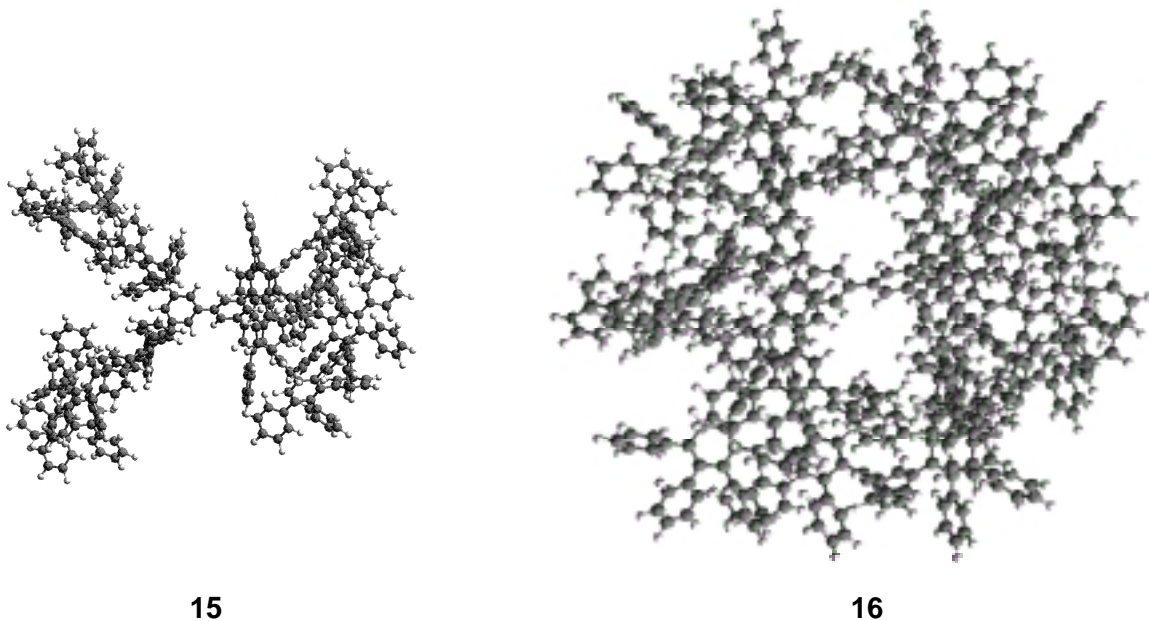


Abbildung 6: Strukturvariation durch Anwendung unterschiedlicher Verzweigungsbausteine: Das G₂-Dendrimere **15 wurde durch den A₂B-Baustein **6** mit dem Biphenylkern **5** erzeugt; Das G₂-Dendrimere **16** basiert auf der Anwendung des A₄B-Baustein **7** und dem Biphenylkern **5**.**

den Aufbau der ersten Generation einmal der A₂B-Baustein **6** und einmal der A₄B-Baustein **7** angewendet. Die zweite dendritische Lage wurde mittels des Terminierungsreagenzes **9**, des käuflichen Tetraphenylcyclopentadienons, aufgebaut. Es

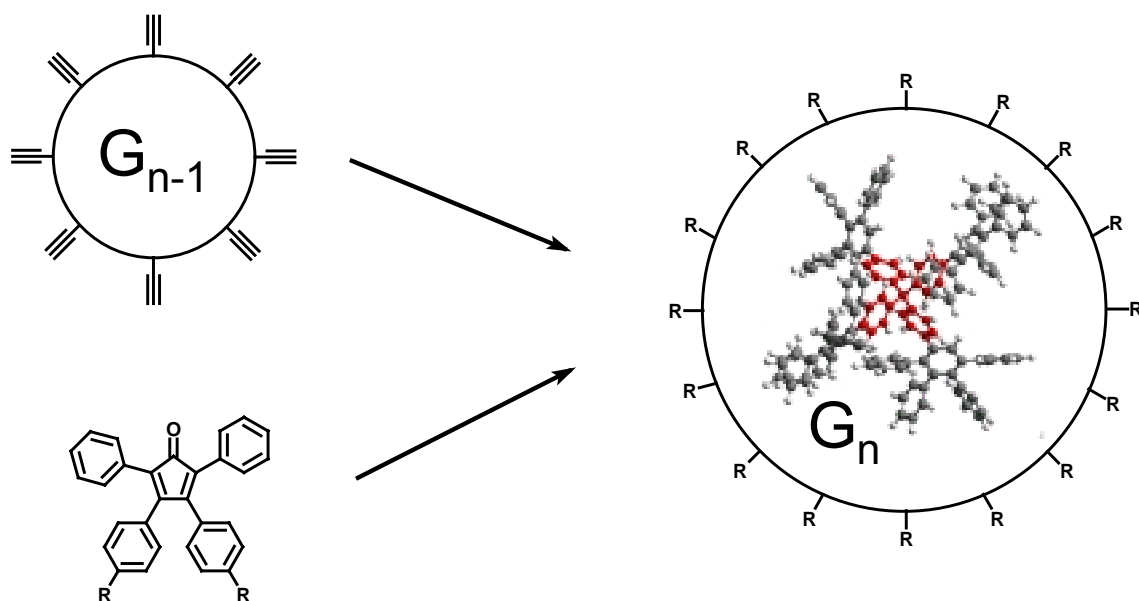
wird deutlich, daß die Einführung der Multiplizität vier auf der Stufe der ersten Generation zu der globulären Struktur **16** in der zweiten Dendrimergeneration führt.^[52] Im Gegensatz dazu steht die offene vierkehlige Molekülgestalt des G2-Dendrimers **15** auf Basis des A₂B-Verzweigungsreagenzes **6**, welche zum Vergleich abgebildet wurde. Die Packungsdichte in Struktur **16** ist so groß, daß der Aufbau von höheren Generationen als der zweiten nicht möglich ist. Auf Struktur **15** hingegen können noch zwei weitere Generationen angefügt werden.

Da oben gezeigt wurde, daß durch den Aufbau dieser Dendrimere formstabile Nanopartikel entstehen, spielt die Dekoration dieser dreidimensionalen Teilchen von variabler Gestalt mit funktionellen Gruppen auf der Oberfläche, besonders im Hinblick auf eine Anwendung, eine wichtige Rolle. Die Platzierung von Funktionalitäten in die peripheren Bereiche des Dendrimers führt zur Multiplikation dieser Gruppen aufgrund des Aufbauprinzips dieser Moleküle. Die funktionellen Gruppen sind ortsdefiniert und somit frei zugänglich, da ein „Zurückfalten“ der Dendrone aufgrund der Steife und Formpersistenz der Gerüststruktur nicht möglich ist.^[51] Bei Dendrimern aufgebaut aus aliphatischen Monomereinheiten ist dies hingegen der Fall, was zur Folge hat, daß die Funktionalitäten über das gesamte Volumen des Moleküls verteilt sind.^[57] So sollte sich durch die Funktionalisierung der Oberfläche der Polyphenylendendrimere die physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie z.B. Polarität, Löslichkeit und Absorptionsverhalten durch die geeignete Wahl funktioneller Gruppen kontrolliert einstellen lassen.

Die Funktionalisierung der Oberfläche von Polyphenylendendrimern kann auf drei verschiedene Arten erfolgen:

- Einführung der funktionellen Gruppen auf der Stufe des Cyclopentadienons, so daß das Cyclopentadienon in der *Diels-Alder*-Reaktion als funktionales Terminierungsreagenz wirkt.
- Durchführung von polymeranalogen Reaktionen am Dendrimer, d.h. nach der ersten Variante eingeführte Gruppen A werden am Dendrimer selbst in eine Funktion B überführt.
- Durch elektrophile aromatische Substitution lassen sich funktionelle Gruppen am unfunktionalisierten Dendrimer einführen.

Durch die ersten beiden Funktionalisierungsmethoden ist die Topologie der funktionellen Gruppen sowie deren Anzahl genau vorherbestimmt. Die Funktionalisierung nach der ersten Variante ist in Abbildung 7 verdeutlicht. Dabei wird mit einem funktionalisierten



R = OMe, Br, CN, NH₂, SMe, SPhenyl, n-Alkyl

Abbildung 7: Einführung von funktionellen Gruppen durch entsprechend funktionalisierte Cyclopentadienone als Terminierungsreagenzien.

Cyclopentadienon als Terminierungsreagenz auf dem polyethinylfunktionalisierten G_{n-1} -Dendrimer die äußere dendritische Lage mit Funktionen erzeugt, wobei das auf der Oberfläche funktionalisierte G_n -Dendrimer entsteht.[58] Die funktionalisierten Cyclopentadienone **19** werden durch eine zweifache *Knoevenagel*-Reaktion eines funktionalisierten Benzils **17** und Diphenylaceton **18** hergestellt, wie in Abbildung 8 gezeigt wird. 4,4'-Dimethoxybenzil **17a** und 4,4'-Dibrombenzil **17b** sowie Diphenylaceton **18** sind käuflich erhältlich, so daß in einem Reaktionsschritt das funktionalisierte Dien hergestellt wird. Auf der Stufe des Dibromtetraphenylcyclopentadienons **19b** kann dann noch eine Umwandlung der Bromfunktionen in eine Cyano- oder eine Aminogruppe erfolgen (vergleiche Abbildung 8), wodurch man die Cyclopentadienone **20** und **21** erhält. Die Konversionen werden durch palladiumkatalysierte *Buchwald*-Reaktion und die kupferkatalysierte *Rosemund-van-Braun*-Reaktionen realisiert. Etwas aufwendiger gestaltet sich die Einführung von Thiomethyl-, Thiophenyl- und n-Alkylgruppen, da diese die Darstellung des entsprechend funktionalisierten Benzils erfordern.

Für die Darstellung des bifunktionellen G2-Dendrimers **30** wird analog verfahren, indem der desymetrisierte Kern **22** und zwei unterschiedlich funktionalisierte G2-Dendrone **27** und **28** eingesetzt werden.

An den obigen Ausführungen erkennt man, daß auf diese Weise prinzipiell jede gewünschte funktionelle Gruppe auf der Stufe des Cyclopentadienons eingeführt werden kann, was aber immer die Synthese des jeweiligen Cyclopentadienons impliziert. Die

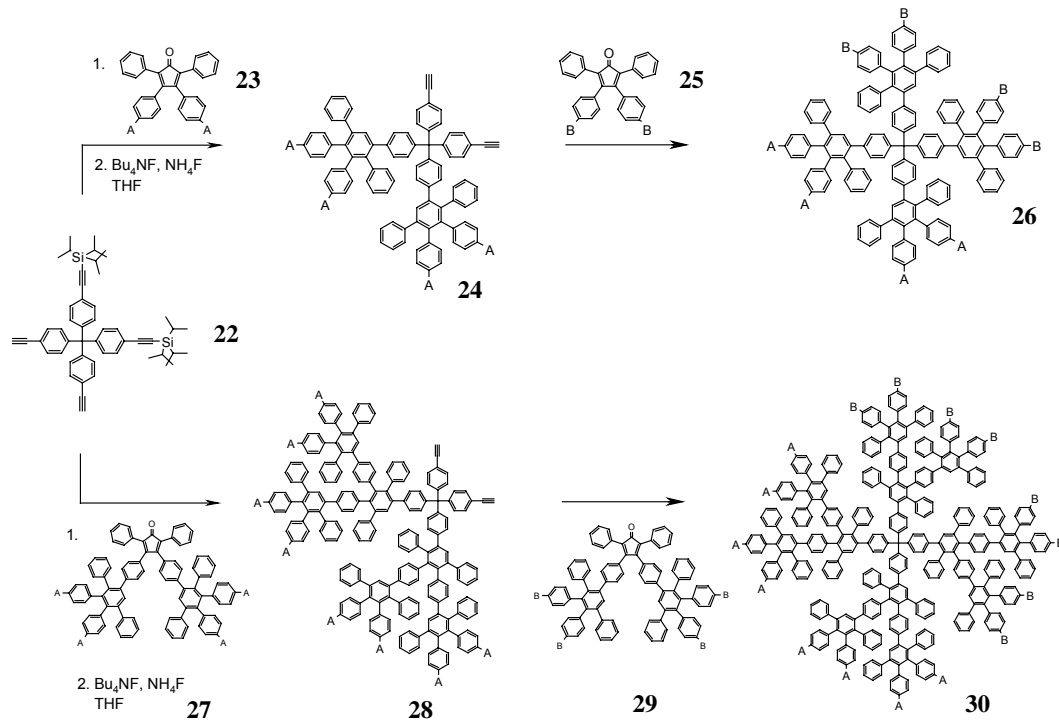


Abbildung 9: Darstellung von Dendrimern mit ortsdefinierten, sich unterscheidenden Funktionen am Beispiel einer 1:1-Funktionalisierung.

einzigste Anforderung, die die funktionellen Gruppen erfüllen müssen, ist ihre Temperaturbeständigkeit, da die *Diels-Alder*-Reaktion bei hohen Temperaturen durchgeführt wird. Gegebenenfalls ist es deshalb notwendig, die funktionellen Gruppen zu schützen.

Durch die polymeranaloge Reaktion am Dendrimer ist der synthetische Aufwand für das Einführen funktioneller Gruppen geringer, da dies nur einen Reaktionsschritt, nämlich die

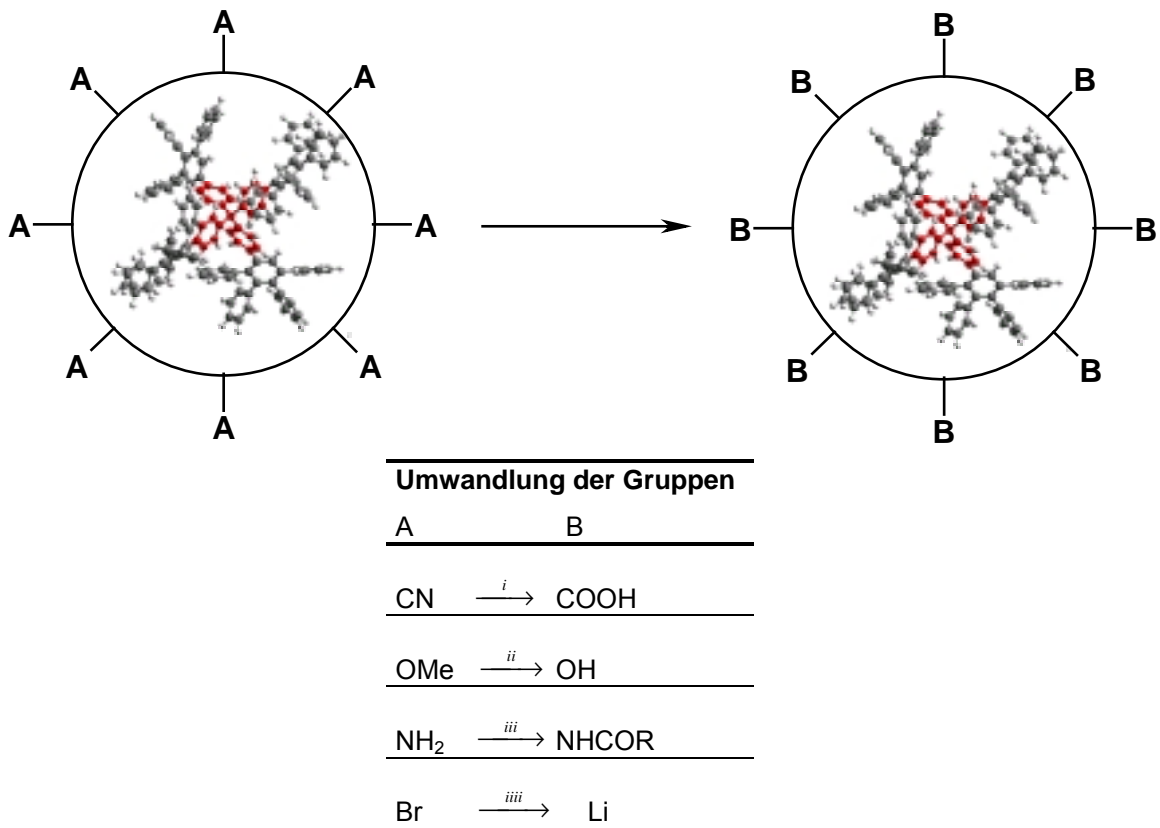


Abbildung 10: Funktionalisierung des Dendrimers durch polymeranaloge Reaktion (i KOH / TEG; ii BBr₃ / DCM, 1d; iii; RCOOH / DCC / DMAP, DCM / DMF 1:3, 3 d; iv n-BuLi / THF).

Umwandlung der Funktion A in die Funktion B, erfordert.^[58] Dieses Vorgehen wird aus Abbildung 10 ersichtlich. Für diese Art der Funktionalisierung muß die Umsetzung vollständig verlaufen, da unvollständig reagierte Spezies oder Nebenprodukte schwer separierbar sind. Mit Hilfe einer quantitativen Reaktion können so Carbonsäure-, Hydroxy-, Amid- und Lithiumgruppen eingeführt werden. Details zu den Reaktionsbedingungen findet man in Abbildung 10.

Bei der dritten Funktionalisierungsvariante wird die ausschließlich aus Benzolringen bestehenden Gerüststruktur durch die elektrophile aromatische Substitution mit funktionellen Gruppen beladen.^[58] Dies wird in Abbildung 10 deutlich. Für diese Funktionalisierungsmethode müssen keine neuen Bausteine dargestellt werden, da die Funktionalisierung am unfunktionalisierten Polyphenylendendrimer durchgeführt wird. Diese Syntheseroute impliziert jedoch eine statistische Verteilung der Funktionen in der

Peripherie des Dendrimers, so daß auf diesem Wege, im Gegensatz zu den anderen beiden Varianten, keine genaue Ortslokalisierung möglich ist. Trotzdem kann die Anzahl der eingeführten Gruppen über das Verhältnis Elektrophil zu Dendrimer gesteuert werden.

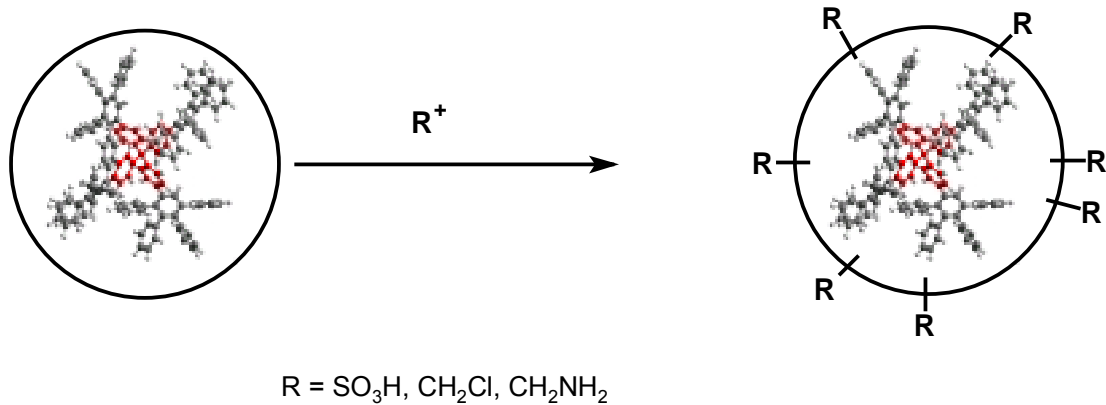


Abbildung 11: Funktionalisierung der Polyphenylendendrimere durch elektrophile aromatische Substitution.

So konnten z.B. in ein G₂-Dendrimer mit Tetraphenylmethankern durch ein geringes Elektrophil/Dendrimer-Verhältnis vier Sulfonsäuregruppen eingeführt werden. Die Verwendung eines großen Überschusses an Elektrophil führte zu einer Beladung mit im Mittel 40 Sulfonsäuregruppen pro Dendrimermolekül.^[54] Neben Sulfonsäuregruppen konnten die Polyphenylendendrimere auf diesem Syntheseweg noch mit Chlormethyl- und Aminomethylgruppen funktionalisiert werden. Diese Art der Funktionalisierung hat den Vorteil, daß sie gegenüber den ersten beiden Varianten synthetisch weniger aufwendig ist, da die Darstellung funktionalisierter Cyclopentadienone entfällt.

Nachdem die unterschiedlichen Funktionalisierungsmöglichkeiten diskutiert wurden, soll nun an einem Beispiel exemplarisch auf den Einsatz dieser funktionalisierten formpersistenter Kaskadenmoleküle als nanoskopische Träger eingegangen werden.

Wie in Abbildung 10 beschrieben wurde, kann durch die zweite Funktionalisierungsvariante ein Polyphenylendendrimer mit 16 Lithiumgruppen auf der Oberfläche hergestellt werden. Durch die elegante Synthesesequenz, die eine Addition von Dimethylfulven und die nachfolgende Reaktion mit Cyclopentadienylzirkoniumtrichlorid beinhaltet, entsteht ein Dendrimer mit einer wohl definierten Anzahl von Zirconocenen auf der Oberfläche. Die Synthese wird in Abbildung 12 ausgehend von dem nach der ersten Funktionalisierungsvariante 16-fach bromierten G₂-Dendrimer mit tetraedrischem Kern dargestellt.

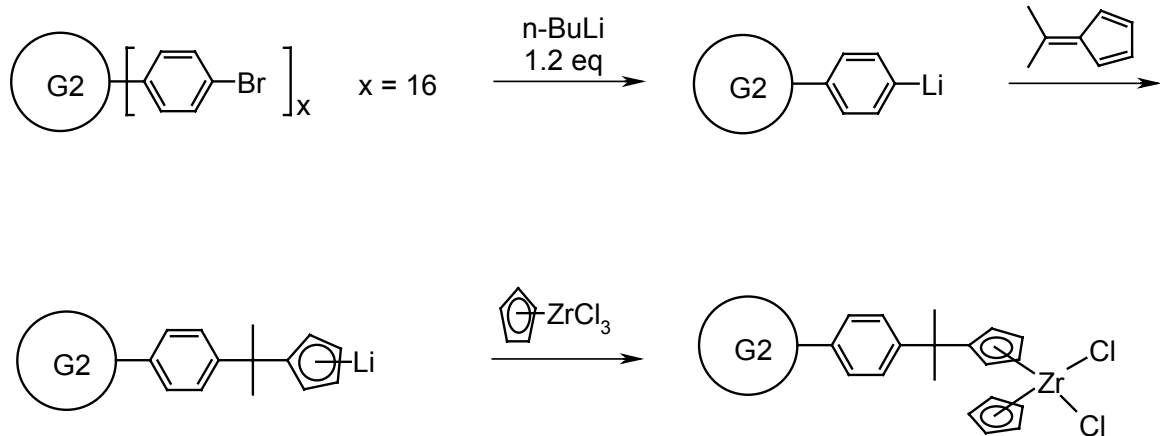


Abbildung 12: Synthese eines Zirconocenkatalysators mit einem G2-Polyphenylendendrimer als Träger.

Nachdem dieser Nano-Metallocenkatalysator mit Methylaluminumoxan (MAO, molares Verhältnis $\text{Al/Zr} = 1000$) aktiviert wurde, wurde dieser zur Polymerisation von Ethylen bei 40 bar und 70 °C eingesetzt. So wurde mit hohen Aktivitäten und Produktivitäten Polyethylen mit einem Molekulargewicht von $2 \cdot 10^6$ g/mol erhalten. Die Dispersität des Polymers ist mit einem Wert von 3.0 vergleichsweise niedrig und weist auf das Vorliegen einer einzigen aktiven Katalysatorspezies während der Polymerisation („*Single-Site-Catalyst*“) hin.^[60] Die Optimierung dieses Katalysatorsystems sowie die Untersuchung des Polymerisationsmechanismus sind momentan Gegenstand laufender Arbeiten. Dieses Beispiel macht deutlich, daß Polyphenylendendrimere prinzipiell sehr gut als Trägermaterialien geeignet sind, sogar bei so aggressiven Spezies, wie MAO.

1.1.3 Emulsions- und Miniemulsionspolymerisate

Öl-in-Wasser-Dispersionen werden in drei verschiedene Kategorien von Emulsionen, welche alle charakteristische Merkmale aufweisen, eingeteilt. Man spricht dabei von Makroemulsionen, Miniemulsionen und Mikroemulsionen. Ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal, neben der Größe der gebildeten Tröpfchen, besteht in der Stabilität dieser Emulsionen. Abbildung 13 beschreibt allgemein den Zusammenhang zwischen der Tröpfchengröße und der Stabilität für die drei Arten von Emulsionen.

Makroemulsionen weisen eine Tröpfchengröße von 1 bis 100 μm bei einer maximalen Stabilität von Minuten auf. Mikroemulsionen dagegen, mit Tröpfchengrößen von 10 bis 100 nm, sind thermodynamisch stabil (d.h. unendlich stabil). Miniemulsionen liegen also zwischen den Makro- und Mikroemulsionen in Bezug auf die Teilchengröße und Stabilität. Sie zeigen Tröpfchen von 50 bis 500 nm und eine Haltbarkeit von Tagen bis hin zu Monaten.

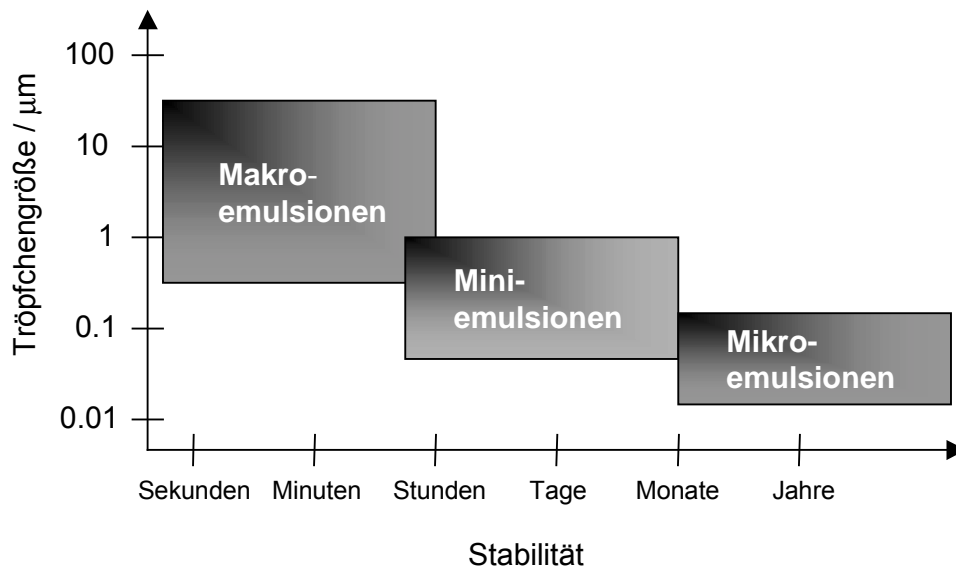


Abbildung 13: Schematische Darstellung der relativen Stabilität als Funktion der Teilchengröße für drei Kategorien von Emulsionen.

Bei der Emulsionspolymerisation werden wasserunlösliche Monomere mit Hilfe eines Emulgators in Wasser unter Zusatz von wasserlöslichen Initiatoren emulgiert. Bei den verwendeten Emulgatoren handelt es sich um amphiphile Moleküle (Detergenzien, „Seifen“), welche im wässrigen Medium Mizellen bilden. Innerhalb dieser Mizellen, welche einen Durchmesser von 4-10 nm aufweisen, lagert sich Monomeres ein. Der Rest des Monomeren liegt in Form von ca. 1000 nm großer Tröpfchen suspendiert vor. Bei Zugabe des Initiators zerfällt dieser in Radikale, die durch das Wasser zu den Mizellen diffundieren. Da sehr viel mehr Mizellen (ca. $10^{18}/\text{ml}$) als Monomertröpfchen (ca. $10^{10}/\text{ml}$) vorhanden sind und damit die Gesamtoberfläche der Mizellen sehr stark überwiegt, findet praktisch nur in diesen die Polymerisation statt. Da aber in einer Mizelle nur etwa 100 Monomermoleküle stabilisiert werden können, müsste die Polymerisation nach deren Verbrauch zum Stillstand kommen. Jedoch wird durch Diffusion aus den Monomertröpfchen dauernd Monomeres nachgeliefert, so daß sich schließlich aus den Mizellen Latexteilchen von 50-5000 nm Durchmesser bilden.[61] Das Schema der Emulsionspolymerisation ist in Abbildung 14 mit allen dabei auftretenden Spezies dargestellt.

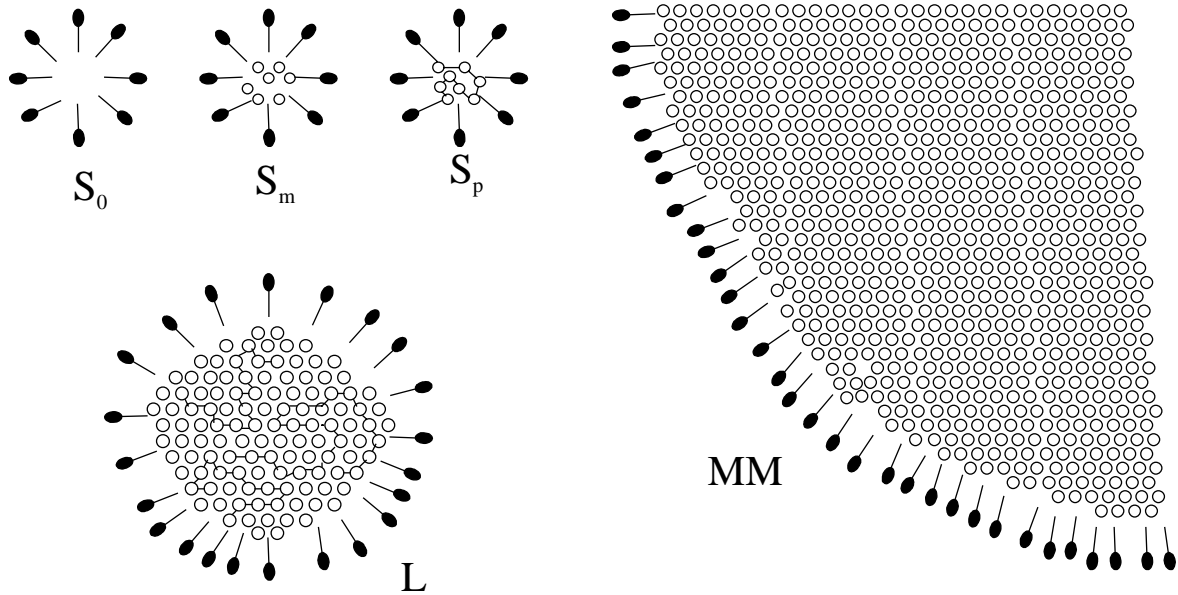


Abbildung 14: Schema der Emulsionspolymerisation mit leeren Seifenmizellen (S_0), monomergefüllten Seifenzellen (S_m), Seifenzellen mit wachsenden Polymerketten (S_p), Monomertröpfchen (MM) und Latexteilchen (L) mit Monomeren und wachsenden Polymerketten.

Die Emulsionspolymerisation zeigt gegenüber anderen Polymerisationsverfahren eine Reihe von Vorteilen, wie leichte Abführung der Polymerisationswärme, hohe Polymerisationsgeschwindigkeiten durch Redoxinitiatoren und ein Anfallen des Polymeren in einem schon „zerkleinerten“ Zustand.

Die Emulgatorreste sind jedoch nur sehr schwierig aus dem Polymeren zu entfernen. Dies kann sich einerseits zwar nachteilig auf die Produkteigenschaften für die herkömmlichen Anwendungen als Anstriche, Klebstoffe und Beschichtungen auswirken, andererseits bieten die Emulgatoren, welche sich, wie in Abbildung 14 deutlich zu erkennen, auf der Oberfläche befinden, die Möglichkeit der Funktionalisierung dieser nanoskopischen Partikel.

Solche Partikel finden weitverbreitet Anwendungen als heterogene Trägermaterialien für Katalysatoren und für die Festphasensynthese. Als Beispiele seien hier die Verwendung von Sulfonsäureharzen als Katalysatoren für die Herstellung von Bisphenol A und Isopropylalkohol genannt [62] sowie die Festphasensynthese von Peptiden.[63] In den letzten Jahren haben solche Träger mit der Einführung von kombinatorischen Festphasensynthesemethoden noch an Bedeutung gewonnen.[64, 65] Diese Verfahren werden in der pharmazeutischen Industrie für eine schnelle Synthese und Identifikation von potentiellen Leitstrukturen von Wirkstoffen eingesetzt.

Die Tröpfchen der Miniemulsionen werden in der Regel durch eine Kombination von einem ionischen Detergenz z.B. Natriumlaurylsulfat und einem Hilfsdetergenz stabilisiert. Das Letztere besteht meistens aus einem langkettigen Alkan (z.B. Hexadekan) oder einem langkettigen Alkohol (z.B. Hexadekanol).

Dieses System, bestehend aus Monomer, Wasser, Detergenz und Hilfsdetergenz, muß dann noch hohen Scherkräften und Ultraschall ausgesetzt werden, um die typische Tröpfchengröße einzustellen. Bei Zusatz von einem Initiator, wie z.B. Natriumpersulfat, setzt dann die Polymerisation ein.[66]

Charakteristisch für solche Miniemulsionspolymerisate ist, daß die resultierenden Latexpartikel die selbe Größe aufweisen, wie die ursprünglichen Monomertröpfchen, worin sich diese Technik von der Emulsionspolymerisation unterscheidet. Die Miniemulsions-Polymerisations-Technik bietet einige Vorteile gegenüber der oben beschriebenen Emulsionspolymerisation im Bezug auf die Copolymerisation von Monomeren unterschiedlicher Polarität, der Stabilität der resultierenden Latexpartikel und der Inkorporierung von hydrophoben Materialien.

Die Inkorporierung bzw. Ummantelung von Pigmenten spielt eine große Rolle bei Farbmitteln und Überzügen. So wurden mittels der Miniemulsions-Technik verschiedene wasserunlösliche anorganische Pigmente wie SiO_2 , TiO_2 und Fe_2O_3 im Inneren der Latexpartikel plaziert. Für die Verbesserung von Druckprozessen gelang es auch, Carbon-Black, als schwarzes Pigment, in Miniemulsionspartikel der Größe von 50 bis 160 nm zu inkorporieren.[67, 68]

1.2 Rylenefarbstoffe und Rylenepigmente

Unter Rylenefarbstoffen faßt man alle Farbstoffe zusammen, deren chromogenes System aus in der *peri*-Position verknüpften Naphthalineinheiten aufgebaut ist. Betrachtet man dieses chromogene System unter dem Gesichtspunkt eines Polymeren, so handelt es sich dabei um das sogenannte Poly(*peri*-naphthylen) **36** (PPN). Der wichtigste Vertreter dieser Farbstoffklasse, welcher auch gleichzeitig das niedrigste Homologe der PPN-Serie darstellt, ist das Perylen **35**. Die Nomenklatur für diesen Vertreter wird in Struktur **35** erläutert.

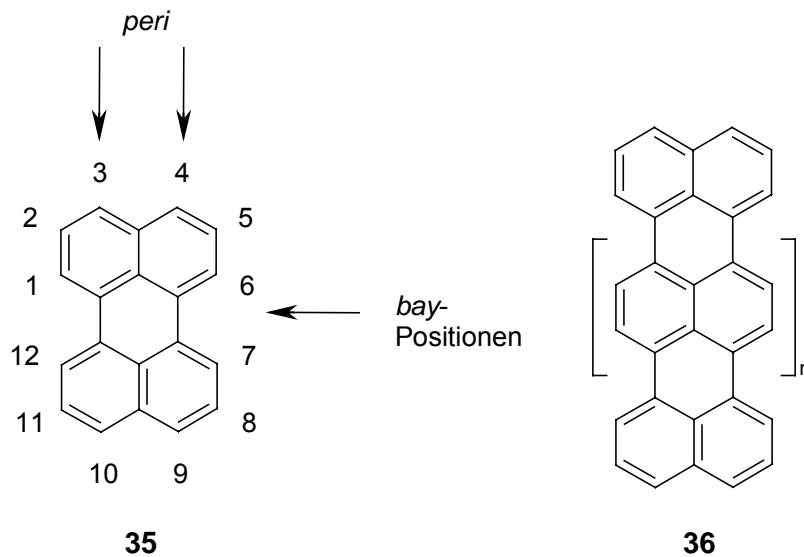
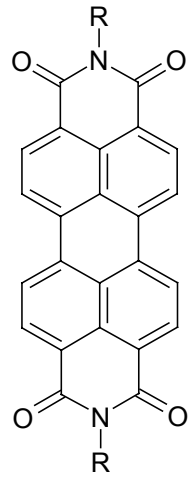


Abbildung 15: Verdeutlichung der Nomenklatur des Perylens 35 und die allgemeine Struktur von Poly(*peri*-naphthylen) 36.

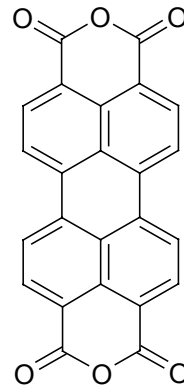
Im folgenden soll nun auf Perylenpigmente und Perylenfarbstoffe als klassische Farbmittel sowie als funktionelle Farbstoffe eingegangen werden. Im Anschluß werden die höheren Homologen dieser Farbstoffklasse vorgestellt.

1.2.1 Perylenpigmente und Perylenfarbstoffe

Fast alle Perylenpigmente, welche in ihrem Anwendungsmedium unlöslich sind, stellen N,N'-substituierte Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimide dar, wie sie die allgemeine Formel **37** zeigt. Eine Ausnahme stellt Pigment Red 224 dar, dem die Dianhydridform **38** der Perylentetracarbonsäure selbst zugrunde liegt.



37



38

Die Farbpalette der Perylenpigmente reicht von Orange über Rot nach Schwarz. Oft führen nur geringe Unterschiede in der Struktur der Substituenten, wie etwa eine zusätzliche Methylgruppe, zu großen Farbunterschieden, wie in Tabelle 1 verdeutlicht wird. Diese großen Farbunterschiede in Zusammenhang mit einem nur geringfügig abweichenden Molekülbau lassen sich nur durch die Wirkung der jeweiligen Kristallstruktur auf die Lichtabsorption erklären. Dies wird als Kristallochromie bezeichnet.[69, 70]

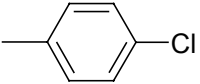
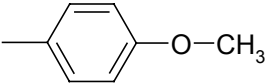
Tabelle 1: Molekülstruktur von roten und schwarzen Perylenpigmenten.

Molekülstruktur Formel 37	Farbton als Pigment
R =	
	rot
	schwarz
	rot
	schwarz

Nach ihrer Entdeckung im Jahre 1913 [71] wurden die Perylentetracarbonsäurederivate zuerst als Küpenfarbstoffe eingesetzt. In Tabelle 2 sind das N,N'-Dimethylperylene-

tetracarbonsäurediimid sowie zwei N,N'-Diaryldiimide dargestellt, welche eine hohe Affinität zu Baumwollfasern aufweisen.[72, 73]

Tabelle 2: Molekülstruktur von Perylenküpenfarbstoffen.

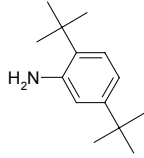
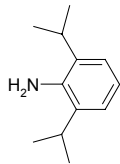
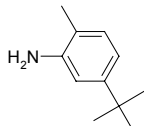
Molekülstruktur Formel 37 R =	Industrielle Bezeichnung
—CH ₃	Indanthren Rot 2 G
	Algol Scharlach B
	Indanthren Scharlach R

Weiterhin finden die Diimide der Struktur **37** Anwendung als Lacke, Dispersionsfarben und bei der Einfärbung von Kunststoffen. Polymere, die sich besonders gut mit Perylenpigmenten färben lassen, sind Vinylpolymere, Polyethylen und Mischpolymerisate.[74]

Der Grund für das weite Einsatzgebiet von Perylenpigmenten liegt an den herausragenden Eigenschaften dieser Pigmentklasse. Sie zeichnen sich durch Lösungsmittelbeständigkeit, gute bis sehr gute Migrationsstabilitäten in Kunststoffen, hohe Chemikalienbeständigkeit und exzellente thermische Stabilität aus.[75] Daneben zeigen sie eine hohe Deckkraft und hohe Licht- und Wetterechtheiten.[76]

Im Gegensatz zu den in ihrem Anwendungsmedium unlöslichen Perylenpigmenten lassen sich durch Einführung geeigneter Substituenten auch in organischen Medien lösliche Farbstoffe herstellen. Hierzu dienen einerseits sterisch anspruchsvolle Alkylaniline, die in die Imidstruktur eingeführt werden. Einige dieser sterisch anspruchsvollen Alkylarylaniline sind in Tabelle 3 zusammengefasst.[77, 78]

Tabelle 3: Struktur und Bezeichnung von sterisch anspruchsvollen Alkylarylaminen in Perylendiimidfarbstoffen der Struktur 37.

Molekülstruktur der Alkylarylamine	Bezeichnung der Alkylarylamine
	2,5-Di- <i>tert.</i> -butylanilin
	2,6-Di- <i>iso</i> -propylanilin
	2-Methyl-5- <i>tert.</i> -butyl-anilin

Andererseits können die *bay*-Positionen des Perylenkörpers durch raumerfüllende Phenoxygruppen substituiert, was auch zu einer Steigerung der Löslichkeit führt.[79, 80] Die *bay*-Regionen des Perylenkörpers lassen sich selektiv halogenieren.[81] Die Einführung der Phenoxysubstituenten erfolgt dann durch nukleophile Substitution der Halogenatome. Als Ergebnis erhält man Farbkörper, die nicht in der kristallinen Pigmentform, sondern als echte Lösung in molekulardispenser Form vorliegen.

Diese Perylenfarbstoffe zeichnen sich durch ihre brilliansten orangen und roten Farbtöne und eine intensive Fluoreszenz mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von bis zu 99 % aus. Außerdem weisen die Perylendiimide wie die Pigmentanalogen eine hohe thermische, chemische und photochemische Stabilität auf.[82, 83] Deswegen werden Fluoreszenzfarbstoffe auf Perylenbasis als „selbstleuchtende“ Signalfarben in Druckfarben, Lacken und polymeren Materialien eingesetzt.

Neben diesen klassischen Anwendungen gewinnen Perylenfarbstoffe auch als funktionelle Farbstoffe zunehmend an Bedeutung. Als funktionelle Farbstoffe definiert man chromophore Systeme, deren Zweck nicht die Einfärbung von Materialien darstellt, sondern welche durch ihre besonderen physikalischen Eigenschaften Anwendung finden.[84]

Auf dem Gebiet der funktionellen Farbstoffe finden Perylencarboximide ein breites Anwendungsspektrum. Sie werden als Markierungsgruppe in hochempfindlichen analytischen Nachweisverfahren [85, 86] als Fluoreszenzimmuntests [87], als Laser-

farbstoffe [88, 89], als photoleitfähige Materialien [90-92] und als lichtemittierende Dioden (LEDs) eingesetzt.[93-95]

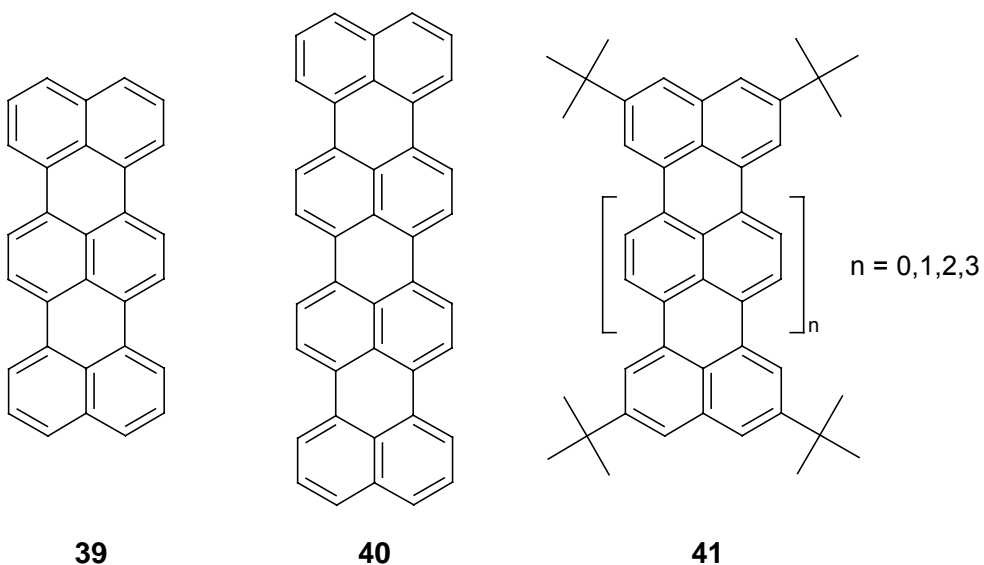
Ein weiteres Einsatzgebiet für Perylen-carboximide stellen Beschichtungen für Gewächshausfolien dar, welche einen Teil des spektralen Lichts, den Pflanzen für ihr Wachstum nicht nutzen können, genau in den für Pflanzen verwertbaren Spektralanteil transformieren. Die Verwendung von Fluoreszenzfolien führte bei bestimmten Nutzpflanzen zu einem Erntezuwachs von 10 - 15%.[96]

Bei der Entwicklung von alternativen Energiequellen werden Perylen-carboximide zum Einfärben von Fluoreszenzsolarkollektoren benutzt, welche als Lichtsammelsysteme einer Solarzelle "vorgeschaltet" werden und zu Lichtkonzentrationsfaktoren von bis zu 200 führen.[97, 98]

Eine völlig neue potentielle Anwendung von Perylenchromophoren als funktionelle Farbstoffe besteht in der Laserbeschriftung von Kunststoffen. Dabei wird eine Polymermatrix mit einem thermotropen Perylenderivat eingefärbt und mittels des thermischen Stimulus eines Nah-Infrarot-Laserstrahls irreversibel beschriftet.[99]

1.2.2 Höhere Rylensfarbstoffe

Die nächst höheren Homologen der PPN-Serie, nämlich das Terrylen **39** und das Quaterrylen **40**, wurden erstmals von Clar beschrieben.[100] Über mehrstufige Synthesen konnten auch monodisperse vierfach tert.-butylsubstituierte Rylene **41** bis zum Pentarylen ($n = 3$) aufgebaut werden.[101, 102]



Da die photochemische Stabilität der Rylene durch Einführung von Imidgruppen in die *peri*-Positionen stark zunimmt, wurden, auch in Anbetracht einer Anwendung der höheren Rylene als Farbstoffe, Rylenkörper mit Carboximidstrukturen dargestellt. Exemplarisch hierfür wird die Synthese von Quaterrylentetracarbonsäurediimid **44**, nach *H. Quante* angeführt (Abbildung 16).[103, 104] Dieses wird durch Homokupplung nach *Yamamoto* von Bromperylendicarboximiden **42** und anschließende oxidative Zyklisierung gewonnen. Die Darstellung der gegenüber den Perylendiimiden nur um eine Naphthalineinheit

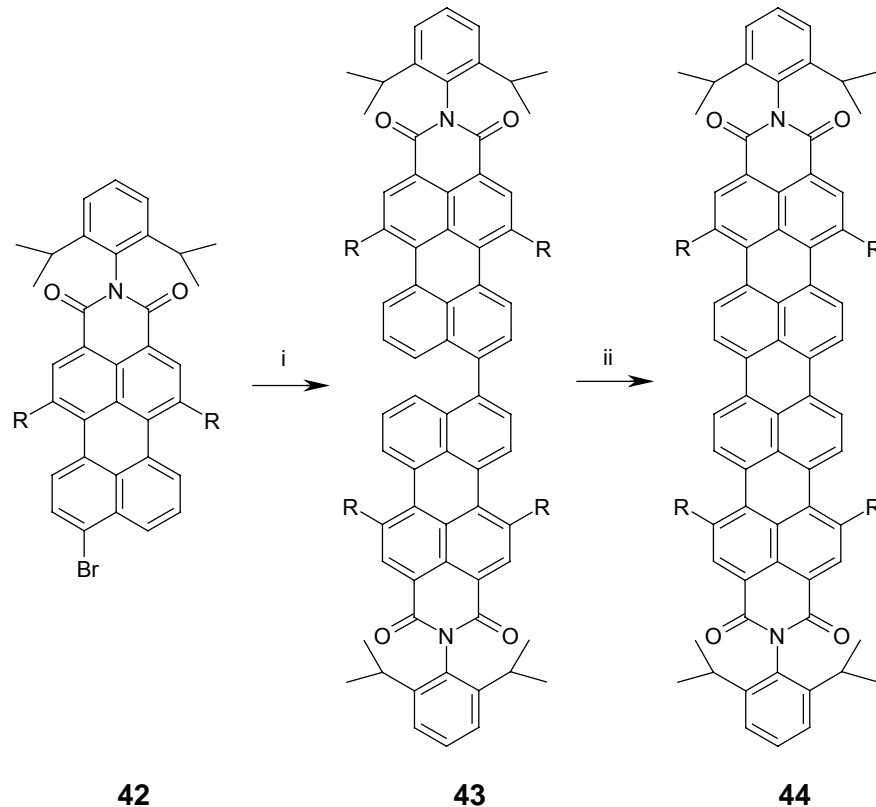


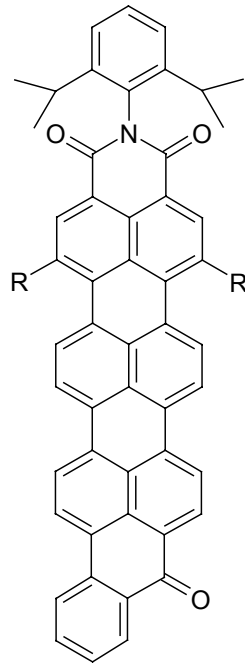
Abbildung 16: Darstellung von Tetracarbonsäurequaterrylendiimid (R = H, *tert*-Butylphenoxy); i: Ni(COD)₂, COD, Bipyridin, DMF, 65 °C; ii: Glucose, KOH, Ethanol, 120 °C.

erweiterten Systeme, der sogenannten Terrylenimide, gelang durch die Synthese des Benzoylterrylenimids **45** nach *F. Holtrup* [105] und des Terrylendiimids **46** nach *G. Müller*. [106, 107]

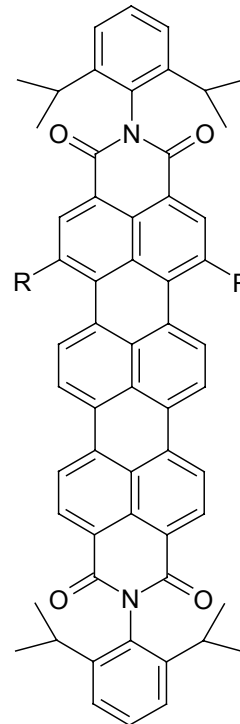
Bei den Absorptionsspektren der oben vorgestellten Rylenimide kommt es durch die Erweiterung des π -Elektronensystems um eine Naphthalineinheit zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima von etwa 120 nm, und die Extinktionskoeffizienten steigen fast linear an. Die Terrylenimide **45** und **46** zeigen Absorptionsmaxima zwischen 640 und 695 nm, erscheinen also blau und weisen zusätzlich starke Fluoreszenz im NIR-Bereich auf, weshalb man sie auch als NIR-Fluoreszenzfarbstoffe bezeichnet. Das Quaterrylendiimid **44**, welches gegenüber dem Perylendiimid **37** um zwei

Naphthalineinheiten erweitert wurde und dessen langwelligste Absorptionsbande bei 790 nm im UV/Vis-Spektrum auftritt, stellt einen neuen NIR-Farbstoff dar.

Die vorgestellten höheren Rylenimide weisen genau wie die Perylenimide alle hohe



45



46

R = H, *tert.*-Butylphenoxy

thermische, chemische und photochemische Stabilitäten auf. Erwähnenswert an dieser Stelle ist die außerordentliche Photostabilität des Quaterrylendiimids, welches bei achtjähriger Bewitterung in Arizona eingebettet in einer PMMA-Matrix einen Verlust der Absorption von nur 3 % erfährt.[108] Damit treten die höheren Rylenimide in Konkurrenz zu den bisher bekannten, langwellig absorbierenden Farbstoffen, von welchen bisher nur wenige literaturbekannt sind.[84, 109] Zu diesen sogenannten NIR-Farbstoffen zählen im wesentlichen Vertreter der Phthalo- und Naphthalocyanine, der Polymethinfarbstoffe, der Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe und der Chinonfarbstoffe, welche den Rylenimiden, besonders im Bezug auf die Stabilitäten, in vielen Fällen unterlegen sind.[110] Da NIR-Farbstoffe ein breites Anwendungsspektrum in Bereichen, wie der optischen Datenspeicherung [111], der Entwicklung thermisch angesteuerter Bildschirme [112, 113], der Elektrographie [114] (Laser Drucker), der optischen Filter [115] und der Infrarotphotographie [116] finden, sind neue Chromophore mit besseren Eigenschaften, wie z.B. die Terrylen- und Quaterrylenimide, von großem Interesse.

Einen Bereich, in welchem Perylen- und Terrylderivate bereits ein breites Anwendungsgebiet gefunden haben, ist die Einzelmolekülspektroskopie („*Single-Molecule-Spectroscopy*“, SMS). Die effiziente Erfassung bzw. Sammlung und Detektion von Fluoreszenz gepaart mit der Minimierung von Untergrundstrahlung, herrührend von Verunreinigungen und Ramanstreuung, ermöglicht heutzutage mittels routinemäßiger optischer Mikroskopie die Untersuchung von einzelnen Molekülen in kondensierter Materie. Diese Methode eignet sich daher bestens zum Entschlüsseln von Ensemblemittelwerten, der Beobachtung von optischen Effekten und der direkten Messung von stochastischen Fluktuationen. Experimente bei kryostatischen Temperaturen öffnen dabei neue Wege in der Molekülspektroskopie, der Quantenoptik und für die Festkörperdynamik. Bei SMS-Untersuchungen bei Raumtemperatur haben sich verschiedene Techniken, wie unter anderem die Einzelmolekülabbildung, die Polarisationsmikroskopie und die Messung von Lebensdauern etabliert. Alle diese Techniken werden heutzutage in großem Maße, besonders im Bezug auf biologische Fragestellungen, angewendet.[117]

Eine Weiterentwicklung dieser Methode und die Anwendung von SMS in anderen Bereichen, so z.B. bei der Visualisierung von chemischen Reaktionen oder Konformationsänderungen in Molekülen, geht immer auch einher mit der Entwicklung für diese Technik geeigneter und besserer Chromophore.

Für die hochauflösende SMS bei sehr tiefen Temperaturen sowie für die SMS bei Raumtemperatur müssen die Chromophore einigen speziellen Anforderungen genügen. Dafür eignen sich besonders steife konjugierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. das Pentacen, das 2,3,8,9 Dibenzanthanthren und vor allem die Rylene, wie das Perylen **35**, Terrylen **39**, Tetra-*tert.*-butylterrylen **41** (für $n = 1$) und das Terrylendiimid **46**. Diese Emitter weisen eine hohe Singulett-Singulett-Absorption auf, zeigen exzellente Emissionseigenschaften und geringe Triplettlebensdauern. Eine weitere Eigenschaft, die diesen Systemen zu eigen ist, stellt die schwache Franck-Condon-Verzerrung („*Distortion*“) dar, die einen ausgeprägten elektronischen (0-0)-Übergang garantiert.[118]

Für die SMS ist weiterhin von Bedeutung, daß das Paar Fluorophor/Matrix keine photochemischen Reaktionen eingeht. Auch diese Anforderung ist für oben genannte Moleküle insbesondere für die chemisch und photochemisch sehr stabilen Rylenfarbstoffe erfüllt. So entwickelten sich die Rylenfarbstoffe zu Schlüsselchromophoren für die SMS.

Nachfolgend sollen einige Beispiele genannt werden, wobei Rylenfarbstoffe in der SMS eingesetzt wurden:

- Zum Studium von Wirt/Gast-Wechselwirkungen wurde Perylen **35** und Terrylen **39** in Polyethylen eingesetzt.[119, 120]
- Die Demonstration des dynamischen Stark-Effekts gelang an einzelnen Terrylen-molekülen **39**, welche in eine p-Terphenyl-Matrix eingebettet waren.[121]
- Das Terrylendiimid **46** erwies sich als ein sehr geeigneter Kandidat für SMS-Experimente, da dieser auch bei Raumtemperatur eine sehr hohe Stabilität aufweist und ein einzelnes Molekül bis zu $1.5 \cdot 10^7$ Photonen emittiert, bevor ein irreversibles Ausbleichen stattfindet.[122]
- Komplexere chromophore Systeme, welche mittels SMS untersucht wurden, stellen Perylen-Naphthalin bzw. Perylen-Triphenylendiaden dar, an welchen die Manipulation der Lage der Absorptionslinien bei tiefen Temperaturen untersucht wurde.[123]
- Ein weiteres präparativ sehr anspruchsvolles System stellt der Bichromophor bestehend aus Perylen **35**, Terrylendiimid **46** und einer flexiblen Alkylkette dar, an welchem der Förster-Energietransfer am Einzelmolekül gezeigt wurde.[124]

2 Zielsetzung

In der Einleitung wurden zuerst drei verschiedene Arten von Nanopartikeln beschrieben. Bei den anorganischen Halbleiternanopartikeln handelt es sich um definierte Systeme, welche auch noch aufgrund ihrer elektronischen Struktur als Chromophore mit genau kontrollierbaren Absorptions- und Emissionseigenschaften fungieren. Zudem besteht die Möglichkeit, die Oberflächentopologie dieser Nanokristalle durch die Wahl verschiedener Liganden zu bestimmen, so daß diese prinzipiell auch als Trägermaterialien definierter Größe dienen könnten.

Bei den formstabilen Dendrimeren, insbesondere den Polyphenylendrimeren, handelt es sich um chemisch und thermisch stabile, formpersistente, monodisperse Nanopartikel von einer Größe zwischen 2 und 6 nm, welche schon als Trägermaterialien Verwendung gefunden haben. In diesem Zusammenhang ist wichtig, daß die Funktionen auf der Oberfläche durch die steife Gerüststruktur eine perfekte Ortsdefinition erfahren. Zudem wurde in der Einleitung gezeigt, daß die Polyphenylendrimere auf verschiedene Weisen in der Peripherie funktionalisierbar sind.

Bei den Emulsions- und Miniemulsionspolymerisaten handelt es sich zwar um strukturell weniger gut definierte nanoskopische Systeme, doch tragen die Latices auch funktionelle Gruppen auf der Oberfläche, so daß sich diese Nanopartikel auch gut als Trägermaterialien eignen. Neben dem Vorteil der präparativ wesentlich weniger anspruchsvollen Synthese gegenüber den Dendrimeren überspannen diese Materialien auch einen anderen Größenbereich; so lassen sich mit Hilfe der Emulsions- und Miniemulsionstechnik Größenverteilungen erzielen, welche zwischen 30 und 500 nm liegen. In Bezug auf die Größe verhalten sich diese Materialien also komplementär zu den Dendrimeren.

Das Ziel dieser Arbeit besteht nun im Design farbstoffhaltiger nanoskopischer Systeme unter der Verwendung von in Größe und Eigenschaften komplementärer Nanopartikel und von Farbstoffen. Dies beinhaltet einerseits die geeignete Funktionalisierung der Farbstoffe, um diese an die Nanopartikel zu knüpfen. Andererseits erfordert dies auch die Bereitstellung von Nanopartikeln selbst und damit auch deren Synthese und Funktionalisierung, um eine Anheftung der Farbstoffe zu gewährleisten. Diese Arrangements von einem oder mehreren Chromophoren auf der Größenskala von wenigen Nanometern bis hin zu mehreren Hundert Nanometern sollen dann hinsichtlich der daraus resultierenden neuen physikalischen Eigenschaften untersucht werden. Dabei spielen Fragestellungen wie die Abschirmung, die präzise Ortsdefinition, die Multiplikation und die Interaktion von Chromophoren eine zentrale Rolle. Im nächsten Schritt sollen

dann diese neuen Eigenschaften für bestehende Anwendungen, sei es unter den klassischen Gesichtspunkten des Einfärbens oder auf dem Gebiet der funktionellen Farbstoffe, genutzt werden.

Da bei dieser Arbeit die Erzeugung solcher Farbstoff-Nanopartikel-Konjugate im Vordergrund stand, soll nun im Folgenden auf die verschiedenen Möglichkeiten der Lokalisation der Farbstoffe an diesen Partikeln eingegangen werden.

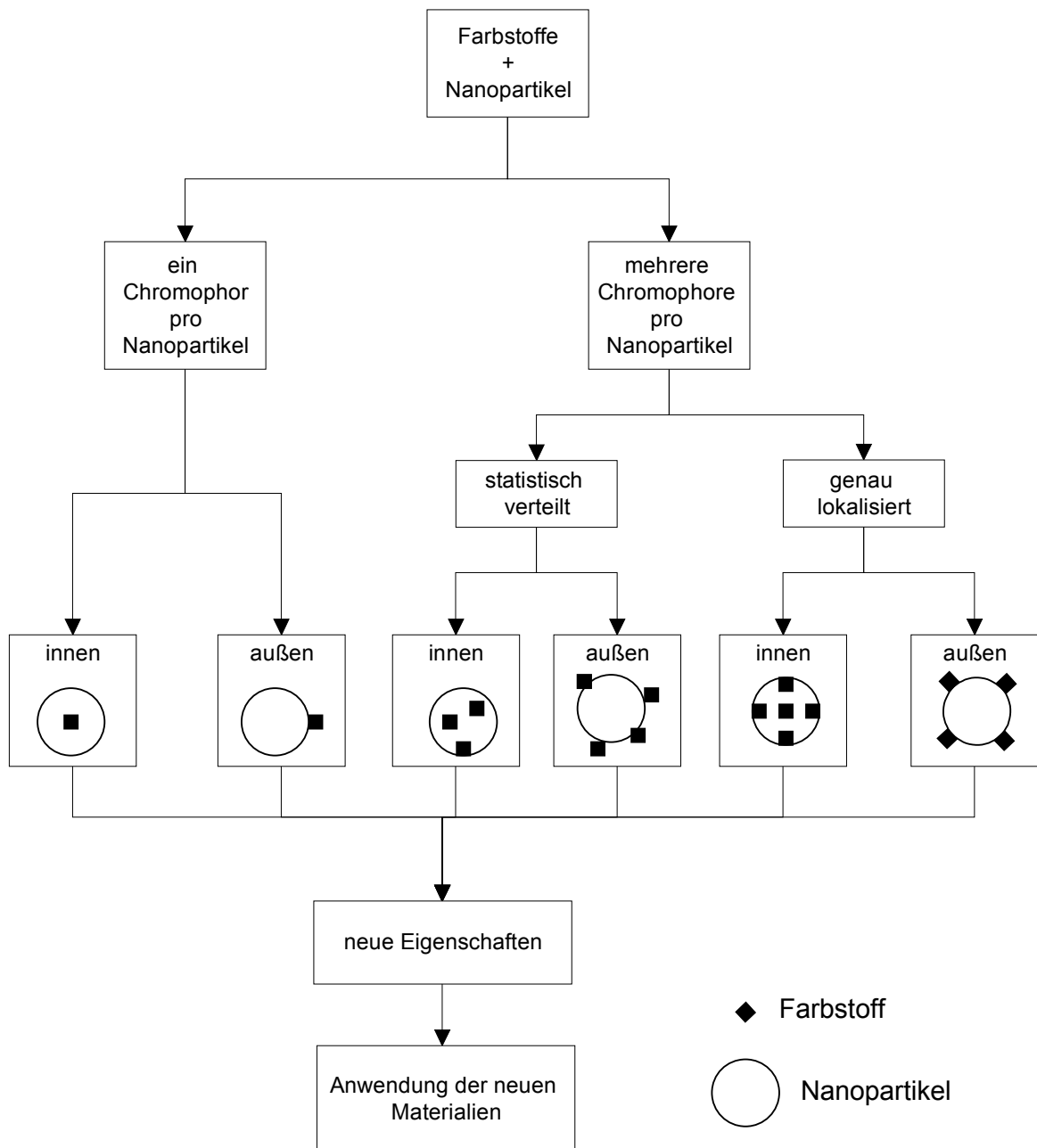


Abbildung 17: Graphische Darstellung der Zielsetzung dieser Arbeit sowie die verschiedenen Möglichkeiten der Lokalisierung der Chromophore an nanopartikelartigen Systemen.

Bei der Dekoration der Nanopartikel mit nur einem Farbstoffmolekül bestehen zwei Möglichkeiten der Plazierung, nämlich im Inneren oder auf der Oberfläche der Partikel.

Will man mehrere Chromophore an die Nanopartikel binden, ergeben sich mehrere Möglichkeiten. Eine Mehrzahl von Farbstoffen kann wiederum innen oder außen angeknüpft werden, doch ergibt sich dabei noch die Variation einer statistischen oder genau ortsdefinierten Plazierung, so daß sich für den Fall mehrerer Chromophore vier Möglichkeiten ergeben. Diese verschiedenen Möglichkeiten der Lokalisierung der Chromophore sowie eine graphische Darstellung der Zielsetzung dieser Arbeit zeigt Abbildung 17.

Nun stellt sich noch die Frage nach der Verwendung des Chromophortyps, welcher mit den Nanopartikeln verknüpft werden soll. Dazu bieten sich die in der Einleitung beschriebenen Rylensfarbstoffe an. Neben der guten Funktionalisierbarkeit dieser Farbstoffklasse, welche für eine kovalente Anbindung essentiell ist, zeigen diese exzellente optische Eigenschaften, wie z.B. hohe molare Extinktionskoeffizienten und hohe Fluoreszenzquantenausbeuten. Weiterhin weist die Klasse der Rylensfarbstoffe sehr gute thermische, chemische und photochemische Stabilitäten auf, weshalb diese auch eine weite Anwendung auf dem Feld der funktionellen Farbstoffe finden.

Ein weiterer Grund für die Wahl von Rylensfarbstoffen besteht darin, daß die Charakterisierung der Farbstoff-Nanopartikel-Komposite neben den klassischen optischen spektroskopischen Methoden auch durch SMS erfolgen soll.

Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt besteht darin, die Funktionalisierung möglichst so vorzunehmen, daß ein und derselbe Chromophor sowie die gleiche Verknüpfungsgruppe gewählt wird, um die entstehenden chromophoren Systeme basierend auf unterschiedlichen Trägermaterialien und damit auch unterschiedlicher Größe vergleichen zu können.

3 Hauptteil

3.1 Polyphenylendendrimere mit Perylentetracarbonsäurediimid als Kern

3.1.1 Dendrimere mit Farbstoffen als Kern

In den letzten Jahren verlagerte sich der Forschungsschwerpunkt auf dem Gebiet der Dendrimere von der Darstellung neuer Gerüsttypen und immer höheren Generationen hin zu der Suche nach praktischen Anwendungen dieser Kaskadenmoleküle. In diesem Zusammenhang spielt die Funktionalisierung der Dendrimere mit Farbstoffen eine wichtige Rolle. Eine Möglichkeit der Funktionalisierung dieser Dendrimere mit Farbstoffen besteht in der kovalenten Inkorporierung eines Chromophors in das Zentrum des Dendrimers. Für diesen Dendrimertyp sind einige Beispiele literaturbekannt.

So wurde von *Balzani et al.* ein Kaskadenmolekül dargestellt, welches als Chromophor einen Ruthenium-Bipyridin-Komplex im Zentrum enthält. Die Untersuchung der elektrochemischen und lumineszenten Eigenschaften dieses Dendrimers ergab, daß die Lebensdauer des angeregten Zustands des zentralen Rutheniumkomplexes von der dendritischen Peripherie beeinflußt wird; so erhöht sich die Lebensdauer signifikant gegenüber dem nicht dendritischen Komplex, da die Dendrone Löschprozesse mit dem Lösungsmittel und gelöstem Sauerstoff vermindern.[125] Die Dendrone wirken in diesem Fall als eine Art Schutzschild für den zentralen Kern. Andere metallhaltige Farbstoff-Dendrimere, bei welchen z.B. eine Metall-Porphyrineinheit als Kern dient, stellen Modellverbindungen für Häm-Proteine und sterisch gehinderte Oxidationskatalysatoren dar.[126, 127] Azobenzolderivate werden seit langem benutzt, um photoschaltbare Moleküle darzustellen.[128] Dabei kann das thermodynamisch stabile E-Isomer photochemisch in das Z-Isomer überführt werden, welches wiederum durch Anregung mit Licht bzw. thermisch unter Lichtausschluß in die E-Konformation umgewandelt wird.[129, 130] Von *Junge und McGrath* wurde die Synthese eines sich in entgegengesetzte Raumrichtungen ausbreitenden Polybenzylether-Dendrimers beschrieben, in welchem Azobenzol als Kern eingebaut wurde. An diesem Molekül wurde die E/Z-Isomerisierung unter Einwirkung von UV-Licht untersucht.[131] An einem ähnlich aufgebauten Dendrimere mit Azobenzol im Zentrum wurde die Z/E-Photoisomerisierung unter Anregung von Infrarotstrahlung untersucht. Dabei kann die dendritische Umgebung Photonen niedriger Energie absorbieren und diese zum zentralen Kern, dem Azobenzol, transferieren, wo dann die chemische E/Z-Isomerisierung eintritt.[132]

Bei dem als „Molekulare Antenne“ bezeichneten Dendrimer von *Xu* und *Moore* wird die Anregungsenergie über die Dendronen zu einem zentralen lumineszenten Fluorophor transportiert. Die Dendronen sind dabei aus Phenylacetyleneinheiten aufgebaut, bei dem Fluorophor handelt es sich um ein einfach in der *peri*-Position substituiertes Perylen.[47, 133]

In dieser Arbeit soll nicht unsubstituiertes Perylen, sondern ein Perylentetracarbonsäurediimid-Derivat als Kern eines Dendrimers eingeführt werden, aufgrund der herausragenden chemischen, thermischen und photochemischen Stabilität dieser Farbstoff- und Pigmentklasse.[82-84, 134, 135] Neben dem konventionellen Einsatz von Perylenen als Farben und Lacke spielen diese Chromophore als funktionelle Farbstoffe eine wichtige Rolle auf dem Gebiet von Hochtechnologie-Anwendungen, worauf in der Einleitung schon eingegangen wurde.

Zur Umhüllung des Farbstoffs werden formstabile Polyphenylendendrimere gewählt, deren Aufbau in Kapitel 1.1.2.2 bereits beschrieben wurde. Die Wiederholungseinheit der Polyphenylendendrimere besteht aus einer Tetraphenylbenzoleinheit. In diesem Strukturmotiv sind die einzelnen Phenylringe stark gegeneinander verdrillt, so daß diese Dendrimere selbst keine Chromophoreigenschaften aufweisen. Wie auch schon der Chromophor zeichnen sich die Polyphenylendendrimere durch eine hohe thermische (>450 °C) und photochemische Stabilität aus.

Durch den Aufbau mehrerer Dendrimergenerationen wird die Größe der resultierenden Farbstoff-Nanostrukturen kontrolliert, wobei der zentrale Chromophor von seinem umgebenden Medium durch die dendritische Hülle separiert wird. Dies sollte für die physikalischen Eigenschaften des Chromophors folgende Bedeutung haben: Die Aggregation bzw. die Kristallisation sowie die Migration werden unterdrückt, woraus sich eine bessere Löslichkeit und Verarbeitbarkeit ergeben. Außerdem wird die Bildung von Excimeren und Exciplexen unterdrückt.

Aus diesen prognostizierten Änderungen des physikalischen Verhaltens resultieren als potentielle Anwendungen für solche nanoskopischen Farbstoffe einerseits die Verwendung in LED's und andererseits die Verwendung in der SMS. Das System bestehend aus Perylendiimid-Kern und Polyphenylendendronen sollte aus zwei Gründen als emittierende Schicht in LED's geeignet sein. Erstens verhindert die Unterdrückung von Aggregation bzw. Kristallisation der Chromophore den Abfall der Lumineszenzquantenausbeute. Zweitens können die Verarbeitungseigenschaften verbessert werden. Dabei dienen die Dendrone nicht nur als löslichkeitsverbessernde Gruppen, sondern induzieren auch filmbildende Eigenschaften und verhindern die Migration. Daneben könnten die Dendrone auch den aktiven Luminophor vor atmosphärischem Abbau in einem arbeitendem Bauelement schützen.

Neben der Anwendung solcher Systeme auf dem Gebiet von LED's sollten diese Dendrimer-Farbstoff-Konjugate, welche als Blends auf molekularer Ebene angesehen werden können, auch potentielle Kandidaten für die SMS darstellen. Mit dieser Technik ist es möglich die Wechselwirkung eines stabilen Fluorophors mit seiner umgebenden Matrix zu untersuchen. In diesem Fall ist die Matrix, sprich die den Farbstoff umgebenden Dendronen, kovalent mit dem Chromophor verbunden und darüber hinaus noch strukturell perfekt definiert. So sollten sich Heterogenitäten in der Population von Dendrimermolekülen mit hoher räumlicher Auflösung, bei sehr tiefen Temperaturen zusätzlich noch mit hoher Frequenzauflösung, identifizieren und charakterisieren lassen. Im Gegensatz zu dieser Technik liefern konventionelle optische Methoden Ergebnisse, welche über viele Moleküle gemittelt sind.[117, 136, 137]

In der Arbeitsgruppe von *F. C. De Schryver* wurden zum ersten mal Messungen an einzelnen Dendrimermolekülen mit einem fluoreszierenden Kern durchgeführt. Für diese Einzelmolekülspektroskopieuntersuchungen wurden Dendrimere mit einem Dihydropyrrolopyrroldionkern und Dendronen, deren Aufbau auf dem AB₂-Baustein 3,5-Dihydroxybenzylmonobromid basiert, verwendet. Bei diesen Messungen konnte mittels konfokaler Fluoreszenzmikroskopie zwischen kleinen Clustern und Einzelmolekülen, welche in einem dünnen Polymerfilm verteilt waren, unterschieden werden. Außerdem konnte die Rotation von einzelnen Dendrimermolekülen in der Polymermatrix detektiert werden.[138]

3.1.2 Synthese der Polyphenylendendrimere mit Perylentetracarbonsäurediimid als Kern

In diesem Kapitel wird zuerst die Synthese eines tetraethinylsubstituierten Perylendicarbonsäurediimids **60** vorgestellt. Die Funktionalisierung mit Acetylgruppen ermöglicht die Verwendung des Chromophors als Kernbaustein für diesen Dendrimerotyp. Danach wird der Aufbau der ersten drei Dendrimergenerationen **61 – 63** vorgestellt. Dabei wurde eine effiziente Syntheseroute gewählt, bei welcher ein divergenter und ein konvergenter Dendrimeraufbau genutzt wurde. Um die physikalischen Eigenschaften der dendritischen Chromophore mit einem nicht dendronisiertem Farbstoff vergleichen zu können, wurde zusätzlich noch die Modellverbindung **66** synthetisiert.

3.1.2.1 Synthese des Kerns und der Modellverbindung

Die Synthese des fluoreszenten Kerns **60** sowie der Modellverbindung **66** geht vom Tetraphenoxyperylendianhydrid **57** aus, welches leicht in Gramm-Mengen zugänglich

ist.[139, 140] Diese Klasse von Perylenderivaten, welche in den 1, 12- und 6, 7-Positionen, den sogenannten *bay*-Regionen, substituiert sind, weisen einige bemerkenswerte Eigenschaften auf. Der Perylenkörper von Perylenmonoimiden und Perylendiimiden ist üblicherweise planar. Durch die Einführung von zwei bzw. vier Substituenten in die *bay*-Positionen kommt es durch den sterischen Anspruch zur Verdrillung der beiden Naphtalineinheiten des Perylengerüsts. Diese Krümmung wird in Kapitel 3.1.5 (siehe simulierte Molekülstrukturen in Abbildung 31) behandelt, wo Molekülsimulationen der Modellverbindung **66** und der Dendrimere **61**, **62** und **63** dargestellt sind. Die vier sterisch anspruchsvollen Alkylaryloxy-Gruppen sowie die Nicht-Planarität von Verbindung **57** führen zu einer drastischen Erhöhung der Löslichkeit, was die anschließende Reinigung der Verbindungen in Form der Säulenchromatographie erheblich vereinfacht. Darüber hinaus unterstützen die Phenoxysubstituenten noch zusätzlich das Konzept der Abschirmung des inneren Chromophors.

Die Synthese des fluoreszenten Kerns **60** ist in Abbildung 18 dargestellt. Die Imidisierung von Perylentetracarbonsäuredianhydriden mit weniger reaktiven aromatischen Aminen, wie in diesem Fall 3,5-Dibrom-4-methylanilin, wird üblicherweise am einfachsten in hochsiedenden Lösungsmitteln wie Chinolin oder geschmolzenem Imidazol durchgeführt. Zinksalze, wie Zinkacetat oder Zinkchlorid, katalysieren dabei die Reaktion. Die Rolle dieser Katalysatoren ist bisher noch nicht vollständig aufgeklärt. Sie können einerseits als wasserentziehende Mittel fungieren oder andererseits die Löslichkeit des Anhydrids durch Komplexierung erhöhen.[141, 142] In diesem Fall jedoch führte die Anwesenheit von Zinksalzen zu entbromierten Imidisierungsprodukten, was durch die Insertion des Zinks in die Brom-Phenylbindung erklärt werden kann. Deshalb wurde P_2O_5 als wasserentziehendes Reagenz zur Reaktionsmischung hinzugefügt. Die Löslichkeit sollte durch die Einführung der Phenoxygruppen bereits hoch genug sein, so daß die Komplexierung zur Erhöhung der Löslichkeit nicht notwendig ist. Die Reaktionslösung wurde sechs Stunden auf 160 °C erhitzt. Die Aminkomponente, 3,5-Dibrom-4-methylanilin, wurde dabei in 6-fachem Überschuß eingesetzt. So wurde nach saurer Aufarbeitung mit halbkonzentrierter Salzsäure und anschließender Säulenchromatographie das Perylentetracarbonsäurediimid **58** aus dem entsprechenden Anhydrid **57** in 85 % Ausbeute erhalten. Ähnliche Reaktionsbedingungen (Pyridin, 100-125 °C) für die Darstellung von Perylentetracarbonsäurediimiden mit erhöhten Löslichkeiten wurden von *Gregg et al.* beschrieben.[143]

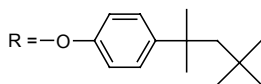
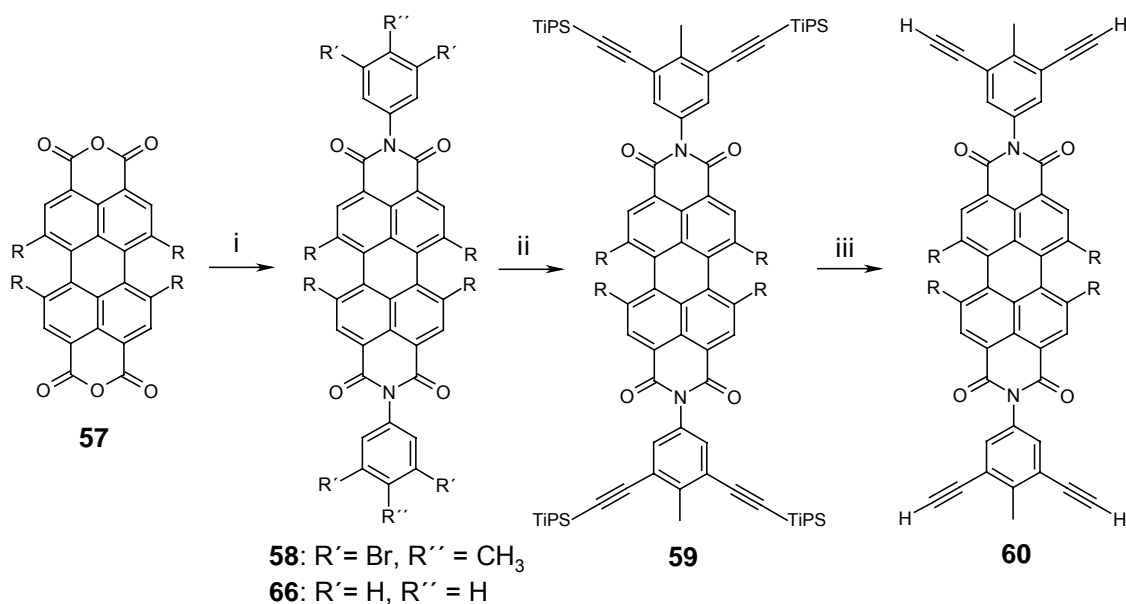


Abbildung 18: Synthese des fluoreszenten Kerns 60. i: 6 eq. 3,5-Dibrom-4-methylanilin, P₂O₅, Chinolin, 160 °C. ii: 12 eq. TIPS-Acetylen, Pd[PPh₃]₄, CuI, THF/Piperidin, 80 °C. iii: 4 eq. n-Bu₄NF, THF, RT.

Belegen lässt sich die Diimidbildung unter anderem anhand der IR-Spektren. So weist das Spektrum des Tetrabromperylendiimids **58** im Gegensatz zu seinem Ausgangsprodukt, dem Dianhydrid **57**, zwei Banden bei 1678 cm⁻¹ und 1710 cm⁻¹ auf, die der Imidstruktur zuzuweisen sind und im Vergleich zu den C=O-Valenzschwingungen des Tetracarbonsäuredianhydrids **57**, welche bei 1744 cm⁻¹ und 1774 cm⁻¹ auftreten, zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben sind.

Analog wurde bei der Darstellung der Modellverbindung **66** verfahren. In diesem Fall wurde Anilin als Aminkomponente eingesetzt. Das Produkt wird in diesem Fall in einer Ausbeute von 86 % erhalten.

Die im Folgenden beschriebene *Hagihara*-Kupplung [144] zur Einführung der Acetylengruppen ist eine Variante der *Stephens-Castro*-Kupplung.[145] Bei letzterer setzt man Iod-Aryl- bzw. -Alkylverbindungen mit einem geschützten Kupferacetylid in Pyridin um. Die Einführung und Entfernung der Schutzgruppen ist aber oft aufwendig und reduziert die Ausbeute. Des weiteren wird der Einsatz durch die drastischen Reaktionsbedingungen und die schwierige Darstellung der Kupferacetylde beschränkt. Bei der wesentlich eleganteren *Hagihara*-Kupplung setzt man terminale Acetylenverbindungen mit Halogenaromaten in Gegenwart katalytischer Mengen von Palladium(0)- und Palladium(II)komplexen und Kupfer(I)iodid in Alkylaminen, z.B. Triethylamin oder Piperidin

um. In diesem Fall wird das vierfach bromsubstituierte Perylendiimid **58** mit TiPS-Acetylen gekuppelt. Dazu löst man in einem Schlenkkolben den entsprechenden Bromaromaten unter Schutzgasatmosphäre in einer 1:1 Mischung aus THF und Piperidin und fügt pro Mol eingesetzten Bromids 5 mol% Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) und 2,5 mol% Kupfer(I)iodid zu. Dann verschließt man den Kolben, rührt das Gemisch zunächst 10 Minuten lang bei 70°C und gibt bei konstant gehaltener Temperatur drei Äquivalente des Acetylderivats pro Äquivalent Bromatome zu. Dann erhöht man die Temperatur auf 80°C und rührt unter dünnschichtchromatographischer Kontrolle weiter, bis vollständiger Umsatz erreicht ist. Der Umsatz des vierfachen Acetylenangiffs ist fast quantitativ, so daß die Nebenreaktion in Form der Entbromierung nur spurenweise auftritt. Eine entscheidende Rolle für diesen hohen Umsatz spielt das Lösungsmittelgemisch bestehend aus Piperidin und THF, welches in einer Arbeit von *Linstrumelle* et al. über den Einsatz unterschiedlicher Amine bei der Kupplung von Acetylenen beschrieben wurde.^[146] Nach Beendigung der Reaktion wird der Ansatz mit Salzsäure aufgearbeitet und das Rohprodukt an Kieselgel chromatographiert. Die Ausbeute der Reaktion beträgt 79 %.

Die erfolgreiche Reaktion dokumentiert am besten die ¹H-NMR-Spektroskopie. Vergleicht man das Spektrum der Ausgangssubstanz Tetrabromperylendiimid **58** mit dem des Produkts des vierfach TiPS-geschützten Perylendiimids **59**, so zeigen diese, bis auf ein im Produktspektrum zusätzlich vorhandenes Singulett bei $\delta = 1.03$ ppm mit einer Signalintensität von 84 Protonen keinen Unterschied. Dieser Peak kann den Protonen der primären und tertiären Wasserstoffatome der Isopropylreste der TiPS-Gruppen zugeordnet werden.

Das dargestellte TiPS-Derivat **59** kann in dieser Form noch nicht zum Aufbau von Polyphenylendendrimern durch [4+2]-Cycloaddition genutzt werden, da die sterisch sehr anspruchsvolle TiPS-Gruppe die *Diels-Alder*-Reaktion verhindert. Die Acetylengruppe muß somit erst deblockiert werden.

Die Desilylierung erfolgt mit Fluorid-Ionen bei Raumtemperatur in THF. Hierfür löst man das TiPS-Acetylderivat und fügt vier Äquivalente Tetrabutylammoniumfluorid zu. Der Reaktionsverlauf kann mittels DC-Kontrolle leicht verfolgt werden. Typische Reaktionszeiten liegen zwischen 30 und 60 Minuten. Die Reaktionslösung wird mit Dichlormethan verdünnt und mit Wasser ausgeschüttelt. Nachdem man die organische Phase abgetrennt hat, wäscht man diese erneut mit halbkonzentrierter Salzsäure und Wasser, um das Tetrabutylammoniumfluorid vollständig zu entfernen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels führt man das Rohprodukt der Chromatographie an SiO₂ zu. Die Ausbeute der Reaktion beläuft sich auf 81 %.

Trotz der ausgedehnten Strukturen der Verbindungen **57** – **60** und **66** weisen diese in organischen Solventien eine sehr gute Löslichkeit auf, was deren Charakterisierung erleichtert. Beispielsweise beträgt die Löslichkeit von **66** in chlorierten Lösungsmitteln, wie Dichlormethan oder Chloroform 70-80 mg/ml. Die Charakterisierung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wird zusätzlich durch die hohe Symmetrie der Perylendiimidderivate **57** – **60** vereinfacht. Exemplarisch soll hier das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **60** diskutiert werden. Die vier Perylen-Protonen absorbieren bei $\delta = 8.1$ ppm in Form eines Singulett. Ebenfalls als Singulett treten die Protonen des Phenylrings der Imidstruktur bei $\delta = 7.3$ ppm in Erscheinung. Die aromatischen Protonen der Phenoxy-Gruppen ergeben zwei Dubletts bei $\delta = 7.2$ und 6.8 ppm. Die acetylenischen Protonen werden als Singulett bei $\delta = 3.3$ ppm detektiert. Die aliphatischen Protonen bestehend aus CH_3 -, CH_2 -, $(\text{CH}_3)_2$ - und $(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen, welche jeweils Singulett bilden treten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei $\delta = 2.6$, 1.6 , 1.3 bzw. 0.7 ppm auf.

Die J-modulierten Spinechoexperimente der Verbindungen **57** – **60** und **66**, bei denen ein ^{13}C -Kern mit den jeweiligen ^1H -Kernen koppelt, ergeben die zu erwartende Anzahl von Signalen sowie die zu erwartende Anzahl von Protonen im aromatischen und aliphatischen Bereich. Aufgrund der großen Anzahl von Signalen können nur die ^{13}C -NMR-Resonanzen der C=O -, CH_3 -, CH_2 -, $(\text{CH}_3)_2$ - und $(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe bei $\delta = 163.5$, 23.9 , 57.2 , 31.8 und 32.2 ppm eindeutig zugeordnet werden.

3.1.2.2 Synthese der Dendrimere

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt die Synthese des fluoreszenten Perylendiimids **60** beschrieben wurde, welches mit vier Acetylengruppen funktionalisiert ist, soll im Folgenden auf die Synthese der von diesem Kern ausgehenden Dendrimere eingegangen werden. Den wichtigsten Schritt beim Aufbau der Polyphenylendendrimere stellt die *Diels-Alder*-Reaktion dar. In dieser [4+2]-Cycloaddition reagiert ein aromatisches Acetylen, die Dienophil-Komponente, mit einem Cyclopentadienon des Typs **6**, **9** und **11**, die als Dien fungiert und in Abbildung 19 dargestellt sind. In dieser Reaktion wird ein neuer Benzolring unter der Extrusion von Kohlenmonoxid gebildet. Als Konsequenz daraus resultieren Tetraphenylbenzole als Wiederholungseinheiten des Dendrimergestüts. Bei Verwendung der Cyclopentadienonderivate **9** und **11** ist kein weiteres Dendrimere Wachstum mehr möglich, weil diese keine Acetylengruppen aufweisen. In diesem Zusammenhang werden die Cyclopentadienone **9** und **11** als Terminierungsreagenzien bezeichnet, welche zum Aufbau von einer bzw. zwei dendritischen Lagen dienen. Im Gegensatz dazu trägt 3,4-Bis(4-triisopropylsilylethynylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**6**) neben dem Dien noch zwei geschützte Acetylengruppen, welche Dienophile darstellen. Deshalb kann das Cyclopentadienon-Derivat **6** als A_2B -Verzweigungsbaustein angesehen werden,

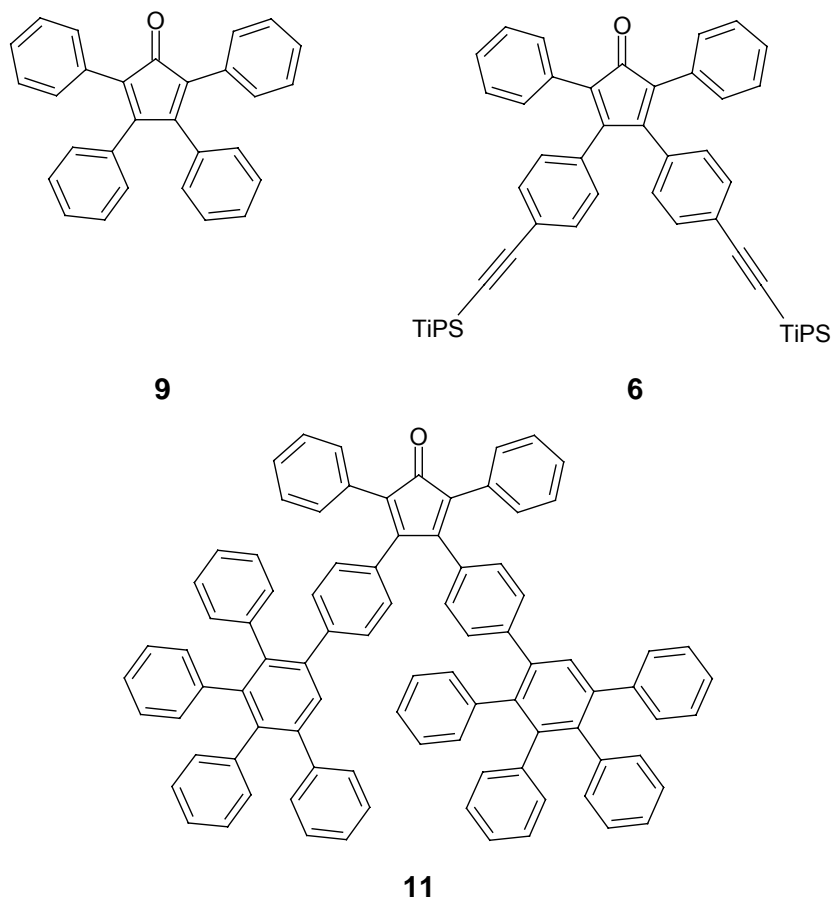


Abbildung 19: Cyclopentadienonderivate zum Aufbau von Polyphenylendrimeren: Tetraphenylcyclopentadienon (9), 3,4-Bis(4-triisopropylsilylethynylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (6) und G2-Cyclopentadienondendron (11).

welcher eine Multiplizität von zwei induziert. Solange die Acetylengruppen an dem A₂B-Baustein durch TiPS-Gruppen geschützt sind, kann **6** nur als Dien wirken. Nach der Durchführung der *Diels-Alder*-Reaktion werden die TiPS-Gruppen durch Tetrabutylammoniumfluorid abgespalten, so daß die Acetylenfunktionen zum Aufbau weiterer Dendrimer-Generationen wieder zur Verfügung stehen.

Die Synthese der ersten beiden Dendrimergenerationen ist in Abbildung 20 dargestellt. Bei der Synthese der ersten beiden Dendrimergenerationen kann die *Diels-Alder*-Reaktion entweder in einer Mischung aus Diphenylether und Tetraethylenglycol bei 195 °C oder in *o*-Xylol bei 140 °C durchgeführt werden. Das Arbeiten in hochsiedenden Lösungsmitteln hat den Vorteil, daß die Reaktionszeiten kurz sind. Bei der Aufarbeitung schließt sich dabei ein weiterer Reinigungsschritt an, um Spuren von Diphenylether zu beseitigen. Bei *o*-Xylol als Reaktionsmedium dagegen kann nach Konzentration des Reaktionsansatzes das Produkt meist durch einfaches Ausfällen analysenrein erhalten werden. Da die Reaktionskontrolle durch MALDI-TOF-Massenspektroskopie erfolgt, sind kürzere Reaktionszeiten gewünscht, um den Meßaufwand möglichst gering zu halten. Die

Synthese der ersten beiden Dendrimergenerationen wird deshalb für das Lösungsmittelgemisch Diphenylether/Tetraethylenglycol beschrieben.

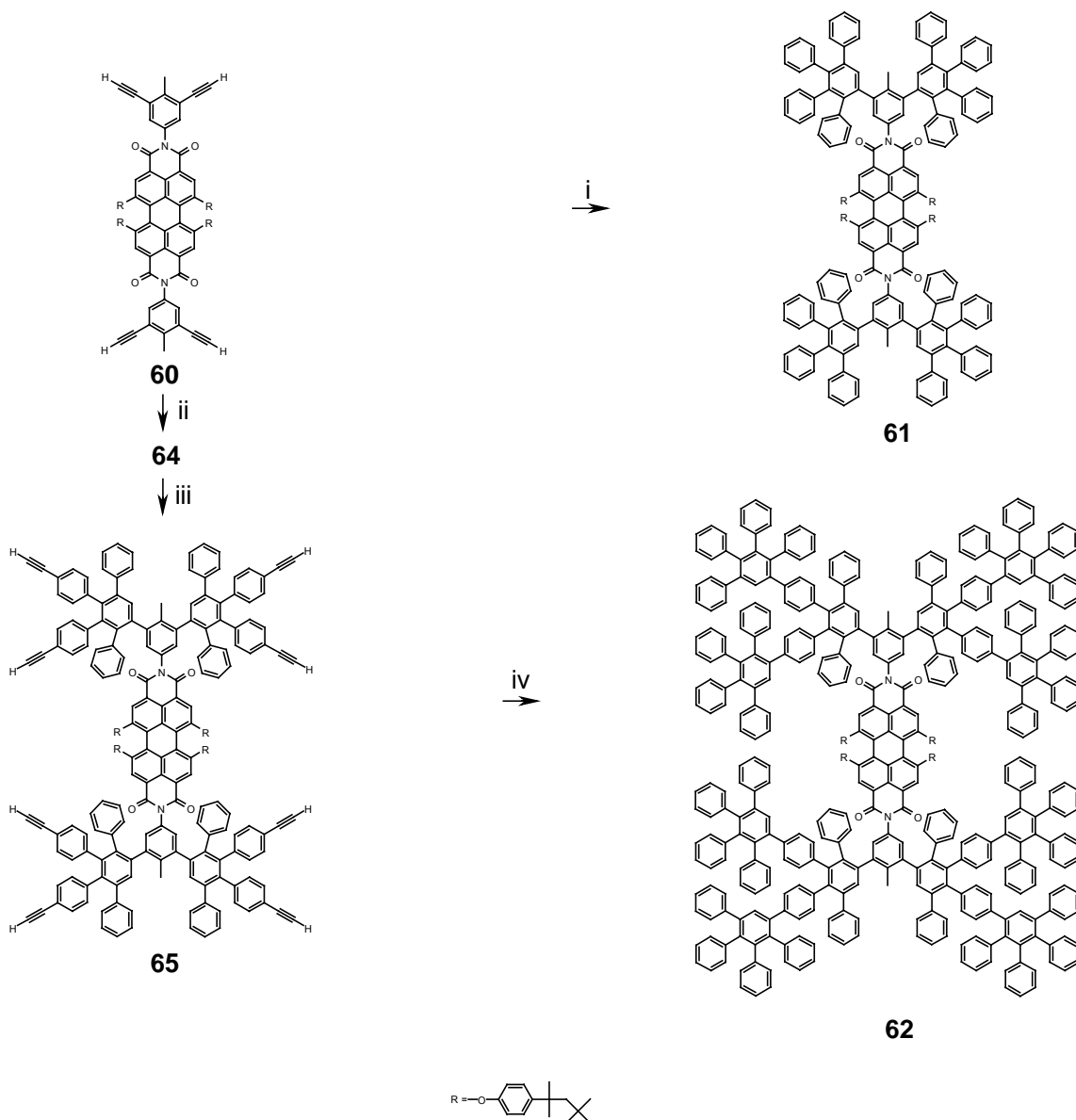


Abbildung 20: Synthese der ersten und zweiten Dendrimer-Generation **61** und **62**; i: 8 eq. Cp **9**, Diphenylether/Tetraethylenglycol, 195 °C; ii: 8 eq. TIPS-Cp **6**, Diphenylether/Tetraethylenglycol, 195 °C; iii: 8 eq. *n*-Bu₄NF, THF, RT; iv: 20 eq. Cp **9**, Diphenylether/Tetraethylenglycol, 195 °C.

Bei der Synthese des G1-Dendrimers **61** reagiert das Kern-Molekül **60** mit einem achtfachen Überschuß an Dien **9**. Dazu löst man die Dienkomponente 2,3,4,5-Tetraphenylcyclopenta-2,4-dienon (**9**) (kurz: Cp) in einem Schlenkrohr in einer 1:1-Mischung aus Diphenylether und Tetraethylenglycol (ca. 2 ml pro 100 mg des Diens), entgast den Kolben und erhitzt auf 195 °C. Das Dienophil **60** wird nun ebenfalls in einer Mischung der oben genannten Lösungsmittel gelöst und über eine Stunde hinweg zuge tropft. Das Ende der Reaktion wird massenspektrometrisch ermittelt und die

Reaktionslösung nach dem Abkühlen auf Methanol gegeben, woraufhin das Rohprodukt ausfällt. Durch nochmaliges Ausfällen in Methanol wird das analysenreine Produkt **61** als violetter Feststoff in 88 % Ausbeute erhalten.

Beim Aufbau der zweiten Dendrimergeneration geht man ebenfalls vom Kernmolekül **60** aus. Es werden vergleichbare Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese des G1-Dendrimers für die *Diels-Alder*-Reaktion angewendet, bis auf den Unterschied, daß als Baustein acht Äquivalente 3,4-Bis-(4-triisopropylsilylethynylphen-1-yl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**6**) (kurz: TiPS-Cp) als Verzweigungsreagenz eingesetzt werden. Die Aufarbeitung erfolgt durch Fällen der Reaktionsmischung aus Methanol und anschließende Chromatographie an Kieselgel. Der zweite Reinigungsschritt ist notwendig, da das TiPS-Cp **6** in Methanol eine geringere Löslichkeit als das Cp **9** aufweist und deshalb auch mit dem Produkt **64** ausfällt. Das Cp **9** bleibt dagegen vollständig in Lösung. Das TiPS-G1-Dendrimer **64** wurde in 82 % Ausbeute erhalten. Um die zweite Dendrimergeneration erzeugen zu können, müssen die acht TiPS-Gruppen abgespalten werden, damit ein weiterer Angriff eines Cyclopentadienons möglich ist. Bei der Entfernung der TiPS-Gruppen wird analog, wie im vorherigen Abschnitt für die Aktivierung des Kernmoleküls **60** beschrieben, verfahren. In diesem Fall werden acht Äquivalente Tertrabutylammoniumfluorid pro TiPS-G1-Dendrimer **64** eingesetzt. Die Reaktionskontrolle wird dünnschichtchromatographisch mit dem Lösungsmittelgemisch Petrol-ether/Dichlormethan (2/1) durchgeführt, wobei das Produkt **65** im Gegensatz zum Edukt einen R_f -Wert von 0 aufweist. So läßt sich das Fortschreiten der Reaktion sehr gut detektieren. Bei der chromatographischen Reinigung dagegen wird das selbe Lösungsmittelgemisch im Verhältnis 1/1 verwendet. Das Produkt **65** fällt danach in einer Ausbeute von 87 % an. Nachdem die Ethynylgruppen für die *Diels-Alder*-Reaktion aktiviert wurden, wird mit dem Cp **9** die zweite Dendrimergeneration aufgebaut. Dabei wird analog zum Aufbau der Generation G1 **61** verfahren, mit dem Unterschied, daß 20 Äquivalente des Diens **9** eingesetzt werden und sich die Reaktionszeit von acht auf 16 Stunden verlängert. Nach zweimaligem Fällen aus Methanol wird das Produkt als violetter Feststoff in 85 % Ausbeute erhalten.

Bei der Synthese des G3-Dendrimers wird, im Gegensatz zu der divergenten Syntheseroute für die Darstellung der Dendrimergenerationen G1 und G2, ein anderer Ansatz verfolgt. In diesem Fall wird eine Kombination aus einer divergenten und konvergenten Route beschritten. Dies wird in Abbildung 21 verdeutlicht. Ausgehend von dem in der divergenten Synthese dargestellten octaethynyl-G1-Dendrimer **65** wird mit dem Terminierungsreagenz **11**, welches zwei dendritische Lagen erzeugt, das G3-Dendrimer **63** hergestellt. Bei der *Diels-Alder*-Reaktion führt der Einsatz von *o*-Xylol als Lösungsmittel nicht zum Erfolg, da kein Umsatz erkennbar ist. Verwendet man hingegen

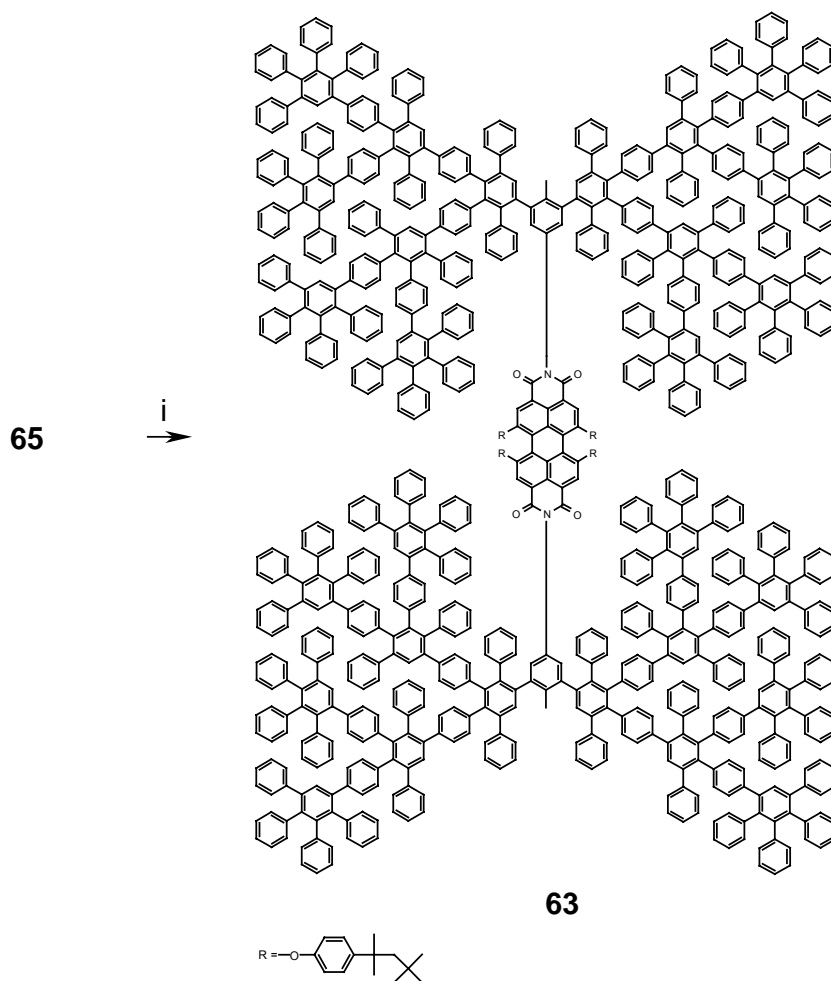


Abbildung 21: Synthese des G3-Dendrimers 63. i: 20 eq. 11, Diphenylether/ Tetraethylen-glycol, 195 °C.

das Lösungsmittelgemisch Diphenylether/Tetraethylenglycol bei 195 °C, so wird das gewünschte Produkt nach sieben Tagen Reaktionszeit erhalten. Wie beim Aufbau des G2-Dendrimers **62** wird das Dien **11** in einem 20-fachen Überschuß eingesetzt. Die Aufreinigung Rohproduktes, welche aus zweimaligem Ausfällen und Säulenchromatographie besteht, liefert das G3-Dendrimer in einer Ausbeute von 58 %. Die verminderte Ausbeute gegenüber dem G1-Dendrimer **61** und dem G2-Dendrimer **62** resultiert aus der Bildung von nicht vollständig reagierten Produkten von **63**, was sich mit dem größeren sterischen Anspruch des Cyclopentadienons **11** erklären läßt. Die Verlängerung der Reaktionszeit führt nicht zu einem vollständigen Umsatz, so daß die Nebenprodukte durch Chromatographie abgetrennt werden müssen.

Die kombinierte Syntheseroute hat den Vorteil, daß von dem octaethynyl-G1-Dendrimer **65** nur noch ein Syntheseschritt am Dendrimer selbst durchgeführt werden muß, wohingegen für die exklusiv divergente Route drei Schritte nötig wären. Ein weiterer Vorteil besteht

darin, daß aufgrund von der höheren Massendifferenz bei unvollständiger Reaktion das Produkt besser gereinigt werden kann.

3.1.3 Charakterisierung der Dendrimere

Zur Charakterisierung von Dendrimern können Methoden benutzt werden, die in der Organischen Chemie sowie in der Polymerchemie angewendet werden. Sowohl die Massenspektrometrie als auch die NMR-Spektroskopie eignen sich besonders zur Bestimmung der Reinheit und Strukturdefiniertheit dieser Kaskadenmoleküle. Um einen Eindruck von der Größe von Dendrimern zu erhalten, werden direkte Visualisierungsmethoden wie AFM und TEM eingesetzt. Für die dreidimensionale Darstellung der Geometrie der Kaskadenmoleküle, aber auch für die Abschätzung der Dynamik in diesen Strukturen, wie z.B. Mobilität, Formstabilität oder Endgruppenplatzierung, haben sich computerunterstützte Molekülsimulationen bewährt. In diesem Abschnitt wird die Charakterisierung nach klassischen Methoden beschrieben.

Aufgrund der guten Löslichkeit der Polyphenylendendrimere stellt die Massenspektrometrie eine ausgezeichnete Methode zur Bestimmung der Molekülmasse und Reinheit der Kaskadenmoleküle dar.[147] Für das Messen von Dendrimern mit hohen Molekülmassen eignet sich am besten die MALDI-TOF-MS („*Matrix-Assisted-Laser-Desorption-Ionisation-Time-of-Flight-Mass-Spectrometry*“). Bei Dendrimern mit Molekülmassen bis 3500 g/mol kann auch FAB-MS („*Fast-Atom-Bombardment-Mass-Spectrometry*“) oder FD-MS („*Field-Desorption-Mass-Spectrometry*“) angewendet werden. Für das G1-Dendrimer **61** wurden alle drei Methoden herangezogen. Die massenspektroskopische Analyse nach der FAB-Methode liefert einen Molekülionenpeak von 2909.6 g/mol. Das FD-Massenspektrum zeigt ein Masse/Ladung-Verhältnis (m/z) von 2900.0 g/mol. Daß der Angriff des Cyclopentadienons **9** an den Kern **60** vollständig verlaufen ist, kann auch durch das MALDI-TOF-Massenspektren (Abbildung 22) dokumentiert werden. Das Spektrum von **61** in Abbildung 22A), welches hier exemplarisch diskutiert wird, zeigt neben dem niedermolekularen Matrixanteil, welcher aus 9-Nitroanthracen besteht, nur ein Signal bei einer Masse von 2909.1 g/mol. Für die Zusammensetzung $C_{214}H_{182}N_2O_8$ erwartet man einen Molekülpeak von 2909.4 g/mol. Die Abweichung liegt innerhalb des Fehlerbereichs des Massenspektrometers. Weiterhin zeigt das Signal eine Isotopenauflösung, welche in Abbildung 22B) dargestellt ist. Diese stimmt sehr gut mit dem simulierten isotopenaufgelösten Molekülpeak überein, welcher in Abbildung 22C) gezeigt wird.

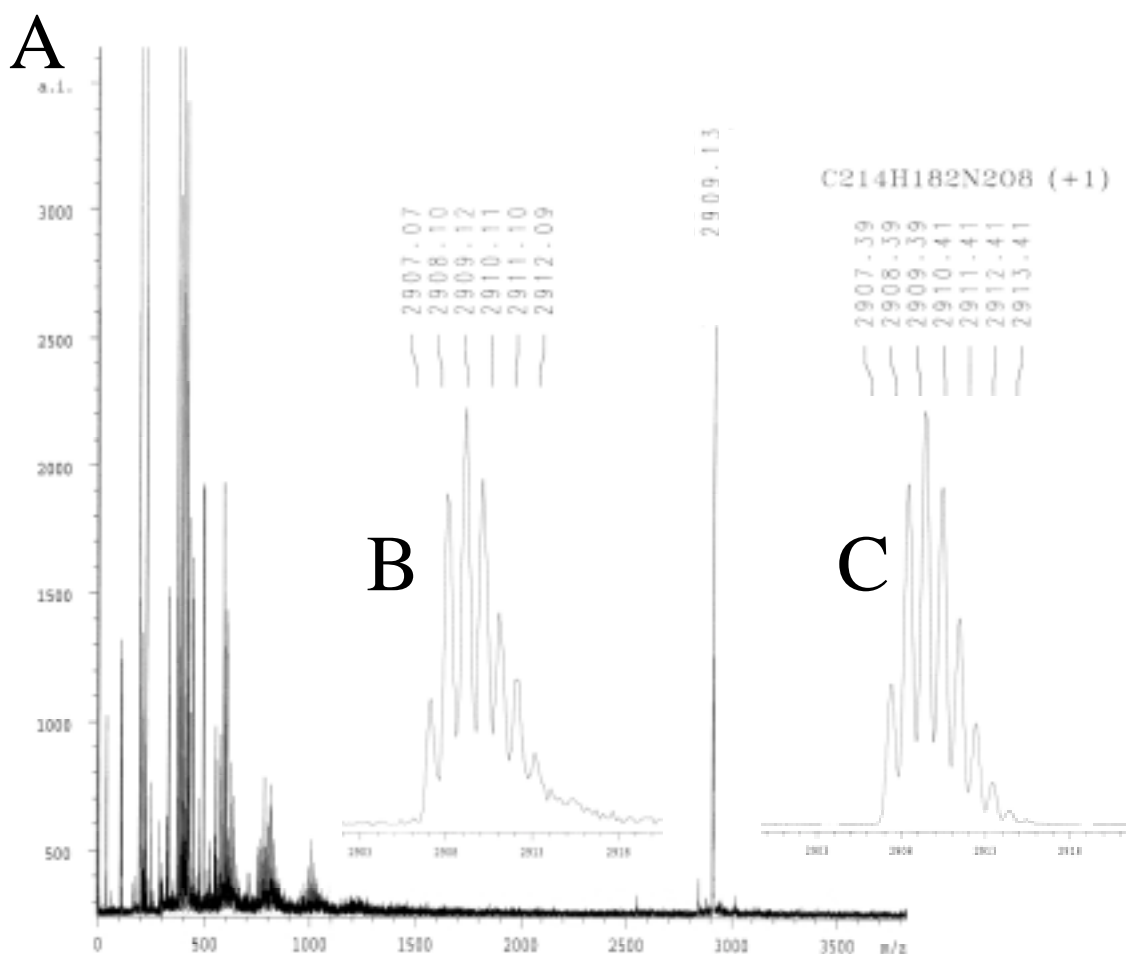


Abbildung 22: A) MALDI-TOF-Spektrum von **61**, B) Isotopenaufgelöstes Signal von **61** und C) Simulation des isotopenaufgelösten Signals von **61**. Bis zu einem Molekulargewicht von 1200 g/mol treten nur Signale der Matrix auf.

Ausgehend von dem achtfach ethinylfunktionalisierten G1-Dendrimer **65** wurde, analog zu den im Kapitel 3.1.2.1 geschilderten Aufbau der ersten Generation **61**, das G2-Dendrimer **62** synthetisiert. Dabei wird die Effizienz der *Diels-Alder*-Reaktion zum Aufbau dendritischer Strukturen deutlich, da ein fast völlig defektfreier Angriff des Cp **9** an den Ethinylfunktionen stattfindet. Dies wird am MALDI-TOF-Massenspektrum des G2-Dendrimers **62**, welches in Abbildung 23A) gezeigt wird, offensichtlich, da neben dem Molekülpeak nur etwa 3 % an einfach unter- bzw. überreagerter Spezies auftreten. Das Signal des G2-Dendrimers **62** mit Perylendiimid als Kern weist eine Masse von 5956.1 g/mol auf, was von dem berechneten Wert für $C_{454}H_{342}N_2O_8$ von 5953.7 g/mol nur um 2.4 Masseneinheiten abweicht. Desweiteren wird an diesem Massenspektrum deutlich, daß die Auflösung des Massenspektrometers mit zunehmendem Molekulargewicht abnimmt, wenn man den vergrößerten Ausschnitt des Molekülpeaks in Abbildung 23B) betrachtet und mit dem Massenspektrum des G1-Dendrimers **61** vergleicht.

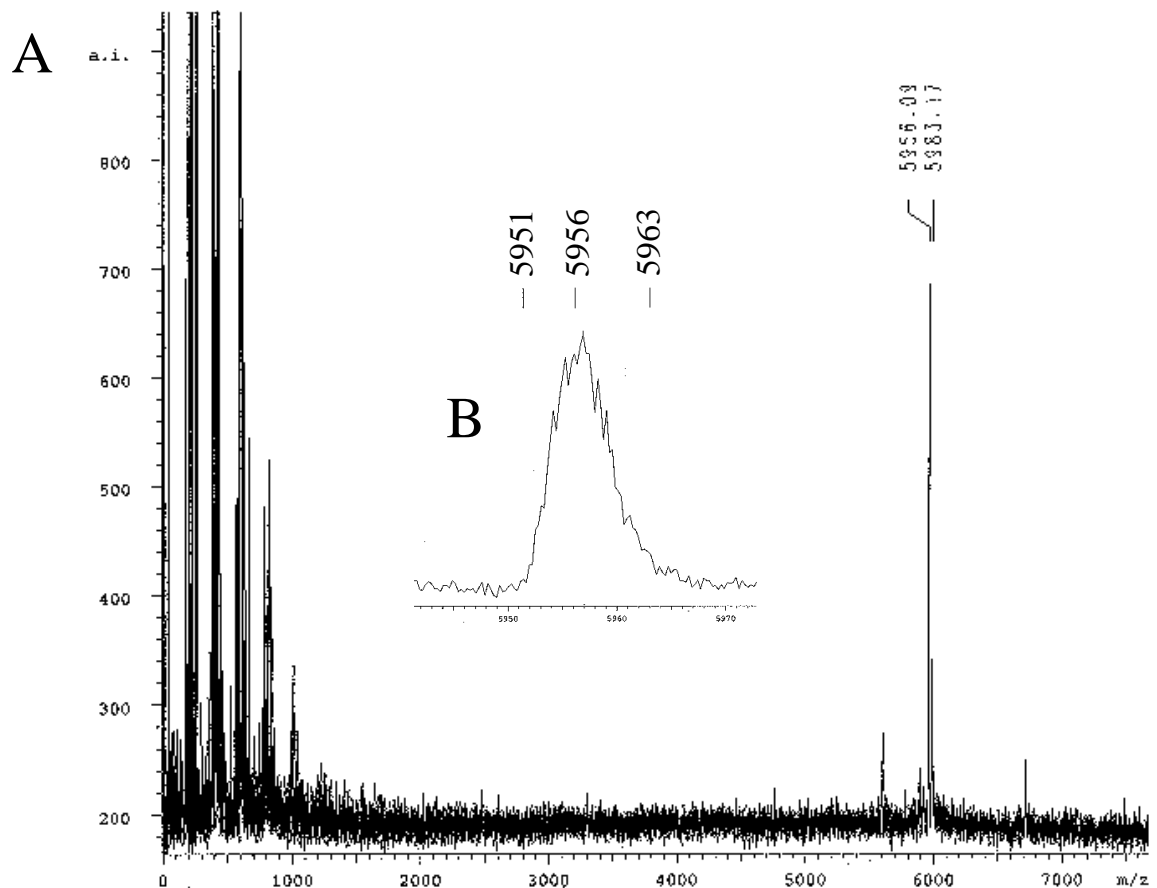


Abbildung 23: A) MALDI-TOF Massenspektrum von 62 und B) isotopenaufgelöstes Signal von 62. Bis zu einem Molekulargewicht von 1200 g/mol treten nur Signale der Matrix auf.

Die MALDI-TOF-MS-Messungen eignen sich jedoch nicht nur, wie oben gezeigt wurde, zur Charakterisierung der dargestellten Farbstoff-Dendrimere, sondern sind auch ein wichtiges Instrument für die Reaktionskontrolle. Vor allem bei der Synthese des G3-Dendrimers **63** mit einer Reaktionszeit von sieben Tagen ist diese Methode ein wichtiges Hilfsmittel, um das Ende der Reaktion zu detektieren. Bei dieser Reaktion verursacht jede nicht umgesetzte Ethinylgruppe eine Massendifferenz von 1117 g/mol (Cp-Dendron **11** minus CO) zum vollständig reagierten Produkt, welches eine Masse für $C_{934}H_{662}N_2O_8$ von 12041.5 g/mol aufweist. Den vollständigen Angriff des Cp-Dendrons **11** an das octaethinyl-G1-Dendrimere **65** belegt das Massenspektrum des G3-Dendrimers **63**, welches in Abbildung 24A) dargestellt ist. Der Molekülpeak wird bei $m/z = 12036.7$ g/mol und dessen Natriumaddukt bei 12058.5 detektiert. Diese Meßergebnisse stimmen im Bereich der Meßgenauigkeit des Spektrometers sehr gut mit den berechneten Werten überein. Eine Abschätzung der Menge des einfach unterreagierten Produkts, welches sich in einer schwach ausgeprägten Schulter im MALDI-TOF-Spektrum (Abbildung 24) bei einem Molekulargewicht von ca. 11000 g/mol manifestiert, ist in diesem Fall nicht möglich.

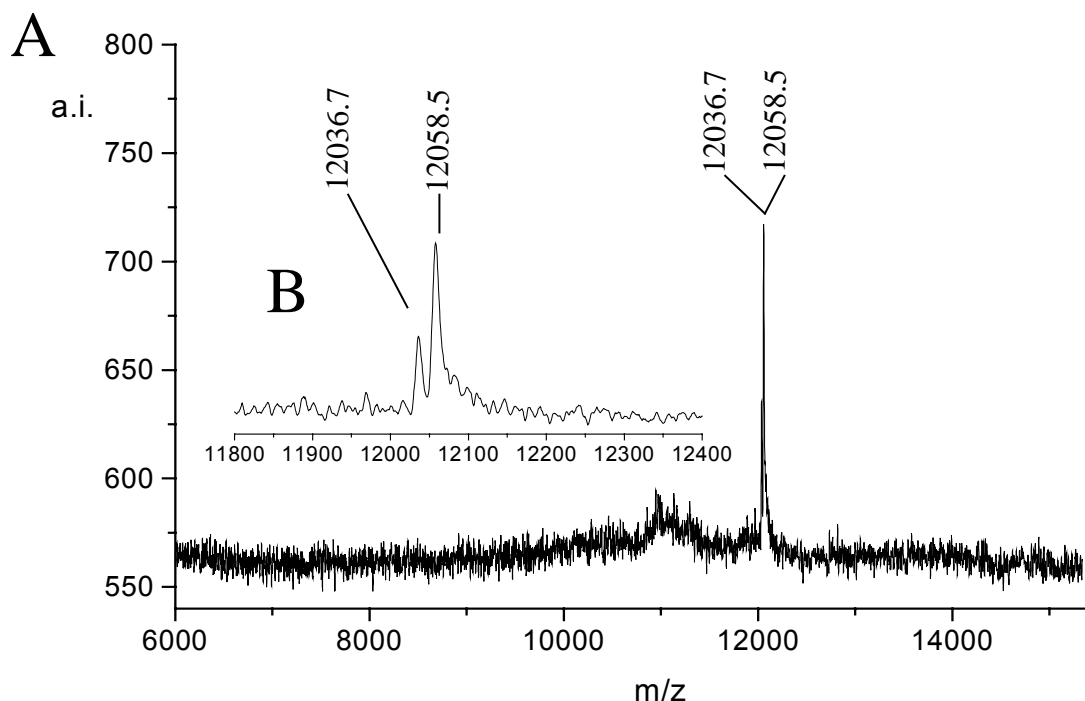


Abbildung 24: A) MALDI-TOF Massenspektrum von **63** und B) Ausschnitt des Spektrums von **63**.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Farbstoff-Dendrimere werden in deuteriertem Tetrachlorethan aufgenommen, weil das Signal dieses Lösungsmittels nicht mit den Signalen der zu charakterisierenden Verbindungen überlappt. Gut separierte und aufgelöste Signale werden von den aromatische Perylenprotonen und den aliphatischen Protonen des Perylendiimid-Kerns, welche schon bei der Synthese des vierfach ethinyl substituierten Perylendiimids **60** in Kapitel 3.1.2.1 beschrieben wurden, erhalten. Bei den Polyphenylendendronen lassen sich nur die Protonen der TiPS-Gruppen von **64** und die Acetylenprotonen von **65** eindeutig zuordnen. Ansonsten kann zwischen aromatischen Protonen des Kerns und Protonen des Polyphenylengerüsts nicht unterschieden werden, da sich die Signale gegenseitig überlagern. Da mit steigender Generationenzahl auch die Anzahl der aromatischen Signale zunimmt, verlieren die Peaks im Bereich zwischen $\delta = 6.6$ und 7.4 ppm immer mehr an Struktur. Jedoch stimmen die Intensitätsverhältnisse zwischen separierten Signalen und den Absorptionen im aromatischen Bereich genau mit den berechneten Intensitätsverhältnissen überein. Alle Farbstoff-Dendrimere sollten, wie schon das Kernmolekül **60**, eine hohe Symetrie aufweisen. Die Charakterisierung der Dendrimere zeigt jedoch, daß Konformationsisomere gebildet werden. Dies kann aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des G1-Dendrimers **61** geschlossen werden, welche bei zwei

verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden. Die beiden Spektren von **5**, gemessen bei 333 und 413 K, sind in Abbildung 25 gezeigt.

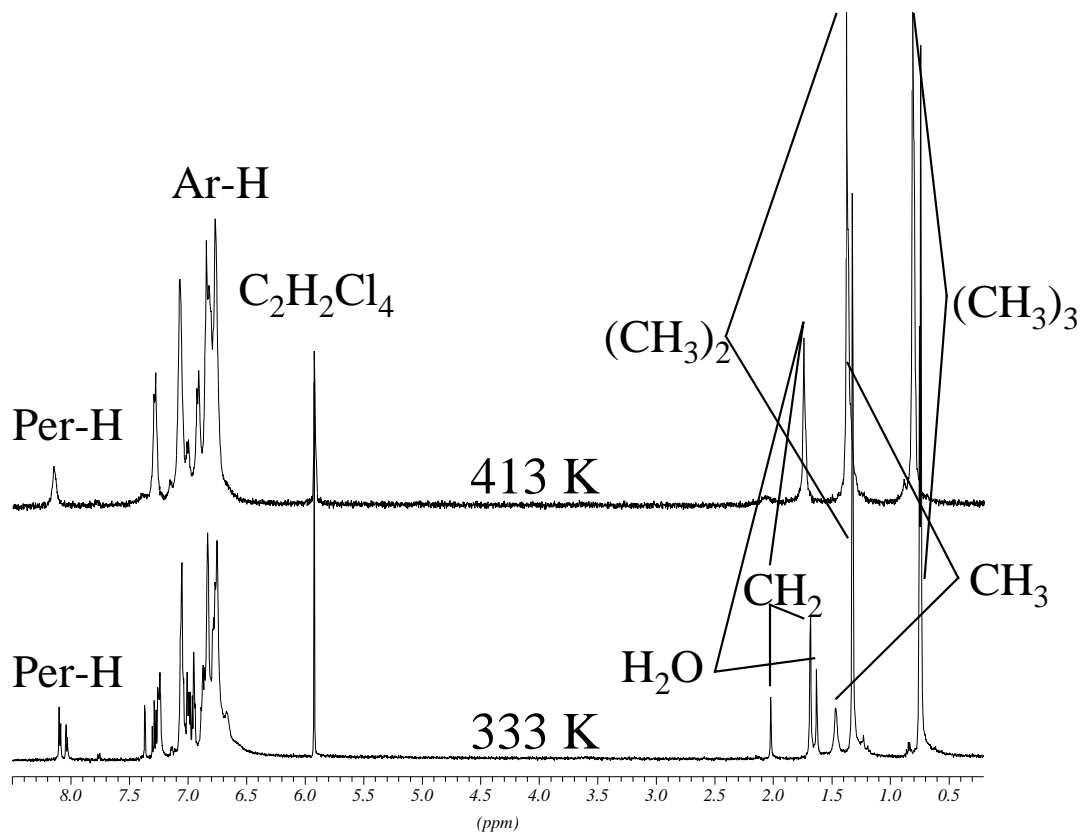


Abbildung 25: ¹H-NMR-Spektren des G1-Dendrimers **61** bei 333 und 413 K (500 MHz, $C_2D_2Cl_4$).

Bei 333 K weisen die Perylen-Protonen, einige aromatische Protonen sowie die Protonen der CH_2 - und $(CH_3)_3$ -Gruppen eine Vielzahl von Signalen auf. Der Grund hierfür ist in dynamischen Austauschprozessen zu suchen, da diese Signale bei 413 K unter der Bildung von verbreiterten Singulettts koaleszieren. Ähnliche Beobachtungen macht man auch bei allen Dendrimern der höheren Generationen, aber nicht für die Modellverbindung **66**. Mögliche Austauschprozesse resultieren aus der gehinderten Rotation um die O-Phenyl-Bindungsachse der Phenoxysubstituenten und um die N-Phenyl-Bindungsachse der Imidstruktur, welche sich auf die magnetische Umgebung der oben aufgezählten Protonen auswirken sollte. Das Fehlen der Isomerenbildung bei der nicht dendronisierten Verbindung **66** läßt den Schluß zu, daß nur die N-Phenyl-Rotation oder noch wahrscheinlicher beide Rotationsprozesse mit einer wechselseitigen sterischen Beeinflussung für das Auftreten der Isomerenbildung verantwortlich sind. Dies wird deutlich, wenn man die Molekülsimulationen der Modellverbindung **66** und des G1-Dendrimers **61** in Kapitel 3.1.5 in Abbildung 31 und Abbildung 32 betrachtet.

Bei der Charakterisierung der Farbstoff-Dendrimere mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie können nicht alle Resonanzen vollständig zugeordnet werden, da viele Signale überlappen. Bei den höheren Dendrimergenerationen sind manche Signale des Kerns zu schwach, um detektiert zu werden.

3.1.4 Optische Eigenschaften der Dendrimere

Die optische Charakterisierung des G1-Dendrimers **61**, des G2-Dendrimers **62** und des G3-Dendrimers **63** sowie der Modellverbindung **66** dient als Grundlage für weitere Messungen wie der im folgenden Kapitel 0 beschriebenen Einzelmolekülspektroskopie sowie der Anwendung dieser Materialien als lichtemittierende Schicht in LED's. So wurden die Absorptions- und die Emissionsspektren der oben genannten Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln und im Festkörper gemessen. Zusätzlich wurden noch die Fluoreszenzquantenausbeuten in zwei unterschiedlichen Lösungsmitteln bestimmt.

Das UV/Vis-Spektrum aller Dendrimere besteht aus zwei Komponenten. Eine Absorption im langwelligeren Bereich wird durch den zentralen Perylendiimid-Chromophor

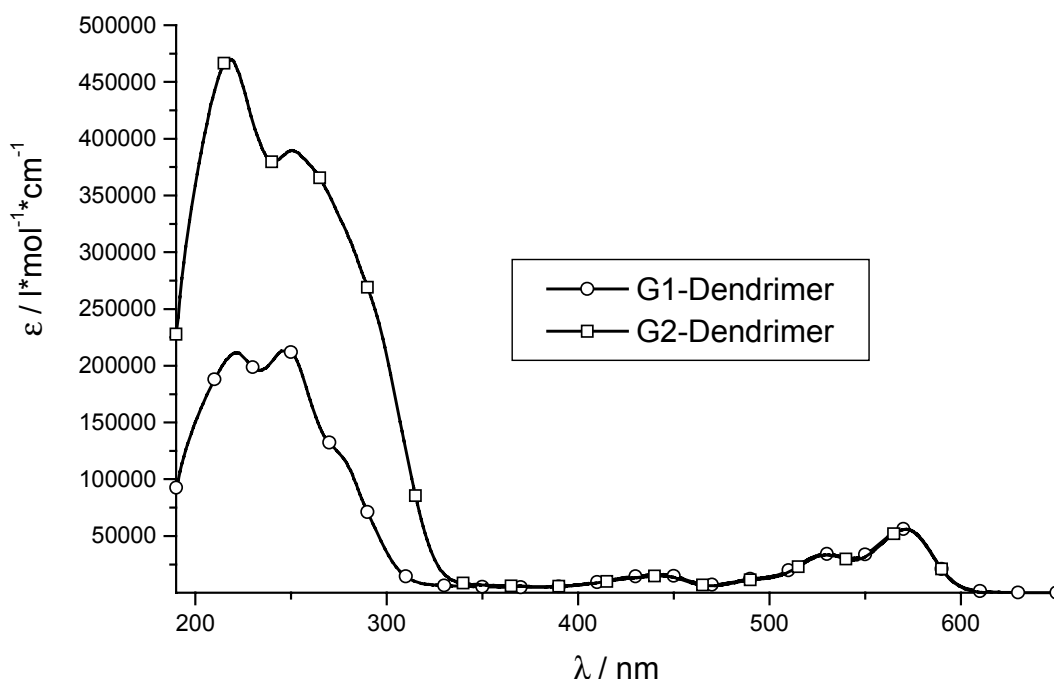


Abbildung 26: Absorptionsspektren des G1-Dendrimers 61 und des G2-Dendrimers 62 in Cyclohexan.

hervorgerufen, die kurzwelligere Komponente rührt hauptsächlich von der Absorption des Polyphenylengerüsts her. Das Verhältnis der Intensitäten zwischen Dendron- und

Chromophor-Absorption steigt dabei zu hohen Generationen hin an, wie in Abbildung 26 deutlich wird. Dieser starke Anstieg der Dendronabsorption im Gegensatz zur gleichbleibenden Perylendiimid-Absorption mit Maxima bei 571, 529 und 443 nm kann mit der unterschiedlichen Anzahl von Phenylringen erklärt werden, die beide Strukturen enthalten. Das G1-Dendrimer **61** enthält 26 Benzoleinheiten, wohingegen das G2-Dendrimer **62** schon 66 Phenylringe pro Perylenchromophor aufweist.

Will man nun den Einfluß der dendritische Umgebung auf den zentralen Chromophor untersuchen, muß man die Modellverbindung **66** mit den Farbstoffdendrimern **61** – **63** vergleichen. Das Absorptionsspektrum des Perylendiimids **66** in Toluol, welches von seiner chemischen Beschaffenheit den Polyphenylendendronen sehr ähnlich ist, zeigt drei Maxima bei 577, 537 und 444 nm.

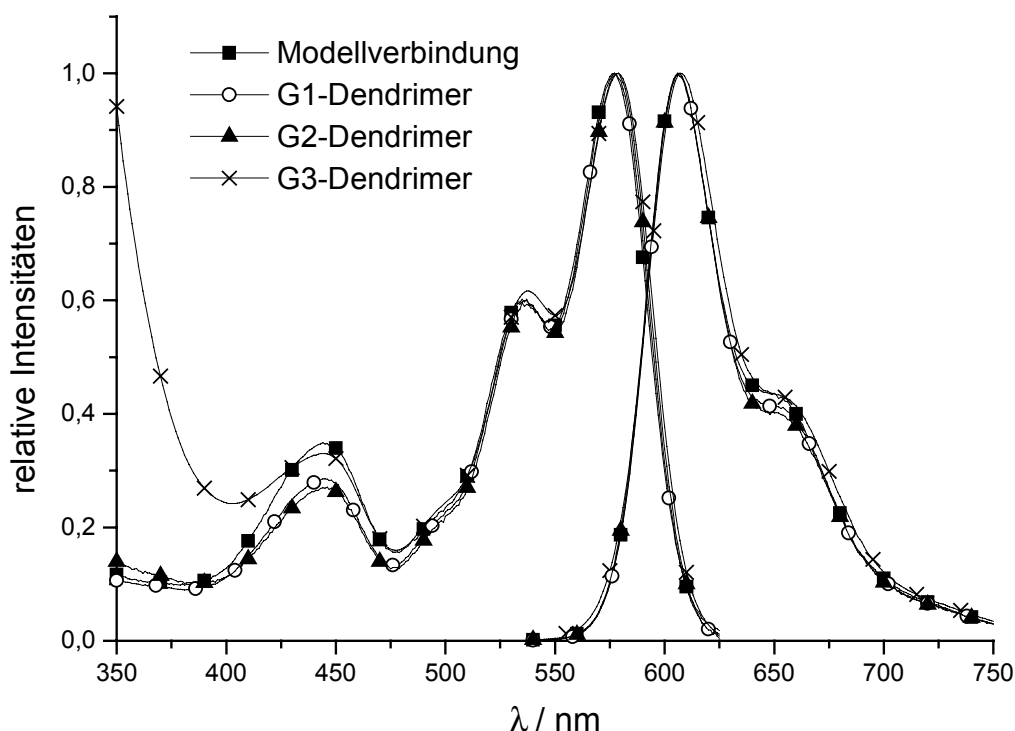


Abbildung 27: Absorptions- und Emissionsspektren des G1-Dendrimers **61, des G2-Dendrimers **62**, des G3-Dendrimers **63** und der Modellverbindung **66** in Toluol (Anregung bei 543 nm).**

Die stärkste Absorptionsbande des G1-Dendrimers **61** fällt exakt mit der der Modellverbindung zusammen. Die intensivitätsstärksten Absorptionsbanden der zweiten und dritten Generation **62** und **63** sind nur um 2 nm bathochrom verschoben. Ein geringer Unterschied zwischen der Modellverbindung **66** und den dendritischen Strukturen **61** – **63**, der in Abbildung 28 zu beobachten ist, ergibt sich daraus, daß die dritte Absorptionsbande

der Modellverbindung **66** bei 444 nm eine größere Intensität als die der dendritischen Strukturen **61** – **63** aufweist. Somit treten bei den Absorptionsspektren in Toluol kaum Unterschiede zwischen der Modellverbindung und den Farbstoffdendrimern auf.

Dies ändert sich, wenn man die Absorptionsspektren in Chloroform betrachtet, welche in Abbildung 29 gezeigt werden.

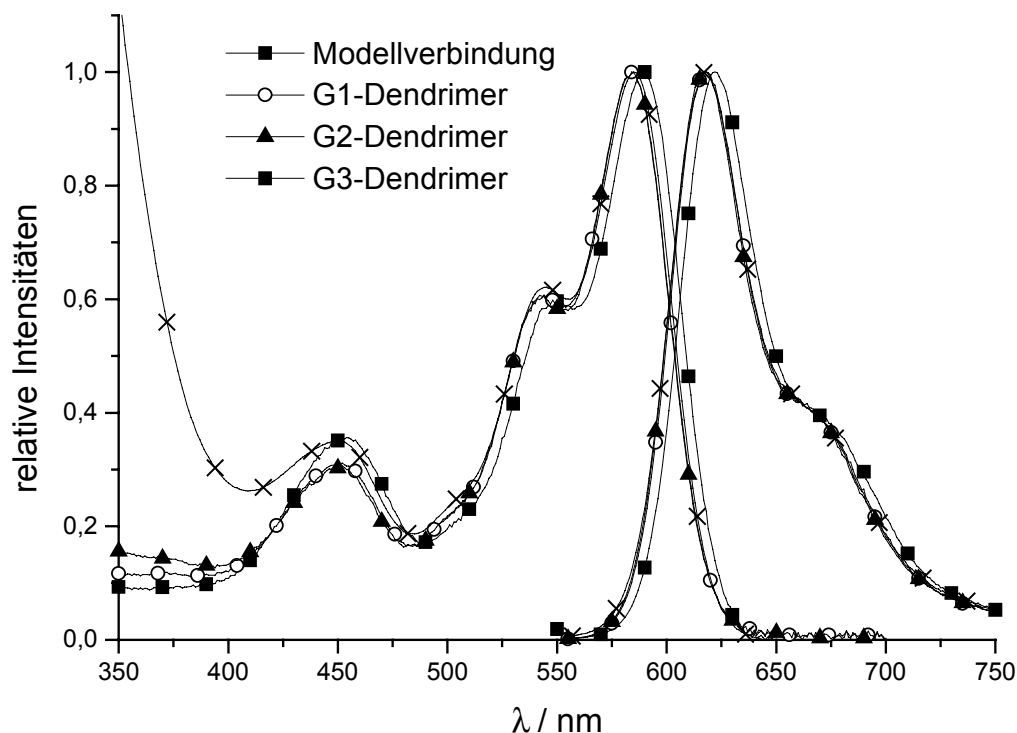


Abbildung 28: Absorptions- und Emissionsspektren des G1-Dendrimers 61, des G2-Dendrimers 62, des G3-Dendrimers 63 und der Modellverbindung 66 in Chloroform (Anregung bei 543 nm).

In Chloroform, welches ein polareres Medium als Toluol darstellt, weist das Absorptionsspektrum des nicht dendronisierten Chromophors **66** Unterschiede im Vergleich zu den Absorptionsspektren der Farbstoff-Dendrimere auf. Die stärkste Absorptionsbande der Modellverbindung tritt bei 590 nm auf, und das Maximum ist somit um 6 nm ins Rote hin, im Gegensatz zu den Maxima der Dendrimere **61** - **63**, welche bei 584 nm auftreten, verschoben.

Derselbe Trend, der für die Absorptionsspektren beobachtet wird, nämlich fast identische Spektren aller Verbindungen in Toluol und eine bathochrome Verschiebung der Modellverbindung im Gegensatz zu den dendritischen Strukturen in Chloroform, tritt auch bei den Emissionsspektren auf. Die Emissionsspektren der Modellverbindung **66** und der

Dendrimere **61** – **63** in Toluol weisen ein Maximum bei 606 nm auf. (vgl. Abbildung 28). Im Gegensatz dazu tritt das Emissionsmaximum der Modellverbindung **66** in Chloroform bei 622 nm in Erscheinung, wohingegen sich die Emissionsspektren der Farbstoff-Dendrimere **61** – **63** gleichen und ein Maximum bei 618 nm zeigen, also 4 nm ins Blaue hin verschoben sind.

Zusätzlich wurden noch Emissionsspektren von **66** und **61** - **63** unter Variation der Anregungswellenlängen aufgenommen. Die Wellenlängen des Anregungslichts betragen dabei 287, 463, 549 und 589 nm. Es wurden Spektren erhalten, die von der Bandenform denen in Abbildung 27 und Abbildung 28 gleichen. Außerdem zeigt das Ergebnis dieser Messungen, daß die Variation der Anregungswellenlänge bei den einzelnen Verbindungen, wie zu erwarten, zu einer Änderung der Intensität der Emission führt. Jedoch ändern sich die Intensitätsverhältnisse der Emission nicht mit der Variation der Umgebung des Chromophors. Das bedeutet, daß kein Energietransfer zwischen den Polyphenylen-Dendronen und dem zentralen Perylendiimid-Kern stattfindet.

Größere Unterschiede zwischen der Modellverbindung **66** und den Farbstoff-Dendrimern **61** – **63** treten auf, wenn man das optische Verhalten im Festkörper betrachtet. Zu diesem Zweck wurden Absorptions- und Emissionsspektren von Filmen aufgenommen, welche durch die „*Spin-Coating*“-Technik erhalten wurden. Für die Filmpräparation wurde ein Tropfen einer Lösung, hergestellt aus 3 mg der jeweiligen Substanz gelöst in 1 ml Toluol, auf einen schnell rotierenden Quarzträger aufgebracht. Von den erhaltenen transparenten Filmen der Modellverbindung **66** und den Dendrimern **61** – **63** wurden dann Absorptionsspektren, welche in Abbildung 29 dargestellt sind, gemessen. Die zugehörigen Emissionsspektren zeigt Abbildung 30. Zur Qualität der Filme muß an dieser Stelle noch angemerkt werden, daß die Filme der Modellverbindung **66** auch teilweise kristalline Bereiche zeigten, wohingegen die Filme der Dendrimere vollkommen amorph waren. Die Absorptionsspektren sowie die Emissionsspektren zeigen die typische Verbreiterung, welche im Festkörper auftritt.[148, 149]

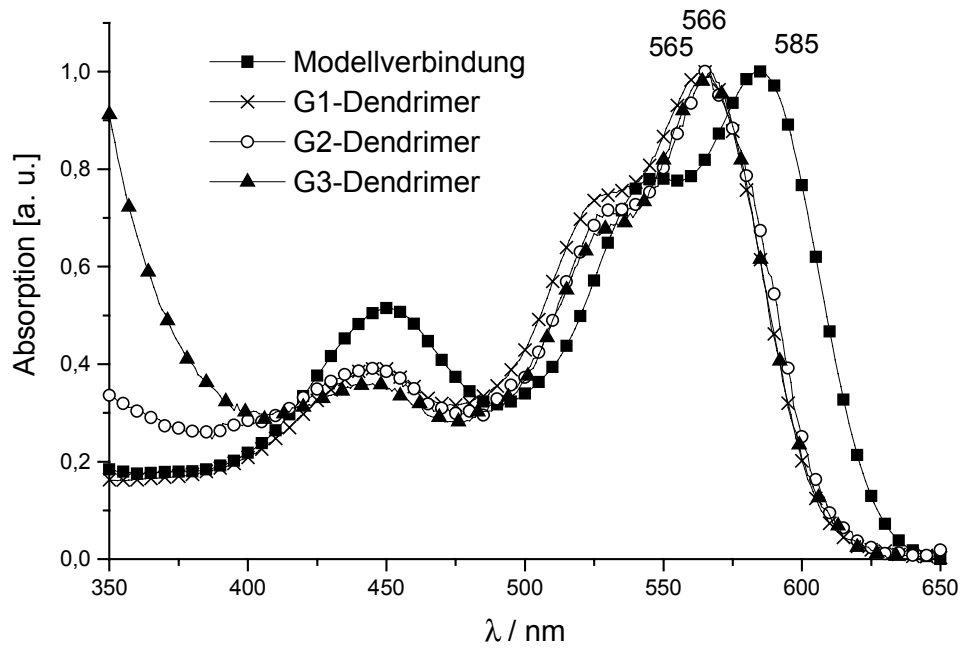


Abbildung 29: Absorptionsspektren des G1-Dendrimers 61, des G2-Dendrimers 62, des G3-Dendrimers 63 und der Modellverbindung 66 im Film.

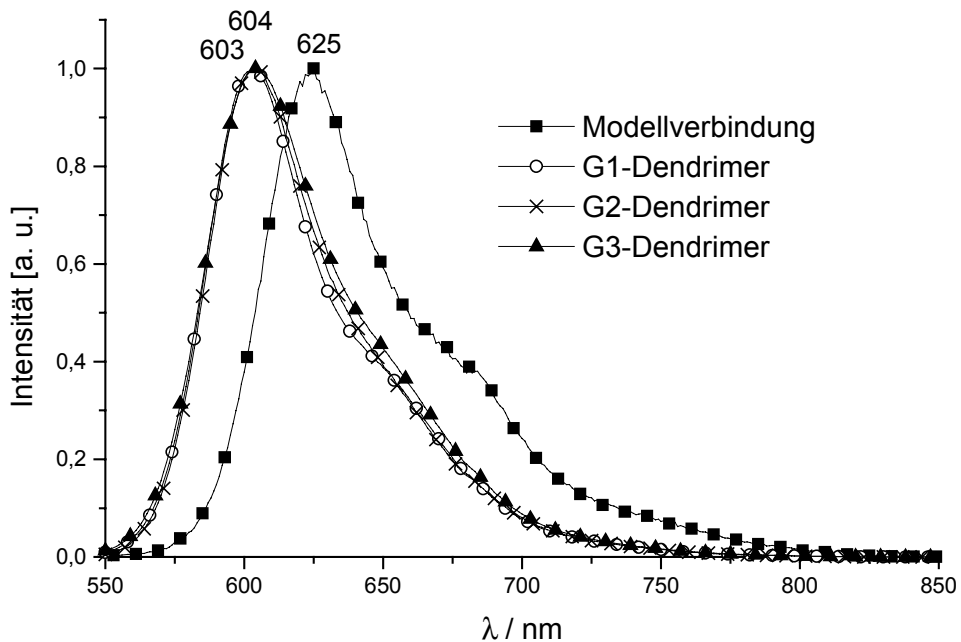


Abbildung 30: Emissionsspektren des G1-Dendrimers 61, des G2-Dendrimers 62, des G3-Dendrimers 63 und der Modellverbindung 66 im Film (Anregung bei 543 nm).

Bei den Absorptionsspektren fällt auf, daß das Spektrum des nicht-dendronisierten Chromophors **66** um 20 nm im Vergleich zu den Absorptionen der Dendrimere verschoben ist. So weist die Modelverbindung **66** ein Maximum bei 585 nm auf, das G1-Dendrimer **61**, das G2-Dendrimer **62** und das G3-Dendrimer **63** zeigen Maxima bei 565 und 566 nm.

Diese deutliche Verschiebung in der homologen Serie bestehend aus Modell, G1-, G2- und G3-Dendrimer, welche für das Absorptionsverhalten im Festkörper beobachtet wurde, tritt auch bei der Emission auf. Das Fluoreszenzspektrum der Modellverbindung ist um 21 nm bathochrom verschoben. Das Maximum des nicht-ummantelten Chromophors **66** tritt bei 625 nm, das des G1-, des G2- und des G3-Dendrimers hingegen bei 603 bzw. 604 nm in Erscheinung.

Die Quantenausbeuten der Fluoreszenz in Lösung wurden mit Kresylviolett als Referenzsubstanz, dessen eigene Quantenausbeute in Methanol 54 % beträgt, bestimmt. Bei einer Anregungswellenlänge von 540 nm wurden folgende Werte für Toluol und Chloroform gemessen:

Tabelle 4: Quantenausbeuten der Modellverbindung und der Farbstoff-Dendrimere.

Verbindung	Quantenausbeute in Toluol	Quantenausbeute in Chloroform
Modellverbindung 66	0.99	0.90
G1-Dendrimer 61	0.95	0.83
G2-Dendrimer 62	0.83	0.81
G3-Dendrimer 63	0.78	0.73

Es fällt auf, daß die Fluoreszenzquantenausbeuten für beide Lösungsmittel sehr hoch sind und für Perylendiimide typische Werte annehmen. Ein weiterer Trend, der für die homologe Serie in beiden Lösungsmitteln augenfällig wird, besteht darin, daß mit wachsender Dendrimergeneration die Quantenausbeute sinkt. Eine Erklärung hierfür stellt vermutlich die Tatsache dar, daß der zentrale Chromophor die Anregungsenergie durch Schwingungsrelaxation an das Polyphenylengerüst abgeben kann, und zwar um so besser, je ausgedehnter die dendritische Umgebung ist.

Als Resultat der optischen Untersuchungen kann man sagen, daß bis auf den Abfall der Fluoreszenzquantenausbeute das Dendrimergerüst keinen Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften des zentralen Perylendiimids in Lösung ausübt. Dies ist nicht verwunderlich, da die vier Polyphenylendendrone nicht am Perylenkörper direkt gebunden

sind und auch nicht in Konjugation zu diesem stehen, sondern mit der Anilinkomponente der Imidstruktur verknüpft sind. Andererseits hat die Dendronisierung großen Einfluß auf das Aggregations- bzw. Kristallisationsverhalten, was an der Rotverschiebung im Absorptions- und Emissionsspektrum der Filme der Modellverbindung **66** im Vergleich zu den Dendrimeren **61** – **63** deutlich wird. Eine Verschiebung der Absorptions- und Emissionsspektren von aromatischen Molekülen wird im Allgemeinen durch universelle Wechselwirkungen mit dem umgebenden Medium und durch spezifische Wechselwirkungen hervorgerufen.[149] Unter spezifischen Wechselwirkungen versteht man beispielsweise die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, Komplexen oder Excimeren. Im Fall der Modellverbindung **66** sind für die starke Verschiebung ins Rote wahrscheinlich π - π -Wechselwirkungen verantwortlich, welche in den dendronisierten Chromophoren **61** – **63** nicht auftreten. Dies bedeutet, daß es ab der ersten Dendrimergeneration **61** im Festkörper kein Anzeichen mehr auf Aggregation der Chromophore gibt. Neben der Verhinderung der sogenannten π -Stapelung („ π -Stacking“) scheinen die Dendrone noch eine Abschirmung gegen Lösungsmittelmoleküle auszuüben, was aus den Absorptions- und Emissionsspektren in unterschiedlichen Lösungsmitteln erkennbar wird. In Toluol ist kein merklicher Unterschied zwischen den Farbstoff-Dendrimeren und der Modellverbindung zu erkennen. Dagegen tritt ein bathochrome Verschiebung bei der Modellverbindung gegenüber den dendritischen Strukturen auf, wenn man zu einem polarerer Medium wie Chloroform als Solvenz wechselt. Sozusagen bildet das Polyphenylengerüst die Solvathülle um den Farbstoff und schirmt diesen gegen Lösungsmittelmoleküle ab.

3.1.5 Molekülsimulationen und visuelle Darstellungen

Die Rechnungen wurden in Zusammenarbeit mit *T. Weil* mit Hilfe des Programmpakets Hyperchem 5.01 unter Verwendung des MM+-Kraftfeldes und des „Conjugate-Gradient“-Algorithmus durchgeführt. Die Ergebnisse beziehen sich auf die Gasphase, Lösungsmittelleffekte wurden nicht berücksichtigt.

Zuerst wurde die Modellverbindung **66** semi-empirisch unter Verwendung der PM3-Methode optimiert. Aufgrund der sterisch anspruchsvollen Phenoxy-Substituenten kommt es zu einer Verdrillung der beiden Naphthalineinheiten gegeneinander, wobei laut Simulation ein Torsionswinkel von 28° erhalten wird. Dieser Winkel steht in sehr guter Übereinstimmung mit den Daten aus einer Kristallstrukturanalyse, die für ein strukturell sehr ähnliches Molekül erhalten wurde.[150] Für das literaturbeschriebene Tetraphenoxyperylenderivat wurde ein Torsionswinkel von 25° gefunden. Ergebnisse aus der Einzelmolekülspektroskopie, welche im nächsten Kapitel beschrieben werden, deuten auf

das Vorliegen eines Konformers hin, das sich durch einen relativ planaren Perylendiimid-Grundkörper auszeichnet. Die Energie eines derartigen Konformers liegt wesentlich höher als die der oben beschriebenen Konformere mit einem gewinkelten π -System. Aufgrund der hohen Energiebarriere sollten beide Konformere kein dynamisches Gleichgewicht ausbilden. Im Folgenden wird ausschließlich der gekrümmte aromatische Perylendiimid-Grundkörper verwendet, da dieser das energetische Minimum darstellt.

Den semi-empirischen Rechnungen ist zu entnehmen, daß die Phenoxy-Substituenten in den *bay*-Positionen sowohl axial als auch äquatorial angeordnet sein können. Für jeden dieser Fälle sind jeweils mehrere Anordnungen denkbar. Die axiale Anordnung besitzt in der Regel eine im Vergleich etwas niedrigere Energie als die äquatoriale Struktur. Die jeweiligen Strukturen werden in Abbildung 31 dargestellt.

Die Einführung der beiden Phenylringe in der Imidstruktur erfolgt unter einer Drehung dieser in 5°-Schritten aus der Perylendiimid-Ebene heraus. Für den Fall, daß die Phenylringe senkrecht zur Aromatenebene stehen, wurde ein Minimum erhalten.

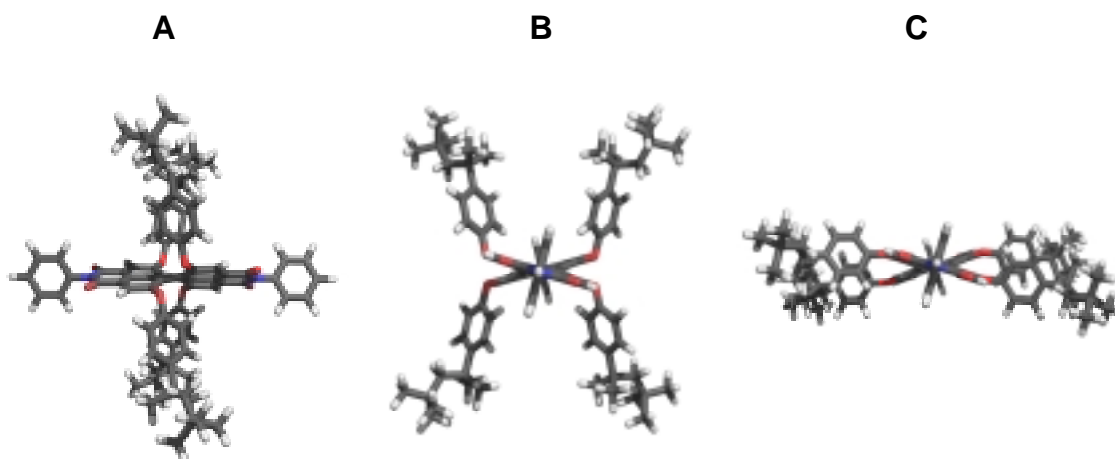


Abbildung 31: Mögliche Molekülstrukturen von Modellverbindung 66; A: Seitenansicht von 66 mit axialen Phenoxy-Substituenten, außerdem wird die senkrechte Stellung der Phenylringe im Bezug auf die Aromatenebene deutlich, B: Ansicht von 66 mit axialen Phenoxy-Substituenten längs der Achse der beiden Stickstoffatome, wobei der Torsionswinkel von 28° deutlich wird, C: Ansicht von 66 mit äquatorialen Phenoxy-Substituenten längs der Achse der beiden Stickstoffatome, wobei wiederum der Torsionswinkel von 28° deutlich wird.

Eine Aussage, in welcher Konformation das Molekül in Bezug auf die Phenoxy-Substituenten vorliegt, ist schwer zu treffen, da dies auch stark vom Lösungsmittel abhängen sollte. Es ist zu erwarten, daß in unpolaren Lösungsmitteln die axiale und in polaren Lösungsmitteln die äquatoriale Konformation aufgrund der geringen Energiebarriere bevorzugt ist.

Für die Simulation der Farbstoff-Dendrimere **61** - **63** wurden zuerst die Dendrone der ersten bis dritten Generation separat mittels des MM+-Kraftfeldes berechnet. Die

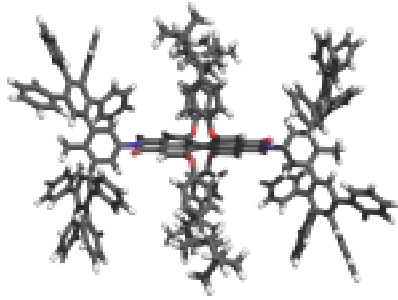
Optimierung des gesamten dendritischen Systems erfolgte durch Kombination von jeweils zwei Dendronen mit dem semi-empirisch optimierten Perylenkern und anschließender Kraftfeld-Minimierung. Bei den Konformeren mit der niedrigsten Energie stehen die vier Dendrone fast senkrecht zum Perylendiimidkern. Aus den Simulationen der Dendrimere der ersten bis dritten Generation, welche in Abbildung 32 dargestellt sind, wird deutlich, daß eine Abschirmung des inneren Chromophors schon durch die Dendrone der ersten Generation gegeben sein sollte. Dies steht im Einklang mit den bei der optischen Charakterisierung gefundenen Resultaten, die zeigen, daß im Festkörper ab der ersten Generation keine Aggregation mehr stattfindet. Nimmt man für Dendrimere näherungsweise eine quaderförmige Struktur an, so lassen sich aus den Simulationen auch die Abmessungen der dargestellten Strukturen ablesen. Auf diese Weise erhält man so die Höhe, die Breite sowie die Diagonale der Makromoleküle mit Chromophorkern. Diese Werte werden in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5: Übersicht über die Größendimensionen der Dendrimere.

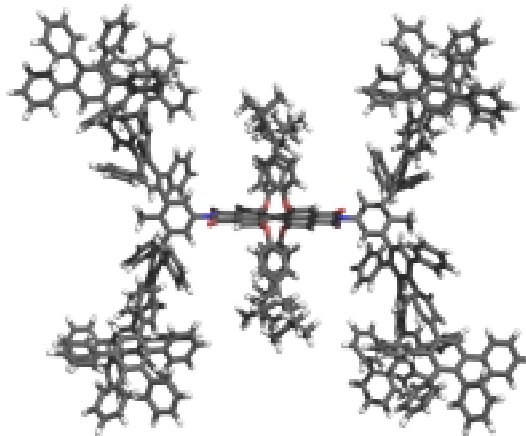
	Höhe [nm]	Breite [nm]	Diagonale [nm]
G1-Dendrimer 61	2.2	3.0	3.1
G2-Dendrimer 62	3.4	4.0	4.7
G3-Dendrimer 63	5.0	4.7	6.1

Anhand der Tabelle erkennt man, daß es sich bei den Dendrimeren um Nanopartikel mit einem Durchmesser von etwa 3 bis 6 nm handelt. Durch die Dendronisierung wächst die Höhe stärker als die Breite, was sich durch die fast senkrechte Position der Dendrone im Bezug auf den Perylendiimid-Kern erklärt.

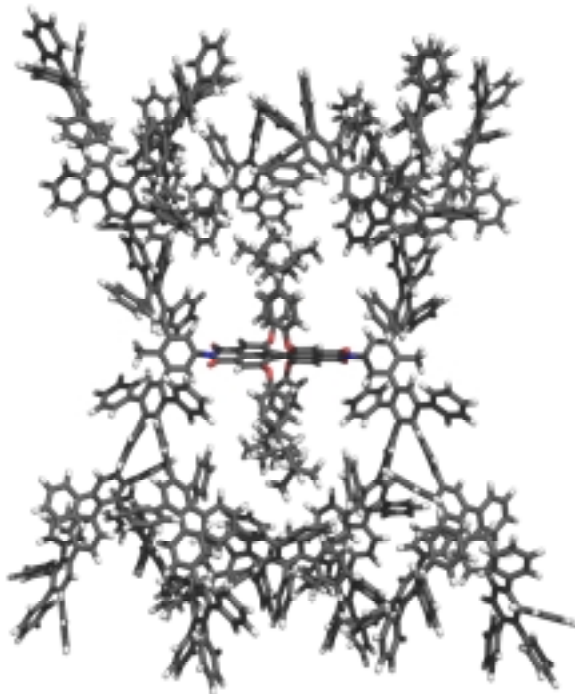
So stellt die Simulation der Dendrimere der Generation eins bis drei **61 - 63** eine gute erste Näherung der dreidimensionalen Molekülstruktur dar. Das Auftreten der Aufspaltung der Signale im ¹H-NMR-Spektrum aufgrund von Konformationsisomeren kann allerdings nicht erklärt werden, da dies nur mit Hilfe einer molekular-dynamischen Konformationsanalyse möglich wäre.



61



62



63

Abbildung 32: Simulation der Dendrimere der ersten bis dritten Generation.

3.1.6 Einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen

In den letzten Jahren wurde die SMS vermehrt eingesetzt, um ein besseres Verständnis der photophysikalischen Eigenschaften von Molekülen zu erlangen. Diese Technik wurde dabei so weiterentwickelt, daß es heutzutage möglich ist, bei Raumtemperatur Spektren und Fluoreszenzabklingzeiten sowie die Polarisierung von einzelnen Molekülen zu messen. Außerdem kann man Fluktuationen der Fluoreszenzintensität eines Einzelmoleküls im zeitlichen Verlauf verfolgen.[151, 152] Der größte Vorteil bei der Beobachtung einzelner Moleküle ist der, daß dabei Verteilungen von physikalischen Meßgrößen erhalten werden, im Gegensatz zu gemittelten Ergebnissen, welche sich aus Ensemble-Messungen ergeben. Insbesondere erhält man in strukturell sehr inhomogenen Materialien genaue Informationen über die Heterogenität der die Fluorophore umgebenden Matrix. Am Beispiel von polymeren Matrices wirkten sich solche Inhomogenitäten auf die Lage der Emissionsmaxima [153, 154] und die Abklingzeiten [153] von Einzelmolekülen aus. Außerdem beeinflussten lokale Veränderungen in der Nähe eines Chromophors dessen Triplettlebensdauer und dessen Inter-System-Crossing Ausbeute.[155]

Die in diesem Kapitel dargestellten Dendrimere können im Prinzip auch als Polymere mit einer „eingebauten“ Fluoreszenzsonde aufgefaßt werden. Die Besonderheit dieser Systeme besteht jedoch darin, daß die den Fluorophor umgebende Matrix im Gegensatz zu herkömmlichen Polymeren strukturell perfekt definiert und kovalent an den Farbstoff gebunden ist.

Deshalb werden das G1-Dendrimer **61**, das G2-Dendrimer **62** und die Modellverbindung **66** als Referenzsubstanz in einem Polymerfilm einzelmolekülspektroskopisch untersucht. Dies geschah in Zusammenarbeit mit *J. Hofkens* und *T. Vosch* aus der Arbeitsgruppe von *Prof. De Schryver*.

Für die SMS-Messungen werden mit einem konfokalen Fluoreszenzmikroskop Bilder der jeweiligen Verbindungen in einem Polymerfilm (Zeonex, Polynorbonen) aufgenommen. Die Präparation der Filme wurde auf Quarzsubstraten mittels der „*Spin-Coating*“-Technik aus verdünnten Toluol-Lösungen mit einer Konzentration kleiner als 10^{-9} mol/l durchgeführt. Die Dicke der Filme beträgt 500 bis 1000 nm. Als Anregungsquelle wird die 514.5-nm Linie eines Argonionenlasers und die 543-nm Linie eines HeNe-Lasers benutzt. Die Anregungsenergie auf der Probe beträgt 300 W/cm^2 . Die Fluoreszenzabbildungen zeigen typischerweise mehrere helle Punkte, die Einzelmolekülen der jeweiligen Verbindungen zugeordnet werden können.

Die zu solchen Aufnahmen korrespondierenden Fluoreszenzzeitspuren, d.h. der Verlauf der Fluoreszenzintensität eines Einzelmoleküls als Funktion der Zeit, werden dadurch erhalten, daß man den Anregungsstrahl auf einen fluoreszierenden Punkt eines Einzelmoleküls positioniert und dessen Fluoreszenzintensität im Verlauf der Zeit verfolgt.

Bei der Aufnahme der Fluoreszenzzeitspuren fällt auf, daß die Perylendiimidverbindungen längere Verweilzeiten als die für die SMS gewöhnlich verwendeten Farbstoffe (Cy 5, JA 242) aufweisen. Unter der Verweilzeit eines Einzelmoleküls versteht man die Zeitspanne, nach welcher ein irreversibles Ausbleichen eintritt. Für die Modellverbindung **66** wird eine durchschnittliche Verweilzeit von 1060 Sekunden gemessen, wobei eine Anzahl von $3.2 \cdot 10^6$ Photonen detektiert wird. Will man die Anzahl der detektierten Photonen von unterschiedlichen Farbstoffen vergleichen, so muß man dabei berücksichtigen, daß dieser Wert nicht nur allein von der Stabilität des Farbstoffs abhängig ist, sondern auch von Faktoren wie der Laserleistung, der den Chromophor umgebenden Matrix und der Effizienz des Detektors und des Versuchsaufbaus beeinflußt wird. In einer Arbeit von *Tinnemann et al.* wird die Anzahl der detektierten Photonen für Cy 5, einen Carbocyaninfarbstoff, und für JA 242, einen Oxazinfarbstoff, angegeben. Bei einer Laserleistung von 500 W/cm^2 , welche mit der hier angewendeten Leistung vergleichbar ist, wurden im Durchschnitt für Cy 5 $3.5 \cdot 10^4$ und für JA 242 $7.5 \cdot 10^4$ Photonen detektiert.[156] Dies bedeutet unter Vernachlässigung der oben angesprochenen Faktoren, daß die hohe Stabilität der Modellverbindung **66** eine Steigerung der Anzahl der detektierten Photonen um fast zwei Zehnerpotenzen bewirkt.

Bei nur sehr wenigen Zeitspurenekeüle der Modellverbindung **66** tritt ein An-Aus-Übergang auf. Dies weist auf eine extrem geringe Inter-System-Crossing-Ausbeute hin.[157] Der Einfluß der Dendrone auf das photophysikalische Verhalten des Chromophors macht sich dadurch bemerkbar, daß in den Zeitspuren die Verweilzeiten der Dendrimere **61** und **62** unter den gleichen Meßbedingungen auf 360 bzw. 320 Sekunden abnehmen, wohingegen die Zahl der An-Aus-Sprünge zunimmt. Die Verweilzeiten von 360 und 320 s korrespondieren zu $1.1 \cdot 10^6$ und $1.0 \cdot 10^6$ detektierten Photonen.

Bei einigen der gemessenen Zeitspuren treten unterschiedliche Intensitätsniveaus auf, was am Beispiel der Zeitspur des G1-Dendrimers **61** gezeigt wird, welche in Abbildung 33 dargestellt ist. Die beiden Zeitspuren geben einerseits die gemessene absolute Fluoreszenzintensität und andererseits die relativen Intensitäten wieder. Dabei werden für ein Molekül zwei Intensitäten pro Zeitspur gemessen (rote und schwarze Kurve). Diese resultieren aus der Detektion der senkrecht und parallel polarisierten Komponenten der Emission, welche mit zwei unabhängigen Detektoren bestimmt wird. Die relativen Intensitätsspuren werden so berechnet, daß der erhaltene Meßwert noch durch die Summe der in beiden Detektoren erhaltenen Fluoreszenzintensität geteilt wird.

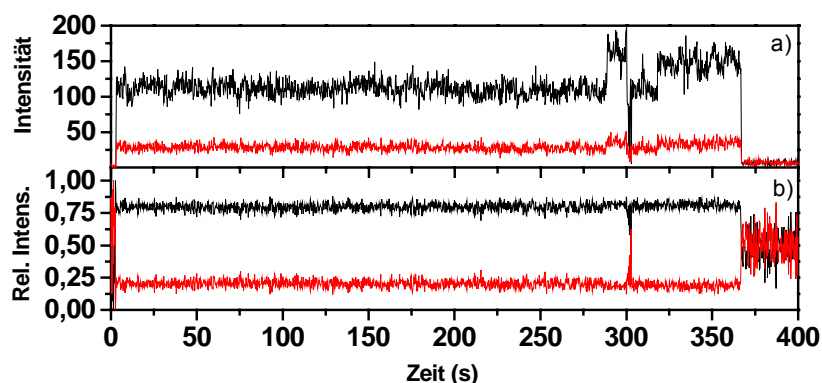


Abbildung 33: a) Typische Beispiele für parallel (schwarz)– und senkrecht (rot) polarisierte Zeitspuren des G1-Dendrimers **61**, b) sowie die dazugehörigen berechneten relativen Intensitäten.

In Abbildung 33 erkennt man nach einer Beobachtungszeit von 280 s einen sprunghaften Anstieg der absoluten Fluoreszenzintensität für beide Komponenten, wobei die relativen Fluoreszenzintensitäten hingegen unbeeinflusst bleiben. Nach 320 s wird ein solcher Sprung nochmals detektiert. Aus diesen Zeitspuren, sowohl der absoluten- als auch der relativen Fluoreszenzintensität, kann man schließen, daß dieses Verhalten keinesfalls von einer Rotationsbewegung des Moleküls in der Polymermatrix herrührt, welche eine Reorientierung des Übergangsdipolmoments nach sich zieht. Dies erkennt man vor allem daran, daß die relativen Intensitäten während des Prozesses unverändert bleiben. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten stellt eine spektrale Verschiebung dar, welche mit der Änderung des Anregungskoeffizienten und damit einer Änderung der Fluoreszenzintensität einhergeht.

Um dies genauer zu untersuchen, wurden mehrere hundert Emissionsspektren der Modellverbindung **66**, des G1-Dendrimers **61** und des G2-Dendrimers **62** aufgenommen und deren Emissionsmaxima in Histogrammen aufgetragen. Diese Diagramme sind in Abbildung 34 dargestellt. Für die Modellverbindung **66** erhält man eine bimodale Verteilung der Fluoreszenzmaxima, welche bei 17400 und 16700 cm^{-1} auftreten. Für das G1-Dendrimer **61** tritt eine zusätzliche intensitätsschwache Bande zwischen den beiden ausgeprägten Maxima auf. Für das G2-Dendrimer **62** wird es schwierig, zwischen den einzelnen Verteilungen zu unterscheiden.

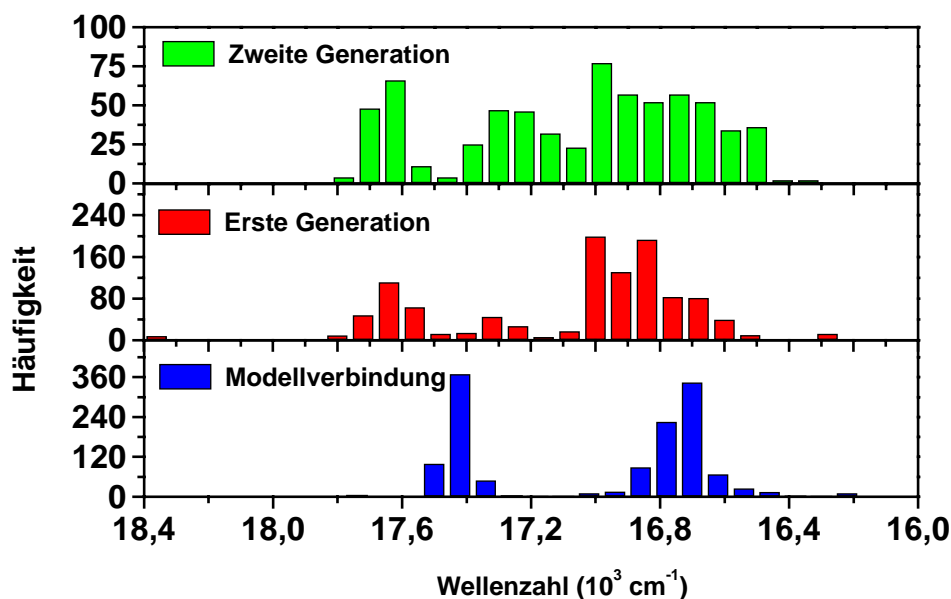


Abbildung 34: Verteilung der Maxima für die Modellverbindung 66, das G1-Dendrimer 61 und das G2-Dendrimer 62.

Das Auftreten einer bimodalen Verteilung der Emissionsmaxima von Einzelmolekülen wurde bereits in der Literatur beschrieben. Von *Hou* und Mitarbeitern wurde ein solches Verhalten für den Farbstoff Nile Red in einer PMMA-Matrix berichtet.^[158] Dabei wurde das Auftreten unterschiedlicher Maxima mit zwei unterschiedlichen Umgebungen im Polymer, nämlich einer semikristallinen und einer glasartigen Phase erklärt. Da die hier beschriebenen Sprünge der Fluoreszenzintensität aber an einem Molekül auftreten, kann eine solche Erklärung ausgeschlossen werden. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß die hier verwendete Polymermatrix bei Raumtemperatur während der Beobachtungszeit des Moleküls einen Phasenübergang vollzieht.

Auch Rhodamine zeigen eine bimodale Verteilung der Maxima der Fluoreszenz auf Glas- sowie silanisierten Oberflächen, wie von *Köhn* et al. kürzlich beschrieben wurde.^[159] Die Verschiebung der Emissionsmaxima wird dabei auf die Dissoziation und Assoziation des Gegenions zurückgeführt. Da der hier benutzte Chromophor Perylendiimid jedoch ungeladen ist, kann dies auch keine Erklärung für das beobachtete Verhalten darstellen. Von *Basché* und Mitarbeitern konnten für den Chromophor Terrylen spektrale Verschiebungen festgestellt werden, welche auf der Bildung von fluoreszenten Endoperoxiden beruhen.^[160] Auch dies erscheint für die hier untersuchten Perylenchromophore unwahrscheinlich, da Perylendiimide ein von Terrylenen sehr verschiedenes Redoxpotential aufweisen.^[140]

Bei der Untersuchung der Fluoreszenzspektren der Perylendiimidverbindungen **66**, **61** und **62** als Funktion der Zeit wird augenfällig, daß das Fluoreszenzmaximum zwischen diskreten Werten hin und her springt. Und zwar nehmen dabei die Emissionsmaxima die Werte an, welche in den Histogrammen in Abbildung 34 aufgetragen wurden. Exemplarisch für dieses Verhalten wird in Abbildung 35 der zeitliche Verlauf der Spektren der Modellverbindung **66** wiedergegeben.

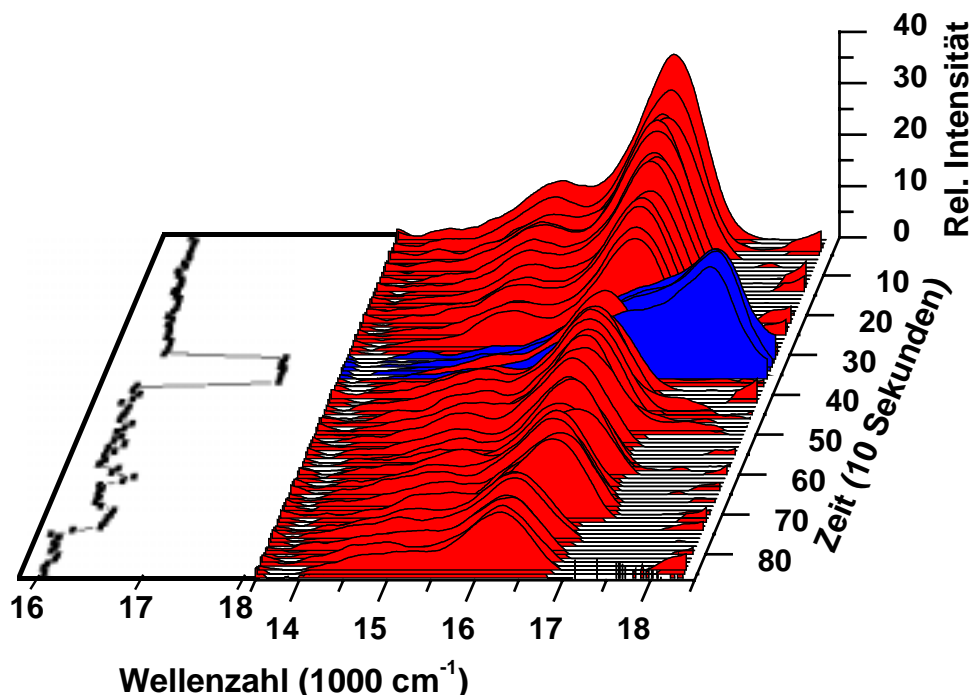


Abbildung 35: Spektren der Modellverbindung **66** im zeitlichen Verlauf in einem Zeonex-Film, aufgenommen mit einer Anregungswellenlänge von 543 nm. Die Integrationszeit pro Spektrum beträgt 10 s.

Die Zahl der spektralen Sprünge nimmt dabei mit der Zahl der Dendrimergeneration zu. Außerdem werden zwei Sorten von Emissionsspektren erhalten. Die eine Sorte von Spektren weist eine ausgeprägte zweite vibronische Bande auf, wohingegen bei dem zweiten Typus von Spektren diese vibronische Bande nur als zusätzliche Schulter auftritt. Die Emissionsspektren, welche bei größeren Wellenzahlen in Erscheinung treten, weisen ausschließlich die Bandenstruktur mit einer Schulter auf (blau). Für die Emissionsspektren mit einem Maximum bei niedrigeren Wellenzahlen werden beide typischen Bandenformen detektiert (rot). Dies wird anhand der für die Modellverbindung aufgenommenen Spektren in Abbildung 36 deutlich.

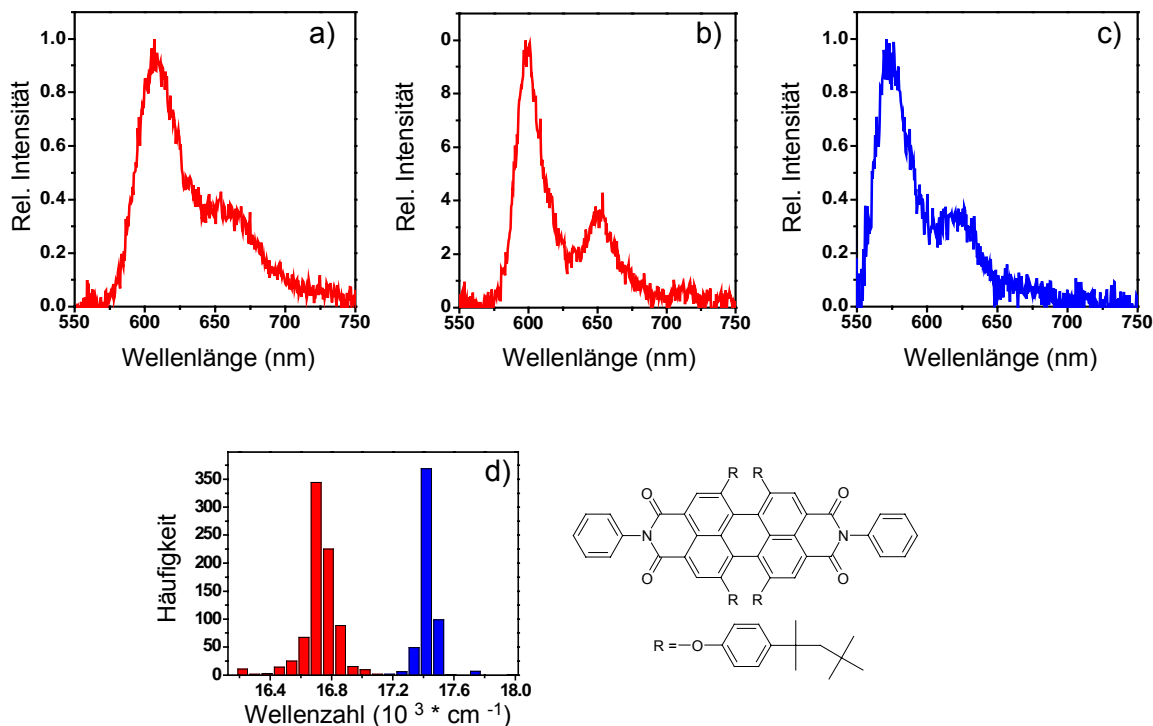


Abbildung 36: Typische Bandenformen der Emissionsspektren der Modellverbindung 66 mit Maxima bei 16700 cm^{-1} (rot), wobei die zweite vibronische Bande als Schulter a) oder mit einer separierten zweiten vibronischen Bande b) auftritt. Die Bandenform der Emissionsspektren mit einem Maximum bei 17400 cm^{-1} (blau) weisen die zweite vibronische Bande nur als Schulter auf c). Zusätzlich zu den Spektren wird die bimodale Verteilung der Emissionsmaxima der Modellverbindung 66 angegeben d).

Ein möglicher Erklärungsansatz für das beobachtete physikalische Verhalten besteht darin, daß die Spektren mit einer ausgeprägten vibronischen Feinstruktur zu Einzelmolekülen korrespondieren, welche eine planare Konformation des Perylengerüsts mit einer höheren Energie aufweisen. Die Spektren mit der weniger betonten zweiten vibronischen Bande hingegen stammen von solchen Konformeren des Perylendiimids, welche sich durch eine starke Verdrillung der beiden Naphthalineinheiten gegeneinander auszeichnen. Diese Konformation entspricht den im vorigen Abschnitt simulierten Molekülstrukturen, die einen Torsionswinkel von 28° aufweisen (vgl. Abbildung 31 Strukturen A-C). Der Übergang von der verdrillten in die planare Form könnte durch geringfügige lokale Änderungen in der Umgebung der Einzelmoleküle induziert werden. Das Auftreten eines dritten Maximums und einer breiteren Verteilung der Maxima für das G1-Dendrimer **61** und das G2-Dendrimer **62**, wie an den Histogrammen in Abbildung 34 deutlich wird, könnte auf die an das Perylendiimid angeknüpften Polyphenylendendrone zurückgeführt werden, welche zusätzliche lokale energetische Minima des Grundzustands des Farbstoffkerns bewirken.

Um diese Erklärung zu bestätigen, wurden zusätzliche SMS-Messungen an anderen Perylendiimidderivaten durchgeführt. Da dem Torsionswinkel des Perylenkörpers für das oben beschriebene photophysikalische Verhalten der Tetraphenoxyperylendiimide eine entscheidende Bedeutung zukommt, wurden Perylendiimidderivate zu weiteren Untersuchungen herangezogen, welche sich durch die Substitution in den *bay*-Positionen und dadurch auch durch den Winkel, den die beiden Naphthalineinheiten einschließen, unterscheiden. Dafür wurde zum einen das in der *bay*-Position unsubstituierte und damit planare Perylendiimid **37** gewählt. Zum anderen wird noch 1,12:6,7-Tetrachlorperylendiimid **67**, welches nach einer Kristallstrukturanalyse einen Torsionswinkel von 42° aufweist [161]; einzelmolekülspektroskopisch untersucht. Damit stehen zwei Chromophore zur Verfügung, welche eine geringere bzw. eine größere Krümmung des Perylengerüsts als das Tetraphenoxyperylendiimid **66** aufweisen.

Die Emissionsspektren der Einzelmoleküle des unsubstituierten Perylendiimids **37** weisen einen Kurvenverlauf mit einer ausgeprägten zweiten vibronischen Bande auf, wie dieser auch für die Modellverbindung **66** für die angenommene planare Konformation erhalten wird (vgl. Abbildung 36b). Für das Tetrachlorperylendiimid **67** erhält man Emissionsspektren von Einzelmolekülen, deren Bandenform den Spektren der Modellverbindung **66** in der verdrillten Konformation gleicht, d.h. die zweite vibronische Bande tritt nicht separiert, sondern nur als Schulter in Erscheinung (vgl. Abbildung 36a und Abbildung 36c).

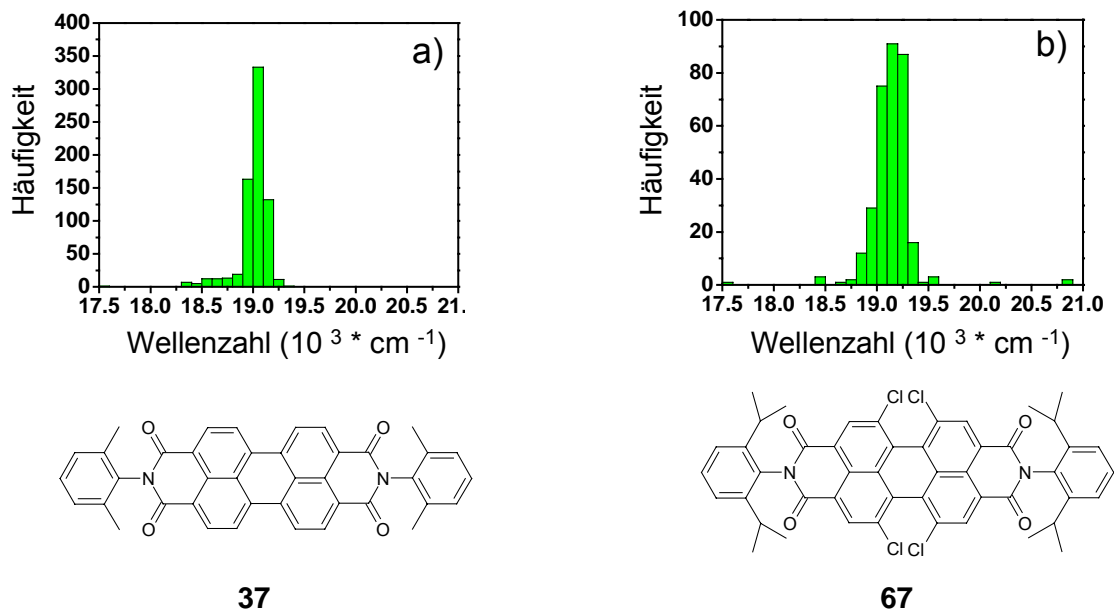


Abbildung 37: Verteilung der λ_{max} -Werte von Spektren des planaren unsubstituierten Perylendiimids **37** a) und des 1,12:6,7-Tetrachlorperylendiimids **67** b) (Anregung bei 514.5 nm mit 300 W/cm² gemessen in einem Zeonex-Film).

Von den Verbindungen **37** und **67** wurden zusätzlich noch Diagramme der Häufigkeiten des Auftretens der Emissionsmaxima angefertigt, welche in Abbildung 37 verdeutlicht werden.

Für beide Verbindungen läßt sich die Verteilung der Maxima durch eine einzige Gaußkurve annähern. Die Verteilung für das Tetrachlorperylendiimid **67** fällt dabei breiter aus, als für das planare, unsubstituierte Perylendiimid **37**, obwohl für die Aufnahme der Spektren beider Verbindungen die gleichen Versuchsbedingungen gewählt wurden. Dies wird so erklärt, daß das Tetrachlorderivat **67** verschiedenen stark gekrümmte Konformationen annimmt, wohingegen das unsubstituierte Perylenderivat seine ausschließlich planare Form beibehält und somit eine engere Verteilung zeigt. Aufgrund der Größe der Chloratome und der daraus resultierenden sterischen Hinderung kommt es nicht zur Ausbildung einer planaren Konformation wie beim Tetraphenoxyperylendiimid **66**.

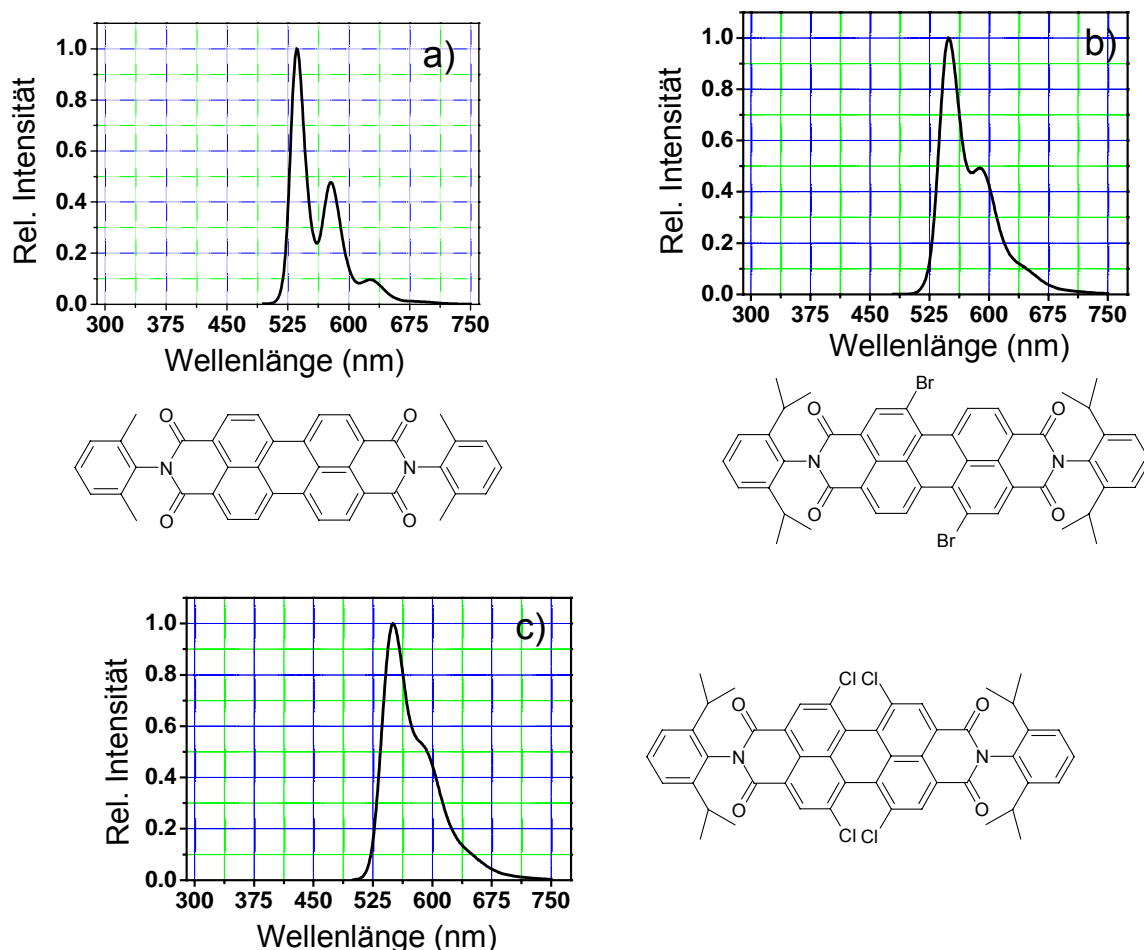


Abbildung 38: Emissionsspektren und Formelbilder des unsubstituierten Perylendiimids **37 a), des 1,7-Dibromperylendiimids **68** b) und des 1,12:6,7-Tetrachlorperylendiimids **67** c). Die Emissionsspektren wurden in Toluol bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm gemessen.**

Zusätzlich wird die oben aufgestellte Hypothese durch den Vergleich von Emissionsspektren in Lösung gestützt, die in Abbildung 38 gezeigt werden. Auch bei den Spektren in Lösung manifestiert sich die Krümmung des Perylengerüsts in der Feinstruktur der Banden. Für die Messungen in Lösung werden das planare, unsubstituierte Perylendiimid **37**, das mit 42° stark verdrillte Tetrachlorperylendiimid **67** und das 1,7-Dibromperylendiimid **68** herangezogen. Der Torsionswinkel des 1,7-Dibromperylendiimids **68** weist nach einer Molekülsimulation einen Wert von 22° auf, der zwischen dem der beiden Verbindungen **37** und **67** liegt. Das Lösungsspektrum des planaren Systems Perylendiimids **37** zeigt eine ausgeprägte Feinstruktur der vibronischen Banden, wohingegen beim Dibromperylendiimid **68** schon eine wesentlich schlechtere Auflösung dieser Banden erkennbar ist. Fast überhaupt keine vibronische Feinstruktur enthält die Emissionsbande des stark verdrillten Tetrachlorperylendiimids **67**.

Die Hypothese, daß das Tetraphenoxyperylendiimid **66** in einer planaren und einer verdrillten Konformation vorliegt, wird nicht nur durch Emissionsspektren von Einzelmolekülen und Lösungsspektren belegt, sondern auch durch charakteristische Fluoreszenzabklingzeiten, die die verschiedenen Konformere aufweisen. Deshalb wurden zuerst die Fluoreszenzabklingzeiten des Perylendiimids **37** und des Tetraphenoxyperylendiimids **66** in Lösung bestimmt. Danach werden die Fluoreszenzabklingzeiten von Einzelmolekülen des Tetraphenoxyperylendiimids **66** gemessenen und mit den in Lösung erhaltenen Daten korreliert.

Für das planare Perylendiimid **37** erhält man in Toluol eine Fluoreszenzabklingzeit von 3 ns, das Tetraphenoxyperylendiimid **66** weist im selben Lösungsmittel eine Abklingzeit von 6 ns auf. Für die Einzelmoleküle des Tetraphenoxyperylendiimids **66** erhält man eine Verteilung der Fluoreszenzabklingzeiten, welche von 3 bis 7 ns reicht, und in Abbildung 39 in Form eines Histogramms dargestellt ist. Die Verteilung der Abklingzeiten weist drei Maxima auf. Bei 3.2 ns tritt ein scharfes Maximum auf, wohingegen ein zweites und drittes Maximum bei 5.0 und 6.6 ns lokalisiert ist. Letztere beiden Maxima zeigen jedoch keine so scharfe Bande, wie die kurze Zerfallszeit von 3.2 ns.

Auch an der für das Tetraphenoxyperylendiimid **66** erhaltenen Verteilung erkennt man, daß das Auftreten einer planaren Konformation wahrscheinlich ist. Dafür spricht die Komponente der Fluoreszenzabklingzeit von 3.2 ns, welche gut mit dem für das planare Perylendiimid **37** erhaltenen Wert in Lösung von 3.0 ns übereinstimmt. Die beiden anderen Maxima der Verteilung des Histogramms der Modellverbindung **66** in Abbildung 39 korrespondieren zu unterschiedlich stark gekrümmten Konformationen. Natürlich muß bei der Betrachtung der Abklingzeiten berücksichtigt werden, daß Unterschiede beim Übergang von einer Lösung zum Festkörper auftreten können.

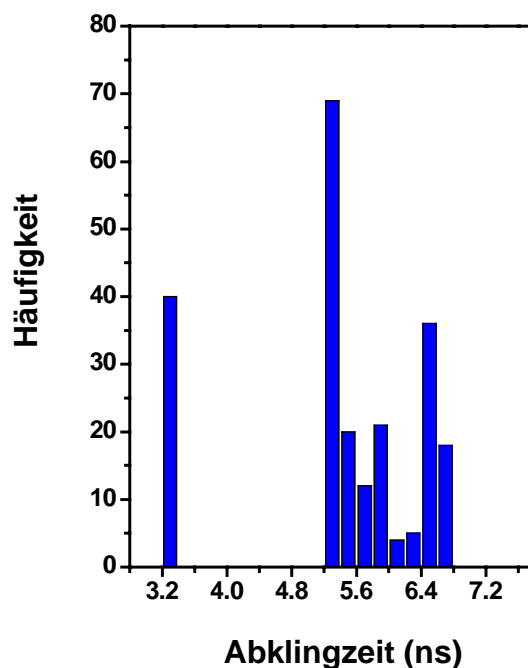


Abbildung 39: Histogramm der Fluoreszenzabklingzeiten des Tetraphenoxyperylendiimids 66.

Zusammenfassend kann man sagen, daß sich die in diesem Kapitel vorgestellten Tetraphenoxyperylendiimidderivate sehr gut für die SMS eignen, was an den langen Verweilzeiten deutlich wird. Sowohl die Bandenform der Spektren als auch die Abklingzeiten, welche von Einzelmolekülen der Tetraphenoxyperylendiimidderivate **66** und **61 - 63** gemessen wurden, weisen auf das Vorliegen einer gekrümmten und einer planaren Konformation des Farbstoffmoleküls hin. Die Umwandlung der Konformere ineinander kann sogar an einem Molekül verfolgt werden. Die Beweise für das Vorliegen beider Konformere stützen sich auf SMS- und Ensemble-Messungen mit verschieden stark gekrümmten Perylendiimidderivaten als Referenzsubstanzen. Außerdem konnte gezeigt werden, daß die Polyphenylendendrone unter den bei der SMS gewählten Versuchsbedingungen einen Einfluß auf das photophysikalische Verhalten des zentralen Chromophors ausüben. Dieser Einfluß der dendritischen Umgebung manifestiert sich in einer Änderung der Lage der Emissionsmaxima und deren Verteilung für die Dendrimere **61 – 63** gegenüber der Modellverbindung **66**.

Eine noch offene Fragestellung besteht in dem Auftreten von zwei Emissionsmaxima mit einer Wellenlängendifferenz von etwa 30 nm. Vermutlich könnte für diese großen spektralen Sprünge eine Wechselwirkung der konformell beweglichen Phenoxy-substituenten mit dem Chromophor verantwortlich sein. Dies wird gerade mittels Molekülsimulationen untersucht und ist Gegenstand von laufenden Arbeiten.

3.1.7 Anwendung der Dendrimere in LED's

Wie in der Einleitung dieses Kapitels bereits beschrieben, sollte der Einbau des dendronisierten Farbstoffs Perylendiimid als lichtemittierende Schicht in LED's zweierlei Vorteile bewirken. Durch die vier Dendrone am Luminophor wird, wie für die Absorptions- und Emissionsspektren im Film bei der optischen Charakterisierung bereits gezeigt wurde, die Aggregation schon ab der ersten Dendrimergeneration verhindert. Für polymere und molekulare Emittermaterialien ist bekannt, daß es durch Excimerbildung infolge von Aggregation und/oder Kristallisation der Luminophore zu einer unerwünschten Rotverschiebung im Elektrolumineszenzspektrum und zu einem Abfall der Photolumineszenz- und Elektrolumineszenzquantenausbeuten kommt.[162-164] Desweiteren verbessert die Einführung der Dendrone die Löslichkeit und die filmbildenden Eigenschaften. Durch die Größe der resultierenden Nanoemitter wird die Migration des Farbstoffs verhindert.

Ähnliche Konzepte der kovalenten Verknüpfung eines Chromophors in das Zentrum von Dendrimern für LED-Anwendungen wurden bereits beschrieben. *Moore et al.* verknüpften in einer konvergenten Synthese zwei Phenylacetylendrone mit Anthracen. Die Oberfläche dieser Dendrimere wurde mit *tert.*-Butylgruppen und Triphenylamingruppen funktionalisiert. Die Aufgabe des Dendrimergerüsts besteht im Einfangen von Elektronen, die Funktionalisierung der Peripherie dient der besseren Solvatisierung bzw. der Steigerung der Effizienz des Lochtransports sowie der Rekombination. Die Intensität der Lumineszenz dieser Systeme erweist sich jedoch als ineffizient, wofür die Autoren trotz der Dendronisierung Aggregation verantwortlich machen.[165] *Samuel et al.* synthetisierten Dendrimer-Farbstoff-Hybride, welche als aktiven Chromophor Distyrylbenzol, Anthracen und Porphyrin enthalten und blaue, gelbgrüne bzw. rote Photolumineszenz zeigen. Das dendritische Gerüst besteht aus Stilben-Wiederholungseinheiten, welche auch wie die Phenylacetyleneinheiten bei *Moore* Ladungstransport durch die Dendrone erlauben.[166] Von der Dendrimerreihe mit Distyrylbenzol als Kern wurden auch externe Quanteneffizienzen von Einschicht-Bauelementen bestimmt. Es konnte gezeigt werden, daß die externe Quanteneffizienz von 0.03 % des Dendrimers zweiter Generation dreimal höher liegt als der in einem Vergleichsexperiment mit PPV erzielte Wert.[167]

In diesem Kapitel soll nun überprüft werden, ob die Dendronisierung des roten Emitters Perylendiimid Vorteile gegenüber nicht dendronisiertem Perylendiimid als emittierende Schicht in LED's aufweist. Dazu werden in den nachfolgend beschriebenen Experimenten die Ergebnisse der nicht dendronisierten Modellverbindung **66** mit dem G1-Dendrimer **61** verglichen. Dies soll anhand von LED-Meßergebnissen erfolgen, bei welchen die lumineszente Schicht einerseits aus den reinen Verbindungen besteht und andererseits die

Modellverbindung **66** und das Dendrimer **61** in einer Mischung mit konjugierten Polymeren verwendet wird. Die Verwendung eines konjugierten Polymers, zu welchem ein Farbstoff gemischt wird, ist eine Möglichkeit die Emissionsfarbe der LED zu variieren.[168] Bei dieser Art von Bauelementen bereitet die Migrationsstabilität der Farbstoffe Probleme, weil es in der arbeitenden LED durch temperaturinduzierte Aggregation bzw. Kristallisation zu schlechten Effizienzen kommt. Da durch die Dendronisierung die Größe der zum polymeren Emitter gemischten Farbstoffe einstellbar ist und durch die kovalent angeknüpften Dendrone keine Aggregation erfolgen kann, sollte dies auch eine Verbesserung eines solchen Ansatzes darstellen.

Eine Variation der Emissionsfarbe von LED's wird angestrebt, um vollfarbige Bildschirme auf Basis konjugierter organischer Materialien zu bauen. Die drei Basisfarben, die dabei angestrebt werden, sind Rot, Grün und Blau, da diese durch eine Anordnung in pixelierter Weise auf einem Matrixbildschirm die Entstehung eines vielfarbigen Bildes erlauben. Das in dieser Arbeit vorgestellte System stellt deshalb einen interessanten Kandidaten für die Basisfarbe Rot dar. Von *S. Becker* und *D. Marsitzky* in der Arbeitsgruppe Müllen wurde ein anderes Konzept verfolgt, um Emitter auf Basis konjugierter Polymere in den RGB-Farben darzustellen. Dabei wurden Perylenderivate unterschiedlicher Emissionswellenlängen statistisch mit Polyfluoren polymerisiert, mit welchen die angestrebte Trichromie auf beeindruckende Weise realisiert wurde.[169]

In Zusammenarbeit mit *A. Meisel* aus der Arbeitsgruppe von *Prof. Neher* wurden die Modellverbindung **66** und das G1-Dendrimer **61** sowie Mischungen von diesen mit konjugierten Polymeren als aktive Schicht in Mehrschicht-LED's verwendet. Der Aufbau der LED's erfolgte in der sogenannten Schichtbauweise, beginnend mit einem Glassubstrat, auf das die Anode, bestehend aus einer 100 nm dicken Indium-Zinnoxid-Schicht, aufgebracht wurde. Im darauffolgenden Schritt wurde eine Lochleiterschicht mit einer Filmdicke von 20 nm aufgezogen. Diese Schicht besteht aus einer Mischung aus Polyethyldioxythiophen und Polystyrolsulfonat (PEDT/PSS). Danach wurde die aktive Schicht der Modellverbindung, des G1-Dendrimers bzw. ein Blend dieser beiden mit einem konjugierten Polymer mittels der „*Spin-Coating*“-Technik aus einer toluolischen Lösung, welche die Emitter in einer Konzentration von 10 g/L enthält, hergestellt. Die Filmdicke, welche mit einem Profilometer bestimmt wurde, betrug 80 nm. Als letzte Schritte der Diodenherstellung schließt sich noch das Aufdampfen einer 20 nm dicken Ca-Elektrode und einer 100 nm starken Al-Schutzelektrode an. Aus der Überlagerung der beiden Elektroden resultiert so eine Bauelementfläche von 5 mm². Der beschriebene Aufbau des LED-Bauelements wird in Abbildung 40 nochmals schematisch dargestellt.

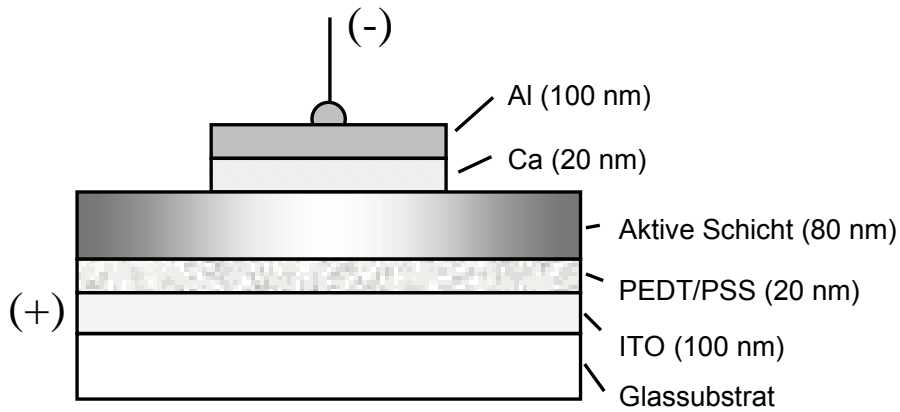


Abbildung 40: Schematische Darstellung des Aufbaus der LED-Bauelemente.

Zuerst soll auf die Elektrolumineszenzspektren der Filme bestehend aus den reinen Substanzen eingegangen werden. Die erhaltenen Elektrolumineszenzspektren sind in Abbildung 41 dargestellt. Beide EL-Spektren zeigen Elektrolumineszenz im Roten. Die Modellverbindung **66** besitzt eine relativ breite Bande (Halbwertsbreite: 93 nm) mit einem Absorptionsmaximum bei 628 nm und einer Schulter bei 672 nm. Das EL-Spektrum des

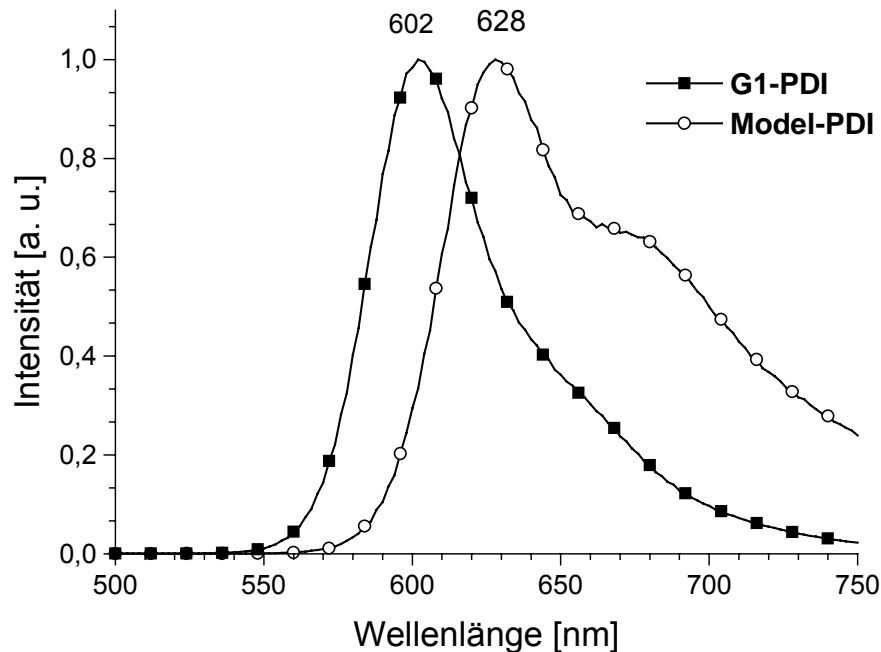


Abbildung 41: Elektrolumineszenzspektren der Modellverbindung 66 und des G1-Dendrimers 61.

G1-Dendrimers **61** weist hingegen eine schmalere Bande (Halbwertsbreite: 49 nm) mit einem Maximum bei 602 nm auf.

Diese Ergebnisse zeigen, daß sich die Aggregation im Fall der Modellverbindung **66**, wie schon bei den Absorptions- und Emissionsspektren im Film, auch in der EL durch eine bathochrome Verschiebung und einer Verdopplung der Halbwertsbreite der Emissionsbande gegenüber dem dendronisierten Farbstoff **61** bemerkbar macht. Für den Einsatz in LED's ist eine möglichst schmalbandige Emmission, wie sie für das G1-Dendrimere **61** erhalten wird, erwünscht, da so ein besserer Farbeindruck erzielt wird. Dies favorisiert den dendronisierten Farbstoff **61** gegenüber der Modellverbindung **66** als aktives, rot-emittierendes Material in LED's.

Ein weiteres Kriterium bei der Eignungsprüfung von organischen Materialien als aktive Schicht in LED's ist die Höhe der Spannung, die an die Diode angelegt werden muß, um das Bauelement zum Leuchten zu bringen. Deshalb wurde noch das Verhalten der Lichtintensität gegen die angelegte Spannung aufgenommen, welches in Abbildung 42 wiedergegeben ist. Für beide Verbindungen wird eine Schwellenspannung von ca. 4 bis 5 V detektiert. Danach steigt die Lichtintensität, welche in Watt gemessen wird, mit zunehmender Spannung an. Im Rahmen der Meßgenauigkeit zeigen beide Verbindungen einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf. Im Hinblick auf die Anwendung dieser Bauelemente, versucht man möglichst niedrige Schwellenspannungen zu erreichen. Die für die

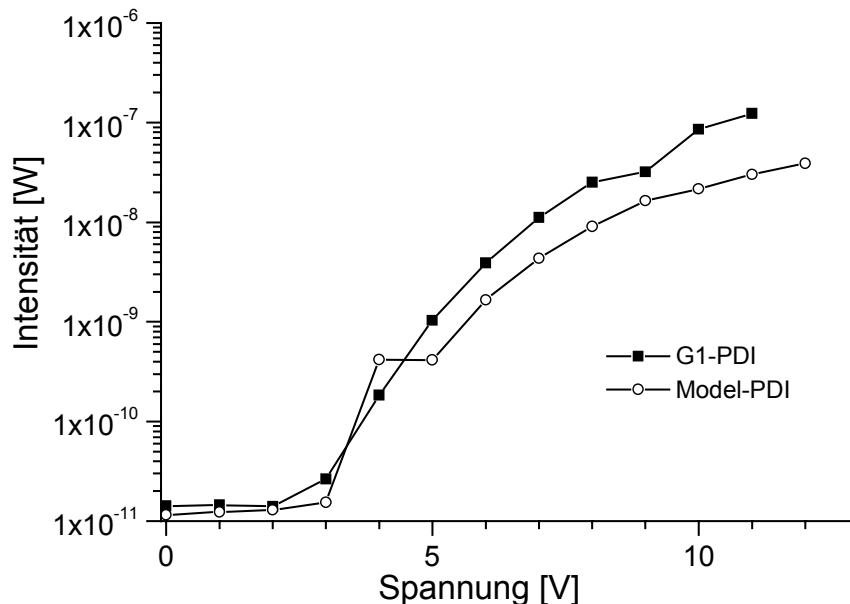


Abbildung 42: Verlauf der Licht-Intensität gegen die angelegte Spannung der Bauelemente mit den reinen Verbindungen als aktive Schicht.

Modellverbindung **66** und das G1-Dendrimere **61** erhaltenen Wert von 4 bis 5 V stellen für einen noch nicht optimierten LED-Aufbau sehr gute Werte dar.

In Tabelle 6 sind die LED-Charakteristika der Modellverbindung **66** und des G1-Dendrimers **61** nochmals zusammengefaßt. Bemerkenswert an dieser Stelle ist noch, daß sich die Werte für die Helligkeit für die beiden Verbindungen drastisch unterscheiden. Für den nicht ummantelten Farbstoff **66** wird eine geringe Helligkeit von 5 Cd/m² gemessen. Ein sehr viel höherer Wert von 140 Cd/m² ergibt sich für den dendronisierten Farbstoff **61**. Dieser Unterschied läßt sich möglicherweise auch auf die im EL-Spektrum gezeigte Aggregation der Modellverbindung zurückführen. Ein weiterer Grund, der für die Helligkeitsunterschiede verantwortlich sein könnte, besteht in den unterschiedlichen filmbildenden Eigenschaften der Materialien. So kommt es bei der Filmpräparation der Modellverbindung **66** teilweise aufgrund von Kristallisation zu Inhomogenitäten im Film. Die Filme des G1-Dendrimers besitzen eine bessere optische Qualität, zeigen aber auch teilweise noch inhomogene Bereiche auf.

Tabelle 6: Zusammenfassung der LED-Ergebnisse mit den reinen Verbindungen als aktive Schicht.

Aktive Schicht	Helligkeit [Cd/m ²]	Spannung [V]	Farbkoordinaten		Farbe	
			x	y	Max.	Eindruck
Modell-PDI 66	5	11	0.670	0.321	628 nm	Rot
G1-PDI 61	140	11	0.626	0.373	602 nm	Orange-Rot

Somit konnte gezeigt werden, daß sich beide Verbindungen als lichtemittierende Schicht in LED-Bauelementen eignen und die Dendronisierung im Bezug auf die Linienschärfe der Emissionsbande, die filmbildenden Eigenschaften und die Helligkeit Vorteile gegenüber herkömmlichen organischen Emittern bewirkt.

Das Mischen von nur geringen Mengen eines Farbstoffs zu einem konjugierten Polymer hat den Vorteil, daß dadurch die Qualität der Filme fast nicht beeinflusst wird, da die filmbildenden Eigenschaften von dem Polymer dominiert werden. Dieser Ansatz der Farbvariation läßt sich natürlich nur dann realisieren, wenn es zum fast vollständigen Energieübertrag von dem konjugierten Polymer mit einer großen Bandlücke auf den niedermolekularen Emitter mit einer kleineren Bandlücke kommt.

In dieser Arbeit wurde als konjugiertes Polymer Poly((9,9-bis(2-ethylhexyl))-co-(9,9-bis((3S)-3,7-dimethyloctyl))fluorene-2,7-diyl) **70** (PF) benutzt, dessen Struktur in

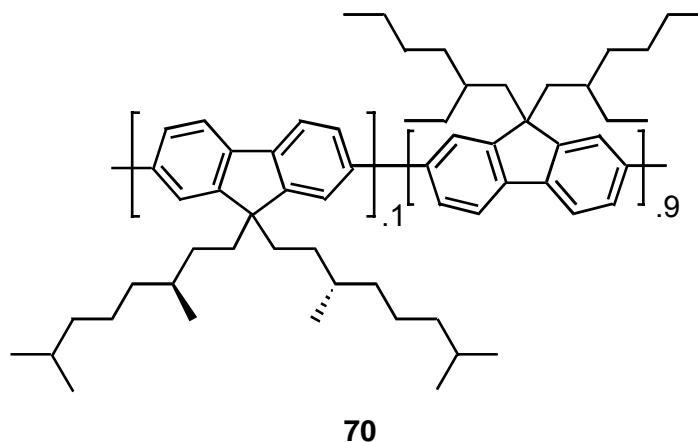


Abbildung 43: Struktur des Polyfluorenderivats 70, welches zum Mischen mit der Modellverbindung 66 und dem G1-Dendrimer 61 verwendet wird.

Abbildung 43 dargestellt. Dieses Stufenleiter-Polmer wurde schon mehrfach als blauer Emitter in polymeren LED's eingesetzt [170-172] und wird seit kurzem kommerziell von DOW CHEMICALS vertrieben. Diese Klasse von konjugierten Polymeren weist eine gute Verarbeitbarkeit aufgrund der löslichkeitsvermittelnden Gruppen in der 9-Position des Fluorengerüsts auf und besitzt eine Fluoreszenzquantenausbeute im Festkörper von bis zu 79 %.[173] Weiterhin hervorzuheben sind die gute thermische (Zersetzungstemperatur > 400 °C) und chemische Stabilität sowie die guten filmbildenden Eigenschaften.

Die EL-Spektren des blauen Emitters PF, eines Blends mit 6 Gew.% der Modellverbindung **66** und eines Blends mit 6 Gew.% des G1-Dendrimers **61** sind in Abbildung 44 dargestellt. Das PF **70** zeigt Emissionsmaxima bei 422 und 442 nm. Eine zusätzliche Bande, geringerer Intensität, für welche Aggregation verantwortlich ist, tritt noch bei 517 nm auf. Bei dem Blend der Modellverbindung **66** erkennt man im EL-Spektrum ein Maximum bei 616 nm. Diese Bande ist im Gegensatz zum EL-Spektrum in Abbildung 41 nicht durch Aggregation verbreitert, woraus man schließen kann, daß der Chromophor isoliert in der PF-Matrix vorliegt. Im Bereich von 400 bis 450 nm tritt noch mit geringer Intensität die Emission des PF in Erscheinung. Dies bedeutet, daß der Energieübertrag von der PF-Matrix zum Farbstoff fast vollständig verläuft. Das EL-Spektrum des Blends mit dem G1-Dendrimer **61** weist ein Emissionsmaximum bei 598 nm auf und weicht somit auch nur geringfügig von dem des reinen G1-Dendrimers ab. Im Gegensatz zum Spektrum der Modellverbindung ist jedoch der Energietransfer vom PF nicht mehr vollständig, was an der erhöhten Intensität der Banden im Bereich von 400 bis 450 nm deutlich wird. Eine mögliche Erklärung für die Unterschiede im Energietransfer besteht darin, daß durch die Dendronisierung der Abstand des Perylenchromophors zu

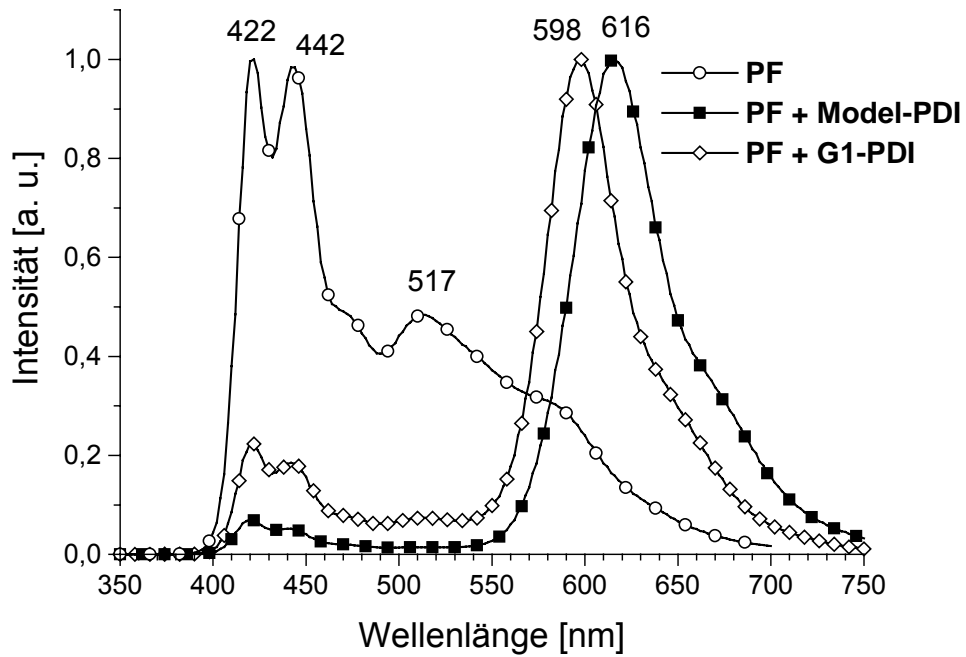


Abbildung 44: EL-Spektren von PF 70, eines Blends von PF 70 mit 6gew.% Modellverbindung 66 und eines Blends von PF 70 mit 6 Gew.% G1-Dendrimer 61.

dem PF im Vergleich zur Modellverbindung vergrößert wird, was sich negativ auf die Transferrate auswirkt.

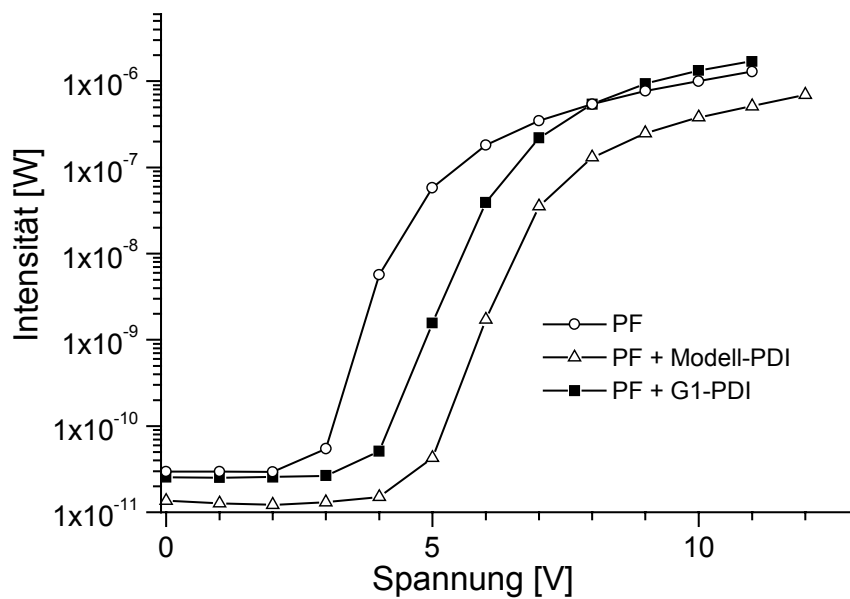


Abbildung 45: Verlauf der Licht-Intensität gegen die angelegte Spannung der Bauelemente mit PF 70 und den Blends, welche 6 Gew.% der Modellverbindung 66 bzw. des G1-Dendrimers 61 enthalten.

Auch für die LED-Bauelemente der Mischungen wurde das Verhalten der Lichtintensität gegen die angelegte Spannung untersucht und mit den Daten des PF **70** ohne Zusatz eines Farbstoffs verglichen. Der Kurvenverlauf dieser Serie ist in Abbildung 45 dargestellt. Für das PF **70** wird eine Schwellenspannung von 4 V gemessen, wohingegen bei den Blends ein Anstieg der Lichtintensität erst ab etwa 6 V beobachtet wird. Auch hier verhalten sich die Blends des Modells **66** und des G1-Dendrimers **61** im Rahmen der Meßgenauigkeit fast identisch. Der Wert für die Schwellenspannung von 6 V beider Blends liegt sehr niedrig für nicht optimierte LED-Bauelemente.

In der Tabelle 7 werden die genauen Meßdaten der LED-Bauelemente des PF und der Blends nochmals zusammengefaßt.

Tabelle 7: Zusammenfassung der LED-Ergebnisse von PF und der PF/Perylen-Blends (6 Gew.% der Modellverbindung 66 bzw. des G1-Dendrimers 61).

Aktive Schicht	Helligkeit [Cd/m ²]	Spannung [V]	Farbkoordinaten		Farbe	
			x	y	Max.	Eindruck
PF	80	11	0.204	0.171	422 nm	Blau
PF + 6% Mod.-PDI	63	11	0.605	0.351	616 nm	Rot
PF + 6% G1-PDI	130	8	0.520	0.353	598 nm	Orange-Rot

Auch aus dieser Tabelle wird ersichtlich, daß die Helligkeit mit einem Wert von 130 Cd/m² des Blends mit 6 Gew.% G1-Dendrimer **61** gegenüber dem Blend des nicht dendronisierten Farbstoffs **66**, der einen Wert von 63 Cd/m² annimmt, sehr hoch ist und sogar noch den Wert des PF (80 Cd/m²) übertrifft. Für die Mischung, bestehend aus Polyfluoren mit einem Zusatz von 1 bis 10 Gew.% Tetraphenylporphyrin als roten Emitter wurde eine Helligkeit von 90 Cd/m² gefunden.^[174] Die Werte für Helligkeiten in der Literatur sind oft nur schwer vergleichbar, da die Bauelemente auf unterschiedliche Weise hergestellt wurden. Doch aufgrund der Ähnlichkeit der Mischungen zeigt der für das G1-Dendrimer **61** erhaltene Wert von 130 Cd/m² an, daß ein mit der Literatur sehr gut vergleichbarer Wert erhalten wurde.

Zu der Qualität der Filme in diesen Bauelementen muß an dieser Stelle noch angemerkt werden, daß diese gegenüber den reinen Verbindungen wie zu erwarten sehr gut ausfällt. Dies läßt sich so erklären, daß die filmbildenden Eigenschaften bei dem geringen Gewichtsanteil an Farbstoffen fast ausschließlich durch das PF bestimmt wird, für welches exzellente Filmbildung charakteristisch ist.

Um die in diesem Kapitel erhaltenen Emissionsfarben für den Leser zu visualisieren, werden diese in ein Farbkoordinatensystem eingeordnet, welches in Abbildung 46

dargestellt ist. Für die genaue Platzierung werden die in Tabelle 6 und Tabelle 7 angegebenen Werte verwendet. Das PF emittiert blaues Licht, während alle LED-Bauelemente, bestehend aus den hier beschriebenen Perylendiimidderivaten, eine rote bzw. orange-rote Elektrolumineszenz aufweisen.

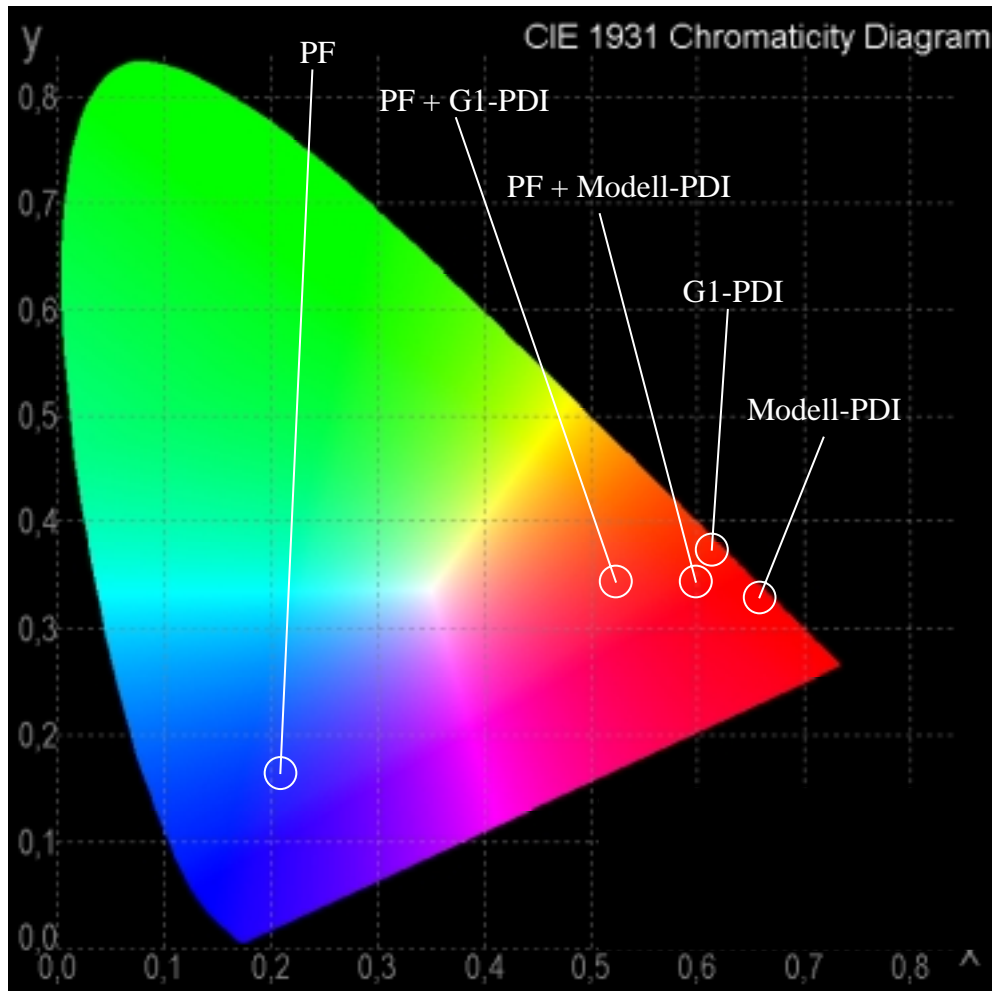


Abbildung 46: Farbkoordinatensystem von allen in diesem Abschnitt dargestellten LED-Bauelementen.

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, daß die Dendronisierung von Farbstoffen ein sehr gutes Mittel ist, die Eigenschaften eines LED-Bauelements zu verbessern. Dies gilt sowohl für die Verwendung von reinen dendronisierten Farbstoffen als aktive Schicht in LED-Bauelementen als auch für die Anwendung solcher Verbindungen als Dotierungsmaterial in Kombination mit konjugierten Polymeren. Den Vorteil, den die dendronisierten Farbstoffe gegenüber konjugierten Farbstoffcopolymeren aufweisen, ist der, daß diese zu jedem beliebigen konjugierten Polymer gegeben werden können, ohne daß eine Polymerisation zur Einbindung erfolgen muß.

Oben wurde davon gesprochen, daß es sich bei diesen Untersuchungen um nicht optimierte LED-Bauelemente handelt. Unter dem Optimieren einer LED versteht man die

Verbesserung eines jeden Fabrikationsschritts, wie z.B., um nur einige zu nennen, die Vorreinigung der ITO-Elektrode oder die Variation der Lösungsmittel zur Präparation der Filme. Diese äußerst zeitaufwendigen Arbeiten konnten im Rahmen dieser Arbeit leider nicht mehr durchgeführt werden. Trotzdem erscheinen die erhaltenen Ergebnisse als so vielversprechend, daß das Konzept der Dendronisierung von Emittern weiterverfolgt wird. Von Interesse sind dabei die Untersuchungen der höheren Dendrimergenerationen G2 und G3 im Bezug auf die Frage des Energietransfer des Wirtspolymers auf den dendronisierten Emitter und der optimale Grad der Dendronisierung, welche momentan gerade Gegenstand laufender Arbeiten sind. Das Ziel muß es sein, neben dem bereits verfügbaren roten Emitter Perylendiimid noch einen grünen Emitter bereitzustellen, womit man die Trichromie der RGB-Farben, die zum Aufbau eines vollfarbigen Bildschirms benötigt werden, erreicht.

Zur Realisierung dieses Ziels wird folgender Synthesevorschlag gemacht, der in Abbildung 47 verdeutlicht wird. Die Synthese sollte mit Diphenoxyperylendiimid analog der in diesem Kapitel für den auf Tetraphenoxyperylendiimid basierenden Dendrimeraufbau durchgeführt werden. Am fertigen Dendrimer erfolgt dann die Reduktion

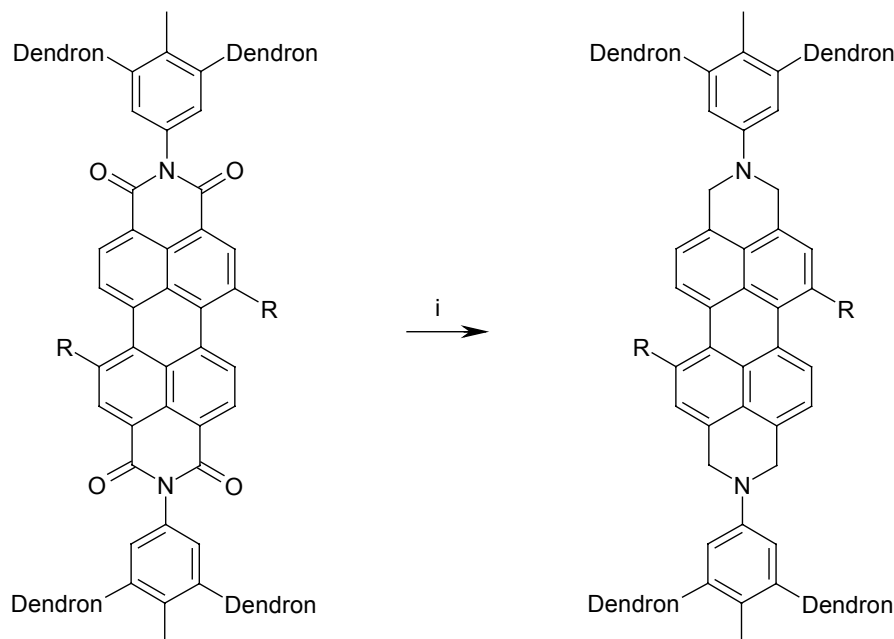


Abbildung 47: Synthesevorschlag für einen grünen dendronisierten Emitter auf Perylenbasis; i: BH_3 , THF, 70 °C.

der Carbonylfunktionen mittels Borhydrid in THF. Die Reduktion verläuft für Tetraphenoxyperylendiimide quantitativ.[140] Auf diese Weise erhält man einerseits einen neuen roten dendronisierten Emitter und in einer einstufigen Umsetzung daraus den grün emittierenden Farbstoff.

3.1.8 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, daß es durch die Synthesesequenz Imidisierung, *Hagihara*-Kupplung und eine Abspaltungsreaktion der TiPS-Gruppen möglich ist, Perylendiimid so mit Ethinylgruppen zu funktionalisieren, daß es für den Aufbau von Polyphenylendendrimeren geeignet ist. Dabei wurden erstmals für die Imidisierungsreaktion Bedingungen angewendet, welche die Anwesenheit von Bromsubstituenten tolerieren. Ausgehend von dem Kermolekül **60** wird durch die Anwendung und Kombination unterschiedlicher Cyclopentadienonderivate das G1-, das G2- und das G3-Dendrimer **61** - **63** hergestellt. Für die Synthese der ersten und zweiten Dendrimergeneration erweist sich eine divergente Syntheseroute als erfolgreich. Für die Darstellung des G3-Dendrimer wird ein Synthesekonzept, bestehend aus der Kombination eines divergenten und eines konvergenten Ansatzes genutzt. Dabei wird auf der Stufe des octaethinyl-substituierten G1-Dendrimers **65** durch Reaktion mit dem G2-Dendronbaustein **11** direkt die dritte Dendrimergeneration **63** gebildet. Dies hat den Vorteil, daß nur wenige Syntheseschritte an dem Dendrimermolekül selbst vollzogen werden müssen, wobei die Ansammlung von Verunreinigungen und Wachstumsfehlern vermieden wird.

Die photophysikalischen Untersuchungen der Farbstoff-Dendrimere **61** - **63** und der Modellverbindung **66** zeigen, daß das Polyphenylengerüst fast keinen Einfluß auf das Absorptions- und Emissionsverhalten des zentralen Chromophors in Lösung ausübt, aber die Aggregation im Festkörper verhindert. Daneben schirmen die Dendrone den zentralen Kern auch gegen Lösungsmittelmoleküle ab und induzieren zusätzlich noch filmbildende Eigenschaften, wie aus dem Vergleich mit der nicht dendronisierten Modellverbindung **66** deutlich wird. Daß die kovalente Verknüpfung mit vier Polyphenylendendronen zu einer Isolierung des Farbstoffkerns führt, wird auch anhand der Molekülsimulationen deutlich, welche einen sehr guten visuellen Eindruck von den dargestellten Strukturen ermöglichen. Die SMS-Untersuchungen zeigen, daß sich die gewählten Tetraphenoxyperylendiimide besonders gut als Proben für diese Spektroskopietechnik eignen, da sie lange Verweilzeiten aufweisen, bevor irreversibles Ausbleichen auftritt. Mit Hilfe der SMS konnte für die Modellverbindung **66**, das nicht dendronisierte Tetraphenoxyperylendiimid, nachgewiesen werden, daß drei emissive Konformere des Moleküls mit zwei unterschiedlichen Emissionsmaxima vorliegen. Diese können sich während der Beobachtungszeit von einem Molekül ineinander umwandeln. Durch Vergleichsmessungen mit Referenzsubstanzen handelt es sich dabei um Konformere mit einer gekrümmten und planaren Perylengerüststruktur. Die einzelmolekülspektroskopische Untersuchung der Dendrimere **61** und **62** ergab, daß die Dendrone einen Einfluß auf den zentralen Chromophor ausüben.

Weiterhin wurde in diesem Kapitel bewiesen, daß das Konzept der Dendronisierung von niedermolekularen Emittern und deren Anwendung als aktive Schicht in LED's sich sehr vorteilhaft auf das Emissionsverhalten dieser Bauelemente auswirkt. Bei der Verwendung des reinen G1-Dendrimers **61** als aktiver Luminophor wird die Elektrolumineszenz von Aggregaten gegenüber der Modellverbindung **66** vollständig unterdrückt. Die Dotierung von Polyfluoren mit dem G1-Dendrimer **61** führt auch durch Energieübertrag zu roter Elektrolumineszenz. Diese Dioden weisen sehr gute Helligkeiten gegenüber Polyfluoren auf, welches lediglich mit nicht dendronisiertem Farbstoff gemischt wurde.

3.2 Polyphenylendendrimere mit mehreren Perylenmonoimid-chromophoren in der Peripherie

3.2.1 Dendrimere mit Farbstoffen in der Peripherie

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Synthese von Polyphenylendendrimeren mit Perylendiimid als Kernbaustein beschrieben. Bei der Untersuchung und Anwendung dieser Systeme spielte die Isolation des Farbstoffmoleküls neben der präzisen Ortsdefinition eine zentrale Rolle. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Synthese von Dendrimeren, welche mehrere Chromophore in der Peripherie, sprich auf der Oberfläche, tragen. Bei solchen multichromophoren Kaskadenmolekülen stehen wiederum die genaue Lokalisation der Chromophore, aber auch die Multiplikation der Farbstoffeigenschaften im Mittelpunkt.

In der Literatur wurden bereits Farbstoff-Dendrimere dieses Typs beschrieben. So wurde von *Vögtle* et al. als erstes ein Dendrimer mit sechs peripheren Azobenzolgruppen dargestellt.^[175] Die Azobenzole in diesem Dendrimer zeigen reversible E/Z-Isomerisierung unter Einwirkung von UV-Licht. Die Anzahl der Azobenzolgruppen kann durch den Einsatz eines kommerziell erhältlichen Poly-(propylenimin)-Dendrimers der vierten Generation auf bis zu 32 erhöht werden. Trotz der räumlichen Nähe der Azobenzole in diesen Strukturen zeigt die Quantenausbeute des Isomerisierungsprozesses sowie die Änderung des Absorptionsverhaltens keine deutlichen Unterschiede zu den entsprechenden Monomeren Verbindungen.^[176] Erste Versuche zum Einsatz dieser Materialien als holographische Datenspeicher wurden unternommen.

In einer anderen Arbeit wurde an die Enden von Polyarylether-Dendronen Pyren und Naphthalin gekuppelt. Fluoreszenzmessungen zeigen, daß es im Fall der Naphthalin-Endgruppen nicht zur Ausbildung von intramolekularen Excimeren kommt. Hingegen beobachtet man bei den pyrenfunktionalisierten Dendronen überwiegend Excimer-Emission.^[177]

Von *Fréchet* et al. wurden Licht-Sammler-Dendrimere der Generationen eins bis vier synthetisiert, welche nicht nur mit peripheren Chromophoren, sondern zusätzlich noch mit einem Fluorophor als Kern versehen wurden. Als Dendrimergerüst dienten, wie schon im vorherigen Beispiel beschrieben, Aryletherstrukturen. Bei den verwendeten Chromophoren handelt es sich um käufliche Cumarinfarbstoffe, welche auch als Laserfarbstoffe eingesetzt werden. Das Chromophorenpaar wurde so ausgewählt, daß die Emission der äußeren Donoren mit der Absorption des inneren Akzeptors stark überlappt (Resonanzbedingung). Die Effizienz des Energietransfers, welcher nach dem

Förstermechanismus abläuft, wird für das G1- bis G3-Dendrimer mit nahezu 100 % angegeben; ein leichter Abfall tritt für das G4-Dendrimer auf.[178, 179]

In der Einleitung des vorigen Kapitels wurden schon die von *Moore* et al. synthetisierten und als „molekulare Antennen“ bezeichneten Dendrimere, bestehend aus einem unsubstituierten Perylen als Kern und einem Polyphenylacetylen-Dendron, vorgestellt. Wenn man die peripheren Phenylacetylgruppen als Chromophore ansieht, fallen diese Dendrimere nicht nur in die Kategorie der Kaskadenmoleküle mit einem Farbstoffkern, sondern können auch als Dendrimere mit einer Mehrzahl äußerer Chromophore angesehen werden. Auch an diesen Molekülen wurde der Energietransfer von der Peripherie hin zum Perylenkern untersucht. Der sehr schnelle Energietransfer kommt aufgrund des Energiegradienten zustande, der zwischen den Außenbereichen und dem Zentrum des Dendrimers auftritt. Der Energietransfer kann dabei nicht durch den Förster-Mechanismus erklärt werden.[133, 180]

Diese Beispiele zeigen, daß die Dendrimersynthese ein geeignetes Hilfsmittel darstellt, um eine definierte Anzahl von Chromophoren in einem begrenzten Volumenelement zu lokalisieren. Es kann dabei nicht nur auf einfache Weise die Zahl der Chromophore kontrolliert werden, sondern auch die Wechselwirkung zwischen den Chromophoren durch Variation der Gerüststruktur oder des Kerns gesteuert werden.

Diese bei den Farbstoffdendrimeren beobachteten kooperativen Effekte treten aber nicht nur bei multichromophoren Dendrimeren auf, sondern spielen auch eine wichtige Rolle in der Natur, z. B. bei der Photosynthese.[181, 182] In der photosynthetischen Einheit der Pflanzen fungieren Carotinoide als Antennen und absorbieren den Teil des Sonnenspektrums, in dem die Chlorophylle nur schwach absorbieren. Von den Carotinoiden wird die Anregungsenergie an die Chlorophylle über Singulett-Singulett-Energietransfer weitergeleitet.[183-185] Die Anregungsenergie wandert dann gerichtet über zahlreiche Chlorophylle hin zu einem speziellen Chlorophyllmolekül im Reaktionszentrum, wo Ladungstrennung stattfindet.

Auch die sogenannten Purpurbakterien weisen einen Photosynthese-Apparat auf. Dieser besteht aus zwei verschiedenen Pigment-Protein-Komplexen, dem Licht-Sammler-Komplex I (LHC-I, *LHC* = „*Light-Harvesting-Complex*“) und dem Licht-Sammler-Komplex II (LHC-II). Während LHC-I fest mit dem photosynthetischen Reaktionszentrum verbunden ist, befindet sich LHC-II nicht in direktem Kontakt zum Reaktionszentrum, sondern transferiert die Energie zu diesem über LHC-I.[186] Die Pigment-Protein-Komplexe enthalten eine wohl definierte Anzahl von Chromophoren, welche durch die umgebende Proteinmatrix eine mehr oder weniger definierte Ausrichtung erfahren. In einer kürzlich erschienenen Publikation wurde auf den entscheidenden Einfluß eines gewissen Maßes an Flexibilität in solchen Strukturen (hervorgerufen durch langsame und schnelle

Konformationsänderungen der umgebenden Proteinmatrix) auf den Energietransferprozeß hingewiesen.[187]

Eine ausgezeichnete Methode zur Untersuchung von räumlichen, konformellen und zeitlichen Inhomogenitäten innerhalb einer Population von Fluorophoren stellt die SMS dar.[117, 188] Deshalb sollten die hier beschriebenen Farbstoff-Dendrimere geeignete Modellsysteme für Licht-Sammler-Komplexe darstellen (insbesondere für LHC-II) und an diesen fundamentale Aspekte des Energietransfers mittels SMS untersucht werden. Für andere Mehrchromophorsysteme wie z.B. natürliche vorkommende Lichtsammler-komplexe und konjugierte Polymere wurden solche Untersuchungen bereits durchgeführt.[189-196]

Eine weitere noch nicht geklärte Fragestellung bei multichromophoren Systemen in Bezug auf die Einzelmolekülspektroskopie besteht darin, den Übergang zwischen Einzelmolekül- und Ensembleverhalten zu untersuchen. Bei einem Großteil der Arbeiten auf dem Gebiet der SMS wird das Fluoreszenzverhalten der Einzelmoleküle untersucht. Eine der häufigsten Beobachtungen bei SMS-Untersuchungen stellt dabei das Auftreten von abrupten Sprüngen der Fluoreszenzintensität dar, welches oft als An-Aus-Verhalten von Einzelmolekülen bezeichnet wird. Im Gegensatz dazu fällt die Fluoreszenzintensität bei Messungen an Vielmolekülsystemen exponentiell mit der Bestrahlungsdauer ab, da photochemische Zersetzungsprozesse auftreten. Zur Klärung dieser Fragestellung wurden schon farbstoffdotierte Polymerpartikel herangezogen, bei welchen ein exponentielles Ausbleichen beobachtet wurde.[197]

Dieses Kapitel beschäftigt sich nun mit der Darstellung multichromophorer Polyphenylendendrimere, die mittels SMS untersucht werden sollen, wobei das Hauptaugenmerk auf dem Übergang vom typischen An-Aus-Verhalten eines Einzelmoleküls zum Verhalten eines Chromophorensambles und auf der Beobachtung von Energietransferprozessen liegt.

Eine Vorbemerkung, die hier gemacht werden muß, ist die, daß keines der bisher literaturbekannten Dendrimere mit Farbstoffen dekoriert wurde, die sich für die SMS eignen. Selbst die Laserfarbstoffe des von *Fréchet* und Mitarbeitern dargestellten Donor-Akzeptor Dendrimers eignen sich nicht für SMS-Messungen, da diese photochemisch nicht stabil genug sind und sowohl die Donoren als auch der Akzeptor bei zu kurzen Wellenlängen, dies bedeutet $\lambda < 500$ nm, absorbieren und emittieren.[198]

3.2.2 Synthese der Polyphenylendrimere mit Perylenmonoimiden in der Peripherie über die Route der polymeranalogen Umsetzung

Da die SMS besonders hohe Anforderungen an die Farbstoffe stellt (vgl. Einleitung), sollen die hier beschriebenen Dendrimere mit Rylenchromophoren, die sich für Untersuchungen mit dieser Technik besonders gut eignen, in der Peripherie dekoriert werden.

Als Dendrimertyp sollen Polyphenylendrimere benutzt werden, da diese formpersistente, thermisch und chemisch sehr stabile Nanopartikel darstellen. Die Wiederholungseinheit der Polyphenylendrimere besteht aus Tetraphenylbenzol. In diesem Strukturmotiv sind die einzelnen Phenylringe stark gegeneinander verdrillt, so daß diese Dendrimere selbst keine Chromophoreigenschaften aufweisen, wie im vorangegangenen Kapitel für die Polyphenylendrimere mit Perylendiimid als Kern schon gezeigt wurde. Dieser Punkt muß an der Stelle besonders betont werden, da Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren untersucht werden sollen und Wechselwirkungen mit dem Polyphenylengerüst unerwünscht sind. Weiterhin wird durch die starke Verdrillung der Benzolringe eine elektronische Wechselwirkung durch die Bindung vermieden, so daß das Dendrimer ausschließlich als Träger dient und Wechselwirkungen der Chromophore ausschließlich durch den Raum untersucht werden können.

Zudem ist eine Funktionalisierung der Polyphenylendrimere auf einfache Weise möglich. Wie in der Einleitung in Kapitel 1.1.2.2 schon beschrieben, gibt es drei verschiedene Arten der Funktionalisierung. Die synthetisch einfachste Variante besteht in der Funktionalisierung durch elektrophile aromatische Substitution. Dabei kommt es zu einer statistischen Verteilung der eingeführten Funktionen, wobei eine genaue Ortslokalisierung der Funktionen auf der Oberfläche nicht möglich ist. Mit den in der Einführung dieses Kapitels genannten Anforderungen steht dies jedoch nicht in Einklang, da für die Untersuchungen perfekt strukturdefinierte Systeme angestrebt werden. Auch aus dem Blickwinkel der Farbstoffchemie erscheint die Funktionalisierung der Polyphenylendrimere über diese Syntheseroute unmöglich, da die Rylenchromophore selbst eine aromatische Struktur aufweisen und so selbst keine Elektrophile darstellen.

Deshalb wird versucht, die Polyphenylendrimere mit der synthetisch aufwendigeren Route über eine polymeranaloge Umsetzung zu funktionalisieren. Falls die polymeranaloge Umsetzung am schon funktionalisierten Dendrimer quantitativ verläuft, werden so Polyphenylendrimere mit einer definierten Anzahl von Funktionen mit einer genauen Oberflächentopologie erhalten. Bei dieser Funktionalisierungsvariante werden über die Cyclopentadienonroute eingeführte Funktionalitäten A in Funktionen B umgewandelt. Über funktionalisierte Tetraphenylcyclopentadienone wurden bereits

Cyano-, Methoxy-, Amino- und Bromsubstituenten eingeführt. Diese können dann am Dendrimer in einer quantitativen Reaktion in Carboxy-, Hydroxy-, Amido- und Lithiumsubstituenten umgewandelt werden. Dieser Ansatz soll auch im Folgenden für die Einführung von Rylenchromophoren durchgeführt werden.

Dabei stellt sich im Zuge der Funktionalisierbarkeit zuerst die Frage nach dem geeigneten Rylenchromophor. Bei dem Farbstoff muß es sich nicht, wie bei der Inkorporierung des Perylendiimids in das Zentrum des Dendrimers, um einen mehrfach funktionalisierbaren Rylenchromophor handeln, sondern es muß ein Rylenchromophor gewählt werden, der sich genau durch eine funktionelle Gruppe auszeichnet, mit welcher dann die Verknüpfungsreaktion durchgeführt wird. Daneben muß der Rylenchromophor auch die vorhin schon geforderten Kriterien in Bezug auf Stabilität und Absorptions- bzw. Emissionswellenlänge erfüllen.

Als Chromophor eignet sich am besten das bei der Quaterrylendiimid-Synthese bereits erwähnte 9-Bromperylenmonoimid **42**, da dieses alle Anforderungen erfüllt und zudem noch leicht zugänglich ist.

9-Brom-N-2,6-Diisopropylphenylperylenmonoimid **42** wird in einer zweistufigen Synthese ausgehend von Perylendianhydrid **38** gewonnen. Im ersten Reaktionsschritt reagiert das Dianhydrid **38** mit 2,6-Diisopropylanilin bei sehr hohen Temperaturen in Chinolin unter oxidativer Decarboxylierung zum Perylenmonoimid.^[108] Dabei wird intermediär ein Monoimidmonoanhydrid gebildet, welches eine höhere Decarboxylierungstendenz als das Edukt selbst aufweist. Im zweiten Reaktionsschritt wird das Monoimid in Chlorbenzol bei 50 °C mit einem 10-fachen Überschuß an elementarem Brom selektiv in der 9-Position halogeniert.^[103, 104]

Als funktionelle Gruppen am Dendrimer wurden die in der Einleitung bereits erwähnten, beim Aufbau der Polyphenylendendrimere essentiellen Ethinylgruppen gewählt. Dies hat einerseits den Vorteil, daß kein neues funktionalisiertes Cyclopentadienon synthetisiert werden muß, sondern einfach der A₂B-Verzweigungsbaustein angewendet werden kann. Andererseits kann die für halogenierte Perylenderivate schon etablierte *Hagihara*-Reaktion ^[144, 199], welche eingehend schon in Kapitel 3.1.2.1 beschrieben wurde, als Kupplungsreaktion eingesetzt werden. Diese palladiumkatalysierte Kupplungsmethode verläuft in so guten Ausbeuten, daß damit sogar Perylenpolymere dargestellt wurden,^[200] und erwies sich auch bei der Synthese des Perylendiimidkerns als erfolgreich.

In diesem Fall werden das octaethinylsubstituierte G1-Dendrimer **71** als Acetylenkomponente und das 9-Bromperylenmonoimid **42** als Halogenkomponente in der *Hagihara*-Reaktion eingesetzt. Das Reaktionsschema wird in Abbildung 48 verdeutlicht. Dabei wird die Bromkomponente im zweifachen Überschuß zu den Ethinylfunktionen

eingesetzt. Als Katalysatorsystem wird Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) und Kupfer(I)iodid verwendet. Für jede eingesetzte Bromfunktion werden 5 mol% Palladium(0) und 2,5 mol%

Kupfersalz zugegeben. Als Lösungsmittel wird das bewährte Gemisch aus Piperidin und THF benutzt. Die Reaktionstemperatur beträgt 80 °C. Nach zweitägiger Reaktion unter

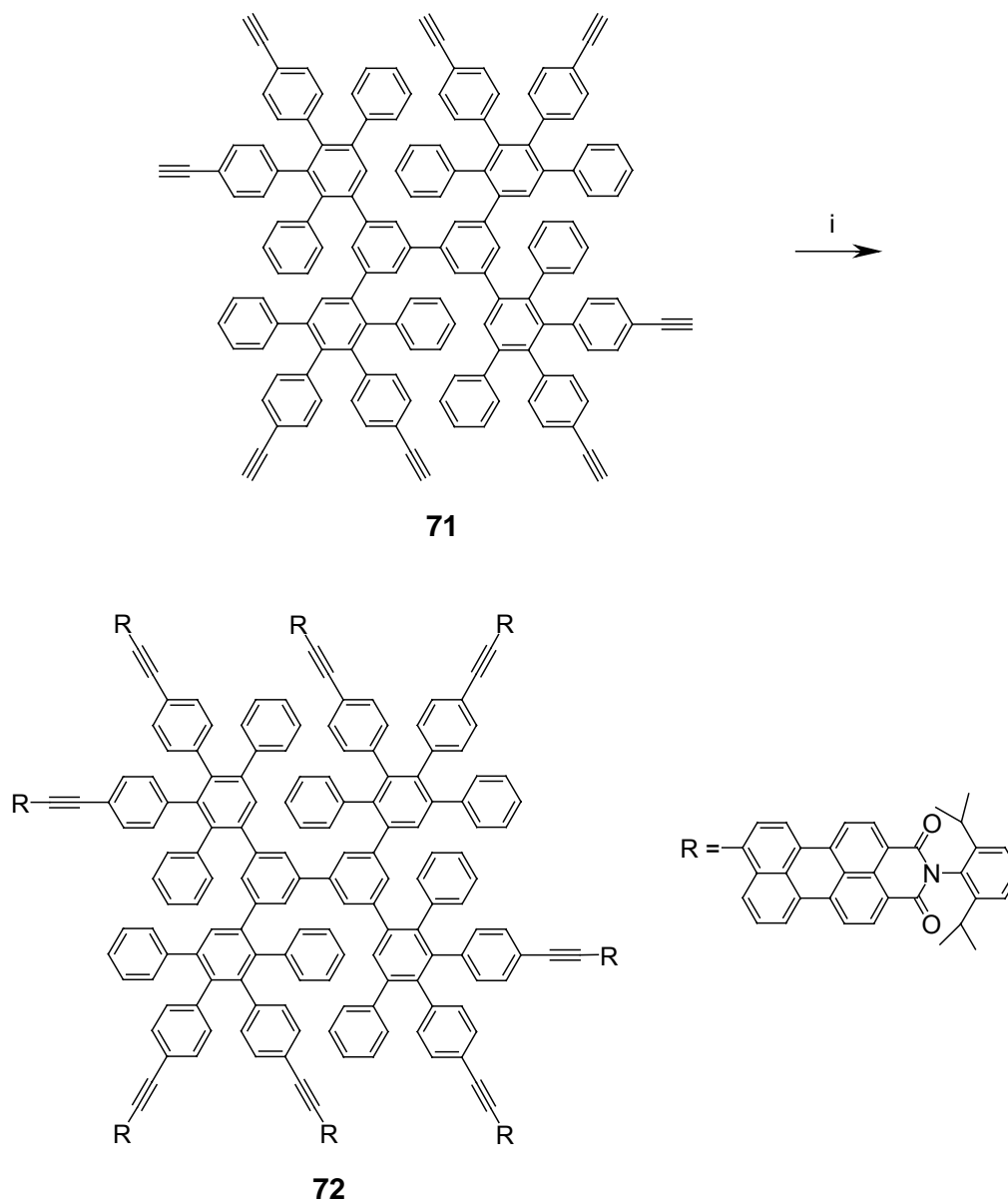


Abbildung 48: Synthese von einem G1-Polyphenyldendrimer mit Perylenmonoimid, i 16 eq. 9-Bromperylenimid **42**, Pd[PPh₃]₄, CuI, THF/Piperidin, 80 °C.

Inertbedingungen ist kein Fortschreiten der Reaktion mehr festzustellen. Nach saurer Aufarbeitung mit halbkonzentrierter Salzsäure und Entfernung des monomeren Farbstoffs mittels Extraktion aus Ethanol wird das erhaltene Produkt **72** analysiert.

Neben der NMR-spektroskopischen Charakterisierung zeigt die MALDI-TOF-Massenspektrometrie am besten das Resultat der Reaktion. So erkennt man im MALDI-TOF-Massenspektrum in Abbildung 49, daß der Angriff des Perylenmonoimids an die

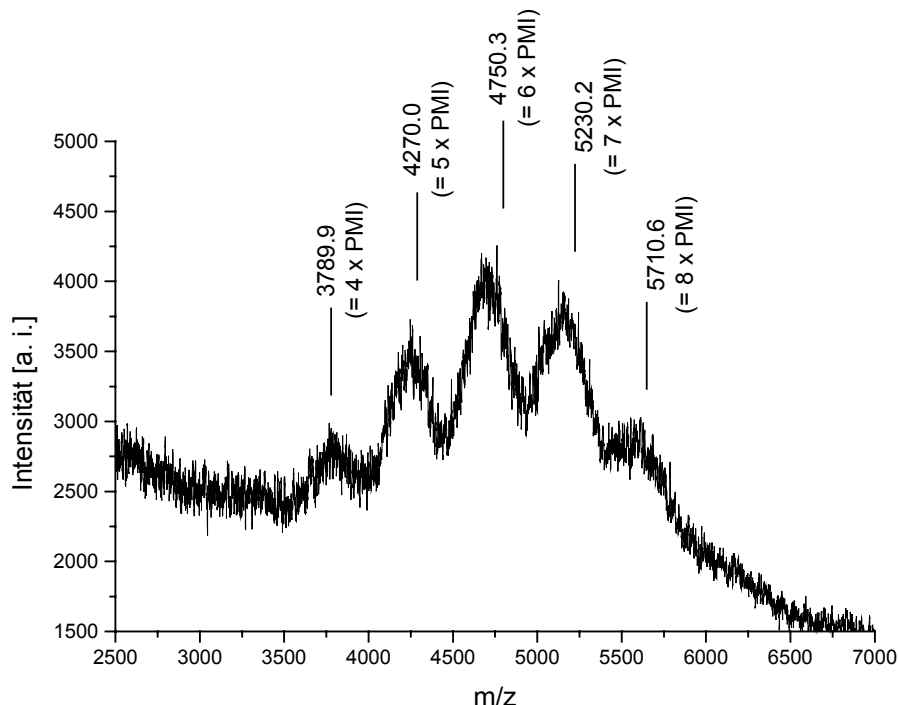


Abbildung 49: MALDI-TOF Massenspektrum von 72, das den unvollständigen Angriff des Perylenmonoimids an das octaethinylsubstituierte G1-Dendrimer 71 dokumentiert.

Acetylengruppen zwar stattgefunden hat, aber nicht vollständig verlaufen ist. Weiterhin zeigt Abbildung 49, daß in geringen Anteilen eine 8-fache, sprich vollständige, Kupplung des Perylenmonoimids an das Dendrimer erzielt wurde, doch sind 5-, 6- und 7-fach Addukte dominant. Wiederum in geringerem Maße wird auch ein nur vierfacher Angriff festgestellt. Kupplungsprodukte niederen Molekulargewichts werden nicht detektiert.

Dieses Ergebnis zeigt, daß die *Hagihara*-Reaktion zwar geeignet ist, eine statistische Funktionalisierung der Polyphenylendendrimere mit Perylenmonoimid vorzunehmen, aber ein vollständiger Umsatz aller Ethinylgruppen wird nicht erreicht. Dies gelingt auch nicht, wenn man das in dieser Reaktion gewonnene Produkt erneut der *Hagihara*-Reaktion unterwirft oder die Reaktionsbedingungen variiert. Ein möglicher Grund für die unvollständige Umsetzung ist wohl in der Sterik zu suchen, da während des Katalysezyklus intermediär der Palladiumkatalysator in die Brom-Perylenbindung inseriert, wobei ein raumerfüllender Komplex gebildet wird, der am bereits mit Farbstoff beladenen Dendrimer keine Angriffsmöglichkeit der freien Acetylengruppen mehr findet.

3.2.3 Synthese der Polyphenylendrimere mit Perylenmonoimiden in der Peripherie über die Route farbstofffunktionalisierter Cyclopentadienone

Nachdem im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, daß über die Funktionalisierungsrouten der polymeranalogen Umsetzungen keine monodispersen Perylen-Polyphenylendrimere erzeugt werden können, soll in diesem Abschnitt die Variante der funktionalisierten Cyclopentadienone besprochen werden. Durch das Einführen von Perylenmonoimid auf der Stufe des Cyclopentadienons sollte es prinzipiell möglich sein, durch die anschließende *Diels-Alder*-Reaktion wohl definierte Farbstoffdendrimere zu erhalten. Da sich der Farbstoff Perylenmonoimid neben seinen exzellenten optischen Eigenschaften auch durch eine sehr gute thermische Stabilität auszeichnet, stellt dieser auch einen geeigneten Kandidaten dar, der die erforderlichen Temperaturen der [4+2]-Cycloaddition problemlos übersteht. Deshalb soll im Folgenden erst auf die Darstellung von perylenmonoimidfunktionalisierten Cyclopentadienonen eingegangen werden. Danach wird die Funktionalisierung der Dendrimere mit den Farbstoff-Cyclopentadienonen durch die *Diels-Alder*-Reaktion beschrieben.

3.2.3.1 Synthese von perylenmonoimidfunktionalisierten Cyclopentadienonen

Für die hier gewählte Funktionalisierungsvariante der Dendrimere wurden, wie in der Einleitung beschrieben, bisher nur zweifach funktionalisierte Tetraphenylcyclopentadienon-Derivate hergestellt (abgesehen von dem A_4B -Verzweigungsreagenz **7**, welches aber auch nicht als funktionengebendes Terminierungsreagenz eingesetzt wird). Prinzipiell ist es aber auch möglich, Cyclopentadienone mit nur einer funktionellen Gruppe herzustellen, um so die Dichte der Funktionalitäten auf der Oberfläche gegenüber der Anwendung bisfunktioneller Cyclopentadienone herabzusetzen.[201, 202]

Im Folgenden wird auf die Synthese von mono- und diperylenmonoimidfunktionalisierten Cyclopentadienonen eingegangen. Auf diese Weise sollte sich die Chromophordichte, also auch der Interchromophoren-Abstand, auf der Oberfläche der Polyphenylendrimere kontrollieren lassen. Dieser Interchromophoren-Abstand hat einen sehr großen Einfluß auf das optische Verhalten von Farbstoffen und Pigmenten. Bei der in der Einleitung bereits beschriebene Kristallochromie der Perylenpigmente, d.h. große Farbunterschiede bei sehr ähnlicher Molekülstruktur, spielen der Bedeckungsgrad und damit auch der Abstand zwischen den einzelnen Perylenkörpern eine entscheidende Rolle.[69, 70] Auch beim Energietransfer über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen nach dem Förstermechanismus wird die Transferrate entscheidend durch den Abstand zwischen dem Donor und dem Akzeptor beeinflusst.[203] Ebenso hängt das Fluoreszenzverhalten

stark vom Interchromophorenabstand ab. Dies ist der Grund dafür, daß die sehr guten Fluoreszenzeigenschaften der Perylene erst entdeckt wurden, als durch eine entsprechende Funktionalisierung in organischen Solventien lösliche und damit von anderen Fluorophoren genügend weit separierte Chromophore zugänglich waren.

3.2.3.1.1 *Synthese von Tetraphenylcyclopentadienon mit einem Perylenmonoimidchromophor*

Die am weitesten verbreitete Synthese der stabilen Tetraarylcyclopentadienone basiert auf der zweifachen *Knoevenagel*-Reaktion eines Diaryldiketons mit einem Diarylacetonderivat.^[204] Zur Einführung eines Perylenmonoimids in das Tetraarylcyclopentadienon muß deshalb an diesem Chromophor entweder eine Aryldiketonstruktur oder eine Arylacetanstruktur erzeugt werden. Sowohl aus präparativer als auch sterischer Sicht der nachfolgenden *Diels-Alder*-Reaktion erscheint die Funktionalisierung des Perylenmonoimids mit einer Aryldiketonstruktur am sinnvollsten.

Dies sollte sich am einfachsten durch das Syntheschema in Abbildung 50 realisieren lassen. Ausgehend von 9-Bromperylenmonoimid läßt sich mittels der *Hagihara*-Reaktion Phenylacetylen am Perylenmonoimid einführen. Dabei wird mit Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) und Kupfer(I)iodid als Katalysatorsystem in dem Lösungsmittelgemisch aus Piperidin und THF gearbeitet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung des Produktes **73** wird dieses in 90 %iger Ausbeute erhalten. Daß die Reaktion erfolgreich verlaufen ist, erkennt man am besten an den NMR-Spektren der Verbindung **73**. Das ¹³C-NMR-Spektrum weist zwei Signale bei $\delta = 98.12$ und 87.67 ppm auf, die zu den Acetylenkohlenstoffen korrespondieren. Außerdem weist die Integration des aromatischen Bereichs des ¹H-NMR-Spektrums fünf Protonen mehr auf als die Ausgangsverbindung **42**.

Das Acetylderivat **73** wird im nächsten Reaktionsschritt mit einem halben Äquivalent Iod in Dimethylsulfoxid (DMSO) umgesetzt. Durch den Einsatz von Iod wird die Dreifachbindung zum Diketon oxidiert. Die Reaktionstemperatur beträgt $155\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nach zwölfstündiger Reaktionszeit wird die Reaktionsmischung mit Thiosulfatlösung aufgearbeitet. Dies hat den Zweck, nicht umgesetztes Iod zum Iodid zu reduzieren und damit von dem Rohprodukt abzutrennen. Nach einer säulenchromatischen Trennung auf Silica wird das perylenmonoimidfunktionalisierte Diketonderivat **74** in 72%iger Ausbeute erhalten. Die Umwandlung der Dreifachbindung zum Diketon manifestiert sich im ¹³C-NMR-Spektrum durch das Auftreten von zwei neuen Carbonylkohlenstoff-Resonanzen bei $\delta = 196.45$ und 194.41 ppm. Außerdem kommt es im UV/Vis-Spektrum zu einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums um 12 nm im Vergleich zu dem Acetylderivat **73**. Der Grund dafür, daß das Absorptionsmaximum des

Perylenmonomids **74** nun bei 520 nm auftritt, liegt daran, daß die Dreifachbindung zum Diketon transformiert wurde und so die Ausdehnung des π -Elektronensystem des Perylenchromophors verkleinert wurde.

Damit steht ein farbstofffunktionalisiertes Diketonderivat zur Verfügung, welches in der *Knoevenagel*-Reaktion mit käuflichem Diphenylaceton zum Cyclopentadienonderivat

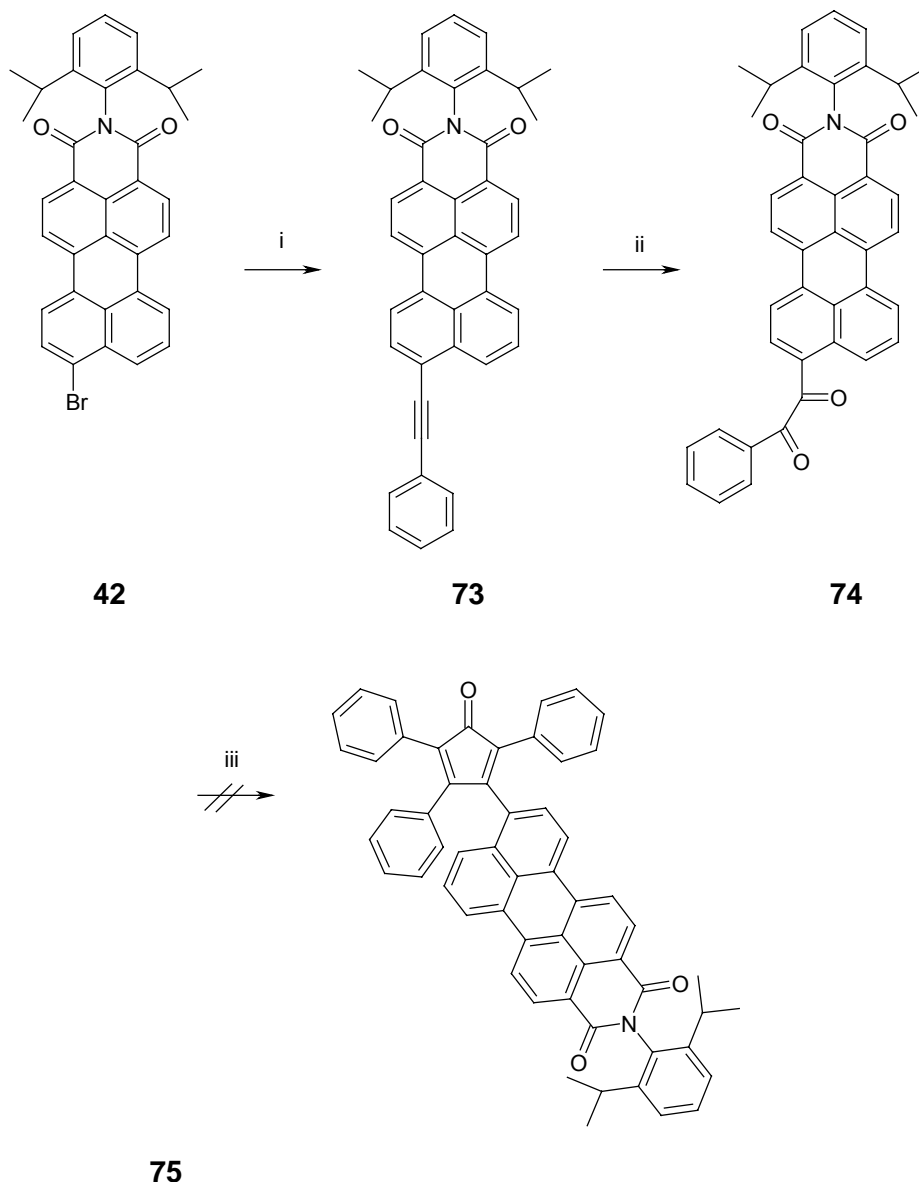


Abbildung 50: Erste Syntheseroute zu Perylenylcyclopentadienon; i: Phenylacetylen, Pd[PPh₃]₄, CuI, THF/Piperidin, 80 °C; ii: I₂, DMSO, 155 °C.

umgesetzt werden soll. Die Reaktion verlief jedoch ohne Erfolg. Üblicherweise wird die Kondensation von Diphenylbenzilderivaten mit Diphenylacetonderivaten basenkatalysiert durchgeführt, wobei eine Vielzahl substituierter Tetracyclonderivate gewonnen wurden. Standardmäßig wird dabei in Ethanol mit Kaliumhydroxid [205] oder in Triethylglycol mit

Triton B (Benzyltrimethylammoniumhydroxid) [206] gearbeitet. In unserer Arbeitsgruppe führte der Einsatz von Tetrabutylammoniumhydroxid in *tert.*-Butanol zu den besten Ausbeuten.[207, 208] All diese Varianten wurden verwendet, um das Cyclopentadienon **75** darzustellen, führten aber zu komplexen Produktgemischen, welche keiner Verbindung eindeutig zugeordnet werden konnten. Auch der Einsatz von Toluol als Lösungsmittel, in welchem das Diketon **74** im Gegensatz zu den vorher verwendeten Solventien besser löslich war, brachte nicht den gewünschten Erfolg. Das Versagen der Reaktion wird auf sterische Gründe zurückgeführt, hervorgerufen durch den großen Perylenmonoimidsubstituenten, welcher sich in direkter Nachbarschaft zur Diketonstruktur befindet.

Aus diesem Grund wurde eine alternative Syntheseroute beschritten, bei welcher durch die Einführung eines Phenylrings zwischen die Diketonfunktion und das Perylenmonoimid oben beschriebene Schwierigkeiten nicht auftreten sollten. Das Syntheschema wird in Abbildung 51 verdeutlicht.

Im ersten Reaktionsschritt wird ausgehend von Phenylacetylen **76** und 3-Bromiodbenzol **77** in einer *Hagihara*-Reaktion das 3-Bromtolan **78** hergestellt. Die *Hagihara*-Reaktion wird in diesem Fall bei Raumtemperatur durchgeführt, um einen selektiven Angriff des Iodsubstituenten an die Ethinylfunktion zu ermöglichen und das Auftreten von zweifach Substitution zu vermeiden. Dabei macht man sich die höhere Reaktivität der Iodfunktion gegenüber dem Bromid in dieser palladiumkatalysierten Reaktion zunutze. Man arbeitet mit dem Katalysatorsystem Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) und Kupfer(I)iodid in Piperidin als Lösungsmittel. Nach säulenchromatographischer Reinigung wird 3-Bromtolan **78** in 92 % Ausbeute erhalten.

Da bei dieser Syntheseroute das 9-Bromperylenmonoimid **42** über die Suzukireaktion eingeführt werden soll, muß das Bromtolan in eine Boronsäure überführt werden. Deshalb wird 3-Bromtolan **78** bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Butyllithium versetzt. Dabei findet ein Brom-Lithium-Austausch statt. Durch die Zugabe von Borsäuretrimethylester und anschließende saure Aufarbeitung mit 2N Salzsäure wird die Boronsäure **79** am Tolan erzeugt. Strukturbeweisend für den Austausch der Bromfunktion gegen die Boronsäure ist das FD-Massenspektrum, welches nur einen Peak von 612.5 aufweist. Dabei handelt es sich um den Molekülionenpeak des Trimeren der Verbindung **79**, welches sich durch die Abspaltung von drei Molekülen Wasser unter den Meßbedingungen bildet.

Für die Einführung des Perylenmonoimids wird die bewährte Aryl-Aryl-Kupplungsmethode nach *Suzuki* [209, 210] gewählt, bei welcher aromatische Boronsäuren mit einem Arylbromid unter dem Einfluß von Palladium(0)-Komplexen als Katalysatoren verknüpft

werden. Da die *Suzuki*-Kupplung in dieser Arbeit noch öfter verwendet wird, soll diese hier noch kurz erläutert werden.

Die *Suzuki*-Reaktion läuft nach dem dreistufigen Mechanismus einer Übergangsmetallinduzierten Kupplung ab.[211] Im ersten Schritt wird der Palladium(0)-

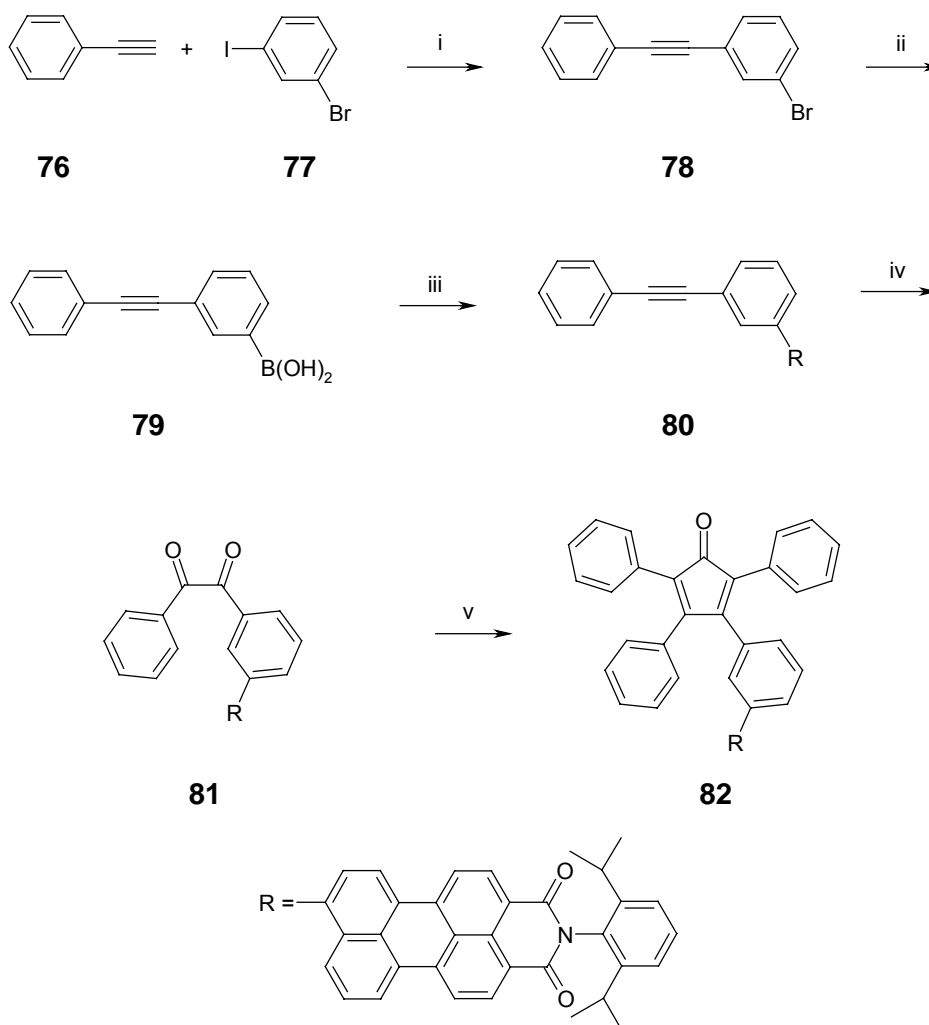


Abbildung 51: Zweite Syntheseroute zu Perylenyltriphenylcyclopentadienon; i: Pd[PPh₃]₄, Cul, Piperidin, RT; ii: *sec*-BuLi, B(OCH₃)₃, THF, -75 °C; iii: 9-Bromperylenmonoimid 42, Pd[PPh₃]₄, 2 M K₂CO₃, Ethanol/Toluol, 120 °C; iv: I₂, DMSO, 155 °C; v: Diphenylaceton, Bu₄NOH, Toluol, 90 °C.

Komplex oxidativ in die Aryl-Halogen-Bindung inseriert. Bei der anschließenden Transmetallierung, dem zweiten Katalyseschritt, wird das Anion der Boronsäure an den Katalysatorkomplex addiert. Gleichzeitig kommt es jedoch zur Eliminierung von Borat und Bromid. Im letzten Schritt wird der Katalysator reaktiv eliminiert, und es kommt zur Knüpfung der Aryl-Aryl-Bindung. Der Katalysator steht nun für einen weiteren Katalysezyklus zur Verfügung. Die Kupplung findet erst in Gegenwart einer Base statt, welche die Boronsäure in ihr Anion überführt.[212, 213] So wird die Nukleophilie der

Arylboronsäure gesteigert, um den Transmetallierungsschritt zu ermöglichen. Letzterer ist wahrscheinlich geschwindigkeitsbetimmend für die Reaktion.

Für die Kupplung der Tolanboronsäure **79** mit 9-Bromperylenmonoimid **42**, welche in gleichem Verhältnis eingesetzt werden, verwendet man Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) als Katalysator und ein Lösungsmittelgemisch bestehend aus Toluol, Ethanol und 2 molarer wässriger Kaliumcarbonatlösung. Die verwendete Menge an Palladiumkatalysator beträgt 5 mol %. Das Zweiphasensystem wird zwei Tage zum Rückfluß erhitzt, woran sich eine säulenchromatographische Aufreinigung des Produktes **80** anschließt. Das Tolanperylenmonoimid **80** wird als hellroter Feststoff in einer Ausbeute von 72 % erhalten. Die Reinheit des Produktes **80** kann eindeutig durch das FD-Massenspektrum belegt werden, welches einen Molekülionenpeak von 657.3 aufweist.

Wie bei der ersten Syntheseroute für die Darstellung des einfach perylenmonoimidfunktionalisierten Cyclopentadienons muß in diesem Fall auch die Dreifachbindung zum Diketon umgewandelt werden. Da dies bei der ersten Synthesevariante mittels Iod in DMSO bei 155 °C in guten Ausbeuten möglich war, werden für das Tolan **80** die gleichen Reaktionsbedingungen für die Oxidation der Dreifachbindung gewählt. So wird das farbstofffunktionalisierte Benzil **81** in 85 % Ausbeute erhalten. Strukturbeweisend für die Verbindung **81** ist neben der Intensität der Integrale der aromatischen und aliphatischen Signale im ¹H-NMR-Spektrum auch das ¹³C-NMR-Spektrum, welches keine acetylenischen Kohlenstoffe bei $\delta = 90.47$ und 89.45 ppm des Tolans **80** mehr aufweist, sondern eine neue ¹³C-Resonanz bei 194.86 für die beiden neu gebildeten Carbonylkohlenstoffe aufweist.

Damit steht ein perylenfunktionalisiertes Benzil **81** zur Verfügung, welches an der Diketonfunktion sterisch wenig anspruchsvoll ist und bei dem evtl. störende elektronische Einflüsse des Perylenmonoimids durch einen in *meta*-Position substituierten Phenylring von dem Reaktionszentrum, den benzilischen Carbonylfunktionen, unterbunden wurden.

Für die Umsetzung zum Cyclopentadienon wurden zuerst die literaturbekannten Standardbedingungen, Diphenylaceton, Ethanol und Kaliumhydroxid auf das Benzil **81** angewendet.[205] Dies führte zwar zu Bildung des perylenmonoimidfunktionalisierten Tetraphenylcyclopentadienons **82**, aber die Ausbeuten waren mit nur 12 % gering, und die Ergebnisse der zweifachen *Knoevenagel*-Kondensation waren schlecht reproduzierbar. Der Grund dafür liegt wohl in der geringen Löslichkeit des Benzils **81** in Ethanol. Deshalb wurde Toluol als Lösungsmittel verwendet. Da die Löslichkeit von Kaliumhydroxid in Toluol sehr gering ist, mußte auch eine in Toluol lösliche Base, nämlich Tetrabutylammoniumhydroxid, verwendet werden. Mit dieser Lösungsmittel/Katalysator-Kombination konnte bei äquimolarem Einsatz von Diphenylaceton bei einer Reaktionstemperatur von 90 °C und einer Reaktionsdauer von einer Stunde eine

Ausbeute von 68 % erzielt werden. Außerdem läßt sich mit den neu gefundenen Bedingungen das Cyclopentadienon **82** in Grammmengen sehr gut reproduzierbar darstellen. Da es sich bei der Verbindung um eine Schlüsselverbindung handelt, soll deren Charakterisierung im Folgenden kurz beschrieben werden.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (vgl. Abbildung 52) treten im aromatischen Bereich drei Signalgruppen von 2, 4 und 25 Protonen auf. Das Dublett bei $\delta = 8.54$ ppm wird den Perylenprotonen H-2 und H-5 zugeordnet. Das Multipllett bei 8.37 entsteht durch die

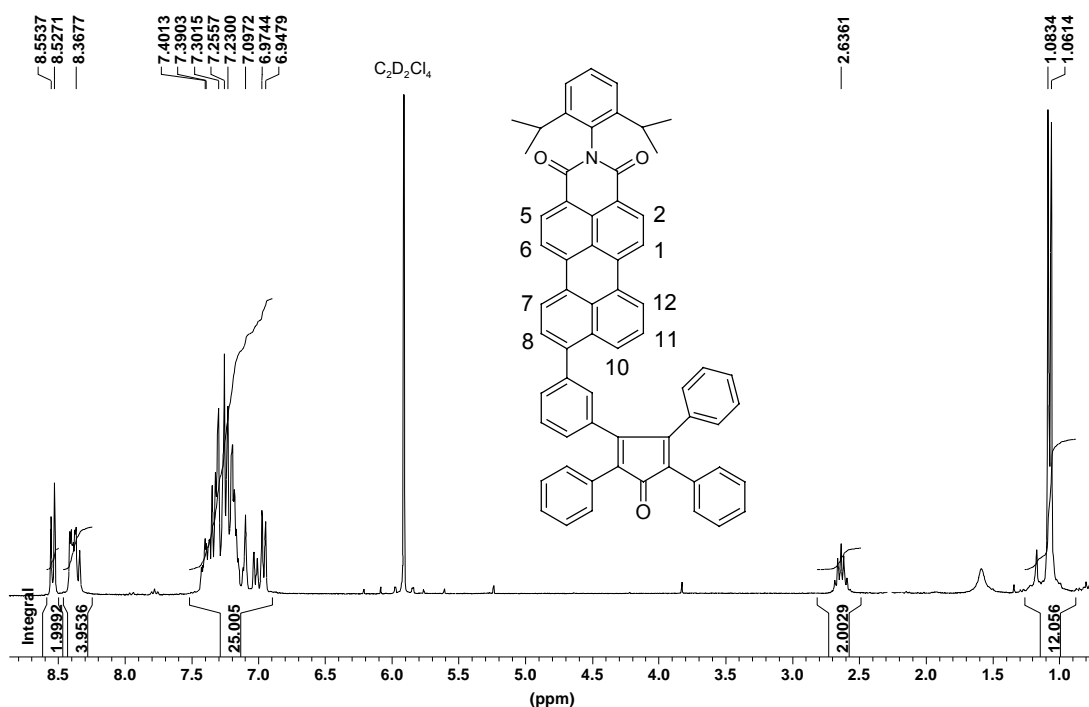


Abbildung 52: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Perylenylcyclopentadienon **82** (293 K, Tetrachlorethan, 300 MHz).

Überlagerung von Dubletts der Protonen der *bay*-Positionen, nämlich H-1, H-6, H-7 und H-12. Bei der dritten Signalgruppe zwischen $\delta = 7.40$ und 6.95 ppm kommt es zur Überlagerung der Perylen-Protonen H-8, H-10 und H-11, der aromatischen Protonen des Diisopropylphenylrings der Imid-Struktur und den Protonen des Tetraphenylcyclopentadienons. Im aliphatischen Bereich korrespondiert das Septett bei $\delta = 2.64$ ppm und das Dublett bei $\delta = 1.07$ ppm zu den Protonen der Isopropylgruppen der Imidstruktur. Weiterhin zeigt das FD-Massenspektrum einen Peak bei 863.5 g/mol, welcher mit dem für $\text{C}_{63}\text{H}_{45}\text{NO}_3$ berechneten Wert von 864.1 g/mol gut übereinstimmt.

3.2.3.1.2 *Synthese von Tetraphenylcyclopentadienon mit zwei Perylenmonoimidchromophoren*

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt die Synthese von einem Tetraphenylcyclopentadienon-Baustein mit einem Perylenmonoimid beschrieben wurde, soll im Folgenden auf die Darstellung von Cyclopentadienonen mit zwei Perylenmonoimidfunktionen eingegangen werden. Auf diese Weise könnten bei der Anwendung der mit einer unterschiedlichen Anzahl von Farbstoffen funktionalisierten Cyclopentadienone auf die polyethinylfunktionalisierten Dendrimere der Generation n-1 chromophorfunktionalisierte Dendrimere der Generation n mit unterschiedlicher Chromophordichte dargestellt werden.

Da im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, daß durch die Einführung eines Phenylrings zwischen der Diketonfunktion und dem Chromophor ein Aufbau des Cyclopentadienons durch eine zweifache *Knoevenagel*-Kondensation möglich ist, soll ein solcher Syntheseweg auch bei der Darstellung von Cyclopentadienon mit zwei Perylenmonoimiden verfolgt werden. Das Syntheschema zur Darstellung von Tetraphenylcyclopentadienon mit zwei Perylenmonoimiden zeigt Abbildung 53.

Ausgehend von dem kommerziell erhältlichen Dibromtolan **83** wird die Diboronsäure **84** hergestellt. Dabei wird 4,4'-Dibromtolan **83**, welches in THF gelöst ist, mit 6 Äquivalenten *n*-Buthyllithium bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ versetzt. Auf diese Weise werden die beiden Bromsubstituenten gegen Lithium ausgetauscht. Durch die Zugabe der sechsfachen Menge an Borsäuretrimethylester und anschließende saure Aufarbeitung mit 2N Salzsäure wird die Diboronsäure **84** am Tolan in einer Ausbeute von 56 % erzeugt. Strukturbeweisend für den Austausch der Bromfunktion gegen die Boronsäure sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Singulett bei $\delta = 8.16\text{ ppm}$ was den Protonen der Boronsäure zugeordnet wird, und zwei Dubletts bei $\delta = 7.82$ und 7.51 ppm , die zu den aromatischen Protonen des Tolans korrespondieren.

Zur Einführung der zwei Perylenmonoimidfunktionen wird wieder die *Suzuki*-Kupplung [209, 210] gewählt. Dafür wird in diesem Fall mit einem dreifachen Überschuß an 9-Bromperylenmonoimid **42** gegenüber dem Diboronyltolan **84** gearbeitet, um die Bildung von monofunktionalisiertem Tolan, dessen Separation sich von dem Bisaddukt **85** schwierig gestaltet, gering zu halten. Als Lösungsmittel dient Toluol, Ethanol und 2 molare Kaliumcarbonatlösung. Auch bei der Zweifachfunktionalisierung erweist sich der Einsatz von Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) in einer Stöchiometrie von 5 mol % (bezogen auf die Bromkomponente) als geeignet. Die säulenchromatographische Aufreinigung des Rohproduktes an Kiesegel wird durch die Zugabe von 1.5 % Ethanol zur mobilen Phase Dichlormethan erleichtert, wobei das Tolan **85** als hellroter Feststoff in einer Ausbeute von 55 % gewonnen wird.

Die zweifache Funktionalisierung kann eindeutig durch das FD-Massenspektrum dokumentiert werden, welches nur einen Molekülionenpeak bei 1136.0 g/mol aufweist. Der berechnete Wert für $C_{82}H_{60}N_2O_4$ beträgt 1137.4 g/mol, was im Rahmen der Messgenauigkeit des Massenspektrometers gut mit dem erhaltenen Wert übereinstimmt. Da die Oxidation der Dreifachbindung bei allen vorher beschriebenen Verbindungen mit Iod in DMSO bei 155 °C erfolgreich verlaufen ist, werden diese Reaktionsbedingungen

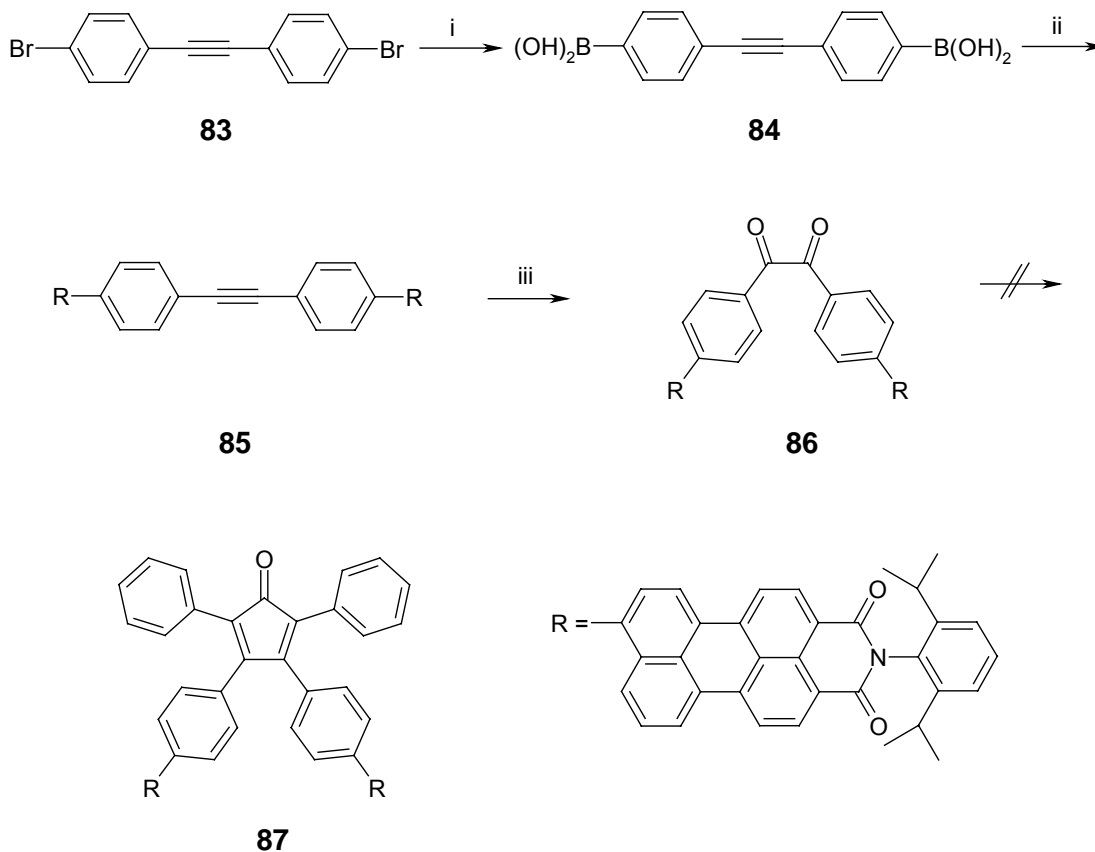


Abbildung 53: Synthese von Tetraphenylcyclopentadienon mit zwei Perylenmonoimiden, i: n-BuLi, B(OCH₃)₃, THF, -75 °C; ii: 9-Bromperylenmonoimid 42, Pd[PPh₃]₄, 2 M K₂CO₃, Ethanol/Toluol, 120 °C; iii: I₂, DMSO, 155 °C.

auch auf das Diperylenyltolan **85** angewendet. Dabei entsteht nach säulenchromatographischer Reinigung das Diperylenyldiketon **86** in 68 % Ausbeute.

Auch hier lässt sich die Transformation der Dreifachbindung zum Benzil mittels des FD-Massenspektrums belegen. Es findet eine Zunahme des Molpeaks von 1136.0 g/mol des Tolans um 32 Masseneinheiten auf 1167.9 g/mol für das Diketon **86** statt, herrührend von der Einführung von zwei zusätzlichen Sauerstoffatomen.

Damit steht das Benzil **86** zur Verfügung, welches sich prinzipiell zum Aufbau von einem mit zwei Perylenmonoimiden funktionalisierten Tetraphenylcyclopentadienon eignet.

Es werden die selben Bedingungen für die *Knoevenagel*-Kondensation auf das Diketon **86** angewendet, welche auch bei der Darstellung des mit Perylenmonoimid

monofunktionalisierten Tetraphenylcyclopentadienon **82** zum Erfolg geführt haben. Dazu wird das Benzil **86** mit der gleichen Menge an Diphenylaceton in Toluol gelöst und auf 90 °C erhitzt. Die Zugabe von Tetrabutylammoniumhydroxidlösung führt jedoch nicht zur gewünschten Umsetzung, sondern zu einem komplexen Produktgemisch. Eine eindeutige Identifizierung der gebildeten Spezies in diesem Produktgemisch gelingt nicht. Deshalb werden die klassischen Bedingungen für die Bildung von Tetraarylcyclopentadienonen über die Syntheseroute der zweifachen *Knoevenagel*-Kondensation auf das Diketon **86** angewendet. Aber auch in Ethanol mit Kaliumhydroxid [205] oder in Triethylenglycol mit Triton B [206] findet eine Umsetzung zum Cyclopentadienon **87** nicht statt. Daß keine Umsetzung erfolgt, kann auf sterische Gründe zurückgeführt werden. Anders als beim monofunktionalisierten Diketon **81** ist beim bisfunktionalisierten Diketon **86** die Rotation um die Bindung der beiden benzyliischen Carbonylfunktionen durch den zweiten Perylenmonoimidsubstituenten gehindert oder zumindest eingeschränkt. Die energetisch günstigste Stellung ist wohl die, wenn beiden Carbonylfunktionen einen Winkel von 180° einnehmen. Diese Verdrillung der beiden Carbonylgruppen gegeneinander führt jedoch nicht zur Bildung des Cyclopentadienons, so daß wohl Nebenreaktionen dominieren und das gewünschte Produkt nicht gebildet wird.

Das unterschiedliche Substitutionsmuster, nämlich die *para*-Position des Perylenmonoimids im difunktionalisierten Benzil **86** im Gegensatz zur *meta*-Position im monofunktionalisierten Diketon **81**, sollten sich nicht entscheidend auswirken, eher sollte das *para*-Substitutionsmuster mit den elektronenziehenden Monoimiden die Nukleophilie der benzyliischen Kohlenstoffe noch verbessern und so den Angriff des Diphenylacetons erleichtern.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen konnte in der Zwischenzeit von *T. Weil* das bisperylenmonoimidfunktionalisierte Tetraphenylcyclopentadienon **89** dargestellt werden. Dabei wird eine Syntheseroute beschrieben, bei welcher die Farbstofffunktionalisierung auf der Stufe des Cyclopentadienons vorgenommen wird, um die oben erwähnten Schwierigkeiten zu vermeiden. Dabei wird ausgehend von Dibromtetraphenylcyclopentadienon **19b** eine schonende Einführung des Borsäureesters über Bis(pinacolato)dibor durchgeführt, welche auch Funktionalitäten, wie Ester, Ketone, Cyanide und Nitrogruppen toleriert.[214] Anschließend werden zwei 9-Bromperylenmonoimide **42** an das Tetraphenylcyclopentadienon gekuppelt.[215] Das Syntheschema ist in Abbildung 54 dargestellt.

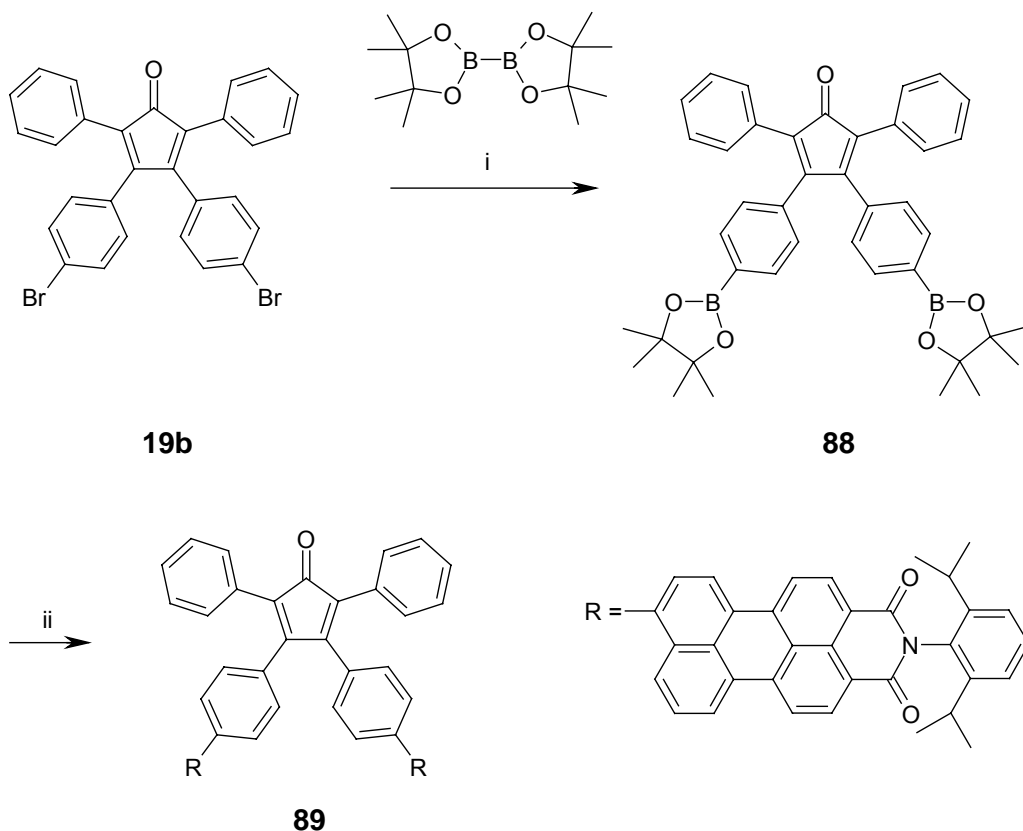
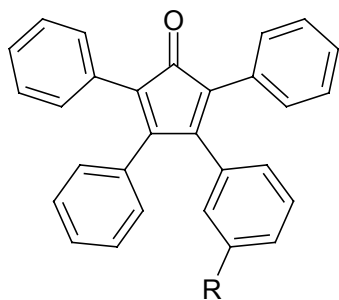


Abbildung 54: Darstellung des Bisperylenmonoimid-Cyclopentadienons durch Funktionalisierung auf der Stufe des Cyclopentadienons nach *T. Weil*; *i*: (dppf)PdCl₂, KOAc, DMSO, 80 °C; *ii*: 9-Bromperylenmonoimid **42**, Pd[PPh₃]₄, 2 M-K₂CO₃, Ethanol/Toluol, 120 °C.

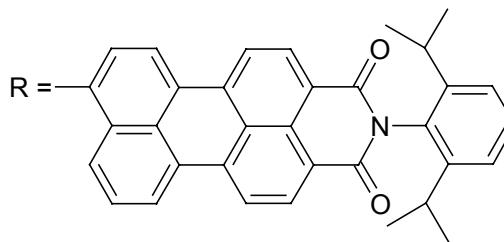
3.2.3.2 Darstellung der Perylenmonoimidfunktionalisierten Dendrimere durch funktionalisierte Cyclopentadienonderivate mittels der Diels-Alder-Reaktion

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Synthese perylenmonoimidfunktionalisierter Cyclopentadienone beschrieben. Diese dienen bei der Synthese der Dendrimere als funktionale Terminierungsreagenzien. Das heißt, bei Anwendung dieser Bausteine im letzten Schritt der Dendrimersynthese kann kein weiteres Dendrimerswachstum mehr stattfinden, sondern es wird eine definierte Anzahl von Chromophoren auf der äußersten dendritischen Lage, sprich in der Peripherie des Dendrimers, erzeugt.

Diese Funktionalisierung der Polyphenylendendrimere mittels des monofunktionalisierten Cyclopentadienons **82** sollen nun beschrieben werden. Die Funktionalisierung mittels des bifunktionalisierte Cyclopentadienons wird Gegenstand der Dissertation von *T. Weil* sein.



82



Da bisher nur bisfunktionelle Cyclopentadienone für die Funktionalisierung für Polyphenylendrimere herangezogen wurden, müssen an dieser Stelle erst die Konsequenzen des Einsatzes des unsymmetrisch substituierten Cyclopentadienons **82** in der *Diels-Alder*-Reaktion mit einem terminalen Acetylen diskutiert werden.

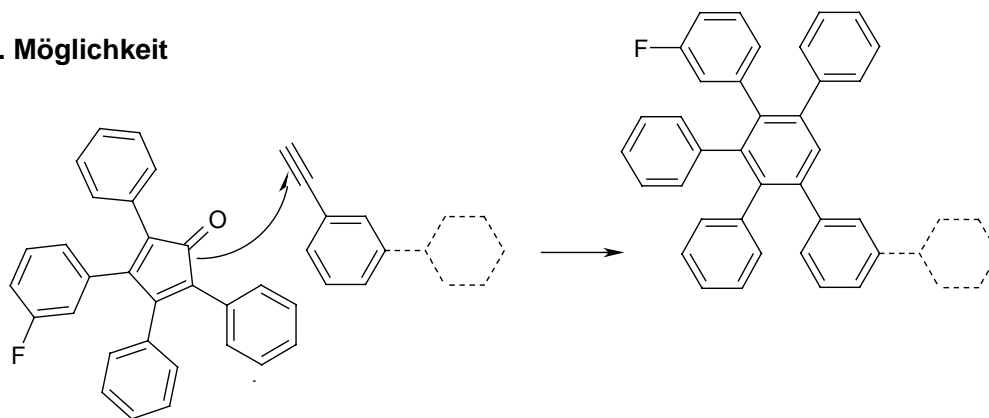
Die *Diels-Alder*-Reaktion zwischen Tetraphenylcyclopentadienon und Phenylacetylen unter Bildung von Pentaphenylbenzol durch Extrusion von Kohlenmonoxid bei hohen Temperaturen wurde zum erstenmal von *Dilthey* im Jahre 1933 beschrieben.[216] Da unsubstituiertes Tetraphenylcyclopentadienon benutzt wurde, entstand dabei nur ein Isomer. Durch das Fehlen der C_2 -Symmetrie im monofunktionalisierten Tetraphenylcyclopentadienon **82** jedoch kommt es zur Bildung von Konstitutionsisomeren, da das monofunktionalisierte Cyclopentadienon zwei Möglichkeiten besitzt, das terminale Acetylen anzugreifen (vgl. Abbildung 55). So bildet sich ein Isomer, bei welchem sich der funktionalisierte Phenylring in der *para*-Position der neu gebildeten Benzoleinheit in Bezug auf den Benzolring mit der Acetylenfunktion befindet (Möglichkeit 1). Bei der zweiten Möglichkeit des Angriffs des monofunktionalisierten Cyclopentadienons bildet sich eine neue Phenyleinheit mit dem funktionalisierten Benzolring in *meta*-Stellung ausgehend von dem die Ethinylfunktion tragenden Ring.

Im Folgenden wird bei der Anwendung des monofunktionalisierten Cyclopentadienons **82** in den Formelbildern der Übersicht wegen immer nur die erste Möglichkeit wiedergegeben. Jedoch wird bei der Beschreibung der Synthese der einzelnen Dendrimergenerationen auf die Anzahl der gebildeten Isomere eingegangen.

Nachdem die Konsequenzen des Einsatzes des einfach farbstofffunktionalisierten Cyclopentadienons **82** angesprochen wurden, soll nun der Aufbau von drei Dendrimergenerationen und einer Modellverbindung mittels der *Diels-Alder*-Reaktion beschrieben werden.

Für die Synthese der ersten Dendrimergeneration, welche in Abbildung 56 dargestellt ist, werden zwei unterschiedliche Kerne benutzt. Es handelt sich dabei um 3, 3', 5, 5'-Tetraethinylbiphenyl (**5**) und Tetra(4-ethinylphenyl)methan (**12**). Diese beiden Kerne

1. Möglichkeit



2. Möglichkeit

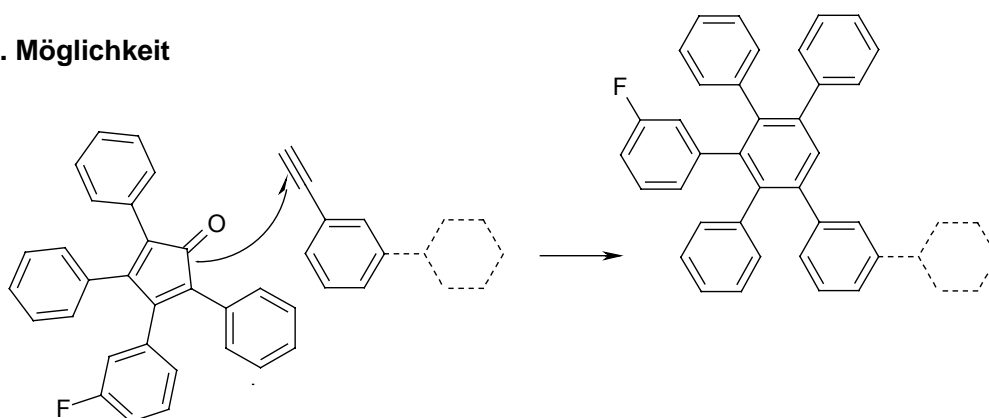


Abbildung 55: Zwei Möglichkeiten zum Verlauf der Diels-Alder-Reaktion beim Angriff eines monofunktionalisierten Cyclopentadienons.

wurden ausgewählt, um bei späteren optischen Messungen den Einfluß eines Kerns mit einer gewissen Flexibilität gegenüber eines Kerns, der vollständig steif ist, zu untersuchen. Unter Flexibilität versteht man bei dem Biphenylkern **5** die Möglichkeit der Rotation um die Pheny-Phenyl-Bindungsachse. Weiterhin soll der Einfluß der unterschiedlichen Geometrien beider Kernbausteine auf das optische Verhalten überprüft werden.

Die Synthese der Kerne wurde bereits an anderer Stelle beschrieben.^[207] Alle in diesem Kapitel beschriebenen Kernbausteine sowie die polyethinylfunktionalisierten Dendrimere für den Aufbau der höheren Generationen wurden von *F. Morgenroth* zur Verfügung gestellt.

Die ethynylfunktionalisierten Initiatorkerne **5** und **12** reagieren in der vierfachen *Diels-Alder*-Reaktion mit dem Perylenmonoimidfunktionalisierten Cyclopentadienon **82**. Dazu wird das Cyclopentadienon **82** im zweifachen Überschuß pro Ethynylfunktion in einem Gemisch aus Diphenylether und Tetraethylenglycol vorgelegt und anschließend der

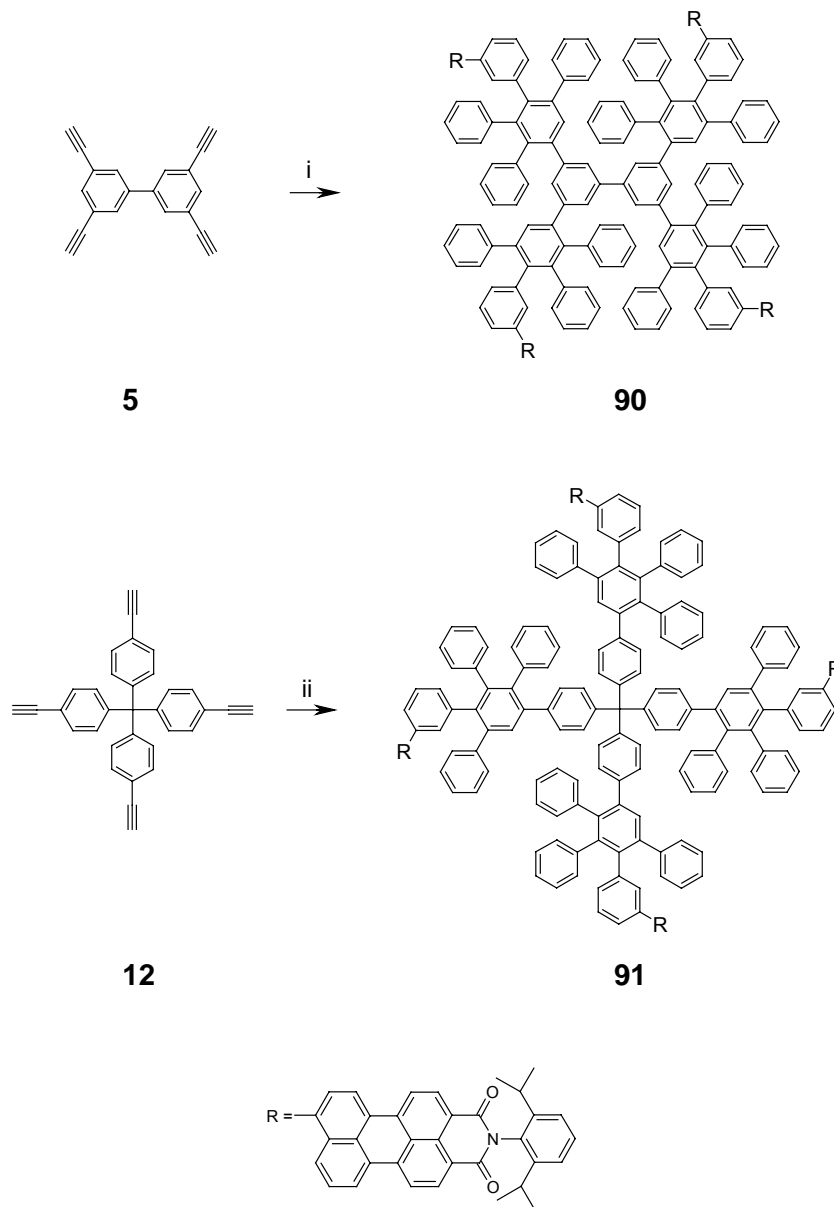


Abbildung 56: Darstellung des G1-Dendrimers **90** mit Biphenylkern **5** und des G1-Dendrimers **92** mit Tetraederkern **12**; i: Cyclopentadienon **82**, Diphenylether/Tetraethylenglycol, 195 °C; ii: Cyclopentadienon **82**, Diphenylether/Tetraethylenglycol, 195 °C.

Kernbaustein bei 195 °C in dem selben Lösungsmittelgemisch zugetropft. Nach zwölf Stunden Reaktionszeit wird das Rohprodukt in Methanol ausgefällt und durch Säulenchromatographie aufgereinigt, wobei nicht umgesetztes Cyclopentadienon zurückgewonnen wird. So werden das G1-Dendrimer mit Biphenylkern und das G1-

Dendrimer **91** mit Tetraederkern in 91 % bzw. 90 % dargestellt, welche jeweils vier Perylenmonoimid-Chromophore auf der Oberfläche tragen.

Wenn man voraussetzt, daß bei dem G1-Dendrimer **90** mit Biphenylkern eine Rotation um die Biphenylbindungsachse möglich ist, dann entstehen bei der Synthese sechs Konstitutionsisomere. Im Gegensatz dazu werden durch die unterschiedliche Geometrie des G1-Dendrimers **91** mit Tetraederkern fünf Konstitutionsisomere gebildet. Diese Überlegungen stimmen natürlich nur, wenn bei der *Diels-Alder*-Reaktion des Cyclopentadienons mit der Ethinylfunktion keine Angriffsrichtung aus sterischen Gründen bevorzugt wird.

Für die Synthese des G2-Dendrimers **93** mit Biphenylkern wird das octaethinyl-funktionalisierte G1-Dendrimer **92** und das Cyclopentadienon **82** verwendet. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 57 dargestellt. Die Reaktionsbedingungen werden genauso gewählt, wie sie für die Synthese der G1-Dendrimere **90** und **91** oben beschrieben wurden. Der einzige Unterschied besteht darin, daß pro Acetyleneinheit ein 2.5-facher Überschuß an Cyclopentadienon eingesetzt wird. Das G2-Dendrimer mit acht Perylenmonoimiden in der Peripherie wird auf diese Weise in einer Ausbeute von 88 % als hellroter Feststoff erhalten. In diesem Fall kommt es maximal zur Ausbildung von $2^8 = 256$ Isomeren.

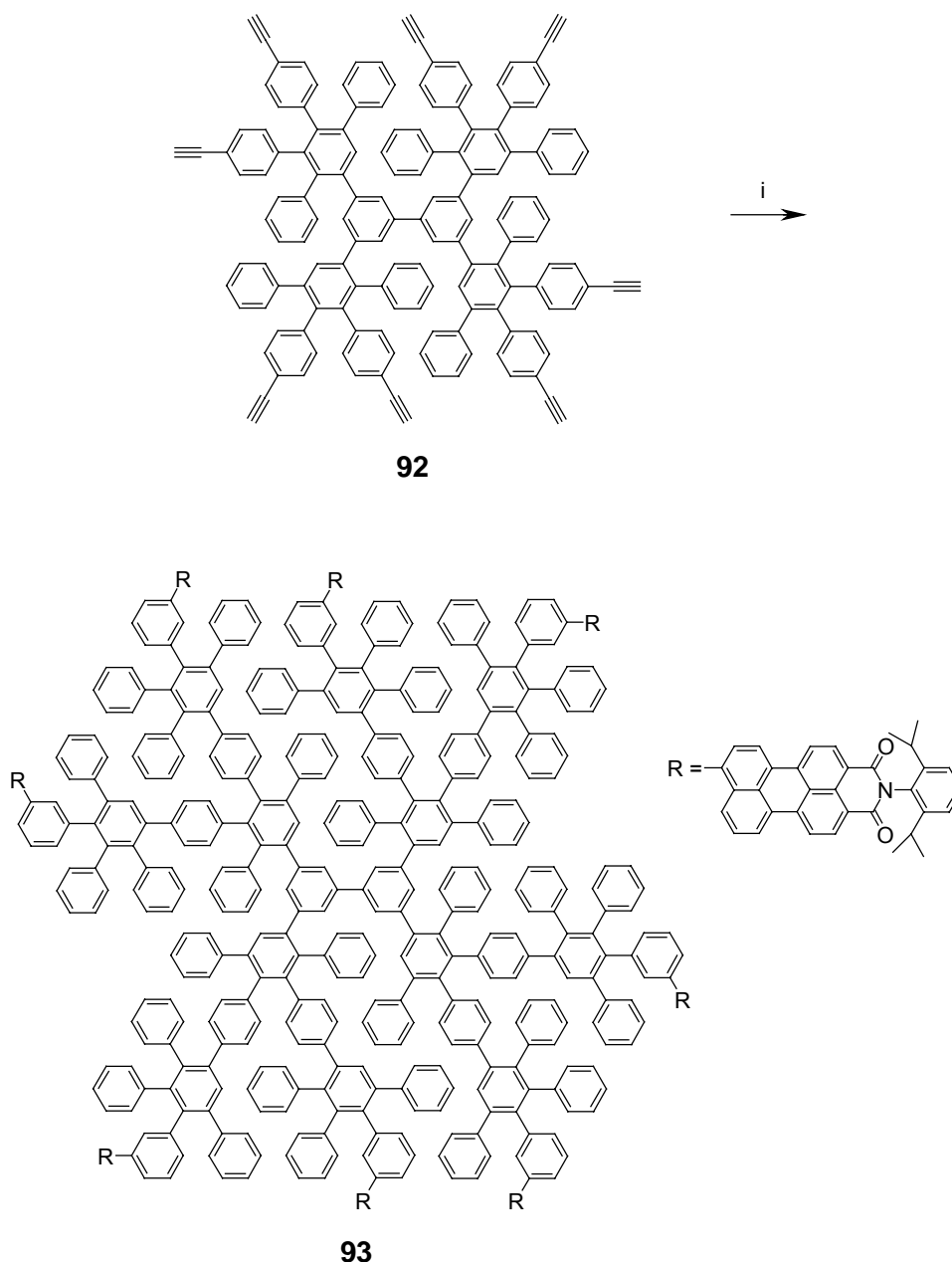


Abbildung 57: Darstellung des G2-Dendrimers 93 mit Biphenylkern; i: Cyclopentadienon 82, Diphenylether/Tetraethylenglycol, 195 °C.

Zur Synthese des G3-Dendrimers **95** werden das hexadecaethinylfunktionalisierte G2-Polyphenylendendrimer **94** und das Cyclopentadienon **82** zur Reaktion gebracht. Dabei werden die selben Reaktionsbedingungen wie auch bei der Darstellung der Farbstoff G1-Dendrimere **90** und **91** und des G2-Dendrimers **93** gewählt. Für jede eingesetzte Ethinylfunktion werden fünf Äquivalente des Cyclopentadienons **82** eingesetzt. Die Reaktionszeit liegt mit 72 Stunden deutlich höher als bei dem Aufbau der niedrigeren Generationen. Das Reaktionsschema wird in Abbildung 58 verdeutlicht. Die Ausbeute an dem G3-Dendrimer **95** mit 16 Chromophoren in der Peripherie beläuft sich nach säulenchromatographischer Aufreinigung auf 84 %.

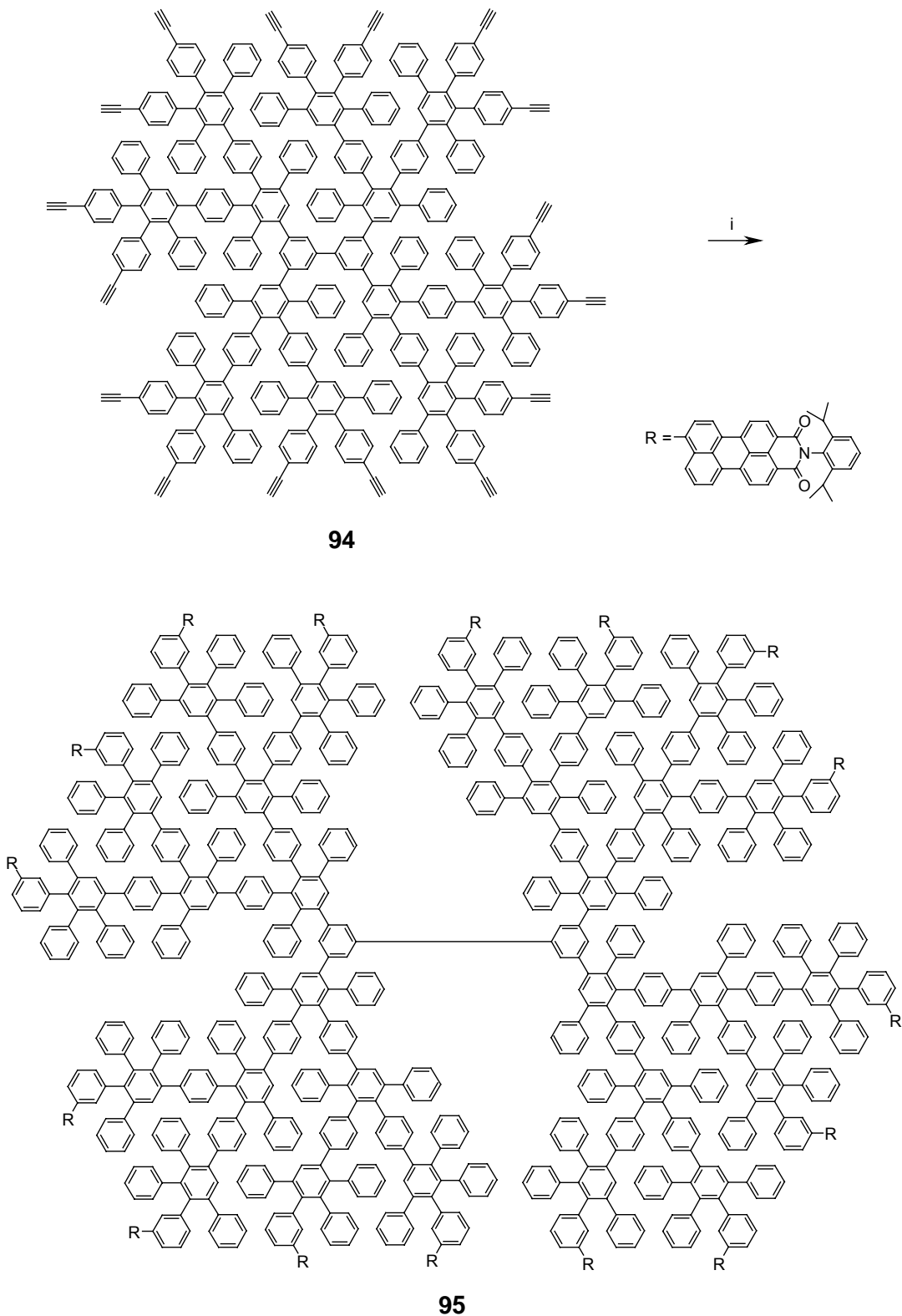


Abbildung 58: Darstellung des G3-Dendrimers 95 mit Biphenylkern; i: Cyclopentadienon 82, Diphenylether/Tetraethylenglycol, 195 °C.

Bei dem Dendrimer der dritten Generation **95**, für welche dieselben Annahmen gelten wie für das G2-Dendrimer **93**, kann daher maximal eine Anzahl von $2^{16} = 4096$ Konstitutionsisomeren auftreten.

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Synthese von multichromophoren Systemen, nämlich Polyphenylendrimeren mit vier, acht bzw. 16 Perylenmonoimid-Chromophoren in der Peripherie, beschrieben, deren optisches Verhalten mit herkömmlichen spektroskopischen Methoden und mit der SMS untersucht werden soll. Um nun den Einfluß der Substitution einer Poly- bzw. Oligophenylstruktur an dem Chromophor Perylenmonoimid untersuchen zu können sowie ein Unichromophorsystem an der Hand zu haben, welches den multichromophoren Polyphenylendrimeren strukturell ähnlich ist, wird Verbindung **97** dargestellt.

Dazu wird das Cyclopentadienon **82** mit Diphenylacetylen **96** umgesetzt. So wird ein hexaphenylbenzolsubstituiertes Perylenmonoimid **97** erzeugt, dessen Struktur im Reaktionsschema in Abbildung 59 dargestellt ist. Bei der Durchführung der *Diels-Alder*-Reaktion können nicht die zur Darstellung der Dendrimere **90**, **91**, **93** und **95** bewährten

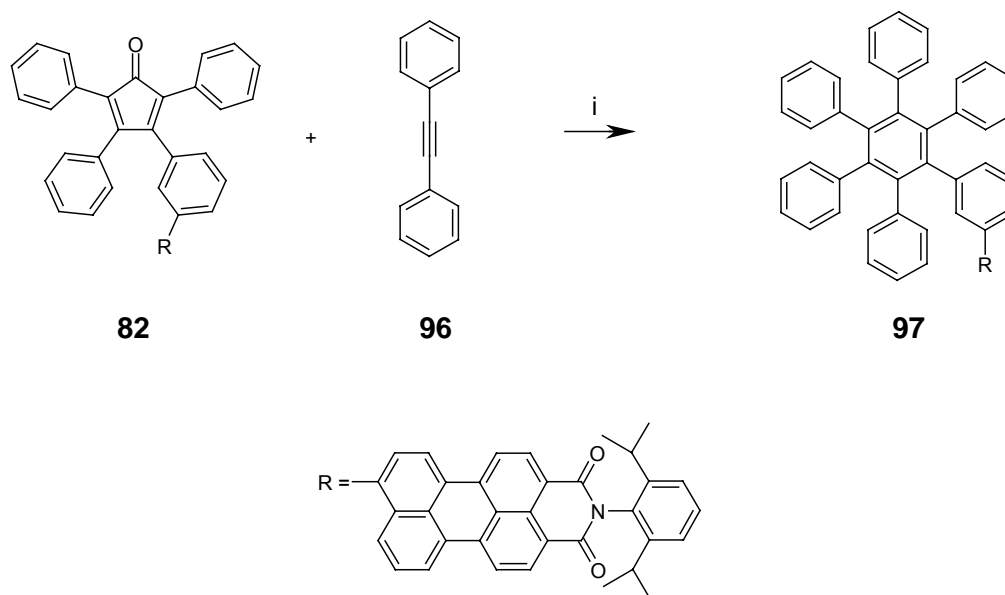


Abbildung 59: Synthese der Modelverbindung 97 mit einem Perylenmonoimid-Substituenten; i: Diphenylether, 290 °C.

Bedingungen angewendet werden, da bei der Reaktionstemperatur von 195 °C keine Umsetzung zum gewünschten Produkt **97** eintritt. Dies ist nicht verwunderlich, da bei der Dendrimer-synthese terminale Acetylene involviert sind, wohingegen der sterische Anspruch an dem Tolan **96** mit dessen bissubstituierten Acetylen viel größer ist. Deshalb werden die Reaktionsbedingungen leicht modifiziert, und zwar verwendet man reinen Diphenylether als Lösungsmittel, der im Sandbad auf 290 °C zum Sieden erhitzt wird. Bei

äquimolarem Einsatz der beiden Edukte **82** und **96** wird so das Hexaphenylbenzolpherylenmonoimid **97** nach 40 Stunden Reaktionszeit in 78 % Ausbeute gewonnen. Zur schlechteren Ausbeute der Modellverbindung **97** gegenüber den Dendrimern muß angemerkt werden, daß sich bei der säulenchromatographischen Aufreinigung Spuren von Diphenylether nach dem Ausfällen ausbeutemindernd auswirkten. Diese Spuren können bei der chromatographischen Aufreinigung der Dendrimere mit Dichlormethan von der Säule gewaschen werden, was beim Hexaphenylbenzol **97** aufgrund des unterschiedlichen Laufverhaltens nicht der Fall ist. Bei der Synthese des Hexaphenylbenzols **97** kommt es aufgrund des symmetrischen Tolans **96** nicht zur Ausbildung von Isomeren.

3.2.4 Charakterisierung der Dendrimere

In diesem Abschnitt soll genau wie schon bei den Dendrimern mit Perylendiimid als Kern eine Charakterisierung der Dendrimere mit mehreren Perylenmonoimiden in der Peripherie unter den Gesichtspunkten der Organischen Chemie und der Polymerchemie beschrieben werden. Zusätzlich wird noch eine direkte Visualisierungsmethode, nämlich die Kraffteldmikroskopie (AFM, „*Atomic-Force-Microscopy*“), angewendet.

Da die Farbstoff-Dendrimere **90**, **91**, **93** und **95** alle sehr gut in organischen Medien, wie z.B. Dichlormethan, Chloroform und Toluol löslich sind, stellt die MALDI-TOF-Massenspektrometrie eine ausgezeichnete Methode dar, die Reinheit der dargestellten Verbindungen zu überprüfen. In diesem Fall wurde im Gegensatz zu den Perylendiimid-Dendrimern keine Charakterisierung mit Hilfe der FD-Massenspektrometrie durchgeführt, da die Molekulargewichte der Dendrimere der ersten Generationen Molekülmassen von 3500 g/mol überschreiten, was in den Grenzbereich der standardmäßigen Durchführung dieser Methode fällt. Es war jedoch problemlos möglich, MALDI-TOF-Massenspektren der Farbstoffdendrimere **90**, **91**, **93** und **95** zu erhalten. So zeigt Abbildung 60 das MALDI-TOF-Massenspektrum des G1-Dendrimers **90** mit Biphenylkern. Dieses Spektrum wurde mit 9-Nitroanthracen als Matrix ohne Zugabe eines Salzes aufgenommen. Es zeigt deutlich, daß ausschließlich das vierfache *Diels-Alder*-Additionsprodukt mit einer Molekülmasse von 3590.3 g/mol gebildet wurde. Für die molekulare Zusammensetzung $C_{268}H_{190}N_4O_8$ ergibt sich ein berechnetes Molekulargewicht von 3594.5 g/mol, welches gut mit dem gemessenen Wert übereinstimmt.

Genau wie beim G1-Dendrimer **90** mit Biphenylkern dokumentiert auch das MALDI-TOF-Massenspektrum des G1-Dendrimers **91** mit Tetraederkern, welches in Abbildung 62 dargestellt ist, den defektfreien, vierfachen Angriff des Cyclopentadienons **82** an den Kern

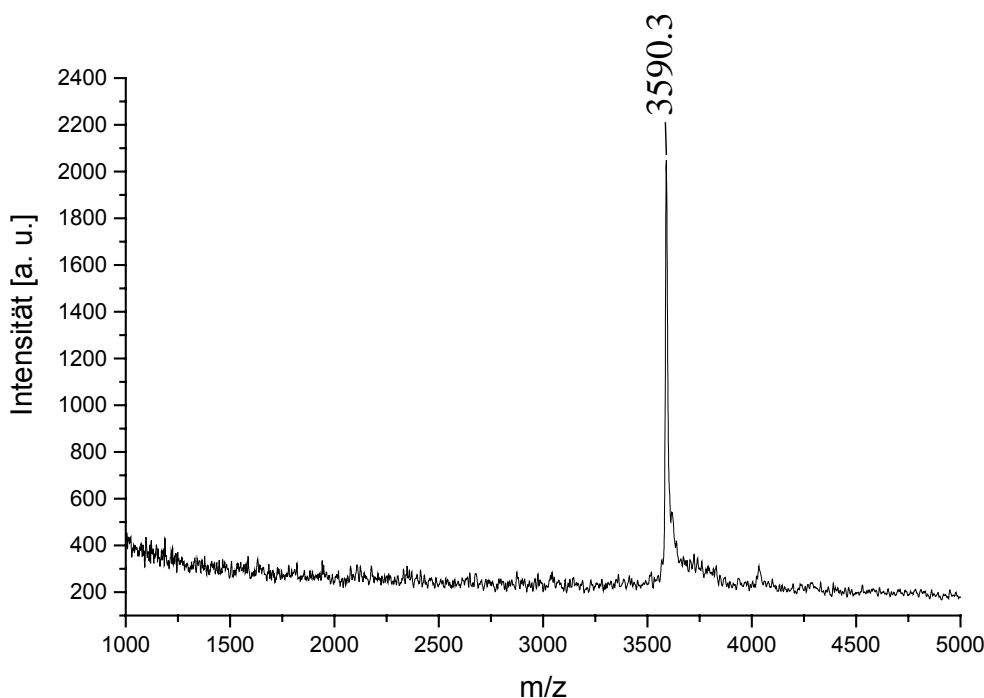


Abbildung 60: MALDI-TOF-Massenspektrum des G1-Dendrimers **90 mit Biphenylkern und vier Perylenmonoimid-Chromophoren.**

und damit die Monodispersität der Verbindung. Zur Aufnahme des Spektrums wurden dieselben Bedingungen wie zur Aufnahme des oben genannten G1-Dendrimers **90** gewählt, wobei eine Molekülmasse von 3759.8 detektiert wurde. Auch dieser Wert stimmt mit der für $C_{281}H_{200}N_4O_8$ berechneten Molmasse von 3760.7 g/mol sehr gut überein. Die Auflösung des Massenspektrometers bei diesen Molekülmassen ist so hoch, daß sogar eine klare Isotopenauflösung erzielt wird, was in Abbildung 61B deutlich wird.

Im MALDI-TOF-Massenspektrum des G3-Dendrimers **95** mit Biphenylkern, welches in Abbildung 62 dargestellt wird, ist hingegen keine Isotopenauflösung mehr erkennbar. Dies liegt daran, daß die Auflösung des Massenspektrometers mit zunehmender Molekülmasse abnimmt, da mit wachsendem Molekulargewicht die Überführung des Analyten in die Gasphase erschwert wird. Dies erkennt man auch an der abnehmenden Signalintensität der Molekülpeaks der G1-Dendrimere **90** und **91** im Vergleich zu dem G3-Dendrimer **95**. Als Matrix wird für diese Messung 1,8,9-Trihydroxyanthracen verwendet. Neben dem einfach geladenen Molekülionenpeak bei 18488.6 g/mol und dem zweifach geladenen Peak bei 9244.3 g/mol werden noch etwa 3 % über- bzw. unterreagierte Spezies detektiert. Bei dem Peak mit einer Masse von 18008.8 g/mol

handelt es sich nicht um eine Verunreinigung, sondern um ein unter den Meßbedingungen erhaltenes Zersetzungsprodukt, bei welchem gegenüber der Titelverbindung ein Perylenchromophor fehlt. Für diesen Zersetzungsprozeß ist das intensitätsstarke Laserlicht verantwortlich, was daran erkennbar ist, daß bei Erhöhung der Laserleistung dieser Peak relativ zum Molekülpeak bei 18488.6 g/mol wächst. Aus der Summenformel $C_{1396}H_{97}ON_{16}O_{32}$ für das G3-Dendrimer **95** mit 16 Chromophoren ergibt sich ein Molekulargewicht von 18481.4 g/mol, welches mit dem Gefundenen sehr gut übereinstimmt. Zusammenfassend kann man sagen, daß die MALDI-TOF-Massenspektren die Reinheit der Dendrimere **90**, **91**, **93** und **95** dokumentieren. Ein Nachweis verschiedener Isomere kann mit dieser Methode natürlich nicht erfolgen, da Konstitutionsisomere gleiche Molekülmassen besitzen.

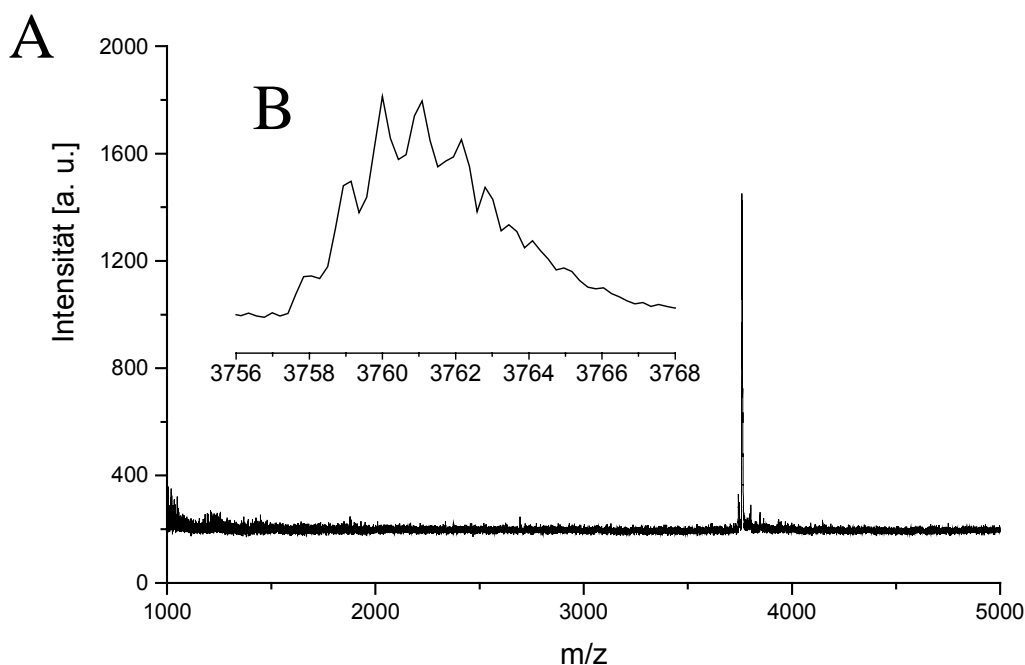


Abbildung 61: A) MALDI-TOF-Massenspektrum des G1-Dendrimers 91 mit Biphenylkern und 4 Perylenmonoimidchromophoren; B) Isotopenverteilung des Molekülpeaks.

Die Reinheit der synthetisierten Polyphenylendendrimere läßt sich jedoch nicht nur durch die Massenspektrometrie belegen, sondern auch durch die NMR-Spektroskopie. Dies gilt vor allem, wie in diesem Fall, wenn es sich um funktionalisierte Polyphenylendendrimere handelt. Dies soll am Beispiel des 1H -NMR-Spektrums des G2-Dendrimers **93**, welches in Abbildung 63 dargestellt ist, verdeutlicht werden.

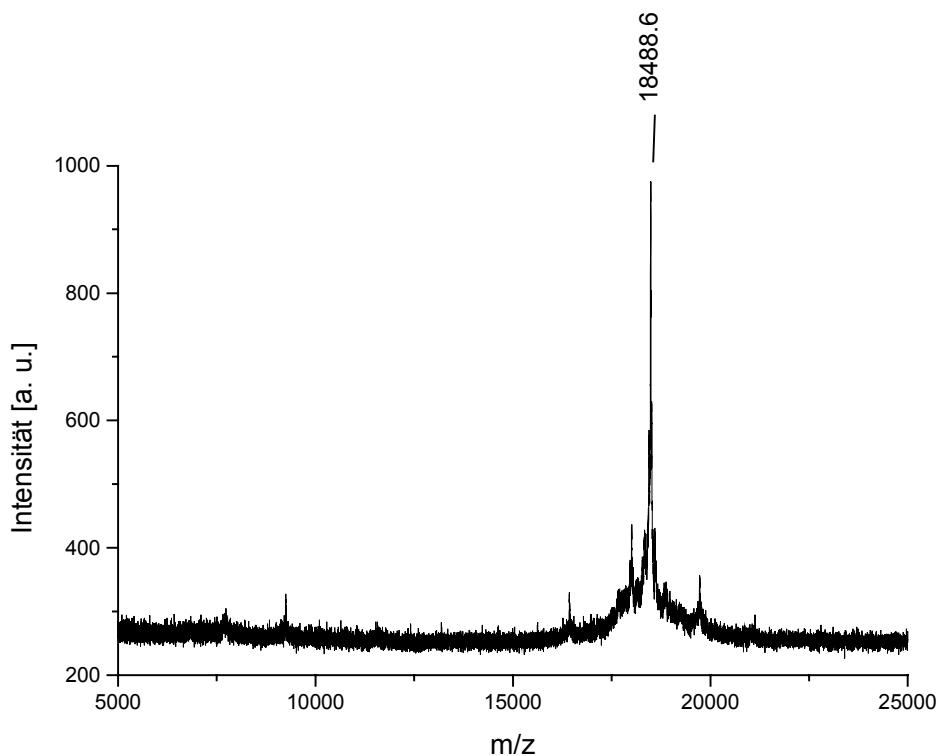


Abbildung 62: MALDI-TOF-Massenspektrum des G3-Dendrimers 95 mit Biphenylkern und 16 Perylenmonoimid-Chromophoren.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **93** mit acht Perylenmonoimiden in der Peripherie zeigt zwei Signalgruppen im aromatischen- und zwei Signalgruppen im aliphatischen Bereich. Die erste Signalgruppe bei tiefem Feld von $\delta = 8.57$ bis 8.10 ppm, welche eine Signalintensität von 48 Protonen aufweist, korrespondiert zu den Perylenprotonen H-1, H-2, H-5, H-6, H-7 und H-12, welche in Abbildung 63 mit c gekennzeichnet sind. Die zweite Signalgruppe zwischen $\delta = 7.50$ bis 6.50 ppm mit einem Integral von 278 Protonen rührt von den aromatischen Protonen des Chromophors her, welche mit d markiert sind, und werden durch die Gesamtheit der Protonen des Polyphenylengerüsts überlagert. Bei hohem Feld erkennt man zwei verbreiterte Singuletts bei $\delta = 2.77$ und 1.18 ppm. Diese Resonanzen werden den Isopropylgruppen der Imidstruktur des Chromophors zugeordnet. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Cyclopentadienons **82** (vgl. Abbildung 52) erscheinen diese Signale noch als Multiplett und Dublett. Diese charakteristische Aufspaltung geht im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des G2-Dendrimers **93** verloren, was wohl an der eingeschränkten Beweglichkeit der dendritischen Struktur liegt. Trotzdem beweist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des G2-Dendrimers **93** aufgrund seiner Intensitätsverhältnisse der einzelnen Signalgruppen, daß sich acht Perylenmonoimide an dem dendritischen Polyphenylengerüst der zweiten Generation befinden. So kann die Funktionalisierung der Dendrimere mittels NMR-Spektroskopie einfach nachgewiesen werden, wenn die NMR-Signale der Funktionen von denen des

Dendrimers zumindest teilweise separiert sind. Auch mittels der NMR-Spektroskopie ist ein Nachweis verschiedener Konstitutionsisomere nicht möglich, da im NMR-Spektrum die relevanten Signale nicht mehr aufgelöst werden und somit auch keine Zuordnung möglich ist.

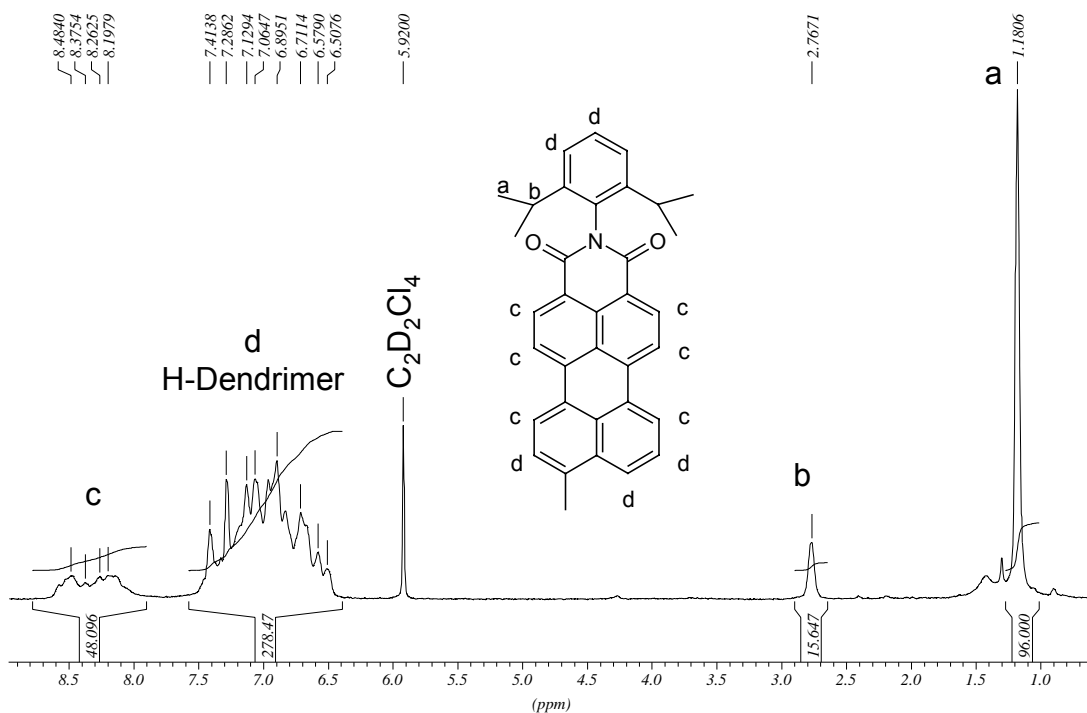


Abbildung 63: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des G2-Dendrimers **93** mit acht Chromophoren (413 K, Tetrachlorethan, 500 MHz).

Für die Charakterisierung des G2-Dendrimers **93** wurden jedoch nicht nur die oben beschriebenen analytischen Methoden verwendet, welche man in der organischen Chemie und der Polymerchemie benutzt, sondern auch eine direkte Visualisierungsmethode, nämlich die Kraffteldmikroskopie (AFM) angewendet. Die AFM-Technik wird im Allgemeinen benutzt, um die Topologie von Oberflächen zu untersuchen. [217, 218]

Im Bezug auf Dendrimere wurde die AFM-Technik eingesetzt, um dendritische Strukturen auf verschiedenen Substratoberflächen wie Glimmer [219-221], Graphit [220, 221] und Glas [220] abzubilden. Zum Beispiel beobachteten *Hellmann* et al. die Aggregation von einem Polyether-G3-Dendrimer auf einer Glimmer-Oberfläche, nachdem diese mit einer benzolischen Lösung des Dendrimers behandelt wurde.[219] *Sheiko* und Mitarbeiter untersuchten die Absorption und Aggregation von Carbosiloxan-Dendrimern auf

Glimmer-, Glas- und Graphitoberflächen, auf welche das Dendrimer in einer Hexanlösung aufgebracht wurde. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde die Höhenverteilung der Dendrimer-Aggregate auf der Glasoberfläche gemessen, woraus die Höhe eines einzelnen Dendrimers berechnet wurde.[220] Durch AFM-Messungen, welche im „*Tapping*“-Mode durchgeführt wurden, konnten Filme bestehend aus aggregierten G5-Metallodendrimeren auf Graphit- und Glimmersubstraten untersucht werden. Die Filme wurden durch die „*Spin-Coating*“-Technik von Lösungen des Dendrimers in Nitromethan auf den jeweiligen Oberflächen erzeugt. Die mittels AFM bestimmten Höhen der G5-Dendrimere ergaben nur die Hälfte des Durchmessers, der in einer Molekülsimulationen berechnet wurde, was mit einer Deformation der sphärischen Dendrimere auf der Oberfläche erklärt wird.[221]

Auch die Polyphenylendendrimere, welche Gegenstand dieser Arbeit sind, wurden schon mittels AFM untersucht.[222] Dabei wurden einzeln separierte unfunktionalisierte Polyphenylendendrimere der vierten Generation mit einem Tetraederkern durch die „*Spin-Coating*“-Technik auf eine Glimmeroberfläche gebracht und im „*Non-Contact-Mode*“ mittels AFM abgebildet. Die gemessenen Höhen stehen in gutem Einklang mit der Größe einzelner Dendrimermoleküle, welche aus Moleküldynamik-Simulationen erhalten wurden. Durch Betrieb des AFM im „*Pulsed-Force-Mode*“ [223] konnten auch Aussagen über die Steifheit und Adhäsionseigenschaften einzelner Dendrimermoleküle gemacht werden. Durch Variation der Konzentration der Dendrimerlösungen und anschließendes Aufbringen der Probe durch die „*Spin-Coating*“-Technik wurden zusätzlich zwei verschiedene Arten von Aggregaten mittels AFM charakterisiert.

Um die Größe und die Oberflächenbeschaffenheit, also Eigenschaften, die die NMR-Spektroskopie oder die Massenspektrometrie nicht liefert, des G2-Dendrimers **93** mit acht Chromophoren in der Peripherie zu erhalten, wurden ebenfalls AFM-Messungen in Zusammenarbeit mit *T. Vosch* aus der Arbeitsgruppe von *Prof. De Schryver* durchgeführt. Dazu wurde zuerst eine Lösung des G2-Dendrimers **93** in Dichlormethan hergestellt. Die Konzentration der Lösung betrug $1.28 \cdot 10^{-8}$ mol/l. Mittels der „*Spin-Coating*“-Technik (2000 Umdrehungen/Minute, 20 s, Raumtemperatur) wurde dann die Probe auf Glimmer aufgebracht. Direkt danach wird die Probe bei Umgebungsbedingungen unter einem Kraftfeld-Mikroskop (TMX 2010 AFM der Firma ThermoMicroscopes, San Francisco, CA, USA) im „*Non-Contact-Mode*“ untersucht. Dazu wird eine AFM-Spitze aus Silicium (ThermoMicroscopes, San Francisco, CA, USA) mit einer Federkonstanten von 36-49 N/m bei einer Resonanzfrequenz von 182-193 kHz benutzt

Auf diese Weise wurden AFM-Bilder erhalten, wie sie in Abbildung 64 gezeigt sind. In dem AFM-Bild mit einer Kantenlänge von etwa 3 μm erkennt man mehrere, zumeist

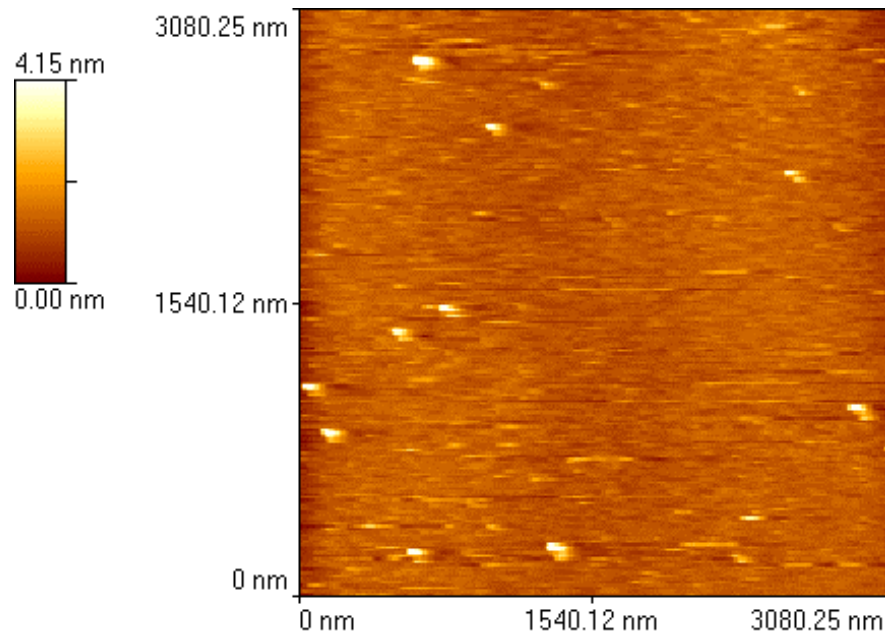


Abbildung 64: AFM-Aufnahme des G2-Dendrimers 93 auf einem Glimmersubstrat.

kreisförmige helle Punkte auf der Glimmeroberfläche. Aus mehreren dieser AFM-Aufnahmen wurde die Höhe eines jeden hellen Punktes abgelesen. Dies wurde für insgesamt 23 Meßpunkte durchgeführt, welche in Tabelle 8 wiedergegeben werden.

Tabelle 8: Übersicht über die erhaltenen Höhen der G2-Dendrimere 93.

Häufigkeit	Höhe [nm]	Häufigkeit	Höhe [nm]	Häufigkeit	Höhe [nm]
1	2,19	1	4,36	1	4,99
1	3,31	1	4,39	1	5,00
1	3,38	1	4,59	1	5,04
1	3,72	1	4,68	1	5,08
1	3,84	1	4,73	1	5,11
1	3,86	1	4,79	1	5,31
1	3,94	1	4,83	1	5,45
1	4,26	1	4,88		

Aus Tabelle 8 wird ersichtlich, daß Höhen von 2.19 bis 5.45 nm erhalten werden. Dabei treten Höhen ab 4 nm sehr viel häufiger auf als die kleineren Werte.

Faßt man die erhaltenen Höhen in Gruppen von einer Ausdehnung von 0.5 nm zusammen, so erhält man eine Höhenverteilung, welche in Form eines Balkendiagramms in Abbildung 65 dargestellt ist.

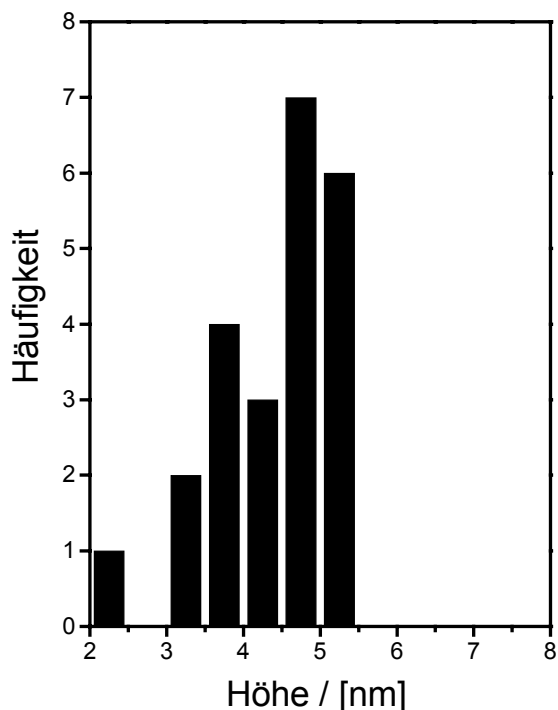


Abbildung 65: Auftragung der Höhen gegen deren Häufigkeit für das G2-Dendrimer 93.

Daran erkennt man, daß keine Höhen größer als 5.5 nm gemessen werden und Höhen zwischen 4.5 nm und 5.5 nm 13 mal auftreten, wohingegen Werte zwischen 3.0 und 4.5 nm insgesamt nur 9 mal gemessen werden.

Um die erhaltenen Meßwerte und deren Verteilung besser interpretieren zu können, soll erst kurz auf die AFM-Resultate des unfunktionalisierten G4-Dendrimers mit Tetraederkern eingegangen werden. Für das G4-Polyphenylendendrimer wurde eine Höhe von 4.9 nm gemessen, wobei es im Gegensatz zum G2-Dendrimer **93** mit 8 Chromophoren zu einer sehr engen Verteilung der gemessenen Höhen kam.^[222] Aus der molekulardynamischen Simulationen des Moleküls wurde eine maximale Ausdehnung von 6.0 nm berechnet. Wenn man als geometrisches Modell einen Tetraeder annimmt, so entspricht der Wert von 6.0 nm der Kantenlänge des Tetraeders. Nimmt man aber an, daß sich das G4-Dendrimer so anordnet, daß drei Dendrone auf der Glimmeroberfläche aufliegen und der vierte Arm senkrecht nach oben gerichtet ist, so mißt man nur die Höhe des Tetraeders und nicht seine Kantenlänge. Bei einer Kantenlänge von 6 nm beträgt die Höhe des Tetraeders aber 4.9 nm, was sich auch genau aus den AFM-Messungen ergibt.

Für das G2-Dendrimer **93** mit 8 Chromophoren in der Peripherie hingegen ist die Interpretation der Ergebnisse nicht ganz so einfach, da der Biphenylkern zum Aufbau des Dendrimers benutzt wurde und somit der Tetraeder als geometrisches Modell nicht zugrunde gelegt werden kann. Die molekulardynamische Simulation des G2-Dendrimers **93**, welche im nächsten Abschnitt beschrieben wird, ergibt eine maximale Ausdehnung des Moleküls von 5.3 nm, wobei man als geometrisches Modell annäherungsweise ein sphärisches Ellipsoid annehmen kann (vgl. Abbildung 67). Dies steht in sehr guter Übereinstimmung mit den erhaltenen AFM-Ergebnissen, bei welchen eine maximale Höhe von 5.45 nm bestimmt wird. Weiterhin lassen die erhaltenen Ergebnisse den Schluß zu, daß es sich bei den visualisierten Molekülen um einzelne Dendrimere handelt und nicht um Aggregate, da der maximale Durchmesser nicht überschritten wird, was sehr gut anhand des Histogramms in Abbildung 65 deutlich wird. Auch die breite Verteilung der Höhen im AFM läßt sich so erklären, daß sich die einzelnen Dendrimermoleküle statistisch auf der Oberfläche anordnen und keine Vorzugsrichtung aufweisen. Bei der Annahme des sphärischen Ellipsoids als Modell kann dies nicht zu einer engen Verteilung der Höhen führen.

Zum Schluß der Diskussion der Meßergebnisse muß noch auf die laterale Ausdehnung der Dendrimermoleküle eingegangen werden, welche sich aus dem Durchmesser der hellen Punkte in der AFM-Aufnahme (Abbildung 64) ergibt. Der Durchmesser beträgt im Durchschnitt 130 nm, was natürlich einen viel zu hohen Wert darstellt. Dies läßt sich jedoch sehr einfach durch die Größenverhältnisse der AFM-Spitze im Vergleich zum visualisierten Objekt erklären, was auch als „*Geometrical-Tip-Sample-Convolution*“-Effekt bezeichnet wird.[224, 225]

3.2.5 Molekülsimulationen und visuelle Darstellungen

Die Rechnungen wurden in Zusammenarbeit mit *T. Weil* mit Hilfe des Programmpakets Hyperchem 5.01 unter Verwendung des MM+-Kraftfeldes und des „*Conjugate-Gradient*“-Algorithmus durchgeführt. Die Ergebnisse beziehen sich auf die Gasphase, Lösungsmittelleffekte wurden hingegen nicht berücksichtigt.

Die Strukturen der unfunktionalisierten Polyphenyldendrimere mit Biphenylkern waren schon Gegenstand einer eingehenden Konformationsanalyse, welche von *P. Brocorens* in der Gruppe von *Prof. Bredas* durchgeführt wurde.[226] In dieser Arbeit wurden für das unfunktionalisierte Biphenyl-G1-Dendrimere und für das unfunktionalisierte Biphenyl-G2-Dendrimere eine Molekülmechanik- und Moleküldynamik-Rechnung unter Verwendung des MM2 (85)-Kraftfeldes durchgeführt. Für das G1-Dendrimere wurde ein globales Minimum erhalten, welches einen Torsionswinkel um die zentrale Bindung des Biphenylkerns von 36° aufweist. Der Winkel zwischen dem Kern und den Dendronen liegt bei 54° und 128° . Weitere Details sind der Literaturstelle [226] zu entnehmen.

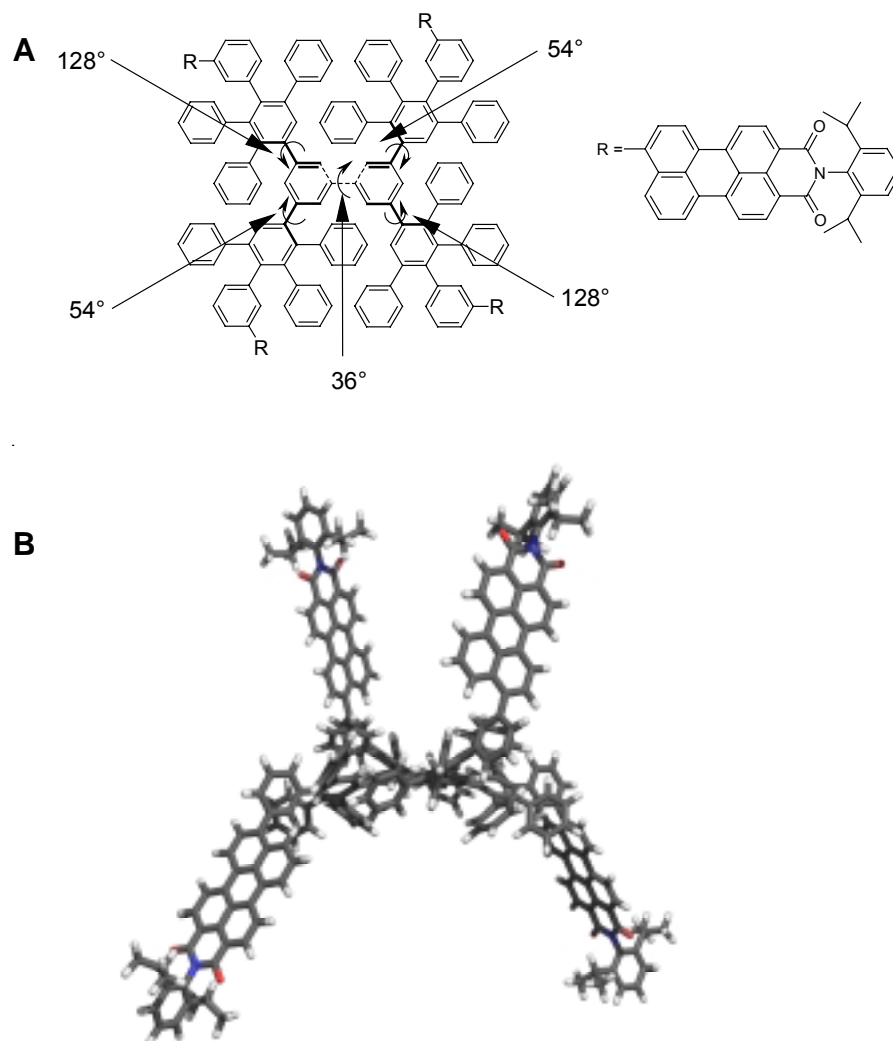


Abbildung 66: Simulation des G1-Dendrimers 90, A: 2D-Darstellung, B: 3D-Darstellung.

Für das G1-Farbstoffdendrimere **90** mit vier Chromophoren wurden die geometrischen Daten des unfunktionalisierten G1-Dendrimers übernommen. Anschließend wurden die mit der PM3-Methode semi-empirisch berechneten Perylenmonoimide mit dem Dendrimere

verknüpft und um die neue Bindung gedreht. Die Optimierung des Moleküls erfolgte hierbei unter Zuhilfenahme des MM+-Kraftfeldes, da dies im Gegensatz zum MM2-Kraftfeld auch die Berechnung von Heteroatomen zulässt. Für das Farbstoff-Dendrimer der ersten Generation **90** konnte ein globales Minimum ermittelt werden, welches in Abbildung 66 dargestellt ist.

Für das G2-Farbstoff-Dendrimer **93** wurde analog zur Berechnung des G1-Dendrimers **90** mit der Anheftung der Chromophore verfahren. Aufgrund der Größe des Moleküls und der konformellen Vielfalt, welche der meta-substituierte Chromophor zulässt, war es nicht möglich, das globale Minimum zu ermitteln. Bei der in Abbildung 67 dargestellten Struktur handelt es sich aber auf jeden Fall um ein lokales Minimum. In Abbildung 67 ist zu erkennen, daß sich die acht Perylene in zwei Gruppen von jeweils vier Chromophoren anordnen und sich so in enger räumlicher Nachbarschaft befinden.

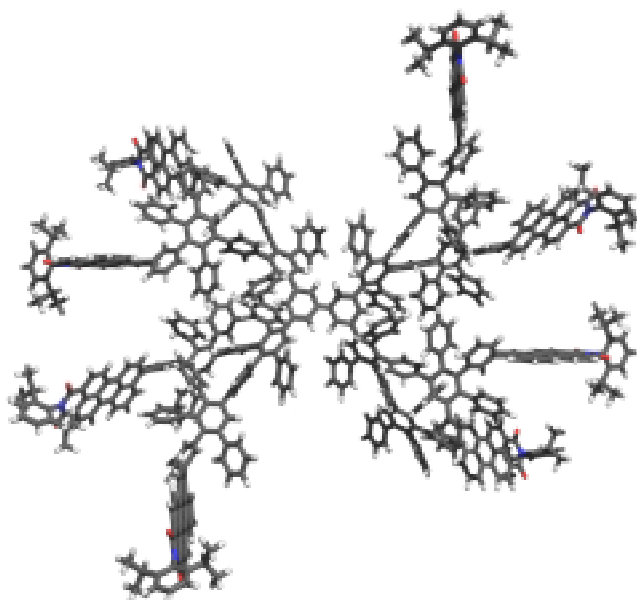


Abbildung 67: Simulation des G2-Dendrimers 93.

Die dreidimensionale Struktur des G3-Dendrimers **95** wurde unter Verwendung des MM2-Kraftfeldes und des „Conjugate-Gradient 2000“-Algorithmus des Programmpakets Cerius 2 optimiert. Aufgrund des hohen entstehenden Rechenaufwands war eine eingehende Konformationsanalyse an dem unsubstituierten G3-Polyphenylendendrimer, wie sie für das G1- und das G2-Dendrimer vorgenommen wurden, nicht möglich, so daß auch kein globales Minimum für das unfunktionalisierte Biphenyl-G3-Dendrimer ermittelt werden konnte. Anschließend wurden wieder die minimierten Perylenmonoimidchromophore mit diesem geometrieoptimierten G3-Dendrimer Grundgerüst verbunden. Die in Abbildung 68 dargestellte Simulation dient lediglich der Ermittlung der geometrischen Daten und der

visuellen Darstellung des mit dieser Größe eindrucksvollen Moleküls. Die Struktur stellt somit weder ein globales noch ein lokales Minimum dar.

Auch anhand dieser Molekülsimulationen kann man die Größenverhältnisse der dargestellten Strukturen abschätzen. Da in diesem Fall, wie man auch aus den dreidimensionalen Darstellungen erkennt, für die Moleküle keine quaderförmige Struktur angenommen werden kann, wird nur der Durchmesser bestimmt. Dieser beträgt für das G1-Dendrimer **90** 4.3 nm, für das G2-Dendrimer **93** 5.2 nm und für das G3-Dendrimer **95** 7.1 nm.

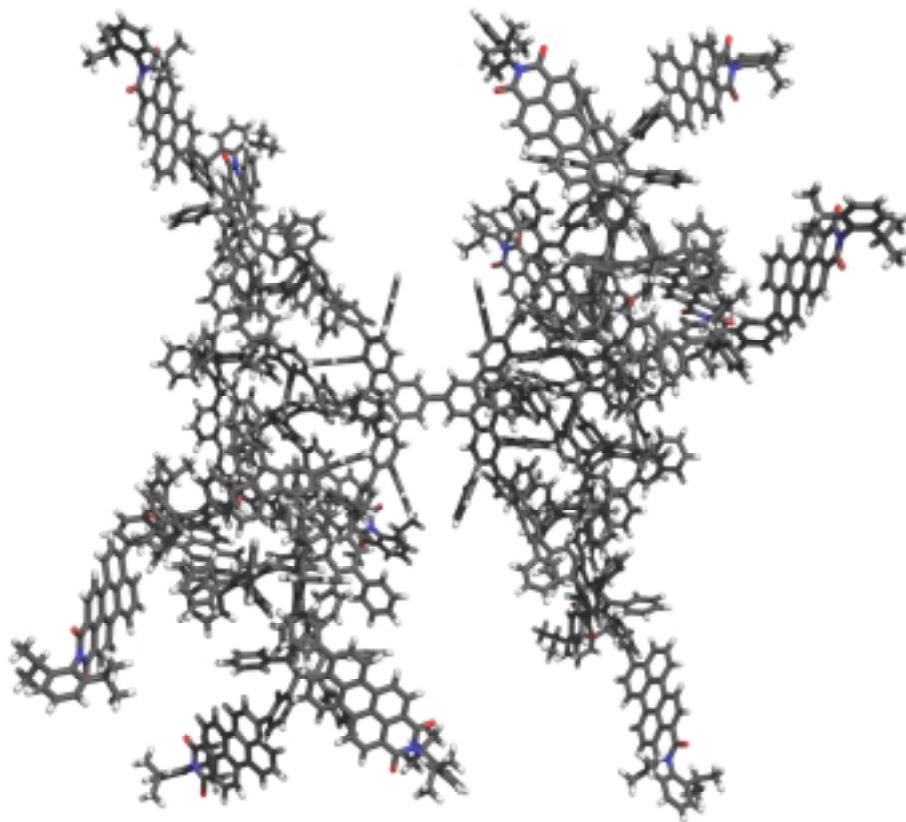


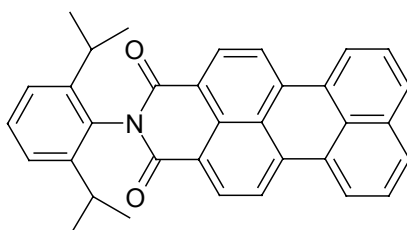
Abbildung 68: Simulation des G3-Dendrimers 95.

3.2.6 Optische Eigenschaften der Dendrimere

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten die Synthese, die Charakterisierung und die Simulation der dreidimensionalen Struktur der multichromophoren Polyphenylendendrimere beschrieben wurde, sollen in diesem Kapitel die Auswirkungen der Multiplikation der Chromophore auf die optischen Eigenschaften untersucht werden.

Da bei den Farbstoffdendrimeren **90** und **91** der ersten Generation mit vier Perylenmonoimiden kaum ein Unterschied zu der Modellverbindung mit einem Chromophor zu beobachten ist, werden die photophysikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen am Ende dieses Abschnitts tabellarisch zusammengefasst, aber an dieser Stelle nicht eingehender diskutiert.

Da hingegen bei den Farbstoffdendrimeren der höheren Generationen wesentliche Unterschiede im Vergleich zur Modellverbindung mit nur einem Chromophor auftreten, soll im Folgenden auf die optischen Eigenschaften des G2-Dendrimers **93** mit acht Perylenmonoimidchromophoren in der Peripherie detailliert eingegangen werden. Um die für das multichromophore System erhaltenen Ergebnisse mit denen eines einzelnen Chromophors vergleichen zu können, wird auch das photophysikalische Verhalten des unsubstituierten Perylenmonoimids **98** und der Modellverbindung **97**, des hexaphenylbenzolsubstituierten Perylenmonoimids, untersucht.



98

In Abbildung 69 sind die Absorptions- und Emissionsspektren oben genannter Verbindungen in Chloroform gezeigt. Das Absorptionsspektrum der Modellverbindung **97** zeigt zwei Maxima bei 502 und 522 nm. Das Spektrum erfährt dabei keine Änderungen im Konzentrationsbereich von 10^{-6} bis 10^{-4} mol/l. Im Gegensatz dazu ist das Absorptionsspektrum des unsubstituierten Chromophors Perylenmonoimid **98** um 15 nm ins Blaue hin verschoben. Diese Änderung in der Absorption kann mit der Substitution der Hexaphenylbenzoleinheit in der 9-Position des Perylenmonoimids und der damit einhergehenden Vergrößerung des π -Elektronensystems des Chromophors erklärt werden. Die Ausdehnung des π -Systems führt zu einer Verkleinerung des π - π^* -Übergangs, der im Absorptionsspektrum eine bathochrome Verschiebung zur Folge hat.

Das Absorptionsspektrum des G2-Dendrimers **93** ist dem der Modellverbindung **97** sehr ähnlich, weist aber eine um 2 nm geringfügig verbreiterte Absorptionsbande mit einer Halbwertsbreite von 71 nm auf. Im Gegensatz zum Spektrum der Modellverbindung **97** treten auch die beiden Maxima in der Absorptionsbande des G2-Dendrimers **93** mit einer weniger ausgeprägten Feinstruktur in Erscheinung. Genau wie bei der Modellverbindung bleibt das Absorptionsspektrum im Konzentrationsbereich von 10^{-6} bis 10^{-4} mol/l unverändert. Die auftretenden Abweichungen im Spektrum des G2-Dendrimers **93** und der Modellverbindung **97** lassen sich durch die unterschiedliche chemische Umgebung der Chromophore im Dendrimer erklären.

Das Fluoreszenzspektrum der Modellverbindung **97** weist ein Maximum bei 570 nm und

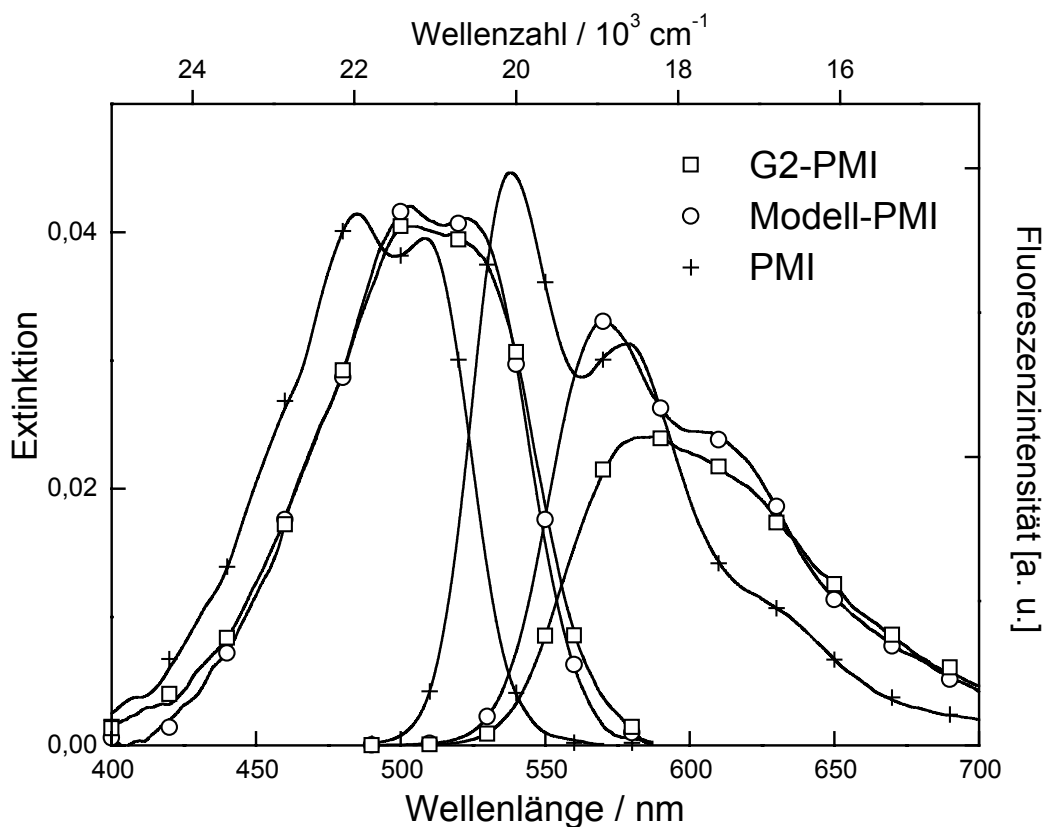


Abbildung 69: Absorptions- und Emissionsspektren des G2-Dendrimers **93, der Modellverbindung **97** und des unsubstituierten Perylenmonoimids **98** in Chloroform.**

eine Schulter bei 600 nm auf. Die Fluoreszenzquantenausbeute der Verbindung **97** beträgt 0.82, welche damit etwas niedriger ausfällt als die mit 0.90 für das unsubstituierte Perylenmonoimid **98** bestimmte. Trotzdem stimmen die beiden Werte innerhalb der experimentellen Genauigkeit noch überein.

Das Emissionsspektrum des G2-Dendrimers **93** weist im Gegensatz zur Modellverbindung **97** keine Feinstruktur auf und zeigt ein ins Rote hin verschobenes Maximum bei 577 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeute liegt mit einem Wert von 0.65 deutlich niedriger als die der einzelnen Chromophore.

Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß sich das Verhalten der Fluoreszenz im Dendrimer ändert. Der Verlust der Feinstruktur sowie die bathochrome Verschiebung der Fluoreszenzbande sind Hinweise auf eine mögliche Wechselwirkung eines angeregten Farbstoffmoleküls mit einem benachbarten Farbstoffmolekül im Grundzustand auf der Oberfläche des Dendrimers. Der Abfall der Fluoreszenzquantenausbeute weist auf eine Änderung der Fluoreszenzgeschwindigkeitskonstanten hin, welche aus den Chromophorwechselwirkungen und/ oder der Öffnung eines neuen Zerfallsweg resultiert.

Um das Fluoreszenzverhalten genauer zu untersuchen, wurden die Fluoreszenzabklingzeiten des G2-Dendrimers **93**, der Modellverbindung **97** und des unsubstituierten Perylenmonoimids **98** in Chloroform mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzmessungen bestimmt. Der Abfall der Fluoreszenz der Modellverbindung **97** und des unsubstituierten Perylenmonoimids **98** können dabei sehr gut mit einer monoexponentiellen Funktion beschrieben werden. Die Fluoreszenzabklingzeiten betragen für die Modellverbindung **97** 4.2 ± 0.4 ns und für das Perylenmonoimid **98** 4.6 ± 0.4 ns. Die Übereinstimmung der Werte für die Fluoreszenzabklingzeiten sowie die Höhe der Fluoreszenzquantenausbeuten bestätigen, daß diese Größen durch die Hexaphenylbenzoleinheit der Modellverbindung unbeeinflusst bleiben.

Für das G2-Dendrimer **93** wurde die Fluoreszenzabklingzeit unter den selben Bedingungen, wie für die einzelnen Chromophore bestimmt, wobei ein komplexerer Zusammenhang detektiert wurde. In diesem Fall läßt sich der Abfall der Fluoreszenz nicht hinreichend durch eine monoexponentielle Funktion beschreiben, sondern es ist eine triexponentielle Näherungskurve nötig, um den experimentellen Kurvenverlauf zufriedenstellend zu beschreiben. Daraus resultieren drei Abklingzeiten, und zwar 0.4 ± 0.1 , 4.0 ± 0.4 und 7.6 ± 0.7 ns. Der Vergleich dieser Ergebnisse mit denen der Modellverbindung **97** weist darauf hin, daß die Komponente von 8 ns durch Excimer-ähnliche Wechselwirkungen hervorgerufen wird. Dies wird noch durch Versuche bestätigt, bei welchen die Fluoreszenzabklingzeit der Modellverbindung **97** bei Konzentrationen von größer als 10^{-2} mol/l gemessen wird. Dabei tritt nämlich auch eine Komponente von 7 ns in Erscheinung. Ein weiteres Argument, warum die Komponente im Bereich von 8 ns durch excimerähnliche Wechselwirkungen hervorgerufen wird, ist die Tatsache, daß diese Komponente auch für das G1-Dendrimer **90**, welches einen größeren Interchromophorenabstand aufweist, gemessen wird, jedoch dieser Beitrag nicht so ausgeprägt ist, wie im G2-Dendrimer **93**. Die Komponente von 4 ns entspricht der der

Modellverbindung **97** und kann somit einem Perylenmonoimid zugeordnet werden, das keine Wechselwirkungen mit anderen Chromophoren eingeht. Die Komponente mit 0.4 ns kann hingegen nicht erklärt werden.

Um das photophysikalische Verhalten des G2-Dendrimers **93** und der einzelnen Chromophore **97** und **98** noch genauer zu untersuchen, wurden zusätzlich zeitaufgelöste Fluoreszenzpolarisierungsexperimente durchgeführt. So wurde für die oben genannten Verbindungen die Rotationsrelaxationszeiten (Θ) und die damit verbundene Anisotropie (β) bestimmt. Für die Modellverbindung **97** wird ein monoexponentieller Abfall der Fluoreszenzanisotropie mit einer Rotationsrelaxationszeit von $\Theta = 380 \pm 40$ ps und einem β -Wert von 0.35 ± 0.03 gemessen. Der monoexponentielle Zerfall wird in Abbildung 70A verdeutlicht. Der für die Anisotropie bestimmte Wert von β bestätigt, daß die relative Lage der Übergangsdipolmomente für die Absorption und Emission fast parallel zueinander stehen. Der β -Wert für die Anisotropie beschreibt die intrinsische Polarisation eines Moleküls. Wenn die Übergangsdipolmomente von Absorption und Emission einen Winkel

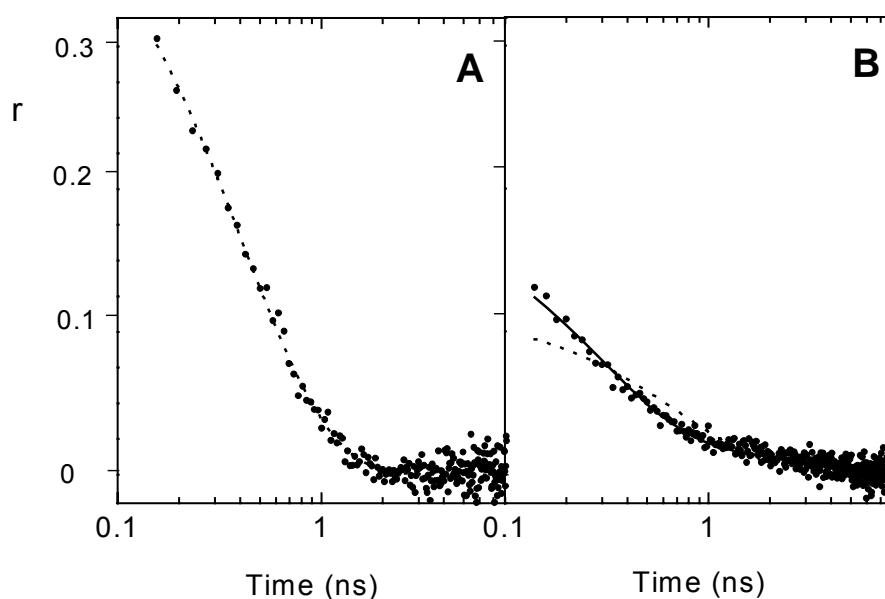


Abbildung 70: Zerfall der Fluoreszenzanisotropie r der Modellverbindung 97 (A) und des G2-Dendrimers 93 (B); • • • experimentell bestimmter Zerfall, - - - monoexponentielle Näherungsfunktion, -- biexponentielle Näherungsfunktion.

von 90° einnehmen, wird ein minimaler Wert für die Anisotropie von $\beta = -0.2$ erhalten. Sind die beiden Übergangsdipolmomente parallel zueinander ausgerichtet, so wird ein maximaler Wert für β von 0.4 erhalten. Für das Perylenmonoimid **98** wird ebenfalls ein β -Wert von 0.35 ± 0.03 erhalten, der zeigt, daß die Substitution des Chromophors durch die

Hexaphenylbenzoleinheit keinen Einfluß auf die Übergangsdipolmomente ausübt. Natürlich ist die Rotationsrelaxationszeit $\Theta = 110 \pm 20$ ps für das Perylenmonoimid **98** kleiner als für die Modellverbindung **97** aufgrund des geringeren Molekylvolumens.

Im Fall des G2-Dendrimers **93** kann der Zerfall der Fluoreszenzanisotropie am besten durch eine biexponentielle Funktion beschrieben werden, wie aus Abbildung 70B deutlich wird. Als schnelle Komponente der Rotationsrelaxationszeit wird Θ_1 mit 350 ± 100 ps bestimmt. Der Wert von Θ_1 kann einer Rotation eines Teils des Dendrimers zugeschrieben werden, welcher ungefähr die Größe der Modellverbindung besitzt, was aus der Übereinstimmung der Θ -Werte gefolgert wird. Dabei handelt es sich möglicherweise um die Rotation eines Dendrimersarms. Die langsame Komponente der Rotationsrelaxationszeit wird mit $\Theta_2 = 4.0 \pm 1.0$ ns bestimmt und kann einer Rotation des Gesamtmoleküls zugeordnet werden.

Wenn man annimmt, daß die Größe des Dendrimers die Größe der Lösungsmittelmoleküle mindestens um zwei Größenordnungen übertrifft [227], und der Rotationskörper als Kugel angenommen wird, so kann man aus dem Wert für die Rotationsrelaxationszeit Θ das hydrodynamische Volumen (V_{hy}) mit Hilfe der Stokes-Einstein-Debye Beziehung berechnen (Gl. 1).

$$\Theta = (V_{hy} \eta) / (kT) \quad \text{Gl. 1}$$

Dabei stellt η die Viskosität des Lösungsmittels, k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur dar.[228] Setzt man für Θ den für das G2-Dendrimer **93** erhaltenen Wert von 4.0 ns in Gl. 1 ein so ergibt sich ein Durchmesser für den Rotationskörper von 4 nm, was in sehr guter Übereinstimmung zu den AFM-Ergebnissen und den Molekülsimulationen steht.

Die Summe der β -Werte, welche für die zwei Depolarisationsprozesse erhalten werden, belaufen sich auf $\beta_1 + \beta_2 = 0.21$, so daß dieser niedriger liegt als der Wert von 0.35 der Modellverbindung **97**. Aus diesem Wert wird gefolgert, daß in dem Dendrimermolekül **93** ein sehr schneller Depolarisationsvorgang stattfindet, welcher mittels des experimentellen Aufbaus nicht detektiert werden kann.

Um die Befunde zur Polarisation noch genauer zu beleuchten, werden zusätzlich femtosekundenauflösende transiente Absorptions-Polarisations-Experimente mit der Modellverbindung **97** und dem G2-Dendrimer **93** durchgeführt. Dies geschieht insbesondere deshalb, um schnelle Übergangsdipolmoment-Relaxationsprozesse aufzuspüren, welche sich aus den Fluoreszenzdepolarisationsmessungen für das G2-Dendrimer andeuteten. Bei der Bestimmung der transienten Absorption handelt es sich um Absorptionsmessungen. Und zwar wird dabei die Probe mit Laserlicht einer Wellenlänge angeregt und mit Laserlicht einer anderen Wellenlänge das Bleichverhalten

des Grundzustands zeitlich aufgelöst verfolgt. Wenn man die Polarisations Ebene des Anregungslaserlichts parallel und senkrecht zur Polarisationsrichtung des Beobachtungslaserlichts ausrichtet, wird der Zerfall der Anisotropie gemessen.

Das Abklingen der transienten Absorptionsanisotropie der Modellverbindung **97** konnte mit einer monoexponentiellen Funktion angenähert werden, woraus sich eine Rotationsrelaxationszeit von $\Theta = 395 \pm 80$ ps und ein β -Wert für die Anisotropie von 0.37 ± 0.07 ergibt. Diese Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den aus der zeitaufgelösten Fluoreszenzdepolarisationsmessung erhaltenen Werten.

Im Fall des G2-Dendrimers **93** wird das Abklingen der Anisotropie der Absorption erst zufriedenstellend durch eine triexponentielle Funktion angenähert. Daraus ergeben sich drei Θ -Komponenten. Die Θ_3 -Komponente, welche sich im Bereich von Nanosekunden befindet, kann nicht präzise bestimmt werden, aufgrund des begrenzten Zeitfensters, welches der apparative Aufbau zuläßt und aufgrund der geringen Amplitude von 0.06, die eine Gewichtung des β_3 -Wert repräsentiert. Die zweite Komponente Θ_2 zeigt eine Abklingzeit von 340 ± 70 ps mit einem β_2 -Wert von 0.14 ± 0.03 . Diese Werte stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit denen der Fluoreszenzdepolarisationsmessungen überein, bei welchen diese Komponente des Abklingens der Polarisation einer Bewegung eines Dendrons zugeschrieben wurde. Die dritte Anisotropie-Komponente weist eine Rotationsrelaxationszeit von $\Theta_1 = 4.0 \pm 0.8$ ps und einen β_1 -Wert von 0.17 ± 0.03 auf.

Diese dritte Komponente für Θ_1 , welche erst durch die Messung der Anisotropie über die transiente Absorption erhalten wurde, kann auf einen intramolekularen Prozeß zurückgeführt werden, der zu einer Änderung der Lage des Übergangdipolmoments führt. Aufgrund der Zeitskala, auf welcher dieser Prozeß stattfindet, kann die Hypothese aufgestellt werden, daß die Änderung der Lage des Dipolmoments mit der Migration der Anregungsenergie auf benachbarte Chromophore verknüpft ist. Dies soll vor dem Hintergrund der Förster-Theorie [229] im Folgenden diskutiert werden. Deshalb wird der effektive Radius für Wechselwirkungen zwischen zwei Chromophoren, welcher auch als Försterradius (R_0) bezeichnet wird, für einen einzelnen Chromophor im Dendrimer bestimmt. Dazu wurde die Annahme getroffen, daß dieser einzelne Chromophor im Dendrimer die photophysikalischen Eigenschaften der Modellverbindung **97** besitzt. Zu dieser Abschätzung wurde Gl. 2 verwendet:

$$R_0^6 = 8.785 \times 10^{-5} \frac{\kappa^2 \phi_2 J}{n^4} \quad \text{Gl. 2}$$

In Gl.2 steht κ für den Orientierungsfaktor, ϕ_2 ist die Fluoreszenzquantenausbeute der Modellverbindung **97**, n stellt den Brechungsindex von Chloroform dar und J bedeutet das Integral, welches die Überlappung zwischen dem Absorptionsspektrum und dem Emissionsspektrum der Modellverbindung **97** beschreibt. Auf diese Weise erhält man

einen Wert für R_0 , der sich auf 25 Å beläuft. Der Wert für R_0 wurde daraufhin benutzt, um den Abstand (r) zwischen zwei Perylenmonoimiden im Dendrimer zu berechnen, welcher dem Wert für die Geschwindigkeitskonstante $k_{et} = (\Theta_1)^{-1} = 2.5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ entspricht. Dies erfolgt auf der Grundlage von Gl. 3:

$$k_{et} = (\tau_D)^{-1} (R_0/r)^6 \quad \text{Gl.3}$$

Darin stellt τ_D die Lebensdauer des angeregten Zustands des nicht gelöschten Donors dar. Aus Gl. 3 erhält man so einen mittleren Interchromophorenabstand von $r = 8 \text{ Å}$, was bedeutet, daß ein solcher Prozeß des Transfers von Anregungsenergie innerhalb des Dendrimers zwischen zwei benachbarten Chromophoren stattfinden kann. An dieser Stelle sei dazu noch angemerkt, daß dieser Interchromophorenabstand auch sehr gut an der Molekülsimulation des G2-Dendrimers **93** deutlich wird.

Anhand der oben beschriebenen Resultate läßt sich für das G2-Dendrimer **93** ein vereinfachtes photophysikalisches Modell entwickeln, dessen Zusammenhänge in Abbildung 71 graphisch verdeutlicht werden.

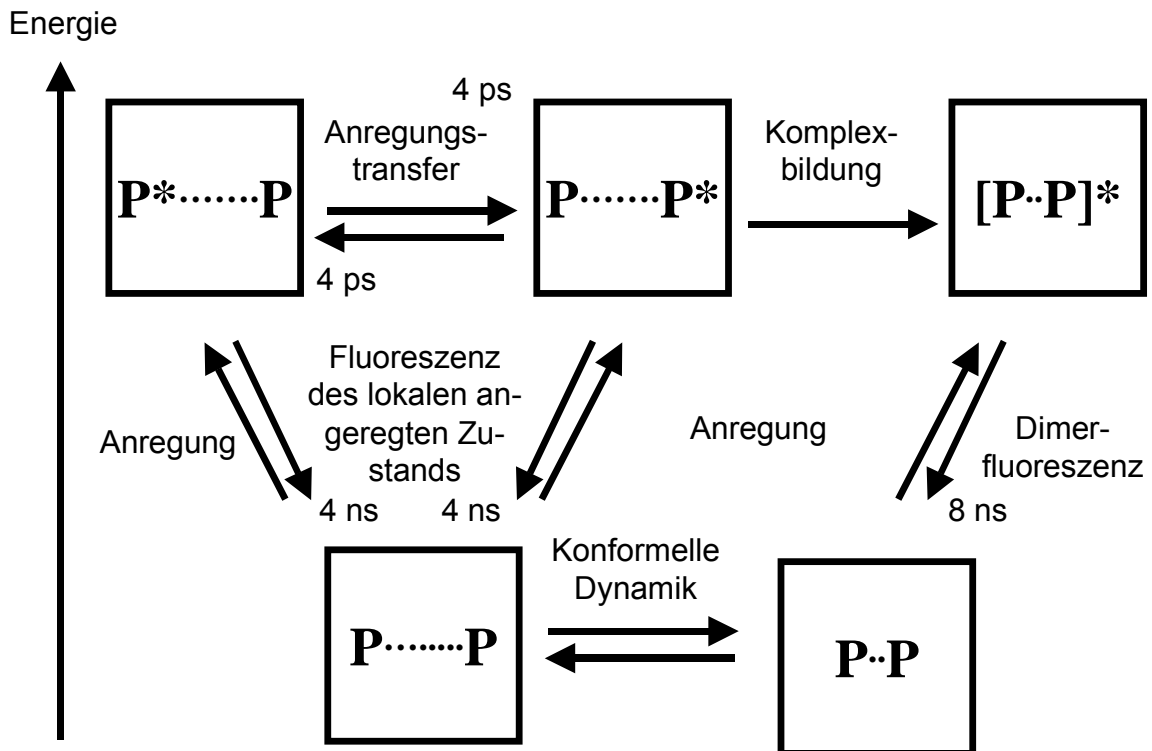


Abbildung 71: Photophysikalisches Modell des G2-Dendrimers 93 mit 8 Chromophoren in der Peripherie.

Bei Anregung eines isoliert vorliegenden Chromophors im Dendrimer kann dieser seine Energie entweder durch Fluoreszenz abgeben, wobei diesem Prozeß eine Zerfallszeit von 4 ns zugeordnet werden kann. Der angeregte isolierte Chromophor kann aber auch seine Anregungsenergie an einen benachbarten Chromophor transferieren. Aus transienten

Absorptions-Depolarisationsmessungen ergibt sich für diesen Prozeß eine Zerfallszeit von 4 ps, aus welcher sich zusätzlich der Interchromophorenabstand im Dendrimer bestimmen ließ. Durch die Nachbarschaft der Chromophore kann es auch zur Ausbildung von excimerähnlichen Wechselwirkungen kommen. Diese äußern sich durch eine Dimerfluoreszenz mit einer Fluoreszenzabklingzeit von 8 ns. Dieses Modell wird zusätzlich noch durch sogenannte „*Fluorescence-Upconversion*“-Messungen untermauert.[230]

Eine weitere wichtige Information, welche aus den Fluoreszenz-polarisationsmessungen erhalten wird, besteht in dem Gesamtdurchmesser des G2-Dendrimers.

Für das G3-Dendrimer **95** ergibt sich ein ähnliches photophysikalisches Verhalten wie für das G2-Dendrimer **93**. Die photophysikalischen Eigenschaften lassen sich auch mit dem in Abbildung 71 vereinfacht dargestellten Modell erklären. Natürlich ergeben sich dafür an manchen Stellen leicht veränderte Geschwindigkeitskonstanten. Zusätzlich zum oben beschriebenen Modell lassen sich durch „*Fluorescence-Upconversion*“-Messungen schon im Grundzustand vorliegende Komplexe von benachbarten Chromophoren nachweisen. [231]

Zum Schluß dieses Abschnitts sollen die wichtigsten photophysikalischen Größen aller in diesem Kapitel vorgestellten Farbstoffdendrimere und beschriebenen Modellverbindungen zusammengefaßt werden.

Aus der Tabelle 9 erkennt man, daß die Absorptionsspektren der Modellverbindung **97** sowie der Dendrimere bis auf geringe Unterschiede fast identisch sind. Die Substitution des Chromophors Perylenmonoimid durch Phenyleinheiten induziert eine bathochrome Verschiebung um 15 nm, was aus dem Vergleich der Verbindungen **97**, **90**, **91**, **93** und **95** mit dem unsubstituierten Perylenmonoimid **98** deutlich wird.

Auch bei den Fluoreszenzspektren bewirkt die Substitution durch Polyphenyleinheiten eine Verschiebung der Emissionsbande ins Rote, was durch die Vergrößerung des π -Systems des Chromophors erklärt werden kann. Das Maximum des Perylenmonoimids **98** liegt bei 538 nm, wohingegen das Maximum der Modellverbindung **97** bei 570 nm in Erscheinung tritt. Weitere Merkmale der Fluoreszenzspektren des G2-Dendrimers **93** und des G3-Dendrimers **95** gegenüber den Verbindungen **97**, **98**, **90**, **91**, welche nur bis zu maximal vier Chromophoren aufweisen, bestehen in dem Verlust der vibronischen Feinstruktur und einer bathochromen Verschiebung der Emissionsbande. Auch kommt es bei dem G2-Dendrimer **93** und dem G3-Dendrimer **95** mit 8 bzw. 16 Chromophoren zu einer drastischen Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute. Die starken Änderungen im Fluoreszenzverhalten beim Übergang von vier auf acht Chromophoren in den dendritischen Strukturen lassen sich durch intramolekulare Wechselwirkungen zwischen einem angeregten Farbstoffmolekül und einem Farbstoffmolekül im Grundzustand

erklären. Die Tatsache, daß die Änderungen des Fluoreszenzverhaltens verstärkt für das G2-Dendrimer **93** und das G3-Dendrimer **95** auftreten, liegt wohl an der Verringerung des interchromophoren Abstands bei den höheren Generationen, was auch an den Molekülsimulationen deutlich wird.

Tabelle 9: Photophysikalischen Größen der Farbstoffdrimere 90, 91, 93 und 95 sowie der Modellverbindungen 97 und 98.

	PMI 98	Modell- PMI 97	G1- Biphenyl- PMI 90	G1- Tetraeder- PMI 91	G2- Biphenyl- PMI 93	G3- Biphenyl- PMI 95
Absorptionsmaximum (CHCl ₃)	487 nm 507 nm	502 nm 522 nm	502 nm 521 nm	502 nm 521 nm	503 nm 522 nm	503 nm 522 nm
Fluoreszenzmaximum (CHCl ₃ , Anreg: 500 nm)	538 nm 579 nm	570 nm 607 nm	576 nm 613 nm	575 nm 612 nm	584 nm struktur- los	584 nm struktur- los
Molarer Extinktionsko- effizient [$\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$]	25600	38000	104300	108900	257500	490100
Fluorezenzquanten- ausbeute [%]	0.90	0.82	0.80	0.80	0.65	0.65
Fluoreszenzabklingzeit	$\tau_2=4.6$ ns	$\tau_2=4.2$ ns	$\tau_1=0.37$ ns $\tau_2=4.0$ ns $\tau_3=7.6$ ns	$\tau_1=0.37$ ns $\tau_2=4.0$ ns $\tau_3=7.6$ ns	$\tau_1=0.37$ ns $\tau_2=4.0$ ns $\tau_3=7.6$ ns	$\tau_1=0.37$ ns $\tau_2=4.0$ ns $\tau_3=7.6$ ns

Der Anstieg der molaren Extinktionskoeffizienten ϵ ist nahezu linear. Die Erhöhung von ϵ der Modellverbindung **97** gegenüber des unsubstituierten Perylenmonoimids **98** erklärt sich durch die Substitution mit der Hexaphenylbenzoleinheit.

Wie zu erwarten erhält man für das unsubstituierte Perylenmonoimid **98** und die Modellverbindung **97** einen monoexponentiellen Abfall der Fluoreszenz mit Abklingzeiten von 4.6 bzw. 4.2 ns. Für alle dendritischen Chromophore läßt sich der Abfall der Fluoreszenz mittels einer triexponentiellen Näherungskurve beschreiben. Dabei treten Komponenten von 0.4, 4 und 8 ns auf. Die Komponente von 4 ns kann einzelnen Perylenmonoimidchromophoren zugeordnet werden. Die Komponente von 8 ns resultiert aus excimerähnlichen Wechselwirkungen der Chromophore. Die kurzlebige Komponente

kann bisher noch nicht erklärt werden. Eine weitere offene Fragestellung besteht darin, inwieweit sich die Ausbildung der Konstitutionsisomere auf das photophysikalische Verhalten der multichromophoren Dendrimere auswirkt.

3.2.7 Einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen der Dendrimere

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt ausführlich auf das optische Verhalten der Farbstoff-Dendrimere in Ensemble-Messungen eingegangen wurde, soll in diesem Kapitel deren Charakterisierung mittels SMS-Messungen erfolgen.

Die SMS bei Raumtemperatur erlaubt heutzutage die Messung von Fluoreszenzspektren und Fluoreszenzabklingzeiten einzelner Moleküle. Außerdem kann am Einzelmolekül die Anisotropie und die Änderung der Fluoreszenzintensität im zeitlichen Verlauf bestimmt werden.[151, 152] Bei der Entwicklung des photophysikalischen Modells des G2-Dendrimers **93** in Lösung wurden sowohl Fluoreszenzspektren und Fluoreszenzabklingzeiten gemessen als auch die Anisotropie bestimmt. Bei den SMS-Messungen in diesem Abschnitt liegt nun das Hauptaugenmerk darauf, diese Charakteristika am Einzelmolekül wiederzufinden, um damit das oben aufgestellte Modell weiter zu bestätigen. Weiterhin sollen durch die SMS-Messungen Prozesse in dem multichromophoren System identifiziert werden, welche in den Messungen in Lösung aufgrund der Mittelung dieser Größen im Ensemble nicht detektiert wurden. Dies führt zu einem tieferen Verständnis des komplexen Verhaltens von multichromophoren Systemen, wie multichromophoren Polymersystemen und natürlich vorkommenden Lichtsammelkomplexen.[189, 190, 232]

Da bei den Messungen in Lösung das G2-Dendrimere **93** und die Modellverbindung **97** am intensivsten untersucht wurden, sollen diese beiden Verbindungen auch Gegenstand der SMS-Messungen sein. Die Modellverbindung dient dabei wiederum als Referenz zu dem multichromophoren G2-Dendrimere. So erlaubt die SMS beider Verbindungen den Vergleich des Fluoreszenzverhaltens eines einzelnen Chromophors mit acht Chromophoren in einem Einzelmolekül.

Für die SMS-Messungen werden zuerst Bilder von der Modellverbindung **97** und dem G2-Dendrimere **93**, mit einem konfokalen Fluoreszenzmikroskop in einem Polymerfilm (PVB, Polyvinylbutyral oder Zeonex, Polynorbonen) aufgenommen. Diese zeigen auf einer Fläche von 5 x 5 µm typischerweise 10 bis 25 helle Punkte, die Einzelmolekülen der Modellverbindung **97** und dem Dendrimere **93** zugeordnet werden können. Eine solche fluoreszenzmikroskopische Aufnahme zeigt Abbildung 72. Die Präparation der Filme wurde aus verdünnten Lösungen ($< 10^{-9}$ M) durchgeführt. Die Abbildungen des Modells **97** im Vergleich zum Dendrimere **93** weisen sowohl die drei- bis vierfache Intensität als

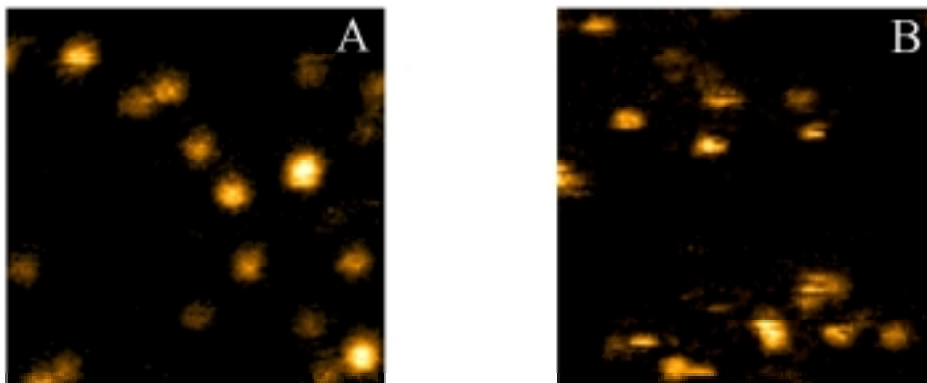


Abbildung 72: Konfokale Fluoreszenzbilder (5 x 5 μm) von A) Einzelmolekül der Verbindung **97 und B) Verbindung **93** in einem PVB (Polyvinylbutyral) Polymerfilm, erhalten durch „*Spin-coating*“-Technik von Lösungen der Konzentration 10^{-9} M, welche 3 mg Polymer pro ml Lösungsmittel enthalten ($\lambda_{\text{exc}} = 543.5$ nm, linear polarisiertes Licht, $P = 200$ W/cm², 10 ms Zählzeit pro Pixel).**

auch ein dynamisches An-Aus-Verhalten („Blinken“) auf. Für das Modell **97** werden fast ausschließlich einheitliche Punkte aufgenommen.

Die zu solchen Aufnahmen korrespondierenden Fluoreszenzzeitspuren, d.h. die Fluoreszenzintensität eines Einzelmoleküls als Funktion der Zeit, werden dadurch erhalten, daß man den Anregungsstrahl auf einen fluoreszierenden Punkt eines Einzelmoleküls positioniert. Typische Zeitspuren für die Modellverbindung **97** und das Dendrimer **93** werden in Abbildung 73 und Abbildung 74 gezeigt.

Sechzig Prozent der für die Modellverbindung **97** untersuchten Zeitspuren zeigen einen einstufiges Photobleichen (vgl. Abbildung 73a), wie man es für einen einzelnen Chromophor erwartet. In weiteren 35 % der Fälle kommt es vor, daß die Fluoreszenzintensität für eine Zeitspanne von 5 bis 1200 ms auf das Intensitätsniveau des Grundrauschens abfällt (Abbildung 73b), bevor das irreversible Photobleichen auftritt. Dies trifft ein- bis zweimal pro gemessener Zeitspur auf und stellt bei der SMS einen unvermeidbaren Prozeß dar. Das Auftreten solcher Aus-Zeiten kann verschiedene Ursachen haben. Oftmals ist damit eine Besetzung des Triplettzustands verbunden.[151, 152, 233] Wie in der Literatur gezeigt wurde, kann aus diesen Aus-Zeiten die Lebensdauer des Triplettzustands berechnet werden, wenn man ein einfaches Dreiniveau-System annimmt, bestehend aus dem Grundzustand, dem ersten angeregten Singulett-Zustand und dem ersten angeregten Triplett-Zustand.[234] Legt man dieses Modell für die Modellverbindung **97** zugrunde und nähert die erhaltene Verteilung von Aus-Zeiten mit einer Funktion an, so ergibt sich daraus eine Triplettlebensdauer von 110 ms. Dieser Wert stellt aufgrund des Zählintervalls von 5 ms eine obere Grenze dar, da Aus-Zeiten kleiner als die Zählzeit nicht detektiert werden können. Triplettlebensdauern im

Bereich von Millisekunden wurden auch schon für andere immobilisierte Einzelmoleküle erhalten.[235] [234, 236-239] In weiteren fünf Prozent der Zeitspuren werden unterschiedliche Intensitätsniveaus gemessen (vgl. Abbildung 73c). Diese Intensitätsunterschiede rühren von einer Rotationsbewegung des Moleküls in der Polymermatrix her.

Die Zeitspur des G2-Dendrimers **93** in Abbildung 74a wurde mit linear polarisiertem Licht aufgenommen, die Zeitspur in Abbildung 74b wird durch zirkular polarisiertes Licht

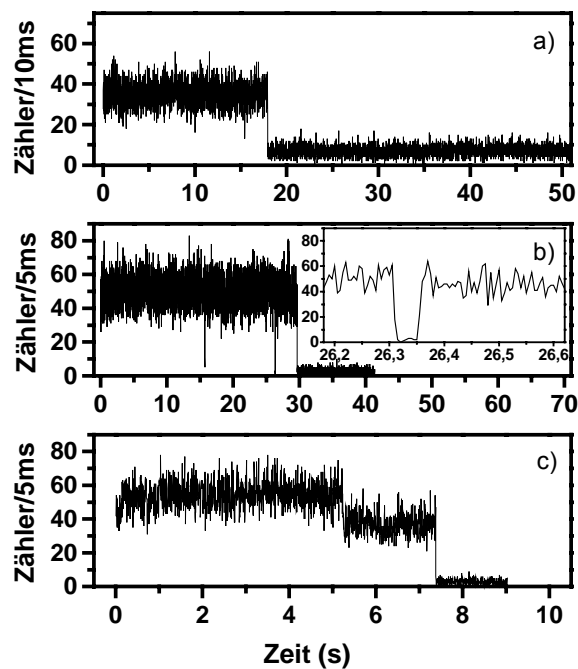


Abbildung 73: Zeitspuren der Modellverbindung 97, gemessen mit einer Anregungswellenlänge von 488 nm und einer Anregungsleistung von 350 W/cm^2 in einem 30 nm dicken PVB-Film. a) 60 % der Zeitspuren zeigt nur ein einstufiges Ausbleichen. b) 35 % der Zeitspuren zeigen eine oder mehrere Aus-Zeiten, der Ausschnitt verdeutlicht eine der Aus-Zeiten, die 35 ms beträgt. c) 5 % der Zeitspuren zeigen unterschiedliche Intensitätsniveaus.

erzeugt. Für beide Anregungsbedingungen wird ein An-Aus-Verhalten beobachtet, sowie Intensitätssprünge zwischen unterschiedlichen emissiven Niveaus.

Das Fluoreszenzsignal der Einzelmoleküle des Dendrimers **93** weist im Gegensatz zur Modellverbindung **97** mehr Niveaus, mehr Sprünge und längere Verweilzeiten (entspricht der Zeit nach welcher ein irreversibles Ausbleichen eintritt) unter den selben Anregungsbedingungen auf.[240] Die Zeitspuren des Dendrimers **93**, welche mit linear polarisiertem Licht angeregt werden (488 nm , 350 W/cm^2 auf der Probe), setzen sich durchschnittlich aus der Summe von $7.9 \cdot 10^5$ detektierten Photonen zusammen (korrigiert

vom Grundrauschen) und zeigen durchschnittliche Verweilzeiten von 280 s. Unter diesen Bedingungen besitzt die Modellverbindung **97** eine durchschnittliche Verweilzeit von 70 s bei $1.5 \cdot 10^5$ gezählten Photonen. Dieser Wert ergibt sich aus einer statistischen

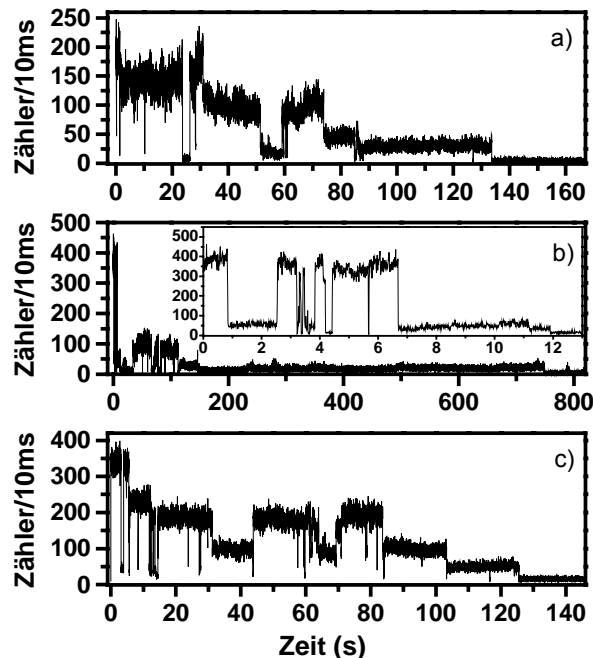


Abbildung 74: Zeitspuren des G2-Dendrimers 93, gemessen mit einer Anregungswellenlänge von 488 nm und einer Anregungsleistung von 350 W/cm^2 in einem 30 nm dicken PVB-Film für a) und b). a) Die Zeitspur aufgenommen mit linear polarisiertem Licht zeigt mehrere Aus-Zeiten und verschiedene Niveaus. b) Zeitspur aufgenommen mit zirkular polarisiertem Licht, welches alle 8 Chromophore abtastet. Der Ausschnitt zeigt niedrige Niveaus und Aus-Zeiten unterschiedlicher Dauer. c) Die Zeitspur aufgenommen in einem 650 nm dicken Zeonex Film zeigt viele unterschiedliche Intensitätsniveaus sowie mehrere An-Aus-Zustände.

Gesamtheit von 84 Molekülen.

Bei der Anregung durch zirkular polarisiertes Licht der selben Wellenlänge und Intensität zeigen die Zeitspuren des G2-Dendrimers **93** eine mittlere Verweilzeit von 450 s bei einer Anzahl von $11 \cdot 10^5$ Photonen. Unter der Voraussetzung, daß die z-Orientierung der untersuchten Moleküle gleich verteilt ist, wird die unterschiedliche Anzahl von Photonen für die zwei Anregungsbedingungen so erklärt, daß mittels des zirkular polarisierten Lichts alle acht Chromophore, bei linear polarisiertem Licht hingegen nur einige der acht Farbstoffe zur Absorption beitragen. Da durch das zirkular polarisierte Licht alle Chromophore abgetastet werden, resultiert auch eine längere Verweilzeit. Lange Verweilzeiten gehen immer damit einher, daß am Ende der Zeitspur eine geringe Fluoreszenzintensität gemessen wird, was sehr gut an Abbildung 74b deutlich wird. Im allgemeinen detektiert man die höchsten Energieniveaus zu Beginn der Zeitspur,

wohingegen die niedrigeren Niveaus am Ende der Zeitspur in Erscheinung treten. Wenn die acht Chromophore völlig unabhängig voneinander absorbieren und emittieren würden, dann erwartete man hauptsächlich Sprünge zwischen eng beieinander liegenden Niveaus. Im Gegensatz dazu jedoch zeigen alle Zeitspuren des G2-Dendrimers **93** reversible Sprünge zwischen hohen und niedrigen Intensitäten und Aus-Zeiten. Sogar die Zeitspur, bei welcher mit zirkular polarisiertem Licht angeregt wurde und bei welcher alle 8 Chromophore zur Absorption beitragen, zeigt reversible Sprünge zwischen hohen Niveaus und Aus-Zeiten, was der Ausschnitt in Abbildung 74b deutlich macht. Die Dauer der Aus-Zeiten der reversiblen Sprünge zurück zur ursprünglichen Intensität variiert zu Beginn der Zeitspur zwischen einigen Millisekunden und mehreren hundert Millisekunden. Die Aus-Zeiten am Ende der Zeitspur können über mehrere Sekunden, bis hin zu mehreren zehn Sekunden andauern. Daß die acht Chromophore dabei gleichzeitig in einem Aus-Zustand sind, stellt eine unzureichende Erklärung für das beobachtete kollektive An-Aus-Verhalten in den Zeitspuren des G2-Dendrimers **93** dar. An dieser Stelle muß darauf hingewiesen werden, daß bei der verwendeten Anregungsenergie die Bildung von mehr als einem angeregten Singulett-Zustand sehr unwahrscheinlich ist. [241] Eine andere Erklärung könnte darin bestehen, daß die acht Chromophore stark aneinander gekoppelt sind und sich deshalb wie ein Quantensystem verhalten. Wenn sich dieses System in einem Aus-Zustand befindet, wie zum Beispiel dem Triplettzustand, könnte dies ein solches kollektives Phänomen für das G2-Dendrimere erklären. Diese Modellvorstellung kann durch das Verhalten in Lösung nicht bestätigt werden, da sich die Absorptionsspektren des G2-Dendrimers und der Modellverbindung kaum unterscheiden. Trotz alledem sind Coulomb-Wechselwirkungen im angeregten Zustand möglich. In der Tat bestehen auch Unterschiede beim Fluoreszenzverhalten in Lösung, welche sich in der niedrigeren Quantenausbeute, in dem veränderten Fluoreszenzspektrum und in einem komplexen Zeitverhalten widerspiegeln. [242] Wie im vorigen Abschnitt mit Hilfe einer Berechnung gezeigt wurde, befinden sich alle Chromophore des Dendrimers innerhalb des Förster-Radius für Singulett-Energietransfer. Dies bedeutet, daß die Fluoreszenz von dem Chromophor ausgeht, welcher energetisch gesehen am niedrigsten liegt und der so als Falle für die Anregungsenergie wirkt, von welcher dann die Fluoreszenz ausgeht. Daraus kann gefolgert werden, daß die Aus-Zeiten durch einen strahlungslosen Deaktivierungskanal, der vom energetisch niedrigsten Chromophor geöffnet wird, ausgehen muß. Momentan sind noch nicht alle Deaktivierungskanäle in multichromophoren Systemen völlig verstanden. Ein möglicher Deaktivierungskanal für das G2-Dendrimere **93** stellt der Triplettzustand des energetisch am tiefsten liegenden Chromophors dar. Anregungstransfer vom ersten angeregten Singulett-Zustand in den ersten Triplett-Zustand ist ein spinerlaubter Prozeß. [243] Dies kann bei

multichromophoren Systemen, wie dem G2-Dendrimer **93**, der Fall sein, wenn die Geschwindigkeitskonstante für den Energietransfer zwischen dem Singulettzustand und dem Triplettzustand groß genug ist. Die große Überlappung zwischen dem Triplett-Absorptionsspektrum des G2-Dendrimers **93** in Lösung, was mittels der transienten Absorption gemessen wurde, und das Emissionsspektrum der Modellverbindung **97** sowie des G2-Dendrimers **93** in Lösung unterstützen diese Hypothese.[244] Relaxationsprozesse aus den höheren Triplettzuständen in den ersten Triplettzustand sind dadurch gekennzeichnet, daß sie spinerlaubt sind, sehr schnell vor sich gehen und strahlungslos verlaufen. Der Wettstreit zwischen Singulett-Triplett-Energietransfer und Fluoreszenz aus dem ersten Singulettzustand könnten somit für das Auftreten von Aus-Zeiten sowie für die Niveaus geringer Fluoreszenzintensität innerhalb der Zählzeit verantwortlich sein. Ein ähnlicher Mechanismus, bei welchem Singulett-Triplett-Auslöschung eine Rolle spielt, wurde schon für ein anderes multichromophores Allophycocyanin-System berichtet.[191] Da jedoch Triplettlebensdauern von einigen Sekunden sehr unwahrscheinlich sind, müssen auch andere Deaktivierungskanäle mit berücksichtigt werden. Bei anderen multichromophoren Systemen wurden solche Deaktivierungsprozesse der Bildung von Radikal/Kation- oder Radikal/Anion-Paaren zugeschrieben und könnten auch bei diesem System eine Rolle spielen.[190, 191, 245]

Ein Teil der Dynamik in den Zeitspuren läßt sich wohl auch durch die unterschiedliche Umgebung erklären, die die Einzelmoleküle in den dünnen PVB-Filmen erfahren. Damit sind einerseits Wechselwirkungen mit der Substratoberfläche, mit der Grenzfläche Polymer/Luft und Wechselwirkungen mit dem Polymer selbst gemeint. Deshalb wurden zusätzlich G2-Dendrimermoleküle in einem 650 nm dicken Zeonex-Film, einem strukturell sehr definierten rein aliphatischen Polymer untersucht. Diese Zeitspur, welche in Abbildung 74c dargestellt ist, zeigt kollektive An/Aus-Sprünge und verschiedene emissive Stufen. Die Versuchsbedingungen entsprechen dabei denen der PVB-Filme. Dies beweist eindeutig, daß dynamische Prozesse für dieses multichromophore System charakteristisch sind.

Neben dem zeitlichen Verlauf der Fluoreszenzintensität wurde auch das Polarisationsverhalten der beiden Verbindungen untersucht. In Abbildung 75a ist eine Zeitspur gezeigt, bei welcher die Art der Detektion gegenüber den oben beschriebenen Zeitspuren verändert wurde. Und zwar wird dabei das emittierte Licht in seine parallel polarisierte Komponente und seine senkrecht polarisierte Komponente, bezogen auf die Polarisation der Anregung, zerlegt und mit Hilfe von zwei unabhängigen Detektoren nachgewiesen. Die parallel und senkrecht polarisierten Komponenten werden durch die

Farben Rot, bzw. Schwarz kenntlich gemacht. Die Polarisation wurde nach Gl. 4 aus dem Signal der beiden Detektoren berechnet.

$$p = \frac{I_{//} - GI_{\perp}}{I_{//} + GI_{\perp}} \quad \text{Gl. 4}$$

$I_{//}$ stellt dabei die Fluoreszenzintensität mit einer Polarisation parallel zum Anregungslicht dar, und I_{\perp} steht für die Intensität des emittierten Lichts mit einer Ausrichtung senkrecht zum Anregungslicht. G ist ein Korrekturfaktor, der die unterschiedlichen Sensitivitäten der beiden Detektionskanäle berücksichtigt. Der Wert für p kann Werte zwischen 1 und -1 annehmen. Der Wert 1 bedeutet, daß die Übergangsdipolmomente der Absorption und

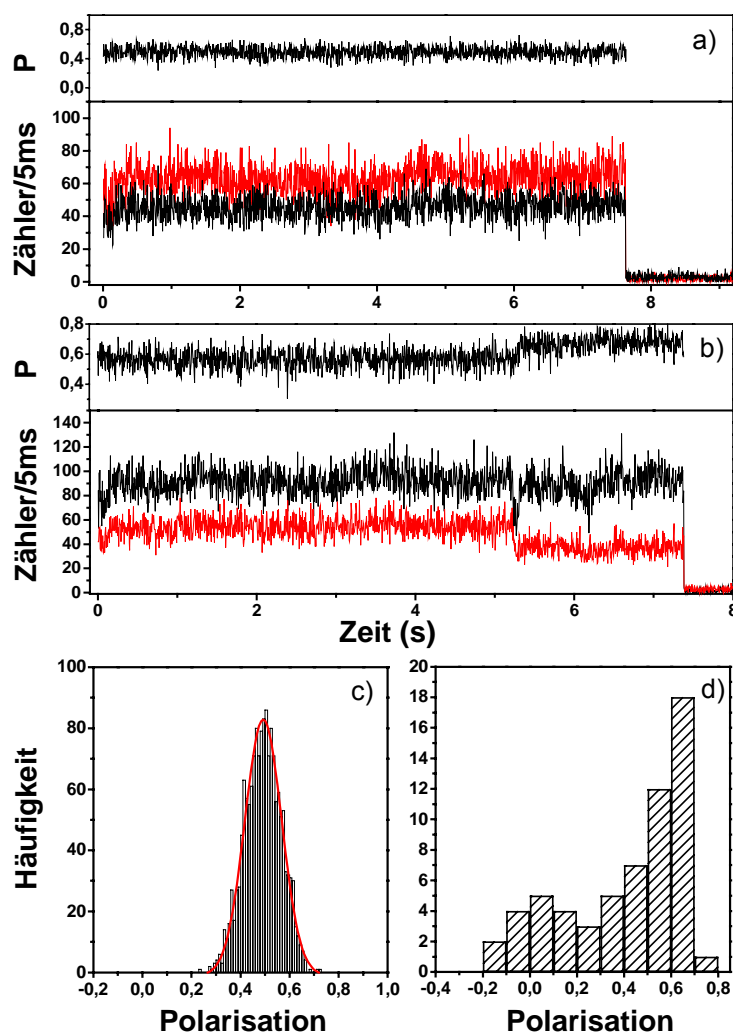


Abbildung 75: Typische Beispiele für parallel (//) – und senkrecht (\perp)-polarisierte Zeitspuren der Modellverbindung 97 sowie die dazugehörigen berechneten Polarisationskurven werden in a) und b) gezeigt. c) Balkendiagramm der Werte für die Polarisation p und die Näherungsfunktion in Form einer Gaußkurve für die polarisierte Zeitspur a). Balkendiagramm der p -Werte für 80 Einzelmoleküle der Modellverbindung 97.

Emission parallel ausgerichtet sind. Wird der Wert von -1 gemessen, so stehen die Übergangsdipolmomente senkrecht aufeinander. Eine für die Modellverbindung **97** typische polarisierte Zeitspur stellt Abbildung 75a dar. Der dazugehörige Polarisationsverlauf p bleibt dabei konstant. Durch eine Auftragung der Werte für die Polarisation p vieler Einzelmoleküle wird ein Histogramm erhalten, welches sehr gut mit einer Gauß-Kurve angenähert werden kann (Abbildung 75c). Die Gauß-Verteilung besitzt ein Maximum bei 0.49 mit einer Halbwertsbreite von 0.15. Die Halbwertsbreite der Gauß-Kurve hängt von der Detektionsintensität der beiden Kanäle ab und variiert zwischen 0.10 und 0.25. Wie oben schon erwähnt, zeigen 5 % der untersuchten Zeitspuren der Modellverbindung unterschiedliche Intensitätsniveaus auf (Abbildung 75b). Die unterschiedlichen Intensitätsniveaus treten auch in dem Verlauf der Polarisation p auf und deuten somit auf eine Reorientierung des Übergangsdipolmoments hin, was von einer Bewegung des Moleküls im Polymerfilm herrührt. Für die Änderung der Polarisation in Abbildung 75b wurde eine Rotation des Übergangsdipolmoments in der x - y -Ebene von 10° berechnet. An dieser Stelle muß noch angemerkt werden, daß bei Anregung mit polarisiertem Licht die Verteilung der Werte für die Polarisation p nahe an den Wert 1 heranreichen, was die Photoauswahl deutlich macht, die bei der Anregung von Einzelmolekülen mit linear polarisiertem Licht getroffen wird (Abbildung 75d).

Das Polarisationsverhalten des G2-Dendrimers **93** gestaltet sich wiederum komplizierter. Für jedes Molekül werden diskrete Sprünge im Kurvenverlauf der Polarisation p detektiert. Zwei repräsentative Beispiele zeigt Abbildung 76a und Abbildung 76b. Bei näherer Betrachtung der Abbildung 76a fällt auf, daß zwar Intensitätssprünge der Fluoreszenz beobachtet werden, diese jedoch nicht notwendigerweise mit Sprüngen in der Polarisation p korrelieren. Nach der ersten Aus-Zeit (ca. nach 1 s) erreicht der Beitrag der emittierten Photonen in beiden Detektoren wieder den ursprünglichen Wert, wobei keine Änderung von p auftritt. Das bedeutet, daß der emittierende Chromophor derselbe ist bzw. ein anderer, welcher genau die gleiche Orientierung aufweist. Nach drei Sekunden tritt ein Intensitätssprung in der Zeitspur auf. Dieser Intensitätssprung zieht keine Veränderung in der relativen Verteilung der relativen Beiträge von $I_{//}$ und I_{\perp} nach sich, so daß auch p unverändert bleibt. Wahrscheinlich bedeutet dies, daß ein Chromophor, welcher vorher zur Absorption beigetragen hat und diese Energie durch Energietransfer weitergegeben hat, durch einen Photoprozeß zerstört wurde. Eine andere Erklärung besteht darin, daß eine Reorientierung von einem oder mehreren Chromophoren stattgefunden hat, während die Ausrichtung des emittierenden Chromophors gleich blieb. Ein zweiter An-Aus-Sprung nach sieben Sekunden beeinflußt die relativen Beiträge des emittierten Fluoreszenzlichts, was sich in einer Änderung von p manifestiert. Dies kann einerseits so erklärt werden, daß die Emission nun von einem anderen Chromophor ausgeht oder eine andere

Orientierung des selben Chromophors eingenommen wurde. Nach dem dritten An-Aus-Sprung wird für das Molekül eine Zeitspanne mit mehreren, häufigen kleinen Änderungen von p beobachtet. Nach 16 Sekunden sind die Beiträge beider Kanäle für eine kurze Zeit gleich, wohingegen sich nach 19 Sekunden die relativen Beiträge genau gleich wie zu Beginn der Zeitspur verhalten, obwohl die Gesamtintensität des um den Faktor 3 bis 4 niedriger ist.

Ein Balkendiagramm dieser Werte für die Polarisation p ist in Abbildung 76c gezeigt. Diese Verteilung kann mittels vier Gauß-Kurven zufriedenstellend angenähert werden, woraus vier Werte für die Polarisation p , nämlich 0.61, 0.47, 0.23 und 0.15, resultieren.

Im Durchschnitt werden drei bis vier verschiedene p -Werte für das Zeitintervall einer Zeitspur beobachtet. Diese Sprünge der Polarisation stehen in guter Übereinstimmung mit dem oben formulierten photophysikalischen Modell, bei welchem die Emission ausschließlich von dem energetisch niedrigsten Chromophor ausgeht. Beim Ausbleichen dieses Chromophors geht die Emission von dem nächst höher gelegenen Chromophor aus. Daraus resultiert ein neuer Wert für p , sofern der neue Chromophor eine andere Ausrichtung aufweist. Unter Berücksichtigung des Modells erscheint es verwunderlich, daß am Ende der Zeitspur exakt der selbe Wert für p angenommen wird, wie zu Beginn der Zeitspur. Eine mögliche Erklärung dafür stellt die Annahme dar, daß der ursprünglich emittierende Chromophor nicht permanent ausgebleicht wurde. Eine weitere, eher plausible Erklärung ergibt sich aus der Struktur des Moleküls. In erster Näherung besteht die Projektion der Übergangsdipolmomente der Chromophore in der Peripherie des Dendrimers in der x - y -Ebene aus acht äquidistanten Übergangsdipolen (vgl. Molekülsimulation). Unter der Annahme, daß keine Reorientierung von Chromophoren und sonstige Wechselwirkung außer Energietransfer stattfinden, sollten sich so maximal vier Werte für p ergeben, welche von -1 bis 1 reichen, da im Molekül eine vierfache Symmetrie im Bezug auf die Detektoren vorliegt. Obwohl dieses Modell die Realität nur schlecht wiedergibt, so versteht man daran doch, warum man verschiedene Werte für p innerhalb einer Zeitspur wiederfindet. In Abbildung 76b ist ein Molekül dargestellt, dessen Wert für p im zeitlichen Verlauf von einem hohen Wert bis auf etwa 0 absinkt. Jedoch wird dabei der ursprüngliche Wert für die Polarisation p nicht mehr angenommen.

Unter der Annahme, daß die Emission nur von einem Chromophor ausgeht, sollte der Wert für p eine breite Verteilung um den Wert 0 aufweisen, da das Übergangsdipolmoment alle Orientierungen zwischen parallel und senkrecht annehmen kann. Die aus vielen Molekülen erhaltenen Werte für p reichen von -0.80 bis 0.8 . Trägt man allen erhaltenen Werte in einem Balkendiagramm auf, so erhält man eine Verteilung, wie sie in Abbildung 76d wiedergegeben wird.

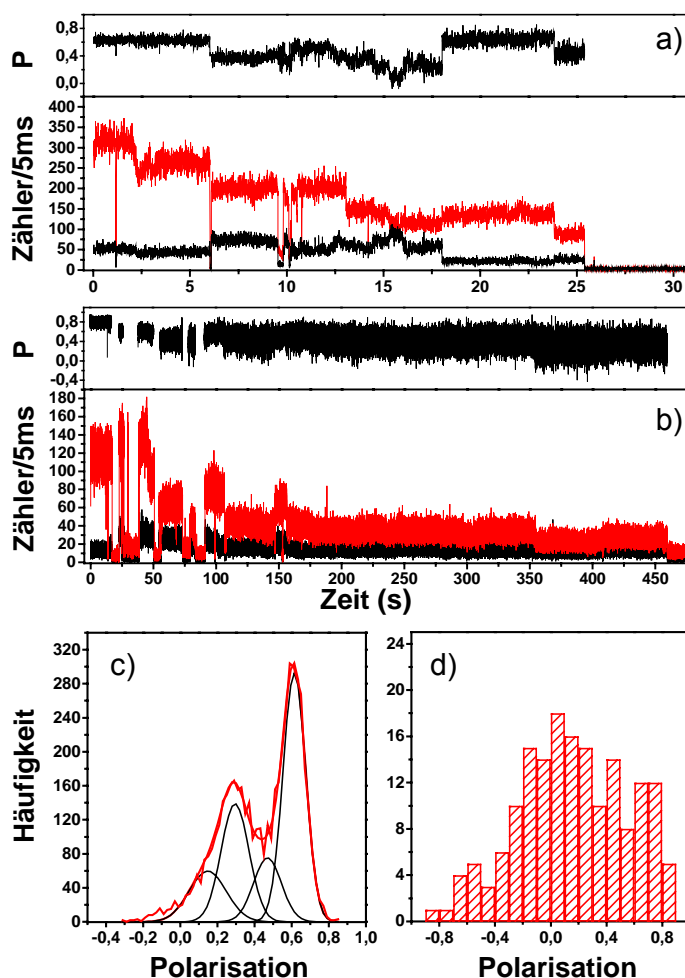


Abbildung 76: Typische Beispiele für parallel (//) – und senkrecht (\perp)-polarisierte Zeitspuren des G2-Dendrimers 93 sowie die dazugehörigen berechneten Polarisationskurven werden in a) und b) gezeigt. c) Balkendiagramm der Werte für die Polarisation p und die Näherungsfunktion in Form von 4 Gaußkurven für die polarisierte Zeitspur a). Balkendiagramm der p -Werte für 64 Einzelmoleküle des G2-Dendrimers 93.

Neben dem zeitlichen Verlauf der Fluoreszenzintensität und der Polarisation wurden auch Emissionsspektren von Einzelmolekülen der beiden Verbindungen aufgenommen. Die Emissionsspektren der Einzelmoleküle der Modellverbindung **97** zeigen alle eine einheitliche Bandenform mit einer vibronischen Feinstruktur. Dies wird aus Abbildung 77a deutlich. Das Emissionsmaximum verändert sich im zeitlichen Verlauf dabei nur sehr wenig.

Im Gegensatz dazu verhalten sich Einzelmoleküle des Dendrimers **93** sehr verschieden. Abbildung 77b zeigt eine Serie von Spektren als Funktion der Zeit, welche sich durch ein komplexes Verhalten und eine ausgesprochen ausgeprägte Dynamik auszeichnen. Links neben den Spektren ist der Verlauf des Emissionsmaximums abgebildet, woran dies noch

deutlicher wird. So weisen die Spektren eine Änderung des Absorptionsmaximums von 3000 cm^{-1} auf, wohingegen bei der Modellverbindung nur Sprünge von bis zu 200 cm^{-1} zu verzeichnen sind.

Es kommt jedoch nicht nur zur Änderung des Emissionsmaximums, sondern auch zu

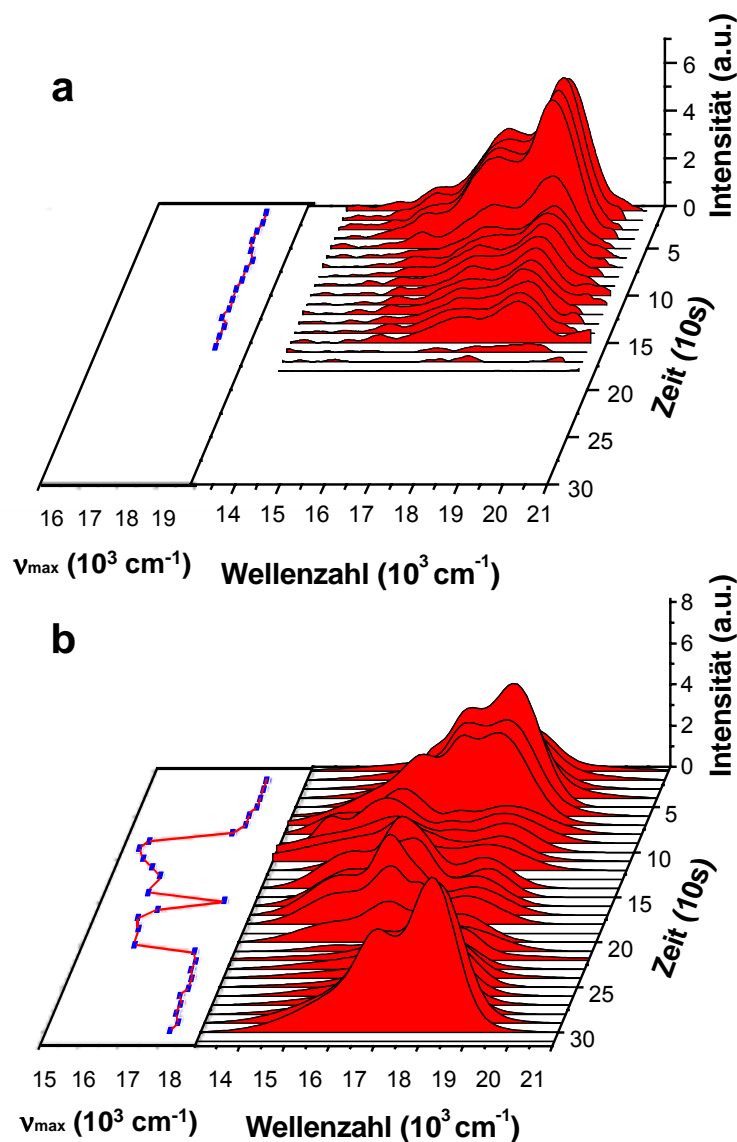


Abbildung 77: Spektren der Modellverbindung 97 a) und des G2-Dendrimers 93 b) im zeitlichen Verlauf in einem dünnen PVB-Film mit einer Anregungswellenlänge von 488 nm. Die Integrationszeit pro Spektrum beträgt 10 s.

einer Änderung der Bandenform. Dabei können Formen von Emissionsbanden angenommen werden, welche der der Modellverbindung in Lösung ähneln, bis hin zu breiten unstrukturierten Banden (Abbildung 78c). Daneben treten auch Spektren auf, die drei oder vier Maxima besitzen (Abbildung 78b). Diese unterschiedlichen Bandenformen können bei einem einzigen Molekül in seinem zeitlichen Verlauf auftreten.

Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit dem Modell, welches für das optische Verhalten in Lösung aufgestellt wurde. Dabei wurde festgestellt, daß die Verteilung der Chromophore auf der Oberfläche des Dendrimers abstandsmäßig nicht homogen ist, sondern diese entweder eng benachbart angeordnet sind oder sogar im Grundzustand schon miteinander wechselwirken.

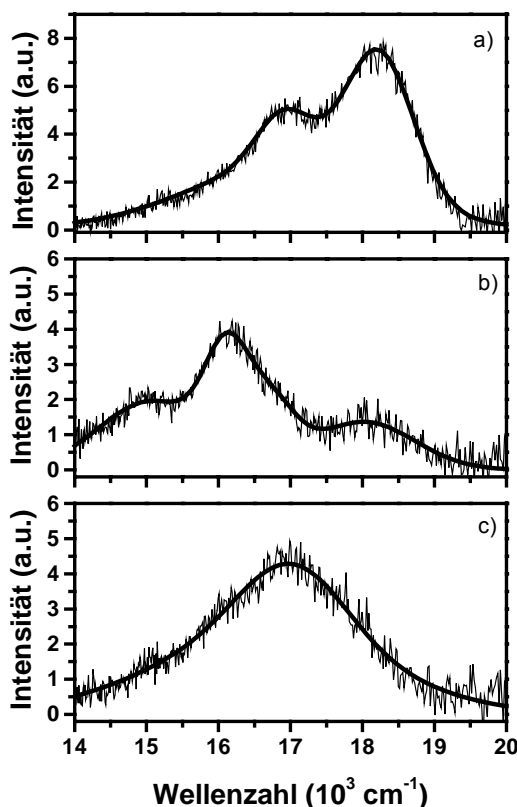


Abbildung 78: Verschiedene Bandenformen des G2-Dendrimers 93; a) Spektrum mit Feinstruktur, welches dem der Modellverbindung 97 in Lösung gleicht ($\lambda_{\max} = 18200 \text{ cm}^{-1}$) und einem isolierten Chromophor zugeschrieben wird; b) Spektrum mit einer Struktur, welche in Lösung nicht beobachtet wird; c) Breite, ins Rote hin verschobene, unstrukturierte Emissionsbande ($\lambda_{\max} = 16900 \text{ cm}^{-1}$), welche untereinander wechselwirkenden Chromophoren zugeschrieben wird.

Bei den Spektren mit einer Feinstruktur handelt es sich um die Emission von isolierten Chromophoren, wohingegen die unstrukturierten Spektren der dimerähnlichen Emission zugeordnet werden. Die Emission solcher Dimere ist bathochrom verschoben. Dies wird auch an den Diagrammen in Abbildung 79 deutlich, wenn man die Verteilung der Emissionsmaxima vergleicht. Die Verteilung für das G2-Dendrimere **93** (Anregung bei 488 nm, 500 Spektren) ist wesentlich breiter als die Verteilung der Modellverbindung **97** (Anregung bei 488 nm, 250 Spektren) und ist bei niedrigen Wellenzahlen am stärksten ausgeprägt (schraffierte Balken).

Der Übergang von einem strukturierten zu einem unstrukturierten Spektrum kann dadurch erklärt werden, daß abhängig von der Orientierung und Polarisation des Anregungslichts fast alle Chromophore zur Absorption von Photonen beitragen, die Emission jedoch

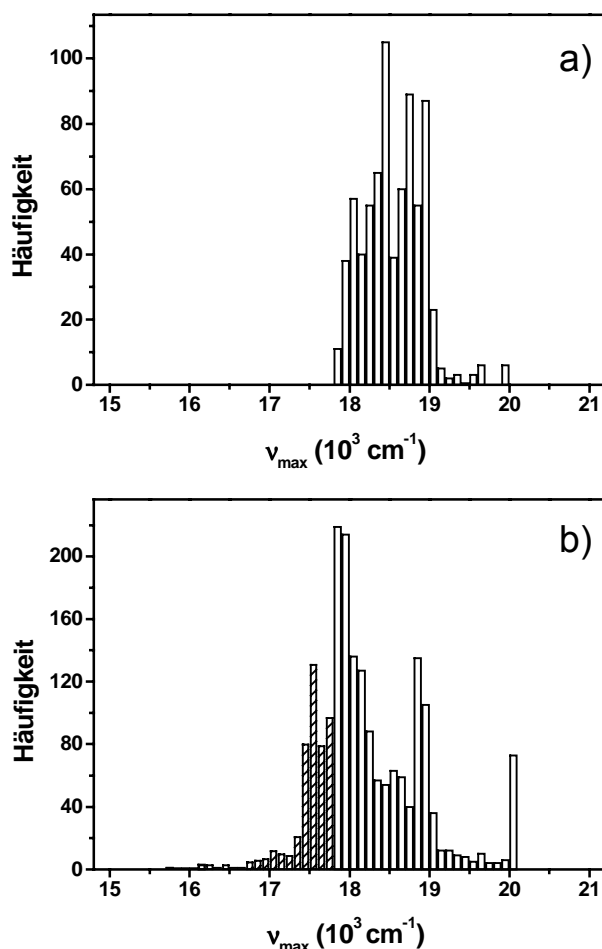


Abbildung 79: Verteilung der λ_{\max} -Werte von Spektren der Modellverbindung 97 a) und des G2-Dendrimers 93 b) (Anregung bei 488 nm mit 350 W/cm^2). Die Verteilungen setzen sich aus 753 bzw. 1961 gemessenen Spektren zusammen.

aufgrund von Energietransfer nur von dem energetisch niedrigst liegenden Chromophor ausgeht. Wenn dieser Chromophor ausgebleicht wird oder aufgrund einer lokalen Änderung innerhalb der Umgebung des Dendrimers ein anderer Chromophor zum energetisch niedrigsten wird, so geht die Fluoreszenz von dem neuen energetisch am niedrigsten liegenden Chromophor aus, was schon anhand der Zeitspuren gezeigt wurde. Die Tatsache, daß Spektren mit drei oder vier vibronischen Banden auftreten (Abbildung 78b), zeigt deshalb, daß während der Aufnahmezeit von einem Spektrum (10 s) zwei unterschiedliche Chromophore mit zwei verschiedenen Energiemaxima zum Spektrum beitragen können. Daraus folgt, daß der Verlust der Feinstruktur auch aufgrund von

spektralen Sprüngen zwischen energetisch wenig unterschiedlichen Chromophoren hervorgerufen werden kann.

Diese Annahme wird noch durch die Aufnahme von Spektren mit der Anregungswellenlänge von 543 nm unterstützt. Bei dieser Wellenlänge ist das Auftreten der Dimer-Emission wahrscheinlicher, was anhand von Balkendiagrammen bestätigt wurde, aber an dieser Stelle nicht ausführlicher diskutiert wird.[246]

Zusätzlich zu den Emissionsspektren der Einzelmoleküle der Modellverbindung **97** und des Dendrimers **93** wurden auch deren Fluoreszenzabklingzeiten bei Anregungswellenlängen von 488 und 543 nm bestimmt. Die Verteilung der Fluoreszenzlebensdauern ist in Abbildung 80 dargestellt. Für die Modellverbindung **97** wurden 38 Moleküle analysiert, wobei 66 Zerfallszeiten gemessen wurden. Im Fall des G2-Dendrimers **93** wurden 41 Moleküle beobachtet, woraus sich 261 Abklingzeiten ergaben.

Alle Abklingkurven der Modellverbindung **97** konnten mit einer monoexponentiellen Funktion gut angenähert werden. Die so erhaltenen Abklingzeiten weisen eine Gaußverteilung auf, deren Maximum bei 4.4 ns liegt. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit der in Lösung bestimmten Fluoreszenzabklingzeit von 4.0 ns.

Die Fluoreszenzabklingzeiten für das G2-Dendrimere **93** weisen eine deutlich breitere Verteilung auf, bei welcher auch längere Abklingzeiten detektiert werden. Um diese Verteilung anzunähern, sind mindestens drei Gaußkurven nötig, woraus sich die Fluoreszenzabklingzeiten von 5.5 und 9.5 ns ergeben, und zudem erhält man einen Wert von 7 ns mit einem geringeren Beitrag. Die Abklingzeiten von 5.5 und 9.5 ns können den in Lösung gemessenen Werten von 4 und 8 ns zugeschrieben werden. Die Unterschiede zwischen den Lösungsexperimenten und den mittels SMS bestimmten Werten könnten Veränderungen in der konformellen Dynamik in Lösung und im Festkörper widerspiegeln. Bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm weisen 40 % der Moleküle eine Komponente mit der längeren Zerfallszeit auf. Durch Licht der Anregungswellenlänge von 543 nm wird dieser Anteil sogar noch auf 60 % gesteigert. Bei der Anregung mit Licht der Wellenlänge von 488 nm treten die langen Abklingzeiten ausschließlich direkt nach der Bestrahlung der Probe auf. Zeitspuren die nur aus der langen Komponente bestehen, werden nur mit der langwelligen Anregung erhalten.

Aus den Messungen in Lösung weiß man, daß der Beitrag der langen Komponente zu größeren Wellenlängen hin steigt. Deshalb wird die lange Abklingzeit den Chromophoren

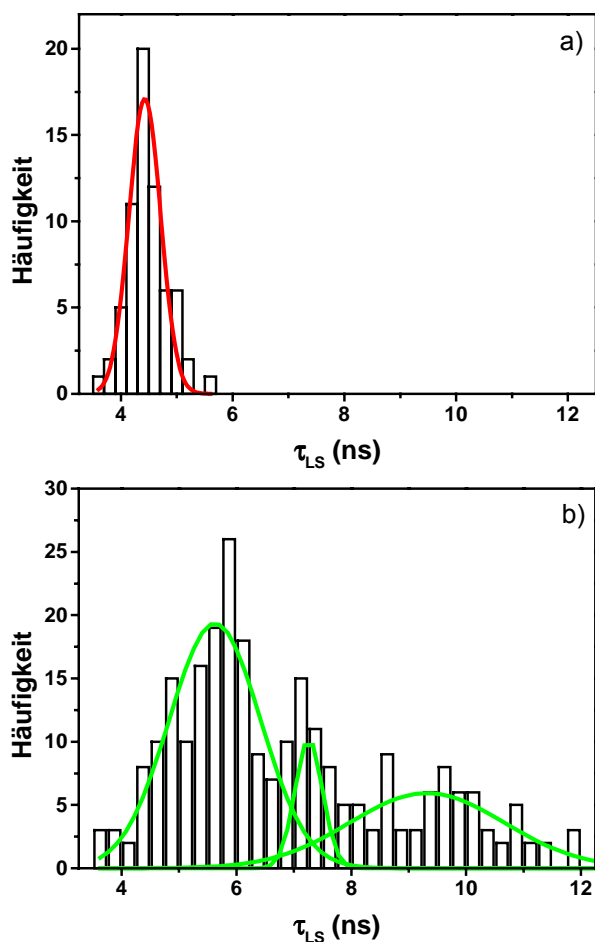


Abbildung 80: Verteilung der Abklingzeiten von 38 Molekülen der Modellverbindung 97 a) und 41 Molekülen des G2-Dendrimers 93 b) (Anregung bei 543 nm). Die Verteilung der Modellverbindung 97 kann mit einer engen Gaußkurve angenähert werden, woraus sich eine Abklingzeit von 4.4 ns ergibt. Die Verteilung des G2-Dendrimers 93 ist breiter und benötigt eine Annäherung mit drei Gaußkurven. Die zugehörigen Abklingzeiten belaufen sich auf 5.5, 7.0 und 9.5 ns.

zugeordnet, welche dimerähnliche Wechselwirkung aufweisen. Das verstärkte Auftreten von langen Abklingzeiten bei Anregung mit Licht der Wellenlänge von 543 nm wird der Tatsache zugeschrieben, daß hierbei dimerähnlich wechselwirkende Chromophore direkt aus dem Grundzustand angeregt werden. Die mittlere Abklingzeit von 7 ns läßt sich so erklären, daß während der Aufnahme des Zerfalls Emission sowohl eines isolierten Chromophors als auch von miteinander wechselwirkenden Fluorophoren auftritt. Die sehr schnelle Komponente, welche in Lösung auftritt, kann mit dem hier verwendeten Versuchsaufbau gerätetechnisch bedingt nicht mehr nachgewiesen werden.

Die Zuordnung der Abklingzeiten zu den einzelnen emittierenden Spezies von Chromophoren im Dendrimer wird zusätzlich noch durch eine Meßtechnik bestätigt, welche die Aufnahme von Spektren und die Bestimmung der Abklingzeiten kombiniert.[246]

In diesem Abschnitt wurden die SMS-Messungen, welche am G2-Dendrimer **93** durchgeführt wurden, beschrieben und mit dem photophysikalischen Einzelmolekül-Verhalten der Modellverbindung **97** verglichen. Dabei wurden Zeitspuren aufgenommen, welche den Verlauf der Fluoreszenzintensität gegen die Zeit wiedergeben. Desweiteren wurden solche Zeitspuren auch im Bezug auf die Änderung der Polarisierung im Verlauf der Zeit beschrieben. Es war außerdem möglich, Spektren der beiden Moleküle aufzunehmen sowie deren Abklingzeiten zu bestimmen. Dabei wurde festgestellt, daß es zur Delokalisation der Anregungsenergie im Dendrimer und zu Emission von miteinander wechselwirkenden Chromophoren kommt. Die Messungen geben Hinweise darauf, daß diese Wechselwirkungen zwischen dimerähnlich vorliegenden Chromophoren schon im Grundzustand auftreten. Die langen Abklingzeiten von 9 ns können eindeutig diesen dimerähnlich wechselwirkenden Chromophoren zugeschrieben werden. Die SMS stellt ein interessantes wachsendes Forschungsgebiet dar, doch die Resultate, welche über das multichromophore Dendrimer-System erhalten wurden, etablieren diese Technik als ein wichtiges Hilfsmittel in der Gesamtheit der spektroskopischen Methoden.

Eines der wichtigsten Resultate der SMS-Messungen besteht darin, daß kooperative oder kollektive Effekte in diesem Dendrimer nachgewiesen wurden. Solche Effekte treten auch in anderen stark gekoppelten Systemen, wie z.B. J-Aggregaten, Lichtsammelkomplexen von Bakterien und konjugierten Polymeren auf. Diese Effekte resultieren aus Energietransfer und Excitonenkopplung. Das Auftreten von kollektiven An-Aus-Sprüngen aller acht, nicht in Konjugation stehender, nur schwach wechselwirkender Chromophore ist kaum zu erwarten. Ein Mechanismus, der ein solches Verhalten induzieren könnte, stellt der Singulett-Triplett-Energietransfer in multichromophoren Systemen dar. Alle in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnisse weisen auf eine strukturelle Inhomogenität der Verteilung der Chromophore auf der Dendrimeroberfläche auf dem Einzelmolekülniveau hin, woraus ein komplexes zeitliches Fluoreszenz-Verhalten resultiert, was teilweise durch das stufenweise Photobleichen des multichromophoren Systems beeinflusst wird.

3.2.8 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Funktionalisierung der Polyphenylendendrimere mit Perylenmonoimidchromophoren in der Peripherie beschrieben. Die Syntheseroute zur Funktionalisierung der Polyphenylendendrimere über eine polymeranaloge Umsetzung am Dendrimer führte zu einer statistischen Farbstoffverteilung. Durch die

Funktionalisierung über die Route der funktionalisierten Cyclopentadienone hingegen war es möglich, eine genau definierte Anzahl von Chromophoren auf der Oberfläche der formpersistenten Polyphenylendendrimere zu plazieren. Für diese Syntheseroute wurde das Cyclopentadienon **82** mit einem Perylenmonoimidchromophor in einer fünfstufigen Synthese in guten Ausbeuten dargestellt. Mittels dieses funktionalen Terminierungsreagenzes wurden zwei Dendrimere der ersten Generation **90** und **91** mit jeweils vier Chromophoren hergestellt. Diese beiden Dendrimere unterscheiden sich durch die Wahl der Kernbausteine, welche eine unterschiedliche Geometrie und Flexibilität aufweisen. Außerdem wurde das Dendrimer der zweiten Generation **93** mit acht Perylenmonoimiden und das G3-Dendrimer **95** mit 16 Chromophoren aufgebaut.

Die Identität und Reinheit der dargestellten multichromophoren Systeme wurde zweifelsfrei mittels der NMR-Spektroskopie und der Massenspektrometrie bewiesen. Zusätzlich zu diesen Charakterisierungsmethoden wurde auch noch eine direkte Visualisierungstechnik, nämlich die Kraftfeldmikroskopie, angewendet. Mit Hilfe dieser Methode konnte die Größe des G2-Dendrimers **93** mit acht Chromophoren bestimmt werden.

Um einen Eindruck von der dreidimensionalen Gestalt der multichromophoren Dendrimere zu bekommen, wurden auch Molekülsimulationen mit Hilfe von Moleküldynamik- und Molekülmechanik-Rechnungen durchgeführt.

Besonders intensiv wurden in diesem Kapitel die photophysikalischen Eigenschaften der multichromophoren Dendrimere untersucht und mit einer unichromophoren Modellverbindung verglichen. Neben Absorptions- und Emissionsmessungen wurden insbesondere noch zeitaufgelöste optische Spektroskopiemethoden auf diese Systeme angewendet. Dazu zählen zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen, zeitaufgelöste Polarisationsmessungen, transiente Absorptions- und transiente Absorptionpolarisationsmessungen und sogenannte „Fluorescence-Upconversion“-Messungen. Basierend auf der Vielzahl der Informationen, welche diese Messungen ergaben, konnte ein photophysikalisches Modell des G2-Dendrimers **93** entwickelt werden. Zudem konnte aus diesen optischen Messungen der Interchromophorenabstand, sowie der Gesamtdurchmesser des Dendrimers bestimmt werden.

Es wurden jedoch nicht nur optische Messungen im Ensemble, sondern auch an Einzelmolekülen durchgeführt. So wurde der zeitliche Verlauf der Fluoreszenzintensität und der Polarisation an einem Einzelmolekül mit acht Chromophoren, dem G2-Dendrimer **93**, gemessen. Außerdem konnten von dieser Verbindung Spektren sowie Abklingzeiten von Einzelmolekülen bestimmt und mit der unichromophoren Modellverbindung verglichen werden. Die SMS-Messungen haben gezeigt, daß es sich bei den in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen um das erste multichromophore Dendrimer handelt, welches

sich für die SMS eignet. Anhand der SMS-Ergebnisse wurde das photophysikalische Modell, welches ausschließlich aus den in Lösung bestimmten Meßwerten basierte, bestätigt. Doch traten bei den SMS-Messungen auch Effekte auf, welche aufgrund der Mittelwertbildung bei den Messungen in Lösung nicht beobachtet wurden. Daraus resultierte ein besserer Einblick in das komplexe Verhalten von multichromophoren Systemen, wie multichromophoren Polymersystemen und natürlich vorkommenden Lichtsammlerkomplexen. Für die SMS, als spektroskopische Technik an sich, konnte anhand der durchgeführten Messungen gezeigt werden, daß diese ein bedeutende Ergänzung zu den etablierten optischen Methoden darstellt.

3.3 Polyphenylendendrone mit einem Perylenmonoimidchromophor als Kern

Bei der optischen Charakterisierung der Polyphenylendendrimere mit Chromophoren in der Peripherie wurde für das G2-Dendrimmer **93** mit Biphenylkern und acht Perylenmonoimiden ein biexponentieller Abfall der Polarisation in Lösung beobachtet. Dies wird auf zwei Rotationsbewegungen der Chromophore zurückgeführt, die in diesem multichromophoren System auftreten. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um die Rotation eines einzelnen Fluorophors bzw. eines einzelnen Dendrons mit Chromophor und um eine Rotationsbewegung des gesamten Dendrimermoleküls. Um dies genauer untersuchen zu können, soll ein Dendrimmer synthetisiert werden, welches nur einen Chromophor trägt und etwa dieselbe Größe aufweist wie das G2-Dendrimmer **93**. Die Anheftung von nur einem Farbstoff hat den Zweck, intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren für den biexponentiellen Polarisationsabfall auszuschließen. Weiterhin wurde bei den Perylendiimid-Dendrimeren **61** - **63** festgestellt, daß durch die Inkorporierung des Farbstoffs in das Zentrum die Aggregation im Festkörper schon von der ersten Generation an verhindert wird. Dabei wird der Chromophor von vier Dendronen umgeben, was sich auch vorteilhaft für die Anwendung solcher Materialien in LED-Bauelementen auswirkte. Deshalb soll in diesem Kapitel weiterhin untersucht werden, ob für die Unterdrückung von Aggregationseffekten wirklich vier Dendrone nötig sind.

Aufgrund des Aufbauprinzips von Dendrimeren mit einer Multiplikation der Oberflächenfunktionen bei der Synthese ist es sehr aufwendig, diese Makromoleküle mit nur genau einer Oberflächenfunktion zu erzeugen. Eine ideale Verbindung für oben genannte Depolarisationsexperimente würde das G2-Polyphenylendendrimmer der zweiten Generation aufbauend auf dem Biphenylkern **5** mit nur einem Farbstoff darzustellen. Zum Aufbau einer solchen Struktur sind prinzipiell zwei Synthesewege denkbar.

Die erste Syntheseroute basiert auf dem Einsatz eines Gemischs aus unfunktionalisiertem Tetracyclon **9** und dem einfach perylenmonoimidfunktionalisierten Tetraphenylcyclopentadienon **82**, welches in der *Diels-Alder*-Reaktion mit dem octaethinylfunktionalisierten G1-Dendrimmer **92** zu einer statistischen Verteilung Perylenmonoimidfunktionalisierter G2-Dendrimere führen sollte. Die Isolierung des gewünschten monofunktionalisierten Produkts müßte dann über eine chromatographische Trennung realisiert werden.

Bei der zweiten Syntheseroute, einer gezielten Darstellung des gewünschten Produktes, müßte analog dem konvergenten Ansatz des Tetraederkerns Verfahren werden (vgl. Einleitung). Diese Syntheseroute impliziert einerseits die Darstellung eines mit TiPS-Gruppen desymmetrisierten Biphenylkerns, andererseits den Aufbau eines mit einem Perylen funktionalisierten G2-Cyclopentadienondendron. Dann müßte ein konvergenter

Dendrimeraufbau mit dem unfunktionalisierten G2-Cyclopentadienondendron **11** und dem farbstofffunktionalisierten Cyclopentadienon **82** am asymmetrischen Biphenylkern erfolgen. Aus den Erfahrungen, die sich aus der Synthese der Dendrimere mit einer unterschiedlichen Anzahl von Perylenmonoimiden in der Peripherie ergeben, erscheint die chromatographische Trennung für Polyphenylendendrimere größer als Generation 1 aussichtslos, weshalb die erste Syntheseroute nicht realisiert wird. Auch die zweite Syntheseroute wird aufgrund des großen synthetischen Aufwands nicht verfolgt.

Da im vorangegangenen Kapitel gezeigt werden konnte, daß der Chromophor Perylenmonoimid leicht mit einer Acetylengruppe funktionalisierbar ist und sich ein divergenter Aufbau der Dendrimere wie in der Einleitung beschrieben einfach durchführen läßt, wird ein wesentlich effizienterer Syntheseweg beschritten, der die oben formulierten Forderungen auch erfüllt.

Dazu wird zuerst der Chromophor Perylenmonoimid mit einer Ethinylgruppe funktionalisiert, so daß dieser als Initiator-kern für den Dendrimeraufbau dient. Ausgehend von diesem Kern wird dann ein G2- und G3-Dendron über die divergente Polyphenylendendrimersynthese erzeugt. All dies soll im Folgenden detailliert beschrieben werden.

3.3.1 Synthese des Perylenmonoimidkerns

Für die Synthese des monofunktionalisierten Kerns, welche in Abbildung 81 dargestellt ist, geht man vom 9-Bromperylenmonoimid **42** aus. Dieses wird in einer *Hagihara*-Reaktion [144] mit Trimethylsilylacetylen umgesetzt. Dabei wird als Lösungsmittel das bewährte Gemisch aus THF und Piperidin und als Katalysatorsystem Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) und Kupfer(I)iodid verwendet. Für jede Bromfunktion werden 2 mol% Palladium(0) und 1 mol% Kupfersalz zugegeben. Die Reaktionstemperatur beträgt 80 °C, und die Reaktionszeit wird auf zwölf Stunden bemessen. Nach saurer Aufarbeitung und säulenchromatographischer Trennung gewinnt man das Produkt in 71 % Ausbeute.

Charakteristisch erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum neu die Protonen der TMS-Gruppe als Singulett bei $\delta = 0.32$ ppm. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt drei neue Resonanzen bei $\delta = 104.15$ und 102.65 ppm sowie bei $\delta = 0.38$ ppm. Die beiden ersten Signale repräsentieren die beiden Acetylenkohlenstoffe, wohingegen das letztgenannte Signal durch den Kohlenstoff am Silicium erzeugt wird.

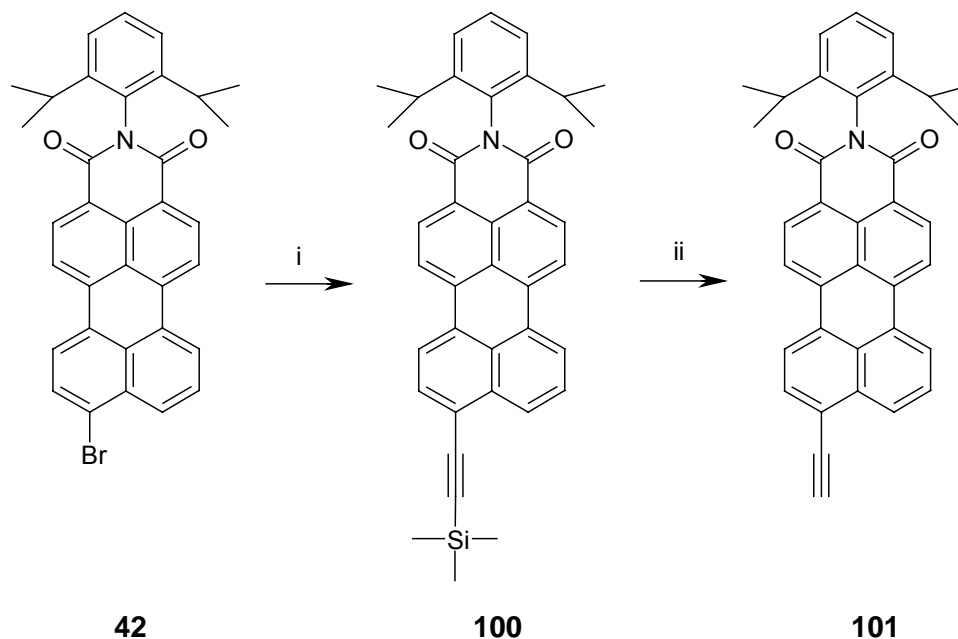


Abbildung 81: Synthese des Kernbausteins 101; i: Pd[PPh₃]₄, CuI, THF/Piperidin, 80 °C; ii: Bu₄NF, THF, RT.

Die Abspaltung der TMS-Gruppe im nächsten Reaktionsschritt erfolgt durch Tetrabutylammoniumfluorid. Dabei setzt man TMS-Acetylen-Perylenmonoimid **100** und das Abspaltungsreagenz Tetrabutylammoniumfluorid in gleichen Mengen in THF ein. Nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten und säulenchromatographischer Reinigung erhält man das Produkt **101** in einer Ausbeute von 74 %. Damit steht das terminale Perylenacetylderivat **101** zur Verfügung, was zum Aufbau von Polyphenylendrimern benutzt werden kann.

Die Struktur des Kernbausteins kann anhand des ¹H-NMR-Spektrums dokumentiert werden, welches im Gegensatz zum Vorläufer **100** das acetylenische Proton bei $\delta = 3.67$ ppm mit einer Signalintensität von eins aufweist.

3.3.2 Synthese des G2-Dendrons

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Funktionalisierung von Perylenmonoimid mit einer terminalen Acetylenfunktion beschrieben, so daß ein Dendronaufbau ausgehend

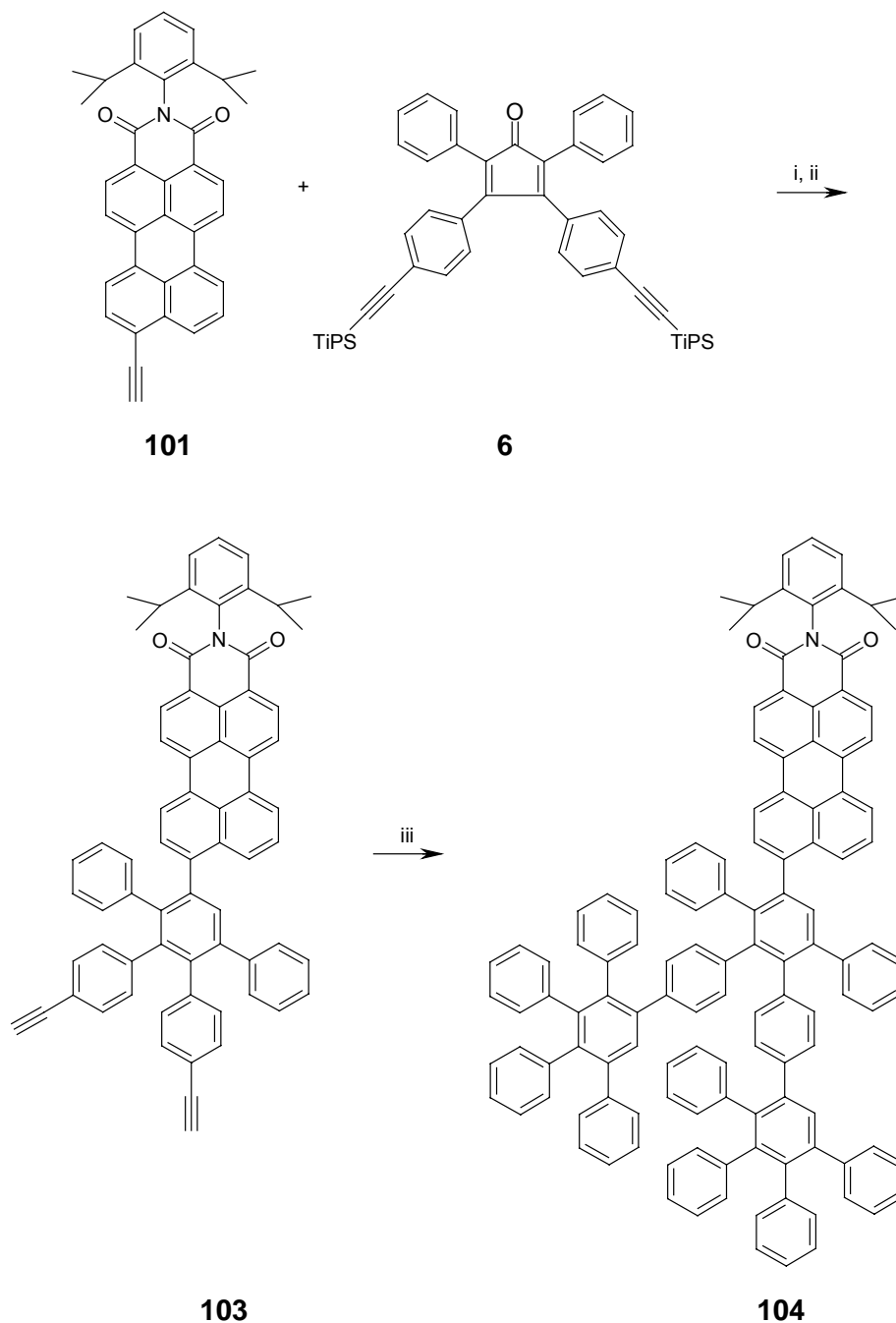


Abbildung 82: Synthese des G2-Dendrons 104 mit einem Perylenmonoimid-Chromophor; i: o-Xylol, 140 °C; ii: Bu₄NF, THF, RT; iii: Tetraphenylcyclopentadienon 9, o-Xylol, 140 °C.

von dieser Verbindung möglich sein sollte. Auf die Darstellung des G1-Dendrons basierend auf diesem Kern 101 und unfunktionalisiertem Tetracyclon 9 wird verzichtet, da diese Verbindung der Modelverbindung 97, welche im vorangegangenen Kapitel bereits

beschrieben wurde, sehr ähnelt. Deshalb wird direkt zur Synthese des G2-Dendrons übergegangen, welche in Abbildung 82 verdeutlicht wird.

Dazu wird der Kern **101** mit dem A₂B-Baustein **6** in einer *Diels-Alder*-Reaktion umgesetzt, so daß das zweifach TiPS-Acetylen-funktionalisierte G1-Dendron **102** entsteht. Dabei wird mit einem 1.4-fachen Überschuß an TiPS-Cp **6** bei 140 °C in *o*-Xylol gearbeitet. Nach 14 Stunden Reaktionszeit und säulenchromatographischer Trennung wird das Produkt **102** in einer Ausbeute von 81 % erhalten.

Im nächsten Reaktionsschritt werden die zwei TiPS-Gruppen des geschützten G1-Dendrons **102** abgespalten. Dazu verwendet man pro TiPS-Gruppe zwei Äquivalente Tetrabutylammoniumfluorid. Die Reaktion wird in THF bei Raumtemperatur durchgeführt und liefert das bisethinylfunktionalisierte G1-Polyphenylendron **103** nach Säulenchromatographie an Kieselgel in 70 % Ausbeute.

Für die Darstellung des G2-Polyphenylendendrons **104** wird das Tetracyclon **9** als Terminierungsreagenz angewendet. Dieses wird dabei im 1.5-fachen Überschuß pro Acetylenfunktion eingesetzt. Als Lösungsmittel für die *Diels-Alder*-Reaktion dient wiederum siedendes *o*-Xylol. Nach 36 Stunden Reaktionszeit wird das Reaktionsmedium bis auf einen kleinen Rest eingeeengt und das G2-Dendron **104** in Methanol ausgefällt. Dabei kann auf eine säulenchromatographische Trennung des Produktes **104** verzichtet werden, da nicht umgesetztes Tetraphenylcyclopentadienon im Fällungsmittel verbleibt. Durch das Entfallen der chromatographischen Trennung des G2-Dendrons **104** erhöht sich die Ausbeute auf 95 %. Bei der Chromatographie von Polyphenylendendrimeren mit Farbstoffen kommt es manchmal zur Absorption eines Teils der zu reinigenden Verbindung auf dem Kieselgel, was sich in Form eines „Startflecks“ bemerkbar macht. Damit wurde ein Dendron dargestellt, welches zwar noch nicht der Größe des G2-Dendrimers **93** mit acht Perylenmonoimiden entspricht, aber trotzdem schon 15 Benzolringe aufweist.

3.3.3 Synthese des G3-Dendrons

Für die Synthese des G3-Dendrons geht man vom diethynylfunktionalisierten G1-Dendron **103** aus. Dieses wird aber nicht wie bei der Synthese des G2-Dendrons mit einem

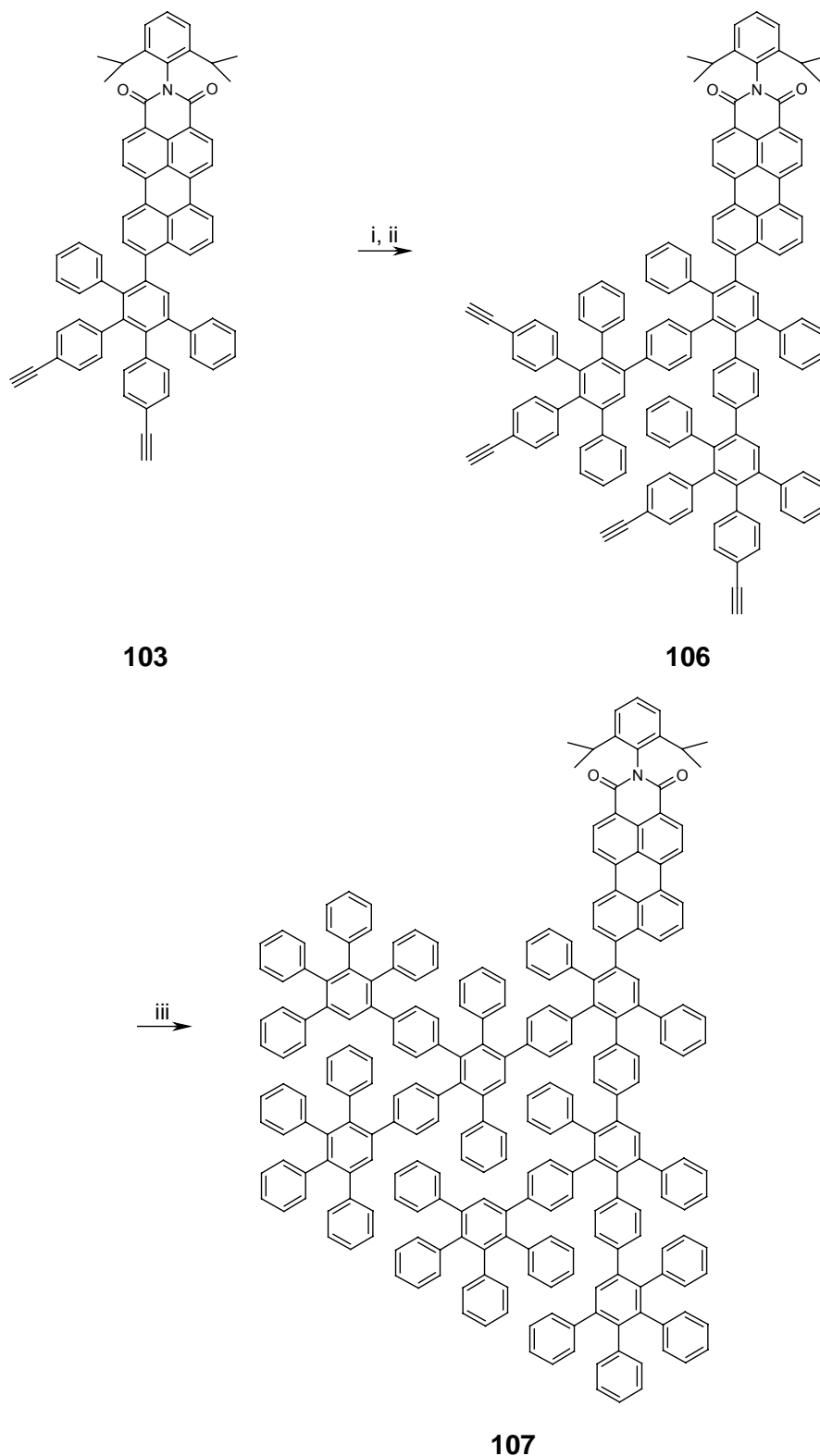


Abbildung 83: Synthese des G3-Dendrons **107** mit einem Perylenmonoimidchromophor; i: TiPS-Cp **6**, *o*-Xylol, 140 °C; ii: Bu₄NF, THF, RT; iii: Tetraphenylcyclopentadienon **9**, Diphenylether, 195 °C.

Terminierungsreagenz, in Form des Tetraphenylcyclopentadienons **9** umgesetzt, sondern es wird erneut der A₂B-Verzweigungsbaustein **6** verwendet. Dazu setzt man drei Äquivalente TiPS-Cp **6** gegenüber einem Äquivalent G1-Denron **103** ein. Die *Diels-Alder*-Reaktion findet wiederum in o-Xylol bei 140 °C statt. Nach dem Einengen des Reaktionsmediums, dem Ausfällen in Methanol und einer säulenchromatographischen Trennung wird das vierfach TiPS-Ethynyl-funktionalisierte G2-Dendron **105** in einer Ausbeute von 78 % erhalten. Dieser Syntheseschritt sowie die darauffolgenden Reaktionsschritte zum G3-Polyphenylendendron sind in Abbildung 83 dargestellt.

Die vier TiPS-Gruppen des G2-Dendrons **105** werden im anschließenden Reaktionsschritt entfernt. Hierzu arbeitet man wiederum in THF mit Tetrabutylammoniumfluorid, das in einem zweifachen Überschuß pro Ethynylfunktion eingesetzt wird. Nach säulenchromatographischer Reinigung erhält man das tetraethynylfunktionalisierte G2-Dendron **106** in 69 % Ausbeute.

Im letzten Reaktionsschritt wird dann dieses G2-Dendron **106** wiederum in einer [4+2]-Cycloaddition mit dem Terminierungsreagenz Tetraphenylcyclopentadienon **9** zum G3-Polyphenylendendron **107** umgesetzt. Dabei werden 2.5 Äquivalente Tetracyclon **9** je Acetylengruppe eingesetzt. Als Lösungsmittel verwendet man in diesem Fall Diphenylether, der auf 195 °C erhitzt wird. In siedendem o-Xylol konnte auch nach sehr langen Reaktionszeiten kein vollständiger Umsatz beobachtet werden, weshalb das Lösungsmittel mit höherem Siedepunkt benutzt wurde. So konnte das G3-Dendron **107** nach dreimaligem Ausfällen rein in einer Ausbeute von 88 % erhalten werden.

Das G3-Dendron **107** mit einem Perylenmonoimid als Kern weist 35 Benzolringe auf, wohingegen das G2-Polyphenylendendrimere **93** mit acht Perylenmonoimidchromophoren in der Peripherie aus 62 Phenyleinheiten besteht. So steht mit der Modellverbindung **97**, dem hexaphenylbenzolsubstituierten Perylenmonoimid sowie mit dem G2-Dendron **104** mit 15 Benzoleinheiten und dem G3-Dendron **107** mit 35 Phenylringen eine homologe Serie an Verbindungen zur Verfügung, an welcher sich die Fluoreszenz-Polarisations-Experimente ohne eventuell störende Chromophor-Chromophor-Wechselwirkungen durchführen lassen sollten. Außerdem kann an diesen Systemen gezeigt werden, ob wirklich eine vierfache Dendronisierung wie bei den Dendrimern mit Perylendiimidkern von Nöten ist, um die Aggregation im Festkörper zu verhindern.

3.3.4 Charakterisierung der Dendrone

Da es sich bei den Polyphenylendendronen G2 **104** und G3 **107** mit dem Perylenmonoimid als Kern im Gegensatz zu den Polyphenylendendrimern mit Perylenmonoimiden in der Peripherie um Makromoleküle mit einer geringeren

Molekülmasse handelt, die 4000 g/mol nicht überschreitet, werden diese Verbindungen sehr gut mittels der FD-Massenspektrometrie charakterisiert.

Daß es sich bei dem G2-Dendron **104** um eine monodisperse Verbindung handelt, wird

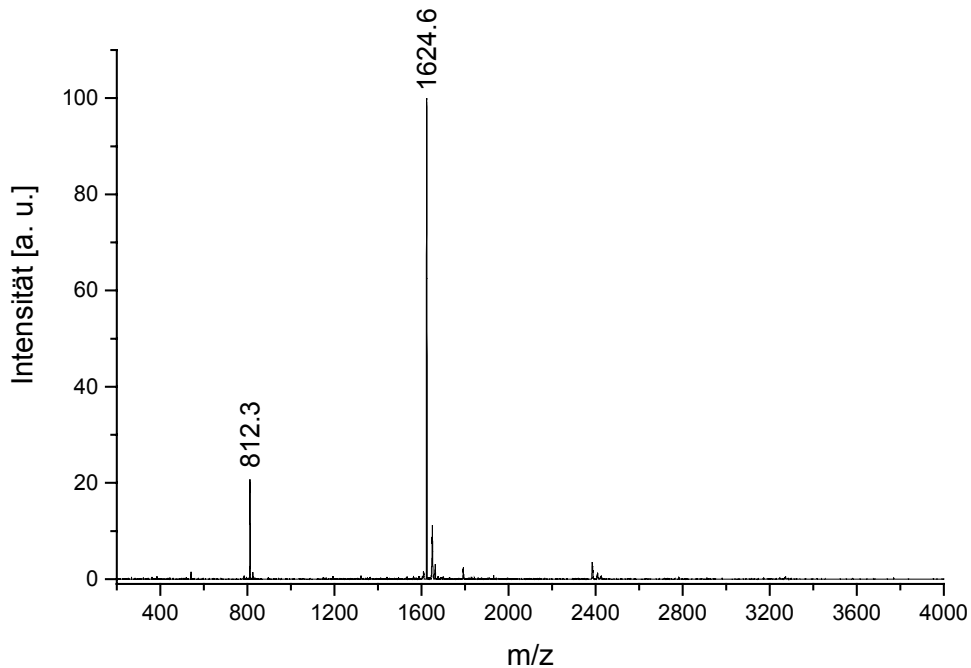


Abbildung 84: FD-Massenspektrum des G2-Dendrons 104.

aus dem Massenspektrum in Abbildung 84 deutlich. Dieses zeigt im wesentlichen zwei Moleküllionenpeaks mit einer Molekülmasse von 1624.6 und 812.3 g/mol. Für die molekulare Zusammensetzung $C_{124}H_{87}NO_2$ ergibt sich eine Molekülmasse von 1623.1 g/mol. Damit können die beiden Peaks im FD-Massenspektrum in Abbildung 84 dem einfach bzw. zweifach geladenen G2-Dendron **104** zugeordnet werden, welche in gutem Einklang mit dem berechneten Wert liegen.

Genauso kann anhand des FD-Massenspektrums des G3-Dendrons **107**, welches in Abbildung 85 gezeigt ist, dessen Reinheit dokumentiert werden, was zeigt, daß die *Diels-*

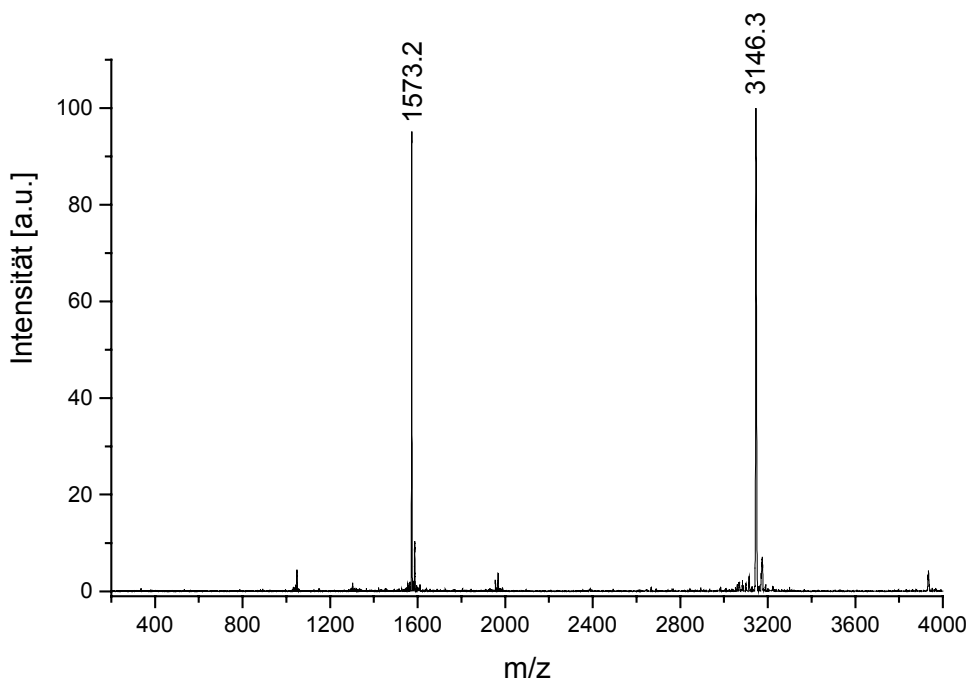


Abbildung 85: FD-Massenspektrum des G3-Dendrons 107.

Alder-Reaktion am tetraethinylfunktionalisierten Vorläufer **106** mit dem Terminierungsreagenz **9** viermal, d.h. vollständig, verlaufen ist. Auch im FD-Massenspektrum des G3-Dendron **107** sind der einfach und zweifach geladene Molekülionenpeak zu erkennen, die eine Masse von 3146.3 bzw. 1573.2 g/mol aufweisen. Die für $C_{244}H_{167}NO_2$ berechnete Molekülmasse beträgt 3145.0 g/mol, was sehr gut mit dem gemessenen Wert in Abbildung 85 übereinstimmt.

Im Folgenden soll noch auf die Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie eingegangen werden. Das 1H -NMR-Spektrum des G2-Dendrons **104** zeigt Abbildung 86. Auch anhand dieses Spektrums kann eindeutig die Reinheit der Substanz **104** belegt werden. Im Aromatenbereich des 1H -NMR-Spektrums treten separierte Signale des Perylengerüsts auf, andere Signale des Chromophors werden durch die Vielzahl der aromatischen Signale des Polyphenylengerüsts überlagert. So lassen sich die Perylenprotonen H-2 und H-5, welche mit f gekennzeichnet sind, den Dubletts bei $\delta = 8.48$ und 8.43 ppm zuordnen. Die Protonen der *bay*-Position H-1, H-6, H-7 und H-12, welche durch den Buchstaben c abgekürzt sind, treten als sich überlagernde Dubletts bei $\delta = 8.31$ und 8.30 ppm sowie bei $\delta = 8.21$ und 8.17 ppm in Erscheinung. Das in Abbildung 86

durch den Buchstaben e gekennzeichnete Dublett bei $\delta = 7.94$ ppm korrespondiert zum Proton der *peri*-Position, sprich H-10, des Perylengerüsts. Die anderen Protonen am Chromophor, welche durch den Buchstaben d repräsentiert werden, werden durch die Vielzahl der Signale des Dendrons, welche zwischen $\delta = 7.50$ und 6.51 ppm auftreten, überlagert. Im aliphatischen Bereich des Spektrums erkennt man ein Multipllett bei $\delta = 2.62$ ppm und ein Dublett bei $\delta = 1.07$ ppm, welche von den Protonen der beiden Isopropylgruppen hervorgerufen werden (vgl. Abbildung 86, a und b).

Abschließend soll zu diesem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch angemerkt werden, daß in der

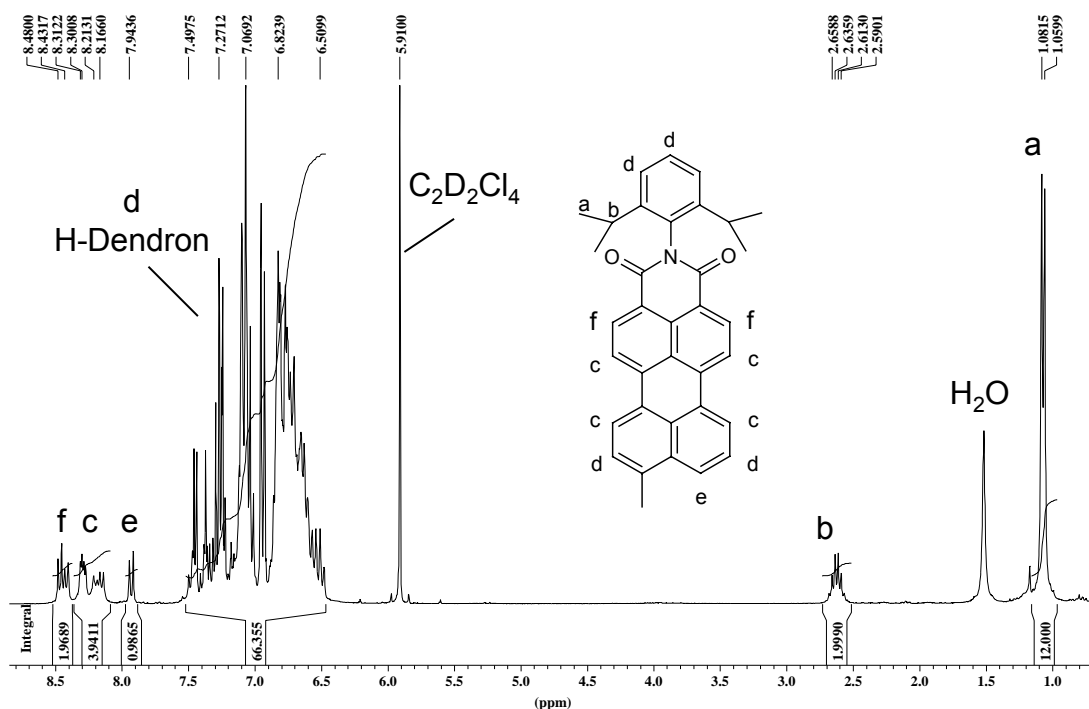


Abbildung 86: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des G2-Dendrons **104** (293 K, 300 MHz, Tetra-chlorethan).

Struktur des G2-Dendrons **104** eine größere Beweglichkeit bzw. Flexibilität vorhanden ist als im G2-Dendrimer **93** mit acht Perylenchromophoren in der Peripherie (vgl. Abbildung 63). Dies läßt sich daran erkennen, daß die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des multichromophoren G2-Dendrimers **93** im Gegensatz zu denen des G2-Dendrons **104** stark verbreitert sind und dies, obwohl das NMR-Spektrum des G2-Dendrimers **93** bei einer höheren Temperatur aufgenommen wurde.

Um den Einfluß des Dendrons und dessen Größenvariation auf den Chromophor untersuchen zu können, müssen das Absorptions- und Emissionsverhalten in Lösung und im Festkörper untersucht werden. Die Absorptions- und Emissionsspektren des G2- und G3-Dendrons in Chloroform sind in Abbildung 87 dargestellt. Diese zeigen, daß die Variation der Größe des Dendrons keinerlei Auswirkungen auf das Absorptions- und

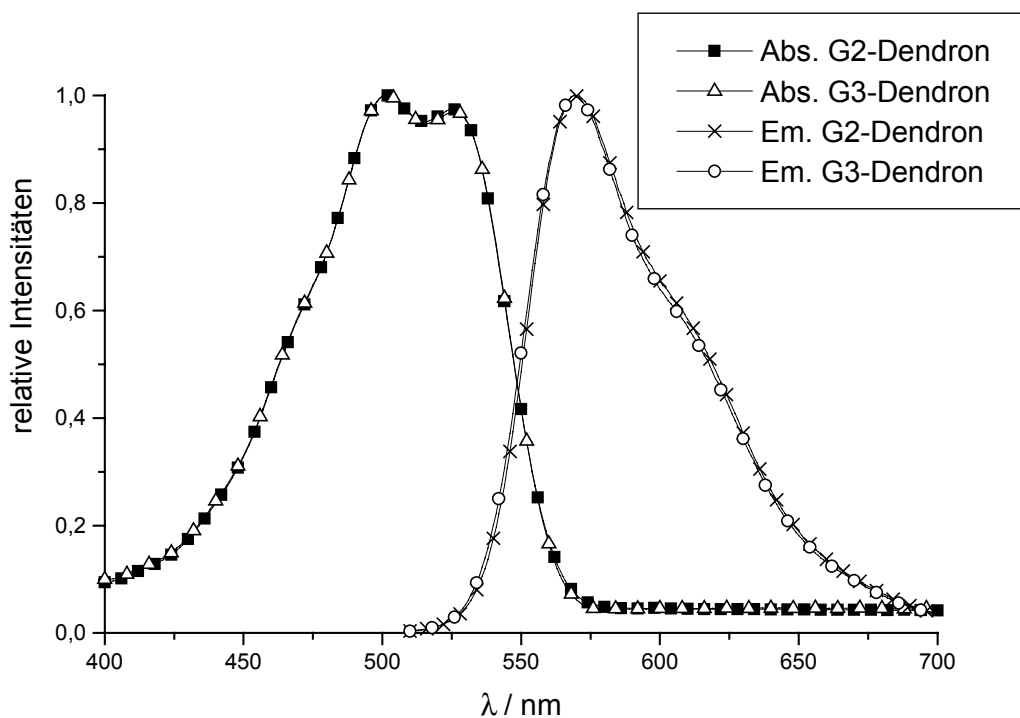


Abbildung 87: Absorptions- und Emissionsspektren des G2-Dendrons 104 und des G3-Dendrons 107 in Chloroform (Anregung: 500 nm).

Emissionsverhalten des Chromophors hat. Die Absorptionsspektren des G2-Dendrons **104** und des G3-Dendrons **107** zeigen zwei Maxima bei 502 und 526 nm. Auch die Emissionsspektren des G2- und G3-Dendrons sind fast deckungsgleich. Das Emissionsmaximum des G2-Dendrons **104** liegt bei 570 nm, das des G3-Dendrons **107** bei 569 nm. Zudem zeigen beide Emissionsspektren eine Schulter bei 600 nm.

Vergleicht man die Spektren von **104** und **107** in Lösung mit der Modellverbindung **97**, dem hexaphenylbenzolsubstituierten Perylenmonoimid, so erkennt man, daß die Absorptions- und Emissionsspektrum fast identisch mit denen der Dendrone sind. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, das die Absorptions- und Emissionseigenschaften des Perylenmonoimids in Lösung von der Größe der Dendrone nicht beeinflusst werden.

Da sich dies für die Absorptions- und Emissionsspektren im Festkörper ändert, werden in Abbildung 88 und Abbildung 89 zusätzlich zu den Spektren des G2-Dendrons **104** und des G3-Dendrons **107** noch die Spektren der Modellverbindung **97** gezeigt.

Die Filme der drei Verbindungen wurden mit Hilfe der „Spin-Coating“-Technik aus toluolischen Lösungen der Konzentration 3 mg/ml hergestellt. Die Absorptionsspektren der Modellverbindung **97**, des G2-Dendrons **104** und des G3-Dendrons **107** sind in Abbildung 88 dargestellt.

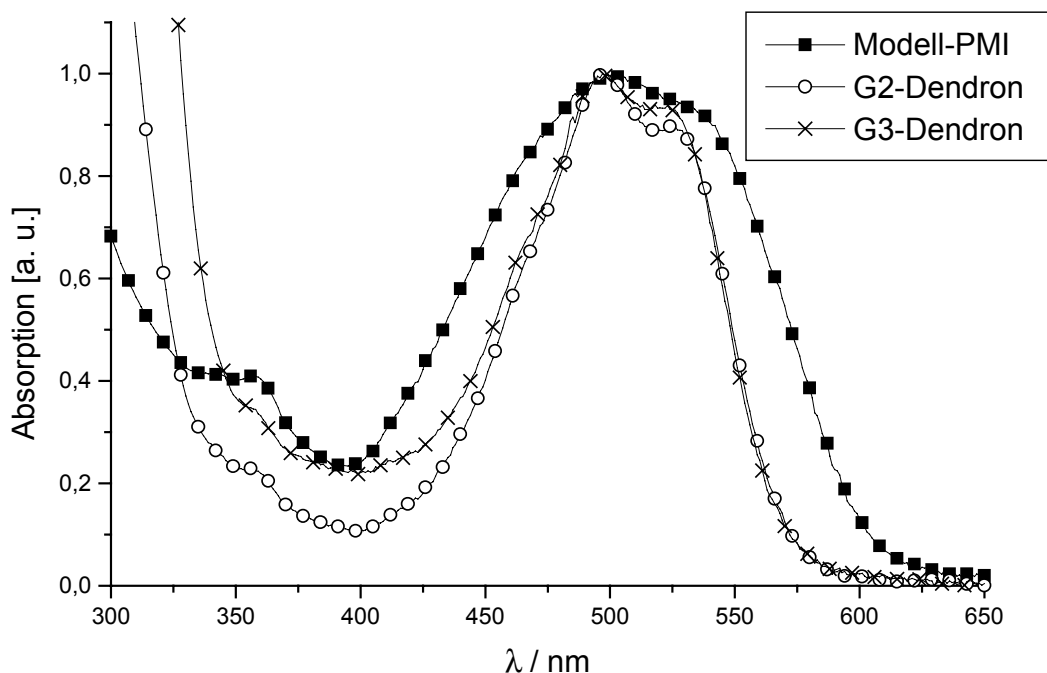


Abbildung 88: Absorptionsspektren der Modellverbindung 97, des G2-Dendrons 104 und des G3-Dendrons 107 im Film.

Dabei fällt zunächst auf, daß das Absorptionsspektrum der Modellverbindung **97** gegenüber den anderen beiden Spektren wesentlich verbreitert und unstrukturiert ist. Die Halbwertsbreite der Absorptionsbande mit einem Maxima bei 501 nm beträgt 140 nm. Im Gegensatz dazu weist das Spektrum des G2-Dendrons **104** nur eine Halbwertsbreite von 92 nm auf. Die beiden Absorptionsmaxima im Spektrum sind deutlich ausgeprägt und liegen bei 498 und 524 nm. Das Spektrum des G3-Dendrons **107** verhält sich zu dem des G2-Dendrons **104** sehr ähnlich und weist Maxima bei 497 und 523 nm bei einer Halbwertsbreite von 95 nm auf.

Auch bei dem Emissionsverhalten im Film beobachtet man merkliche Unterschiede zwischen der Modellverbindung **97** und den höheren Dendrongenerationen. Die Emissionsbande der Modellverbindung **97** weist ein Maximum bei 610 nm auf, wohingegen die Maxima des G2-Dendrons **104** bei 595 nm und des G3-Dendrons **107** bei 592 nm auftreten. Im Gegensatz zu den Absorptionsspektren tritt bei der Fluoreszenz eine Verbreiterung der Emissionsbande im Fall der Modellverbindung **97** nicht auf. Natürlich zeigen die Banden der Emission im Festkörper weniger Feinstruktur als in Lösung (vgl. Abbildung 87).

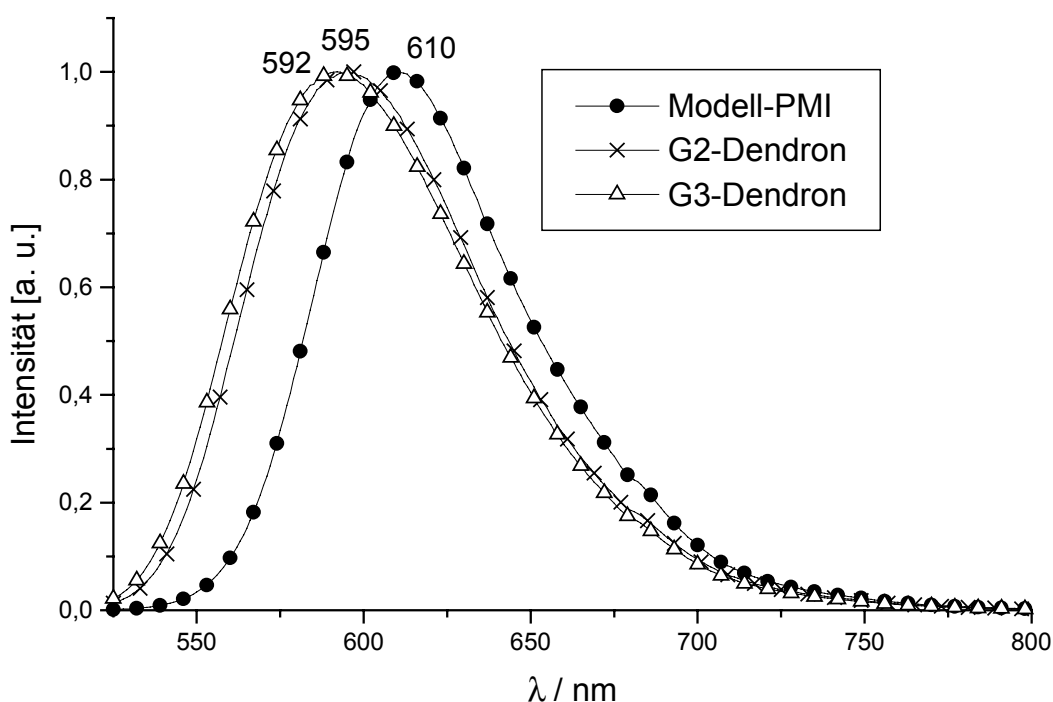


Abbildung 89: Absorptionsspektren der Modellverbindung 97, des G2-Dendrons 104 und des G3-Dendrons 107 im Film (Anregung 500 nm).

Aus den Absorptions- und Emissionsspektren im Festkörper kann man schließen, daß es im Fall der Modellverbindung **97** zur Aggregation kommt. Durch eine Erhöhung des Grades der Dendronisierung, wie es für das G2-Dendron **104** und das G3-Dendron **107** zutrifft, werden diese Aggregationseffekte weitgehend unterdrückt.

Deshalb stellen das G2-Dendron **104** und das G3-Dendron **107** auch potentielle Kandidaten für die Anwendung als aktive Schicht in LED's dar. Die in der Einleitung beschriebenen Fluoreszenzpolarisationsmessungen sind momentan Gegenstand von laufenden Untersuchungen in der Arbeitsgruppe von *Prof. De Schryver*, so daß an dieser Stelle darauf nicht eingegangen werden kann.

3.3.5 Visualisierung der Dendrone

Die Rechnungen wurden in Zusammenarbeit mit *T. Weil* mit Hilfe des Programmpakets Hyperchem 5.01 unter Verwendung des MM+-Kraftfeldes und des „Conjugate-Gradient“-Algorithmus durchgeführt. Die Ergebnisse beziehen sich auf die Gasphase, Lösungsmittelleffekte wurden hingegen nicht berücksichtigt.

Zuerst wurden die Dendrone separat optimiert und dann mit dem Perylenmonoimid verknüpft. Davor wurde noch das Perylenmonoimid semi-empirisch mit der PM3-Methode berechnet. Die energetisch niedrigste Form des G2- und G3-Dendrons entstehen durch Drehung um die neu gebildete Bindung. Gleichzeitig stellen diese auch ein globales Minimum dar und werden in Abbildung 90 gezeigt.

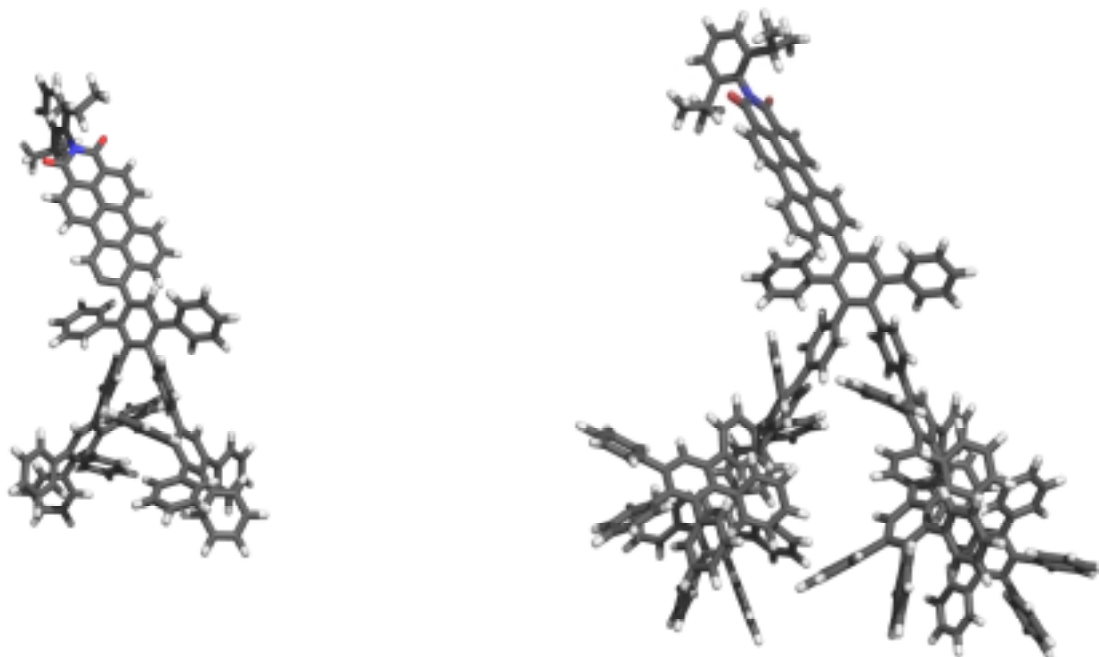


Abbildung 90: Simulation des G2-Dendrons 104 und des G3-Dendrons 107.

Aus der Simulation kann die Länge der beiden Dendrone bestimmt werden. Die Länge des G2-Dendrons **104** beträgt 3.2 nm, und die des G3-Dendrons **107** 4.1 nm.

3.3.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Darstellung eines einfach ethinylfunktionalisierten Perylenmonoimids **101** beschrieben, welches sich zum Aufbau eines Polyphenylendrons eignet. Ausgehend von diesem Chromophorkern **101** wurde durch die divergente Syntheseroute ein G2-Polyphenylendron **104** mit 15 Benzoleinheiten und

ein G3-Polyphenylendron **107** bestehend aus 35 Phenyleinheiten aufgebaut. Die Absorptions- und Emissionsmessungen zeigen, daß die Dendrone in Lösung keine merklichen Veränderungen im optischen Verhalten des Chromophors induzieren, jedoch verhindern diese im Festkörper die Aggregation. Dies zeigt, daß es nicht unbedingt notwendig ist, wie im Fall der Perylendiimid-Dendrimere beschrieben, einen Farbstoffkern mit vier Dendronen zu verknüpfen, um Aggregationseffekte zu vermeiden.

So stellen die in diesem Kapitel synthetisierten Verbindungen geeignete Kandidaten für Fluoreszenzpolarisationsmessungen und für optoelektronische Anwendungen dar.

3.4 Funktionalisierte Rylenfarbstoffe zur Dekoration von Nanopartikeln

In den vorangegangenen Kapiteln wurde ausführlich auf die Inkorporierung bzw. Dekoration von dendritischen Nanopartikeln mit Rylenfarbstoffen eingegangen. Mit Hilfe der formstabilen Polyphenylendrimere war es möglich, eine genaue Ortsdefinition der Chromophore zu erzielen und deren Anzahl präzise einzustellen. In diesem Kapitel steht die Synthese von funktionalisierten Rylenfarbstoffen im Mittelpunkt. Die Funktionalisierung der Farbstoffe hat den Zweck, eine kovalente oder koordinative Anbindung an andere Nanopartikel als Dendrimere zu ermöglichen. Wie in der Einleitung bereits beschrieben, lassen sich Nanopartikel mittels Emulsionspolymerisations- bzw. Miniemulsionspolymerisationstechniken herstellen. Aber auch anorganische Halbleiter-Nanopartikel, welche im Gegensatz zu den Latexpartikeln nicht nur als Trägermaterialien fungieren, sondern selbst noch einstellbare elektronische Eigenschaften besitzen, stehen für die Funktionalisierung mit Rylenfarbstoffen zur Verfügung.

Zuerst soll nun auf die Funktionalisierung von Rylenfarbstoffen und deren kovalente Anbindung auf die Oberfläche der Emulsionspolymerisate eingegangen werden. Danach wird die Darstellung polymerisierbarer Rylenfarbstoffe und deren Inkorporierung in Miniemulsionspolymerisate beschrieben. Am Ende des Kapitels wird noch die Darstellung eines neuen Perylenderivats und dessen koordinative Anbindung an Halbleiternanokristalle geschildert.

3.4.1 Funktionalisierte Rylenfarbstoffe und deren Anheftung an Emulsionspolymerisate

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, lassen sich mit Hilfe der Emulsionspolymerisation Latexpartikel erzeugen, welche auf der Oberfläche funktionelle Gruppen aufweisen und sich so als Trägermaterialien eignen. Diese funktionellen Gruppen sind Bestandteil von sogenannten Detergenzien oder „Seifen“. Man benötigt sie während der Emulsionspolymerisation, um Mizellen zu erzeugen, in welchen die Polymerisation stattfindet. Bei den Emulgatoren handelt es sich um amphiphile Moleküle, die gleichsam aus hydrophoben und hydrophilen Segmenten aufgebaut sind. Bei der Mizellenbildung richten sich die Detergenzien so aus, daß der hydrophobe Teil in das Monomertröpfchen hineinragt, wohingegen die polare Kopfgruppe nach außen, hinein in die wässrige Phase ausgerichtet ist. Typischerweise werden für die Emulsionspolymerisation niedermolekulare Emulgatoren wie z.B. Natriumdodecylsulfat benutzt. Diese Additive verbleiben im gewonnenen Polymer, was sich oft nachteilig auf die Produkteigenschaften in Bezug auf die filmbildenden Eigenschaften auswirkt. Die niedermolekularen Tenside weisen

auch nach der Filmbildung noch eine hohe Mobilität auf und können sich zu größeren Aggregaten zusammenlagern oder an die Grenzflächen diffundieren.

Um solche Probleme zu umgehen, besteht ein Ansatz, den Emulgator in eine makromolekulare und somit schlecht diffundierende Form zu bringen, darin, Detergenzien mit einer polymerisierbaren Gruppe zu verwenden. Auf diese Weise wird im Verlauf der Polymerisation der Emulgator kovalent an die Latexpartikel gebunden.[247-249]

Dieser Ansatz soll auch hier gewählt werden, da eine möglichst ortsdefinierte migrationsstabile Gruppe zur Anheftung wünschenswert ist. Als polymerisierbarer Emulgator wird ein Isophtalsäurederivat verwendet. Das bedeutet, daß es sich bei den funktionellen Gruppen auf der Oberfläche um Carboxylgruppen handelt. Die Rylenfarbstoffe müssen also so funktionalisiert werden, daß eine einfache kovalente Anbindung an diese Gruppen möglich ist.

Um die multichromophoren Systeme auf Basis der Emulsionspolymerisate als Träger mit den im vorangegangenen Kapitel beschriebenen multichromophoren Farbstoffdendrimeren direkt vergleichen zu können, soll als Farbstoff auch das Perylenmonoimid benutzt werden. Dafür genügt es jedoch nicht, nur das Perylenmonoimid mit einer funktionellen Gruppe zu versehen, die eine Anknüpfung an die Carboxylfunktion der Latexpartikel ermöglicht, sondern der Farbstoff muß zusätzlich noch die gleiche Funktionalität am Rylengerüst aufweisen. Bei den Farbstoffdendrimeren ist der Chromophor Perylenmonoimid durch einen Phenylring substituiert, was, wie bei der optischen Charakterisierung in Kapitel 3.2.6 beschrieben, zwar nur einen geringen, aber dennoch erkennbaren Einfluß auf das optische Verhalten ausübt. Daraus ergibt sich die zweite Anforderung, die bei der Funktionalisierung beachtet werden muß, nämlich daß gleichzeitig mit der geeigneten Funktionalisierung ein Phenylring in die 9-Position des Perylenmonoimids eingeführt werden muß.

So sollten multichromophore Systeme entstehen, die sich zwar in der Größe, der Chromophordichte und der Ortsdefiniertheit der Farbstoffe unterscheiden, aber den selben Chromophor mit nahezu identischen optischen Eigenschaften aufweisen.

Dies ist vor allem vor dem Hintergrund der SMS von Bedeutung, da neben den multichromophoren Dendrimeren welche eine hohe Chromophordichte auf einer Größenskala von wenigen Nanometern aufweisen und die als ein Quantensystem in Erscheinung treten, mit den Emulsionspolymerisaten Größendimensionen von zehn bis hundert Nanometern zugänglich sind und die Chromophordichte variabler einstellbar ist.

Es wurden bereits an Latexpartikeln der Größe von 100 bis 500 nm, welche mit einem Coumarinderivat dotiert waren, einzelmolekülspektroskopische Messungen durchgeführt. Neben dem Vergleich von Mikroskopietechniken lag bei diesen Untersuchungen ein Hauptaugenmerk darauf, den Übergang zwischen Einzelmolekül und Ensembleverhalten

zu untersuchen. Einzelmoleküle zeigen oft abrupte Sprünge der Fluoreszenzintensität, was in die Literatur mit dem Begriff An-Aus-Verhalten oder „Blinken“ von Einzelmolekülen eingegangen ist. Beobachtet man hingegen die Fluoreszenzintensität von Vielmolekülsystemen, so fällt die Fluoreszenz exponentiell mit der Bestrahlungsdauer aufgrund von photochemischer Zersetzung ab. Für die oben beschriebenen Latexpartikel erhielt man ausschließlich einen exponentiellen Abfall der Fluoreszenzintensität, was bedeutet, daß sich diese farbstoffmarkierten Partikel wie ein Vielmolekülsystem verhalten.[197] Dazu sei noch angemerkt, daß es sich bei dem Perylenmonoimid um einen wesentlich stabileren und damit für die SMS sehr viel besser geeigneten Farbstoff handelt als die in dieser Arbeit verwendeten Coumarinderivate.

Die Funktionalisierung der Emulsionspolymerisate sollte jedoch nicht nur auf den einen Farbstoff Perylenmonoimid beschränkt sein, sondern es sollte auch ein weiterer Farbstoff zur Anheftung zur Verfügung stehen, der sich in den optischen Eigenschaften von denen des Perylenmonoimids unterscheidet und zudem auch für die SMS geeignet ist. Die Absorptions- und Emissionseigenschaften dieses Farbstoffs sollten so beschaffen sein, daß zwar die Absorptionsbande von der Emissionsbande des Perylenmonoimids überlagert wird, aber die Emission sich nicht mit der des Perylenimids überschneidet. Dies hat den Zweck, Energietransfer zwischen mit unterschiedlichen Farbstoffen markierten Partikeln zu beobachten. Die Annäherung der Partikel soll im konfokalen Fluoreszenzmikroskop mit Hilfe einer optischen Pinzette durchgeführt werden.[250]

Deshalb wird im Folgenden neben der Funktionalisierung des Perylenmonoimids auch auf die Funktionalisierung eines Terrylderivats zur Anbindung an Latexpartikel eingegangen.

3.4.1.1 *Synthese der funktionalisierten Rylene Farbstoffe*

In der Dissertation von *P. Schlichting* wurde unter anderem detailliert auf die Funktionalisierung von Perylenderivaten, im Speziellen auch auf das Perylenmonoimid eingegangen. Die funktionellen Gruppen wurden dabei so eingeführt, daß bromierte Perylenderivate mit terminalen Acetylenen, welche in der ω -Position eine funktionelle Gruppe tragen, in einer *Hagihara*-Reaktion umgesetzt werden. Bei den funktionellen Gruppen handelt es sich um Alkyl-, Alkohol-, Ester- und Amingruppen.[251] Von diesen wäre die Alkohol- und die Aminfunktion geeignet, die Anbindung an die Emulsionspolymerisate zu realisieren.

Gegen diese Funktionalisierungsrouten jedoch spricht zum einen, daß so eine Dreifachbindung direkt am Perylenchromophor erzeugt wird, was sich durch deren Reaktivität unter dem Einfluß von Licht negativ auf die Stabilität auswirken könnte. Zudem läßt sich die Hydrierung der Dreifachbindung im Falle des Perylenmonoimids nur in sehr

verdünnten Lösungen durchführen. Außerdem wird über diesen Weg der Funktionalisierung die zweite Forderung für die Einführung der funktionellen Gruppe, nämlich die Substitution durch einen Phenylring am Perylenchromophor, nicht erfüllt.

Aus diesem Grund wird zur Funktionalisierung nicht die *Hagihara*-Reaktion, sondern die *Suzuki*-Reaktion gewählt. Die *Suzuki*-Reaktion wurde schon erfolgreich bei der Synthese des perylenmonoimidfunktionalisierten Cyclopentadienons **82** eingesetzt. Dabei wurde ein Phenylring direkt am Perylenmonoimid in der 9-Position erzeugt. Auch von *U. Rohr* wurde die *Suzuki*-Reaktion benutzt, um funktionalisierte Perylenmonoimid-Derivate darzustellen. Dabei wurde auch ein mit einer Aminophenylgruppe in der 9-Stellung substituiertes Perylenmonoimid synthetisiert, welches für photophysikalische Untersuchungen in ein Triblockcopolymer eingebunden wurde.[123]

Da dieses Perylenmonoimiderivat alle oben formulierten Kriterien, nämlich die Anbindungsmöglichkeit an Carboxylfunktionen sowie die direkte Substitution eines Phenylrings am Perylenkörper, befriedigt, wurde diese Verbindung analog zu der von *U. Rohr* erarbeiteten Vorschrift hergestellt.[123]

Für die Synthese des 3-Aminophenylperylenmonoimids **113** geht man von dem bereits

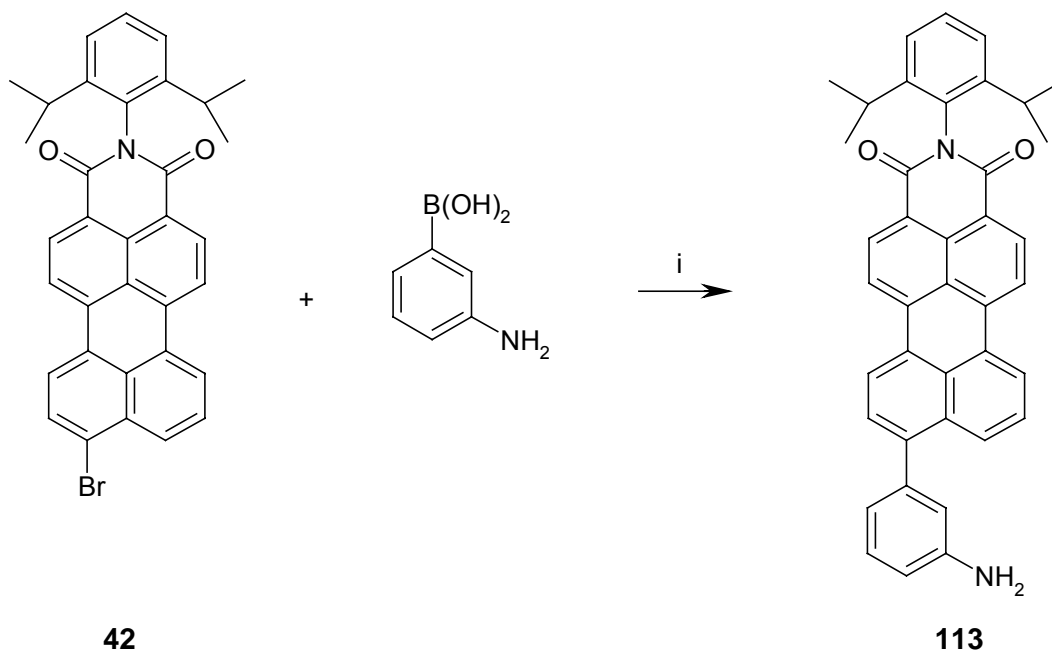


Abbildung 91: Darstellung des aminophenylsubstituierten Perylenmonoimids **113, i: Pd[PPh₃]₄, 2 M K₂CO₃, Toluol, 100 °C.**

mehrfach beschriebenen 9-Bromperylenmonoimid **42** aus. Dieses wird im Sinne einer *Suzuki*-Kupplung mit der kommerziell erhältlichen 3-Aminophenylboronsäure umgesetzt. Dabei verwendet man als Katalysator Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) und als Base Kaliumcarbonat. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 91 verdeutlicht.

Für die Synthese des längerwellig absorbierenden und emittierenden Chromophors wird das Benzoylterrylenimid **45** (BTI) ausgewählt, auf das bereits kurz in der Einleitung eingegangen wurde. Das Benzoylterrylenimid **45** stellt bezüglich der Anforderungen an den Energietransfer und der Stabilität für die SMS den geeigneten Chromophor dar. Die Synthese des Chromophors wurde von *F. Holtrup* entwickelt und wurde bereits publiziert, weshalb hier darauf nicht näher eingegangen wird.[105, 107]

Im Gegensatz zum Perylenmonoimid stand im Falle des Benzoylterrylenimids jedoch nicht das Bromderivat zur Verfügung. Deshalb soll im Folgenden erst die Einführung des Bromsubstituenten in den Terrylenkörper beschrieben werden und dann auf die Kupplung der Aminophenylboronsäure eingegangen werden.

Für die Bromierung von Perylenmonoimid **98** verwendet man elementares Brom im zehnfachen Überschuß, wobei Chlorbenzol als Lösungsmittel eingesetzt wird und man bei einer Temperatur von 50 °C arbeitet. Die Anwendung dieser Reaktionsbedingungen führen jedoch zu einer Mehrfachbromierung des Benzoylterrylenimids **45**.

Führt man hingegen die Bromierung von BTI **45** bei Raumtemperatur mittels elementarem Brom durch, welches nur in vierfachem Überschuß eingesetzt wird, so wird das gewünschte Produkt **114** erhalten. Als Lösungsmittel dient Tetrachlorethan oder Chloroform, welches aufgrund seiner geringeren Toxizität und seines niedrigeren Siedepunkts bevorzugt wird. Die Reaktionsgleichung ist in Abbildung 92 dargestellt.

Die Reaktion wird beim Auftreten einer signifikanten Zweifachbromierung abgebrochen. Die Detektion des Reaktionsverlaufs erfolgt über Dünnschichtchromatographie, besser jedoch über FD-Massenspektrometrie. Durch Verlängerung der Reaktionszeit kann selektiv auch eine Zweifachbromierung erzielt werden, was in diesem Fall jedoch nicht gewünscht wird.

Die bromierten Produkte unterscheiden sich vom unsubstituierten BTI **45** durch eine erhöhte Löslichkeit, welche die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel sehr erleichtert. Das unsubstituierte BTI **45** wird durch das Kieselgel absorbiert und bleibt auf der Säule liegen, so daß die Dibromverbindung bequem von der Monobromverbindung abgetrennt werden kann. Nach der Säulenchromatographie wird das Produkt **114** in einer Ausbeute von 71% erhalten.

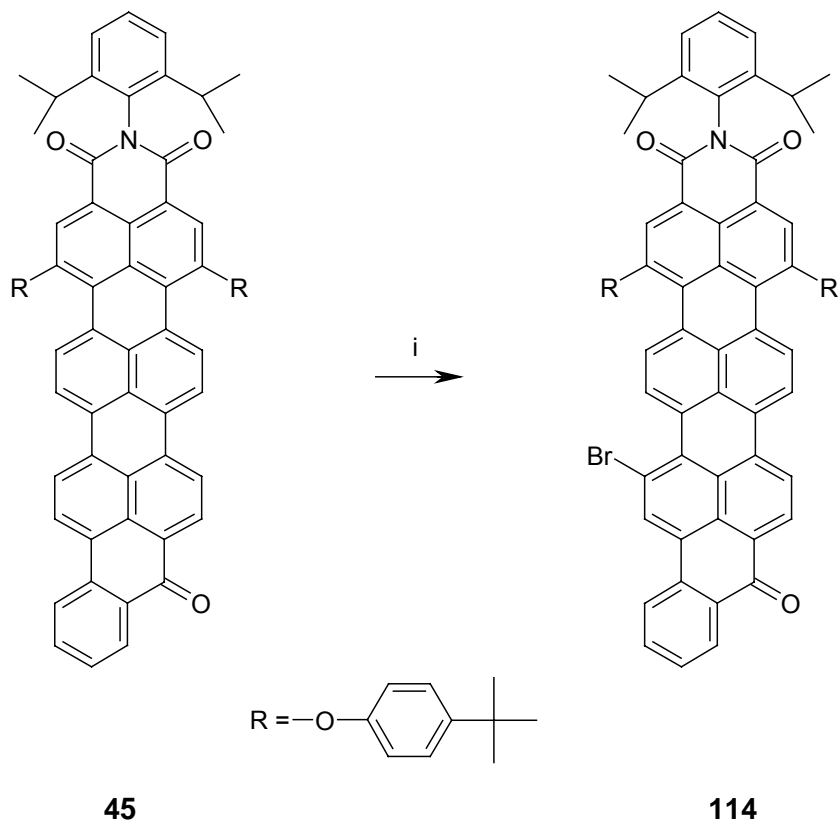


Abbildung 92: Bromierung von Benzoylterrylenimid 114; i: Br₂, Chloroform, RT.

Die Signale der Protonen im ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 93) können durch die zusätzliche Aufnahme eines H,H korrelierten Experiments (Abbildung 94) zugeordnet werden. Damit kann auch die Stellung des Bromsubstituenten am Benzoylterrylengerüst prinzipiell bestimmt werden, wobei die genaue Position wegen der Spiegelebene im Terrylenkörper zwei Möglichkeiten der Interpretation zulässt.

Im Einklang mit der Struktur **114** müssen 3 AB, ein ABCD-System und drei Singulets gefunden werden, weiterhin treten noch ein AB₂-System der Phenylgruppe und zwei A'B''-Systeme der Phenoxysubstituenten auf.

Anhand der Kreuzsignale können das Multiplett, welches durch Überlagerung dreier Signale zustande kommt (Integration), bei $\delta = 8.02$ ppm und das Dublett bei $\delta = 7.87$ ppm den Protonen H-11 und H-14 und die beiden Multipletts bei $\delta = 7.38$ und 7.23 ppm den Protonen H-12 und H-13 zugeordnet werden, welche somit das ABCD-System darstellen. Die Identifikation des ABCD-Systems kann deshalb erfolgen, da die beiden Tripletts der Protonen H-12 und H-13 im H,H-COSY-Experiment die einzigen Signale darstellen, welche jeweils zwei Kopplungspartner aufweisen. Die vier Dubletts bei $\delta = 7.53$, 7.47 , 7.28 und 7.14 ppm können den zwei A'B''-Systemen der Protonen der Diphenoxysubstituenten zugeordnet werden.

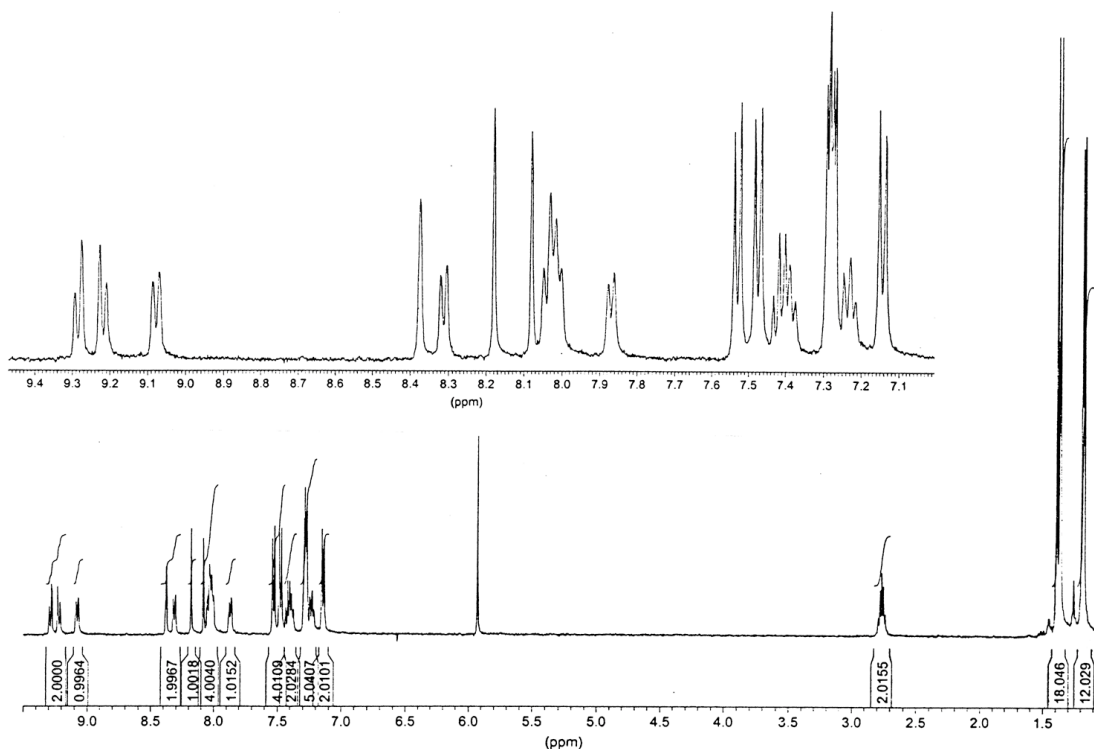


Abbildung 93: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Brom-BTI 114 (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K).

Das A_2B -System des Phenylrings zeichnet sich durch ein Dublett bei $\delta = 7.27$ ppm, welches den A_2 -Teil darstellt und mit einem Dublett der Diphenoxysubstituenten überlagert, und einem Triplett bei $\delta = 7.40$ ppm aus, welches mit einem Signal des ABCD-Systems überlagert und dem B-Teil des A_2B -Systems zugeordnet werden kann.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Brombenzoylterrylenimids **114** kommt es gegenüber dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des unsubstituierten BTI **45** (nicht abgebildet) zur Tieffeldverschiebung zweier Signale durch die Einführung des Bromsubstituenten. Eine große Verschiebung von $\Delta = 1.5$ ppm zu tiefem Feld erfährt das Signal des Protons H-17 oder H-8, welches dem Proton H-18 oder H-7 benachbart ist, was durch das Kopplungsmuster des zweidimensionalen Experiments verdeutlicht wird. Eine zweite Tieffeldverschiebung von $\Delta = 2.2$ ppm wird für das Singulett beobachtet, welches dem Proton H-15 oder H-10 zugeordnet wird. Dieser Befund läßt sich nur dadurch erklären, daß die Bromsubstitution in die 16 oder 9 Position stattgefunden hat.

So lassen sich nun die restlichen Signale am eigentlichen Terrylenkörper zuordnen. Die beiden Singulets bei $\delta = 8.18$ und 8.08 ppm entsprechen den Protonen H-2 und H-5, den sog. Perimeterprotonen der früheren Peryleneinheit. Zusätzlich wird diese Zuordnung bestätigt durch den Vergleich mit dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Diphenoxybromperylenimid, einem bei der Synthese auftretendem Vorläufermolekül.

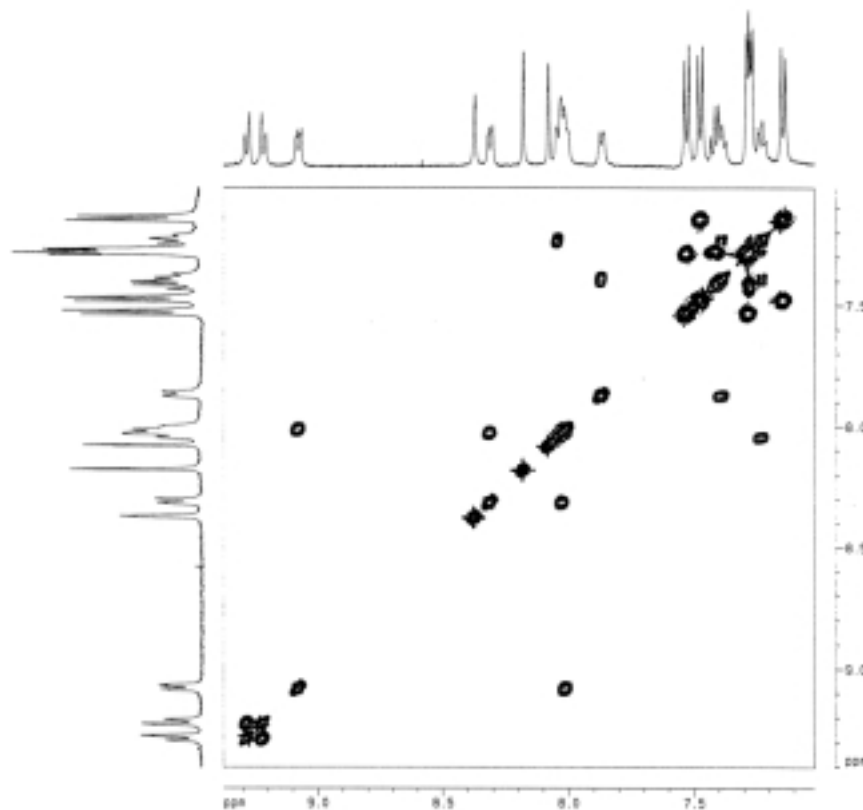
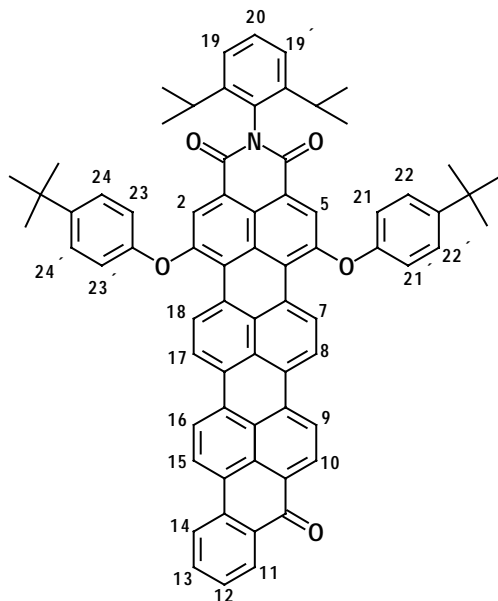


Abbildung 94: H,H-Cosy-NMR-Spektrum von Brom-BTI 114 (500 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 353 K).

Das Singulett bei $\delta = 8.38$ ppm muß demnach, bei Bromsubstitution in die 16 Position,

das Signal den Protons H-15 bzw. bei Substitution des Broms in die 9-Stellung, das Signal des Protons H-10 darstellen.



Bei Bromsubstitution in die 16 (9)-Position stellen die Dubletts bei $\delta = 9.28$ und 9.21 ppm das AB-System der Protonen H-17 (8) und H-18 (7) dar. Hierbei zeigt das Proton in Nachbarschaft zum Phenoxy-sauerstoff H-18 (H-7) eine geringe Tieffeldverschiebung, während das Nachbarproton H-17 (H-8) durch den Bromsubstituent eine deutliche Verschiebung zu tiefem Feld erfährt.

Folgende Tabelle gibt abschließend noch einmal eine Übersicht über die Zuordnung der aromatischen Signale von **114**:

Tabelle 10: Signale im ¹H-NMR-Spektrum von Brom-BTI 114.

Br-Sub. in 9-Pos. Proton	Br-Sub. in 16-Pos. Proton	Aufspaltung	$\delta =$	Integral
2/5	2/5	s	8.18	1H
2/5	2/5	s	8.08	1H
10	15	s	8.38	1H
7/8	18/17	d	9.28	1H
7/8	18/17	d	9.21	1H
18	7	d	9.08	1H
17	8	m	8.02	3H
16/15	9/10	d	8.31	1H
16/15	9/10	m	8.02	3H
14/11	14/11	m	8.02	3H
14/11	14/11	d	7.87	1H
13/12	14/12	m	7.38	2H
13/12	13/12	m	7.23	1H
19	19	d	2.27	2H
20	20	m	7.38	2H
21/23	21/23	d	7.53	2H
21/23	21/23	d	7.47	2H
22/24	22/24	d	7.28	2H
22/24	22/24	d	7.14	2H

Im Aliphatenbereich absorbieren die Protonen der Isopropylgruppen als Heptett bei $\delta = 2.77$ ppm und als Dublett bei $\delta = 1.18$ ppm. Die Protonen der *tert.*Butylgruppen treten jeweils als Singulets bei $\delta = 1.40$ und 1.37 ppm in Erscheinung.

Zusammenfassend kann man sagen, daß bei der Bromierung kein Produktgemisch verschiedener Brom-BTI-Isomere entstanden ist, sondern eine definierte Monobromverbindung. Den genauen Substitutionsort des Broms, die 9 oder 16 Position, liefert erst die Durchführung von NOE-Experimenten, welche nicht geglückt sind. In den folgenden Formelbildern werden aus praktischen Gründen nur noch in 16-Position substituierte Derivate des BTI angenommen, obwohl der letzte Strukturbeweis noch fehlt.

Die Kupplung von 3-Aminophenylboronsäure wird unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt, wie es bereits für Bromperylenmonoimid beschrieben wurde. Für die *Suzuki*-Kupplung von Brom-BTI **114** mit der Aminophenylboronsäure arbeitet man im Zweiphasensystem Toluol/Wasser. Als Base wird Kaliumcarbonat eingesetzt. Die Reaktion wird unter Inertgasbedingungen und unter Lichtausschluß durchgeführt, da Sauerstoff und Licht den Katalysator Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) zersetzen. Die Reaktionsgleichung wird in Abbildung 95 verdeutlicht.

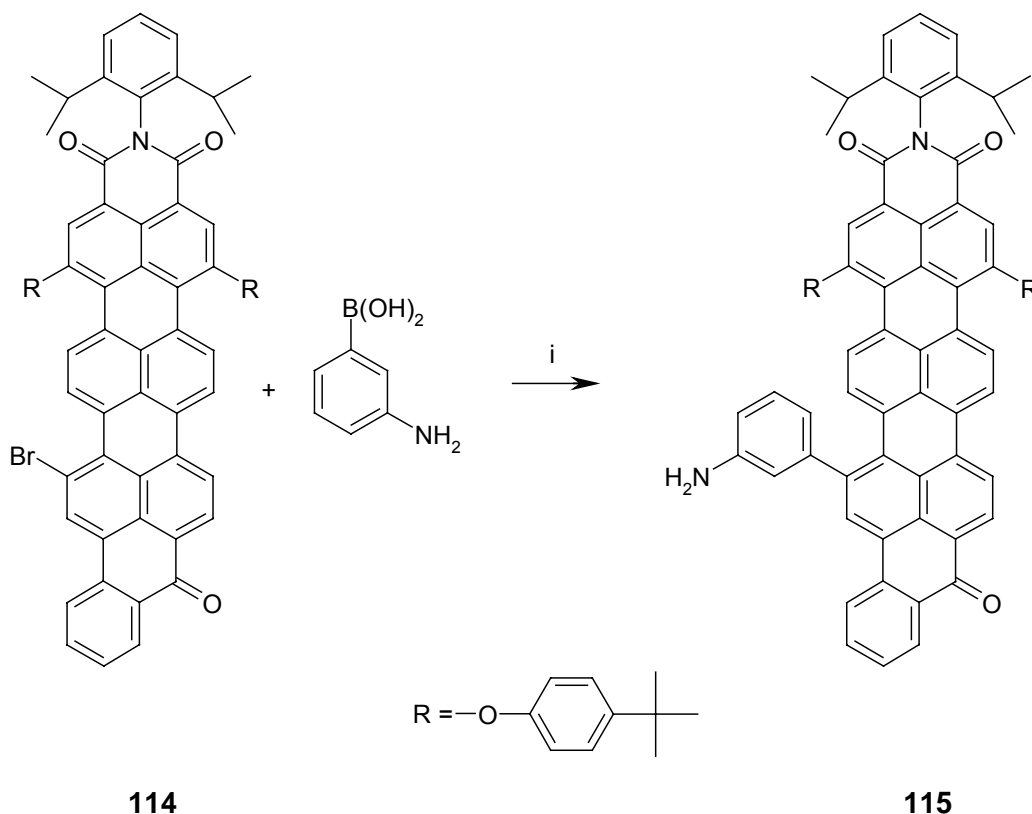


Abbildung 95: Synthese von Aminophenyl-BTI 115; i: Pd[PPh₃]₄, 2 M-K₂CO₃, Toluol, 100 °C.

Die Isolierung des gewünschten Produkts gestaltet sich relativ einfach durch Säulenchromatographie an Kieselgel, da bei der Reaktion nur ein Nebenprodukt anfällt. Als Nebenreaktion tritt Entbromierung auf, wobei das BTI **45** entsteht, welches so zurückgewonnen werden kann. Das Produkt Aminophenyl-BTI **115** wird in einer Ausbeute von 72% erhalten.

Strukturbeweisend im ¹H-NMR-Spektrum von Aminophenyl-BTI **115** ist das Integrationsverhältnis der aromatischen und aliphatischen Signale. Aufgrund der Komplexität der aromatischen Signale im ¹H-NMR-Spektrum kann keine genaue Zuordnung mehr getroffen werden. Außerdem können aus dem Spektrum keine weiteren Informationen bezüglich der Substitution in 16- oder 9-Position erhalten werden. Einen weiteren Beweis dafür, daß die Kupplung erfolgreich verlaufen ist, gibt das FD-

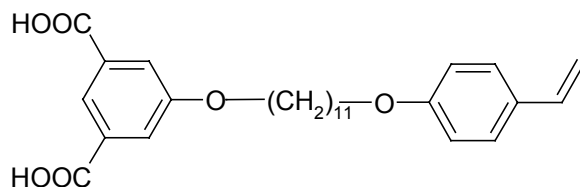
Massenspektrum mit einem Molekülionenpeak $m/z = 1193.8$, was gut mit dem theoretischen Molekulargewicht von 1095.3 g/mol übereinstimmt.

Im UV/Vis-Spektrum von Aminophenyl-BTI **115** ist das Absorptionsmaximum gegenüber dem unfunktionalisierten BTI **45** nur geringfügig um $\Delta\lambda_{\text{max}} = 10 \text{ nm}$ bathochrom verschoben, woraus man schließen kann, daß der Aminophenylring nur unwesentlich zu den chromophoren Eigenschaften des BTI-Systems beiträgt.

Abschließend zu diesem Abschnitt bleibt festzustellen, daß nun sowohl ein funktionalisiertes Perylenmonoimidderivat und ein langwelliger absorbierendes und emittierendes Benzoylterrylenderivat zur Verfügung stehen, welche mittels der Aminogruppe leicht an die carboxylfunktionalisierten Emulsionspolymerisate anknüpfbar sind.

3.4.1.2 Dekoration der Emulsionspolymerisate mit den funktionalisierten Rylenefarbstoffen

Die für die funktionalisierten Rylenefarbstoffe als Träger benutzten Emulsionspolymerisate wurden von *C. Margarit-Puri* hergestellt. Wie in der Einleitung dieses Abschnitts bereits erwähnt, wird für die Emulsionspolymerisation ein polymersierbares Detergenz eingesetzt. Dabei handelt es sich um das styrolfunktionalisiertes Isophtalsäure-Derivat **116**, welches kovalent an die Styrolteilchen gebunden wird und zur erhöhten Stabilisierung der Latexteilchen beiträgt.



116

Als Initiator für die Emulsionspolymerisation von Styrol wird Kaliumperoxodisulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ verwendet. Die genaue Zusammenstellung der in der Emulsionspolymerisation verwendeten Substanzen findet man in Tabelle 11.

Durch die Anwendung der oben beschriebenen Formulierung entstehen auf der Oberfläche funktionalisierbare, kugelförmige Latex-Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von etwa 60 nm . Als Oberflächenfunktion tragen die Latexpartikel durch Anwendung des Isophtalsäurederivats **116** als Emulgator Carboxylgruppen. An diese Gruppen gilt es nun die funktionalisierten Rylenefarbstoffe anzuknüpfen.

Tabelle 11: Zusammensetzung der Emulsionspolymerisation

Emulgator	Isophtalsäurederivat 116 (0.65 g)
Monomer	Styrol (5 g)
Dispersionsmedium	Wasser (40 ml)
Base	Kaliumhydroxid (0.07 g)
Initiator	Kaliumperoxodisulfat (0.06 g)

Da die Rylenefarbstoffe mit einer Aminophenylgruppe funktionalisiert sind, bietet es sich an, die Verknüpfung mittels eines Carbodiimids durchzuführen, was standardmäßig in der Peptidchemie zur Darstellung der Amidbindung verwendet wird.[252]

Die Anbindung der Farbstoffe wurde in Zusammenarbeit mit *C. Margarit-Puri* durchgeführt. Dazu wurden die Latexpartikel in dem Dispersionsmedium belassen und das Reagenz 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethyl-carbodiimid **117** in Form des Hydrochlorids zugegeben. Nach 20 Minuten wurde der Farbstoff, gelöst in einer geringen Menge Tetrahydrofuran, ebenfalls zu dem Emulsionspolymerisat hinzugefügt. Durch das

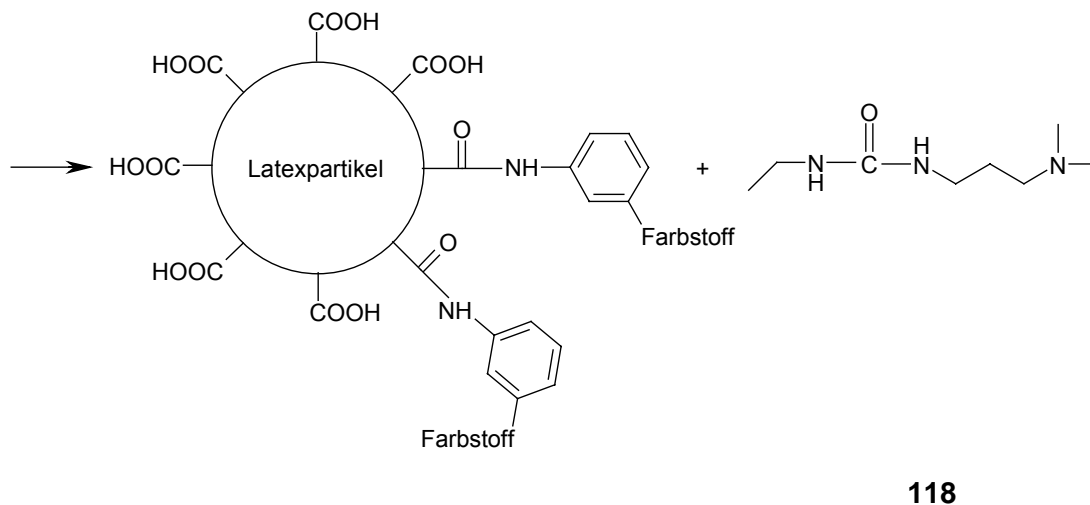
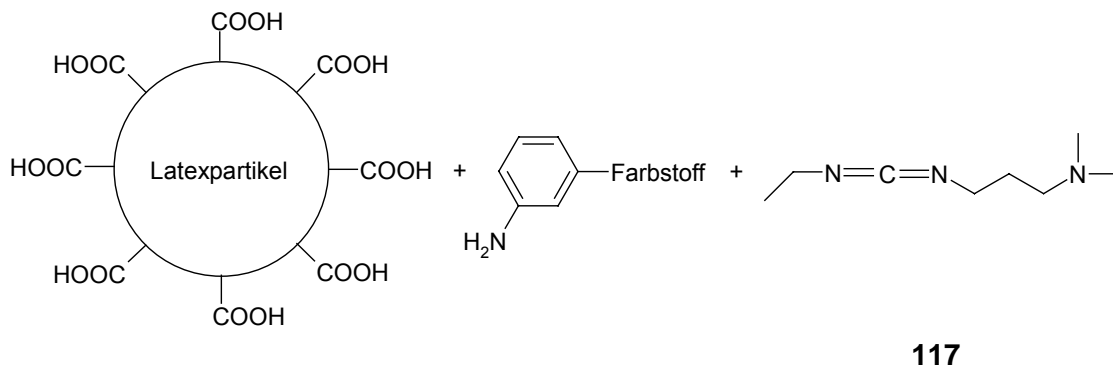


Abbildung 96: Funktionalisierung der Emulsionspolymerisate.

Carbodiimid wird aus den Carboxylgruppen intermediär ein Aktivester gebildet, welcher dann weiter mit der Aminogruppe der Farbstoffe unter Bildung der Amidbindung reagiert. Das hier verwendete Carbodiimidderivat **117** hat den Vorteil, daß der verwendete Überschuß sowie das gebildete Harnstoffderivat **118** leicht durch Waschen mit einer verdünnten Säure oder mit Wasser entfernt werden können.[253, 254] Das Reaktionsschema wird in Abbildung 96 verdeutlicht.

Die Farbstoffkonzentration der THF-Lösung wird so eingestellt, daß bei vollständigem Umsatz der Kupplungsreaktion 10 % des Isophtalsäurederivats **116** durch einen Farbstoff funktionalisiert wird.

Zur Charakterisierung der dargestellten Nanopartikel wurden elektronenmikroskopische Bilder der farbstofffunktionalisierten Partikel aufgenommen. Diese zeigen, daß es sich bei den erhaltenen Latices um kugelförmige Partikel mit einer sehr engen Größenverteilung handelt. Der mittlere Durchmesser der Partikel beträgt 60 nm. Abbildung 97 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme der mit dem Perylenmonoimid **113** funktionalisierten Partikeln. Zusätzlich wurde eine Vergrößerung eines Ausschnitts dieser Aufnahme dargestellt (Abbildung 97B), um zu zeigen, daß zum größten Teil einzelne, nicht verfilimte Partikel vorliegen. Die weißen Ausbuchtungen, welche alle in eine Richtung von den Partikeln wegweisen, rühren von der Probenpräparation her. Beim Bedampfen des Substrats wurde die Platinschicht nicht senkrecht aufgebracht, sondern in einem Beschattungswinkel von 20°. An den weißen Schatten wird deshalb auch deutlich, daß es sich um nichtverfilmte, kugelförmige Partikel handelt.

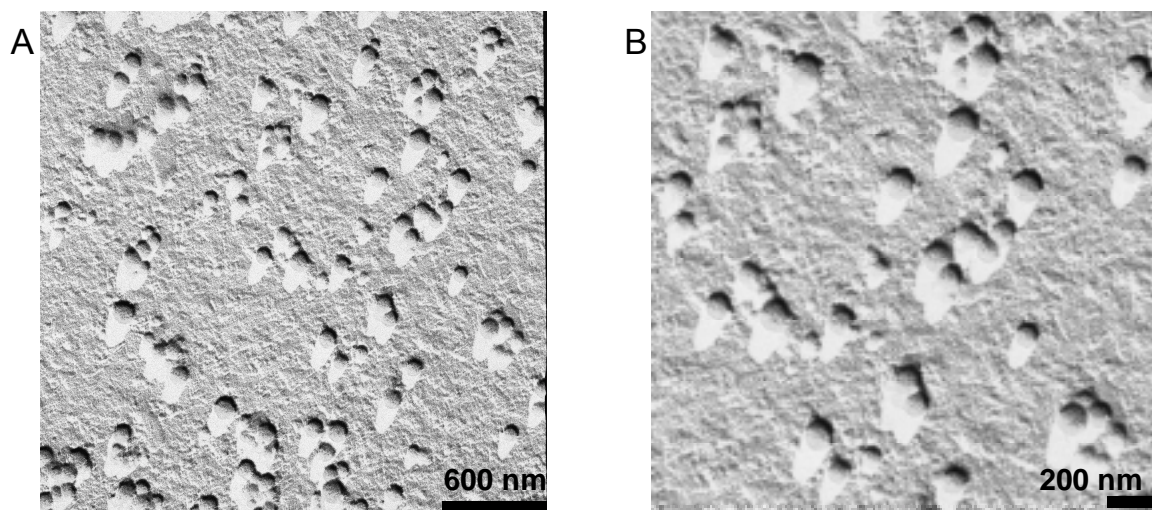


Abbildung 97: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der mit Perylenmonoimid funktionalisierten Emulsionspolymerisate (A) und eines Ausschnitts (B).

Neben der Charakterisierung der Partikel durch die Elektronenmikroskopie wurden auch Messungen mit Hilfe eines Partikelgrößenmessers durchgeführt, welche den mittleren

Teilchendurchmesser von 60 nm bestätigen. Diese Methode zur Teilchengrößenbestimmung basiert auf dem Prinzip der evaneszenten dynamischen Lichtstreuung.[255] Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie und der Lichtstreuung ist es nur möglich Informationen über die dreidimensionale Gestalt und die Größenverteilung der Partikel zu erhalten, sie erlaubt jedoch keine Aussage darüber ob auch tatsächlich die chemische Funktionalisierung der Emulsionspolymerisate stattgefunden hat. Deshalb wurden von C. *Margarit-Puri* mit den Latices konduktometrische Titrations und pH-Wert abhängige Zetapotentialmessungen durchgeführt. Mit Hilfe dieser beiden Methoden kann die Menge an Carboxylfunktionen auf der Oberfläche der Latices bestimmt werden. Durch die Bestimmung der Beladung der Partikel mit Carboxylgruppen auf der Oberfläche vor und nach der Farbstofffunktionalisierung wurde gezeigt, daß etwa 7 % der Carboxylgruppen für die Bindung der Farbstoffe verwendet wurden.

Zudem war es möglich, mit den perylenmonoimidfunktionalisierten Partikeln SMS-Messungen durchzuführen. Dies geschah in Zusammenarbeit mit Karin Jeuris in der Arbeitsgruppe von Prof. DeSchryver. Dazu wurden die Latices in sehr geringer Konzentration in eine Polymermatrix eingebracht und unter einem konfokalen Fluoreszenzmikroskop betrachtet. Dabei wurden Bilder erhalten, wie sie in Abbildung 98 dargestellt sind. Diese Bilder zeigen, daß zumindest fluoreszente Partikel erhalten wurden. Die Auswertungen zu diesen Messungen werden momentan noch durchgeführt,

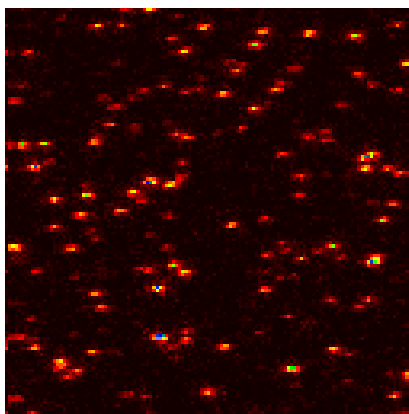


Abbildung 98: Konfokale fluoreszenzmikroskopische Aufnahme der Emulsionspolymerisate mit dem funktionalisierten Perylenmonoimid 113 (Anregung 488 nm, Zeonex-Film, Kantenlänge 20 x 20 µm).

so daß an dieser Stelle auf diese leider nicht weiter eingegangen werden kann. Neben dem Aufspüren des Übergangs zwischen Ensemble- und Einzelmolekülverhalten soll auch über die SMS abgeschätzt werden, wieviel Farbstoffmoleküle sich auf einem Partikel befinden. Da mit Hilfe der Dendrimersynthese multichromophore Systeme mit einer genau definierten Anzahl von Chromophoren dargestellt wurden, könnten diese bei den im Bezug auf die Chromophor-Funktionalisierung weniger definierten Emulsionspolymerisate

als eine Art Standard dienen. So könnte ein weiterer Beweis für die Chromophorbeladung und deren Verteilung erbracht werden.

3.4.2 Polymerisierbare Rylenfarbstoffe und deren Inkorporierung in Miniemulsionspolymerisate

Eine gute Löslichkeit und geringe Migration im Anwendungsmedium, oftmals Eigenschaften, welche sich gegenseitig ausschließen, werden heutzutage von Hochleistungsfarbstoffen gefordert. Eine Alternative zu monomeren Chromophoren stellen polymere Materialien dar, welche durch Mischen leicht in das zu färbende Material eingebracht werden können und gleichzeitig keine Migration zeigen.

Deshalb wurden auch aus Perylenfarbstoffen bereits polymere Farbmittel hergestellt. Dazu wurden unterschiedliche Synthesekonzepte verfolgt.

Nach geeigneter Funktionalisierung kann Perylen an die Hauptkette eines Polymers durch eine polymeranalogue Umsetzung gebunden werden. Hierbei wurde Perylen formyliert und über eine anschließende polymeranalogue Acetalisierung kovalent an Polyvinylalkohol gebunden.[256]

Ein weiteres Synthesekonzept, bei welchem auch farbstoffhaltige Seitenkettenpolymere erzeugt werden, besteht in der Darstellung von Perylenderivaten mit einer polymerisierbaren Einheit, welche zu Homopolymeren und mit Monomeren, wie Styrol und (Meth)Acrylaten, zu Copolymeren weiter umgesetzt werden.[257-260]

Ein dritter Weg zu perylenhaltigen Polymeren besteht in der Darstellung von Hauptkettenpolymeren. So werden beispielsweise Perylentetracarbonsäuredianhydride mit einer Vielzahl von Alkyl- und Aryldiaminen, z.B. 1,4-Diamino-2,5-di-*tert.*butylbenzol, in Polykondensationen umgesetzt.[261-263]

Das Konzept der polymeren Farbmittel wurde von *U. Rohr* in Zusammenarbeit mit der BASF AG weiterentwickelt.[123] Dabei wird ein polymerisierbares Perylenmonoimid-derivat in Miniemulsionspolymerisate bis zu einem Gewichtsanteil von 0.25 % inkorporiert. Auf diese Weise entstehen Farbmittel, welche in Bezug auf ihre Eigenschaften zwischen Farbstoffen und Pigmenten anzusiedeln sind. Die Miniemulsionspolymerisate besitzen einerseits eine wohl definierte Partikelgröße, die in den Größenbereich von Pigmenten fällt und wodurch deren Migration verhindert wird. Andererseits liegt der Farbkörper in molekulardispenser Form vor, was sich positiv auf die Farbtonreinheit und die Farbstärke auswirkt, da es nicht wie bei den Pigmenten zu einer Wechselwirkung der Chromophore untereinander in der Kristallpackung kommt. Aufgrund dieser Eigenschaften wurden Versuche unternommen, diese sogenannten „Nanofarbmittel“ als Druckfarben in Tintenstrahldruckern einzusetzen.[264]

Neben dieser neuen Anwendung wurden wasserunlösliche Farbstoffe in der Miniemulsions-Polymerisationstechnik lediglich dazu verwendet, durch die Verteilung des Farbstoffs innerhalb der gebildeten Latices auf den Nukleierungsmechanismus während der Polymerisation zu schließen.[265]

In diesem Abschnitt soll durch die Darstellung weiterer polymerisierbarer Rylenchromophore die Erweiterung der Farbtonpalette für die Anwendung als „Nanofarbmittel“ realisiert werden. Neben der Synthese der polymerisierbaren Rylenderivate beinhaltet dies zudem auch das Testen der Polymerisationseigenschaften der Farbstoffmonomere in einer gewöhnlichen Polymerisation.

Im vorangegangenen Abschnitt dieses Kapitels wurde die Darstellung von Emulsionspolymerisaten beschrieben, die auf der Oberfläche statistisch mit Farbstoffen funktionalisiert sind. Das Hauptaugenmerk in diesem Abschnitt soll nun darauf liegen, polymerisierbare Rylenfarbstoffe zu erzeugen, die im Inneren von Miniemulsionspolymerisaten kovalent verankert sind und Sonden für die SMS darstellen. So kann das optische Verhalten der farbstoffdotierten Emulsionspolymerisate mit denen der Miniemulsionspolymerisate verglichen werden. Mittels SMS-Messungen soll an diesen Proben auch, wie schon bei den an der Oberfläche funktionalisierten Partikeln, der Übergang zwischen Einzelmolekülverhalten und Ensembleverhalten und Energietransferprozesse zwischen unterschiedlich farbstofffunktionalisierten Partikeln detektiert werden. Dies impliziert damit auch dieselben Anforderungen an die polymerisierbare Gruppe und die verwendeten Chromophore, wie sie schon im vorangegangenen Abschnitt in Bezug auf die Funktionalisierung und die Chromophore formuliert wurden.

3.4.2.1 *Synthese der polymerisierbaren Rylenfarbstoffe*

In diesem Abschnitt soll nun auf die Synthese von polymerisierbaren Rylenderivaten für die Miniemulsionspolymerisation eingegangen werden. Da eine Forderung darin bestand, eine möglichst große Farbvariation auf Basis von Rylenfarbstoffen vorzunehmen, wird im Folgenden die Synthese von Farbstoffmonomeren, mit dem Perylenmonoimid (orange-rot), dem reinen Kohlenwasserstoff Perylen (gelb) und mit dem Benzoylterrylenimid (blau) als chromophore Einheit beschrieben.

Wie oben bereits erwähnt, wurde von *U. Rohr* das Perylenmonoimid mit einer polymerisierbaren Gruppe funktionalisiert, so daß sich der Chromophor zur kovalenten Inkorporierung in Miniemulsionspolymerisate eignet. Da im Zuge der Einführung der polymerisierbaren Gruppe auch gleichzeitig ein Phenylring in der 9-Position des Perylenmonoimids erzeugt wird und damit ein Chromophor zur Verfügung steht, dessen optische Eigenschaften denen aller bisher beschriebenen nanoskopischen

Perylenmonoimid-Systeme (Dendrimere, Dendrone und Emulsionspolymerisate) sehr ähnlich ist, wurde diese Verbindung analog zu der von *U. Rohr* erarbeiteten Vorschrift hergestellt.

Für die Synthese des 3-Aminophenylperylenmonoimids **113** geht man von dem bereits mehrfach beschriebenen 9-Bromperylenmonoimid **42** aus. Dieses wird in einer *Suzuki*-Kupplung mit der kommerziell erhältlichen 4-Vinylphenylboronsäure umgesetzt. Dabei verwendet man als Katalysator Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) und als Base Kaliumcarbonat. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 99 verdeutlicht. Auf diese Weise

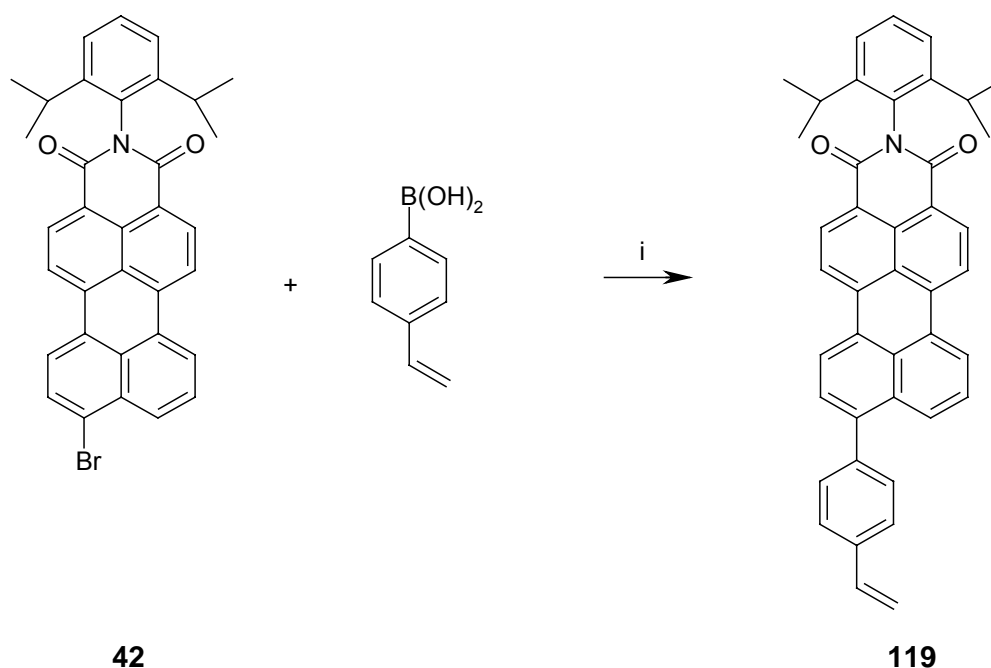


Abbildung 99: Synthese von styrylfunktionalisiertem Perylenmonoimid 119; i: Pd[PPh₃]₄, 2 M-K₂CO₃, Toluol, 100 °C.

kann sehr einfach ein polymerisierbarer Chromophor hergestellt werden, welcher durch seine Absorption im sichtbaren rot erscheint.

Für die Funktionalisierung des reinen Kohlenwasserstoffs Perylen **35** mit einer polymerisierbaren Gruppe geht man auch von dem entsprechenden Bromderivat aus. 3-Bromperylen **120** wird in einem literaturbekannten Verfahren durch Bromierung von Perylen mit N-Bromsuccinimid in Dimethylformamid bei Raumtemperatur erhalten.[266, 267]

Zur Einführung der polymerisierbaren Gruppe wird analog zur Darstellung des polymerisierbaren Perylenmonoimids **119** verfahren. Dabei wird 3-Bromperylen **120** im Sinne einer *Suzuki*-Kupplung mit der kommerziell erhältlichen 4-Vinylphenylboronsäure umgesetzt. Als Katalysator dient Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0), und als

Lösungsmittel wird ein Gemisch bestehend aus Toluol, Ethanol und 2M Kaliumcarbonatlösung benutzt. Das Zweiphasensystem wird einen Tag zum Rückfluß erhitzt, woran sich eine säulenchromatographische Aufreinigung des Produktes **121** anschließt, welches als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 74 % gewonnen wird.

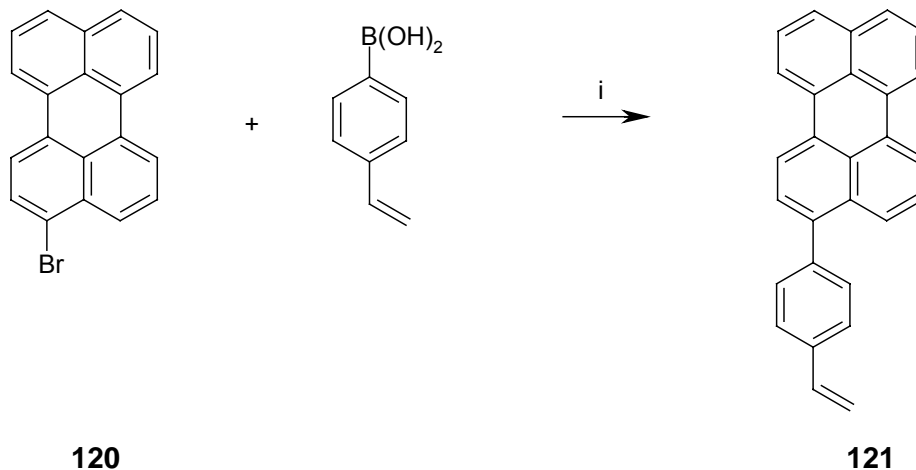


Abbildung 100: Synthese von styrylfunktionalisiertem Perylen 121; i: Pd[PPh₃]₄, 2 M-K₂CO₃, Toluol, Ethanol, 110 °C.

Den Beweis dafür, daß die Kupplung der Styrylgruppe an das Perylen erfolgreich verlaufen ist, erbringt das ¹H-NMR-Spektrum, welches neben den aromatischen Signalen auch die charakteristischen Signalgruppen der Vinylgruppe bei $\delta = 6.77, 5.82$ und 5.29 ppm in Form von zwei Dubletts und einem doppelten Dublett zeigt.

Nachdem oben sowohl auf die Synthese von roten als auch gelben polymerisierbaren Rylenderivaten eingegangen wurde, soll im Folgenden die Synthese eines blauen Rylenderivats beschrieben werden. Da im vorigen Abschnitt gezeigt werden konnte, daß Brom-BTI **114**, eine blaue Verbindung, mittels der *Suzuki*-Kupplung leicht mit einer Aminogruppe funktionalisiert werden konnte, wird das Brom-BTI **114** auch zur Einführung des polymerisierbaren Rests ausgewählt.

Die Kupplung von 4-Ethenylphenylboronsäure mit Brom-BTI **114** erfolgt unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie oben bereits für das Perylenmonoimid und das Perylen beschrieben. Dabei wird wiederum Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) als Katalysator und Toluol und 2M Kaliumcarbonatlösung als Lösungsmittel eingesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Produktes **122** fällt dieses als blauer Feststoff in 85 % Ausbeute an.

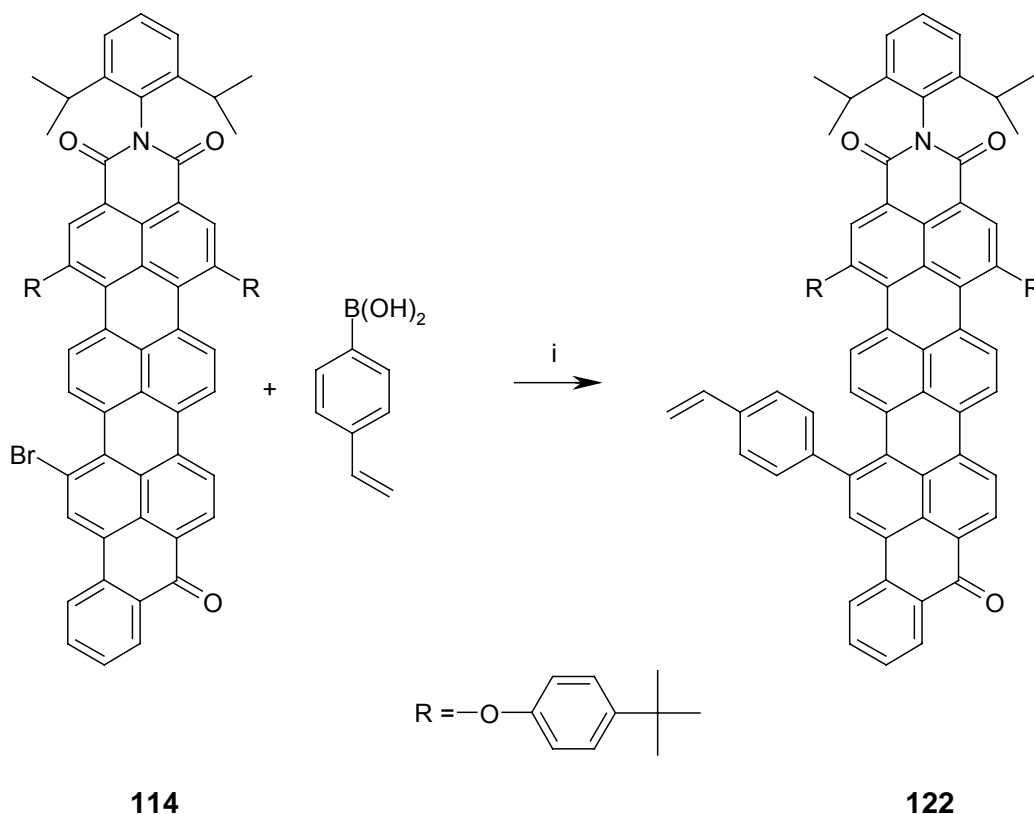


Abbildung 101: Synthese von styrylfunktionalisiertem Benzoylterrylenimid 122; i: Pd[PPh₃]₄, 2 M-K₂CO₃, Toluol, 110 °C.

Auch das Styryl-BTI **122** weist neben den Signalen im Aromatenbereich die vinyllischen Protonen bei $\delta = 6.70$ ppm (doppeltes Dublett), 5.72 ppm (Dublett) und 5.27 ppm (Dublett) auf. Im Aliphatenbereich absorbieren die Protonen der Isopropylgruppen als Multipllett und Dublett bei $\delta = 2.61$ und 1.08 ppm. Die Protonen der *tert.*Butylgruppen treten als zwei Singulettts bei $\delta = 1.28$ und 1.26 ppm in Erscheinung.

Damit stehen drei polymerisierbare Rylenchromophore der Farben Gelb, Rot und Blau zur Verfügung. Dies wird anhand der UV/Vis-Spektren deutlich, welche in Abbildung 102 dargestellt sind. Das Styrylperylen **121** zeigt für das Perylen typische Absorptionsbanden bei 423 und 448 nm, weshalb es gelb erscheint. Das Styrylperylenmonoimid **119** weist zwei Maxima bei 502 und 519 nm mit der für Perylenmonoimide typischen Schwingungsprogression und weist in Lösung eine orange Farbe auf. Das Styrylbenzoylterrylenimid **122** absorbiert mit einer Schulter bei 651 nm und einem Maximum bei 704 nm und erscheint türkisblau. Charakteristisch für die Absorptionsspektren im Vergleich der einzelnen Rylenderivate ist weiterhin die Zunahme des molaren Extinktionskoeffizienten ϵ mit Erweiterung des Chromophorsystem im Falle des BTI durch eine weitere Naphthalineinheit gegenüber den beiden Perylenderivaten.

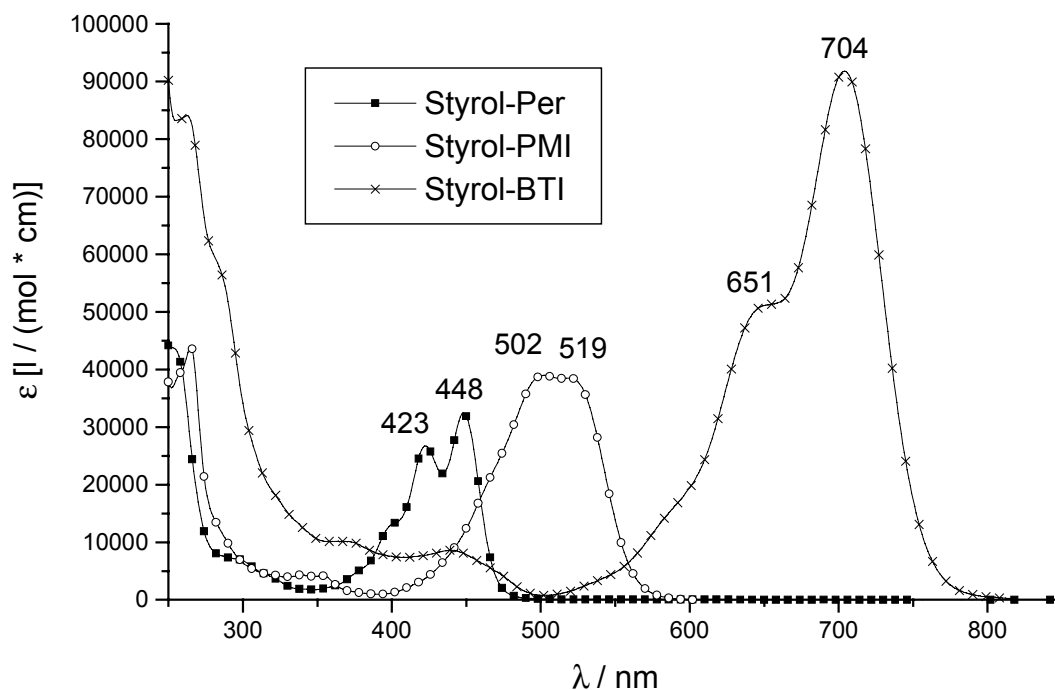


Abbildung 102: UV/Vis-Spektren von Styrylperylen 121, Styrylperylenmonoimid 119 und Styrylbenzoylterrylenimid 122 in Chloroform.

3.4.2.2 Polymerisation der polymerisierbaren Rylenefarbstoffe

Bevor die polymerisierbaren Farbstoffe in der Miniemulsionspolymerisation eingesetzt werden, sollen erst deren Copolymerisierbarkeit mit Styrol in der radikalischen Polymerisation überprüft werden.

Dazu werden die jeweiligen Farbstoffe mit der polymerisierbaren Gruppe zusammen mit Styrol und Azobisisobutyronitril (AIBN) in Toluol gelöst. Die durchgeführten Copolymerisationen von Styrol mit Styrylperylen **121**, Styrylperylenmonoimid **119** und Styrylbenzoylterrylenimid **122** sind in Abbildung 103, Abbildung 104 und Abbildung 105 zusammengefaßt. Die Menge an polymerisierbarem Farbstoff betrug dabei 1 Gew.%. Durch mehrmaliges Einfrieren, Evakuieren und Auftauen („Freeze-Pump-Thaw-Circle“) wurde sichergestellt, daß die Polymerisationen unter Ausschluß von Sauerstoff ablaufen. Danach wurden die Reaktionsmischungen drei Tage auf 70° C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das erhaltene Polymer in Ethanol ausgefällt und filtriert. Da nicht umgesetztes Farbstoffmonomer dabei teilweise im Polymer verbleibt, muß das Perylenocopolymer PS-SPER **123** und das Perylenmonoimidcopolymer PS-SPMI **124**

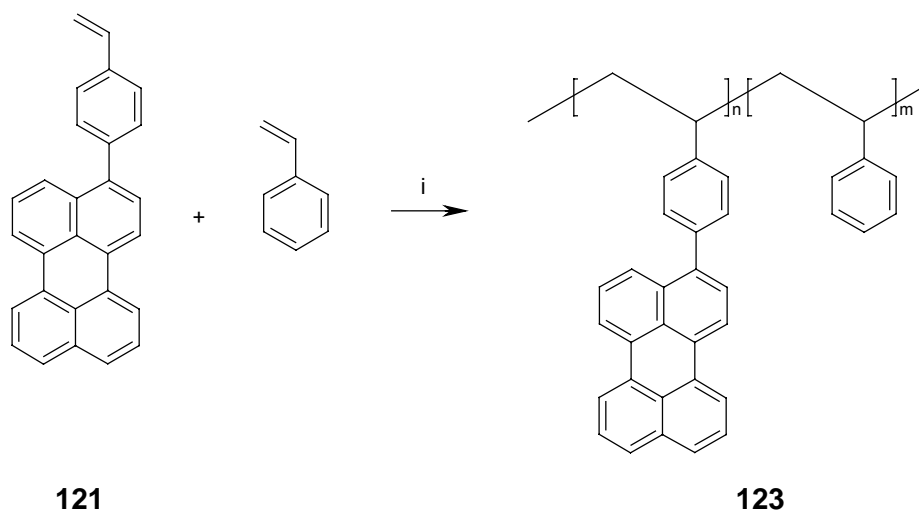


Abbildung 103: Copolymerisation von Styrol mit Styrylperylen 121 zum perylenhaltigen Farbstoffpolymer PS-SPER 123; i: AIBN, Toluol, 70 °C.

mehrmals in Dichlormethan aufgenommen und in Ethanol ausgefällt und abfiltriert werden. Diese Prozedur wird solange wiederholt, bis das Fällungsmedium keine Spuren des jeweiligen monomeren Farbstoffs mehr enthält. Für das Benzoylterrylenimidcopolymer PS-SBTI **125** wird das Umfällen analog, jedoch mit Aceton als Fällungsmittel, durchgeführt.

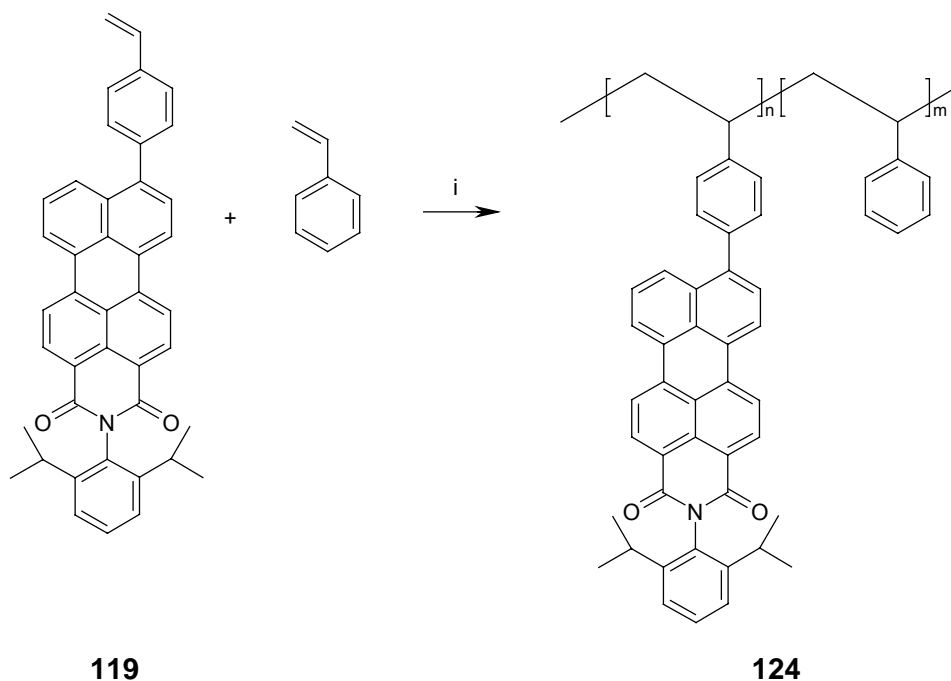


Abbildung 104: Copolymerisation von Styrol mit Styrylperylenmonoimid 119 zum perylenmonoimidhaltigen Farbstoffpolymer PS-SPMI 124; i: AIBN, Toluol, 70 °C.

Die Ausbeuten für die Farbstoffpolymere PS-SPER **123** und PS-SPMI **124** betragen 68 bzw. 65 %. Die Ausbeute des blauen Polymers PS-SBTI **125** beläuft sich hingegen nur

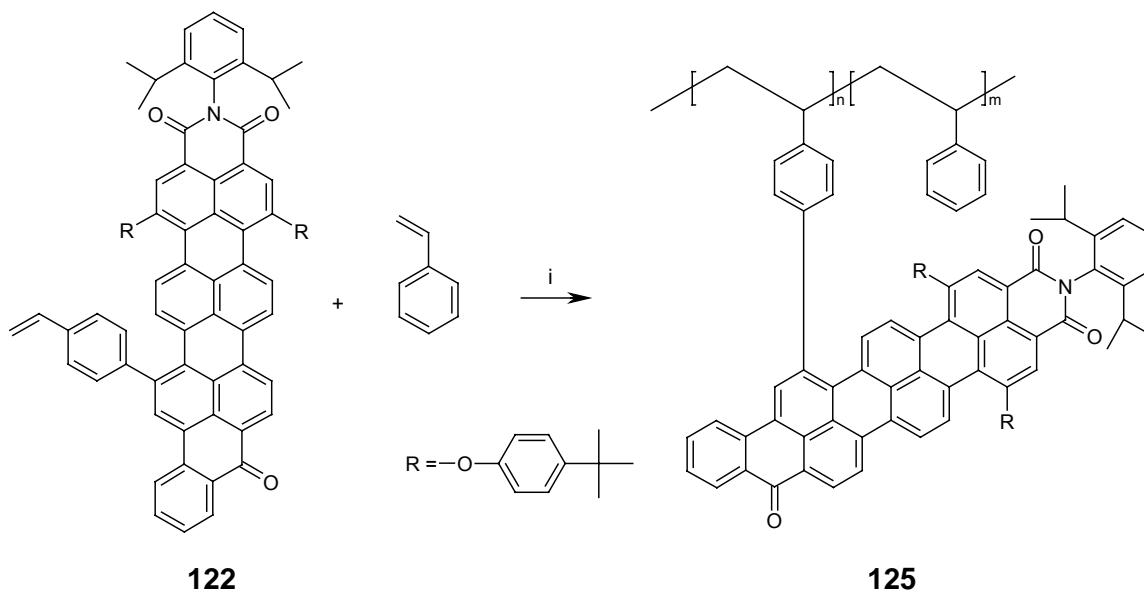


Abbildung 105: Copolymerisation von Styrol mit Styrylbenzoylterrylenmonoimid 122 zum benzoylterrylenimidhaltigen Farbstoffpolymer PS-SBTI 125; i: AIBN, Toluol, 70 °C.

auf 34 %. Diese Unterschiede in der Ausbeute lassen sich durch das Fällungsmittel bei der Reinigung der Polymere von den Farbstoffmonomeren erklären. Beim Fällen aus Ethanol weicht die erhaltene Ausbeute von der Rohausbeute nach der ersten Fällung nur geringfügig ab. Bei der Anwendung von Aceton als Fällungsmedium wird polymeres Material verloren, da sich das Polystyrol teilweise in Aceton löst.

Die erhaltenen Rylenkopopolymere wurden anschließend mittels GPC-Analyse untersucht. Dabei wurde das Eluat gleichzeitig über den Brechungsindex und über die UV/Vis-Absorption detektiert. Bei der Detektion über die UV/Vis-Absorption wurde die Detektionswellenlänge jeweils an den Farbstoff angepaßt. Das bedeutet, daß das Copolymer PS-SPER **123** bei 447 nm und das Copolymer PS-PMI **124** bei 515 nm, jeweils im Maximum der Farbstoffabsorption nachgewiesen wurden. Im Falle des Copolymers PS-SBTI **125** wurde eine Detektionswellenlänge von 610 nm gewählt, was zwar nicht im Absorptionsmaximum des Farbstoffs liegt, aber trotzdem die Detektion des Eluats ermöglichte. Aus gerätetechnischen Gründen des Detektors konnte für dieses Copolymer keine höhere Wellenlänge eingestellt werden.

Anhand der GPC-Elugramme wird deutlich, daß in allen Copolymerisationen hochmolekulares Material erhalten wurde, was in Tabelle 12 deutlich wird. Der Kurvenverlauf der Elugramme der Copolymere, welche gleichzeitig mittels der Änderung des Brechungsindex und der UV/Vis-Absorption detektiert wurden, ist für beide Detektionsmethoden fast identisch. Diese GPC-Ergebnissen lassen den Schluß zu, daß

es auf jeden Fall zum Einbau des jeweiligen Farbstoffs während der Polymerisation gekommen ist. Da in den GPC-Elugrammen neben dem Signal des Polymers auch insbesondere bei längeren Retentionszeiten keine weiteren Signale auftreten, kann davon ausgegangen werden, daß kein Farbstoffmonomer im Polymer verbleibt.

Tabelle 12: GPC-Ergebnisse der Farbstoffcopolymeren.

	PS-SPER 123	PS-SPMI 124	PS-SBTI 125
M_w^*	33700	37000	33400
M_n^*	19500	20300	18600
D	1.73	1.82	1.80

*Bestimmt durch RI-Detektion

In Abbildung 106 wird exemplarisch das GPC-Elugramm des PS-SPER 123 gezeigt. Man erkennt, daß die RI- und UV-Detektion fast identische Kurven liefert. Weiterhin wird

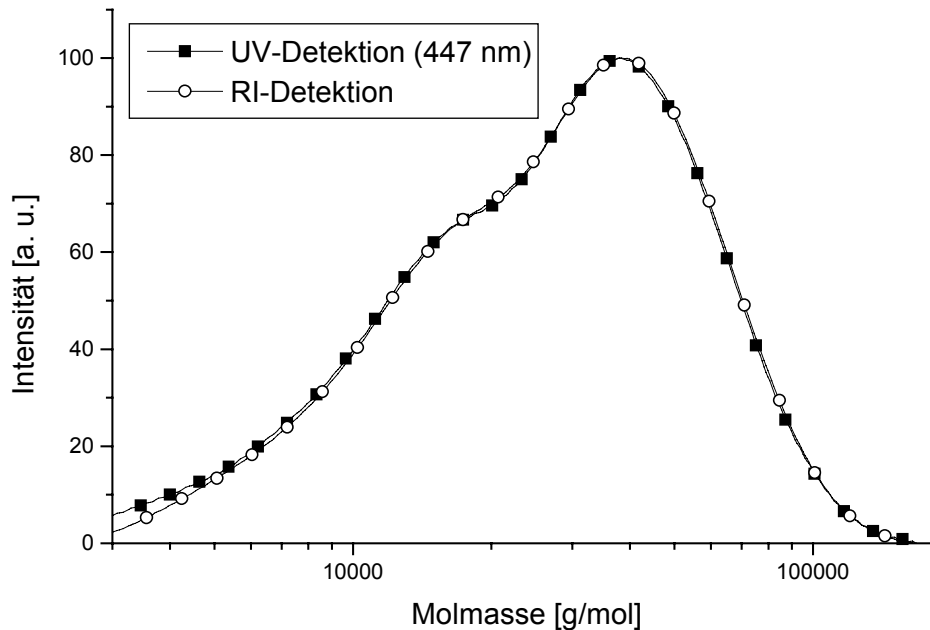


Abbildung 106: GPC-Elugramm des Polymers PS-SPER 123 (THF, Polystyrol-standard).

deutlich, daß beim halben Molekulargewicht des Signalmaximums eine Schulter auftritt. Dies läßt sich damit erklären, daß das Kettenwachstum einerseits durch

Disproportionierung und andererseits durch Rekombination beendet wird. Dieser Kurvenverlauf wird auch bei dem Copolymer PS-SPMI **124** und PS-SBTI **125** beobachtet. Da es sich bei der GPC nicht um eine Absolutmethode zur Bestimmung von Molekulargewichten handelt, geben die GPC-Resultate in Tabelle 12 keine genaue Auskunft über die tatsächlich vorliegenden Molmassen. Da der Gehalt am Comonomer mit 1Gew.% jedoch relativ gering ist, sollten die tatsächlichen Molekulargewichte jedoch im festgestellten Bereich mit einem Molekulargewicht von 30000 bis 40000 g/mol liegen. Mit den GPC-Resultaten kann zwar bewiesen werden, daß es zum Einbau der Farbstoffmonomere **119**, **121** und **122** kommt, allerdings kann keine Aussage darüber getroffen werden, wie groß der Einbau des Comonomers ist. Deshalb kann anhand der GPC-Ergebnisse auch keine Information über die Reaktivität der einzelnen Rylenmonomere gewonnen werden.

Um dies zu untersuchen, muß der Gehalt des Farbstoffs im Copolymer quantitativ bestimmt werden. Dies kann auf einfache Weise über die UV/Vis-Spektroskopie erfolgen. Dazu wurden Lösungen der Farbstoffpolymere in Chloroform hergestellt, wobei durch das Einwiegen die genaue Menge an Polymer bekannt ist. Aus der Absorption der Polymerlösung und dem bekannten Extinktionskoeffizienten ϵ der jeweiligen Farbstoffmonomere kann so der Anteil an Chromophoren in der Lösung bestimmt und damit auch der Farbstoffgehalt im Polymer berechnet werden. Dabei muß man die Annahme treffen, daß die Chromophore die gleichen Extinktionskoeffizienten im Polymer sowie im Monomer aufweisen. Zu den Absorptionsspektren der Polymerlösungen soll an dieser Stelle noch angemerkt werden, daß diese denen der Monomere sehr ähnlich sind und deshalb an dieser Stelle nicht abgebildet werden.

In Tabelle 13 werden die Werte für den Gehalt der jeweiligen Farbstoffe im Polymer wiedergegeben. Für das PS-SPER **123** beträgt der Farbstoffgehalt 1.21 Gew.%. Der Wert für PS-SPMI **124** liegt mit 1.31 Gew.% sogar noch etwas höher, wohingegen für das PS-SBTI **125** ein Farbstoffanteil von 1.05 Gew.% ermittelt wird. So kann man sagen, daß der Farbstoffanteil der Copolymerisate weitgehend den Einwaagen entspricht, jedoch die Einbauraten von Styrylperylen **121** und Styrylperylenmonoimid **119** im Vergleich zum Styrol leicht erhöht sind. Daß das Styryl-BTI **122** im Gegensatz zum Styrylperylen **121** und Styrylperylenmonoimid **119** in geringeren Mengen eingebaut wird liegt möglicherweise daran, daß die Position des Styrylsubstituenten im BTI im Bezug auf die Sterik ungünstiger ist als für die beiden anderen Farbstoffmonomere. Damit ist die Nachbarschaft zu einem Phenoxy substituenten gemeint.

Tabelle 13: Farbstoffkonzentration der Einwaage und der Polymere.

Farbsoffgehalt im	PS-SPER 123	PS-SPMI 124	PS-SBTI 125
Monomer [Gew. %]	1.00	1.00	1.00
Polymer [Gew. %]	1.21	1.31	1.05

Die gegenüber der Einwaage erhöhten Einbauraten des Styrylperylens **121** und des Styrylperylenmonoimids **119** lassen sich nur so erklären, daß die Chromophore die Copolymerisationsparameter der Styryleinheiten so beeinflussen, daß ein verstärkter Einbau stattfindet.

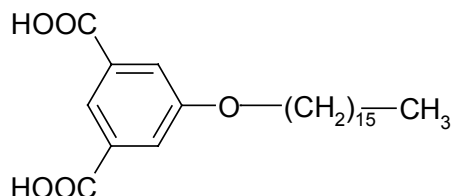
Aus der GPC-Analyse sowie aus der UV/Vis-Spektroskopie wird deutlich, daß sich alle Rylenmonomere zur Copolymerisation mit Styrol eignen und ein homogener Farbstoffeinbau erzielt wird. Damit sollten sich die Farbstoffmonomere auch eignen, um in der Miniemulsionspolymerisation eingesetzt zu werden, was im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

3.4.2.3 *Synthese der farbstoffdotierten Emulsionspolymerisate*

Zuerst wurde in Zusammenarbeit mit *C. Margarit-Puri* versucht, die polymerisierbaren Rylenfarbstoffe mit Hilfe der gewöhnlichen Emulsionspolymerisation, wie sie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben wurde, in das Innere der Latexteilchen zu inkorporieren. Dies führte jedoch nicht zu einer homogenen Verteilung des Farbstoffs in den Latices. In der Einleitung wurde bereits auf den Mechanismus der gewöhnlichen Emulsionspolymerisation eingegangen, worin auch das Scheitern des homogenen Farbstoffeinbaus in die Partikel zu suchen ist. Die Polymerisation findet fast ausschließlich in den Mizellen statt und das Monomer wird kontinuierlich aus den Monomertröpfchen durch Diffusion durch die wässrige Phase nachgeliefert. Ein Großteil des Farbstoffs befindet sich allerdings auch in den Monomertröpfchen. Da der Farbstoff aber im Gegensatz zum Monomer eine geringere Wasserlöslichkeit aufweist, ist auch dessen Diffusion zu den Mizellen, in welchen die Polymerisation stattfindet, behindert. Dies führt wohl zum schlechten Einbau der Farbstoffe in die Latices. Dieses Verhalten von wasserunlöslichen Farbstoffen macht man sich bei der Emulsionspolymerisation zunutze, um den Nukleierungsprozeß der Partikelbildung zu untersuchen.[268]

Diese Schwierigkeiten sollten nicht auftreten, wenn man für die Darstellung der Latices die Miniemulsionstechnik anwendet, da bei diesem Prozeß bereits vor der Polymerisation die endgültige Teilchengröße eingestellt wird, was zur Folge hat, daß auch hydrophobe Zusätze homogen über die resultierenden Partikel verteilt sind.

Für die Darstellung der Miniemulsionspolymerisate verwendet man 4g Styrol in 50 ml wäßriger Emulgatorlösung. Als Emulgator wird das Isophtalsäurederivat **126** benutzt, welches im Gegensatz zum Emulgator **116** der Emulsionspolymerisation keine polymerisierbare Gruppe trägt.



126

Als Coemulgator wird eine Mischung aus 1 ml Hexan und 1 ml Hexadecan sowie das Farbstoffmonomer zugefügt. Die Konzentration der Rylene monomere beträgt bezogen auf die Menge Polystyrol 1Gew.%. Danach erhöht man noch den pH-Wert der Lösung durch die Zugabe von 3 ml 1M Kaliumhydroxidlösung. Nach zehnminütigem Rühren dieser Mischung erhält man so eine farbstoffhaltige Monomeremulsion. Diese wurde mittels Ultraschall in eine wässrige Miniemulsion umgewandelt. Die so erhaltene Miniemulsion wird in ein Polymerisationsgefäß überführt und auf 80 °C erwärmt. Als Initiator fügt man 120 mg AIBN hinzu und läßt die Mischung 3 Stunden lang reagieren. Nach dem Abkühlen erhielt man so eine wäßrige Polymerdispersion, aus welcher man durch Gefriertrocknen ein farbiges Polymerpulver gewinnt. Die genaue Zusammensetzung der in der Miniemulsionspolymerisation verwendeten Substanzen wird nochmals in Tabelle 14 zusammengefaßt.

Tabelle 14: Zusammensetzung der Miniemulsionspolymerisation

Emulgator	Isophtalsäurederivat 126 (468 mg)
Coemulgator	Hexan, Hexadecan (jeweils 1 ml)
Monomer	Styrol (4 g)
Dispersionsmedium	Wasser (50 ml)
Base	Kaliumhydroxid (168 mg)
Initiator	AIBN (120 mg)

Zur Charakterisierung der mittels der Miniemulsionspolymerisation dargestellten Nanopartikel wurden elektronenmikroskopische Bilder der farbstofffunktionalisierten Latices aufgenommen. Diese zeigen, daß es sich bei den erhaltenen Miniemulsionspolymerisaten um kugelförmige Partikel mit einer sehr engen Größenverteilung handelt. Der mittlere Durchmesser der Partikel beträgt 60 nm. Abbildung 107 zeigt exemplarisch

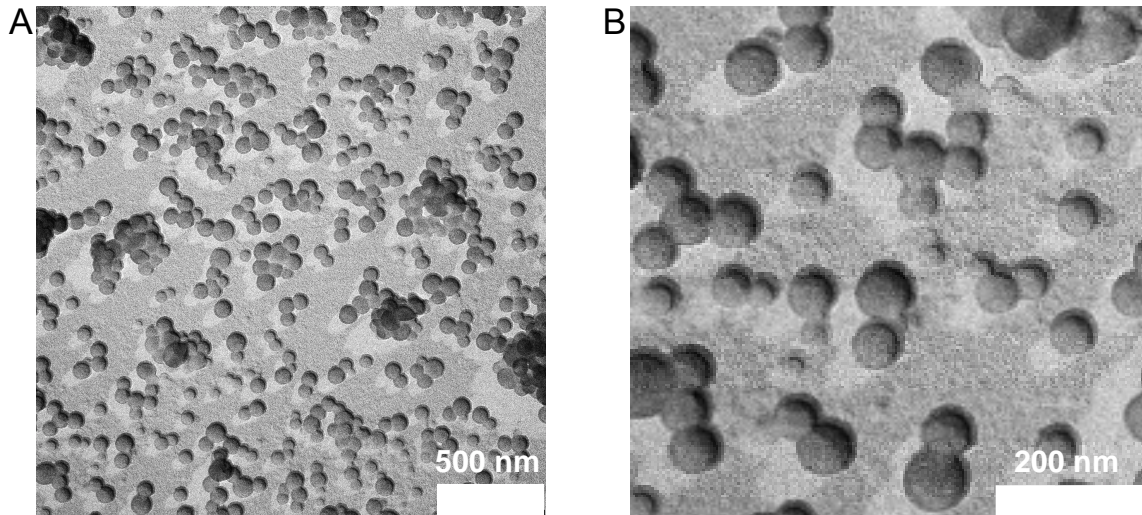


Abbildung 107: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der mit Perylenmonoimid inkorporierten Miniemulsionspolymerisate (A) und eines Ausschnitts (B).

eine elektronenmikroskopische Aufnahme des mit dem Perylenmonoimidmonomer **119** eingefärbte Probe. Zusätzlich wurde eine Vergrößerung eines Ausschnitts dieser Aufnahme angefertigt (Abbildung 107B), um zu zeigen, daß zum größten Teil einzelne nicht verfilmte Partikel vorliegen. Besonders gut in der Vergrößerung zu erkennen sind wiederum die weißen Schatten, welche von der speziellen Bedampfungstechnik herrühren und zusätzlich dokumentieren, daß es sich um nichtverfilmte, kugelförmige Partikel handelt.

Wie auch schon bei der Charakterisierung der Emulsionspolymerisate wurden auch hier die Größenbestimmung der Teilchen mit Hilfe eines Partikelgrößenmessers vorgenommen, woraus sich ein mittlerer Teilchendurchmesser von 60 nm ergibt.

Da mittels der Elektronenmikroskopie keine Informationen über die Inkorporierung der Farbstoffe erhalten werden, wurden mit den perylenmonoimiddotierten Partikeln SMS-Messungen durchgeführt. Dies geschah in Zusammenarbeit mit *K. Jeuris* in der Arbeitsgruppe von *Prof. DeSchryver*. Dazu wurden die Latices in sehr geringer Konzentration in eine Polymermatrix eingebracht und unter einem konfokalen Fluoreszenzmikroskop betrachtet. Dabei wurden Bilder erhalten, wie sie in Abbildung 108

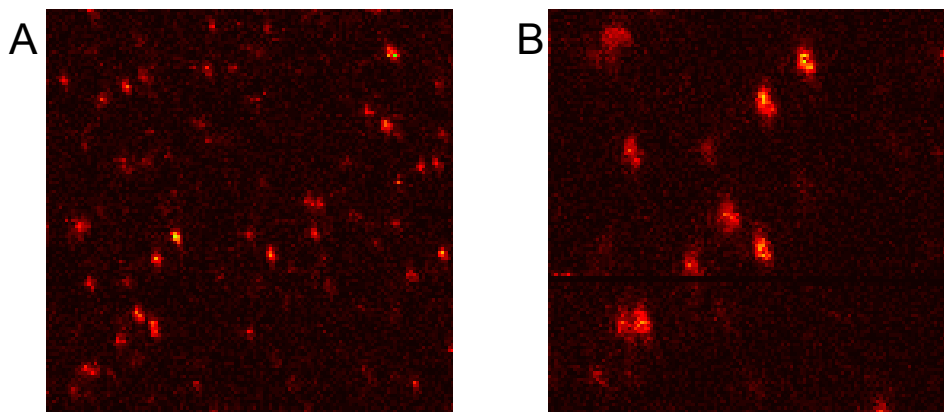


Abbildung 108: Konfokale fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen der Miniemulsionspolymerisate mit dem Perylenmonoimidmonomer 119; A: Kantenlänge 20 x 20 μm , B: Kantenlänge 10 x 10 μm .

dargestellt sind. Diese Bilder zeigen, daß zumindest fluoreszente Partikel erhalten wurden. Die Auswertungen zu diesen Messungen werden momentan noch durchgeführt, so daß an dieser Stelle auf diese leider nicht weiter eingegangen werden kann. Neben dem Aufspüren des Übergangs zwischen Ensemble- und Einzelmolekülverhalten soll auch über die SMS abgeschätzt werden, wieviel Farbstoffmoleküle sich in einem Partikel befinden. Theoretisch ergibt sich aus der Farbstoffmonomerkonzentration von 1 Gew.% und der gemessenen Partikelgröße bei der Annahme des vollständigen Einbaus, im Mittel eine Beladung von 10 Perylenmonoimidmolekülen pro Partikel. Da mit Hilfe der Dendrimersynthese multichromophore Systeme mit einer genau definierten Anzahl von 1 bis 16 Chromophoren dargestellt wurden, könnten diese bei den im Bezug auf die Chromophordotierung weniger definierten Miniemulsionspolymerisate als eine Art Standard fungieren. So könnte die Chromophorbeladung und deren Verteilung gemessen werden.

3.4.3 Supramolekulare Komplexe aus CdSe-Nanokristallen und 1,12-Diazaperylen

In der Einleitung wurde gezeigt, daß Halbleiternanopartikel wohldefinierter Größe und Oberflächenbeschaffenheit hergestellt werden können, welche aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften neuartige Anwendungen im Bereich der Nanoelektronik und in der Biologie finden.[23-25]

Entscheidend bei solchen Anwendungen ist die Natur der Oberflächenliganden der Halbleiternanopartikel, da diese die Photophysik der Partikel dramatisch beeinflussen.[269] Besonders die Nanokristall-Fluoreszenz kann drastisch reduziert werden, weil bestimmte Liganden als „Fänger“ der photoinduzierten Ladungsträger fungieren.

Deshalb wurde eine anorganische Oberflächenpassivierung der Partikel vorgenommen, welche z.B. durch Überziehen der Partikel mit einem Material mit größerer Bandlücke realisiert wurde.[270] In den überzogenen Partikeln sind die Ladungsträger hauptsächlich im Kern lokalisiert, was die Quantenausbeute der Fluoreszenz auf über 50 % steigert.[271, 272]

Die Motivation, die nun dieser Arbeit zugrunde liegt, ist die Fragestellung, bis zu welchem Ausmaß solche überzogenen Partikel von außen noch elektronisch zugänglich sind. Deshalb sollten in Zusammenarbeit mit A. Mews aus der Arbeitsgruppe von Prof. Basché heterosupramolekulare Systeme bestehend aus Halbleiternanokristallen und einer definierten Anzahl von angelagerten, fluoreszierenden Chromophoren hergestellt werden. Dazu mußte ein neuer Chromophor synthetisiert werden, dessen Absorptions- und Emissionseigenschaften zu denen der Nanokristalle paßt und der außerdem eine geeignete Funktion trägt, die die Anlagerung an die Nanopartikel ermöglicht. Das Nanokristall/Farbstoff-Verhältnis sollte dann durch den größenabhängigen Extinktionskoeffizienten der Nanokristalle bestimmt werden. Diese heterosupramolekularen Komplexe [273] könnten als Modellsysteme zum Studium von elektronischen Wechselwirkungen auf nanoskopischen Halbleiteroberflächen dienen, was z.B. von großer Bedeutung für die Entwicklung von photovoltaischen Zellen basierend auf diesen Materialien ist.[274-276]

3.4.3.1 *Synthese des Farbstoff/Nanokristall-Komplexes und dessen Vorläufer*

In den letzten Jahren wurden CdSe-Partikel zum Modellsystem in der Nanokristall-Forschung, weil ihre Bandlücke über den gesamten sichtbaren Bereich eingestellt werden kann, und die Partikel mit einer beachtlichen Größenkontrolle und einer sehr hohen Kristallinität synthetisiert werden können.[277] Abbildung 109 zeigt Absorptionsspektren von CdSe-Partikeln unterschiedlicher Größe, die über ein Präparationsverfahren bei hoher Temperatur durch organometallische Vorläufer hergestellt wurden.[20, 278]

Dazu wurde eine Lösung aus Dimethylcadmium und elementarem Selen in Tributylphosphin (TBP) in heißes Trioctylphosphinoxid (TOPO) ($T > 300\text{ °C}$) eingespritzt. Die gewünschte Partikelgröße wurde durch Variation der Temperatur, der Konzentrationen der Reaktanden und der Reaktionszeit erreicht. Das Überziehen der CdSe-Partikel mit ZnS wurde gemäß Literaturstelle [279] durchgeführt. Dabei wurden die CdSe-Partikel in geschmolzenen TOPO gelöst, wonach die ZnS-Schale durch Zugabe von Diethylzink und Hexamethyldisilan ((TMS)₂S) erzeugt wurde.

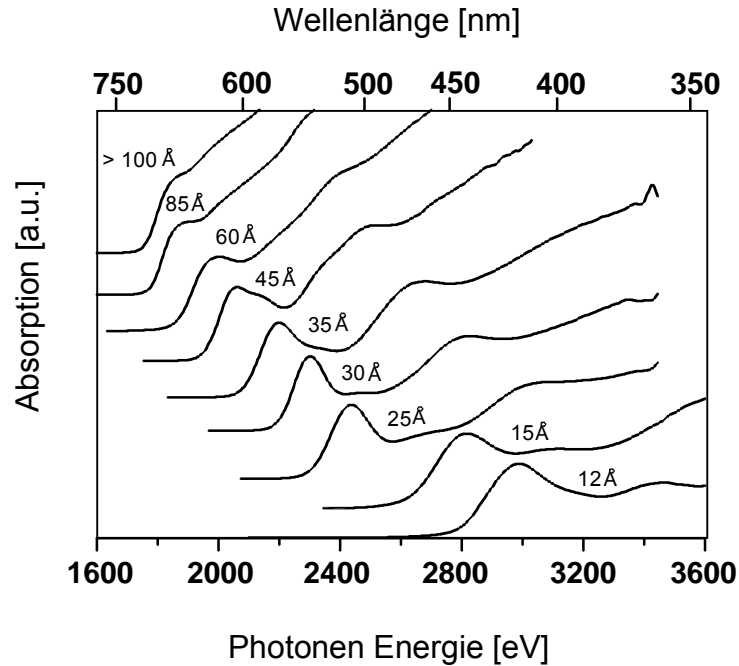


Abbildung 109: Absorptionsspektren von CdS Nanokristallen der Größen von 1 bis 10 nm.

Im allgemeinen kann die Konzentration eines Chromophors sehr leicht durch optische Absorptionsmessungen bestimmt werden. Obwohl CdSe-Nanokristalle in den letzten Jahren sehr weitreichend untersucht wurden, ist nur wenig über ihre molaren Extinktionskoeffizienten bekannt. Deshalb wurden CdSe-Partikel unterschiedlicher Größe synthetisiert und deren Absorptionskoeffizienten beim ersten Absorptionsmaximum, d.h. bei deren „Exciton-“ oder „Bandlücken“-Absorption, bestimmt. Die Cadmiumkonzentration jeder Probe wurde mittels AAS (Atomabsorptionsspektroskopie) bestimmt, nachdem die Partikel in HNO_3 gelöst wurden. Die Partikelkonzentration wurde dann durch Annahme von Festkörper-Gitterparametern und sphärischer Symmetrie bestimmt. Die Partikeldurchmesser wurden von den Absorptionsspektrum abgeleitet, da die Beziehung von Partikeldurchmesser und Absorptionsspektrum genau bekannt ist und so aus der Literatur übernommen wurde.[20, 278] Auf diese Weise wurde der Graph in Abbildung 110 erstellt, welcher die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten vom Partikeldurchmesser zeigt. Obwohl eine ziemlich große Streuung der Daten auftritt, was durch die verschiedenen experimentellen Unsicherheiten wie Veränderungen der Größe und Form verursacht wird, kann doch klar die quadratische Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten vom Partikeldurchmessers (durchgezogene Linie) bis zu einem Durchmesser von etwa 4.5 nm erkannt werden. Das ist gleichbedeutend damit, daß der Extinktionskoeffizient linear mit dem Volumen der Partikel wächst. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu Messungen an kolloidalen CdS-Partikeln, bei welchen die

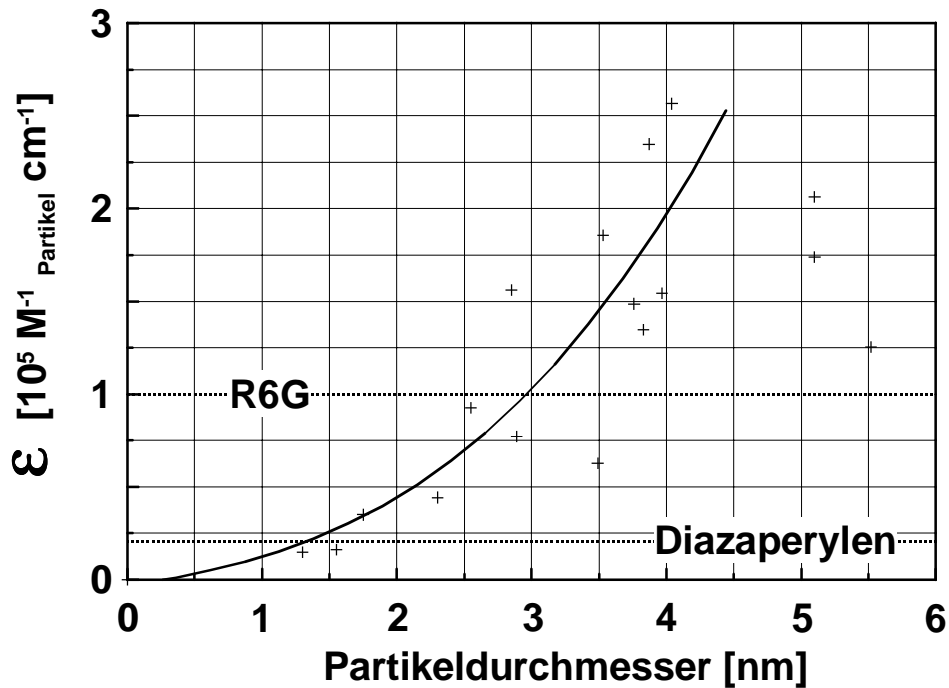


Abbildung 110: Molaren Extinktionskoeffizienten von CdSe-Nanokristallen bei deren ersten Absorptionsmaximum. Partikel von durchschnittlich 3 nm Durchmesser (250 CdSe Einheiten) weisen den gleichen Extinktionskoeffizient wie Rhodamin 6G auf. Der molare Extinktionskoeffizient von Diazaperylen beträgt $1,8 \cdot 10^4 \text{ l M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die Abweichung vom kubischen Verhalten (durchgezogene Linie) ist eventuell auf die unterschiedlichen Größenverteilung der Partikel oder überlappende Absorptionsbanden zurückzuführen.

Oszillator-Stärke unabhängig vom Partikeldurchmesser ist.^[280] Oberhalb eines Durchmessers von etwa 5 nm können die Absorptionsbanden im Spektrum nicht mehr genau aufgelöst werden (siehe oberen Teil von Abbildung 110). Um diese Daten mit denen von üblichen Farbstoffmolekülen vergleichen zu können, wurde gezeigt, daß CdSe-Partikel mit einem Durchmesser von 3 nm, die 250 CdSe-Einheiten enthalten, den gleichen Extinktionskoeffizienten wie Rhodamin 6G ($1 \cdot 10^5 \text{ l/(mol} \cdot \text{cm)}$) bei ihrem ersten Absorptionsmaximum besitzen. Der Extinktionskoeffizient des Diazaperylen-Farbstoffs, dessen Synthese im weiteren Verlauf dieses Abschnitts beschrieben wird, liegt bei $1,8 \cdot 10^4 \text{ l/(mol} \cdot \text{cm)}$ (vgl. Abbildung 110).

Aufgrund der Synthese sind die Partikel mit TOPO überzogen, so daß durch die langen Alkylketten eine Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol oder Hexan induziert wird. Polare Lösungsmittel, wie Methanol oder Ethanol dagegen, können benutzt werden, um die Partikel aus der Lösung auszufällen.^[20] Da die Löslichkeit der Partikel aber auch von ihrer Größe abhängt, stellt der Ligandenaustausch in Lösung einen sehr komplexen Vorgang dar. Es wurde eine große Auswahl von stickstoffhaltigen Liganden wie Anilin, Benzylamin, Phenylethylamin, Dodecylamin, Pyridin und Phenazin zur Komplexbildung an diesen CdSe-Nanopartikeln untersucht. Dabei wurde herausgefunden, daß ein

dynamisches Gleichgewicht zwischen den Liganden auf der Oberfläche der Nanokristalle und Liganden in Lösung vorherrscht.[281] Dieses Gleichgewicht hängt nicht nur vom Liganden selbst ab, es wird ebenso von Parametern wie der Partikelgröße und deren Oberflächenbeschaffenheit sowie Lösungsmittel, Temperatur und Konzentration beeinflusst. Als allgemeinen Trend bei den untersuchten Stickstoffverbindungen konnte man feststellen, daß die aromatischen Amine weniger stark an der Oberfläche gebunden sind als die aliphatischen Amine. Bei den aliphatischen Aminen wächst die Bindungsstärke mit der Länge der aliphatischen Kette. Die stärksten Affinitäten jedoch wurden mit „bidentalen“ Liganden, den sog. Bipyridyl-Verbindungen, erzielt, eine Tendenz, die auch an makroskopischen CdSe-Oberflächen beobachtet wurde.[282]

Aufbauend auf dieser Erkenntnis sollte die stark komplexbildende Natur des 2,2'-Bipyridyl-Strukturmotivs ausgenutzt werden, um einen Farbstoff auf der Oberfläche der CdSe-Nanopartikel zu binden. In der Literatur sind Chromophore mit diesem Strukturmotiv, bis auf eine Ausnahme [283], nur mit Absorptionsmaxima kleiner als 400 nm bekannt. Diese eignen sich jedoch aufgrund der Lage der HOMO-LUMO-Energien nicht zum Studium von elektronischen Wechselwirkungen mit den Halbleiternanopartikeln. Deshalb mußte versucht werden, einen neuen langwellig absorbierenden Farbstoff zu synthetisieren, dessen chromogenes System eine 2,2'-Bipyridinstruktur aufweist.

Betrachtet man die Molekülstruktur von Perylen, so kann man einen zweizähligen Stickstoffliganden aus diesem Chromophor erzeugen, indem man formal die beiden CH-Gruppen der Positionen 1 und 12 in der *bay*-Region durch Stickstoffatome ersetzt. Deshalb wurde versucht, den neuen Chromophor 1,12-Diazaperylen zu synthetisieren.

Bislang wurde nur die Synthese von 1,7- und 3,9-Diazaperylen-Derivaten in der Literatur beschrieben [284-286], wohingegen 1,12-Diazaperylen nur Gegenstand einer „ab initio-“ und HMO-Rechnung war.[287]

Abbildung 111 zeigt die Zweistufensynthese von 1,12-Diazaperylen **129** ausgehend von Isochinolin **127**, welches mit LDA in Ether dimerisiert wird, um dann das 1,1'-Biisochinolin **128** zu bilden.[288] Die anschließende Cyclisierungsreaktion, welche 1,12-Diazaperylen **129** liefert, wurde durch die Beobachtung von Solodovnikov inspiriert, der gezeigt hatte, daß 1,1'-Binaphtyl durch Reduktion mit Alkalimetallen spontan cyclisiert.[289] In diesem Fall wurde für die anionische Cyclisierung Kalium in DME benutzt. Während der Reaktion wird das Binaphthyldianion gebildet, was anhand der tief blauen Farbe der Reaktionsmischung erkennbar ist. Durch anschließende Reaktion mit Luftsauerstoff wird dann 1,12-Diazaperylen **129** gebildet. Dieses wird durch eine säulenchromatographische Trennung an Aluminiumoxid und Umkristallisation gereinigt, wonach es in einer Ausbeute von 74 % anfällt.

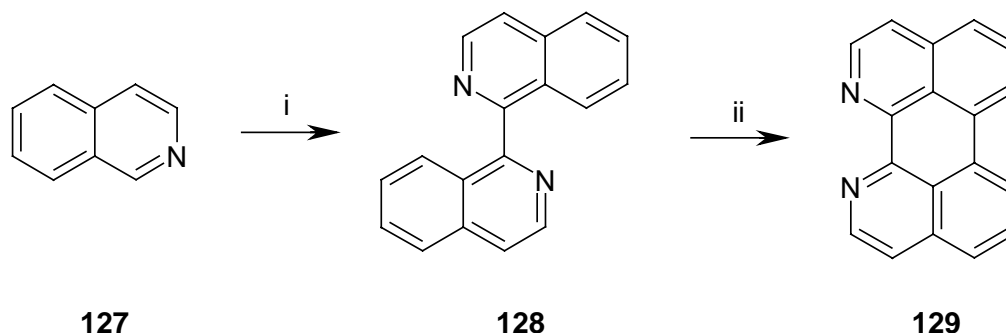


Abbildung 111: Synthese von 1,12-Diazaperylen 129; i: LDA, HMPTA, Diethylether, O₂; ii: K, DME, O₂.

Das 1,12-Diazaperylen **129** wurde nun zur Komplexierung mit den Nanokristallen herangezogen. Die Synthese des Farbstoff/Nanokristall-Konjugats ist in Abbildung 112 schematisch dargestellt.

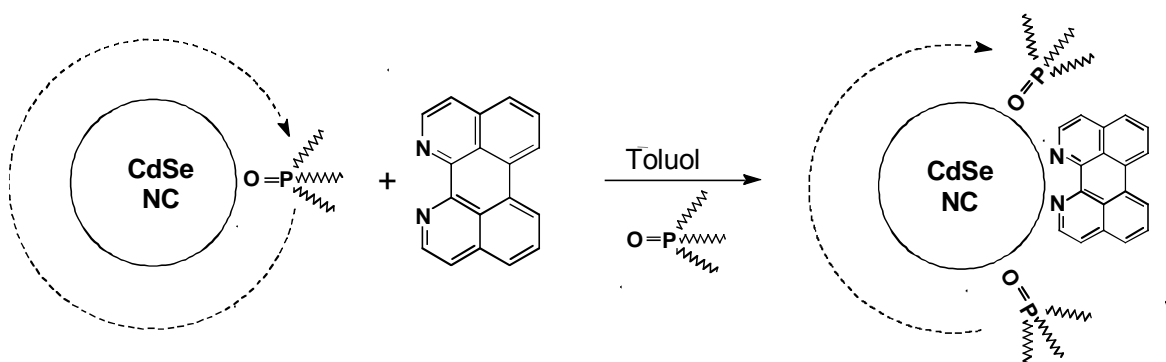


Abbildung 112: Synthese des Farbstoff/Nanopartikel-Komplexes.

Beide Verbindungen, sowohl das Diazaperylen **129** als auch die Nanopartikel, welche TOPO-Liganden auf der Oberfläche tragen, sind in unpolaren Lösungsmitteln, wie z.B. Toluol gut löslich. Deshalb wurde auch in diesem Lösungsmittel die Komplexbildung durchgeführt, wobei man die kolloidale Nanokristalllösung mit einem Überschuß an Farbstofflösung bei Raumtemperatur versetzt. Dabei bildet sich sofort ein Niederschlag, der durch Zentrifugieren und anschließendem Waschen mit Toluol isoliert wird. Zur Charakterisierung kann der Niederschlag in einem polareren Solvenz wie z.B. Dichlorethan wieder gelöst werden.

Für die Bildung des Farbstoff/Nanokristall-Komplexes spricht die drastische Änderung der Lösungseigenschaften des neu gebildeten Produktes. Diese Löslichkeitsänderung und damit auch die Änderung in der Polarität der erzeugten Heterostruktur kann dadurch erklärt werden, daß es während der Komplexbildung möglicherweise zu einer Ladungstrennung kommt. Ein weiterer Beweis für die Bildung des Farbstoff/Nanokristall-Komplexes liefert die NMR-Spektroskopie. Dazu wurden ^1H -NMR-Spektren des Farbstoff/Nanokristall-Komplexes aufgenommen und mit dem ^1H -NMR-Spektrum des reinen Farbstoffs **129** verglichen. Beide Spektren sind in Abbildung 113 gegenübergestellt. Durch die Anbindung des Farbstoffs an die Halbleiteroberfläche kommt es zu

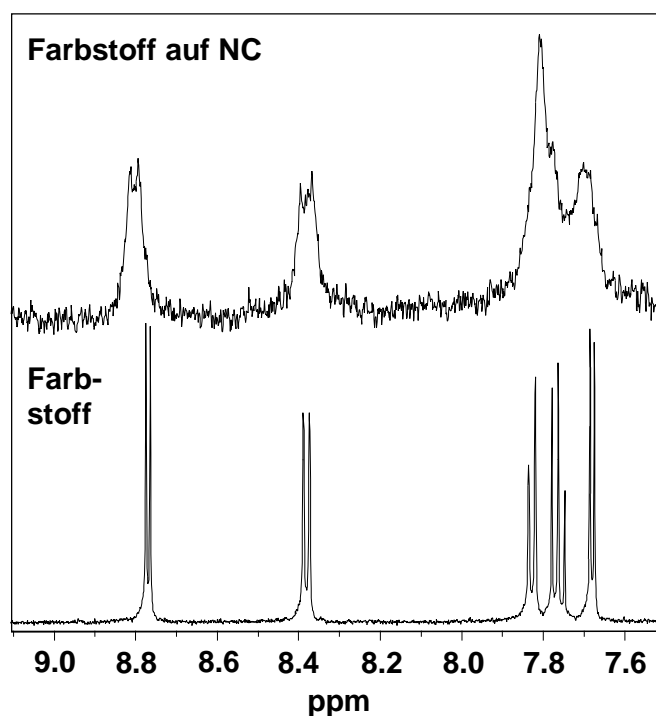


Abbildung 113: NMR-Spektrum des 1,12-Diazaperylens **129 und des Farbstoff/Nanokristall-Komplexes (500 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K).**

einer Verbreiterung der fünf aromatischen Signale des Farbstoffs **129**. Zusätzlich tritt bei einigen Signalen eine Verschiebung zu niederem Feld auf. Da es sich bei dem Nanokristall/Farbstoff-Konjugat um ein sehr komplexes System handelt, können für die beobachtete Verbreiterung der Signale mehrere Gründe angeführt werden. Zum einen können die Protonenresonanzen durch die eingeschränkten Rotationsfreiheitsgrade verbreitert werden, andererseits könnten aber dafür auch verschiedene chemische Umgebungen und Orientierungen auf der Oberfläche verantwortlich sein. Um diese Ergebnisse noch zu untermauern, wurden Komplexierungsexperimente mit reinem Perylen **35** unter den selben Bedingungen wie für das Diazaperylen **129** durchgeführt, welche bei NMR-spektroskopischer Untersuchung keine verbreiterten Signale lieferten.

Das stärkste Argument jedoch für die Bildung des Farbstoff/Nanopartikel-Konjugats besteht in der Änderung der photophysikalischen Eigenschaften des Komplexes gegenüber den jeweiligen Einzelkomponenten, welche im folgenden Abschnitt diskutiert werden sollen.

3.4.3.2 Photophysikalische Eigenschaften des Farbstoff/Nanopartikel-Konjugats

Bei Anbindung des 1,12-Diazaperylens **129** auf der Oberfläche der CdSe-Nanopartikel kommt es zur völligen Auslöschung der Fluoreszenz des Nanokristalls. Das Nanokristall/Farbstoff-Verhältnis hängt von der Größe der Nanopartikel ab und kann anhand der Absorptionsspektren mittels der größenabhängigen Extinktionskoeffizienten bestimmt werden. Die Absorptions- und Emissionsspektren der Einzelkomponenten sind im oberen Graph in Abbildung 114 gezeigt. Die optischen Spektren des Diazaperylens in Toluol werden durch die durchgezogene Linie verdeutlicht. Das Maximum der intensivsten Absorptionsbande von Diazaperylen liegt bei 442 nm. Die Fluoreszenz des Perylenderivats weist eine Stokes-Verschiebung von 10 nm auf und zeigt somit ein Maximum bei 452 nm. Die durch die Punkte angedeutete Linie hingegen gibt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der reinen Nanokristalle, welche einen Durchmesser von 3 nm und eine Passivierungsschicht von 1-2 Monolagen ZnS aufweisen, in Toluol wieder. Bei diesen Nanopartikeln tritt die erste Absorptionsbande bei 550 nm auf, und die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt 50 %. Die Fluoreszenzquantenausbeute wurde durch eine Vergleichsmessung mit dem Farbstoff Rhodamin 6G bestimmt, welcher bei der selben Wellenlänge wie die Nanokristalle emittiert. Weiterhin wird aus den optischen Spektren der Einzelkomponenten deutlich, daß sich der Kurvenverlauf der Absorption und Emission des Farbstoffs fast spiegelbildlich verhalten, wohingegen bei den Nanokristallen die Absorptionsbande mit steigender Photonenergie kontinuierlich zunimmt, die Fluoreszenzbande dagegen symmetrisch ist.

Der untere Graph in Abbildung 114 gibt die optischen Spektren des Farbstoff/Nanokristall-Komplexes (durchgezogene Linie) sowie die Absorption des reinen Nanokristalls (gepunktete Linie) zum Vergleich wieder. Anhand der beiden Spektren wird deutlich, daß es sich bei dem Absorptionsspektrum des Komplexes nicht um eine reine Superposition der Einzelkomponenten handelt, sondern daß ein zusätzlicher Übergang bei 474 nm auftritt. Die Herkunft dieser zusätzlichen Absorptionsbande ist bisher noch ungeklärt. Diese zusätzliche Bande tritt bei allen untersuchten Farbstoff/Nanokristall-Konjugaten auf und ist unabhängig von der Partikelgröße sowie der Dicke der ZnS-Passivierungsschicht.

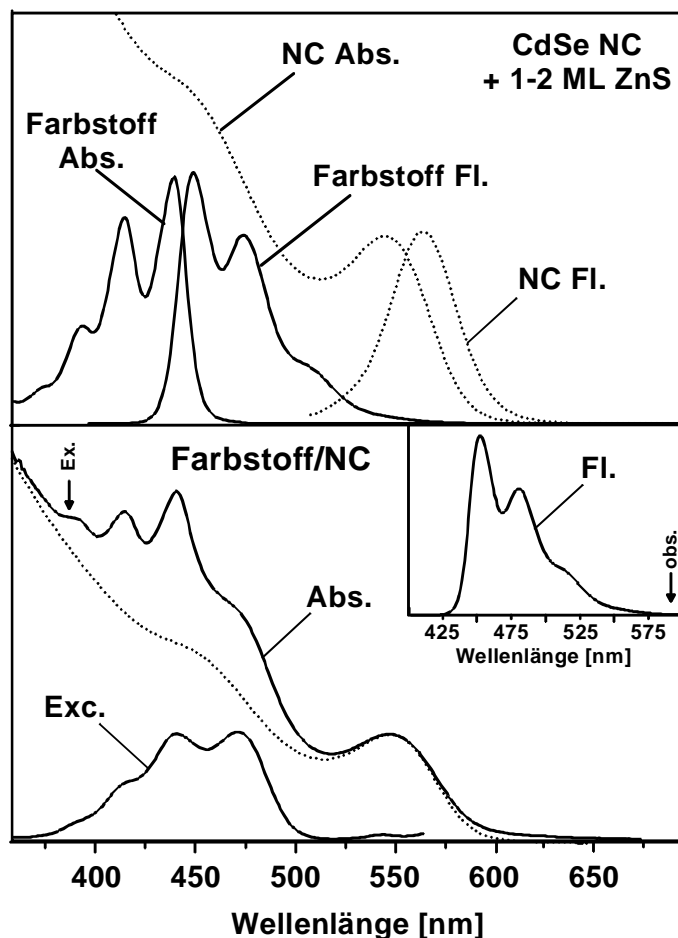


Abbildung 114: Fluoreszenz- und Absorptionsspektren der einzelnen Verbindungen (obere Hälfte) und des Farb./NC-Komplexes (untere Hälfte). Das Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum des Farbstoffs 129 verhalten sich spiegelbildlich (durchgezogene Linie), wohingegen die Nanokristall-Absorption mit abnehmender Wellenlänge zunimmt und das Fluoreszenzspektrum symmetrisch ist (gepunktete Linie). Das Absorptionsspektrum des Farb./NC-Komplexes (Abs.) zeigt eine zusätzliche Bande bei 474 nm. Das eingblendete Spektrum im Kasten stellt das Fluoreszenzspektrum des Farb./NC-Komplexes (Fl.) dar und ähnelt sehr dem Spektrum des einzelnen Farbstoffs. Das Fluoreszenzanregungsspektrum (Exc.) zeigt nur Farbstoffabsorption, wohingegen die NC-Fluoreszenz vollständig ausgelöscht wird.

Auf der anderen Seite tritt eine ins Rote hin verschobene Absorptionsbande auch auf, wenn der Farbstoff in eine Polymermatrix inkorporiert wird oder als Film auf einen Glasträger aufgebracht wird. Demzufolge muß das Auftreten einer zusätzlichen Absorptionsbande nicht unbedingt von der Ausbildung eines Charge-Transfer-Komplexes herrühren, die durch die Komplexbildung des stickstoffhaltigen Farbstoffmoleküls **129** bei Anlagerung an den Halbleiternanokristall entstehen könnte. So könnte auch die unterschiedliche Umgebung der Farbstoffe an der Halbleiteroberfläche oder das Auftreten von Farbstoffaggregaten für diese Absorptionsbande verantwortlich sein.

Anhand der Absorptionskoeffizienten läßt sich das Verhältnis von Nanokristall zu Farbstoff berechnen. Für diese spezielle Probe, deren optisches Verhalten hier beschrieben wurde, beträgt das Nanokristall/Farbstoff-Verhältnis 3/1. Dieser Wert ändert sich für größere Nanokristalle, wo bis zu 20 Farbstoffmoleküle pro Nanopartikel beobachtet wurden.

Ein besonders bemerkenswertes Phänomen, welches bei dem Farbstoff/Nanokristall-Komplex auftritt, ist das Verschwinden der Nanopartikel-Fluoreszenz bei Anlagerung der Farbstoffmoleküle an die Oberfläche. Der Kasten in Abbildung 114 gibt den Kurvenverlauf des Fluoreszenzspektrums des Farbstoff/Nanopartikel-Komplexes bei einer Anregungswellenlänge von 390 nm wieder. Dieses Spektrum weist eine gute Übereinstimmung mit dem Fluoreszenzspektrum des reinen Farbstoffs **129** auf und zeigt keinerlei Anzeichen von Nanokristallfluoreszenz. Je nach Probe beträgt die Fluoreszenzintensität 10 bis 50 % der Intensität des reinen Farbstoffs. Um sicherzustellen, daß wirklich keine Nanokristallfluoreszenz bei irgendeiner Wellenlänge auftritt, wurde ein Anregungsspektrum bei einer Beobachtungswellenlänge von 590 nm, bei welcher man nur Nanokristall-Fluoreszenz erwarten würde, aufgenommen. Das Anregungsspektrum (exc.) zeigt wiederum nur die charakteristische Banden der Farbstoff-Absorption und die zusätzliche Bande bei 475 nm. Das Fehlen der Absorptionscharakteristik des Nanokristalls bestätigt die Beobachtung, daß der angeregte Zustand des Nanokristalls aktiv durch die Komplexbildung des Farbstoffs ausgelöscht wird, auch wenn man eine Anregungswellenlänge zwischen 500 und 600 nm auswählt, wo das Absorptionsspektrum nur durch die Nanokristallabsorption im Konjugat bestimmt wird.

Die gefundenen photophysikalischen Eigenschaften des Farbstoff/Nanopartikel-Komplexes können anhand eines elektronischen Energieniveauschemas diskutiert werden, welches in Abbildung 115 gezeigt wird. Die linke Seite des Diagramms zeigt die Aufstellung der Bandlücken von makroskopischem CdSe und ZnS, die rechte Seite stellt die Energieniveaus des Farbstoffs **129** dar. Bei Photoanregung eines Halbleiters wird ein Elektron (e^-) aus dem Valenzband (VB) in das Leitungsband (CB) unter Bildung eines positiven Loches (h^+) im VB angehoben. Die energetische Lage der CdSe-Bänder wurde aus Literaturstelle [290] entnommen, die der ZnS Bänder aus Literaturzitat [291]. Für kleine Halbleiter-Nanopartikel können die absoluten Energieniveaus in erster Näherung mit Hilfe des „Teilchen-im-Kasten“-Modells berechnet werden, wobei die Größe des Kastens durch die makroskopische Größe der Teilchen gegeben ist und die Ladungsträger eine sogenannte „effektive Masse“ besitzen.[292] Die Energieniveaus, die in Abbildung 115 gezeigt sind, werden mit Hilfe des Ansatzes der erweiterten effektiven Masse berechnet, welcher zusätzlich Coulomb-Wechselwirkungen der Elektronen und Löcher bei endlichen Potentialhöhen an den Partikelgrenzen berücksichtigt.[293] Die absolute energetische Lage des HOMO und LUMO für Diazaperylen **129** wurden aus

Cyclovoltametrie-Daten bestimmt. Das Cyclovoltogramm von Diazaperylen **129** wurde in Dichlormethan mit Tetra-n-butylammoniumfluorophosphat als Leitelektrolyt und einer Ferrocen/Ferrocenyl-Referenzelektrode gemessen. Dabei tritt eine reversible Reduktion bei einem Potential von -1.76 eV auf. Die Oxidation der Verbindung findet bei einem Potential von 0.95 eV statt und verläuft irreversibel.

Selbstverständlich treten Unsicherheiten in Bezug auf die absolute Lage der Energieniveaus und der Bänder auf, welche teilweise aus verschiedenen Rechnungen und Messungen entnommen wurden. Trotzdem scheint die Annahme schlüssig, daß die Energieniveaus gestaffelt sind, das bedeutet, daß man Elektronentransfer vom Farbstoff zum Nanokristall oder Migration eines Loches vom Nanokristall zum Farbstoff erwartet.[276] Der zwischen den Grenzflächen stattfindende Elektronentransfer vom Ligand auf den Partikel stellt auf jeden Fall das Grundprinzip von farbstoffsensibilisierten Solarzellen dar [294] und könnte auch am Farbstoff/Nanokristall-Komplex ablaufen. Andererseits wird die Fluoreszenz des Nanokristalls auch ausgelöscht, wenn nur der Nanokristall und nicht der Farbstoff angeregt wird. Dies kann nur damit erklärt werden,

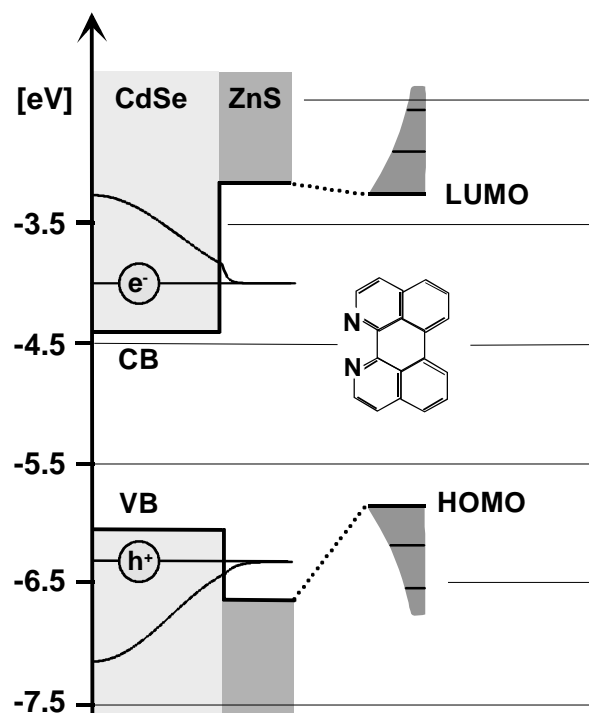


Abbildung 115: Energieniveauschema des Farbstoff/Nanokristall-Komplexes.

daß ein effektiver Lochtransport vom VB des Nanokristalls zu einem besetzten Energieniveau des Farbstoffs stattfindet. Da die Löschung der Fluoreszenz durch die Passivierung der Nanokristalle mit ZnS nicht reduziert wird, müsste das Loch leicht durch die ZnS-Potentialbarriere tunneln.

Obwohl mit dem beschriebenen Modell der Photophysik des Farbstoff/Nanokristall-Komplexes die beobachteten Ergebnisse erklärt werden können, müssen all diese Erklärungen noch durch spektroskopische Messungen wie z.B. elektrooptische Methoden noch bewiesen werden. Trotzdem konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, daß es möglich, ist supramolekulare Heterostrukturen aus Halbleiternanokristallen und fluoreszierenden Chromophoren mit sehr interessanten Eigenschaften zu synthetisieren. Weiterhin wurde gezeigt, daß die optischen Eigenschaften der Nanokristalle durch die umgebenden Liganden beeinflusst werden können, auch wenn die Partikel mit einem Material größerer Bandlücke passiviert sind. Dafür ist es notwendig, die elektronische Wechselwirkung der Partikel mit ihren Liganden zu untersuchen, welche als molekulare Drähte in elektronischen Nano-Schaltkreisen dienen könnte.

3.4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Synthese eines aminofunktionalisierten Perylenmonoimids **113** und Benzoylterrylenmonoimids **115** beschrieben. Als nanoskopische Trägermaterialien für diese funktionalisierten Rylenderivate dienten Emulsionspolymerisate mit einer engen Größenverteilung und einem mittleren Teilchendurchmesser von 60 nm. Der Emulgator dieser Latices war durch eine polymerisierbare Gruppe kovalent an der Oberfläche der Partikel gebunden, um eine möglichst stabile Oberflächenfunktionalisierung der Partikel zu ermöglichen. Die Funktionen auf der Oberfläche stellten Carboxylgruppen dar. Für das Perylenderivat **113** wurde die Anheftung an die Emulsionspolymerisate über eine Aktivesteroute realisiert, wodurch der Farbstoff kovalent auf der Oberfläche der Partikel gebunden wird. Neben der Charakterisierung der Nanopartikel durch Elektronenmikroskopie und Lichtstreuung wurde auch durch konduktometrische Titrations und pH-Wert abhängige Zetapotentialmessungen der Anteil an Oberflächenfunktionen bestimmt, der zur Farbstoffanbindung verwendet wurde. Außerdem war es möglich, die fluoreszenten Nanopartikel unter dem konfokalen Fluoreszenzmikroskop in Form von isolierten Partikeln zu visualisieren.

Neben der Darstellung funktionalisierter Farbstoffe gelang auch die Synthese polymerisierbarer Rylenfarbstoffe. Dazu wurde am Perylen, am Perylenmonoimid und am Benzoylperylene monoimid eine Styrylfunktion eingeführt. Die Absorptionen der drei polymerisierbaren Farbstoffe **119**, **121** und **122** überspannen den gesamten Bereich des sichtbaren Spektrums.

In einer gewöhnlichen Copolymerisation konnte gezeigt werden, daß sich die Farbstoff-Styrylderivate **119**, **121** und **122** alle sehr gut zur Polymerisation mit Styrol eignen. Zur Inkorporierung der Farbstoffe in Nanopartikel wurde die Methode der Miniemulsions-

polymerisation gewählt. Für das styrolfunktionalisierte Perylenmonoimid **119** wurden dabei farbstoffdotierte Latices der Größe von 60 nm erhalten. Die Charakterisierung der Nanopartikel erfolgte auch über die Elektronenmikroskopie, welche die enge Größenverteilung dokumentiert. Auch die fluoreszenten Nanopartikel mit kovalent inkorporiertem Perylenmonoimid wurden unter dem konfokalen Fluoreszenzmikroskop in Form von isolierten Partikeln sichtbar gemacht.

Außerdem wurden heterosupramolekulare Strukturen von CdSe-Nanokristallen und einem maßgeschneiderten luminiszierenden Chromophor, nämlich Diazaperylen **129**, synthetisiert, um die elektronische Wechselwirkung auf Halbleiteroberflächen zu untersuchen. Dabei wurde gezeigt, daß die Fluoreszenz der Nanokristalle total ausgelöscht wird, wenn die supramolekularen Nanokristall-Farbstoffkomplexe gebildet werden, auch wenn die CdSe-Partikel mit einigen Monoschichten von ZnS überzogen waren. Ausgehend von den CdSe-Absorptionskoeffizienten kann das Nanokristall/Farbstoff-Verhältnis bestimmt werden, welches von der Partikelgröße abhängig ist und zwischen 3 und 20 Farbstoffmolekülen pro Nanokristall variiert.

3.5 Katalysatoren und Fluoreszenzfarbstoffe

3.5.1 Neues Verfahren zum Dotieren von Polymeren: Dotierung unter Verwendung von eingefärbten Katalysatoren

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Synthese, die Charakterisierung und die Anwendung von Rylensfarbstoffen in nanopartikulären Systemen wie Dendrimeren, Emulsionspolymerisaten, Miniemulsionspolymerisaten und Halbleiternanopartikeln beschrieben. Ausgenommen die Halbleiternanopartikel dienen die nanoskopischen Materialien ausschließlich als Träger der Farbstoffe und ermöglichen so deren Platzierung bzw. Lokalisation auf der Größenskala von Nanometern. Heterogene Polymerisationskatalysatoren weisen dagegen Größen im Mikrometerbereich auf. Während der Polymerisation bilden sich aus den Mikroteilchen jedoch Partikel nanoskopischer Größe. So sollte sich durch das Aufbringen von Farbstoffen auf diese heterogenen Katalysatoren auch nanopartikuläre Farbstoffsysteme erzeugen lassen.

Um welche Trägermaterialien es sich bei den heterogenen Katalysatoren handelt, welche Monomere damit polymerisiert werden und wie es durch Fragmentierung zur Bildung nanoskopischer Trägerteilchen kommt, wird im Folgenden beschrieben.

3.5.1.1 Polyolefine

Unter dem Oberbegriff Polyolefine faßt man Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und deren Copolymere zusammen. Aufgrund der herausragenden Produkteigenschaften und Umweltverträglichkeit steigt die Produktion von Polyolefinen ständig an. C&EN bilanzierte für das Jahr 1998 ein Weltmarktvolumen für Polyolefine von etwa 50 Millionen Tonnen.^[295] Die jährlichen Wachstumsraten für die PP-Produktion beispielsweise werden entsprechend den globalen Marktanforderungen auf 7 % bis zum Jahre 2002/2003 geschätzt.^[296] Meist werden Polyolefine zu Verpackungen, Folien und Fasern sowie zu Bauteilen in der Automobil- und Elektroindustrie verarbeitet.

Industriell werden Polyolefine derzeit in erster Linie mit den klassischen heterogenen Ziegler- und Phillips-Katalysatoren hergestellt. Die Ziegler-Systeme basieren auf polymerisationsaktiven Spezies, welche durch die Reaktion von TiCl_4 mit AlEt_3 entstehen. Diese werden meist auf MgCl_2 -Trägern fixiert. Im Gegensatz dazu bestehen Phillips-Katalysatoren aus Chrom(IV)-oxid, das auf SiO_2 oder Al_2O_3 als Trägermaterial aufgebracht ist.

Im Mittelpunkt der industriellen Forschung auf dem Gebiet von Polyolefinen stehen seit 20 Jahren die Metallocene. Doch erst im Jahre 1995 kam es durch die BASF AG zur

Markteinführung von einem Metallocen-PE bzw. wurde im Jahre 1998 von der Firma Targor GmbH das erste Metallocen-PP kommerziell vertrieben. Nach neutralen Schätzungen soll mit dieser neuen Generation von Polymerisationskatalysatoren bereits in zehn Jahren 20 % des Standard-Polypropylens hergestellt werden.^[297] Die Voraussetzung für eine Marktdurchdringung besteht in der Anpassung der Metallocene an industrielle Polymerisationsanlagen, womit die Immobilisierung der Metallocene auf geeigneten Trägern gemeint ist. Als Träger für Metallocene sind meist sphärische Kieselgele gebräuchlich, doch werden auch Polystyrolharze oder Zeolithe eingesetzt.^[298-305] Die Vorteile der Trägerung in der industriellen Olefinpolymerisation liegen allgemein darin, daß lösungsmittelfrei gearbeitet werden kann, was niedrige Investitions- und Energiekosten zur Folge hat. Im speziellen Fall von Metallocen-Katalysatoren, welche mit Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator polymerisiert werden, ist eine hervorragende Morphologiekontrolle auf SiO₂ möglich und durch die räumliche Fixierung des Coaktivators in der Nähe des Metallocens kann die MAO-Konzentration gesenkt werden, was zur Reduktion der Katalysatorkosten führt.^[306]

3.5.1.2 Partikelwachstumsprozesse

Eine entscheidende Rolle bei der Olefinpolymerisation spielt neben der Effizienz des Katalysators, welche sich in einer hohen Aktivität (Kg [Produkt] / mol [Metall] h) bzw. Produktivität (g [Polymer] / g [Katalysator] h) manifestiert, die Morphologie der erhaltenen Polymerprodukte. So sollten diese in sphärischer Form und mit einer engen Größenverteilung anfallen. Des weiteren sind speziell unter industriellen Gesichtspunkten auch noch Fließeigenschaften, Schüttdichte, elektrostatische Aufladung und Restmonomergehalt von Interesse.

Viele dieser Anforderungen lassen sich durch einen kontrollierten Wachstumsprozeß des Katalysatorpartikels steuern. Unter dem Partikelwachstum versteht man die Bildung des Produktpartikels aus dem ursprünglichen Katalysatorkorn unter Anlagerung des Olefins. Dabei entstehen aus den etwa 50-100 µm großen Katalysatorteilchen Polymerpartikel in einer Größenordnung von ca. 1-5 µm.

Während des Partikelwachstumsprozesses bei Ziegler-Katalysatoren auf MgCl₂-Trägern kommt es schon bei geringen Umsätzen zur vollständigen Fragmentierung des Katalysatorpartikels. Deshalb beginnt die Reaktion direkt mit hoher Aktivität aufgrund der guten Monomer-Zugänglichkeit aller aktiven Zentren.^[307] Durch wachsende Polymer-schichten um die MgCl₂-Fragmente nimmt die Aktivität mit zunehmender Polymerisationsdauer diffusionsbedingt ab. Für diese klassischen Ziegler-Systeme mit MgCl₂ als Trägermaterial wurde eine vollständige mathematische Beschreibung entwickelt,

welche in die Literatur mit dem Namen „*Multi-grain-Modell*“ eingegangen ist.[308, 309] Eine vereinfachende Annahme, welche dieser Modellvorstellung zugrunde liegt, besteht darin, daß ein Großteil der aktiven Zentren im Träger schon zu Beginn der Polymerisation für das Monomer erreichbar sind.

Durch experimentelle Befunde konnte gezeigt werden, daß dieses Modell für Metallocen/MAO-Systeme auf Silica nicht anwendbar ist. Zur Aufklärung dieses Partikelwachstumsprozesses wurde das Polypropylenwachstum mit SiO₂-geträgerten Metallocenen unter milden Reaktionsbedingungen (niedrige Temperatur, geringe Katalysatorkonzentration, geringe Monomerkonzentration) untersucht. So können die einzelnen Phasen des Polymerwachstums von Beginn an mit dem Raster-elektronenmikroskop erfaßt werden. Im ersten Schritt dieses Wachstumsprozesses, der sogenannten Vorpolymerisationsphase, bildet sich eine gleichmäßige Polymerschicht auf der äußeren Oberfläche der Partikel. Zugleich diffundiert Propylen in die peripheren Schichten des mikro- und mesoporösen Silicas und füllt diese mit Polymer aus. Diese Ummantelung hindert die Diffusion des nachfolgenden Monomers, was die Gesamtaktivität der Polymerisation auf einen niedrigen Wert abfallen läßt. In der kinetischen Betrachtung der Polymerisation bezeichnet man diese Phase der Polymerisation als Induktionsperiode. Das Polymerwachstum setzt sich langsamer als in der Vorpolymerisationsphase von außen nach innen fort, wodurch hydraulische Kräfte erzeugt werden, die zur Fragmentierung des Trägers in den Randbereichen führen. In den weiter innen liegenden Bereichen führt die Füllung der SiO₂-Poren durch Polymer noch nicht zum Aufbrechen des Trägermaterials. Durch die Fragmentierung werden neue aktive Zentren freigesetzt, die eine Erhöhung der Polymerisationsaktivität bewirken. Auf diese Weise kommt es stufenweise zur Fragmentierung des gesamten Trägerpartikels bis zum Erreichen der maximalen Aktivität am Ende der Polymerisation. Die SiO₂-Fragmente mit einer Größe zwischen 30 und 200 nm, welche aus Agglomeraten von etwa 10 nm großen sphärischen Primärpartikeln bestehen, sind homogen in der gesamten Polymermatrix verteilt. Auch durch lange Polymerisationszeiten kann die Teilchengröße dieser Agglomerate nicht weiter unterschritten werden, weshalb sie die kleinsten fragmentierbaren Einheiten des Trägers darstellen.[297] Dieses Modell konnte auf die Kinetiken von Polymerisationen mit verschiedenen Korngrößen angewendet werden, deren Verlauf auch mathematisch simuliert wurde.[310] Die vollständige mathematische Beschreibung dieses Mechanismus gelingt mit dem speziell entwickelten „Schalenmodell“.[311]

3.5.1.3 Vorteile der Fluoreszenzmikroskopie

Die Fluoreszenzmikroskopie eignet sich besonders, um das Innenleben von Zellen und Geweben abzubilden. Dabei werden dem Benutzer räumliche Informationen (in lebenden Spezies sogar räumliche Informationen in einem zeitlichem Verlauf) von Objekten zugänglich gemacht, die entweder eine intrinsische Fluoreszenz (Autofluoreszenz) aufweisen oder mit Fluorophoren markiert werden (Sekundärfluoreszenz). Diese Objekte sind so klein, daß sie mit dem menschlichen Auge nicht mehr erkannt werden. Die Kombination aus modernen Markierungstechniken in Verbindung mit einem Fluoreszenzmikroskop ermöglicht die Erkennung von sehr kleinen Materialmengen mit sehr hoher Genauigkeit und Empfindlichkeit.

Die Fluoreszenzmikroskopie entwickelte sich am Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts. Die Funktionsweise eines Fluoreszenzmikroskops besteht darin, Anregungsenergie zur fluoreszierenden Spezies in der zu untersuchenden Probe zu liefern und die viel schwächere emittierte Fluoreszenz von dem intensitätsstärkeren Anregungslichts zu trennen. Auf diese Weise erreicht nur das emittierte Licht den Detektor, so daß ein Bild mit hohem Kontrast erzeugt wird.

Das Ausnutzen von Fluoreszenz, um Objekte mittels eines Mikroskops abzubilden, bietet folgende Vorteile:[312]

- *Spezifität.* Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektren sind gewöhnlich charakteristisch für ein Molekül. Unterschiedliche Fluorophore zeigen üblicherweise verschiedene Anregungs- und Emissionsspektren, was gezielt für die Untersuchung von komplexen Zusammensetzungen ausgenutzt werden kann.
- *Empfindlichkeit.* Für die Detektion von Fluoreszenz reicht eine kleine Anzahl von Molekülen aus, was anhand der SMS-Messungen in dieser Arbeit bereits eindrucksvoll bewiesen wurde. Wenn die Autofluoreszenz der Probe diskriminiert werden kann, ist so ein hochempfindlicher Nachweis möglich.
- *Quantifizierung.* Fluoreszenz ermöglicht eine quantitative Bestimmung bei kleinen Fluorophorkonzentrationen, da die Intensität des Fluoreszenzlichts direkt proportional zur Konzentration des Fluorophors ist. Wegen der größeren Empfindlichkeit der Emission im Gegensatz zur Absorption reicht die Grenze der quantitativen Analyse bis hin zu sehr geringen Konzentrationen.
- *Empfindlichkeit gegenüber der Umgebung.* Bestimmte Fluorophore reagieren extrem sensitiv auf ihre unmittelbare physikalische und chemische Umgebung. So können mittels Fluoreszenz Umgebungsfaktoren wie z.B. pH, Viskosität oder Ca^{2+} -Konzentrationen bestimmt werden.

- *Hohe zeitliche Auflösung.* Fluoreszenzmessungen können zur Untersuchung von sehr schnellen chemischen und molekularen Änderungen herangezogen werden.
- *Hohe räumliche Auflösung.* Mittels Fluoreszenz werden Kompartimentierungen sichtbar gemacht, deren Größe unterhalb des beugungsbedingten Auflösungsvermögens eines gewöhnlichen Lichtmikroskops liegt.

3.5.1.4 Konfokale Laser-Raster-Mikroskopie

Jeder lichtmikroskopische Strahlengang besitzt eine endliche Tiefenschärfe. Bei der Beobachtung ausgedehnter, durchstrahlbarer Objekte im konventionellen Lichtmikroskop stellt man fest, daß die eigentliche Information aus der fokalen Ebene überlagert wird von unscharfer Information aus Ebenen unterhalb und oberhalb der Fokusebene. Das Ziel der konfokalen Raster-Lichtmikroskopie besteht darin, nur die Information im Fokus zur Bildformierung zu verwenden und die zu beobachtenden 3-D-Objekte in optische, konfokale Schnittebenen zu zerteilen. Abbildung 116 verdeutlicht das Prinzip eines konfokalen Bildstapels. Durch die computergestützte Datenverarbeitung können diese Stapel digitalisiert und gespeichert werden. Durch das Übereinandersetzen dieser optischen Schnitte wird ein 3-D Bild erzeugt.

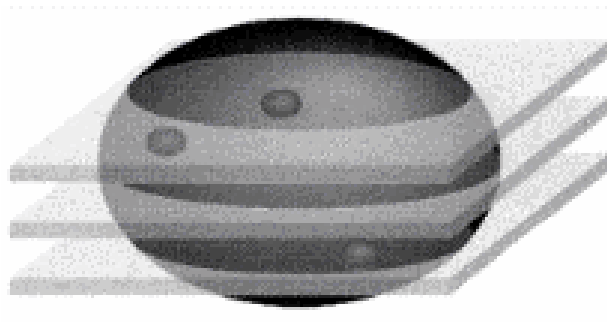


Abbildung 116: Konfokale Schnittebenen durch ein 3D-Objekt.

Dabei wird jedem Bildelement nicht nur eine x- und y-Koordinate, sondern auch eine z-Koordinate zugeordnet. Die dritte Dimension (z -Ausdehnung) wird für jedes Bildelement durch die Distanz zwischen zwei konfokalen Ebenen definiert. So wird rechnerunterstützt aus jedem Pixel einer Ebene (x-, y-Richtung) ein Voxel (x-, y-, z-Richtung) generiert, wodurch mikroskopische Objekte unabhängig von ihrer ursprünglichen Lage in jeder beliebigen neuen Lage darstellbar werden. Auf diese Weise können auch leicht beliebige Schnittebenen berechnet werden.

Das Prinzip der konfokalen Raster-Mikroskopie wurde im Jahre 1957 von *Petran* in der Tschechoslowakei entwickelt. Ein solches Mikroskop, welches mit einer rotierenden, spiralförmig gelochten Scheibe, der sogenannten Nipkow-Scheibe (1884 von Nipkow für ein Bildfernsehprinzip vorgeschlagen) als analoge Rastereinheit arbeitete, lieferte

konfokale Bilder in Auflicht-Reflexion. Anfangs stieß diese Art von Mikroskopen in der Biologie auf wenig Interesse, jedoch wurde es für Fragestellungen in den Materialwissenschaften eingesetzt. Mit dem Aufkommen der Computertechnologie und preisgünstigen, starken Lasern, welche in Tabelle 15 zusammengefaßt sind, etablierte sich jedoch Mitte der achtziger Jahre das digital betriebene konfokale Laser-Raster-Mikroskop, das entweder in Auflicht-Reflexion oder in Auflicht-Fluoreszenz arbeitet. Das Letztere stellt eine wichtige Anwendung in der Biologie dar.[313, 314]

3.5.1.5 Das Prinzip des konfokalen Laser-Raster-Mikroskops

Der prinzipielle Aufbau eines konfokalen Laser-Raster-Mikroskops im Auflicht-Fluoreszenz-Modus ist in Abbildung 117 gezeigt. Als punktförmige Lichtquelle wird ein starker Laser benutzt, der zusätzlich noch mit einer Lochblende verengt werden kann (im Schema nicht dargestellt). Die Variation der Wellenlängen zur optimalen Anregung des

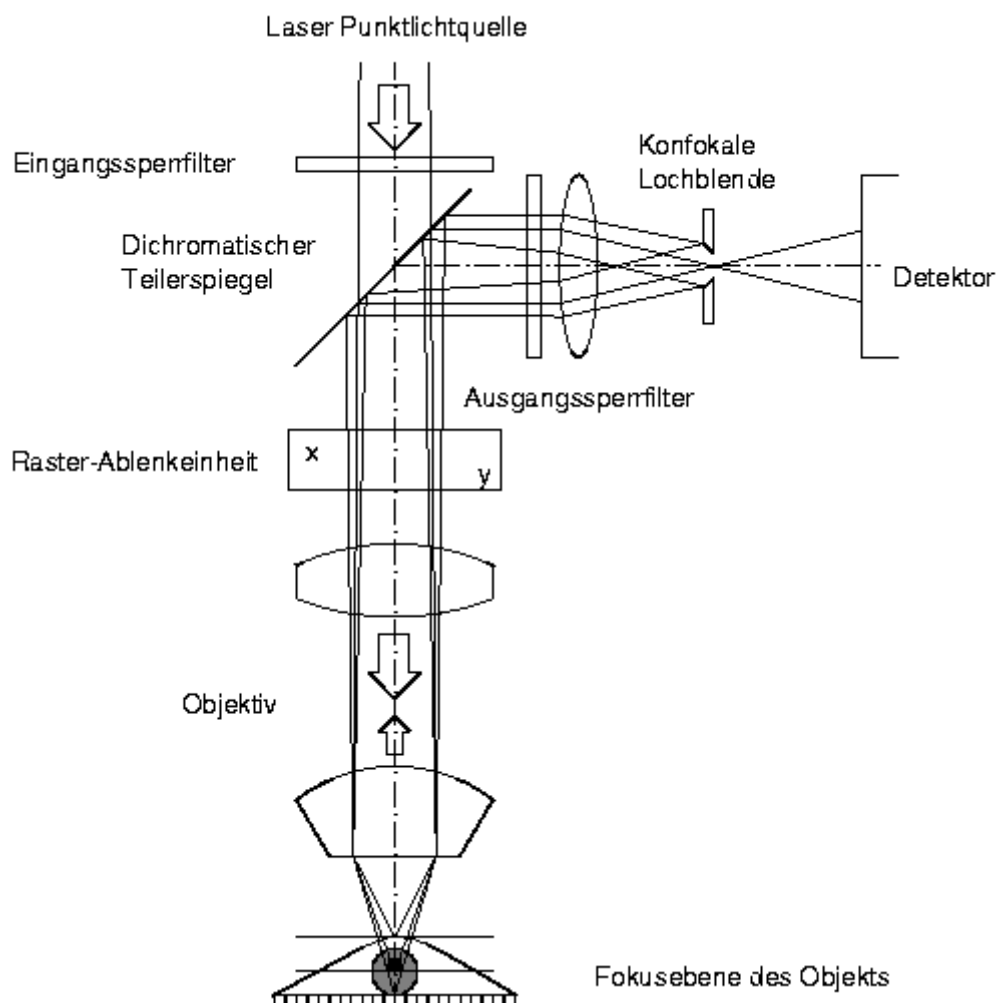


Abbildung 117: Schematischer Aufbau des konfokalen Laser-Raster-Mikroskops.

Fluoreszenzfarbstoffs (Tabelle 15) erfolgt durch einen Eingangssperfilter. Der so

erzeugte dünne Strahl beleuchtet über einen dichroitischen Teilerspiegel, auch Farbteiler genannt, durch das Objektiv das fluoreszierende Präparat. Der dichroitische Teilerspiegel ist in diesem Fall ein optisches Bauteil, welches bis zu einer bestimmten Wellenlänge Licht passieren läßt, jedoch Licht von Wellenlängen oberhalb dieser Grenze reflektiert. Die fluoreszenzmarkierte Probe emittiert nun längerwelliges Licht, welches das Objektiv, den für diese Wellenlänge reflektierenden dichroitischen Teilerspiegel und den Ausgangsperrfilter (zur Selektion des emittierten Wellenlängenbereichs) durchquert. Danach fällt das Emissionslicht auf eine konfokale Lochblende. Diese ist derart angeordnet, daß sie nur das Licht passieren läßt, welches Information aus der Fokusebene trägt. Die restliche Emission mit unscharfer Information aus Ebenen unterhalb und oberhalb des Fokus wird ausgeblendet. Das ankommende Licht wird in einem Detektor nach seinem Intensitätswert digitalisiert und in einem Computer gespeichert. Eine Raster-Ablenkeinheit bewegt nun den Laserstrahl auf den nächsten Punkt der Probe und wiederholt dieselbe Messung. Die Aneinanderreihung vieler Punkte in x-Richtung ergibt eine Zeile, viele Zeilen in y-Richtung ergeben ein konfokales Bild eines optischen Schnittes des Präparats. Nun wird das Präparat in z-Richtung um eine bestimmte Längeneinheit bewegt und ein weiteres konfokales Bild erzeugt. Für viele konfokale Bilder ergibt dies einen Stapel von optischen Schnitten mit Informationen, die jeweils im Fokus sind.[315, 316] Aus diesen Daten läßt sich eine dreidimensionale Abbildung der Anordnung der fluoreszierenden Objekte in der Probe erzeugen.

Tabelle 15: Spektrale Maxima üblicher Beleuchtungslaser

Laser-Typ	Maxima (nm)
Helium-Neon	543
Argon-Ionen	458, 488, 514, 529
Argon-Krypton	488, 568, 647

3.5.2 Dotierung von Polyolefinen mit Fluoreszenzfarbstoffen

Zusammen mit *M. Stork* wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Methode entwickelt, geträgerte Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen mit Fluoreszenzfarbstoffen zu markieren. Diese wurden dann der Polymerisation unterworfen, so daß Polyolefinprodukte erhalten wurden, die mit Fluoreszenzfarbstoffen dotiert waren. Als Träger dieser Katalysatoren diente zum einen das bei den Metallocenen am häufigsten verwendete und industriell bedeutsamste Material Silica, zum anderen wurde ein reversibel vernetztes Polystyrolharz als alternatives Trägermaterial verwendet. Die

fluoreszierenden Polymerprodukte werden dann auf ihr Emissionsverhalten hin untersucht. Außerdem werden die nach der hier vorgestellten Methode dotierten Polymerprodukte mit Polyolefin verglichen, in welches der Farbstoff nur physikalisch oder als polymeres Farbmittel inkorporiert wurde. Diese Vergleiche sind besonders von Interesse, wenn man die Funktion der Fluoreszenz in so breitbandig eingesetzten Polymeren wie den Polyolefinen in Bezug auf eine Anwendung hin betrachtet. Die Fluoreszenz spielt bei Sicherheitssystemen eine große Rolle z.B. bei fälschungssicheren Geldscheinen und Kreditkarten.

Weiterhin gibt die Untersuchung der mit den fluoreszenzmarkierten Katalysatoren erzeugten Polymerpartikeln mittels des konfokalen Laser-Raster-Mikroskops Aufschluß über den Verbleib des Trägers und dessen Verteilung im Polymerprodukt. Mit den hier benutzten Katalysatoren können erstmals zwei verschiedene Trägersysteme, nämlich Silica und Polystyrol, miteinander verglichen werden. Da mit Hilfe der konfokalen Fluoreszenzmikroskopie das Trägermaterial von nicht emissivem Polyolefinprodukt unterscheidbar ist, können durch Entnahme von Produktpartikeln nach unterschiedlichen Polymerisationsumsätzen, sprich Polymerisationszeiten, Beiträge zum Studium des Partikelwachstumsmechanismus gewonnen werden.

Bevor auf dies näher eingegangen wird, müssen noch einige Fragestellungen im Vorfeld untersucht werden. Die Auswahl der Farbstoffe spielt dabei eine entscheidende Rolle. Die Farbstoffe sollten eine ausreichende Stabilität bei der Katalysatorpräparation sowie der Polymerisation zeigen. Desweiteren muß eine feste Fixierung der Farbstoffe an das Trägermaterial gewährleistet sein, so daß es während der Polymerisation nicht zu einem Verlust der Markierungsgruppe kommt. Im Hinblick auf die konfokale Fluoreszenzmikroskopie sollte das Absorptions- und Emissionsverhalten der Farbstoffe so gewählt werden, daß diese mit den üblicherweise verwendeten Lasern angeregt werden können. Zudem sollte das Maximum der Emission höher als 450 nm im sichtbaren Bereich des Spektrums liegen, um Streulichteffekt möglichst gering zu halten. Zuletzt muß noch überprüft werden, ob die Farbstoffe den Katalysator beeinflussen. Dies wird so bewerkstelligt, daß Produktivitäten bzw. Aktivitäten von Katalysatoren verglichen werden, deren Unterschied einzig und allein in der Farbstoffmarkierung besteht.

3.5.2.1 Stabilität der Fluoreszenzfarbstoffe

Die Metallocenpolymerisation von Olefinen stellt besonders hohe Anforderungen an die Stabilität der Markierungsgruppen. Bei der Katalysatorpräparation wird üblicherweise der Träger mit der aktiven Metallspezies und einem Cokatalysator versetzt. Als Cokatalysator, auch Aktivator genannt, setzt man normalerweise MAO ein. MAO gewinnt man aus Trimethylaluminium durch partielle Hydrolyse. Dabei bildet sich ein dynamisches

Gleichgewicht eines komplexen Gemisches, bestehend aus polymeren und cyclischen Einheiten. Die Grundstruktur dieser Einheiten ist aus Methylaluminium aufgebaut, welches alternierend durch Sauerstoff verbrückt ist. Aufgrund dieser Struktur kann MAO als starke Lewis-Säure, starke Brønsted-Base und als alkylierendes Agens fungieren. Das MAO bildet um die aktive Metallspezies käfigartige Strukturen aus. Dieses Konjugat stellt wahrscheinlich die eigentliche polymerisationsaktive Spezies auf dem Träger dar.^[317] Als Maß für die Menge eingesetztes MAO wird das Verhältnis von Aluminium zu Metallocen angegeben. Bei dieser Berechnung wird nur der Anteil des Aluminiums im MAO berücksichtigt. Typischerweise belaufen sich [Al]/[Metall]-Verhältnisse auf 50 bis 10000.

In der Regel werden Polymerisationen im Labormaßstab in Lösungsmitteln wie Isobutan, Hexan oder Toluol bei Drücken zwischen 1 und 40 bar in einem Temperaturbereich von 20 bis 80 °C im Stahlautoklaven durchgeführt. Zur Eliminierung von Verunreinigungen wird der Reaktor vor der Polymerisation mit Triisobutylaluminium (TiBA) oder Triethylaluminium (TEA), den sogenannten Putzalkylen, beschickt.

Aufgrund der hohen chemischen, thermischen und photochemischen Stabilitäten sollte sich die Klasse der Rylenfarbstoffe besonders für die Anwendung als Markierungsgruppe in der Olefinpolymerisation eignen.^[82] ^[83, 84, 134] Weitere Eigenschaften, die die Rylenfarbstoffe zu potentiellen Kandidaten für Fluoreszenzmarkierungen an Metallocenkatalysatoren machen, bestehen in den hohen Fluoreszenzquantenausbeuten, dem Löslichkeitsverhalten sowie der Variabilität der Emissionswellenlängen.^[318, 319] Im Gegensatz zu Fluoreszenzmarkierungen in biologischen Systemen, wo der Farbstoff in fast allen Fällen eine gute Wasserlöslichkeit aufweisen muß, benötigt man für die Darstellung von markierten Metallocenkatalysatoren Fluoreszenzfarbstoffe, welche in organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Toluol, löslich sind. Fast alle bekannten Rylenfarbstoffe zeigen eine gute Löslichkeit in organischen Solventien.

Da MAO in der Metallocenpolymerisation mengenmäßig am meisten benutzt wird und es außerdem das chemisch aggressivste Agens darstellt, wird die Stabilität der Rylenfarbstoffe gegen diesen Cokatalysator getestet. Die Rylenderivate, welche mit ihrer Absorption den gesamten sichtbaren Bereich des Spektrums überspannen, können aufgrund ihrer Funktionalitäten in drei Gruppen eingeteilt werden:

- Unsubstituierte Rylene
- Rylendicarbonsäureimide
- Rylentetracarbonsäurediimide

Die auf die Stabilität gegenüber MAO untersuchten Rylenderivate sind in Tabelle 16 aufgelistet. Die zugehörigen Strukturen werden in Abbildung 118 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden im Folgenden die verwendeten Farbstoffe durch Abkürzungen ausgedrückt, welche ebenfalls aus Tabelle 16 und Abbildung 118 deutlich werden.

Tabelle 16: Zum Test der Stabilität gegen MAO verwendete Rylenderivate

Grundgerüst	Unsubstituiert	Rylendicarbonsäureimide	Rylentetracarbonsäure- diimide
Naphthalin		Benzanthronynaphthalin- dicarboximid (BNI)	
Perylen	Perylen (PER, 35)	Perylendicarbox- imid (PMI, 98)	Perylentetracarbonsäure- diimid (PDI, 37)
		Benzoylperylendicarbox- imid (BPI)	Tetraphenoxyperylentetra- carboxdiimid (TPhePDI, 66)
Terrylen		Benzoylterrylendicarbox- imid (BTI, 45)	Terrylentetracarboxdiimid (TDI, 46)

Zur Durchführung der Stabilitätstests wurde folgendermaßen Verfahren: Es wurde 100 ml einer Farbstofflösung in Toluol hergestellt. Diese wurde in zwei 50 ml Fraktionen geteilt, wobei die eine als Testlösung, die andere als Vergleichslösung diente. Die Testlösung wurde mit einer toluolischen MAO-Lösung versetzt, wobei das Verhältnis MAO zu Chromophor so eingestellt wurde, daß MAO bezogen auf den Chromophor in einem 50-fachen Überschuß vorlag. Die Zugabe von MAO verursachte bei allen Proben einen Farbumschlag außer bei dem unsubstituierten Farbstoff PER. Diese Farbänderung ist wahrscheinlich auf eine Komplexbildung zwischen dem Farbstoffmolekül und MAO zurückzuführen. Ein Indiz dafür ist, daß das unsubstituierte Perylen PER keine Farbänderung zeigt, weil diesem im Gegensatz zu den anderen Chromophoren funktionelle Gruppen fehlen, die einen solchen Prozeß ermöglichen. Nach einer Stunde wurde das MAO durch Zugabe von Methanol und 2N HCl vollständig hydrolysiert. Dabei kommt es auch zur Zerstörung des Farbstoff-MAO-Komplexes, was an der erneuten Farbänderung zurück zum Ausgangsfarbtönen der entsprechenden Vergleichslösung deutlich wird. Der erneute Farbumschlag ging bei allen Testlösungen, außer bei der Probe PER, mit einer Abnahme der Intensität einher. Um diesen Effekt quantitativ zu erfassen, wurden die Vergleichslösungen noch mit dem selben Volumenanteil Toluol ohne MAO

sowie mit Methanol und 2N HCl versetzt. Vor der Aufnahme von UV/Vis-Spektren wird die Wasser/Methanol-Phase aus allen Lösungen entfernt. Der Quotient der Extinktionen E der Vergleichsprobe und der Testlösung stellt ein Maß für die Stabilität dar. Dieser Quotient wird mit hundert multipliziert, was die Stabilitäten der jeweiligen Farbstoffe in Prozent angibt.

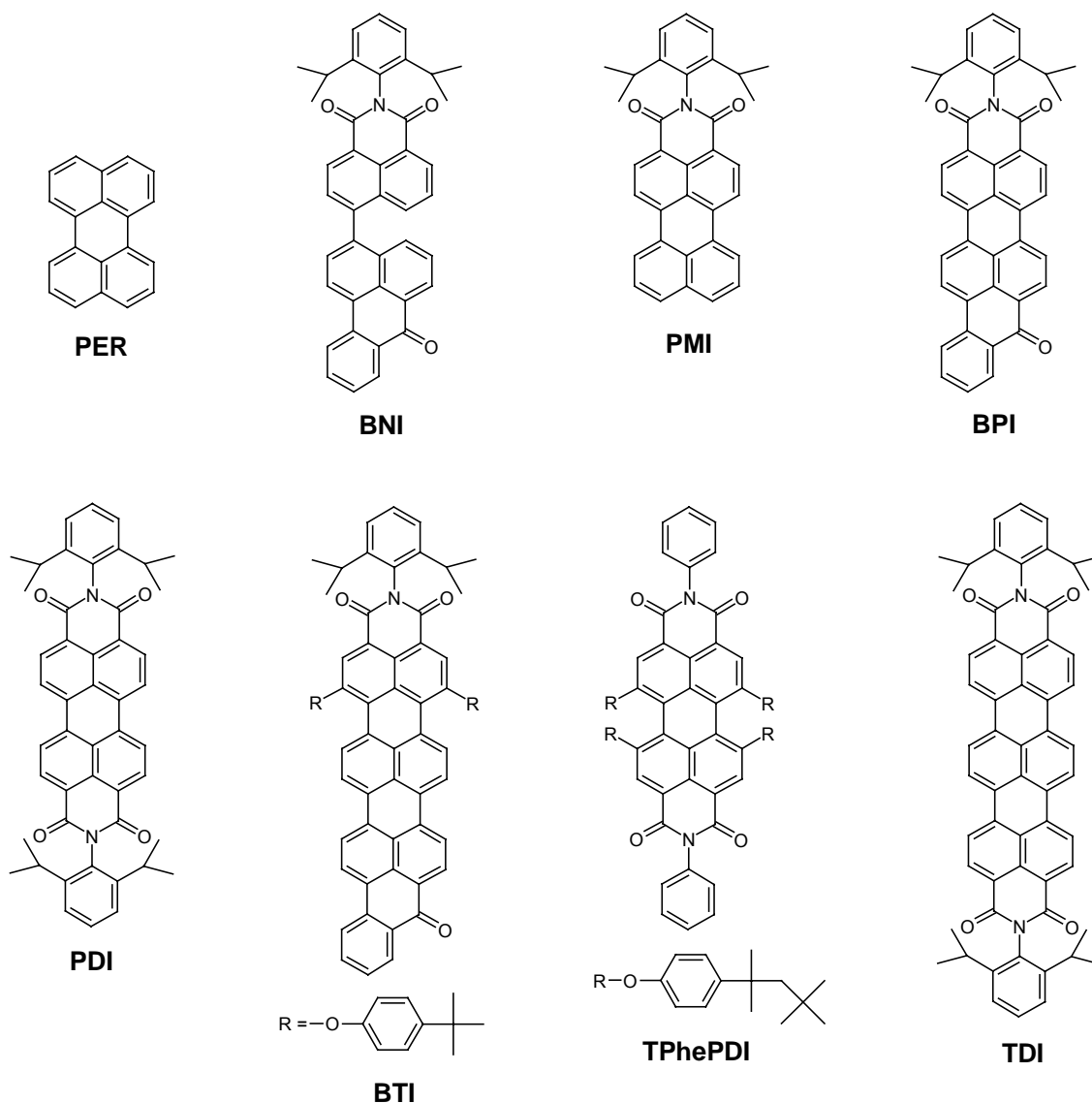


Abbildung 118: Strukturen der zum Test der Stabilität gegen MAO verwendeten Rylenderivate

Damit die Farbstoffe untereinander vergleichbar sind, wird aus der Extinktionen E der Vergleichslösungen zusätzlich noch der molare Extinktionskoeffizient ϵ berechnet. Als Ergebnis werden die UV/Vis-Spektren von Test- und Vergleichslösung erhalten, welche in Abbildung 119 bis Abbildung 121 gezeigt sind. In Tabelle 17 werden die in dieser Versuchsreihe untersuchten Farbstoffe nach der Stabilität gegen MAO geordnet

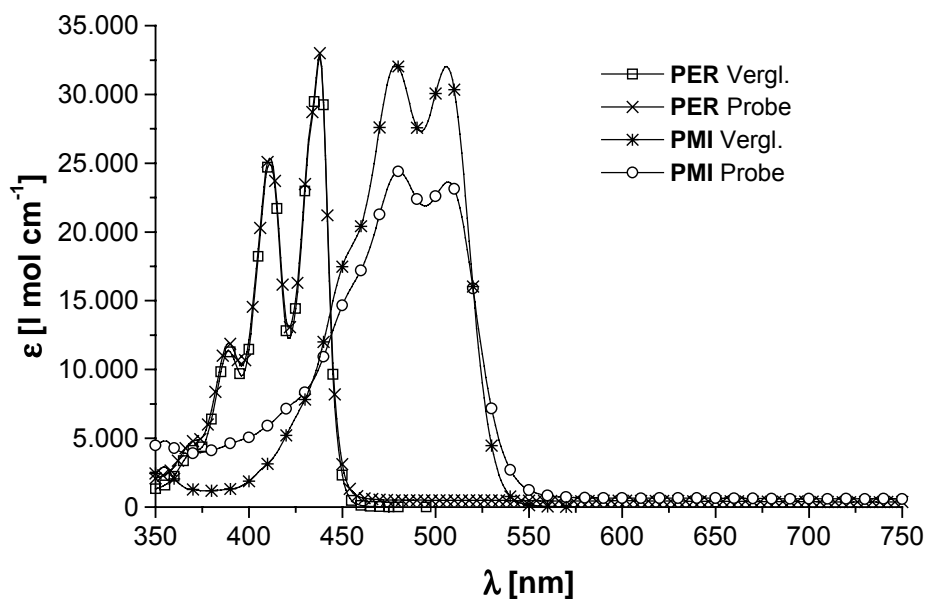


Abbildung 119: UV/Vis-Spektren von PER und PMI der Vergleichs- und Probelösung.

aufgelistet. Zusätzlich werden noch die Absorptionsmaxima mit den gemessenen Extinktionen E der Vergleichsprobe und der Testlösung angegeben.

Tabelle 17: Stabilitäten der Farbstoffe gegen MAO mit Angabe der Absorptionsmaxima und der molaren Extinktionskoeffizienten ϵ der Vergleichsproben und der Testlösungen.

Farbstoff	Wellenlänge λ [nm]	Extinktion E Vergleich	Extinktion E Probe	Stabilität gegen MAO [%]
PER	438	0.330	0.328	100
PMI	506	0.320	0.236	78
BNI	408	0.190	0.146	77
BTI	688	0.840	0.346	41
TPhePDI	575	0.481	0.167	35
PDI	527	0.799	0.200	25
TDI	651	0.861	0.195	23
BPI	563	0.498	0.111	22

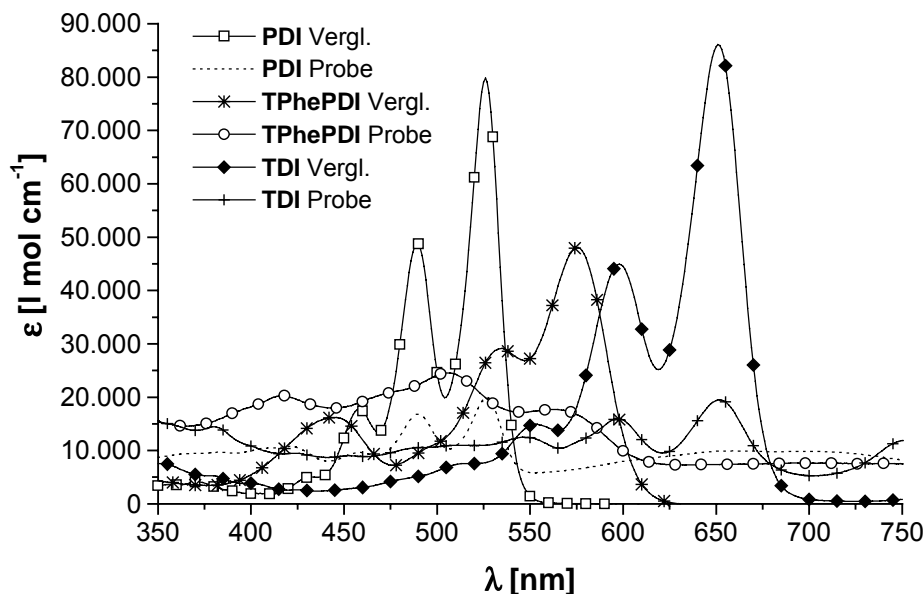


Abbildung 120: UV/Vis-Spektren von PDI, TPhePDI und TDI der Vergleichs- und Probelösung

Wie aus den deckungsgleichen UV/Vis-Spektren der Test- und Vergleichsprobe von PER in Abbildung 119 und aus Tabelle 17 deutlich wird, findet durch das Einwirken von MAO auf das unsubstituierte Perylen PER unter den Versuchsbedingungen kein Abbau statt, weshalb diesem Chromophor eine Stabilität von 100 % zugeordnet wird. Die übrigen Farbstoffe können in drei Kategorien bezüglich der Stabilität gegen MAO eingeteilt werden. PMI und BNI weisen mit einem Wert von 78 bzw. 77 % eine hohe Stabilität auf. Stabilitäten, welche nur etwa halb so groß sind, werden für BTI (41 %) und TPhePDI (35 %) erhalten. Die dritte Kategorie von Rylenen, welche eine schlechte Stabilität aufweisen, faßt die Farbstoffe PDI, TDI und BPI mit Stabilitäten von 25, 23 und 22 % zusammen. Ein weiterer wichtiger Aspekt, der aus den UV/Vis-Spektren in Abbildung 119 bis Abbildung 121 abgelesen werden kann, besteht darin, daß das Einwirken von MAO bis auf eine Ausnahme, nämlich das TPhePDI, nicht zu Abbauprodukten geführt hat, welche auch im sichtbaren Spektrum absorbieren und eventuell fluoreszieren. Dies erkennt man daran, daß die Positionen der Absorptionsmaxima der Vergleichs- und Testlösungen bei identischen Wellenlängen liegen und keine neuen Banden im Spektrum auftauchen. Genau dies ist bei TPhePDI der Fall, da im UV/Vis-Spektrum der Testlösung neue Banden bei niedrigeren Wellenlängen erscheinen. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, daß beim Vorhandensein von nur einer funktionellen Gruppe im Chromophorgrundkörper, wie der Imidstruktur in PMI und BNI, die Stabilität am größten ist. Weiterhin kann kein eindeutiger Trend bezüglich der strukturellen Einteilungen in

Mono- und Diimide oder Diimide und Benzoylrylenimide und der Stabilität der Chromophore abgelesen werden.

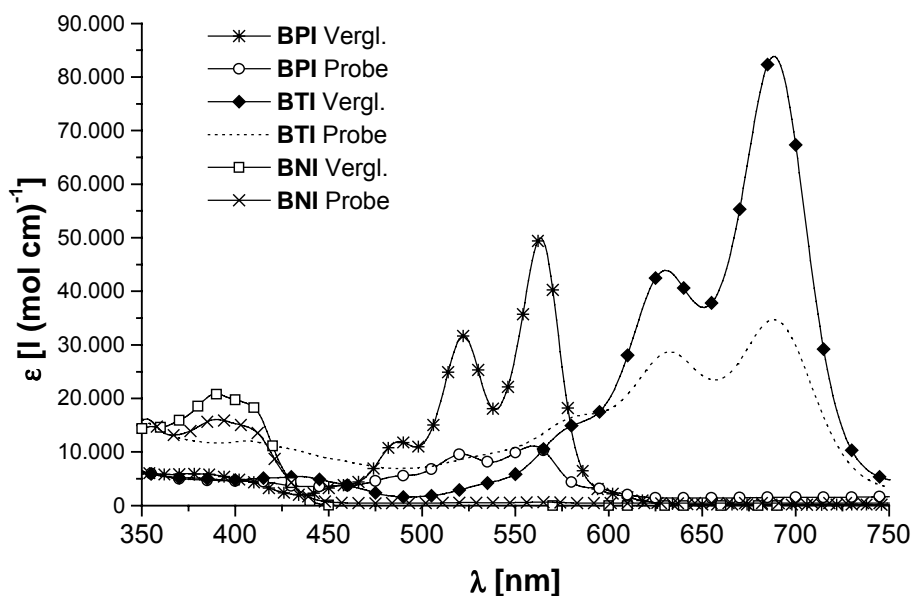


Abbildung 121: UV/Vis-Spektren von BNI, BPI und BTI der Vergleichs- und Probelösung

Der hier durchgeführte Stabilitätstest repräsentiert zwar gut die Bedingungen, welche bei der Darstellung von Metallocenkatalysatoren auf Silica und Polymerträgern vorherrschen. Unterschiede gegenüber der Katalysatorpräparation ergeben sich jedoch daraus, daß der Farbstoff auf dem Träger fest gebunden ist und somit ein heterogenes System vorliegt und daß die Einwirkungszeit des MAO größer gewählt wurde. Mittels dieser etwas drastischeren Bedingungen soll sichergestellt werden, daß die im Test erhaltenen Werte für den Abbau des Farbstoffs nicht während des Vorgangs der Katalysatordarstellung noch unterschritten werden.

Abschließend kann man sagen, daß aufgrund ihrer Stabilitäten der unsubstituierte Chromophor PER sowie die Ryleneimide PMI und BNI geeignete Dotierfarbstoffe für die Olefinpolymerisation darstellen.

3.5.2.2 Dotierung von silicageträgerten Katalysatoren mit Rylenefarbstoffen

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Stabilität der Rylenefarbstoffe gegen die Bedingungen der Katalysatorpräparation getestet sowie einige sehr vielversprechende Kandidaten für den Einsatz als Markierungsgruppe identifiziert. Im Folgenden soll nun

gezeigt werden, wie diese Chromophore zur Markierung der silicaträgerten Katalysatoren eingesetzt werden.

Zuvor muß jedoch die Fixierung der Farbstoffe auf dem Trägermaterial sichergestellt werden. Dazu wurden Vorversuche durchgeführt, welche Aufschluß über das Physisorptionsverhalten der Rylensfarbstoffe auf Silica geben. So wurde Silicaträger in Toluol suspendiert und mit toluolischer Farbstofflösung versetzt. Anschließend wird das gefärbte Silica abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Als Chromophore wurden die den Stabilitätstest unterzogenen Rylensfarbstoffe verwendet. Diese Vorversuche zeigen, daß mindestens eine Imidstruktur im Farbstoffmolekül vorhanden sein muß, um eine stabile Einfärbung des Silicas zu erreichen. Dies wird daran deutlich, daß beim Vereinigen der Silicasuspension mit den verschiedenen Farbstofflösungen das Lösungsmittel außer beim unsubstituierten Perylen PER komplett entfärbt wird. Auch wird bei dem anschließenden Waschen nur bei PER eine Desorption des Farbstoffs vom Träger detektiert. Deshalb werden für die folgenden Markierungsexperimente nicht PER, sondern PMI und BNI verwendet, da diese sowohl gute Stabilitäts- als auch Absorptionseigenschaften auf Silica aufweisen.

Da momentan das Katalysatorsystem Silica/MAO/Zirconocen eine zentrale Rolle bei der industriellen Entwicklung von Katalysatoren für die Olefinpolymerisation spielt, wurde ein solches System zur Fluoreszenzmarkierung ausgewählt. In der Regel wird ein Katalysator so präpariert, daß hoch poröse Silicapartikel erst mit MAO und anschließend mit Zirconocen versetzt werden, was dann den polymerisationsfertigen Katalysator darstellt. Daraus ergeben sich prinzipiell drei Möglichkeiten, auf welcher Stufe der Katalysatorpräparation die Farbstoffmarkierung am Träger angebracht werden kann. Diese drei Möglichkeiten sind in Abbildung 122 verdeutlicht.

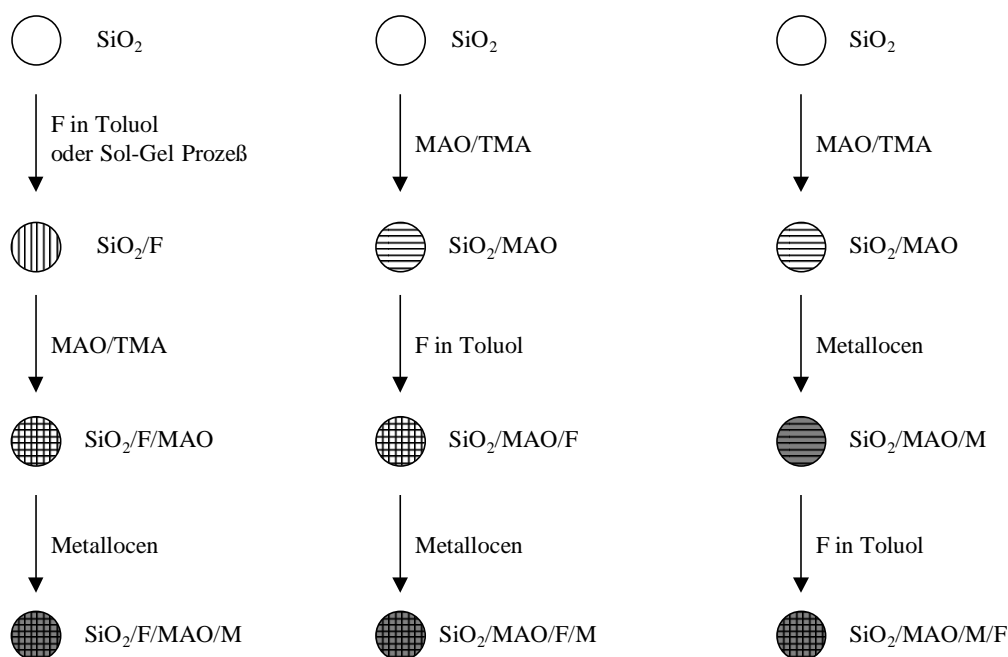
Bei Variante A wird auf der Stufe des reinen SiO_2 -Trägers dotiert, bevor dieser mit MAO und Zirconocen beladen wird. Dies könnte durch einfache Physisorption des Farbstoffs auf dem Silica geschehen oder beispielsweise durch die Einfärbung von Silica über den Sol-Gel-Prozeß. Letzteres ermöglicht auch die kovalente Verknüpfung des Farbstoffs mit dem Silica bei gleichzeitigem Erhalt aller funktionellen Gruppen auf der Oberfläche zur Fixierung von MAO und Metallocen.[139, 320] Einfärben nach Variante B würde so ablaufen, daß das SiO_2 zuerst mit MAO versetzt wird, im nächsten Schritt der Farbstoff physisorbiert wird und anschließend das Metallocen aufgebracht wird. Für das Einfärben nach Variante C würde ein nach Standardmethoden dargestellter Katalysator verwendet, auf welchen in einem anschließenden Imprägnierungsschritt der Fluoreszenzfarbstoff angeheftet wird. Variante B hat den Vorteil daß die Poren noch nicht ganz ausgefüllt sind und so der Farbstoff auch die Innenbereiche des Katalysatorpartikels markiert.

Einfärben des Katalysatorsystems

Variante A: SiO₂/F/MAO/M

Variante B: SiO₂/MAO/F/M

Variante C: SiO₂/MAO/M/F



SiO₂ = Silica, F = Farbstoff, MAO = Methylaluminoxan, M = Metalloceen

Abbildung 122: Drei Möglichkeiten zur Dotierung des Katalysatorsystems Silica/MAO/Metalloceen.

Nachteilig könnte sich hingegen bei dieser Methode auswirken, daß die Farbstoffbelegung eventuell die Ausbildung der käfigartigen Struktur zwischen MAO und Metalloceen behindert. Bei Variante C könnte es nur zur Markierung der Randbereiche des Trägers kommen, was jedoch auch gewünscht sein kann, wenn man den Verbleib der äußeren Schichten des Katalysatorkorns verfolgen will. Alle dieser drei Varianten bieten Vor- und Nachteile bezüglich der Farbstoff- und Katalysatorverteilung und sollten je nach Art der Anwendung ausgewählt werden.

In diesem Fall wurde das Dotieren nach Variante C gewählt, da dies die schnellste und einfachste Methode der Markierung darstellt. Dazu wurden ausgehend von kommerziell erhältlichem Silica/MAO (Witco TA 02794/HL/04, MAO-Gehalt: 24 % w/w) Katalysatoren mittels eines Imprägnierverfahrens hergestellt. Wie in Abbildung 122 Variante C dargestellt, wird im nächsten Präparationsschritt das Zirconocen auf den Träger aufgebracht. Zur toluolischen Suspension des Silica/MAO-Systems wird eine Lösung des jeweiligen Zirconocens (n-BuCp)₂ZrCl₂ **135** bzw. rac-En(Ind)₂ZrCl₂ **136** unter Zusatz von weiterem MAO hinzugefügt. Die Strukturen der Metalloceen-Komplexe zeigt Abbildung 123. Danach wird der Silica/MAO/Zirconocen-Katalysator abfiltriert, mit Toluol gewaschen

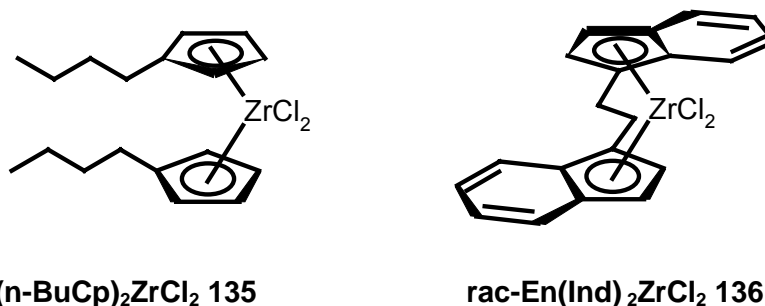


Abbildung 123: Eingesetzte Zirconocene.

und abschließend getrocknet. Zum Aufbringen von PMI bzw. BNI wird das Silica/MAO/Zirconocen-System erneut in Toluol suspendiert und die jeweilige Farbstofflösung zugetropft. Wie bei den oben beschriebenen Vorversuchen wird auch hier der Farbstoff vollständig unter Entfärben des Lösungsmittels absorbiert. Beim anschließenden Waschen mit Toluol bleibt der Farbstoff komplett auf dem Träger, was an der klaren Waschlösung erkennbar ist. Nach dem Trocknen im Vakuum sind die so erhaltenen Katalysatoren **137** und **138** für die Polymerisation von Olefinen einsetzbar.

Tabelle 18 faßt die genauen Zusammensetzungen der dargestellten Silica/MAO/Zirconocen/Farbstoff-Katalysatoren zusammen. Bei der Präparation wurden Zirconocenbeladungen von 19.1 bzw. 19.8 $\mu\text{mol [Zr] / g [Silica/MAO]}$, Verhältnisse $[\text{Al}]:[\text{Zr}] = 250$ bzw. 300 und eine Chromophorbeladung von 0.04 g [Chromophor] / g [Katalysator] eingestellt.

Tabelle 18: Zusammensetzung der dargestellten Silica/MAO/Zirconocen/Farbstoff-Katalysatoren

Kat	Zirconocen	Zirconocenbeladung		[Al]:[Zr]	Chromophor	Chromophor beladung
		%*	$\mu\text{mol [Zr] / g}$			%**
137	(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	0,80	19,8	250	BNI	0,04
138	rac-En(Ind) ₂ ZrCl ₂	0,80	19,1	300	PMI	0,04

* g [Zirconocen] / g [Katalysator]

** g [Chromophor] / g [Katalysator]

3.5.2.3 Polymerisation von Ethylen unter Verwendung von farbstoffmarkierten Silica-Katalysatoren

Die markierten Katalysatoren **137** und **138** wurden zur Polymerisation von Ethylen eingesetzt. In einem 250 ml Glasreaktor wurde Ethylen bei einem Druck von 2 bar, einer

Reaktionstemperatur von 50 °C, in 100 ml Hexan 90 Minuten lang polymerisiert. Tabelle 19 faßt die erhaltenen Polymerisationsergebnisse zusammen.

Tabelle 19: Polymerisationsergebnisse mit Katalysatoren 63 und 64 *

	Kat	Aktivität Kg[PE]/mol[Zr]h	Produktivität g[PE]/g[Kat]	Chromophor- konzentration** %	M _w *** [g / mol]	M _n *** [g / mol]	D***
PE139	137	5715	170	2,4E-04	478000	120000	4,0
PE140	138	3770	108	3,7E-04	407000	83000	4,9

*Reaktionsbedingungen: Polymerisationstemperatur: 50 °C, Ethylendruck: 2 bar, 250 ml Glasreaktor, 0,5 ml TiBA (100%), Reaktionszeit: 90 min

** g [Chromophor] / g [Produkt], wird berechnet als Quotient aus der Farbstoffkonzentration im Katalysator und der Produktivität g [PE] / g [Katalysator], die ein Maß für die Verdünnung darstellt.

***GPC-Analyse: Waters150C, o-DCB, 135 °C, Polystyroleichung

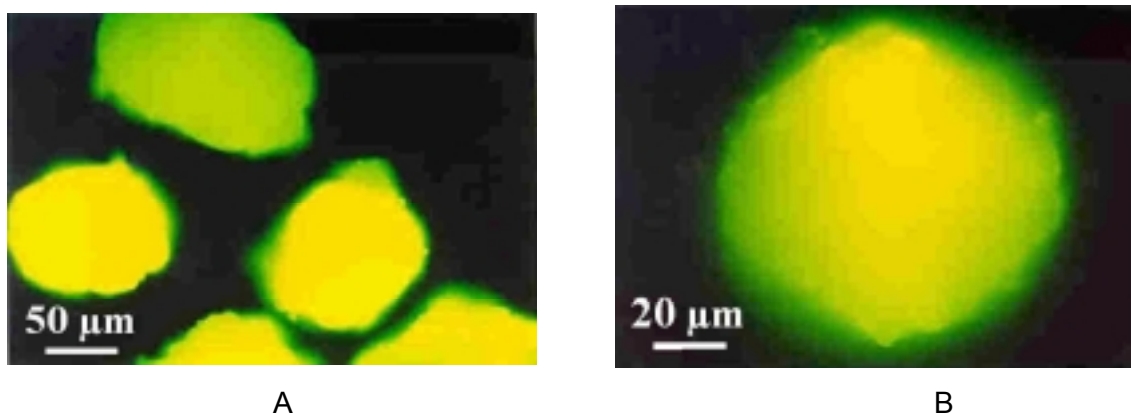
Durch die Polymerisation bei einer Temperatur von nur 50 °C und dem für Metallocen-Polymerisationen geringen Ethylendruck von nur 2 bar werden wie zu erwarten nur geringe Produktivitäten von 170 g[PE]/g[Kat] für PE139 bzw. 108 g[PE]/g[Kat] für PE140 erzielt. Auch die Aktivitäten mit Werten von 5715 bzw. 3770 Kg[PE]/mol[Zr]h verhalten sich ähnlich. Dies war in diesem Fall auch gewünscht, da für spätere Untersuchungen kleine Partikeldurchmesser notwendig sind. Die Partikelgröße ist dabei direkt abhängig von der Produktivität. In Kapitel 3.6.2.2 wird gezeigt, daß leicht auch größere Partikel mittels silicageträgerten Katalysatoren erzeugt werden können.

3.5.2.4 Fluoreszenzmikroskopie

Bei der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Polymerisation fallen die Polymerprodukte in Form eines partikulären Granulats an. Von den mit dem PMI-markierten Katalysator **138** erhaltenen Partikeln werden fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Um einen Farbstoff im Mikroskop bei kurzen Wellenlängen anzuregen und dessen Emission bei langen Wellenlängen zu beobachten, wird ein Satz bestehend aus drei verschiedenen Filtern benötigt. Für den Farbstoff PMI wird die Filterkombination, aufgebaut aus dem Bandpassfilter (BP) 485, dem Farbteiler (FT) 510 und dem Langpassfilter (LP) 520, verwendet. Die Ziffer eines jeden Filters bezeichnet dabei eine Wellenlänge. Licht der Anregungswellenlänge von 485 nm wird durch den BP und den FT generiert. In diesem Fall wird durch BP 485 Licht mit einer größeren Wellenlänge als 485 nm diskriminiert. Dieser Filter weist keine absolute Absorptionskante

bei 485 nm auf, so daß ein geringer Anteil an Licht auch mit größeren Wellenlängen durchtritt. Das Licht gelangt danach auf FT 510, von wo es durch das Objektiv auf die Probe reflektiert wird. Das emittierte Fluoreszenzlicht und das gestreute Anregungslicht treten erneut in das Objektiv ein und erreichen so den FT 510. Der Farbteiler stellt dabei einen dichroitischen Spiegel dar, welcher Licht einer Wellenlänge kleiner als 510 nm reflektiert und für Wellenlängen größer als 510 nm (Fluoreszenzlicht) durchlässig ist. Auf diese Weise wird das emittierte Licht vom Anregungslicht, welches den wesentlich größeren Anteil darstellt, abgetrennt. Genau wie beim BP tritt noch ein kleiner Rest Anregungslicht von Wellenlängen kleiner als 510 nm durch FT hindurch. Dieses auf dem Weg zum Detektor befindliche Anregungslicht wird durch den LP 520 entfernt, da dieser nur Licht von Wellenlängen größer als 520 nm passieren läßt. Durch diese Anordnung gelangt nur Fluoreszenzlicht in den Detektor, welcher in diesem Fall aus einer Fotokamera besteht.

Die mit dieser Filterkombination erhaltenen Fluoreszenzbilder der selbstleuchtenden Partikel, aufgenommen im sogenannten Auflichtmodus, sind in Abbildung 124 abgebildet.



Filterkombination: Anregung BP: 485, Beamsplitter FT: 510, Emission LP: 520

Abbildung 124: Fluoreszenz-mikroskopische Aufnahmen von PE140 (von 138: Silicaträger mit PMI markiert).

Abbildung 124A zeigt dabei fünf repräsentative Partikel dieses Polymerisationsansatzes. Abbildung 124B zeigt ein einzelnes dieser Partikel mit weiterer 2.5-facher Vergrößerung. Bei der Polymerisation sind kompakte, kugelförmige Partikel entstanden, welche in einem Größenbereich von 50 bis 100 µm liegen. Dies war genau der gewünschte Größenbereich, da die Partikel für spätere Untersuchungen mit dem konfokalen Rastermikroskop gerätetechnisch bedingt einen Durchmesser von 100 µm nicht überschreiten dürfen. Um diese beiden fluoreszenzmikroskopischen Techniken dann auch direkt an einer Sorte Partikel vergleichen zu können, wird das PE-Granulat genau dieses Polymerisationsansatzes abgebildet. Weiterhin ist in beiden Abbildungen eine homogene Verteilung der Fluoreszenz über die gesamten Partikel erkennbar. Das Partikel am oberen

Bildrand in Abbildung 124A scheint weniger stark zu fluoreszieren, was aber lediglich daran liegt, daß es nicht wie die anderen Partikel genau im Anregungsfokus lokalisiert ist. Die orange Farbe der Partikel ist dabei typisch für die Emission der Perylenmonoimide. Augenfällig in beiden Abbildungen ist auch, daß die Randbereiche der Partikel unscharf erscheinen. Dies liegt an der geringen Tiefenschärfe, die typisch für Fluoreszenzbilder eines Fluoreszenzmikroskops ist, was im Auflichtmodus betrieben wird.

3.5.2.5 *Dotierte Polyethylenfilme*

Das Ziel der in Kapitel 3.5.2.3 und 3.5.2.6 beschriebenen Markierung und Polymerisation war die Darstellung von fluoreszentelem Polyolefin, bei welchem der Fluorophor auf dem Trägermaterial haftet. Daß das erhaltene PE fluoreszent ist, konnte zwar durch die fluorezenzmikroskopischen Aufnahmen gezeigt werden, trotzdem muß noch bewiesen werden, daß die als Markierungsgruppen ausgewählten Farbstoffe die Polymerisationsbedingungen überstehen. Um dies zu zeigen, wurden aus den gewonnenen Polyethylenpartikeln Filme hergestellt und auf das Fluoreszenzverhalten hin untersucht.

Zur Filmpräparation wurde eine 2%ige Polyethylenlösung in *o*-Dichlorbenzol (*o*-DCB) hergestellt und ein Tropfen dieser Lösung auf einen Quarzträger aufgebracht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels bei 120 °C wurden homogene, nicht transparente Filme erhalten. Auf die selbe Weise wurde ein Film als Referenz präpariert, der keinen Farbstoff enthält. Dabei wurde PE verwendet, das mit einem unmarkiertem Katalysator unter ansonsten gleichen Bedingungen hergestellt wurde.

Versuche, Absorptionsspektren dieser Filme aufzunehmen, waren wie zu erwarten erfolglos, da die Filme nicht transparent und die Farbstoffkonzentrationen zu gering waren. Eine Möglichkeit, die Absorption dieser hoch kristallinen und damit stark streuenden HDPE-Filme zu messen, besteht in der Anwendung der photoakustischen Spektroskopie. Die Messung von Fluoreszenzspektren und damit der Nachweis der Identität der Farbstoffe in der Polymermatrix war jedoch leicht möglich. Die Fluoreszenzspektren der untersuchten Filme mit der jeweiligen Farbstoffmarkierung sind in Abbildung 125 und Abbildung 126 dargestellt.

Der mit PMI dotierte Film sowie der nicht dotierte Vergleichsfilm (vgl. Abbildung 125) werden mit Licht der Wellenlänge von 430 nm angeregt. Auffällig ist, daß der Film, welcher nicht mit Farbstoff markiert wurde, auch eine Fluoreszenz mit einem Maximum bei 480 nm aufweist. Die Ursache für diese Fluoreszenz liegt wohl in einer Verunreinigung, welche sich aus dem Aktivator oder dem Zirconocen während der Polymerisation bildet.

Bei dem farbstoffdotierten PE140 tritt eine strukturierte Fluoreszenzbande mit zwei Maxima bei 512 und 555 nm auf. Die Schulter bei 470 nm im Spektrum rührt von der Verunreinigung her, was durch den Vergleich mit dem Spektrum des undotierten PE deutlich wird. Das Emissionsspektrum von PMI in Lösung weist sehr gute Übereinstimmung mit dem Spektrum des Films hinsichtlich der Bandenform und Intensitätsverhältnisse der Maxima auf, außer, daß die Maxima in Toluol ins Rote hin

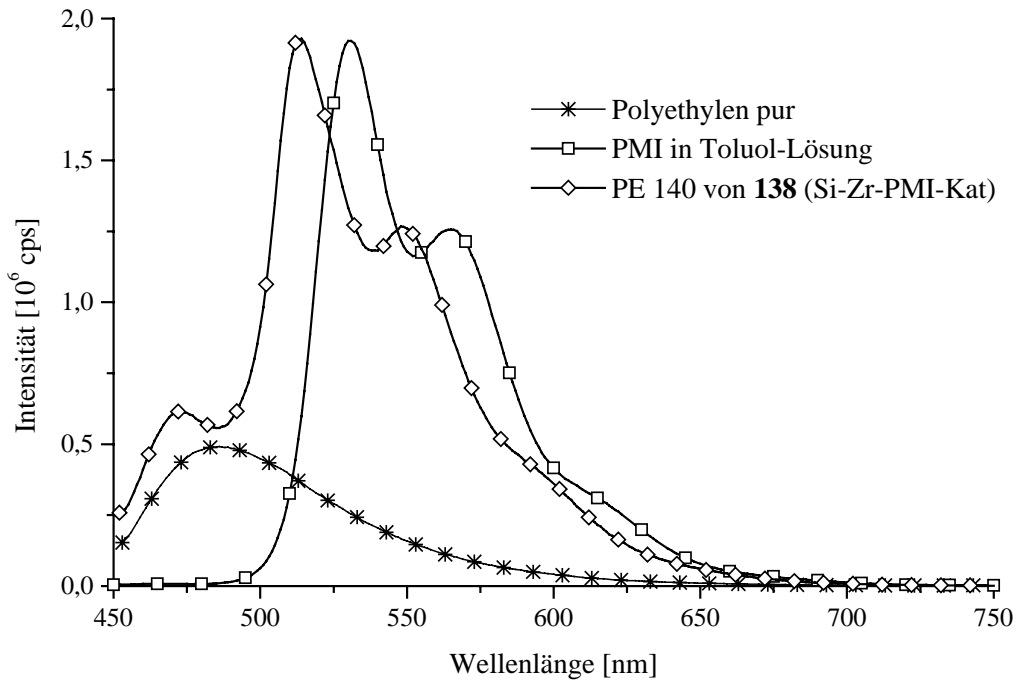


Abbildung 125: Fluoreszenzspektrum des mit 138 erhaltenen PE-Produktes im Vergleich mit der Fluoreszenz von PMI in Lösung und einem nicht Farbstoff dotierten PE (430 nm Anregung).

verschoben sind. Dies jedoch erklärt sich durch die Unterschiede in der Polarität der chemischen Umgebungen im Film und in Lösung. Die Fluoreszenzspektren beweisen eindeutig, daß der Chromophor PMI die Polymerisationsbedingungen unbeschadet übersteht und im Polymerprodukt fluoresziert. Besonders vor dem Hintergrund der Untersuchungen von PE-Partikeln mit dem konfokalen Rastermikroskop ist erwähnenswert, daß die Fluoreszenz der Verunreinigung und die PMI-Fluoreszenz nur geringfügig überlappen und bei geeigneter Beobachtungswellenlänge der Fluoreszenzuntergrund sehr gering gehalten werden kann.

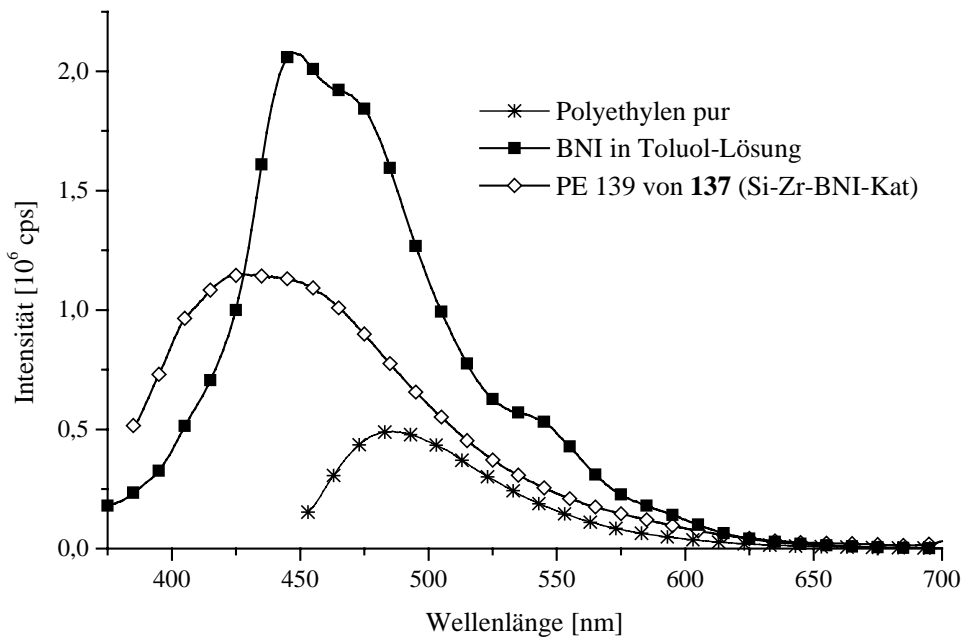


Abbildung 126: Fluoreszenzspektrum des mit 137 erhaltenen PE-Produktes im Vergleich mit der Fluoreszenz von BNI in Lösung und einem nicht Farbstoff dotierten PE (360 nm Anregung).

In Abbildung 126 wird ebenfalls das Fluoreszenzspektrum des PE139, hergestellt mit BNI-markiertem Katalysator **137** dem Spektrum von BNI in Lösung und der Fluoreszenz von undotiertem PE gegenübergestellt. Auch bei einer Anregungswellenlänge von 360 nm zeigt die PE-Matrix eine unstrukturierte Fluoreszenz mit einem Maximum bei 481 nm, herrührend wahrscheinlich von Verunreinigungen. Die Emission des PE, welches mit dem BNI-markierten Katalysator **137** hergestellt wurde, zeigt eine dem BNI-Lösungsspektrum ähnliche Bandenform mit etwa gleicher Halbwertsbreite, welche wie im Falle des PMI hypsochrom verschoben ist. Aufgrund der stärkeren Überlagerung zwischen Eigenfluoreszenz des PE und BNI-Fluoreszenz weist letztere eine geringere Strukturierung als beim PMI auf. Jedoch sind sowohl die höhere Fluoreszenzintensität des BNI-dotierten PE139 gegenüber dem Vergleichsfilm als auch die Übereinstimmung der Halbwertsbreiten des Film- und Lösungsspektrums starke Hinweise auf die Anwesenheit des Chromophors in der PE-Matrix. Somit konnte für das BNI die Stabilität gegenüber den Polymerisationsbedingungen bewiesen werden. Zusätzlich zeigen diese Messungen daß PMI als Markierungsfarbstoff für die konfokale Fluoreszenzmikroskopie besser geeignet ist als BNI, da die PMI-Fluoreszenz nicht so stark wie die BNI-Fluoreszenz mit dem Fluoreszenzuntergrund des PE überlappt. Ein weiterer Vorteil der langwelligeren Emission des PMI besteht darin, daß Streueffekte vermindert auftreten.

3.5.2.6 Dotierung von polymergetragerten Katalysatoren mit Rylenefarbstoffen

Wie in der Einleitung dieses Kapitels erwähnt, stellen auch alternative Trägerungsmethoden zum herkömmlich benutzten Silica ein wichtiges Gebiet der Metallocenforschung dar. In der Dissertation von *M. Stork* wird ein solches Konzept vorgestellt. Als Träger wird dabei ein reversibel vernetztes Polymerharz benutzt.

Der Aufbau dieses Trägermaterials wird in Abbildung 127 erläutert. Ausgehend von Styrol

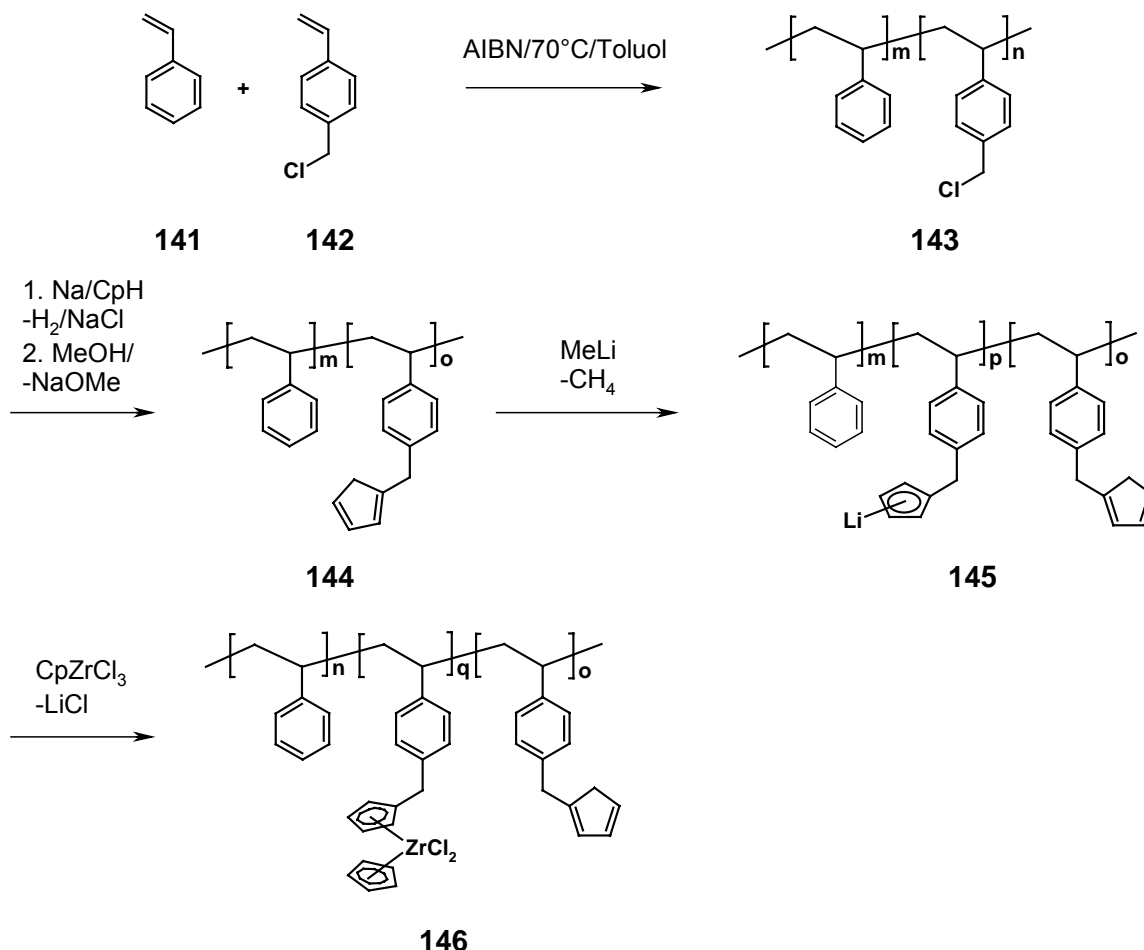


Abbildung 127: Synthese des polystyrolgetragerten Zirconocen-Katalysators.

141 und Chlormethylstyrol **142** (CMS) wird durch radikalische Polymerisation in Toluol bei 70 °C mit AIBN als Starter das Copolymer **143** dargestellt. Durch die polymeranaloge Umsetzung mit Natrium und Cyclopentadien (CpH), welches intermediär das Cyclopentadienid bildet, entsteht durch nukleophile Substitution an der Chlormethylgruppe mit anschließender Protonierung durch Methanol das Polymer **144** mit CpH-Gruppen. Die Synthese des polymergebundenen Zirconocens geht von Polymer **145** aus. Mit einem Unterschuß an Methyllithium bezogen auf die CpH-Gruppen werden diese teilweise deprotoniert und bilden mit CpZrCl₃ das Polymer **146**, welches kovalent gebundene Zirconocenkomplexe enthält. Dadurch, daß mit einem Unterschuß an Deprotonierungsreagenz gearbeitet wird, sind im Polymer zusätzlich noch freie CpH-

Gruppen vorhanden. Diese werden vor dem Einsatz des Polymers als Katalysator noch thermisch vernetzt, so daß ein heterogenes System entsteht (Vernetzung in Abbildung 127 nicht gezeigt). Der Vorteil dieses Systems besteht darin, daß die Synthese des Katalysators homogen geführt werden kann und erst im letzten Schritt die für die Polymerisation so wichtige Heterogenisierung stattfindet.

Dieser Katalysator soll auch mit Rylensfarbstoffen markiert werden. In diesem Fall jedoch kann der Farbstoff auf dem Polystyrolträger nicht absorptiv gebunden werden, da das Polystyrol anders als das Silica keine polaren Gruppen aufweist, welche die Haftung der Imidstruktur ermöglichen. Deshalb wird der Farbstoff kovalent in die Seitenkette des Polystyrolträgers gebunden. Dazu werden die beiden Styrylderivate des Perylens **121** und des Perylenmonoimids **119** verwendet, da diese beiden Chromophore, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, die besten Stabilitäten gegenüber MAO aufweisen. Auf die Synthese der polymerisierbaren Farbstoffmonomere wurde bereits im vorangegangenen Kapitel eingegangen. Zur Darstellung der farbstoffmarkierten polystyrolgetragerten Katalysatoren wurde analog zu der oben beschriebenen Katalysatorsynthese verfahren. Der einzige Unterschied bestand darin, daß das Polymerrückgrat nicht aus einem Copolymer (aufgebaut aus Styrol und CMS), sondern aus einem Terpolymer bestand. Dieses Terpolymer wird durch radikalische Polymerisation aus den Monomeren Styrol, CMS und dem jeweiligen Styrylrylen erzeugt. Die Monomerzusammensetzung wurde gewichtsanteilig in einem Verhältnis von 90 % Styrol, 9 % CMS und 1 % Styrylfarbstoff eingestellt. Die resultierenden farbstoffmarkierten Polymere **147** und **148** zeigen Molekulargewichte von $M_w = 73.000 \text{ g/mol}$ bzw. $M_w = 68.000 \text{ g/mol}$ und Polydispersitäten von $D = 2.0$ bzw. $1,8$. Diese Ergebnisse werden nochmals in Tabelle 20 zusammengefaßt.

Tabelle 20: Molekulargewichte der farbstoffmarkierten Terpolymere 57 und 60

	M_w [g / mol]	M_n [g / mol]	D
147 P(S-CMS-SPer)	73000	36000	2.0
148 P(S-CMS-SPMI)	68000	37000	1,8

Die Zusammensetzung der Terpolymere, welche etwa der jeweiligen Monomermischung entsprechen sollte, wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ - (Anteil an CMS) und UV/Vis-Spektroskopie (Anteil an Farbstoff) bestimmt. Der Anteil von 9 % CMS im Polymer entspricht der Monomerzusammensetzung und wird durch die relativen Signalintensitäten der Chlormethylengruppe und der übrigen aromatischen Protonen bestimmt. Der Einbau von

SPER **121** und SPMI **119** beträgt 1.10 bzw. 1.22 % und liegt damit etwas höher als in der Monomerzusammensetzung. Diese Werte wurden durch die Messung der Extinktion der jeweiligen Polymerlösungen bestimmt. Dabei wurde die Konzentration mittels den Extinktionskoeffizienten der Farbstoffmonomere berechnet, unter der Annahme, daß diese den selben Wert wie die polymergebundenen Chromophore aufweisen. In Tabelle 21 sind die Zusammensetzungen der Polymere nochmals zusammengefaßt.

Tabelle 21: Einbaurrate von CMS und der Farbstoffe im Vergleich zur Monomerzusammensetzung

Anteil an	147 Poly(S-CMS-SPer)		148 Poly(S-CMS-SPMI)	
	Monomer-einwaage	Polymer	Monomer-einwaage	Polymer
CMS*	9 %	9 %	9 %	9 %
Farbstoff**	1.00 %	1.12 %	1.00 %	1.22 %

*Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

**Bestimmt durch UV/Vis-Spektroskopie

Bei der weiteren Funktionalisierung dieser Terpolymere wird analog, wie bei dem Copolymer **143** beschrieben, vorgegangen, und es werden die beiden in Abbildung 128 gezeigten Katalysatoren **149** und **150** erhalten, welche im letzten Schritt noch vernetzt werden (Vernetzung hier nicht gezeigt). Diese Katalysatoren tragen Perylen bzw.

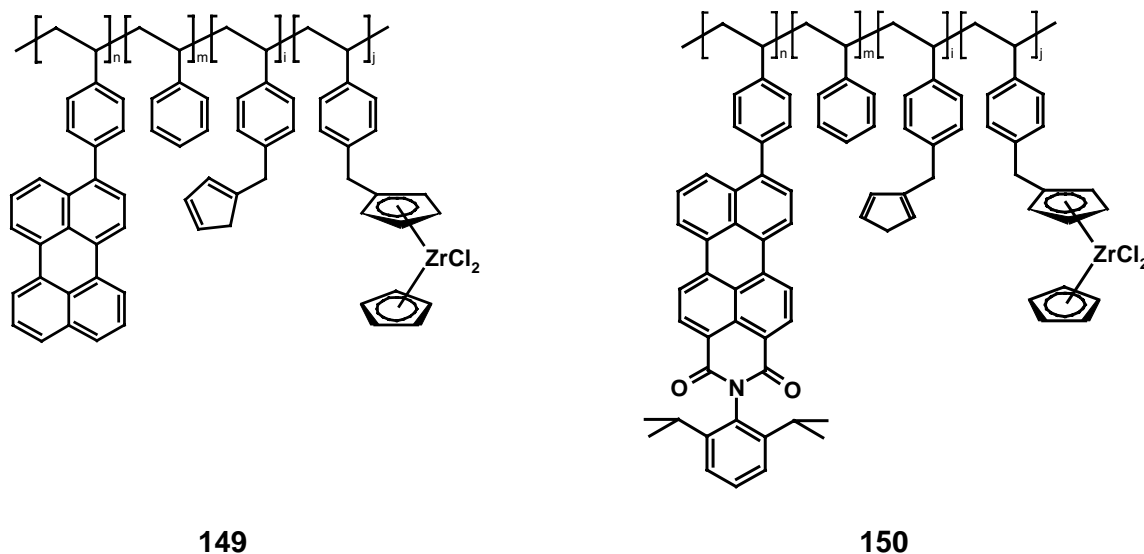


Abbildung 128: Struktur der farbstoffmarkierten polystyrolgetragerten Zirkonocen-Katalysatoren.

Perylenmonoimid als kovalente Markierung in der Seitenkette der vernetzten Polystyrolhautkette und können für die Polymerisation von Ethylen verwendet werden. Der Unterschied dieser Markierungsmethode gegenüber der Markierung der Silicatträger besteht darin, daß einerseits durch den statistischen Einbau der Styrylfarbstoffe eine homogene Verteilung der Markierungsgruppe im Träger erzielt wird, andererseits aber eine aufwendigere Katalysator- und Farbstoffsynthese notwendig ist.

3.5.2.7 Polymerisation von Ethylen unter Verwendung von farbstoffmarkierten polymergeträgerten Katalysatoren

Nach der Vernetzung der mit Perylen- bzw. PMI-markierten Katalysatoren **149** und **150** werden diese in Hexan suspendiert und mit toluolischer MAO-Lösung versetzt. Dieser Schritt dient der Aktivierung, um die polymerisationsaktive Spezies auf dem Polymerträger zu erzeugen. Nach Überführung in den Polymerisationsreaktor werden die Katalysatoren **149** und **150** der Polymerisation von Ethylen unterworfen. Dabei wird unter Standardbedingung bei einem Druck von 40 bar und 70 °C in Isobutan als Lösungsmittel gearbeitet. Tabelle 22 faßt die einzelnen Polymerisationsversuche mit den farbstoffmarkierten Katalysatoren zusammen. Außerdem werden diesen Polymerisationen Vergleichsexperimente gegenübergestellt, um den Einfluß der Farbstoffinkorporierung auf das erhaltene Polymerprodukt zu zeigen. Bei diesen Versuchen wird Ethylen unter exakt gleichen Bedingungen polymerisiert und alle Schritte der Katalysatorpräparation identisch gehalten, mit dem Unterschied, daß keine Farbstoffmarkierung eingesetzt wurde. Das Copolymer, welches den späteren Träger darstellt, weist in diesem Fall eine Zusammensetzung von 90 % Styrol und 10 % CMS auf.

Bei der Polymerisation von Ethylen mit dem perylenmarkierten Katalysator **149** wurde eine Aktivität von 4300 Kg [PE] / mol [Zr] h erhalten. Der mit dem Referenzsystem (PE152) erzielte Wert von 4100 Kg [PE] / mol [Zr] h bei dem gleichen Aktivierungsverhältnis von [Al]:[Zr] von 1000 stimmt im Rahmen der Reproduzierbarkeitsgenauigkeit mit der für den markierten Katalysator erhaltenen Aktivität gut überein. Dasselbe gilt für die Polymerisation von Ethylen mit dem PMI-markierten Katalysator **150**, mit welchem bei einem Aktivierungsverhältnis von [Al]:[Zr] von 1500 eine Aktivität von 5000 Kg [PE] / mol [Zr] h erzielt wurde. In diesem Fall liefert das nicht markierte Referenz-Katalysatorsystem **146** bei gleichen Polymerisationsbedingungen eine Aktivität von 5300 Kg [PE] / mol [Zr] h. Auch beim Vergleich der Molekulargewichte und Dispersitäten zwischen markiertem und nicht markiertem Katalysator wird kein signifikanter Unterschied zwischen dotiertem und nicht dotiertem Polymerprodukt augenfällig. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, daß die

Farbstoffmarkierung weder die Aktivität bzw. die Produktivität noch die Polymercharakteristik merklich beeinflusst.

Tabelle 22: Polymerisationsergebnisse mit markierten und unmarkierten Katalysatoren*

	Katalysator	[Al]:[Zr]	Aktivität Kg [PE] / mol [Zr] h	M_w^{**} g / mol	M_n^{**} g / mol	D^{**}
PE151	149	1000	4300	880000	376000	2,3
PE152***	146	1000	4100	635000	219000	2,9
PE153	150	1500	5000	1100000	388000	2,8
PE154***	146	1500	5300	1165000	576000	2,0

*Reaktionsbedingungen: Beladung: 100 μ mol [Zr] / g [Kat], Lösungsmittel: 400 ml Isobutan, 1,0 ml TiBA, Ethylendruck: 40 bar, Polymerisationstemperatur: 70 °C

**GPC-Analyse: Waters150C, o-DCB, 135 °C, Polystyroleichung

***vergleichbarer Versuch mit unmarkiertem Katalysator

3.5.2.8 Fluoreszenzmikroskopie

Auch von dem Polymerprodukt, welches mittels der farbstoffmarkierten polymergeträgerten Katalysatoren **149** und **150** in den Polymerisationen PE151 und PE153 erhalten wurde, wurden fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen gemacht. Für das Polymergranulat der Polymerisation PE151, welches kovalent gebundenes Perylen in der Seitenkette des Polystyrolträgers enthält, wird die Filterkombination BP 436, FT 460 und LP 470 verwendet. Deshalb erscheinen die Partikel in der für Perylen charakteristischen blauen Farbe, wie in Abbildung 129 zu erkennen ist, da Licht ab 470 nm den Detektor erreicht. In Abbildung 129A werden 11 selbstleuchtende Partikel gezeigt, welche repräsentativ für diese Polymerisation waren. Ein etwa 1 mm großes Partikel wird nochmals vergrößert in Abbildung 129B dargestellt. Die Partikelgrößenverteilung ist bei den polymergeträgerten Katalysatoren nicht so homogen wie bei den silicageträgerten Katalysatoren, wie aus Abbildung 129A deutlich wird. Es entstehen Partikel in einem Größenbereich von 0.2 bis 1.2 μ m. Auch die Partikelmorphologie unterscheidet sich deutlich von den kompakten, kugelförmigen Morphologien der silicageträgerten PE-Partikel. Die polymergeträgerten PE-Partikel weisen eine sphärische Gestalt auf, wobei die Partikel unterschiedliche Formen annehmen. Besonders die Randbereiche der Partikel zeigen eine zerklüftete Struktur, was durch das Selbstleuchten der Partikel gut erkennbar ist. Aus diesem Grund sind die Partikel auch wenig kompakt. Die Partikel

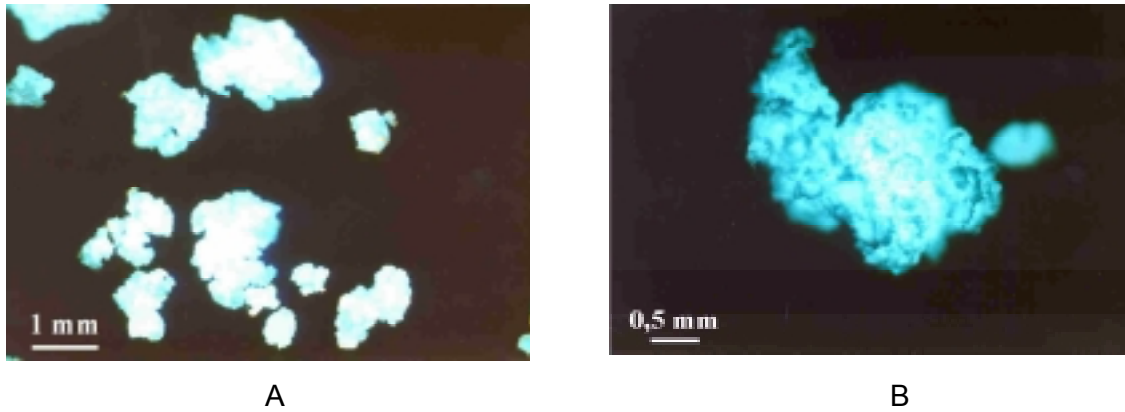


Abbildung 129: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen des Polyethylen-Produktes PE151, das mit 149 (PS-Träger mit Perylen markiert) erhalten wurde.

weisen eine homogene Verteilung der Fluoreszenz auf, was besonders an dem Partikel in Abbildung 129B deutlich wird. Die zentralen Bereiche dieses Partikels fluoreszieren stärker, was sich durch die größere Dicke des Partikels erklären lässt. Aufgrund der geringen Tiefenschärfe erscheinen manche Bereiche der Partikel unscharf.

Für das Abbilden des Polymergranulats PE153 des Katalysators 150, welcher kovalent mit Perylenmonoimid markiert war, wurde die Filterkombination BP 485, FT 510 und LP 520 benutzt. In Abbildung 130A werden ca. 30 Partikel, welche repräsentativ für diesen Ansatz waren, gezeigt. Abbildung 130B gibt vier dieser Partikel in Vergrößerung wieder. Die Größe der Partikel liegt zwischen 0.1 und 1 mm. Durch die für Perylenmonoimide

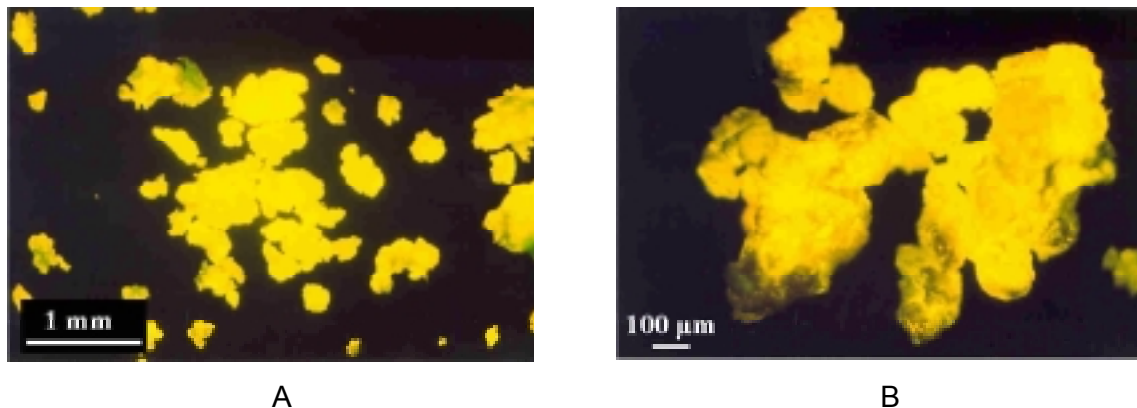


Abbildung 130: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen des Polyethylen-Produktes PE153, das mit 150 (PS-Träger mit PMI markiert) erhalten wurde.

charakteristische orange Fluoreszenz, die von den Partikeln selbst ausgeht, wird deren Morphologie gut sichtbar. Die Morphologie stimmt sehr genau mit der der Partikel aus der Polymerisation PE151 erhaltenen überein. Die Fluoreszenz ist auch in diesem Fall homogen über die Partikel verteilt. Die intensitätsschwachen Zonen der in Abbildung 130B dargestellten Partikel rühren daher, daß diese Bereiche durch andere Bereiche

verdeckt werden und deshalb vom Anregungslicht nicht erreicht werden. Dies stellt den Grund für das Ausbleiben der Fluoreszenz dar. Die Problematik der geringen Tiefenschärfe ergibt sich auch bei diesen Aufnahmen.

3.5.2.9 Dotierte Polyethylenfilme

Wie auch schon bei den farbstoffmarkierten Silicakatalysatoren **137** und **138** muß auch in diesem Fall, d.h. bei den Katalysatoren **149** und **150** auf Polystyrolbasis mit kovalenter Farbstoffmarkierung, gezeigt werden, daß die Farbstoffe sowohl den Katalysatorpräparationsprozeß sowie die Polymerisationsbedingungen ohne Abbau überstehen und im Polymerprodukt anschließend noch fluoreszent sind. Deshalb werden auf die gleiche Weise, wie in Kapitel 3.5.2.5 beschrieben, Filme hergestellt. Es werden zusätzlich zu den Filmen aus Polymerprodukt der markierten und unmarkierten Katalysatoren noch Vergleichsfilme hergestellt, in welche die Farbstoffe nachträglich inkorporiert wurden. Dabei wird so verfahren, daß die jeweiligen Farbstoffe von PER und PMI während der Filmpreparation zur PE-Lösung zugegeben wurden und somit nicht auf dem Träger fixiert waren. Als Farbstoffe wurden die unsubstituierten Chromophore PER **35** und PMI **98**, die styrylfunktionalisierten Farbstoffe SPER **121** und SPMI **119** sowie die gefärbten Farbstoff-Styrol-Copolymere PS-SPER **123** und PS-SPMI **124**, deren Darstellung im vorangegangenen Kapitel beschrieben wurde, eingesetzt. Die Farbstoffkonzentration für diese Vergleichsfilme wurde so eingestellt, daß sie der Konzentration der PE Filme entspricht, welche mit den markierten Katalysatoren **149** und **150** dargestellt wurden. Die Farbstoffkonzentration im PE wurde ausgehend von der Menge an einpolymerisiertem Farbstoff im Katalysator über die Produktivität der Polymerisation, unter der Annahme, daß es nicht zu einem Abbau des Chromophors kommt, berechnet.

Die Fluoreszenzspektren der Filme der Perylenserie, welche in Abbildung 131 dargestellt sind, wurden unter Anregung mit Licht der Wellenlänge von 415 nm aufgenommen. Diesen wurde zusätzlich noch ein Spektrum von PS-SPER **123** in Lösung gegenübergestellt. Die Emissionsspektren der Perylenmonoimidserie hingegen, welche auch noch ein Lösungsspektrum von PS-SPMI **124** enthalten und in Abbildung 131 abgebildet sind, werden mit Anregungslicht von 430 nm erhalten.

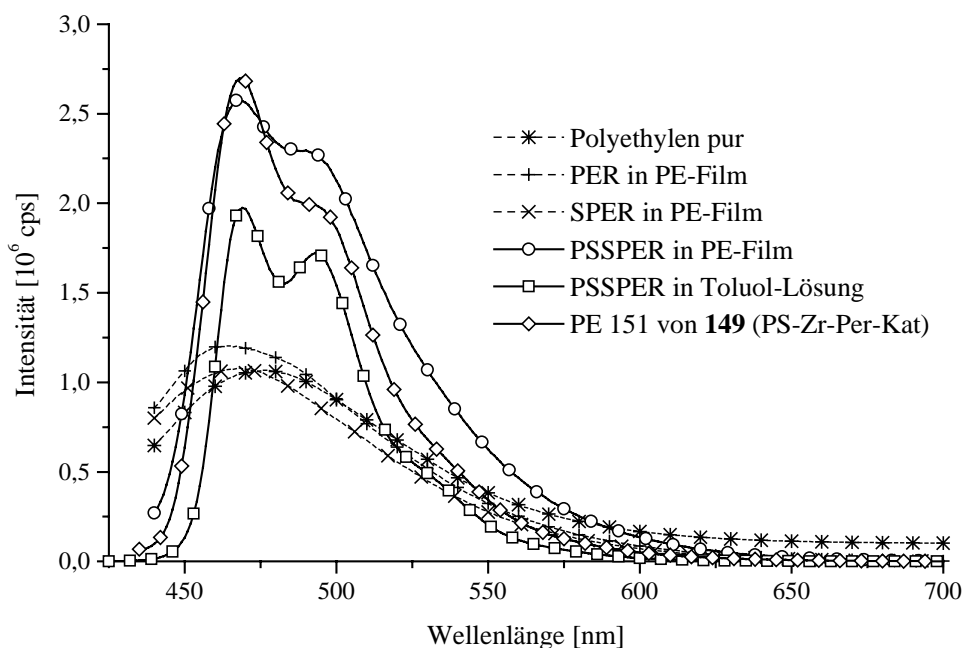


Abbildung 131: Fluoreszenzspektren von verschiedenen Perylen-Derivaten in Polyethylenfilmen, zum Vergleich Polyethylen pur und PS-SPER 123 in Lösung (415 nm Anregung).

Wie schon bei den silicageträgerten Katalysatoren zeigt auch das PE der nicht Farbstoff markierten polystyrolgeträgerten Katalysatoren **146** eine Eigenfluoreszenz in Form einer unstrukturierten Emissionsbande mit einem Maximum bei 475 nm. Einen dieser Bande sehr ähnlichen Kurvenverlauf zeigen die Spektren der Filme, bei welchen monomere Farbstoff, nämlich PER und SPER **121**, während der Filmherstellung nur zugemischt wurde. Auch die Intensitäten der Fluoreszenz dieser drei Filme liegen etwa im selben Bereich, was zu dem Schluß führt, daß die monomeren Farbstoffe keine Fluoreszenz mehr zeigen und die gemessene Emission nur von einer Verunreinigung im PE ausgeht. Ein Grund dafür kann sein, daß die monomeren Farbstoffe in der PE-Matrix sehr leicht migrieren und aggregieren, so daß es zu einer Fluoreszenzlöschung kommt. Im Gegensatz dazu zeigen die Spektren der Filme, welche aus PE mit dem PER markierten Katalysator gewonnen wurde und in welche Perylen in Form des gefärbten PS-SPER **123** eingebracht wurde, eine strukturierte Emission und eine etwa 1.5-fache Intensität gegenüber dem Film, der keinen Farbstoff enthält. Die beiden Emissionsmaxima, des mit Katalysator **149** erzeugten PE liegen bei 470 und 491 nm. Das Fluoreszenzspektrum von PS-SPER **123** in Lösung dagegen weist eine leicht ins Rote hin verschobene Emission mit Maxima bei 473 und 495 nm auf. Außerdem tritt beim Lösungsspektrum das langwellige Maximum mit einer stärkeren Intensität als bei den beiden Spektren der Filme

in Erscheinung. Ein möglicher Grund dafür, daß das Mischen von PS-SPER **123** mit nicht farbstoffmarkiertem PE zu fluoreszenten Filmen führt, liegt wohl daran, daß die Polymerkette entweder die Migration oder die Aggregation der in der Seitenkette befindlichen Perylenchromophore verhindert.

Anhand dieser Spektren konnte gezeigt werden, daß das Einmischen monomerer Farbstoffe zu nicht fluoreszente Material führt. Dagegen liefert sowohl das nachträgliche Dotieren von PE mit dem copolymerisiertem Perylen PS-SPER **123** als Farbmittel als auch PE, das mit Perylen gefärbten PS-Träger-Katalysatoren hergestellt wurde, nahezu identisch fluoreszierendes Polyethylen. Der Vergleich der Spektren der Filme mit dem Lösungsspektrum beweist eindeutig, daß es weder während der Katalysatorherstellung noch während der Polymerisation zu einem Abbau des Perylens kommt.

Bei Betrachtung der Perylenmonoimidserie in Abbildung 132 erkennt man, daß auch bei Variation der Anregungswellenlänge das unbehandelte PE Eigenfluoreszenz mit einem Maximum bei 489 nm zeigt. Genau wie beim Perylen zeigen auch die Filme, in welche monomere Perylenmonoimiddervate, d.h. das PMI und das SPMI **119**, eingebracht wurden, eine von der Eigenfluoreszenz nur geringfügig abweichende unstrukturierte Emissionsbande. Die Lage der Emissionsmaxima bei 468 und 472 nm dieser Spektren ist

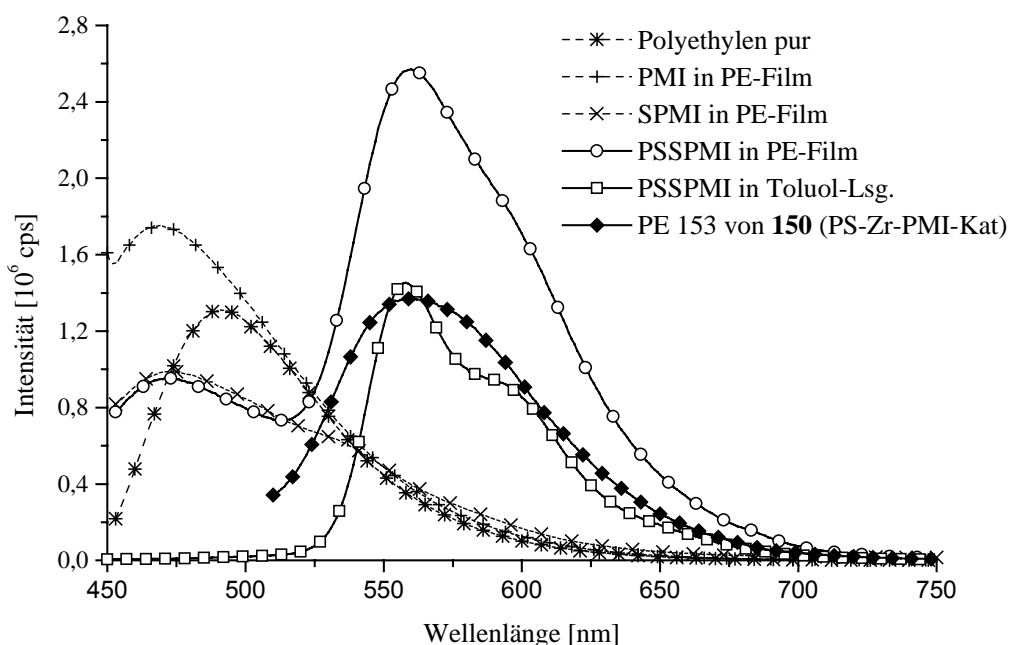


Abbildung 132: Fluoreszenzspektren von verschiedenen PMI-Derivaten in Polyethylenfilmen, zum Vergleich Polyethylen pur und PS-SPMI **124** in Lösung (430 nm Anregung).

völlig untypisch für Perylenmonomidderivate, so daß diese der Fluoreszenz der Verunreinigung im PE zugerechnet wird und damit keine Farbstofffluoreszenz darstellt. Dagegen zeigt das mit dem farbstoffmarkierten Katalysator **150** dargestellte PE153 eine mit einem Maximum bei 556 nm typische Emission für Perylenmonoimide. Einen ganz ähnlichen Kurvenverlauf mit identischer Lage des Maximums zeigt auch der Film, in welchen das PS-SPMI **124** physikalisch inkorporiert wurde. Erwartungsgemäß für Fluoreszenz im Festkörper zeigen diese beiden Spektren der Filme weniger strukturierte Banden als das Spektrum von PS-SPMI **124** in Toluol. Jedoch beweisen sowohl die Lage der Banden, als auch deren identischen Halbwertsbreiten eindeutig, daß auch das PMI die Katalysatorherstellungs- und Polymerisationsbedingungen übersteht.

Ein weiterer wichtiger Aspekt dieser Untersuchungen besteht darin, daß die nachträgliche physikalische Einarbeitung eines monomeren Farbstoffs in das PE kein fluoreszentes Material liefert. So ist sichergestellt, vor allem im Bezug auf Untersuchungen mit dem konfokalen Rastermikroskop, daß nach der Polymerisation nur solche Bereiche fluoreszent erscheinen, welche das ursprüngliche Trägermaterial darstellen. Für das mit markierten silicageträgerten Katalysatoren hergestellte PE gilt folglich auch, daß mit der konfokalen Fluoreszenzmikroskopie nur Trägermaterial detektiert wird, welches bei dem Einfärbeprozess während der Katalysatorherstellung mit dem Fluoreszenzfarbstoff markiert wurde.

3.5.3 Untersuchung des farbstoffmarkierten PE mittels der konfokalen Rasterfluoreszenzmikroskopie

Da PE im sichtbaren Bereich nicht absorbiert und somit für Laser- und Fluoreszenzlicht transparent ist, sollten die PE-Partikel, die auf Basis von farbstoffmarkierten Katalysatoren gewonnen wurden, geeignete dreidimensionale Objekte zur Untersuchung mittels konfokaler Rastermikroskopie darstellen.

Sowohl die Herstellung als auch das Fluoreszenzverhalten dieser Partikel wurde eingehend in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben. Auch die Funktionsweise eines solchen konfokalen Rastermikroskops wurde bereits in der Einleitung dieses Kapitels besprochen. Von besonderem Interesse ist nun, Unterschiede der beiden verschiedenen Trägermaterialien zu erkennen, sowie die Vorteile des konfokalen Rastermikroskops gegenüber dem normalen Fluoreszenzmikroskop deutlich zu machen.

Die Untersuchungen in diesem Kapitel wurden in Zusammenarbeit mit *W. Trabesinger* und *B. Hecht* aus der Arbeitsgruppe von *Prof. U. Wild* an der *ETH Zürich* sowie mit *M. Stork* durchgeführt. Das hier verwendete Rastermikroskop kann ein Probenvolumen von $10^6 \mu\text{m}^3$ in optische Schnitte mit einer lateralen Ausdehnung von $100 \times 100 \mu\text{m}$ zerlegen. Der Abstand zwischen jedem optischen Schnitt in der horizontalen Ausdehnungsrichtung

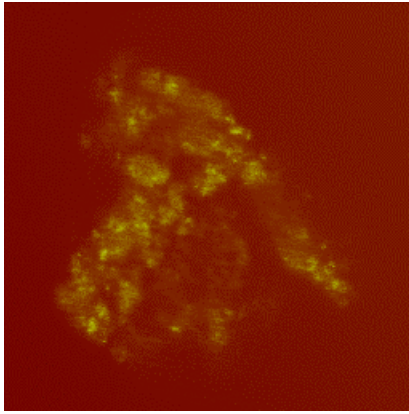
beträgt 1 μm . In dieses Probenvolumen werden die einzelnen Partikel in Immersionsöl eingebettet. Das Immersionsöl, welches den gleichen Brechungsindex wie das Linsensystem aufweist, hat die Aufgabe das Streulicht zu minimieren.

Als bester Farbstoff für die Untersuchungen mit dem konfokalen Rastermikroskop erweist sich PMI, da dieser sehr effizient mit einem herkömmlichen Argon-Krypton-Mischgas-Laser angeregt werden kann. Im Gegensatz zu PER und BNI ist die starke Emission von PMI in dem Bereich von 510 bis 570 nm schon so langwellig, daß deutlich weniger Streueffekte als im Emissionsbereich der beiden anderen Chromophore auftreten. Außerdem liegt der Emissionsbereich des PMI außerhalb der Eigenfluoreszenz des PE. Deshalb werden für die folgenden Untersuchungen auch die PE-Partikel herangezogen, welche mit den PMI-markierten Katalysatoren **138** und **150** in den Polymerisationen PE140 und PE153 hergestellt wurden. Die Anregungswellenlänge des hier verwendeten Lasers beträgt, wie auch aus Tabelle 15 ersichtlich ist, 488 nm. Bei dieser Wellenlänge beträgt das Auflösungsvermögen des konfokalen Rastermikroskops etwa 400 nm.^[321]

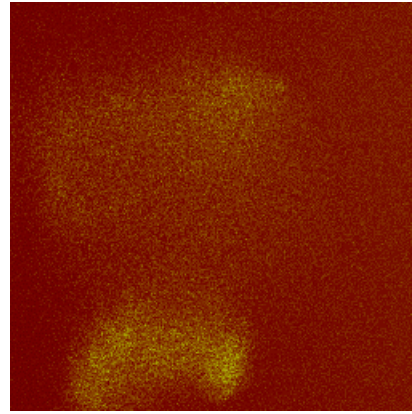
3.5.3.1 Vergleich der silica- und polymergeträgerten PE-Partikel

Nachdem nun, wie in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt, PE-Partikel von idealer Größe für Untersuchungen mit dem konfokalen Rastermikroskop zur Verfügung stehen, welche zudem noch eine sehr gut detektierbare Markierungsgruppe tragen, soll nun ein Vergleich der Polymerprodukte aufgrund der unterschiedlichen Trägerbeschaffenheit angestellt werden. Dazu werden die Partikel der Polymerisation PE140, welche mittels des PMI-markierten silicageträgerten Katalysators **138** erzeugt wurden, und der Polymerisation PE153, welche auf Basis des PMI-markierten polystyrolgeträgerten Katalysators **150** gewonnen wurden, in optische Schnitte zerlegt. Zwei dieser optischen Schnitte, welche jeweils exemplarisch für Partikel des Katalysators **138** und **150** sind, werden in Abbildung 133 gegenübergestellt. Die Kantenlänge der beiden konfokalen Fluoreszenzbilder beträgt 100 μm .

In Abbildung 133A, welche ein silicageträgertes Partikel zeigt, erkennt man inselartige Bereiche mit mittlerer bis hoher Fluoreszenzintensität. Diese Domänen sind voneinander separiert und werden durch nicht fluoreszente Bereiche abgetrennt. Anhand der unterschiedlich großen Abfolge der nicht fluoreszenten Bereiche lassen sich auch die Korngrenzen des Partikels erahnen. Weiterhin beobachtet man im Inneren des Partikels keine Fluoreszenz. Dies erklärt sich durch die Einfärbeprozedur nach Variante C (Abbildung 122), bei welcher der Farbstoff im letzten Schritt auf dem Silicatträger absorbiert wurde. Da die Poren des Trägers schon mit Metallozen und MAO belegt waren, konnte der Farbstoff während des Einfärbeprozesses nicht die inneren Bereiche des Trägerkorns erreichen und wurde so nur auf der Oberfläche adsorbiert. So befindet sich



A: Silicaträger 138



B: Polystyrolträger 150

Abbildung 133: „Optische Schnitte“ von PE-Partikeln erhalten durch konfokale optische Rastermikroskopie

im Zentrum des PE-Partikels zwar auch SiO_2 , was aber wegen des Fehlens der Fluoreszenzmarkierung nicht detektiert werden kann. In den peripheren Bereichen des Partikels bilden dagegen die dunklen Zonen das PE ab, wohingegen die hellen Bereiche dem Träger, sprich dem Silica, zugeordnet werden können. Diese Separierung der inselartigen Domänen der Fluoreszenz im Außenbereich des PE-Partikels lassen sich damit erklären, daß Ethylen in die äußeren Bereiche des Partikels diffundiert und dort polymerisiert. Bei weiterer Bildung von PE kommt es dann durch hydraulische Kräfte zur Fragmentierung und damit zur Separierung von Silicabruchstücken in den Randbereichen.

Das polymergeträgerte PE-Produkt in Abbildung 133B zeigt eine völlig andere Strukturierung der fluoreszenten Bereiche. Die Fluoreszenz ist dabei fast homogen über das gesamte Partikel verteilt, wobei die einzelnen hellen Bereiche viel kleiner sind. Wiederum lassen sich die Korngrenzen durch den Abstand der Abfolgen an hellen und dunklen Bereichen erkennen. Auch lassen sich über das gesamte Partikel keine Überstrukturen wie in Abbildung 133A detektieren. Das Innere dieser Partikel zeigt im Gegensatz zu dem silicageträgerten Partikel auch Fluoreszenz, da der Polystyrolträger homogen durch den Copolymerisationsprozeß mit dem Styrylperylenmonoimid eingefärbt wurde. Das entstandene Fluoreszenzmuster kann so erklärt werden, daß der dem Silica gegenüber weniger kompakte Polystyrolträger an allen Stellen für das Ethylen zugänglich ist. So beginnt an allen Stellen im Partikel gleichzeitig die Polymerisation, was zu einem Wachstum des Partikel führt. Bei diesem Wachstum kommt es dann wahrscheinlich nicht zu einer Fragmentierung des Trägers, sondern nur zu einer gleichmäßigen Verteilung im Produkt-Partikel, wofür die homogen strukturierte Fluoreszenz spricht.

Vergleicht man die mit dem konfokalen Rastermikroskop erhaltenen optischen Schnitte mit den fluoreszenzmikroskopischen Aufnahmen aus Kapitel 3.5.2.4 und 3.5.2.8 von

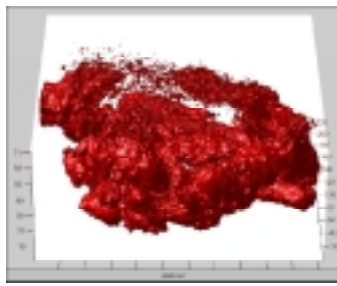
Partikeln aus identischen Ansätzen, so wird das bessere Auflösungsvermögen des konfokalen Rastermikroskops deutlich. Mit dem Rastermikroskop sind Bereiche von einer Größe zwischen 400 und 500 nm (siehe Abbildung 133B) nachweisbar, und innerhalb fluoreszenter Bereiche lassen sich sogar noch unterschiedliche Fluoreszenzintensitäten sichtbar machen (siehe Abbildung 133A). Unter dem Fluoreszenzmikroskop erscheint die Fluoreszenz der Partikel homogen, selbst wenn wie in Abbildung 133A fluoreszente Bereiche der Größe von 8 μm existieren. Dagegen kann man aufgrund des Selbstleuchtens der Partikel mit dem Fluoreszenzmikroskop die Morphologie gut beobachten, da das Fluoreszenzlicht die PE-Strukturen noch zusätzlich sichtbar macht. Im Gegensatz dazu bleibt bei dem Rastermikroskop das PE von dem das Partikel umgebenden Immersionsöl ununterscheidbar, so daß Korngrenzen schwerer als unter dem Fluoreszenzmikroskop erkennbar sind.

Weitere Versuche mit Partikeln, welche nach unterschiedlichen Polymerisationsumsätzen der Reaktion entnommen werden, sollten detailliertere Informationen über das Partikelwachstum von silica- und polymergetragerten Katalysatoren liefern. Diese könnten dann mit den literaturbekannten und in der Einleitung dieses Kapitels beschriebenen Modellen, dem „Multi-grain“- und dem Schalenmodell, verglichen werden.

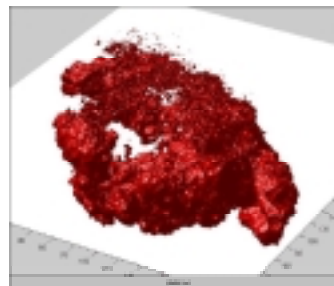
3.5.3.2 Darstellung der räumlichen Verteilung der Fluoreszenz in einem PE Partikel

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurde, daß mit dem konfokalen Rastermikroskop einzelne optische Schnitte von PE-Partikeln angefertigt werden können, soll nun die räumliche Verteilung der Fluoreszenz in einem gesamten Partikel dargestellt werden. Dazu wird ein Partikel aus der Polymerisation PE140, bei welcher der silica-getragerte Katalysator **138** verwendet wurde, komplett in optische Schnitte der Größe von 100 * 100 μm zerlegt. Das Verfahren wurde bereits in der Einleitung dieses Kapitels erklärt. Wie dort beschrieben werden die einzelnen optischen Schnitte, welche in einem Abstand von 1 μm aufgenommen werden, in einem leistungsfähigen Rechner virtuell übereinandergelegt. Anschließend werden in dem 100 * 100 * 100 μm großen Raum Koordinaten gleicher Fluoreszenzintensität zu Flächen verbunden. So ergibt sich eine dreidimensionale Darstellung der Verteilung der Fluoreszenz in dem gesamten Partikel. Zur Verbesserung des dreidimensionalen Eindrucks führt weiterhin das Einblenden einer virtuellen Lichtquelle. In Abbildung 134 ist ein solches dreidimensionales Bild der Fluoreszenzverteilung in einem Partikel dargestellt. Es wird hierbei eine Bildsequenz von 12 Bildern ausgewählt, welche das Partikel von allen Raumrichtungen zeigt, was durch eine Drehung des Partikels jeweils um einen Winkel von 30° um die z-Achse erreicht wird.

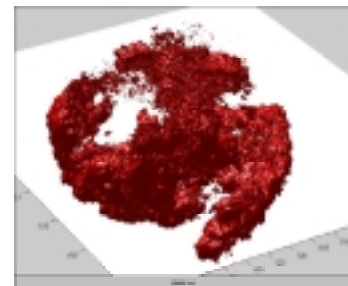
Die Lichtquelle, welche zusätzliche Schatten in der Abbildung simuliert, scheint von links unten auf das Partikel.



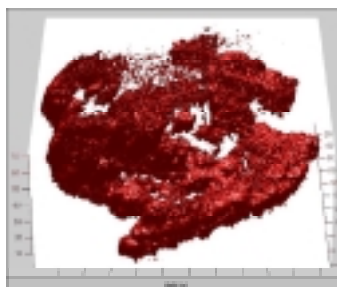
0



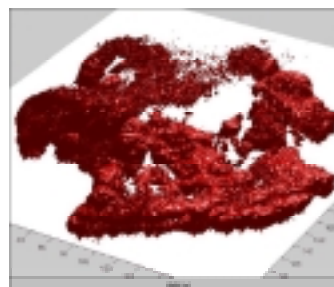
30



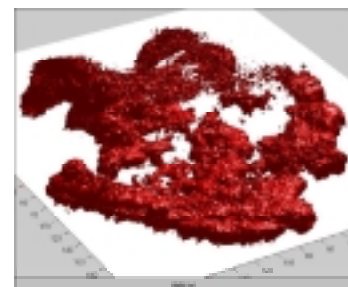
60



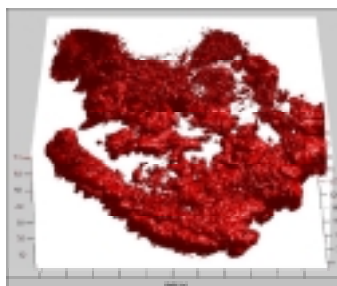
90



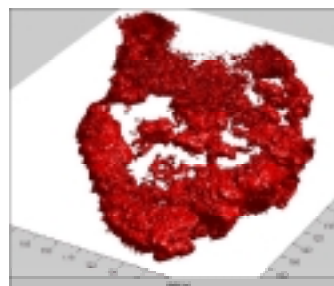
120



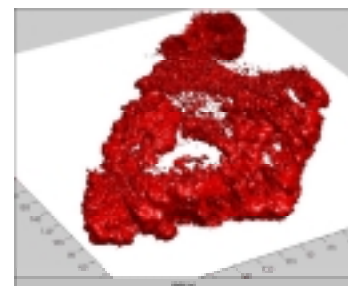
150



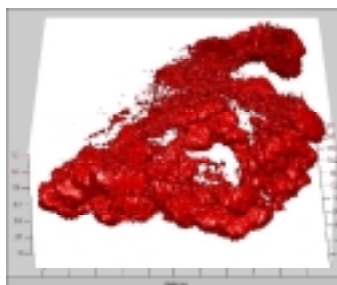
180



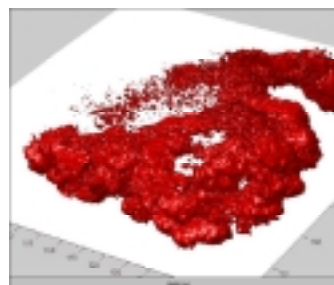
210



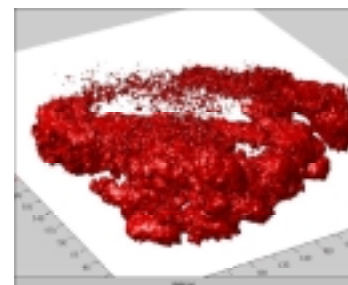
240



270



300



330

Abbildung 134: Dreidimensionale Darstellung der Fluoreszenzintensität in einem PE-Partikel (PE140), die Zahlen entsprechen dem Rotationsgrad.

Wie in den einzelnen Abbildungen deutlich zu erkennen ist, wird das Partikel von einer Hülle von farbstoffmarkiertem Silica umgeben, welches teils kompakt, teils fragmentiert ist. Im Inneren des Partikels befindet sich kein Fluoreszenzfarbstoff. Dies liegt nicht etwa daran, daß die Methode der konfokalen Rastermikroskopie für zentrale Partikelbereiche versagt, sondern daß beim Markieren mit Fluoreszenzfarbstoff nach Variante C in Kapitel 3.5.2.2 nur die Außenbereiche des Silicaträgers eingefärbt wurden. Dies deutete sich schon in Abbildung 133A eines einzelnen optischen Schnitts an, wird aber besonders bei der dreidimensionalen Darstellung in Abbildung 134 deutlich. Was in der 3D-Darstellung des Partikels gut visualisiert wird, ist, daß die Polymerisation an manchen Stellen des Partikels vermehrt gegenüber anderen Bereichen fortgeschritten ist. Dies manifestiert sich durch einzelne separierte fluoreszente Bereiche, gut erkennbar bei Rotationswinkeln von 0° , 300° und 330° in den oberen Partikelbereichen. Dagegen erscheint im unteren Bereich des Partikels, wo nur eine geringfügige Fragmentierung stattfindet, die Polymerisationsaktivität geringer gewesen zu sein, was in Abbildung 134 bei Rotationswinkeln von 90° und 120° besonders deutlich wird.

In weiterführenden Experimenten muß auch eine Einfärbung der silicageträgerten Katalysatoren nach Variante A und B erfolgen, um gleichmäßig eingefärbtes SiO_2 zu erhalten, so daß auch Fragmentierungsprozesse der zentralen Bereiche sichtbar gemacht werden können. Weiterhin könnte die Verwendung von anders farbig fluoreszierendem Immersionsöl unter Variation des Filtersatzes eindeutig die mit PE gefüllten Bereiche der Probe von ungefüllten Bereichen unterscheidbar machen, so daß z.B. auch die Korngrenzen und Hohlräume im Partikel besser detektierbar werden.

3.5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel steht nicht die Manipulation des photophysikalischen Verhaltens von Chromophoren durch deren Anordnung auf der Größenskala von Nanometern im Mittelpunkt, sondern die Markierung von mikroskopischen Strukturen mit Rylenfarbstoffen. Damit erfüllen die Rylenfarbstoffe in diesem Kapitel die Funktion einer Fluoreszenzsonde. Die mikroskopischen heterogenen Katalysatoren fragmentieren durch das entstehende Polymer zu kleineren Partikeln, welche Größen bis in den Nanometerbereich aufweisen können. Diese Partikel gilt es mit Hilfe der Fluoreszenz zu detektieren.

Dazu wurde für beide Trägermaterialien, nämlich Silica und Polystyrol, eine geeignete Methode zur stabilen Anheftung der Chromophore gefunden. Daneben mußten die Farbstoffe stabil gegenüber der Katalysatorpräparation und der Polymerisation sein und durften die Polymerisationsreaktion nicht beeinflussen. In einem Stabilitätstest gegenüber MAO, welcher die Katalysatorpräparationsbedingungen gut repräsentiert, wurden von acht Rylenderivaten drei stabile Kandidaten identifiziert, nämlich unsubstituiertes Perylen

PER, Perylenmonoimid PMI und Benzanthronylnaphthylimid BNI. Für die silicageträgerten Katalysatoren wurde eine stabile Markierung durch die Absorption des Farbstoffs auf dem Träger realisiert. Als einzige Anforderung an den Farbstoff ergibt sich aus diesen Experimenten das Vorhandensein einer Imidstruktur im Rylenchromophor, so daß für die Markierung der silicageträgerten Katalysatoren PMI und BNI verwendet wurden. Die Markierung der polymergetragerten Katalysatoren wurde so durchgeführt, daß die Farbstoffe während der Katalysatorsynthese an das Polystyrolharz kovalent gebunden wurden. Dazu wurden die im vorangegangenen Kapitel schon beschriebenen Farbstoffmonomere Styrylperylenminoimid SPMI **121** und Styrylperylenmonoimid SPMI **119** verwendet, da diese zudem gute Stabilitäten aufweisen.

Die markierten silica- und polymergetragerten Katalysatoren liefern fluoreszente PE-Produkte. Hingegen führt die Inkorporierung von monomeren Farbstoffen nicht zu fluoreszenten PE-Filmen. Will man PE nachträglich mit Rylenchromophoren dotieren, so daß diese noch Fluoreszenz zeigen, so muß man die Rylenchromophore in Form polymerer Farbstoffe zuführen. Die Morphologie dotierter PE-Partikel läßt sich unter dem Fluoreszenzmikroskop aufgrund des Selbstleuchtens sehr gut detektieren. Die Anwendung der herkömmlichen Fluoreszenzmikroskopie eignet sich jedoch nicht für die Aufklärung des Verbleibs des Trägers, da das Auflösungsvermögen sowie die Tiefenschärfe zu gering sind. Dies kann jedoch überwunden werden, indem ein konfokales Rastermikroskop verwendet wird. Diese Technik eignet sich besonders gut, um auf sehr einfache Weise Trägerpartikel bis zu einer Größe von ca. 400 nm sichtbar zu machen. Durch das Anfertigen von optischen Schnitten und deren computergestützte Auswertung können Informationen bereit gestellt werden, welche in Form einer dreidimensionalen Darstellung den Verbleib des Trägers visualisieren. Mittels der konfokalen Rastermikroskopie konnten Unterschiede in der Verteilung des Trägers in silica- und polymergetragerten PE-Partikeln sichtbar gemacht werden. Dabei erhält man für die polymergetragerten Katalysatoren eine homogenere Verteilung des Trägermaterials als für die Katalysatoren auf der Basis von Silica.

In weiterführenden Arbeiten sollten PE-Partikel nach unterschiedlichen Polymerisationsumsätzen mit dieser neu entwickelten Methode untersucht werden, welche wertvolle Beiträge zur Aufklärung von Partikelwachstumsprozessen liefern könnten.

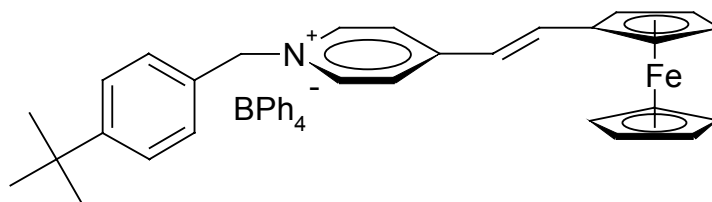
3.6 Kombinatorisches Verfahren zum Testen von Katalysatoren

3.6.1 Farbstoffe in der Kombinatorischen Chemie

Festphasensynthese und Kombinatorische Chemie werden in der pharmazeutischen Industrie heute sehr häufig für die Erstellung und Optimierung von Zielstrukturen bei der Arzneimittelentwicklung genutzt.[65, 322, 323] Die Erzeugung von Substanz-Bibliotheken kann auf mehrere verschiedene Weisen erfolgen, von denen die Festphasen „*Split-And-Mix*“-Methode die wohl bedeutendste darstellt. Dabei befindet sich auf jeweils einem Trägerpartikel („*Bead*“) genau eine Verbindung.[324-326] Für den Auslesetest („*Screening*“) der einzelnen Partikel benötigt man eine Nachweismethode, mit welcher man die auf dem Träger befindliche Substanz identifizieren kann. Dazu werden Markierungsgruppen, welche zusätzlich auf dem Träger angebracht werden, eingeführt („*Tagging*“). Vertreter dieser Markierungsgruppen sind z.B. Arylcarbene [327, 328] und auch Fluoreszenzfarbstoffe, wie Fluoreszein, Methyl-Rot und Pyren.[329] Farbstoffe dienen bei diesen Verfahren jedoch nicht nur als Markierungssubstanz, um die Historie des Trägerpartikels nachvollziehen zu können, sondern auch zur Erkennung aktiver Leitstrukturen. Bei diesen Nachweisen wird die Substanz-Bibliothek, d.h. alle Trägerpartikel, von welchen jeder eine unterschiedliche Verbindung trägt, mit einem Nachweis-Reagenz versehen, welches die Aktivität der Zielverbindung detektiert. Dieses Nachweisreagenz besteht oft aus einem Konjugat von Bindungsgruppe, welche komplementär zur Leitstruktur ist, und einem Farbstoff.[330-332]

Auch im Bereich der kombinatorischen Katalyse-Forschung, welches ein für die Kombinatorische Chemie neues Arbeitsgebiet darstellt, werden Farbstoffe eingesetzt. Mit Hilfe der „*Ink-Jet*“-Technik wurden Bibliotheken von heterogenen Katalysatoren für den Einsatz in Methanolbrennstoffzellen dargestellt. Die Aktivität dieser Katalysatoren für die Zersetzung von Methanol wurde mit Hilfe eines H⁺-sensitiven Fluoreszenzfarbstoffs, einem Chininderivat, überprüft.[333] In einer anderen Arbeit auf diesem Gebiet wurde der Donor-Akzeptor-Farbstoff **160** eingesetzt, um die Aktivität einer Bibliothek von Hydrosilylierungskatalysatoren zu testen. Der Farbstoff **160**, welcher eine tief violette Farbe aufweist, wurde als Substrat für die Hydrosilylierungsreaktion verwendet.

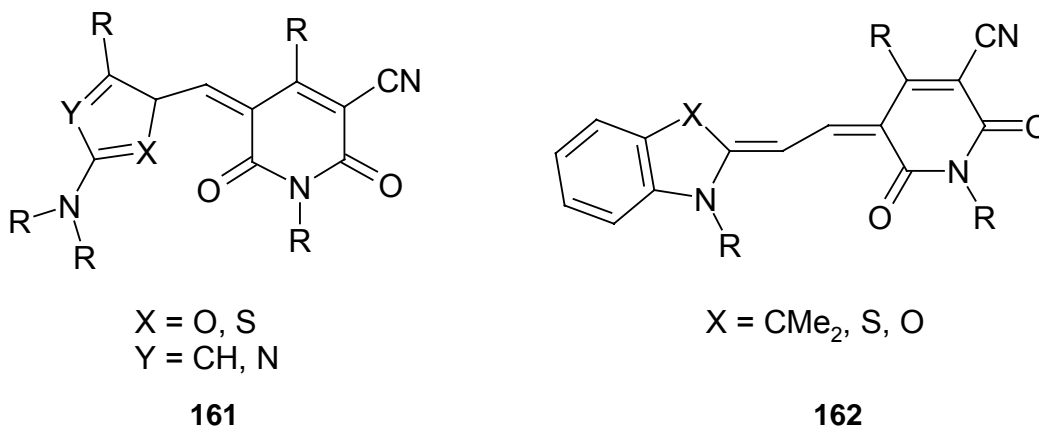
Die aktiven Katalysatoren wurden durch den Farbumschlag hin zu einer farblosen Lösung identifiziert. Bei der Hydrosilylierungsreaktion an der Doppelbindung am Farbstoff kommt es zur Aufhebung der Donor-Akzeptor-Konjugation und damit zur Farbänderung. Mit Hilfe des Einsatzes dieses Reaktivfarbstoffs wurde ein bisher noch nicht bekannter Hydrosilylierungskatalysator gefunden.[334]



160

Abbildung 135: Reaktivfarbstoff zur Identifizierung von Hydrosilylierungskatalysatoren.

Auch auf dem Gebiet der Farbenforschung selbst werden kombinatorische Ansätze verfolgt. Durch Parallelsynthese wurde eine Bibliothek von Merocyaninfarbstoffen erzeugt, welche die Grundstrukturen **161** und **162** in Abbildung 136 aufweisen. Neben den Synthons X und Y wurden auch noch die Reste R, welche Alkylketten darstellen, variiert. Das Testen dieser Farbstoff-Bibliothek auf Glasbildende- und Festkörperfluoreszenzeigenschaften führte zu neuen funktionellen Farbstoffen für den Einsatz in der Elektrophotographie oder als photorefraktive Materialien.[335]



161

162

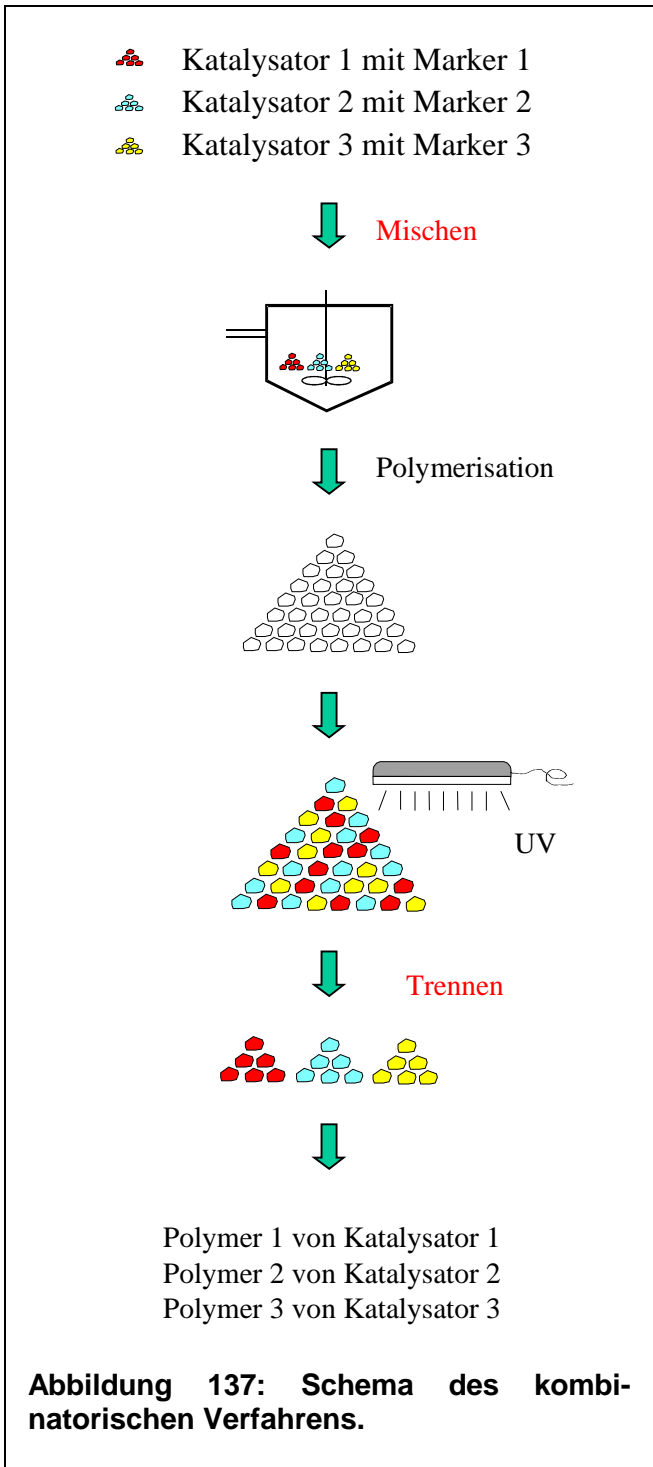
Abbildung 136: Merocyaninfarbstoffe, die durch Parallelsynthese erzeugt wurden.

3.6.2 Kombinatorisches Verfahren zum gleichzeitigen Testen von heterogenen Polymerisationskatalysatoren

Im Bereich der kombinatorischen Polymerforschung sind bisher nur wenige Ansätze publiziert.^[336-338] Bei keinem dieser Verfahren werden Fluoreszenzfarbstoffe als Markierungsgruppe benutzt. Auf dem Gebiet der Polyolefine wurden von Symyx-Technologies in einer Arbeit ein parallelsynthetischer Ansatz sowie ein Eintopfverfahren zum Testen von polymergetragerten Nickel- und Palladiumdiimin-Komplexen in der Polymerisation von Ethylen publiziert.^[339] Für das beschriebene Eintopfverfahren wurden zwei verschiedene Brookhart-Katalysatoren in einer mehrstufigen Synthese aufgebaut. Als Markierungsgruppen wurden in diesem Fall zwei unterschiedliche sekundäre Amine verwendet, welche in substoichiometrischen Mengen kovalent am Trägermaterial fixiert wurden. Die so markierten Katalysatoren wurden in einem Reaktor gleichzeitig der Polymerisation von Ethylen unterworfen. Das erhaltene Polymergranulat wurde nach Partikelgrößen aufgetrennt und konnte nach Abspaltung und Identifizierung der Markierungsgruppe eindeutig den eingesetzten Katalysatoren zugeordnet werden. Nachteilig bei diesem Verfahren wirkt sich die Codierungstechnik mit der Markierungsgruppe aus. Zum einen muß die Markierungsgruppe in einer mehrstufigen Katalysatorsynthese gebunden und abgespalten werden, zum anderen muß bei ähnlicher Aktivität der Katalysatoren an jedem einzelnen Polymerkorn separat die Abspaltungsreaktion durchgeführt und die Markierungsgruppe mittels HPLC anhand der Retentionszeit identifiziert werden. So ist es schwierig, größere Substanzmengen zur Charakterisierung der Bulk-Eigenschaften des PE, wie z.B. Kristallinitätsgrad und Schmelzviskosität, zu bestimmen. Weiterhin zeichnet sich die Codierungstechnik zwar durch ihre große Variationsmöglichkeit bei der Auswahl der Markierungsgruppen aus, jedoch ist diese Technik auf polymere Trägermaterialien beschränkt und kann nicht auf die industriell viel bedeutenderen anorganischen Materialien übertragen werden.^[340]

Deshalb wurde versucht, ein kombinatorisches Verfahren zu entwickeln, das für Silica-trägermaterialien in der Metallocenpolymerisation von Polyolefinen eingesetzt werden kann und oben genannte Schwächen nicht aufweist. Das Ziel dieses Verfahrens stellt die Beschleunigung der Optimierung und Standardisierung der Katalysatorzusammensetzung, der Polymerisationsbedingungen und der Produktprofile dar. Nachdem im vorangegangenen Kapitel ein Verfahren vorgestellt wurde, mit welchem fluoreszenzfarbstoffdotierte PE-Partikel hergestellt werden können, sollte dieses Konzept der Codierungstechnik auf ein kombinatorisches Verfahren übertragen werden. In Abbildung 137 ist die Vorgehensweise für diesen kombinatorischen Ansatz dargestellt.

Unterschiedliche Polymerisationskatalysatoren (bezeichnet mit Katalysator 1-3) werden mit verschiedenen Fluoreszenzfarbstoffen (bezeichnet als Marker 1-3) markiert. Nach dem Mischen dieser markierten Katalysatoren werden diese in einem Polymerisationsreaktor gleichzeitig der Polymerisation unterworfen. Durch den Polymerisationsprozeß entsteht aus jedem Katalysatorkorn in einem Partikelwachstumsprozeß ein Polymerpartikel. Der einzige Materieaustausch zwischen dem wachsenden Partikel und dem Reaktionsmedium stellt dabei die Aufnahme an Monomer dar, weshalb jedes einzelne Partikel auch als Mikroreaktor angesehen werden kann.[341, 342] Die Gesamtheit der Partikel, welche in Form eines Polymergranulats anfällt, ist nach Beendigung der Polymerisation zunächst nicht unterscheidbar. Dies ändert sich, wenn das erhaltene Polymerprodukt mit UV-Licht bestrahlt wird. Da die einzelnen Polymerpartikel jeweils eine Markierungsgruppe (Marker 1-3) enthalten, leuchten diese mit der charakteristischen Emissionsfarbe der Markierungsgruppe. Da sich die Emissionswellenlängen der Markierungsgruppen unterscheiden, kann die Historie der Polymerpartikel zurückverfolgt werden. Unter der Historie des Polymerpartikels versteht man dabei den gesamten Vorgang der Katalysatorpräparation, wie z.B. eingesetztes Metallocen oder die Aktivatorkonzentration. Durch die unterschiedlichen Emissionsfarben können die Partikel separiert werden und leicht größere Mengen an Polymermaterial gewonnen werden. Das separierte Polymermaterial (bezeichnet mit Polymer 1-3) wird dann den



Standardverfahren der Polymeranalytik zugeführt und charakterisiert. Auf diese Weise kann durch einen einzigen Polymerisationsansatz die Charakteristik mehrerer Katalysatoren gleichzeitig getestet werden.

Zur Überprüfung dieses Konzepts müssen folgende Bedingungen erfüllt werden:

- Die Fluoreszenzmarkierungen müssen während der Polymerisation fest auf dem jeweiligen Träger haften. Dies bedeutet, daß kein Austausch von Farbstoff zwischen den einzelnen Partikeln stattfinden darf.
- Die Metallocene müssen so auf dem Träger fixiert sein, daß diese während der Polymerisation nicht zwischen den unterschiedlichen Träger-Partikeln migrieren.
- Es darf keine Beeinflussung der einzelnen Polymerisationsreaktionen untereinander auftreten.
- Die Markierungsgruppen dürfen keinen Einfluß auf die Polymerisation nehmen.
- Die Markierungsgruppen müssen die Polymerisationsbedingungen überstehen.
- Die Detektion der Markierungsgruppen muß sich so gestalten, daß die Polymerpartikel nebeneinander unterscheidbar sind.

3.6.2.1 Darstellung der farbig markierten Katalysatoren

Die oben formulierten Bedingungen werden im Folgenden anhand von zwei unterschiedlichen Katalysatoren überprüft. Die Verwendung von zwei Katalysatoren sollte zunächst zur Demonstration des vorgestellten Konzepts genügen. Zu diesem Zweck wird als Träger Silica ausgewählt, da dies auf dem Gebiet der Metallocenforschung das am weitesten verbreitete Trägermaterial darstellt und somit das Konzept ein großes Anwendungsgebiet findet. Die Katalysatoren werden analog dem in Kapitel 3.5.2.2 beschriebenen Verfahren (Variante C, Abbildung 122) markiert. Dies stellt für den kombinatorische Ansatz die beste Methode dar, da sie durch nur einen Imprägnierungsschritt, welcher sich an die eigentliche Katalysatorsynthese anschließt, sehr schnell durchführbar ist. Außerdem spielt die Verteilung der Markierungsgruppe im Trägerpartikel keine Rolle spielt, da schon durch die Emission des Farbstoffs die Funktion der Markierungsgruppe erfüllt ist.

Als Markierungsgruppen wurden BNI und PMI aufgrund der Stabilitäten gegenüber den Polymerisationsbedingungen, der Absorptionseigenschaften auf Silica sowie der genügend unterschiedlichen Emissionswellenlängen benutzt.

Die Zirconocene, die Beladung und die Aktivatorkonzentration wurde so ausgewählt, daß beide Katalysatoren ähnliche Aktivitäten aufweisen, sprich auch gleich große Partikel in der Polymerisation von Ethylen liefern. Dies hat zum Zweck, die Effizienz der Decodierungsmethode zu demonstrieren, da die Partikel so nur aufgrund der Fluoreszenzmarkierung und nicht aufgrund der Größe unterscheidbar sind. Andererseits polymerisieren die Zirconocene (n-BuCp)₂ZrCl₂ **135** und rac-En(Ind)₂ZrCl₂ **136** (Abbildung 138) Ethylen mit unterschiedlichen Molekulargewichten und Dispersitäten. Durch die

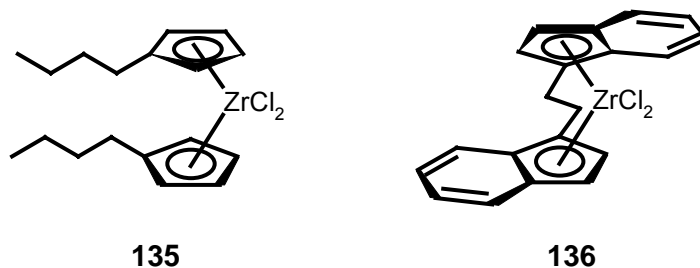


Abbildung 138: Eingesetzte Katalysatoren für die Polymerisation.

unterschiedlichen Polymereigenschaften der Produkte kann bewiesen werden, daß kein Austausch der Metallocene zwischen den Partikeln stattfindet. Die genaue Zusammensetzung der Katalysatoren ist in Tabelle 23 zusammengefaßt.

Tabelle 23: Zusammensetzung der Katalysatoren 163 und 164.

Katalysator	Chromophor	Chromophor- beladung % g/g	Zirconocen	Zirconocen beladung % g/g	[Al]:[Zr]
163	BNI	3	(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	0,35	500
164	PMI	3	rac-En(Ind) ₂ ZrCl ₂	0,35	520

Zur Farbstoffkonzentration muß noch angemerkt werden, daß diese hier mit 3 % g [F] / g [Kat] höher gewählt wurde als in Kapitel 3.5.2.3 beschrieben, um die Partikel bei Bestrahlung mit UV-Licht mit dem bloßen Auge unterscheidbar zu machen. Auch die Beladungen wurden hier im Vergleich zu den silicageträgerten Katalysatoren **137** und **138** in Kapitel 3.5.2.3 variiert. Die Zirconocen-Beladung wurde zwar von 0.80 % für Katalysator **137** und **138** auf 0.35 % für Katalysator **163** und **164** gesenkt, dafür wurde das Verhältnis [Al]:[Zr] von 250 bzw. 300 auf 500 bzw. 520 erhöht. Zusätzlich aktivitätssteigernd wirkt sich die Druckerhöhung von 2 auf 40 bar aus. Die Steigerung der

Aktivität und damit auch größere Partikel sind in diesem Fall gewünscht, da einerseits die Detektionsmethode ihre Tauglichkeit auch bei hoher Verdünnung der Markierungsgruppe beweisen muß und andererseits das Verfahren an industrienahen Bedingungen demonstriert werden soll.

3.6.2.2 Polymerisationen der Katalysatoren **163** und **164**

In dem vorangegangenen Kapitel wurde schon gezeigt, daß die Farbstoffe BNI und PMI keinen Einfluß auf die Polymerisation ausüben. Bevor die Katalysatoren gleichzeitig in einem Reaktor zur Polymerisation eingesetzt werden, muß jedoch in Einzelpolymerisationen die Charakteristik der Katalysatoren bestimmt werden, um diese Ergebnisse mit den Eigenschaften der Polymere aus dem gleichzeitigen Ansatz zu vergleichen.

3.6.2.3 Einzelpolymerisationen von Katalysator **163** und **164**

Die im vorangegangenen Abschnitt präparierten Katalysatoren werden zunächst in den Polymerisationen PE165 und PE166 einzeln der Polymerisation unterworfen. Als Reaktionsbedingungen werden 70 °C und 40 bar gewählt. Als Lösungsmittel werden 400 ml Isobutan verwendet. Es werden kompakte Partikel erhalten, welche eine Größe von 0.8 bis 1.3 mm aufweisen. Die Ergebnisse der Polymerisation sind in Tabelle 24 wiedergegeben. Die dazugehörige Charakterisierung zeigt Tabelle 25.

Tabelle 24: Polymerisationsergebnisse mit Katalysatoren 163 und 164*.

Versuch	Kat	Einwaage [mg]	Ausbeute [g]	Aktivität Kg[PE]/mol[Zr]h	Produktivität g[PE]/g[Kat]	Farbstoff- konzentration** [g/g]
PE165	163	89	37,97	7485	427	7,0E-05
PE166	164	106	45,51	7532	429	7,0E-05

*Reaktionsbedingungen: Lösungsmittel: 400 ml Isobutan, 10 ml TiBA, Ethylendruck: 40 bar, Polymerisationstemperatur: 70 °C

**Quotient aus Farbstoffkonzentration im Katalysator und Produktivität g/g

Bei Bestrahlung der Partikel mit UV-Licht der Wellenlänge von 254 nm emittieren die Partikel jeweils in der charakteristischen Emissionsfarbe der Markierungsgruppe. Die BNI-markierten Partikel von Katalysator **163** emittieren blau, wohingegen die PMI-markierten

Partikel von Katalysator **164** orange fluoreszieren. Bei den Polymerisationen in Kapitel 3.5.2.3 ist die Farbstoffkonzentration so gering, daß keine Fluoreszenz mit dem Auge erkennbar ist. Das bedeutet, daß die Farbstoffkonzentration der Partikel mit $7.0 \cdot 10^{-5}$ g [F] / g[PE] ausreichend ist, um die Partikel mit dem bloßen Auge zu unterscheiden. Daraus folgt, daß die Farbstoffkonzentration mit 3 % g [F] / g[Kat] bei der Katalysatorherstellung richtig bemessen wurde.

Da die beiden ausgewählten Katalysatoren ähnliche Aktivitäten und Produktivitäten zeigen, aber die Polymereigenschaften sich doch deutlich unterscheiden (vgl. Tabelle 25), sollten diese sehr gut geeignet sein, in der gleichzeitigen Polymerisation das kombinatorische Verfahren mit den oben gestellten Forderungen zu demonstrieren.

Tabelle 25: Charakterisierung der mit 163 und 164 erhaltenen Polymere*

Versuch	Kat	M _w [g / mol]	M _n [g / mol]	D
PE165	163	525000	188.000	2,8
PE166	164	392000	103.000	3,8

*GPC-Analyse: Waters150C, o-DCB, 135 °C, Polystyroleichung

3.6.2.4 Gleichzeitige Polymerisation von zwei unterschiedlichen Katalysatoren in einem Polymerisationsreaktor

Die im vorangegangenen Abschnitt einzeln verwendeten Katalysatoren **163** und **164** werden für die gleichzeitige Polymerisation gemischt und in den Polymerisationsreaktor überführt. Es werden dabei dieselben Reaktionsparameter wie bei den Einzelpolymerisationen, nämlich 70 °C, 40 bar Ethylendruck und 400 ml Isobutan als Lösungsmittel, verwendet. Die Ergebnisse der Polymerisation faßt Tabelle 26 zusammen.

Tabelle 26: Polymerisationsergebnis mit dem Katalysatormischung 65 und 66.

	Katalysator	Einwaage [mg]	Ausbeute [g]	Zeit [min]	Produktivität* [g PE / g Kat h]	Produktivität* [g PE / g Kat]
PE167	163 und 164	105	24,11	90	288	432
PE168	163 und 164	101	101,5	265	228	1005

*Produktivität des Gemisches

Das erhaltene Polymergranulat, bestehend aus kompakten, kugelförmigen Partikeln, weist einen Größenbereich von 0.8 bis 1.3 mm auf. Um nun die Fragestellung zu beantworten, ob es zum Austausch von Markierungsgruppen kommt, werden fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von der Partikelmischung angefertigt. Eine solche Aufnahme ist in Abbildung 139 dargestellt. Als Filtersatz wurde hierzu BP 485, FT 510 und LP 520 verwendet. Das bedeutet, daß die PE-Partikel mit Licht der Wellenlänge von 485 nm angeregt werden. Betrachtet man die Absorptionsspektren der Farbstoffe BNI und PMI (Abbildung 119 und Abbildung 121), so erkennt man, daß bei dieser Wellenlänge nur die PMI-dotierten Partikel emittieren. Das Absorptionsmaximum von BNI liegt bei 408 nm, und die Absorptionsbande läuft bei 440 nm aus. Das bedeutet, daß eine Anregung von BNI mit einer Wellenlänge größer als 440 nm nicht möglich ist. Dagegen weist das Spektrum von PMI zwei etwa intensitätsgleiche Maxima bei 475 und 506 nm auf. Die Wellenlänge von 485 nm eignet sich damit bestens, den Farbstoff PMI anzuregen. Somit werden die leuchtenden Partikel dem PMI-markierten Katalysator **164** und die dunkel erscheinenden Partikel dem Katalysator **163** zugeordnet.

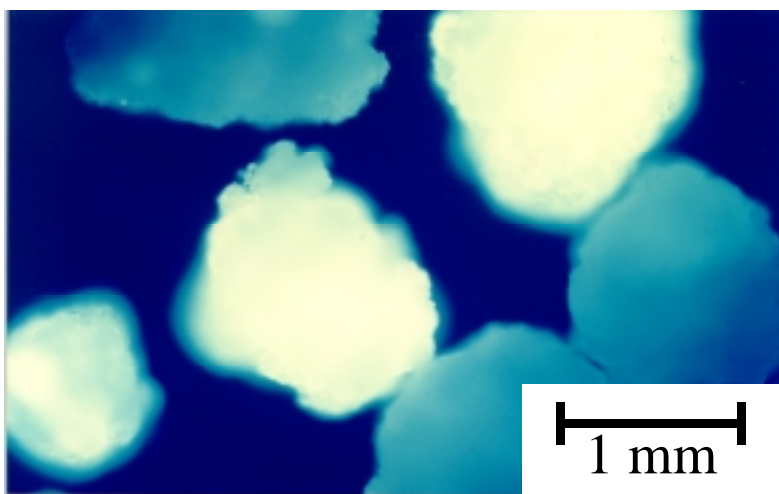


Abbildung 139: Polymerpartikel erhalten durch die Polymerisation des Katalysatorgemischs 163 und 164 bei Anregung mit Licht der Wellenlänge von 485 nm (Filterkombination: BP 485, FT 510 LP 520).

Anhand der Emission der PMI-markierten Partikel kann weiterhin nachgeprüft werden, ob eine Wanderung der Markierungsgruppe stattgefunden hat. Im Fall, daß die Markierungsgruppe PMI oder Katalysatorfragmente, welche PMI enthalten, wandern, müßten die Partikel, welche vom Katalysator **163** stammen, mit geringerer Intensität leuchten oder fluoreszente Bereiche aufweisen. Wie in Abbildung 139 deutlich wird, trifft dies jedoch nicht zu. Daraus kann gefolgert werden, daß es während der gleichzeitigen Polymerisation der beiden unterschiedlichen Katalysatoren nicht zur Migration der

Markierungsgruppen kommt oder diese zumindest so gering ist, daß sie mit dem Fluoreszenzmikroskop nicht detektierbar ist.

Zur Separierung der beiden unterschiedlichen Polymerpartikel wird das PE-Produktgemisch mit einer herkömmlichen UV-Lampe mit Licht der Wellenlänge von 254 nm bestrahlt. Wie schon bei den Einzelpolymerisationen erscheinen dabei die beiden Partikelsorten in der charakteristischen Emissionsfarbe, blau die Partikel von Katalysator **163** und orange die Partikel von Katalysator **164**. Manuell werden so etwa 20 Partikel der jeweiligen Sorte gesammelt, wobei man etwa 15 mg beider Polymerprodukte erhält.

Die getrennten Polymerprodukte werden mit Hilfe der Hochtemperatur-GPC charakterisiert. Die so erhaltenen Ergebnisse werden in Tabelle 27 zusammengefaßt.

Tabelle 27: Charakterisierung der separierten Polymere*.

	M_w [g / mol]	M_n [g / mol]	D
Polymer A von 163	483000	207000	2,2
Polymer B von 164	430000	124000	3,5

*GPC-Analyse: Waters150C, o-DCB, 135 °C, Polystyroleichung

In der gleichzeitigen Polymerisation hat Katalysator **163** PE mit einem Molekulargewicht von $M_n = 207000$ g / mol mit einer Dispersität von $D = 2.2$ erzeugt. Im Gegensatz dazu produzierte Katalysator **164** PE mit einem niederen Molekulargewicht von 124000 g / mol bei einer Dispersität von $D = 3.5$. Diese Ergebnisse stimmen im Rahmen der Reproduzierbarkeit gut mit den in den Einzelpolymerisationen dargestellten Polymermaterial der jeweiligen Katalysatoren überein (vergleiche Tabelle 25). Des weiteren zeigen die GPC-Kurven in Abbildung 140 monomodale Molekulargewichtsverteilungen. Für den Fall, daß es zur Wanderung von Zirconocenen zwischen den Partikeln kommt, erwartet man im Gegensatz dazu bimodale Molekulargewichtsverteilungen sowie Dispersitäten, welche deutlich größere Werte als die in den Einzelpolymerisationen erhaltenen annehmen. Aufgrund dieser Ergebnisse kann ausgeschlossen werden, daß es zur Wanderung von Zirconocenen während der gleichzeitigen Polymerisation zwischen einzelnen Katalysatorpartikeln kommt.

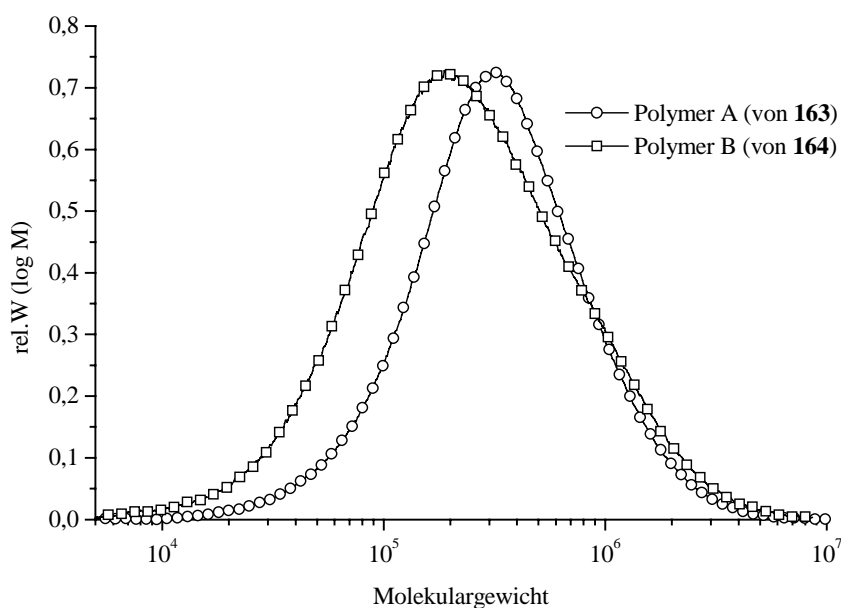


Abbildung 140: GPC-Kurven der separierten PE-Produkte.

3.6.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, daß sich die Fluoreszenzmarkierung als Markierungs- bzw. Decodierungstechnik für ein kombinatorisches Verfahren im Bereich der heterogenen Metallocen-Polymerisation sehr gut eignet. Dies liegt vor allem daran, daß die als Markierungsgruppe verwendeten Rylene-Farbstoffe folgende Bedingungen erfüllen. Die eingesetzten Fluoreszenzfarbstoffe weisen eine sehr gute Stabilität gegenüber den Katalysatorpräparations- und Polymerisationsbedingungen auf, ohne den Polymerisationsprozeß zu beeinflussen. Weiterhin sind die Farbstoffe auf dem Träger so fixiert, daß kein Austausch von Markierungsgruppen zwischen unterschiedlichen Partikeln stattfindet. Darüber hinaus lassen sich die Emissionswellenlängen der hierbei gewählten Farbstoffe mit dem bloßen Auge unterscheiden, so daß durch Separierung genügend große Mengen an Polymermaterial gewonnen werden, um eine Polymercharakterisierung mittels Standardmethoden durchzuführen. An Hand der GPC-Ergebnisse wurde belegt, daß auch keine Migration der Metallocene zwischen unterschiedlichen Partikeln auftritt. So wurden alle Anforderungen, welche an ein kombinatorisches Verfahren gestellt wurden, erfüllt. Der Einsatz der Farbstoffe erweist sich darüber hinaus dem literaturbekannten Verfahren überlegen, da die Markierung und Decodierung synthetisch viel eleganter gelöst wurde und das Anwendungsgebiet mit Silicatträgern viel breiter ist. Der Vergleich mit parallelsynthetischen Ansätzen zeigt, daß mittels einer Multi-Reaktortechnik ein viel breiteres Feld beim Testen von heterogenen Katalysatoren

bearbeitet werden kann. Allerdings sind der apparative Aufwand und damit auch die verbundenen Kosten sehr viel höher. Weiterhin bestehen Probleme, welche sich bei der Parallelisierung und Miniaturisierung ergeben, darin, daß es z.B. bisher noch sehr schwer ist, kleine Mengen an Feststoffen, in diesem Fall der heterogene Katalysator, zu dosieren und die Reproduzierbarkeit von Ergebnissen bei sehr kleinen Reaktorvolumina schwerer zu erreichen ist, als bei Standardapparaturen. Bei dem hier vorgestellten Verfahren dagegen wird durch den gleichzeitigen Einsatz verschiedener Katalysatoren in einem Reaktor eine gute Reproduzierbarkeit erzielt, da die Polymerisationsergebnisse beim Arbeiten unter exakt gleichen Bedingungen direkt vergleichbar werden. So könnte sich die Farbstoffmarkierung auch als interner Katalysatorstandard eignen. Probleme können dabei nur auftreten, wenn sich Katalysatoren gegenseitig beeinflussen. So könnte beispielsweise ein Katalysator Wasserstoff produzieren, welcher für die anderen Katalysatoren als Katalysatorgift wirkt.

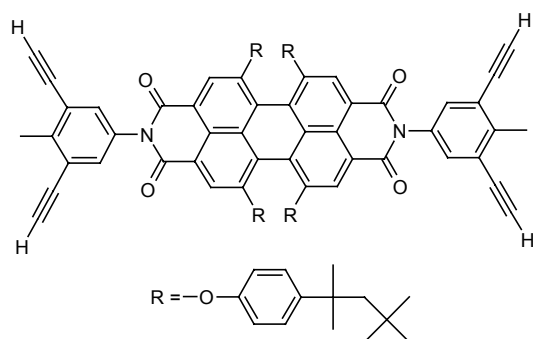
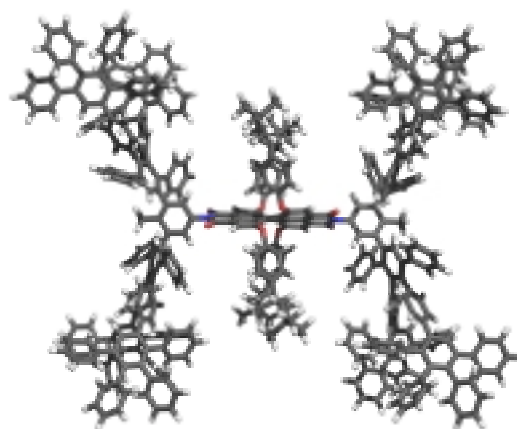
Das hier beschriebene Verfahren soll aber insbesondere für die beschleunigte Optimierung von bekannten Katalysatorsystemen genutzt werden, deren Wirkungsweise schon bekannt ist. Für solche Katalysatoren muß in der industriellen Forschung das jeweilige Maximum gefunden werden, was das Testen vieler Reaktionsbedingungen und Prozeßparameter beinhaltet. Bei diesem Optimierungsprozeß sollte der beschriebene kombinatorische Ansatz eine Verfahrensverbesserung darstellen.

Um das hier bewiesene Konzept auf eine größere Anzahl von Katalysatoren zu erweitern, ist eine Automatisierung des Separierungsschrittes erforderlich. Mit der großen Palette an Rylensfarbstoffen, welche über den gesamten Bereich des sichtbaren Spektrums absorbieren und emittieren, stehen genügend viele Markierungsgruppen zur Verfügung (vergleiche Abbildung 118). Nur ist das menschliche Auge nicht in der Lage, die unterschiedlichen Emissionswellenlängen zu unterscheiden. Mit Hilfe eines konfokalen Fluoreszenzmikroskops, welches an eine Sortierautomatik gekoppelt wird, sollte es möglich sein, Fluoreszenzspektren von einzelnen Partikeln aufzunehmen und diese so dem jeweiligen Katalysator zuzuordnen. Durch die größere Empfindlichkeit des konfokalen Mikroskops sollte es durchaus möglich sein, bis zu acht verschiedene Sorten an PE-Partikeln zu unterscheiden, wie es schon für Polystyrolpartikel gezeigt wurde.^[329] Mit Hilfe des Mikroskops könnte so auch der Durchmesser einer großen Anzahl von Partikeln bestimmt werden, was ein direktes Maß für die Aktivität der jeweiligen Katalysatoren darstellt.

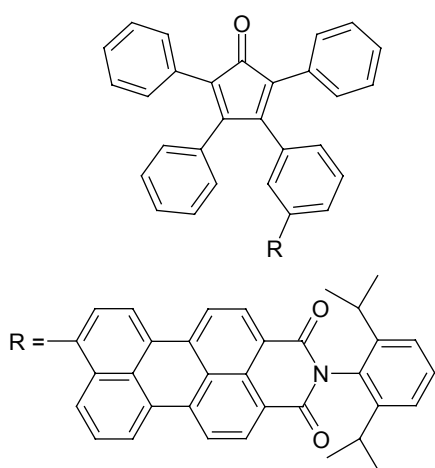
4 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Rylenfarbstoffe in nanoskopischen Systemen – Synthese, Charakterisierung und Anwendung“ gliedert sich in drei Bereiche. Im ersten Teil werden die Darstellung, die Charakterisierung und die Anwendung von mit Perylenfarbstoffen funktionalisierten Polyphenylendendrimeren beschrieben. Der zweite Teil der Arbeit befaßt sich mit der geeigneten Funktionalisierung von Rylenfarbstoffen und deren Anbindung an Latices und Halbleiternanopartikel. Der dritte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Markierung von Polymerisationskatalysatoren und daraus resultierenden Anwendungen. All diese Arrangements von einem oder mehreren Chromophoren weisen eine Größe von wenigen Nanometern bis hin zu mehreren Hundert Nanometern auf. Sie verhalten sich also im Bezug auf die Größe komplementär. Außerdem ergänzen sich die Nanofarbstoffkomposite hinsichtlich der Lokalisation der Chromophore und der Definiertheit der Systeme. An dieser Stelle muß betont werden, daß die Darstellung von Farbstoffsystemen, welche die gesamte Größenskala von Nanometern überspannen, nur durch die geschickte Wahl und Kombination von organischer Synthese, anorganischer Synthese und der Anwendung unterschiedlicher Polymerisationstechniken realisierbar war.

Durch die Funktionalisierung des Chromophors Tetraphenoxyperylendiimid mit vier Ethinylgruppen stand ein Farbstoff zur Verfügung, welcher sich als Kernmolekül für den Aufbau von Polyphenylendendrimeren eignet. Ausgehend von dem Farbstoffkern **60** wurden das G1-Dendrimer **61**, das G2-Dendrimer **62** und das G3-Dendrimer **63** aufgebaut. Die photophysikalischen Untersuchungen der Dendrimere ergaben, daß die

**60****62**

vier formpersistenten Polyphenylendrone die Aggregation des zentralen Farbstoffs im Festkörper schon von der ersten Dendrimergeneration an verhindern. Diese Eigenschaft machte man sich zunutze, indem das G1-Dendrimer **61** als aktive Schicht in LED's eingesetzt wurde. Die rote Elektrolumineszenz dieser Verbindung zeigt gegenüber dem nicht dendronisierten Farbstoff keine Emission von Aggregaten und größere Helligkeiten. Auch die Dotierung von Polyfluoren mit dem G1-Dendrimer **61** und die anschließende Anwendung als lumineszente Schicht in LED's führten zu einer Verbesserung der Elektrolumineszenz dieser Bauelemente. Bei der Charakterisierung der Perylendiimid-dendrimere durch die Einzelmolekülspektroskopie, wobei sich der Farbstoff Tetraphenoxyperylendiimid als besonders stabil und langlebig erwies, konnten drei emissive Konformere des Chromophors Tetraphenoxyperylendiimid **66** und ein Einfluß der dendritischen Umgebung auf den zentralen Chromophor nachgewiesen werden. Neben der Inkorporierung eines Perylenfarbstoffs in das Zentrum der Dendrimerere konnte in dieser Arbeit auch die Oberfläche der Polyphenylendendrimerere mit einer definierten Anzahl von Perylenfarbstoffen funktionalisiert werden. Durch die Synthese des perylenmonoimidfunktionalisierten Tetraphenylcyclopentadienons **82** stand ein Terminierungsreagenz bereit, mit welchem die zwei G1-Dendrimere **90** und **91**, das G2-Dendrimer **93** und das G3-Dendrimer **95** dargestellt wurden. Diese Dendrimere weisen 4, 8 bzw. 16 Chromophore ortsdefiniert auf der Oberfläche eines formstabilen Polyphenylengerüsts auf.

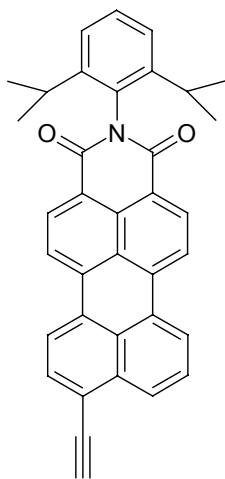
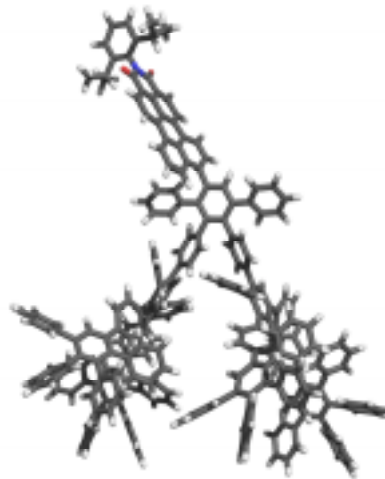
**82****93**

Von diesen Dendrimeren wurde das G2-Dendrimer **93** mit acht Perylenmonoimiden in der Peripherie besonders intensiv auf seine photophysikalischen Eigenschaften hin untersucht. Dazu wurde eine Vielzahl optischer Spektroskopiemethoden, wie Absorptions- und Emissionsmessungen, zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen, zeitaufgelöste Polarisationsmessungen, transiente Absorptions- und transiente Absorptionpolarisationsmessungen und sogenannte „Fluorescence-Upconversion“-Messungen, angewendet. Basierend auf den daraus gewonnenen Informationen wurde ein photophysikalisches Modell des G2-Dendrimers **93** entwickelt. Bei Anregung eines isoliert vorliegenden Chromophors kann dieser seine Energie durch Fluoreszenz mit einer Abklingzeit von 4 ns abgeben. Die Anregungsenergie kann aber auch an ein benachbartes Perylenmonoimid mit einer Zerfallszeit von 4 ps transferiert werden. Durch die Wechselwirkung zweier Chromophore kommt es auch zur Ausbildung von excimerähnlichen Spezies, die eine typische Abklingzeit von 8 ns zeigen. Aus den optischen Messungen konnten zudem ein Interchromophorenabstand von 8 Å sowie ein Gesamtdurchmesser des Dendrimers von 4 nm bestimmt werden. Diese aus der optischen Spektroskopie erhaltenen Daten zum Durchmesser und Interchromophorenabstand wurden zusätzlich noch durch die Kraftfeldmikroskopie und eine Molekülsimulation bestätigt.

Es muß hervorgehoben werden, daß diese Verbindungen die ersten multichromophoren Dendrimere darstellen, welche sich zur Durchführung der Einzelmolekülspektroskopie eignen. An Einzelmolekülen des G2-Dendrimers **93** wurde einerseits das aus Ensemble-Messungen entwickelte photophysikalische Modell in Bezug auf das Vorliegen von isolierten und excimerähnlich wechselwirkenden Chromophoren mit den korrespondierenden charakteristischen Fluoreszenzabklingzeiten bestätigt, doch traten bei den Einzelmolekülmessungen andererseits auch Effekte auf, welche bei Vielmolekülmessungen in Lösung nicht detektiert werden konnten. Dazu zählen der stufenweise Abfall der Fluoreszenzintensität und Sprünge zwischen hoher Fluoreszenzintensität und Aus-Zeiten. Durch diese detaillierte optische Charakterisierung ist es gelungen, ein besseres Verständnis für das komplexe Verhalten von multichromophoren Systemen, wie z.B. multichromophoren Polymeren und natürlich vorkommenden Lichtsammelkomplexen, zu erhalten. Durch die Qualität der SMS-Messungen konnte gezeigt werden, daß sich diese spektroskopische Technik als eine weitere wichtige Methode in der optischen Spektroskopie etabliert hat.

Als unichromophore Modellverbindungen zu den multichromophoren Perylenmonoimid-Dendrimeren **90**, **91**, **93** und **95** wurden die Perylenmonoimid-Dendrone **104** und **107** dargestellt. Als Kernmolekül diente dabei das ethinylfunktionalisierte Perylenmonoimid

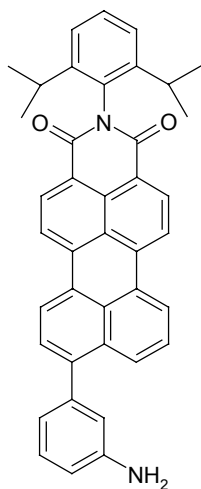
101. Aufbauend auf dem Kern **101** wurden das G2-Dendron **104** und das G3-Dendron **107** in einer divergenten Route synthetisiert. Anhand der Verbindungen **104** und **107** konnte gezeigt werden, daß sich die Aggregation des Perylenmonoimidchromophors im

**101****107**

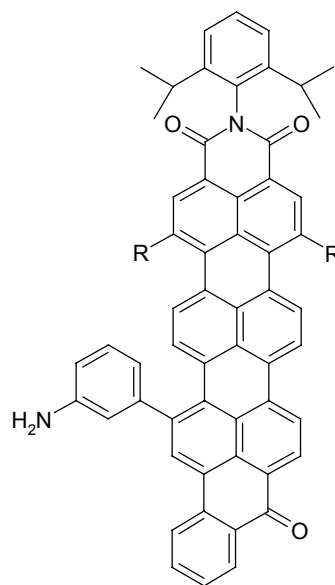
Festkörper schon mit der Anknüpfung eines G2-Polyphenylendrons verhindern läßt. So stellen die Perylenmonoimiddendrone **104** und **107** unichromophore Modellverbindungen zu den multichromophoren Dendrimeren dar und sind potentielle Kandidaten für optoelektronische Anwendungen wie z.B. LED's.

Neben den Polyphenylendrimeren dienen auch Emulsionspolymerisate, Mini-emulsionspolymerisate und Halbleiterkristalle als nanoskopische Trägermaterialien für Rylenfarbstoffe.

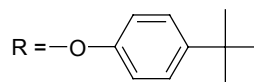
Für die Anknüpfung der Rylenfarbstoffe an die Emulsionspolymerisate wurden das aminofunktionalisierte Perylenmonoimid **113** und das aminofunktionalisierte Benzoylterrylenmonoimid **115** dargestellt. Davon wurde das Aminoperylenmonoimid **113** über eine Aktivesterroute an den kovalent in den Latices gebundenen Emulgator angeknüpft. So entstanden Nanopartikel mit mehreren statistisch verteilten Perylenchromophoren auf der Oberfläche. Der mittlere Durchmesser der Partikel betrug 60 nm. Neben der Charakterisierung der Nanopartikel durch Elektronenmikroskopie und Lichtstreuung wurde mittels konduktometrischer Titrations und pH-Wert abhängiger Zetapotentialmessungen der Anteil an Oberflächenfunktionen bestimmt, die zur Farbstoffanbindung verwendet wurden. Außerdem war es möglich, die fluoreszenten Nanopartikel unter dem konfokalen Fluoreszenzmikroskop einzelmolekülspektroskopisch in Form von isolierten Partikeln zu visualisieren.



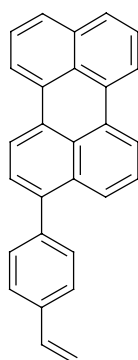
113



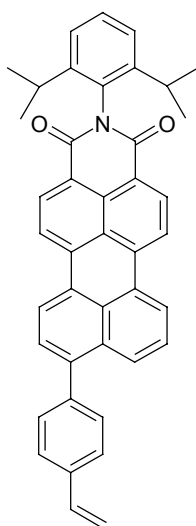
115



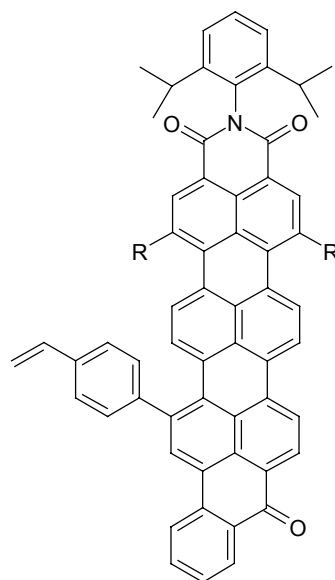
Neben der Oberflächenfunktionalisierung von Latices mit Farbstoffen wurde auch deren Inkorporierung in solche Nanopartikel vorgenommen. Dazu wurden Rylenfarbstoffe mit einer polymerisierbaren Styrylgruppe versehen. Diese polymerisierbare Gruppe wurde in das Perylen **35**, in das Perylenmonoimid **98** und in das Benzoylterrylenmonoimid **45**



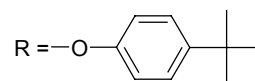
121



119

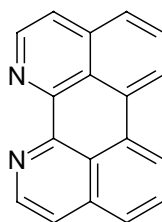


122



eingeführt. So standen die polymerisierbaren Rylenchromophore **119**, **121**, und **122** zur Verfügung. Die Copolymerisation dieser Farbstoffmonomere ergab, daß sich diese sehr gut für die Copolymerisation mit Styrol eignen. Zur Inkorporierung der Farbstoffe in Latices wurde die Miniemulsionstechnik gewählt und für das Perylenmonoimid **119** durchgeführt. Auf diese Weise erhielt man im Inneren kovalent farbstofffunktionalisierte Latices mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 60 nm. Zur Charakterisierung dieser Farbstoffnanopartikel dienten die Elektronenmikroskopie sowie die einzelmolekülspektroskopische Visualisierung unter dem konfokalen Fluoreszenzmikroskop.

Bisher wurden nur Trägermaterialien für die Rylenfarbstoffe beschrieben, welche kovalent mit den Farbstoffen verknüpft wurden. Zur Anknüpfung an Halbleiternanopartikel, welche selbst noch elektronische Eigenschaften aufweisen, wurde eine Komplexierung des Farbstoffs an die anorganische Matrix vorgenommen. Dazu wurde 1,12-Diazaperylen **129** synthetisiert, welches zwei Stickstoffatome in einer *bay*-Position des Perylengerüsts aufweist. Für die heterosupramolekularen Strukturen bestehend aus CdSe-Nanokristallen

**129**

und Diazaperylen **129** wurde gezeigt, daß die Fluoreszenz der Nanokristalle bei der Bildung des Komplexes vollständig gelöscht wird. Die Fluoreszenzlöschung tritt auch dann auf, wenn die CdSe-Partikel mit einigen Monoschichten von ZnS überzogen sind. Durch die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der Nanokristalle konnte das Nanokristall/Farbstoff-Verhältnis bestimmt werden, welches abhängig von der Partikelgröße zwischen drei und 20 Perylenmolekülen pro Nanopartikel variiert.

In den letzten beiden Kapiteln dieser Arbeit stand weniger die Untersuchung des photophysikalischen Verhaltens der Rylenfarbstoffe in nanoskopischen Arrangements von unterschiedlicher Beschaffenheit im Vordergrund als deren Eigenschaft als fluoreszente stabile Markierungsgruppen. So wurden Rylenchromophore für die Fluoreszenzmarkierung von Metallocenkatalysatoren eingesetzt. Rylenfarbstoffe wurden dabei einerseits auf silicageträgerten Polymerisationskatalysatoren adsorptiv gebunden, wobei der Imidstruktur für die stabile Immobilisierung eine entscheidende Rolle zukommt. Andererseits wurde eine migrationsstabile Fluoreszenzmarkierung von polymergetragerten Metallocenkatalysatoren durch die Verwendung der oben beschriebenen

polymerisierbaren Rylenfarbstoffe **119** und **121** erzielt. Die polymerisierbaren Perylenderivate **119** und **121** wurden bei der Synthese des Katalysators durch Copolymerisation kovalent an das reversibel vernetzte Trägerharz gebunden.

Die markierten silica- und polymergeträgerten Katalysatoren wurden zur Polymerisation von Ethylen eingesetzt und lieferten fluoreszente PE-Produkte, ohne Einfluß auf die Polymerisation zu nehmen.

Mit Hilfe der Dotierung der heterogenen Polymerisationskatalysatoren sollte der Verbleib des fragmentierten Trägermaterials in den PE-Produktpartikeln detektiert werden. Dies ist durch Untersuchung der erhaltenen PE-Partikel mit dem konfokalen Rastermikroskop gelungen. Diese Technik ermöglicht auf sehr einfache Weise Trägerfragmente bis zu einer Größe von ca. 400 nm sichtbar zu machen. Durch das Anfertigen von optischen Schnitten und deren computergestützte Auswertung wurden Informationen bereit gestellt, welche in Form einer dreidimensionalen Darstellung den Verbleib des Trägers visualisieren. So wurden Unterschiede in der Verteilung des Trägers in silica- und polymergeträgerten PE-Partikeln deutlich gemacht.

Die Fluoreszenzmarkierung der silicageträgerten Metallocen-Katalysatoren wurde aber nicht nur zur Untersuchung des Verbleib des Trägermaterials eingesetzt, sondern auch als Decodierungstechnik für ein kombinatorisches Verfahren angewendet. Dabei werden unterschiedliche Polymerisationskatalysatoren mit verschiedenen Rylenfarbstoffen markiert. Nach dem Mischen der markierten Katalysatoren werden diese in einem Polymerisationsreaktor gleichzeitig der Polymerisation unterworfen. Durch den Polymerisationsprozeß entsteht aus jedem Katalysatorkorn ein Polymerpartikel. Nach Beendigung der Polymerisation wird das Polymergranulat mit UV-Licht bestrahlt, wobei die Markierungsgruppen mit einer charakteristischen Emissionsfarbe leuchten. So können die Historie der einzelnen Polymerpartikel zurückverfolgt und durch manuelle Separation genügende Mengen an Polymer bereit gestellt werden, welche dessen Charakterisierung erlauben. Das vorgestellte kombinatorische Verfahren sollte deshalb bei einer Erhöhung der Zahl der Markierungsgruppen zu einer Beschleunigung und damit einer Verfahrensverbesserung beim Testen von Polymerisationskatalysatoren führen.

In Abbildung 141 werden nochmals alle in dieser Arbeit dargestellten nanoskopischen Farbstoff-Systeme zusammengefaßt. Dabei werden diese in eine Größenskala eingeordnet. Die schwarzen Balken repräsentieren dabei den Größenbereich, welcher von den Systemen überspannt wird. Eine weitere Einteilung erfolgt nach dem Grad der Ordnung und dem Gehalt an struktureller Information, welche diese farbstoffhaltigen Nanopartikel aufweisen. Dabei treten drei Gruppen in Erscheinung.

Alle Farbstoffdendrimere, sowie die Diazaperylen-Halbleiternanopartikel-Komposite besitzen eine Größe von wenigen Nanometern und stellen strukturell sehr gut definierte

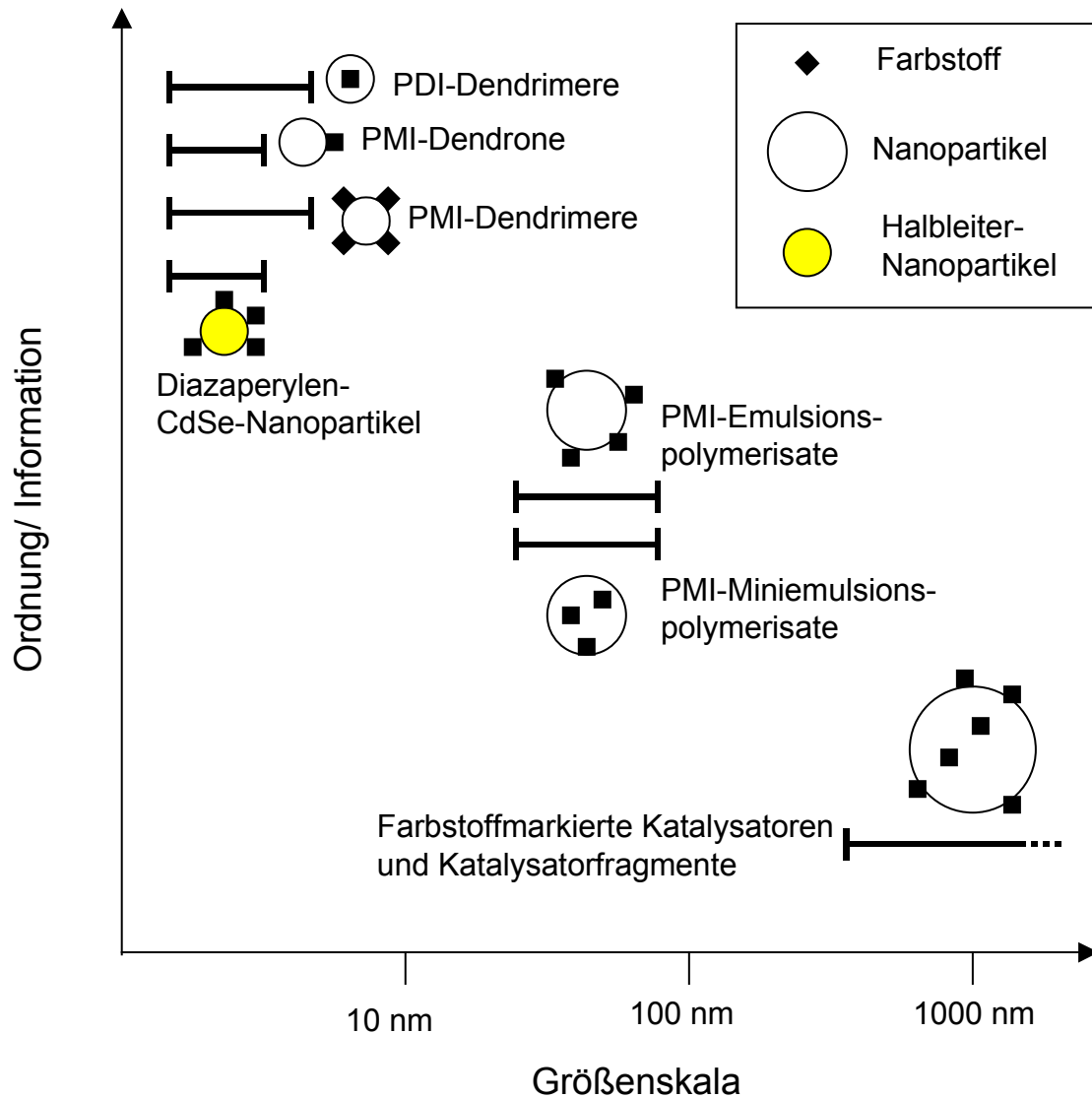


Abbildung 141: Überblick über die in dieser Arbeit beschriebenen nanopartikulären Farbstoffsysteme und deren Einordnung nach Größe und Ordnung bzw. Informationsgehalt.

Systeme dar oder weisen ein hohes Maß an struktureller Information auf, wie es für die organisch-anorganischen-Komposite der Fall ist. Die Emulsions- und Miniemulsionspolymerisate liegen in einem Größenbereich von 40 bis 100 nm, wobei eine statistische Verteilung der Farbstoffe vorliegt. Die Farbstoffe befinden sich aber entweder auf der Oberfläche oder im Inneren der Partikel. Bei den markierten Katalysatoren und den durch Fluoreszenz nachgewiesenen kleineren Katalysatorfragmenten handelt es sich um Teilchen der Größenordnung von mehreren Mikrometern bis hinunter zu mehreren hundert Nanometern, deren einziger Informationsgehalt in der Emissionsfarbe der

Markierungsgruppe liegt. Die Lokalisierung der Farbstoffe erstreckt sich sowohl über die inneren- und äußeren Bereiche der Teilchen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Instrumentelle Analytik

Die Analytik der im experimentellen Teil beschriebenen Verbindungen wurde mittels folgender Geräte durchgeführt:

Hochaufgelöste ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie:

- Bruker AMX 250
- Bruker AMX 300
- Bruker DRX 500

FD-Massenspektrometrie:

VG ZAB 2-SE-FPD

MALDI-TOF-Massenspektrometrie:

Bruker Reflex

IR-Spektroskopie:

Nicolet FT-IR 320

UV/Vis-Spektroskopie:

Perkin-Elmer Lambda 9

Fluoreszenzspektroskopie:

Anregung: Xe-Bogenlampe Osram XBO (450 W);

Spektrometer: SPEX USA Fluorolog 2 Typ F212;

Detektion: Hamatsu PMT R 508 sowie PMT R 928.

Gelpermeationschromatographie (GPC):

Anlage bestehend aus 3 hintereinander geschalteten Säulen SDV 500/10, SDV 104 /10 bzw. SDV 106/10.

Detektor: Soma UV/ERC RI; Pumpe: Waters; Software WINGPC.

Eichung gegen Polystyrolstandards.

Elementaranalyse:

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Organische Chemie der Johannes-Gutenberg-Universität in Mainz durchgeführt.

C, H, N : Foss Heraeus vario EL

Schmelzpunktbestimmung:

Die Schmelzpunkte wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur nach Tottoli in offenen Kapillaren gemessen und sind nicht korrigiert.

DSC:

Mettler DSC 30

Cyclovoltametrie:

Die Cyclovoltogramme wurden mit einem Potentiostat/Galvanostat Model 273 der Firma EG&G Princeton Applied Research aufgenommen.

5.2 Allgemeine experimentelle Bedingungen

Chemikalien und Lösungsmittel:

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von den Firmen Aldrich, Fluka, Lancaster, Merck und Riedel-de-Haën bezogen und gegebenenfalls vor ihrer Verwendung durch Destillation oder Kristallisation gereinigt. Die Lösungsmittel wurden falls erforderlich nach einschlägigen Literaturvorschriften absolutiert und von Sauerstoff befreit.

Dünnschichtchromatographie und Säulenchromatographie:

Zur analytischen Dünnschichtchromatographie wurden kieselgelbeschichtete Fertigplatten 60 F 254 neutral (Typ E) der Firma Merck verwendet. Die Detektion der Substanzen erfolgte durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm bzw. anhand der Eigenfluoreszenz bei 360 nm. Für die Säulenchromatographie diente als stationäre Phase Kieselgel der Korngröße 70-130 Mesh (Merck, Geduran Si60) bzw. Aluminiumoxid der Korngröße 0.05-0.20 nm (Merck, Geduran).

Schutzgas:

Als Inertgas wurde Argon (Linde) verwendet, das mit Hilfe eines BTS-Katalysators (Fluka) und einer Reihe von Trockentürmen (Blaugel bzw. KOH) von Sauerstoff, Kohlendioxid- sowie Feuchtigkeitsspuren befreit wurde.

5.3 Beschreibung der Synthesen

5.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

5.3.1.1 Diels-Alder-Reaktion zum Dendrimeraufbau

Variante A

In einem 50 ml Schlenkrohr werden c.a. 0.5 mmol des Tetraphenylcyclopentadienonderivats in einer Mischung aus 2 ml Diphenylether und 2 ml Tetraethylenglycol gelöst. Der Ansatz wird durch mehrmaliges Anlegen eines Vakuums entgast und das Schlenkrohr anschließend mit Argon geflutet. Dann erhitzt man auf 195 °C und tropft über einen Zeitraum von 1 Stunde das Acetylenderivat, welches in 3 ml Diphenylether und 2 ml Tetraethylenglycol gelöst wurde, zu. Nach Beendigung der Reaktion wird das Produkt in 500 ml MeOH ausgefällt und abgesaugt. Danach schließt sich die Aufreinigung an.

Variante B

In einem 50 ml Schlenkkolben mit Rückflußkühler werden c.a. 0.5 mmol des Tetraphenylcyclopentadienonderivats und das Acetylenderivat in 25 ml *o*-Xylol gelöst. Der Ansatz wird durch mehrmaliges Anlegen eines Vakuums entgast und der Kolben anschließend mit Argon geflutet. Danach erhitzt man unter Rückfluß auf 140 °C. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer auf 5 ml eingengt. Danach wird das Produkt in 500 ml MeOH ausgefällt und abgesaugt. Danach schließt sich die Aufreinigung an.

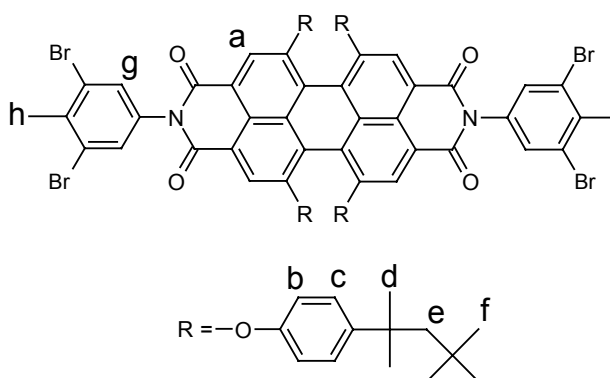
5.3.1.2 Hagihara-Kupplung

In einem Schlenkkolben, welchen man vorher ausgeheizt hat, löst man unter Schutzgasatmosphäre das Arylbromid, Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium (0) und Kupfer(I)-iodid in einer 1/1-Mischung aus THF und Piperidin. Man verschließt den Kolben mit einem Septum und rührt den Ansatz zehn Minuten lang bei 70 °C. Dann spritzt man Acetylenkomponente zu während man bei konstant gehaltener Temperatur weiterrührt. Danach wird die Temperatur auf 80 °C erhöht, bis vollständiger Umsatz erreicht ist. Nach Beendigung der Reaktion verdünnt man die Lösung mit einem äquivalenten Volumen an Dichlormethan und gibt noch mal dasselbe Volumen an halbkonzentrierter Salzsäure hinzu. Anschließend trennt man die organische Phase ab. Diese wird mit destilliertem

Wasser mehrmals gewaschen und mit NaSO₄ getrocknet. Das Produkt wird nach dem Abziehen des Lösungsmittels an Kieselgel chromatographiert.

5.3.2 Spezielle Arbeitsvorschriften

5.3.2.1 *N,N'*-Bis-(3,5-dibrom-4-methyl)phenyl-1,6,7,12-tetrakis-(4'-(1'',1'',3'',3''-tetramethylbutyl)phenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**58**)



5.0 g (4.13 mmol) 1,6,7,12-Tetrakis-(4'-(1'',1'',3'',3''-tetramethylbutyl)phenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**57**) und 6.57 g (24.78 mmol) 3,5-Dibrom-4-methylanilin werden zusammen mit einem gehäuften Spatel P₂O₅ in 150 ml Chinolin 6 Stunden lang auf 160 °C unter einer Argonatmosphäre erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man die Reaktionsmischung auf 1.5 l halbkonzentrierte HCl und saugt den Niederschlag ab. Dieser wird einmal mit Wasser gewaschen, um restliches Chinolin zu entfernen. Der so erhaltene violette Feststoff wird an Kieselgel mit einer Mischung aus CH₂Cl₂/Petrolether (2/1) chromatographiert (Säule: 40 *10 cm). Das Produkt **58** verläßt die Säule als erste Fraktion.

Ausbeute: 5.98 g (3.51 mmol) violetter Feststoff 85 %

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂Cl₄D₂, 293 K):

δ [ppm] = 8.08 (s, 4 H, H_a); 7.38 (s, 4 H, H_g); 7.21 (d, ³J = 8.52 Hz, 8 H, H_{b,c}); 6.83 (d, ³J = 8.52 Hz, 8 H, H_{b,c}); 2.54 (s, 6 H, H_h); 1.64 (s, 8 H, H_e); 1.28 (s, 24 H, H_d); 0.69 (s, 36 H, H_f)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 293 K, Spinechoexperiment):

δ [ppm]: 163.50 (q); 156.75 (q); 152.44 (q); 147.41 (q); 138.80 (q); 134.37 (q); 133.26 (q); 132.24 (t); 128.01 (t); 125.49 (q); 122.27 (q); 120.85 (q); 119.94 (t); 119.83 (t); 119.63 (q); 57.25 (q); 38.58 (q); 32.60 (q); 32.16 (t); 31.76 (t); 23.87 (t)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 3039; 2953; 2900; 1710; 1678; 1586; 1553; 1503; 1459; 1404; 1364; 1337; 1318; 1287; 1249; 1214; 1171; 1098; 1013; 977; 879; 846; 802; 749; 580

UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2):

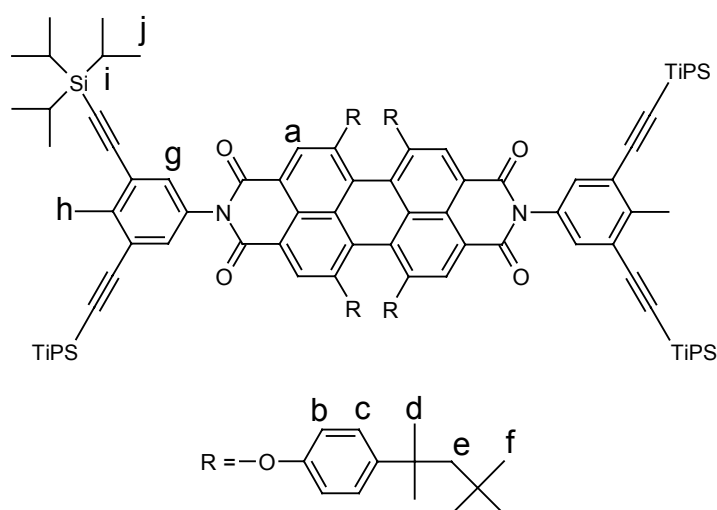
λ_{max} (ϵ) = 266 (53500); 288 (35200); 455 (13400); 551 (23100); 593 (38900) nm

FD-MS-Spektrum (8 kV): m/z = 1703.4 (100 %) [M^+] (ber. 1703.4)

Schmelzpunkt: > 300 °C

$\text{C}_{94}\text{H}_{98}\text{Br}_4\text{N}_2\text{O}_8$	C	H	N
berechnet:	66.28 %	5.80 %	1.64 %
gefunden:	66.36 %	5.84 %	1.58 %

5.3.2.2 *N,N'*-Bis-(3,5-triisopropylsilylethynyl-4-methylphenyl)-1,6,7,12-tetrakis-(4'-(1'',1'',3'',3''-tetramethylbutyl)phenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**59**)



In einem Schlenkcolben, welchen man vorher ausgeheizt hat, löst man unter Schutzgasatmosphäre 5.0 g (2.9 mmol) *N,N'*-Bis-(3,5-dibrom-4-methyl)phenyl-1,6,7,12-tetrakis-(4'-(1'',1'',3'',3''-tetramethylbutyl)phenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**58**), 0.68 g (0.59 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) und 60 mg (0.32 mmol) Kupfer(I)-iodid in 250 ml einer 1/1-Mischung aus THF und Piperidin. Man verschließt den

Kolben mit einem Septum und rührt den Ansatz zehn Minuten lang bei 70 °C. Dann spritzt man 6.4 g (35 mmol) Triisopropylsilylacetylen zu während man bei konstant gehaltener Temperaturiterrührt. Danach wird die Temperatur auf 80 °C erhöht, bis unter DC-Kontrolle vollständiger Umsatz erreicht ist (ca. 10 Stunden). Nach Beendigung der Reaktion verdünnt man die Lösung mit einem äquivalenten Volumen an Dichlormethan und gibt 750 ml halbkonzentrierte Salzsäure hinzu. Anschließend trennt man die organische Phase ab. Diese wird mit destilliertem Wasser mehrmals gewaschen und mit NaSO₄ getrocknet. Das Produkt wird nach dem Abziehen des Lösungsmittels an Kieselgel mit einer Petrolether/Dichlormethan-Mischung (2/1) als Eluens chromatographiert (Säule: 40 *10 cm).

Ausbeute: 4.89 g (2.32 mmol) violetter Feststoff 79 %

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂Cl₄D₂, 293 K):

δ [ppm]: 8.08 (s, 4 H, H_a); 7.22 (s, 4 H, H_g); 7.19 (d, ³J = 8.52 Hz, 8 H, H_{b,c}); 6.82 (d, ³J = 8.52 Hz, 8 H, H_{b,c}); 2.59 (s, 6 H, H_h); 1.63 (s, 8 H, H_e); 1.27 (s, 24 H, H_d); 1.03 (s, 84 H, H_i, H_j); 0.68 (s, 36 H, H_f)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂Cl₄D₂, 293 K, Spinechoexperiment):

δ [ppm]: 163.75 (q); 156.66 (q); 152.52 (q); 147.25 (q); 144.17 (q); 133.22 (q); 132.70 (q); 132.30 (t); 127.96 (t); 125.63 (q); 122.46 (q); 120.80 (q); 119.89 (t); 119.68 (q); 116.09 (t); 104.36 (q); 97.14 (q); 57.22 (q); 38.55 (q); 32.58 (q); 32.14 (t); 31.84 (t); 19.63 (t); 19.00 (t); 11.52 (t)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm⁻¹]: 2944; 2865; 2723; 2150; 2062; 1711; 1679; 1586; 1502; 1463; 1407; 1336; 1365; 1338; 1277; 1214; 1173; 1074; 1015; 994; 919; 883; 848; 817; 802; 744; 711; 675; 632; 584; 552; 537

UV/Vis-Spektrum (CH₂Cl₂):

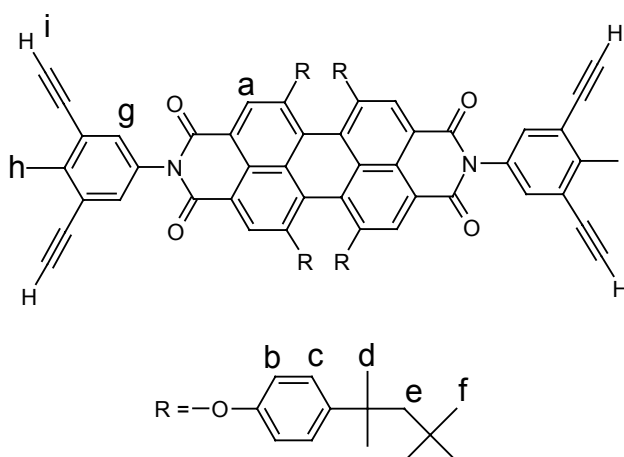
λ_{max} (ε) = 266 (73300); 455 (10700); 551 (19300); 592 (31700) nm

FD-MS-Spektrum (8 kV): m/z = 2109.2 (100 %) [M⁺] (ber. 2109.3)

Schmelzpunkt: 105 °C

$C_{138}H_{182}N_2O_8Si_4$	C	H	N
berechnet:	78.58 %	8.70 %	1.33 %
gefunden:	78.46 %	8.82 %	1.29 %

5.3.2.3 *N,N'*-Bis-(3,5-diethynyl-4-methylphenyl)-1,6,7,12-tetrakis-(4'-(1'',1'',3'',3''-tetramethylbutyl)phenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**60**)



0.90 g (0.43 mmol) *N,N'*-Bis-(3,5-triisopropylsilylethynyl-4-methylphenyl)-1,6,7,12-tetrakis-(4'-(1'',1'',3'',3''-tetramethylbutyl)phenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**59**) werden in 60 ml THF gelöst und 0.45 g (1.72 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid hinzugefügt. Anschließend wird der Ansatz bei Raumtemperatur gerührt. Dabei verfolgt man die Reaktion dünnschichtchromatographisch und bricht nach fast vollständigem Umsatz ab, was nach ca. einer Stunde der Fall ist. Anschließend verdünnt man die Reaktionslösung mit 150 ml CH_2Cl_2 und schüttelt diese dann mit destilliertem Wasser aus. Man trennt die organische Phase ab und wäscht diese einmal mit halbkonzentrierter HCl und nochmals mit destilliertem Wasser. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Produkt wird nach dem Verdampfen des Lösungsmittels an Kieselgel chromatographiert (Säule: 25 * 15 cm; Eluens: Petrolether/ CH_2Cl_2 = 2/1). Das Produkt verläßt als erste Fraktion die Säule.

Ausbeute: 0.51 g (0.35 mmol) violetter Feststoff 81 %

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$, 293 K):

δ [ppm]: 8.08 (s, 4 H, H_a); 7.28 (s, 4 H, H_g); 7.20 (d, $^3J = 8.25$ Hz, 8 H, $\text{H}_{b,c}$); 6.83 (d, $^3J = 8.25$ Hz, 8 H, $\text{H}_{b,c}$); 3.30 (s, 4 H, H_i); 2.55 (s, 6 H, H_h); 1.64 (s, 8 H, H_e); 1.28 (s, 24 H, H_d); 0.69 (s, 36 H, H_f)

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$, 293 K, Spinechoexperiment):

δ [ppm]: 163.60 (q); 156.71 (q); 152.45 (q); 147.33 (q); 144.51 (q); 136.85 (t); 133.27 (q); 133.22 (t); 132.71 (q); 128.01 (t); 124.16 (q); 122.41 (q); 120.78 (q); 119.96 (t); 119.63 (q); 83.28 (q); 69.23 (t); 57.25 (q); 38.58 (q); 32.60 (q); 32.16 (t); 31.78 (t); 18.06 (t)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 3303; 3039; 2951; 2867; 2106; 1710; 1676; 1586; 1502; 1451; 1406; 1364; 1337; 1284; 1211; 1172; 1129; 1114; 1079; 1014; 988; 887; 871; 834; 816; 800; 749; 647; 614; 586; 554

UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2):

λ_{max} (ϵ) = 293 (41800); 455 (17600); 550 (30200); 591 (50800) nm

FD-MS-Spektrum (8 kV): $m/z = 1483.8$ (100 %) [M^+] (ber. 1483.9)

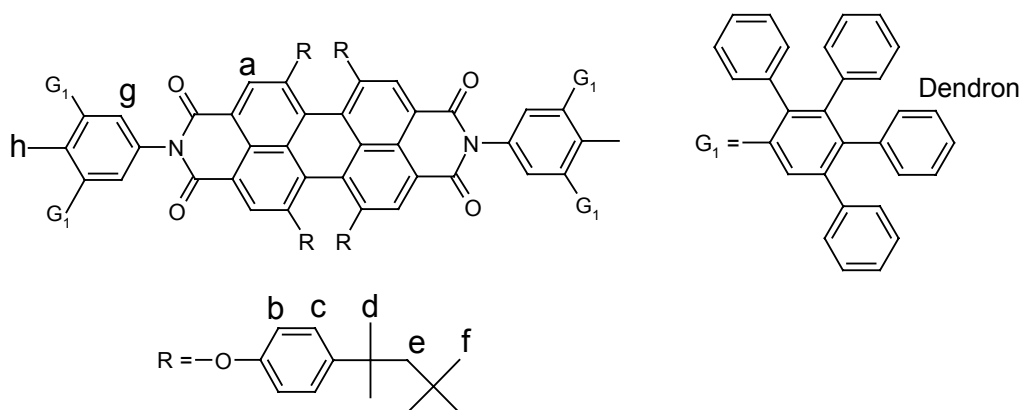
Schmelzpunkt: > 300 °C

$\text{C}_{102}\text{H}_{102}\text{N}_2\text{O}_8$	C	H	N
berechnet:	82.56 %	6.93%	1.89 %
gefunden:	82.57 %	6.91 %	1.79 %

5.3.2.4 G1 Dendrimer mit Perylendiimidkern **61**

Die *Diels-Alder*-Reaktion wird nach Variante A durchgeführt. Es werden 208 mg (0.54 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon **9** und 100 mg (0.067 mmol) N,N'-Bis-(3,5-diethinyl-4-methylphenyl)-1,6,7,12-tetrakis-(4'-(1'',1'',3'',3''-tetramethyl-butyl)phenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**60**) eingesetzt. Die Reaktionszeit beträgt acht Stunden. Der Rückstand wird in 4 ml Dichlormethan gelöst und nochmals in 400 ml MeOH ausgefällt und abgesaugt. Das Produkt fällt so analyserein an.

Ausbeute: 172 mg (0.059 mmol) violetter Feststoff 88 %



¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, C₂Cl₄D₂, 413K):

δ [ppm]: 8.13 (s, 4 H_a); 7.35-6.6 (br, 104 H, H_{b,c,g,Dendron}); 1.73 (s, 8 H, H_e); 1.36 (s, 30 H, H_d, H_h); 0.80 (d, 36 H, H_f)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂Cl₄D₂, 293 K, Spinechoexperiment):

δ [ppm]: 164.03 (q); 153.15 (q); 147.11 (q); 142.70 (q); 140.74 (q); 140.48 (q); 140.00 (q); 139.71 (q); 139.52 (q); 131.88 (t); 130.27 (t); 129.91 (t); 127.86 (t); 127.48 (t); 126.91 (t); 126.61 (t); 126.18 (t); 125.55 (t); 125.27 (t); 123.36 (q); 119.82 (t); 119.20 (t); 57.54 (q); 38.66 (q); 32.53 (q). 32.11 (t); 31.66 (t); 23.91 (t)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm⁻¹]: 3055; 3026; 2953; 2901; 1711; 1678; 1589; 1502; 1442; 1405; 1364; 1338; 1313; 1280; 1212; 1173; 1129; 1073; 1026; 1014; 902; 869; 840; 823; 803; 763; 752; 696; 645; 581; 541

UV/Vis-Spektrum (Cyclohexan):

λ_{max} (ε) = 222 (211200); 249 (212900); 443 (16100); 530 (34200); 571 (56100) nm

FAB-MS-Spektrum: m/z = 2909.6 [M⁺] (ber. 2909.8)

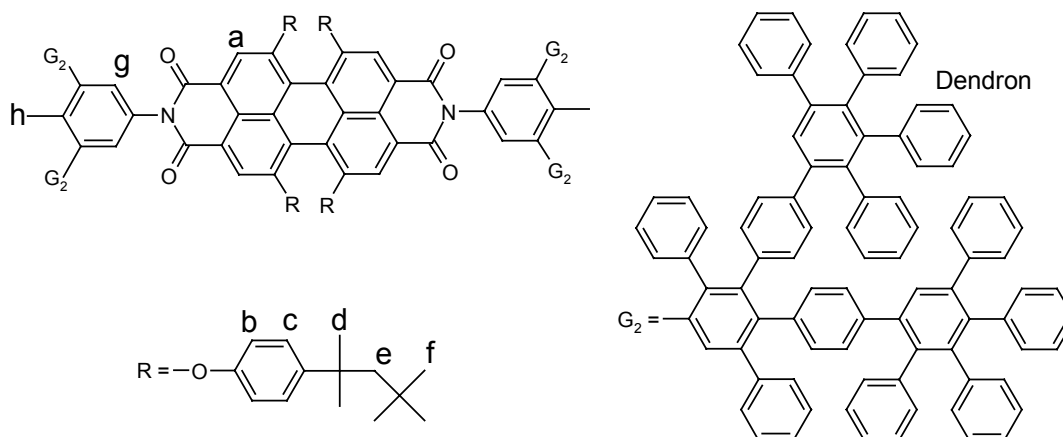
FD-MS-Spektrum (8 kV): m/z = 2909.0 (100 %) [M⁺]

MALDI-TOF-MS-Spektrum: m/z = 2909.1 [M⁺]

Schmelzpunkt: 264 °C

$C_{214}H_{182}N_2O_8$	C	H	N
berechnet:	88.33 %	6.30 %	0.96 %
gefunden:	88.03 %	6.26 %	0.92 %

5.3.2.5 G₂-Dendrimer mit Perylendiimidkern **62**



Die *Diels-Alder*-Reaktion wird nach Variante A durchgeführt. Es werden 156 mg (0.406 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon **13** und 63 mg (0.0203 mmol) des octaethinyl-funktionalisierten G₁-Dendrimers **65** eingesetzt. Die Reaktionszeit beträgt 16 Stunden. Der Rückstand wird in 4 ml Dichlormethan gelöst und nochmals in 400 ml MeOH ausgefällt und abgesaugt. Das Produkt fällt so analyserein an.

Ausbeute: 103 mg (0.0173 mmol) violetter Feststoff 85 %

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂Cl₄D₂, 293 K):

δ [ppm]: 8.01 (s, 2 H, H_a); 7.95 (s, 2 H, H_a); 7.40-6.30 (br, 264 H, H_{b,c,g,Dendron}); 1.86 (s, 2 H, H_e); 1.61 (s, 6 H, H_e); 1.26 (s, 24 H, H_d); 1.16 (s, 6 H, H_h); 0.66 (s, 36 H, H_f)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂Cl₄D₂, 293 K, Spinechoexperiment):

δ [ppm]: 164.11 (q); 156.47 (q), 152.70 (q); 146.93 (q); 142.13 (q); 141.91 (q); 140.46 (q); 140.28 (q); 139.31 (q); 139.20 (q); 138.70 (q); 138.07 (q); 133.21 (q); 131.79 (t); 131.37 (t); 130.39 (t); 130.22 (t); 128.64 (t); 127.79 (t); 127.06 (t); 126.76 (t); 126.34 (t); 125.65 (t); 125.34 (t); 122.98 (q); 120.31 (q); 119.98 (t); 57.35 (q); 38.55 (q); 32.61 (q); 32.15 (t); 31.81 (t); 18.82 (t)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 3054; 3025; 2953; 1711; 1678; 1596; 1501; 1441; 1428; 1403; 1365; 1337; 1311; 1278; 1211; 1174; 1073; 1025; 899; 845; 801; 761; 729; 698; 550

UV/Vis-Spektrum (Cyclohexan):

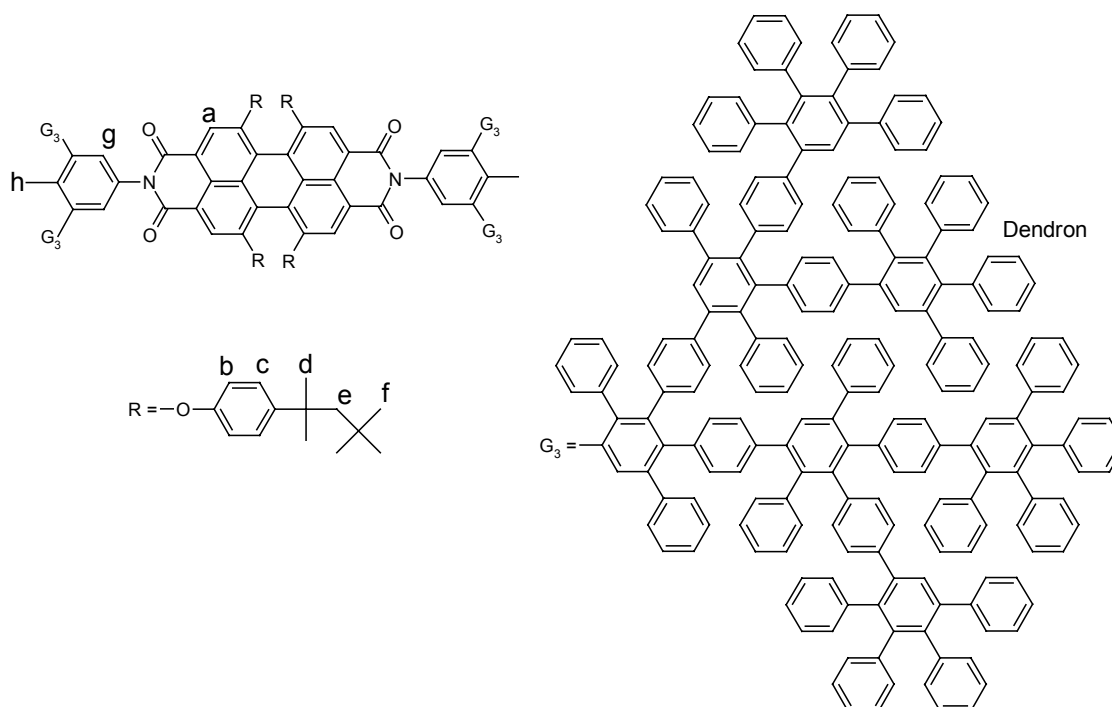
λ_{max} (ϵ) = 217 (469600); 251 389600); 442 (14600); 530 (33300); 572 (56000) nm

MALDI-TOF-MS-Spektrum : m/z = 5956.1 (100 %) [M^+] (ber. 5953.7)

Schmelzpunkt: 279 °C

$\text{C}_{454}\text{H}_{342}\text{N}_2\text{O}_8$	C	H	N
berechnet:	91.59 %	5.80 %	0.47 %
gefunden:	91.23 %	5.80 %	0.45 %

5.3.2.6 G3-Dendrimer mit Perylendiimidkern **63**



Die *Diels-Alder*-Reaktion wird nach Variante A durchgeführt. Es werden 220 mg (0.192 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon **11** und 30 mg (0.0097 mmol) des octaethinyl-funktionalisierten G1-Dendrimers **65** eingesetzt. Die Reaktionszeit beträgt 7 Tage. Der

Rückstand wird in 4 ml Dichlormethan gelöst und nochmals in 400 ml MeOH ausgefällt und abgesaugt. Danach wird der violette Feststoff der Säulenchromatographie unterworfen. Zuerst dient ein Gemisch aus Petrolether/Dichlormethan (1/1), danach reines Dichlormethan als Eluent (Säule: 15 * 8 cm).

Ausbeute: 68 mg (0.0056 mmol) violetter Feststoff 58 %

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, C₂Cl₄D₂, 373 K):

δ [ppm]: 8.09 (s, 2 H, H_a); 8.04 (s, 2 H, H_a); 7.42-6.30 (br, 584 H, H_{b,c,g,Dendron}); 1.68 (s, 8 H, H_e); 1.33 (s, 24 H, H_d); 1.26 (s, 6 H, H_h); 0.75 (s, 36 H, H_f)

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, C₂Cl₄D₂, 373 K, Spinechoexperiment):

δ [ppm]: 154.76 (q); 147.05 (q); 142.27 (q); 142.04 (q); 140.82 (q); 140.65 (q); 140.43 (q); 140.31 (q); 139.52 (q); 132.84 (t); 132.44 (t); 131.82 (t); 131.24 (t); 130.81 (t); 130.20 (t); 130.05 (t); 129.08 (t); 128.83 (t); 128.63 (t); 128.54 (t); 128.23 (t); 127.66 (t); 127.33 (t); 126.94 (t); 126.63 (t); 126.30 (t); 125.65 (t); 125.32 (t); 124.26 (q); 119.18 (t); 32.11 (t); 31.59 (t);

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm⁻¹]: 3054; 3025; 2953; 1711; 1678; 1592; 1500; 1442; 1404; 1364; 1336; 1313; 1279; 1212; 1174; 1073; 1026; 1012; 900; 870; 843; 823; 799; 755; 713; 688; 664; 581; 560

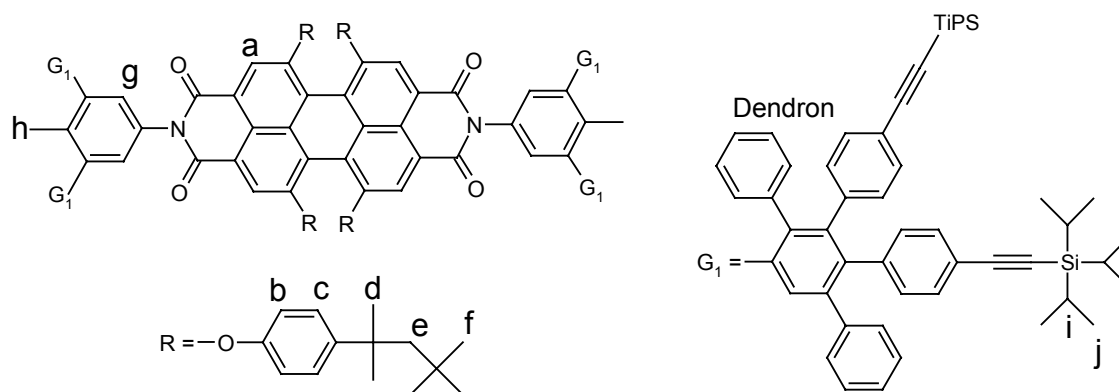
UV/Vis-Spektrum (Cyclohexan):

λ_{max} (ε) = 225 (926700); 442 (19300); 530 (33100); 571 (55900) nm

MALDI-TOF-MS-Spektrum : m/z = 12036.7 [M⁺]; 12058.5 [M+Na⁺] (ber. 12041.5)

Schmelzpunkt: > 300 °C

C ₉₃₄ H ₆₆₂ N ₂ O ₈	C	H	N
berechnet:	93.16 %	5.54 %	0.23 %
gefunden:	92.89 %	5.37 %	0.11 %

5.3.2.7 Octatriisopropylsilylethynyl-G1-Dendrimer mit Perylendiimidkern **64**

Die *Diels-Alder*-Reaktion wird nach Variante A durchgeführt. Es werden 402 mg (0.54 mmol) 3,4-Bis-(4-(triisopropylsilylethynyl)phen-1-yl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**6**) und 100 mg (0.067 mmol) N,N'-Bis-(3,5-Diethynyl-4-methylphenyl)-1,6,7,12-tetrakis-(4'-(1'',1'',3'',3''-tetramethyl-butyl)phenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**60**) eingesetzt. Die Reaktionszeit beträgt zwölf Stunden. Danach wird der violette Feststoff an Kieselgel mit einem Petrolether/Dichlormethan-Gemisch (2/1) als Eluens chromatographiert (Säule: 10 * 10 cm).

Ausbeute: 241 mg (0.055 mmol) violetter Feststoff 82 %

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$, 293 K):

δ [ppm]: 8.13 (s, 4 H, H_a); 7.29-6.66 (br, 96 H, $\text{H}_{b,c,g,\text{Dendron}}$); 1.72 (s, 8 H, H_e); 1.36 (s, 24 H, H_d); 1.28 (s, 6 H, H_h); 1.08 (d, $^3J = 1.92$, 168 H, $\text{H}_{i,j}$); 0.80 (s, 36 H, H_f)

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$, Spinechoexperiment):

δ [ppm]: 164.02 (q); 156.44 (q); 153.26 (q); 147.21 (q); 142.35 (q); 141.64 (q); 140.88 (q); 140.53 (q); 140.11 (q); 138.79 (q); 133.31 (q); 131.61 (t); 130.82 (t); 130.55 (t); 130.15 (t); 127.81 (t); 127.69 (t); 127.08 (t); 126.48 (t); 125.94 (t); 123.42 (q); 121.19 (q); 120.90 (q); 120.62 (q); 120.05 (t); 119.72 (t); 108.11 (q); 108.02 (q); 90.49 (q); 90.30 (q); 57.57 (q); 38.69 (q); 32.49 (q); 32.07 (t); 31.59 (t); 18.82 (t); 11.83 (t)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 3054; 3025; 2953; 2152; 1711; 1678; 1567; 1501; 1461; 1403; 1365; 1337; 1311; 1278; 1214; 1174; 1073; 1015; 994; 882; 834; 752; 698; 675; 577; 546

UV/Vis-Spektrum (CH₂Cl₂):

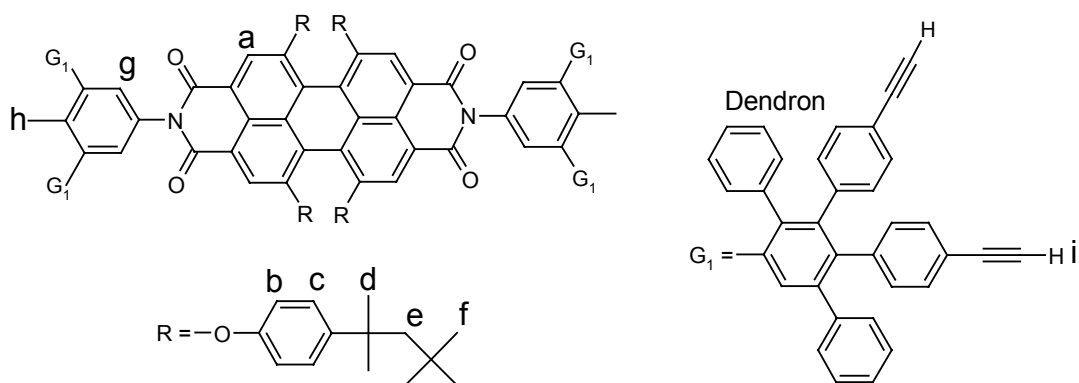
λ_{\max} (ϵ) = 451 (19900); 543 (39500); 583 (48000) nm

MALDI-TOF-MS-Spektrum: m/z = 4353.2 [M⁺], 4375.3 [M+Na⁺] (ber. 4352.7)

Schmelzpunkt: 274 °C

C ₃₀₂ H ₃₄₂ N ₂ O ₈ Si ₈	C	H	N
berechnet:	83.33 %	7.92 %	0.64 %
gefunden:	83.26 %	7.95 %	0.59 %

5.3.2.8 Octaethinyl-G1-Dendrimer mit Perylendiimidkern **65**



100 mg (0.023 mmol) des geschützten G1-Dendrimers **64** werden in 20 ml THF gelöst und 48 mg (0.183 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid hinzugefügt. Die Reaktion wird bei Raumtemperatur unter DC-Kontrolle (Petrolether/CH₂Cl₂ = 2/1) durchgeführt und bei vollständigem Umsatz abgebrochen, was nach ungefähr vier Stunden der Fall ist. Man verdünnt die Reaktionslösung mit 40 ml CH₂Cl₂ und schüttelt diese mit destilliertem Wasser aus. Nach dem Abtrennen der organische Phase wäscht man diese mit halbkonzentrierter HCl und anschließend mit destilliertem Wasser. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Produkt nach dem Abziehen des Lösungsmittels an Kieselgel chromatographiert (Säule: 10 * 10 cm; Eluens: Petrolether/CH₂Cl₂ = 1/1)

Ausbeute: 62 mg (0.020 mmol) violetter Feststoff 87 %

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$, 293 K):

δ [ppm]: 8.04 (s, 2 H, H_a); 7.97 (s, 2 H, H_a); 7.34-6.58 (br, 96 H, $\text{H}_{b,c,g,\text{Dendron}}$); 2.97 (s, 4 H, H_i), 2.94 (s, 4 H, H_i), 1.94 (s, 2 H, H_e), 1.64 (s, 6 H, H_e); 1.28 (s, 30 H, $\text{H}_{d,h}$); 0.69 (s, 36 H, H_f)

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (125 MHz, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$, 373 K):

δ [ppm]: 163.08; 153.09; 145.09; 142.13; 141.88; 141.24; 141.03; 140.74; 139.83; 139.42; 138.73; 137.92; 131.74; 131.62; 131.47; 131.26; 131.08; 131.05; 130.85; 130.35; 130.12; 129.02; 128.75; 128.41; 128.27; 128.16; 127.95; 127.92; 127.82; 127.67; 126.78; 126.68; 126.62; 126.02; 119.86; 119.57; 119.35; 84.51; 77.25; 77.09; 57.38; 38.66; 32.53; 32.08; 31.66; 22.80

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2923; 2864; 1705; 1678; 1588; 1502; 1463; 1380; 1285; 1215; 1081; 1049; 1014; 883; 847; 792; 755; 700; 675

UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2):

λ_{max} (ϵ) = 452 (20000); 544 (39700); 583 (48200) nm

MALDI-TOF-MS-Spektrum : m/z = 3100.3 [M^+], 3122.3 [$\text{M}+\text{Na}^+$] (ber. 3102.0)

Schmelzpunkt: 116 °C

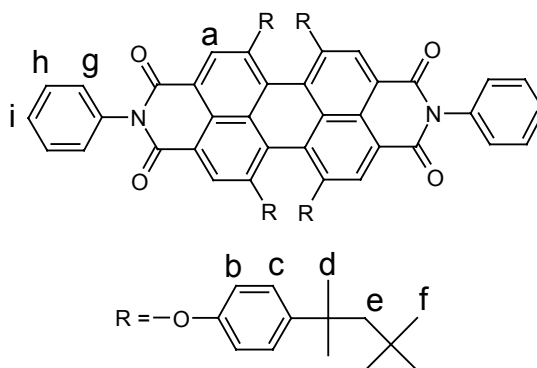
$\text{C}_{230}\text{H}_{182}\text{N}_2\text{O}_8$	C	H	N
berechnet:	89.06 %	5.91 %	0.90 %
gefunden:	88.86 %	5.74 %	0.84 %

5.3.2.9 *N,N'*-Diphenyl-1,6,7,12-tetrakis-(4'-(1'',1'',3'',3''-tetramethylbutyl)phenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (**66**)

300 mg (0.25 mmol) 1,6,7,12-tetrakis-(4'-(1'',1'',3'',3''-tetramethylbutyl)phenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**57**), 185 mg (2.0 mmol) Anilin und eine Spatelspitze P_2O_5 werden in 10 ml Chinolin 6 Stunden lang bei 160°C unter Argon gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung auf halbkonzentrierte HCl gegeben und der entstandene Niederschlag abgesaugt. Dieser wird einmal mit Wasser gewaschen, um

restliches Chinolin zu entfernen. Der so erhaltene violette Feststoff wird an Kieselgel mit CH_2Cl_2 chromatographiert (Säule: 10 * 10 cm). Das Produkt **66** verläßt die Säule als erste Fraktion.

Ausbeute: 290 mg (0,213 mmol) violetter Feststoff 86 %



$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$, 293 K):

δ [ppm]: 8,08 (s, 4 H, H_a), 7,44 (m, 6 H, H_h, H_i), 7,20 (d, $^3\text{J} = 8.52$ Hz, 8 H, $\text{H}_{b,c}$), 7,17 (d, $^3\text{J} = 7.17$ Hz, 4 H, H_g), 6,82 (d, $^3\text{J} = 8.52$ Hz, 8 H, $\text{H}_{b,c}$), 1,63 (s, 8 H, H_e), 1,27 (s, 24 H, H_d), 0,68 (s, 36 H, H_f)

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$, 293 K, Spinechoexperiment):

δ [ppm]: 163.35 (q); 156.16 (q); 152.05 (q); 146.78 (q); 134.90 (q); 132.78 (q); 129.24 (t); 128.62 (t); 128.34 (t); 127.47 (t); 122.18 (q); 120.16 (q); 119.43 (q); 119.25 (t); 119.20 (t); 56.74 (q); 38.08 (q); 32.10 (q); 31.66 (t); 31.27 (t)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 3140; 2952; 2902; 1706; 1674; 1591; 1503; 1404; 1364; 1340; 1316; 1282; 1213; 1174; 1127; 1095; 1015; 957; 908; 877; 835; 803; 740; 691; 582; 551

UV/Vis-Spektrum (Cyclohexan):

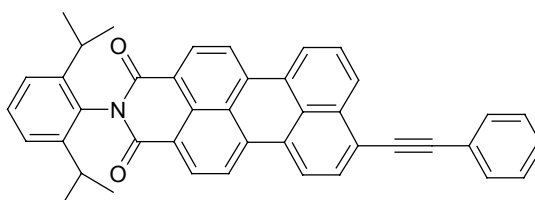
λ_{max} (ϵ) = 287 (39100); 443 (12900); 526 (22900); 566 (34300) nm

FD-MS-Spektrum (8 kV): m/z 1359,7 (100 %) [M^+] (ber. 1359.8)

Schmelzpunkt: > 300 °C

$C_{92}H_{98}N_2O_8$	C	H	N
berechnet:	81.26 %	7.26 %	2.06 %
gefunden:	81.18 %	7.28 %	1.91 %

5.3.2.10 *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(phenylethynyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**73**)



Es wird nach der allgemeinen Vorschrift für die *Hagihara*-Reaktion verfahren. Für die Reaktion werden 5g (8.93 mmol) Bromperyleneimid **42**, 4.5 g (44.6 mmol) Phenylacetylen, 206 mg (0.179 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ und 16 mg (0.089 mmol) CuI in 500 ml Lösungsmittelgemisch eingesetzt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Dichlormethan als Eluent (Säule: 15 * 25 cm) chromatographiert.

Ausbeute: 4.67 g (8.04 mmol) hellroter Feststoff 90 %

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 293 K):

δ [ppm]: 8.58 (d, $^3J = 7.63$, 1 H); 8.56 (d, $^3J = 7.63$, 1 H); 8.45 (d, $^3J = 8.01$ Hz, 1 H); 8.39-8.34 (m, 2 H); 8.29 (t, $^3J = 8.01$ Hz, 1 H); 7.80 (d, $^3J = 7.62$ Hz, 1 H), 7.73-7.67 (m, 3 H); 7.55-7.29 (m, 7 H), 2.75 (sept, $^3J = 6.87$ Hz, 2 H, $CH(CH_3)_2$); 1.18 (d, $^3J = 6.87$ Hz, 12 H, $CH(CH_3)_2$)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 293 K, Spinechoexperiment):

δ [ppm]: 164.03 (q, $C=O$); 145.88 (q); 137.42 (q), 137.04 (q); 134.31 (q); 132.82 (t); 132.13 (t); 131.86 (t); 131.56 (t); 131.50 (q); 130.59 (q); 129.57 (q); 129.41 (t); 128.94 (t); 128.81 (t); 128.59 (t); 127.98 (t); 126.92 (q); 124.54 (t); 124.24 (t); 124.08 (q); 123.42 (t); 122.97 (q); 121.42 (q); 121.33(q); 121.03 (t); 120.82 (t); 98.12 (q, $C\equiv C$); 87.67 (q, $C\equiv C$); 29.42 (t, $CH(CH_3)_2$); 24.35 (t, $CH(CH_3)_2$)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2959; 2926; 2867; 2196; 1697; 1655; 1590; 1569; 1488; 1467; 1442; 1406; 1357; 1291; 1242; 1177; 1139; 1123; 1022; 908; 857; 806; 755; 689; 505; 442

UV/Vis-Spektrum (Chloroform):

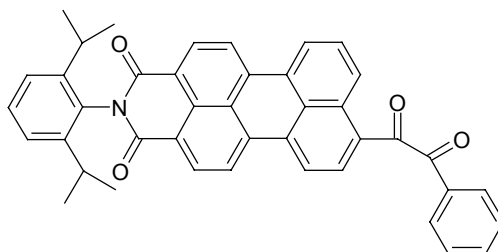
λ_{max} (ϵ) = 265 (37300); 508 (28400); 532 (29200) nm

FD-Massenspektrum (8 kV): m/z = 581.4 (100 %) [M^+] (ber. 581.7)

Schmelzpunkt: 233 °C

$\text{C}_{42}\text{H}_{31}\text{NO}_2$	C	H	N
berechnet:	86.72 %	5.37 %	2.41 %
gefunden:	86.34 %	5.13 %	2.48 %

5.3.2.11 *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(benzoylcarboxy)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**74**)



In einem 50 ml Schlenkrohr mit Rückflußkühler werden 1 g (1.72 mmol) Phenylacetylenperylenmonoimid **73** und 218 mg (0.86 mmol) Iod in 10 ml Dimethylsulfoxid suspendiert. Danach wird zwölf Stunden auf 155 °C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion kippt man die Reaktionsmischung auf 500 ml 1%ige Natriumthiosulfatlösung. Dabei fällt das Rohprodukt aus und wird abfiltriert. Nach dem Trocknen wird das Rohprodukt der Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan als Eluent zugeführt (Säule: 10 * 20 cm).

Ausbeute: 758 mg (1.24 mmol) roter Feststoff 72 %

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 293 K):

δ [ppm]: 9.31 (d, $^3\text{J} = 8.39$ Hz, 1 H); 8.65 (d, $^3\text{J} = 8.01$ Hz, 1 H); 8.63 (d, $^3\text{J} = 6.49$ Hz, 1 H); 8.56-8.45 (m, 3 H); 8.39 (d, $^3\text{J} = 8.01$ Hz, 1 H); 8.08 (d, $^3\text{J} = 8.01$ Hz, 2 H); 7.98 (d, $^3\text{J} = 8.01$ Hz, 1 H), 7.86 (t, $^3\text{J} = 8.01$ Hz, 1 H); 7.74 (dd, $^3\text{J} = 6.48, 7.25$ Hz, 1 H), 7.59 (t, $^3\text{J} = 7.63$ Hz, 2 H); 7.47 (dd, $^3\text{J} = 8.01, 7.25$ Hz, 1 H); 7.33 (d, $^3\text{J} = 7.63$ Hz, 2 H); 7.25-7.16 (m, 2 H); 2.73 (sept, $^3\text{J} = 6.48$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.16 (d, $^3\text{J} = 6.48$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 293 K, Spinechoexperiment):

δ [ppm]: 196.45 (q, $\text{C}=\text{O}$); 194.41 (q, $\text{C}=\text{O}$); 163.82 (q, $\text{C}=\text{O}$); 145.86 (q); 136.99 (q); 135.61(q); 135.52 (t); 135.20 (t); 133.32 (q); 132.47 (q); 132.41 (t); 132.01 (t); 131.19 (q); 130.38 (t); 129.92 (q); 129.66 (q); 129.40 (t); 128.92 (q); 128.79 (t); 128.58 (t); 126.77 (q); 125.67 (t); 124.74 (t); 124.30 (t); 123.11 (q); 123.02 (t); 122.25 (t); 121.90 (t); 121.84 (q); 29.43 (t, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 24.35 (t, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2960; 2927; 2867; 1701; 1665; 1590; 1507; 1450; 1358; 1294; 1245; 1219; 1197; 1180; 1163; 1150; 1113; 953; 907; 827; 809; 751; 727; 691; 656; 554; 466

UV/Vis-Spektrum (Chloroform):

λ_{max} (ϵ) = 263 (28800); 492 (18500); 520 (23400) nm

FD-Massenspektrum (8 kV): $m/z = 613.5$ (100 %) [M^+] (ber. 613.7)

Schmelzpunkt: 223 °C

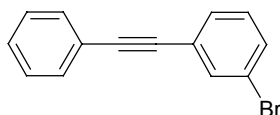
$\text{C}_{42}\text{H}_{31}\text{NO}_4$	C	H	N
berechnet:	82.20 %	5.09 %	2.28 %
gefunden:	82.02 %	5.10 %	1.97 %

5.3.2.12 3-Bromtolan (**78**)

In einem Schlenkkolben, welchen man vorher ausgeheizt hat, löst man unter Schutzgasatmosphäre 15 g (53 mmol) 3-Bromiodbenzol, 1.22 g (1.06 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) und 101 mg (0.53 mmol) Kupfer(I)-iodid in 200 ml Piperidin. Man verschließt den Kolben mit einem Septum und spritzt langsam unter

Rühren 5.4 g (53 mmol) Phenylacetylen zu während man auf Raumtemperatur konstant hält. Die Reaktionszeit beträgt dann noch 10 Stunden. Nach Beendigung der Reaktion verdünnt man die Lösung mit einem äquivalenten Volumen an Dichlormethan und gibt nochmal das doppelte Volumen an halbkonzentrierter Salzsäure hinzu. Anschließend trennt man die organische Phase ab. Die wässrige Phase wird nochmal mit Dichlormethan ausgeschüttelt und mit der anderen organischen Phase vereinigt. Die zusammengeführten organische Extrakte werden mit destilliertem Wasser mehrmals gewaschen und anschließend mit NaSO₄ getrocknet. Das Produkt wird nach dem Abziehen des Lösungsmittels an Kieselgel mit Petrolether als Eluens (Säule: 10 * 15 cm) chromatographiert.

Ausbeute: 12.58 g (48.7 mmol) weißer Feststoff 92 %



¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 293 K):

δ [ppm]: 7.66 (s, 1 H); 7.51 (m, 2 H); 7.43 (d, ³J = 8.01 Hz, 1 H); 7.42 (d, ³J = 7.63 Hz, 1 H); 7.32 (m, 3 H); 7.17 (dd, ³J = 8.01 Hz, ³J = 7.63 Hz, 1 H)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 293 K):

δ [ppm]: 134.55; 132.03; 131.71; 130.55; 130.15; 129.02; 128.76; 125.50; 122.90; 122.43; 91.13 (C=C); 88.21 (C≡C)

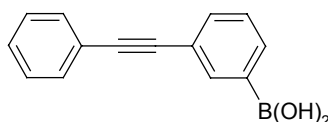
IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm⁻¹]: 2214; 1953; 1877; 1799; 1744; 1685; 1588; 1551; 1490; 1469; 1441; 1401; 1140; 1072; 1025; 992; 914; 900; 866; 782; 751; 725; 687; 677; 563; 534; 523; 435

FD-Massenspektrum (8 kV): m/z = 258.0 (100 %) [M⁺] (ber. 257.1)

Schmelzpunkt: 36 °C

C ₁₄ H ₉ Br	C	H
berechnet:	65.40 %	3.53 %
gefunden:	65.53 %	3.55 %

5.3.2.13 3-Tolanboronsäure (**79**)

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 500 ml Schlenkkolben werden 8 g (31 mmol) Bromtolan **78** in 200 ml destilliertem THF gelöst. Unter Rühren und Schutzgasatmosphäre kühlt man die Lösung auf $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ab. Danach spritzt man über eine Stunde 71.5 ml (93 mmol) einer 1.3 molaren *sec.*-BuLi-Lösung zu und läßt eine weitere Stunde rühren. Anschließend spritzt man über eine weitere Stunde 9.6 g (93 mmol) Borsäuretrimethylester zu und entfernt das Kältebad. Nach zwei Stunden gibt man 50 ml 2 N Salzsäure auf die Reaktionslösung und schüttelt dreimal mit 150 ml Dichlormethan aus. Die vereinigten und mit Natriumsulfat getrockneten organischen Extrakte werden bis auf 25 ml eingengt und in Pentan eingetroppt. Dabei fällt das Produkt aus, welches anschließend abgesaugt wird.

Ausbeute: 4.98 g (22.4 mmol) weißer Feststoff 72 %

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 293 K):

δ [ppm]: 8.33 (s, 1 H); 8.16 (d, $^3J = 7.33$ Hz, 1 H); 7.72 (d, $^3J = 7.94$ Hz, 1 H); 7.54 (m, 2 H); 7.48 (dd, $^3J = 7.63$ Hz, 1 H); 7.31 (m, 3 H)

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 293 K):

δ [ppm]: 138.95 (t); 136.23 (t); 135.78 (t); 132.05 (t); 131.97 (t); 128.87 (t); 128.79 (t); 128.56 (t); 123.33 (q); 123.26 (q); 90.16 (q, $\text{C}\equiv\text{C}$); 89.65 (q, $\text{C}\equiv\text{C}$)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

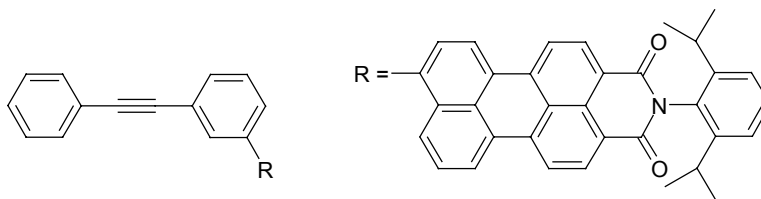
ν [cm^{-1}]: 3216; 3049; 2259; 1593; 1573; 1493; 1412; 1372; 1262; 1193; 1140; 1116; 1024; 902; 886; 780; 752; 726; 698; 678; 644; 593; 536; 519; 450

FD-Massenspektrum (8 kV):

$m/z = 612.5$ (100 %) [M^+] (Trimer unter Abspaltung von 3 Molekülen H_2O)

Schmelzpunkt: $159\text{ }^{\circ}\text{C}$

5.3.2.14 *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(3-diphenylacetylen)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**80**)



Man vereinigt eine Lösung aus 4.66 g (8.33 mmol) Bromperylenemonoimid **42** in 400 ml Toluol mit einer Lösung aus 1.7 g (8.33 mmol) Tolanboronsäure **79** in 30 ml Ethanol in einem 500 ml Kolben mit Rückflußkühler und Magnetrührer. Anschließend gibt man zu dem Zweiphasensystem 60 ml 2 M Kaliumcarbonatlösung und 481 mg (0.417 mmol) Pd(PPh₃)₄. Es wird 2 Tage unter Argon als Inertgasatmosphäre und unter Lichtausschluß zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird die organische Phase von der wässrigen Phase in einem Scheidetrichter abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Toluol im Vakuum abgezogen. Aus dem Rückstand wird das Produkt durch Säulenchromatographie (Säule: 14 * 10 cm, Eluent: CHCl₃) an Kieselgel erhalten. Ausbeute: 3.94 g (5.99 mmol) hellroter Feststoff 72 %

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 293 K):

δ [ppm]: 8.51 (d, ³J = 8.01 Hz; 1 H); 8.50 (d, ³J = 8.01 Hz, 1 H); 8.37-8.22 (m, 4 H); 7.92 (d, ³J = 8.39 Hz, 1 H); 7.68 (s, 1 H); 7.62 (d, ³J = 6.87 Hz, 1 H); 7.54-7.25 (m, 12 H); 2.68 (sept, ³J = 6.48 Hz, 2 H, CH(CH₃)₂); 1.11 (d, ³J = 6.48 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂)

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, C₂D₂Cl₄, 293 K, Spinechoexperiment):

δ [ppm]: 164.08 (q, C=O); 145.87 (q); 142.60 (q); 140.19(q); 137.87(q); 137.67 (q); 137.61 (q); 133.28 (t); 132.62(q); 132.18 (t); 132.02 (t); 131.50(q); 131.32 (t); 130.62(q); 130.25 (t); 129.50(q); 129.45 (t); 129.08 (t); 128.88 (t); 128.77 (t); 128.60 (t); 128.46(q); 127.54 (t); 127.38 (t); 127.02(q); 124.34 (t); 124.25 (t); 123.91(q); 123.83 (t); 123.18(q); 121.14(q); 121.08(q); 120.68 (t); 120.49 (t); 90.47 (q, C≡C); 89.45 (q, C≡C); 29.39 (t, CH(CH₃)₂); 24.38 (t, CH(CH₃)₂)

IR-Spektrum (KBr-Preßling)

ν [cm⁻¹]: 3056; 2960; 2926; 2867; 1698; 1659; 1591; 1575; 1492; 1468; 1442; 1357; 1292; 1244; 1196; 1177; 1139; 1119; 908; 834; 811; 754; 720; 691; 541

UV/Vis-Spektrum (CHCl₃):

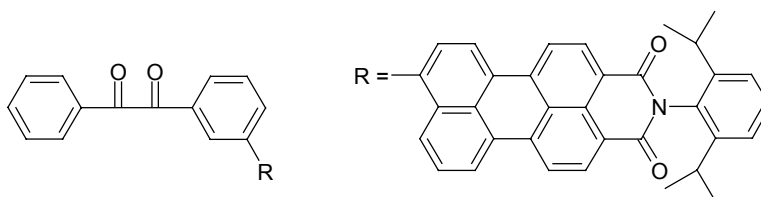
λ_{\max} (ϵ) = 249 (50800); 267 (31500); 278 (21100); 480 (42100); 503 (40200) nm

Schmelzpunkt: 206 °C

FD-Massenspektrum (8 kV): m/z = 657.3 (100 %) [M⁺] (ber. 657.8)

C ₄₈ H ₃₅ NO ₂	C	H	N
berechnet:	87.64 %	5.36 %	2.13 %
gefunden:	87.41 %	5.33 %	2.14 %

5.3.2.15 *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(3-benzil)perylene-3,4-dicarbonsäureimid
(81)



In einem 250 ml Schlenkrohr mit Rückflußkühler werden 11 g (16.74 mmol) Tolanperylenemonoimid **80** und 2.13 g (8.39 mmol) Iod in 110 ml Dimethylsulfoxid suspendiert. Danach wird zwölf Stunden auf 155 °C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion kippt man die Reaktionsmischung auf 1.5 l 1%ige Natriumthiosulfatlösung. Dabei fällt das Rohprodukt aus und wird abfiltriert. Nach dem Trocknen wird das Rohprodukt der Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan als Eluent zugeführt (Säule: 15 * 20 cm).

Ausbeute: 9.81 g (14.23 mmol) roter Feststoff 85 %

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 293 K):

δ [ppm]: 8.57 (d, ³J = 7.97 Hz, 2 H); 8.48-8.43 (m, 4 H); 8.11 (s, 1 H); 8.02 (d, ³J = 7.69 Hz, 1 H); 7.95 (d, ³J = 7.14 Hz, 2 H); 7.82 (d, ³J = 8.80 Hz, 2 H); 7.68-7.46 (m, 6 H); 7.39 (dd, ³J = 8.25, 7.15 Hz, 1 H); 7.25 (d, ³J = 7.70 Hz, 2 H); 2.67 (sept, ³J = 6.87 Hz, 2 H, CH(CH₃)₂); 1.11 (d, ³J = 6.87 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂)

^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 293 K):

δ [ppm]: 194.86 (C=O); 164.07 (C=O); 145.89; 141.59; 141.10; 137.83; 137.54; 136.74; 135.54; 133.62; 133.07; 132.62; 132.29; 131.47; 131.22; 130.70; 130.30; 129.93; 129.81; 129.48; 128.84; 128.57; 127.91; 127.17; 124.47; 124.24; 123.79; 121.37; 120.95; 120.80; 120.61; 29.36 (CH(CH₃)₂); 24.36 (CH(CH₃)₂)

IR-Spektrum (KBr-Preßling)

ν [cm⁻¹]: 3063; 2963; 2868; 1698; 1659; 1593; 1570; 1505; 1467; 1449; 1403; 1360; 1329; 1294; 1247; 1201; 1170; 1164; 1135; 1034; 946; 906; 875; 854; 844; 813; 753; 713; 703; 689; 658; 645

UV/Vis-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} (ϵ) = 248 (58000); 476 (44600); 501 (44100) nm

FD-Massenspektrum (8 kV): m/z = 688.9 (100 %) [M^+] (ber. 689.8)

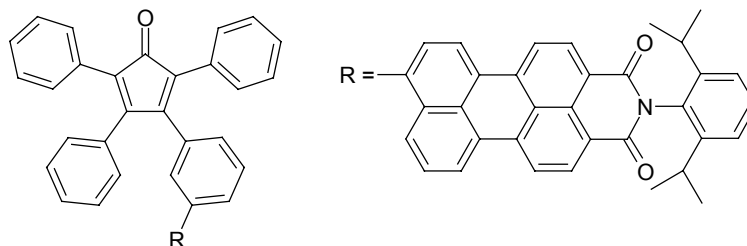
Schmelzpunkt: > 300 °C

$\text{C}_{48}\text{H}_{35}\text{NO}_4$	C	H	N
berechnet:	83.58 %	5.11 %	2.03 %
gefunden:	83.54 %	5.22 %	2.02 %

5.3.2.16 *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(3-tetraphenylcyclopentadienon)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**82**)

In einem 100 ml Kolben werden 1 g (1.45 mmol) des Benzils **81** und 305 mg (1.45 mmol) Diphenylaceton in 50 ml Toluol gelöst. Danach wird der Kolben mit einem Septum verschlossen und man erhitzt auf 90 °C. Danach spritzt man 1 ml (0.8 mmol) 0.8 molare Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung zu. Es kommt dabei zu einem Farbumschlag der Lösung von rot zu dunkel violett. Nach einer Stunde Reaktionszeit destilliert man 30 ml Toluol ab und chromatographiert den Rückstand direkt an Kieselgel (Säule: 20 * 10 cm, Eluent: Dichlormethan).

Ausbeute: 851 mg (0.985 mmol) violetter Feststoff 68 %



$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 293 K):

δ [ppm]: 8.54 (d, $^3J = 7.98$ Hz, 2 H); 8.41-8.34 (m, 4 H); 7.42-7.09 (m, 22 H); 7.02 (d, $^3J = 7.43$ Hz, 1 H); 6.96 (d, $^3J = 7.97$ Hz, 2 H); 2.64 (sept, $^3J = 6.60$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.07 (d, $^3J = 6.60$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 293 K, Spinechoexperiment):

δ [ppm]: 164.15 (q, $\text{C}=\text{O}$); 154.80 (q); 154.70 (q); 145.88 (q); 142.69 (q); 139.78 (q); 138.01 (q); 137.76 (q); 136.40 (q); 133.57(q); 133.09 (q); 132.41 (q); 132.27 (t); 131.48 (q); 130.94 (q); 130.87 (q); 130.72 (q); 130.60 (t); 129.72 (t); 129.06 (t); 128.57 (t); 128.46 (t); 127.91 (t); 127.59 (t); 127.10 (q); 126.09 (q); 125.56 (q); 124.24 (t); 123.81 (t); 121.10 (q); 120.70 (t); 120.52 (t); 29.37 (t, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 24.36 (t, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

IR-Spektrum (KBr-Preßling)

ν [cm^{-1}]: 3056; 2961; 2928; 2867; 1701; 1661; 1592; 1574; 1443; 1358; 1293; 1245; 1197; 1178; 911; 834; 811; 752; 725; 706; 693

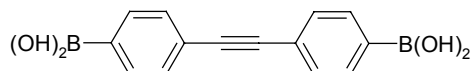
UV/Vis-Spektrum (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ) = 250 (56400); 482 (43000); 505 (42000) nm

FD-Massenspektrum (8 kV): $m/z = 863.1$ (100 %) [M^+] (ber. 864.1)

Schmelzpunkt: 253 °C

$\text{C}_{48}\text{H}_{35}\text{NO}_4$	C	H	N
berechnet:	87.57 %	5.25 %	1.62 %
gefunden:	87.36 %	5.19 %	1.56 %

5.3.2.17 4,4'-Tolandiboronsäure (**84**)

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 500 ml Schlenkkolben werden 4 g (11.9 mmol) 4,4'-Dibromtolan (**83**) in 250 ml destilliertem THF gelöst. Unter Rühren und Schutzgasatmosphäre kühlt man die Lösung auf $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ab. Danach spritzt man über eine Stunde 44.6 ml (71.4 mmol) einer 1.6 molaren *n*-BuLi-Lösung zu und läßt eine weitere Stunde rühren. Anschließend spritzt man über eine weitere Stunde 7.42 g (71.4 mmol) Borsäuretrimethylester zu und entfernt das Kältebad. Nach zwei Stunden gibt man 40 ml 2 N Salzsäure auf die Reaktionslösung und schüttelt dreimal mit 150 ml Dichlormethan aus. Die vereinigten und mit Natriumsulfat getrockneten organischen Extrakte werden bis auf 25 ml eingeeengt und in Pentan eingetropft. Dabei fällt das Produkt aus, welches anschließend abgesaugt wird.

Ausbeute: 1.77 g (6.7 mmol) weißer Feststoff 56 %

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, DMSO, 293 K):

δ [ppm]: 8.16 (s, breit, 4 H); 7.82 (d, $^3J = 8.00$ Hz, 4 H); 7.51 (d, $^3J = 8.00$ Hz, 4 H)

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, DMSO, 293 K, Spinechoexperiment):

δ [ppm]: 158.08 (q); 134.25 (t); 130.24 (t); 123.66 (q); 90.31 (q)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 3223; 2956; 2871; 1607; 1544; 1402; 1341; 1261; 1194; 1106; 1011; 835; 800; 756; 739; 691; 648; 630; 547; 521

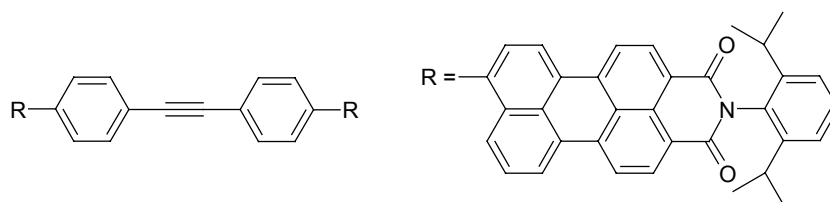
Schmelzpunkt: $215\text{ }^{\circ}\text{C}$

5.3.2.18 4,4'-Bis(*N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-perylenyl)-3,4-dicarbon säureimid-diphenylacetylen (**85**)

Man vereinigt eine Lösung aus 5.47 g (9.77 mmol) Bromperylenmonoimid **42** in 800 ml Toluol mit einer Lösung aus 1 g (3.76 mmol) Tolandiboronsäure **84** in 60 ml Ethanol in einem 2 l Kolben mit Rückflußkühler und Magnetührer. Anschließend gibt man zu dem

Zweiphasensystem 200 ml 2 M Kaliumcarbonatlösung und 564 mg (0.489 mmol) Pd(PPh₃)₄. Es wird 2 Tage unter Argon als Inertgasatmosphäre und unter Lichtausschluß zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird die organische Phase von der wäßrigen Phase in einem Scheidetrichter abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Toluol im Vakuum abgezogen. Aus dem Rückstand wird das Produkt durch Säulenchromatographie (Säule: 15 * 10 cm, Eluent: Dichlormethan mit 1.5 % Ethanol) an Kieselgel erhalten.

Ausbeute: 2.35 g (2.07 mmol) hellroter Feststoff 55 %



¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 293 K):

δ [ppm]: 8.57 (d, ³J = 7.98 Hz, 4 H); 8.49-8.42 (m, 8 H); 7.99 (d, ³J = 8.52 Hz, 2 H); 7.75 (d, ³J = 8.25 Hz, 4 H); 7.65-7.53 (m, 6 H); 7.49 (dd, ³J = 5.79 Hz, ³J = 3.30 Hz, 2 H); 7.41 (t, ³J = 7.98 Hz, 2 H); 7.27 (d, ³J = 7.68 Hz, 4 H); 2.67 (sept, ³J = 6.87 Hz, 4 H, CH(CH₃)₂); 1.10 (d, ³J = 6.87 Hz, 24 H, CH(CH₃)₂)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 293 K):

δ [ppm]: 163.99 (C=O); 146.18; 142.80; 140.31; 137.82; 137.59; 132.94; 132.87; 132.17; 132.03; 131.78; 130.91; 130.77; 130.33; 129.89; 129.25; 129.05; 128.82; 128.49; 127.51; 127.28; 124.08; 123.66; 123.39; 121.68; 121.64; 120.77; 120.56; 91.16 (C≡C); 29.47 (CH(CH₃)₂); 24.28 (CH(CH₃)₂)

UV/Vis-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} (ε) = 266 (58700); 503 (63300); 525 (67700) nm

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

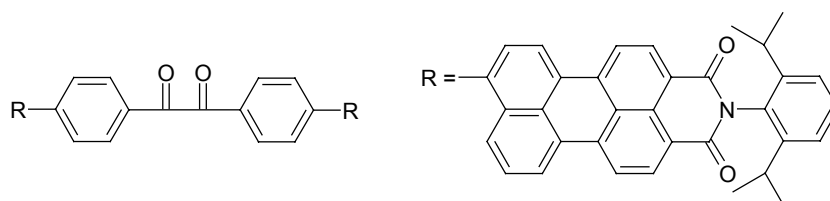
ν [cm⁻¹]: 2958; 2922; 2849; 1723; 1698; 1661; 1591; 1569; 1466; 1455; 1291; 1245; 1177; 1134; 1072; 1031; 931; 899; 837; 823; 810; 764; 755; 720; 704; 448

FD-Massenspektrum (8 kV): m/z = 1136.0 (100 %) [M⁺] (ber. 1137.4)

Schmelzpunkt: > 300 °C

$C_{82}H_{60}N_2O_4$	C	H	N
berechnet:	86.59 %	5.32 %	2.46 %
gefunden:	86.25 %	5.46 %	2.08 %

5.3.2.19 4,4'-Bis(N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-perylenyl-3,4-dicarbonsäureimid-benzil (**86**)



In einem 10 ml Schlenkrohr mit Septum werden 350 mg (0.308 mmol) des zweifach perylensubstituierten Tolans **85** und 39 mg (0.154 mmol) Iod in 3 ml Dimethylsulfoxid suspendiert. Danach wird zwölf Stunden auf 155 °C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion kippt man die Reaktionsmischung auf 100 ml 1%ige Natriumthiosulfatlösung. Dabei fällt das Rohprodukt aus und wird abfiltriert. Nach dem Trocknen wird das Rohprodukt der Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan als Eluent zugeführt (Säule: 7 * 20 cm).

Ausbeute: 245 mg (0.209 mmol) roter Feststoff 68 %

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 293 K):

δ [ppm]: 8.63 (d, $^3J = 7.95$ Hz, 4 H); 8.51-8.44 (m, 8 H); 8.24 (d, $^3J = 8.25$ Hz, 3 H); 7.92 (d, $^3J = 8.52$ Hz, 2 H); 7.74 (d, $^3J = 8.25$ Hz, 4 H); 7.67-7.59 (m, 5 H); 7.40 (t, $^3J = 7.68$ Hz, 2 H); 7.27 (d, $^3J = 7.68$ Hz, 4 H); 2.76 (sept, $^3J = 6.87$ Hz, 4 H, $CH(CH_3)_2$); 1.16 (d, $^3J = 6.87$ Hz, 24 H, $CH(CH_3)_2$)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 293 K, Spinechoexperiment):

δ [ppm]: 163.89 (q, $C=O$); 146.93 (q); 146.29 (q); 141.68 (q); 139.09 (q); 137.56 (q); 137.26 (q); 133.22 (q); 132.74 (q); 131.96 (t); 131.82 (q); 130.91 (t); 130.37 (t); 130.18 (q); 129.30 (t); 128.71 (t); 128.46 (t); 127.76 (t); 127.36 (q); 124.15 (t); 124.02 (t); 123.38 (t); 122.14 (q); 120.96 (t); 120.82 (t); 29.47 (t, $CH(CH_3)_2$); 24.05 (t, $CH(CH_3)_2$)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2958; 2925; 2867; 1703; 1664; 1591; 1576; 1467; 1357; 1293; 1244; 1211; 1176; 1139; 1031; 931; 900; 882; 840; 811; 790; 765; 754; 711; 660

UV/Vis-Spektrum (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ) = 265 (87200); 494 (83700); 520 (87100) nm

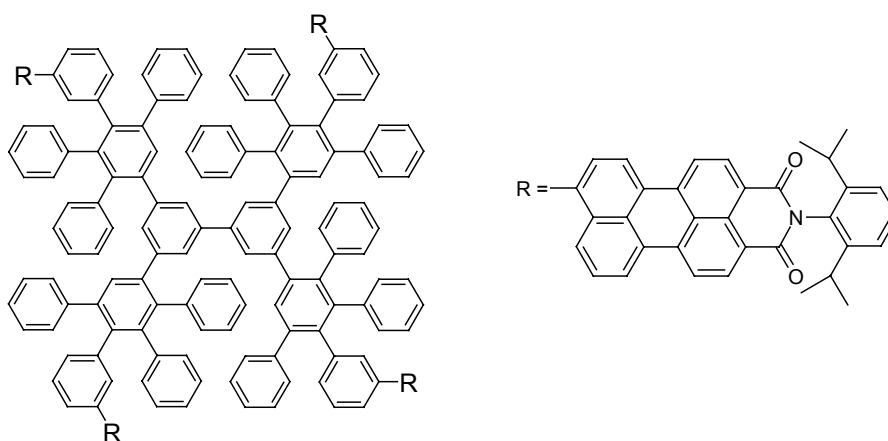
FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z = 1167.9 (100 %) [M^+]

Schmelzpunkt: > 300 °C

$\text{C}_{82}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_6$	C	H	N
berechnet:	84.22 %	5.17 %	2.40 %
gefunden:	83.91 %	5.35 %	2.13 %

5.3.2.20 G1-Dendrimer mit Biphenylkern und 4 Perylenchromophoren **90**



Die *Diels-Alder*-Reaktion wird nach Variante A durchgeführt. Es werden 600 mg (0.695 mmol) perylenfunktionalisiertes Cyclopentadienon **82** und 22 mg (0.087 mmol) 3,3',5,5'-Tetraethynylbiphenyl (**5**) eingesetzt. Die Reaktionszeit beträgt zwölf Stunden. Danach wird der rote Feststoff an Kieselgel mit drei wechselnden Lösungsmitteln nacheinander an einer stationären Phase chromatographiert. Zuerst benutzt man Dichlormethan, wobei das Cyclopentadienon zurückgewonnen wird. Danach verwendet man Aceton als Eluens. Das gewünschte Produkt verläßt die Säule (10 * 10 cm), wenn THF verwendet wird.

Ausbeute: 288 mg (0.081 mmol) roter Feststoff 91 %

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 308 K):

δ [ppm]: 8.51 (s, breit, 8 H) 8.32 (s, breit, 16 H); 7.38-6.67 (m, breit, 110 H); 2.64 (sept, $^3\text{J} = 6.05$ Hz, 8 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.08 (d, $^3\text{J} = 6.05$ Hz, 48 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 308 K, Spinechoexperiment):

δ [ppm]: 164.10 (q, $\text{C}=\text{O}$); 145,85 (q); 145,56 (q); 143.89 (q); 143.50 (t); 142.31 (t); 141.86 (q); 141.62 (q); 141.28 (q); 140.98 (q); 140.66 (q); 140.53 (q); 140.39 (q); 140.18 (q); 139.54 (q); 139.26 (q); 138.99 (q); 138.82 (q); 138.57 (q); 138.26 (q); 138.04 (q); 137.89 (q); 136.90 (q); 135.99 (q); 135.80 (q); 135.29 (q); 133.90 (q); 133.15 (t); 132.87 (t); 132.59 (q); 132.18 (t); 131.86 (t); 131.49 (q); 131.18 (t); 130.70 (q); 130.34 (t); 129.44 (t); 129.16 (q); 128.85 (q); 128.43 (t); 128.21 (q); 127.91 (t); 127.43 (t); 126.92 (t); 126.56 (t); 126.05 (t); 125.80 (t); 125.62 (t); 125.10 (t); 124.87 (t); 124.23 (t); 123.81 (t); 120.99 (q); 120.86 (q); 120.47 (t); 120.28 (t); 29.99 (t, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 24.05 (t, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2959; 2923; 2869; 1701; 1663; 1592; 1571; 1459; 1358; 1292; 1245; 1197; 1178; 1120; 1056; 906; 876; 842; 812; 795; 754; 699; 539

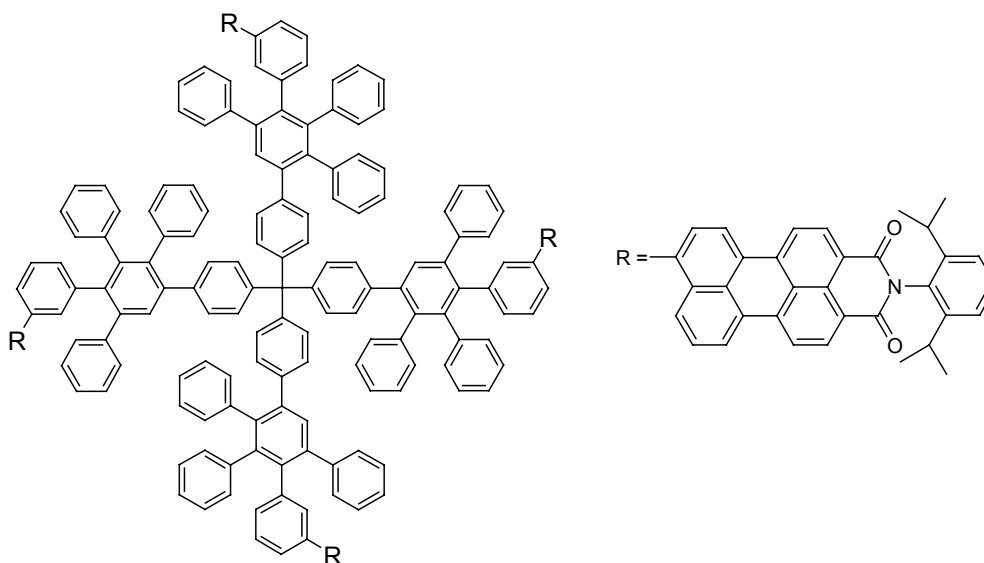
UV/Vis-Spektrum (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ) = 265 (190900); 502 (104300); 521 (99700) nm

MALDI-TOF-Massenspektrum: $m/z = 3590.3$ (100 %) [M^+] (ber. 3594.5)

Schmelzpunkt: > 300 °C

$\text{C}_{268}\text{H}_{190}\text{N}_4\text{O}_8$	C	H	N
berechnet:	89.55 %	5.33 %	1.56 %
gefunden:	89.22 %	5.46 %	1.23 %

5.3.2.21 G1-Dendrimer mit Tetraederkern und 4 Perylenchromophoren **91**

Die *Diels-Alder*-Reaktion wird nach Variante A durchgeführt. Es werden 700 mg (0.811 mmol) perylenfunktionalisiertes Cyclopentadienon **82** und 42 mg (0.101 mmol) Tetra(4-ethinylphenyl)methan (**12**) eingesetzt. Die Reaktionszeit beträgt zwölf Stunden. Danach wird der rote Feststoff an Kieselgel mit drei wechselnden Lösungsmitteln nacheinander an einer stationären Phase chromatographiert. Zuerst benutzt man Dichlormethan, wobei das Cyclopentadienon zurückgewonnen wird. Danach verwendet man Aceton als Eluent. Das gewünschte Produkt verläßt die Säule (10 * 10 cm), wenn THF verwendet wird.

Ausbeute: 341 mg (0.091 mmol) roter Feststoff 90 %

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 293 K):

δ [ppm]: 8.55-8.22 (m, breit, 24 H); 7.56 (m, 4 H); 7.38 (m, 8 H); 7.25-6.60 (m, breit, 104 H); 2.61 (sept, ³J = 6.60 Hz, 8 H, CH(CH₃)₂); 1.06 (d, ³J = 6.60 Hz, 48 H, CH(CH₃)₂)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 293 K, Spinechoexperiment):

δ [ppm]: 164.15 (q, C=O); 145.87 (q); 144.64 (q); 143.84 (q); 142.03 (q); 141.90 (q); 141.66 (q); 141.27 (q); 141.16 (q); 141.03 (q); 140.93 (q); 140.80 (q); 140.67 (q); 140.55 (q); 140.35 (q); 140.20 (q); 139.78 (q); 139.44 (q); 139.35 (q); 138.95 (q); 138.64 (q); 138.36 (q); 138.17 (q); 138.00 (q); 133.39 (t); 132.62 (q); 132.26 (t); 131.91 (t); 131.56 (t); 131.48 (q); 130.75 (q); 130.49 (t); 130.30 (t); 129.41 (t); 129.21 (q); 128.98 (t); 128.56 (t); 128.30 (q); 128.25 (q); 127.93 (t); 127.41 (t); 126.98 (t); 126.65 (t); 125.70 (t); 124.23 (t); 123.89 (t); 120.98 (q); 120.86 (q); 120.52 (t); 120.31 (t); 29.35 (t, CH(CH₃)₂); 24.35 (t, CH(CH₃)₂)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 3053; 2959; 2868; 1769; 1698; 1656; 1591; 1570; 1503; 1441; 1406; 1383; 1359; 1292; 1245; 1178; 1134; 1120; 1069; 1034; 962; 924; 905; 841; 812; 755; 724; 700; 543

UV/Vis-Spektrum (CHCl_3):

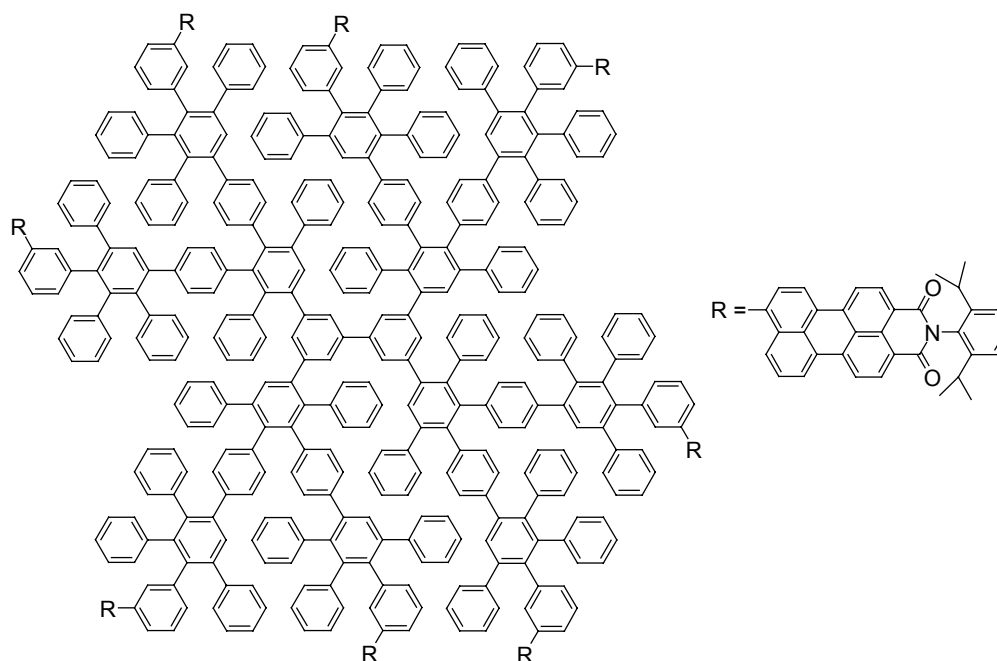
λ_{max} (ϵ) = 264 (189900); 502 (108900); 522 (105600) nm

MALDI-TOF-Massenspektrum: m/z = 3759.8 (100 %) [M^+] (ber. 3760.7)

Schmelzpunkt: > 300 °C

$\text{C}_{281}\text{H}_{200}\text{N}_4\text{O}_8$	C	H	N
berechnet:	89.75 %	5.36 %	1.49 %
gefunden:	89.44 %	5.30 %	1.41 %

5.3.2.22 G2-Dendrimer mit Biphenylkern und 8 Perylenchromophoren **93**



Die *Diels-Alder*-Reaktion wird nach Variante A durchgeführt. Es werden 1.0 g (1.159 mmol) perylenfunktionalisiertes Cyclopentadienon **82** und 108 mg (0.058 mmol) octaethinylfunktionalisiertes G1-Dendrimer **92** eingesetzt. Die Reaktionszeit beträgt zwölf Stunden. Danach wird der rote Feststoff an Kieselgel mit drei wechselnden

Lösungsmitteln nacheinander an einer stationären Phase chromatographiert. Zuerst benutzt man Dichlormethan, wobei das Cyclopentadienon zurückgewonnen wird. Danach verwendet man Aceton als Eluent. Das gewünschte Produkt verläßt die Säule (10 * 10 cm), wenn THF verwendet wird.

Ausbeute: 435 mg (0.051 mmol) roter Feststoff 88 %

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 413 K):

δ [ppm]: 8.57-8.10 (m, breit, 48 H); 7.50-6.50 (m, breit, 278 H); 2.77 (s, 16 H, CH(CH₃)₂); 1.18 (s, 96 H, CH(CH₃)₂)

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, C₂D₂Cl₄, 293 K, Spinechoexperiment):

δ [ppm]: 164.06 (q, C=O); 145.84 (q); 143.71 (q); 143.56 (q); 142.04 (q); 141.87 (q); 141.45 (q); 140.71 (q); 140.14 (q); 139.29 (q); 138.96 (q); 138.55 (q); 138.22 (q); 137.90 (q); 137.69 (q); 137.45 (q); 136.42 (q); 133.26 (t); 132.99 (t); 132.47 (q); 131.90 (t); 131.49 (q); 131.38 (t); 130.21 (t); 129.47 (t); 129.03 (q); 128.51 (t); 127.85 (t); 127.18 (t); 126.03 (t); 124.26 (t); 120.71 (q); 120.12 (t); 29.41 (t, CH(CH₃)₂); 24.38 (t, CH(CH₃)₂)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm⁻¹]: 3053; 2960; 2926; 2868; 2360; 1703; 1665; 1592; 1575; 1497; 1441; 1407; 1357; 1292; 1244; 1196; 1177; 1133; 1072; 1021; 905; 848; 812; 755; 699

UV/Vis-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} (ε) = 266 (549800); 503 (257500); 522 (247600) nm

MALDI-TOF-Massenspektrum: m/z = 8560.2 (100 %) [M⁺] (ber. 8556.7)

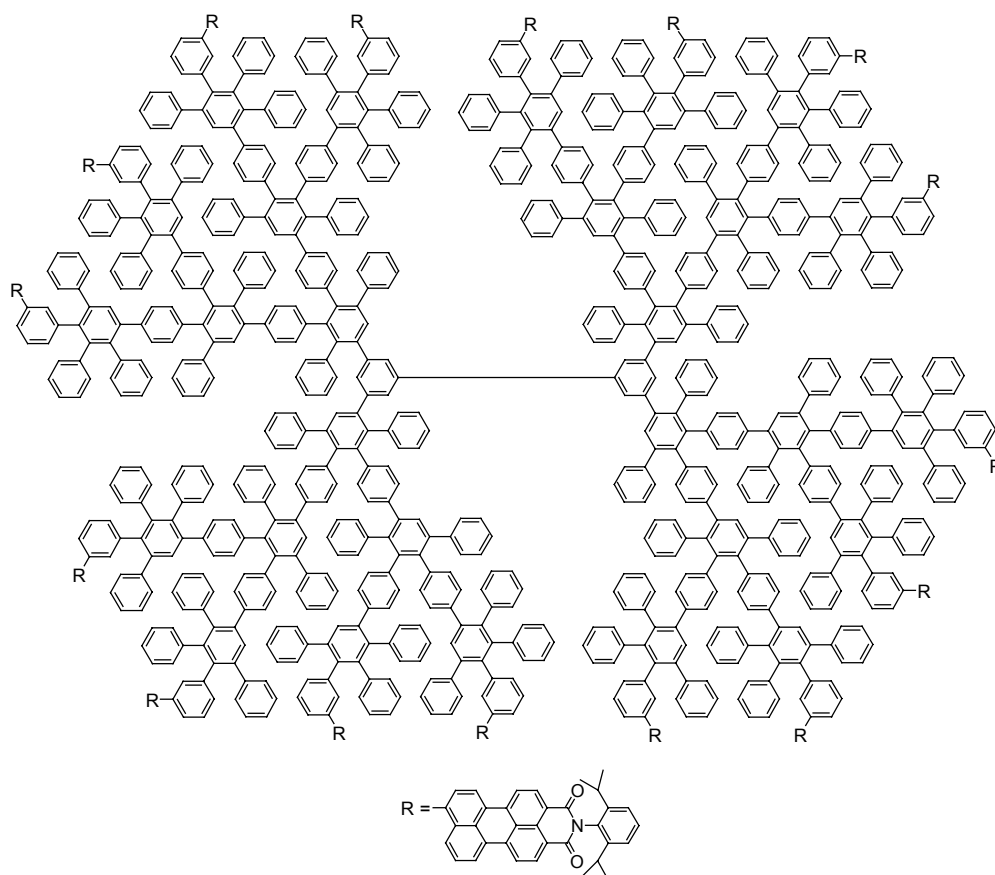
Schmelzpunkt: > 300 °C

C ₆₄₄ H ₄₅₀ N ₈ O ₁₆	C	H	N
Berechnet:	90.40 %	5.30 %	1.31 %
gefunden:	90.06 %	5.06 %	1.24 %

5.3.2.23 G3-Dendrimer mit Biphenylkern und 16 Perylenchromophoren **95**

Die *Diels-Alder*-Reaktion wird nach Variante A durchgeführt. Es werden 1.0 g (1.159 mmol) perylenfunktionalisiertes Cyclopentadienon **82** und 144 mg (0.0282 mmol) hexadecaethinylfunktionalisiertes G2-Dendrimer **94** eingesetzt. Die Reaktionszeit beträgt 72 Stunden. Danach wird der rote Feststoff an Kieselgel mit drei wechselnden Lösungsmitteln nacheinander an einer stationären Phase chromatographiert. Zuerst benutzt man Dichlormethan, wobei das Cyclopentadienon zurückgewonnen wird. Danach verwendet man Aceton als Eluent. Das gewünschte Produkt verlässt die Säule (10 * 10 cm), wenn THF verwendet wird.

Ausbeute: 438 mg (0.0237 mmol) roter Feststoff 84 %



$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K):

δ [ppm]: 8.60-7.80 (m, breit, 96 H); 7.50-6.20 (m, breit, 650 H); 2.74 (m, breit, 32 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.16 (s, breit, 192 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 393 K, Spinechoexperiment):

δ [ppm]: 163.95 (q, $\text{C}=\text{O}$); 146.12 (q); 143.79 (q); 142.17 (q); 141.96 (q); 141.58 (q); 141.28 (q); 140.85 (q); 140.30 (q); 140.14 (q); 139.55 (q); 139.36 (q); 138.91 (q); 138.75 (q); 138.53 (q); 138.43 (q); 137.68 (q); 133.27 (t); 132.76 (q); 131.89 (t); 131.74 (t); 131.29 (t); 130.60 (q); 130.33 (t); 130.13 (t); 129.65 (t); 129.33 (t); 128.84 (t); 128.55 (t); 127.92 (t); 127.73 (t); 127.36 (t); 127.15 (t); 127.04 (t); 126.50 (t); 125.68 (t); 124.07 (t); 123.86 (t); 123.52 (t); 121.33 (q); 120.42 (t); 120.29 (t); 29.45 (t, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 24.18 (t, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 3022; 2959; 2867; 2359; 1702; 1664; 1591; 1571; 1497; 1441; 1407; 1383; 1357; 1291; 1244; 1196; 1177; 1132; 1071; 1021; 940; 904; 842; 811; 754; 698; 668

UV/Vis-Spektrum (CHCl_3):

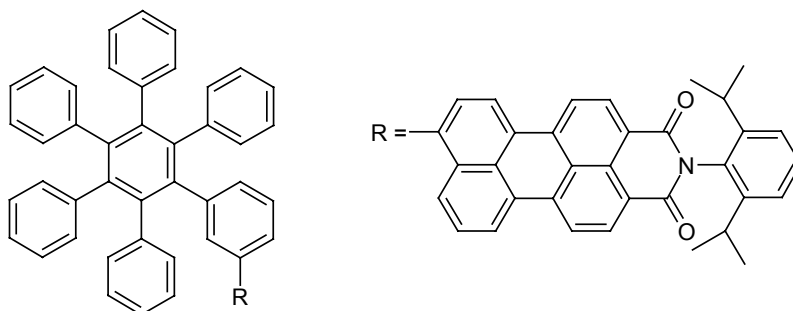
λ_{max} (ϵ) = 265 (1074400); 503 (490100); 522 (467100) nm

MALDI-TOF-Massenspektrum: m/z = 18488.6 (100 %) [M^+] (ber. 18481.1)

Schmelzpunkt: > 300 °C

$\text{C}_{1396}\text{H}_{970}\text{N}_{16}\text{O}_{32}$	C	H	N
Berechnet:	90.73 %	5.29 %	1.21 %
gefunden:	90.40 %	5.30 %	1.14 %

5.3.2.24 Perylenylhexaphenylbenzol **97**



In einem 25 ml Schlenkrohr werden 150 mg (0.174 mmol) perylenfunktionalisiertes Cyclopentadienon **82** und 31 mg (0.174 mmol) Diphenylacetylen in 3 ml Diphenylether gelöst. Der Ansatz wird durch mehrmaliges Anlegen eines Vakuums entgast und die

Apparatur anschließend mit Argon geflutet und verschlossen. Danach erhitzt man 40 Stunden im Sandbad auf 290 °C. Nach Beendigung der Reaktion wird das Rohprodukt in 1.5 l MeOH ausgefällt und filtriert. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan als Eluent (Säule: 25 * 10 cm) wird das Produkt erhalten.

Ausbeute: 137 mg (0.136 mmol) roter Feststoff 78 %

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 308 K):

δ [ppm]: 8.54 (d, ³J = 7.98 Hz, 1 H); 8.53 (d, ³J = 7.98 Hz, 1 H); 8.39 (d, ³J = 8.52 Hz, 2 H); 8.38 (d, ³J = 8.24 Hz, 1 H); 8.34 (d, ³J = 7.98 Hz, 1 H); 7.43 (d, ³J = 8.52 Hz, 1 H); 7.38 (d, ³J = 8.25 Hz, 1 H); 7.24 (d, ³J = 7.70 Hz, 2 H); 7.15 (d, ³J = 8.52 Hz, 1 H); 7.09 (d, ³J = 7.98 Hz, 1 H); 7.00-6.75 (m, 29 H); 2.65 (sept, ³J = 6.88 Hz, 2 H, CH(CH₃)₂); 1.09 (d, ³J = 6.88 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 308 K, Spinechoexperiment):

δ [ppm]: 164.15 (q, C=O); 145.89 (q); 144.16 (q); 141.40 (q); 140.94 (q); 140.81 (q); 140.71 (q); 140.47 (q); 140.32 (q); 139.96 (q); 138.23 (q); 138.08 (q); 133.21 (t); 132.73 (q); 132.28 (t); 131.86 (t); 131.69 (t); 131.54 (q); 131.38 (t); 130.79 (q); 130.12 (t); 129.41 (t); 129.19 (q); 128.47 (t); 128.27 (q); 128.21 (q); 127.37 (t); 127.28 (t); 127.08 (t); 126.82 (t); 125.45 (t); 125.30 (t); 124.23 (t); 123.92 (t); 121.00 (q); 120.86 (q); 120.56 (t); 120.31 (t); 29.35 (t, CH(CH₃)₂); 24.36 (t, CH(CH₃)₂)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm⁻¹]: 3054; 3024; 2961; 2927; 2868; 1702; 1665; 1592; 1576; 1441; 1358; 1293; 1245; 1177; 908; 841; 812; 754; 739; 697; 557

UV/Vis-Spektrum (CHCl₃):

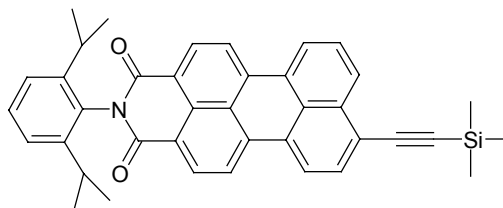
λ_{max} (ε) = 265 (93200); 502 (38000); 522 (36300) nm

FD-Massenspektrum (8 kV): m/z = 1014.7 (100 %) [M⁺] (ber. 1014.3)

Schmelzpunkt: 255 °C

C ₇₆ H ₅₅ NO ₂	C	H	N
berechnet:	90.00 %	5.47 %	1.38 %
gefunden:	89.92 %	5.43 %	1.38 %

5.3.2.25 *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(trimethylsilylethynyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**100**)



Es wird nach der allgemeinen Vorschrift für die *Hagihara*-Reaktion verfahren. Für die Reaktion werden 1.5 g (2.68 mmol) Bromperylene monoimid **42**, 0.79 g (8.04 mmol) Trimethylsilylacetylen, 62 mg (0.054 mmol) Pd(PPh₃)₄ und 5 mg (0.027 mmol) CuI in 200 ml Lösungsmittelgemisch eingesetzt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Dichlormethan als Eluent (Säule: 15 * 50 cm) chromatographiert.

Ausbeute: 1.01 g (1.90 mmol) hellroter Feststoff 71 %

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 293 K):

δ [ppm]: 8.50 (d, ³J = 8.02 Hz, 1 H); 8.49 (d, ³J = 8.40 Hz, 1 H); 8.30 (m, 4 H); 8.20 (d, ³J = 8.01 Hz, 1 H); 7.71 (d, ³J = 7.63 Hz, 1 H); 7.61 (t, ³J = 8.01 Hz, 1 H); 7.40 (dd, ³J = 7.62 Hz, ³J = 8.02 Hz, 1 H); 7.25 (d, ³J = 7.63 Hz, 2 H); 2.65 (sept, ³J = 6.87 Hz, 2 H, CH(CH₃)₂); 1.09 (d, ³J = 6.87 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂); 0.32 (s, 9 H, Si-CH₃)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 293 K):

δ [ppm]: 164.03 (C=O); 145.87; 137.45; 137.02; 134.53; 132.20; 132.09; 132.03; 131.46; 130.59; 129.67; 129.51; 128.06; 127.85; 126.93; 124.53; 124.24; 123.93; 123.29; 121.48; 121.32; 121.16; 120.86; 104.15 (C≡C); 102.65 (C≡C); 29.40 (CH(CH₃)₂); 24.35 (CH(CH₃)₂); 0.38 (Si-CH₃)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm⁻¹]: 3063; 2960; 2927; 2868; 2359; 2342; 2143; 1702; 1665; 1591; 1573; 1468; 1407; 1354; 1292; 1245; 1196; 1178; 1128; 861; 842; 825; 807; 762; 751; 738; 665; 627; 455

UV/Vis-Spektrum (Chloroform):

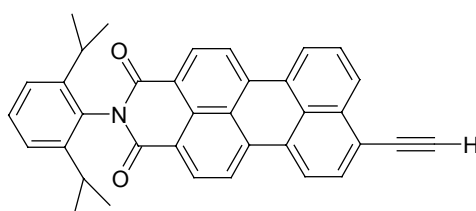
λ_{max} (ε) = 266 (35600); 499 (42100); 526 (43500) nm

FD-Massenspektrum (8 kV): m/z = 577.6 (100 %) [M⁺] (ber. 577.8)

Schmelzpunkt: > 300 °C

C ₃₉ H ₃₅ NO ₂ Si	C	H	N
berechnet:	81.07 %	6.11 %	2.42 %
gefunden:	80.71 %	5.98 %	2.18 %

5.3.2.26 *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-ethynylperylene-3,4-dicarbonsäureimid
(101)



2 g (3.46 mmol) Trimethylsilylethynylperylenemonoimid (**100**) werden in 150 ml THF gelöst und 0.9 g (3.46 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid hinzugefügt. Anschließend wird der Ansatz bei Raumtemperatur gerührt. Dabei verfolgt man die Reaktion dünnschichtchromatographisch und bricht nach fast vollständigem Umsatz ab, was nach ca. 15 Minuten der Fall ist. Anschließend verdünnt man die Reaktionslösung mit 250 ml CH₂Cl₂ und schüttelt diese dann mit destilliertem Wasser aus. Man trennt die organische Phase ab und wäscht diese einmal mit halbkonzentrierter HCl und nochmals mit destilliertem Wasser. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Produkt wird nach dem Verdampfen des Lösungsmittels an Kieselgel chromatographiert (Säule: 15 * 15 cm; Eluens: Dichlormethan).

Ausbeute: 0.79 g (2.24 mmol) roter Feststoff 74 %

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 293 K):

δ [ppm]: 8.55 (d, ³J = 8.01 Hz, 1 H); 8.54 (d, ³J = 8.01 Hz, 1 H); 8.40 (m, 4 H); 8.30 (d, ³J = 8.01 Hz, 1 H); 7.78 (d, ³J = 7.63 Hz, 1 H); 7.67 (t, ³J = 8.01 Hz, 1 H); 7.39 (dd, ³J = 7.63 Hz, ³J = 8.01 Hz, 1 H); 7.24 (d, ³J = 7.63 Hz, 2 H); 3.67 (s, 1 H, C≡C-H); 2.64 (sept, ³J = 6.87 Hz, 2 H, CH(CH₃)₂); 1.09 (d, ³J = 6.87 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 293 K):

δ [ppm]: 164.02 (C=O); 145.88; 137.44; 136.98; 134.75; 132.49; 132.31; 132.18; 131.41; 130.62; 130.21; 129.69; 129.49; 129.37; 128.30; 127.94; 127.03; 124.65; 124.25; 123.25; 122.79; 121.70; 121.45; 121.35; 121.05; 85.70 (C≡C); 81.71 (C≡C); 29.39 (CH(CH₃)₂); 24.36 (CH(CH₃)₂)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2960; 2927; 2868; 2359; 2342; 2143; 1702; 1665; 1591; 1573; 1468; 1407; 1356; 1292; 1245; 1196; 1178; 1128; 861; 842; 825; 807; 762; 751; 738; 455

UV/Vis-Spektrum (Chloroform):

λ_{max} (ϵ) = 244 (37500); 265 (34200); 491 (38900); 518 (40500) nm

FD-Massenspektrum (8 kV): m/z = 505.6 (100 %) [M^+] (ber. 504.6)

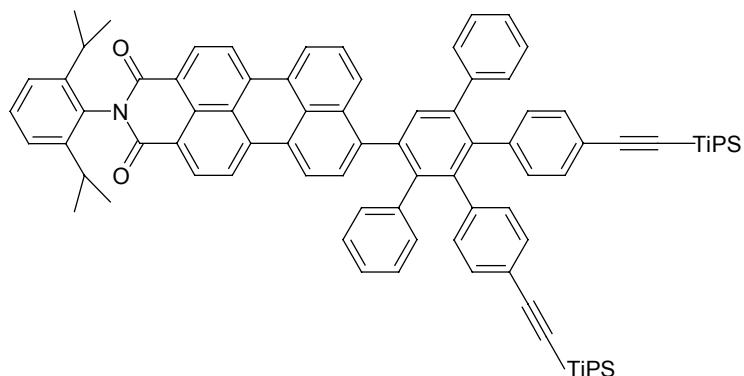
Schmelzpunkt: > 300 °C

$\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{NO}_2$	C	H	N
berechnet:	85.69 %	5.19 %	2.78 %
gefunden:	85.42 %	5.51 %	2.68 %

5.3.2.27 *TiPS-geschütztes G1-Dendron 102*

In einem 250 ml Schlenk Kolben mit Rückflußkühler werden 1.24 g (1.66 mmol) TiPS-acetylcyclopentadienon **6** und 0.6 g (1.19 mmol) Ethinylperylene monoimid **101** in 150 ml *o*-Xylol gelöst. Der Ansatz wird durch mehrmaliges Anlegen eines Vakuums entgast und die Apparatur anschließend mit Argon geflutet. Danach erhitzt man 14 Stunden unter Rückfluß auf 140 °C. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer auf 15 ml eingengt. Danach wird das Produkt in 800 ml MeOH ausgefällt, abgesaugt und getrocknet. Nach der Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan als mobiler Phase (Säule: 20 * 15 cm) wird das Produkt erhalten.

Ausbeute: 1.18 g (0.96 mmol) roter Feststoff 81 %



¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 293 K):

δ [ppm]: 8.47 (d, ³J = 8.02 Hz, 1 H); 8.42 (d, ³J = 8.01 Hz, 1 H); 8.31 (d, ³J = 7.24 Hz, 1 H); 8.29 (d, ³J = 8.01 Hz, 1 H); 8.17 (m, 2 H); 7.96 (d, ³J = 8.39 Hz, 1 H); 7.52 (d, ³J = 7.24 Hz, 1 H); 7.49 (d, ³J = 8.78 Hz, 1 H); 7.40-7.09 (m, 11 H); 7.01 (d, ³J = 8.01 Hz, 2 H); 6.86-6.66 (m, 9 H); 2.65 (sept, ³J = 6.87 Hz, 2H, CH(CH₃)₂); 1.08 (d, ³J = 6.87 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂); 1.03 (s, 21 H, Si-CH(CH₃)₂); 1.01 (s, 21 H, Si-CH(CH₃)₂)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 293 K):

δ [ppm]: 164.07 (C=O); 145.95; 145.78; 143.16; 141.38; 140.88; 140.84; 140.40; 140.16; 139.47; 139.40; 138.96; 138.06; 137.91; 136.40; 134.26; 133.34; 132.13; 131.64; 131.55; 131.27; 130.96; 130.66; 130.23; 129.91; 129.11; 128.14; 127.99; 127.24; 127.18; 127.15; 126.98; 126.25; 124.21; 123.48; 121.11; 120.97; 120.81; 120.37; 120.35; 107.55 (C≡C); 90.67 (C≡C); 90.49 (C≡C); 29.38 (CH(CH₃)₂); 24.31 (CH(CH₃)₂); 19.00 (Si-CH(CH₃)₂); 11.64 (Si-CH(CH₃)₂)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm⁻¹]: 3028; 2941; 2863; 2360; 2342; 2152; 1704; 1665; 1592; 1577; 1506; 1461; 1407; 1382; 1356; 1291; 1243; 1197; 1177; 1019; 995; 906; 882; 841; 827; 812; 762; 752; 699; 677; 622; 607; 572

UV/Vis-Spektrum (Chloroform):

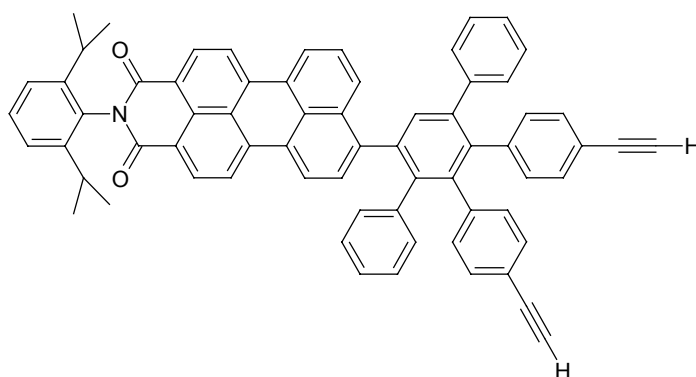
λ_{max} (ϵ) = 265 (91300); 500 (43400); 524 (42400) nm

FD-Massenspektrum (8 kV): m/z = 1222.9 (100 %) [M⁺] (ber. 1222.8)

Schmelzpunkt: 249 °C

$C_{86}H_{87}NO_2Si_2$	C	H	N
berechnet:	84.47 %	7.17 %	1.15 %
gefunden:	84.08 %	7.14 %	1.06 %

5.3.2.28 Diethinylsubstituiertes G1-Dendron **103**



1.3 g (1.06 mmol) TiPS-geschütztes G1-Dendron **102** werden in 150 ml THF gelöst und 1.34 g (4.25 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid hinzugefügt. Anschließend wird der Ansatz bei Raumtemperatur gerührt. Dabei verfolgt man die Reaktion dünnschichtchromatographisch und bricht nach fast vollständigem Umsatz ab, was nach ca. 25 Minuten der Fall ist. Anschließend verdünnt man die Reaktionslösung mit 250 ml CH_2Cl_2 und schüttelt diese dann mit destilliertem Wasser aus. Man trennt die organische Phase ab und wäscht diese einmal mit halbkonzentrierter HCl und nochmals mit destilliertem Wasser. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Produkt wird nach dem Verdampfen des Lösungsmittels an Kieselgel chromatographiert (Säule: 20 * 15 cm; Eluens: Dichlormethan/Petrolether = 2/1).

Ausbeute: 0.68 g (0.74 mmol) roter Feststoff 70 %

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 293 K):

δ [ppm]: 8.41 (d, $^3J = 8.02$ Hz, 1 H); 8.33 (d, $^3J = 8.01$ Hz, 1 H); 8.24 (d, $^3J = 7.63$ Hz, 1 H); 8.19 (d, $^3J = 8.39$ Hz, 1 H); 8.08 (d, $^3J = 7.63$ Hz, 2 H); 7.93 (d, $^3J = 8.39$ Hz, 1 H); 7.52 (s, 1 H); 7.47 (d, $^3J = 8.01$ Hz, 1 H); 7.40-7.35 (m, 2 H); 7.24 (d, $^3J = 8.01$ Hz, 2 H); 7.11-7.07 (m, 7 H); 7.00 (d, $^3J = 8.39$ Hz, 2 H); 6.89-6.66 (m, 9 H); 3.00 (s, 1 H, $C\equiv C-H$); 2.96 (s, 1 H, $C\equiv C-H$); 2.63 (m, 2 H, $CH(CH_3)_2$); 1.06 (m, 12 H, $CH(CH_3)_2$)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 293 K):

δ [ppm]: 164.04 (**C=O**); 145.92; 145.78; 143.00; 141.15; 141.11; 141.02; 140.84; 140.78; 139.38; 139.22; 139.03; 137.96; 137.80; 133.30; 132.35; 132.06; 131.77; 131.69; 131.63; 131.53; 131.37; 131.09; 130.58; 130.31; 130.23; 129.94; 129.86; 129.42; 129.11; 127.99; 127.31; 127.16; 126.96; 126.90; 126.35; 124.22; 123.47; 120.94; 120.82; 120.45; 120.33; 119.47; 119.16; 84.41 (**C \equiv C**); 77.79 (**C \equiv C**); 77.62 (**C \equiv C**); 29.38 (**CH(CH $_3$) $_2$**); 24.34 (**CH(CH $_3$) $_2$**)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 3290; 3027; 2960; 2866; 2360; 1701; 1661; 1591; 1572; 1505; 1407; 1356; 1291; 1244; 1196; 1177; 1154; 1139; 1103; 1056; 1033; 1022; 905; 843; 827; 812; 752; 700; 676; 649; 610

UV/Vis-Spektrum (Chloroform):

λ_{max} (ϵ) = 262 (77600); 499 (41300); 524 (40500) nm

FD-Massenspektrum (8 kV): $m/z = 910.1$ (100 %) [M^+] (ber. 910.1)

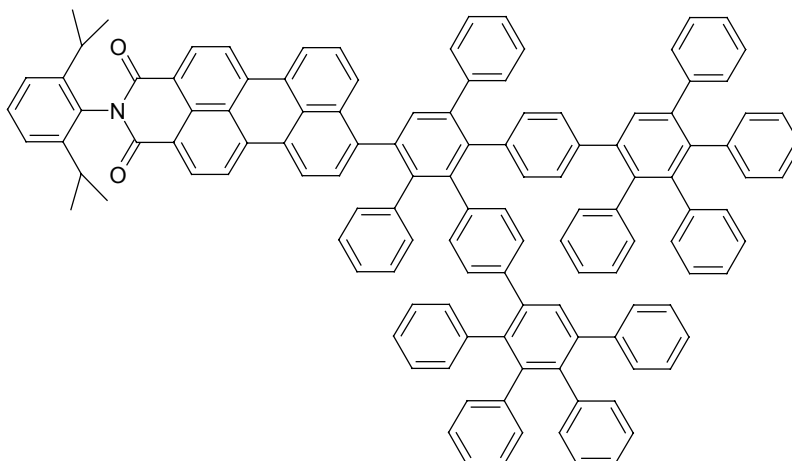
Schmelzpunkt: 250 °C

$\text{C}_{68}\text{H}_{47}\text{NO}_2$	C	H	N
berechnet:	89.74 %	5.21 %	1.54 %
gefunden:	89.56 %	5.00 %	1.40 %

5.3.2.29 G2-Dendron mit Perylenmonoimidkern **104**

In einem 250 ml Schlenkcolben mit Rückflußkühler werden 317 mg (0.824 mmol) des Cyclopentadienons **9** und 150 mg (0.165 mmol) diethinylsubstituiertes G1-Dendron **103** in 100 ml *o*-Xylol gelöst. Der Ansatz wird durch mehrmaliges Anlegen eines Vakuums entgast und die Apparatur anschließend mit Argon geflutet. Danach erhitzt man 36 Stunden unter Rückfluß auf 140 °C. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer auf 10 ml eingengt. Danach wird das Produkt in 800 ml MeOH ausgefällt, abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 254 mg (0.157 mmol) roter Feststoff 95 %



$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 293 K):

δ [ppm]: 8.47 (d, $^3J = 8.02$ Hz, 1 H); 8.42 (d, $^3J = 8.01$ Hz, 1 H); 8.30 (d, $^3J = 7.63$ Hz, 1 H); 8.19 (d, $^3J = 8.40$ Hz, 1 H); 8.20 (d, $^3J = 8.02$ Hz, 1 H); 8.15 (d, $^3J = 8.01$ Hz, 1 H); 7.93 (d, $^3J = 8.39$ Hz, 1 H); 7.51-6.46 (m, 66 H); 2.62 (sept, $^3J = 6.87$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.07 (d, $^3J = 6.87$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 293 K):

δ [ppm]: 164.04 ($\text{C}=\text{O}$); 146.16; 145.96; 145.77; 145.42; 143.64; 142.11; 141.96; 141.80; 140.78; 140.70; 140.63; 140.38; 140.24; 139.42; 139.24; 139.17; 139.03; 138.47; 138.14; 138.02; 137.78; 132.15; 132.02; 131.91; 131.79; 131.57; 131.38; 130.70; 130.40; 130.24; 130.09; 129.61; 129.06; 128.75; 128.38; 127.95; 127.82; 127.08; 126.79; 126.41; 125.78; 124.22; 123.60; 120.77; 119.19; 29.38 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 24.34 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 3022; 2961; 2867; 2359; 2341; 1701; 1662; 1591; 1577; 1486; 1441; 1357; 1291; 1235; 1197; 1177; 1155; 1071; 1024; 905; 865; 844; 812; 753; 699; 723; 554; 546

UV/Vis-Spektrum (Chloroform):

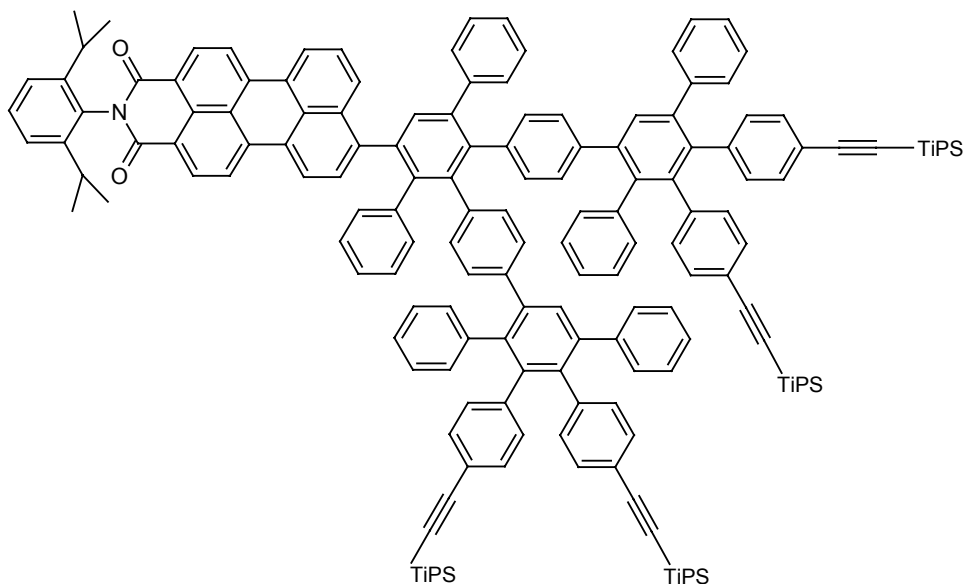
λ_{max} (ϵ) = 266 (106600); 502 (39100); 526 (38100) nm

FD-Massenspektrum (8 kV): $m/z = 1624.6$ (100 %) [M^+] (ber. 1623.1)

Schmelzpunkt: 274 °C

$C_{124}H_{87}NO_2$	C	H	N
berechnet:	91.76 %	5.40 %	0.86 %
gefunden:	91.46 %	5.47 %	0.83 %

5.3.2.30 *TiPS-geschütztes G2-Dendron 105*



In einem 250 ml Schlenkcolben mit Rückflußkühler werden 0.74 g (0.99 mmol) TiPS-acetylcyclopentadienon **6** und 0.3 g (0.33 mmol) diethinylsubstituiertes G1-Dendron **103** in 100 ml *o*-Xylol gelöst. Der Ansatz wird durch mehrmaliges Anlegen eines Vakuums entgast und die Apparatur anschließend mit Argon geflutet. Danach erhitzt man 16 Stunden unter Rückfluß auf 140 °C. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer auf 10 ml eingengt. Danach wird das Produkt in 800 ml MeOH ausgefällt, abgesaugt und getrocknet. Nach der Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Petrolether (2/1) als mobiler Phase (Säule: 20 * 15 cm) wird das Produkt erhalten.

Ausbeute: 603 mg (0.257 mmol) roter Feststoff 78 %

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 293 K):

δ [ppm]: 8.50 (d, $^3J = 8.01$ Hz, 1 H); 8.48 (d, $^3J = 8.39$ Hz, 1 H); 8.37-8.28 (m, 3 H); 8.21 (d, $^3J = 8.01$ Hz, 1 H); 7.92 (d, $^3J = 8.39$ Hz, 1 H); 7.51-6.44 (m, 62 H); 2.62 (m, 2 H, $CH(CH_3)_2$); 1.08-0.93 (m, 96 H, $CH(CH_3)_2$, $Si-CH(CH_3)_2$, $Si-CH(CH_3)_2$)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 293 K):

δ [ppm]: 164.10 (**C=O**); 147.36; 145.76; 143.61; 141.73; 141.00; 140.97; 140.91; 140.84; 140.70; 140.66; 140.43; 140.37; 139.84; 139.31; 139.22; 138.70; 138.53; 138.46; 138.20; 138.08; 136.01; 133.42; 132.25; 132.19; 132.15; 132.08; 131.83; 131.78; 131.65; 131.57; 131.44; 131.11; 131.07; 130.81; 130.76; 130.11; 129.96; 129.08; 129.02; 128.70; 128.05; 127.98; 127.28; 127.06; 127.01; 126.71; 126.68; 124.20; 124.18; 120.83; 120.42; 107.64 (**C \equiv C**); 90.51 (**C \equiv C**); 90.39 (**C \equiv C**); 30.01 (**CH(CH $_3$) $_2$**); 24.30 (**CH(CH $_3$) $_2$**); 18.99 (**Si-CH(CH $_3$) $_2$**); 11.63 (**Si-CH(CH $_3$) $_2$**)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 3027; 2941; 2863; 2358; 2342; 2152; 1704; 1666; 1592; 1575; 1505; 1462; 1382; 1354; 1259; 1242; 1178; 1102; 1072; 1019; 996; 882; 839; 812; 762; 756; 699; 677; 669; 619; 578

UV/Vis-Spektrum (Chloroform):

λ_{max} (ϵ) = 266 (158000); 501 (40700); 526 (39400) nm

FD-Massenspektrum (8 kV): m/z = 2344.0 (100 %) [M^+] (ber. 2344.5)

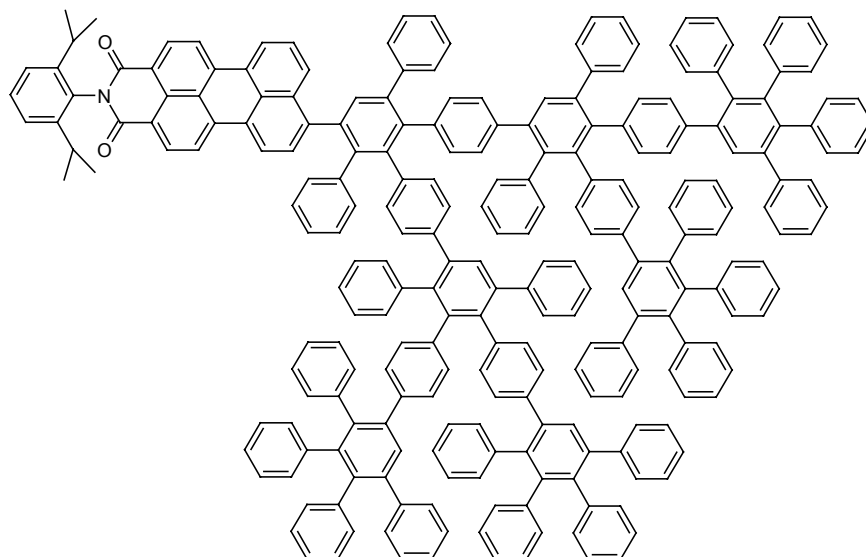
Schmelzpunkt: 251 °C

$\text{C}_{168}\text{H}_{167}\text{NO}_2\text{Si}_4$	C	H	N
berechnet:	86.07 %	7.18 %	0.60 %
gefunden:	85.72 %	7.38 %	0.57 %

5.3.2.31 G3-Dendron mit Perylenmonoimidkern **107**

In einem 50 ml Schlenkrohr werden 223 mg (0.582 mmol) Cyclopentadienon **9** und 100 mg (0.0582 mmol) tetraethinylsubstituiertes G2-Dendron **106** in 30 ml Diphenylether gelöst. Der Ansatz wird durch mehrmaliges Anlegen eines Vakuums entgast und die Apparatur anschließend mit Argon geflutet und verschlossen. Danach erhitzt man 12 Stunden auf 195 °C. Nach Beendigung der Reaktion wird das Rohprodukt in 1.5 l MeOH ausgefällt und filtriert. Durch zweimaliges Aufnehmen in Dichlormethan und Ausfällen in MeOH wird das Produkt erhalten.

Ausbeute: 161 mg (0.0512 mmol) roter Feststoff 88 %



$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 293 K):

δ [ppm]: 8.49 (d, $^3J = 8.01$ Hz, 1 H); 8.46 (d, $^3J = 8.39$ Hz, 1 H); 8.35-8.25 (m, 3 H); 8.19 (d, $^3J = 7.63$ Hz, 1 H); 7.92 (d, $^3J = 8.40$ Hz, 1 H); 7.51-6.35 (m, 146 H); 2.62 (m, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.08-1.04 (m, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 293 K):

δ [ppm]: 164.10 ($\text{C}=\text{O}$); 142.84; 142.10; 141.93; 141.86; 140.82; 140.71; 140.64; 140.57; 140.51; 140.46; 140.25; 140.18; 140.14; 140.09; 139.88; 139.38; 139.23; 139.15; 138.40; 138.36; 138.07; 132.22; 131.98; 131.79; 131.57; 131.36; 131.30; 130.21; 130.09; 128.92; 128.71; 128.65; 128.60; 127.98; 127.92; 127.80; 127.06; 126.78; 126.37; 125.72; 29.94 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 24.36 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 3055; 3023; 2868; 2360; 1703; 1665; 1597; 1575; 1495; 1440; 1428; 1357; 1290; 1242; 1177; 1072; 1023; 1008; 906; 843; 812; 798; 762; 722; 699; 669; 563; 547

UV/Vis-Spektrum (Chloroform):

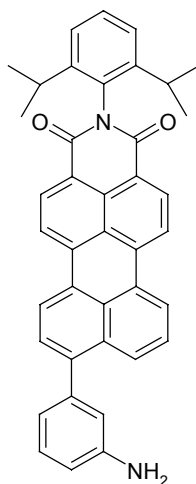
λ_{max} (ϵ) = 252 (234100); 501 (45000); 525 (43600) nm

FD-Massenspektrum (8 kV): $m/z = 3146.3$ (100 %) [M^+] (ber. 3145.0)

Schmelzpunkt: 293 °C

$C_{244}H_{167}NO_2$	C	H	N
berechnet:	93.19 %	5.35 %	0.45 %
gefunden:	92.69 %	5.36 %	0.38 %

5.3.2.32 *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(3-Aminophenyl)-perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**113**)

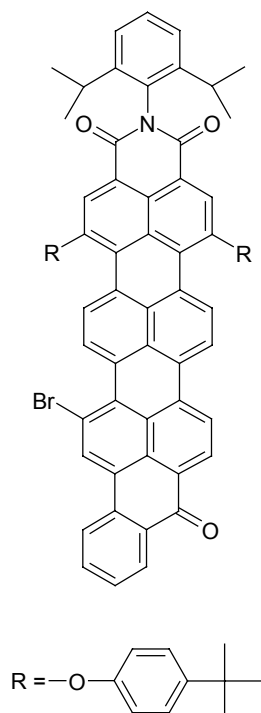


Aminophenylperylenemonoimid **113** wurde nach der Literaturvorschrift von *U. Rohr* hergestellt. [123]

5.3.2.33 *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-14-brom-1,6-di(4-*t*-butylphenoxy)-11(CO),12-benzoylterrylen-3,4-dicarboximid (**114**)

In einem 250 ml Kolben mit Magnetrührer werden 2 g (1.99 mmol) BTI **45** in 100 ml Chloroform gelöst. Danach gibt man 1.28 g (7.98 mmol) Brom zu, verschließt den Kolben und läßt 16 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Bei einer erkennbaren Zweifachbromierung (Kontrolle durch DC oder FD-Massenspektrum) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand der Säulenchromatographie (Säule: 18 * 10 cm) an Kieselgel mit Chloroform als mobiler Phase unterworfen.

Ausbeute: 1.71 g (1.58 mmol) blauer Feststoff 79 %



$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$, 353 K):

δ [ppm]: 9.28 (d, $^3J = 9.2$ Hz, 1 H); 9.21 (d, $^3J = 9.2$ Hz, 1 H); 9.08 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1 H); 8.38 (s, 1 H); 8.31 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1 H); 8.18 (s, 1 H); 8.08 (s, 1 H); 8.02 (m, 3 H); 7.87 (d, $^3J = 8$ Hz, 1 H); 7.53 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H); 7.47 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H); 7.38 (m, 2 H); 7.28 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H); 7.27 (d, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H); 7.23 (t, $^3J = 9.2$, 1 H); 7.14 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H); 2.77 (sept, $^3J = 6.8$ Hz, 2 H); 1.40 (s, 9 H), 1.37 (s, 9 H); 1.18 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 12 H)

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (125.5 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353K):

δ [ppm]: 186.32 (C=O); 166.88 (C=O); 156.23; 156.03; 154.21; 154.01; 150.91; 150.56; 148.06; 145.07; 141.33; 141.09; 139.79; 139.37; 137.91; 136.99; 134.48; 133.78; 133.51; 133.39; 133.20; 133.04; 132.88; 132.71; 132.44; 132.14; 132.00; 131.92; 131.67; 131.37; 131.23; 131.03; 130.90; 130.63; 130.44; 130.19; 130.05; 129.78; 129.09; 128.86; 128.33; 128.21; 128.03; 127.47; 127.13; 126.56; 125.39; 124.59; 124.73; 124.02; 121.41; 121.18; 120.39; 119.77; 35.98; 33.67; 31.57; 25.02

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 2961; 1704; 1668, 1643; 1580; 1562; 1501; 1433; 1269; 1239; 1190; 1020; 844; 810

UV/Vis-Spektrum (CHCl_3):

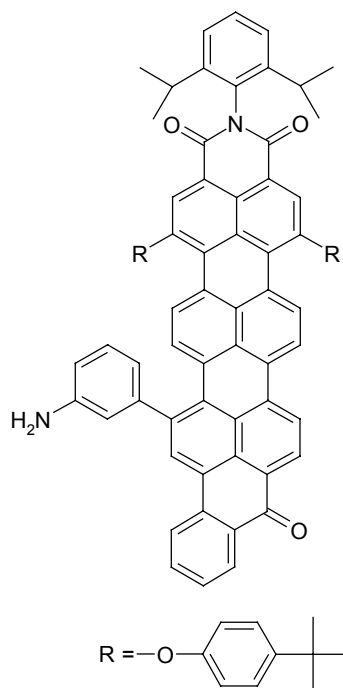
λ_{max} (ϵ) = 264 (74100), 283 (58500), 630 (54300), 684 (101800) nm

FD-MS-Spektrum (8 kV): $m/z = 1082.9$ (100 %) [M^+] (ber. 1083.3)

Schmelzpunkt: > 300 °C

$C_{71}H_{56}BrNO_5$	C	H	N
berechnet:	78.73 %	5.21 %	1.29 %
gefunden:	78.46 %	5.21 %	1.26 %

5.3.2.34 *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-14-(3-aminophenyl)-1,6-di(4-*t*-butylphenoxy)-11(CO),12-benzoylterrylen-3,4-dicarboximid (**115**)



Man vereinigt eine Lösung aus 300 mg (0.277 mmol) Brombenzoylterrylenimid **114** in 150 ml Toluol mit einer Lösung aus 87 mg (0.554 mmol) 3-Aminophenylboronsäure in 20 ml Wasser in einem 500 ml Kolben mit Rückflußkühler und Magnetrührer. Anschließend gibt man zu dem Zweiphasensystem 20 ml 2 M Kaliumcarbonatlösung und 50 mg $Pd(PPh_3)_4$. Es wird 2 Tage unter Argon als Inertgasatmosphäre und unter Lichtausschluß zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird die organische Phase von der wäßrigen Phase in einem Scheidetrichter abgetrennt und das Toluol im Vakuum abgezogen. Aus dem Rückstand wird das Produkt durch Säulenchromatographie (Säule: 14 * 10 cm, Eluent: $CHCl_3$) an Kieselgel erhalten.

Ausbeute: 218 mg (0.199 mmol) blauer Feststoff 72 %

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, C₂Cl₄D₂, 353 K):

δ [ppm]: 9.41 (d, ³J = 7.9 Hz, 1 H); 9.01 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H); 8.71 (d, ³J = 7.9 Hz, 1 H); 8.45 (m, 3 H); 8.35 (s, 1 H); 8.26 (d, ³J = 8.0 Hz, 1 H); 8.22 (s, 1 H); 8.20 (s, 1 H); 7.89 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H); 7.64 (tr, ³J = 7.3 Hz, 1 H); 7.49 (tr, ³J = 7.3 Hz, 1 H); 7.41 (d, ³J = 9.2 Hz, 2 H); 7.36 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H); 7.34 (tr, ³J = 8.0 Hz, 3 H); 7.20 (d, ³J = 8.0, 2 H); 7.14 (tr, ³J = 7.4 Hz, 2 H); 7.11 (d, ³J = 9.2, 2H); 7.01 (d, ³J = 9.2 Hz, 2 H); 6.82 (d, ³J = 11 Hz, 2 H); 6.67 (d, ³J = 7.4 Hz, 1 H); 2.64 (sept, ³J = 8.6 Hz, 2 H); 1.32 (s, 9 H); 1.29 (s, 9 H); 1.08 (d, ³J = 8.6 Hz, 12 H)

¹³C-NMR-Spektrum (125.5 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K):

δ [ppm]: 185.41 (C=O); 165.86 (C=O); 165.78 (C=O); 157.28; 155.35; 155.26; 150.55; 150.48; 148.06; 147.72; 142.29; 139.03; 137.79; 135.65; 134.77; 134.23; 133.58; 133.49; 133.44; 133.37; 133.21; 132.86; 132.71; 132.41; 132.22; 132.12; 131.97; 131.53; 131.24; 131.15; 131.01; 130.59; 130.46; 130.33; 130.12; 130.04; 129.95; 129.74; 129.08; 128.29; 128.09; 126.69; 126.51; 125.90; 125.27; 125.17; 125.12; 124.87; 124.26; 124.06; 121.85; 121.70; 117.78; 117.34; 34.21; 32.08; 31.79; 26.79

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm⁻¹]: 3461; 2960; 1704; 1671; 1653; 1610; 1592; 1513; 1481; 1433; 1266; 1199; 1121; 1013; 788

UV/Vis-Spektrum (CHCl₃):

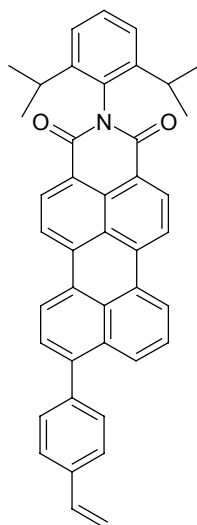
λ_{max} (ε) = 261 (60100), 445 (4500), 650 (47900), 270 (61700), 702 (89900)

FD-MS-Spektrum (8 kV): m/z = 1093.8 (100 %) [M⁺] (ber. 1094.5).

Schmelzpunkt: > 300 °C

C ₇₇ H ₆₂ N ₂ O ₅	C	H	N
berechnet:	84.43 %	5.71 %	2.56 %
gefunden:	84.22 %	6.01 %	2.46 %

5.3.2.35 *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(4-vinylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**119**)

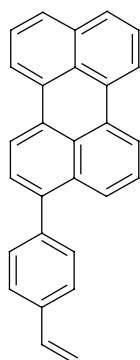


Styrylperylenemonoimid **119** wurde nach der Literaturvorschrift von *U. Rohr* hergestellt. [123]

5.3.2.36 *4*-Vinylphenyl-3-perylene (**121**)

Man vereinigt eine Lösung aus 1 g (3.02 mmol) 3-Bromperylene **120** in 300 ml Toluol mit einer Lösung aus 0.67 g (4.53 mmol) 4-Vinylphenylboronsäure in 30 ml Ethanol in einem 500 ml Kolben mit Rückflußkühler und Magnetrührer. Anschließend gibt man zu dem Zweiphasensystem 60 ml 2 M Kaliumcarbonatlösung und 174 mg (0.151 mmol) Pd(PPh₃)₄. Es wird 1 Tag unter Argon als Inertgasatmosphäre und unter Lichtausschluß zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird die organische Phase von der wässrigen Phase in einem Scheidetrichter abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Toluol im Vakuum abgezogen. Aus dem Rückstand wird das Produkt durch Säulenchromatographie (Säule: 25 * 10 cm, Eluent: Petrolether/Dichlormethan = 5/1) an Kieselgel erhalten.

Ausbeute: 791 mg (2.24 mmol) gelber Feststoff 74 %



$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 293 K):

δ [ppm]: 8.17-8.13 (m, 4H); 7.74 (d, $^3\text{J} = 8.55$ Hz, 1 H); 7.65 (d, $^3\text{J} = 8.55$ Hz, 2 H); 7.50 (d, $^3\text{J} = 7.95$ Hz, 2 H); 7.46-7.37 (m, 6 H); 6.77 (dd, $^3\text{J} = 11.00$ Hz, $^3\text{J} = 17.70$ Hz, 1 H); 5.82 (d, $^3\text{J} = 17.70$ Hz, 1 H); 5.29 (d, $^3\text{J} = 11.00$ Hz, 1 H)

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 293 K, Spinechoexperiment):

δ [ppm]: 140.39 (q); 139.85 (q); 139.74 (t); 136.87 (q); 136.71 (t); 134.87 (q); 133.07 (q); 131.55 (q); 131.36 (q); 130.82 (q); 130.47 (t); 129.25 (q); 128.80 (q); 128.20 (t); 128.18 (t); 128.06 (t); 127.05 (t); 126.97 (t); 126.63 (t); 126.37 (t); 120.81 (t); 120.78 (t); 120.57 (t); 120.38 (t); 114.67 (q); 103.09 (q)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 3050; 2922; 1388; 1261; 1163; 1034; 991; 904; 853; 844; 824; 811; 767

UV/Vis-Spektrum (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ) = 250 (44100); 423 (26800); 448 (32400) nm

FD-Massenspektrum (8 kV): $m/z = 354.2$ (100 %) [M^+] (ber. 354.5)

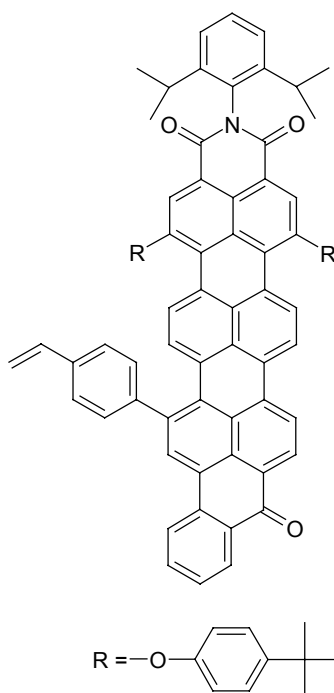
Schmelzpunkt: 224 °C

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}$	C	H
berechnet:	94.88 %	5.12 %
gefunden:	94.67 %	5.03 %

5.3.2.37 *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-14-(4-vinylphenyl)-1,6-di(4-*t*-butylphenoxy)-11(CO),12-benzoylterrylen-3,4-dicarboximid (**122**)

Man vereinigt eine Lösung aus 300 mg (0.277 mmol) Brombenzoylterrylenimid **114** in 150 ml Toluol mit einer Lösung aus 82 mg (0.554 mmol) 4-Vinylphenylboronsäure in 20 ml Wasser in einem 500 ml Kolben mit Rückflußkühler und Magnetrührer. Anschließend gibt man zu dem Zweiphasensystem 20 ml 2 M Kaliumcarbonatlösung und 50 mg Pd(PPh₃)₄. Es wird 2 Tage unter Argon als Inertgasatmosphäre und unter Lichtausschluß zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird die organische Phase von der wäßrigen Phase in einem Scheidetrichter abgetrennt und das Toluol im Vakuum abgezogen. Aus dem Rückstand wird das Produkt durch Säulenchromatographie (Säule: 20 * 10 cm, Eluent: CHCl₃) an Kieselgel erhalten.

Ausbeute: 260 mg (0.235 mmol) blauer Feststoff 85 %



¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, C₂Cl₄D₂, 353 K):

δ [ppm]: 9.27 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H); 8.89 (d, ³J = 9.2 Hz, 1 H); 8.65 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H); 8.40 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H); 8.37 (d, ³J = 9.2 Hz, 1 H); 8.32 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H); 8.20 (s, 1 H); 8.14 (s, 1 H); 8.12 (s, 1 H); 8.11 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H); 7.71 (d, ³J = 9.2 Hz, 1 H); 7.53 (tr, ³J = 7.3 Hz, 1 H); 7.45-7.38 (m, 3 H); 7.38-7.31 (m, 6 H); 7.22-7.15 (m, 3 H); 7.11-7.05 (m, 2 H); 6.96 (d, ³J = 6.8 Hz, 2 H); 6.70 (dd, ³J = 17.7 Hz, ³J = 11 Hz, 1H); 5.72 (d, ³J =

17.7 Hz, 1H); 5.27 (d, $^3J = 11$ Hz, 1 H); 2.61 (sept, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H); 1.28 (s, 9 H); 1.26 (s, 9 H); 1.08 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 12 H)

^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K):

δ [ppm]: 185.37 (C=O); 165.78 (C=O); 157.41; 157.24; 155.31; 155.17; 150.61; 150.41; 148.06; 146.11; 141.57; 141.03; 139.69; 139.05; 138.97; 137.73; 135.65; 133.49; 133.38; 133.36; 133.28; 133.15; 132.79; 132.69; 132.21; 132.06; 132.02; 131.88; 131.84; 131.34; 131.26; 131.08; 131.01; 130.52; 130.41; 130.21; 130.03; 129.92; 129.80; 128.87; 128.29; 128.25; 128.14; 126.68; 126.58; 125.87; 125.20; 124.89; 124.31; 124.12; 121.78; 121.69; 117.39; 108.39; 37.15; 34.34; 31.81; 27.87

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 3090; 2960; 1705; 1670; 1653; 1605; 1590; 1515; 1453; 1289; 1234; 1194; 1168; 1015; 841; 702

UV/Vis-Spektrum (CHCl_3):

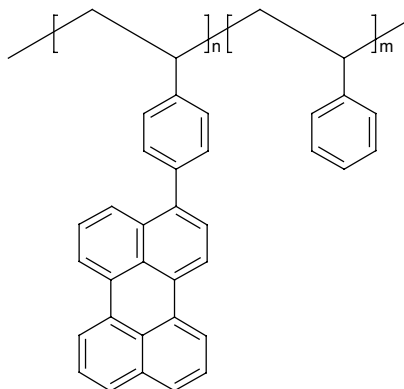
λ_{max} (ϵ) = 263 (60100), 272 (61300), 445 (4500), 651 (47300), 706 (87400) nm

FD-MS-Spektrum (8 kV): $m/z = 1104.8$ (100 %) [M^+] (ber. 1105.5).

Schmelzpunkt: > 300 °C

$\text{C}_{79}\text{H}_{63}\text{NO}_5$	C	H	N
berechnet:	85.76 %	5.74 %	1.27 %
gefunden:	83.87 %	5.84 %	1.08 %

5.3.2.38 Copolymerisation von Styrol mit Styrylperylen 121 zum Farbstoffpolymer PS-SPER 123



In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten Schlenkrohr werden 10 g (96 mmol) Styrol, 472 mg (2.88 mmol) Azobisisobutyronitril (AIBN) und 100 mg (0.28 mmol) Styrylperylen **121** in 80 ml absolutiertem Toluol gelöst. Danach wird die Reaktionslösung durch mehrmaliges Einfrieren und Evakuieren entgast. Nach einer Reaktionsdauer von 3 Tagen bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C wird das Produkt in Ethanol ausgefällt und abgesaugt. Das erhaltene Polymer wird noch viermal in Dichlormethan aufgenommen und aus Ethanol gefällt.

Ausbeute: 6.84 g hell gelber Feststoff 68 %

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 293 K):

δ [ppm]: 7.25-6.79 (br, H_{arom.}); 6.77-6.18 (br, H_{arom.}); 2.02-1.57 (br, Phenyl-CH-CH₂); 1.56-1.15 (br, Phenyl-CH-CH₂)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm⁻¹]: 3082; 3059; 3025; 2923; 2849; 1601; 1493; 1452; 1261, 1087; 1027; 805; 756; 697

UV/Vis-Spektrum (CHCl₃):

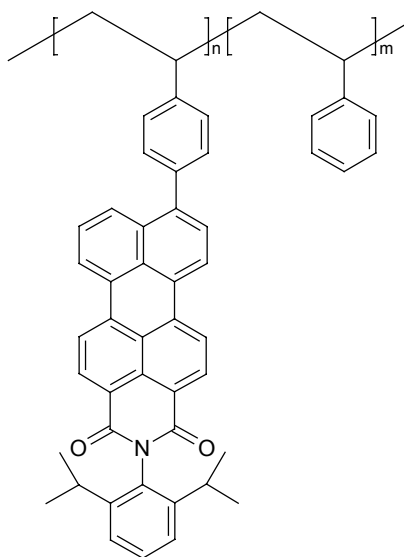
λ_{max} = 259; 423; 448 nm

DSC: T_g = 99 °C

GPC (THF, Polystyrolstandard):

M_w: 33700; M_n: 19500; D: 1.73

5.3.2.39 Copolymerisation von Styrol mit Styrylperylenmonoimid **119** zum Farbstoffpolymer PS-SPMI **124**



In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten Schlenkrohr werden 10 g (96 mmol) Styrol, 472 mg (2.88 mmol) AIBN und 100 mg (0.17 mmol) Styrylperylenmonoimid **119** in 80 ml absolutiertem Toluol gelöst. Danach wird die Reaktionslösung durch mehrmaliges Einfrieren und Evakuieren entgast. Nach einer Reaktionsdauer von 3 Tagen bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C wird das Produkt in Ethanol ausgefällt und abgesaugt. Das erhaltene Polymer wird noch sechsmal in Dichlormethan aufgenommen und aus Ethanol gefällt.

Ausbeute: 6.57 g hell roter Feststoff 65 %

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 293 K):

δ [ppm]: 7.25-6.79 (br, H_{arom.}); 6.77-6.18 (br, H_{arom.}); 2.02-1.57 (br, Phenyl-CH-CH₂); 1.56-1.15 (br, Phenyl-CH-CH₂)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm⁻¹]: 3081; 3059; 3025; 2922; 2849; 1601; 1489; 1452; 1261, 1087; 805; 756; 699

UV/Vis-Spektrum (CHCl₃):

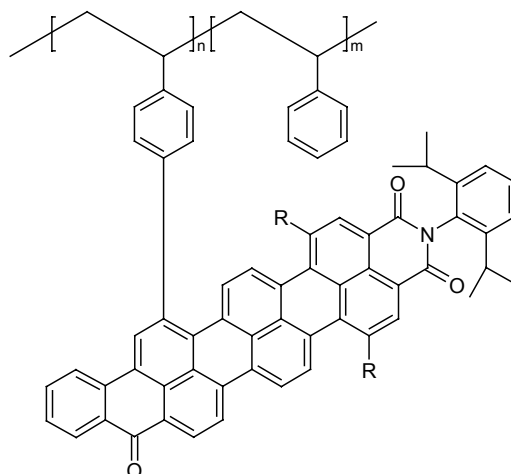
λ_{max} = 259; 503; 521 nm

DSC: T_g = 99 °C

GPC (THF, Polystyrolstandard):

M_w : 37000; M_n : 20300; D: 1.82

5.3.2.40 Copolymerisation von Styrol mit Styryl-BTI **122** zum Farbstoffpolymer PS-SBTI **125**



In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten Schlenkrohr werden 10 g (96 mmol) Styrol, 472 mg (2.88 mmol) AIBN und 100 mg (0.09 mmol) Styryl-BTI **122** in 80 ml absolutiertem Toluol gelöst. Danach wird die Reaktionslösung durch mehrmaliges Einfrieren und Evakuieren entgast. Nach einer Reaktionsdauer von 3 Tagen bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C wird das Produkt in Ethanol ausgefällt und abgesaugt. Das erhaltene Polymer wird noch viermal in Dichlormethan aufgenommen und aus Aceton gefällt.

Ausbeute: 3.46 g hell blauer Feststoff 34 %

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 293 K):

δ [ppm]: 7.25-6.79 (br, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.77-6.18 (br, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 2.02-1.57 (br, Phenyl-CH-CH₂); 1.56-1.15 (br, Phenyl-CH-CH₂)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν [cm^{-1}]: 3082; 3058; 3025; 2923; 2849; 1599; 1492; 1451; 1263; 804; 755; 699

UV/Vis-Spektrum (CHCl_3):

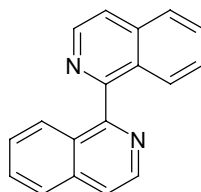
λ_{max} = 249; 649; 703 nm

DSC: $T_g = 99\text{ °C}$

GPC (THF, Polystyrolstandard):

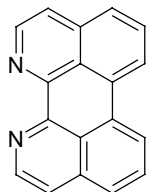
M_w : 33400; M_n : 18600; D: 1.80

5.3.2.41 1,1'-Diisochinolin (**128**)



1,1'-Diisochinolin (**2**) wurde nach der Literaturvorschrift von Grafton et al. hergestellt. [343]

5.3.2.42 1,12-Diazaperylen (**129**)



In einem 50 ml Schlenkcolben mit einem Schliff NS29 werden 0.5 g (1.95 mmol) 1,1'-Diisochinolin (**128**) in 8 ml trockenem 1,2-Dimethoxyethan unter trockenem Argon als Schutzgas gelöst. Danach wird 1.29 g (33,1 mmol) Kalium, welches von seiner Oxidschicht befreit und in kleine Stücke zerteilt wurde, zur Reaktionslösung hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird zwölf Stunden unter Argon bei Raumtemperatur gerührt, wobei diese am Ende der Reaktion eine tief blaue Farbe aufgrund der Bildung des Dianions annimmt. Das verbleibende, zu einem Stück zusammengebackene Kalium wird im Argonstrom entfernt und die Reaktionsmischung vier Stunden der Luft ausgesetzt. Nach dem Verschwinden der blauen Farbe wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand an Aluminiumoxid mit THF chromatographiert. Nach Umkristallisation in Dichlormethan wird das Produkt erhalten.

Ausbeute: 0,37 g (1.46 mmol) gelbe Nadeln 74 %

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 293 K):

δ [ppm]: 8.72 (d, $^3\text{J} = 5.5$ Hz, 2 H), 8.28 (d, $^3\text{J} = 7.3$ Hz, 2 H), 7.74 (d, $^3\text{J} = 7.9$ Hz, 2 H), 7.69 (dd, $^3\text{J} = 7.9$ Hz, $^3\text{J} = 7.3$ Hz, 2 H), 7.61 (d, $^3\text{J} = 5.5$ Hz, 2 H)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 293 K):

δ [ppm]: 150.99; 145.11; 137.30; 130.92; 127.71; 125.18; 122.52; 121.99

IR-Spektrum (KBr-Preßling)

ν [cm^{-1}]: 3035; 1604; 1572; 1554; 1375; 1346; 1288; 1213; 1139; 833; 812; 795; 779; 757; 645; 546; 529; 465

UV/Vis-Spektrum (Methanol):

λ_{max} (ϵ) = 393 (8000); 415 (18100); 440 (21900) nm

FD-Massenspektrum (8 kV): $m/z = 254.3$ (100 %) [M^+] (ber. 254.3)

Schmelzpunkt: 258 °C unter Zersetzung

CV-Messungen in Tetra-n-butylammoniumfluorophosphat (TBAHFP)/ CH_2Cl_2 vs. Fc/Fc^+ :

$E_{1/2}^{\text{red.}}$: -1.76 eV, $E_{1/2}^{\text{ox.}}$: 0.95 eV (irreversibel).

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2$	C	H	N
berechnet:	85.02 %	3.96 %	11.02 %
gefunden:	84.91 %	3.98 %	10.92 %

6 Literaturverzeichnis

- [1] W. Ostwald, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*, Dresden 1915.
- [2] H. Weller, *Angew. Chem.* 105 (1993) 43.
- [3] R. P. Feynman, *Eng. Sci.* 23 (1960) 22.
- [4] M. A. Kastner, *Phys. Today* 46 (1993) 24.
- [5] L. Brus, *Appl. Phys. A* 53 (1991) 465.
- [6] A. P. Alivisatos, *Science* 271 (1996) 933.
- [7] L. N. Lewis, *Chem. Rev.* 93 (1993) 2693.
- [8] R. Freer, *Nanoceramics*, London 1993.
- [9] D. D. Awschalom, D. P. DiVincenzo, *Phys. Today* 48 (1995) 43.
- [10] J. Shi, S. Gider, K. Babcock, D. D. Awschalom, *Science* 271 (1996) 937.
- [11] J. Z. Zhang, R. H. O'Neil, T. W. Roberti, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 3859.
- [12] D. Duonghong, J. J. Ramsden, M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2977.
- [13] L. Spanhel, M. Haase, H. Weller, A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5649.
- [14] S. Gallardo, M. Gutierrez, A. Henglein, E. Janata, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 93 (1989) 1080.
- [15] V. L. Colvin, A. N. Goldstein, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 5221.
- [16] M. O'Neil, J. Marohn, G. McLendon, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 4356.
- [17] T. Vossmeier, G. Reck, L. Katsikas, E. T. K. Haupt, B. Schulz, H. Weller, *Science* 267 (1995) 1476.
- [18] N. Herron, J. C. Calabrese, W. E. Farneth, Y. Wang, *Science* 259 (1993) 1426.
- [19] G. S. H. Lee, D. C. Craig, I. Ma, M. L. Scudder, T. D. Bailey, I. G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4863.
- [20] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 8706.
- [21] J. E. B. Katari, V. L. Colvin, A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 4109.
- [22] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, I. G. Popovic, H. Weller, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 7665.
- [23] D. L. Klein, R. Roth, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos, P. L. McEuen, *Nature* 389 (1997) 699.
- [24] U. Banin, Y. W. Cao, D. Katz, O. Millo, *Nature* 400 (1999) 542.
- [25] M. Bruchez, M. Maronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science* 281 (1998) 2013.
- [26] D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard, *Angew. Chem.* 102 (1990) 119.
- [27] M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 884.

- [28] E. W. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* (1978) 155.
- [29] C. Wörner, R. Mülhaupt, *Angew. Chem Int. Ed.* 32 (1993) 1306.
- [30] E. M. M. d. B.-v. d. Berg, E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.* 32 (1993) 1308.
- [31] D. A. Tomalia, H. Baker, J. R. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J. (Tokyo)* 17 (1985) 117.
- [32] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7638.
- [33] T. M. Miller, T. X. Neenan, *Chem Mater.* 2 (1990) 346.
- [34] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* 23 (1990) 4726.
- [35] K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 11496.
- [36] T. H. Moorey, S. R. Turner, M. Rubinstein M, J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, K. L. W. M. 2401, *Macromolecules* 25 (1992) 2401.
- [37] K. L. Wooley, C. A. Klug, K. Tasaki, J. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 53.
- [38] S. d. Baecker, Y. Prinzie, W. Verheijen, M. Smet, K. Desmedt, W. Dehaen, F. C. D. Schryver, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 5451.
- [39] R. Scherrenberg, B. Coussens, P. v. Vliet, G. Edouard, J. Brackman, E. d. Brabander, K. Mortensen, *Macromolecules* 31 (1998) 456.
- [40] P. G. d. Gennes, H. Hervet, *J. Phys. Lett.* 44 (1983) L.
- [41] V. Percec, G. Johansson, G. Ungar, J. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 9855.
- [42] V. S. K. Balagurusamy, G. Ungar, V. Percec, G. Johansson, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 1539.
- [43] S. D. Hudson, H.-T. Jung, V. Percec, W.-D. Cho, G. Johansson, G. Ungar, V. S. K. Balagurusamy, *Science* 278 (1997) 449.
- [44] H. Hart, *Pure Appl. Chem.* 65 (1993) 27.
- [45] J. K. Young, J. S. Moore, *Modern Acetylene Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York 1995.
- [46] Z. Xu, J. S. Moore 1993) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32: 1354; *Angew. Chem.*, 105(9),1394, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 1354.
- [47] Z. Xu, J. S. Moore, *Acta Polymer.* 45 (1994) 83.
- [48] T. M. Miller, T. X. Neenan, R. Zayas, H. E. Bair, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 1018.
- [49] T. M. Miller, T. X. Neenan, H. E. Bair, *Polym. Preprints* 32 (1991) 627.
- [50] F. Morgenroth, E. Reuter, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 631.
- [51] F. Morgenroth, C. Kübel, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1207.
- [52] F. Morgenroth, A. J. Berresheim, M. Wagner, K. Müllen, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 10 (1998) 1139.

- [53] U.-M. Wiesler, K. Müllen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 22 (1999) 2293.
- [54] U.-M. Wiesler, *Persönliche Mitteilung* (2000) .
- [55] P. Brocorens, E. Zojer, J. Cornil, Z. Shuai, G. Leising, K. Müllen, J. L. Brédas, *Synth. Met.* 100 (1999) 141.
- [56] U.-M. Wiesler, A. J. Berresheim, F. Morgenroth, G. Lieser, K. Müllen, *Macromoleculen eingereicht* (2000) .
- [57] A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* 99 (1999) 1665.
- [58] U.-M. Wiesler, T. Weil, K. Müllen, *Dendrimers III*, Springer Verlag, Weinheim 2000.
- [59] U.-M. Wiesler, T. Weil, F. Dötz, K. Müllen, *unpublizierte Resultate* (1999) .
- [60] M. Stork, *Dissertation Mainz* (2000) .
- [61] H.-G. Elias, *Makromoleküle, Vol. 5. Auflage*, Heidelberg, New York 1994.
- [62] D. C. Sherrington, P. Hodge, *Polymer-supported Reactions in Organic Synthesis*, Wiley, Chichester 1980.
- [63] R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2149.
- [64] F. Balkenhopl, C. v. d. Bussche-Hünnefeld, A. Lansky, C. Zechel, *Angew. Chem. Int. Ed.* 35 (1996) 2288.
- [65] G. Jung, *Combinatorial Peptide and Nonpeptide Libraries*, VCH, Weinheim 1996.
- [66] P. A. Lovell, M. S. El-Aasser, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley & Sons, West Sussex 1997.
- [67] J. P. Lorimer, T. J. Mason, D. Kershaw, I. Livsey, R. Templetonknight, *Colloid and Polymer Science* 269 (1991) 392.
- [68] T. Batzilla, A. Tulke, *Journal of Coatings Technology* 70 (1998) 77.
- [69] F. Graser, E. Hädicke, *Liebigs Ann. Chem.* (1980) 1994.
- [70] F. Graser, E. Hädicke, *Liebigs Ann. Chem.* (1984) 483.
- [71] M. Kardos, 276375, 276956, German Patents 1913.
- [72] Kalle, Friedländer, 14 485.
- [73] Kalle, Friedländer, *BIOS* 1493 3.
- [74] A. P. Hopmeier, *Pigments, Survey, Vol. 10*, Wiley-Interscience, New York 1969.
- [75] O. I. Schulepova, E. N. Shelyapine, N. P. Shtanov, I. M. Mosvshovich, G. N. Vorozhtsov, 4336383, USA 1982.
- [76] F. Graser, *D. O. S.* 2139688, Deutschland 1973.
- [77] H. Langhals, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4641.
- [78] S. Demig, H. Langhals, *Chem. Ber.* 121 (1988) 225.
- [79] BASF, *D. O. S.* 3545004 1987.
- [80] H. Quante, Y. Geerts, K. Müllen, *Chem. Mater.* 9 (1997) 495.
- [81] BASF, *D. O. S.* 3434059 1985.
- [82] Y. Nagao, T. Misono, *Dyes Pigm.* 5 (1984) 171.

- [83] A. Rademacher, S. Merkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2927.
- [84] H. Zollinger, *Color Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987.
- [85] H. Langhals, *Z. Anal. Chem.* 320 (1985) 361.
- [86] H. Langhals, *Chem. Ind.* 37 (1985) 470.
- [87] H. Langhals, H. Schott, R. A. Schwendener, *D. O. S.* 39352579 1989.
- [88] R. Reisfeld, G. Seybold, *Chimia* 44 (1990) 295.
- [89] H. G. Löhmannsröben, H. Langhals, *Appl. Phys., [B]* 48 (1989) 449.
- [90] R. O. Loufty, A. M. Hor, P. Katzmeier, M. Tam, *J. Imag. Sci.* 33 (1989) 151.
- [91] R. O. Loufty, A. M. Hor, *Can. J. Chem.* 61 (1983) 901.
- [92] K.-Y. Law, *Chem. Rev.* 93 (1993) 449.
- [93] H. Murata, C. D. Merritt, H. Mattouossi, Z. H. Kafafi, *SPIE Conference on Organic Light-Emitting Materials and Devices II* 3476 (1998) 88.
- [94] J. Kalinowski, P. D. Marco, V. Fattori, L. Giuletti, M. Cocchi, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 4242.
- [95] X. Z. Jiang, Y. Q. Liu, S. G. Liu, W. F. Qiu, X. Q. Song, D. B. Zhu, *Synthetic Metals* 91 (1997) 253.
- [96] N. Ito, H. Aiga, , *Vol. Jpn. Kokai Tokkyo Koko.*
- [97] R. L. Garwin, *Rev. Sci. Instr.* 31 (1960) 1010.
- [98] A. Goetzberger, W. Greubel, *Appl. Phys.* 14 (1972) 123.
- [99] S. Becker, *Dissertation Mainz* (2000) .
- [100] E. Clar, W. Kelly, R. M. Laird, *Monatsh. Chem.* 87 (1956) 391.
- [101] K. H. Koch, *Dissertation Mainz* (1991) .
- [102] K. H. Koch, K. Müllen, *Chem. Ber.* 124 (1991) 2091.
- [103] H. Quante, K. Müllen, *Angew. Chem.* 107 (1995) 1487.
- [104] H. Quante, *Dissertation Mainz* (1995) .
- [105] F. O. Holtrup, *Dissertation Mainz* (1997) .
- [106] G. Müller, *Dissertation Mainz* (1996) .
- [107] F. O. Holtrup, G. R. J. Müller, H. Quante, S. D. Feyter, F. C. D. Schryver, K. Müllen, *Chem Eur. J.* 3 (1997) 219.
- [108] A. Böhm, B. AG, *persönliche Mitteilung* (2000) .
- [109] J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer Verlag, Berlin 1980.
- [110] J. Fabian, H. Nakazumi, M. Matsuoka, *Chem. Rev.* 92 (1992) 1197.
- [111] F. Jones, *Rev. Prog. Color. Rel. Top.* 19 (1989) 20.
- [112] A. Sasaki, K. Kurahashi, T. Takagi, *Conf. Rec. IEEE Conf. Display Devices* (1972) 161.
- [113] Y. Nagae, E. Kaneko, Y. Mori, M. Kawakama, *SIF* 28 (1987) 55.

- [114] A. Kakuta, Y. Mori, H. Morishita, *IEEE Trans. Ind. Appl. IA-17* (1981) 382.
- [115] M. Matsuoka, *Infrared Absorbin Dyes*, Plenum, New York 1990.
- [116] T. Tani, S. Kikuchi, *Photogr. Sci. Eng.* 11 (1967) 129.
- [117] W. E. Moerner, M. Orrit, *Science* 283 (1999) 1670.
- [118] T. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit, U. P. Wild, *Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy*, VCH, Weinheim 1997.
- [119] T. Basché, W. E. Moerner, *Nature* 355 (1992) 335.
- [120] A. B. Myers, P. Tchenio, M. Z. Zgierski, W. E. Moerner, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 10337.
- [121] P. Tamarat, B. Lounis, J. Bernard, M. Orrit, S. Kummer, R. Kettner, S. Mais, T. Basché, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 1514.
- [122] W. Göhde, U. C. Fischer, H. Fuchs, J. Tittel, T. Basché, C. Bräuchle, A. Herrmann, K. Müllen, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 9109.
- [123] U. Rohr, *Dissertation Mainz* (1999) .
- [124] P. Schlichting, B. Duchscherer, G. Seisenberger, T. Basché, C. Bräuchle, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* 5 (1999) 2388.
- [125] J. Issberner, F. Vögtle, L. D. Cola, V. Balzani, *Chem. Eur. J.* 3 (1997) 706.
- [126] R. H. Jin, T. Aida, S. Inoue, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 1260.
- [127] P. J. Dandliker, F. Diedrich, M. Gross, C. B. Knobler, A. Louati, E. M. Sanford, *Angew. Chem.* 106 (1994) 1821.
- [128] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Chichester 1991.
- [129] H. Rau, *Photochromism, Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam 1990.
- [130] G. S. Kumar, D. C. Neckers, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1915.
- [131] D. M. Junge, D. V. McGrath, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1997) 857.
- [132] D.-L. Jiang, T. Aida, *Nature* 388 (1997) 454.
- [133] C. Devadoss, P. Bharathi, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 9635.
- [134] R. M. Christie, *Polym. Int.* 34 (1994) 351.
- [135] F. Graser, E. Hädeicke, *Libigs. Ann. Chem.* 1994 (1980) 483.
- [136] W. E. Moerner, T. Basché, *Angew. Chem.* 105 (1993) 537.
- [137] D. Haarer, L. Kador, *Phys. Bl.* 49 (1993) 291.
- [138] J. Hofkens, W. Verheijen, R. Shukla, W. Dehaen, F. C. D. Schryver, *Macromolecules* 31 (1998) 4493.
- [139] M. Schneider, *Dissertation Mainz* (1998) .
- [140] H. Quante, *Dissertation Mainz Mainz* (1995) .
- [141] H. Langhals, *Heterocycles* 40 (1995) 477.
- [142] A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2927.
- [143] R. A. Cormier, B. A. Gregg, *Chem. Mater.* 10 (1998) 1309.

- [144] K. Sonogashira, Y. Thoda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* 50 (1975) 4467.
- [145] Christen, Vögtle, *Organische Chemie: Von den Grundlagen zur Forschung*, Salle & Sauerländer 1994.
- [146] M. Alami, F. Ferri, G. Linstumelle, *Tetrahedron Lett.* 34 (1993) 6403.
- [147] K. L. Walker, M. S. Kahr, C. L. Wilkins, Z. Xu, J. S. Moore, *Am. Soc. Mass Spectrom.* 5 (1994) 1018.
- [148] M. Klessinger, J. Michl, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, New York 1989.
- [149] J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, London, New York, Sydney, Toronto 1970.
- [150] F. Würthner, A. Sautter, C. Thalacker, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 1243.
- [151] X. S. Xie, J. K. Trautman, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 49 (1998) 441.
- [152] T. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit, U. P. Wild, *Single Molecule Optical Detection, Imaging, and Spectroscopy*, Wiley VCH, Weinheim, München 1997.
- [153] J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, L. E. Brus, *Science* 272 (1996) 255.
- [154] H. P. Lu, X. S. Xie, *Nature* 385 (1997) 143.
- [155] J. A. Veerman, M. F. G. Parajo, L. Kuipers, N. F. V. Hulst, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 2155.
- [156] P. Tinnefeld, V. Buschmann, D.-P. Herten, K. T. Han, M. Sauer, *Single Molecules im Druck* (2000) .
- [157] W. T. Yip, D. H. Hu, J. Yu, D. A. VandenBout, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 7564.
- [158] Y. Hou, A. M. Bardo, C. Martinez, D. A. Higgins, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 212.
- [159] F. Köhn, J. Hofkens, F. C. D. Schryver, *Chem. Phys. Lett.* 321 (2000) 372.
- [160] T. Basché, *Molecular processes in small time and space domains: 8th JST international symposium, abstract* (2000) .
- [161] G. Seybold, G. Wagenblast, *Dyes Pigm.* 11 (1989) 303.
- [162] V. N. Bliznyuk, S. A. Carter, J. C. Scott, G. Klärner, R. D. Miller, D. C. Miller, *Macromolecules* 32 (1999) 361.
- [163] M. Yan, L. J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M. E. Galvin, T. M. Miller, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 744.
- [164] R. Jakubiak, C. J. Collision, W. C. Wan, L. J. Rothberg, B. R. Hsieh, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 2394.
- [165] P.-W. Wang, Y.-J. -. Liu, C. Devadoss, P. Bharathi, J. S. Moore, *Adv. Mater.* 8 (1996) 237.
- [166] J. N. G. Pillow, M. Halim, J. M. Lupton, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, *Macromolecules* 32 (1999) 5985.

- [167] M. Halim, J. N. G. Pillow, I. D. W. Samuel, P. L. Burn, *Adv. Mater.* 11 (1999) 371.
- [168] B. Hu, N. Zhang, F. E. Karasz, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 6002.
- [169] D. Marsitzky, S. Becker, S. Setayesh, *Publikation in Bearbeitung* (2000) .
- [170] D. E. Mentley, *Flat Information Displays: Market and Technology Trends* 1998.
- [171] A. W. Grice, D. D. C. Bradley, M. T. Bernius, M. Inbasekaran, W. W. Wu, E. P. Woo, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 629.
- [172] J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 3084.
- [173] Q. Pei, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 7416.
- [174] T. Virgili, D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.* 12 (2000) 58.
- [175] H.-B. Mecklenburger, K. Rissanen, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 126 (1993) 1161.
- [176] A. Archut, F. Vögtle, L. D. Cola, G. A. Azzellini, V. Balzani, R. H. Berg, P. S. Ramanujam, *Chem. Eur. J.* 4 (1998) 699.
- [177] G. M. Stewart, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 4354.
- [178] S. L. Gilat, A. Adronov, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 1422.
- [179] S. L. Gilat, A. Adronov, J. M. J. Fréchet, *PMSE* 77 (1997) 91.
- [180] Z. Xu, J. S. Moore, *Acta Polymer.* 45 (1994) 83.
- [181] R. S. Knox, *Primary Processes of Photosynthesis, Vol. 2*, Elsevier, Amsterdam 1977.
- [182] B. Deming-Adams, *Biochem. Biophys. Acta* 1020 (1990) 1.
- [183] J. D. Goedheer, *Biochem. Biophys. Acta* 172 (1969) 252.
- [184] R. J. Cogdell, H. A. Frank, *Biochem. Biophys. Acta* 895 (1987) 63.
- [185] G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, *Nature* 374 (1995) 517.
- [186] H. Zuber, R. A. Brunisholz, *Structure and Function of Antenna Polypeptides and Chlorophyll-protein Complexes: Principles and Variability*, CRC Press, Boca Raton 1991.
- [187] G. D. Scholes, G. R. Fleming, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1854.
- [188] S. Weiss, *Science* 283 (1999) 1676.
- [189] M. A. Bopp, A. Sytnik, T. D. Howard, R. J. Cogdell, R. M. Hochstrasser, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 96 (1999) 11271.
- [190] D. A. VandenBout, W. T. Yip, D. H. Hu, D. K. Fu, T. M. Swager, P. F. Barbara, *Science* 277 (1997) 1074.
- [191] L. M. Ying, X. S. Xie, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 10399.
- [192] A. M. v. Oijen, M. Ketelaars, J. Köhler, T. J. Aartsma, J. Schmidt, *Science* 285 (1999) 400.
- [193] A. M. v. Oijen, M. Ketelaars, J. Köhler, T. J. Aartsma, J. Schmidt, *Chem. Phys.* 247 (1999) 53.

- [194] A. M. v. Oijen, M. Ketelaars, J. Köhler, T. J. Aartsma, J. Schmidt, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 9363.
- [195] M. Wu, P. M. Goodwin, W. P. Ambrose, R. A. Keller, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 17406.
- [196] C. Tietz, R. Daum, A. Drabenstedt, J. Schuster, L. Fleury, A. Gruber, J. Wachtrup, C. vonBorczykowski, *Chem. Phys. Lett.* 282 (1998) 164.
- [197] T. Gensch, J. Hofkens, J. v. Stam, H. Faes, S. Creutz, K. Tsuda, R. Jerome, H. Mashara, F. C. D. Schryver, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 8440.
- [198] F. D. Schryver, *Persönliche Mitteilung* (1999) .
- [199] P. Schlichting, U. Rohr, K. Müllen, *Liebigs Ann./ Recueil* (1997) 395.
- [200] H. Quante, P. Schlichting, U. Rohr, Y. Geerts, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* 197 (1996) 4029.
- [201] A. Friedmann, W. Gugig, L. Mehr, E. I. Becker, *J. Org. Chem.* 24 (1959) 516.
- [202] S. B. Coan, D. E. Trucker, E. I. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 900.
- [203] T. Förster, *Naturwissenschaften* 33 (1946) 166.
- [204] M. A. Oligaruso, M. G. Romanelli, E. I. Becker, *Chem. Rev.* 65 (1965) 261.
- [205] J. R. Johnson, O. Grummit, *Organic Syntheses, Vol. III*, John Wiley and Sons, New York 1955.
- [206] L. F. Fieser, M. Fieser, *Topics in Organic Chemistry*, Reinhold Publishing Corp., New York 1963.
- [207] F. Morgenroth, *Dissertation Mainz* (1998) .
- [208] F. Morgenroth, E. Reuther, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 631.
- [209] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* 11 (1981) 513.
- [210] A. Suzuki, S. Saveda, T. Saegusa, *Macromolecules* 22 (1989) 1505.
- [211] Y. Hoshino, N. Miyaura, B. C. S. J. A. Suzuki, 61, 1988, 3008, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 61 (1988) 3008.
- [212] W. J. Thompson, J. O. C. J. Gaudino, 49, 1984, 5237, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 5237.
- [213] N. Miyaura, K. Yamada, H. Suginome, A. Suzuki, *J. Am. Soc.* 107 (1985) 972.
- [214] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* 60 (1995) 7508.
- [215] T. Weil, *Persönliche Mitteilung* (2000) .
- [216] W. Dilthey, W. Schommer, H. Dierichs, O. Trösken, *Ber.* 66 (1933) 1627.
- [217] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930.
- [218] H. Takano, J. R. Kenseth, S.-S. Wong, J. C. O'Brien, M. D. Porter, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2845.
- [219] J. Hellmann, M. M. Hamano, O. Karthaus, K. Ijiro, M. Shimomura, M. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) L816.

- [220] S. S. Sheiko, G. Eckert, G. Ignateva, A. M. Muzafarov, J. Spickermann, H. J. Räder, M. Möller, *Macromol. Rapid Commun.* 17 (1996) 283.
- [221] W. T. S. Huck, F. C. J. M. v. Veggel, S. S. Sheiko, M. Möller, D. N. Reinhoudt, *J. Phys. Org. Chem.* 11 (1998) 540.
- [222] H. Zhang, P. C. M. Grim, P. Foubert, T. Vosch, P. Vanoppen, U.-M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen, F. C. D. Schryver, *Langmuir* (2000) im Druck.
- [223] A. Rosa-Zeiser, E. Weilandt, H. Weilandt, O. Marti, *Meas. Sci. Technol.* 8 (1997) 1333.
- [224] J. Yang, T. Laurion, T.-C. Jao, J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 9391.
- [225] P. Markiewicz, M. C. Goh, *Langmuir* 10 (1994) 5.
- [226] P. Brocorens, E. Zojer, J. Cornil, Z. S. Z, G. Leising, K. Müllen, J. L. Brédas, *Synth. Met.* 100 (1999) 141.
- [227] R. S. Hartman, W. M. Konitsky, D. H. Waldeck, Y. J. Chang, E. W. Castner, *J. Phys. Chem.* 106 (1997) 7920.
- [228] G. R. Fleming, *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy*, University Press, Oxford 1986.
- [229] T. Förster, *Ann. Phys. (Leipzig)* 2 (1948) 55.
- [230] Y. Karni, S. Jordens, G. D. Belder, G. Schweitzer, J. Hofkens, T. Gensch, A. Herrmann, K. Müllen, F. C. D. Schryver, *Chem. Phys. Lett.* 310 (1999) 73.
- [231] Y. Karni, S. Jordens, G. D. Belder, J. Hofkens, G. Schweitzer, F. C. D. Schryver, A. Herrmann, K. Müllen, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 9378.
- [232] M. A. Bopp, Y. W. Jia, L. Q. Li, R. J. Cogdell, R. M. Hochstrasser, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 94 (1997) 10630.
- [233] X. S. Xie, *Acc.Chem.Res.* 29 (1996) 598.
- [234] W. T. Yip, D. H. Hu, J. Yu, D. A. VandenBout, P. F. Barbara, *J.Phys.Chem.A.* 102 (1998) 7564.
- [235] K. D. Weston, S. K. Buratto, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 3635.
- [236] J. A. Veerman, P. M. Garcia, L. Kuipers, N. F. v. Hulst, *Phys.Rev.Lett.* 83 (1999) 2155.
- [237] K. D. Weston, P. J. Carson, H. Metiu, S. K. Buratto, *J. Chem. Phys* 109 (1998) 7474.
- [238] K. D. Weston, P. J. Carson, J. A. DeAro, S. K. Buratto, *Chem. Phys. Lett.* 308 (1999) 58.
- [239] T. Ha, T. Enderle, D. S. Chemla, P. R. Selvin, S. Weiss, *Chem. Phys. Lett.* 271 (1997) 1.
- [240] T. Gensch, J. Hofkens, A. Herrmann, K. Tsuda, W. Verheijen, T. Vosch, T. Christ, T. Basché, K. Müllen, F. C. D. Schryver, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 3752.

- [241] C. Eggeling, J. Widengren, R. Rigler, C. A. M. Seidel, *Anal. Chem.* 70 (1998) 2651.
- [242] J. Hofkens, L. Latterini, G. D. Belder, T. Gensch, M. Maus, T. Vosch, Y. Karni, G. Schweitzer, A. Herrmann, K. Müllen, F. C. D. Schryver, *Chem. Phys. Lett.* 304 (1999) 1.
- [243] J. A. Barltop, J. D. Coyle, *Excited states in organic chemistry*, John Wiley & Sons 1975.
- [244] M. Lor, *Doktorarbeit Leuven, Belgien* (1999) .
- [245] D. H. Hu, J. Yu, P. F. Barbara, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 6936.
- [246] J. Hofkens, M. Maus, T. Gensch, T. Vosch, M. Cotlet, F. Köhn, A. Herrmann, K. Müllen, F. C. D. Schryver, *J. Am. Chem. Soc. im Druck* (2000) .
- [247] I. Noda, *Nature* 350 (1991) 145.
- [248] L. Leemanns, R. Fayt, P. Teyssie, N. C. d. Jaeger, *Macromolecules* 24 (1991) 5922.
- [249] A. Guyot, K. Tauer, *Advances in Polymer Science* 111 (1994) 43.
- [250] P. Borowicz, J.-I. Hotta, K. Sasaki, H. J. Masuhara, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 1896.
- [251] P. Schlichting, *Dissertation Mainz* (1998) .
- [252] A. Williams, I. T. Ibrahim, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7090.
- [253] J. C. Sheehan, P. A. Cruickshank, G. L. Boshart, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 2525.
- [254] J. C. Sheehan, J. Preston, P. A. Cruickshank, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 2492.
- [255] M. Schmidt, S. Krieger, D. Johannsmann, *Prog. Colloid Polym. Sci.* 104 (1997) 191.
- [256] J. Kamogawa, *Polym. Sci., Part A-1* 10 (1972) 1345.
- [257] I. R. Jeon, N. Noma, Y. Shirota, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1 (1990) 190.
- [258] B. Loer, H. Kerrmann, 1973.
- [259] K. H. Beck, K.-H. Etzbach, H.-W. Schmidt, *EP 0422535 A1*.
- [260] K. H. Beck, K.-H. Etzbach, G. Wagenblast, *EP 0422535 A1*.
- [261] Y. Ono, M. Yokoi, K. Yamazaki, H. Hotta, K. Kobayashi, T. Yamada, H. Kojima, .
- [262] H. Langhals, *Chem. Phys. Lett.* 150 (1986) 321.
- [263] G. P. Karayannidis, I. Sideridou-Karayannidou, *J. Macromol. Sci. Chem. A* 23 (1986) 262.
- [264] E. Kunkel, H. Roselieb, *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Vol. Band 23* 1982.
- [265] C. S. Chern, T. J. Chen, Y. C. Liou, *Polymer* 39 (1998) 3767.
- [266] R. H. Mitchell, Y.-H. Lai, R. V. Williams, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 4733.
- [267] R. Lapuyade, J. Pereyre, P. Garrigues, *C. R. Acad. Sci.: Ser. 2* 303 (1986) 903.
- [268] C.-S. Chern, C.-H. Lin, *Polymer* 40 (1998) 139.

- [269] M. Kuno, J. K. Lee, B. O. Dabboussi, F. V. Mikulec, M. G. Bawendi, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 9869.
- [270] A. Hässelbarth, A. Eychmüller, R. Eichberger, M. Giersig, A. Mews, H. Weller, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 5333.
- [271] M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, *Phys. Chem.* 100 (1996) 468.
- [272] X. G. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 7019.
- [273] L. Cusack, N. Rao, D. Fitzmaurice, *Chem. Eur. J.* 3 (1997) 202.
- [274] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737.
- [275] R. Vogel, K. Pohl, H. Weller, *Chem. Phys. Lett.* 174 (1990) 241.
- [276] D. S. Ginger, N. Greenham, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 10622.
- [277] A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13226.
- [278] J. E. B. Katari, V. L. Colvin, A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 4190.
- [279] B. O. Daboussi, J. Rodriguez-Veijo, F. V. Miculec, J. R. Heine, H. Matoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 9436.
- [280] T. Voßmeyer, L. Katsikas, M. Giersig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 7665.
- [281] J. K. Lorenz, A. B. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 10970.
- [282] G. C. Lisensky, R. L. Penn, C. J. Murphy, A. B. Ellis, *Science* 248 (1990) 840.
- [283] G. Gellermann, A. Rudi, Y. Kashman, *Tetrahedron* 50 (1994) 12959.
- [284] C. Naumann, H. Langhals, *Chem. Ber.* 123 (1990) 1881.
- [285] D. R. Tatke, S. Seshadri, *Indian J. Chem. Sect. B* (1983) 1197 [Chem. Abstr. 101 (1984) 54892g].
- [286] D. R. Tatke, S. Seshadri, *Dyes Pigm.* 7 (1986) 153 [Chem. Abstr. 104 (1986) 188145u].
- [287] O. E. Polansky, M. Zander, I. Motoc, *Z. Naturforsch.* 38a (1983) 196.
- [288] M. T. Ashby, G. N. Govindan, A. K. Grafton, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 4801.
- [289] S. P. Solodovnikov, S. T. Ioffe, Y. B. Zaks, M. I. Kabachnik, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* (1968) 442.
- [290] M. Grätzel, *Photocatalysis-Fundamentals and Applications*, Wiley, New York 1989.
- [291] S. H. Wie, A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2011.
- [292] L. E. Brus, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 2555.
- [293] D. Schooß, A. Mews, A. Eychmüller, H. Weller, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 17072.
- [294] R. J. Miller, G. L. McLendon, A. J. Nozik, W. Schmickler, F. Willig, *Surface Electron Transfer Processes*, VCH, Weinheim 1995.
- [295] P. M. Morse, *C&EN July* 6 (1998) 11.
- [296] W. C. Kuhlke, *Hydrocarbon Processing* (1997) 1.

- [297] B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche, G. Fink, *Nachrichten aus der Chemie* 48 (2000) 12.
- [298] M. R. Ribeiro, A. Deffieux, M. F. Portela, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 1224.
- [299] A. B. Furtek, R. S. Shinomoto, 23816 1995.
- [300] S. B. Roscoe, J. M. J. Frechet, J. F. Walzer, A. J. Dias, *Science* 280 (1998) 270.
- [301] M. Antberg, L. Böhm, J. Rohrmann, , *Vol. EP 0 372 414 B1*.
- [302] B. Pfeifer, W. Milius, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* 553 (1998) 205.
- [303] M. Antberg, H.-F. Herrmann, J. Rohrmann, , *Vol. EP 0 496 193 A1*.
- [304] T. Kitagawa, T. Uozumi, K. Soga, T. Takata, *Polymer* 38 (1997) 615.
- [305] S. C. Hong, H. T. Ban, N. Kishi, J. Jin, T. Uozumi, K. Soga, *Macromol. Chem. Phys.* 199 (1998) 1393.
- [306] M. O. Kristen, *Top. Catal.* 7 (1999) 89.
- [307] M. A. Ferrero, E. Koffi, R. Sommer, W. C. Conner, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 30 (1992) 2131.
- [308] Y. I. Yermakov, V. Zakharov, *Adv. Catal.* 24 (1975) 173.
- [309] S. Floyd, K. Y. Choi, T. W. Taylor, W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* 31 (1986) 2231.
- [310] C. Przybyla, J. Zechlin, B. Weimann, G. Fink, *Metalorganic Catalysts for Polymerization*, Springer, Berlin 1999.
- [311] F. Bonini, V. Fraaije, G. Fink, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 33 (1995) 2393.
- [312] B. Herman, *Fluorescence Microscopy*, Vol. 40, Springer, New York 1998.
- [313] J. G. White, W. B. Amos, M. Fordham, *Journal of Cell Biology* 105 (1987) 41.
- [314] D. M. Shotton, *Histochem. Cell Biology* 104 (1995) 97.
- [315] T. Wilson, C. Sheppard, *Theory and Practice of Scanning Optical Microscopy*, Academic Press, London 1984.
- [316] J. B. Pawley, *The Handbook of Biological Confocal Microscopy*, Plenum, New York 1990.
- [317] J. Bliemeister, W. Hagedorf, A. Harder, B. Heitmann, I. Schimmel, E. Schmedt, W. Schnuchel, H. Sinn, L. Tikwe, N. v. Thienen, K. Urlass, H. Winter, O. Zarnck, *The rhole of MAO-Activators*, Springer-Verlag, Berlin 1995.
- [318] G. Seybold, G. Wagenblast, *Dyes Pigm.* 11 (1989) 303.
- [319] F. O. Holtrup, G. R. J. Müller, H. Quante, S. D. Feyter, F. C. D. Schryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* 3 (1997) 219.
- [320] M. Schneider, K. Müllen, *Chem. Mater.* 12 (2000) 352.
- [321] W. Trabesinger, *Persönliche Mitteilung* (1999) .
- [322] M. A. Gallop, R. W. Barrett, W. J. Dower, S. P. A. Fodor, E. M. Gordon, *J. Med. Chem.* 37 (1994) 1233.

- [323] N. K. Territ, M. Gardner, D. W. Gordon, R. J. Kobylecki, J. Steele, *Tetrahedron* (1995) 8135.
- [324] A. Furka, F. Sebestyén, M. Asgedom, G. Dibo, *Int. J. Pept. Protein Res.* 36 (1991) 487.
- [325] R. A. Houghten, C. Pinilla, S. E. Blondelle, J. R. Appel, C. T. Dooley, J. H. Cuervo, *Nature* 354 (1991) 84.
- [326] K. S. Lam, S. E. Salmon, E. M. Hersh, V. J. Hruby, W. M. Kazmierski, R. J. Knapp, *Nature* 354 (1991) 82.
- [327] H. P. Nester, P. A. Bartlett, W. C. Still, *J. Org. Chem.* 59 (1994) 4723.
- [328] M. H. Ohlmeyer, R. N. Swanson, L. W. Dillard, J. C. Reader, G. Asouline, R. Kobayashi, M. Wigler, W. C. Still, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 90 (1993) 10922.
- [329] B. J. Egner, S. Rana, H. Smith, N. Bouloc, J. G. Frey, W. S. Brocklesby, M. Bradley, *Chem. Commun.* (1997) 735.
- [330] K. S. Lam, Z.-G. Zhao, S. Wade, V. Krchnak, M. Lebl, *Drug. Dev. Res.* 33 (1994) 157.
- [331] H. Wennemers, W. C. Still, *Tetrahedron Lett.* 35 (1994) 6413.
- [332] W. C. Still, *Acc. Chem. Res.* 29 (1996) 155.
- [333] E. Reddington, A. Sapienza, B. Gurau, R. Visvanathan, S. Sarangapani, E. S. Smotkin, T. E. Mallouk, *Science* 280 (1998) 1735.1737.
- [334] A. C. Cooper, L. H. McAlexander, D.-H. Lee, M. T. Torres, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 9971.
- [335] F. Würthner, R. Sens, K.-H. Etzbach, G. Seybold, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 1649.
- [336] S. Brocchini, K. James, V. Tangpasuthadol, J. Kohn, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 4553.
- [337] X.-D. Xiang, X. Sung, G. Briceno, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S.-W. Chen, P. G. Schulz, *Science* 268 (1995) 1738.
- [338] C. Hinderling, P. Chen, *Angew. Chem.* 111 (1999) 2393.
- [339] T. R. Boussie, C. Coutard, H. Turner, V. Murphy, T. S. Powers, *Angew. Chem. Int. Ed.* 23 (1998) 3272.
- [340] W. H. Weinberg, E. W. McFarland, I. Goldwasser, T. Boussie, H. Turner, J. A. M. v. Beek, V. Murphy, T. Powers, *WO 99/05318* 1999.
- [341] G. Fink, B. Steinmetz, B. Tesche, C. Przybyla, J. Zechlin, *Acta Polymerica* 48 (1997) 392.
- [342] G. Fink, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 3 (1995) 2393.
- [343] M. T. Ashby, G. N. Govindan, A. K. Grafton, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 4801.

Publikationsliste

- W. Göhde, U. C. Fischer, H. Fuchs, J. Tittel, Th. Basché, C. Bräuchle, A. Herrmann, K. Müllen
J. Phys. Chem. A, 102, 9109-9116 (1998)
Fluorescence Blinking and Photobleaching of Single Terrylenediimide Molecules Studied with a Confocal Microscope
- S. Lee, Y. Zu, A. Herrmann, Y. Geerts, A. Bard, K. Müllen
J. Am. Chem. Soc., 14, 3513-3520 (1999)
Electrochemistry, Spectroscopy and Electrogenenerated Chemiluminescence of Perylene-, Terrylene- and Quaterrylenediimides in Aprotic Solution
- J. Hofkens, L. Latterini, G. De Belder, T. Gensch, M. Maus, T. Vosch, Y. Karni, G. Schweitzer, F. C. De Schryver, A. Herrmann, K. Müllen
Chem. Phys. Lett., 304, 1-9 (1999)
Photophysical Study of a Multi-chromophoric Dendrimer by Time-resolved Fluorescence and Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy
- Y. Karni, S. Jordens, G. De Belder, G. Schweitzer, J. Hofkens, T. Gensch, M. Maus, F. C. De Schryver, A. Herrmann, K. Müllen
Chem. Phys. Lett., 310, 73-78 (1999)
Intramolecular Evolution from a Locally Excited State to an Excimer-like State in a Multichromophoric Dendrimer Evidenced by Femtosecond Fluorescence Upconversion Study
- T. Gensch, J. Hofkens, A. Herrmann, K. Tsuda, W. Verheijen, T. Vosch, T. Christ, Th. Basché, K. Müllen, F. C. De Schryver
Angew. Chem. Int. Ed., 38 (24), 3752-3756 (1999)
Fluorescence Detection from Single Dendrimers with Multiple Chromophores
- Y. Karni, S. Jordens, G. de Belder, J. Hofkens, G. Schweitzer, F. C. De Schryver, A. Herrmann, K. Müllen
J. Phys. Chem. B, 103, 9378-9381 (1999)
Correlation between Ground State Conformation and Excited State Dynamics in a Multichromophoric Dendrimer Studied by Excitation Wavelength Dependent Fluorescence Upconversion
- A. Herrmann, D. Marsitzky, S. Setayesh, K. Müllen
Polymer Preprints, 41 (1), 768-769 (2000)
Light-Emitting 1D- and 3D-Polyphenylenes
- M. Stork, A. Herrmann, M. Klapper, K. Müllen
Angew. Chem., (2000) im Druck
Combinatorial Screening of Supported Catalysts for the Heterogeneous Polymerization of Olefins
- J. Hofkens, M. Maus, T. Gensch, T. Vosch, M. Cotlet, F. Köhn, A. Herrmann, K. Müllen, F. C. De Schryver
J. Am. Chem. Soc., (2000) im Druck
Probing Photophysical Processes in Individual Multichromophoric Dendrimers by Single Molecule Spectroscopy

A. Herrmann, V. Sinigersky, U.-M. Wiesler, T. Weil, K. Müllen

Chem. Eur. J., eingereicht

Polyphenylene Dendrimers with Perylenediimide as a Luminescent Core

A. Herrmann, M. Stork, M. Klapper, W. Trabesinger, B. Hecht, U. Wild, K. Müllen

Macromolecules, eingereicht

Fast Non-invasive Optical Sectioning of Polyolefin Particles using Scanning Confocal Optical Microscopy

J. Hofkens, T. Vosch, M. Cotlet, M. Maus, F. Köhn, T. Weil, A. Herrmann

K. Müllen, F. C. De Schryver

Chem. Phys. Let., eingereicht

Conformational Rearrangements and Twisting of Individual Molecules

G. De Belder, G. Schweitzer, S. Jordens, M. Lor, S. Mitra, J. Hofkens, S. De Feyter, M.

van der Auweraer, T. Weil, A. Herrmann, K. Müllen, F. C. De Schryver

Chem. Phys. Let., eingereicht

Singlet Singlet Annihilation in Multichromophoric Peryleneimide Dendrimers Determined by Fluorescence Upconversion

O. Schmelz, A. Mews, A. Herrmann, K. Müllen, Th. Basché

Langmuir, in Bearbeitung

Supramolecular Complexes from CdSe Nanocrystals and Fluorescing Chromophores

A. Meisel, A. Herrmann, K. Müllen, D. Neher

Adv. Mater., in Bearbeitung

Light Emitting Diodes from Polyphenylenedendrimers with a Perylenediimide Core

A. Herrmann, M. Stork, M. Klapper, K. Müllen

Deutsche Patentanmeldung Nr. 199 27 482.7 (1999)

Verfahren zur Herstellung von gefärbten Polymeren

M. Stork, A. Herrmann, M. Klapper, K. Müllen

Deutsche Patentanmeldung Nr. 199 27 483.5 (1999)

Polymerisationsverfahren unter Verwendung unterschiedlich markierter Katalysatoren

