

Terrylendiimide als Biolabel und funktionelle Farbstoffe

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

Fabian Nolde
geb. in Hannover

Mainz, 2008

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 19. November 2008

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1 1

Einleitung 1

- 1.1. Funktionelle Farbstoffe 2
- 1.2. Rylene Farbstoffe und -pigmente 4
 - 1.2.3. Rylene Farbstoffe 4
 - 1.2.2. Perylene Farbstoffe und Perylenpigmente 4
 - 1.2.3. Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimide 12
 - 1.2.4. Quaterrylendiimid, Pentarylendiimid und Hexarylendiimid 17
- 1.3. Wasserlösliche Rylene Farbstoffe 19

Kapitel 2 24

Motivation und Zielsetzung 24

Kapitel 3 27

Wasserlösliche Terrylendiimide 27

- 3.1. Einleitung und Motivation 27
 - 3.1.1. Fluoreszenzmarker 28
 - 3.1.2. Wellenlängenbereich über 600 nm 31
- 3.2. Optische Charakterisierung eines vierfach sulfonierten Terrylendiimids 32
 - 3.2.1. Absorptions- und Emissionsspektren 32
 - 3.2.2. Einzelmolekülspektroskopische Studien 39
- 3.3. Synthese eines Terrylendiimidfluoreszenzmarkers 44
 - 3.3.1. Synthese 44
 - 3.3.2. Proteinmarkierung mit wasserlöslichem Terrylendiimid 49
- 3.4. Wasserlösliche Terrylendiimide als Membranmarker 55
 - 3.4.1. Markierung von Liposomen 56
 - 3.4.2. Markierung von Membranen lebender Zellen 57
 - 3.4.3. TDI-Membranmarker mit neuem Substitutionsmuster 60
- 3.5. Zusammenfassung 76

Kapitel 4 78

Rylenendiimidserie mit verzweigten Alkylketten: Synthese, optische Charakterisierung und Selbstorganisation 78

- 4.1. Einleitung 78
- 4.2. Synthese 81
 - 4.2.1. UV/VIS-Spektren der Diimide 90
- 4.3. Thermisches Verhalten und Selbstorganisation 91
 - 4.3.1. Thermisches Verhalten 91
 - 4.3.2. Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung 93
 - 4.3.3. Selbstorganisation aus der isotropen Phase 99
- 4.4. Selbstorganisation der Diimide in einem Donor-Akzeptor Gemisch 101
- 4.5. STM-Untersuchungen (Rastertunnelmikroskopuntersuchungen) der molekularen Selbstorganisation an Oberflächen 113
 - 4.5.1. Überblick über die Monoschichtbildung auf HOPG (hochorientierten pyrolytischen Graphit): Lösemittelabhängigkeit 115
 - 4.5.2. Molekulare Packung der Chromophore 116
- 4.6. Organische Feldeffekttransistoren (OFET) auf der Basis von Terrylendiimid 122
 - 4.6.1. Herstellung der Transistorsubstrate 123
 - 4.6.2. Prozessierung von TDI-OFET aus der Schmelze 123

4.6.3. Prozessierung von TDI-OFET aus der Lösung	125
4.7. Zusammenfassung	128

Kapitel 5 130

Chromophorarchitekturen zur Untersuchung des elektronischen Energietransfers zwischen Perylendiimid und Terrylendiimid 130

5.1. Einleitung, Motivation und Zielsetzung	130
5.2. Synthese	134
5.2.1. Syntheseplanung des Bichromophors	134
5.2.2. Synthese der Chromophorsegmente	135
5.2.3. Synthese der Spacermoleküle	143
5.2.4. Syntheseplanung der finalen Bichromophordarstellung	149
5.3. Einzelmolekülspektroskopische Messungen	158
5.4. TDI-PDI-TDI-Multichromophor	176
5.4.1. Motivation und Zielsetzung	176
5.4.2. Syntheseplanung eines Akzeptor-Donor-Akzeptor-Systems	178
5.4.3. Synthese der Bausteine des Akzeptor-Donor-Akzeptor-Systems	179
5.4.4. Erste Einzelmolekülmessungen an dem Multichromophor	193
5.4.5. Zeitaufgelöste Messungen	194
5.5. Zusammenfassung	201

Kapitel 6 203

Terrylendiimide für photovoltaische Zellen 203

6.1. Einleitung	203
6.2. Motivation und Zielsetzung	206
6.3. Synthese	207
6.4. Lichtsammlerkomplexe in photoelektrochemischen Solarzellen	212
6.5. Multichromophore Systeme als Lichtsammler	220
6.6. Zusammenfassung	225

Kapitel 7 227

Zusammenfassung 227

Kapitel 8 234

Anhang 234

8.1. Theoretische Grundlagen des Fluoreszenz-Resonanz-Energie-Transfers (FRET)	234
8.2. Einzelmolekülspektroskopie	237
8.3. Bekannte Beispiele für FRET: Photosynthese und das „spektroskopische Lineal“	239

Kapitel 9 243

Experimenteller Teil 243

9.1. Geräte	243
9.2. Materialien	244
9.3. Synthesebeschreibungen	245

Kapitel 10 319

Literaturverzeichnis 319

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

a.u.	arbitrary unit
COSY	Correlated Spectroscopy
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
d (NMR)	Dublett
DBN	1,5-Diazabicyclo[4.3.0]-non-5-en
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	deoxyribonucleic acid (Desoxyribonukleinsäure, kurz DNS)
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EDC	1-Ethyl-3-(3-Dimethylaminopropyl)carbodiimid Hydrochlorid
FCS	fluorescence correlation spectroscopy
FD	Field Desorption
HBC	Hexa-peri-hexabenzocoronen
HOPG	hochorientierter pyrolytischer Graphit
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
KBr	Kaliumbromid
KOAc	Kaliumacetat
KOH	Kaliumhydroxid
KOtBU	Kaliumtert-butanolat
konz.	konzentriert
m (NMR)	Multiplett
m/z	Masse pro Ladung
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation– Time Of Flight
MWCO	Molecular weight cut off
NIR	Nahes Infrarot,
NMI	Naphthalindicarbonsäuremonoimid
NMP	N-Methylpyrrolidon
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OFET	organische Feld-Effekt-Transistoren
PBS	Phosphatgepufferte Kochsalzlösung (engl. Phosphate-Buffered Saline)
Pd ₂ (dba) ₃	Tris(dibenzylidenaceton)-dipalladium (0)

Pd(dppf)	Dichlor[1,1'-bis(diphenylphosphin)ferrocen]-palladium(II) Dichloromethan-Addukt
Pd(PPh ₃) ₄	Tetrakis(triphenylphosphin)palladium
PDI	Perylentetracarbonsäurediimid
Pluronic	nichtionisches Blockcopolymer des Typs Poly(ethylenoxid)- Poly(propylenoxid)-Poly(ethylenoxid)
PMI	Perylendicarbonsäuremonoimid
PMMA	Polymethylmethacrylat
POM	Polarisationmikroskopie (engl. Polarized Optical Microscopy)
ppm	parts per million
PPh ₃	Triphenylphosphin
PVA	Polyvinylalkohol
QDI	Quaterylentetracarbonsäurediimid
RedAl	Natrium-bis(2-methoxyethoxy)aluminiumhydrid
s (NMR)	Singulett
sept. (NMR)	Septett
SMS	Single Molecule Spectroscopy
STM	Rastertunnelmikroskopie (engl. scanning tunnelling microscopy)
t (NMR)	Triplett
TBAF	<i>n</i> -Tetrabutylammoniumfluorid
TDI	Terylentetracarbonsäurediimid
TEA	Triethylamin
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
UV/VIS	Ultraviolett-Visible
WAXS	Wide Angle X-ray Scattering
δ (NMR)	chemische Verschiebung
ε	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
λ	Wellenlänge
ν	Wellenzahl
τ	Lebenszeit

Kapitel 1

Einleitung

Farben sind heute für uns im alltäglichen Leben etwas so Selbstverständliches, daß man kaum noch in der Lage ist, sie in ihrer Fülle und Lebendigkeit wahrzunehmen. Aber was wäre die Welt ohne Farbe in Schwarz-weiß und Grauabstufungen? Farbe fällt auf. Insbesondere wenn sie Erwartungen übertrifft oder nicht erfüllt. So ist z. B. die Farbe von Lebensmitteln für uns von entscheidender Bedeutung. Der Verbraucher nimmt Lebensmittel erst einmal optisch wahr und erhält so Informationen über die Frische und Qualität der Nahrung. Die Lebensmittelindustrie berücksichtigt dies natürlich, da die Farbe auch die Kaufentscheidung beeinflusst. Farbstoffe werden daher verwendet, um Farbverluste durch Verarbeitung und Lagerung auszugleichen, den Farbton von Lebensmitteln verschiedener Chargen oder Jahreszeiten anzugleichen, um graue farblose Produkte optisch ansprechender zu machen oder Produkte ihrer Geschmacksrichtung entsprechend einzufärben. Dies alles wird unternommen, um die Farberwartungen der Verbraucher zu erfüllen. Ungewohnte und unnatürliche Farben schrecken ab. Übrigens gibt es deshalb auch kaum blaue Lebensmittel, da diese Farbe in der Natur bei Früchten seltener – z. B. bei einigen Beeren – vorkommt und an möglicherweise verdorbene Lebensmittel erinnert.

Nach der modernen industriellen Bezeichnungsweise ist ein Farbstoff ein Farbmittel, das in seinem Anwendungsmedium (Lösungs- oder Bindemittel) löslich ist. Damit unterscheiden sich die Farbstoffe von den Pigmenten, die sich praktisch nicht in ihrem Anwendungsmedium lösen. Farbmittel ist die Sammelbezeichnung für alle farbgebenden Stoffe. Farbstoffe lassen sich nach verschiedenen Kriterien einteilen. Eine nahe liegende Möglichkeit ist die Einteilung in natürliche und synthetische Farbstoffe.

Seit jeher - von den Höhlenmalereien aus vorgeschichtlicher Zeit über das erste Färben von Wolle und Leinen bis zu den Wurzeln der synthetischen Farbstoffchemie- hatten Menschen das Bedürfnis, ihre Kleidung und die Gegenstände ihrer Umgebung zu färben und damit zu verschönern. Jahrtausendlang bis weit in die Neuzeit wurden ausschließlich natürlich vorkommende Farbstoffe für die Textilfärberei verwendet. Natürliche Farbstoffe unterteilt man auch in tierische Farbstoffe, die beispielsweise aus Schnecken und Läusen gewonnen werden, und in pflanzliche Farbstoffe, die in der Regel in den Pflanzensäften (z. B. Beeren) oder in Pflanzenteilen (z. B. Blätter, Blüten, Wurzeln, Rinde) enthalten sind, Indigo (Färberwaid, Indigo-Strauch), Purpur (Purpurschnecke) und Alizarin (Wurzeln der Krapp-Pflanze) zählen zu den wichtigsten und bekanntesten Vertretern der Naturfarbstoffe.¹ Erst die

Entdeckungen der Chemie in der Mitte des 19. Jahrhunderts sollten das Färben mit Pflanzen- und Tierextrakten ablösen. Die Gründung der synthetischen Farbstoffchemie wird im allgemeinen William Henry Perkin aufgrund seiner Entdeckung des ersten synthetischen Farbstoffes Mauvein im Jahre 1856 zugeschrieben. Perkin wurde sich des potentiellen Werts seiner Entdeckung schnell bewußt, zumal Mauvein nicht der erste Farbstoff war, der kommerziell vertrieben wurde.² Etwa zeitgleich begründete Johann Peter Griëß 1858 mit der Entdeckung der Diazokupplung die Klasse der Azofarbstoffe, die sich zur umfangreichsten Gruppe der organisch-synthetischen Farbstoffe entwickelten. In den folgenden Jahren setzte dann mit der synthetischen Erschließung zahlreicher neuer Farbstoffklassen eine rasante Entwicklung ein. Heutzutage sind einige zehntausend verschiedene Farbstoffe bekannt. Aber nur ein Bruchteil davon (etwa um 6500) wird technisch genutzt – in bedeutenden Mengen (also Produktionsmengen im Mehrtonnenmaßstab) sind es sogar nur knapp 500.³

1.1. Funktionelle Farbstoffe

In klassischen Farbstoffanwendungen ist der wichtigste Aspekt die Farbgebung (z. B. zum Färben von Textilien und Nahrungsmitteln, Tinten, Anstrich- und Druckfarben). Für diesen Einsatzschwerpunkt werden von der chemischen Industrie zahlreiche Farbstoffe angeboten. Neben den klassischen Anwendungen ergaben sich für die moderne Farbstoffchemie in den letzten Jahrzehnten viele neue Anwendungen in verschiedensten Bereichen (**Abbildung 2**). Farbstoffe, die dabei wohldefinierte, nicht auf der bloßen Farbgebung beruhende Funktionen erfüllen müssen, nennt man “funktionelle Farbstoffe”.⁴ Eine Einteilung nach den für die funktionellen Aktivitäten verantwortlichen Eigenschaften ist in **Abbildung 1** dargestellt.^{5,6}

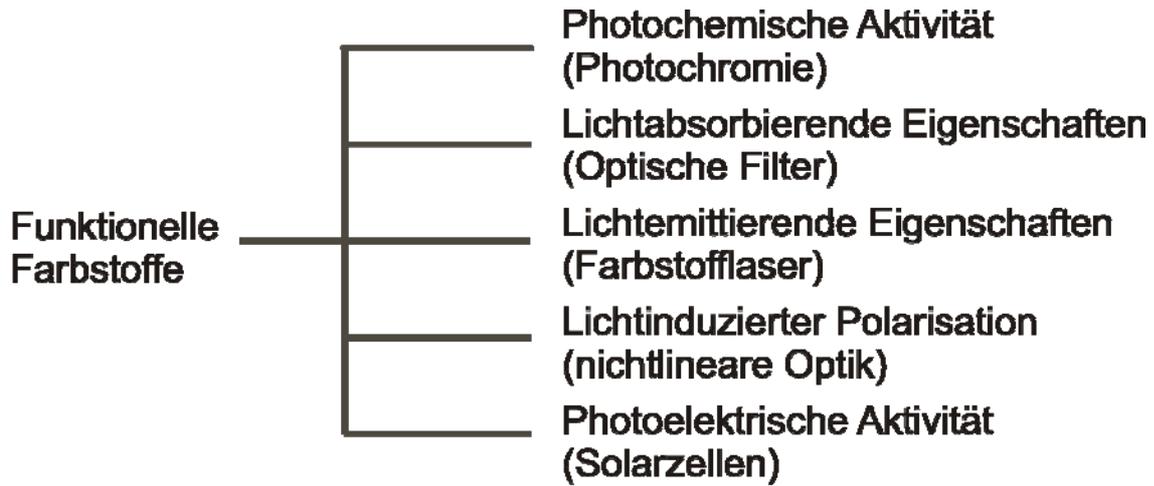


Abbildung 1: Für die funktionelle Aktivität verantwortliche Eigenschaften der Farbstoffe.

Neben vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten in modernen, elektronischen Technologien hielten funktionelle Farbstoffe auch in anderen Bereichen Einzug (**Abbildung 2**).

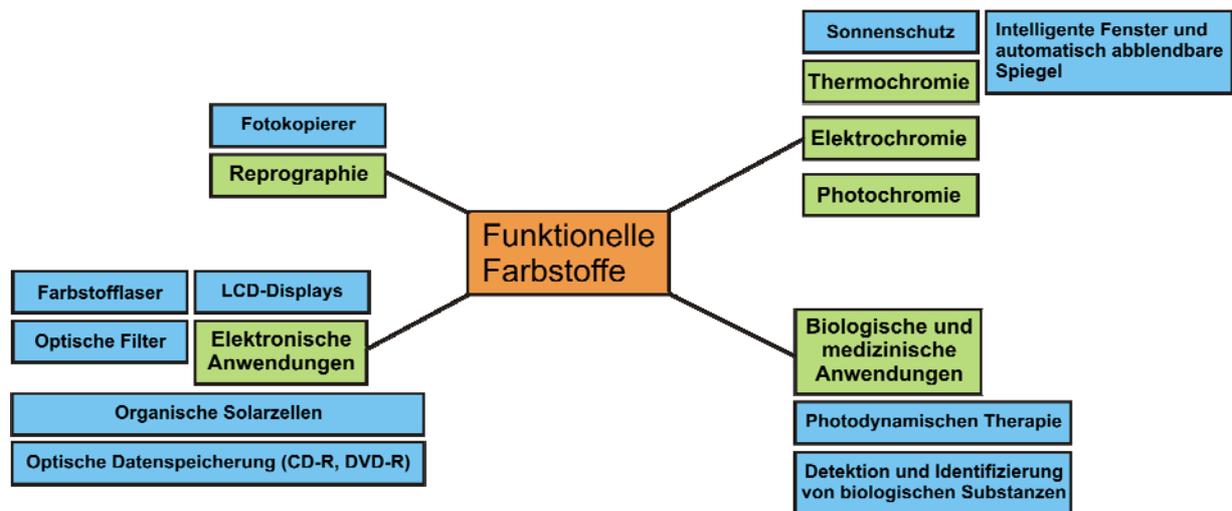


Abbildung 2: Anwendungen von funktionellen Farbstoffen.

1.2. Rylenfarbstoffe und –pigmente

1.2.3. Rylenfarbstoffe

Der Begriff “Rylene“ ist eine Abkürzung für die Gruppe der Oligo-*peri*-Naphthylene. Wie der Name schon sagt, besteht diese Klasse aus über die *peri*-Positionen verknüpften Naphthalin-Wiederholungseinheiten.⁷ **Abbildung 3** zeigt die Nomenklatur des Perylens **1** und die allgemeine Struktur der Rylenserie **2** ($n = 0 =$ Perylen, $n = 1 =$ Terrylen, $n = 2 =$ Quaterrylen, $n = 3 =$ Pentarylen, $n = 4 =$ Hexarylen). Das Präfix “*peri*“ wird bei Disubstitutionsprodukte in 1,8-Stellung des Naphthalins verwendet, daher auch die Bezeichnung *peri*-Position. Als sogenannte “*bay*-Regionen“ bezeichnet man bei polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (kurz PAK oder aus dem Englischen PAH = Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) *cis*-Butadien-analoge Anordnungen.⁸

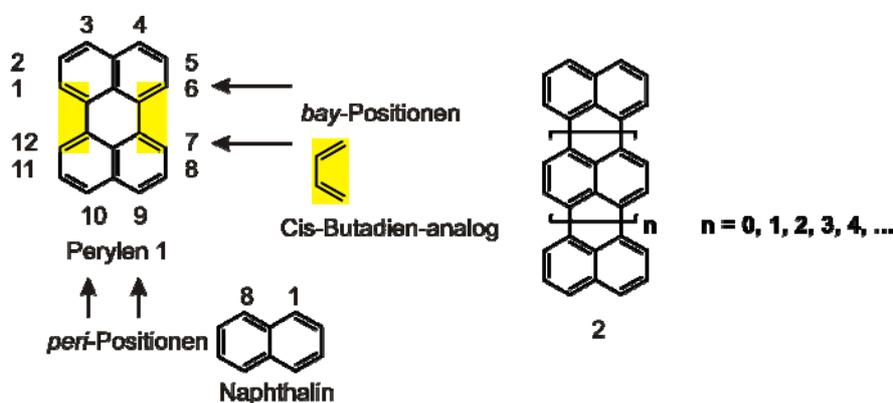


Abbildung 3: Nomenklatur des Perylens **1** und allgemeine Struktur der Rylene als Oligo-*peri*-Naphthylene **2**.

1.2.2. Perylenfarbstoffe und Perylenpigmente

Eine technologisch bedeutsame Klasse innerhalb der Rylenserie bilden die Perylenfarbstoffe, die umfassend untersucht wurden und zahlreiche Anwendungen finden. Besonderes Interesse finden dabei die Tetracarbonsäurederivate des Perylens, die sich durch einige bemerkenswerte Eigenschaften, z. B. extrem hohe Quantenausbeuten und beachtliche Stabilität gegen chemische, Photo- und Temperatureinflüsse, als Hochleistungsfarbstoffe auszeichnen. Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**3**) ist der zentrale Synthesebaustein, um eine Vielzahl von Derivaten, insbesondere Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimide, herzustellen (**Abbildung 4**).

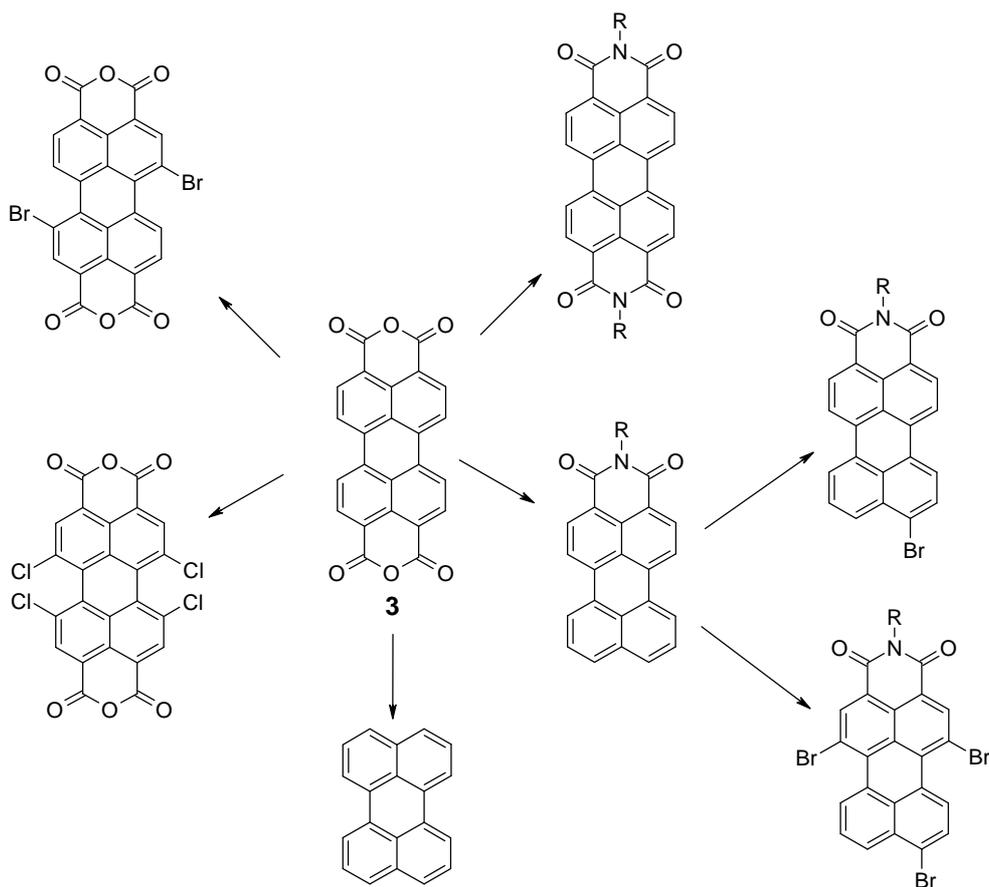


Abbildung 4: Zentrale Rolle des Perylentetracarbonsäuredianhydrids **3** als Ausgangsverbindung.

In einer bereits 1912 von Kardos beschriebenen Synthesesequenz wird Acenaphthen **4** als Ausgangsmaterial verwendet.⁹ Bei dessen Oxidation zu Naphthalsäureanhydrid **5** wird Vanadiumpentaoxid V_2O_5 als Katalysator verwendet. Naphthalsäureimid **5** entsteht durch die Kondensation von Naphthalsäureanhydrid **6** mit Ammoniak. Dieses wiederum liefert durch oxidative Kupplung in alkalischer Schmelze und anschließende Luftoxidation Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**7**), das durch konzentrierte Schwefelsäure bei 220 °C zum Dianhydrid **3** hydrolysiert wird.

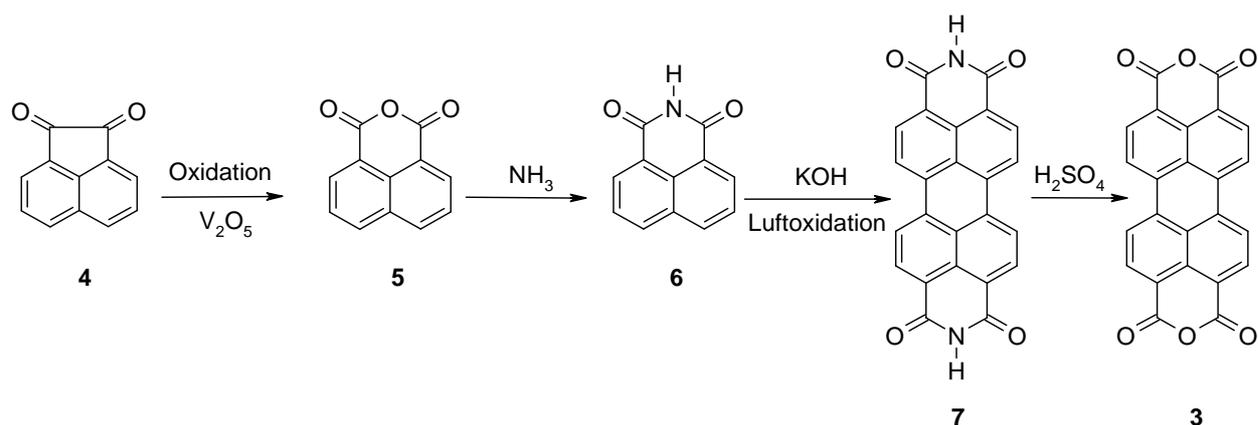


Abbildung 5: Technische Darstellung des Perylentetracarbonsäuredianhydrid **3**.

Die Perylentetracarbonsäurediimide vom Typ **8** werden durch die Kondensation von Perylentetracarbonsäuredianhydrid **3** mit primären Alkyl- oder Arylaminen gebildet. Die Carbonsäureimidgruppen in den *peri*-Positionen des Perylens liefern höchst photostabile Fluoreszenzfarbstoffen, da sich Akzeptorgruppen an den reaktiven Stellen des Perylengrundkörpers befinden. Sowohl Pigmente als auch Farbstoffe vom Strukturtyp **8** sind bekannt. Von dem Substituenten R des Stickstoffatoms der Imidgruppe hängen die Farbe und Löslichkeitseigenschaften des Diimides ab.

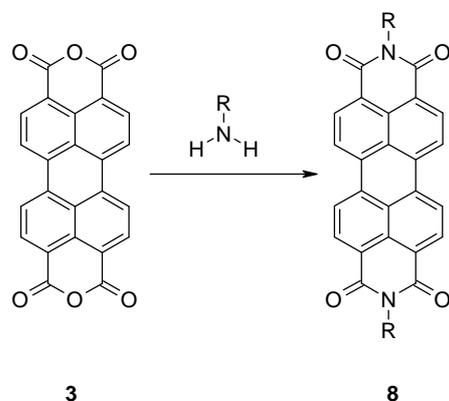


Abbildung 6: Allgemeine Darstellung von Perylentetracarbonsäurediimiden vom Typ **8**.

Während die Lage der Absorptionsbanden von *N,N'*-Dialkylperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimiden in Lösung, auf die später in diesem Kapitel eingegangen wird, nicht von den Alkylgruppen abhängen, hängt die Form und Lage der Absorptionsbanden im Festkörper stark von der Struktur der Alkylgruppe ab. Kleine Veränderungen des Substituenten R können erhebliche Farbänderungen bewirken.^{10, 11, 12} Die Absorptionsbanden im Festkörper sind im Vergleich zu denen in Lösung breiter und wegen der starken intermolekularen π - π -Wechselwirkungen bathochrom verschoben.¹³ Wie weit die Banden verschoben sind, hängt sehr stark von der Kristallstruktur und dem Substituenten R ab. Wenn die räumliche

Anordnung der Substituenten eine starke Überlappung der π -Systeme benachbarter Moleküle im Festkörper begünstigt, was durch die planare Molekülstruktur des Perylengrundkörpers erst ermöglicht wird, befindet sich das Absorptionsmaximum im Bereich über 600 nm, was zur schwarzen Farbe der Kristalle führt (z. B. $R = C_3H_7, CH_2CH_2Ph$). Wenn die Substituenten eine Überlappung nicht zulassen oder nur eine schwache intermolekulare Wechselwirkung auftritt, befindet sich das Absorptionsmaximum dagegen im Bereich zwischen 570-600 nm, wodurch die Kristalle rot erscheinen (z. B. $R = CH_3, C_5H_{11}$). Natürlich sind auch alle Fälle möglich, die zwischen diesen beiden Extremfällen liegen (z. B. $R = CH_2C_6H_5, C_4H_9$). Die Farbe dieser Pigmente ist rötlich-braun oder rot-violett. In Abbildung 7 sind die drei Möglichkeiten der intermolekularen Wechselwirkungen schematisch dargestellt.¹⁴ Diese Abhängigkeit der Farbe von der Kristallpackung wird als Kristallochromie bezeichnet.^{15, 16} Obwohl dieses Phänomen auch bei anderen Pigmentklassen auftritt, sind die einfachen Änderungen in der Peripherie der Perylendiimide das Paradebeispiel. Bei N,N' -Aryl-substituierten Perylendiimiden tritt dieser Effekt nicht auf, was sich darauf zurückführen läßt, daß der N -Phenylring aufgrund sterischer Abstoßung aus der Ebene gedreht ist. Zwischen einzelnen N,N' -Aryl-substituierten Perylendiimiden liegen deshalb nicht die großen Unterschiede in der Konformation vor, die zu Substituenteneffekten auf die Absorptionseigenschaften führen.

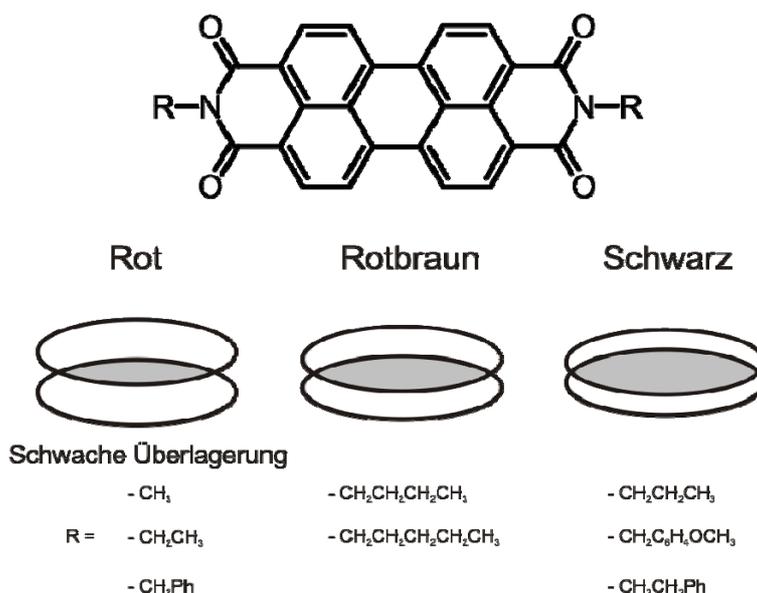


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Überlappung der π -Systeme benachbarter Moleküle verschiedener Perylendiimide.

Anfänglich wurden Perylendiimide nur als Pigmente verwendet, da sie durch ihr planares π -System, das die Bildung von Kristallen mit hoher Gitterenergie begünstigt, stark zur Aggregation neigen, was sich in einer geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln niederschlägt. Dimethylperylendiimid ($R = \text{CH}_3$, Pigment Red 179) wird z. B. industriell als Pigment produziert und hauptsächlich für Industrielacke und Autolacke eingesetzt. Perylendiimid-Pigmente zeichnen sich unter anderem durch ihre Lösemittlechtheit, Migrationsechtheit in Kunststoffen, Licht- und Wetterechtheit sowie hohe Chemikalienbeständigkeit und hohe Hitzebeständigkeit aus.¹⁷ Die geringe Löslichkeit ist auch der Grund, warum erst 1958 entdeckt wurde, daß Perylendiimide hochfluoreszent sind.¹⁸ Aus Gründen der praktischen Anwendung galt es daher, Substituenten einzuführen, die die Löslichkeit in den praxisrelevanten Lösungsmitteln erhöhen. Sperrige, sterisch anspruchsvolle Substituenten wie ortho-alkylsubstituierte Aromate, die um ca. 90° aus der Ebene des Perylengerüsts gedreht sind, verringern die Packungsdichte der Kristalle. Perylendiimide mit 1,6-Di-*iso*-propylphenyl- **9** und 1,5-Di-*tert*-butylphenylsubstituenten **10** besitzen aus diesem Grund eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.^{19, 20} Aber auch mit langkettigen, verzweigten Alkylketten **11** kann eine sehr gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln erreicht werden.²¹

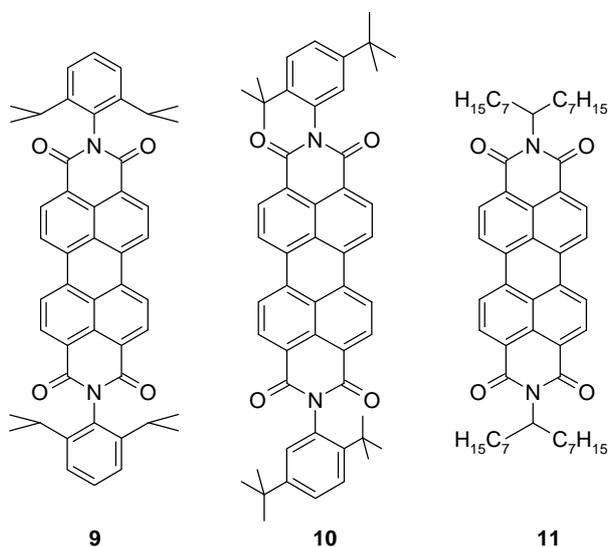


Abbildung 8: Perylendiimide mit sterisch anspruchsvollen Substituenten.

Eine weitere Möglichkeit, die Löslichkeit zu verbessern, besteht darin, löslichkeitssteigernde Gruppen in die *bay*-Regionen des Perylens einzuführen. Um diese Gruppen einführen zu können, müssen die *bay*-Regionen allerdings erst halogeniert werden. Perylendianhydrid **3** kann sowohl bromiert als auch chloriert werden. Im Zuge einer direkten Chlorierung in Schwefelsäure mit Chlorgas werden die Positionen 1, 6, 7 und 12 des Perylendianhydrids **3**

chloriert. Die 4-fach chlorierte Verbindung **12** ist nicht planar, da sich das Perylengerüst aufgrund der sterische Abstoßung der Chlorsubstituenten verzerrt. Diese Verzerrung verhindert eine ausgeprägte Stapelung der aromatischen π -Systeme im Kristallgitter, wodurch die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln erheblich erhöht wird. Sterisch anspruchsvolle Substituenten sind auch in den *bay*-Position in der Lage, die Löslichkeit weiter zu steigern. Diese lassen sich durch Phenoxy-substituenten an den chlorierten Positionen, die gegenüber nukleophilen Angriffen sehr reaktiv sind, einführen.

Perylendianhydrid **3** wird in Schwefelsäure mit elementarem Brom zum Dibromperylendianhydrid bromiert, wobei zwei Stellungsisomere, das 1,6- **15** und das 1,7-Dibromperylendianhydrid **16**, entstehen, wobei das Verhältnis der Isomeren von den Bromierungsbedingungen abhängt.²² Diese liefern nach Imidisierung und Phenoxylierung die entsprechenden Diphenoxyderivate **18**.

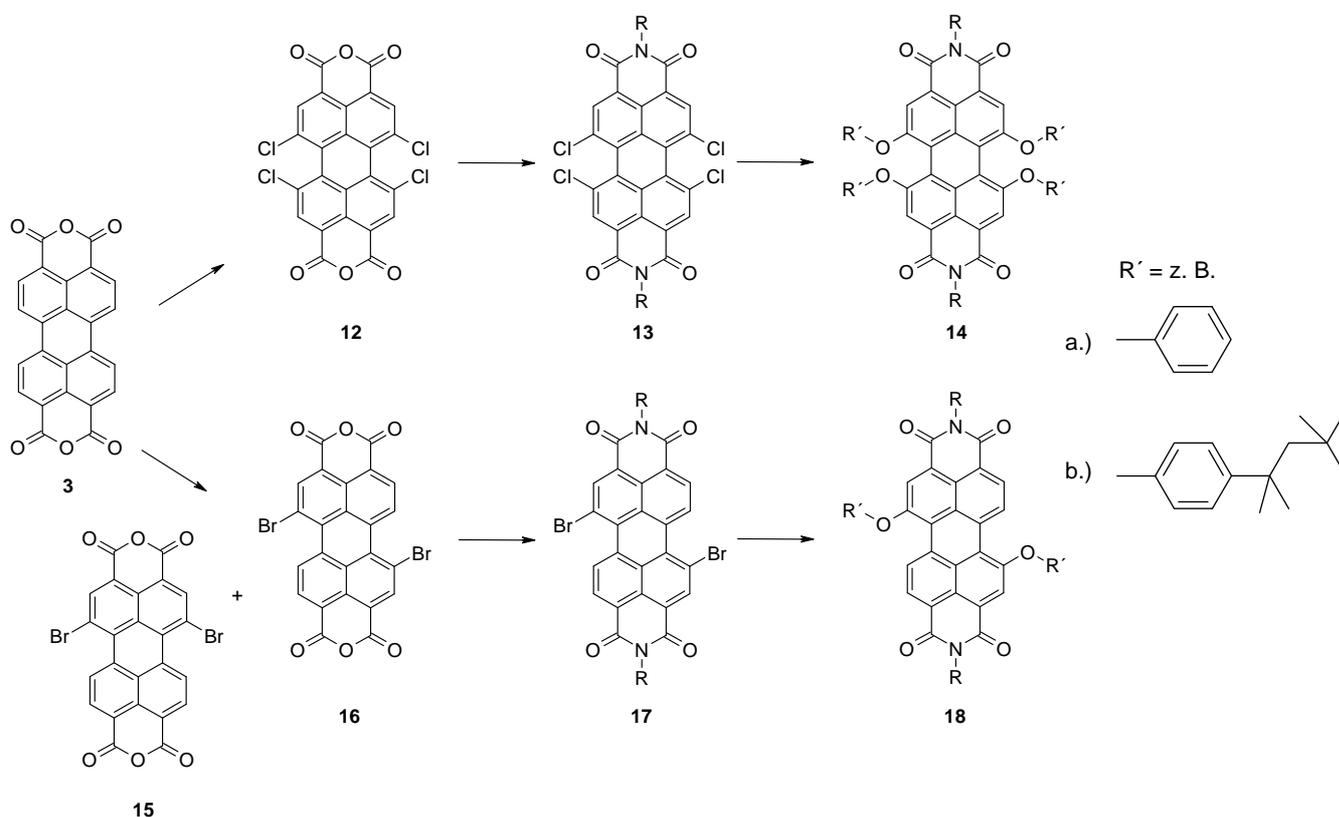


Abbildung 9: Synthese phenoxylierter Perylendiimidderivate.

Während der Substituent in der Imidstruktur mit Ausnahme der bereits erwähnten strukturell bedingten speziellen Anordnungen der Pigmentmoleküle im Kristallgitter kaum einen Einfluß auf die optischen und elektronischen Eigenschaften von Perylendiimiden hat, verändern Donor- und Akzeptorsubstituenten, die sich direkt am Perylengerüst befinden, diese teilweise dramatisch. Die Phenoxy-substituenten beeinflussen daher nicht nur deutlich die Löslichkeitseigenschaften, sondern auch die Lage der Absorptionsbanden. Das langwelligste Absorptionsmaximum von Perylendiimiden in organischen Lösungsmitteln liegt bei ~ 530 nm. Das Absorptionsmaximum von Tetraphenoxyperylendiimiden liegt bei ~ 580 nm und ist damit um etwa 50 nm gegenüber unsubstituierten Verbindungen bathochrom verschoben.

Perylendiimide zeichnen sich aber nicht nur durch die starke Absorption im Bereich von ~450-580 nm, sondern auch durch eine sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeute von bis zu 99% aus. Wie schon erwähnt, weisen die Diimide auch außerordentlich große chemische sowie thermische Beständigkeiten und hohe Photostabilität auf. Durch vorteilhafte elektrochemische Eigenschaften (n-Typ-Halbleiter-Eigenschaften) erschließen sich für diese Farbstoffklasse außerdem viele Anwendungsmöglichkeiten als effizienter Elektronenakzeptor. Aufgrund dieser Eigenschaften sind sie für zahlreiche Anwendungen sehr gut geeignet. Perylendiimidverbindungen finden breite Anwendung in unterschiedlichsten Einsatzgebieten, wie etwa in photovoltaischen Zellen,^{23, 24} in organischen Feldeffekt-Transistoren (OFET),^{25, 26} in Fluoreszenzkollektoren,²⁷ in organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs),^{28, 29} in Gewächshausfolien,³⁰ in Lasern und in der Xerographie.^{31, 32, 33}

Perylendianhydrid **3** wird aber nicht nur für den Aufbau von Perylendiimiden, sondern auch zur Synthese von Perylenmonoimiden eingesetzt, die weitere Funktionalisierungen ermöglichen und insbesondere bei der Synthese der höheren Perylendiimide unersetzbar sind. Aromatisch substituierte Perylenmonoimide lassen sich unter speziellen Reaktionsbedingungen in einem Schritt durch die Reaktion von Perylendianhydrid **3** mit dem entsprechenden Anilinderivat herstellen.³⁴ Dazu wird das Dianhydrid **3** bei sehr hohen Temperaturen über 200 °C in Chinolin als Lösungsmittel unter Zusatz von Zinkacetat mit z.B. 2,6-Diisopropylanilin umgesetzt. Dabei nutzt man aus, daß das nach der Imidisierung einer der beiden Anhydridstrukturen entstandene Perylenmonoimidmonoanhydrid thermisch nicht so stabil ist wie das eingesetzte Dianhydrid **3** und sich unter den gewählten Bedingungen leichter decarboxylieren läßt. Die Absorptionsspektren der Monoimide sind im Vergleich zu

denen der Diimide leicht zu niedrigeren Wellenlängen verschoben, da sich nur eine elektronenziehende Imidstruktur an dem Perylengerüst befindet.

Durch die Reaktionsbedingungen läßt sich steuern, ob der Perylengrundkörper des Monoimids einfach oder mehrfach bromiert wird.^{35, 36} In Eisessig bei Raumtemperatur wird das Perylenmonoimid **19** mit elementarem Brom in Gegenwart von Iod als Katalysator selektiv in der *peri*-Position **20** bromiert. Bromiert man Perylenmonoimid **3** dagegen in siedendem Chloroform mit großen Bromüberschuß, erhält man das Tribromperylenmonoimid **21**, das in den Positionen 1, 6 und 9 bromiert ist. Unter Substitutionsbedingungen, die eine Phenoxylierung aller Bromatome ausschließen, läßt sich aus dem Tribromid **21** das diphenoxylierte 9-Bromperylenmonoimid **22** herstellen. Die im Vergleich zu dem unphenoxylierten Monoimid **20** bessere Löslichkeit von **22** ist vor allem bei der Synthese der höheren Rylendiimide hilfreich. Für die Monoimide **20** und **22** ließen sich zahlreiche Funktionalisierungen der Bromfunktion finden, die die Synthese von z. B. Stannylverbindungen, Boronsäureestern und Aminogruppen erlaubten. Zudem wurden die bromfunktionalisierten Derivate **20** und **22** auch direkt in einer Reihe von palladiumkatalysierten Reaktionen (z. B. Buchwald-, Stille- und Suzuki-Reaktionen) eingesetzt.

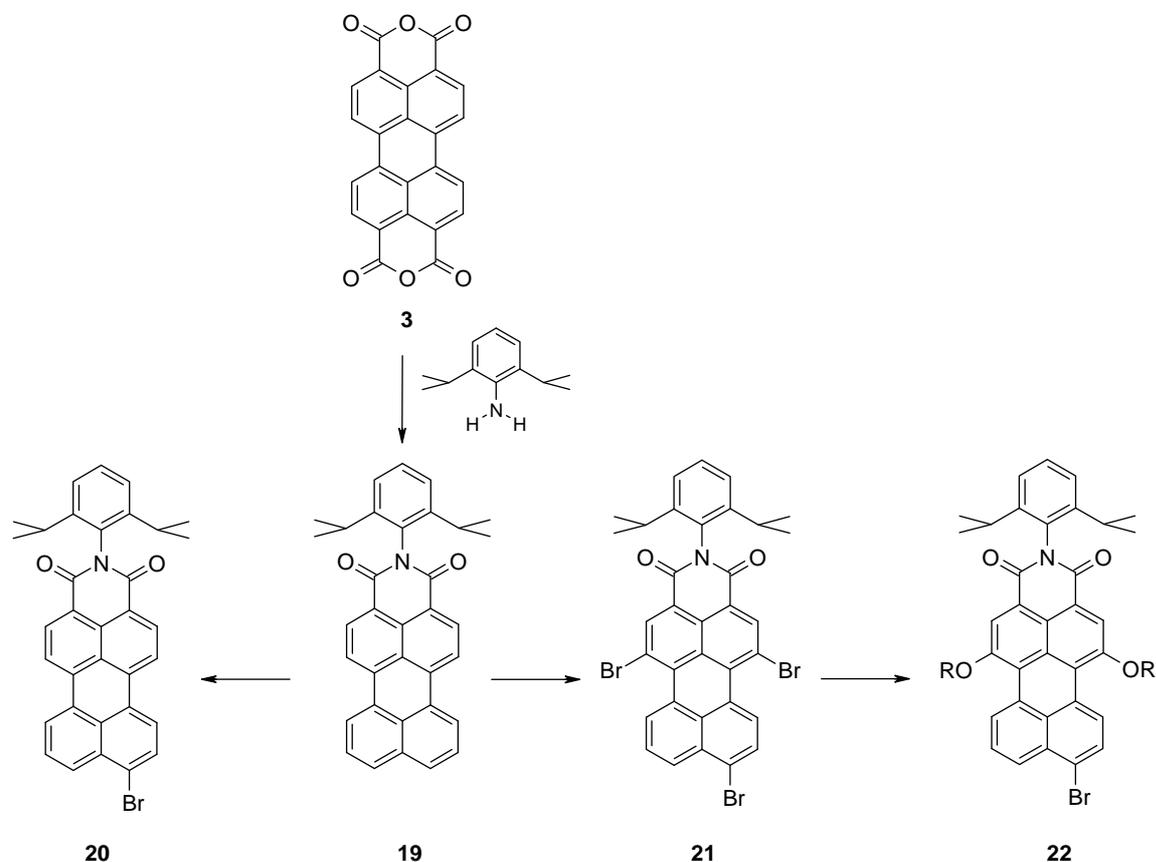


Abbildung 10: Synthese und Bromierungen von Perylenmonoimid **19**.

1.2.3. Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimide

Terrylendiimid, dessen Synthese erstmals in der Arbeitsgruppe Müllen gelang,^{37, 38} ist der nächsthöhere Vertreter in der homologen Reihe der Rylendiimide nach dem Perylendiimid. Es kann in drei Schritten, ausgehend von 9- Bromperylenmonoimid **20**, dargestellt werden. Die Synthesesequenz beinhaltet die Bildung der Stannylverbindung **23a**, eine palladiumkatalysierte Stille-Kupplung und eine basisch induzierte Cyclodehydrierung (**Abbildung 11**). Diese Sequenz wurde später verbessert, indem die Tributylstannylverbindung **23a** durch einen weniger toxischen Boronsäureester **23b** ersetzt wurde und schonendere Cyclodehydrierungsbedingungen gefunden wurden.³⁹ Der neue Weg beinhaltet daher die Bildung eines Boronsäureesters **23b** und eine anschließende palladiumkatalysierte Suzuki-Kupplung. In beiden Syntheserouten liefert also eine palladiumkatalysierte Kupplung eines Perylenmonoimids mit einem bromfunktionalisierten Naphthalinmonoimid die Terrylendiimidvorstufe **24**. Erst der Ersatz von der anfänglich verwendeten starken Base Kaliumhydroxid in der finalen Ringschlußreaktion durch die schwächere Base Kaliumcarbonat ermöglichte die Synthese von Terrylendiimiden mit Substituenten, die unter drastischeren Bedingungen aus der Imidstruktur verseift werden (z. B. Cyclohexylamin).

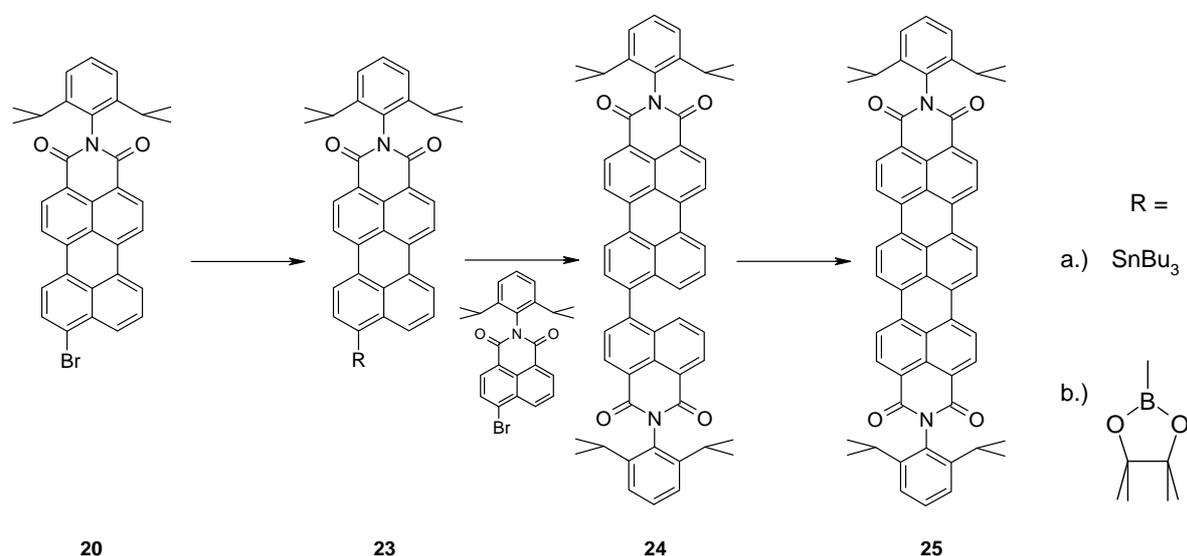


Abbildung 11: Synthese von Terrylendiimid **25** (palladiumkatalysierte Route).

Zur Synthese von Terrylendiimiden ist aber nicht immer eine mehrstufige Synthese erforderlich. Verschiedene Terrylendiimidderivate lassen sich in einer einstufigen Synthese nach J. Qu herstellen.^{40, 41} Die baseninduzierte Kupplung zwischen einem Naphthalin-

monoimid und einem Perylenmonoimid erfolgt unter Verwendung der Basenkombination KOtBu / DBN in Diglyme (Diethylenglykol-Dimethylether) bei 130°C.⁴² Das Terrylendiimid **25** mit *Diisopropyl*substituenten in der Imidstruktur läßt sich so in einer Ausbeute von 43% erhalten. Da bei dieser Synthese keine säulenchromatographische Reinigung von Zwischenstufen anfällt, läßt sich das Terrylendiimid **25** mit dieser Herstellungsmethode auch leicht im größeren Maßstab (>100 g) herstellen. Auf diesem Weg eröffnet sich aber ferner ein Zugang zu monofunktionellen Verbindungen. Ein Terrylendiimid mit einer aliphatischen Säure in der Imidstruktur **28** läßt sich durch eine Kupplung zwischen einem entsprechend funktionalisierten Naphthalinmonoimid **27** und Perylenmonoimid **19** unter den vorher genannten Bedingungen herstellen. Die Reaktionsbedingungen lassen aber nicht jede Monofunktionalisierung zu. Terrylendiimide mit Bromfunktionen in der Imidstruktur sind so z. B. nicht zugänglich, da man unter diesen basischen Reaktionsbedingungen fast ausschließlich debromiertes Terrylendiimid erhält.

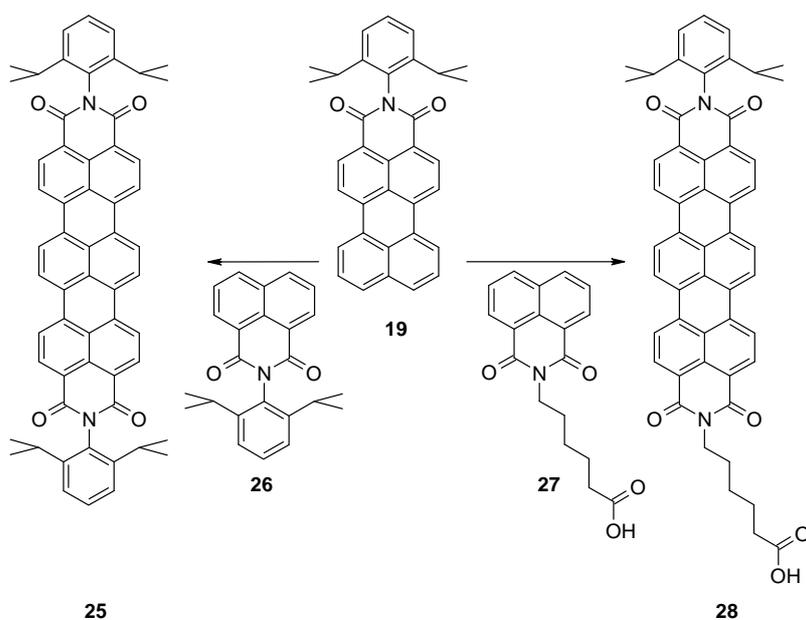


Abbildung 12: Synthese der Terrylendiimide **25** und **28** (Einstufige Synthese).

Die Absorptionsmaxima der tiefblauen Terrylendiimide sind im Vergleich zu Perylendiimiden bathochrom verschoben und reichen jeweils mit ihrer langwelligen Flanke bis ~ 700 nm, wobei das Absorptionsmaximum bei ~ 650 nm liegt (**Abbildung 13**). Neben der starken Absorption (hoher Extinktionskoeffizient) ist die außergewöhnlich hohe Fluoreszenz-Quantenausbeute von 90% eine weitere charakteristische Eigenschaft der Terrylendiimide.⁴³ Nur eine sehr begrenzte Anzahl von Verbindungen zeichnet sich durch eine ähnlich intensive Fluoreszenz im roten und tiefroten Teil des sichtbaren Spektrums aus, für den allerdings viele verschiedene gängige Anregungsquellen zur Verfügung stehen.⁴⁴ Bei

Untersuchungen zur Photostabilität erwiesen sich Terrylendiimide als besonders photostabil. Nach einer Woche Dauerbestrahlung mit UV-Licht (mit einer Wellenlänge von 366 nm) änderte sich der Extinktionskoeffizient einer Terrylendiimidlösung nicht signifikant. Dazu zeichnen sie sich wie die Perylendiimide durch eine hohe chemische und thermische Stabilität aus. So kann in konzentrierter Schwefelsäure gelöstes Terrylendiimid durch Zugabe von Wasser wieder unverändert ausgefällt werden.

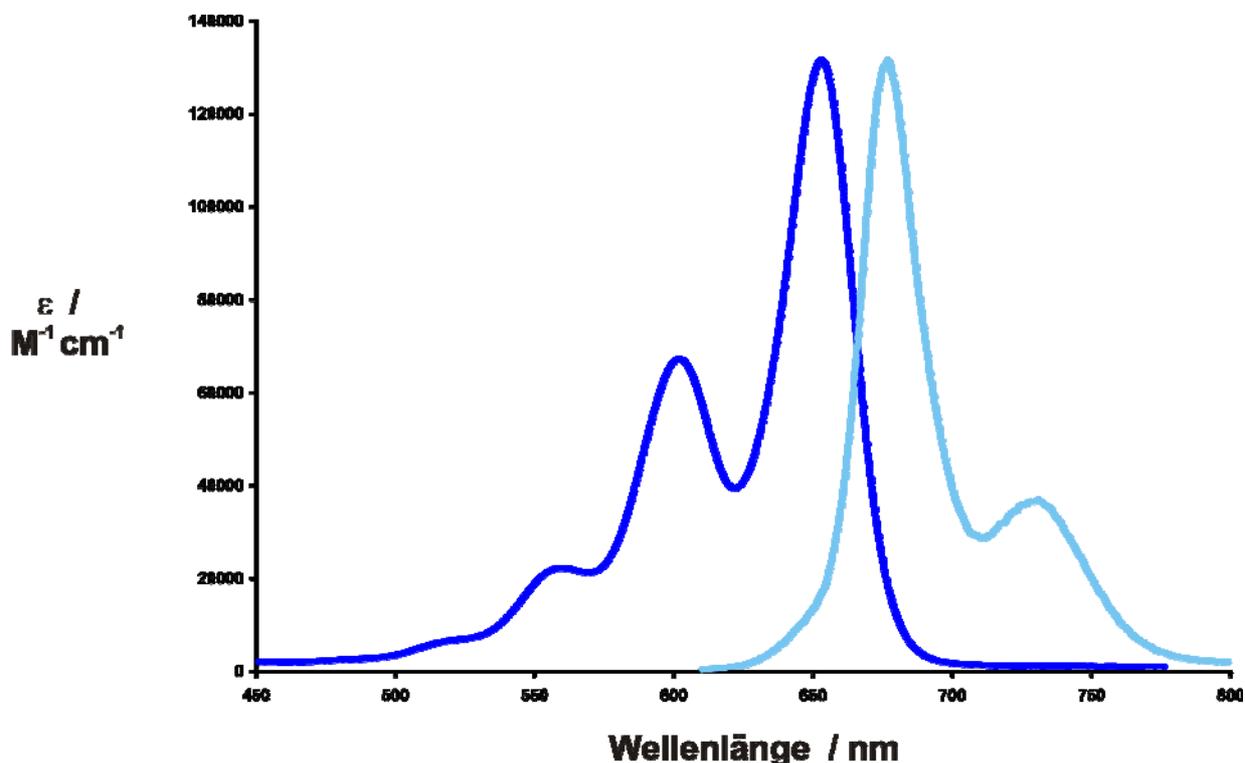


Abbildung 13: Absorptions- und Fluoreszenzspektren (normiert) von TDI **25** (Substituent R der Imidstruktur ist 2,6-Diisopropylphenyl, Lsgm. CHCl_3).

Die Bromierung des Terrylendiimids **25** ermöglicht weitere Funktionalisierung in den *bay*-Regionen. Bromiert man Terrylendiimid **25** in siedendem Chloroform mit elementarem Brom, erhält man das Tetrabromterrylendiimid **29**, das in den Positionen 1, 6, 9 und 14 bromiert ist.⁴⁵ Die Bromierung führt wie bei den Perylendiimiden zu einer Verzerrung des Chromophorgerüsts und damit zu einer Verbesserung der Löslichkeit (**Tabelle 1**). Die nukleophile Substitution der Bromatome eröffnet, wie in **Abbildung 14** dargestellt, verschiedene Funktionalisierungsmöglichkeiten. So kann die Löslichkeit durch sterisch anspruchsvolle *tert*-Octylphenoxy-substituenten (**30a**) noch einmal um das ~10-fache gesteigert werden (**Tabelle 1**). Die Absorptionsmaxima der blaugrünen Tetraphenoxyderivate sind im Vergleich zu unsubstituierten Terrylendiimiden ~ 25 nm bathochrom verschoben, wobei das Absorptionsmaximum bei ~ 675 nm liegt. Nach der Phenoxylierung mit Phenol

erhält man ein Tetraphenoxyterrylenderivat **30c**, das in den Phenoxygruppen selektiv sulfoniert werden kann.⁴⁶ Das entstehende Terrylenderivat ist dadurch wasserlöslich. **25** kann aber auch mit einem funktionalisierten Phenol wie 4-Iodphenol umgesetzt werden. Das iodfunktionalisierte Terrylendiimid **30c** wurde als Kern zum Aufbau eines dendritischen Multichromophors verwendet.⁴⁷ Wenn die Substitution mit einem elektronenreichen Dialkylamin wie z. B. Piperidin statt mit einem Phenolderivat erfolgt, wird das Absorptionsmaximum sogar noch stärker bathochrom verschoben.⁴⁸ **30d** ist mit einem Absorptionsmaximum bei 819 nm das erste Terrylendiimid, das im NIR-Bereich absorbiert.

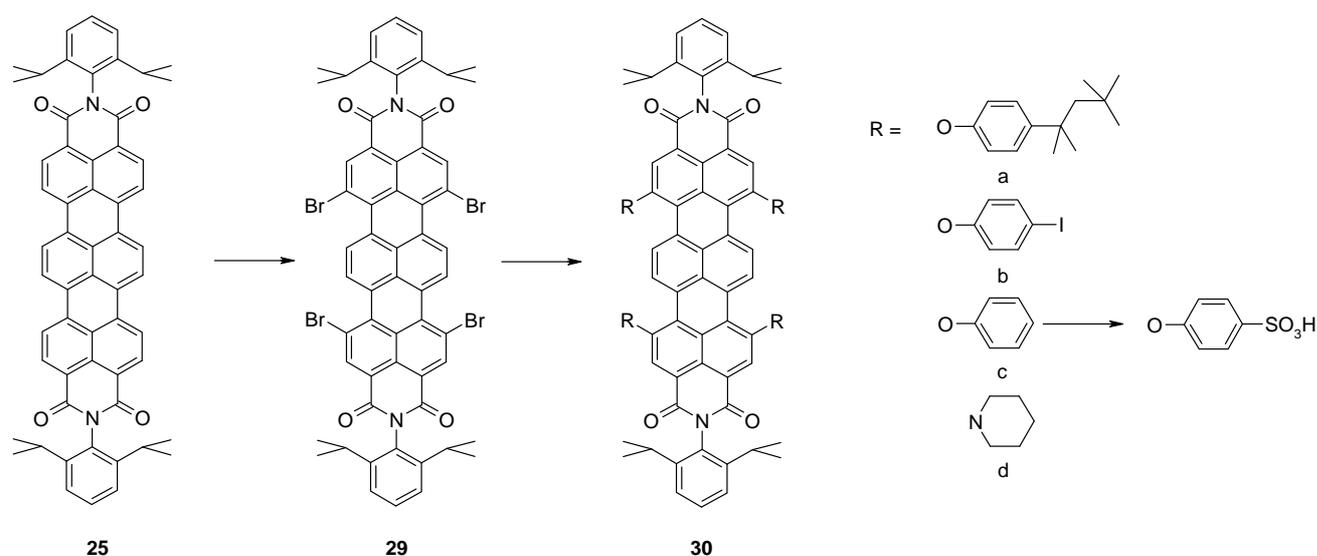


Abbildung 14: Bromierung von Terrylendiimid **25** und anschließende Funktionalisierung von **29**.

Verbindung	TDI 25	TetrabromTDI 29	TetraphenoxyTDI 30
Löslichkeit [mg/ml]	1.5	18	>180

Tabelle 1: Löslichkeit der Terrylendiimide **25**, **29** und **30** in Dichlormethan bei Raumtemperatur.

Es sind vor allem die schon erwähnten Eigenschaften, die die Terrylendiimide, und dabei besonders das Terrylendiimid, zu geeigneten Farbstoffen für Einzelmolekülexperimente machen. Nachdem 1989 erstmals einzelne Moleküle in einer Festkörpermatrix detektiert wurden,⁴⁹ entwickelte sich die optische Einzelmolekülspektroskopie (engl. Single Molecule Spectroscopy (SMS)) zu einer höchst aktuellen Technik, die inzwischen in vielen Bereichen der Physik, Chemie und Biologie Einzug erhalten hat. Den verschiedenen

Anwendungsgebieten ist gemein, daß man einzelne Moleküle einer Gruppe betrachtet und dabei Verteilungen physikalischer Eigenschaften erhält und keine Mittelwerte, die weniger Informationen enthalten. Außerdem werden einige Effekte wie z. B. zeitlichen Schwankungen der Fluoreszenzintensität sichtbar, die bei der Mittelung über ein Ensemble verborgen bleiben. Die laserinduzierte Fluoreszenzdetektion ist aufgrund der hohen Empfindlichkeit und Spezifität die bei weitem wichtigste Technik der optischen Einzelmolekülspektroskopie.⁵⁰ Eine Grundvoraussetzung dafür ist das Vorhandensein eines geeigneten Fluorophors. Dabei sollte der ideale Chromophor für Einzelmolekülexperimente möglichst die folgenden Eigenschaften vereinen.^{51, 52, 53}

- starke Absorption (hoher Extinktionskoeffizient), da die Moleküle effektiv angeregt werden müssen;
- möglichst hohe Fluoreszenzquantenausbeute nahe bei $\phi_f = 1$, da die Moleküle über die Fluoreszenz detektiert werden;
- vernachlässigbare Bevölkerung von Dunkelzuständen, insbesondere von Tripletzuständen, da dadurch die Fluoreszenzzählraten gemindert werden, dagegen sollten so viele Übergänge zwischen den elektronischen S1- und S0-Singulettzuständen erfolgen wie möglich;
- hohe Photostabilität/geringe Photobleichrate bei Raumtemperatur, damit man möglichst viele und möglichst lange Photonen detektieren kann;
- bei spektraler Separation zusätzlich nötig: schwache Elektron-Phonon-Kopplung/schmale Nullphononenlinien bei tiefen Temperaturen.

Insbesondere die beiden letzten Punkte dieser Zusammenstellung sind eher selten gemeinsam bei Chromophoren, die sich für Einzelmolekülspektroskopiemessungen eignen, anzutreffen. Zwar eignen sich rein aromatische Kohlenwasserstoffe wie z. B. Pentacen für Tieftemperaturexperimente, sie sind aber dafür bei Raumtemperatur nicht sehr photostabil. Bei Farbstoffen wie z. B. Rhodamin 6G oder Fluorescein ist es wiederum umgekehrt. Diese eignen sich für Raumtemperaturexperimente, ermöglichen aber keine Messungen der Nullphononenlinie bei tiefen Temperaturen. Bis zu den ersten Messungen an Terrylendiimid konnte kein Molekül innerhalb eines ausgedehnten Temperaturbereiches untersucht werden.⁵⁴ Die Messungen wurden entweder bei Raumtemperatur oder bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Bei 1,4 K zeigt Terrylendiimid in geeigneten Matrizen (Hexadecan oder Polyethylen) scharfe Nullphononenlinien. Neben seinen Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften eignet sich Terrylendiimid auch wegen der vernachlässigbaren

Bevölkerung von Dunkelzuständen hervorragend für Tieftemperatur-Einzelmolekülexperimente. Zusätzlich dazu macht die geringe Photobleichrate bei Raumtemperatur Terrylendiimid zum idealen Fluorophor für Einzelmolekülexperimente im gesamten Temperaturbereich.⁵⁵ Erstmals konnte ein System von in einem Bereich von flüssig-Helium-Temperaturen (1,4 K) bis Raumtemperatur vermessen werden. Außerdem können Terrylendiimide im roten Spektralbereich mit gängigen Laserquellen (Helium-Neon-Laser, Krypton-Ionen-Laser, Farbstofflaser und Diodenlasern) angeregt werden. Zahlreiche nachfolgende Publikationen belegten die Ausnahmestellung der Perylendiimide und Terrylendiimide für die Einzelmolekülspektroskopie.^{56, 57, 58, 59, 60}

1.2.4. Quaterrylendiimid, Pentarylendiimid und Hexarylendiimid

Das nächste Homologe dieser Reihe ist das Quaterrylendiimid. Die erste Darstellung gelang H. Quante, der den Farbstoff durch eine nickelkatalysierte Yamamoto-Kupplung von zwei 9-Bromperylenmonoimiden gefolgt von einer anschließenden Cyclodehydrierung erhielt.⁶¹ Auf diesem Wege können sowohl Quaterrylendiimide mit **(31)** als auch ohne löslichkeitssteigernde Phenoxygruppen **(32c)** hergestellt werden.⁶² Die Absorptionsmaxima dieser Quaterrylendiimide liegen im Bereich von 760 bis 790 nm und sind damit um etwa 100 nm gegenüber den Terrylendiimiden bathochrom verschoben. Außerdem nimmt der molare Extinktionskoeffizient zu (**Abbildung 16**). Neben der Photostabilität ermöglichen die starke Absorption im nahen Infrarot (700-1000 nm) und die geringe Eigenfarbe im sichtbaren Bereich die Anwendung als Wärmeschutzadditiv in Verglasungen.⁶³ **31** und **32c** sind mittlerweile auf dem Markt als Lumogen[®] IR 765 und Lumogen[®] IR 788 als erste Vertreter einer neuartigen Additivgeneration in der Lumogen[®] IR-Produktlinie der BASF erhältlich.⁶⁴ Mit Pentarylendiimid **32d** und Hexarylendiimid **32e** konnte die Reihe der Rylendiimide von N. Pschirer um zwei weitere hocheffiziente NIR-Absorber erweitert werden.⁶⁵ Dabei setzen sich beide Tendenzen innerhalb der Reihe - bathochromer Verschiebung und Anstieg des Extinktionskoeffizienten - fort. Neben den Photo- und Thermostabilitäten schaffen die unvergleichlich hohen NIR-Absorptionseffizienzen beste Voraussetzungen für den Einsatz in Anwendungen im nahen Infrarot (z. B. Kunststoffschweißen mit dem Laser und Wärmeschutzanwendungen). In **Abbildung 16** ist veranschaulicht, wie mit jeder weiteren Vergrößerung des Farbstoffgerüsts um eine Naphthalineinheit das Absorptionsmaximum bathochrom verschoben wird und der Extinktionskoeffizient steigt.

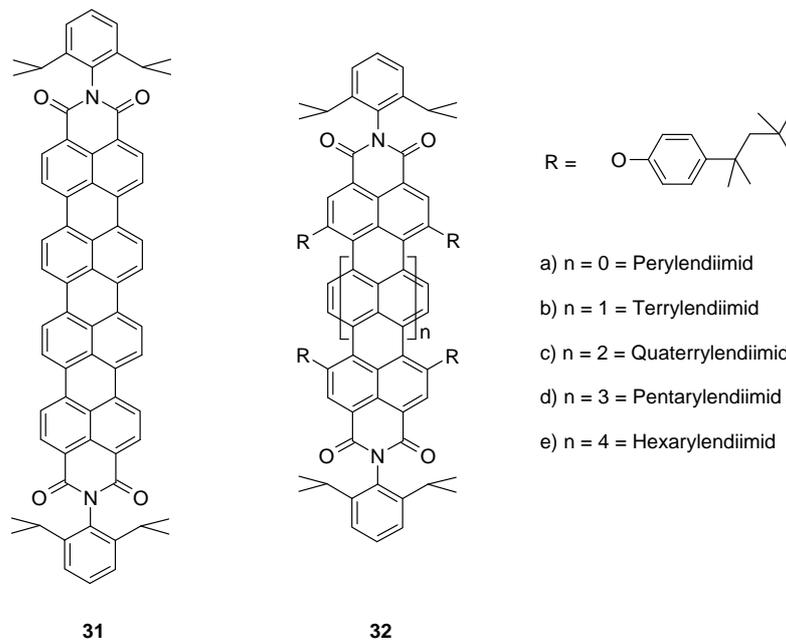


Abbildung 15: Strukturformel von Quatterylendiimid 31 und allgemeine Struktur der phenoxylierten Rylendiimide.

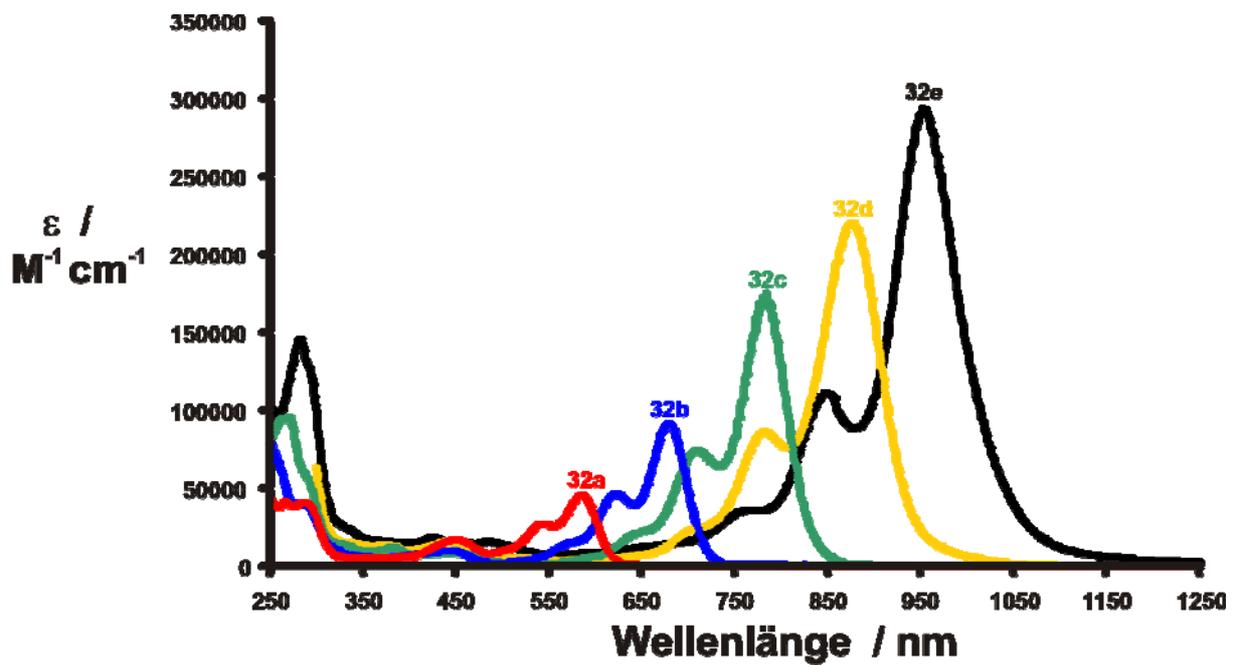


Abbildung 16: Absorptionsspektren der Rylendiimidreihe (32a-32e) in Chloroform.

1.3. Wasserlösliche Perylenfarbstoffe

Sowohl in der biochemischen Forschung als auch in der medizinischen und pharmazeutischen Diagnostik werden Farbstoffe am häufigsten als Anfärbemittel verwendet. Das Anfärben biologischer Funktionen oder einzelner Bereiche hilft z. B. bei der Charakterisierung der markierten Funktion oder auch dabei, die Detailerkennung zu verbessern und mit bloßem Auge nicht wahrnehmbare Veränderungen aufzudecken. Die wichtigsten derzeit verwendeten Anfärbemittel sind stark fluoreszent, da diese leicht und sehr empfindlich detektiert werden können. Dabei wird der Fluoreszenzmarker in der Regel selektiv gebunden (z. B. an Zellen, DNA und Proteine) und mittels Fluoreszenztechniken detektiert. Der Farbstoff kann dabei kovalent gebunden oder angelagert sein. Die Möglichkeit, markierte Elemente zu detektieren und zu charakterisieren, kann genutzt werden, um in verschiedene biologische Systeme hineinzublicken. Die Untersuchung von biologischen Systemen erfordert außerdem Farbstoffe, die keinerlei toxische Wirkung zeigen. Zusätzlich dazu müssen die Farbstoffe noch eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute in Wasser und eine gute Photostabilität aufweisen. Außerdem sollte der Farbstoff im roten Spektralbereich (größer 600 Nanometer) fluoreszieren, da dort die Autofluoreszenz in biologisch relevanten Proben, die Nachweise oft stört oder gar verhindert, stark abnimmt. Fluorescein- und Rhodamin-Derivate gehören zu den am häufigsten verwendeten Farbstoffen in biochemischen Anwendungen. Eine große Anzahl wasserlöslicher Farbstoffe wurde über die Jahre für unterschiedlichste Anwendungen entwickelt, wobei es aber kaum Farbstoffe gibt, die alle gestellten Anforderungen erfüllen.⁶⁶

Wie schon erwähnt wurde, zeichnen sich Perylendiimide durch bemerkenswerte Eigenschaften, wie z. B. ihre hohe chemische, thermische und photochemische Stabilität und eine Fluoreszenzquantenausbeute nahe $\phi_f = 1$ in organischen Lösungsmitteln aus. Diese Eigenschaften und Absorptions- bzw. Fluoreszenzwellenlängen, bei denen die Autofluoreszenz vernachlässigbar ist, würden Perylenfarbstoffe zu idealen Farbstoffen zur Markierung biologischen Materials machen.⁶⁷ Obwohl einige wenige wasserlösliche Perylenmonoimide und Perylendiimide bekannt sind, sind die meisten von ihnen in Wasser nahezu nicht fluoreszent oder hatten nur Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu maximal $\phi_f \sim 0.2$.

Wasserlöslichkeit kann durch hydrophile Gruppen in der Imidstruktur erzielt werden. In ihren Imidstrukturen können Perylendiimide sowohl positiv geladene (z. B. quartäre Ammonium-Ionen **35**)⁶⁸ als auch negativ geladene (z. B. Sulfonsäure-Reste **32**) oder ungeladene hydrophile Gruppen (z. B. Kronenether **34**) tragen.^{69, 70} Während mit den Sulfonsäure-Resten

(**32**) eine ausreichende Wasserlöslichkeit erzielt werden kann, ist das Perylendiimid **34**, das in der Imidstruktur Kronenether trägt, wasserunlöslich. N,N'-Bis(phenyl-3-sulfonsäure)-tetracarbonsäurediimid (**32**) weist aber nur eine geringe Fluoreszenzquantenausbeute von $\phi_f = 0.1$ in Wasser auf. Die Wasserlöslichkeit kann aber auch durch hydrophile Gruppen in den *bay*-Regionen oder in der *peri*-Position induziert werden. Durch die Anknüpfung einer Polyethylenglykolkette in der *peri*-Position ließ sich ein wasserlösliches Perylenmonoimid **36** herstellen, dessen Fluoreszenzquantenausbeute in Wasser $\phi_f = 0.15$ betrug.⁷¹ Polyethylenglykol (PEG) ist ein chemisch inertes, wasserlösliches und untoxisches Polymer, das aus (-CH₂-CH₂-O-) Monomeren besteht. Aus diesen Eigenschaften resultieren zahlreiche Anwendungen, z. B. in der Medizin, in der Pharmazie und in industriellen Anwendungen. Durch die Einführung von Peptidketten in den *bay*-Positionen gelingt es ebenfalls, wasserlösliche Perylendiimide (**37**) zu synthetisieren, wobei die Fluoreszenzquantenausbeute in Wasser für das Polypeptid Poly-L-Glutamat $\phi_f = 0.14$ betrug.^{72, 73}

Erst mit einem Konzept, das durch ionische Gruppen (kationisch oder anionisch) in den *bay*-Regionen die Wasserlöslichkeit induzierte, gelang in der Arbeitsgruppe Müllen durch C. Kohl und J. Qu die Synthese wasserlöslicher, hochfluoreszenter Perylendiimide.^{74, 75, 76} Die Strategie beruht dabei auf der Verhinderung der Aggregation durch eine hydrophile Hülle in unmittelbarer Nähe zum hydrophoben aromatischen Perylenchromophor. In allen Varianten dieser Strategie werden zuerst keine hydrophilen Gruppen, sondern in hydrophile Gruppen überführbaren Gruppen eingeführt. Dazu wird das Tetrachlorderivat **12** zuerst mit Phenol phenoxyliert. Mit konzentrierter Schwefelsäure können die Phenoxy substituenten selektiv sulfoniert werden, wodurch Perylendiimid **39** wasserlöslich wird.

Perylendiimide mit positiv geladenen Gruppen lassen sich ähnlich herstellen. Allerdings wird das Tetrachlorperylendiimid **12** dafür im ersten Schritt nicht phenoxyliert, sondern mit 3-Hydroxy-pyridin pyridoxyliert. Anschließend induziert die Methylierung der Pyridin-Stickstoffe mit Methyljodid die Wasserlöslichkeit. Danach werden die Iodid-Anionen gegen Methansulfonat-Anionen ausgetauscht, weil Perylendiimid **42** mit diesem Gegenion erheblich besser löslich ist und das negativ geladene Iodid-Anion I⁻ Fluoreszenz löscht.⁷⁷ Die Iodid-Ionen werden durch das Versetzen mit Silbermethansulfonat als Silbersalz ausgefällt. Auf demselben Wege kann auch ausgehend von Dibromperylendiimid **16** das zweifach pyridoxylierte Perylendiimid **43** hergestellt werden.

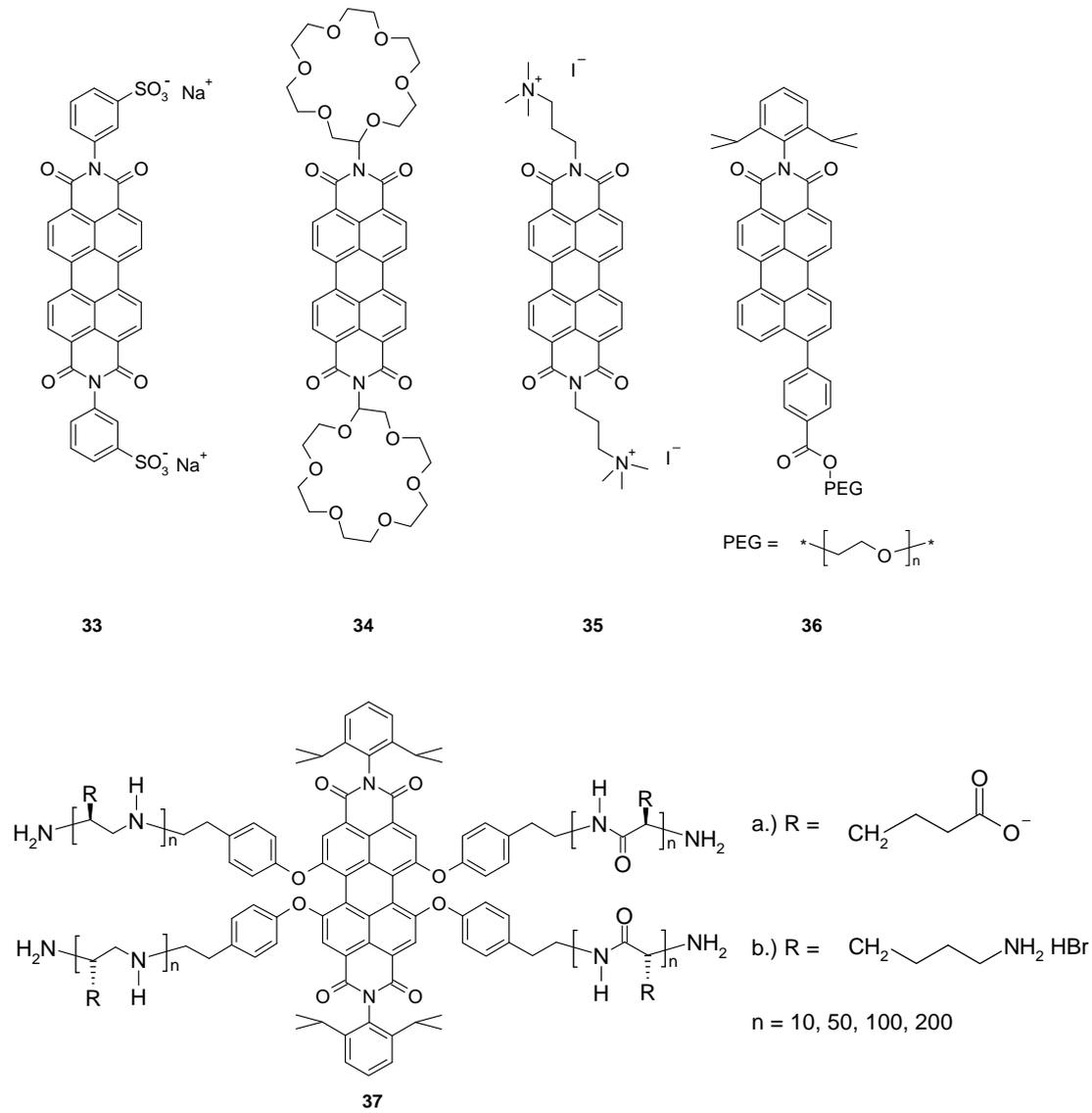


Abbildung 17: Wasserlösliche Perylenfarbstoffe.

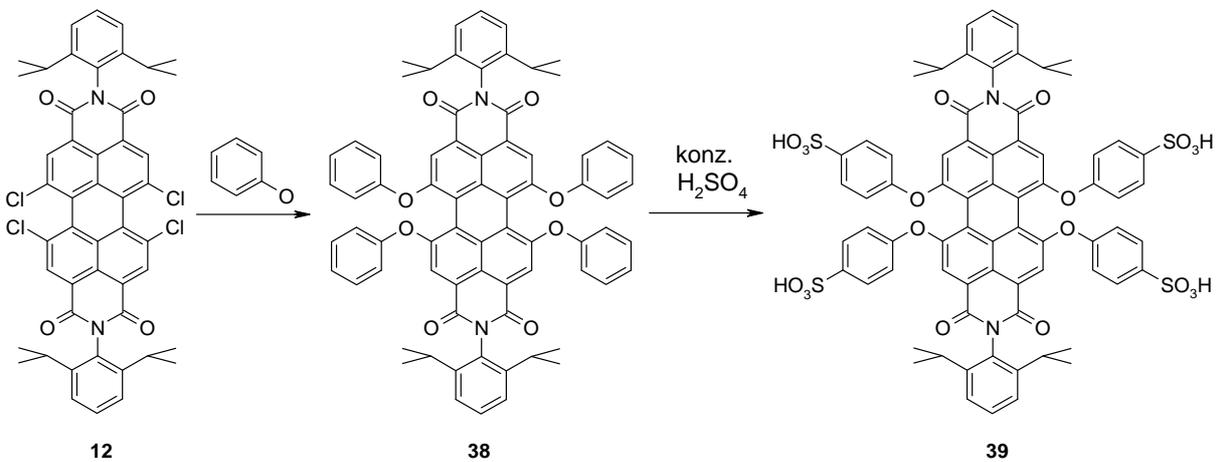


Abbildung 18: Synthese des vierfach sulfonierten Perylendiimids 39.

Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt für das vierfach sulfoniertere Perylendiimid **39** (Löslichkeit in Wasser 120 mg/ml) in Wasser $\phi_f = 0.58$. Die Fluoreszenzquantenausbeute der vierfach pyridoxylierten Verbindung **42** liegt bei 66%. Mit 98% zeigt das zweifach pyridoxylierte Perylendiimid **43** die höchste Fluoreszenzquantenausbeute aller nach diesem Konzept hergestellten Verbindungen. Diese Ergebnisse zeigen, wie sehr die Substituenten die Fluoreszenzquantenausbeute beeinflussen. **43** ist das erste Perylendiimid, das sowohl Wasserlöslichkeit als auch eine sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeute (nahe $\phi_f = 1$) in Wasser aufweist. Vereint mit der hohen photochemischen Stabilität und den Absorptionseigenschaften eröffnen sich dank dieser Eigenschaften eine Vielzahl von bioanalytischen Anwendungen (z. B. als Marker für Biomoleküle). Zellkultur-Untersuchungen (embryonale Rattenherz-Zellkulturen) mit der vierfach pyridoxylierten Verbindung **42** belegten die Nichttoxizität des Farbstoffes und zeigten, daß die untersuchten Zellen nach Inkubation mit **42** sehr intensiv fluoreszieren.

Bisher sind nur sehr wenige wasserlösliche Terrylendiimide beschrieben worden. Dabei wurden die Terrylendiimide mit wasserlöslichen Gruppen (Sulfoxygruppen **44a**, Pyridoxygruppen **44b** und Polypeptidgruppen **44c**) ausgestattet, die sich bei den entsprechenden Perylendiimiden bewährt haben. Aber in allen Verbindungen ist die Fluoreszenz in Wasser nahezu vollständig gelöscht oder nur noch eine Restfluoreszenz detektierbar ($< \phi_f = 0.01$).^{78, 79, 80} Der Rückgang der Fluoreszenz innerhalb der Rylendiimidserie fällt besonders bei dem vierfach sulfonierten Terrylendiimid **44a** auf, da das entsprechende Perylendiimid **39** eine Fluoreszenzquantenausbeute von $\phi_f = 0.58$ aufweist. Dieser Effekt wird in erster Linie auf eine starke Aggregatbildung zurückgeführt, die aber bisher nicht weiter untersucht wurde. Folglich besteht die große Herausforderung darin, die Experimente auszuweiten und zu untersuchen, welche Möglichkeiten sich insbesondere für biologische Anwendungen für wasserlösliche Terrylendiimide bieten.

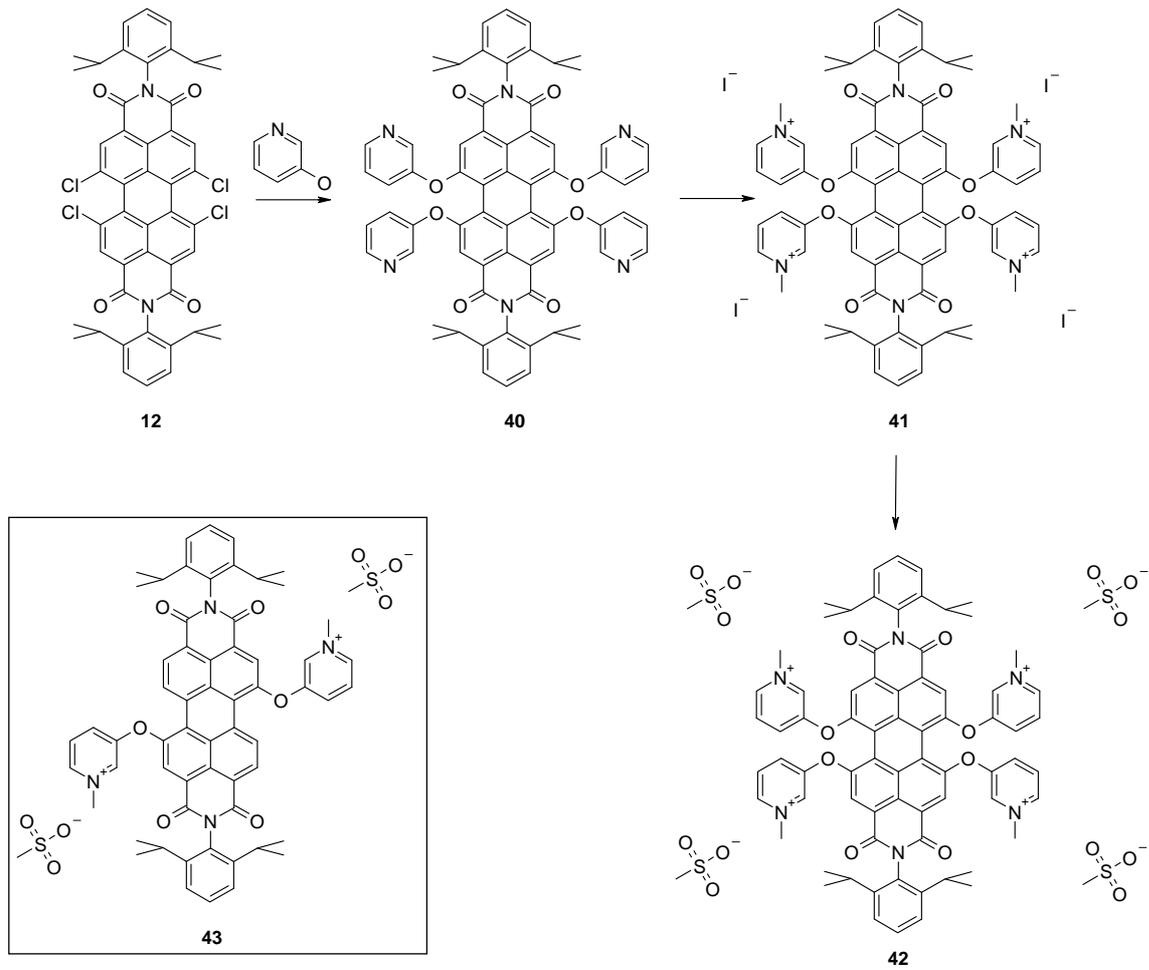


Abbildung 19: Synthese des vierfach pyridoxylierten Perylendiimids **42** und Struktur des zweifach pyridoxylierten Perylendiimids **43**.

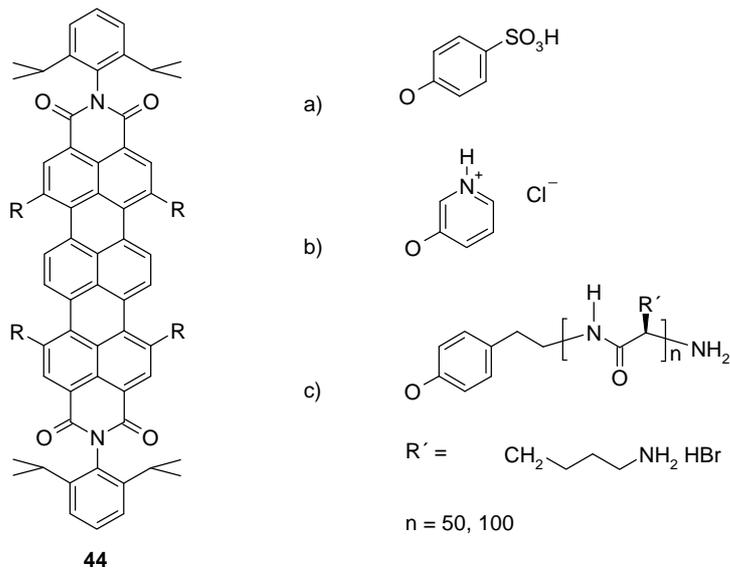


Abbildung 20: Wasserlösliche Terrylenediimide.

Kapitel 2

Motivation und Zielsetzung

Wie bereits in der Einleitung angesprochen, sind es vor allem die herausragenden Eigenschaften der Rylensfarbstoffe wie die sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeute und die sehr hohe Photostabilität, die zahlreichen Anwendungen und Untersuchungen ermöglichten. Es sind vor allem zwei Aspekte, die bisher einige Bereiche für Terrylendiimide, auf denen der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt, weitgehend verschlossen haben. Das ist zu einem die Löslichkeit, wobei man zwischen der Löslichkeit in wäßrigen Lösungen und der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln unterscheiden muß. Zum anderen sind es die Funktionalisierungsmöglichkeiten. Ziel dieser Arbeit ist es, durch systematische Wahl der Substituenten in den Imidstrukturen und/oder den *bay*-Regionen von Rylendiimidfarbstoffen vollkommen neue Produkteigenschaften zu verwirklichen, Reaktionen bzw. Anwendungen zu ermöglichen und den Aufbau von komplexeren Chromophorarchitekturen zu gestatten. Die Arbeit ist in verschiedene Themenbereiche unterteilt, die sowohl anwendungsbezogene als auch grundlagenorientierte Fragestellungen enthalten.

Es gibt nur sehr wenige besonders photostabile wasserlösliche Farbstoffe im Wellenlängenbereich für den roten Bereich des sichtbaren Spektrums über 600 nm. Dieser ist aber von besonderem Interesse, da in diesem Bereich die Autofluoreszenz vieler biologischer Proben stark reduziert ist.⁸¹ Obwohl gerade für diesen Wellenlängenbereich eine Reihe von Fluoreszenzfarbstoffen erhältlich ist, werden für bioanalytischen Anwendungen ständig neue stabilere und hellere Farbstoffe gesucht. Nicht zuletzt, weil sich in Einzelmoleküluntersuchungen zeigte, daß Terrylendiimid ein sehr viel stabilerer Fluoreszenzfarbstoff ist als der weit verbreitete Fluoreszenzmarker Cy5, soll in einem Teil dieser Arbeit untersucht werden, welche Möglichkeiten sich insbesondere für biologische Anwendungen für wasserlösliche Terrylendiimide bieten. In diesem Zusammenhang kommt auch der Aspekt der Funktionalisierbarkeit ins Spiel, da eine funktionelle Gruppe zur Bindung eines Fluoreszenzlabels an reaktive Stellen von Biomolekülen wie z. B. Proteinen benötigt wird. Ziel dieses Teilgebietes der Arbeit ist daher auch, die Wasserlöslichkeit mit der Monofunktionalität zu verbinden, um so ein wasserlösliches Terrylendiimidfluoreszenzlabel herzustellen.

Die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln muß man unter einem anderen Gesichtspunkt betrachten. Die in organischen Solventien benötigte Löslichkeit wurde bei fast allen bisher in der Literatur beschriebenen Terryendiimiden durch sperrige Substituenten sichergestellt. Diese erhöhen die Löslichkeit, indem sie die parallele Stapelung der Moleküle in Kristallpackungen verhindern. Diese Stapelung ist aber nicht immer unerwünscht, da die Organisation in ausgedehnten Stapelstrukturen auch neue Anwendungsmöglichkeiten (z. B. elektronische Bauteile) eröffnet. Unter diesem Gesichtspunkt wuchs in den vergangenen Jahren das Interesse an Perylendiimiden, die hochgeordnete Strukturen ausbilden und sich mit ihren Akzeptor-Eigenschaften sehr gut für den Einsatz als n-Halbleiter in photovoltaischen Bauelementen und organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) eignen. Die größeren Farbstoffsysteme der Rylendiimidreihe sind ebenso von Interesse, da sie sich aufgrund der größeren π - π -Überlappung der aromatischen Farbstoffgerüste sogar noch besser als Materialien für elektronische Bauteile eignen könnten. Eines der Ziele dieser Arbeit ist daher die Synthese einer Rylendiimidserie, deren Fähigkeit zur Selbstorganisation verbessert ist. Da es bisher keine systematische Untersuchung des flüssigkristallinen Verhaltens und der Selbstorganisation der Rylendiimidreihe gibt, die die höhere Homologe TDI und QDI beinhaltet, soll diese nach gelungener Synthese erfolgen.

In einem weiteren Kapitel sollen Donor-Akzeptor-Systeme für einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen des elektronischen Energietransfers hergestellt werden, wobei, um eine möglichst direkte Vergleichbarkeit zu gewährleisten, immer dasselbe besonders geeignete Donor-Akzeptor-Paar (Donor: Perylendiimid; Akzeptor: Terrylendiimid) verwendet wird. Da der Energietransfer vom Abstand und der relativen Orientierung der beteiligten Chromophore abhängt, ist es bei der Auswertung von Experimenten vorteilhaft, wenn die Chromophore über ein möglichst starres Verbindungselement fixiert sind und nicht über eine Zahl von Konformationen gemittelt werden muß. Durch die systematische Variation des Abstands und der relativen Orientierung der PDI- und TDI-Komponenten soll in dieser Reihe von Donor-Akzeptor-Diaden, nachdem die Synthese einer Diade mit para-Terphenylverbindungselement bereits gelang, in dieser Arbeit eine Diade mit einem komplexeren Verbindungselement synthetisiert werden. Derart komplexe Chromophorarchitekturen würden sich mit den bekannten Farbstoffderivaten wenn überhaupt nur sehr schwer aufbauen lassen, weshalb zuerst geeignete Funktionalisierungsmöglichkeiten für beide verwendeten Farbstoffkomponenten gefunden werden müssen.

Im sechsten Kapitel werden Terrylendiimide behandelt, die in photoelektrochemischen Farbstoff-Solarzellen eingesetzt werden können. Innerhalb dieser Zellen ist es die Aufgabe eines Farbstoffes, Elektronen auf das Leitungsband eines Halbleiters zu übertragen. Der Farbstoff muß dabei direkt auf einer porösen und damit großflächigen n-Halbleiterschicht adsorbiert werden können, wozu mindestens eine Ankergruppe erforderlich ist. Die in den Zellen verwendeten Terrylendiimide müssen daher mit einer geeigneten funktionellen Gruppe ausgestattet werden. Zusätzlich dazu muß noch eine weitere Funktionalisierung des Terrylendiimids in den *bay*-Positionen erfolgen (siehe **Abbildung 21**), da durch Substituenten eine spezielle Absorptionswellenlänge eingestellt werden muß. Da es bisher keine Terrylendiimide gab, die sowohl in der Imidstruktur als auch in den *bay*-Regionen funktionelle Gruppen trugen, die Kupplungen über diese Gruppen ermöglichten, spielen auch in diesem Kapitel neue Funktionalisierungsmöglichkeiten eine wichtige Rolle.

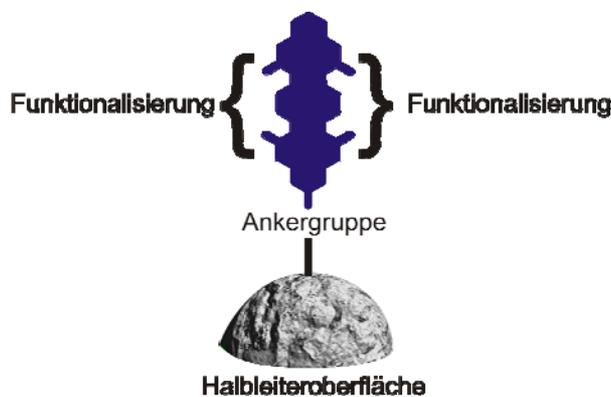


Abbildung 21: Schematische Darstellung eines an eine Halbleiteroberfläche gebundenen Terrylendiimids.

Die in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen lassen sich in vier Gruppen untergliedern und werden in jeweils einem Kapitel behandelt, wobei auf die einzelnen Fragestellungen noch in den einzelnen Kapiteln genauer eingegangen wird:

- wasserlösliche Terrylendiimide,
- Chromophorarchitekturen zur systematischen Untersuchung des elektronischen Energietransfers zwischen Perylendiimid und Terrylendiimid,
- Rylendiimide mit verzweigten Alkylketten als Imidsubstituenten,
- Terrylendiimide mit Ankerfunktion für Lichtsammelanwendungen.

Kapitel 3

Wasserlösliche Terrylendiimide

3.1. Einleitung und Motivation

Obwohl es bereits unzählige Fluoreszenzfarbstoffe und Fluoreszenzmarker für biologische Anwendungen gibt, sind dabei noch lange nicht alle Möglichkeiten ausgeschöpft.⁸² Bislange gibt es nur sehr wenige besonders photostabile wasserlösliche Farbstoffe im Wellenlängenbereich über 600 nm.

In Einzelmoleküluntersuchungen zeigte sich, daß Terrylendiimid ein sehr viel stabilerer Fluoreszenzfarbstoff ist als der weit verbreitete Fluoreszenzmarker Cy5, der in zahlreichen Studien als Proteinmarker verwendet wurde.⁸³ Wegen seiner fehlenden Wasserlöslichkeit war Terrylendiimid aber bisher für biologische Anwendungen in wäßrigen Medien nicht geeignet. Die Kombination von sehr guten photophysikalischen Eigenschaften, der relativ weit rotverschobenen Anregungswellenlänge und Wasserlöslichkeit könnte Terrylendiimide aber zu besonders geeigneten Farbstoffen für einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen und Beobachtungen biologischer Abläufe in lebenden Zellen (Live Cell Imaging) machen. Die Fluoreszenzeigenschaften, die bei wasserlöslichen Perylendiimiden stark von den jeweiligen hydrophilen Substituenten abhängen,⁸⁴ sind ein ausschlaggebender Faktor dafür, ob sich wasserlösliche Terrylendiimide für biologische Anwendungen eignen oder nicht. Um einen Farbstoff selektiv an Biomoleküle wie Proteine binden zu können, ist außerdem eine Modifikation des Farbstoffes mit einer geeigneten funktionellen Gruppe eine unerläßliche Voraussetzung. In diesem Zusammenhang wird klar, welche wichtige Rolle die Funktionalisierung sowohl in der Imidstruktur als auch in den *bay*-Positionen bei der Synthese wasserlöslicher Terrylendiimide spielen wird.

Dieses Kapitel zeigt die Möglichkeiten auf, die sich durch wasserlösliche Terrylendiimide eröffnen. Der erste Schritt dabei ist die Untersuchung der Absorptions- und Emissionseigenschaften eines vierfach sulfonierten wasserlöslichen Terrylendiimids. Auf diesen Ergebnissen aufbauend werden weitere wasserlösliche Terrylendiimide entworfen, deren Synthesen im weiteren Verlauf des Kapitels vorgestellt werden. Indem man Strukturelemente verändert oder kombiniert, ermöglicht man neue, erweiterte oder verbesserte Anwendungsmöglichkeiten. Zunächst soll aber noch einmal auf die besondere Bedeutung von dem Wellenlängenbereich über 600 nm und einige gebräuchliche Fluoreszenzmarker eingegangen werden.

3.1.1. Fluoreszenzmarker

Fast seit den Anfängen der synthetischen Farbstoffchemie wurde auch mit synthetisch hergestellten Farbstoffen an Gewebe und Zellen experimentiert. Somit gewannen diese Farbstoffe nicht nur in der Textilindustrie, sondern auch in der Medizin schnell an Bedeutung. Dabei zeigten einige Farbstoffe in ihrem Färbeverhalten eine erstaunliche Selektivität gegenüber verschiedenen Arten von tierischen Geweben oder von Bakterien. Tuberkelbazillen waren mit konventionellen Färbemethoden nur schwer darzustellen.⁸⁵ Robert Koch gelang es jedoch im Jahre 1882, in lebendem Gewebe den Tuberkulosebazillus anzufärben und ihn so zu entdecken.⁸⁶ Die Zugabe von Methyleneblau (1877 Deutsches Reichspatent BASF) gefolgt von Vesuvin (Bismarcks Braun) verlieh dem Wirtsgewebe eine bräunliche und den Mikroben eine tiefblaue Färbung. Heutzutage werden Farbstoffe und Fluoreszenzmarker in der Biochemie und Bioanalytik sowie der Medizin und medizinischen Diagnostik in vielfältiger Weise eingesetzt, um Prozesse und Strukturen auf zellulärer oder molekularer Ebene mit optischen Verfahren zu untersuchen.

Die Anzahl der angebotenen Fluoreszenzmarker ist in den letzten Jahrzehnten rapide angestiegen. Viele wurden dabei speziell an von Lasern emittierte Wellenlängen angepaßt. Die unterschiedlichsten Farbstoffe mit diversen funktionellen Gruppen bieten vielfältige Reaktionsmöglichkeiten zur kovalenten Ankopplung von Fluoreszenzmarkern und ermöglichen so sensitive zellbiologische Anwendungen. Wichtige reaktive funktionelle Gruppen, die eingesetzt und angeboten werden, sind die freie Carboxyl-Gruppe, NHS-Ester (Aktiv-Ester), Maleimide und Phosphoramidite. Auf diesem Markt werden Jahr für Jahr immer mehr Produkte für eine große Fülle von Einsatzgebieten angeboten, von denen hier nur exemplarisch einige Farbstoffe genannt werden können.

Reaktive Fluorescein-Derivate wurden sehr oft als Fluoreszenzmarker für Proteine verwendet. Hervorzuhebende Eigenschaften des Fluoresceins sind eine exzellente Wasserlöslichkeit, starke Absorption (hoher Extinktionskoeffizient) sowie eine außergewöhnlich hohe Fluoreszenzquantenausbeute von bis zu 93%. und ein Absorptionsmaximum (496 nm) in unmittelbarer Nähe zur Laserwellenlänge des Argon-Ionen-Laser (488 nm). Diesen Vorteilen stehen aber auch Nachteile gegenüber. Ein wesentliches Merkmal von Fluorescein **45** ist die pH-abhängige Fluoreszenz. Das Fluoreszenzmaximum ist nicht sehr scharf, die dazugehörige Bande recht breit.⁸⁷ Ein weiteres Problem ist die starke Ausbleichung des Fluoresceins. Unter starker Belichtung bleicht Fluorescein innerhalb von Sekunden aus. Dafür ist besonders das energiereiche Licht in diesem Spektralbereich unterhalb von 500 nm verantwortlich. Diese

Nachteile trieben die Entwicklung von neuen Farbstoffen voran. Da die optischen Filter, die speziell für das Fluorescein entwickelt wurden, sehr weit verbreitet und leicht erhältlich waren und die Wellenlänge des Argon-Ionen-Laser von dem Farbstoff optimal ausgenutzt wurde, mußten alle „Fluoresceinersatzfarbstoffe“ an das Spektrum des Fluoresceins **45** angepaßt werden. Ein Beispiel für ein von Fluorescein abgeleitetes Molekül mit gegenüber Fluorescein verbesserter Photostabilität ist das Oregon Green® 488 **46** (Anregungswellenlänge 488 nm, Fluoreszenzwellenlänge 520. nm, Molecular Probes). Die Absorptionskurven beider Farbstoffe sind quasi identisch.

Unter dem Namen CyDye™ ist eine ganze Palette von Fluoreszenzfarbstoffen erhältlich, die häufig als Fluoreszenzmarker gewählt werden.⁸⁸ Sie werden so genannt, weil es sich dabei um Cyaninfarbstoffe handelt. Die Absorptions- und Emissionsmaxima decken einen größeren Wellenlängenbereich im roten und infraroten Bereich zwischen 530 und 770 nm ab. Cy3 **47a** (Absorptionsmaximum: 550 nm; Emissionsmaximum: 570 nm) und Cy5 **47b** (Absorptionsmaximum: 649 nm; Emissionsmaximum: 670 nm) sind die bekanntesten Vertreter dieser Gruppe. Cy3 **47a** und Cy5 **47b**, welche präziser bezeichnet Indocyaninfarbstoffe sind, sind mit verschiedenen funktionellen Gruppen zum Markieren von Biomolekülen erhältlich. Aktivierte NHS-Ester können z. B. mit primären Aminogruppen von Proteinen gekoppelt werden.

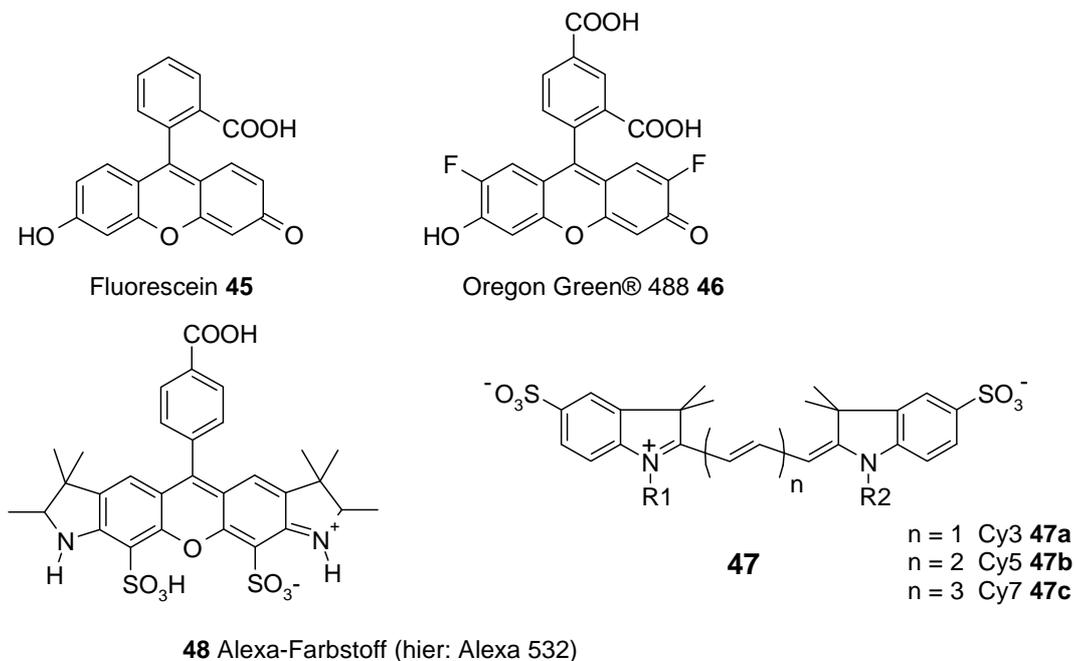


Abbildung 22: Strukturformel von Fluorescein **45**, Oregon Green 488 **46**, Alexa-Farbstoff 532 **48** und Grundstruktur der Cyaninfarbstoffe Cy3 **47a**, Cy5 **47b** und Cy7 **47c**.

Alexa-Farbstoffe (Alexa Fluor dyes) **48**, die meist ihr Anregungswellenlängenmaximum im Namen tragen, decken mit ihren Absorptions- und Emissionsspektren den gesamten Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes ab und reichen bis in den angrenzenden Infrarotbereich. Diese Farbstoffe werden durch die Sulfonierung von Cumarinen, Rhodaminen oder Cyaninfarbstoffe hergestellt. Durch die Sulfonierung erhalten die Moleküle eine negative Ladung und werden wasserlöslich. Diese Farbstoffe sind in der Regel stabiler und heller als andere gängige Farbstoffe in diesen Wellenlängenbereichen. Sie sind in der Regel aber auch teurer. Die Absorptionsspektren von Alexa Fluor 647 (Strukturformel nicht veröffentlicht) und Cy5 **47b** sind quasi identisch.⁸⁹ Die Spektren von Alexa Fluor 555 (Strukturformel nicht veröffentlicht) stimmen auch zu fast 100% mit denen von Cy3 **47a** überein. Obwohl sich die Alexa-/Cy-Paare hinsichtlich des Absorptionsmaximums, des Emissionsmaximums, des Stokes-Shifts und des Extinktionskoeffizienten verblüffend gleichen, sind die Alexa Farbstoffe erheblich photostabiler als ihre Cy-Analoga.

Außerdem wurden Cy-Fluoreszenzfarbstoffe auch oft verwendet, um biologische Abläufe in lebenden Zellen zu beobachten. Einzelne Proteine, Viren, und andere Biomoleküle wurden mit fluoreszierenden Farbstoffen markiert, um ihren genauen Weg und ihre Wechselwirkungen innerhalb einer Zelle zu verfolgen. Mit Hilfe der Einzelmolekül-Fluoreszenz-Mikroskopie, speziell mit „single dye tracing“ ist es Wissenschaftlern um Christoph Bräuchle an der Ludwig-Maximilians-Universität erstmals gelungen, den Infektionsweg eines einzelnen Virus in einer lebenden Zelle in Echtzeit zu verfolgen.^{90, 91} "Adeno-assoziierte Viren" wurden dazu mit nur einem Cy5-Farbstoffmolekül pro Virus markiert. Viren verfügen nicht über die nötigen Enzyme und Stoffwechselprodukte für eine eigenständige Vermehrung. Sie müssen sich dazu der Wirtszellen bedienen, die sie infizieren.⁹² Die Virusvermehrung beginnt mit dem Eindringen des Virus in die Wirtszelle. Dieser kritische Schritt konnte mit hoher Detailgenauigkeit dokumentiert werden. Die Viren nähern sich der Zellmembran und heften sich mehrmals in kurzer Folge an sie an, wobei ungefähr jeder achte Versuch zum Erfolg führt. Das Virus durchdringt dabei die Zellmembran und bewegt sich bis zum Kern der Zelle fort (**Abbildung 23**, Bild: LMU⁹³).

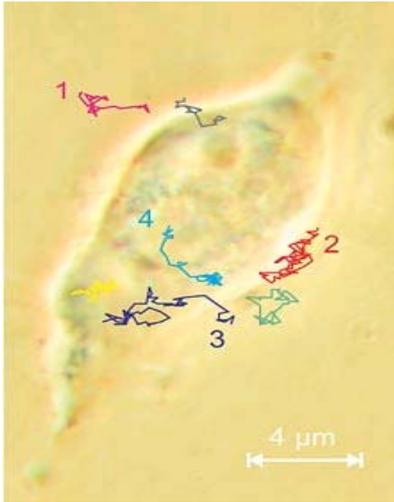


Abbildung 23: Bahn eines Adenoassoziierten Virus auf seinem Weg zum Zellkern:

- (1) Virus diffundiert zur Zelle;
- (2) Virus im mehrfachen Kontakt mit der Zellmembran;
- (3) Virus durchdringt die Zellmembran und diffundiert im Cytoplasma;
- (4) Virus durchdringt die Kernmembran.

3.1.2. Wellenlängenbereich über 600 nm

Wenn nichtfluoreszierende, biologisch relevante Moleküle mit Farbstoffen markiert werden, sollten andere nicht zu untersuchende Teilchen möglichst nicht zur Fluoreszenz beitragen, da sie das Meßsignal stören. In Zellen ist aber von einer Fluoreszenz endogener Zellbestandteile (Autofluoreszenz) im gelb-grünen Spektralbereich (500-600 nm) auszugehen.⁹⁴ Eine Autofluoreszenz wird in biologischem Material z.B. durch endogene Fluorophore wie Aminosäuren (z. B. Tryptophan), Coenzyme, Flavine oder Porphyrine hervorgerufen.⁹⁵ Diese Hintergrundfluoreszenz kann, besonders bei schwächer fluoreszierenden Markern, die Detektion des eigentlich gewünschten Fluoreszenzsignals erheblich stören. Um das durch die Autofluoreszenz entstehende Signal/Rausch-Verhältnis zu minimieren, ist es daher empfehlenswert, Anregungswellenlängen oberhalb von 550 nm oder sogar über 600 nm zu wählen. Im Bereich oberhalb von 600 nm sind sowohl Autofluoreszenz als auch Lichtstreuung gegenüber kürzeren Wellenlängen stark reduziert.

Ein weiterer Grund für die praktische Relevanz dieses Wellenlängenbereichs ist natürlich, daß hier als geeignete Anregungslichtquellen mehrere verschiedene, sehr gebräuchliche Lasersysteme mit gängigen Laserwellenlängen zur Verfügung stehen. Zu nennen sind hierbei insbesondere der Helium-Neon-Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm (rot) und auch rote Diodenlaser bei einer Wellenlänge von 635 nm. In diesem Zusammenhang sind ferner noch der Krypton-Ionen-Laser (647 nm, stärkste Linie) und Quecksilber-Kurzbogenlampen (546 nm, blaugrün) zu erwähnen.

3.2. Optische Charakterisierung eines vierfach sulfonierten Terryendiimids

3.2.1. Absorptions- und Emissionsspektren

Die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen und Versuche an dem wasserlöslichen Terryendiimid **44a** (WS-TDI), dessen Synthese in Kapitel 1.2.3. näher beschrieben ist, wurden in einer Zusammenarbeit mit C. Jung und C. Hellriegel aus der Gruppe von Prof. Dr. Bräuchle an der LMU durchgeführt. Die Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften hängen erheblich von der Umgebung bzw. den Solvensmolekülen der einzelnen Chromophoren ab. Die TDI-Moleküle **44a** aggregieren in einem polaren Medium wie Wasser, während sie in anderen Lösungsmitteln wie DMSO als Monomere vorliegen. Das Absorptions- und das Emissionsspektrum des in DMSO gelösten wasserlöslichen TDIs **44a** (Konzentration von 10^{-5} mol/l) sind in **Abbildung 24** dargestellt.

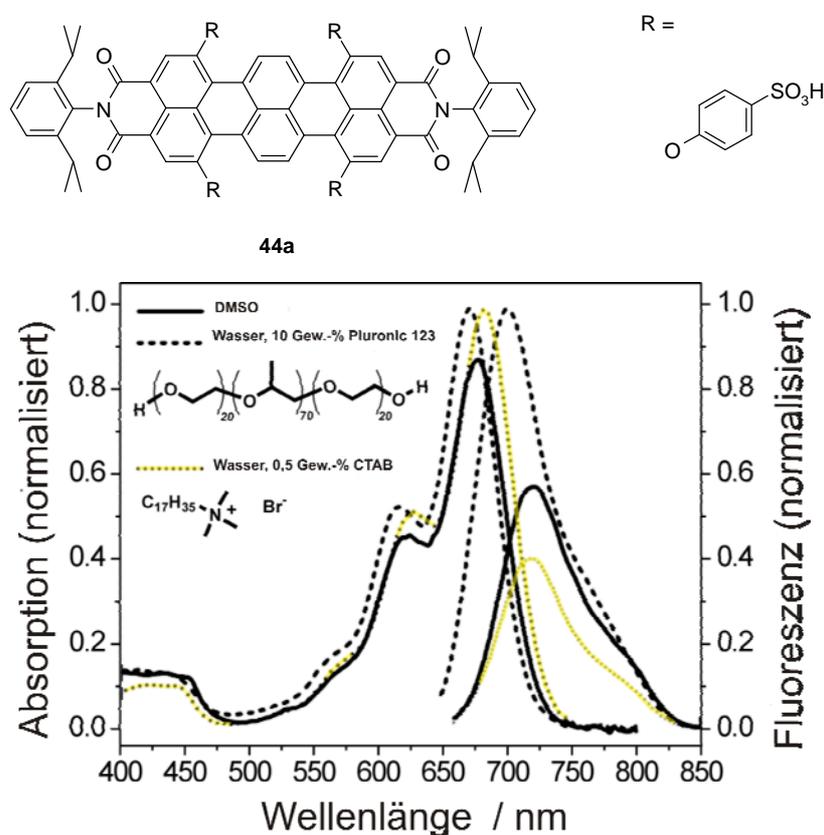


Abbildung 24: Strukturformel des wasserlöslichen Terryendiimids **44a**. Absorptionsspektren und Fluoreszenzspektren von **44a** in DMSO (10^{-5} mol/L) (durchgehende Linie), in Wasser mit einer Pluronic 123-Konzentration von 10 Gew.-% (gestrichelte Linie) und in Wasser mit einer CTAB-Konzentration von 0.5 Gew.-% (gepunktete gelbe Linie). Die Spektren wurden auf die Maxima der Lösung mit Pluronic 123-Zusatz normiert. Die Strukturen von Pluronic 123 (nichtionisches Blockcopolymer des Typs Poly(ethylenoxid)-Poly(propylenoxid)-Poly(ethylenoxid)) und CTAB sind in dem Diagramm abgebildet.

Die zwei charakteristischen Absorptionsbanden können durch Elektronenübergänge innerhalb des monomeren Chromophors erklärt werden. Die erste Absorptionsbande (390-460 nm) rührt von einer $1(\pi \rightarrow \pi^*)$ $S_0 \rightarrow S_2$ -Anregung her, die zweite (550-720 nm) von einer $1(\pi \rightarrow \pi^*)$ $S_0 \rightarrow S_1$ -Anregung.⁹⁶ Das Absorptionsmaximum des S_0 - S_1 -Überganges liegt bei 677 nm und weist einen molaren Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 36800 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ auf. Der Stokes-Shift (Wellenlängendifferenz zwischen Absorptions- und Fluoreszenzmaximum) beträgt 43 nm, und die Fluoreszenzquantenausbeute φ_F in DMSO beträgt 0,08. Zusätzlich wurden zeitaufgelöste Messungen durchgeführt, um die photophysikalischen Parameter dieses Farbstoffes genauer zu bestimmen und zu untersuchen. Die Fluoreszenz einer 10^{-5} molaren Lösung in DMSO klingt monoexponentiell mit einer Fluoreszenzlebensdauer von $\tau = 0.88 \pm 0.01 \text{ ns}$ ab. Aus der **Gleichung 1** für die Fluoreszenzquantenausbeute φ_F

(1)

$$\varphi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{sl}}$$

in der k_f die Rate der Fluoreszenzemission und k_{sl} die Summe über die Raten aller strahlungslosen Übergänge ist, und der der Fluoreszenzlebensdauer τ **(2)**

(2)

$$\tau = \frac{1}{k_f + k_{sl}}$$

erhält man für $k_f = 8.9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ und für $k_{sl} = 1.0 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. Die Rate aller strahlungslosen Übergänge k_{sl} ist also sehr viel größer als die Rate der Fluoreszenzemission k_f .

Im Gegensatz zu den in DMSO erhaltenen Ergebnissen enthält das Absorptionsspektrum des wasserlöslichen Terrylendiimids **44a** in Wasser (**Abbildung 25a**) eine Hauptabsorptionsbande mit einem Maximum bei einer kürzeren Wellenlänge von 637 nm und eine schwächere, längerwellige Absorptionsbande bei 690 nm. Aber es konnte in Wasser fast überhaupt kein Fluoreszenzsignal detektiert werden (**Abbildung 25b**, gestrichelte Linie). Es ist durchaus häufig zu beobachten, daß Farbstoffe in Lösung eine Tendenz zur Aggregation zeigen.^{97, 98} Auch von Perylendiimiden, die in Lösung ein ausgeprägtes Aggregationsverhalten zeigen, wurde schon berichtet.⁹⁹ Das große aromatische Grundgerüst hydrophober Natur des Terrylendiimids **44a** neigt in polaren Lösungsmitteln wie Wasser verstärkt zur Aggregatbildung. Die Aggregation von Farbstoffmolekülen zeigt sich im Allgemeinen in deutlichen Änderungen des Absorptionsspektrums und der Fluoreszenzeigenschaften im Vergleich zu den als Monomer vorliegenden Molekülen.

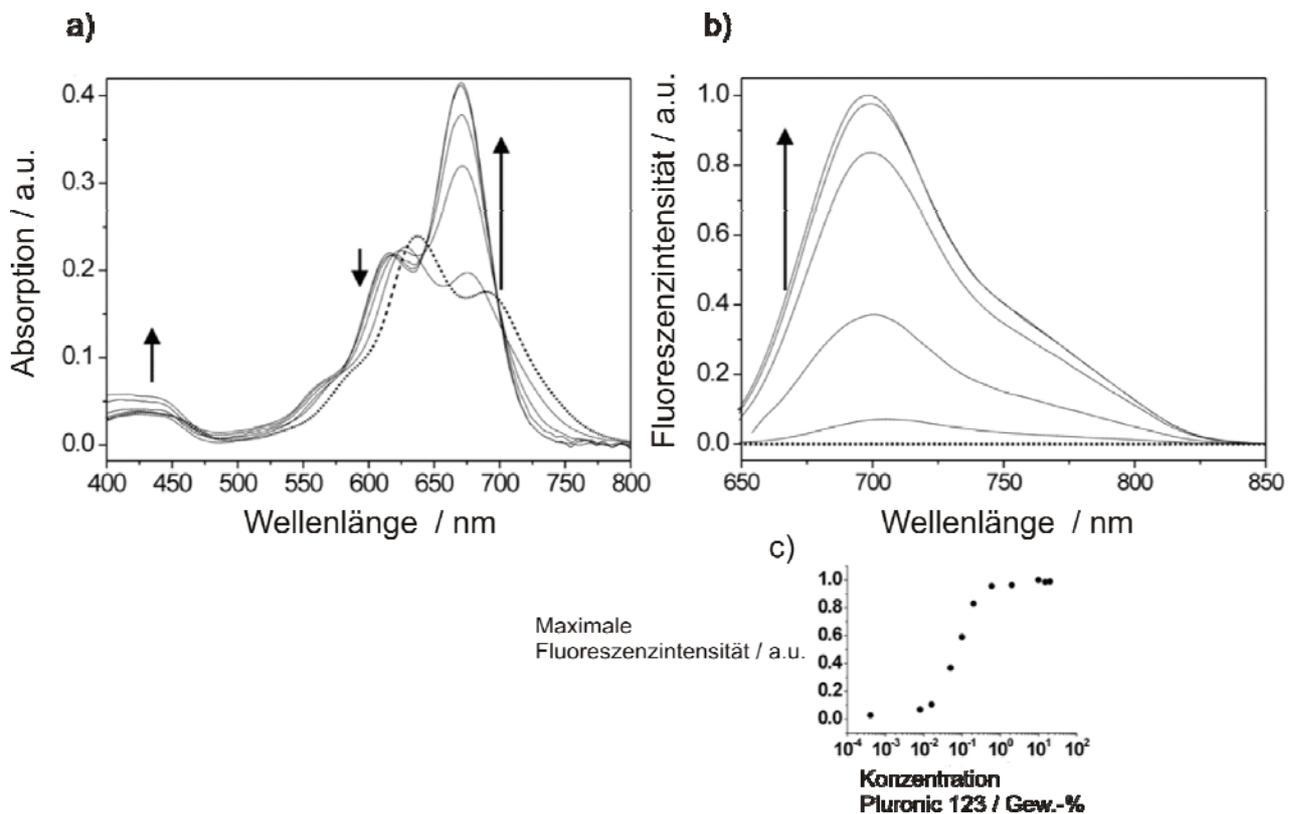


Abbildung 25: a) Einfluß der Pluronic 123-Konzentration auf das Absorptionsspektrum von **44a** in Wasser (10^{-5} mol/L). Die gestrichelte Linie stellt das Absorptionsspektrum in Wasser ohne Tensidzugabe dar. Die durchgehenden Linien stellen eine Titration mit Pluronic 123 dar. Die Pfeile deuten die ansteigende Pluronic 123-Konzentration an (0.008, 0.05, 0.2, 2 bzw. 20% Gew.-%). b) Normalisierte Fluoreszenzspektren ($\lambda_{\text{ex}}=640\text{-}650$ nm) zu den entsprechenden Absorptionsspektren in Teilbild a. c) Auftragung der maximalen Fluoreszenzintensität gegen die Pluronic 123 Konzentration .

Die sogenannte Exzitonen-Theorie, die verwendet wird, um die optischen Spektren von Aggregaten zu erklären,¹⁰⁰ unterscheidet zwei Hauptarten von Farbstoffaggregaten: H-Aggregate und J-Aggregate (**Abbildung 26**). Die Benennung der J-Aggregate geht auf ihren Entdecker Jelley zurück. Alternativ werden sie auch als Scheibe-Aggregate bezeichnet. Jelley und Scheibe entdeckten diese Art von Aggregaten in den 1930er Jahren.^{101, 102} Charakteristisch für J-Aggregate ist eine gegenüber der Monomerabsorption stark verschmälerte und rotverschobene Absorptionsbande. Außerdem fluoreszieren sie in der Regel aus dieser Aggregatbande. H-Aggregate werden so genannt wegen ihrer gegenüber dem Monomer blauverschobenen (= hypsochrom) Absorptionsbande, die in der Regel nicht so

schmal wie die J-Bande ist. Charakteristisch für H-aggregierte Moleküle ist, daß sie nicht fluoreszieren. Bei H-Aggregaten liegt eine parallele Stapelung der Moleküle vor, während J-Aggregate durch eine „head-to-tail“-Anordnung gebildet werden (**Abbildung 26**).

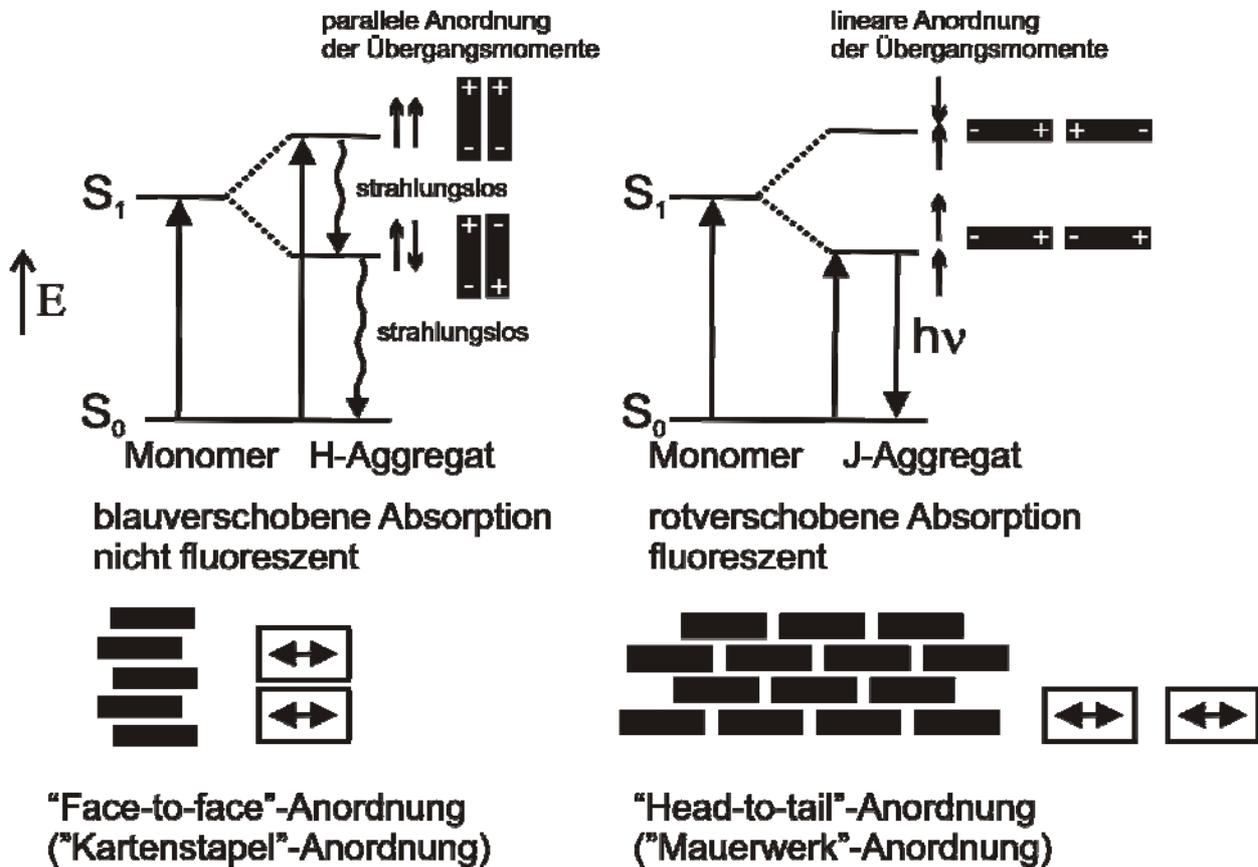


Abbildung 26: Schematische Darstellung von H- und J-Aggregaten und ihr Einfluß auf die Energielevel und das Fluoreszenzverhalten.

In J-Aggregaten sind die Übergangsmomente der einzelnen Monomere parallel zu einer Linie angeordnet, die ihre Zentren waagrecht verbindet. In H-Aggregaten sind die Übergangsmomente der einzelnen Monomere auch parallel angeordnet, allerdings bezüglich zu einer Linie die ihre Zentren senkrecht verbindet. Die hypsochromen und bathochromen Verschiebungen der Aggregate gegenüber der Lage der Banden im Monomer können durch die elektrostatische Wechselwirkung der Übergangsmomente erklärt werden. Anziehende Wechselwirkungen zwischen zwei Monomeren senken das Energieniveau, während abstoßende Wechselwirkungen es anheben. Im Aggregat spaltet sich daher das angeregte Niveau des Monomeren in zwei angeregte Niveaus auf, die sich energetisch unterhalb bzw. oberhalb des angeregten Niveaus des Monomeren befinden. Da eine Auswahlregel verlangt,

daß das Übergangsdipolmoment ungleich Null sein muß, ist bei J-Aggregaten der energiereichere Übergang nicht erlaubt, wodurch bei der „head-to-tail“-Anordnung der Dipole eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande auftritt. Bei dieser Anordnung erfolgt die Fluoreszenz aus dem untersten angeregten Niveau. Im Falle der H-Aggregate verbietet die Auswahlregel dagegen den Übergang in den unteren angeregten Zustand. Stattdessen findet der erlaubte Übergang in den energetisch höheren Zustand statt, was zu der gegenüber dem Monomer blauverschobenen Absorptionsbande führt. Nach der Schwingungsrelaxation des angeregten Zustands ist in diesem Fall aber aufgrund der Auswahlregel keine Emission aus dem Grundzustand des angeregten Niveaus möglich, was charakteristisch für H-Aggregate ist. Wenn man diese Aussagen mit den experimentellen Beobachtungen am wasserlöslichen TDI **44a** vergleicht, läßt sich daraus schließen, daß **44a** in Wasser H-Aggregate ausbildet.

Die Partikelgröße wurde in einer Malvern Zetasizer 3000HS-Vorrichtung (Malvern Instruments, Worcestershire, UK) mittels Laser-Licht Scattering bestimmt.¹⁰³ Mittels diesen Lichtstreuungsmessungen läßt sich feststellen, daß sich Partikel in der Größe von 449 ± 53 nm in der 10^{-5} molaren Lösung des Farbstoffes **44a** in Wasser befinden, wohingegen in einer DMSO-Lösung gleicher Konzentration keine Partikel detektiert wurden. Außerdem nimmt die Aggregatgröße mit abnehmender Farbstoffkonzentration ab (**Tabelle 2**). Diese Konzentrationsabhängigkeit ist typisch für Farbstoffaggregate in wäßrigen Lösungen, während die Messungen in DMSO darauf hindeuten, daß in DMSO keine Aggregate vorliegen.

Farbstoffkonzentration [mol/l]	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
Partikelgröße [nm]	472 ± 117	449 ± 53	114 ± 24

Tabelle 2: Aggregatgröße bei verschiedenen Farbstoffkonzentrationen von **44a** in wäßriger Lösung.

Weitere Messungen wurden in Gegenwart unterschiedlicher Konzentrationen eines nichtionischen Blockcopolymers des Typs Poly(ethylenoxid)-Poly(propylenoxid)-Poly(ethylenoxid) (Pluronic 123, BASF) als Tensid bei gleichbleibender Farbstoffkonzentration (10^{-5} mol/l Terrylendiimid **44a**) in Wasser durchgeführt. **Abbildung 25a** und **Abbildung 25b** zeigen die Absorptions- und Fluoreszenzspektren bei unterschiedlichen Tensidkonzentrationen. Dabei wurde die Konzentration an Tensid in einem Bereich von 0.0004 bis zu 20 Gewichtsprozent variiert. Zu erkennen ist, daß mit zunehmender

Konzentration an Tensid die Absorptionsbande bei 630 nm abnimmt und eine Absorptionsbande bei etwa 670 nm ansteigt. Schon bei der niedrigsten verwendeten Konzentration von Pluronic 123 wird ein kleines Fluoreszenzsignal detektiert. In diesen wäßrigen Tensidlösungen nimmt die Fluoreszenzintensität mit steigender Tensidkonzentration sehr stark zu. In **Abbildung 25c** ist die Fluoreszenzintensität als Funktion der Konzentration von Pluronic 123 aufgetragen. Ohne Zusatz von Pluronic 123 ist die Intensität praktisch Null, steigt dann aber oberhalb einer Tensidkonzentration von 0.04 Gew.-% stark an. Die Konzentration steht im Einklang mit der kritischen Mizellbildungskonzentration (sog. cmc, critical micelle concentration) von Pluronic 123. Die kritische Mizellbildungskonzentration ist eine wichtige Größe zur Charakterisierung von Tensiden. Tenside haben die amphiphile, oberflächenaktive Eigenschaft sich an Phasengrenzflächen anzulagern, um so die Grenzflächenenergie zwischen zwei Phasen zu verringern. Ab einer gewissen Konzentration, wenn die Tensidmoleküle die Grenzflächen vollständig belegt haben, beginnen die freien in der Lösung verbliebenen Moleküle im Inneren der Flüssigkeit mit ihresgleichen größere Aggregaten zu bilden, die als „Mizellen“ bezeichnet werden. Diese Tensidkonzentration bezeichnet man als kritische Mizellbildungskonzentration. Oberhalb einer Pluronic 123-Konzentration von etwa 2.0 Gew.-% tritt eine Sättigung der Fluoreszenzintensität auf.

Darüber hinaus wurde mittels Lichtstreuung zusätzlich ermittelt, wie die Variation des Tensidanteils die Partikelgröße beeinflusst. Für die Lösung des Farbstoffes mit Anteil von 2 Gew.-% Pluronic 123 wurden Partikel mit einem Durchmesser von 9 ± 3 nm und für die Lösung mit einem Anteil von 20 Gew.-% mit einem Durchmesser von 18 ± 3 nm detektiert. Diese Durchmesser entsprechen den Durchmessern der Mizellen, die Pluronic 123 bei diesen Konzentrationen ausbildet. Mittels Lichtstreuungsmessungen lassen sich keine Partikel mit einer Größe von ~ 449 nm mehr nachweisen, wie sie bei sie bei der wäßrigen Lösung mit gleicher Konzentration ohne Tensidzusatz auftreten. Die Absorptionsspektren der Lösungen mit Tensidzusatz stimmen oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration in ihrer Gestalt gut mit dem Spektrum des Farbstoffes in DMSO überein, wie in **Abbildung 24** zu sehen ist. Diese Beobachtungen legen nahe, daß die TDI-Moleküle in Mizellen eingebaut werden und innerhalb der Mizellen in monomerer Form vorliegen. Die Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_f beträgt unter den genannten Bedingungen 0.17. Weitere Messungen wurden mit Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB, einem kationischen Tensid vom Typ quartäre Ammoniumverbindungen, das häufig in der Molekularbiologie eingesetzt wird) als Tensid

vorgenommen. In **Abbildung 24** werden das Absorptions- und Emissionsspektrum einer 10^{-5} molaren Lösung des Farbstoffes **44a** in Wasser mit einer CTAB-Konzentration von 0.5 Gew.-%, einer CTAB-Konzentration oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration von $\sim 0,03$ Gew.-%, mit den Spektren gleicher Farbstoffkonzentrationen in DMSO und in Wasser mit 10 Gew.-% Pluronic 123 verglichen. Das Absorptionsmaximum liegt bei dieser CTAB-Konzentration bei 682 nm. Das Maximum des Emissionsspektrums verschiebt sich hin zu 718 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeute ($\varphi_f = 0,05$) nimmt aber im Vergleich zu der Lösung mit Pluronic 123-Zusatz ab. Das Absorptionsspektrum gleicht in seiner Form stark den anderen beiden aufgenommen Spektren. Insbesondere ist das Verhältnis der Intensitäten der beiden aufeinanderfolgenden Absorptionsbanden um ~ 675 nm und ~ 630 nm in allen drei Fällen gleich. Die Partikelgröße konnte mittels Lichtstreuungsmessungen nicht mehr detektiert werden. Aufgrund der vergleichsweise kürzeren hydrophoben Alkylketten wird auch erwartet, daß die von CTAB gebildeten Mizellen kleiner sind als die von Pluronic 123 gebildeten. Die Partikelgröße liegt in der untersuchten Probe offensichtlich unterhalb des Detektionslimits des verwendeten Aufbaus. Wichtiger dabei ist jedoch, daß auch keine Partikel der Größe um ~ 449 nm mehr detektiert wurden, wie sie noch bei der wäßrigen Lösungen ohne Tensidzusatz vorlagen. Das deutet auch bei diesem Tensid darauf hin, daß das TDI **44a** nur als in Mizellen gelöstes, eingelagertes Monomer vorliegt. Die spektralen und photophysikalischen Daten sind in **Tabelle 3** aufgeführt.

Lösungsmittel	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}} /$ nm	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}} /$ nm	$\epsilon_{\text{max}} /$ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	φ_f	Partikelgröße / nm
DMSO	677	720	36800	0.08	-
Wasser	637	-	23900	-	449
Wasser, 10 Gew.-% Pluronic 123	670	700	42000	0.17	18
Wasser, 0,5 Gew.-% CTAB	682	718	41700	0.05	-

Tabelle 3: Die spektralen und photophysikalischen Daten für **44a** in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden durch Vergleichsmessungen mit Cy5-Lösungen bestimmt ($\varphi_f = 0.27$). Die Änderungen der Absorptionskoeffizienten der Lösungen nach Tensidzugabe wurden durch Anpassungen der Anregungswellenlängen ausgeglichen (Anregungswellenlängen von 640–655 nm).

3.2.2 Einzelmolekülspektroskopische Studien

Für Einzelmolekül-Messungen mit einem konfokalen Mikroskop wurden hinreichend verdünnte Proben des wasserlöslichen Terrylendiimids **44a** in einen sehr dünnen Polymerfilm eingebettet. An dieser Stelle sei auf den Anhang dieser Arbeit, S. 237-239 dieser Arbeit, verwiesen, der die Grundlagen der Einzelmolekülspektroskopie beschreibt. **Abbildung 27a** zeigt ein konfokales Fluoreszenzbild einzelner in einen PVA-Film (Polyvinylalkohol) eingebetteter Terrylendiimidmoleküle. Der Scanbereich beträgt $11 \times 12 \mu\text{m}^2$. Die hellen Punkte werden dabei der Fluoreszenz einzelner Moleküle zugeordnet. Um die Fluoreszenzintensität eines einzelnen Moleküls zu messen, wird der Laserfokus auf einen hellen Punkt (ein einzelnes Molekül) gefahren und dessen Fluoreszenzintensität als Funktion der Zeit aufgezeichnet.

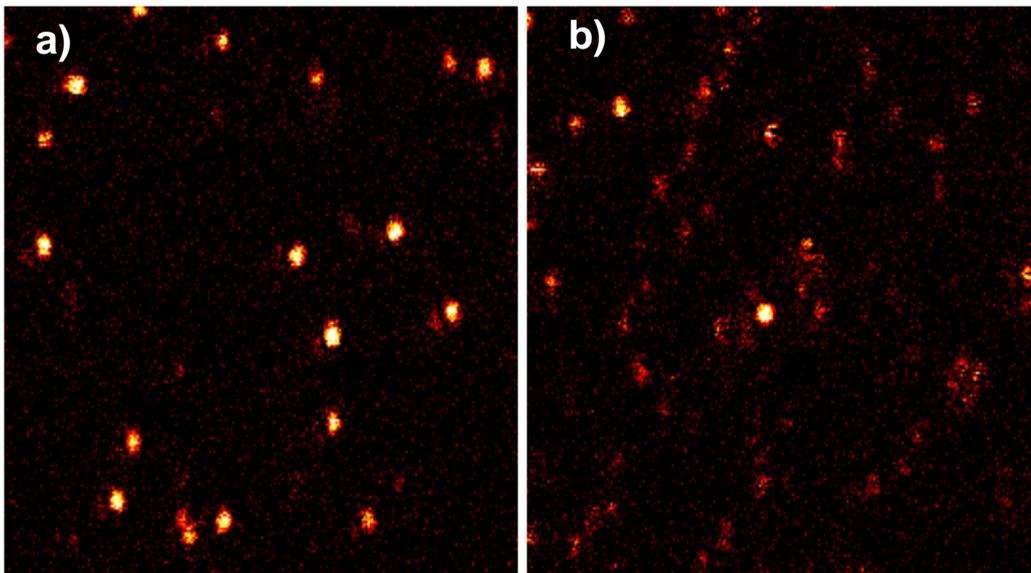


Abbildung 27: Konfokale Fluoreszenzbilder einzelner in einen PVA-Film (Polyvinylalkohol) eingebetteter Terrylendiimidmoleküle **44a** (a) und Oxazin-1-Moleküle (b).

Um die Fluoreszenzintensität eines einzelnen Moleküls zu messen, wird der Laserfokus auf einen hellen Punkt (ein einzelnes Molekül) hin bewegt und dessen Fluoreszenzintensität als Funktion der Zeit aufgezeichnet. **Abbildung 28** zeigt einen typischen zeitlichen Verlauf (Zeittrace) der Fluoreszenzintensität eines Moleküls. Der Verlauf zeigt nach 33 und 46 Sekunden Fluoreszenzunterbrechungen, die als Blinken bezeichnet werden. Das Auftreten dieser charakteristischen Dunkelperioden, die z. B. durch die Besetzung des Tripletzustandes verursacht werden,¹⁰⁴ ist ein guter Hinweis darauf, daß ein einzelnes Molekül und kein Ensemble beobachtet werden. Die Fluoreszenz ist bis zum irreversiblen Photobleichen nach

65 Sekunden sehr stabil. Das Photobleichen in einem Schritt deutet erneut darauf hin, daß nur ein einzelnes Molekül beobachtet wird.

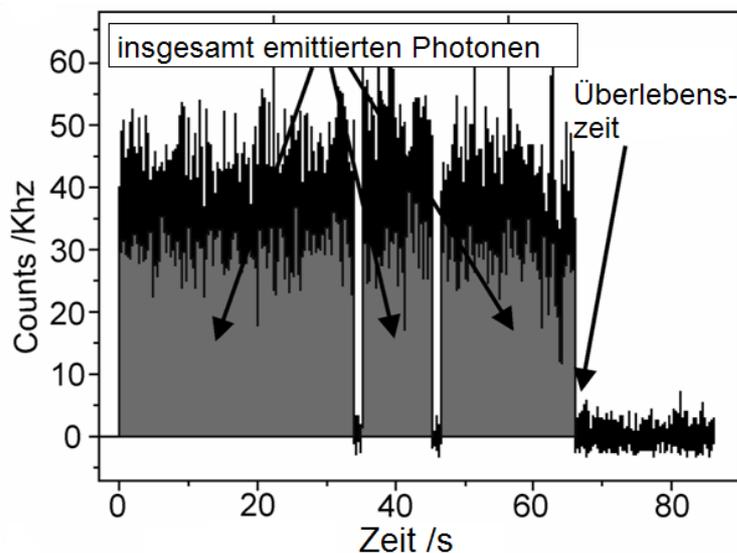


Abbildung 28: Eine typische Fluoreszenzspur eines Terryendiimidmoleküls **44a**.

Aus dem zeitlichen Verlauf der Fluoreszenzintensität lassen sich die Anzahl der insgesamt emittierten Photonen (sie ergibt sich aus der in **Abbildung 28** grau dargestellten Fläche als Integral über die Zeit, das noch wegen der Detektionseffizienz des Aufbaus korrigiert werden muß) und die “Überlebenszeit“ (Zeit bis zum irreversiblen Photobleichen) ermitteln. Diese beiden Werte charakterisieren die Fluoreszenzfähigkeit und Photostabilität eines Farbstoffes. Der zeitliche Verlauf der Fluoreszenzintensität wurde von 79 einzelnen Terryendiimidmolekülen gemessen. Die resultierende Wahrscheinlichkeitsverteilung der Anzahl der emittierten Photonen bis zum irreversiblen Bleichen und der “Überlebenszeit“ für die in einen PVA-Film eingebetteten Terryendiimidmoleküle sind in **Abbildung 29** und **Abbildung 30** aufgetragen. Die Strukturformeln der in **Abbildung 29** und **Abbildung 30** verglichenen Farbstoffe sind in **Abbildung 31** dargestellt.

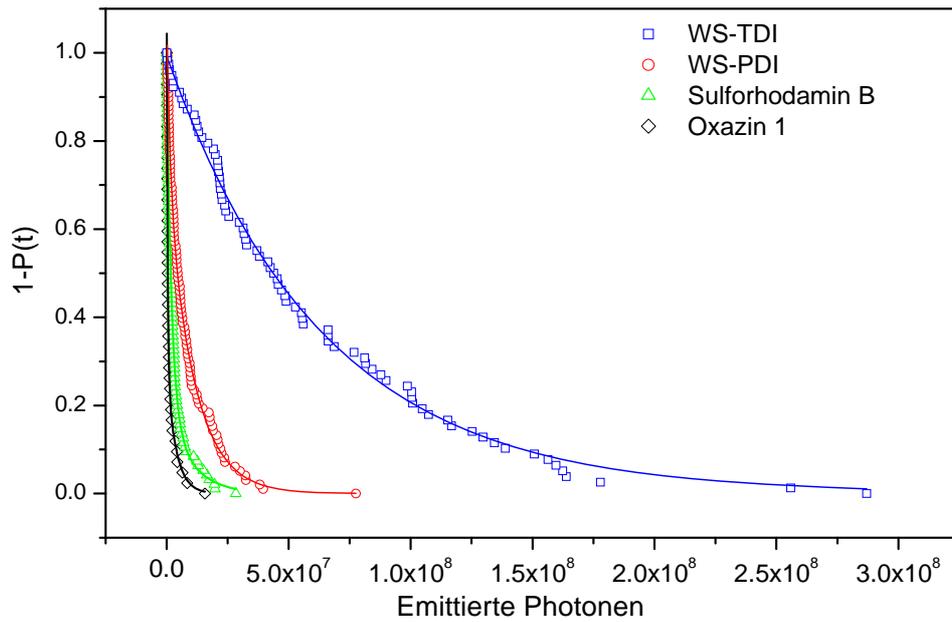


Abbildung 29: Wahrscheinlichkeitsverteilung der Anzahl der emittierten Photonen bis zum irreversiblen Bleichen für WS-TDI **44a**, WS-PDI **39**, Sulforhodamin B und Oxazin 1.

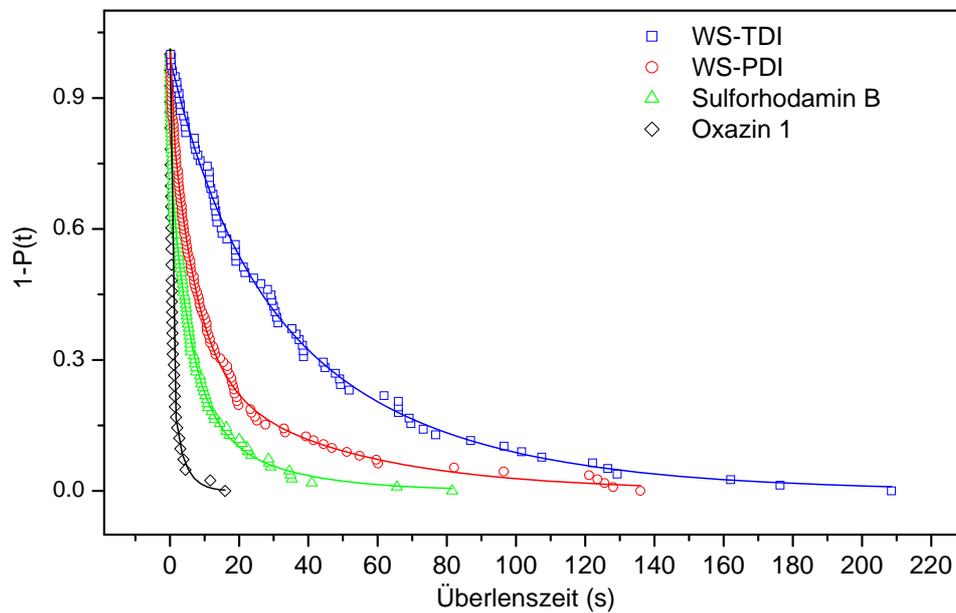


Abbildung 30: Wahrscheinlichkeitsverteilung der Überlebenszeit bis zum irreversiblen Bleichen für WS-TDI **44a**, WS-PDI **39**, Sulforhodamin B und Oxazin 1.

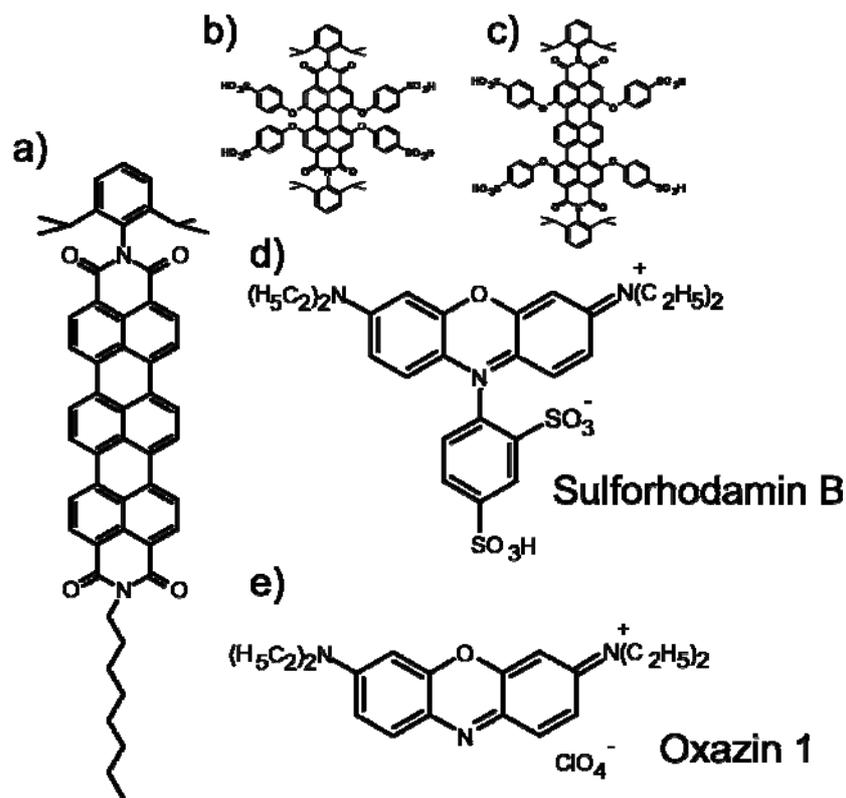


Abbildung 31: Strukturen der in **Tabelle 4** verglichenen Farbstoffe.

Die Fluoreszenzfähigkeit und Photostabilität des wasserlöslichen Terryendiimids wurden mit drei anderen Farbstoffen verglichen, die unter denselben Bedingungen untersucht worden sind. Die resultierenden Wahrscheinlichkeitsverteilungen der insgesamt emittierten Photonenzahl und der “Überlebenszeit“ für 99 Moleküle PDI **39**, 96 Moleküle Sulforhodamin B und 43 Moleküle Oxazin 1, alle in PVA-Filme eingebettet, sind in **Abbildung 29** und **Abbildung 30** aufgetragen. Die erhaltenen Durchschnittswerte sind in **Tabelle 4** aufgeführt. WS-TDI **44a** bleicht erst nach dreimal so langer Zeit aus und emittiert vor dem Photobleichen etwa achtmal mehr Photonen als das wasserlösliche Perylendiimid **39**. Im Vergleich zu Sulforhodamin B emittiert das WS-TDI **44a** achtzehnmal mehr Photonen und überlebt fünfmal so lange. Gegenüber dem dritten untersuchten Farbstoff Oxazin 1 emittiert es sogar dreiundfünfzigmal mehr Photonen, bevor es ausbleicht, und “überlebt“ siebenunddreißigmal länger.

Oxazine und Rhodamine gehören derzeit zu den überlegenen wasserlöslichen Farbstoffen. Sulforhodamin B erwies sich als sehr geeignetes Proteinfärbemittel, um die Menge an zellulärem Protein in kultivierten Zellen quantifizieren zu können.¹⁰⁵ Speziell nützlich ist dieser Farbstoff, von dem man glaubt, daß er basische Aminosäuren zellulärer Proteine bindet, beispielsweise auch im in-vitro-Screening von Krebsmedikamenten.^{106; 107}

Abbildung 27 zeigt zum Vergleich konfokale Fluoreszenzbilder (der Scanbereich beträgt $11 \times 12 \mu\text{m}^2$) von dem wasserlöslichem Terryendiimid **44a** und Oxazin 1. Als Polymerträger wurde wie schon erwähnt PVA verwendet. Man sieht, daß die Qualität der Bilder im Falle von WS-TDI **44a** im Vergleich zu Oxazin 1 hervorragend ist. Bei einer Anregung mit 633 nm sind von den photostabilen Terryendiimid Bilder mit sehr gutem “Signal zu Untergrund“-Verhältnis detektierbar.

Farbstoff	Matrix	$\lambda_{\text{ex}} /$ nm	insgesamt emittierte Photonenzahl / ($\times 10^6$)	Überlebenszeit / s
WS-TDI c)	PVA	633	63.7 ± 0.7	40.3 ± 1.2
WS-PDI b)	PVA	568	7.8 ± 0.4	14.7 ± 0.3
Sulforhodamin B d)	PVA	568	3.6 ± 0.1	7.7 ± 2.1
Oxazin 1 e)	PVA	633	1.2 ± 0.4	1.1 ± 0.3
WS-TDI c)	PMMA	633	109.9 ± 14.1	60.6 ± 3.7
WS-PDI b)	PMMA	568	11.1 ± 2.3	34.5 ± 2.1
TDI a)	PMMA	633	301.2 ± 18.5	98.0 ± 3.8

Tabelle 4: Die “insgesamt emittierte Photonenzahl“ und die “Überlebenszeit“ verschiedener Farbstoffe in PVA und PMMA (Strukturformeln a)- e) siehe folgende **Abbildung 31**).

Um das wasserlösliche Terryendiimid **44a** direkt mit Terryendiimid **25**, das weder in Wasser noch in PVA löslich ist, vergleichen zu können, wurde die Photostabilität beider Farbstoffe in PMMA (Polymethylmethacrylat) untersucht. Die resultierenden Wahrscheinlichkeitsverteilungen der Anzahl der emittierten Photonen bis zum irreversiblen Bleichen und der „Überlebenszeit“ für 71 Moleküle WS-TDI **44a** und 60 Moleküle TDI **25**, beide in PVA-Filme eingebettet, sind in **Tabelle 4** aufgeführt. TDI **25** emittiert im Durchschnitt $(301 \pm 19) \times 10^6$ Photonen bis zum irreversiblen Photobleichen, das durchschnittlich nach 98 ± 4 s erfolgte. Das wasserlösliche Terryendiimid **44a** blich durchschnittlich nach 61 ± 4 s aus und emittierte im Durchschnitt $(110 \pm 14) \times 10^6$ Photonen. Das wasserlösliche TDI **44a** emittiert also etwa knapp ein Drittel der Photonen, die TDI **25** bis zum irreversiblen Bleichen emittiert. Dieser geringere Wert läßt sich auf die im Vergleich zu Terryendiimiden ohne Substituenten in den *bay*-Positionen geringere Fluoreszenzquantenausbeute der tetraphenoxylierten

Terrylendiimide zurückführen. PMMA hat einen stabilisierenden Effekt auf das wasserlösliche Terrylendiimid **44a**. Die Anzahl emittierter Photonen steigt gegenüber der in PVA um etwa 70% an. Die Überlebensdauer bis zum Photobleichen verlängert sich um ca 50%. Diese positive Tendenz hängt wahrscheinlich mit der geringeren Polarität des PMMA zusammen. Die Dielektrizitätskonstante der PVA Matrix beträgt $\epsilon = 5$, im Gegensatz dazu beträgt sie in einer PMMA Matrix $\epsilon = 3.2$.

3.3. Synthese eines Terrylendiimidfluoreszenzmarkers

Die hohe Anzahl emittierter Photonen, die überragende Photostabilität und das dadurch deutlich verzögerte Photobleichen im Vergleich zu anderen Farbstoffen sowie eine starke Absorption im roten Spektralbereich, der einen guten Ausschluß der Autofluoreszenz von Zellen erlaubt, machen wasserlösliche Terrylendiimide zu viel versprechenden Kandidaten für Einzelmolekülexperimente. Für viele Anwendungen wie z. B. die Detektion von Einzelmolekülen ist es außerdem wichtig, daß der Farbstoff als Fluoreszenzlabel zur Markierung von Biomolekülen wie Proteinen verwendet werden kann. Damit ein Farbstoff spezifisch und kovalent an ein Protein gebunden werden kann, braucht er funktionelle Gruppen, die an reaktive Stellen des Proteins andocken und es so markieren. Zu den wichtigsten Stellen zählen dabei Aminogruppen, Carboxylgruppen und Sulfhydrylgruppen.¹⁰⁸ Primäre Aminogruppen, die viele Proteine hauptsächlich in den Seitenketten des Lysins an ihrer Oberfläche tragen, sind dabei die häufigste Andockstelle für Proteinmarkierungen. Daher soll das in diesem Unterkapitel beschriebene wasserlösliche Terrylendiimid eine aliphatische Carboxylgruppe tragen, die durch bekannte Kopplungsmethoden an primäre Aminogruppen von Proteinen gebunden werden kann.

3.3.1. Synthese

Ein naheliegender Ansatz für eine Syntheseroute beruht auf der Kombination der Synthese eines monofunktionellen Terrylendiimids und der Synthese eines wasserlöslichen Terrylendiimids, die beide in der Einleitung beschrieben wurden. Da die Funktionalisierungen nacheinander (in nicht austauschbarer Reihenfolge) und an verschiedenen Stellen des Diimides erfolgen, sollte dieser Syntheseweg möglich sein. Diese Kombination beginnt dabei mit der Synthese des Terrylendiimids in einer einstufigen Reaktion, der eine anschließende Funktionalisierung der *bay*-Regionen folgt. Folglich gelangt man durch baseninduzierte

Heterokupplung von Perylenmonoimid **19** und *N*-(5-Carboxypentyl)-naphthalinmonoimid (**27**) im ersten Syntheseschritt zu dem Terryendiimid **28**, das die benötigte aliphatische Carbonsäure in der Imidstruktur trägt.¹⁰⁹ Die folgende Einführung einer Esterschutzgruppe ist zwar nicht zwingend notwendig, sie erleichtert aber vor allem die folgenden säulenchromatographischen Reinigungen über Kieselgel, die in den nächsten beiden Schritten anstehen, da die Estergruppe nicht so stark am Kieselgel adsorbiert wie eine freie Säuregruppe. Die Methylesterschutzgruppe bietet sich an, da sie einfach einzuführen und relativ einfach zu entschützen ist. Die direkte Veresterung der Carbonsäure **28** in einem Gemisch aus Methanol und Chloroform unter Säurekatalyse liefert den Methylester **49**. Die tetrabromierte Verbindung **50** wird durch die Bromierung des Esters **49** unter Lichtausschluß mit Brom in Chloroform bei 60 °C hergestellt. Die Ausbeute beträgt nach säulenchromatographischer Reinigung 61 % für **50**.

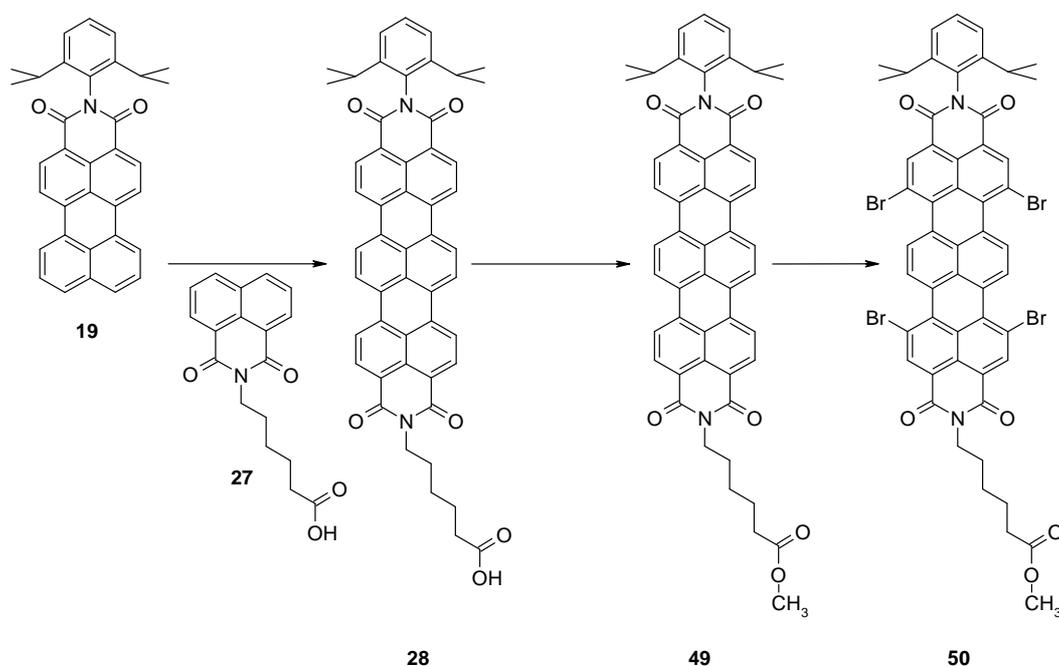


Abbildung 32: Synthese des tetrabromierten Carbonsäureesters **50**.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **50** zeigt die erwarteten Signale und belegt, daß das Einführen der Bromatome regioselektiv in den Positionen 1, 6, 9 und 14 verläuft. Die vier Protonen der zentralen Naphthalineinheit des Terryengrundkörpers erscheinen im tiefsten Feld bei $\delta = 9.11$ ppm. Die beiden Singulets der den Bromatomen benachbarten Protonen liegen bei $\delta = 8.88$ ppm und bei $\delta = 8.57$ ppm. Die aromatischen Signale des Diisopropylphenylsubstituenten erscheinen als Triplet bei $\delta = 7.55$ ppm und Dublett bei $\delta = 7.40$ ppm. Das Singulett der Methylprotonen der Estergruppe ist bei $\delta = 3.65$ ppm zu erkennen. Die Zuordnung der weiteren Signale von aliphatischen Protonen ist in **Abbildung 33** dargestellt.

Die phenoxylierte Verbindung **51** läßt sich durch die Phenoxylierung der tetrabromierten Verbindung **50** mit Phenol in N-Methyl-2-pyrrolidon mit Kaliumcarbonat als Base herstellen. Phenol wird verwendet, da die para-Positionen der eingeführten Phenoxysubstituenten durch Schwefelsäure mit Sulfonsäuregruppen $-SO_3H$ versehen werden können, die das Molekül wasserlöslich machen. Diese para-Position kann sehr gut elektrophil angegriffen werden, weil ihre Reaktivität durch die elektronenschiebende Wirkung des Phenoxy-sauerstoffes gesteigert ist.

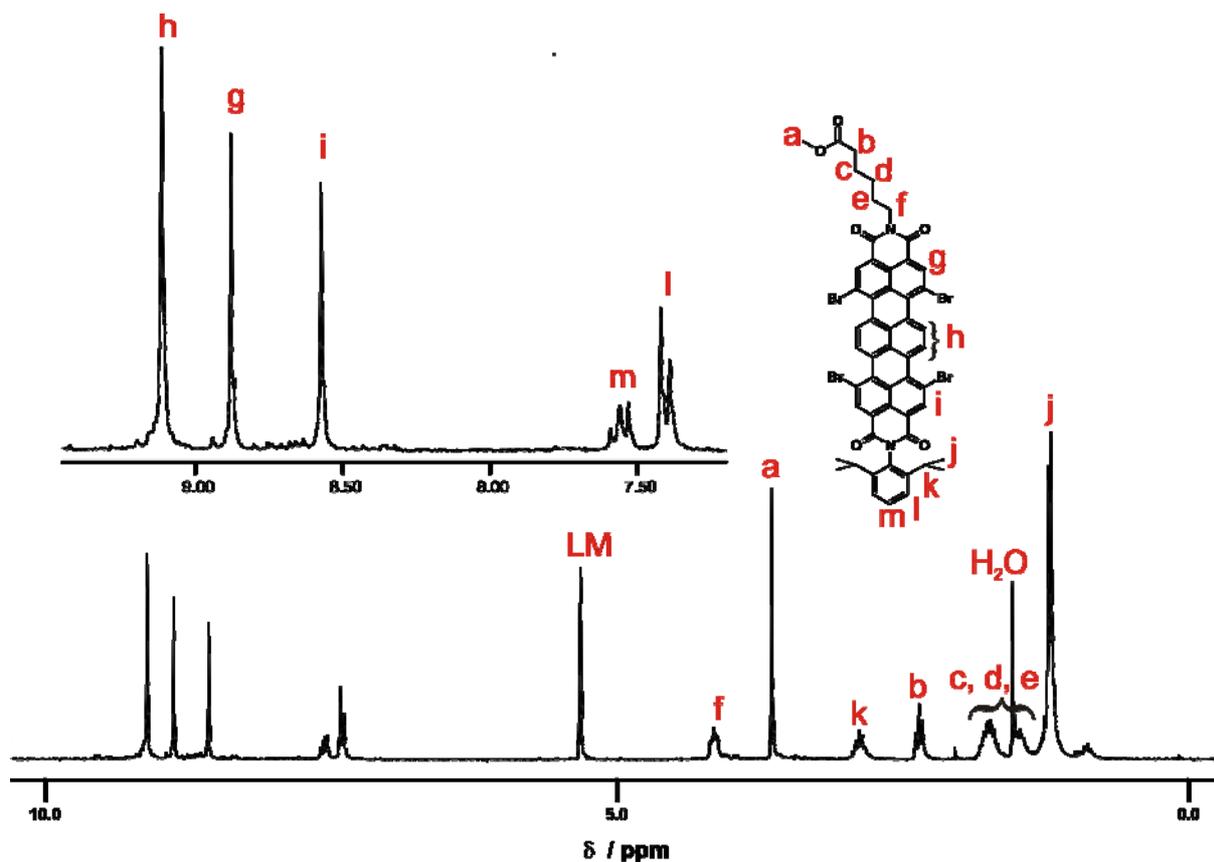


Abbildung 33: 250 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (LM = CD_2Cl_2 , 25°C) von **50**. Der aromatische Bereich des Spektrums ist vergrößert wiedergegeben.

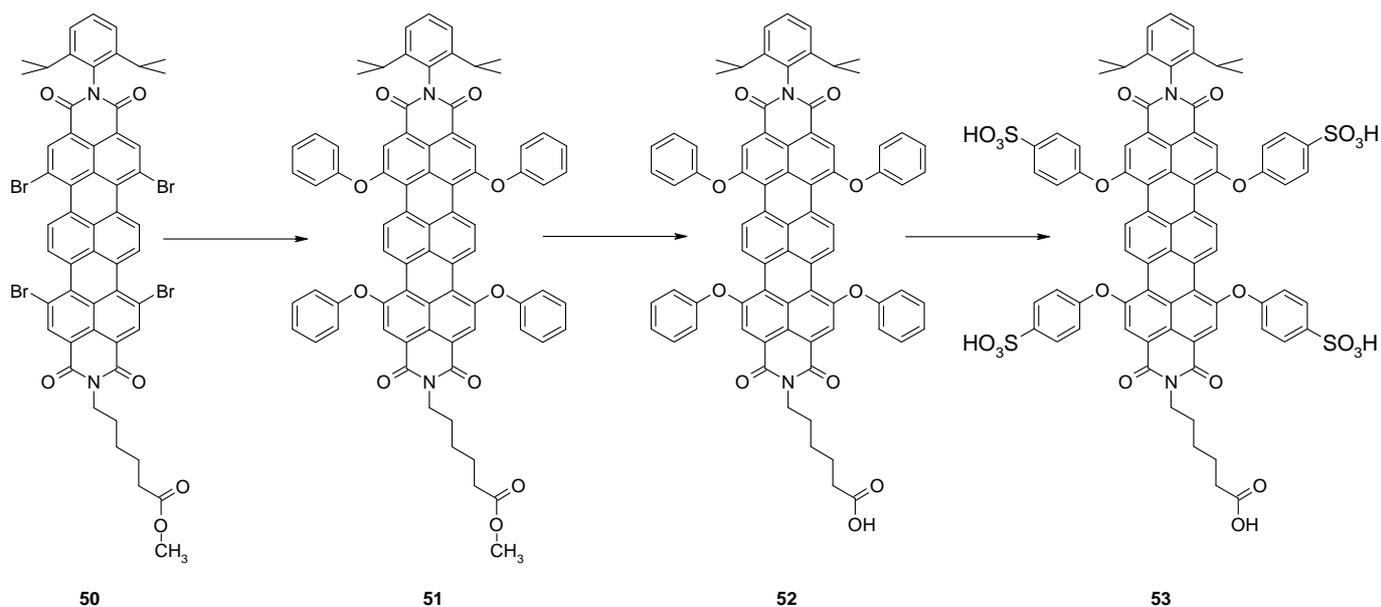


Abbildung 34: Synthese des monofunktionellen Terryendiimids **53**.

Vor der Einführung der Sulfonsäuregruppen wird aber noch der basenlabile Methylester **51** in einer THF/ wäßrige Kaliumhydroxid-Lösung entschützt. Das so entstandene Kaliumsalz der Säure kann dann durch saure Aufarbeitung mit 2N Salzsäure in die gewünschte Säure **52** überführt werden. Während der Reaktion läßt sich dünnschichtchromatografisch verfolgen, ob die Substanz bereits vollständig entschützt ist. Das MALDI-TOF-Spektrum des Produkts **52** bestätigt mit dem erwarteten Signal bei $m/z = 1156$, daß die quantitative Entschützung des Methylesters gelang. Die folgende Sulfonierung der Phenoxygruppen, die die hydrophobe Verbindung **52** in die wasserlösliche Verbindung **53** überführt, erfolgt durch Rühren in konzentrierter Schwefelsäure. Bei Perylendiimiden wurde bei Sulfonierungen mit möglichst geringen Schwefelsäuremengen gearbeitet, um beim Ausfällen der sulfonierten Verbindungen mit Wasser große Ausbeuteverluste zu vermeiden.¹¹⁰ Da in diesem Fall aber mit viel geringeren Substanzmengen als bei den beschriebenen Perylendiimidverbindungen gearbeitet wird, empfiehlt sich statt des Ausfällens der Verbindung eine Dialyse zur Abtrennung der Schwefelsäure. Die Reaktionslösung muß dabei stark verdünnt werden, damit die Schwefelsäure die Dialysemembran aus Cellulose nicht angreift. Daher ist es aus praktischen Gründen trotzdem sinnvoll, möglichst wenig konzentrierte Schwefelsäure bei der Sulfonierung zu verwenden, da sonst größere Volumina zu dialysierende Lösung anfallen. Dementsprechend wird die Reaktionslösung mit dem sulfonierten Terryendiimid **53** nach der Sulfonierung mit destilliertem Wasser verdünnt und in eine Dialysemembran gefüllt. Es wird ein Dialyseschlauch mit einem MWCO der Membran von 1000 verwendet ("Molecular

Weight Cut Off^c oder Ausschlussgrenze in Da). Dialysemembranen haben eine definierte Porengröße, wobei der Cut-off angibt, welche Moleküle aufgrund ihrer Molmasse bzw. Größe durch die Membran zurückgehalten werden. Die verwendete Membran hält den Farbstoff mit einem Molekulargewicht von 1478 g/mol zurück. Die Entfernung der Schwefelsäure aus dem Dialysiergut läßt sich dabei über den pH-Wert der Lösung verfolgen. Das sulfonierte monofunktionelle Terryendiimid **53** wird nach der Dialyse durch Gefriertrocknung als blaugrüner Feststoff isoliert.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **53** belegt die gelungene Sulfonierung (**Abbildung 35**). Im Bereich zwischen 7.2 und 7.5 ppm erscheint kein Signal mehr, das von para-ständigen Protonen der Phenoxy substituenten stammt, was dafür spricht, daß diese Positionen vollständig sulfoniert wurden. Nach der Sulfonierung bilden die Protonen der Phenoxy substituenten AB-Systeme. Die meta-ständigen Protonen der Phenoxy substituenten erscheinen im Bereich zwischen 7.6 und 7.8 ppm als zwei Dubletts, da die Verbindung ein unsymmetrisch substituiertes Diimid ist. Das Spektrum zeigt bei $\delta = 7.21$ ppm ein Dublett, das den ortho-ständigen Protonen der Phenoxy substituenten zugeordnet werden kann. Die beiden Singulets der den Phenoxy substituenten benachbarten Protonen liegen bei $\delta = 8.08$ ppm und bei $\delta = 8.03$ ppm. Die beiden Singulets der den Phenoxy substituenten benachbarten Protonen liegen bei $\delta = 8.08$ ppm und bei $\delta = 8.03$ ppm. Die Protonen in den Positionen 7, 8, 15 und 16 zeigen ein Singulett bei $\delta = 9.42$ ppm. Die Zuordnung der Signale der aliphatischen Protonen ist in **Abbildung 35** dargestellt. Die Molekülmasse von **53** kann auch massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Das MALDI-TOF-Massenspektrum zeigt einen Peak bei $m/z = 1478$.

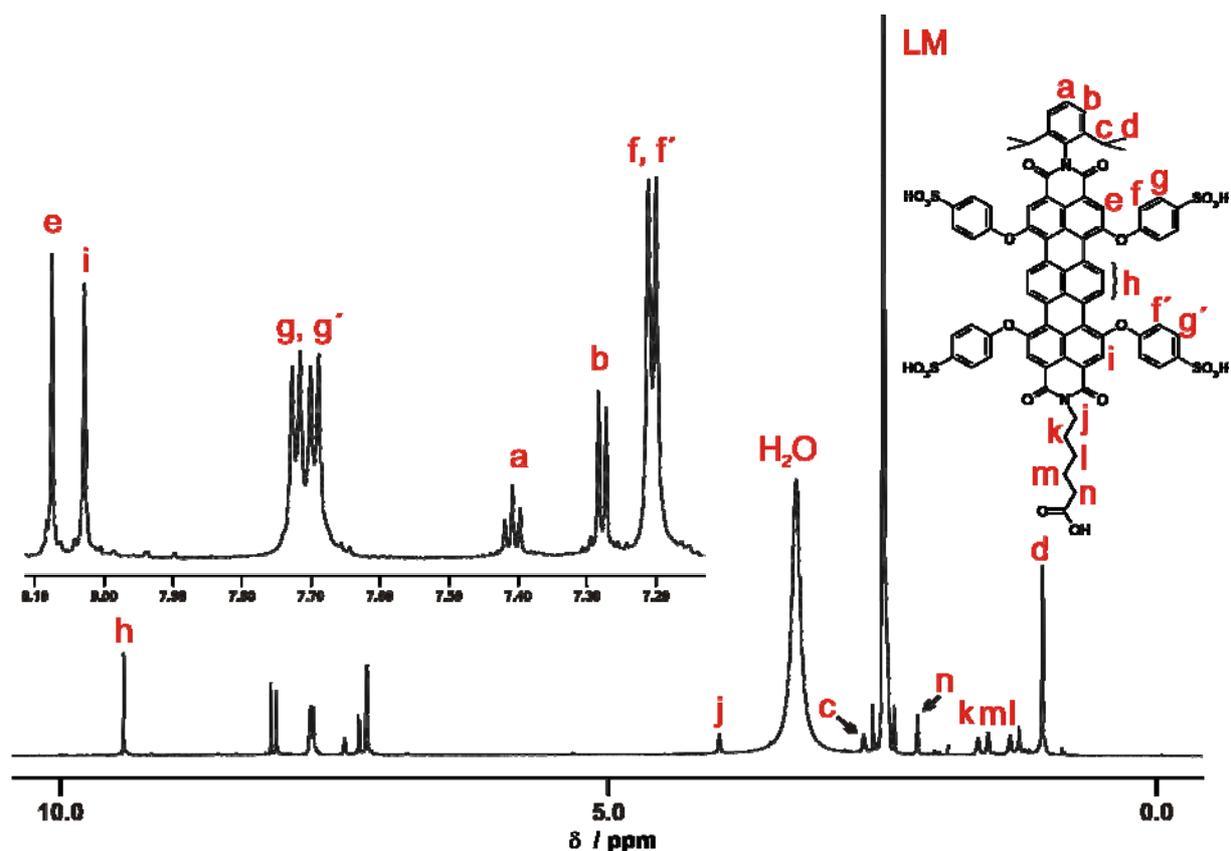


Abbildung 35: 700 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (LM = DMSO-d_6 , 70 °C) von **53**. Ein aromatischer Bereich des Spektrums ist vergrößert wiedergegeben.

3.3.2. Proteinmarkierung mit wasserlöslichem Terrylendiimid

Nach der im vorherigen Unterkapitel vorgestellten Synthese verfügt man erstmals über ein monofunktionelles wasserlösliches Terrylendiimid **53**. In diesem Unterkapitel soll nun überprüft werden, ob sich dieser Farbstoff zur Markierung und Beobachtung einzelner Proteinen eignet. Das in rohen Eiern vorkommende Protein Avidin wurde für die ersten Labelversuche verwendet. Dieses Glykoprotein besteht aus vier Untereinheiten, die jeweils aus neun Lysin-, zwei Cystein-, acht Arginin- und vier Tryptophangruppen aufgebaut sind. Die Aminogruppen der Lysineinheiten können mit dem säurefunktionalisiertem wasserlöslichen Terrylendiimid **53** verbunden werden. In der Peptidsynthese werden insbesondere Carbodiimid-Reagenzien als Kupplungsreagenzien verwendet.¹¹¹ In diesem Fall wird das wasserlösliche EDC (1-Ethyl-3-(3-Dimethylaminopropyl)carbodiimid Hydrochlorid) zur Aktivierung der Carbonsäure **53** eingesetzt, die mit den primären Aminen verknüpft werden soll (**Abbildung 36**). Die Verwendung des wasserlöslichen EDCs hat den Vorteil, daß die Peptidbindung in physiologischen Lösungen und ohne den Zusatz von organischen

Lösungsmitteln geknüpft werden kann.¹¹² Überschüssiges EDC kann außerdem einfach durch Waschen mit Wasser oder verdünnter Säure entfernt werden.

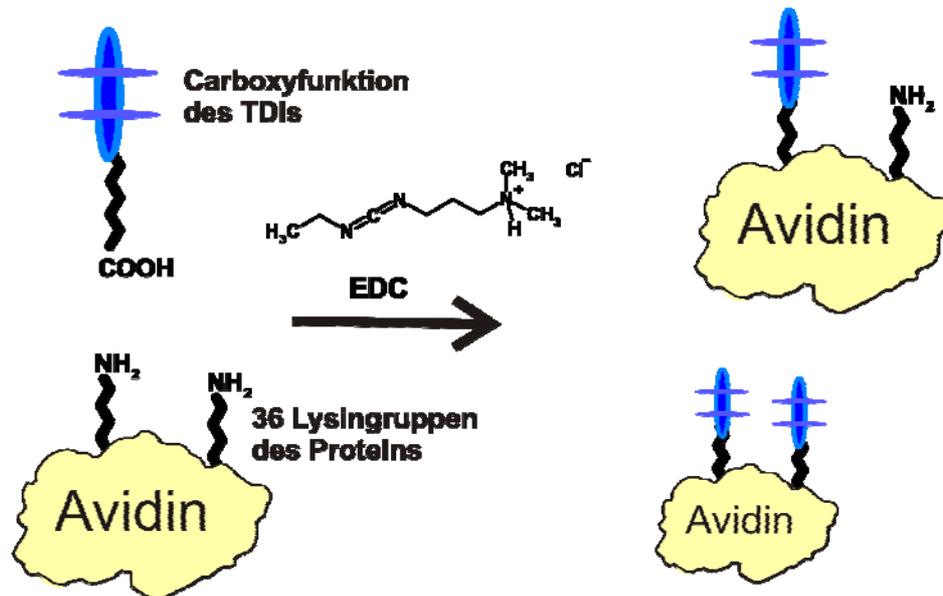


Abbildung 36: Schematische Darstellung der Markierung des Proteins Avidin mit dem monofunktionellen wasserlöslichen Terryendiimid **53**.

Für die Knüpfungsreaktion wird zunächst das Avidin in einer Konzentration von 10 mg/ml in einer PBS-Pufferlösung (Phosphatgepufferte Kochsalzlösung, engl. Phosphate-Buffered Saline) gelöst. Das monofunktionelle Terryendiimid **53** wird auch in PBS-Pufferlösung gelöst und in einem zehnfachen molaren Überschuß zur Proteinlösung gegeben. Anschließend wird das EDC in einer PBS-Pufferlösung in zwanzigfachem molaren Überschuß, bezogen auf das Protein, zu der Lösung der zu verknüpfenden Komponenten gegeben. Die Reaktion wird in einem 1,5 ml Eppendorf-Tube durchgeführt, das dabei für vier Stunden bei 30°C in einem temperierbaren Schüttler für Eppendorf-Tubes geschüttelt wird. Ungebundener Farbstoff und das EDC wird im 50 µl-Maßstab durch eine Gelfiltration mit einer zentrifugierbaren Gelfiltrationssäule "Micro Bio-Spin Chromatography Column" abgetrennt. Die Gelfiltration mit der Micro Bio-Spin Chromatographie-Säule wird wiederholt, um sicherzustellen, daß der ungebundene Farbstoff abgetrennt wird. Die gereinigte Lösung ist blaugrün gefärbt. Es wird auch eine Gelfiltration mit ungebundenem wasserlöslichem TDI **44a** als Blindwert durchgeführt. Diese Lösung ist nach der Gelfiltration farblos. Das ist ein erstes Anzeichen dafür, daß der Farbstoff am Protein hängt.

Abbildung 37 zeigt ein die konfokale Fluoreszenzbilder einer Verdünnungsreihe einzelner in einen PVA-Film eingebetteter mit Terryendiimidmoleküle markierter Avidinmoleküle. Die hellen Punkte in den Fluoreszenzbildern zeigen die gelabelten Proteine.

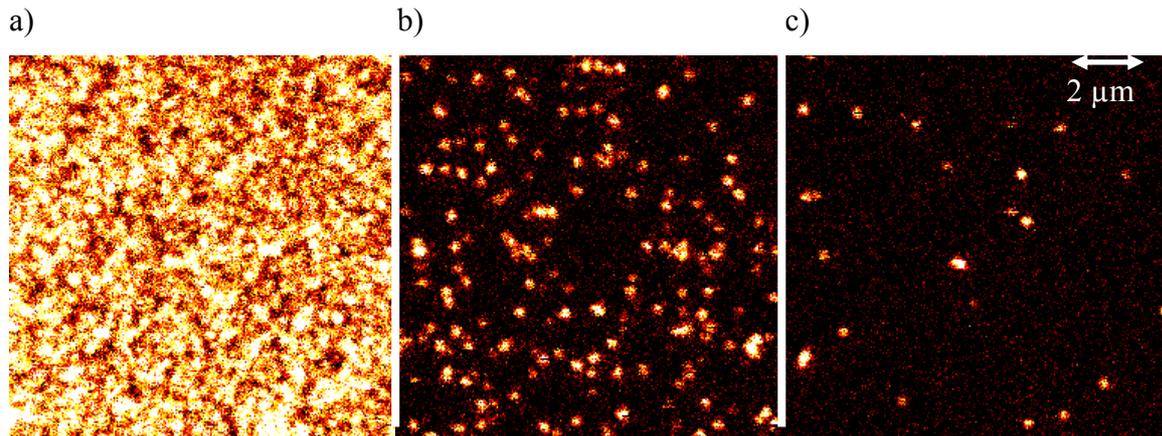


Abbildung 37: Fluoreszenzbilder des gelabelten Avidins

a) $\sim 10^{-8}$ mol/l, b) $\sim 10^{-9}$ mol/l, c) $\sim 10^{-10}$ mol/l.

Die Probe (**Abbildung 37 c**) mit der geringsten Konzentration wurde für die folgenden Messungen verwendet, um sicherzustellen, daß sich nur ein einzelnes Molekül im konfokalen Volumen befindet. **Abbildung 38** zeigt den zeitlichen Verlauf (Zeittrace) der Fluoreszenzintensität eines in PVA gelösten mit TDI **53** markierten Avidinmoleküls. Die Fluoreszenzspur unterscheidet sich deutlich von der des ungebundenen Farbstoffes (**Abbildung 28**). Die Fluoreszenzspur ist eher durch eine schrittweise erfolgende Abnahme der Fluoreszenzintensität als durch die „Aus“-Zustände, in denen das Molekül keine Fluoreszenz mehr aufweist, gekennzeichnet, wie es bei dem ungebundenen Farbstoff **44a** der Fall ist. Dieses Verhalten ergibt sich aus der Kombination von Photobleichen und Blinken von wenigstens fünf wasserlöslichen TDI-Molekülen. Da die Probe hochverdünnt ist, ist es mehr als unwahrscheinlich, daß diese Moleküle zufällig im konfokalen Volumen sind. Das kann nur der Fall sein, wenn beide Farbstoffe an dasselbe Protein gebunden sind, was erneut belegt, daß die Markierung des Proteins erfolgreich durchgeführt wurde.

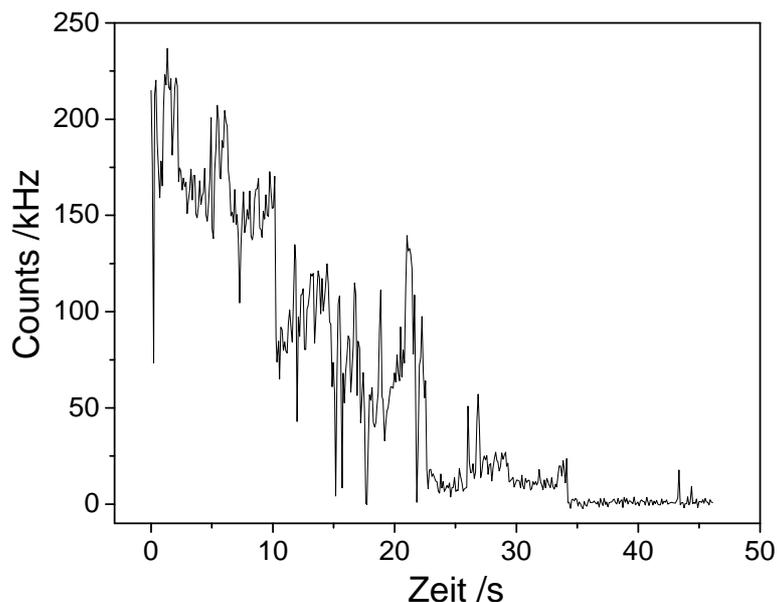


Abbildung 38: Fluoreszenzspur eines mit **53** gelabelten Avidins.

Die Fluoreszenzspektren des freien wasserlöslichen TDIs **44a** und des gelabelten Avidins wurden in PVA aufgenommen. Die Volumenmessungen wurden mit konzentrierteren Proben durchgeführt. Bei Volumenmessungen wird über rechteckige Bereiche gerastert, wodurch man die Mittelwerte dieses Bereiches erhält.¹¹³ Für die Einzelmolekülmessungen wurden hoch verdünnte Molekülproben verwendet (**Abbildung 37c**). Das Volumenspektrum des gelabelten Avidins (**Abbildung 39b**) unterscheidet sich klar von dem des ungebundenen Farbstoffes (**Abbildung 39a**). Das Maximum (704 nm) des Fluoreszenzspektrums des gelabelten Avidins ist im Vergleich zum Maximum (678 nm) des freien Farbstoffes um 26 nm bathochrom verschoben. Die Verschiebung kann damit erklärt werden, daß die Bindung an das Protein die spektralen Eigenschaften des Farbstoffes beeinflusst. Die Fluoreszenzspektren einzelner Moleküle in hoch verdünnten Proben sind in **Abbildung 39c** und **Abbildung 39d** dargestellt. Das Spektrum des ungebundenen Farbstoffes ist ein typisches Fluoreszenzspektrum eines einzelnen Moleküls (**Abbildung 39c**). Das Spektrum des gelabelten Farbstoffes zeigt dagegen die Überlagerung mehrerer Spektren einzelner Moleküle (schätzungsweise 2-3). Das Maximum jedes dieser einzelnen Moleküle ist unterschiedlich verschoben, da jedes dieser Farbstoffmoleküle eine unterschiedliche Umgebung besitzt. Auch diese Messungen bestätigen, daß das Markieren des Avidins gelang.

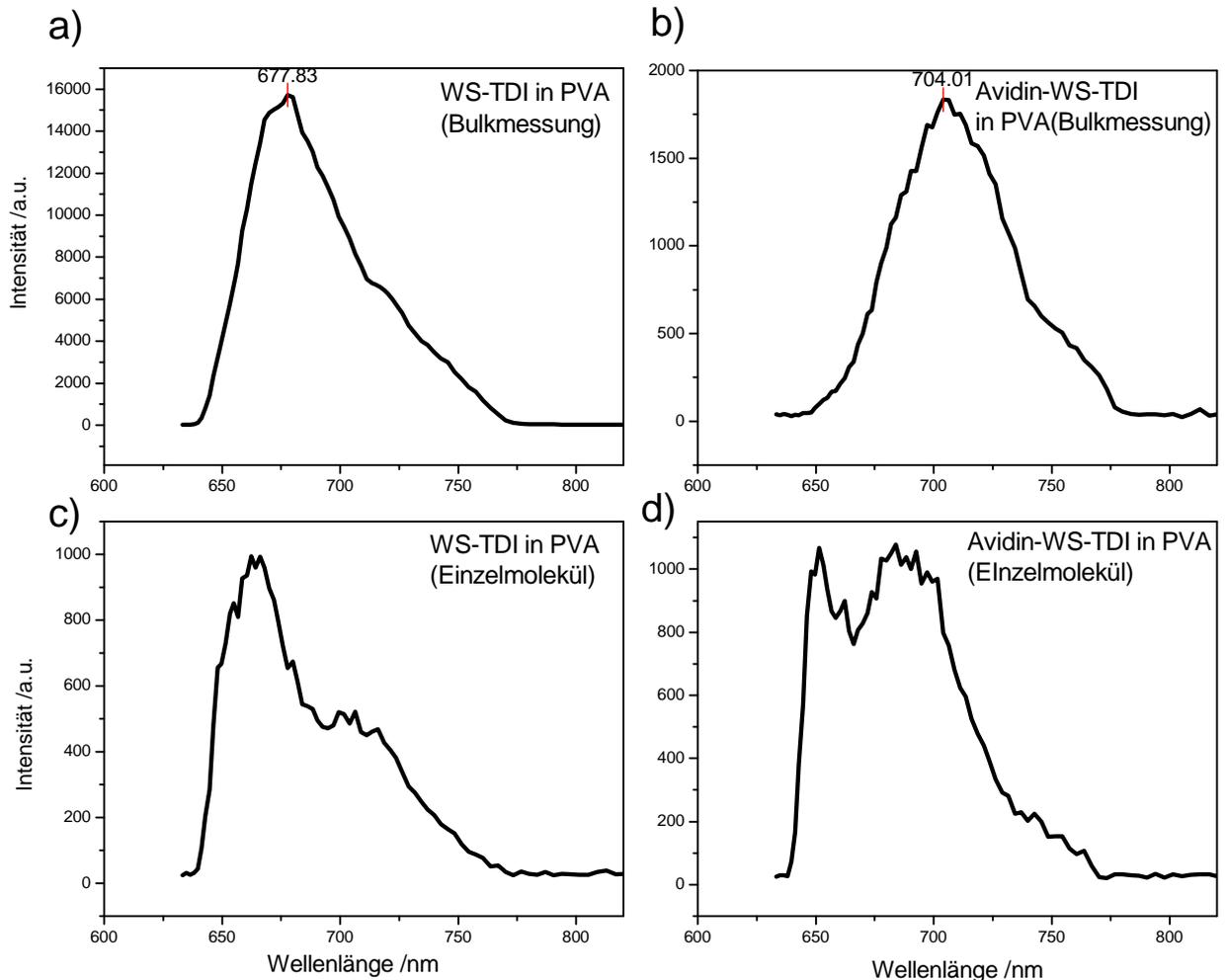


Abbildung 39: Vergleich der Fluoreszenzspektren des ungebundenen WS-TDI **44a** und des mit **53** geladenen Avidins.

Fluoreszenzfluktuationen lassen sich besonders empfindlich zur Charakterisierung der Dynamik einzelner Moleküle nutzen.¹¹⁴ Die Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie (FCS) ist eine Methode zur Untersuchung der Diffusionseigenschaften anhand der Fluktuationen eines Fluoreszenzsignals. Wichtig dabei ist die zeitliche Autokorrelationsfunktion des Fluoreszenzsignals, die die zentrale Meßgröße der Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie ist. Die normalisierten Autokorrelationskurven für TDI-markiertes Avidin (○) und das wasserlösliche TDI **44a** (□), die durch FCS-Messungen in PBS-Pufferlösung bestimmt wurden, sind in **Abbildung 40** dargestellt. Die Diffusionszeit ist die durchschnittliche Zeit, die ein Partikel braucht, um das konfokale FCS Detektionsvolumen zu durchqueren. Das ist ungefähr die Zeit, in der die Amplitude der Autokorrelationsfunktion auf die Hälfte ihres

ursprünglichen Wertes abgefallen ist. Für das TDI-markierte Avidin ist ein deutlicher Shift der Autokorrelationskurven hin zu längeren Diffusionszeiten erkennbar, der zeigt, daß sich die Mobilität des wasserlöslichen TDIs, wenn diese mit einem Avidinmolekül gekoppelt sind, verringert und damit gleichzeitig auch die erfolgreiche Markierung bestätigt. Die genauen Werte für die Diffusionszeiten und Diffusionskoeffizienten, die man aus dem Fit der entsprechenden Kurve erhält, betragen für das TDI-markierte Avidin $\tau_D = 0.56 \mu\text{s}$ und $D = 48 \mu\text{m}^2/\text{s}$ und für den freien Farbstoff **44a** $\tau_D = 0.19 \mu\text{s}$ und $D = 140 \mu\text{m}^2/\text{s}$. Der etwa dreimal größere Wert des Diffusionskoeffizienten des TDI-markierte Avidins entspricht der Erwartung, da der hydrodynamische Radius viel größer ist als bei dem ungebundenen Farbstoff **44a**. Avidin hat eine Molekülmasse von 67 kDa, die ungleich größer ist als die Molekülmasse des freien Farbstoffes **44a** von 1,524 kDa.

Ferner ist die Amplitude der Autokorrelationsfunktion umgekehrt proportional zur Anzahl fluoreszenter Moleküle im konfokalen Volumen und kann daher den Anteil der fluoreszenten TDI-Moleküle **44a** von der Gesamtmenge liefern. Die FCS-Messungen wurden bei einer Konzentration von $3.6 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ TDI in PBS-Pufferlösung durchgeführt. Die Amplitude der Autokorrelationsfunktion, die in **Abbildung 40** auf 1 normiert wurde, beträgt 0.18 und entspricht einer mittleren Konzentration von zwei fluoreszenten Molekülen im Fokalvolumen. Daher beträgt die Konzentration der fluoreszenten TDI-Moleküle C_m in einem Probenvolumen von etwa 1,3 fl (femto 10^{-15}) $C_m = 2.5 \pm 0.2 \times 10^{-9} \text{ mol/l}$. Daraus läßt sich schließen, daß nur ein Molekül von etwa 14400 einzeln, also in monomerer fluoreszenter Form, in der Lösung vorliegt. Das bestätigt das vorher gefundene qualitative Ergebnis, nämlich daß der überwiegende Teil der Moleküle in Wasser nicht fluoreszente Aggregate bildet und nur ein kleiner Bruchteil, der in monomerer Form vorliegt, fluoresziert.

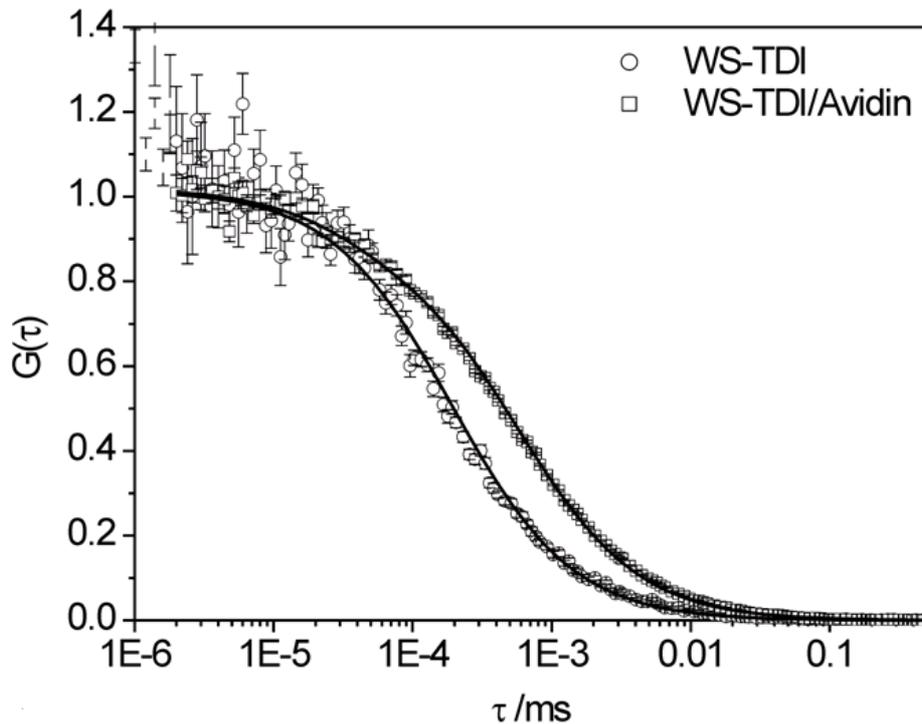


Abbildung 40: Normierte Autokorrelationskurven des wasserlöslichen Terrylendiimids (□) und des TDI-gelabelten Avidins (○). Die Verschiebung der Autokorrelationskurve des TDI-gelabelten Avidins nach rechts im Vergleich zu der des ungebundenen Terrylendiimids resultiert aus dem niedrigeren Diffusionskoeffizienten in der PBS-Pufferlösung. Daraus kann man schließen, daß die Markierung des Proteins gelang.

3.4. Wasserlösliche Terrylendiimide als Membranmarker

Die Messungen mit den Tensiden Pluronic P123 und CATB in wäßrigen Lösungen zeigen, daß ein Rückgang der Aggregation und ein Anstieg der Fluoreszenz des wasserlöslichen Terrylendiimids **44a** oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration möglich sind. Da das WS-TDI **44a** zu fluoreszieren beginnt, wenn es in das hydrophobe Innere einer Mizelle eingelagert wird, könnte der Farbstoff auch fluoreszieren, sobald er in das hydrophobe Innere einer Membran eingelagert wird. Deshalb könnte das WS-TDI **44a** vielleicht auch zur Markierung von Membranen und durch Membrane abgegrenzten Teilbereichen von Zellen wie Liposome und Endosome verwendet werden.

3.4.1. Markierung von Liposomen

Phospholipidmembrane künstlich hergestellter Liposome sind wegen ihrer chemischen Beschaffenheit, die derjenigen von Zellmembranen ähnelt, geeignete Testsysteme, um zu untersuchen, ob sich das wasserlösliche Terryendiimid **44a** als Membranmarker eignet. Die Liposome (Durchmesser von 173 nm mittels Lichtstreuung bestimmt), die bei den hier beschriebenen Versuchen verwendet werden, bestehen aus den drei Phospholipiden Dipalmitoylphosphatidylcholin (DPPC), Distearoylphosphatidylcholin (DSPC) und 1,2-Dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphoglyceroglycerol (DPPGOG) in einem molaren Verhältnis von 5 : 2 : 3.¹¹⁵ Das WS-TDI **44a** wird in Wasser gelöst und unter Rühren zu der Liposomen-Suspension gegeben. Das Verhältnis Lipid zu Farbstoff ist dabei größer als 300 : 1, um zu vermeiden, daß sich die Membranstruktur der Liposomen verändert. Um eine vollständige Einlagerung des Farbstoffes in die Lipiddoppelschicht zu gewährleisten, wird die Suspension eine Stunde stehen gelassen. Nach Reinigung (Entfernung des nicht in die Liposomen eingebetteten Farbstoffes durch Zentrifugation in Mikro Bio-Spin Chromatographie Röhren) und Verdünnung der Probe mit HEPES-Pufferlösung wird die Diffusion der markierten Liposome in einem HEPES-Puffer mittels Weitfeld-Fluoreszenzmikroskopie aufgenommen. HEPES (4-(2-Hydroxyethyl)piperazin-1-ethansulfon-säure) ist ein organischer Puffer, der häufig in der Biochemie verwendet wird, um den physiologischen pH-Wert aufrechtzuerhalten. **Abbildung 41a** zeigt ein Bild aus einer Bildfolge, die als Film aufgenommen wurde. Die Bilder wurden mit einer Belichtungszeit von 100 ms aufgenommen. Einzelne Liposome erscheinen als helle Punkte vor dem dunklen Hintergrund. Man kann auch in einigen Fällen kleine Liposomenaggregate erkennen, die frei in der Lösung durch das Beobachtungsvolumen diffundieren. Die Fluoreszenz stammt nur von in Liposomen inkorporierten Farbstoffmolekülen, während der möglicherweise in Lösung verbliebene Farbstoff nicht fluoreszente Aggregate bildet. Das Emissionsspektrum, das diese hellen Punkte liefert, ist in **Abbildung 41b** dargestellt. Das erhaltene Spektrum ist identisch mit dem Spektrum des wasserlöslichen TDIs **44a** in Gegenwart des Tensids Pluronic 123 (**Abbildung 25b**). Das deutet darauf hin, dass der Farbstoff in Bereiche der Liposomenmembran inkorporiert oder angelagert wurde. Selbst nach mehreren Monaten enthielten die Liposomen immer noch den Farbstoff und konnten durch Messung der Fluoreszenzemission identifiziert werden. Zusammenfassend kann man nach diesen Versuchen sagen, daß der Farbstoff in der Lage ist, Phospholipidmembran zu markieren.

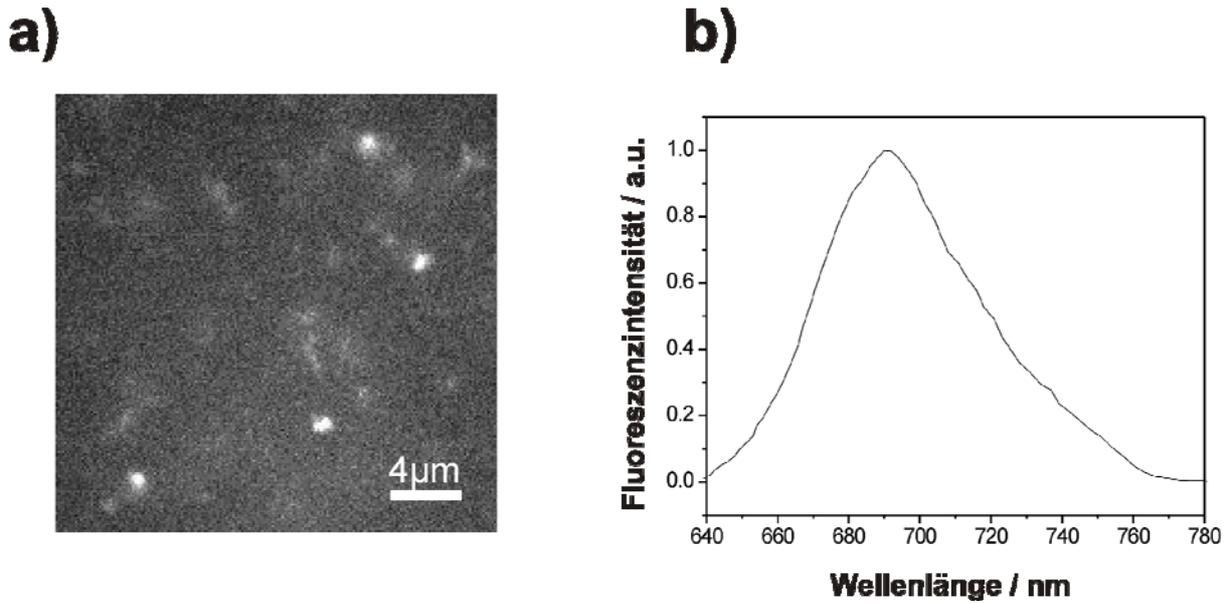


Abbildung 41: (a) Mittels Weitefeld-Fluoreszenzmikroskopie aufgenommenes Bild aus einem Film (Belichtungszeit von 100 ms) (b) Fluoreszenzspektrum einer 500-mal konzentrierteren Probe TDI **44a** markierter Liposome als in (a) dargestellt (mit konfokalem optischen Aufbau bei $\lambda_{\text{ex}} = 633 \text{ nm}$ aufgenommen).

3.4.2. Markierung von Membranen lebender Zellen

Nachdem sich zeigte, daß das WS-TDI **44a** synthetische Liposome markieren kann, liegt es nahe, zu untersuchen, ob Membrane von Zelluntereinheiten innerhalb lebender Zellen gleichermaßen markiert werden können. Das Terrylendiimid wird dabei mit zwei bekannten Membranmarkern verglichen: Alexa Fluor 647-Dextran und dem Styryl-Farbstoff FM 4-64.

Alexa Fluor 647 ist ein in der Biologie häufig verwendeter Farbstoff, da er photostabile Konjugate liefert.¹¹⁶ Das Konjugat aus dem hydrophilen Polysaccharid Dextran und Alexa 647 ist ein sehr gebräuchlicher sogenannter "fluid phase marker". Das Alexa 647-Dextran Konjugat kann via Endocytose in Zellen aufgenommen werden. Bei der Endocytose erfolgt die Aufnahme von Stoffen in das Innere einer Zelle über die Bildung von kleinen Bläschen (Endocytosevesikeln). Dabei umfließt die Membran das eintretende Material und schließt sich zu einem Vesikel, das abgeschnürt wird und in das Cytoplasma transportiert wird. Nach dem endocytischen Transportprozeß beinhalten die Endosome den Alexa-Farbstoff. Der Weg der

markierten Kompartimente, das sind durch Membrane abgegrenzte Teilbereiche der Zellen, durch die lebende Zelle kann so verfolgt werden. Der Styryl-Farbstoff FM 4-64 markiert die Membranen von Kompartimenten auf eine andere Weise.¹¹⁷ Dieser Farbstoff fluoresziert in wäßriger Lösung praktisch nicht, wird aber fluoreszent, sobald er in die Membran interkaliert, weil das Molekül innerhalb der Membran die meisten seiner inneren Freiheitsgrade verliert, die in Lösung strahlungslose Zerfallskanäle begünstigen. Dies ist bei den sulfonierten Terrylendiimiden anders, da die fehlende Fluoreszenz in wäßriger Lösung auf einer Aggregatbildung beruht und der Anstieg der Fluoreszenz innerhalb der Membran durch in monomerer Form vorliegende Moleküle erklärt werden kann.

Um die Farbstoffaufnahme in Zellumgebung zu untersuchen, werden drei Farbstofflösungen (Alexa 647-Dextran, Styryl-Farbstoff FM 4-64 und das WS-TDI **44a**) zu an Deckgläsern haftenden lebenden HeLa-Zellen bei 37°C gegeben. HeLa-Zellen gehören zu einer epithelartigen Zell-Linie eines Zervixkarzinoms (Gebärmutterhalskrebs; die Patientin hieß **Henrietta Lacks**, daher der Name). HeLa-Zellen sind die ersten menschlichen Zellen, aus denen eine permanente Zelllinie etabliert wurde und die vielfach in der Forschung eingesetzt wurden, um zellbiologische Vorgänge zu erforschen.¹¹⁸ Die Farbstoffkonzentration beträgt hierbei in jedem Fall 4×10^{-6} mol/l. Nach einer Inkubationszeit von 40 Minuten wird der überschüssige Farbstoff durch viermaliges Waschen der Zellen mit PBS-Pufferlösung entfernt.

Von allen drei Farbstoffen können Weitfeld-Aufnahmen erstellt werden. Von den Proben werden Filme mit einer Integrationszeit von 500 ms pro Bild über einen Zeitraum von vier Minuten aufgenommen. Bilder der Zellen, die nach 0 s, 3 s und 4 min Belichtungszeit unter denselben Bedingungen für alle drei Farbstoffe aufgenommen werden, sind in **Abbildung 42a** dargestellt. Zu Beginn der Belichtung gleichen sich alle Bilder sehr. Alle drei Bilder zeigen deutlich viele Vesikel, die sich an der Zellmembran gebildet haben und deren Diffusion innerhalb der Zelle in den Filmen zu erkennen ist. Bereits nach 3 s kann ein Verblässen der Intensität aufgrund des Photobleichens bei dem Alexa- und dem Styryl-Farbstoff beobachtet werden. Nach etwa 40 s ist bei den beiden Farbstoffen praktisch kein Fluoreszenzsignal mehr detektierbar. Im Gegensatz dazu liefert der Terrylenfarbstoff nach 4 min Belichtungszeit immer noch sehr gute Aufnahmen. Zusätzliche Messungen zeigten, daß selbst nach 30 min Belichtungsdauer noch eine starke Fluoreszenzintensität vorhanden ist, was die hervorragende Photostabilität dieses Farbstoffes erneut unter Beweis stellt. In **Abbildung 42b** ist die

Gesamtintensität der Bilder dieser Bildfolge gegen die Zeit aufgetragen. Die drei Kurven für die gesamte Intensität sind ein weiterer Beleg dafür, wie gut sich das wasserlösliche Terrylendiimid aufgrund seiner sehr hohen Photostabilität für bildgebende Verfahren (das sog. Imaging) eignet.

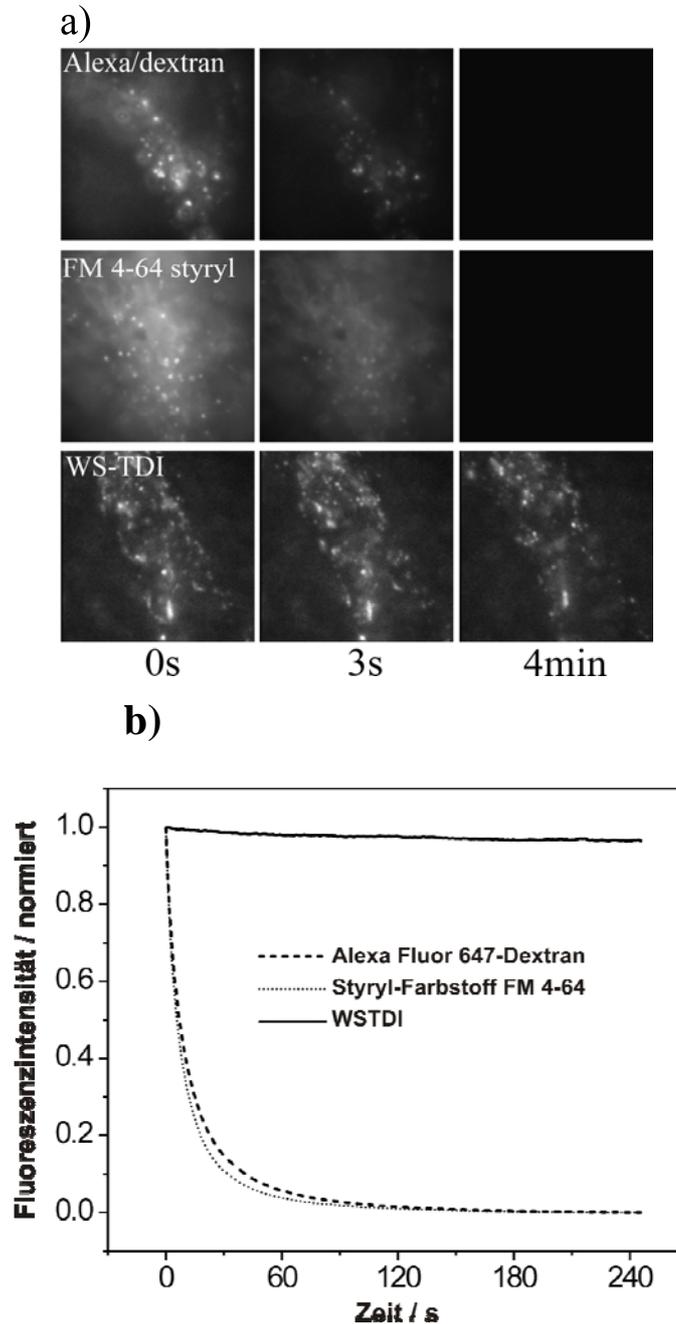


Abbildung 42: a) $23\mu\text{m} \times 23\mu\text{m}$ Ausschnitte aus drei Bildsequenzen von an Deckgläsern haftenden HeLa-Zellen, die mit Alexa 647-Dextran (oben), Styryl-Farbstoff FM 4-64 (Mitte) und dem wasserlöslichen TDI **44a** (unten) markiert wurden. Die ausgewählten Bilder zeigen die Zellen nach 0 s, 3 s und 4 min Belichtungszeit. b) Auftragung der normierten Fluoreszenzintensität gegen die Zeit für alle drei Bildfolgen.

In einer anderen Bildfolge wird noch deutlicher, welche Bereiche der HeLa-Zellen von dem Farbstoff markiert werden. Durch die Markierung der Membran ist der Umriß der HeLa-Zelle erkennbar (**Abbildung 43**). Vesikel und Membran-umschlossene Kompartimente im Innern der Zelle sind noch viel deutlicher zu erkennen. Unabhängig davon, daß das WS-TDI **44a** auf einer völlig anderen Zeitskala emittiert, sieht man bereits zu Beginn der Messungen, wie hervorragend die Qualität der Bilder im Falle des wasserlöslichen Terrylendiimids im Vergleich zu dem Alexa-Farbstoff ist.

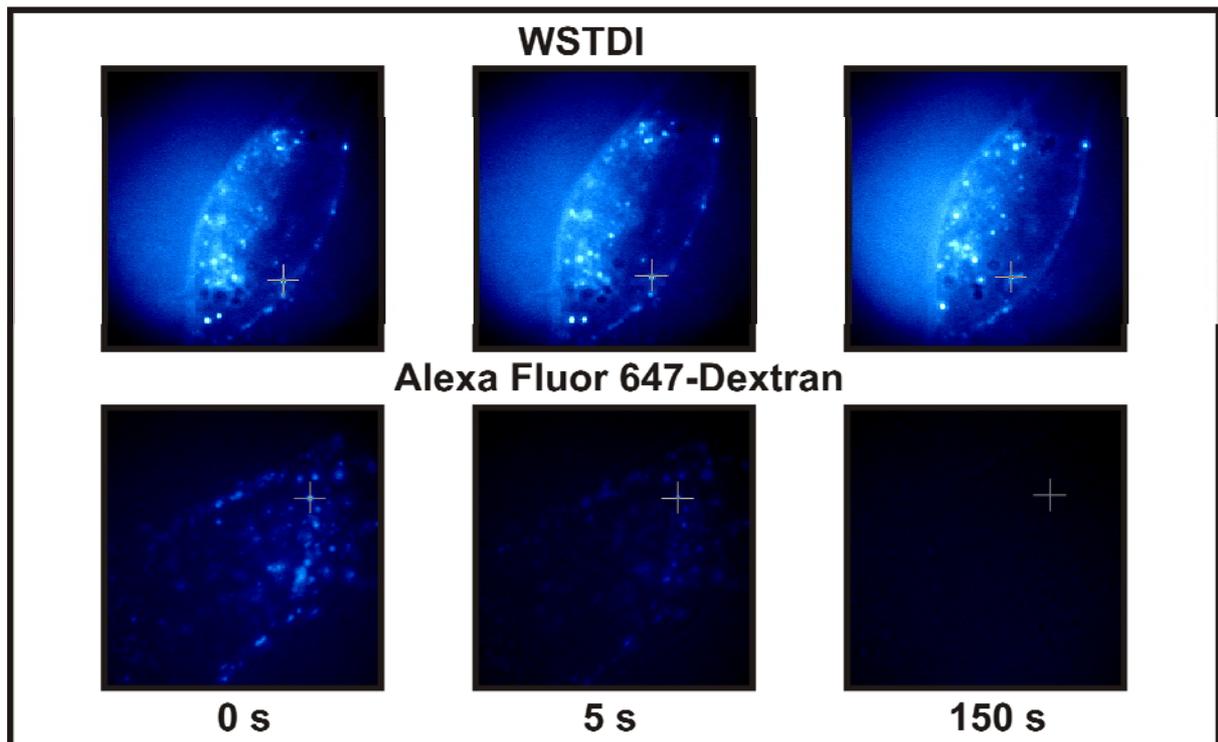


Abbildung 43: Ausschnitte aus zwei Bildsequenzen von an Deckgläsern haftenden HeLa-Zellen, die mit wasserlöslichem TDI **44a** (unten) und Alexa 647-Dextran (unten) markiert wurden. Die ausgewählten Bilder zeigen die Zellen nach 0 s, 5 s und 150 s Belichtungszeit.

3.4.3. TDI-Membranmarker mit neuem Substitutionsmuster

Auf der Suche nach effizienteren Membranmarkern liegen zwei Erfolg versprechende Ansatzpunkte nahe, einerseits die Verbesserung der Fluoreszenzeigenschaften und andererseits die Verbesserung des Einlagerungsverhaltens in Membranen.

Wasserlösliche pyridoxylierte Perylendiimidderivate verfügen über etwas höhere Fluoreszenzquantenausbeuten in Wasser als die sulfonierten Perylendiimidderivate.¹¹⁹ Darüber hinaus zeigten Untersuchungen an Krebszellkulturen, daß sich Tetrapyridoxyperylendiimide auch für biologische Anwendungen eignen.¹²⁰ Aus diesem Grund ist auch die Synthese von pyridoxylierten Terrylendiimiden von Interesse.

Die Struktur und die Lipophilie eines Moleküls haben einen erheblichen Einfluß auf die Membranaffinität und das Einlagerungsverhalten in Membrane. Die Einführung von Alkylketten erhöht die Membranaffinität. Bei Untersuchungen zeigte sich, daß sich Verbindungen, die wie die Phospholipide in Membranen aus einem hydrophilen Ende und langen hydrophoben Alkylketten aufgebaut sind, besonders für Membranuntersuchungen eignen.¹²¹ Es ist zu erwarten, daß sich lange hydrophobe (lipophile) Alkylketten in Lipidmembranstrukturen von Zellen einlagern und hydrophile Enden dem wäßrigen Umgebungsmilieu entgegenragen.¹²² In diesem Unterkapitel soll daher untersucht werden, ob die Synthese eines wasserlöslichen Terrylendiimids mit einer langen Alkylkette in einer Imidstruktur einen selektiveren und damit effizienteren Membranmarker liefert.

3.4.3.1. Synthese

Das wasserlösliche, quaternisierte Tetrapyridoxyterrylendiimid **56** läßt sich ausgehend von dem tetrabromierten Terrylendiimid **29** herstellen. Die Darstellung des TDIs mit Pyridoxysubstituenten **54** gelingt nach Qu durch die Phenoxylierung des Tetrabromterrylendiimids **29** mit 3-Hydroxypiridin unter basischen Bedingungen.¹²³ Die Wasserlöslichkeit kann durch die Quaternisierung der Substituenten mit Methyljodid induziert werden. Aufgrund der geringen Löslichkeit in Methanol kann die pyridoxylierte Verbindung **54** nicht ohne Lösungsmittelwechsel während der Methylierung vollständig methyliert werden, was bei dem besser löslichen Tetrapyridoxyperylendiimid **42** möglich ist.¹²⁴ Deshalb wird das TDI **54** zuerst in Chloroform mit Methyljodid bei 80°C methyliert. Nach 12 h Reaktionszeit ist die Chloroformlösung klar und das methylierte TDI komplett ausgefallen. Anschließend werden das Chloroform und evtl. noch vorhandenes Methyljodid abdestilliert. Danach wird die Methylierung mit Methyljodid in Methanol fortgesetzt, da sich die methylierte Verbindung in siedendem Methanol noch etwas löst. Nach 50 h unter Rückfluß wird die Methylierung beendet. Die erhaltene quaternisierte Verbindung **55** ist sogar in polaren Lösungsmitteln wie Wasser und Methanol praktisch unlöslich. Löslichkeit läßt sich durch einen Austausch der

Iodid- gegen Methansulfonat-Ionen mit Silbermethansulfonat erzielen. Auch bei pyridoxylierten Perylendiimidverbindungen lässt sich die Löslichkeit in Wasser durch diesen Anionenaustausch signifikant verbessern.¹²⁵ Während des Anionenaustausches der Iodid-Ionen der quaternisierten Verbindung **55** mit Silbermethansulfonat wechselt die Farbe der Lösung von einem blassen Grün zu einem intensiven Blau. Nach dem Gegenionenaustausch ist kein ungelöster Farbstoff mehr erkennbar, sondern nur das ausgefallene schwerlösliche Silberiodid, das durch eine Filtration abgetrennt werden kann. Anschließend wurde eine Dialyse zur Abtrennung der nach der Filtration noch in Lösung vorhandenen Silbersalze durchgeführt. Nach der anschließenden Gefriertrocknung wird das quaternisierte Tetrapyridoxyterrylendiimid mit Methansulfonat-Gegenionen **56** als blaugrüner Feststoff gewonnen.

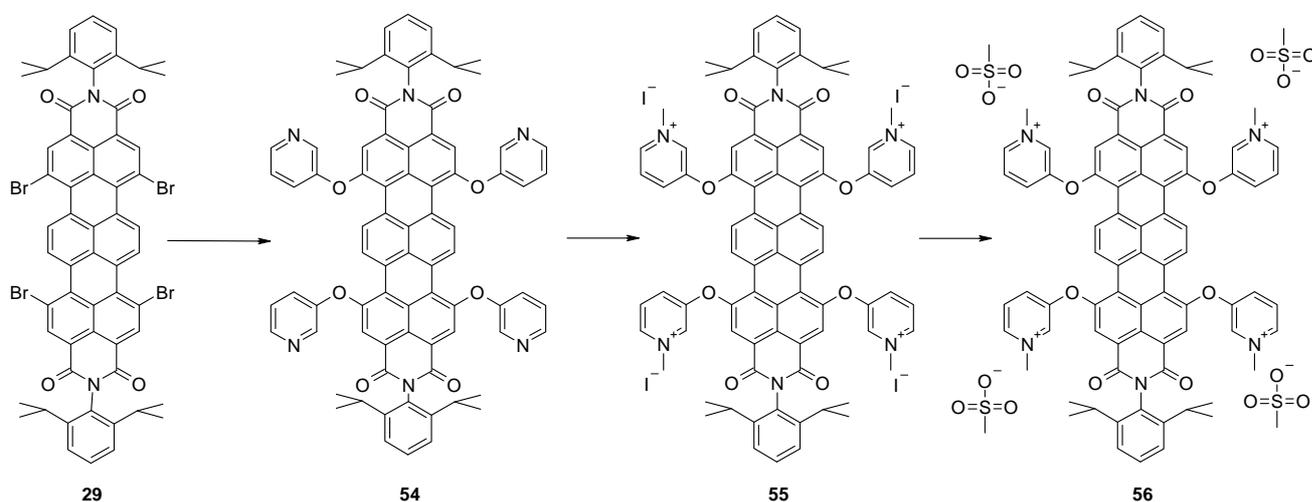


Abbildung 44: Synthese des quaternisierten Tetrapyridoxyterrylendiimids mit Methansulfonat-Gegenionen **56**.

Das ¹H-NMR-Spektrum des quaternisierten Tetrapyridoxyterrylendiimids **56** enthält zwei Signale für die acht Protonen des Terrylengerüsts (**Abbildung 45**). Das Signal bei $\delta = 8.50$ ppm wird den vier Protonen (e) zugeordnet, die in der direkten Nachbarschaft der Imidstruktur liegen. Die vier Protonen (k) in der Mitte des Terrylengerüsts zeigen ein Singulett bei $\delta = 9.21$ ppm. Die beiden Protonen, die in unmittelbarer Nachbarschaft zum quaternisierten Stickstoffatom liegen, erscheinen bei tieferem Feld als die anderen Protonen des Pyridoxysubstituenten als Singulett (f) bei $\delta = 9.34$ ppm und Dublett (h) bei $\delta = 8.82$ ppm. Die weiteren Protonen dieses Substituenten zeigen ein Dublett (j) bei $\delta = 8.46$ ppm und Triplett (i) bei $\delta = 8.13$ ppm. Die aromatischen Signale der Diisopropylphenylsubstituenten erscheinen als Triplett bei $\delta = 7.46$ ppm und Dublett bei $\delta = 7.35$ ppm. Die aliphatischen

Signale dieses Substituenten sind bei $\delta = 2.64$ ppm (c, CH isopropyl) und bei $\delta = 1.04$ ppm (d, CH₃ isopropyl) zu erkennen. Die Vollständigkeit der Methylierung zeigt sich durch die Signalintensität des Singulett (g) der Methylgruppen der Pyridoxygruppen bei $\delta = 4.32$ ppm. Das Signal der Methylprotonen der Methansulfonat-Ionen liegt als Singulett (l) bei $\delta = 2.27$ ppm vor.

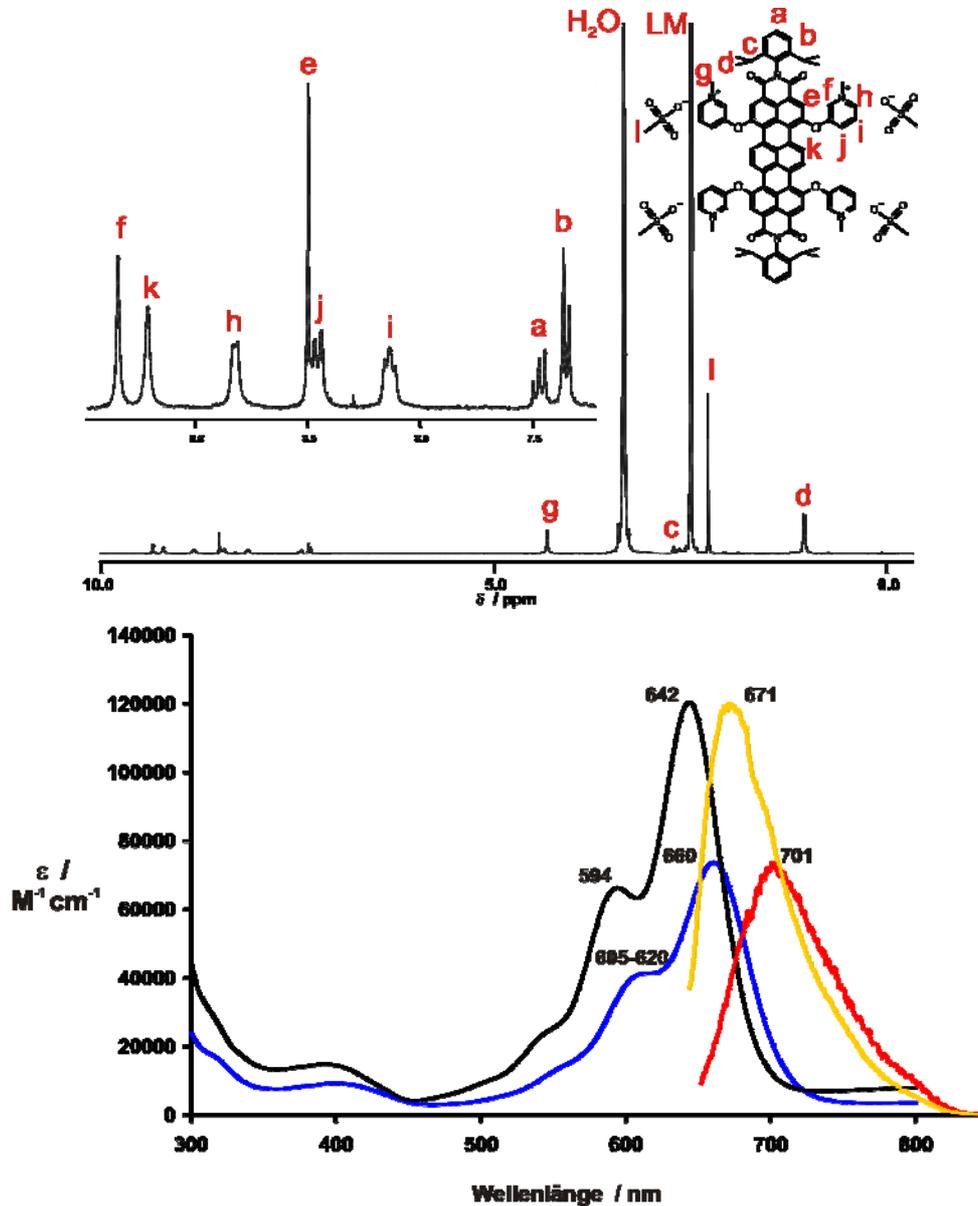


Abbildung 45: Oben: 300 MHz-¹H-NMR-Spektrum (LM = DMSO-d₆, 70 °C) von **56**. Der aromatische Bereich des Spektrums ist vergrößert wiedergegeben. Unten: Absorptionsspektren und Fluoreszenzspektren von **56** in Wasser (Absorptionsspektrum (blaue Linie), Fluoreszenzspektrum (rote Linie), Konzentration: $1.2 \cdot 10^{-5}$ mol/L) und in Methanol (Absorptionsspektrum (schwarze Linie), Fluoreszenzspektrum (gelbe Linie), Konzentration: $1.2 \cdot 10^{-5}$ mol/L). Die Fluoreszenzspektren wurden auf die Maxima der Absorptionsspektren normiert. Die Anregung erfolgte bei 640 nm.

An dieser Stelle stellt sich die Frage nach der Fluoreszenzquantenausbeute von der pyridoxylierten Verbindung **56** in Wasser, insbesondere, weil das entsprechende pyridoxylierte Perylendiimidderivat **42** (66%) eine leicht größere Fluoreszenzquantenausbeute als die vierfach sulfonierte Perylendiimidverbindung **39** (58%) aufweist. Die ersten Fluoreszenzmessungen deuten darauf hin, daß die pyridoxylierte Verbindung **56** lediglich eine geringe Fluoreszenz in Wasser zeigt. Die oben erwähnte Erwartung wird damit dennoch teilweise erfüllt, da das sulfonierte Terrylendiimid **44a** unter denselben Bedingungen überhaupt nicht fluoresziert. Die Fluoreszenzquantenausbeute der Verbindung **56** wird in Wasser und Methanol bestimmt. Als Referenz dient dabei der Farbstoff Cy5 **47b** (GE Healthcare), der sich aufgrund seiner vergleichbaren Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften (Absorptionsmaximum = 649 nm, Fluoreszenzmaximum = 670 nm) und einer bekannten Fluoreszenzquantenausbeute als Vergleichsfarbstoff eignet. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **56** in Methanol liegt bei 5%, während **56** gelöst in Wasser nur noch eine Fluoreszenzquantenausbeute von 0,7% (sehr schwaches Signal, rote Linie **Abbildung 45**) hat. Die Verringerung der Lösungsmittelpolarität wird demzufolge von einer Vergrößerung der Fluoreszenzquantenausbeute begleitet. Aber nicht nur die Fluoreszenzquantenausbeute ist in diesem Fall lösungsmittelabhängig, sondern auch die Lage der Absorptions- und Fluoreszenzbanden (Solvatochromie). In dem unpolaren Methanol sind die charakteristischen Absorptionsbanden des Tetraphenoxydiimids deutlich strukturierter (schwarze Linie **Abbildung 45**). Während man in Methanol ein zweites Maximum bei 594 nm erkennt, wird in Wasser nur eine breite, unstrukturierte Schulter im Bereich um 605-620 nm gefunden (blaue Linie, **Abbildung 45**). Beim Übergang von Methanol zum polaren Lösungsmittel Wasser wird außerdem das längstwelligste Absorptionsmaximum um 18 nm bathochrom verschoben. Aus der Solvatochromie resultiert auch eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums und ein größerer Stokes-Shift (Wellenlängendifferenz zwischen dem Absorptionsmaximum und dem Emissionsmaximum, Methanol: 29 nm, Wasser: 41 nm) beim Übergang von Methanol zu Wasser. Da der extreme Rückgang der Fluoreszenzquantenausbeute innerhalb der Terrylendiimidserie desgleichen bei den sulfonierten Derivaten festgestellt wird (siehe Kapitel 3.2.), überrascht er in dem Fall der pyridoxylierten Derivate nicht. Das schwach fluoreszierende pyridoxylierte Terrylendiimid **56** sollte sich aber dennoch besser als das nicht fluoreszierende sulfonierte Terrylendiimid **44a** zur Markierung von Membranen eignen, zumal der molare Extinktionskoeffizient von **56** in Wasser auch etwa um den Faktor 3 größer ist als der von **44a**. Weitere Untersuchungen der

pyridoxylierten Verbindung **56** werden ab Kapitel 3.4.3.2. dieser Arbeit ausführlich behandelt.

Zur Synthese eines wasserlöslichen Terryendiimids mit einer langen Alkylkette wird zuerst ein Terryendiimid benötigt, das die benötigte Kette in einer Imidstruktur trägt. Anschließend kann die Wasserlöslichkeit über die bekannten Schritte Bromierung, Phenoxylierung und Sulfonierung eingeführt werden. Eine Dodecylkette sollte sich als ausreichend hydrophober Teil des geplanten Terryendiimids eignen.¹²⁶ Da Perylendiimidbausteine mit Diisopropylgruppen leichter zugänglich sind und zur Verfügung stehen, wird die Dodecylgruppe in den Naphthalinbaustein eingefügt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Naphthalinkomponente mit Dodecylsubstituent empfiehlt sich die mehrstufige Syntheseroute (**Abbildung 46**). Selbst wenn die Löslichkeit eine einstufige Terryendiimidsynthese zulassen würde, könnte man danach das Terryendiimid kaum von den unlöslichen Verbindungen mit Dodecylkette abtrennen, die nach der Synthese anfallen. Das in der geplanten Syntheseroute benötigte bromfunktionalisierte Naphthalinmonoimid **58** kann aus dem 4-Brom-1,8-naphthalinsäureanhydrid **57** hergestellt werden. Dieses wird mit n-Dodecylamin in Propionsäure zum Monoimid **58** imidisiert. Im nächsten Schritt der Synthese wird das Bromid **58** in einer Suzuki-Reaktion mittels Tetrakis(triphenylphosphin)palladium mit dem Boronsäureester **23b** gekuppelt. Aus der so erhaltenen Terryendiimidvorstufe **59** erhält man das TDI mit einer Dodecylkette **60** durch eine baseninduzierte oxidative Cyclisierung in einer Ethanolamin/ Kaliumcarbonat-Lösung bei 130°C unter Argonatmosphäre.

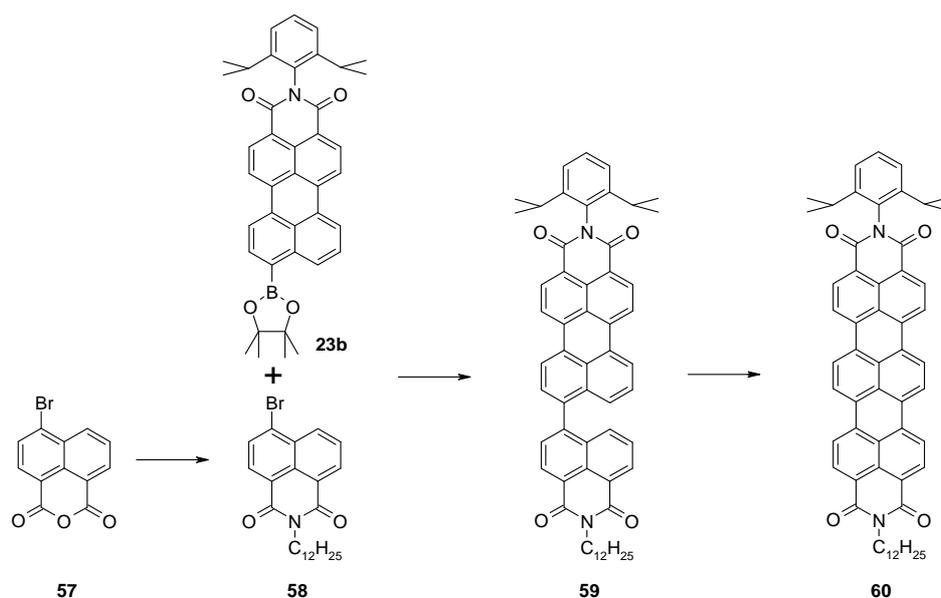


Abbildung 46: Synthese des Terryendiimds **60** mit Dodecylsubstituent.

Während der Reaktion findet ein Farbwechsel von Orange nach Tiefblau statt, was auf die Bildung des TDIs **60** hindeutet. Der gelungene Ringschluß und die Struktur von **60** werden auch durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt (**Abbildung 47**). Im Bereich zwischen 8.72 bis 8.40 ppm erscheinen die Signale der 12 Protonen des Terrylengerüsts. Die Protonen (e) in direkter Nachbarschaft der Imidstruktur mit Diisopropylsubstituenten findet man im tiefsten Feld bei $\delta = 8.67$ ppm als Dublett. Die beiden der Imidstruktur mit Dodecylsubstituenten benachbarten Protonen (g) zeigen ein Dublett bei $\delta = 8.48$ ppm. Die übrigen Protonen (f) des Terrylengerüsts überlagern sich zu einem Multiplett zwischen 8.63 und 8.50 ppm. Die Resonanzen der aromatischen Protonen (a, b) der Imidstruktur erscheinen als Triplet bei $\delta = 7.42$ ppm und Dublett bei $\delta = 7.29$ ppm. Die Methylgruppen (d) der Isopropylgruppe erscheinen als Dublett bei $\delta = 1.17$ ppm, während man die Protonen (c) der tertiären Kohlenstoffatome der Isopropylgruppen als Septett im tieferen Feld bei $\delta = 2.77$ ppm findet. Das stark tieffeldverschobene Triplet der $\alpha\text{-CH}_2$ Gruppe (h) der Dodecylkette erscheint bei $\delta = 4.17$ ppm. Ein Quintett bei $\delta = 1.78$ ppm zeigt die Methylengruppe (i) in β -Stellung gegenüber dem Stickstoff an. Die anderen Methylengruppen (j) überlagern sich zu Multipletts im aliphatischen Bereich zwischen 1.52 und 1.22 ppm. Bei $\delta = 0.87$ ppm ist das Signal der endständigen Methylgruppe als Triplet (k) zu erkennen.

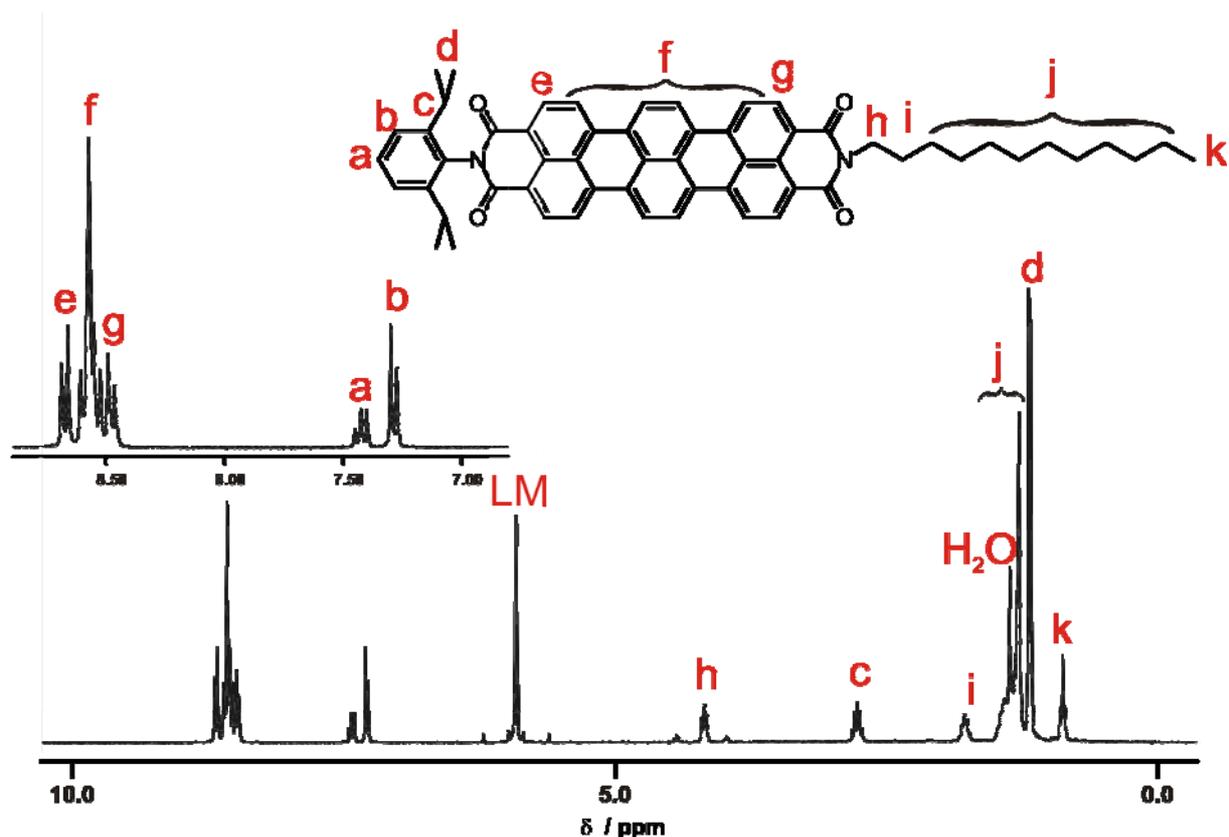


Abbildung 47: 300 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (LM = $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 120 °C) von **60**. Der aromatische Bereich des Spektrums ist vergrößert wiedergegeben.

Die Bromierung des Diimids **60** unter Lichtausschluß mit Brom in Chloroform bei 60 °C liefert die tetrabromierte Verbindung **61** (**Abbildung 48**). Das FD-Massenspektrum zeigt den erwarteten Molekülpeak der tetrabromierten Verbindung **61** bei $m/z = 1159,4$. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum belegt, daß Bromierung des Diimids **60** selektiv in den Positionen 1,6, 9 und 14 erfolgt (**Abbildung 49**). Die Protonen des Terrylengerüsts sind gegenüber denen des Eduktes **60** zu tieferem Feld verschoben. Die vier inneren Perimeterprotonen (e,f) erscheinen im tiefsten Feld bei $\delta = 9.33$ ppm. Die Protonen in direkter Nachbarschaft der Imidstrukturen erscheinen als Singulets bei $\delta = 8.94$ ppm (c) und $\delta = 8.76$ ppm (g). Für die folgende Phenoxylierung wird das Tetrabromderivat **61** mit Phenol und Kaliumcarbonat *N*-Methylpyrrolidon (NMP) umgesetzt. Während der Reaktion ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von ursprünglich Dunkelblau zu Blaugrün. Wenn man die Lage der längstwelligen Absorptionsbanden im UV-Spektrum vergleicht, erkennt man die durch Einführung von vier Elektronendonoren erwartete bathochrome Verschiebung (Maximum der Absorption bei 673 nm) im Vergleich zu dem bromierten Farbstoff **61** (Maximum der Absorption bei 653 nm).

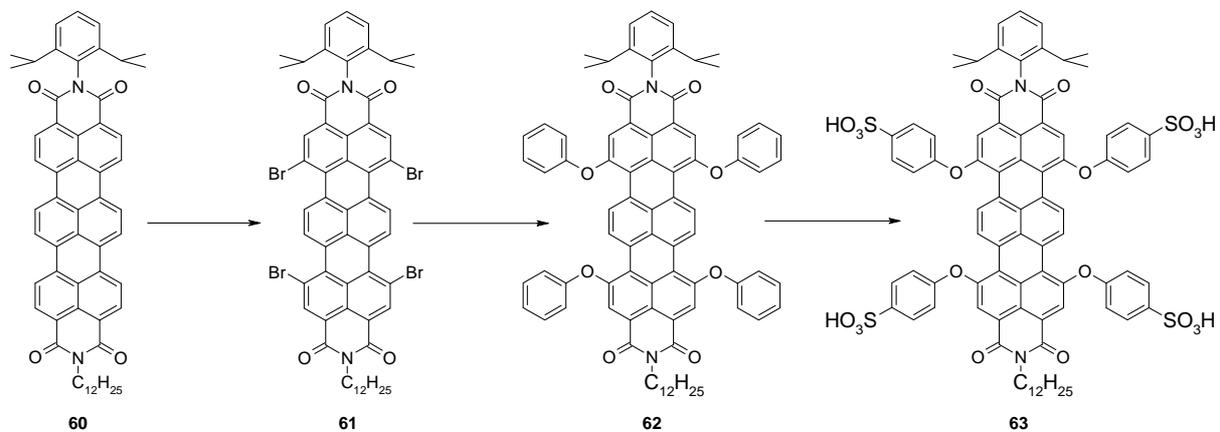


Abbildung 48: Synthese des sulfonierten Terrylendiimids **63** mit Dodecylsubstituent.

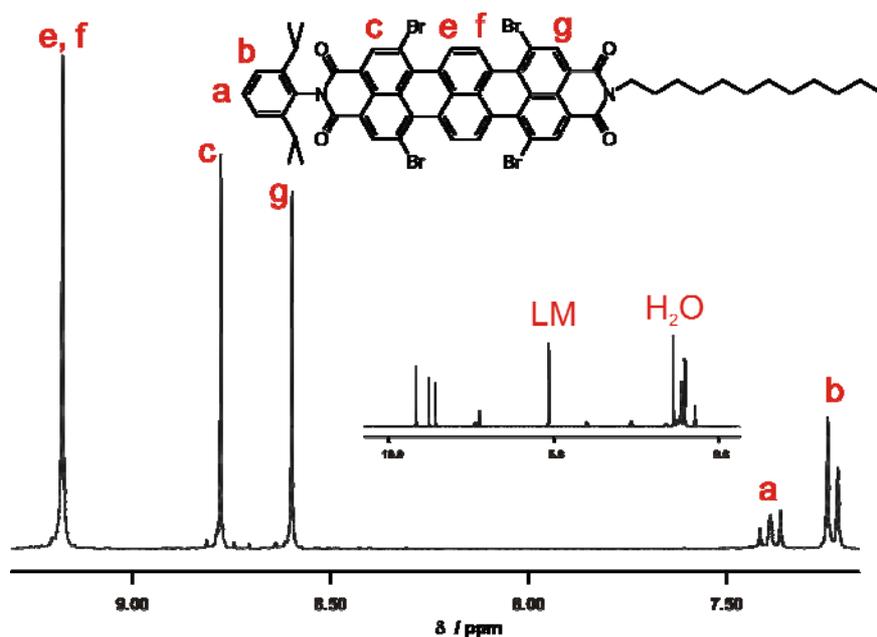


Abbildung 49: 300 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (LM = $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_2$, 25 °C) von **63**. Der aliphatische Bereich des Spektrums ist verkleinert wiedergegeben.

Die Sulfonierung der phenoxylierten Verbindung **62** zu dem Tetrasulfonat **63** erfolgt durch fünfzehnstündiges Rühren in konzentrierter Schwefelsäure. Nachdem die Reaktionslösung mit Wasser verdünnt wird, wird die Schwefelsäure durch Dialyse abgetrennt. Anschließend wurde der Farbstoff durch Gefriertrocknung isoliert. Das ^1H -NMR-Spektrum von **63** belegt, daß die Sulfonierung gelang (Abbildung **50**). Zum Sauerstoffatom ortho-ständige Protonen der Phenoxy-Einheiten sind nach der Sulfonierung nicht mehr im Spektrum zu erkennen, während die meta-ständigen Protonen der Phenoxysubstituenten durch die Sulfonsäuregruppen zum tieferen Feld hin verschoben sind, was auf eine vollständige Phenoxylierung in para-Position hinweist.

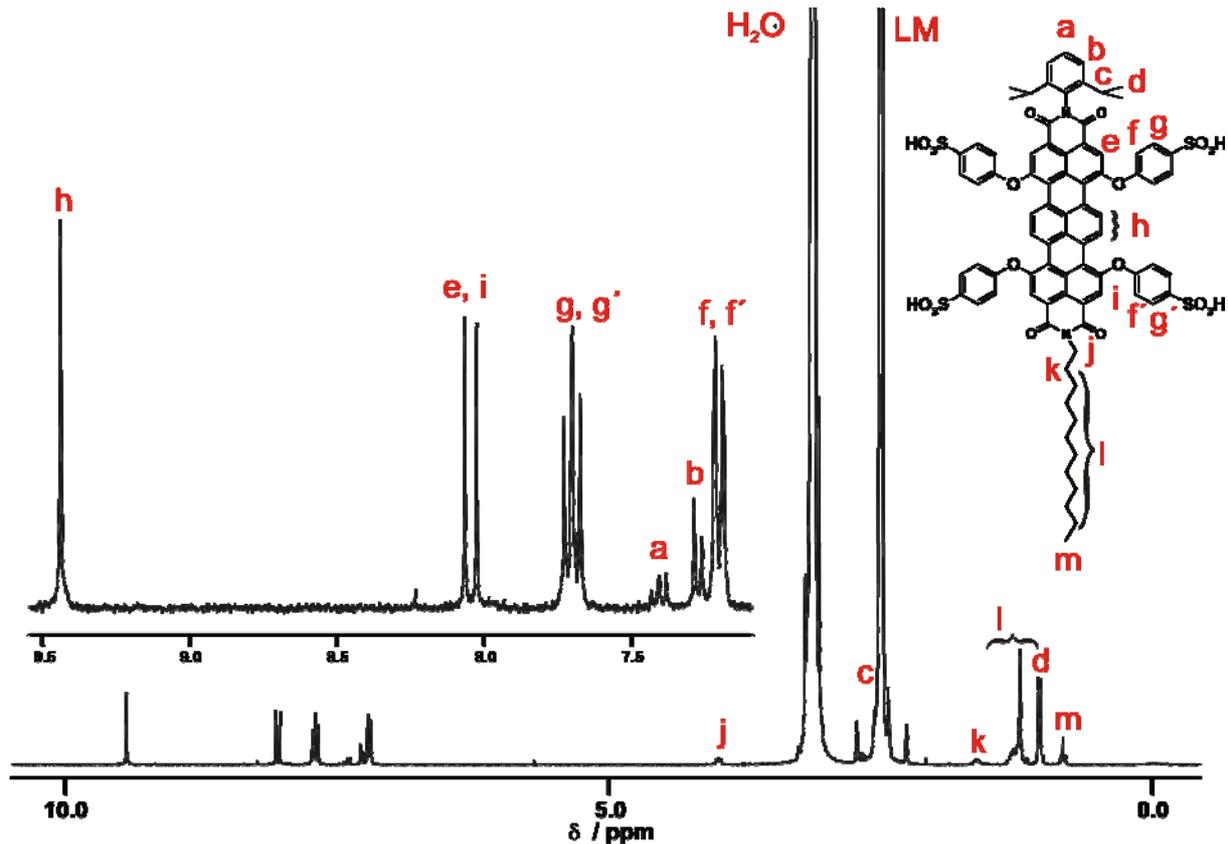


Abbildung 50: 300 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (LM = DMSO-d_6 , $70\text{ }^\circ\text{C}$) von **63**. Der aliphatische Bereich des Spektrums ist verkleinert wiedergegeben.

3.4.3.2. Photostabilität

Vor allen weiteren Untersuchungen werden die drei verschiedenen wasserlöslichen Terrylendiimide **44a**, **56** und **63** auf ihre Photostabilität hin untersucht und mit zwei anderen Farbstoffen verglichen. Als Vergleichsfarbstoffe werden ATTO 647 N und Cy5 verwendet, die häufig in biologischen Studien verwendet werden und für ihre hohe Photostabilität bekannt sind. Die hochverdünnten Farbstoffproben werden durch "spincoaten" ("Aufschleudern") in dünne Polyvinylalkoholfilme eingebettet. Anschließend wurden die Fluoreszenzintensitätszeitspuren einzelner Farbstoffmoleküle aufgenommen. Aus dem zeitlichen Verlauf der Fluoreszenzintensität lassen sich auch bei diesen Messungen die Anzahl der insgesamt emittierten Photonen und die Zeit bis zum irreversiblen Photobleichen ermitteln. Die erhaltenen Wahrscheinlichkeitsverteilungen für die Anzahl der emittierten Photonen und die Überlebenszeit sind in den folgenden **Abbildungen 51** und **52** aufgetragen. Alle fünf Verbindungen werden unter denselben experimentellen Bedingungen in PVA untersucht, wobei immer etwa 60 einzelne Moleküle betrachtet wurden.

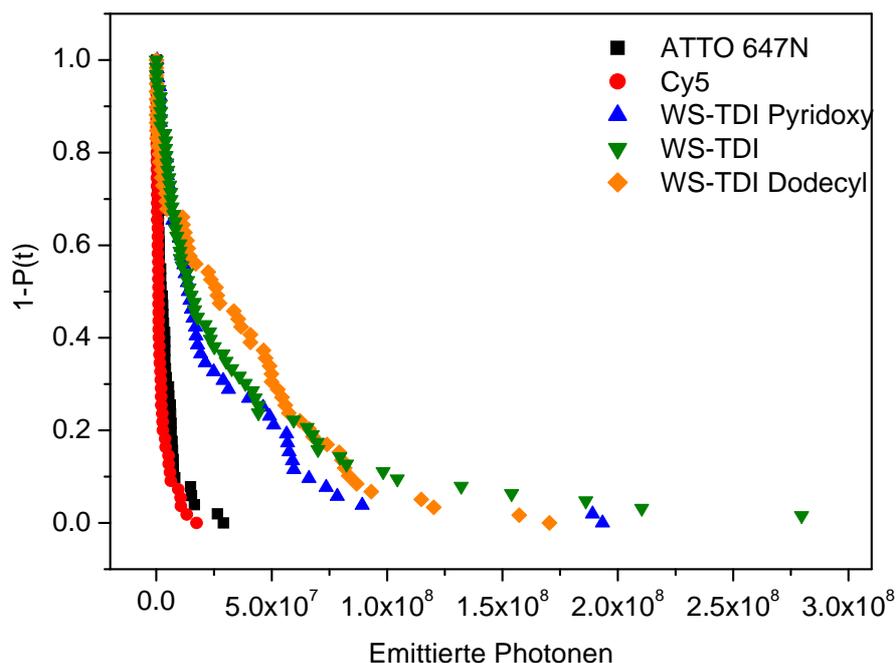


Abbildung 51: Wahrscheinlichkeitsverteilung der Anzahl der emittierten Photonen bis zum irreversiblen Bleichen für WS-TDI **44a**, WS-TDI Pyridoxy **56**, WS-TDI Dodecyl **63**, Atto 647N und Cy5.

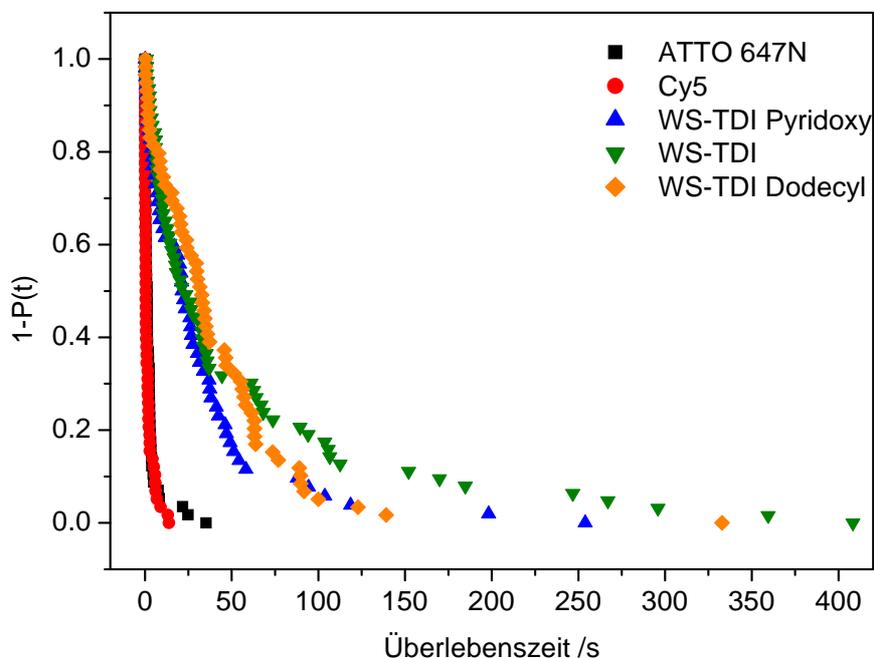


Abbildung 52: Wahrscheinlichkeitsverteilung der Überlebenszeit bis zum irreversiblen Bleichen für WS-TDI **44a**, WS-TDI Pyridoxy **56**, WS-TDI Dodecyl **63**, Atto 647N und Cy5.

Farbstoff	Matrix	insgesamt emittierte Photonenzahl / (x 10 ⁶)	Überlebenszeit / s
WS-TDI	PVA	39	55
WS-TDI Dodecyl	PVA	41	45
WS-TDI Pyridoxy	PVA	29	33
ATTO 647 N	PVA	3.5	2.3
Cy5	PVA	2.3	1.7

Tabelle 5: Die insgesamt emittierte Photonenzahl und die Überlebenszeit verschiedener Farbstoffe in PVA.

Die durchschnittliche Zahl der emittierten Photonen bis zum irreversiblen Bleichen, das durchschnittlich nach 55 s erfolgt, beträgt für das wasserlösliche TDI **44a** 39×10^6 . Für das wasserlösliche TDI **63**, das eine Dodecylkette in einer Imidstruktur enthält, werden ähnliche Werte gefunden. **63** emittiert im Durchschnitt 41×10^6 Photonen, bevor es nach durchschnittlich 45 Sekunden ausbleicht. Diese Beobachtung zeigt, daß der Substituent in der Imidstruktur keinen großen Einfluß auf die Photostabilität hat. Demgegenüber emittiert das Tetrapyridoxyterrylendiimid **56** im Durchschnitt 29×10^6 Photonen bis zum irreversiblen Bleichen, das nach durchschnittlich 33 Sekunden auftritt. Diese im Vergleich zu den sulfonierten Derivaten geringere Photostabilität des tetrapyridoxylierten TDIs **56** kann möglicherweise darauf zurückgeführt werden, daß die Pyridoxygruppen den Terrylendiimidgrundkörper stärker beeinflussen als die Substituenten der sulfonierten Derivate. Besonders zu erwähnen ist hier, daß alle drei Terrylendiimide viel mehr Photonen emittieren und erst viel später ausbleichen als ATTO 647 N bzw. Cy5 (siehe Tabelle 5). Durch diese Photostabilität zeichnen sich die drei Diimide als vielversprechende Kandidaten für Ensemble- und Einzelmolekülmessungen aus.

3.4.3.3. Fluoreszenzspektren in Gegenwart von HeLa-Zellen

Die Fluoreszenzspektren der sulfonierten Derivate **44a** und **63** in PBS-Pufferlösung sind in **Abbildung 53** dargestellt (untere rote und untere blaue Linie). Die Farbstoffkonzentration betrug hierbei in jedem Fall 10^{-5} mol/l. Bei der Durchführung der Messungen war dabei fast keine Fluoreszenz detektierbar. Dieses Ergebnis läßt sich auf die Bildung von nicht-

fluoreszierenden Aggregaten zurückführen, die sich aus der Lösung absondern. Allerdings läßt sich eine Stunde nach der Zugabe von HeLa-Zellen ein schwaches Fluoreszenzsignal für das wasserlösliche TDI **44a**, das in beiden Imidstrukturen Diisopropylsubstituenten trägt, detektieren (obere blaue Linie, **Abbildung 53**). Für das TDI **63**, das eine Dodecylkette als Einheit enthält, wird dagegen ein noch viel größerer Anstieg der Fluoreszenz mit einem Intensitätsmaximum bei 668 nm beobachtet. Man kann diese Beobachtung als Aufspaltung der Aggregate in den Membranen und den Kompartimenten während der Farbstoffaufnahme durch die Zelle deuten. Anschließend liegen die Farbstoffe in ihrer stark fluoreszierenden monomeren Form vor. **Abbildung 53** zeigt ganz eindeutig, daß dieser Vorgang bei dem TDI mit Dodecylkette **63** noch sehr viel deutlicher ausfällt. Diese Beobachtung läßt sich durch die erhöhte Affinität gegenüber lipophilen Umgebungen, wie es z. B. Zellmembranen sind, erklären, über die das Molekül aufgrund der hydrophoben Alkylkette verfügt.

Das Fluoreszenzspektrum des Tetrapyridoxyterryendiimid **56** in PBS-Pufferlösung ist in **Abbildung 54** dargestellt (rechte blaue Linie). Im Gegensatz zu den sulfonierten Verbindungen zeigte sich hier auch schon vor der Zellzugabe ein Fluoreszenzsignal mit einem Intensitätsmaximum bei 715 nm. Daraus kann man schließen, daß beim Tetrapyridoxyterryendiimid **56** nicht in gleichem Ausmaß Aggregate auftreten wie bei den sulfonierten Derivaten und man deshalb bei **56** ein stärkeres Restfluoreszenzsignal detektieren kann. In Gegenwart der HeLa-Zellen ist das Spektrum um etwa 20 nm blauverschoben (linke blaue Linie), wobei die Größenordnung der Fluoreszenzintensität aber in etwa gleichbleibt. Diese Beobachtung kann man durch eine annähernd gleiche Fluoreszenzquantenausbeute in Lösung, in den Membranen und in den Kompartimenten erklären. Die Verschiebung des Emissionsmaximums nach kleineren Wellenzahlen kann auf der andere Umgebung, die in den Membranen vorliegt, basieren.

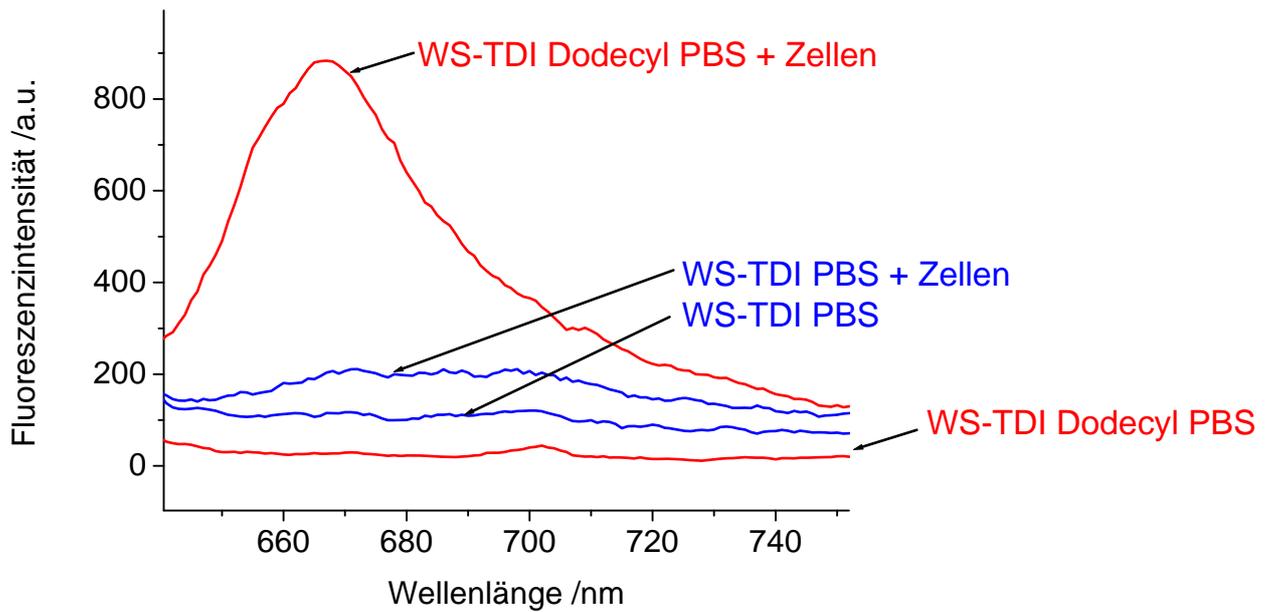


Abbildung 53: Fluoreszenzspektren von WS-TDI **44a** und WS-TDI Dodecyl **63** in Gegenwart und ohne Zusatz von HeLa-Zellen.

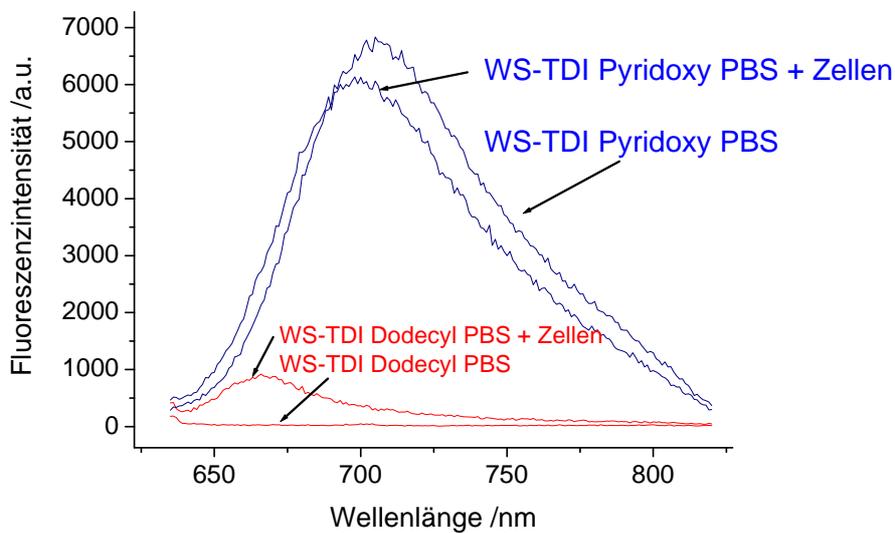


Abbildung 54: Fluoreszenzspektren von WS-TDI Dodecyl **63** und WS-TDI Pyridoxy **56** in Gegenwart und ohne Zusatz von HeLa-Zellen.

3.4.3.4. Membranmarkierung in lebenden Zellen

Aufgrund ihrer Affinität gegenüber Lipidmembranen können die drei Farbstoffe zur Abbildung von Membranstrukturen verwendet werden. Um die Farbstoffaufnahme in

Zellumgebung zu untersuchen, werden wieder Lösungen aller drei wasserlöslichen Terrylendiimide zu an Deckgläsern haftenden lebenden HeLa-Zellen bei 37°C gegeben. Die Farbstoffkonzentration beträgt hierbei in jedem Fall $\sim 10^{-5}$ mol/l. Um überschüssigen Farbstoff zu entfernen, werden die Zellkulturen nach einer Inkubationszeit von einer Stunde zweimal mit PBS-Pufferlösung gewaschen. Das emittierte Fluoreszenzsignal der Farbstoffe wird mit dem Standarddetektor eines konventionellen konfokalen Mikroskopes (ZEISS LSM410) aufgenommen, wobei die Farbstoffe mit einem He/Ne-Laser bei 633 nm angeregt werden.

In **Abbildung 55** sind die Fluoreszenzbilder mit den korrespondierenden Durchlicht-Zellbildern verglichen. Die mit WS-TDI **44a** beladenen HeLa-Zellen sind in **Abbildung 55a** dargestellt. In vielen Zellen erscheinen viele Vesikel als helle Punkte, während die Zellmembranen dabei aber nur leicht angefärbt sind. In **Abbildung 55a** sind die mit WS-TDI Dodecyl **63** beladenen HeLa-Zellen dargestellt. Auch in diesem Fall erkennt man Endosome. In diesem Fall sind die Zellmembranen dagegen deutlich stärker angefärbt. Da der einzige Unterschied zwischen den beiden sulfonierten Terrylendiimiden in dem Substituenten einer Imidstruktur besteht, zeigen die Fluoreszenzbilder **55a** und **55b** sehr gut, daß die Dodecylkette eine höhere Affinität gegenüber lipophilen Umgebungen aufweist als ein Diisopropylphenylsubstituent. TDI **63** besitzt aufgrund der Dodecylkette einen größeren hydrophoben Anteil und wird dadurch besser in Lipidmembranen eingelagert, wodurch sich das bessere Fluoreszenzsignal erklären läßt. Das Fluoreszenzbild, das in **Abbildung 55c** dargestellt ist, zeigt HeLa-Zellen, die mit WS-TDI Pyridoxy **56** beladen sind. Das Fluoreszenzbild **55c** gleicht dem Fluoreszenzbild **55a** der mit dem sulfonierten TDI **44a** mit zwei Diisopropylphenylgruppen beladenen Zellen sehr. Auch hier sind Endosome/Vesikel als helle Punkte zu erkennen, während die Zellmembranen wie bei dem sulfonierten TDI **44a** ohne Dodecylkette nur ein sehr schwaches Fluoreszenzsignal emittieren. Die markierten Bereiche sind in **Abbildung 55c** aber deutlich heller und so viel besser zu erkennen als in **Abbildung 55a**.

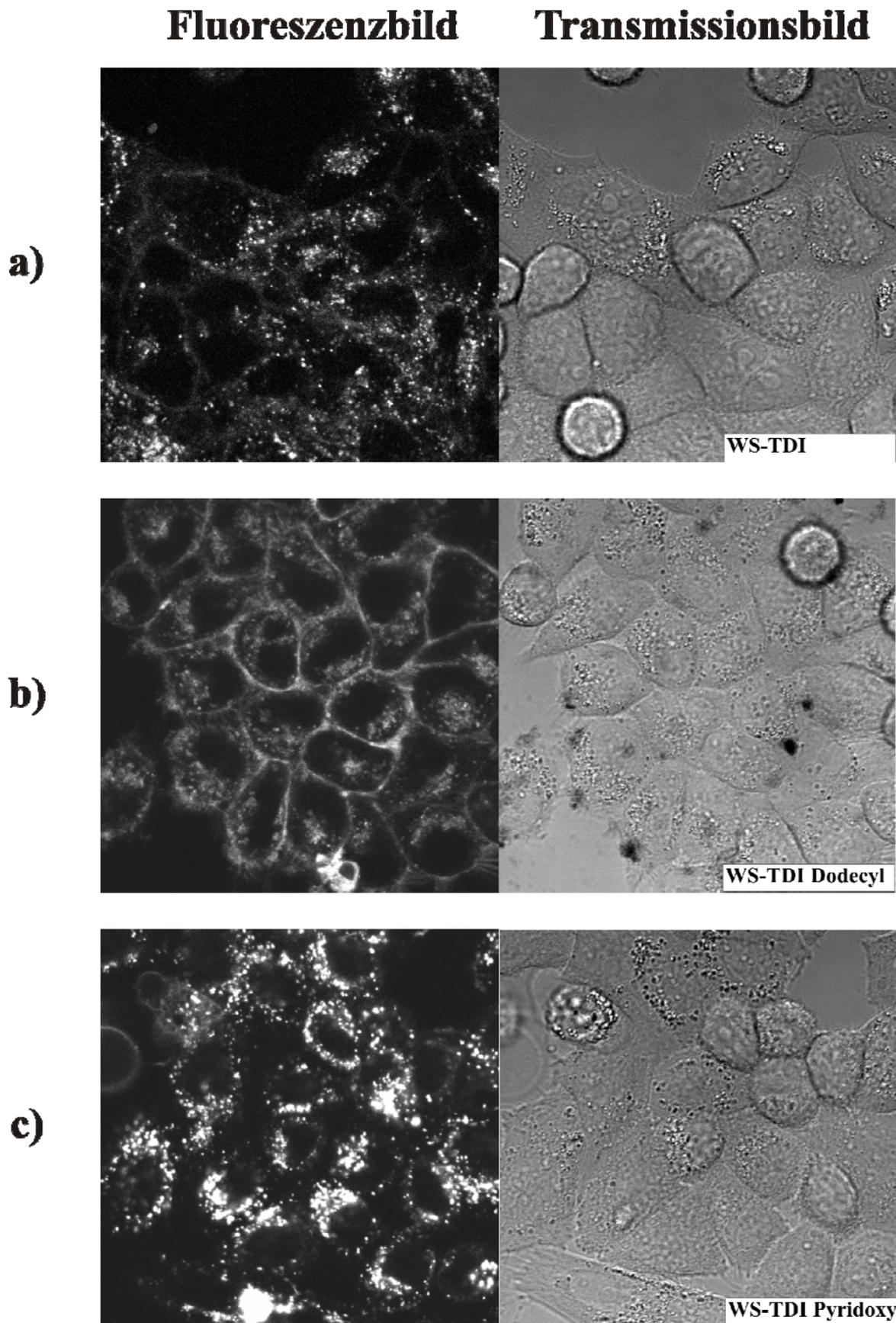


Abbildung 55: Mit verschiedenen Terrylendiimiden beladene HeLa-Zellen (Fluoreszenz- und Transmissionsbilder).

Da an den beiden neuen Derivaten im Vergleich zu dem sulfonierten Terrylendiimid mit zwei Diisopropylsubstituenten **44a** nur jeweils eine Änderung vorgenommen wird, läßt sich recht gut erkennen, was die einzelnen Substituenten bewirken. Wenn man die Gegenüberstellung der Fluoreszenzbilder der markierten HeLa-Zellen in der folgenden Abbildung **56** betrachtet, sieht man, daß beide Modifikationen die gewünschten und erwarteten Verbesserungen liefern. Zur Verbesserung des Kontrastes werden Zellen und Gewebe oft mit Fluoreszenzmarkern eingefärbt. Die Fluoreszenzbilder zeigen, daß durch die Einführung von Pyridoxygruppen oder einer langen Alkylkette ein viel höherer optischer Kontrast mit wasserlöslichen Terrylendiimiden erreicht werden kann. Darüber hinaus zeigt sich auch, daß man über das Substitutionsmuster des Terrylendiimids in einem gewissen Maß abstimmen kann, welche Bereiche und Strukturen stärker markiert werden. Die Verbindung **63**, die die lange hydrophobe Dodecylkette trägt, markiert verstärkt den Bereich der äußeren Zellmembran, während im Inneren der Zellen nur schwächer gefärbte Bereiche zu erkennen sind. Bei dem Derivat mit Pyridoxysubstituenten **56** sind dagegen einzelne punktförmige Strukturen wie Vesikel und Kompartimente im Inneren der Zellen sehr viel stärker markiert als die äußere Zellmembran.

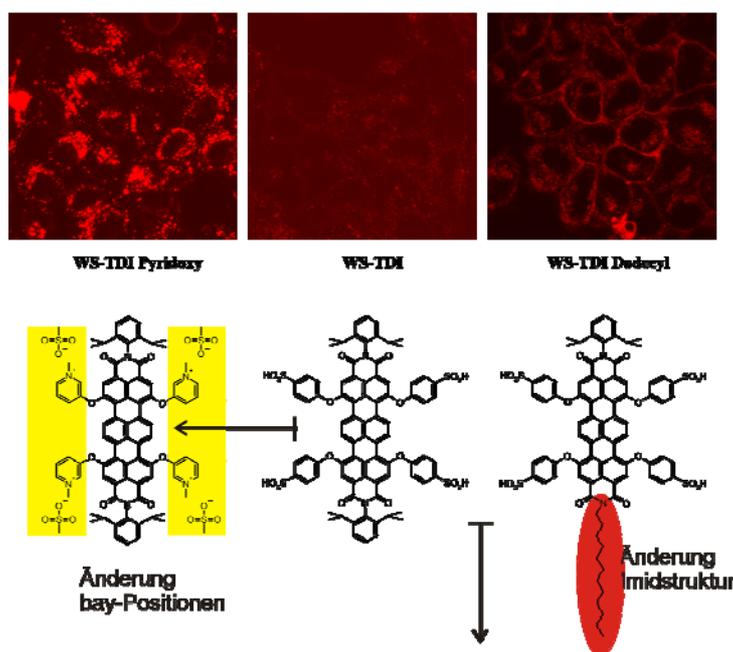


Abbildung 56: Mit verschiedenen Terrylendiimiden beladene HeLa-Zellen (Fluoreszenzbilder und Strukturen).

3.5. Zusammenfassung

Die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften eines wasserlöslichen, vierfach sulfonierten Terrylendiimids **44a** zeigte, daß dieser Farbstoff in Wasser nicht fluoreszente H-

Aggregate ausbildet. Nach dem Zusatz eines Tensids wie Pluoronic 123 zu einer wäßrigen Lösung dieses Diimids lagert sich der Farbstoff in Mizellen ein, in denen er in monomerer Form vorliegt und stark fluoresziert. In einer Einzelmolekülstudie erwies sich dieser Farbstoff als deutlich photostabiler als die weitverbreiteten Fluoreszenzfarbstoffe Sulforhodamin B und Oxazin 1. Aufbauend auf den oben genannten vielversprechenden Ergebnissen war es das Ziel der hier beschriebenen Experimente, einen wasserlöslichen Terrylendiimidfluoreszenzmarker zu synthetisieren und damit erste Proteinmarkierungsversuche durchzuführen. Da primäre Aminogruppen die häufigste Andockstelle für Proteinmarkierungen sind, wurde ein wasserlösliches Terrylendiimid mit einer aliphatischen Carbonsäure in einer Imidstruktur als Ankergruppe hergestellt. Eine erste Proteinmarkierung mit diesem monofunktionellen Farbstoff wurde an Avidinmolekülen durchgeführt. Einzelne mit wasserlöslichem Terrylendiimid markierte Avidinmoleküle konnten durch FCS-Messungen, Photostabilitätsmessungen und Einzelmolekül-Fluoreszenzmessungen detektiert und charakterisiert werden. Die Photostabilität der Fluoreszenzfarbstoffe und die Autofluoreszenz von Zellbestandteilen sind Faktoren, die Einzelmoleküluntersuchungen an biologischen Molekülen limitieren. Daher dürften wasserlösliche Terrylendiimidlabel vor allem dank ihrer bemerkenswerten Photostabilität in Zukunft sehr interessant für Messungen sein, bei denen Bewegungen einzelner Moleküle in lebenden Zellen über möglichst lange Zeitspannen beobachtet werden sollen. Die Farbstoffaufnahme in Liposome und in lebende HeLa-Zellen demonstrierte, wie außergewöhnlich sich das wasserlösliche Terrylendiimid zur Markierung von künstlich hergestellten und natürlichen lipidmembranhüllten Kompartimenten eignet. Die Möglichkeit, Endosome in lebenden Zellen über eine so lange Zeitspanne in dieser Qualität verfolgen zu können, ist nach derzeitigem Wissens- und Kenntnisstand ohne Beispiel. Mit neuen Substituenten in den *bay*-Positionen oder einer Imidstruktur konnten die Anwendungseigenschaften von wasserlöslichen Terrylendiimiden noch verbessert werden. Es wurde ein Derivat mit einer langen hydrophoben Alkylkette in einer Imidstruktur **63** hergestellt, das verstärkt den Bereich der äußeren Zellmembran markiert. Die Synthese eines weiteren wasserlöslichen Diimids **56** zeigte, daß mit methylierten Pyridoxygruppen in den *bay*-Positionen ein noch viel höherer optischer Kontrast bei der Markierung von Strukturen wie Vesikeln und Kompartimenten im Inneren von Zellen erreicht werden kann. Der Vergleich der wasserlöslichen Diimide offenbarte damit auch, daß man über das Substitutionsmuster des Diimids in einem gewissen Maß steuern kann, welche Bereiche von Zellen stärker markiert werden.

Kapitel 4

Rylendiimidserie mit verzweigten Alkylketten: Synthese, optische Charakterisierung und Selbstorganisation

4.1. Einleitung

Nahezu alle bisher in der Literatur beschriebenen Terryendiimide sind mit sterisch anspruchsvollen Substituenten substituiert, die die für Reinigung und Anwendungen notwendige Löslichkeit in organischen Lösemitteln vermitteln. Dabei verringern besonders ortho-alkylsubstituierte Aromaten wie z. B. 2,6-Diisopropylphenyl, die 90° aus der Ebene des aromatischen Farbstoffgrundkörpers herausgedreht sind, die parallele Stapelung der Moleküle in Kristallpackungen. Die daraus resultierende geringere Gitterenergie geht mit einer gleichzeitigen Löslichkeitssteigerung einher. Die bisher einzigen in der Literatur beschriebenen Terryendiimide, die in keiner Imidstruktur sperrige Substituenten, sondern unverzweigten Alkylketten (n-Pentylketten bzw. n-Hexylketten) trugen, lösen sich praktisch nicht in organischen Lösungsmitteln.¹²⁷ Von schmelzbaren Terryendiimidverbindungen, die eine alternative Verarbeitung aus der Schmelze ermöglichen würden, wurde, soweit bekannt, bisher nicht berichtet.

Die schon erwähnte parallele Stapelung der Farbstoffmoleküle in Kristallpackungen ist aber nicht immer unerwünscht. Die Organisation der Moleküle in ausgedehnten Stapelstrukturen kann auch der Schlüssel für weitere Anwendungen sein. Dabei ist die Entwicklung von organischen Halbleitermaterialien für elektronische Bauteile wie Feldeffekttransistoren oder photovoltaische Bauelemente ein Gebiet,^{128, 129} dem ein besonderes Interesse gilt. Zu diesen Materialien zählen diskotische Flüssigkristalle, die aus einem starren, scheibenförmigen aromatischen Kern und flexiblen Ketten (z. B. Alkylketten) bestehen, da sie sich zu Säulen gestapelter Moleküle selbst organisieren. Diese Selbstorganisation wird durch Nanophasenseparation (Phasenseparation von einzelnen Komponenten einer Mischung im Längenskalenbereich von mehreren hundert Nanometern bis einigen Mikrometern) und Wechselwirkungen zwischen den π -Elektronensystemen der aromatischen Kerne verursacht. Durch diese Überlappung der π -Orbitale benachbarter Moleküle entstehen mit denen in klassischen anorganischen Halbleitern vergleichbare Energiebänder. Ausgeprägte, defektfreie und weitreichend geordnete Spalten ermöglichen so hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten entlang dieser Molekülspalten zwischen den Elektroden eines elektronischen Bauteiles.¹³⁰ Als direkte Folge aus der Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit von der Anordnung der

Moleküle zeigt sich, daß eine effektive π - π -Überlappung der Ringsysteme zu einer Steigerung der Ladungsträgerbeweglichkeit führt.^{131, 132, 133} Aufgrund des großen π - π -Überlappungsintegrals weisen große aromatische Ringsysteme wie Hexa-*peri*-Hexabenzocoronon (HBC) sehr hohe Ladungsträgermobilitäten auf.¹³⁴ Flexible Alkylketten in der Peripherie solcher diskotischen Flüssigkristallen erhöhen nicht nur die Löslichkeit dieser Verbindungen, sondern beeinflussen auch die Isotropisierungstemperatur, wodurch der flüssigkristallinen Bereich durch eine Erniedrigung des Schmelzpunktes erweitert wird.^{135, 136} Sowohl die bessere Löslichkeit als auch die niedrigere Schmelzpunkt sind von entscheidender Bedeutung für eine einfachere Verarbeitbarkeit der Materialien.

Seit einiger Zeit wuchs das Interesse an flüssigkristallinen Perylendiimiden, da sich aus der besonderen Kombination von flüssigkristallinen, photophysikalischen, halbleitenden und photoleitenden Eigenschaften zahlreiche neue Möglichkeiten ergeben.^{137, 138, 139, 140, 141, 142} Für organische Feldeffekttransistoren (OFET) haben sich viele elektronenreiche aromatische Verbindungen als gute Lochleiter (p-Typ Materialien) erwiesen, wobei der p-Typ Halbleiter Pentacen mit einer sehr hoher Ladungsträgermobilität herausragt. Dagegen gibt es vergleichsweise wenige organischen n-Typ Halbleiter (Elektronenleiter), die aber auch gesucht werden, da sie zur Herstellung komplementärer Schaltkreise benötigt werden, in denen p-Kanal-Transistoren und n-Kanal-Transistoren verknüpft werden. Da in den *N,N'*-Dialkyl-perylendiimiden die Elektronen im Leitungsband die hauptsächlichen Ladungsträger sind, zählt man sie zu den n-Typ Halbleitern. In einem OFET auf der Basis von *N,N'*-dioctyl-perylendiimid wurden Ladungsträgermobilitätenwerte von bis zu $0,6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erreicht.¹⁴³ Mit ihren Akzeptor-Eigenschaften sind Perylendiimide außerdem auch sehr gut für den Einsatz in photovoltaischen Bauelementen geeignet.¹⁴⁴ Ein wichtiger Schritt hin zu organischen Dünnschicht-Photovoltaiksystemen wurde erreicht, als ein flüssigkristallines HBC-Derivat gemeinsam mit einem Perylendiimid mit verzweigten Alkylketten verwendet wurde.¹⁴⁵ Die Selbstorganisation einer Mischung dieser beiden Moleküle aus Lösung zu geordneten Strukturen wurde genutzt, um Filmstrukturen herzustellen, die in photovoltaischen Zellen eine außergewöhnliche Performance mit einer externen Quanteneffizienz von mehr als 34% zeigten. Um die Effizienz der organischen Solarzellen zu erhöhen, ist es wichtig, Perylendiimide zu finden, die hochgeordnete Strukturen ausbilden. Flüssigkristalline Perylendiimide gelten dabei als besonders vielversprechende Kandidaten, da Flüssigkristalle während des Abkühlens aus der flüssigkristallinen Phase höher geordnete Strukturen ausbilden können.

Für die Verwendung in elektronischen Bauteilen sollte es sich aus den vorher bereits angesprochenen Gründen als vorteilhaft erweisen, wenn man einerseits von linearen zu verzweigten Alkylsubstituenten in den Imidstrukturen und andererseits von Perylendiimiden zu den höheren Homologen der Rylendiimidreihe mit größerem Farbstoffgerüst übergeht. Die verzweigten Alkylsubstituenten, die wegen ihrer keilförmigen Gestalt auch Schwalbenschwanz-Substituenten genannt (engl.: swallow tailed molecules), sollen die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln verbessern und die Isotropisierungstemperatur der flüssigkristallinen Phase senken, wodurch sich eine bessere Verarbeitbarkeit aus Lösung oder Schmelze ergeben sollte. Durch die effektiveren π - π -Wechselwirkungen der größeren aromatischen Systeme sollten sich höher geordnete Strukturen und höhere Ladungsträgerbeweglichkeiten realisieren lassen. Zusammenfassend kann man sagen, daß die Fähigkeit der Moleküle zur Selbstorganisation verbessert werden soll.

Bislang gibt es keine systematische Untersuchung des flüssigkristallinen Verhaltens und der Selbstorganisation der Rylendiimidreihe, die die höhere Homologe TDI und QDI beinhaltet. Um ein fundamentales Verständnis der spontanen Selbstorganisation (engl.: self-assembly) innerhalb der Rylendiimidserie aus der isotropen Phase zu erreichen, werden in diesem Kapitel ein Perylendiimid **11**, ein Terrylendiimid **64** und ein Quaterylendiimid **65** mit verzweigten Alkylketten hergestellt und mittels Polarisationsmikroskopie- und Röntgenweitwinkelstreuungsexperimenten untersucht. Die Selbstorganisation der Diimide in einem Donor-Akzeptor Gemisch wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels beschrieben. Die Ergebnisse der ersten Rastertunnelmikroskopuntersuchungen der Rylendiimidserie werden in einem weiteren Unterkapitel beschrieben. In dem letzten Unterkapitel werden organische Feldeffekttransistoren auf der Basis von Terrylendiimid **64** beschrieben.

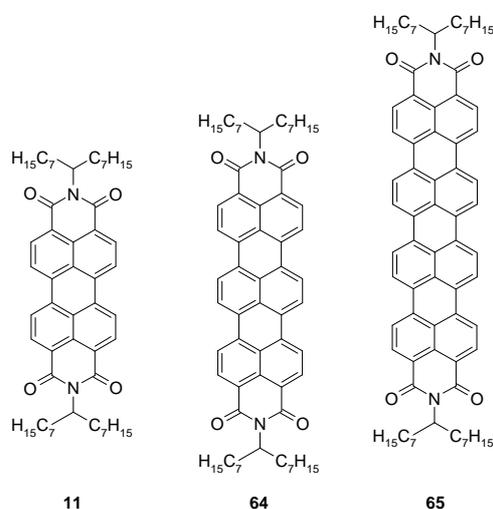


Abbildung 57: Strukturformeln der Diimide **11**, **61** und **65**.

Lösungsmittelsuren wurde das Perylendiimid in THF gelöst und in Methanol ausgefällt, abfiltriert und getrocknet.

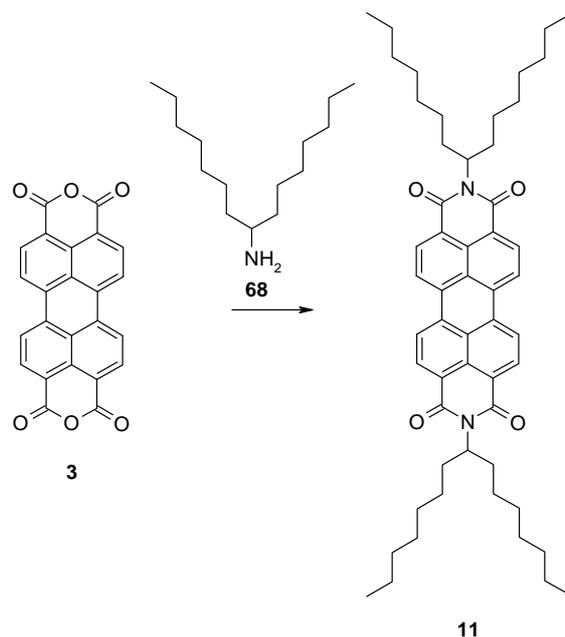


Abbildung 59: Synthese des Perylendiimids **11**.

Die Kondensation des verzweigten 1-Heptyldecylamins (**68**) mit Brom-1,8-naphthalinsäureanhydrid (**57**) in Ethylenglykol führt zum bromfunktionalisierten Naphthalinmonoimidbaustein **69**, der für die Terrylendiimidsynthese benötigt wird.¹⁴⁹

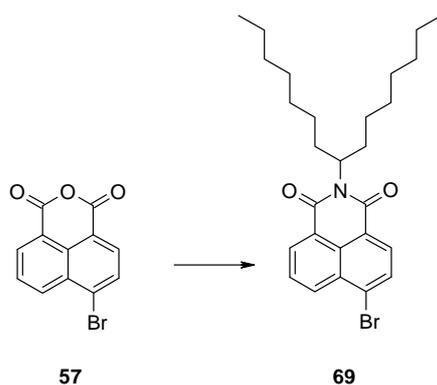


Abbildung 60: Synthese des Naphthalinmonoimids **69**.

Perylenmonoimide mit verzweigten aliphatischen Ketten in der Imidstruktur können im Gegensatz zu N-(2,6-Diisopropylphenyl)-perylenmonoimid über den direkten Weg aus Perylendianhydrid nur in sehr schlechten Ausbeuten hergestellt werden.¹⁵⁰ Zum Aufbau eines Perylenmonoimids muß deshalb Perylenmonoanhydrid **70**, das man durch die alkalische Verseifung eines geeigneten Perylenmonoimids erhält, mit dem langkettigen sek-Alkylamin

in Chinolin bei 160°C zum Imid **71** umgesetzt werden. Durch spezielle Reaktionsbedingungen (vierfacher Überschuß Brom, katalytische Mengen Iod, Eisessig, Raumtemperatur, 4,5 h) läßt sich eine selektive Bromierung des Perylenmonoimids **71** in der *peri*-Position erreichen. Eine Miyaura-Borylierung, die eine Ergänzung der Suzuki-Miyaura-Reaktion ist, ermöglicht die Synthese des Boronates **73** durch die Kreuzkupplung von Bis(pinacolato)diboron mit **72**. Nach der Aufarbeitung des erhaltenen Rohproduktes erhält man **73** in 78%iger Ausbeute.

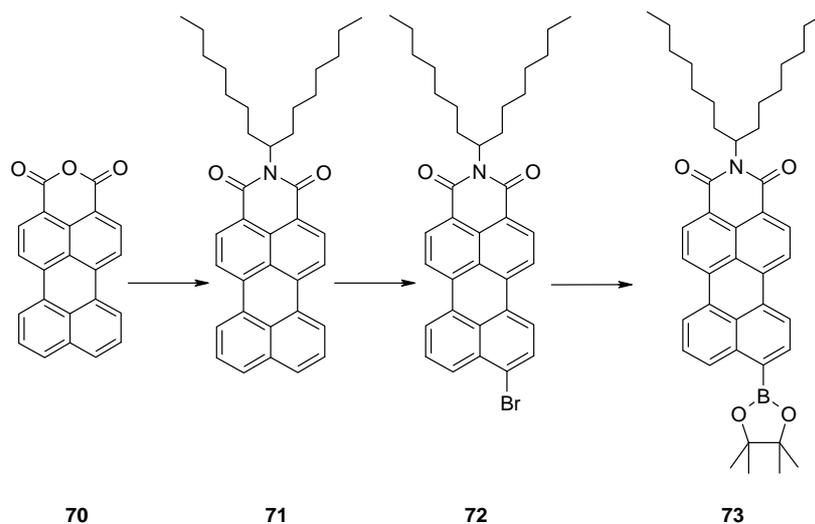


Abbildung 61: Synthese des Boronsäureesters **73**.

An diesem Punkt trennen sich die beiden Syntheserouten. Zur Darstellung der Terryendiimidvorstufe wird der Boronsäureester **73** mit dem 4-Brom-Naphthalinmonoimid **69** in einer Palladium(0)-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion nach Suzuki umgesetzt. Die Suzuki-Reaktion wird unter Standardbedingungen in einem heterogenen Lösungsmittelsystem aus Toluol und einmolarer Na_2CO_3 -Lösung und mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator durchgeführt. Nach säulenchromatografischer Aufreinigung des erhaltenen Rohprodukts erhält man die Naphthylperylenverbindung **74** in einer Ausbeute von 79%.

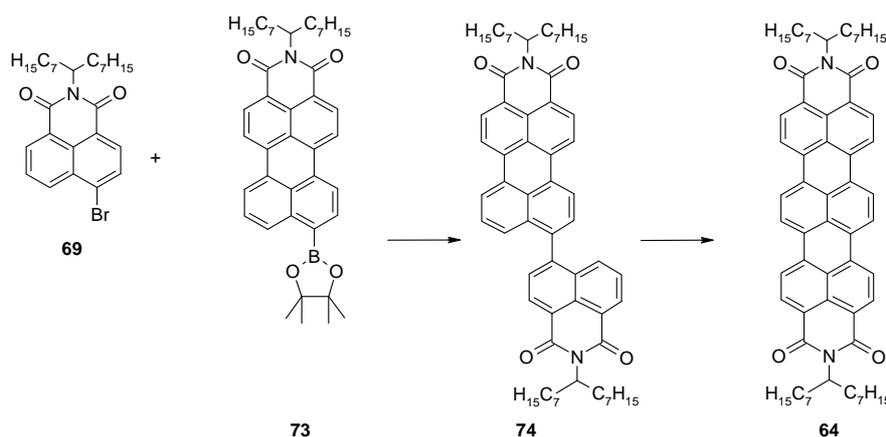


Abbildung 62: Synthese des Terrylendiimids **64**.

Neben dem Molekülionenpeak im FD-Massenspektrum bei $m/z = 937.5$ belegt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die gelungene Kupplung. Durch die Untersuchung der Kreuzpeaks können die aromatischen Signale aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im H,H-COSY -Spektrum zugeordnet werden. Der aromatische Bereich kann grob in zwei Abschnitte unterteilt werden, einen im Bereich zwischen 8.70 und 8.35 ppm, mit Protonen die sich im jeweiligen Monoimid näher an den Imidstrukturen befinden, und einen zwischen 7.85 und 7.40 ppm, der den Protonen zugeordnet werden kann, die sich am Farbstoffende ohne Imidstruktur befinden (**Abbildung 63**). Im höchsten Feld für die aromatischen Kohlenstoffatome sind die Protonen h und i zu finden, die mit Proton g das ABX-System des Perylenmonidchromophors bilden. Die Protonen m, n und l bilden das ABX-System des Naphthalinmonoimidsegmentes. Das AB-System dieses Segmentes besteht aus den Protonen j und k. Die Signale bei 7.85 ppm und 7.62 ppm stammen von den beiden Protonen j und o in unmittelbarer Nachbarschaft der neu geknüpften C-C-Bindung. Als Kopplungspartner von j ist Proton k zu erkennen. Das Proton o koppelt mit p. Die Zuordnung aller aromatischen Protonensignale ist in dem H,H-COSY -Spektrum in **Abbildung 63** dargestellt. Das Signal der Methinprotonen (d) erscheint im Vergleich zu den übrigen aliphatischen Protonen tieffeldverschoben bei einer Verschiebung von 5.17 ppm. Die Signale der $\alpha\text{-CH}_2$ Gruppen (c) der Alkylketten erscheinen bei 2.24 und 1.92 ppm. Die anderen Methylengruppen (b) überlagern sich zu einem Multiplett im aliphatischen Bereich zwischen 1.41 und 1.19 ppm. Im höchsten Feld bei 0.85 ppm werden die Protonen der endständigen Methylgruppen (a) gefunden. Auch das Absorptionsspektrum der Terrylendiimidvorstufe **74** ist weiterer Beleg für die erfolgreiche Suzuki-Kupplung (**Abbildung 64**). Das Spektrum zeigt die charakteristische Absorptionsbande des Naphthalinmonoimids mit Maxima bei 335 und 350 nm. Die durch das Perylenmonoimidsegment hervorgerufene Absorptionsbande liegt im längerwelligen Bereich. Die Maxima dieser Bande liegen bei 482 und 508 nm.

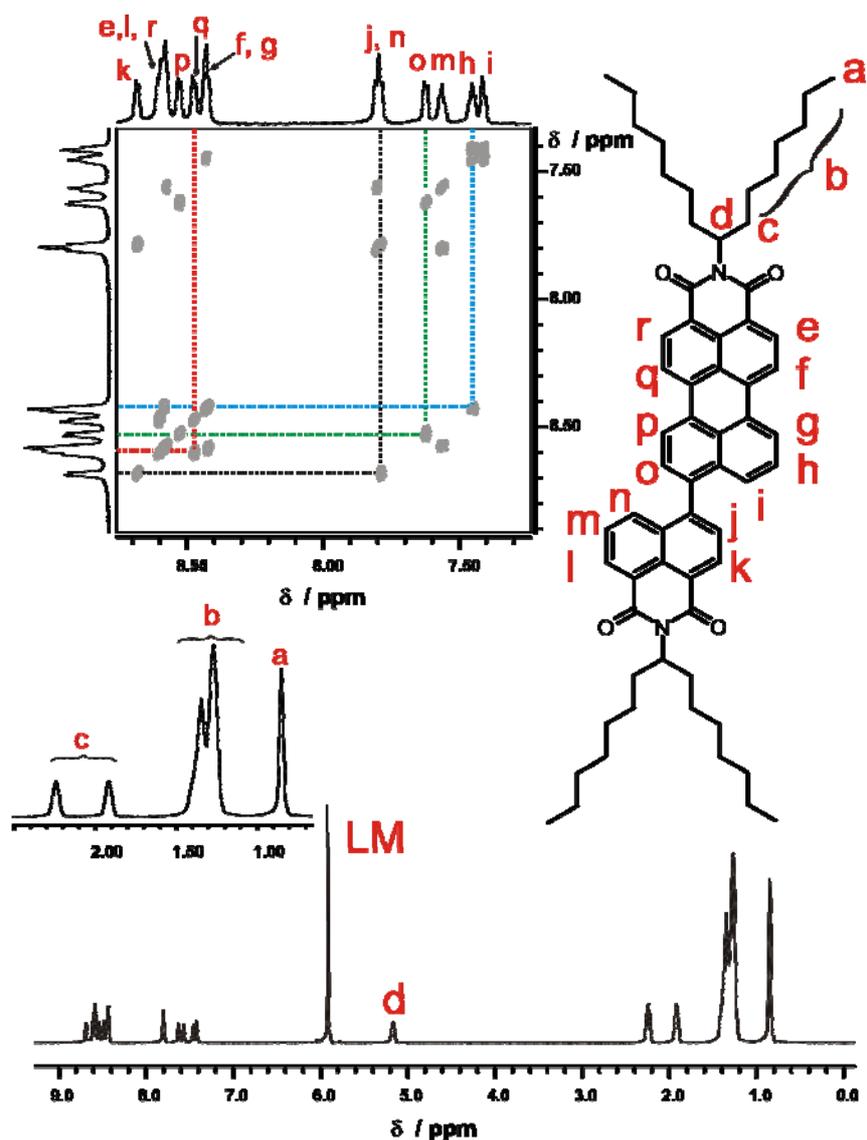


Abbildung 63: 700 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (LM = $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 130°C) von **74**. Der aromatische Bereich des Spektrums ist vergrößert wiedergegeben. Als Einschub ist das H,H-COSY-NMR des aromatischen Bereichs abgebildet.

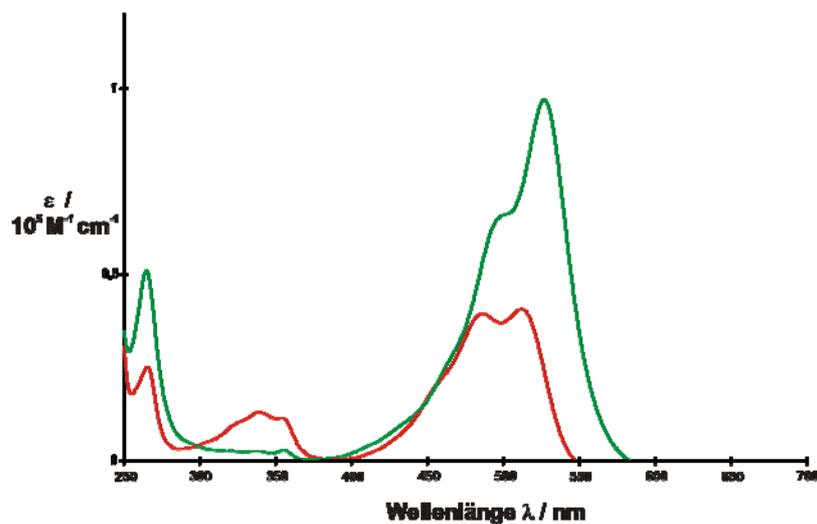


Abbildung 64: UV/VIS-Spektrum von **74** (rote Linie) und **75** (grüne Linie) in CHCl_3 .

Durch eine baseninduzierte oxidative Cyclisierung bildet sich im letzten Reaktionsschritt aus der Naphthylperylenverbindung **74** das Terrylendiimid **64**, wobei ein Farbwechsel von Orange nach Tiefblau beobachtet wird. **74** kann direkt mit Kaliumcarbonat als Base in Ethanolamin bei 160°C unter Argonatmosphäre in das Terrylendiimid **64** überführt werden. Diese Reagenzien erwiesen sich bei S. Becker im Vergleich zu anderen Basen/Lösungsmittel-Kombinationen als besonders schonende und effektive Cyclodehydrierungsreagenzien.¹⁵¹ Die Vermeidung drastischer Bedingungen, z. B. KOH/Glucose, ist in diesem Fall besonders wichtig, da bei leicht verseifbaren Imidfunktionen, z.B. Cyclohexyl- oder Phenylsubstituenten die in der ortho-Stellung keinen Alkylsubstituenten haben, dann keine Cyclisierung, sondern eine unerwünschte Verseifung der Imidfunktionen stattfinden würde.¹⁵²

Neben der charakteristischen Lage und Intensität der Terrylendiimidbanden im UV/VIS-Spektrum in **Abbildung 65** wird die Terrylendiimidbildung zusätzlich durch das ¹H-NMR-Spektrum belegt. Die Protonen des Terrylengerüsts zeigen im ¹H-NMR-Spektrum aufgrund der Molekülsymmetrie nur drei Signale im Bereich von 8.40–8.65 ppm. Das Singulett bei $\delta = 8.54$ ppm resultiert aus den Signalen der vier inneren Perimeterprotonen (c). Die in Nachbarposition zur Imidstruktur befindlichen Protonen (a) erscheinen als Dublett bei $\delta = 8.60$ ppm. Ein weiteres Dublett findet man bei $\delta = 8.46$ ppm für die übrigen Protonen (b) des AB-Systems der äußeren Perimeterprotonen. Im aliphatischen Bereich erscheinen die charakteristischen Signale der verzweigten Alkylketten.

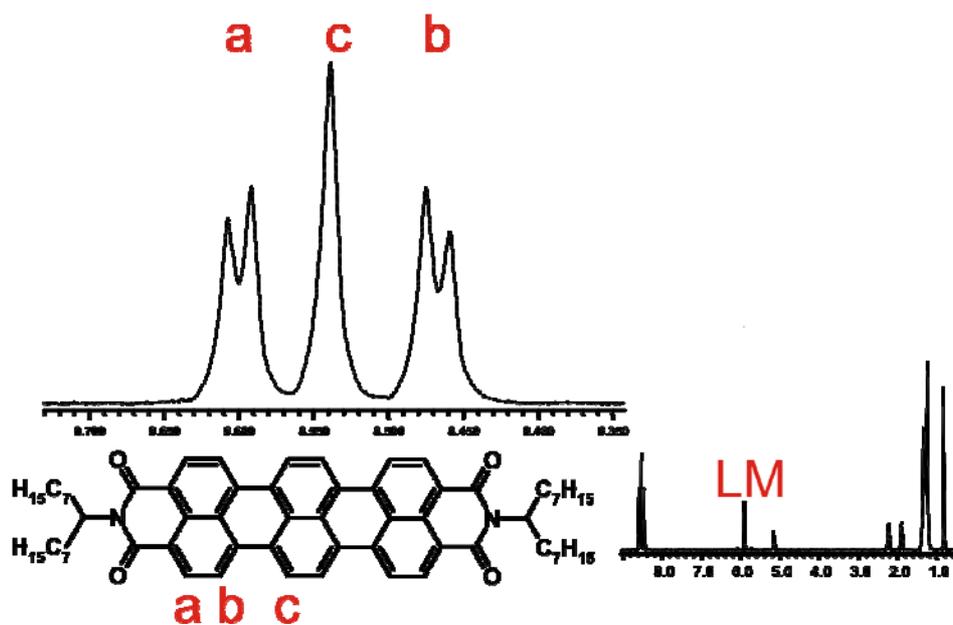


Abbildung 65: 500 MHz-¹H-NMR-Spektrum (LM = C₂D₂Cl₄, 130 °C) von **64**. Der aromatische Bereich des. Spektrums ist vergrößert wiedergegeben.

Die Darstellung der Quaterrylendiimids **65** erfolgt auf gleiche Weise wie die Synthese des Terrylendiimids **64**. Allerdings wird der Boronsäureester **73** in diesem Fall mit dem bromfunktionalisierten Perylenmonoimid **72** in einer Suzuki-Reaktion zur Quaterrylendiimidvorstufe **75** umgesetzt. Nach säulenchromatografischer Aufreinigung des erhaltenen Rohprodukts erhält man die Biperylenverbindung **75** in einer Ausbeute von 85%.

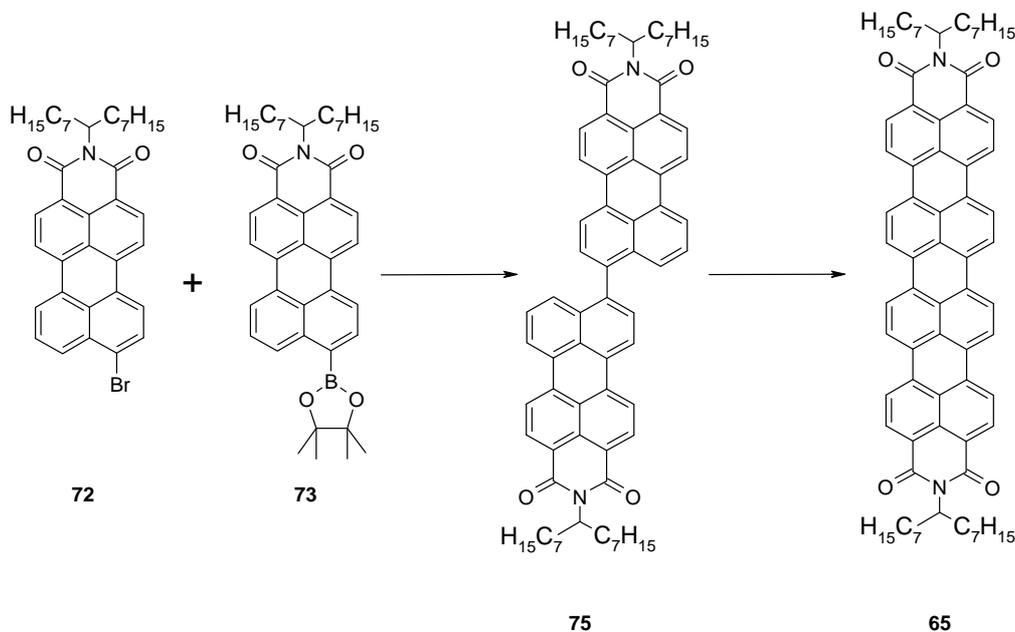


Abbildung 66: Synthese des Quaterrylendiimids **65**.

Das FD-Massenspektrum zeigte nach der Kupplung den erwarteten Molekülionenpeak bei $m/z = 1060.0$. Die Intensität der Perylenmonoimidbande bei 527 nm im UV/VIS-Spektrum in **Abbildung 64** belegt zusätzlich die erfolgreiche Kupplung der zwei Perylenmonoimide, die auch durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt wird. Die Signale im aromatischen Bereich lassen sich durch das $\text{H}_2\text{H-COSY}$ -Spektrum in der folgenden **Abbildung 67** zuordnen. Das Proton h bildet den B-Teil des ABX-Systems und ruft ein Triplett bei $\delta = 7.46$ ppm hervor. Das Signal bei 7.55 ppm konnte aufgrund der Kopplung zu dem Triplett bei 7.46 ppm dem Proton i zugeordnet werden. Anhand des Kreuzsignals von Proton g zu Proton h kann dieses im Multiplett im Bereich von 8.40–8.45 ppm lokalisiert werden. Das der neu geknüpften C-C-Bindung benachbarte Proton j erscheint als Dublett bei 7.68 ppm. Dieses Signal zeigt im COSY-Spektrum ein Kreuzsignal zum Protonensignal bei 8.54 ppm, das dem anderen Proton dieses AB-Systems zugeordnet werden kann. Die Zuordnung der übrigen Protonen ist in **Abbildung 67** dargestellt.

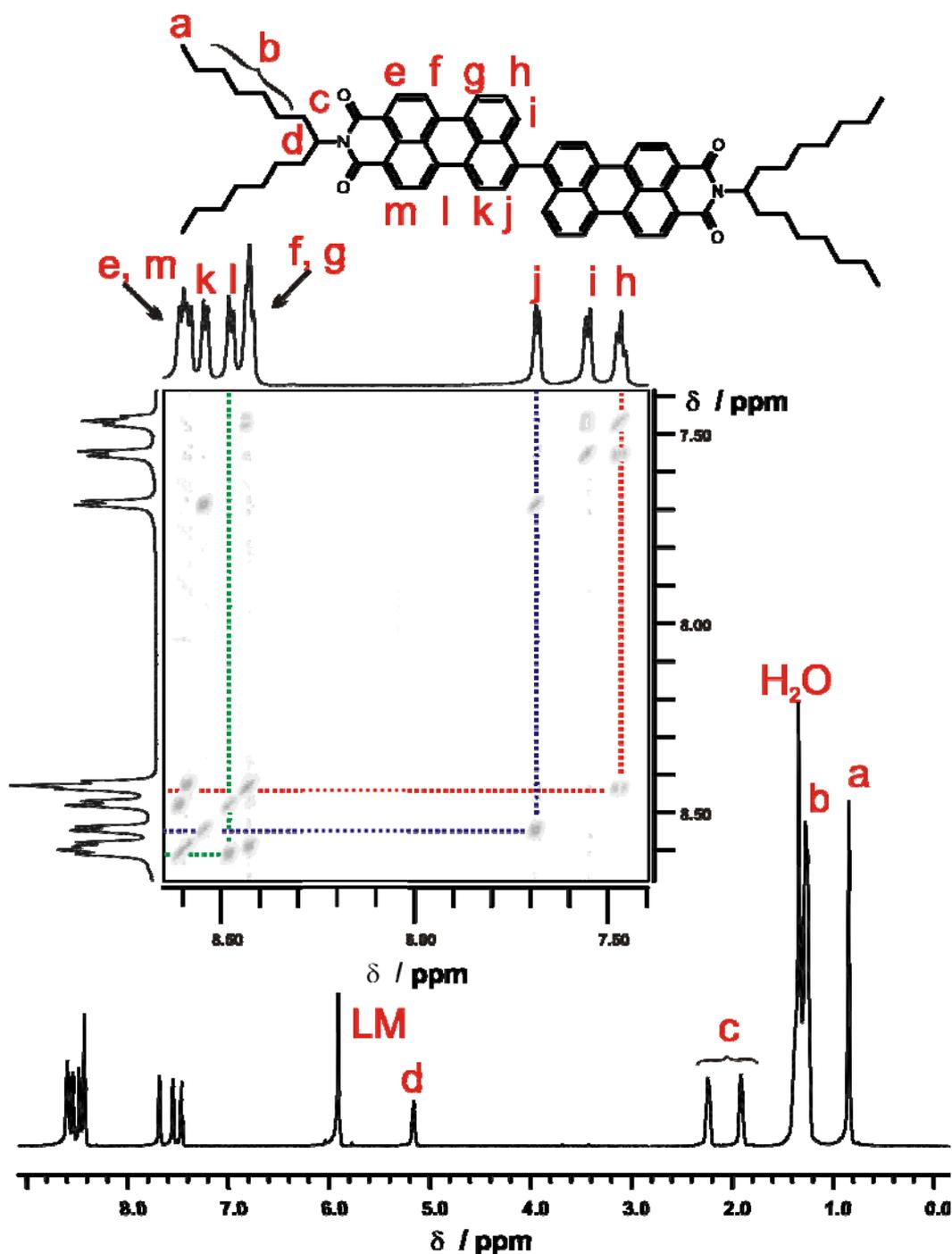


Abbildung 67: 700 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (LM = $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 130 °C) von **75**. Der aromatische Bereich des Spektrums ist vergrößert wiedergegeben. Als Einschub ist das H,H-COSY-NMR des aromatischen Bereichs abgebildet.

Die basisch induzierte Cyclodehydrierung des Biperylens **76** zum Quaterrylendiimid **65** gelingt mit Kaliumcarbonat in Ethanolamin bei 160 °C unter Argonatmosphäre. Der Farbwechsel von Orange nach Hellgrün während der Reaktion ist ein erstes Anzeichen für den gelungenen Ringschluß, der auch durch das Auftreten bathochrom verschobener Banden im UV/VIS-Spektrum belegt wird. Das Absorptionsspektrum der Verbindung **65** wird im

folgenden Unterkapitel besprochen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **65** zeigt die erwarteten Signale. Im aliphatischen Bereich findet man die charakteristischen Resonanzsignale der verzweigten Alkylketten. Die Anzahl und Lage der Resonanzsignale zwischen 8.40 und 8.60 ppm sind ein klares Zeichen für die gelungene Cyclodehydrierung. Die aromatischen Protonen des Quaterrylendiimids erscheinen als vier Dubletts. Die in Nachbarposition zur Imistruktur befindlichen Protonen a erscheinen als Dublett bei $\delta = 8.55$ ppm. Es erscheinen zwei Dubletts für die Protonen (c, d) der inneren Perimeterprotonen bei $\delta = 8.50$ und 8.45 ppm. Die übrigen aromatischen Protonen b sind als Dublett bei $\delta = 8.40$ ppm zu erkennen.

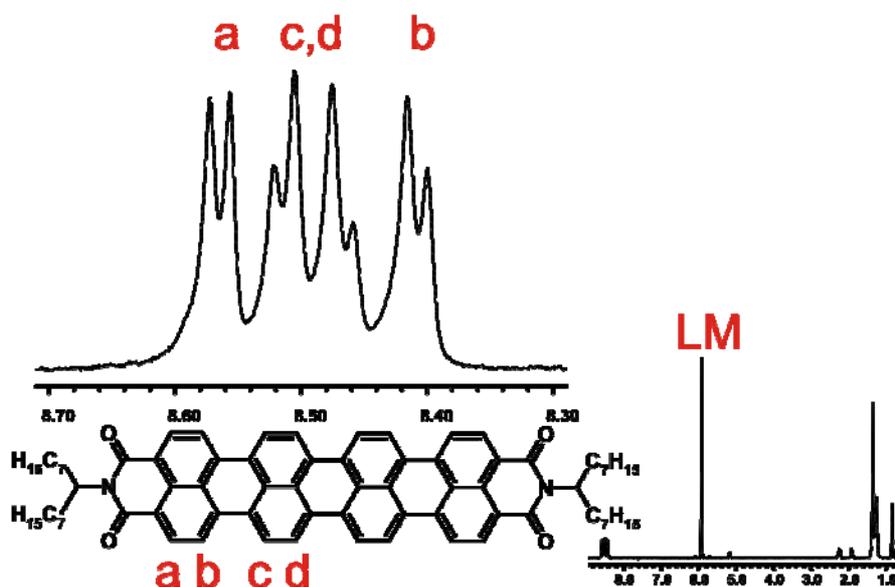


Abbildung 68: 500 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (LM = $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 130 °C) von **65**. Der aromatische Bereich des Spektrums ist vergrößert wiedergegeben.

4.2.1. UV/VIS-Spektren der Diimide

Die Absorptionsspektren der drei Diimide in Chloroform sind in der folgenden **Abbildung 69** dargestellt. Alle drei Farbstoffe haben hohe molare Extinktionskoeffizienten. Der Extinktionskoeffizient steigt innerhalb der Serie der Diimide vom PDI **11** zum QDI **65** an. Vom strukturellen Aspekt her betrachtet unterscheiden sich die drei Verbindungen dieser Serie nur durch die Anzahl der Naphthalineinheiten. Daher sind die Unterschiede in den Spektren nur mit der Größe des konjugierten π -Systems in Zusammenhang zu bringen. Wie erwartet unterscheiden sich die Spektren nicht von denen der Rylendiimidserie mit 2,6-Di-*iso*-propylphenylsubstituenten (**9**, **25**, **31**),¹⁵³ da die Grenzorbitale Orbitalknoten an den Imidstickstoffen besitzen, was die Imidsubstituenten von dem Farbstoffgerüst entkoppelt.¹⁵⁴ Der HOMO-LUMO-Abstand verursacht auch die bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden in den längerwelligen, energieärmeren Bereich. Die Verschiebung resultiert aus der Anzahl der Naphthalineinheiten, da die Orbitale der einzelnen Naphthalineinheiten miteinander in Wechselwirkung treten und in neue Grenzorbitale aufspalten. Diese Aufspaltung der Grenzorbitale führt zu einer energetischen Anhebung des HOMO-Energieniveaus innerhalb der Rylendiimidreihe, wobei sich die Lage des LUMO-Energieniveaus praktisch nicht verändert.¹⁵⁵ Die resultierende Verringerung des HOMO-LUMO-Abstandes führt zur bathochromen Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande, die dem HOMO-LUMO-Übergang (π, π^* -Übergang) entspricht. Die Schwingungsfeinstruktur der Spektren ist beim Perylendiimid **11** am stärksten ausgeprägt. Dieselbe Beobachtung wurde auch bei dem Quaterylendiimid mit 2,6-Di-*iso*-propylphenylsubstituenten **31** gemacht, wobei die unausgeprägte Schwingungsfeinstruktur auf das ausgedehnte chromophore System und die damit einhergehende größere Schwingungsmobilität zurückgeführt wurde.¹⁵⁶

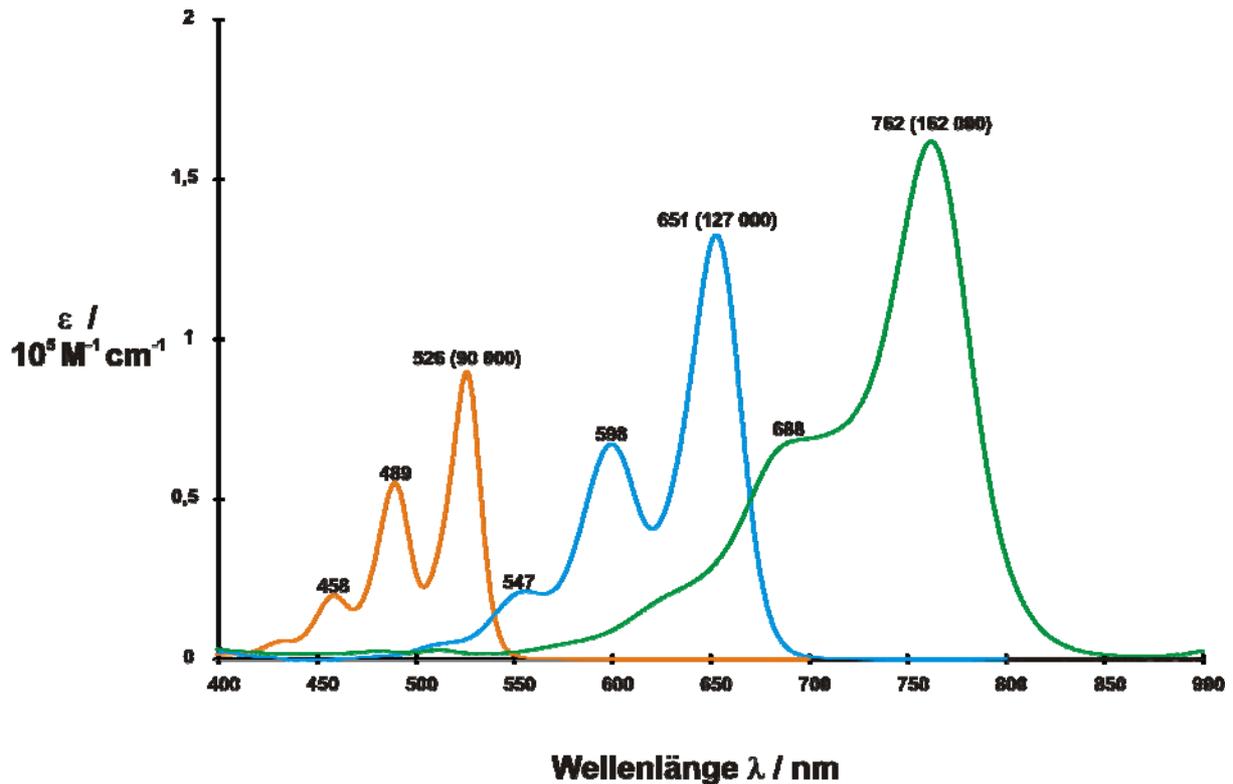


Abbildung 69: UV/VIS-Spektrum von **11** (orangene Linie), **64** (blaue Linie) und **65** (grüne Linie) in CHCl_3 .

4.3. Thermisches Verhalten und Selbstorganisation

4.3.1. Thermisches Verhalten

Das thermische Verhalten der drei Farbstoffe wurde anhand von DSC- (Differential Scanning Calorimetry) und TGA-Messungen (Thermogravimetrische Analyse) bestimmt. Die DSC ist eine thermoanalytische Technik zur Messung von abgegebener/aufgenommener Wärmemenge einer Probe bei isothermer Arbeitsweise. Aus den gemessenen Thermogrammen lassen sich Substanzeigenschaften wie z.B. Phasenumwandlungen und Schmelzpunkte ermitteln. Die TGA ist eine analytische Methode, bei der die Masse oder Masseänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit bei Verwendung eines kontrollierten Temperaturprogrammes gemessen wird. Die aus den thermoanalytischen Untersuchungen ermittelten Daten sind in **Tabelle 6** zusammengefasst. Die Zuordnung der Phasen erfolgte anhand von Röntgenbeugungsmessungen, die später genauer beschrieben werden.

Farbstoff	Phasenübergänge	Temperatur / °C	Enthalpie / kJmol ⁻¹
PDI 11	Col _r - I	130	18.82
TDI 64	Col _r - I	278	31.42
QDI 65	Col _p – Col _{ho}	188	7.52
	Col _{ho} – I	> 500	

Tabelle 6: Thermisches Verhalten von PDI **11**, TDI **64** und QDI **65**.

Abkürzungen:

Col_r : kristalline Phase

Col_p : plastisch kristalline Phase

Col_{ho} : hexagonal kolumnar geordnete flüssig-kristalline Phase

I : isotrope Phase

Die TGA-Messungen zeigen, daß alle drei Farbstoffe eine große thermische Stabilität bis zu 450 °C aufweisen. Die gemessenen DSC-Kurven sind in der folgenden **Abbildung 70** dargestellt (Schmelzkurven). Die Abbildung verdeutlicht die starke Abhängigkeit der Phasenübergangstemperatur von der Größe des Farbstoffkerns. Das PDI **11** und das TDI **64** sind bei Raumtemperatur kristallin. Bei dem PDI **11** ist aber schon bei 130 °C ein direkter Phasenübergang von der kristallinen in die isotrope Phase zu beobachten. Die Vergrößerung des Farbstoffsystems verschiebt die Isotropisierungstemperatur (T_i) zu höheren Temperaturen (wie beim TDI 2.14 auf 278 °C). Nach bisherigem Kenntnisstand ist dieses das erste Terryendiimid mit einer Isotropisierungstemperatur in einem gut zugänglichen Temperaturbereich unter 400 °C. Im Gegensatz dazu ist das QDI **65** plastisch kristallin. Ähnlich dem Verhalten der Flüssigkristalle repräsentieren plastische Kristalle einen Zustand, der zwischen dem Idealkristall und der isotropen Flüssigkeit liegt. Plastische Kristalle weisen eine Positionsfernordnung, aber keine Orientierungsordnung auf. Die Moleküle behalten dabei ihre definierten Gitterplätze im Kristallgitter, können aber um ihre Schwerpunkte mehr oder weniger frei rotieren.¹⁵⁷ Zusätzlich dazu weist das QDI **65** einen flüssig-kristallinen Zustand auf, der sich von 188 °C bis zu über 500 °C erstreckt.

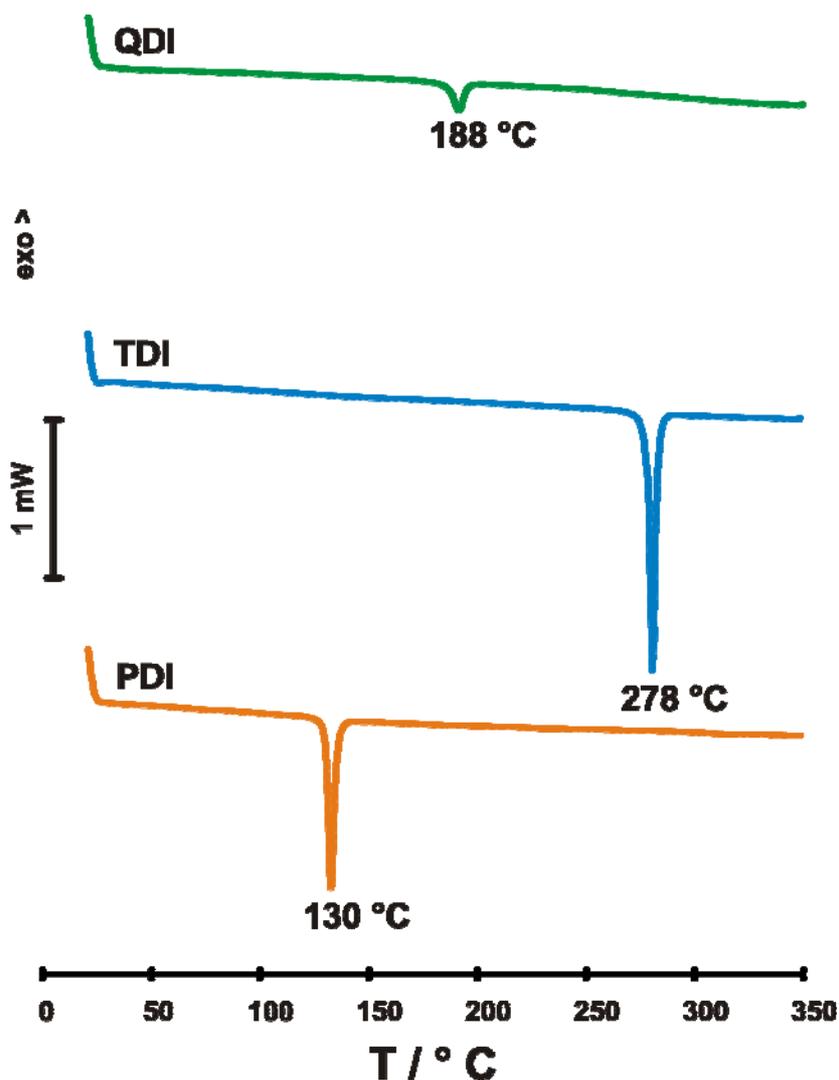


Abbildung 70: DSC-Diagramme von PDI 11, TDI 64 und QDI 65 (Heizrate 10 K/min).

4.3.2. Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung

Die röntgendiffraktometrischen Analysen wurden in einer Zusammenarbeit mit W. Pisula, ebenfalls aus der Arbeitsgruppe Müllen, durchgeführt. Um die supramolekulare Organisation der Farbstoffe zu untersuchen, werden Proben der Farbstoffe mittels Filamentextrusion mit einem selbstgebauten Miniextruder zur Extrusion von Kleinstproben vorbereitet (**Abbildung 71**). Um eine ausreichende Orientierung der kolumnaren Ordnung entlang der Scherrichtung sicherzustellen, werden die Verbindungen im verformbaren Zustand verarbeitet.

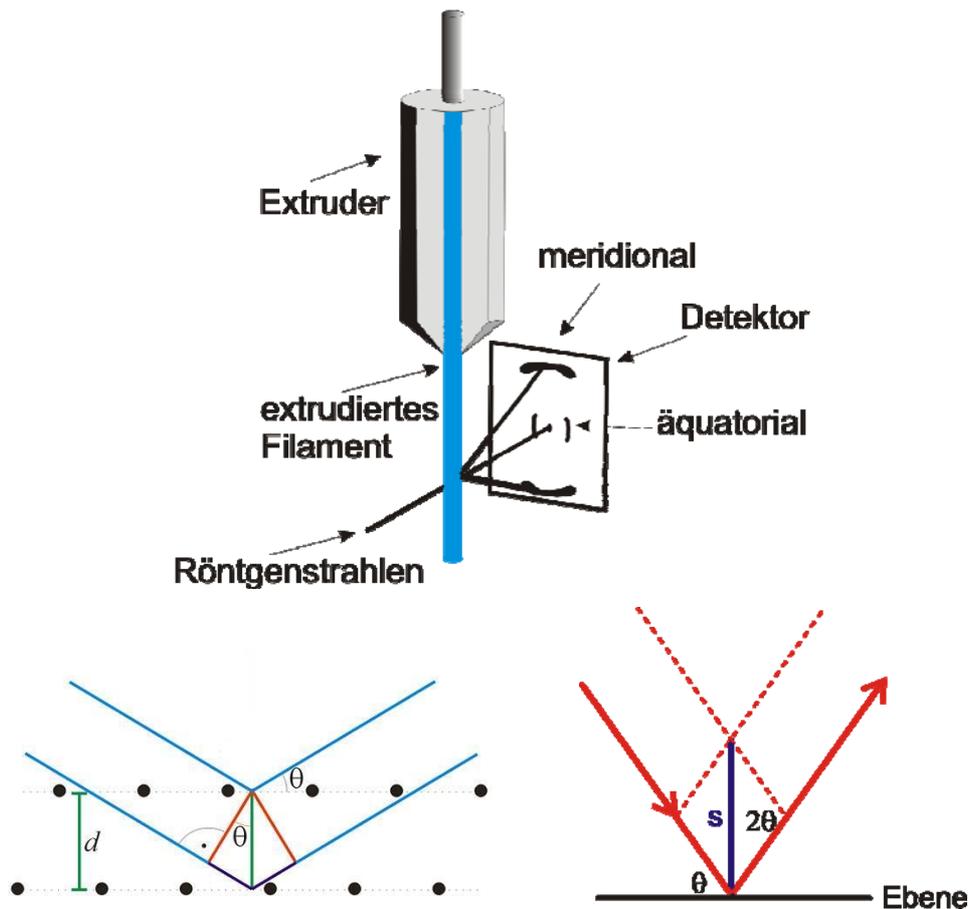


Abbildung 71:

Oben:

Filamentextrusion mit einem selbstgebauten Miniextruder.

Unten:

Schematische Darstellung der Röntgenbeugung und des Beugungsvektors s .¹⁵⁸ d ist der Abstand zwischen den Netzebenen, θ der Winkel, unter dem die Strahlung auf die Netzebene auftrifft, und 2θ ist der Winkel zwischen Primärstrahl und gebeugtem Strahl. Der Beugungsvektor s halbiert den Winkel zwischen gebeugtem Strahl und umgekehrter Richtung des Primärstrahls.

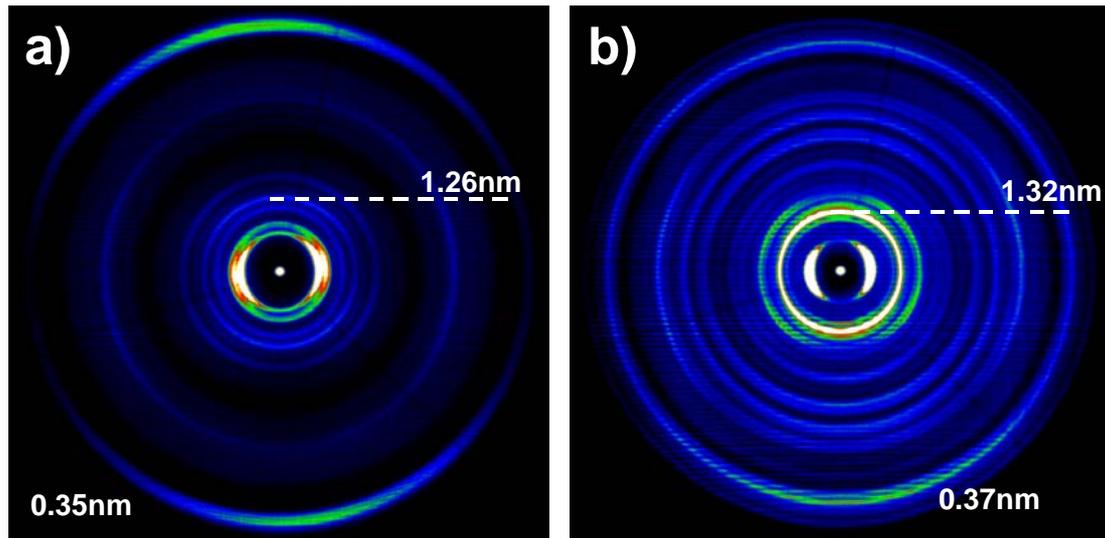


Abbildung 72: Muster der Weitwinkel-Röntgenstreuung (2D-WAXS) von (a) PDI **11** und (b) TDI **64** bei Raumtemperatur.

PDI **11** und TDI **64** wurden etwa 130 °C unterhalb ihrer Isotropisierungstemperaturen extrudiert. Das QDI **65** wurde aus seiner Mesophase, deren Konsistenz eine mechanische Deformation zulässt, bei 220 °C extrudiert. Die Proben wurden senkrecht zum 2D- WAXS Detektor (Weitwinkel-Röntgenstreuung) positioniert und vermessen.

In **Abbildung 72** sind die 2D-WAXS-Röntgenstreuungsbilder von PDI **11** und TDI **64** bei Raumtemperatur dargestellt. Die ausgeprägten äquatorialen Reflexe beider Farbstoffe deuten auf hochgeordnete kolumnare Strukturen entlang der Filamente hin. Die den Positionen der Reflexe zugeordnete laterale Einheitszelle beschreibt die Anordnung zwischen den Kolumnen. Für das PDI **11** wurden die zwei sehr ausgeprägten äquatoriale Reflexe einem orthorhombischen Gitter mit den Parametern $a = 1.67 \text{ nm}$ und $b = 2.08 \text{ nm}$ zugeordnet, während für das TDI **64** eine hexagonale Anordnung mit dem Parameter $a = 2.94 \text{ nm}$ gefunden wurde.

Farbstoff	Phase	2D laterale Einheitszelle	Packungsparameter / nm
PDI 11	Col _r	orthorhombisch	a = 1.67 b = 2.08
TDI 64	Col _r	hexagonal	a = 2.94
QDI 65	Col _p	hexagonal	a = 3.09
	Col _{ho}	hexagonal	a = 3.29

Tabelle 7: Zusammenstellung der mithilfe von Röntgenbeugungsmessungen erhaltenen Werte

Abkürzungen:

Col_r : kristalline Phase

Col_p : plastisch kristalline Phase

Col_{ho} : hexagonal kolumnar geordnete flüssig-kristalline Phase

In beiden Röntgenstreubildern treten mehrere meridionale Reflexe an vergleichbaren Positionen auf, was auf eine identische intrakolumnare Stapelung beider Moleküle hindeutet. Die ausgeprägten meridionalen Reflexe geben für das PDI **11** einen Schichtabstand von 0.35 nm zwischen zwei aromatischen π -Systemen innerhalb einer Kolumne (π -Stapel) wieder. Für das TDI **64** beträgt der Abstand 0.37 nm. Dabei sind die Farbstoffe senkrecht zur Stapelachse angeordnet. Zusätzliche meridionale Reflexe korrespondieren zu (etwa gleichen) Abständen von 1.26 (PDI **11**) und 1.32 nm (TDI **64**) und deuten auf eine Korrelation zwischen jedem fünften Molekül innerhalb eines Stapels hin. Diese Art der Stapelung wird noch deutlicher erkennbar, wenn man das QDI **65** betrachtet. Da das QDI **65** in einem plastischeren Zustand extrudiert werden kann, tritt die supramolekulare Anordnung hier noch klarer hervor, und es sind in der 2D-WAXS-Aufnahme noch ausgeprägtere Reflexe zu erkennen (**Abbildung 73**). In **Abbildung 73** sind die äquatorialen Intensitäten auch als Funktion des Beugungsvektors s mit $s = (2 \sin\theta) / \lambda$ dargestellt. Der Beugungsvektor s halbiert den Winkel zwischen gebeugtem Strahl und umgekehrter Richtung des Primärstrahls (**Abbildung 71**). Da die Wellenlänge λ der verwendeten Röntgenstrahlung bekannt ist, läßt sich aus den Messungen der Abstand der Netzebenen berechnen.

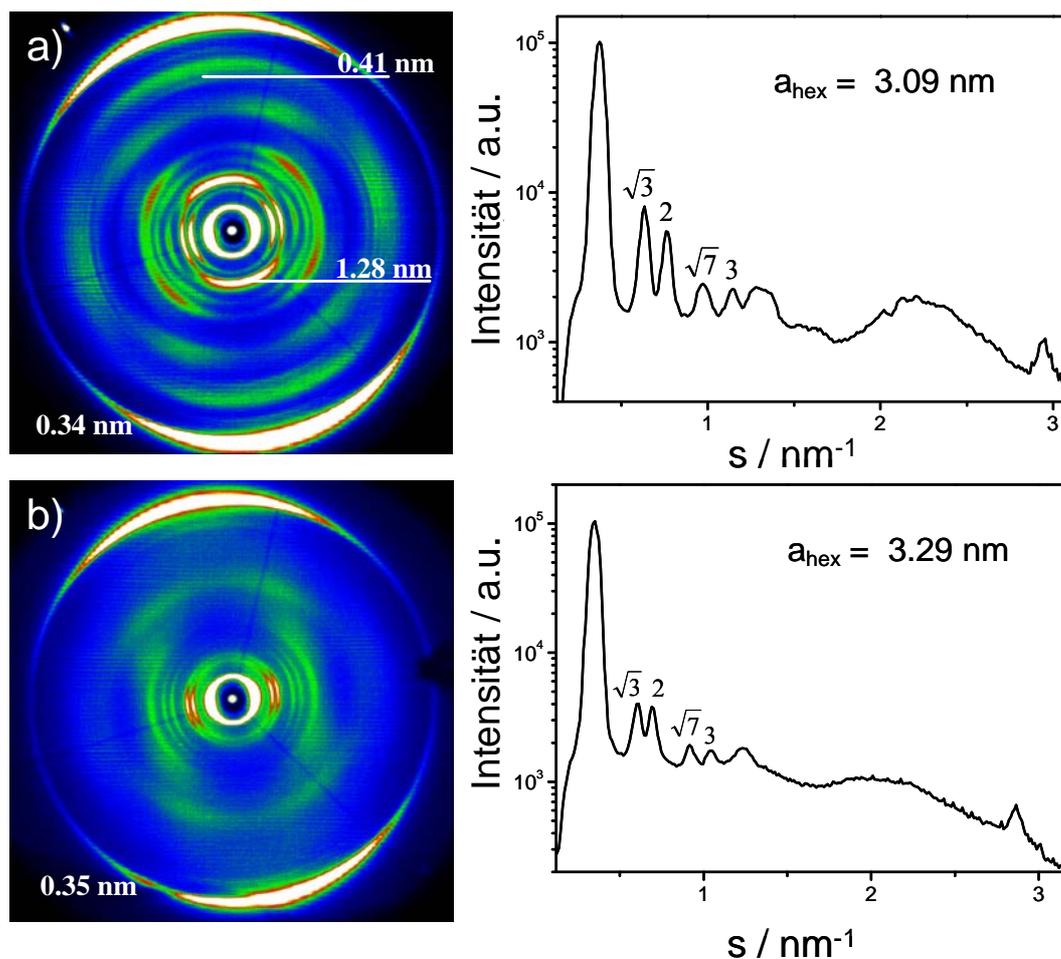


Abbildung 73: Muster der Weitwinkel-Röntgenstreuung (2D-WAXS) und die äquatorialen Intensitäten als Funktion des Beugungsvektors von QDI **65** bei (a) Raumtemperatur und (b) 200 °C.

Wie schon bei den anderen beiden Farbstoffen **11** und **64** geben die intensiven meridionalen Reflexe des QDIs **65** für den Schichtabstand innerhalb einer Kolumne einen Wert von 0.34 nm und eine gegenüber der Stapelachse senkrechte Anordnung der Farbstoffkerne an. Das Verhältnis ($1.28 \text{ nm}/0.34 \text{ nm} \sim 4$) des Schichtabstandes (0.34 nm) und des zusätzlichen meridionalen Reflexes (1.28 nm) im mittleren Bereich weist auf eine zusätzliche Superperiodizität innerhalb eines Stapels von jedem fünften Molekül entlang der Kolumnenachse hin. Diese Organisation wird durch die Drehung jedes Moleküls um 45° gegenüber seinem benachbarten Molekül innerhalb eines Stapels hervorgerufen, wobei nach einer Drehung um 180° bei jedem fünften Molekül die ursprüngliche Position wieder erreicht wird. Wie in der folgenden **Abbildung 74** schematisch dargestellt ist, kann der erhöhte sterische Raumbedarf der verzweigten Alkylkette ein Grund für diese helikale Stapelung sein.

Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Carbonylgruppen der Imidstrukturen könnten ein weiterer Grund für die 45°-Drehung innerhalb eines Stapels sein.¹⁵⁹

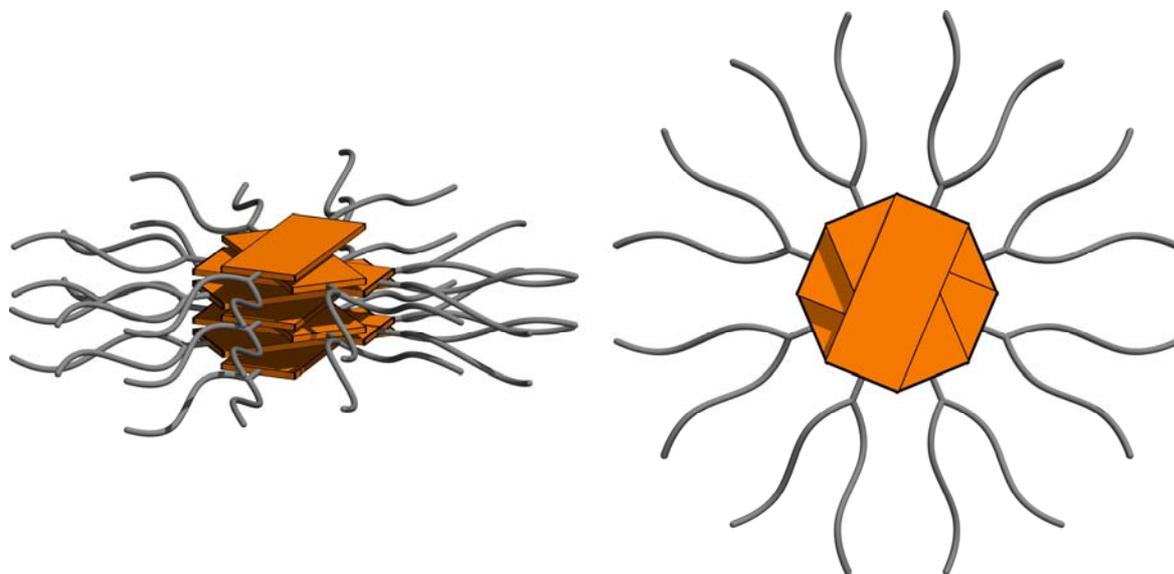


Abbildung 74: Schematische Darstellung der intramolekularen Packung der Diimidserie.

Diese Anordnung läßt sich gut durch eine hexagonale Einheitszelle mit einem Packungsparameter von 3.09 nm (QDI **65**) beschreiben, da die Kolonnen aufgrund ihrer helikalen Stapelung eine symmetrische Form aufweisen (Draufsicht **Abbildung 74**). Die große Anzahl äquatorialer Reflexe höherer Ordnung deutet auf eine ausgeprägte, weitreichende Organisation der kolumnaren Struktur des QDI **65** hin. In der Mesophase bilden die QDI-Moleküle eine andere supramolekulare Struktur als zuvor aus. Dabei bleibt das hexagonale Gitter in der Fläche, wenn auch mit einem etwas größerem Packungsparameter von 3.29 nm, erhalten. Im Gegensatz dazu deutet das Verschwinden der meisten meridionalen Reflexe darauf hin, daß sich die intrakolumnare Stapelung der Farbstoffe verändert hat. Während die Anordnung der aromatischen Farbstoffkerne senkrecht zur Stapelachse in der Mesophase immer noch vorhanden ist, verringert sich die helikale Anordnung. Bei anderen diskotischen Systemen wurde die helikale Stapelung auch nur bei Raumtemperatur beobachtet.¹⁶⁰ Die erhöhte molekulare Dynamik in Mesophasen führt zu Bewegungen (seitlich und längs) der Moleküle innerhalb eines Stapels und zu einer zusätzlichen Rotation um die Stapelachse. In diesem Fall aber deuten die schwachen und unscharfen meridionalen Reflexe auf eine immer noch vorhandene schwächer ausgeprägte helikale Organisation hin. Kühlt man Proben der Verbindung aus der isotropen Schmelze auf Raumtemperatur ab, wird die ausgeprägte helikale Ordnung der plastisch kristallinen Phase wiederhergestellt. Folglich sind Transformationen dieses Typs bei diesem Phasenübergang reversibel.

4.3.3. Selbstorganisation aus der isotropen Phase

Es ist besonders bei dem TDI **64** zu erwähnen, daß die Verarbeitung aus der Schmelze erst durch die Einführung der flexiblen Alkylketten in einem zugänglichen Temperaturbereich ermöglicht wird. Die Schmelzpunkte des PDI **11** und des TDI **64** lassen eine systematische Untersuchung der verschiedenen Wachstumsmorphologien nach der Kristallisation aus der Schmelze zu. Zur Orientierung werden die Farbstoffe zwischen zwei Glasplättchen gebracht, und anschließend wird langsam aus der isotropen Schmelze in die kristalline Phase gekühlt. Bei Raumtemperatur treten beim PDI **11** Texturen in Form von pseudofokalen konischen Fächern mit relativ kleinen Domänen auf (**Abbildung 75a**). Das Erscheinungsbild der auftretenden Doppelbrechung deutet auf Defekte im Kristall und eine überwiegend parallele, jedoch nicht sehr stark ausgeprägte Anordnung der Kolumnen zur Oberfläche hin. Im Gegensatz dazu bilden sich beim TDI **64** während der Selbstorganisation beim Abkühlen aus der Schmelze große Domänen aus, die sich über mehrere hundert Nanometer erstrecken. Welche kristallinen Strukturen sich bilden, hängt aber auch von der Abkühlgeschwindigkeit aus der Schmelze ab. Bei einer Abkühlrate von 10 °C/min bilden sich dendritische Strukturen aus (**Abbildung 75b**), wobei bei einer Abkühlrate von 2 °C/min die erwähnten großen Domänen (**Abbildung 75b**) entstehen. Die Doppelbrechung und die hohe optische Anisotropie deuten auf eine deutlich hervortretende uniaxiale, kolumnare Anordnung hin, in der sich die Moleküle vertikal (von der/auf die Kante gesehen, "edge-on" **Abbildung 86**) zur Oberfläche angeordnet haben (**Abbildung 75**). Weitere Röntgenbeugungsexperimente gestatten einen detaillierten Einblick in die supramolekulare Organisation des TDI **64**. Das gemessene Röntgenbeugungsbild (**Abbildung 75d**) zeichnet sich durch eine große Anzahl scharfer Reflexe aus, die bestätigen, daß sich das TDI in über mehrere hundert Nanometer erstreckenden Domänen selbst organisiert hat und die Probe eine hohe Kristallinität aufweist. Die Miller Indizes ((h00) und (0k0)) deuten auf eine bestimmte Anordnung der kolumnaren Strukturen auf der Oberfläche hin. In der **Abbildung 75d** sind zwei Anordnungen schematisch dargestellt, in denen die Kolumnen parallel zur Oberfläche angeordnet sind und die nur zu (h00)- und (0k0)-Reflexen führen. Die zwei Abstände a und b (**Abbildung 75d**), die man aus dem 100-Reflex (Abstand 4.4 nm) und dem 010-Reflex (Abstand 2.5 nm) bestimmen kann, deuten auf eine hexagonale Anordnung hin, die auch schon für das extrudierte Filament gefunden wurden. Das Verhältnis von Abstand a = 4.4 nm zu Abstand b = 2.5 nm von etwa $\sqrt{3}$ ist charakteristisch für ein hexagonales Gitter mit einem Packungsparameter von 2.53 nm.

Dieser Wert ist erheblich kleiner als der für das Filament gefundene (2.94 nm), was wahrscheinlich ein Resultat der verbesserten Packung der aliphatischen Seitenketten ist.

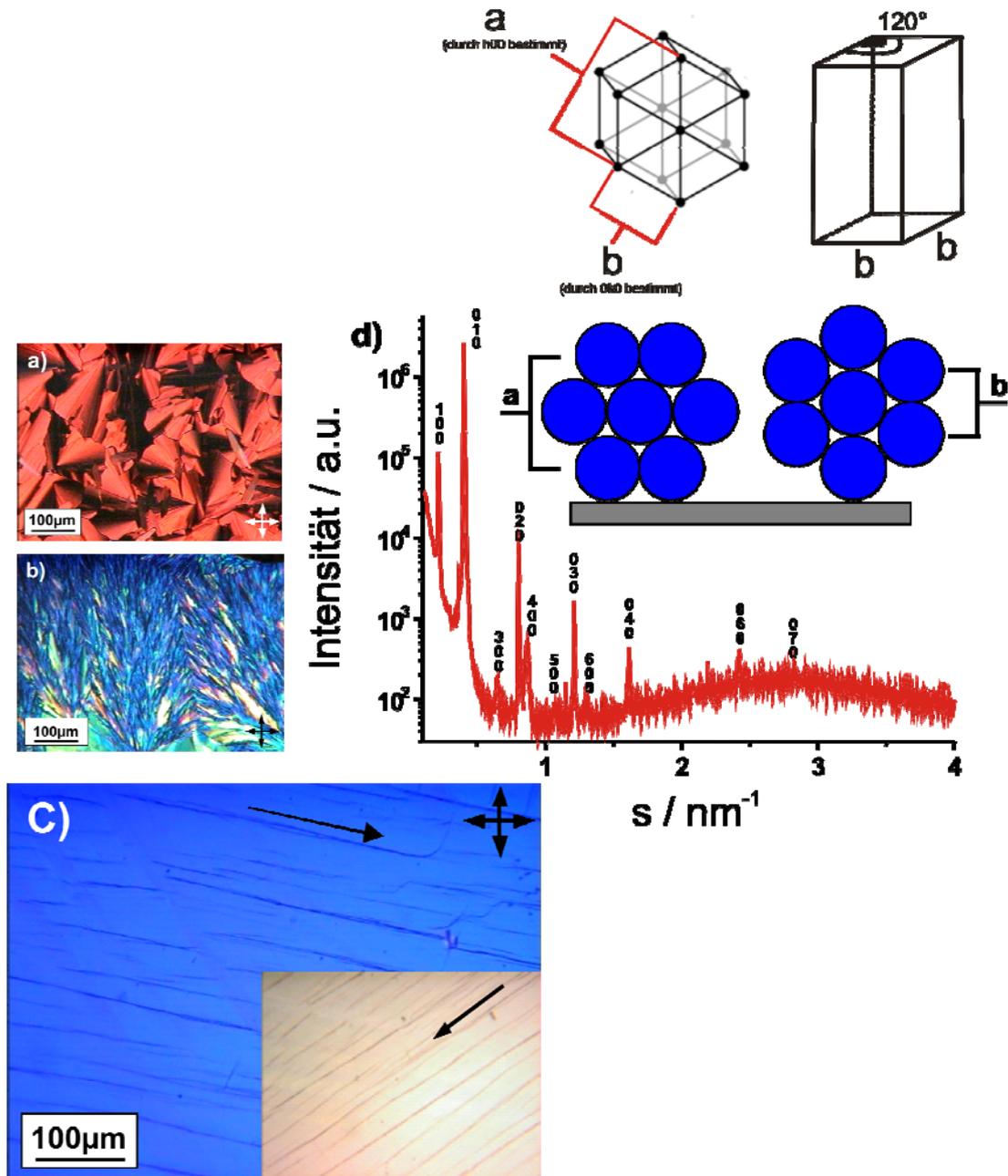


Abbildung 75:

- a) POM-Aufnahmen von PDI **11** (Abkühlrate von 1 °C/min aus der isotropen Phase)
- b) POM-Aufnahmen von TDI **64** (Abkühlrate von 10 °C/min aus der isotropen Phase)
- c) POM-Aufnahmen von TDI **64** (Abkühlrate von 1 °C/min aus der isotropen Phase, die Pfeile deuten die kolumnare Anordnung an)
- d) Röntgendiagramm eines Films aus **Bild 75c** (Reflexe durch die Millerschen Indizes gekennzeichnet, der Einschub zeigt die beiden Anordnungen der Kolumnen auf der Oberfläche mit $a = 4.4 \text{ nm}$ ($h00$ -Reflex) und $b = 2.5 \text{ nm}$ ($0k0$ -Reflex)).

4.4. Selbstorganisation der Diimide in einem Donor-Akzeptor Gemisch

Wie schon erwähnt, können sich scheibenartige Moleküle, die aus einem starren aromatischen Grundkörper und flexiblen Seitenketten in der Peripherie des polyzyklischen Aromatengerüsts bestehen, zu Strukturen mit kolumnarer Ordnung selbstorganisieren. Das Vermischen von zwei unterschiedlichen diskotischen Verbindungen liefert nicht nur neue Erkenntnisse zum Phänomen der Selbstorganisation scheibenförmiger Moleküle, sondern ermöglicht auch die Materialeigenschaften wie z. B. die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Stabilität gezielt zu beeinflussen. Je nach Mischbarkeit können dabei wie auch bei Mischungen zweier linearer Polymere eine (homogenes Einphasengemisch) oder mehrere Phasen (Phasentrennung) vorliegen. Im Falle einer Mischung zweier Polymere hängt die Mischbarkeit von der Mischungsenthalpie ab.¹⁶¹ Ein Vermengen von zwei unterschiedlichen Makromolekülen, die sich selbst zu geordneten Überstrukturen organisieren, führt zu komplexen Systemen, deren exakte Beschreibung wegen zusätzlicher Wechselwirkungen zwischen den beiden Komponenten erschwert wird.¹⁶² Bei einer binären Mischung aus zwei diskotischen Komponenten, die sich kolumnar anordnen können, gibt es dabei verschiedene Möglichkeiten der supramolekularen Strukturbildung (**Abbildung 76**).



Abbildung 76: Schematische Darstellung der möglichen Stapelungen von zwei verschiedenen diskotischen Verbindungen in supramolekularen Organisationen.

Einige verschiedene Mischungen aus Elektronendonoren und Elektronenakzeptoren wurden schon untersucht. So führte das Mischen des flüssigkristallinen diskotischen Donors Triphenylen mit der Akzeptorkomponente Trinitrofluorenon zur Ausbildung geordneter kolumnarer Strukturen.¹⁶³ Eine äquimolare Mischung aus einem Triphenylenderivat und einem Azatriphenylenderivat, das in diesem Fall einen größeren Grundkörper als die andere Komponente hatte, bildete eine alternierende Struktur der Einzelkomponenten innerhalb der einzelnen Kolumnen aus.¹⁶⁴ Die Mischungen lieferten aber nicht nur einen neuen Weg, um gestapelte π -Systeme zu erhalten, sondern sind auch vom Anwendungsstandpunkt aus betrachtet interessant, da die erhaltenen Mischungen sowohl über eine erhöhte Stabilität und als auch über eine beträchtlich höhere Ladungsträgerbeweglichkeit im Vergleich zu den Einzelkomponenten verfügten (etwa 70 mal höher als die des eingesetzten Triphenylens).

In diesem Kapitel werden die Effekte untersucht, die durch das Mischen von zwei verschiedenen diskotischen (scheibenförmigen) Materialien, deren elektronische Eigenschaften sich signifikant unterscheiden, hervorgerufen werden. Während das mit verzweigten Alkylketten substituierte Hexa-peri-hexabenzocoronon (HBC) **76** ein Elektronendonor ist, sind die Diimide **11** und **64** Akzeptoren.^{165, 166} Daher sollten die schwachen elektronischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Komponenten zu einer alternierenden Stapelung innerhalb kolumnarer Strukturen, einer Stabilisierung der Überstrukturen und einer höheren Ordnung innerhalb der Donor-Akzeptor-Mischung führen. Die Moleküle besitzen eine ähnliche Größe, wodurch eine abgestimmte intramolekulare Anordnung beider Komponenten ermöglicht wird, was auch zu einer veränderten Selbstorganisation auf Oberflächen führt.

Die HBC-Derivate wurden von M. Kastler, ebenfalls im AK Müllen, hergestellt.¹⁶⁷ Das HBC-C10,6 **76** weist eine im Vergleich zu HBC-Derivaten mit unverzweigten Alkylketten erheblich verringerte Isotropisierungstemperatur ($T_i = 93^\circ\text{C}$) auf. Für die plastisch kristalline Phase, die bei Raumtemperatur vorliegt, zeigt das 2D-WAXS-Muster eine gekippte Anordnung der Moleküle entlang der Stapel (**Abbildung 79a**). Oberhalb der Phasenübergangstemperatur (24°C) kommt es zum Übergang zu in eine ungeordnete kolumnare flüssigkristalline Phase. Während des Auskristallisierens des Materials aus der isotropen Phase zwischen zwei Glasplättchen erscheinen wegen Defekten doppelbrechende dendritische Texturen (**Abbildung 77**). Diese Defekte bestehen hauptsächlich aus parallel zur Oberfläche angeordneten kolumnaren Strukturen.¹⁶⁸

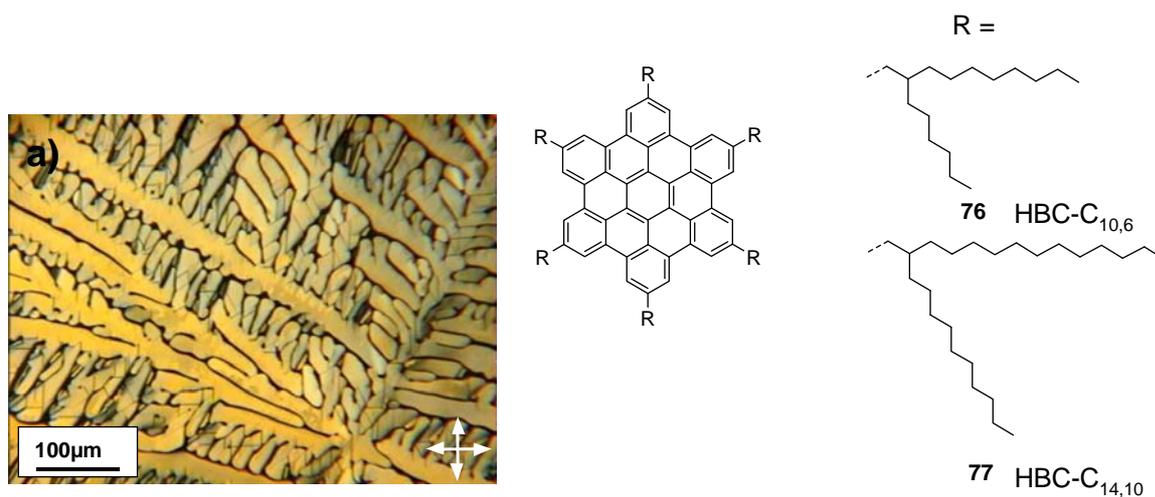


Abbildung 77: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von **76** (Die gekreuzten Pfeile zeigen die Richtungen der beiden Polarisationsfilter im optischen Mikroskop. Das Bild wurde während des Kristallisierens aus der isotropen Phase mit einer Kühlgeschwindigkeit von 1°C/min aufgenommen. Struktur von HBC-Derivaten **76** und **77**.

Für die Experimente werden zuerst in Tetrachlormethan PDI-HBC- und TDI-HBC-Mischungen mit unterschiedlichen Molverhältnissen hergestellt, die danach in die isotrope Schmelze überführt werden, um eine Entmischung der unterschiedlich löslichen Komponenten zu vermeiden. Die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen zeigen, daß sich bei allen Mischungen makroskopisch homogene thermische Phasen bilden. Die Photolumineszenz-Anregungsspektren einer gelösten äquimolaren Mischung von **76** und **11** zeigen die Überlagerung der Spektren ihrer einzelnen Bestandteile. Für mittels Drop-Cast-Technik hergestellte Filme derselben Mischung wird dagegen eine Verschiebung des Fluoreszenzsignals um 60 nm relativ zu dem von PDI **11** beobachtet. Die damit einhergehende starke Verminderung der Fluoreszenzintensität erklärt sich durch Energietransferprozesse. Die erhebliche Änderung der elektronischen Umgebung des Chromophors ließ sich auch aus den Messungen mit differentieller gepulster Voltammetrie ablesen, die für das Gemisch ein zusätzliches Signal aufweisen, das in Bezug auf **11** um 0.18 eV zu höheren Werten verschoben ist. Zusätzlich werden WAXS-Messungen (Weitwinkelröntgenstreuung = WAXS) zur Untersuchung der supramolekularen Strukturen und POM-Untersuchungen (Polarized Optical Microscopy) zur Untersuchung der Morphologien durchgeführt. In **Abbildung 78** ist die optische Textur einer äquimolaren Mischung aus HBC **76** und PDI **11** zu sehen. Für diese Mischung wird dabei eine Isotropisierungstemperatur von 50° C gefunden. Wenn die Probe kristallisiert, bildet sich ein homogener Film, in dem unter polarisiertem Licht trotz einiger weniger Defekte keine

signifikante Doppelbrechung auftritt. Die Morphologie des Blends unterscheidet sich dabei deutlich von denen der Einzelsubstanzen.

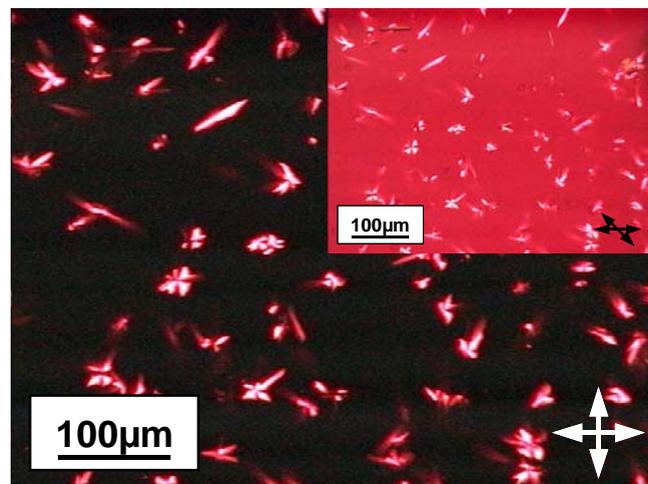


Abbildung 78: Polarisationsmikroskopische Aufnahme unter gekreuzten Polarisatoren einer äquimolaren Mischung aus HBC **76** und PDI **11** nach dem Abkühlen aus der isotropen Phase (das kleinere Bild zeigt eine Aufnahme bei der Polarisator und Analysator im Winkel von 45° zueinander standen).

Das Muster der Weitwinkel-Röntgenstreuung (2D-WAXS) der Mischung deutet auch auf eine deutlich unterschiedliche supramolekulare Anordnung hin. Direkt nach der Verarbeitung zeigt der erste äquatoriale Reflex der Probe in dem Muster eine isotrope Form. Außerdem sind ein ausgeprägter meridionaler Reflex und ein klarer Halo zu erkennen (kleine **Abbildung 79c**). Nachdem die extrudierte Probe über 48 h bei Raumtemperatur getempert wird, verändert sich das Muster deutlich. Nach dem Tempern sind erheblich mehr scharfe Reflexe zu erkennen (**Abbildung 79c**). Diese gebildeten Reflexe höherer Ordnung weisen auf eine sehr komplexe Anordnung der zwei verschiedenen diskotischen Moleküle innerhalb der Stapel hin. Dabei fällt besonders die Veränderung des ersten äquatorialen Reflexes auf. Statt der isotropen Form tauchen nach dem Tempern drei scharfe Signale im dem Muster auf, was bedeutet, daß die Reorganisation nicht auf einzelne Moleküle beschränkt ist, sondern eine komplette Umstrukturierung kolumnarer Segmente erfolgt.

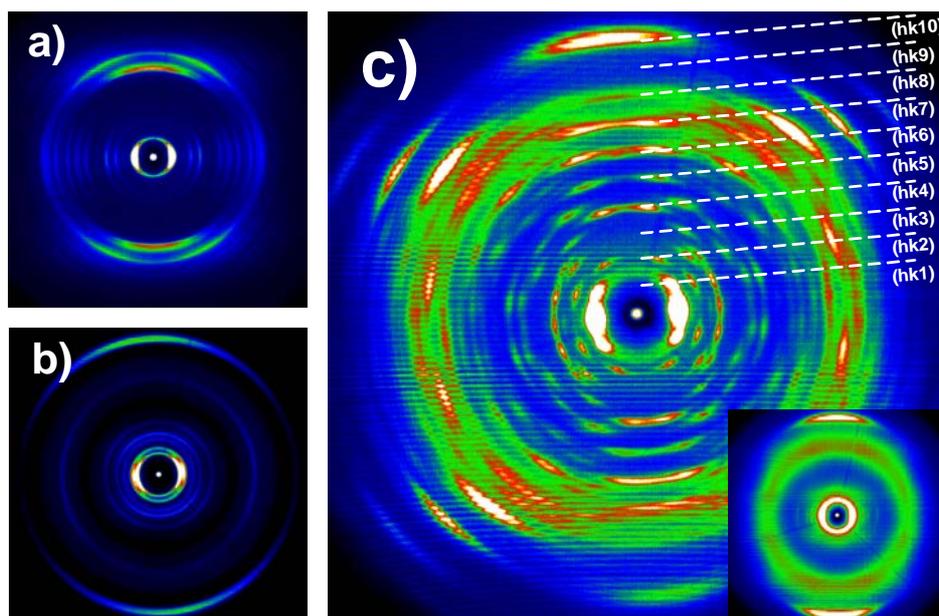


Abbildung 79: 2D-WAXS-Muster bei Raumtemperatur von a.) HBC **76** b.) PDI **11** und c.) einer 1:1-Mischung von HBC **76** und PDI **11** (die kleine Abbildung zeigt die Probe direkt nach dem Extrudieren). Die Millerschen Indizes kennzeichnen die Periodizität entlang der kolumnaren Strukturen. Alle Proben wurden mittels Extrudieren einer Faser vorbereitet, und während des Experiments war die Längsachse der Faser vertikal zur Einstrahlrichtung ausgerichtet.

Um die Struktur noch genauer bestimmen zu können, wurden auch 2D-WAXS-Muster anderer Mischungsverhältnisse untersucht. Wenn dabei der molare Anteil des HBCs **76** im Gemisch auf ein Verhältnis von 2:1 erhöht wird, nimmt der Grad der homöotropen Ausrichtung des Materials, das unter denselben Bedingungen wie das vorher beschriebene erhalten wurde, zu. In dem Film der 2:1-Mischung sind noch weniger doppelbrechende Defekte vorhanden, wobei sich die Morphologie des Filmes aber nur unwesentlich von der der vorher untersuchten 1:1-Mischung unterscheidet (**Abbildung 80a**). Das 2D-WAXS-Muster in **Abbildung 80b** bestätigt, daß eine homöotrope Orientierung vorliegt. Die Domänen sind dabei aber weniger geordnet als bei HBC-Derivaten mit homöotroper Ordnung. Die unterschiedlichen Domänen weisen dieselbe hexagonale Einheitszelle auf, die in der lateralen Ebene sehr verschoben ist, aber einen einheitlichen Packungsparameter besitzt. Für diese Mischung wird dabei eine Isotropisierungstemperatur von 55° C gefunden, die damit etwas höher war als die von der 1:1-Mischung. An einigen Stellen kann man von einer homöotropen Orientierung ausgehen. Weitere Untersuchungen zeigen, daß sich der Grad der homöotropen Ordnung bei Mischungen mit einem viel höheren Anteil einer der

beiden Komponenten erheblich reduziert. Gleichermaßen zeigt sich, daß sich keine komplexe supramolekulare Struktur mehr in dem Maße ausbildet, wie dies in den vorher besprochenen Mischungen der Fall ist. Das thermotrope Verhalten der Mischungen ähnelt dabei mehr dem Verhalten der entsprechenden Einzelkomponenten, wobei die Isotropisierungstemperatur einer 1:3-Mischung immer noch beachtlich höher ist als bei den reinen Verbindungen.

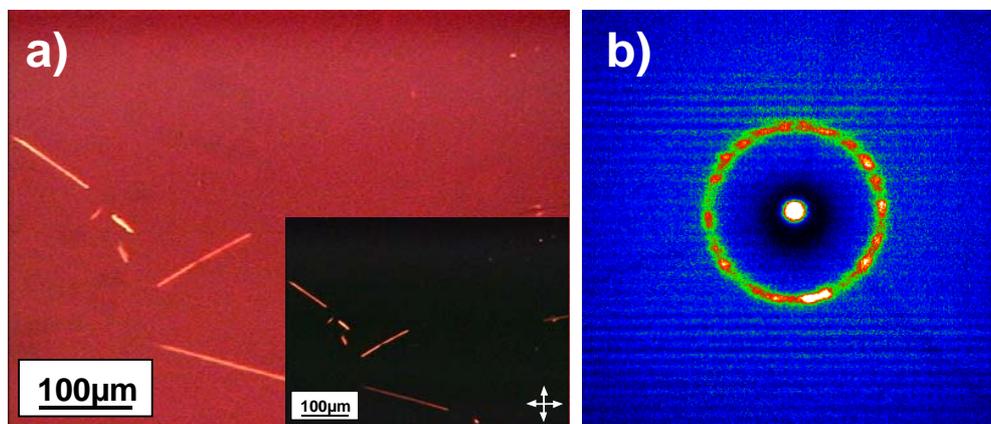


Abbildung 80: a.) Polarisationsmikroskopische Aufnahme der 2(HBC **76**):1(PDI **11**)-Mischung nach dem Abkühlen aus der isotropen Phase (Polarisator und Analysator standen im Winkel von 45° zueinander. Die kleine Abbildung wurde unter gekreuzten Polarisatoren aufgenommen) b.) 2D-WAXS-Muster in Transmission des homöotrop ausgerichteten Films für die 2(HBC **76**):1(PDI **11**)-Mischung (Die Mischung wurde zwischen zwei dünnen Aluminiumfolien bei Raumtemperatur auskristallisiert. Nur der 2θ -Bereich zwischen 2 - 10° ist dargestellt; identische hexagonale Elementarzellen in unterschiedlichen kleinen Domänen führten zu einem mehrfachen Auftreten der Reflexionen)

Das 2D-WAXS-Muster der Probe direkt nach dem Extrudieren (**Abbildung 81a**) unterscheidet sich von dem entsprechenden Muster der 1:1-Mischung, aber auch bei diesem Mischungsverhältnis verbessert sich die supramolekulare Struktur erheblich, nachdem die extrudierte Probe über 48 h bei Raumtemperatur getempert wird (**Abbildung 81b**). Die Reflexe erscheinen dabei an denselben Positionen, während sich die Intensität der Peaks unterscheidet. Ein ähnliches Ergebnis erhält man, wenn der molare Anteil des PDIs **11** im Gemisch auf ein Verhältnis von zwei zu eins erhöht wird, wobei identische Reflexe gefunden werden, die aber nach dem Tempern eine andere Intensitätsverteilung aufweisen (**Abbildung 82b**). Nach diesen Ergebnissen kann zusammenfassend festgestellt werden, daß die drei untersuchten Mischungen sich zwar in ihren Intensitäten in den 2D-WAXS-Mustern unterscheiden, aber identische Korrelationsabstände aufweisen. In allen drei Fällen verbessert sich die Ordnung durch das Tempern.

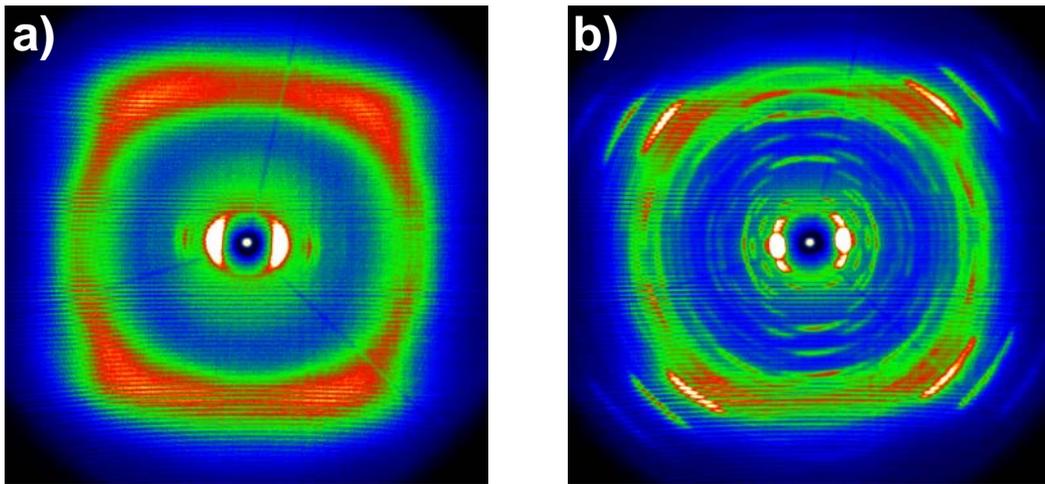


Abbildung 81: 2D-WAXS-Muster der 2(HBC 76):1(PDI 11)-Mischung a.) direkt nach dem Extrudieren b.) nachdem die extrudierte Probe über 48 h bei Raumtemperatur getempert wird.

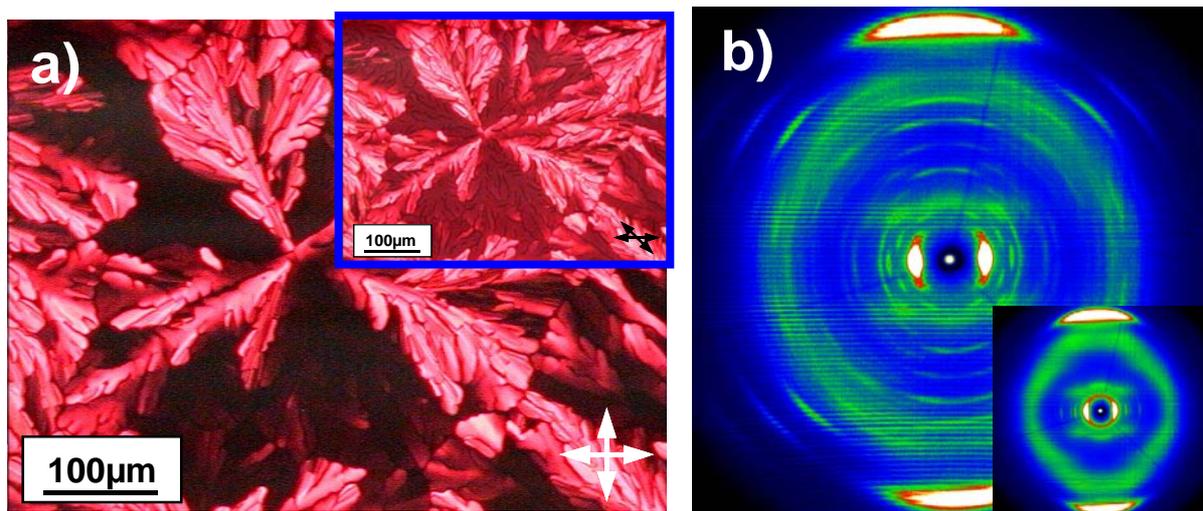


Abbildung 82: a.) Polarisationsmikroskopische Aufnahme der 1(HBC 76):2(PDI 11)-Mischung nach dem Abkühlen aus der isotropen Phase (unter gekreuzten Polarisatoren aufgenommen, bei der kleinen Abbildung stehen Polarisator und Analysator im Winkel von 45° zueinander) b.) 2D-WAXS-Muster der 1(HBC 76):2(PDI 11)-Mischung (nachdem die extrudierte Probe über 48 h bei Raumtemperatur getempert wird. Die kleine Abbildung zeigt die Probe direkt nach dem Extrudieren).

Im Gegensatz zu den anderen Mischungen erkennt man in der polarisationsmikroskopischen Aufnahme der 1:2-Mischung dendritische Strukturen, die sich während des Kristallisierens bilden und zum größten Teil stark doppelbrechend sind (**Abbildung 82a**). Für diese Mischung wurde dabei eine erheblich höhere Isotropisierungstemperatur von 150 °C gefunden. Der Vergleich der 2D-WAXS-Muster legt trotzdem nahe, daß die Moleküle nicht vollständig vermischt sind.

Der Strukturvergleich der drei besprochenen Mischungen ermöglicht einen genaueren Einblick in die Anordnung der zwei verschiedenen diskotischen Moleküle. Die Untersuchung des thermischen Verhaltens zeigt, daß es sich um eine homogene Mischung handelt, weshalb man eine makroskopische Phasenseparation ausschließen kann. Der meridionale Reflex, der zu einem Abstand von 0.34 nm korrespondiert, wird dem Perylendiimid **11** zugeordnet. Die Intensität dieses Peaks steigt für Mischungen mit höherem Perylendiimidanteil an.

Demzufolge weisen die neuen zusätzlichen Reflexe darauf hin, daß die supramolekulare Anordnung der Mischung ihre maximale Intensität bei der 1:1-Mischung erreicht. Die neuen Reflexe höherer Ordnung deuten auf eine außergewöhnlich weitreichende und komplexe helikale Anordnung der zwei diskotischen Verbindungen innerhalb kolumnarer Stapel hin. Die geschichtete Verteilung der Reflexe in der meridionalen Richtung des 2D-WAXS-Musters in **Abbildung 79c** wird durch die Millerschen Indizes (hkl) bezeichnet und der entsprechenden intrakolumnaren Packung zugeordnet. Die kleinste intrakolumnare Wiederholeinheit zwischen den einzelnen Bausteinen hat eine Länge von 0.34 nm und steht in Bezug zu dem meridionalen Reflex, der eine Zahl von zehn Molekülen pro helikaler Drehung vorgibt, was auf weitreichende starke intrakolumnare Korrelationen hindeutet (Distanz von 3.4 nm pro helikaler Drehung). Das vorgeschlagene Modell für die vorliegende supramolekulare Anordnung ist schematisch in **Abbildung 83** dargestellt. Dabei wird angenommen, daß eine alternierende Packung der beiden Einzelkomponenten zu einer helikalen Anordnung führt. Dabei schiebt sich das PDI **11** zwischen die HBC-Scheiben **76**, die sich deshalb um einen Winkel von 12° gegeneinander drehen müssen, wodurch die helikale Anordnung entsteht. Der große räumliche Anspruch der sperrigen Alkylgruppen, die in beiden Einzelkomponenten vorhanden und von erheblicher Bedeutung bei der Ausbildung der Strukturen sind, verursacht dabei die erwähnte Rotation. Eine helikale Anordnung wurde bei scheibenförmigen Molekülen ohne chirale Substituenten selten mittels Röntgenbeugungsmessungen beobachtet. Ähnliche helikale kolumnare Überstrukturen wie bei den hier beschriebenen binären Mischungen wurden bereits bei HBC-Derivaten gefunden,

die mit starren Phenylgruppen substituiert waren.¹⁶⁹ Diese Derivate waren auch die ersten scheibenförmigen Moleküle mit sechsfacher Symmetrie, bei denen sich eine helikale Anordnung zeigte. Eine mögliche Begründung für die ausgeprägte alternierende intrakolumnare Packung sind die elektronischen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen der eingesetzten Verbindungen. Ein vergleichbares Verhalten ergab sich bereits für Einkristalle, die aus dem elektronenarmen Aromaten Hexafluorbenzol und einem HBC-Derivat bestanden.¹⁷⁰ Man kann daher davon ausgehen, daß keine Stapel existieren, die nur aus einer der beiden Komponenten bestehen. Die Stapel bauen sich aus beiden Molekülen auf, wobei die Moleküle in den Stapeln zufällig verteilt sind (bei der 1:1-Mischung alternierend). Die 2D-WAXS-Muster aller Proben weisen, wenn auch mit unterschiedlichen Peakintensitäten, Reflexe an denselben Positionen wie die 1:1-Mischung auf. Dabei hängen die Peakintensitäten von dem Mischungsverhältnis ab. Man kann davon ausgehen, daß im Falle der nicht äquimolaren Mischungen auch nicht alternierende Sequenzen der im Überschuß verwendeten Komponente vorliegen. Dabei darf man nicht vergessen, daß die HBC-Derivate mit langkettigen, verzweigten Alkylketten in dem isotropen Zustand kleine Stapel bilden und in der Schmelze nicht monomer vorliegen, wovon man auch bei dem Perylendiimid **11** ausgehen kann. Die Bildung von sowohl alternierenden als auch nicht-alternierenden Sequenzen bei den nicht äquimolaren Mischungen ist daher eine logische Folge. Die Stapel bauen sich aus beiden Komponenten auf, weshalb es zu einer unterschiedlichen Sequenzverteilung entlang der Stapelachse kommt. Da die Röntgenbeugungsexperimente zu erkennen geben, daß beide Komponenten in der Schmelze nicht monomer vorliegen, sondern kleinere Stapel bilden, wird die Herstellung einer Mischung beider Komponenten in der Schmelze nie zu einer alternierenden Anordnung innerhalb eines Stapels führen. Die Positionen der Reflexe hängen nicht von dem Mischungsverhältnis ab, was auf drei unterschiedliche Sequenzen schließen läßt: zwei nicht-alternierende Sequenzen, die nur aus den reinen Einzelverbindungen bestehen, und eine Sequenz mit einer alternierenden Anordnung, die beide Einzelkomponenten im selben Verhältnis enthält. Die Länge der Sequenzen und die Sequenzverteilung entlang der Stapelachse, von denen die Intensität der Reflexe abhängt, variiert mit dem Mischungsverhältnis. Die Reflexe, die die helikale Anordnung betreffen, zeigen bei der 1:1-Mischung die höchste Intensität.

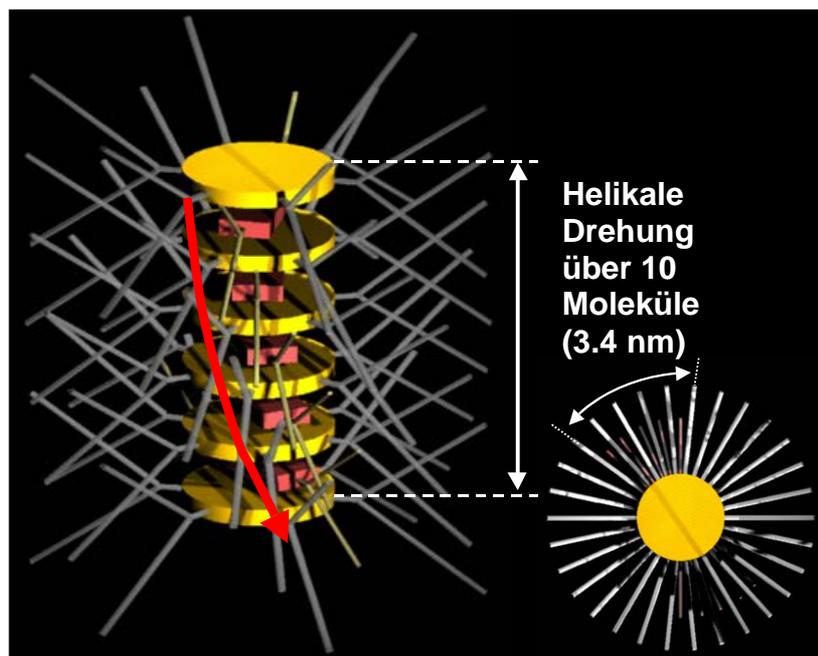


Abbildung 83: Schematisches Packungsmodell einer alternierenden intrakolumnaren Anordnung einer binären Mischung. Die PDI-Moleküle **11** schieben sich dabei zwischen die HBC-Moleküle **76**, die untereinander eine um 12° gedrehte Position einnehmen und so eine helikale Drehung verursachen (Distanz von 3.4 nm pro helikaler Drehung).

Um den Einfluß der Größe des aromatischen Farbstoffkerns auf die supramolekulare Anordnung der Mischung und Anordnungseffekte zu untersuchen, werden auch Mischungen aus HBC **76** und TDI **64** hergestellt. **Abbildung 84** zeigt die polarisationsmikroskopischen Aufnahmen einer 1:1-Mischung, für die eine Isotropisierungstemperatur von 410°C gefunden wurde. Die **Abbildungen 85a-85c** zeigen polarisationsmikroskopische Aufnahmen einer 2:1-Mischung. Für diese Mischung wurde eine Isotropisierungstemperatur von 350°C gefunden.

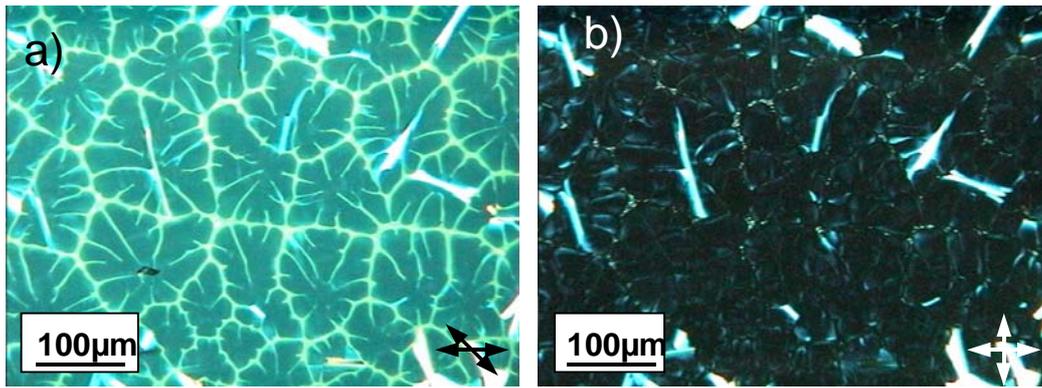


Abbildung 84: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der 1(HBC 76):1(TDI 64)-Mischung nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit einer Abkühlrate von 1°C/min a.) Polarisator und Analysator stehen im Winkel von 45° zueinander b.) unter gekreuzten Polarisatoren aufgenommen.

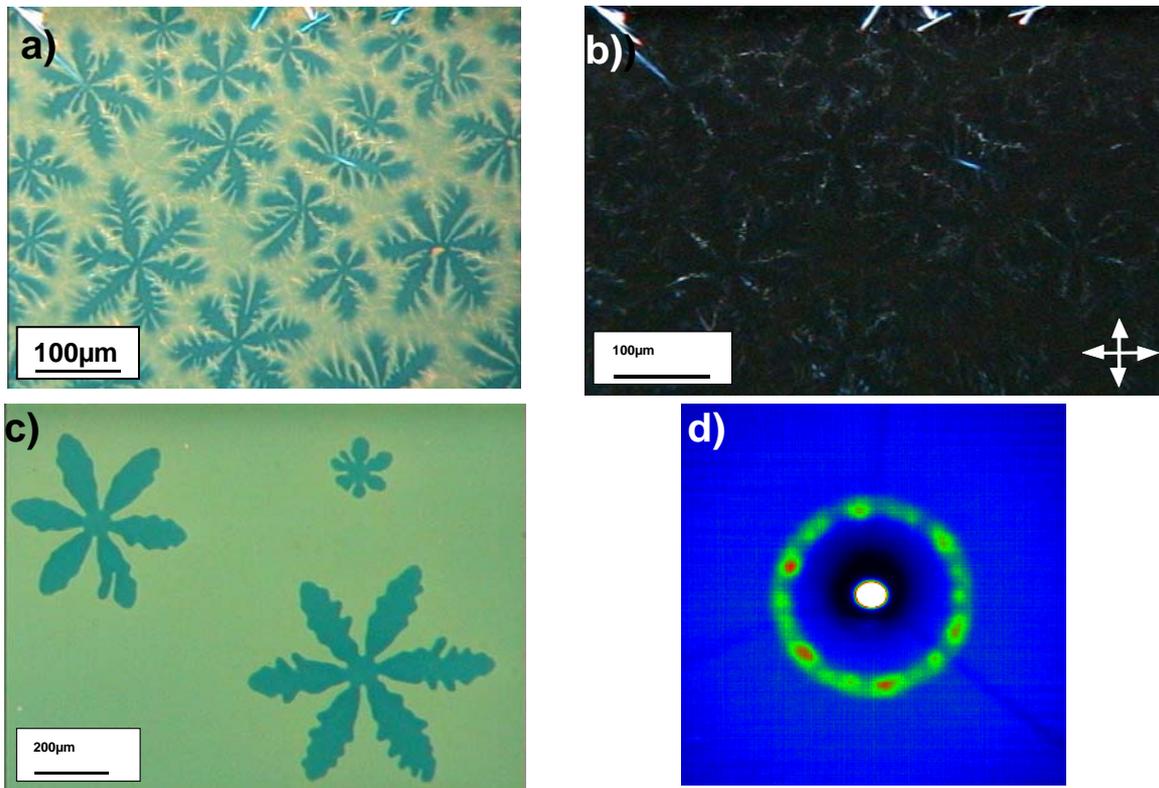


Abbildung 85: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der 2(HBC 76):1(TDI 64)-Mischung nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit einer Abkühlrate von 1 °C/min a.) Polarisator und Analysator stehen im Winkel von 45° zueinander b.) unter gekreuzten Polarisatoren aufgenommen. c.) Kristallisationsprozeß der dendritischen Strukturen. d.) 2D-WAXS-Muster der 2(HBC 76):1(TDI 64)-Mischung.

Nach dem Abkühlen aus der isotropen Phase auf Raumtemperatur weisen beide Proben eine homöotrope Orientierung auf, wobei die Probe mit dem höheren HBC-Anteil weniger Defekte aufweist. Die dendritischen Texturen deuten die Keimbildung und das hexagonal-kolumnare Wachstum an (**Abbildung 85**). Das 2D-WAXS-Muster des extrudierten Filamentes der 1:1-Mischung deutet auf gestapelte Scheiben hin, die in einer nicht geneigten Art und Weise in Stapeln in einer hexagonalen Einheitszelle mit einem Packungsparameter von 2.58 nm seitlich organisiert sind. Nachdem die extrudierte Probe getempert wird, weist diese 1:1-Mischung keine supramolekulare Struktur wie die Mischungen mit dem PDI **11** auf. Wegen der erheblich erhöhten Isotropisierungstemperatur der 1:1-Mischung ist es auch nicht möglich, diese Probe aus dem isotropen Zustand zu verarbeiten. Wenn der HBC-Anteil erhöht wird, verändert sich die Morphologie der Mischung beträchtlich und komplett andere optischen Texturen werden beim langsamen Abkühlen beobachtet (**Abbildung 85**).

Die entstehende Morphologie wird auch von Mischungen untersucht, in denen die längere der beiden verzweigten Ketten des HBC-Derivates **77** eine Tetradecylkette ist und nicht wie bei den vorher behandelten Mischungen eine Decylkette. Allerdings kann bei keinem Mischungsverhältnis eine homöotrope Orientierung gefunden werden. In einigen Fällen kam es sogar zu einer Phasenseparation der binären Mischung. Die sterisch anspruchsvolleren Alkyl-Substituenten dieses HBCs verhindern durch die Rotation der Seitenketten um die β -Position eine Anlagerung der Scheiben auf der Oberfläche, die zu einer Face-on-Ausrichtung der Molekülstapel führen würde, weshalb es zu einer Edge-on-Ausrichtung kommt (**Abbildung 86a**).¹⁷¹ Generell gilt, daß sich HBC-Derivate mit sterisch nicht anspruchsvollen Alkyl-Substituenten homöotrop (senkrecht zur Oberfläche) auf einer Substratoberfläche anordnen, sobald sie aus der isotropen Schmelze auskristallisieren.¹⁷² Diese Organisation entspricht der thermodynamisch günstigsten Form, da nur auf diese Weise Wechselwirkungen (z.B. van-der-Waals-Bindungen) zwischen den Molekülen und der Oberfläche maximiert werden. In der Mischung schieben sich die kleineren Diimide zwischen die HBC-Moleküle mit den 2-Hexyl-decylketten und ermöglichen so als Spacer eine Face-on-Ausrichtung der Molekülstapel zur Oberfläche (**Abbildung 86a**). Aus den elektronischen Wechselwirkungen zwischen **76** und **11** resultiert eine strenge alternierende Stapelung der Donor- und der Akzeptor-Komponente. Einerseits vergrößert sich die intermolekulare Distanz zwischen den HBC-Scheiben. Andererseits kann der sterische Einfluß der langen verzweigten C10,6-Seitenketten effizient reduziert werden, was die Bildung homöotroper Phasen auf Substraten ermöglicht. Zusätzlich verbessert sich die intrakolumnare Packung wegen der

helikalen Anordnung der Moleküle beträchtlich. Bei dem sterisch anspruchsvolleren HBC mit langen 2-Decyl-tetradecylketten bildet die Mischung keine homöotrope Orientierung aus, da die Diimide den sterischen Anspruch des HBCs nicht kompensieren können, wenn es sich der Oberfläche nähert (**Abbildung 86b**).

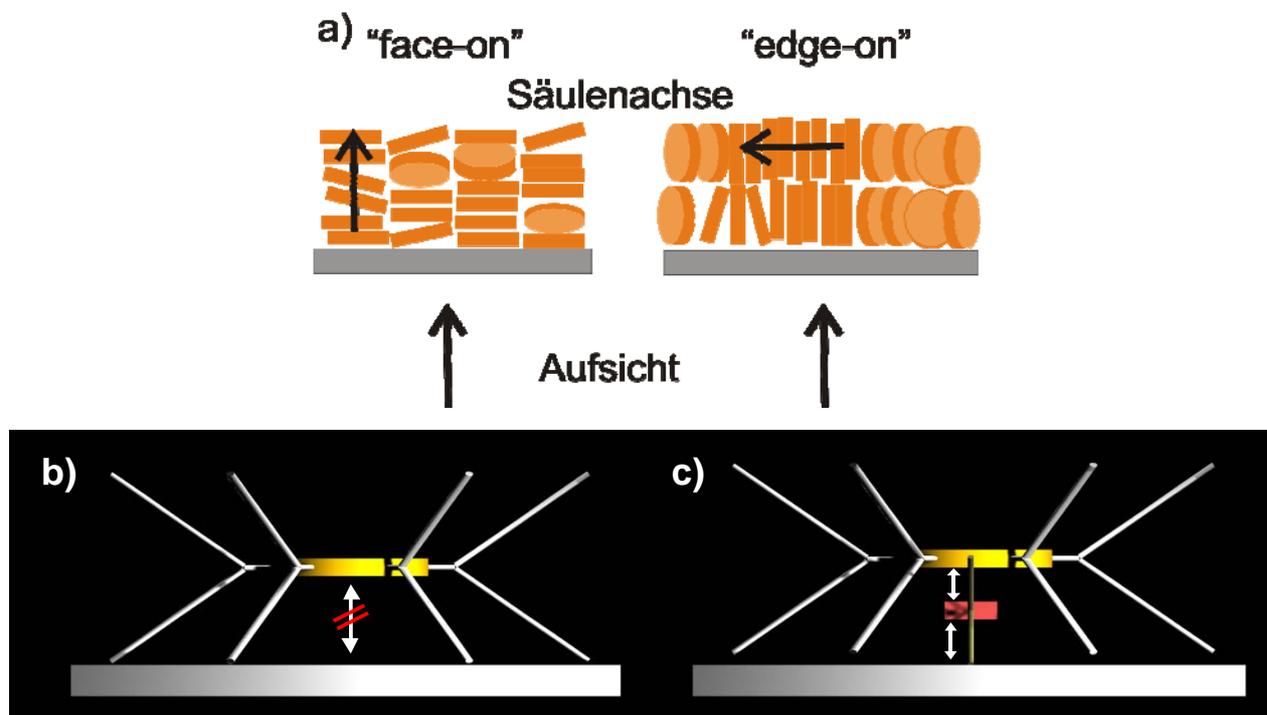


Abbildung 86: “face-on“-Orientierung (Aufsicht, geringe Neigung der Scheiben zum Beobachter) und “edge-on“-Orientierung (Kantensicht, hohe Neigung der Scheiben zum Beobachter) (a). Schematische Erklärung des unterschiedlichen Verhaltens auf Oberflächen während des Abkühlens aus der isotropen Phase. Die verzweigten aliphatischen Ketten verhindern eine Annäherung des Moleküls an die Substratoberfläche (b). Dagegen bildet sich eine homöotrope Orientierung aus, wenn sich ein Diimid zwischen die Substratoberfläche und das HBC-Scheibe schiebt (c).

4.5. STM-Untersuchungen (Rastertunnelmikroskopuntersuchungen) der molekularen Selbstorganisation an Oberflächen

Durch das Einführen funktioneller Gruppen wie z.B. elektronegativer Anhydridgruppen oder Imidgruppen können Molekül-Substrat- oder intermolekulare Wechselwirkungen effektiv verbessert werden, wodurch höhergeordnete Selbstanordnungen verwirklicht werden können.¹⁷³ Die Seitengruppensubstitution an dem aromatischen Rylengerüst ist daher eine wichtige Strategie, um das geordnete Kristallwachstum auf Oberflächen zu beeinflussen und zu kontrollieren. In diesem Unterkapitel werden die Beobachtungen im Rahmen von STM-

Untersuchungen der homologen Rylendiimidserie mit gekreuzten Alkylketten auf dem Substrat HOPG (hochorientierter pyrolytischer Graphit) beschrieben. Da alle Diimide dieselben Gruppen in den Imidstrukturen tragen, läßt sich auch untersuchen, wie die Chromophorgröße das molekulare Packungsverhalten beeinflusst.

Dünne Filme großer organischer, meist π -konjugierter Moleküle auf anorganischen Oberflächen werden seit langem intensiv untersucht, da sich diese Materialien für optische und elektronische Anwendungen eignen (z.B. organische Feld-Effekt-Transistoren (OFET) und Dünnschichttransistoren). Die Qualität und Ordnung der Molekül-Substrat-Grenzfläche hat dabei einen großen Einfluß auf die strukturellen Eigenschaften (z. B. die Orientierung und Packung der Moleküle) der dünnen Filme, die maßgeblich z. B. den Ladungstransport und die optischen Eigenschaften bestimmen. Daher waren die Adsorption und Bindung der großen aromatischen Moleküle an der Oberfläche und die Kontrolle des Kristallwachstums Gegenstand zahlreicher Untersuchungen in den vergangenen Jahrzehnten. Darüber hinaus eröffneten die rastermikroskopischen Methoden (Rastertunnelmikroskopie; engl. scanning tunnelling microscopy (STM)), Rasterkraftmikroskopie und die optische Nahfeldmikroskopie) seit ihrer Entwicklung in den achtziger Jahren neue Möglichkeiten, die Struktur der Oberfläche von Proben abzubilden. Die Rastertunnelmikroskopie ist eines der derzeit leistungsfähigsten Verfahren zur Strukturanalyse auf der atomaren Skala, das aber an leitfähige Substrate gebunden ist.¹⁷⁴ Da dünne Perylendianhydridfilmen für verschiedene elektronische Anwendungen geeignete elektrische und optische Eigenschaften besitzen,^{175, 176, 177} ist das epitaxiale Wachstum von Perylendianhydrid Gegenstand zahlreicher STM-Untersuchungen geworden. Diese Messungen zeigten, daß Perylendianhydrid auf vielen Substraten wie (Au111),¹⁷⁸ hochorientiertem pyrolytischen Graphit (HOPG), MoS₂,¹⁷⁹ NaCl,¹⁸⁰ KCl,¹⁸¹ Si(111),¹⁸² Cu(100),¹⁸³ Ag(110),¹⁸⁴ Ag(111), und GaAs(100) hochgeordnete Schichten bildet.¹⁸⁵ Im Vergleich dazu gab es bisher aber nur wenige STM-Studien an Perylendiimiden, die aber eine höhere Fluoreszenzquantenausbeute als das Dianhydrid besitzen und daher noch interessanter als aktives Material in photonischen Anwendungen sind.^{186, 187, 188, 189} Während in fast allen bisherigen STM-Untersuchungen die Perylenderivate im Ultrahochvakuum auf den Oberflächen deponiert wurden, werden die Filme in den hier beschriebenen Experimenten an einer Flüssig/Fest-Grenzfläche ausgebildet.¹⁹⁰ Über die für diese Messungen benötigte Löslichkeit verfügen alle drei Verbindungen dank der löslichkeitssteigernden Alkylketten. Darüber hinaus müssen auch nicht mit der Oberfläche stark wechselwirkende Lösungsmittel verwendet werden, die sich bei schlecht löslichen Perylen-Verbindungen wie z.B. Perylendianhydrid nicht vermeiden ließen.¹⁹¹

4.5.1. Überblick über die Monoschichtbildung auf HOPG (hochorientierten pyrolytischen Graphit): Lösemittelabhängigkeit

Die hier vorgestellten STM-Messungen wurden in einer Zusammenarbeit mit der Gruppe um Prof. S. de Feyter an der Universität Leuven durchgeführt. Bei den Untersuchungen kommen drei verschiedene Lösungsmittel zum Einsatz: Tetradecan, 1-Phenylloctan und 1,2,3-Trichlorbenzol. **Abbildung 87** zeigt einen Überblick über die Monoschichtenbildung in den einzelnen Lösungsmitteln. Da sich die drei Farbstoffe in ihrer Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zum Teil erheblich unterscheiden, ist es schwer, ein gemeinsames Lösungsmittel für alle drei Verbindungen zu finden und zu verwenden. Die drei Verbindungen konnten bis auf das Terrylendiimid in 1-Phenylloctan nur schwerlich untersucht werden, wobei die Monoschichten auch immer schnell verschwanden. Da es bei STM-Messungen erforderlich ist, ein gemeinsames Lösungsmittel für alle Verbindungen zu verwenden, um einen Lösungsmiteleinfluß oder -effekt auf die Messungen ausschließen zu können, sollen daher bei zukünftigen weiteren Messungen besonders Konzentrationsabhängigkeiten sowie weitere Lösungsmittel systematisch untersucht werden. Die Resultate auf HOPG sind in einer Übersicht zusammengefügt (**Abbildung 87**):

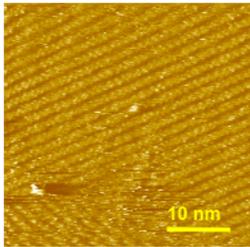
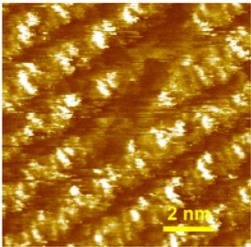
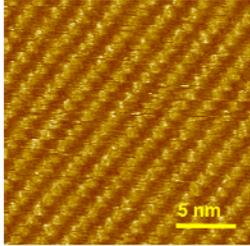
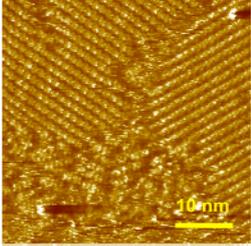
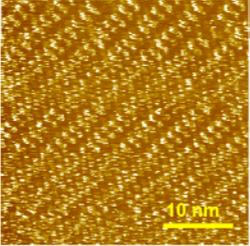
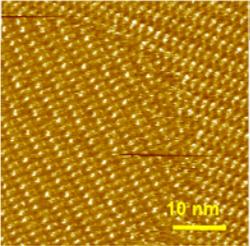
	PDI-SW	TDI-SW	QDI-SW
Tetradecan	 stabil	 instabil	Keine Monolagen
1-Phenyloctan	 instabil	 stabil	 instabil
1,2,4-Trichlorbenzol	Keine Monolagen	Keine Monolagen	 stabil

Abbildung 87: STM-Aufnahmen von Monolagen von **11**, **64** und **65** auf HOPG in Tetradecan, 1-Phenyloctan und 1,2,4-Trichlorbenzol. “Stabil“ und “Instabil“ deuten auf die Stabilität der Monolagenbildung oder des STM-Abbildungsverfahrens hin. “Keine Monolagen“ bedeutet, daß keine Monolagen beobachtet werden.

4.5.2. Molekulare Packung der Chromophore

4.5.2.1. Perylendiimid **11**

Das PDI **11** bildet auf der Graphitunterlage stabile Monolagen in Tetradecan. Die Moleküle liegen in Reihen gestapelt auf der Oberfläche (**Abbildung 88a**). In der Abbildung zeigt die Oberflächenstruktur ein deutliches und regelmäßiges Muster. Helle Stellen entsprechen dabei den Perylengrundkörpern. Die auf der Oberfläche adsorbierten Alkylketten erscheinen im STM-Bild als dunkle Stellen. Dies ist schematisch in der folgenden **Abbildung 88b** dargestellt. Die Raute veranschaulicht die Position einer Einheitszelle in der Monolage. Die

Gitterparameter der Einheitszelle betragen $a = 1.16 \pm 0.03$ nm, $b = 1.76 \pm 0.03$ nm und $\gamma = 78.3 \pm 0.5^\circ$.

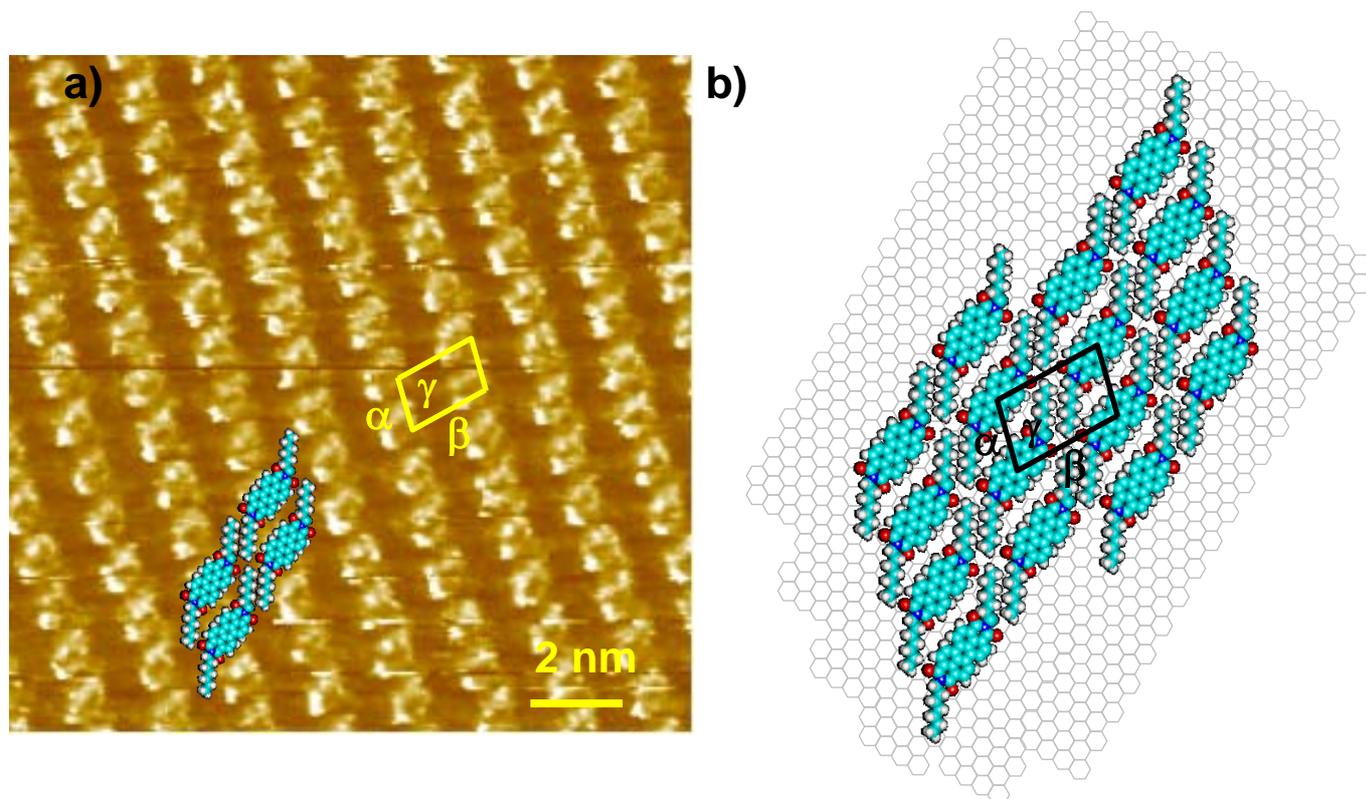


Abbildung 88: a) STM-Bild einer physisorbierten Monolage von PDI **11**, die an der Tetradecan/Graphit-Grenzfläche haftet ($V_{\text{sample}} = -1.0$ V, $I_{\text{tunnel}} = 0.8$ nA). Einheitszellenparameter: $a = 1.16 \pm 0.03$ nm, $b = 1.76 \pm 0.03$ nm, $\gamma = 78.3 \pm 0.5^\circ$ (ein Molekül pro Einheitszelle). Eine schematische Darstellung der PDI-Moleküle ist im Bild zum Vergleich dargestellt. b) Model zum Packungsverhalten von PDI **11** auf der unterliegenden HOPG-Schicht.

Abbildung 89 zeigt die Seitenansicht und die Draufsicht der 3D-Struktur von PDI **11**. Wenn der ebene aromatische Grundkörper gegenüber der Graphitoberfläche liegt, ist höchstwahrscheinlich eine der beiden Alkylketten in einer Imidstruktur von der Graphitoberfläche weg in Richtung Lösung gerichtet. Das aus den STM-Messungen abgeleitete molekulare Packungsmodell ist in **Abbildung 88b** dargestellt, wobei nur die zur Graphitoberfläche gerichteten Alkylketten angedeutet sind.

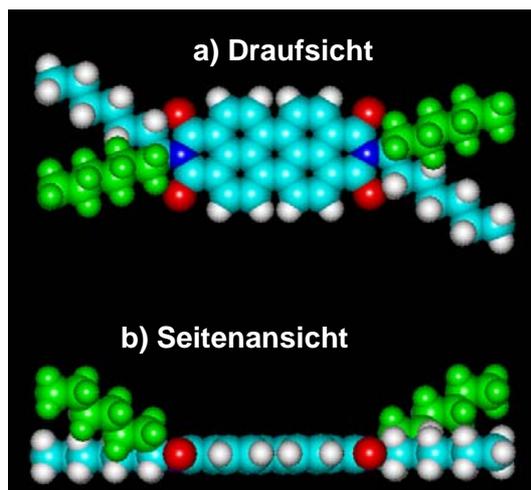


Abbildung 89: 3D-Struktur von PDI **11** auf der Oberfläche a) Aufsicht b) Seitenansicht.

4.5.2.2. Terrylendiimid **64**

TDI **64** wurde in 1-Phenyloctan und Tetradecan untersucht. Stabile Monolagen bildeten sich in Phenyloctan. **Abbildung 90a** zeigt ein typisches STM-Bild von TDI **64** in 1-Phenyloctan. Die aromatischen Terryllengerüste erscheinen dabei als helle Bereiche, während sich die Alkylketten zwischen den aromatischen Kernen in den dunkleren Bereichen befinden. Der Kontrast zwischen den einzelnen Terrylendiimidmolekülen kommt noch deutlicher zum Vorschein als beim PDI **11**. Die Gitterparameter der Einheitszelle betragen dabei $a = 1.45 \pm 0.05$ nm, $b = 1.91 \pm 0.05$ nm, $\gamma = 69 \pm 2^\circ$. Das aus den STM-Messungen abgeleitete molekulare Packungsmodell ist in **Abbildung 90b** dargestellt, wobei nur die zur Graphitoberfläche gerichteten Alkylketten angedeutet sind.

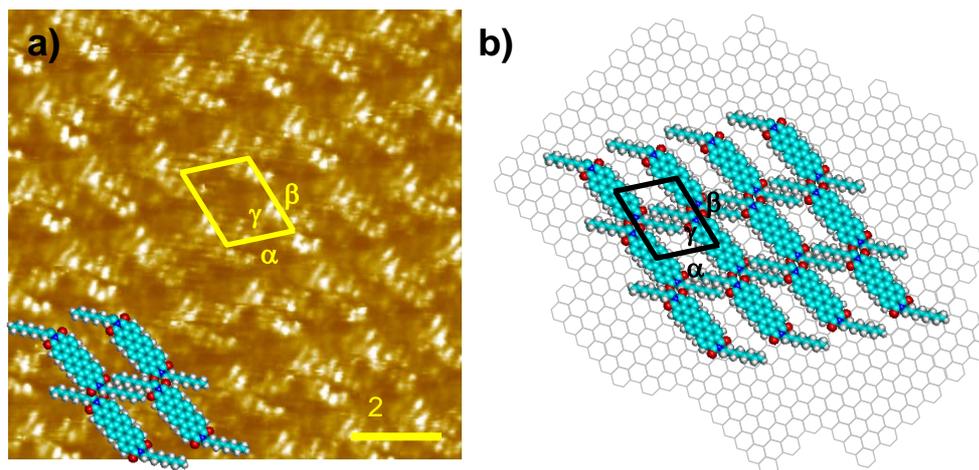


Abbildung 90: STM-Bild einer physisorbierten Monolage von TDI **64**, die an der 1-Phenyloctan/Graphit-Grenzfläche haftet ($V_{\text{sample}} = -0.6 \text{ V}$, $I_{\text{tunnel}} = 0.7 \text{ nA}$). Einheitszellenparameter: $a = 1.45 \pm 0.05 \text{ nm}$, $b = 1.91 \pm 0.05 \text{ nm}$, $\gamma = 69.0 \pm 2.0^\circ$ (ein Molekül pro Einheitszelle). Eine schematische Darstellung der TDI-Moleküle ist im Bild zum Vergleich dargestellt. b) Modell zum Packungsverhalten von TDI **64** auf der unterliegenden HOPG-Schicht.

4.5.2.3. Quaterrylendiimid **65**

QDI-SW **65** wird in 1-Phenyloctan und 1,2,4-Trichlorbenzol untersucht. **Abbildung 91** zeigt ein STM-Bild einer physisorbierten Monolage von QDI **65**, die an der 1,2,4-Trichlorbenzol/Graphit-Grenzfläche haftet. Die Verbindung bildet in 1,2,4-Trichlorbenzol sehr stabile Monolagen. Die wohl interessanteste Beobachtung ist dabei, daß bei diesem STM-Bild zwei Sätze geordneter QDI-Moleküle mit unterschiedlichen Helligkeiten beobachtet werden. Die Gitterparameter einer Einheitszelle, die zwei nicht äquivalente Moleküle enthält, betragen dabei $a = 1.70 \pm 0.04 \text{ nm}$, $b = 3.36 \pm 0.08 \text{ nm}$, $\gamma = 91.6 \pm 1.2^\circ$. Ein wichtiges Ergebnis dabei ist, daß es sich bei den untersuchten Schichten den Messungen zufolge höchstwahrscheinlich um Monolagen (Monolayer) und nicht um Mehrlagen (Multilayer) handelt, was schematisch in **Abbildung 91** dargestellt wird.

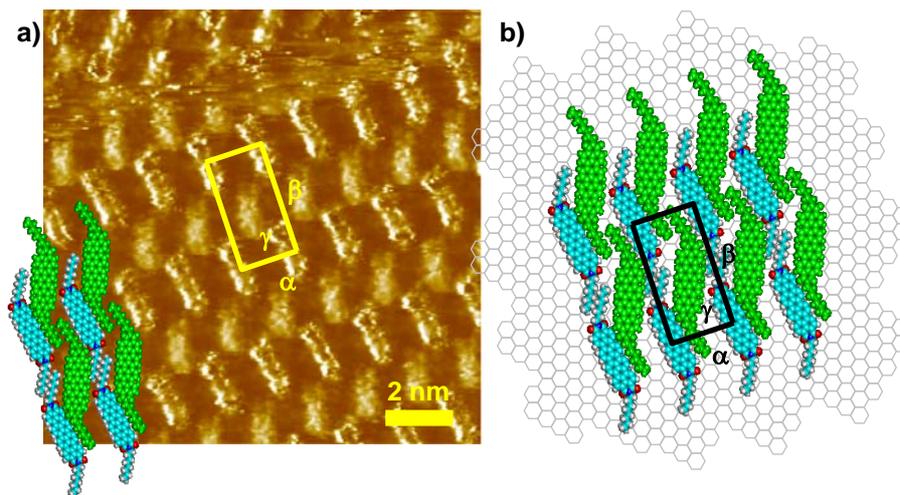


Abbildung 91: a) STM-Bild einer physisorbierten Monolage von QDI **65**, die an der 1,2,4-Trichlorbenzol/Graphit-Grenzfläche haftet ($V_{\text{sample}} = -0.4 \text{ V}$, $I_{\text{tunnel}} = 0.7 \text{ nA}$). Einheitszellenparameter: $a = 1.70 \pm 0.04 \text{ nm}$, $b = 3.36 \pm 0.08 \text{ nm}$, $\gamma = 91.6 \pm 1.2^\circ$ (ein Molekül pro Einheitszelle). Eine schematische Darstellung der QDI-Moleküle ist im Bild zum Vergleich dargestellt. b) Modell zum Packungsverhalten von QDI **65** auf der unterliegenden HOPG-Schicht.

Abbildung 92 zeigt die Linienprofile der Topographie und des ortsaufgelösten Tunnelstroms. Die Profile werden bei zwei verschiedenen Betriebsmodi des Rastertunnelmikroskops aufgenommen. In dem Konstant-Höhen-Modus (engl.: constant height mode), der besonders für glatte Oberflächen geeignet ist, bleibt der Abstand von Probe und Spitze unverändert, und der Tunnelstrom wird ortsaufgelöst aufgezeichnet. In dem Konstant-Strom-Modus (engl.: constant current mode) wird der Tunnelstrom, dessen Stärke abstandsabhängig ist, dagegen konstant gehalten und das Höhenprofil der Oberfläche aufgenommen. In dem Höhenprofil (**Abbildung 92b**), das im Konstant-Strom-Modus aufgenommen wird, wird nur eine Höhendifferenz von $\sim 0,1 \text{ nm}$ zwischen den beiden unterschiedlich angeordneten QDI-Sätzen gefunden. Bei den ortsaufgelösten Tunnelstrommessungen im Konstant-Höhen-Modus findet man für die beiden QDI-Anordnungen, deren Kontrast sich im STM-Bild unterscheidet, denselben Tunnelstrom. Die “helleren Moleküle“ haben dabei im Linienprofil schärfere Kanten, weshalb es zu den Kontrastunterschieden im STM-Bild kommt (**Abbildung 92d**). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß es sich bei den untersuchten Monolagen offenbar um eine einzelne Lage von Molekülen handeln kann. Vergleichbare Kontrastunterschiede in STM-Aufnahmen von Perylenderivaten wurden schon beschrieben. STM-Bilder von auf einer Ag(111)-Silberoberfläche aufgetragenen Monolagen Perylendianhydrid bildeten zwei nicht äquivalente Molekülsätze mit unterschiedlichen Helligkeiten ab.¹⁹² Auf einer

Ag(110)-Silberoberfläche findet man dagegen nur identisch angeordnete Perylendianhydridmoleküle, die auch nicht so dicht gepackt sind wie auf der Ag(111)-Silberoberfläche. Umbach et al. und Eremtchenko et al. erklärten diese Beobachtungen über “site-specific chemical bonding”.¹⁹³ Die unterschiedlichen Anordnungen auf den Oberflächen resultieren aus der Tatsache, daß das Dianhydrid etwas stärker an die Ag(111)-Silberoberfläche bindet als an die Ag(110)-Silberoberfläche. Die Adsorption ist deshalb ortsspezifisch (engl.: site-specific) -in diesem Fall vielleicht besser oberflächenspezifisch genannt- und bestimmt die Orientierung und Packungsdichte.

Wie in **Abbildung 92e** dargestellt, orientieren sich die aromatischen Kerne der Quaterrylendiimide in einer von zwei spezifischen Lagen bezüglich des unterliegenden Graphitgitters. Daher könnte auch bei dem QDI **65** “site-specific chemical bonding” eine Rolle spielen. Um dies endgültig zu beweisen sind allerdings noch weitere Experimente und theoretische Berechnungen notwendig.

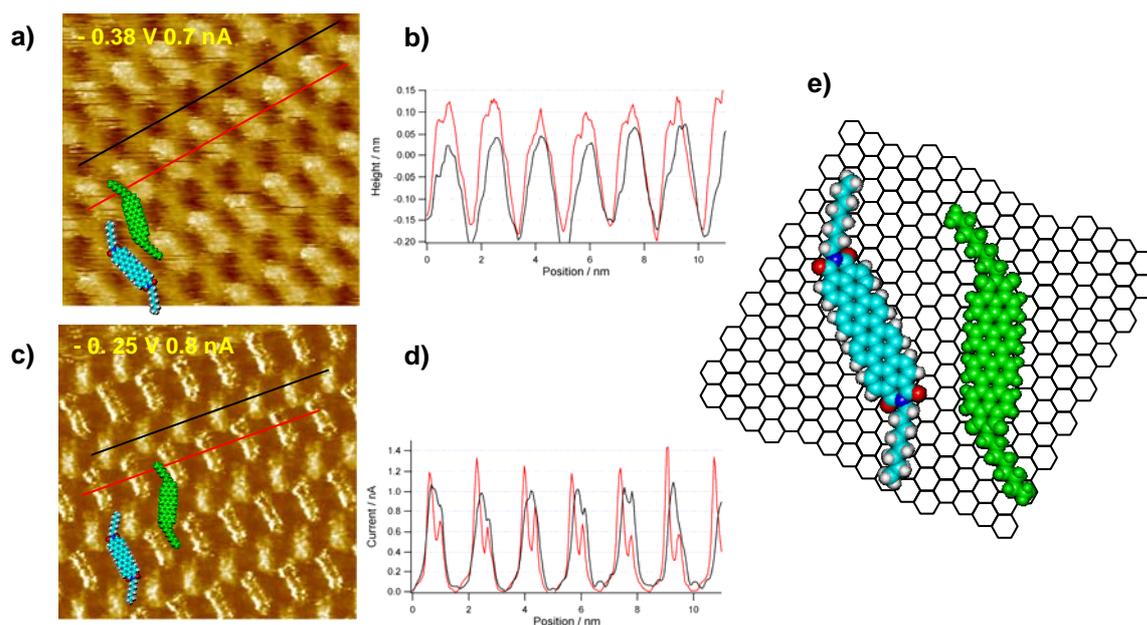


Abbildung 92: QDI **65** an der 1,2,4-Trichlorbenzol/Graphit-Grenzfläche a) Höhenprofil der Oberfläche im Konstant-Strom-Modus b) Linienprofil entlang der Linien in **Bild 92a** c) ortsaufgelösten Tunnelstrommessungen im Konstant-Höhen-Modus d) Linienprofil entlang der Linien in **Bild 92c** e) Schematisches Modell, daß die unterschiedliche Adsorptionsorientierung bezüglich des unterliegenden Graphitgitters zeigt.

4.6. Organische Feldeffekttransistoren (OFET) auf der Basis von Terrylendiimid

Transistoren sind die Basiselemente der modernen Elektronik schlechthin. Intels Pentium-4-Mikroprozessor besteht z. B. schon aus ca. 42 Millionen Transistoren.¹⁹⁴ Feldeffekttransistoren (FET) sind nahezu leistungslos steuerbare Transistoren, weshalb man sie besonders schätzt, wenn die eigentliche Energiequelle sehr schwach ist. Sie werden z. B. zum Verstärken, Schalten sowie zur Signalerzeugung eingesetzt. Feldeffekttransistoren gehören zur Gruppe der unipolaren Transistoren (nur Ladungsträger einer Polarität tragen zum Strom bei) und besitzen mindestens drei Anschlußelektroden.¹⁹⁵ Die Anschlüsse werden mit Source S (dt. „Zufluß“, „Quelle“; Stromeingang in die Halbleiterstrecke), Drain D (dt. „Abfluß“; Stromausgang aus der Halbleiterstrecke) und Gate G (dt. „Tor“; Steuerelektrode) bezeichnet. Der Aufbau eines Feldeffekttransistors ist in **Abbildung 93** schematisch dargestellt.

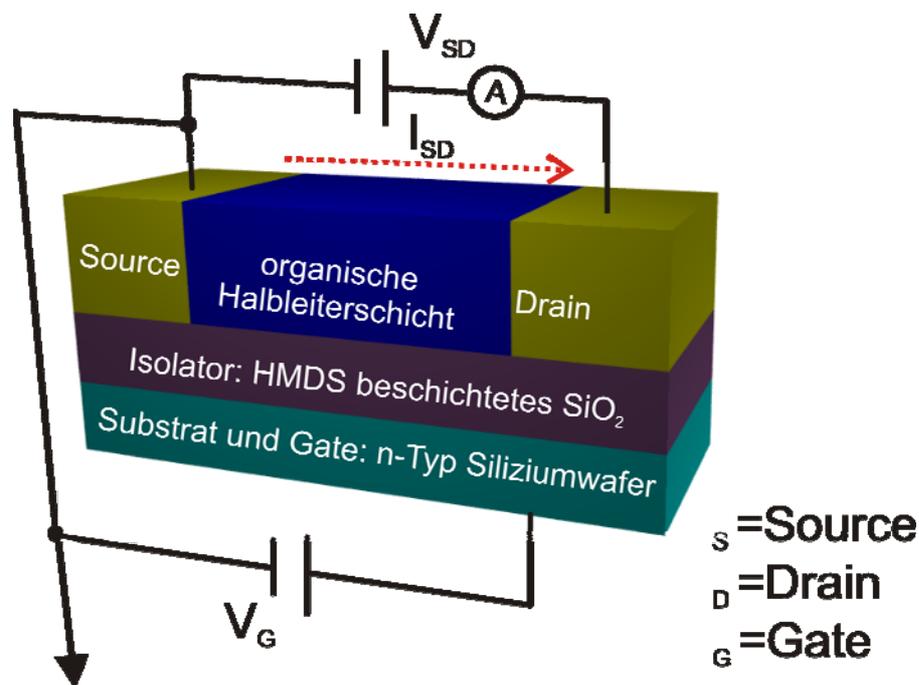


Abbildung 93: Schematischer Aufbau/Schaltbild der in diesem Unterkapitel beschriebenen organischen Feldeffekttransistors (OFET) im Querschnitt.

Der Stromfluß durch den Halbleiterkanal/Strompfad zwischen Source und Gate kann mit Hilfe der Gateelektrode moduliert werden. Die an diese Elektrode angelegte Steuerspannung erzeugt ein elektrisches Feld in dem stromleitenden Kanal, dessen Leitfähigkeit durch diesen Feldeffekt beeinflusst wird. Die Steuerung bzw. Verstärkung des Stromflusses in dem Source-Drain-Kanal erfolgt somit über die Leitfähigkeit des Halbleitermaterials.

In einem organischen Feldeffekttransistor (OFET) wird mindestens ein organisches Material als Halbleiter verwendet. Ladungsträgerbeweglichkeiten sind dabei ein wichtiger Faktor. Wie schon in der Einleitung dieses Kapitels erwähnt wurde, kann ein höherer Ordnungsgrad des halbleitenden Materials, der z. B. durch verbesserte Verarbeitungsbedingungen erreicht werden kann, zu höheren Ladungsträgerbeweglichkeiten führen. Die in diesem Unterkapitel beschriebenen organischen Feldeffekttransistoren wurden von H. N. Tsao, ebenfalls im AK Müllen, bearbeitet. Dabei werden drei Methoden zur Auftragung des TDI **64** Films benutzt, der als aktive Schicht in den Transistoren dient. Zum einen wird das Diimid **64** in die isotrope Phase "aufgeschmolzen" und dann bei einer bestimmten Abkühlrate auskristallisiert. Zum anderen wird das TDI **64** aus der Lösung mittels Dropcasting und Spincoating aufgetragen. Alle drei Prozessierungsschritte führen zu funktionalen OFETs.

4.6.1. Herstellung der Transistorsubstrate

Hochdotierte n-Typ Siliziumwafer mit einer 300 nm dicken Siliziumdioxidschicht dienen als Substrate für die Transistoren. Die Source- und Drain-Elektroden bestehen aus 4 nm Chrom und 60 nm Gold, die in dieser Reihenfolge auf per optischer Lithographie vordefinierte Strukturen aufgedampft werden. Auf solch einem Transistorsubstrat kann dann das organische Halbleitermaterial deponiert werden, was die Herstellung eines OFET komplettiert. Desweiteren wird die SiO₂-Schicht mit dem Haftvermittler HMDS (HMDS = 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan) behandelt, um das Einfangen von Ladungsträgern durch polare Hydroxylgruppen zu verhindern, die das SiO₂ bedecken. Dieses Einfangen von Ladungsträgern behindert deren Transport von der Source- zur Drain-Elektrode und führt daher zu einer niedrigen Ladungsträgermobilität.

4.6.2. Prozessierung von TDI-OFET aus der Schmelze

Ein Dünnschichttransistor mit hoher Ladungsträgermobilität bedingt eine sehr hohe molekulare Ordnung des aktiven Halbleiterfilms. Diese Bedingung kann ein kristalliner Film erfüllen. Unter diesem Aspekt wurden OFET auf der Basis von TDI **64** hergestellt, indem das TDI **64** bei 300°C zwischen dem Transistorsubstrat und einer mit dem Haftvermittler HMDS behandelten Glasplatte geschmolzen wurde. Zum Erreichen eines kristallinen Films wurde die Probe anschließend mit einer Abkühlrate von 0.5°C/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Der auf dem Transistorsubstrat entstandene Film zeigt eine optische Anisotropie (**Abbildung 94**),

hervorgerufen durch eine hohe molekulare Ordnung. Auf diese Weise können homogene Domänen erhalten werden, die sich über mehrere Millimeter erstrecken.

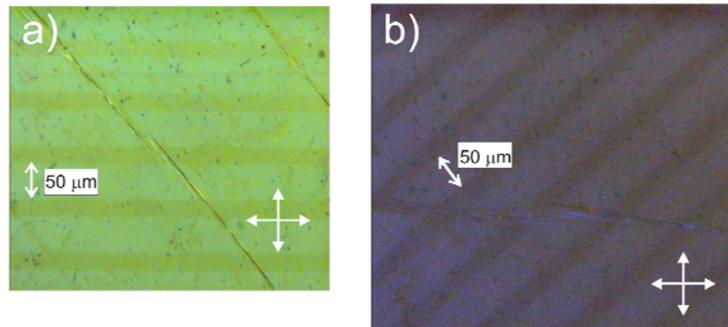


Abbildung 94: a) Film von TDI 64 auf der Substratoberfläche, der durch Schmelzen zwischen Transistorsubstrat und Glasplatte erhalten wird b) optische Anisotropie (Die gekreuzten Pfeile zeigen die Richtungen der beiden Polarisationsfilter im optischen Mikroskop).

Das Transistorverhalten solch eines kristallinen Films ist in **Abbildung 95** dargestellt. Die Transistoren sind vom n-Typ mit einer maximalen gesättigten Elektronenladungsträgerbeweglichkeit von $\mu_{\text{sat}} = 6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die Arbeitsweise von Transistoren kann durch sogenannte Kennlinien charakterisiert werden, die die Spannungen und Ströme am Transistor miteinander in Beziehung setzen. Die wichtigsten Kennlinien sind die Übertragungskennlinie (auch oft als Transfer- oder als Eingangskennlinie bezeichnet) und die Ausgangskennlinie. Für alle mit TDI 64 hergestellten OFET sind in diesem Kapitel jeweils diese beiden Kennlinien abgebildet. Was diese Linien genau beschreiben, wird anhand der Kennlinien des OFET mit dem aus der Schmelze erhaltenen Film beispielhaft erklärt, die in der folgenden **Abbildung 95** dargestellt sind.

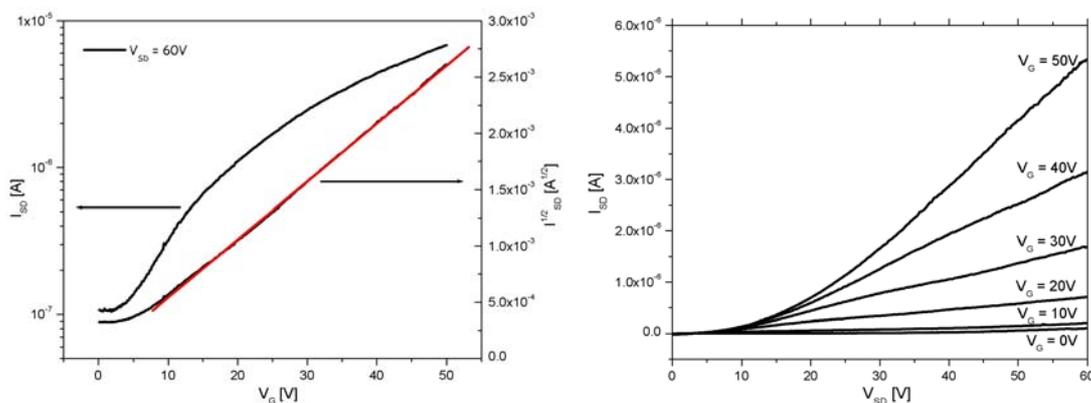


Abbildung 95: Ausgangs-(rechts) und Übertragungskennlinien(links) eines TDI-Dünnschichttransistors (aus der Schmelze hergestellt).

Der Zusammenhang zwischen dem Source-Drain-Strom I_{SD} und der Steuerspannung V_G zeigt sich in der Übertragungskennlinie. Bei der Messung wird Spannung zwischen Source und Drain V_{SD} konstant gehalten ($V_{SD} = 60$ V). Bei niedrigen Spannungen bis ~ 2 V sieht man, daß der Kanal gesperrt ist. Mit einer Erhöhung der Spannung V_G steigt der Strom I_{SD} ab einem Schwellenwert an. An dem Maximalwert hat der Kanal die höchste Leitfähigkeit. Je steiler diese Kennlinie ist, desto besser, da sich die Steuerspannung V_G weniger zu ändern braucht, um große Stromänderungen von I_{SD} zu veranlassen.¹⁹⁶ Aus der Auftragung von $\sqrt{I_{SD}}$ gegen V_G (rote Linie) läßt sich die Einsatzspannung des Transistors (Nullstelle der Geraden) bestimmen. Die Gatespannung V_G , bei der der Strom zwischen Source und Drain den Einsatzstrom erreicht (Gate-Spannungsschwelle, ab der der Feldeffekt einsetzt), wird als Einsatzspannung bezeichnet.¹⁹⁷ Die positiven Vorzeichen von I_{SD} und V_G zeigen an, daß es sich um einen Elektronenleiter (n-Typ-Verhalten) handelt.

Die Ausgangskennlinien dieses Transistors sind auch in **Abbildung 95** dargestellt. Jede Kennlinie dieses Ausgangskennlinienfeldes entspricht dabei einer anderen Steuerspannung V_G . Die Ausgangskennlinie gibt beim Transistor den Strom I_{SD} in Abhängigkeit von der Spannung V_{SD} bei konstantem V_G an. Das Kennlinienbündel ist charakteristisch für einen steuerbaren Widerstand. Für einen idealen Ohmschen Widerstand würde man nur eine Gerade sehen. Im Bereich kleiner Spannungswerte V_{SD} sperrt der Transistor für alle Gatespannungen V_G , da kein Kanal erzeugt werden kann, ist $I_{SD} = 0$. Damit ist dieser Sperrbereich unabhängig von V_{SD} . Wenn ein Schwellwert erreicht ist, fängt der Transistor an zu leiten. Ist der Schwellwert erreicht, steigt der Strom I_{SD} durch eine Spannungserhöhung von V_{SD} . Die Linien fallen nicht flach ab, d.h. der differentielle Widerstand $r_{SD} = \Delta V_{SD} / \Delta I_{SD}$ ist nicht sehr groß. Auch in diesem Kennlinienbündel erkennt man die Abhängigkeit der Stromstärke I_{SD} von der Gatespannung V_G .

4.6.3. Prozessierung von TDI-OFET aus der Lösung

Zusätzlich zu dem Film aus der Schmelze werden Filme aus Lösung durch "Spincoating" oder "Dropcasting" auf dem Transistorsubstrat erhalten. Filme, die durch "Dropcasting" einer Toluollösung von TDI **64** (10 mg/ml) hergestellt werden, sind in **Abbildung 96** dargestellt. Der Film, der teilweise optische Anisotropie zeigt, erstreckt sich nicht durchgehend homogen über das ganze Substrat.

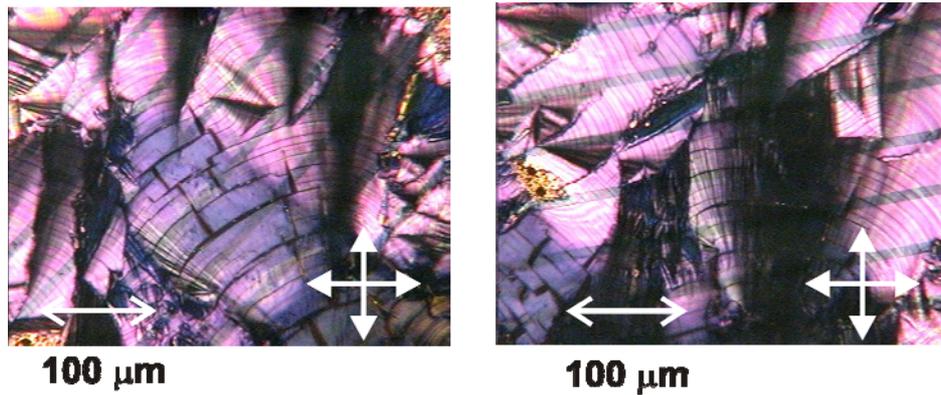


Abbildung 96: Filme von TDI 64 auf der Substratoberfläche durch “Dropcasting“ aus Toluol erhalten (Die gekreuzten Pfeile zeigen die Richtungen der beiden Polarisationsfilter im optischen Mikroskop).

Dennoch zeigt dieser Film, wie an den Ausgangs- und Übertragungskennlinien in **Abbildung 97** zu erkennen ist, ein gutes Transistorverhalten. In dem Ausgangskennlinienbündel ist in diesem Fall noch ein dritter Bereich vorhanden. In diesem sogenannten Sättigungsbereich verlaufen die Linien sehr flach. In diesem Bereich ist I_{SD} ab einer Sättigungsspannung unabhängig von V_{SD} , aber wie man sieht noch eine Funktion von V_G . Eine weitere Erhöhung der Spannung V_{SD} bewirkt keine Erhöhung der Stromstärke, da der differentielle Widerstand des Leitungskanals recht hoch ist. Das Sättigungsverhalten ist auf die Abschnürung des leitfähigen Kanal zwischen Drain und Source zurückzuführen ist. Bei höheren Spannungen V_{SD} entstehen wegen des Potentialgefälles Sperrschichten, die den Kanal verengen. Trotz der Abschnürung fließt I_{SD} weiter, da die Ladungsträger weiter zum Drain hingezogen werden können. Eine weitere Erhöhung von V_{SD} beeinflusst den nicht abgeschnürten Teil des Kanals kaum noch. Die Abschnürung tritt bei kleineren Gatespannungen V_G schon früher ein. Die maximal gesättigte Ladungsträgerbeweglichkeit beträgt $\mu_{sat} = 1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Damit zeigt dieser Film erstaunlicherweise ein besseres Transistorverhalten als der homogenere Film, der aus der Schmelze erhalten wird.

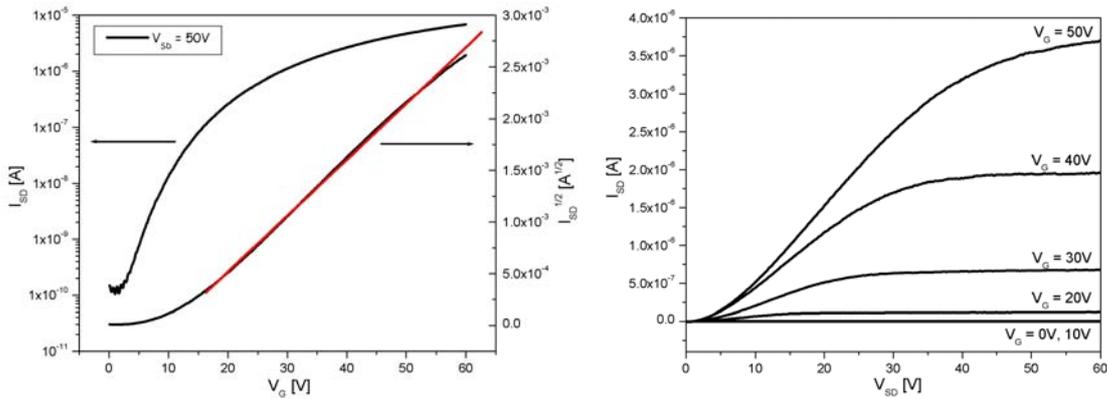


Abbildung 97: Ausgangs- (rechts) und Transferkennlinien (links) eines TDISW-Dünnschichttransistors (“Drop-Casting“ Herstellung).

Das TDI **64** wird auch mittels Rotationsbeschichtung (engl.: spincoating) auf das Substrat aufgebracht, wozu ebenfalls eine Toluollösung des Farbstoffes verwendet wird (Konzentration der TDI-Toluollösung: 10 mg/ml). Bei dieser Methode bildet sich allerdings nur auf Teilen des Substrates ein Film aus. Anscheinend stellt die mittels HMDS hydrophobisierte Oberfläche bei dieser Methode ein Problem dar. Wie in **Abbildung 98** zu sehen ist, zeigt der Film immer noch Transistorverhalten, wobei die maximal gesättigte Ladungsträgerbeweglichkeit $\mu_{sat} = 6.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ beträgt. Dieser geringe Wert überrascht nicht, da das Spincoating-Verfahren diesem Material möglicherweise nicht genügend Zeit läßt, um sich in geordnete Strukturen selbst zu organisieren.

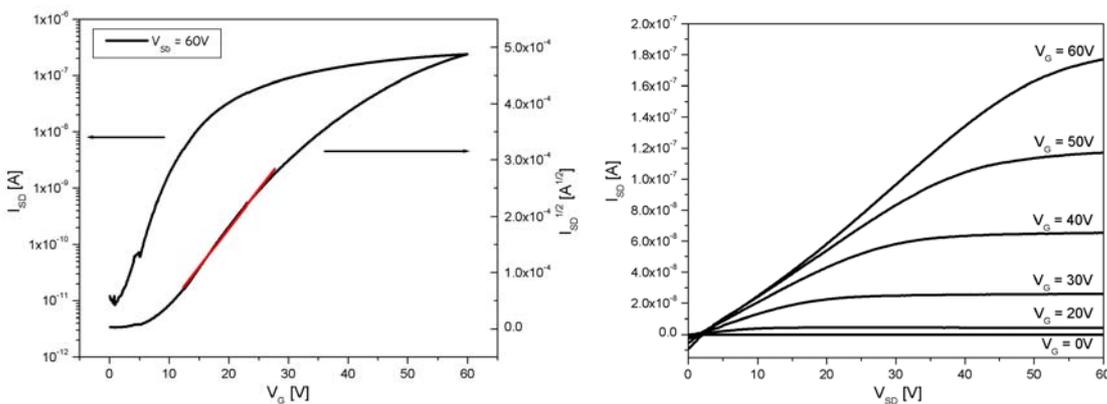


Abbildung 98: Ausgangs- (rechts) und Transferkennlinien (links) eines TDI-Dünnschichttransistors (Spin-Coating-Verfahren).

4.7. Zusammenfassung

Ziel dieses Kapitels war die Synthese von Diimiden, die sich durch eine verbesserte Fähigkeit zur Selbstorganisation auszeichnen und aus Lösung oder sogar Schmelze gut zu verarbeiten sind. Daher wurde im Rahmen dieses Kapitels eine Rylendiimidserie mit verzweigten Alkylketten in beiden Imidstrukturen, bestehend aus einem Perylendiimid **11**, einem Terrylendiimid **64** und einem Quaterrylendiimid **65**, hergestellt. Mit Hilfe dieser Serie konnte der Einfluß des aromatischen Farbstoffgerüsts auf das thermische Verhalten und die Selbstorganisation untersucht werden. Dabei zeigte sich, dass die Vergrößerung des Farbstoffgerüsts einen sehr großen Effekt auf die Phasenübergangstemperatur und die Isotropisierungstemperatur zu höheren Temperaturen verschiebt. Dabei ist noch zu erwähnen, daß **64** das erste Terrylendiimid mit einer Isotropisierungstemperatur (278 °C) in einem gut zugänglichen Temperaturbereich unter 400 °C ist. Alle drei Diimide bilden unterhalb ihrer Isotropisierungstemperatur durch Selbstorganisation identische kolumnare Überstrukturen aus. Das Terrylendiimid **64** bildet dabei sogar Domänen aus, die sich über mehrere hundert Nanometer erstrecken.

In einer weiteren Versuchsreihe zeigte sich, daß sich die supramolekulare Organisation von binären Mischungen sehr von den Organisationen der verwendeten Einzelkomponenten unterscheidet. Nach dem Abkühlen aus der isotropen Phase bilden sich durch schwache Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen dem elektronenreichen HBC-Derivat und dem jeweiligen elektronenarmen Diimid streng alternierende Stapel. Diese Wechselwirkungen, die mittels Photolumineszenz und differentieller Pulsvoltammetrie nachgewiesen wurden, führen dabei zu einer bedeutend höheren Ordnung innerhalb der selbstorganisierten kolumnaren Stapel. Dabei zeigte sich eine homöotropen Orientierung der Moleküle der Mischung, da die kleineren Diimide es ermöglichten, daß sich die erste Monolage der sterisch anspruchsvollen HBCs entsprechend zur Substratoberfläche orientieren konnte.

Für alle drei Diimide konnten selbstorganisierte Monoschichten (engl.: Self-Assembled Monolayers (SAM)), die sich an der Grenzfläche Lösung/Substrat bildeten, mit dem Rastertunnelmikroskop mit molekularer Auflösung abgebildet werden. Dabei ist besonders bemerkenswert, daß die löslichkeitsvermittelnden Alkylgruppen die einfache Monolagenpräparation durch Adsorption aus Lösung sogar für das Quaterrylendiimid **65** ermöglichen. Um Lösungsmittelleffekte auf die betrachtete Monolagenbildung aber restlos ausschließen zu können, wäre es trotzdem sinnvoll, in weiteren STM-Experimenten ein gemeinsames Lösungsmittel für alle drei Diimide zu suchen, was wegen der unterschiedlichen

Löslichkeiten bisher noch nicht gelang. Außerdem liefern die STM-Messungen Informationen über die Orientierung und die molekulare Packung der Diimide auf der HOPG-Oberfläche. **Abbildung 99** zeigt die schematischen Darstellungen der Packungsmodelle. Die parallel zur Substratoberfläche orientierten Molekülgrundgerüste der Perylendiimide **11** und Terrylendiimide **64** bilden innerhalb der Monolage Reihen, in denen die Moleküle mit ihrer langen Achse in dieselbe Richtung orientiert sind. Die geometrische Struktur beinhaltet dabei ein Molekül pro Einheitszelle. Die Einheitszelle des Quaterrylendiimids **65** dagegen beinhaltet zwei Moleküle mit unterschiedlicher Ausrichtung.

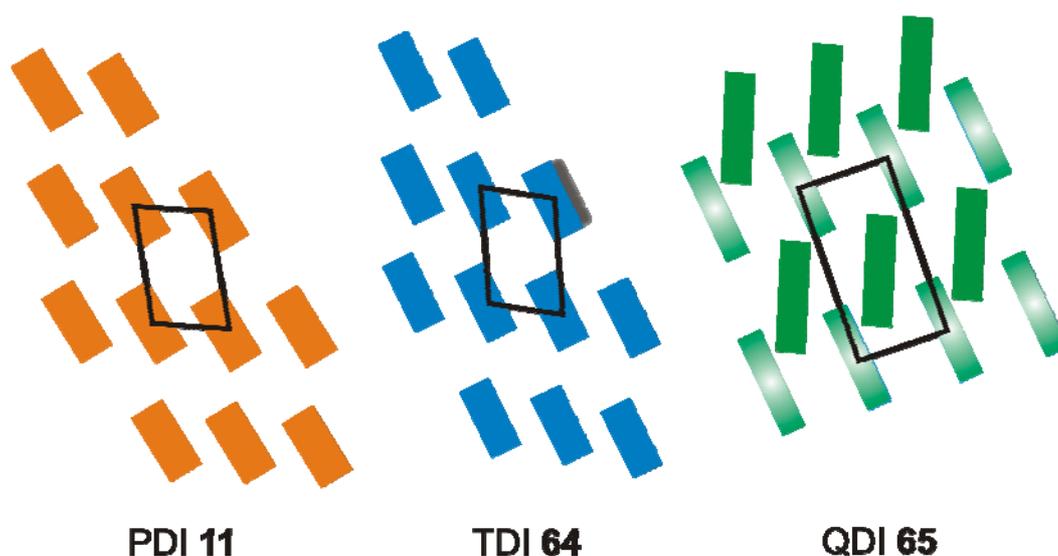


Abbildung 99: Schematische Modelle zum Packungsverhalten von **11** (stabile Monolagen in Tetradecan), **64** (stabile Monolagen in 1-Phenyloctan) und **65** (stabile Monolagen in 1,2,4-Trichlor-benzol) auf HOPG (angedeutete Einheitszelle).

Da hochgeordnete Strukturen oft hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten ermöglichen, war es aufgrund der ausgeprägten Selbstorganisation von TDI **64** naheliegend, **64** in organischen Feldeffekttransistoren einzusetzen. Dabei konnten durch die Verwendung von **64** drei verschiedene Verarbeitungsmethoden untersucht werden. Terrylendiimidfilme konnten aus der Schmelze und aus Lösung (mittels Spincoating und Dropcasting) auf dem Transistorsubstrat deponiert werden. Bei dem mittels Dropcasting hergestellten Film wurde das beste Transistorverhalten gemessen (maximal gesättigte Ladungsträger-beweglichkeit $\mu_{\text{sat}} = 0.001 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Trotz dieses noch vergleichsweise niedrigen Wertes (recht hohe Werte $> 0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ wurden schon für einige Rylendiimidderivate gefunden)^{198, 199} zeigte sich schon in den bisherigen Untersuchungen, daß sich die erhaltenen Filme für den Einsatz in organischen Feldeffekttransistoren eignen.

Kapitel 5

Chromophorarchitekturen zur Untersuchung des elektronischen Energietransfers zwischen Perylendiimid und Terrylendiimid

5.1. Einleitung, Motivation und Zielsetzung

Wechselwirkungen zwischen Molekülen in optisch angeregten Zuständen und Grundzuständen sind sowohl von theoretischem als auch praktischem Interesse. Angeregte Elektronen spielen z. B. bei chemischen Reaktionen oder bei photophysikalischen Prozessen wie dem elektronischen Energietransfer (EET) eine wesentliche Rolle.²⁰⁰ Diese Prozesse spielen eine entscheidende Rolle in der Chemie, Biologie und der Physik. Als bekannteste Beispiele seien an dieser Stelle nur die Photosynthese und das „spektroskopische Lineal“ zur Untersuchung von Abstandsänderungen von biologischen Makromolekülen erwähnt. An dieser Stelle sei auf den Anhang dieser Arbeit S. 239-242 verwiesen, der die Grundlagen des Fluoreszenz-Resonanz-Energie-Transfers (FRETs), die Photosynthese und das „spektroskopische Lineal“ näher beschreibt.

Die genaue Kenntnis des Abstandes und der Orientierung der Chromophore zueinander ist eine Grundvoraussetzung, um Energietransferexperimente quantitativ besser interpretieren zu können. Daher sind einfache Donor-Akzeptor-Modellsysteme mit wohldefinierter Geometrie von besonderem Interesse und stellen das geeignete Objekt dar, um die fundamentalen Aspekte des FRET zu untersuchen. Das Donor-Akzeptor-Paar sollte dazu idealerweise durch ein starres Verbindungselement, das den Energietransfer nicht beeinflusst, kovalent verbunden sein. Durch kovalente Bindungen kann eine wesentlich bessere Kontrolle der Geometrie und des Abstandes erreicht werden. Um Donor-Akzeptor-Paare auf fixiertem Abstand zu halten, wurden bisher unter anderem kurze DNA-Stücke,²⁰¹ Polypeptide,²⁰² Alkylketten,²⁰³ Oligophenylene und Polyphenylendrimere als Verbindungselemente verwendet.²⁰⁴ Unter den einfach funktionalisierbaren aromatischen Verbindungen zählen Oligophenylene sicher zu den einfachsten und zugänglichsten Verbindungen.²⁰⁵ Zahlreiche funktionalisierte Moleküle für Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen wie Suzuki-Reaktionen sind z. B. erhältlich, um Oligophenylene aufzubauen. Nichtsdestotrotz wurden Oligophenylene bisher kaum bei der Synthese von Donor-Akzeptor-Diaden eingesetzt und wenn, dann wurden eher kleinere Oligophenylene-Einheiten als Spacer verwendet.²⁰⁶ Das Hauptproblem bei der Verwendung von Oligophenylenspacern ist dabei die geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, wenn der Spacer keine löslichkeitssteigernde Substituenten trägt.

Die Löslichkeit war auch ein Aspekt, der bei der Synthese von den Donor-Akzeptor-Diaden **78** und **79**, die jeweils aus einem Perylenchromophor und einem Terrylenchromophor aufgebaut waren, berücksichtigt wurde. In dem ersten Donor-Akzeptor-Paar mit Terrylendiimidkomponente **78** wurden deshalb löslichkeitssteigernde Phenoxygruppen verwendet. Die Löslichkeit der PDI-TDI-Diade **79** wurde durch einen substituierten Oligophenylenspacer verbessert.

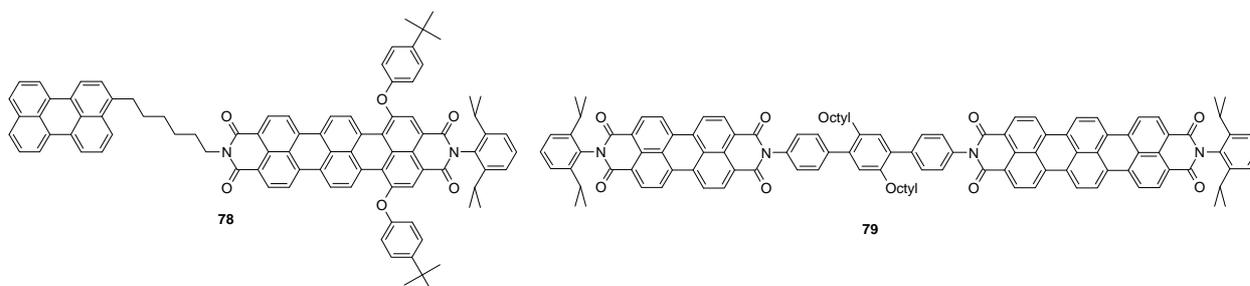


Abbildung 100: Donor-Akzeptor-Paare.

Es gibt einige Gründe, warum sich gerade Diaden wie **79** für Einzelmoleküluntersuchungen des Energietransfers besonders eignen. Vor allem sind dabei wieder die herausragende Photostabilität, die sehr hohen Fluoreszenzquantenausbeuten, die beide verwendeten Rylendiimide aufweisen, und auch die in Kapitel 1.2.3. erwähnten Eigenschaften, die Chromophore idealerweise für Einzelmolekülexperimente besitzen sollten (z. B. scharfe Nullphononenlinien und vernachlässigbare Besetzung der Dunkelzustände), zu nennen. Außerdem überlappt das Emissionsspektrum des Perylendiimids mit dem Absorptionsspektrum des Terrylendiimids, was eine Grundvoraussetzung für einen effizienten Energietransfer ist (**Abbildung 101**). Überdies ermöglicht die Wahl von Oligophenylenen als Verbindungselement, daß der Abstand und die Orientierung zwischen den beiden Chromophoren durch geeignete Syntheserouten abgestimmt werden kann, was wichtig ist, weil man den Energietransfer von PDI-TDI-Modellsystemen mit verschiedenen Verbindungsstrukturen vergleichen möchte. Die Diade mit dem p-Terphenyl-Verbindungsstück **79** war das erste PDI-TDI-Modellsystem, das hergestellt wurde. In zahlreichen Einzelmolekülexperimenten wurden unter anderem die Transferraten des Förster-Energietransfers,²⁰⁷ die 3D-Orientierung der Absorptions-Übergangsdipolmomente des Donors und des Akzeptors und die Flexibilität des Terphenyl-Spacers untersucht.^{208, 209} Dabei wurde eine durchschnittliche Abweichung von 22° von der linearen Konformation gefunden, die auf die Flexibilität der p-Phenylenbrücke zurückgeführt wird, da die Chromophore bei allen betrachteten Molekülen starr waren. Aufgrund der großen spektralen Überlappung, der Dipolorientierung und des kurzen Abstandes des Fluorophorenpaars wird die Energie in dem

Bichromophor **79** quantitativ von dem Perylendiimid auf das Terrylendiimid übertragen (Abbildung 101 unten).

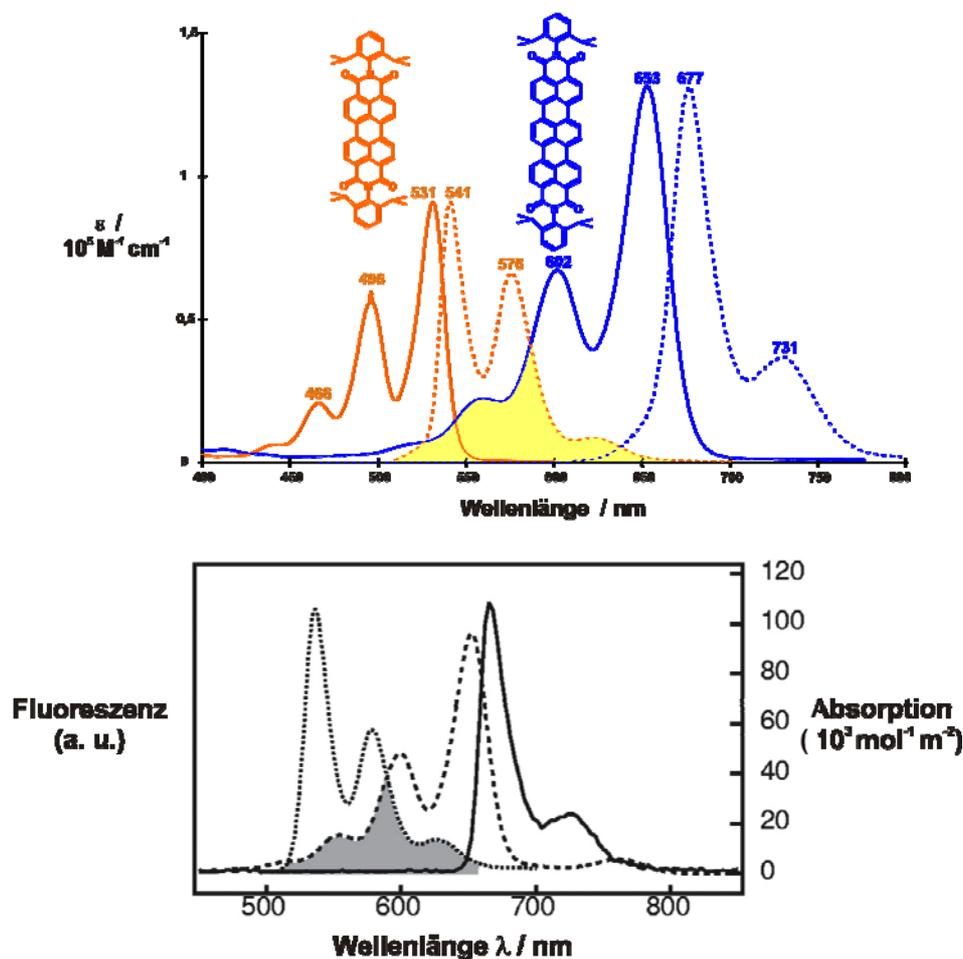


Abbildung 101:

Oben:

Absorptions- und Fluoreszenzspektren von PDI **9** und TDI **25** in CHCl_3 .

Unten:

PDI-Fluoreszenz **9** (gepunktete Linie, Ensemblemessung in Toluol), TDI-Absorption **25** (gestrichelte Linie, Ensemblemessung in Toluol) und Fluoreszenzspektrum einer einzelnen PDI-TDI-Diade **79** (Zeonex-Film, aufgenommen mit einer Anregungswellenlänge von 488 nm). Die fehlende Donorfluoreszenz der Diade **79** belegt, daß die Transfereffizienz 100% beträgt.

Vor allem um den spektralen Überlapp für jede einzelne Diade zu veranschlagen, wäre es aber von Interesse, daß man auch das Emissionsspektrum des Donors Perylendiimid detektieren könnte. Dazu müßte aber ein weniger effizienter Energietransfer als in dem PDI-TDI-Modellsystem **79** stattfinden.

Das Fluoreszenzsignal des Donors nimmt zu, wenn sich der Abstand zwischen Donor und Akzeptor vergrößert, da der FRET gleichzeitig abnimmt. Die Transfereffizienz hängt auch stark von der Orientierung der Farbstoffdipolmomente zueinander ab. Deshalb soll in dem zweiten PDI-TDI-Modellsystem über das Oligophenylverbindungsstück für weiterführende Untersuchungen des Energietransfers dieses Donor-Akzeptor-Paares eine Variation der Dipolorientierung im Vergleich zu der ersten Diade **79** erreicht werden. Durch das Ersetzen einer para- durch eine meta-Verknüpfung innerhalb des Verbindungselementes könnte erreicht werden, daß die Dipolmomente einen Winkel von 120° einschließen. Ein Ziel dieser Arbeit wird es daher sein, eine weitere PDI-TDI-Diade mit metasubstituierten Verbindungselement herzustellen, in der man auch die Fluoreszenz des Perylendiimids detektieren kann. Nicht nur wegen des metasubstituierten Spacermoleküls werden die Funktionalisierungen der Diimidfarbstoffe bei dem Aufbau komplexer Modellsysteme eine sehr wichtige Rolle spielen. Eine ebenso zentrale Rolle spielen Funktionalisierungen bei der Synthese eines TDI-PDI-TDI-Multichromophors, der im Rahmen dieser Arbeit hergestellt werden soll, um zu untersuchen, ob sich die Anregungsenergie auf bestimmte Wege leiten läßt. Auf diesen Multichromophor wird näher in Kapitel 5.4. eingegangen.

5.2. Synthese

5.2.1. Syntheseplanung des Bichromophors

Ausgehend von einem Diaminoterphenyl erfolgte der Aufbau des der ersten PDI-TDI-Diade **79** in vier Reaktionsschritten. Dies umfaßt eine zweifache Imidisierung, zwei Suzuki-Kupplungen und eine Cyclodehydrierungsreaktion. Die Cyclodehydrierung in der letzten Stufe der Synthese sollte sich bei der Synthese der ersten PDI-TDI-Diade **79** als die problematischste herausstellen (**Abbildung 102**). Unter den basischen Reaktionsbedingungen wurde die Imidstruktur des Perylendiimids ohne Diisopropylsubstituenten (in **Abbildung 102** rot markiert) fast komplett zu **81** verseift. Der Bichromophor **79** wurde nur in 6% Ausbeute erhalten.

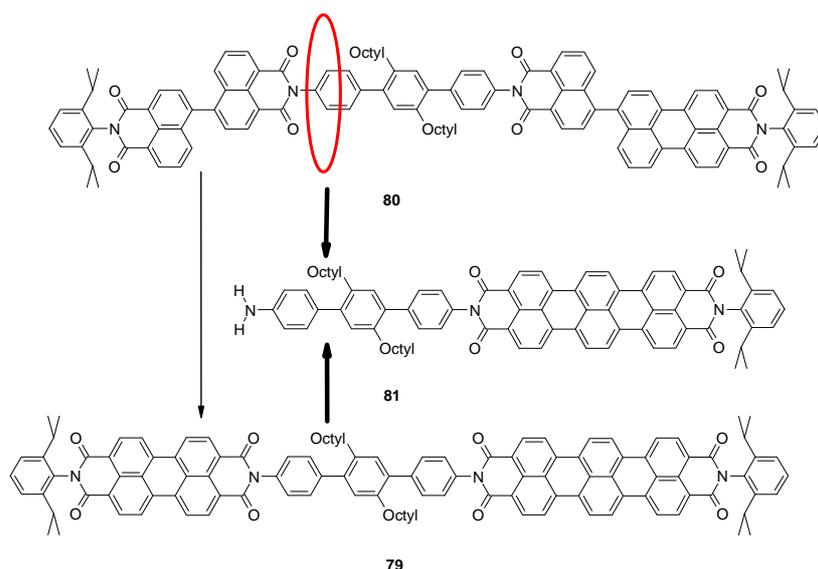


Abbildung 102: Synthese der PDI-TDI-Diade **79**.

Daraus folgt dann gleichsam zwingend, daß bei allen folgenden Synthesen nur noch verseifungsstabile Imidsubstituenten innerhalb des Perylendiimidsegmentes verwendet werden sollten, wenn basische Cyclodehydrierungen durchgeführt werden müssen. 2,6-Diisopropylphenyl-substituierte Verbindungen bieten sich als geeignete Substituenten an, da sie nicht nur sehr verseifungsstabil sind, sondern auch noch für eine bessere Löslichkeit sorgen. In Beratung mit C. Hübner aus der Arbeitsgruppe Basché wurde für den zweiten PDI-TDI-Bichromophor ein Heptaphenylspacer ausgewählt, der wie in **Abbildung 103** dargestellt durch ein metasubstituiertes Verbindungselement einen Knick erhält. Diese Anordnung der Chromophore sollte ermöglichen, auch Donorfluoreszenz detektieren zu können. Der Heptaphenylspacer muß allerdings Substituenten tragen, damit die Löslichkeit des Bichromophors in organischen Lösungsmitteln gewährleistet ist.

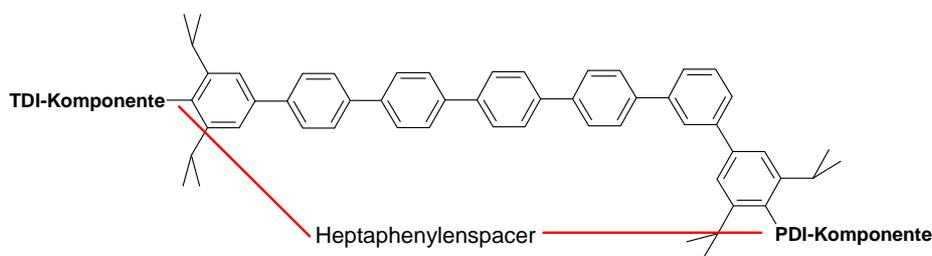


Abbildung 103: PDI-TDI-Bichromophor mit Heptaphenylspacer.

Da das Verbindungselement in diesem Fall unsymmetrisch ist, können die Chromophore nicht wie bei dem ersten Bichromophor mit Terphenylspacer **79** durch eine statistische Desymmetrisierung des Spacers aufgebaut werden.²¹⁰ Palladium-katalysierte Suzuki-Reaktionen von Arylhalogeniden bieten sich zum Aufbau des Heptaphenylspacers an, da durch sie sowohl löslichkeitssteigernde Segmente als auch der "Spacerknick" eingeführt werden kann. Der Spacer muß über die Imidstrukturen mit den beiden Farbstoffen verbunden werden. Dies könnte durch Imidisierungen oder Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen verwirklicht werden. Daher wird als erstes versucht, die Farbstoffe so zu funktionalisieren, daß sie mit den Spacerbausteinen verbunden werden können.

5.2.2. Synthese der Chromophorsegmente

Idealerweise müßten die für die Bichromophorsynthese benötigten Diimide eine Brom- oder eine Iodfunktion in einer Imidstruktur tragen, damit sie in Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen eingesetzt werden können. Bisher wurden noch keine Terrylendiimidderivate mit einer Halogenfunktion in einer Imidstruktur hergestellt. Wie in **Abbildung 104** zu sehen ist, sollten zwei Syntheserouten ein bromfunktionalisiertes Terrylendiimid **83** liefern. Die letzte Stufe auf Weg 1 besteht aus der Imidisierung eines Terrylenmonoimidmonoanhydrids **82** mit 4-Brom-2,6-Diisopropylanilin. Auf Weg 2 liefert die Cylisierung einer bromfunktionalisierten Terrylendiimidvorstufe **84** am Ende einer mehrstufigen Synthese das monofunktionalisierte Terrylendiimid **83**. Weg 2 ist direkter als Weg 1, da man die Imidisierung und Verseifung eines verseifungslabilen Imidsubstituenten bei der Synthese von der Anhydridverbindung **82** umgehen kann und so zwei Syntheseschritte einsparen kann.

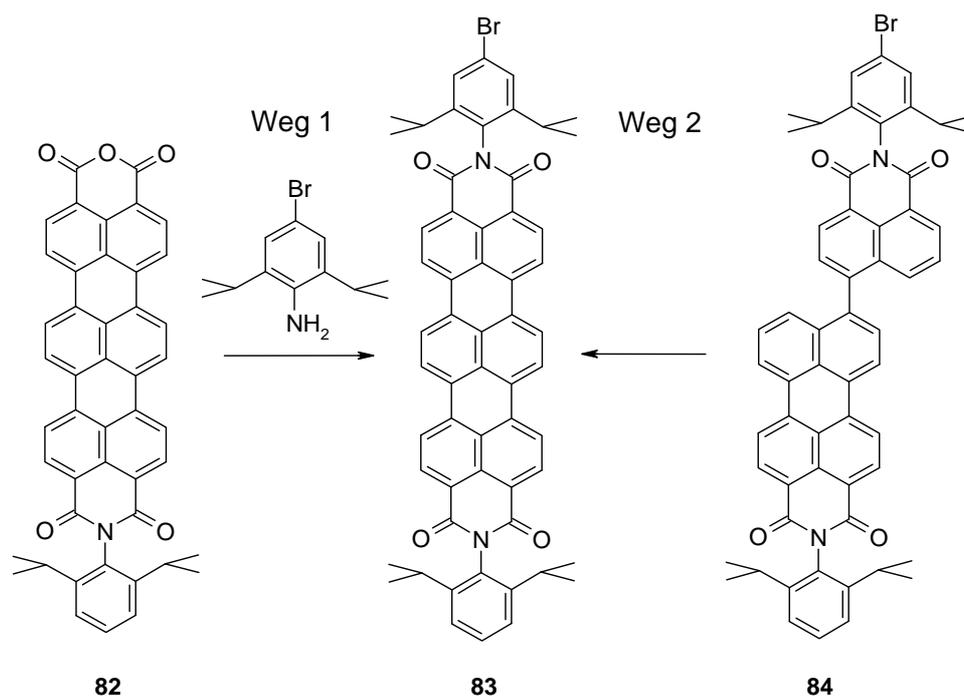


Abbildung 104: Schematischer Synthesepfad zur Darstellung des bromfunktionalisierten Terrylendiimids **83**.

Ausgangspunkt der Synthese ist der Boronsäureester **23b**, der bei vielen Terrylendiimidsynthesen als Perylenmonoimidbaustein verwendet wurde.²¹¹ Der Boronsäureester **23b** kann aber nicht mit einem 4-Brom-Naphthalinmonoimid umgesetzt werden, das auch eine Bromfunktion in der Imidstruktur trägt, da die nötige Selektivität in einer Suzukireaktion nicht gegeben wäre. Daher muß der bromfunktionalisierte Imidsubstituent nach der Suzukireaktion eingeführt werden, womit die sonst verwendete Reihenfolge bei Terrylendiimidsynthesen umgekehrt wird. Als Kupplungspartner für den Perylenmonoimidboronsäureester **23b** wird zur Darstellung der Naphthylperyleneverbindung **85** deshalb 4-Brom-1,8-naphthalinmonoanhydrid **57** und kein Naphthalinmonoimid verwendet, was ermöglicht, daß durch eine folgende Imidisierung eine Terrylendiimidvorstufe aufgebaut werden kann.

Nach der Suzukireaktion liegt das Dinatriumsalz des Reaktionsprodukts vor, in das das Anhydrid **85** unter basischen Reaktionsbedingungen übergeht. Das Salz kann durch Filtration aus der Reaktionslösung isoliert und somit von Edukten und Nebenprodukten abgetrennt werden, da es praktisch unlöslich in Wasser und Toluol ist. Durch saure Aufarbeitung wird das Dinatriumsalz in das Anhydrid **85** überführt, das ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Schritt eingesetzt wird. Die Monofunktionalisierung in der Imidstruktur kann durch die Imidisierung der Anhydridgruppe von **85** mit 4-Brom-2,6-Diisopropylanilin (**86**) erreicht

werden. **85** wird dazu mit 10 Äquivalenten des Anilins in Propionsäure für 16 h bei 150°C umgesetzt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung erhält man das Produkt **87** in 38%iger Ausbeute. Die eher geringe Ausbeute ist dabei auf die Zersetzung der Anhydridstruktur bei den hohen Reaktionstemperaturen zurückzuführen. Es ist bemerkenswert, daß die Synthese der bromfunktionalisierten Naphthylperylene Verbindung **87** auf diesem Wege überhaupt gelang. Alle früheren Imidisierungsversuche von **85** mit dem reaktiveren unfunctionalisierten 2,6-Diisopropylanilin in den Lösungsmitteln Isopropanol, NMP und Chinolin lieferten keine Terrylendiimidvorstufe. Kondensationen mit weniger sterisch anspruchsvollen Aminen wie n-Oktylamin oder 3,5-Dimethylanilin gelangen dagegen.²¹² Gerade der sterische Anspruch der ortho-Alkylsubstituenten, der die Imidisierungen erschwert, ist es aber auch, der für die sehr gute Verseifungsstabilität und bessere Löslichkeit von Derivaten wie **87** und **83** sorgt.

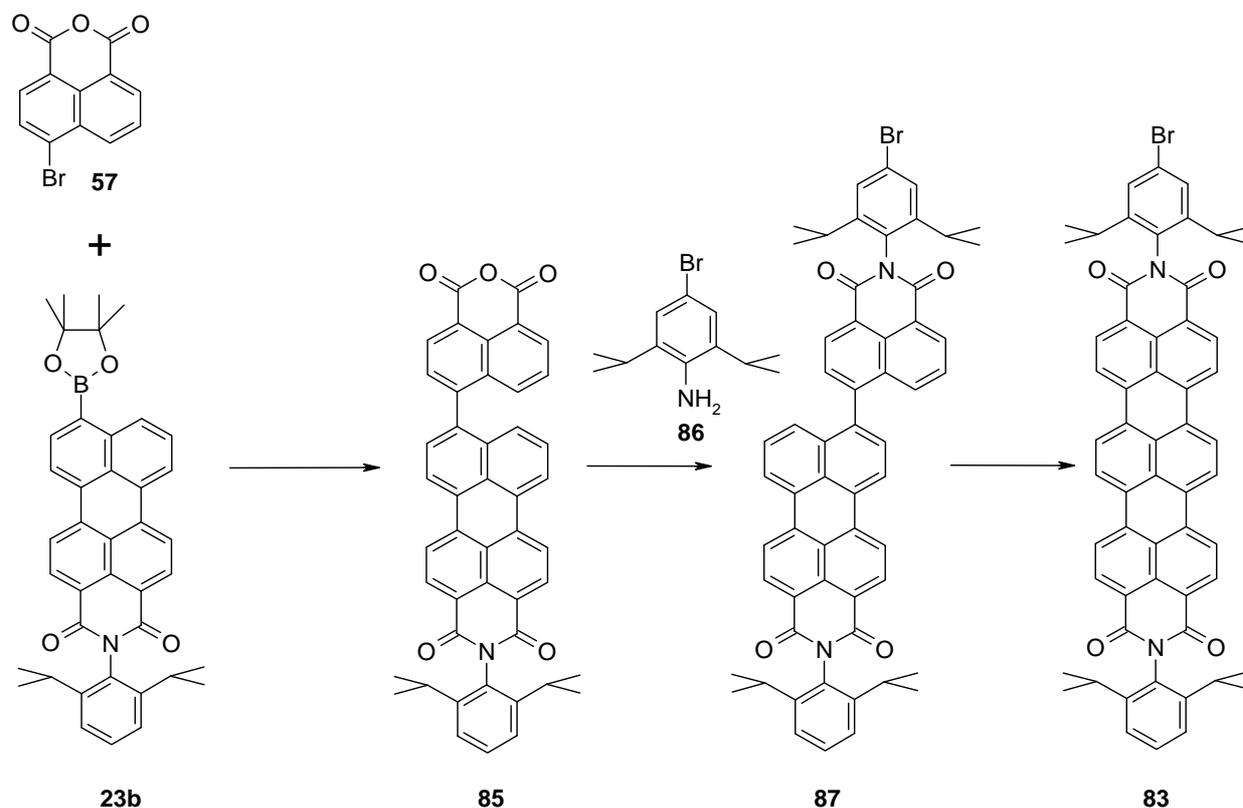


Abbildung 105: Synthese des bromfunktionalisierten Terrylendiimids **83**.

Der Peak im FD-Massenspektrum bei $m/z = 915.9$ belegt das Entstehen von **87**. Das H-NMR-Spektrum belegt die gelungene Kondensation und die Konstitution von **87** durch charakteristische Resonanzen. Die Zuordnung der einzelnen aromatischen Signale kann mit Hilfe des H,H-COSY-Spektrums geklärt werden (**Abbildung 106**). Dabei werden die aromatischen Protonen der Imidsubstituenten im höchsten Feld gefunden. Die Protonen der bromfunktionalisierten Imidstruktur (a) und das para-ständige Proton der anderen

Imidstruktur (j) überlagern sich zu einem Multiplett bei 7.42 ppm. Die Protonen i bilden den B₂-Teil des AB₂-Systems der unfunktionierten Imidstruktur und rufen ein Dublett bei $\delta = 7.29$ ppm hervor. Das Dublett bei 7.93 ppm kann aufgrund der Kopplung zu dem Triplett bei 7.65 ppm, das vom Proton c herrührt, dem Proton d zugeordnet werden. Das Protonensignal c hat auch einen Kreuzpeak mit dem Signal b, das sich mit den Signalen h und k zu einem Multiplett überlagert. Die Protonen m, n und o bilden das ABX-System des Perylenmonoimidchromophors. Das Signal p zeigt im Spektrum einen Kreuzpeak mit dem stark tieffeldverschobenen Signal q. Das AB-System des Perylenchromophors, das aus den Protonen e und f besteht, lässt sich durch einen Kreuzpeak leicht zuordnen.

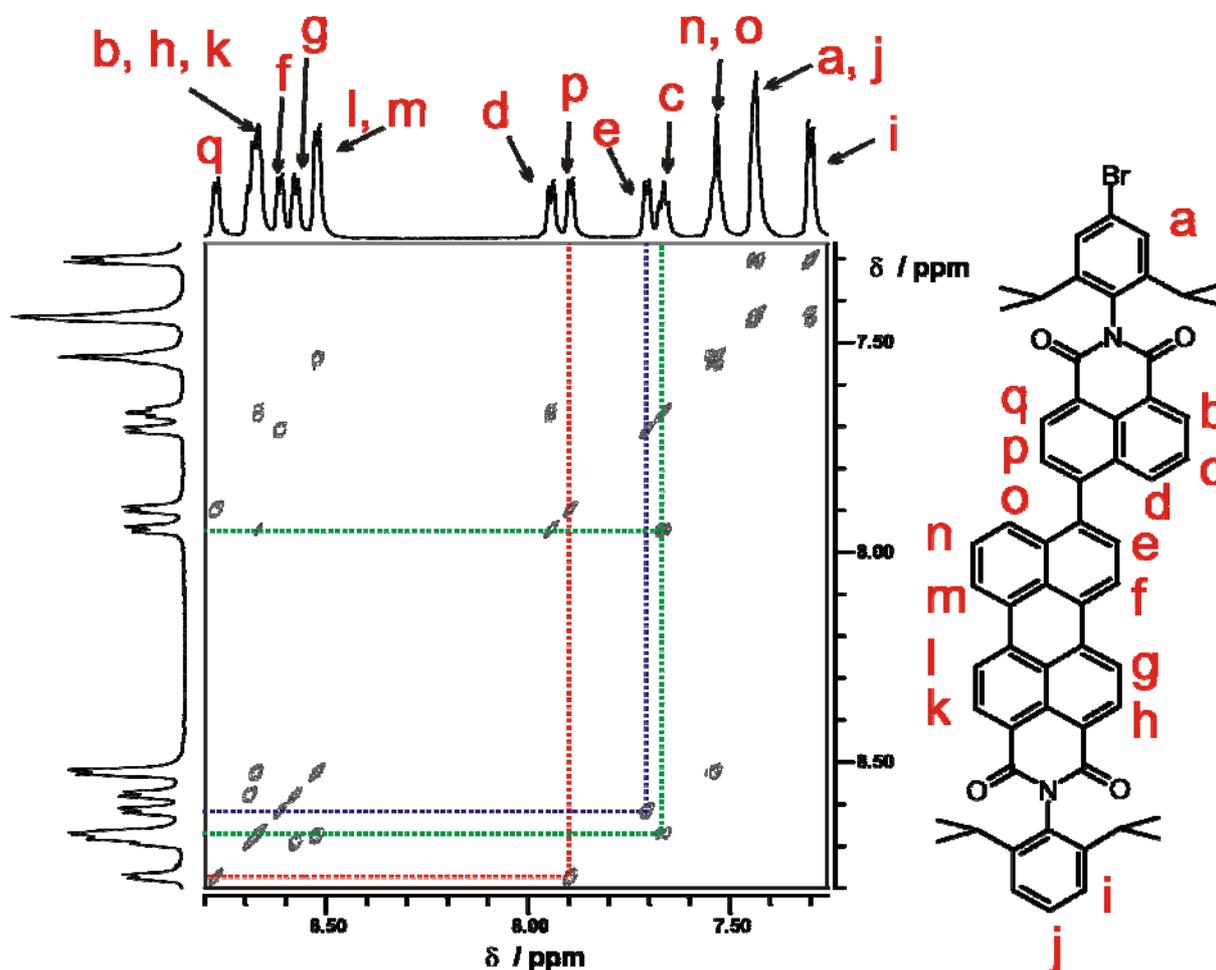


Abbildung 106: Aromatischer Bereich des 700 MHz-¹H,¹H-COSY-NMR-Spektrums von **87** (LM = CD₂Cl₄, 110 °C).

Im dem nächsten Reaktionsschritt wird die Naphthylperylene Verbindung **87** schließlich zu dem Terrylendiimid **83** umgesetzt. Die basische Cyclodehydrierung erfolgt mit Kaliumcarbonat in Ethanolamin bei 160°C. Entscheidend ist bei dieser Stufe nicht nur der Ringschluß zum Diimid **83**, der sich während der Reaktion durch den Farbwechsel von Orange nach Tiefblau verfolgen läßt, sondern daß das Produkt nicht debromiert wird. Daher wird die Reaktion dünnschichtchromatografisch verfolgt und nach drei Stunden beendet. So kann das Produkt nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden, während die debromierte Zielverbindung nur als Nebenprodukt anfiel. Für die Darstellung der bromfunktionalisierten Verbindung **83** ist es außerordentlich wichtig, daß in dieser Synthesevariante milde Reaktionsbedingungen angewendet werden können. Durch die einstufigen Terrylendiimidsynthese läßt sich, wie in Kapitel 1.2.3. beschrieben, unter Verwendung der Basenkombination DBN/KOtBu in Diglyme kein bromfunktionalisiertes Terrylendiimid herstellen, da die Halogenfunktion diese Reaktionsbedingungen nicht übersteht.

Neben dem Peak im FD-Massenspektrum bei $m/z = 914.1$ belegen vor allem die H-NMR-Spektren, daß es sich um die erwartete Struktur **83** handelt. Wegen der Bromfunktion sind dabei die Signalaufspaltung und Signalintensitäten der aromatischen Protonen der Imidstrukturen von besonderem Interesse. Das H-NMR-Spektrum in deuteriertem Tetrachlorethan zeigt zwei Signale für die Imidstrukturen im Bereich zwischen 7.46 und 7.26 ppm (**Abbildung 107**). Die Protonen der bromfunktionalisierten Imidstruktur (a) und das para-ständige Proton der anderen Imidstruktur (f) überlagern sich zu einem Multiplett im Bereich zwischen 7.46 und 7.40 ppm. Die meta-ständigen Wasserstoffatomen der Imidstruktur ohne Bromsubstituenten (e) rufen ein Dublett bei $\delta = 7.29$ ppm hervor. Dabei konnte das erwartete Verhältnis der Signalintensitäten von drei ($2 \times a, f$) zu zwei ($2 \times e$) gefunden werden. In dem H-NMR-Spektrum in deuteriertem Dichlormethan überlagern sich die Signale der Protonen a und f zwar auch, aber man erkennt besser, daß sich diese Signalgruppe aus einem Triplet (f) und einem Singulett (a) zusammensetzt (Einschub in **Abbildung 107**). Wie erwartet erscheinen die meta-ständigen Protonen der substituierten Imidstruktur (a) im Vergleich zu den meta-ständigen Protonen der unsubstituierten Imidstruktur (e) tieffeldverschoben und als Singulett. Die in Nachbarposition zur Imidstruktur befindlichen Protonen (a) erscheinen als Dublett bei $\delta = 8.71$ ppm. Die vier inneren Perimeterprotonen (d) erscheinen als Signal bei $\delta = 8.60$ ppm. Die vier übrigen Protonen der Terrylengerüstes (c) rufen ein Dublett bei $\delta = 8.60$ ppm hervor. Die aliphatischen Signale der

Imidsubstituenten erscheinen als zwei Multipletts im Bereich zwischen 2.82 und 2.70 ppm (h, CH) und im Bereich zwischen 1.22 und 1.15 ppm (g, CH₃).

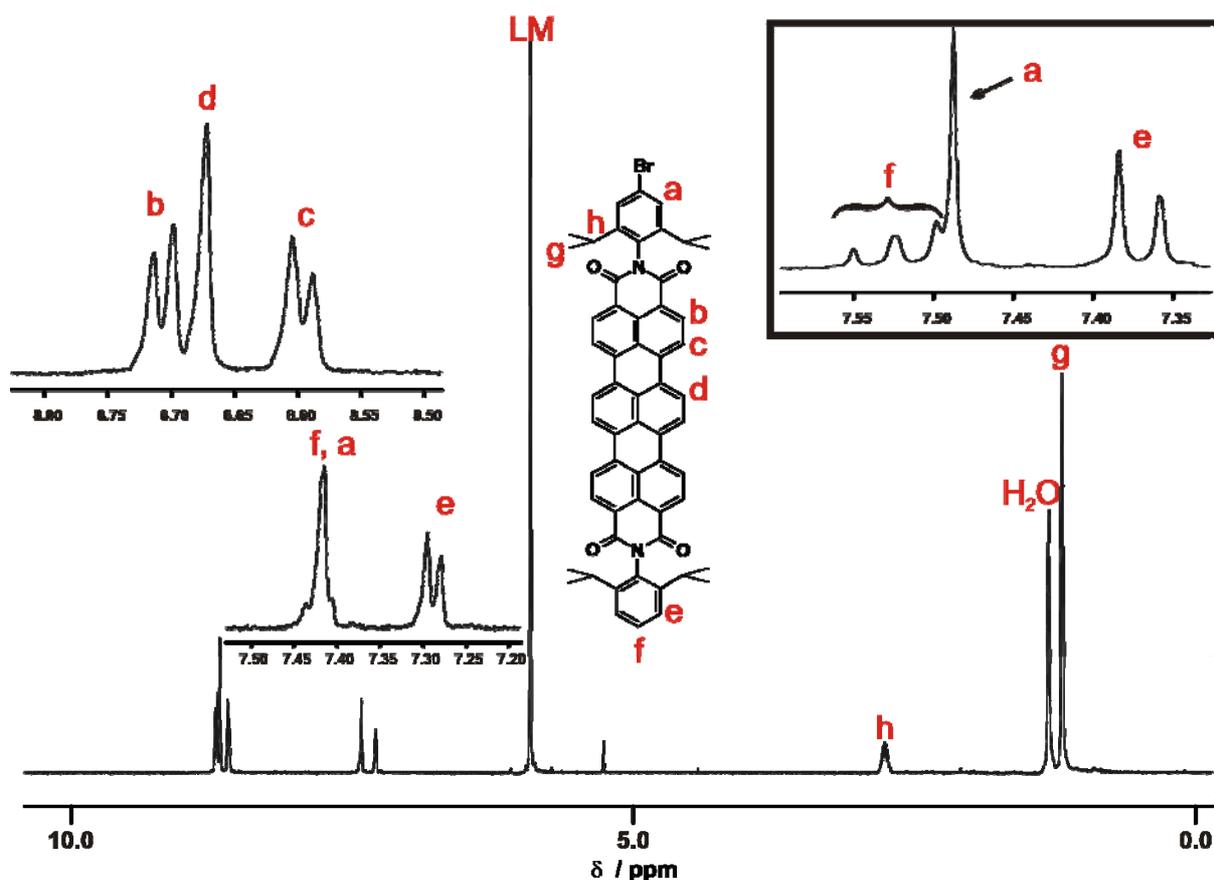


Abbildung 107: 500 MHz-¹H-NMR-Spektrum (LM = C₂D₂Cl₄, 120 °C) von **83**. Aromatische Bereiche des Spektrums sind vergrößert wiedergegeben. Als Einschub ist der aromatische Bereich des 300 MHz-¹H-NMR-Spektrums (LM = CD₂Cl₂, 25 °C) abgebildet, der die Signale der Imidstrukturen zeigt.

Da Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**3**) kommerziell erhältlich ist, ist es naheliegend, das zur Bichromophorsynthese benötigte monofunktionelle Perylendiimid durch eine statistische Imidisierung in einer einstufigen Synthese herzustellen, zumal diese Reaktion mit dem chloresubstituierten 1,6,7,12-Tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid in Propionsäure gelang.²¹³ Dazu muß Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**3**) mit 2,6-Diisopropylanilin (**86**) und 4-Brom-2,6-Diisopropylanilin (**88**) umgesetzt werden (**Abbildung 108**). Es ist zu erwarten, daß die Imidisierung stark von der Reaktivität der Aniline abhängt. Die Bromfunktion von 4-Brom-2,6-Diisopropylanilin (**86**) vermindert die Reaktivität gegenüber dem Derivat ohne Bromfunktion **88** signifikant. Daher werden die Aniline im Verhältnis von 1 (2,6-Diisopropylanilin): 1,8 (4-Brom-2,6-Diisopropylanilin)

eingesetzt. Würde man die Ausgangskomponenten im großen Überschuß einsetzen, würde bevorzugt das Perylendiimid ohne Bromfunktion entstehen. Daher wurden nicht mehr als 1,7 Äquivalente (bezogen auf das Dianhydrid **3**) 2,6-Diisopropylanilin **88** und 3 Äquivalente 4-Brom-2,6-Diisopropylanilin **86** eingesetzt. Die sehr geringe Löslichkeit des Dianhydrids **3** läßt keine Reaktion in Propionsäure zu, weshalb die Imidisierung unter basischen Bedingungen in Chinolin bei 210°C durchgeführt wird. Die monofunktionalisierte Verbindung **89** kann auf diesem Wege allerdings nur in sehr geringen Ausbeuten von unter 5% hergestellt werden. Neben Spuren der difunktionalisierten Verbindung **90** entstand hauptsächlich die unfunktionalisierte Verbindung **9**, da 2,6-Diisopropylanilin **88** unter den basischen Reaktionsbedingungen viel reaktiver ist als 4-Brom-2,6-Diisopropylanilin **86**. Eine baseninduzierte oxidative Kupplung zweier verschiedener Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimide, wie sie in der Einleitung besprochen wurde, ist wegen der Debromierung in dem stark alkalischen Reaktionsmedium hier auch nicht anwendbar.

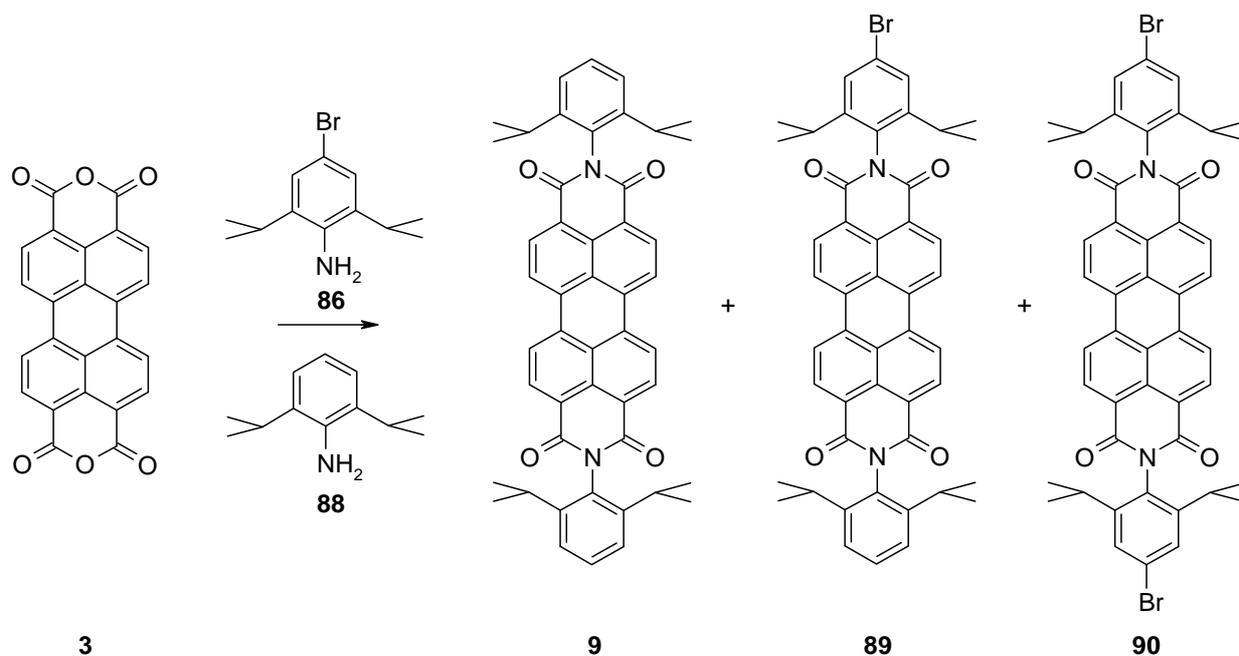


Abbildung 108: Einstufige Synthese des bromfunktionalisierten Perylendiimids **89**.

Daher bietet es sich nur noch an, das bromfunktionalisierte Perylendiimid auf demselben Wege wie das bromfunktionalisierte Terrylendiimid **83** herzustellen. Diese Route unterscheidet sich nur dadurch, daß anstatt des Perylenmonoimidboronsäureesters **23b** ein Naphthalinmonoimidboronsäureester **91** verwendet wird, um das ein Naphthalinsegment kleinere bromfunktionalisierte Diimid **89** aufzubauen (**Abbildung 109**).

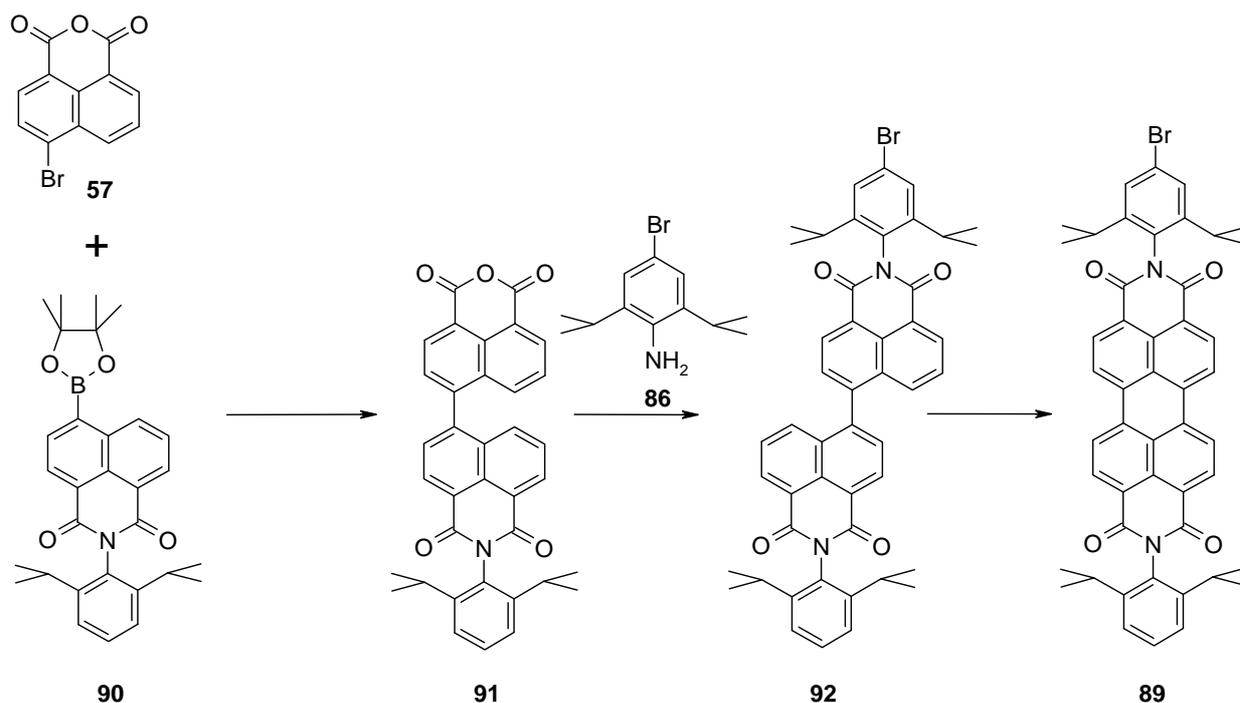


Abbildung 109: Mehrstufige Synthese des bromfunktionalisierten Perylendiimids **89**.

Im ersten Schritt wird der Naphthaldicarbonsäureimidboronsäureester **90** in einer Suzuki-Kupplung mit 4-Bromnaphthalsäureanhydrid **57** unter Palladiumkatalyse umgesetzt. Nach der Reaktion liegt das Produkt wegen der basischen Reaktionsbedingungen als Dinatriumsalz vor und wird abfiltriert. Die Aufarbeitung mit Salzsäure liefert das Produkt **91**. Die bessere Löslichkeit im Vergleich zu dem Perylendianhydrid **3** läßt bei dieser Verbindung eine Imidisierung der Anhydridstruktur mit 4-Brom-2,6-Diisopropylanilin in Propionsäure bei 150°C zu. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung folgt die abschließende basische Cyclodehydrierung von **92** mit Kaliumcarbonat in Ethanolamin bei 160°C. Während der Reaktion färbt sich die anfangs farblose Lösung orange, was auf den Ringschluß der Binaphthylverbindung **92** hindeutet. Die charakteristischen Banden im UV/VIS-Absorptionsspektrum bestätigen die Bildung eines Perylendiimids. Im FD-Massenspektrum wird der Molekülionenpeak bei $m/z = 788.4$ detektiert, woraus man schließen kann, daß die Zielverbindung **89** weder debromiert noch verseift wird. Damit wäre das geschilderte Hauptproblem der ersten Bichromophorsynthese wie vermutet durch die Verwendung von Diisopropylsubstituenten gelöst. Auch das H-NMR Spektrum belegt anhand der Integralverhältnisse die erfolgreiche Herstellung des bromfunktionalisierten Perylendiimids **89** (**Abbildung 110**). Im Bereich zwischen 8.77 und 8.63 ppm erkennt man zwei Dubletts, die den Protonen des Perylengerüsts (d, e) zugeordnet werden können. Die Protonen der bromfunktionalisierten Imidstruktur (a) und das para-ständige Proton i überlagern sich zu einem Multiplett im Bereich zwischen 7.47 und 7.38 ppm. Die Protonen h

bilden den B₂-Teil des AB₂-Systems der unfunktionalisierten Imidstruktur und rufen ein Dublett bei $\delta = 7.29$ ppm hervor. Die Methinprotonen der Isopropylgruppen überlagern sich zu einem Multipllett im Bereich zwischen 2.82 und 2.63 ppm. Die Methylprotonen zeigen jeweils Dubletts bei $\delta = 1.18$ bzw. 1.16 ppm, wobei das Resonanzsignal der Methylprotonen der bromfunktionalisierten Imidstruktur bei tieferem Feld erscheint.

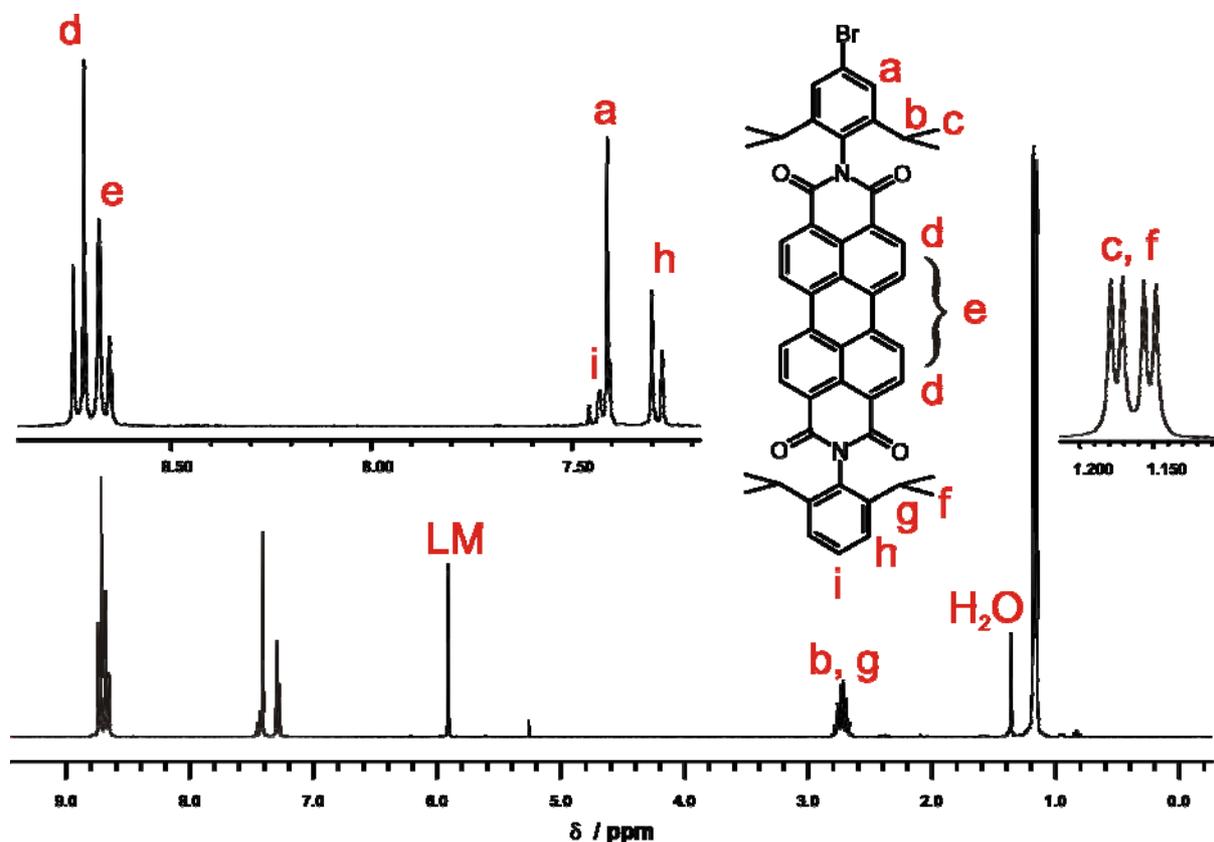


Abbildung 110: 300 MHz-¹H-NMR-Spektrum (LM = C₂D₂Cl₄, 120 °C) von **89**. Einzelne Bereiche des Spektrums sind vergrößert dargestellt.

Mit den in diesem Unterkapitel beschriebenen Verbindungen stehen jetzt für Bichromophorsynthesen monofunktionalisierte Chromophorbausteine zur Verfügung. Darüber hinaus sollte der Einsatz dieser Verbindungen in palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen zahlreiche Möglichkeiten eröffnen und eine Vielzahl von weiteren Funktionalisierungen in den Imidstrukturen zulassen.

5.2.3. Synthese der Spacermoleküle

Nachdem die benötigten Chromophorbausteine zur Verfügung stehen, stellt sich die Frage, mit welchen Arylverbindungen das Verbindungselement des Bichromophors aufgebaut und die Chromophoren miteinander verbunden werden können (**Abbildung 111**).

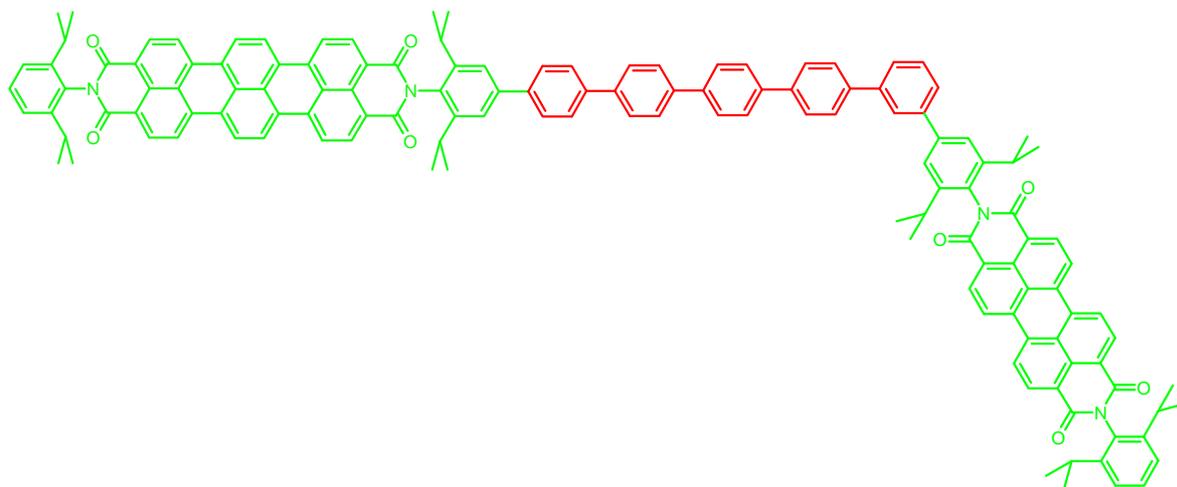


Abbildung 111: Bereits vorhandene (grün) und noch benötigte (rot) Segmente des geplanten Bichromophors.

Oligophenylene lassen sich durch Suzuki-Kupplungen aufbauen, wobei die aromatischen Kerne verschiedene funktionelle Gruppen tragen: Boronsäuren, Boronsäureester, Trimethylsilyl (TMS-Gruppe), Brom und Iod.²¹⁴ Die einfache Überführung der TMS-Gruppe in eine Iodfunktionalität liefert dabei das Ausgangsmaterial für eine weitere Suzuki-Kupplung. Die TMS-Gruppe dient dementsprechend als Schutzgruppe und Platzhalter (maskierte Halogenfunktionalität).

Die Synthese des Verbindungselementes erfordert verschiedene Benzolbausteine. Ein meta-substituierter Benzolring muß für die geplante Anordnung der Farbstoffe verwendet werden. para-substituierte Benzolbausteine dienen ebenfalls als Spacerelemente. Außerdem werden in dem Spacer Element mit löslichkeitssteigernden Substituenten benötigt, die die Löslichkeit des Bichromophors in organischen Lösungsmitteln gewährleisten. Die folgenden Verbindungen stehen für die Synthese als Spacerelemente zur Verfügung. Die in meta-Position substituierte Trimethylsilylphenylboronsäure **93**, die zur Einführung des Knicks benötigt wird, und das Bromtrimethylsilylbenzol **94** sind kommerziell erhältlich. Das Dibrom-di-n-octylbenzol **95** wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt.²¹⁵ Im Rahmen der Synthese der ersten PDI-TDI-Diade wurde die 1,4-Phenyldiboronsäure **96** hergestellt.

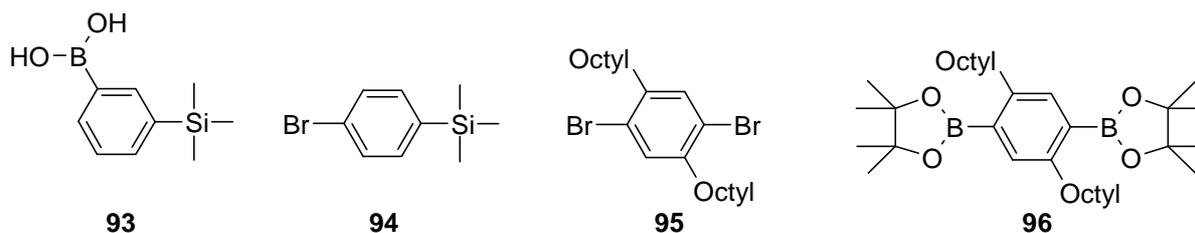


Abbildung 112: Vorhandene Phenylbausteine für Suzuki-Reaktionen.

Die Trimethylsilylphenylboronsäure **93** kann in einer Suzuki-Reaktion direkt mit dem bromfunktionalisierten Perylendiimid **89** gekuppelt werden. Aus der geplanten Anordnung der Chromophore ergibt sich damit, wie die folgende **Abbildung 113** zeigt, daß jetzt noch vier para-substituierte Phenyleinheiten zwischen die beiden Chromophore eingebaut werden müssen.

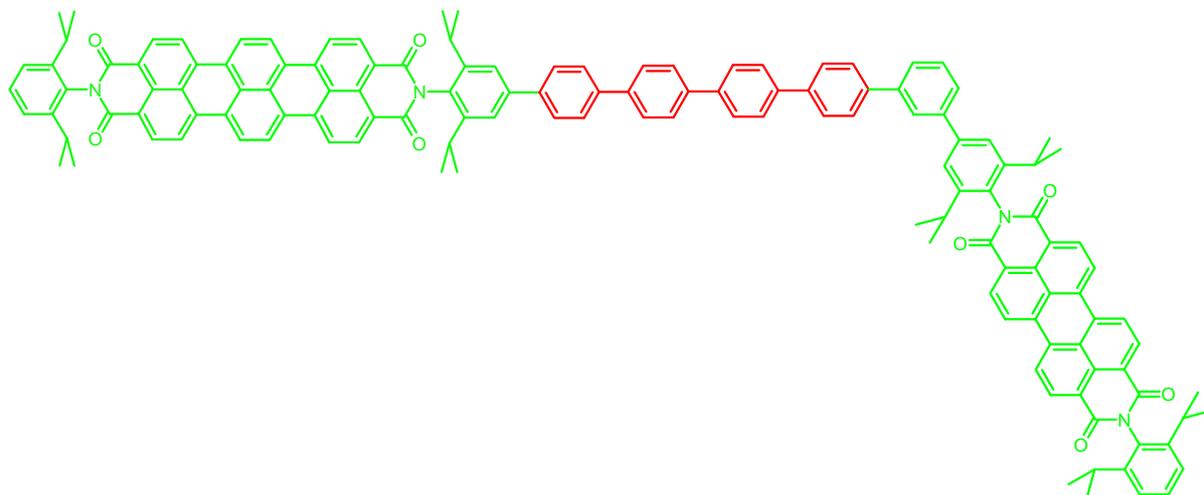
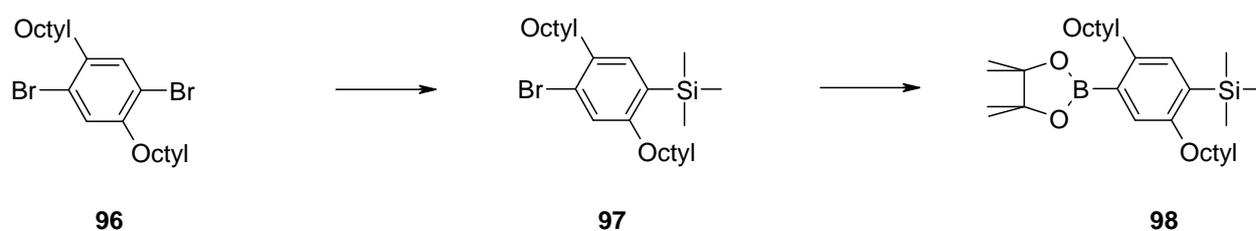


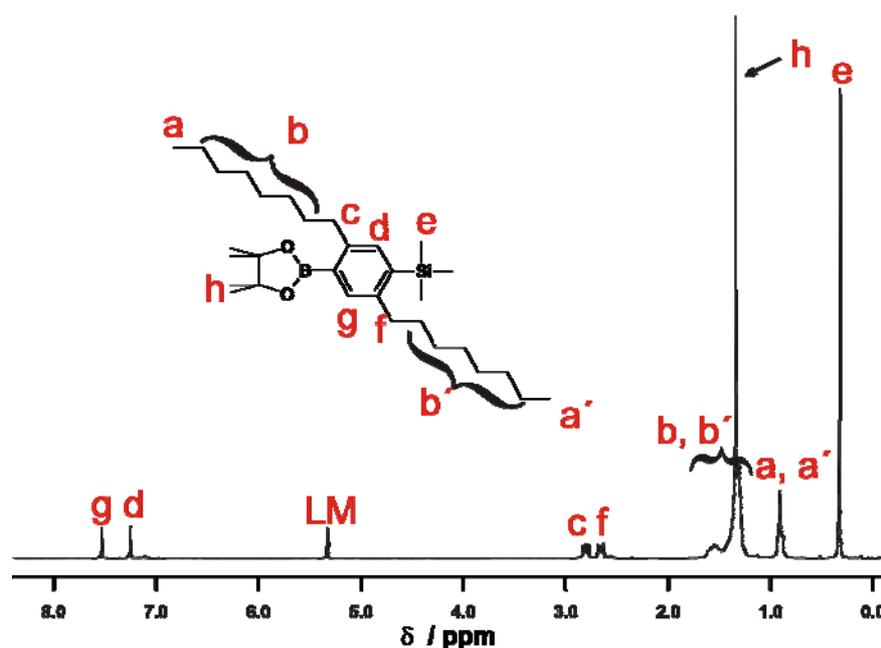
Abbildung 113: Bereits vorhandene (grün) und noch benötigte (rot) Segmente des geplanten Bichromophors (mit Verwendung von **93**).

Zwei dieser Einheiten sollten die löslichkeitssteigernde Alkylketten tragen, damit eine ausreichende Löslichkeit des Bichromophors gewährleistet ist. Daher wird das Dibrom-di-n-octylbenzol **95** monofunktionalisiert und aus dem Bromtrimethylsilylbenzol **96** und der 1,4-Phenyldiboronsäure **94** ein Terphenylsegment aufgebaut.

Um eine selektive Verlängerung des Spacerelementes um einen alkylierten Phenylring in einer Suzukifunktion zu gewährleisten, bietet sich die Maskierung einer Bromfunktionalität von **95** als Trimethylsilylgruppe an. Die einfache Lithierung des Dibrombenzols mit n-Butyllithium und nachfolgende elektrophile Derivatisierung mit Trimethylsilylchlorid wird in Diethylether bei -78°C durchgeführt. Das Fortschreiten der Lithierung ist an dem Ausfallen des Lithiumsalzes erkennbar. In Diethylether fällt das Monolithierungsprodukt sofort aus, wodurch es einer weiteren Reaktion entzogen wird. Das Lithiumsalz kann mit Trimethylsilylchlorid zum gewünschten silylierten Aromaten **97** umgesetzt werden. Nach der Aufarbeitung und Filtration über Kieselgel ermöglicht die Kreuzkupplung von **97** mit Bis(pinacolato)diboron die Synthese des Boronates **98**.²¹⁶


Abbildung 114: Synthese des Boronsäureesters **98**.

Im FD-Massenspektrum von **98** konnte der Peak des Molekülions bei $m/z = 500.7$ detektiert werden. Auch die Signale im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum belegen die erfolgreiche Darstellung des Boronsäureesters. Besonders charakteristisch dafür ist das Singulettsignal der Methylgruppen der Boronsäureestergruppe (h), das bei $\delta = 1.33$ zu erkennen ist. Das Signal fällt mit den Signalen der Methylengruppen (b, b') zu einem Multipllett im aliphatischen Bereich zwischen 1.67 und 1.19 ppm zusammen. Die stark tieffeldverschobenen Triplets der $\alpha\text{-CH}_2$ Gruppen der Octylketten (c, f) erscheinen allerdings bei $\delta = 2.80$ ppm bzw. 2.66 ppm. Die Methylprotonen der Octylketten (a, a') überlagern sich zu einem Multipllett im Bereich zwischen 1.00 und 0.79 ppm. Das Singulettsignal bei $\delta = 0.32$ stammt von Protonen der Trimethylsilylgruppe (e). Die aromatischen Protonen zeigen jeweils Singulett bei $\delta = 7.52$ bzw. 7.24 ppm, wobei das Resonanzsignal des Protons in Nachbarschaft der Boronsäureestergruppe (g) bei tieferem Feld erscheint.


Abbildung 115: 300 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (LM = CD_2Cl_2 , 25 °C) von **98**.

Schon bei der Synthese der ersten PDI-TDI-Diade zeigte sich, daß sich die Diboronsäure **96** zum Aufbau symmetrischer Terphenyle eignet. Aus der 1,4-Phenyldiboronsäure (**96**) und dem Bromtrimethylsilylbenzol **94** kann durch eine Suzuki-Reaktion die p-Terphenylverbindung **99**

aufgebaut werden. Die Bromkomponente **94** wird in einem 2.5-fachen Überschuß, bezogen auf die difunktionelle Boronkomponente **96**, eingesetzt. Als Katalysator wird in dieser Reaktion Tetrakis(triphenylphosphin)palladium verwendet. Nach der Aufarbeitung der Reaktion wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt.

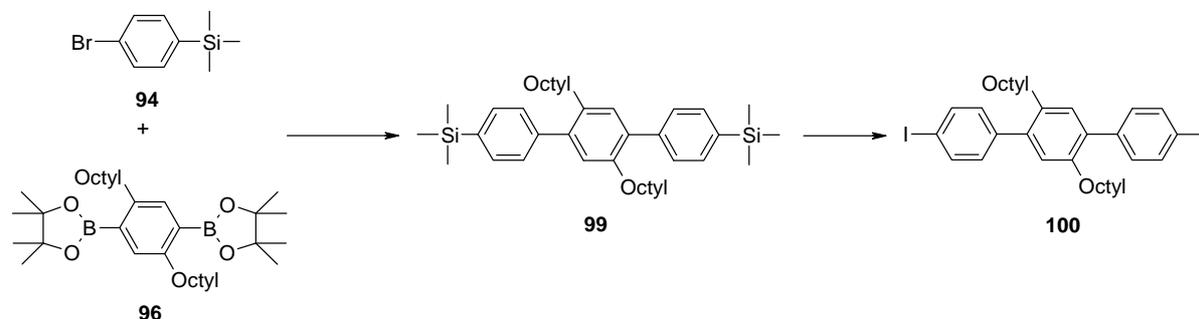


Abbildung 116: Synthese der Terphenylverbindung **99**.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Terphenyls **99** belegt die Identität der Verbindung (**Abbildung 116**). Das Signal, das bei höchstem Feld bei $\delta = 0.32$ ppm detektiert wird, kann den Protonen der Trimethylsilylgruppen zugeordnet werden. Die Signale der α - CH_2 -Gruppen (d) der Alkylketten erscheinen bei 2.57 ppm. Die anderen Methylengruppen (e) überlagern sich zu Multipletts im aliphatischen Bereich zwischen 1.59 und 1.11 ppm. Im höheren Feld bei 0.86 ppm werden die Protonen der endständigen Methylgruppen (f) gefunden. Die Protonen des mittleren Phenylringes (c) erscheinen als Singulett bei $\delta = 7.11$ ppm. Bei 7.59 ppm und 7.34 ppm sind die Resonanzsignale der äußeren Phenylringe als zwei Dubletts zu sehen, wobei die Protonen in Nachbarschaft zu den Trimethylsilylsubstituenten (a) bei tieferem Feld erscheinen.

Im nächsten Schritt erfolgt die Iodo-Desilylierung der Trimethylsilylgruppen von **99** mit Iodmonochlorid in Dichlormethan. Das nach einer entsprechenden Aufarbeitung (Reste von Iodmonochlorid sind mit Natriumthiosulfat-Lösung zu behandeln) erhaltene Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert. Im FD-Massenspektrum von **100** wird ausschließlich der Molekülionenpeak der zweifachen ipso-Substitution bei $m/z = 707.0$ gefunden. Das in **Abbildung 116** dargestellte ^1H -NMR-Spektrum von **100** belegt dies zusätzlich, da es auch kein Signal mehr zeigt, das von den Trimethylsilylgruppen stammt. Außerdem erscheint das Dublettsignal der Protonen in ortho-Stellung zu den Iodsubstituenten wie erwartet bei tieferem Feld.

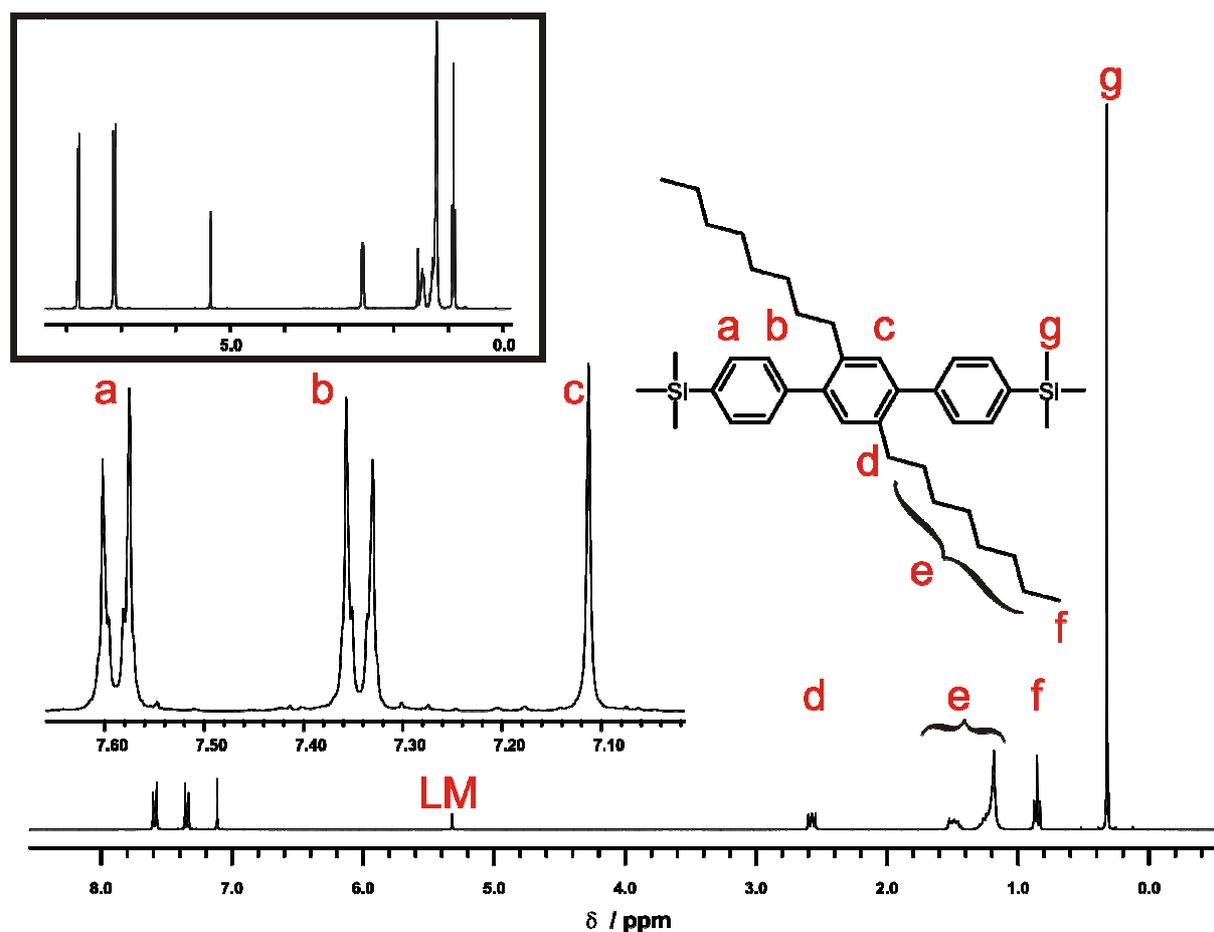


Abbildung 116: 300 MHz-¹H-NMR-Spektrum (LM = $C_2D_2Cl_2$, 25 °C) von **100**. Der aromatische Bereich des Spektrums ist vergrößert dargestellt. Das 300 MHz-¹H-NMR-Spektrum (LM = CD_2Cl_2 , 25 °C) von **100** ist in dem Einschub dargestellt.

Jetzt sind alle Bausteine vorhanden, um den Bichromophor mit Heptaphenylspacer aufzubauen. Der Boronsäureester **98** ist ein sehr vielseitiger Baustein, da er Verbindungen in einer Suzuki-Reaktion selektiv um ein löslichkeitssteigerndes Phenylsegment erweitern kann, das nach einer Entschützung der Trimethylsilylgruppe für weitere Reaktionen zur Verfügung steht.

5.2.4. Syntheseplanung der finalen Bichromophordarstellung

Nachdem alle Segmente zur Synthese des Bichromophors zur Verfügung stehen, müssen die einzelnen Verbindungen durch Suzuki-Reaktionen miteinander verbunden werden. Aus der umfangreichen Liste der Ausgangsprodukte ergibt sich der Syntheseweg, der in der folgenden **Abbildung 117** dargestellt ist. Durch eine Suzuki-Reaktion wird von dem bromfunktionalisierten Perylendiimid **89** aus das meta-substituierte Segment des Spacers aufgebaut. An dieses wird mit dem Boronsäureester **98** in einer weiteren Suzuki-Reaktion ein Teil des "geraden Segmentes" des Spacers gekuppelt, der durch die Alkylketten für zusätzliche Löslichkeit sorgt. Da das bromfunktionalisierte Terrylendiimid **83** eine sehr viel schlechtere Löslichkeit als seine Naphthylperylenvorstufe **87** besitzt, wird diese zum Aufbau des Bichromophors verwendet. Dies ist möglich, da auch diese Verbindung monofunktionell ist und verseifungsstabile Diisopropylsubstituenten in allen Imidstrukturen verwendet wurden. Sinnvoll ist es, da einige Suzuki-Reaktionen in Toluol und säulenchromatographische Reinigungen anstehen, die durch die wesentlich geringere Löslichkeit des Terrylendiimids erschwert werden würden. Damit die Naphthylperylenverbindung **87** in einer statistischen Suzuki-Reaktion mit der iodfunktionalisierten Terphenylverbindung **100** umgesetzt werden kann, muß sie vorher noch in Dioxan zum entsprechenden Boronsäureester **105** umgesetzt werden. Nach dieser Kupplung muß einer der beiden iodfunktionalisierten Chromophore in den Boronsäureester überführt und in einer weiteren Suzuki-Kupplung mit dem anderen Chromophor verknüpft werden. Dabei ist es egal, welche der beiden Iodkomponenten in den Boronsäureester umgewandelt wird. In diesem Fall wird der Boronsäureester der Naphthylperylenverbindung **106** hergestellt und mit dem iodfunktionalisierten Perylendiimid **104** gekuppelt. In der letzten Stufe der Synthese wird der Bichromophor **109** durch die Cyclodehydrierung des Naphthylperylensegmentes von **108** erhalten.

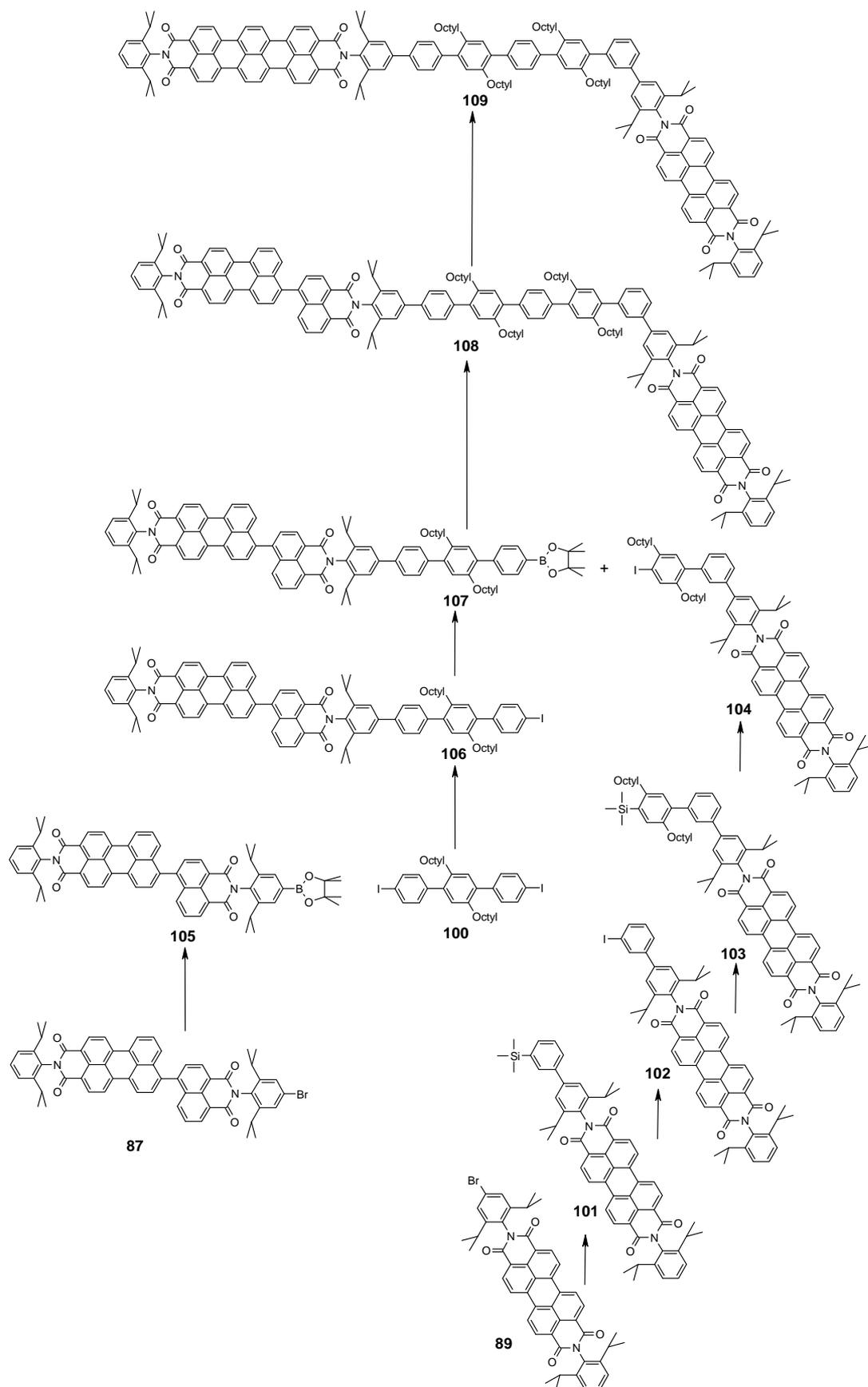


Abbildung 117:

Synthese der PDI-TDI-Diade mit meta-substituierten Verbindungselement **109**.

Der Aufbau des meta-substituierten Segmentes des Spacers wird ausgehend von dem bromfunktionalisierten Perylendiimid **89** durchgeführt (**Abbildung 118**). Dieses wird in einer Suzuki-Reaktion mit der in meta-Position substituierten Trimethylsilylphenylboronsäure **93** gekuppelt, wobei die Boronsäure im vierfachen molaren Überschuss eingesetzt wird. Nach der Aufarbeitung läßt sich das Produkt **101** sehr leicht säulenchromatographisch reinigen, da praktisch keine Nebenprodukte entstehen.

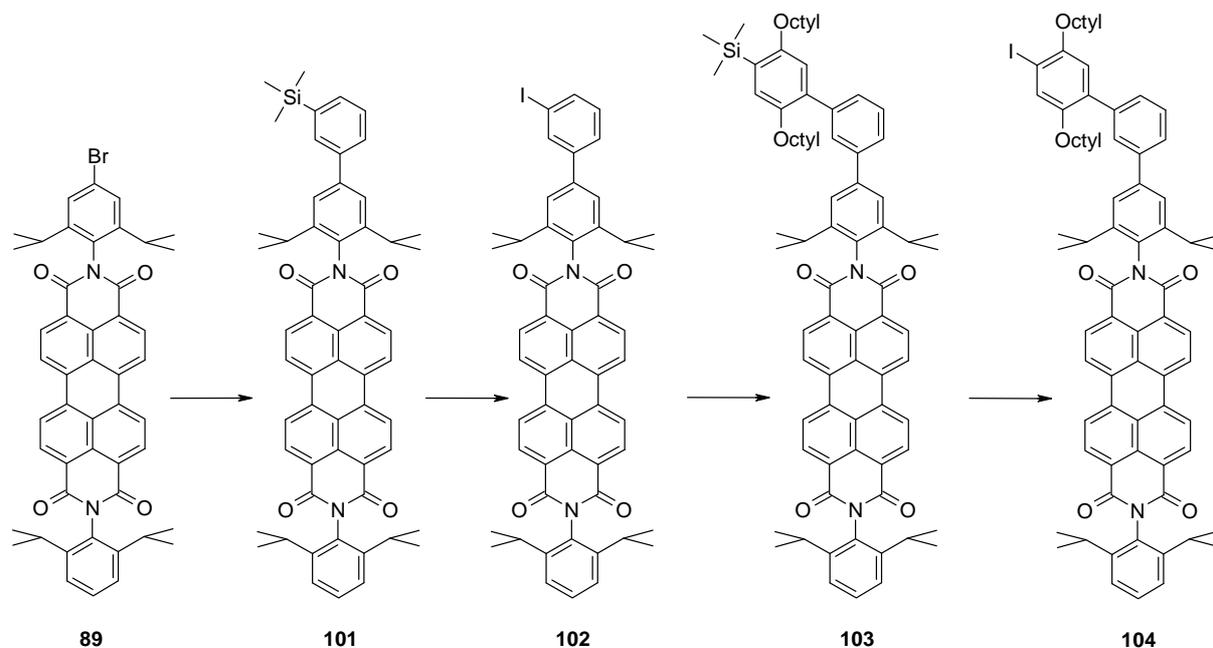


Abbildung 118: Synthese des Perylendiimids mit meta-substituierten Spacersegment **104**.

Der Molekülpeak im Massenspektrum von **101** bei $m/z = 858.8$ deutet auf die CC-Knüpfung der Ausgangsmaterialien hin. Die gelungene Einführung des meta-substituierten Phenylringes zeigt sich auch in dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (**Abbildung 119**). Das Spektrum weist ein Singulett bei 0.36 ppm für die Trimethylsilylgruppen auf. Die Signale der nicht äquivalenten Diisopropylgruppen überlagern sich zu Multipletts in zwei Bereichen von 1,29 bis 1,12 ppm und von 2.91 bis 2.71 ppm. Im tiefsten Feld ergeben die Signale des Perylengerüsts ein Multiplett im Bereich von 8.86 bis 8.74 ppm. Bei 7.83 ppm erscheint ein Singulett, das dem Methinproton in ortho-Stellung zum Trimethylsilylsubstituenten (**m**) zugeordnet werden kann. Die Protonen **b**, **c** und **d** bilden das ABX-System dieses Phenylringes. Das AB_2 -System der unfunktionalisierten Imidstruktur wird von den Protonen **k** und **l** gebildet. Die Signale der Aromatenprotonen **c** und **l** überlagern sich im Bereich von 7.54 bis 7.48 ppm. Das Singulett bei 7.55 ppm stammt von den Protonen **e**.

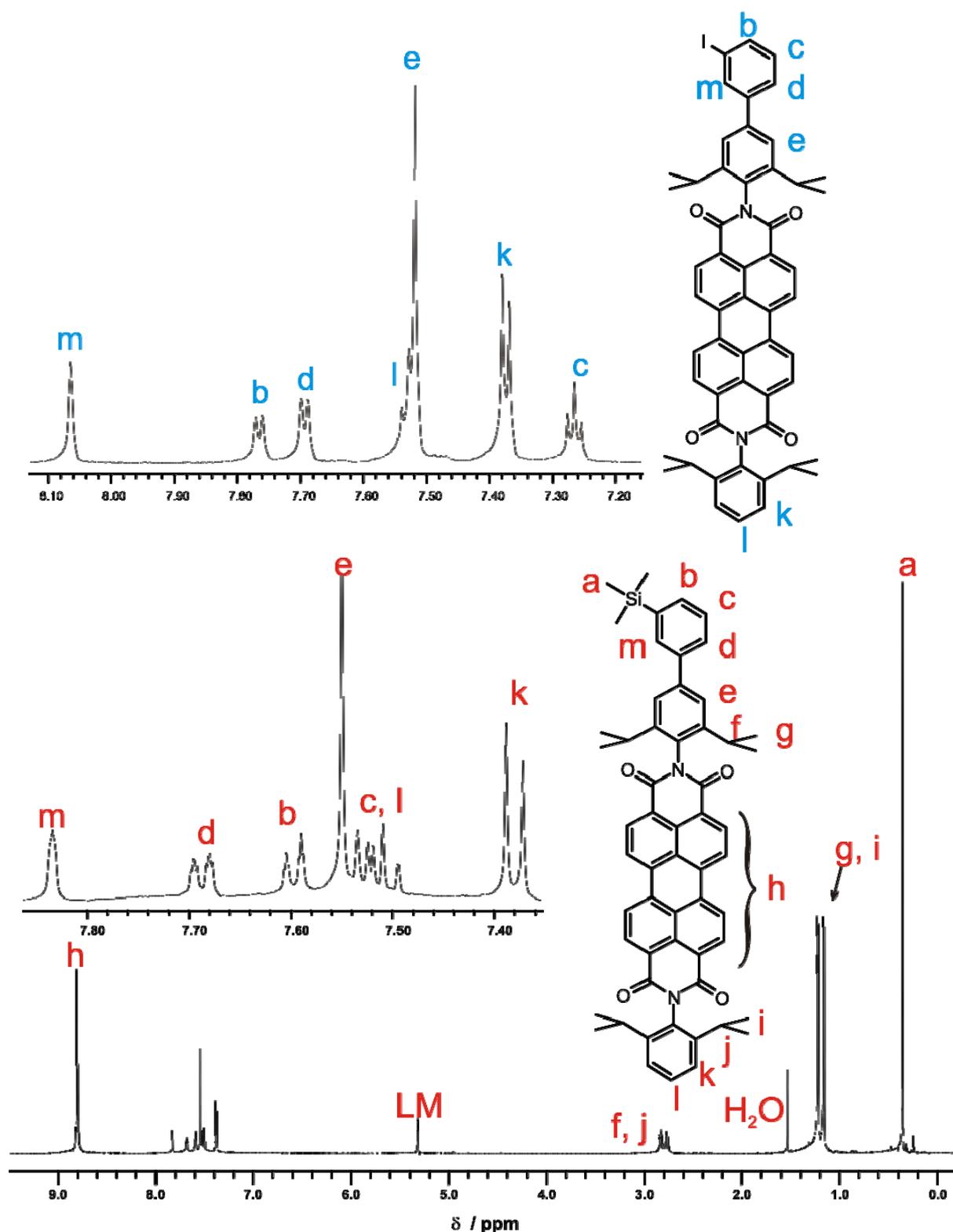


Abbildung 119: 500 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (LM = CD_2Cl_2 , 27 °C) von **101**. Der aromatische Bereich des Spektrums ist vergrößert wiedergegeben. Der aromatische Bereich des 700 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (LM = CD_2Cl_2 , 25 °C) von **102** ist oben links in der Abbildung zu sehen.

Im nächsten Schritt gelangt die Iodo-Desilylierung des Trimethylsilyl-Platzhalters mit Iodmonochlorid in Dichlormethan. Die meta-ständige Positionierung des Iodsubstituenten zeigt sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **102** an seinem Einfluß auf die benachbarten Protonen. Die Protonen **m** und **b** in ortho-Stellung zum Iodatome sind im Vergleich zu der Trimethylsilylverbindung **101** tieffeldverschoben. Das Signal des Wasserstoffatoms **m** erscheint als Singulett bei $\delta = 8.06$ ppm. Das Proton **b** tritt als Dublett bei $\delta = 7,77$ ppm auf. Das Proton **c** in in meta-Stellung zum Iodsubstituenten taucht dagegen zu höherem Feld verschoben als Triplet bei $\delta = 7.26$ ppm auf, was auch den stattgefundenen Substituentenwechsel belegt. Das Proton **d** des ABX-Systems dieses Phenylringes erscheint als Dublett $\delta = 7,70$ ppm. Das Signal der beiden Methinprotonen **e** fällt mit dem Signal des Protons **l** zu einem Multiplett im Bereich zwischen 7.57 und 7.49 ppm zusammen. Die Protonen **k** bilden den B_2 -Teil des AB_2 -Systems der unfunktionierten Imidstruktur und rufen ein Dublett bei $\delta = 7.38$ ppm hervor. Auch die Massendifferenz im Massenspektrum vom Peak des silylgeschützten Eduktes **101** bei $m/z = 858.8$ zum Peak der entschützten Verbindung **102** bei $m/z = 913,9$ belegt die gelungene Substitution.

Auch die nächste Erweiterung des Perylendiimidsegmentes um einen weiteren Phenylring erfolgte durch eine Suzuki-Reaktion. Dabei wird der Boronsäureester **98** als Boronkomponente und **102** als Iodkomponente eingesetzt. Die anschließende Iodo-Desilylierung von **103** liefert den zur Synthese der Bichromophorvorstufe **108** benötigten Perylendiimidbaustein **104**, der nicht nur ein meta-substituiertes Element enthält, sondern auch mit löslichkeitssteigernden Octylketten ausgestattet ist.

Zum Aufbau des späteren Terrylendiimidsegmentes wird aus Löslichkeitsgründen wie schon erwähnt nicht das bromfunktionalisierte Terrylendiimid **83**, sondern dessen Naphthylperylenvorstufe **87** verwendet. Damit **87** mit dem Terphenyl **100** gekuppelt werden kann, wird aus **87** mit Bis(pinacolato)diboron in Gegenwart von Bis(diphenylphosphino)ferrocen-palladium(II)chlorid und Kaliumacetat der Boronsäureester **105** hergestellt. Eine Reinigung von **107** mittels Säulenchromatographie kann nicht erfolgen, da auf Kieselgel instabile Boronsäureester auf der Säule teilweise abgespalten werden.²¹⁷ Dies würde die Ausbeute von **107** in einem Maße reduzieren, daß die isolierte Produktmenge wahrscheinlich nicht für die anstehenden Reaktionen ausreichen würde. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Abdestillieren der Lösungsmittel und Waschen mit heißem Wasser, um das Kaliumacetat zu entfernen. Das Produkt wird danach je zweimal in THF gelöst und in

Methanol ausgefällt, filtriert und getrocknet. Anschließend wird es ohne weitere Reinigung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.

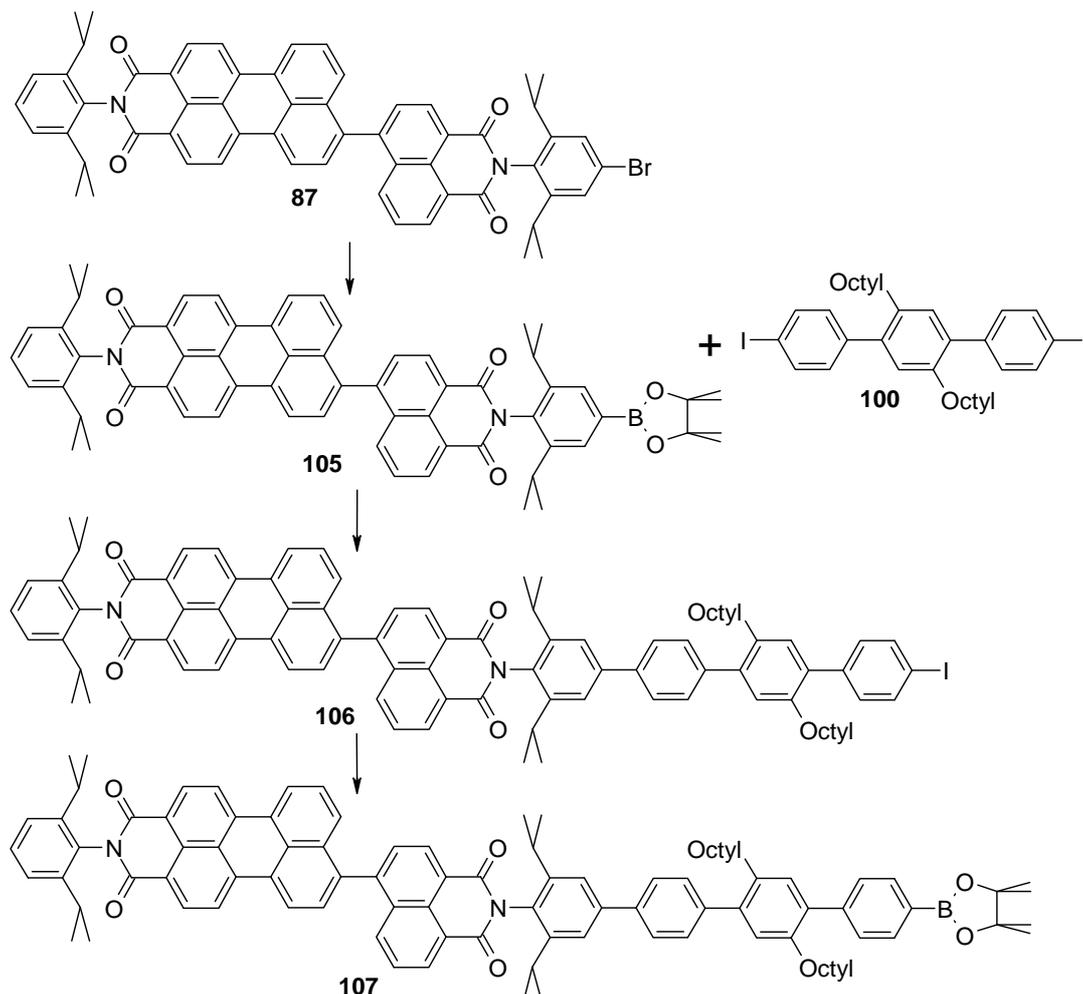


Abbildung 120: Synthese der Naphthylperylenverbindung **107**.

Im nächsten Schritt muß der iodfunktionalisierte Terphenylbaustein **100** durch eine statistische Suzuki-Reaktion mit **105** desymmetrisiert werden. Eine vergleichbare statistische Suzuki-Reaktion gelang schon beim Aufbau des ersten PDI-TDI-Bichromophors.²¹⁸ Daher werden die Reaktionsbedingungen dieser Synthese auch bei der folgenden Reaktion verwendet. Um die Produktbildung zu steigern, wird diesmal allerdings ein vierfacher Überschuß der Halogenkomponente **100** eingesetzt. Da sich die Debromierung des Reaktionsproduktes unter Suzuki-Kupplungsbedingungen bereits bei der Synthese des ersten PDI-TDI-Bichromophors als Nebenreaktion herausstellte, wird die Reaktion diesmal aber bei einer niedrigeren Temperatur von 50 °C durchgeführt, da Iodverbindungen noch reaktiver als Bromverbindungen sind. Daher wird auch die Reaktionszeit auf 12h begrenzt, da längere Reaktionszeiten zu einer vollständigen Deiodierung des Reaktionsproduktes **106** führen würden. Als Katalysator wird Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0), als Base Natrium-

carbonat und als Lösungsmittel ein Toluol-Wasser-Gemisch verwendet. Nach erfolgter Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung kann die Zielverbindung **106** in einer Ausbeute von 27% isoliert werden. Ob diese schlechte Ausbeute an der statistischen Methode, den Reaktionsbedingungen oder der verringerten Reaktivität der Edukte liegt, bleibt fraglich.

Das FD-Massenspektrum von **106** zeigt einen Peak bei der Masse des gewünschten Produktes ($m/z = 1413.5$). Auch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt das Vorliegen von Verbindung **106**. Das Intensitätsverhältnis der Signale [Methinprotonen der Isopropylgruppen (c, c')] / [$\alpha\text{-CH}_2$ -Protonen der Octylketten (k, k')] = 1 belegt die 1:1-Verknüpfung von **105** und **100** im Spektrum am deutlichsten. Nach der Desymmetrisierung durch die Suzuki-Kupplung sind für die $\alpha\text{-CH}_2$ -Protonen der Octylketten zwei Signale zu erkennen (k, k'). Die übrigen Methylengruppen der Octylketten überlagern sich mit den Methylprotonen der Isopropylsubstituenten zu Multipletts im aliphatischen Bereich zwischen 1.53 und 1.13 ppm. Im höheren Feld im aliphatischen Bereich zwischen 0.85 und 0.80 ppm werden die Protonen der endständigen Methylgruppen der Octylsubstituenten gefunden. Die Zuordnung der Signale im aromatischen Bereich des Spektrums erfolgte durch den Vergleich mit den Spektren der Verbindungen **87** und **100** (**Abbildung 106**, **Abbildung 116**) und ein H,H-COSY -Spektrum. Man erkennt, daß sich praktisch nur die Signallagen der aromatischen Protonen der beiden verknüpften Phenylringe verändert haben. Im tiefsten Feld zwischen 9 und 8.5 ppm erscheinen auch bei **106** die Signale der Protonen in direkterer Nachbarschaft der Imidstrukturen. Die Signale der Protonen, die sich näher an der Verknüpfung der beiden Farbstoffe befinden, treten bei höherem Feld auf. So befinden sich die Dublettsignale der Protonen g und p bei 8.00 bzw. 7.96 ppm. Eine exakte Zuordnung der Signale im Bereich zwischen 7.84 und 7.41 ppm (Protonen 1-9) ist auf Grund zahlreicher Signalüberlagerungen auch mit dem H,H-COSY -Spektrum kaum möglich. Das Singulettsignal der beiden Protonen in dem Spacer **4** bei 7.66 ppm kann dabei aber noch leicht zugeordnet werden. Der B-Teil des AB_2 -Spinsystems des Substituenten in der anderen Imidstruktur (a) ist als Dublett bei 7.38 ppm zu finden. Die beiden Protonen m des iodsubstituierten Ringes erscheinen als Dublett bei 7.20 ppm. Im höchsten Feld für die aromatischen Kohlenstoffatome ist das Signal der beiden Protonen des octylsubstituierten Ringes l und n bei 7.14 ppm zu finden.

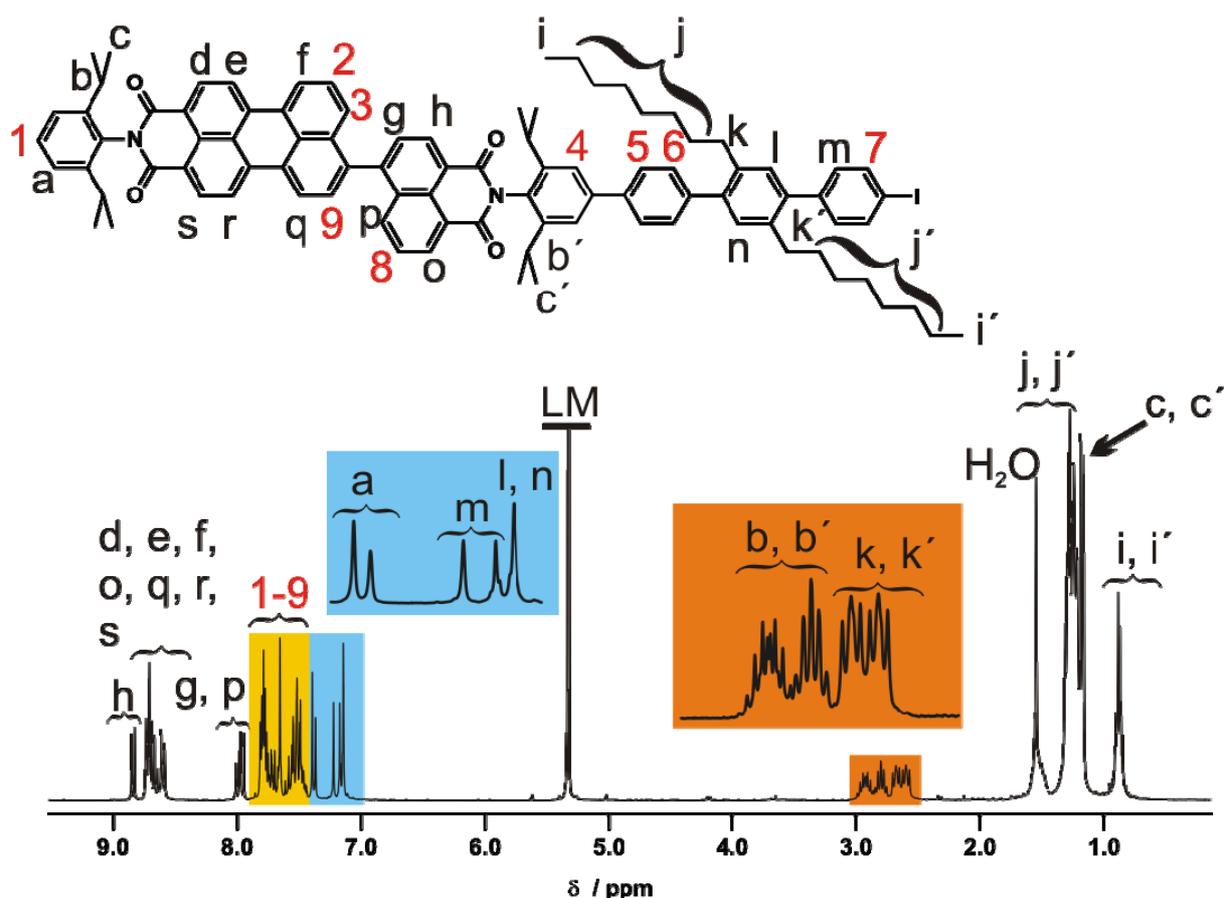


Abbildung 121: 300 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (LM = $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_2$, 30 °C) von **106**. Einzelne Bereiche des Spektrums sind vergrößert wiedergegeben.

Die palladiumkatalysierte Kupplung von **106** mit Bis(pinacolato)diboron liefert den Boronsäureester **107**, der wie **105** aufgearbeitet wird. Anschließend baut eine Suzuki-Kupplung der iodfunktionalisierten Verbindung **104** mit dem Boronsäureester **107** die Vorstufe des Bichromophors auf. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung kann **108** im letzten Reaktionsschritt eingesetzt werden. Auch diese basisch induzierte Cyclodehydrierung wird unter den bewährten Reaktionsbedingungen durchgeführt. **108** wird drei Stunden lang bei 160 °C in einer Ethanolamin/Kaliumcarbonat-Lösung unter Argonatmosphäre gerührt. Während der Reaktion ändert sich die Farbe der Lösung von Orange nach Blaulila, was ein erstes Indiz für die Bildung von **109** ist. Nach Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie erhält man **109** in einer Ausbeute von 67%. Dabei ist noch zu erwähnen, daß bei dieser Cyclodehydrierung durch die konsequente Verwendung von Diisopropylsubstituenten keine Verseifungsprodukte wie bei der Synthese der ersten PDI-TDI-Diade auftreten.

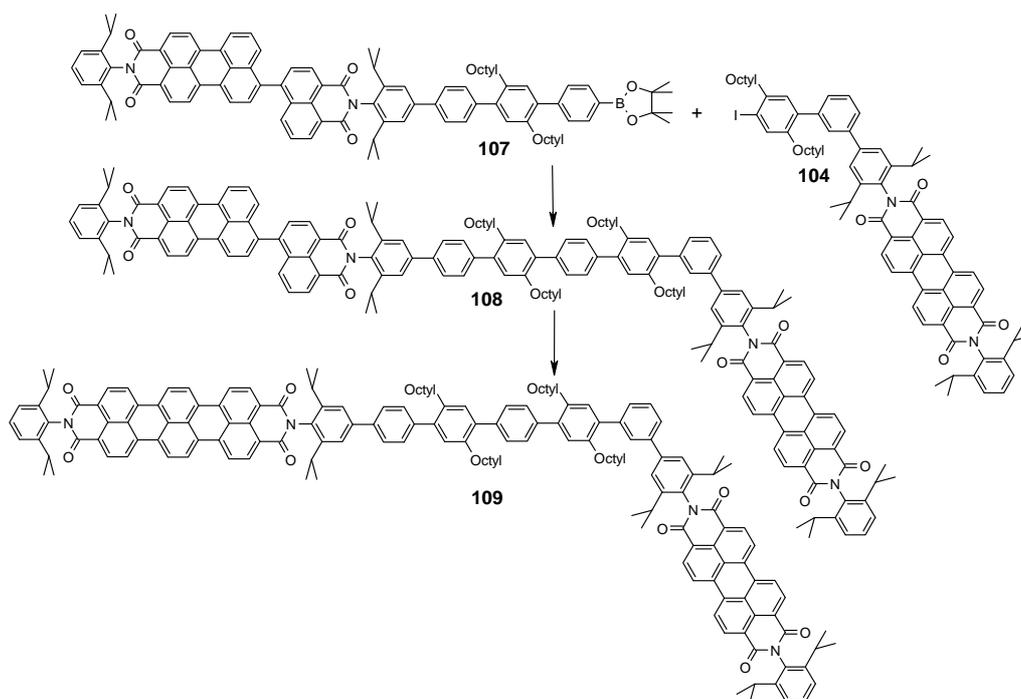


Abbildung 122: Synthese des Bichromophors **109**.

Das MALDI-TOF-Massenspektrum von **109** zeigt einen Peak bei der Masse des gewünschten Produktes ($m/z = 2372.6$). Der gelungene Ringschluß des Naphthylperylensegmentes von **108** zeigt sich auch in dem UV/VIS-Spektrum in **Abbildung 123**. Man erkennt wie erwartet die charakteristischen Absorptionsbanden des Perylendiimids und des Terrylendiimids. Das gekuppelte System **109** zeigt gewissermaßen die Absorptionsspektren des PDIs und des TDIs in Überlagerung. Dabei gibt es einen Bereich um ~ 550 nm, in dem beide Farbstoffe absorbieren. Die Kupplung führt also zu keiner Veränderung der beiden konjugierten Systeme.

Das Fluoreszenzspektrum kann erste Hinweise auf den Energietransfer der Chromophore und damit auch einen weiteren Beweis für die Bildung des Bichromophors liefern. Der Bichromophor sollte dabei in einem Bereich des Absorptionsspektrums angeregt werden, in dem nur die Perylendiimidkomponente absorbiert, da dann die Fluoreszenz der Terrylendiimidkomponente ein Resultat des Energietransfers sein muß. Daher wird die Diade **109** bei 470 nm angeregt. Das Fluoreszenzspektrum von **109** in **Abbildung 123** zeigt wie erhofft die Fluoreszenzbanden von beiden Chromophoren. Da TDI bei einer Anregung von 470 nm nicht fluoresziert, muß die Terrylendiimidkomponente von der Perylendiimidkomponente zur Fluoreszenz angeregt worden sein. Die Terrylendiimidfluoreszenz ist auch ein Beleg dafür, daß die Chromophore verbunden sein müssen, da es bei unverbundenen Farbstoffen bei diesen Konzentrationen zu keinem Energietransfer kommen würde.²¹⁹ Die

detektierte Perylendiimidfluoreszenz deutet dagegen darauf hin, daß der Energietransfer nicht so effizient verläuft wie bei der ersten PDI-TDI-Diade mit Terphenylspacer **79**. Die einzelmolekülspektroskopischen Untersuchungen des Energietransfers der Diade **109** sind Gegenstand des nächsten Unterkapitels.

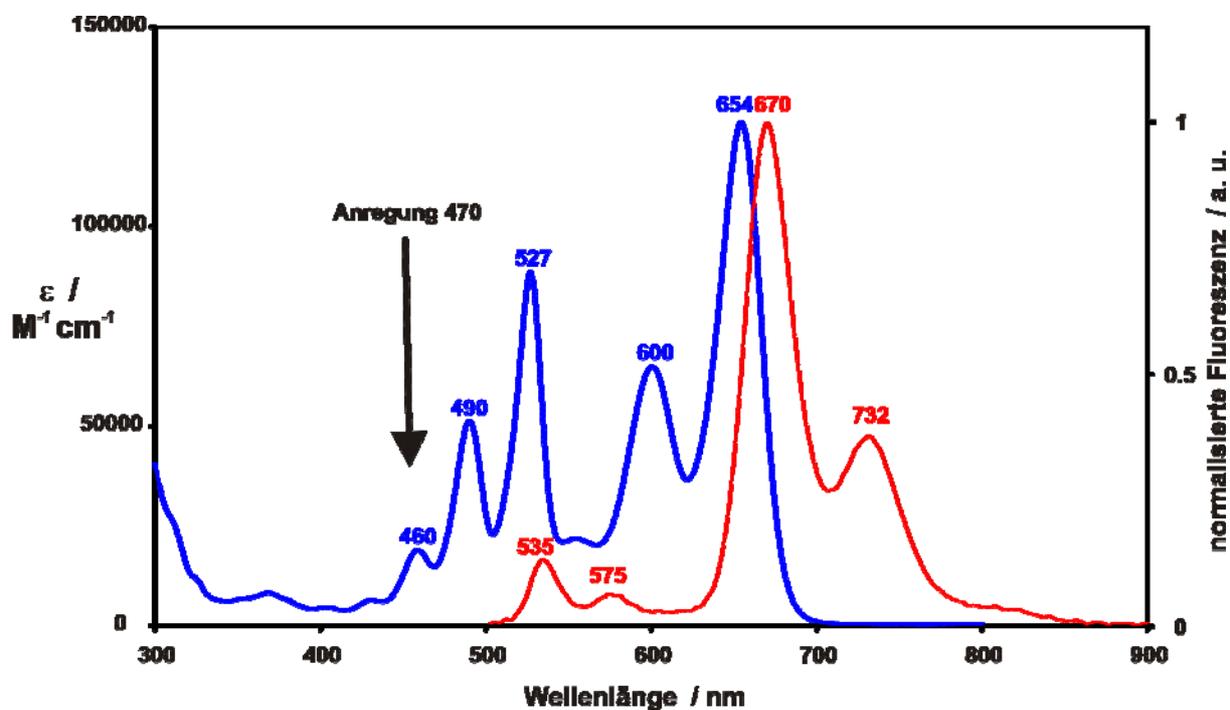


Abbildung 123: UV/VIS-Spektrum und Fluoreszenzspektrum des Bichromophors **109** in CHCl_3 .

5.3. Einzelmolekülspektroskopische Messungen

Die Einzelmolekülmessungen an der Diade **109** wurden von G. Hinze in der Arbeitsgruppe Basché an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz durchgeführt. Durch Messungen von dünnen PMMA-Filmen, in die die Diaden eingebettet sind, lassen sich einzelne Diaden lokalisieren. Die Emissionsspektren einzelner, isolierter Diaden (**Abbildung 124**) bestätigen, daß die PDI-Emission von intakten Diaden und nicht von ungebundenem PDI stammt.

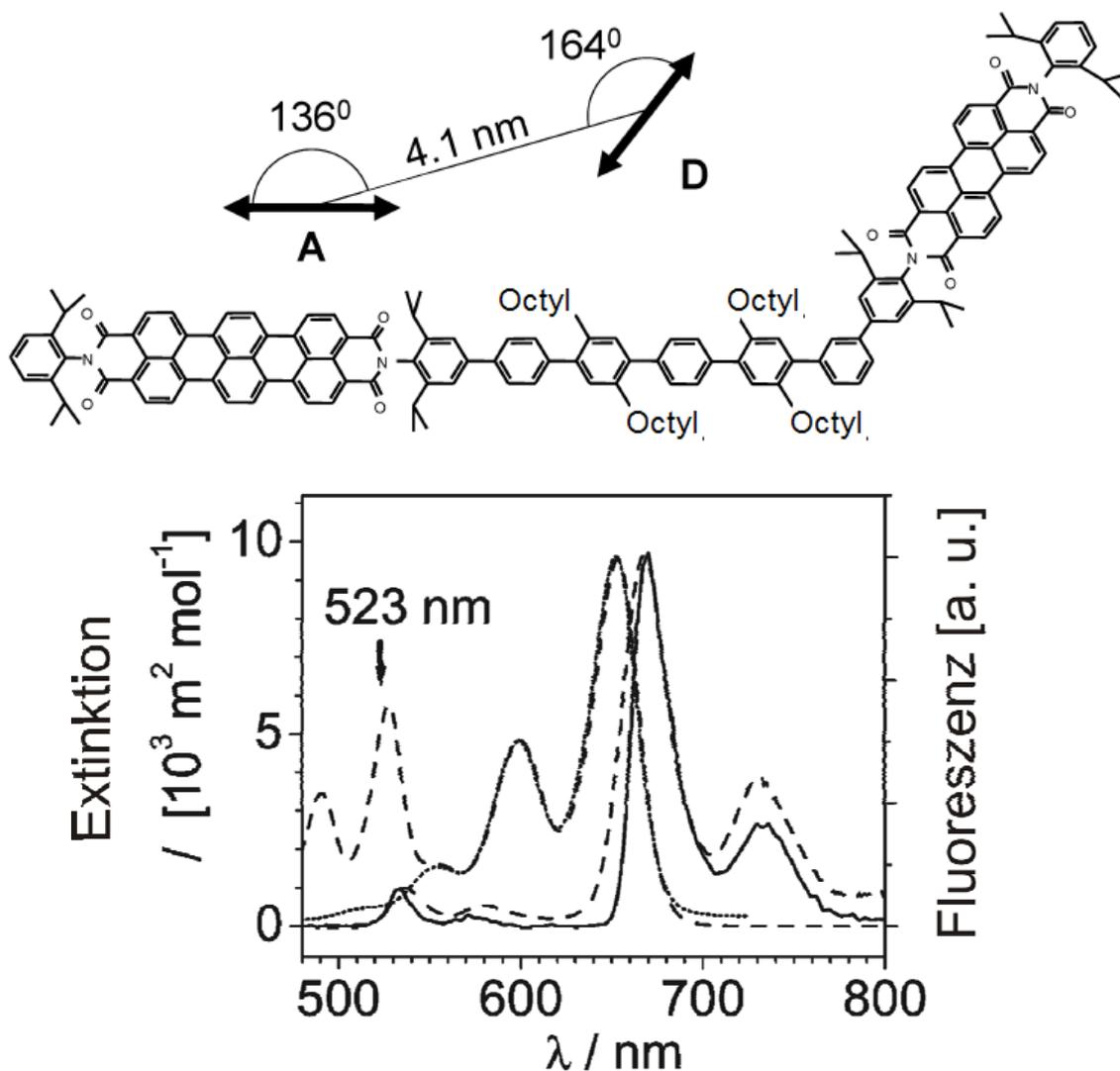


Abbildung 124: Oben: Abstand der Chromophormittelpunkte. Unten: Absorptions- und Emissionsspektrum der Diade **109** in Toluol (gestrichelte Linie). Absorptionsspektrum von TDI **25** in Toluol (gepunktete Linie). Emissionsspektrum einer einzelnen Diade in PMMA (durchgezogene Linie, $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$).

In **Abbildung 124** ist das Emissionsspektrum einer einzelnen in PMMA eingebetteten Diade **109** dem Ensemblespektrum von **109** in Toluol gegenübergestellt. Beide Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei selektiver Anregung des Perylendiimidsegmentes werden in beiden Fällen gleichzeitig Perylendiimid- und Terrylendiimid-Emission beobachtet. Das Einzelmolekülspektrum einzelner, isolierter Diaden bestätigt damit qualitativ die mit der Ensemblemessung erzielten Ergebnisse und die Tatsache, daß die PDI-Emission von intakten Diaden und nicht von ungebundenem PDI stammt. Im Wesentlichen unterscheiden sich die Spektren durch die unterschiedlichen Halbwertsbreiten der Banden. Das Ensemblespektrum kann als “Summe der

Einzelmolekülspektren einer Vielzahl einzelner Moleküle“ verstanden werden.²²⁰ Überdies sind in Lösung im Gegensatz zu einer festen Matrix Reorientierungen möglich. Die gemessene “Verteilung“ führt infolgedessen zu einer inhomogenen Verbreiterung des Ensemblespektrums.

Die Effizienz des Energietransfers kann aber nicht direkt aus Emissionsintensitäten des Donors und des Akzeptors, die man aus den Einzelmolekülmessungen erhält, berechnet werden. Mittels quantenmechanischer Berechnungen erhält man für den Abstand der Chromophormittelpunkte einen Wert von 4.1 nm.²²¹ Der Winkel an dem Knick beträgt 120°. Durch die Einbettung in PMMA werden die Emissionsübergangsdipolmomente des PDIs und TDIs fixiert und sind wegen des Knicks dabei räumlich unterschiedlich orientiert. Die orientierungsabhängige Detektionsempfindlichkeit und Grenzflächeneffekte, die aufgrund der Geometrie des dünnen Filmes auftreten, verhindern eine einfache Analyse der erhaltenen Meßwerte. Bei den folgenden Experimenten erfolgt die Anregung bei einer Wellenlänge von 523 nm mit einem gepulsten Nd:YLF-Laser (Neodym:Yttrium-Lithium-Fluorid). Nur die hellsten Moleküle, die mindestens 50% der maximal detektierten Emissionsrate aufweisen, werden für die weitere Auswertung ausgewählt. Eine einfache Auswertung deutet an, dass eine Auswahl dieser Art Donor-Akzeptor-Paare bevorzugt, in denen das Absorptionsübergangsdipolmoment des Donors hinsichtlich Polarisation des Anregungslichtes passend orientiert ist. An dieser Stelle soll auch nochmal erwähnt werden, daß für eine intakte Diade sowohl Donor- als auch Akzeptoremission detektiert werden. Obwohl die Anregungsenergie sehr schnell auf das TDI übertragen wird, bleicht in der Regel nach einer gewissen Zeit vorzugsweise das PDI aus. Diese Beobachtung steht in Einklang mit den Messungen an den einzelnen Chromophoren in PMMA, die unter denselben experimentellen Bedingungen durchgeführt wurden wie die Messungen an der Diade **109**. Dabei zeigt sich, daß das PDI 100-1000-mal schneller ausbleicht als das TDI. Nach dem Photobleichen des PDI-Segmentes kann das TDI-Segment der Diade, das bei der Laserwellenlänge eine geringe Restabsorption aufweist, direkt angeregt werden. In **Abbildung 125** ist eine Fluoreszenzzeitspur dargestellt. Das PDI bleicht nach etwa 45 s aus, während die Emission des TDIs noch weitere 1200 s detektiert werden kann. Obwohl die Intensität der Emission etwa um den Faktor 10 fällt, können aufgrund der längeren Aufnahmezeit immer noch genug Photonen für TCSPC-Messungen detektiert werden (zeitaufgelöste Einzelphotonenzählung = **T**ime **c**orrelated **s**ingle **p**hoton **c**ounting).

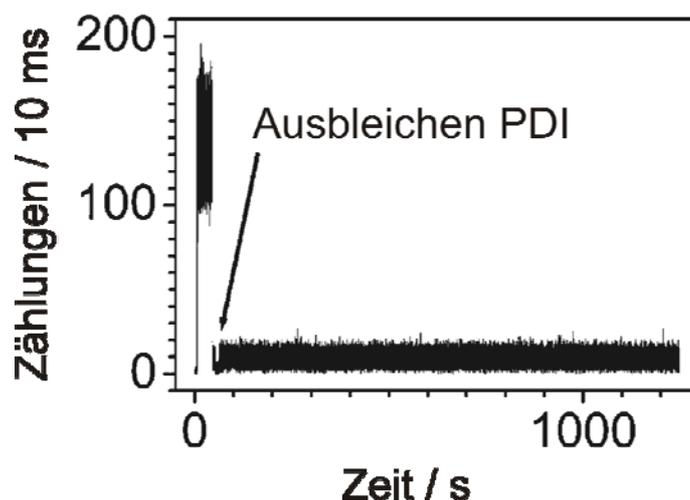


Abbildung 125: Fluoreszenzzeitstrace einer einzelnen Diade ($\lambda_{\text{exc}} = 523 \text{ nm}$). Der dazugehörige zeitliche Verlauf der Fluoreszenzintensität ist in der folgenden **Abbildung 126** dargestellt.

Da die beiden Chromophore nacheinander ausbleichen, kann man innerhalb weniger Sekunden den zeitlichen Verlauf der Fluoreszenzintensität des TDIs für zwei verschiedene Anregungswege messen. Wenn man den zeitlichen Verlauf der Fluoreszenzintensität für beide Fälle, d.h. mit und ohne Energietransfer vom PDI, vergleicht, kann der Anteil des Energietransfers isoliert werden. An dieser Stelle sei erwähnt, daß ein Experiment wie dieses nur auf Einzelmolekülniveau durchgeführt werden kann.

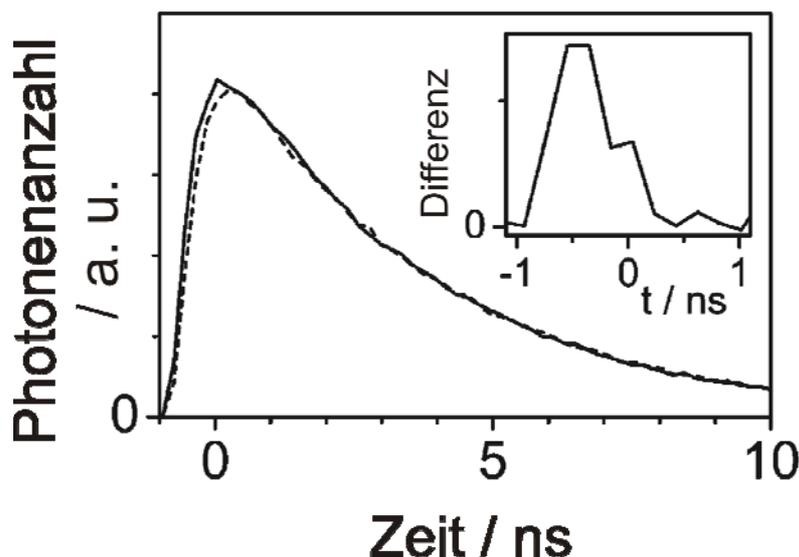


Abbildung 126: Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzintensität einer einzelnen Diade ($\lambda_{\text{exc}} = 523 \text{ nm}$) vor (gestrichelte Linie) und nach (durchgezogene Linie) dem Ausbleichen des Perylendiimid donors. Die Profile sind dabei aus 2.6×10^5 (vor dem Ausbleichen des PDIs) bzw. 3.9×10^5 gezählte Photonen (nach dem Ausbleichen des PDIs) zusammengesetzt. Der Einschub zeigt die Differenz zwischen den beiden Profilen nach der Normalisierung der Abklingkurven. Die dazugehörige Fluoreszenzzeitkurve ist in der vorherigen **Abbildung 125** dargestellt.

In **Abbildung 126** ist der zeitliche Verlauf der Fluoreszenzintensität einer einzelnen Diade für beide Fälle dargestellt. Die Normalisierung der Abklingprofile der Fluoreszenzintensität erlaubt, die Differenz zu berechnen, die einzig aus dem Energietransfer resultiert. Die erzielbare Zeitauflösung wird dabei durch die verwendete Single Photon Avalanche Diode beschränkt, deren Geräte-Antwortfunktion (IRF = instrumental response function) eine Halbwertsbreite von $\sim 700 \text{ ps}$ hat. Obwohl der Energietransfer erheblich schneller abläuft, ist der Beitrag des Energietransfers deutlich zu erkennen.

Diese Donor-Akzeptor-Diade ermöglicht aufgrund der hohen Photostabilität des TDIs aber eine andere Herangehensweise, um die Energietransferzeiten aus den zeitaufgelösten Einzelmolekülmessungen zu erhalten. Dabei geht man von einer biexponentiellen Modellfunktion mit Zeitkonstanten mit positiven und negativen Beiträgen für die intakte Diade aus. Eine derartige Funktion wurde auch schon bei der Datenauswertung eines Dendrimers verwendet, in dem vier Perylenmonoimidchromophore um einen zentralen Terrylendiimidchromophor angeordnet waren.²²² Dementsprechend werden die Fluoreszenzsignale der intakten (Gleichung 3) und der Diade nach dem Ausbleichen des PDIs (Gleichung 4) durch die folgenden Gleichungen beschrieben:

(3)

$$I_1(t) = \left[A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - B_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{EET}}}\right) \right] \otimes \text{IRF}(t)$$

(4)

$$I_2(t) = \left[A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] \otimes \text{IRF}(t)$$

mit:

- A_1 , A_2 , und B_1 sind preexponentielle Faktoren
- $\text{IRF}(t)$ ist die Geräte-Antwortfunktion (instrumental response function)
- τ_1 , τ_2 sind die Fluoreszenzlebensdauern des Akzeptors
- $I_1(t)$ ist das Fluoreszenzsignal der intakten Diade
- $I_2(t)$ ist das Fluoreszenzsignal der Diade nach dem Ausbleichen des PDIs
- t ist die Zeit
- τ_{EET} ist die Energietransferzeit (Lebensdauer des Anregungszustandes des Donors).

Bei dem vorher erwähnten Dendrimer wurden zwei in etwa gleich große preexponentielle Faktoren (d. h. $A_1 \approx B_1$) gefunden, was auf eine ausschließliche Anregung des Donors hinweist, der eine Besetzung des angeregten Zustandes des TDI-Akzeptors durch Energietransfer folgt. In der hier untersuchten Diade wird der Akzeptor TDI aber auch in einem gewissen Maße direkt angeregt. Aus der zweistufigen Fluoreszenzzeitspur, die in **Abbildung 125** dargestellt ist, läßt sich die Wahrscheinlichkeit einer direkten Anregung des Akzeptors auf etwa 10% abschätzen. Dies würde einem Verhältnis der preexponentiellen Faktoren von $0.9 A_1 \approx B_1$ entsprechen. Diese Abschätzung läßt sich mit Absorptionwerten der beiden Farbstoffe bei 523 nm vereinbaren, wenn man davon ausgeht, daß die Polarisationabhängigkeit hier nicht berücksichtigt werden muß. Die letzte Annahme kann gemacht werden, da circular polarisiertes Anregungslicht verwendet wird und vorzugsweise Diaden ausgewählt werden, die parallel zur Polarisationssebene des Anregungslaserlichts orientiert sind. Nach der Normalisierung ($A_1 = A_2 = 1$ und $B_1 = 1$) und der Annahme, daß sich die Fluoreszenzlebensdauer nicht ändert ($\tau_1 = \tau_2$), ergibt sich die Differenz $\Delta(t)$ durch folgende Gleichung:

(5)

$$\Delta(t) = I_2(t) - I_1(t) = \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{EET}}}\right) \right] \otimes \text{IRF}(t).$$

Die Lösung dieser Faltung ergibt:

(6)

$$\Delta(t) = \tau_{\text{EET}} \sum_{n=0}^{\infty} (-\tau_{\text{EET}})^n \left(\frac{d}{dt} \right) \text{IRF}(t).$$

Zur weiteren Datenauswertung wird zuerst das Histogramm des Fluoreszenzabklingens des TDIs nach dem Ausbleichen des PDIs analysiert. Das ist der Fall, bei dem das TDI direkt angeregt wird. Nach ~ 1 ns wird bei allen untersuchten Molekülen ein streng monoexponentieller Abfall beobachtet. Innerhalb einer Minimierungsprozedur, bei der Matlab von Mathworks verwendet wird, wird eine Anpassung (fit) von der IRF vorgenommen, um Gleichung (3) an die experimentellen Daten anzugleichen. Die so erhaltene IRF wird zusammen mit Gleichung (4) verwendet, um das Histogramm des Fluoreszenzabklingens des TDIs in der intakten Diade, d. h. vor dem Ausbleichen des PDIs, zu analysieren. Hierbei muß erwähnt werden, daß diese beiden Schritte mit Daten durchgeführt wurden, die immer von einem Molekül stammen und innerhalb von einigen Sekunden bis Minuten erhalten wurden, ohne den experimentellen Aufbau zu verändern. Da die Fluoreszenz in beiden Fällen von dem TDI stammt, erscheint die Annahme, daß die IRF für beide Fälle die gleiche ist, gerechtfertigt. Dabei ist bemerkenswert, daß selbst für kurze Energietransferzeiten, $\tau_{\text{EET}} < 700$ ps, $\Delta(t)$ in erster Näherung proportional zur Zeitkonstanten τ_{EET} ist. Infolgedessen können den Messungen auch Energietransferzeiten entnommen werden, die bedeutend schneller sind als die erzielbare geringe zeitliche Auflösung des verwendeten Aufbaus. Letzten Endes bestimmt aber das Signal-zu-Rausch-Verhältnis, das von der Anzahl der detektierten Photonen abhängt, wie kurz die meßbaren Energietransferzeiten sein können. Etwa die Hälfte der untersuchten Diaden erlaubt, daß die Energietransferzeiten wie beschrieben erhalten werden. Es werden daher nur Histogramme verwendet, die mindestens 20 000 detektierte Zählereignisse (counts) aufwiesen. Bei den übrigen Diaden verhindert das Ausbleichen des PDIs oder des TDIs, daß die Daten weiter verwendet werden können. Wie schon erwähnt wurde, nimmt die Emissionsintensität in der Mehrzahl der Fälle nach dem Ausbleichen des PDIs etwa um den Faktor 10 ab. Deshalb wird, um eine ähnliche Anzahl Photonen zu detektieren, die Zeitspur nach dem Ausbleichen des PDIs etwa 10-mal so lange aufgenommen wie vor dem Ausbleichen (**Abbildung 125**).

Das sich aus der Analyse von 51 Molekülen ergebende Histogramm für die Energietransferzeiten ist in **Abbildung 127** dargestellt. Aus dieser Darstellung erhält man eine mittlere Transferzeit von $\langle \tau_{\text{EET}} \rangle = 61 \text{ ps}$. Die breite Verteilung der Transferzeiten in **Abbildung 127** ist in Anbetracht der starren Geometrie der Diade **109** bemerkenswert.

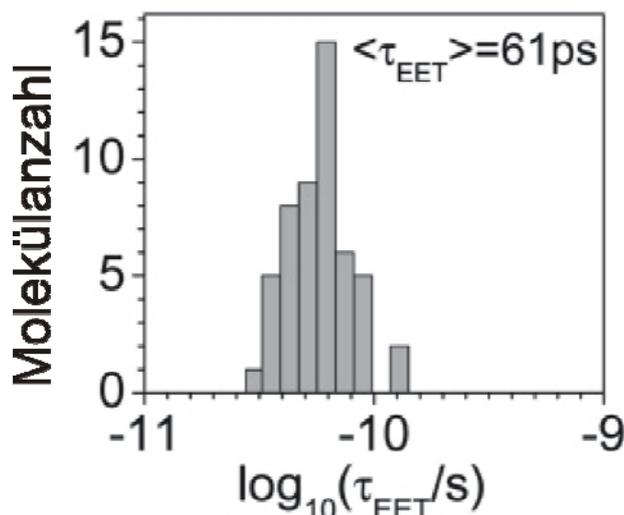


Abbildung 127: Verteilung der für 51 einzelne Moleküle erhaltenen Energietransferzeiten.

Agrund der starren Geometrie erscheint es auch nicht angebracht anzunehmen, daß die Verteilung große Abstands- oder Orientierungsabweichungen widerspiegelt. Vielmehr scheint es, dass die Verteilung durch eine inhomogene Verbreiterung der elektronischen Übergänge von PDI und TDI verursacht wird. Die spektralen Verschiebungen aufgrund der inhomogenen Verbreiterung führen zu Variationen des spektralen Überlapps für die einzelnen Diaden. Derartige Verbreiterungen wurden auch von Scholes beschrieben.²²³ Um diese Annahme experimentell zu beweisen, müssen die Absorptionsspektren für jede Diade bekannt sein.

Wenn man von einem klassischen Förster-Prozeß ausgeht, können die Energietransferzeiten mit der folgenden Gleichung (7) berechnet werden:

$$\tau_{\text{EET}}^{-1} = k^{\text{Förster}} = \frac{\phi_{\text{D}}}{\tau_{\text{D}}} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 = \frac{\phi_{\text{D}}}{\tau_{\text{D}}} \frac{1}{R^6} \left(\frac{5.29 \times 10^{-4} \kappa^2 J(\lambda)}{N_{\text{A}} n^4} \right) \quad (7)$$

mit:

- $\kappa^2 = 2.5$ ist der Orientierungsfaktor, der von der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor abhängt
- $R = 4.1 \times 10^{-9}$ m ist der Abstand zwischen den Zentren der Chromophore
- N_A ist die Avogadro'sche Zahl
- $n = 1.49$ ist der Brechungsindex von PMMA
- $\phi_D = 1$ ist die Fluoreszenzquantenausbeute des Donors
- $\tau_D = 4.1$ ns ist die gemessene Fluoreszenzlebensdauer,
- $J(\lambda) = 2.47 \times 10^{-22} \text{ m}^6 \text{ mol}^{-1}$ ist der spektrale Überlapp, der aus einer Faltung des Ensemble-Absorptionsspektrums des TDIs (Einheit $\text{m}^2 \text{ mol}^{-1}$) und dem flächennormalisierten Emissionsspektrum des PDIs (beide in Toluol gemessen) erhalten wird

Es wird angenommen, daß die Übergangsdipolmomente der Absorption und Emission kollinear mit der langen Achse der Chromophore sind. Man erhält einen Förster-Radius von $R_0 = 6.9$ nm, eine Transfereffizienz von 96% und demgemäß eine Transferzeit von $\tau_{\text{EET}}^{\text{Förster}} = 164$ ps.

Das Einzelmolekül-Absorptionsspektrum (Akzeptor) und das Einzelmolekül-Emissionsspektrum (Donor) sind auf direktem Wege, d. h. für jede einzelne Diade, nicht leicht zugänglich. Die Berechnungen des Förster-Radius und des spektralen Überlapps basieren daher auf Ensembledaten der beiden einzelnen in Toluol gelösten Chromophore, PDI und TDI. Obwohl sich das Emissionsspektrum einer einzelnen Diade in PMMA und das Ensemble-Emissionsspektrum in Toluol voneinander nicht sehr unterscheiden, lassen sich die abweichenden Werte der Transferzeit des mit Ensembledaten berechneten Wertes und des mit Einzelmolekülexperimenten erhaltenen Wertes bis jetzt nur qualitativ diskutieren, da die tatsächlichen spektralen Werte wie erwähnt schwer zugänglich sind.

Ein Förster-Radius von $R_0^* = 8.1$ nm würde mit den gemessenen und den berechneten Transferzeiten, deren Werte sich um den Faktor 2-3 unterscheiden, übereinstimmen. Bezüglich des Orientierungsfaktor κ^2 , der ausschließlich durch die Anordnung der Übergangsdipolmomente des Donors und des Akzeptors bestimmt wird, stellt man fest, daß er, da $\tau_{\text{EET}}^{\text{Förster}}$ proportional zu κ^{-2} ist, einen theoretisch unmöglichen Wert von $\kappa^2 > 4$ annehmen müßte, um die erhaltenen Werte zu liefern.

Jedoch würden die gemessenen Transferzeiten eine Fluoreszenzlebensdauer des Donors von τ_D^* von etwa 1.5 ns erfordern, die jenseits des vorstellbaren Bereiches liegt. Mit einer Berechnung, die die Filmdicke von 70 nm berücksichtigt, wird der Einfluß der PMMA-Luft-Grenzfläche auf die Energietransferzeiten für 10^7 zufällig verteilte und orientierte Moleküle berechnet. Indem man nur die hellsten Diaden auswählt, trifft man interessanterweise schon eine Auswahl bezüglich der Orientierung der Moleküle. Der Einfluß der Grenzfläche auf die Energietransferzeiten (über die Fluoreszenzlebensdauer des Donors in Gleichung (7)) hängt sehr von der molekularen Orientierung relativ zur Grenzfläche ab. Wegen der Auswahl werden nur Moleküle untersucht, die vorzugsweise parallel zur Grenzfläche orientiert sind, weshalb der Einfluß der Grenzfläche eher begrenzt ist. Daher würde man eine Streuung der Energietransferzeiten in einer Größenordnung von $\pm 6\%$ erwarten, was erheblich kleiner ist als die experimentell gefundene Verteilung (**Abbildung 127**). Folglich ist eher unwahrscheinlich, daß Grenzflächeneffekte die gefundene Abweichung erklären können.

Verschiedene Veröffentlichungen diskutierten, daß die Punktdipolnäherung, wie sie in der klassischen Förster-Theorie verwendet wird, bei kurzen Distanzen unzureichend sei, was besonders gelte, wenn die effektive räumliche Ausdehnung der elektronischen Anregung von Donor und Akzeptor in der Größenordnung des intermolekularen Abstandes liege. Diese Nähe zwischen Donor und Akzeptor könnte eine Hauptursache für die beobachtete Abweichung der experimentellen Daten von der einfachen Förster-Theorie sein. Through-Bond-Wechselwirkungen durch das Spacerelement könnten auch zu Abweichungen von der Standardtheorie führen. Eine Konjugation der Abstandsbrücke mit den Farbstoffen kann aber in diesem Fall nicht die Ursache sein, da quantenchemische Berechnungen eindeutig zeigten, daß die den Imidstrukturen der Chromophoren benachbarten Phenylringe senkrecht zu den Ebenen der Chromophore orientiert sind.²²⁴

In einer konsequenten Fortführung der Messungen werden zeitaufgelöste Messungen mit der gleichzeitigen Aufnahme der Emissionsspektren der Diade kombiniert. Dabei können sowohl das Emissionsspektrum des Donors als auch das Emissionsspektrum des Akzeptors detektiert werden, was bis zu einem gewissen Ausmaß erlaubt, den spektralen Überlapp für jede einzelne Diade zu veranschlagen. Daher sollte es möglich sein, die Energietransferraten mit dem spektralen Überlapp auf Einzelmolekülniveau zu korrelieren. Wie gezeigt werden wird, harmonisiert die erhaltene Korrelation mit der Förster-Theorie, während die Daten für abschließende quantitative Erklärungen nicht geeignet sind. Zum Vergleich werden

zeitaufgelöste Ensemblemessungen durchgeführt, wobei eine neue Avalanche Photodiode (APD) mit einer wesentlich höheren Zeitauflösung verwendet wird.

Im folgenden Abschnitt wird zunächst der Aufbau für die Messungen beschrieben. Für die Ensemblemessungen wird eine Toluollösung der Diade verwendet. Die gepulste Anregung der Probe erfolgt mit einem frequenzverdoppelten Titan-Saphirlaser bei 460 nm. Eine APD (MPD-2CTA, PicoQuant), die mit einem System zur zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung verbunden ist (PicoHarp 300, PicoQuant), detektiert die zeitaufgelöste Frequenz. Die Einzelmolekülexperimente werden mit einem konfokalen optischen Mikroskop durchgeführt, dessen Aufbau von der Arbeitsgruppe Basché zusammengestellt wurde. Auf Glasträgern werden durch Spincoating (Aufschleudern) sehr dünne PMMA-Filme (~ 70 nm) aufgebracht, die mit Diaden dotiert sind. Die Dichte der Diaden ist dabei gering genug, um zu gewährleisten, daß die fluoreszenten Spots (Moleküle) in dem Fluoreszenzbild räumlich gut voneinander getrennt sind. Die Anregung erfolgt erneut mit einem gepulsten, frequenzverdoppelten Nd:YLF-Laser bei einer Wellenlänge von 523 nm und einer Wiederholfrequenz von 40 MHz. Die zeitliche Auflösung des Aufbaus wird hauptsächlich durch die Avalanche Diode (SPCM-14, Perkin-Elmer) und nicht durch den Anregungspuls bestimmt. Anders als bei den vorangegangenen Messungen an der Diade wird hier ein 20/80 Strahlteiler verwendet, um die Emissionsphotonen von dem Anregungsstrahl zu trennen. Im Detektionsstrahlengang wird ein geneigter Langpassfilter (SP01-532RU-25, Semrock) verwendet, um das verbliebene Anregungslicht (523 nm) vom Fluoreszenzlicht abzutrennen. Der Neigungswinkel wird derart gewählt, daß die Filterkante so nah wie möglich bei 523 nm liegt. Der nachfolgende 50/50-Strahlteiler ermöglicht die simultane Aufnahme der Spektren und der zeitaufgelösten Photonen für jedes einzelne Molekül. Für die zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung wird eine TCSPC-Karte (SPC-630; Becker & Hickl) verwendet. Alle Messungen werden bei Raumtemperatur unter Luft durchgeführt.

Die Ensemblemessungen werden mit zwei verschiedenen Emissionsfiltern durchgeführt, um entweder die Donoremission oder die Akzeptoremission auszuwählen. Die Ensemblemessungen werden mit zwei verschiedenen Emissionsfiltern durchgeführt, um entweder die Donoremission oder die Akzeptoremission zu messen. Zur Messung der Donoremission wird ein Bandpassfilter (HQ532/50, Chroma) eingebaut, während die Akzeptoremission durch einen Langpassfilter (HQ655 LP, Chroma) vor dem Detektor ausgewählt wird. Die Geräte-Antwortfunktion (IRF) hat eine Halbwertsbreite von ~ 45 ps.

In **Abbildung 128** sind die Anstiegs-/Abklingprofile für die Ensemblemessungen für beide Emissionsfilter und die Geräte-Antwortfunktion aufgetragen.

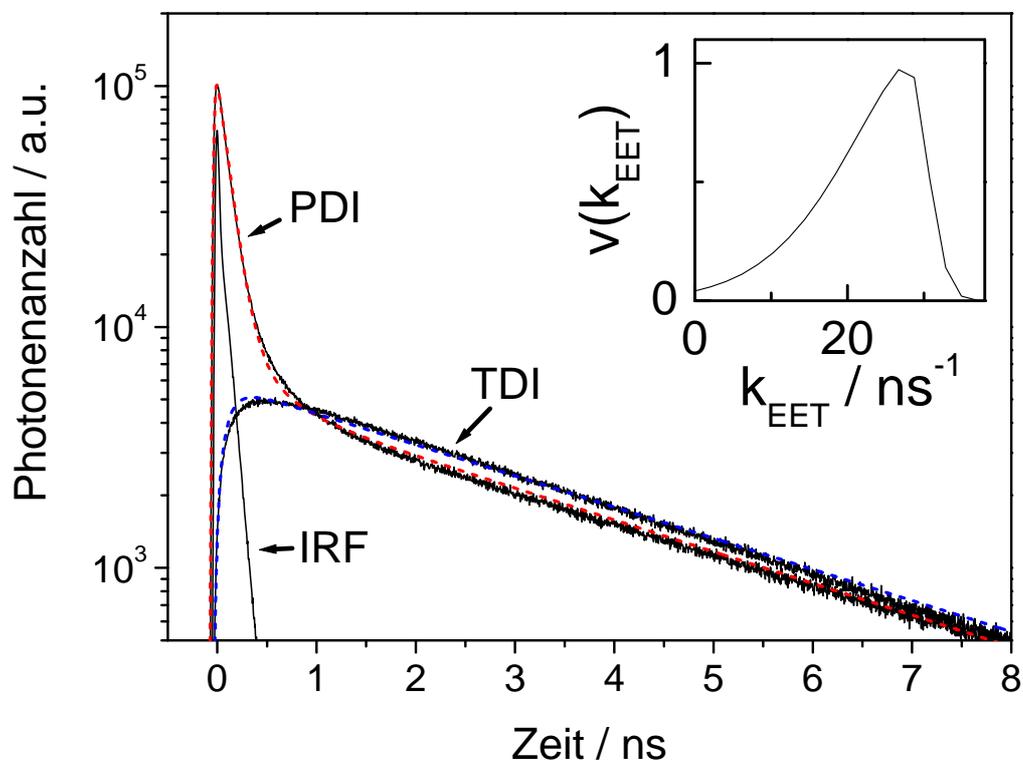


Abbildung 128: Anstiegs-/Abklingprofile für die Ensemblemessungen der in Toluol gelösten Diade, wobei entweder die Donor- (PDI) oder Akzeptoremission (TDI) ausgewählt werden. Zum Vergleich wird auch die Geräte-Antwortfunktion (IRF = Instrument Response Function) aufgetragen. Die durchgeführten globale Anpassungen der Daten liefern die rote (PDI) und die blaue Linie (TDI). Die erhaltene Verteilung der Transferraten ist in dem Einschub dargestellt.

Die Fluoreszenz des Donors PDI hält deutlich länger als die IRF an, was ermöglicht, daß man die Energietransferrate aus dem Abklingprofil erhält. Das Anstiegsprofil enthält auch Informationen über den Energietransfer. Eine globale Anpassung der Daten wird durchgeführt, wobei die Daten der Donor- und der Akzeptorfluoreszenz an einfache Energietransferkinetiken unter Berücksichtigung der Geräte-Antwortfunktion angepaßt werden. Eine einzelne Energietransferrate reicht nicht aus, um die Daten zu beschreiben. Stattdessen ist eine Verteilung von Energietransferraten $v(k_{\text{EET}})$ erforderlich. In einer Festkörpermatrix würde man aufgrund unterschiedlicher räumlicher Umgebungen und leicht

unterschiedlicher Konformationen mit einer Verteilung der Energietransferraten rechnen. In Toluol bei Raumtemperatur würde man jedoch zuerst eine einzige Energietransferrate erwarten. In grober Abschätzung läßt sich der Durchmesser eines hypothetischen, sphärischen Körpers in Toluol mit einer Rotationskorrelationszeit von 100 ps mit der Stokes-Einstein-Debye-Beziehung

(8)

$$\frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} = \frac{4}{3} R_H^2 D_{\text{rot}}$$

und der Beziehung zur Rotationskorrelationszeit τ_L

(9)

$$L(L+1) \tau_L = \langle D_{\text{rot}}^{-1} \rangle$$

mit:

- R_H ist dabei der hydrodynamische Radius
- k_B ist die Boltzmannkonstante
- T ist die absolute Temperatur
- η die Viskosität des Lösungsmittels (Toluol)
- L die Ordnung des Legendre-Polynoms ($L = 1$ wurde verwendet)
- D_{rot} ist der Rotationsdiffusionskoeffizient

berechnen. Interessanterweise ist der für den hydrodynamischen Radius erhaltene Wert von $R_H \approx 4 \text{ \AA}$ wesentlich kleiner als der Abstand zwischen den Enden der Diade **109** $r_{AD} \approx 60 \text{ \AA}$. Daher kann man annehmen, daß die Konformationsänderungen der Diade **109** ebenso wie ihre gesamte Umorientierung in einem Zeitrahmen stattfinden, der in der Größenordnung des Energietransfers oder sogar in einem noch kürzeren Zeitrahmen liegt. Bei der ersten PDI-TDI-Diade **79** zeigte sich, daß aufgrund des in gewissem Maße flexiblen Oligophenylenspacers unterschiedliche Konformationen der Diade bei Raumtemperatur vorliegen, die zu unterschiedlichen Energietransferraten führen.²²⁵ Dazu wird die Verteilung aus zwei Gaußglocken mit unterschiedlichen Breiten geformt. Der Einschub in **Abbildung 128** zeigt die angepaßte Verteilung mit einer mittleren Rate von $\langle k_{\text{EET}} \rangle = \langle 50\text{ps} \rangle^{-1}$. In Übereinstimmung mit den vorherigen Einzelmolekülmessungen ist der beobachtete Energietransfer etwas schneller als der aus dem spektralen Überlapp und der Molekülgeometrie durch die Förster-Theorie erwartete Wert $k_{\text{Förster}} = (150\text{ps})^{-1}$. Die Einzelmolekülexperimente wurden mit einer erheblich langsameren APD durchgeführt, wobei aber die Quanteneffizienz des

Detektionssystems höher war als bei den Ensembleexperimenten. Die **Abbildung 129** zeigt ein typisches Emissionsspektrum einer einzelnen Diade vor dem Ausbleichen des Donors PDI. Das Spektrum ist sowohl für die Donor- als auch für die Akzeptoremission gut aufgelöst und erlaubt die Bestimmung der Maxima.

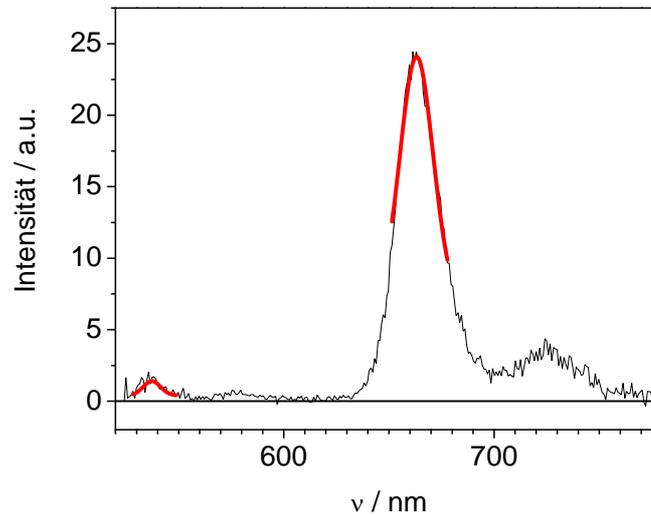


Abbildung 129: Emissionsspektrum einer einzelnen in PMMA eingebetteten Diade **109**. Beide Emissionsmaxima (PDI und TDI) können durch Gaußverteilungen gefittet werden.

Die Energietransferzeiten können auch in diesem Fall wie bei den ersten Messungen aus den zeitaufgelösten Messungen der intakten Diade und der Diade nach dem Ausbleichen des PDIs erhalten werden (**Abbildung 130**).

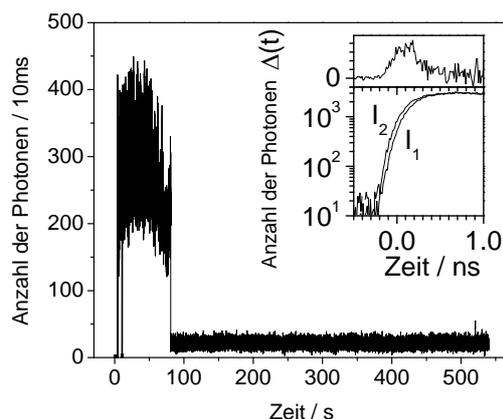


Abbildung 130: Zeitspur derselben einzelnen Diade, die in der vorherigen **Abbildung 129** gezeigt wurde. Nach 80 s bleicht zuerst das PDI, was man an dem Intensitätsabfall erkennen kann. Die dazugehörigen Anstiegs-/Abklingprofile (vor und nach dem Ausbleichen) sind in dem Einschub dargestellt. Die Profile bestehen 1×10^6 registrierten Photonen vor und 5×10^5 Photonen nach dem Ausbleichen des PDIs. Die Differenz $\Delta(t)$, die in dem oberen Teil des Einschubes zu sehen ist, entsteht aufgrund des Energietransfers (siehe Gleichung (5)).

Dabei beobachtet man, daß die TDI Fluoreszenz stärker variiert als die PDI Fluoreszenz, was man auf die stärkeren Polarisierbarkeit des TDIs zurückführen kann.

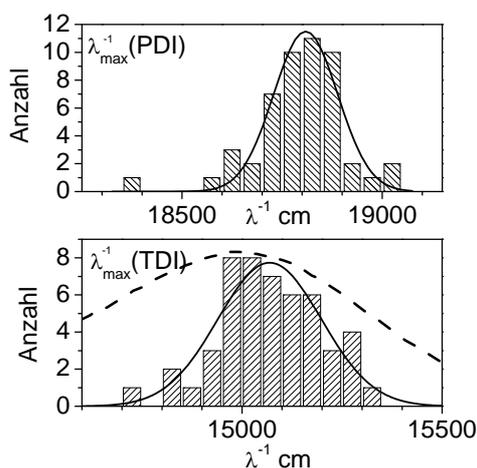


Abbildung 131: Verteilung der Positionen der Maxima der Emissionsspektren von PDI und TDI. Die Maxima werden durch die stückweise Anpassung der Einzelmolekülspektren erhalten (siehe **Abbildung 129**). Die Halbwertsbreiten (FWHM – Full Width at Half Maximum) der Verteilungen wurden durch die Anpassungen an Gauß-Verteilungen bestimmt: $\text{FWHM}_{\text{PDI}}=190\text{cm}^{-1}$, $\text{FWHM}_{\text{TDI}}=305\text{cm}^{-1}$. Zum Vergleich wurde das Ensembleemissionsspektrum von in PMMA eingebettetem TDI aufgetragen (gestrichelte Linie).

Nach der klassischen Förster-Theorie würde die Berechnung des Energietransfers für jede einzelne Diade erfordern, daß das Emissionsspektrum des Donors und das Absorptionsspektrum des Akzeptors bekannt sind. Darüber hinaus wäre die molekulare Geometrie auf Einzelmolekülniveau erforderlich. Durch den Einfluß der PMMA-Luft Grenzfläche, der über die Fluoreszenzlebensdauer den Energietransfer beeinflusst, würde man wie schon erwähnt eine Streuung der Energietransferzeiten in einer Größenordnung von $\pm 6\%$ erwarten, was auch bei diesen Messungen kleiner wäre als die experimentell gefundene Verteilung. Trotz dieser Unsicherheiten soll in diesem Abschnitt ein einfacher Ansatz versucht werden, der die individuellen spektralen Eigenschaften der Diaden berücksichtigt. Nach der klassischen Förster-Theorie können die Energietransferzeiten wieder mit Gleichung (7) berechnet werden. Da neue spektrale Daten für beide Chromophore aufgenommen werden, wird bei diesen Berechnungen ein geringfügig anderer spektraler Überlapp von $J(\lambda) = 2.79 \times 10^{-22} \text{ m}^6 \text{ mol}^{-1}$ verwendet. Für die anderen Parameter werden exakt dieselben Werte wie bei der vorherigen Berechnung verwendet. Mit diesen Parametern erhält man einen Förster-Radius $R_0 = 7.1 \text{ nm}$ und eine Transferzeit von $\tau_{\text{EET}}^{\text{Förster}} = 150 \text{ ps}$. Die kleinen Abweichungen von den vorherigen Berechnungen stammen von den hier verwendeten neuen spektralen Daten. Der spektrale Überlapp für ein einzelnes Molekül läßt sich anhand des Fluoreszenzspektrums einer einzelnen Diade abschätzen (**Abbildung 129**). Um den spektralen Überlapp $J(\lambda)$ zu berechnen, wird die spektrale Form, die aus den Ensemblemessungen erhalten wird, verwendet. Allerdings wird die absolute Lage des Ensembleemissionsspektrums des PDIs angepaßt, um mit der Lage des Einzelmolekülemissionsspektrums übereinzustimmen. Die Lage des Absorptionsspektrums des Akzeptors TDI wird über das Absorptionsmaximum veranschlagt, wobei angenommen wird, daß der Stokes-Shift für jedes einzelne Molekül derselbe ist, der in den Ensemblemessungen erhalten wird. In **Abbildung 132** sind die experimentell ermittelten Energietransferraten k_{EET} gegen die individuellen $J(\lambda)$ Werte (spektraler Überlapp) aufgetragen, die wie oben beschrieben für jedes einzelne Molekül ermittelt werden. Die durchgezogene Linie repräsentiert die lineare Beziehung $k_{\text{EET}} = a \times J(\lambda)$ mit der Proportionalitätskonstanten a , die sich aus $a = \langle k_{\text{EET}} / J(\lambda) \rangle$ ergibt (Die Winkelklammer bedeutet dabei das Mittel über alle untersuchten Moleküle).

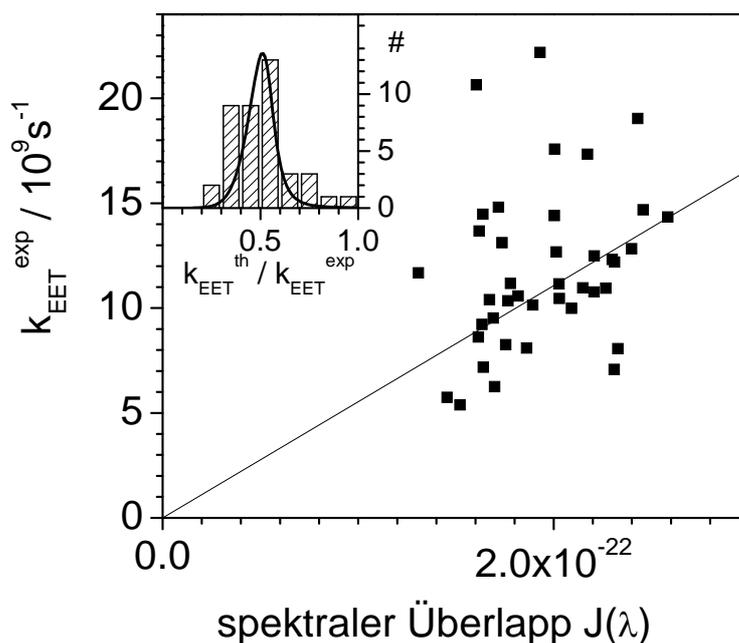


Abbildung 132: Für jede einzelne Diade werden die Energietransferraten $k_{\text{EET}}^{\text{exp}}$ bestimmt und gegen den abgeschätzten spektralen Überlapp aufgetragen (siehe Text). In dem Einschub $k_{\text{EET}}^{\text{exp}}$ wird mit dem theoretischen Wert $k_{\text{EET}}^{\text{th}}$ verglichen, der sich aus jedem einzelnen $J(\lambda)$ ergibt. Die durchgezogene Linie in dem Einschub ergibt sich aus einer Monte-Carlo-Simulation und gibt die Verteilung der Energietransferraten aufgrund unterschiedlicher molekularer Konformationen wieder (siehe Text).

Die Berücksichtigung der individuellen spektralen Eigenschaften der einzelnen Diaden führte dabei nicht wirklich zu der erhofften reduzierten Streuung der beobachteten k_{EET} Werte im Fall dieser Auswertungsmethode. Der vorausgesagte lineare Zusammenhang zwischen k_{EET} und $J(\lambda)$ ist mit dieser Auftragung nur schwer zu beweisen. Trotzdem stimmen die meisten ermittelten Datenpunkte recht gut mit der durchgezogenen Linie überein. Daraus läßt sich schließen, daß der Energietransfer der Diade mit der Förster-Theorie harmoniert, obwohl die Energietransferraten k_{EET} gegenüber den theoretischen Werten etwa um den Faktor 2 zu groß sind. Eine ähnliche Abweichung wurde auch bei den ersten Messungen an der Diade festgestellt. Bei den zeitaufgelösten Ensemblemessungen ist der Wert sogar etwa um den Faktor 3 zu groß.

Experimente und quantenchemische Rechnungen fanden bei der ersten PDI-TDI-Diade, in der die Chromophore durch einen para-Terphenyl-Spacer verbunden sind, eine nicht unerhebliche

Flexibilität des Moleküls. Für jede p-Phenylengruppe wurde dabei ein durchschnittlicher Biegewinkel von etwa 12° gefunden, was mit der Persistenzlänge eines entsprechenden Poly(p-phenylen) Polymers harmoniert. Die Persistenzlänge ist ein Maß für die Flexibilität einer Polymerkette und gibt an, auf welcher Länge das Molekül seine Biegung nicht ändert. Innerhalb eines Donor-Akzeptor-Paares sind es sowohl der Abstand zwischen den Chromophoren als auch die Orientierung der Dipolmomente der am Energietransfer beteiligten Chromophore Parameter, die die Transfereffizienz maßgeblich bestimmen. Daher implizieren unterschiedliche molekulare Konformationen umgehend eine Verteilung der Energietransferraten k_{EET} . Infolgedessen wird eine Monte-Carlo-Simulation (MC-Simulation) durchgeführt, um den Einfluß der Flexibilität des Moleküls auf die Verteilung der Energietransferraten k_{EET} abzuschätzen. Ausgehend von einer zufällig ausgewählten Orientierung des Donors PDI, werden nacheinander alle p-Phenyleneinheiten (und eine m-Phenyleneinheit) des Spacersegmentes und zum Schluß der Akzeptor TDI hinzugefügt. Innerhalb dieser Abfolge impliziert jede Einfachbindung einen zufällig ausgewählten Biegewinkel, wobei ein durchschnittlicher Biegewinkel von 12° sichergestellt wird.²²⁶ Die MC-Simulation wird 10^7 Mal wiederholt, um eine ausreichende Statistik sicherzustellen. Die resultierende Verteilung ist in **Abbildung 132** dargestellt. Die Skalierung der Verteilung wird dabei an das aufgetragene Histogramm angepaßt. Aus der MC-Simulation kann man zwei Schlüsse ziehen. Zu einem ist die Breite der simulierten Verteilung mit der experimentellen beobachteten Verteilung der Energietransferzeiten $(k_{\text{EET}}^{\text{exp}})^{-1}$ vergleichbar. Es scheint, daß in der molekularen Flexibilität der untersuchten Diade ein Hauptursprung der beobachteten Verteilung der Energietransferraten liegt. Zum anderen ist die Flexibilität der Diade aber nicht für die beobachtete Abweichung zwischen den theoretischen und experimentellen Werten verantwortlich. Das bedeutet, daß die Verteilung der Konformationen nicht erklären kann, warum der Energietransfer erheblich schneller ist, als man es nach Rechnungen mit den molekularen Parametern mit Gleichung (7) erwarten würde.

Der Vergleich der experimentellen Daten mit der Theorie basiert auf der Punkt-Dipol-Näherung der Förster Theorie. Wenn die effektive räumliche Ausdehnung der elektronischen Anregung des Donors und des Akzeptors in der Größenordnung intermolekularer Abstände liegt oder sogar größer ist, erwartet man Abweichungen von der Theorie. Es ist denkbar, daß die räumliche Nähe zwischen Donor und Akzeptor in der Diade der dominierende Beitrag zur beobachteten Abweichung zwischen der einfachen Förster-Theorie und den experimentellen Resultaten sein kann. "Through-Bond"-Wechselwirkungen (intramolekular über Bindungen) können den Energietransfer auch beschleunigen. Man kann allerdings annehmen, daß dieser

Beitrag aufgrund der Anzahl der Phenylgruppen im Verbindungselement und der in ersten PDI-TDI-Diade festgestellten Flexibilität eben dieser Phenylgruppen vernachlässigbar gering ist. Eine weitere Klärung kann möglicherweise durch quantenmechanische Rechnungen erfolgen, die die gesamten elektronischen Wechselwirkungen zwischen dem Donor und dem Akzeptor berücksichtigen.

5.4. TDI-PDI-TDI-Multichromophor

5.4.1. Motivation und Zielsetzung

Wenn ein sehr effektiver Fluoreszenz-Resonanz-Energietransfer (z. B. bei räumlicher Nähe der beteiligten Moleküle) zwischen einem Donor-Akzeptor-Paar stattfindet, wird selten Donoremission beobachtet. Dies ist auch für niedrige Anregungsleistungen bei dem Dendrimer **110** der Fall. Erst nach dem Ausbleichen des zentralen Terrylendiimids erscheint ein Perylenmonoimiddonorsignal. Bei hohen Anregungsleistungen wird dagegen sowohl Akzeptoremission als auch Donoremission beobachtet.²²⁷

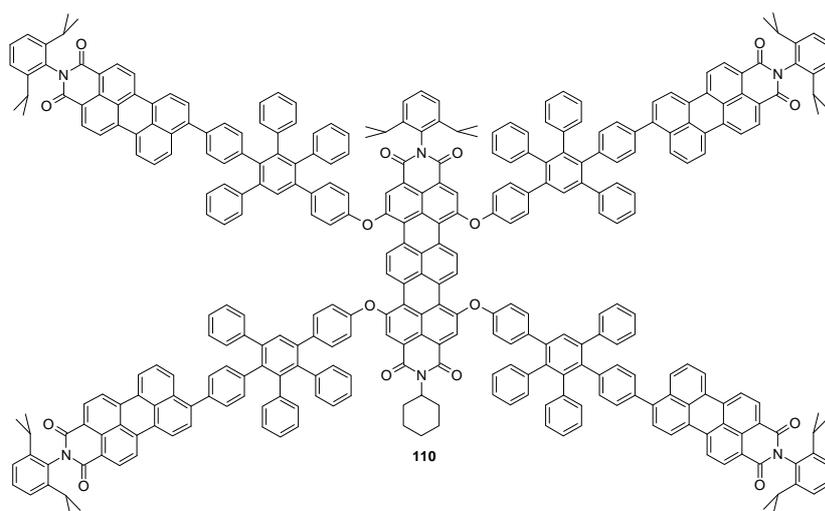


Abbildung 133: Strukturformel des Dendrimers **110**.

Die Anregung mit einem frequenzverdoppelten Titan-Saphirlaser bei 488 nm bei einer Anregungsleistung von 2500 W/cm² kann zum gleichzeitigen Auftreten von mehreren Anregungen innerhalb des Moleküls **110** führen. Dabei kann es zu einer Anregung des Donors kommen, wenn sich der Akzeptor schon im angeregten Singulettzustand befindet (**Abbildung 134**). Ein resonanter Energietransfer kann nicht stattfinden, da sich der Akzeptor schon in dem angeregten Zustand befindet. Diese indirekte Sättigung des Akzeptorübergangs ($k_{ET} \gg k_{f,Akz}$) bei hohen Anregungsleistungen wird als "Excitonblockade" bezeichnet.

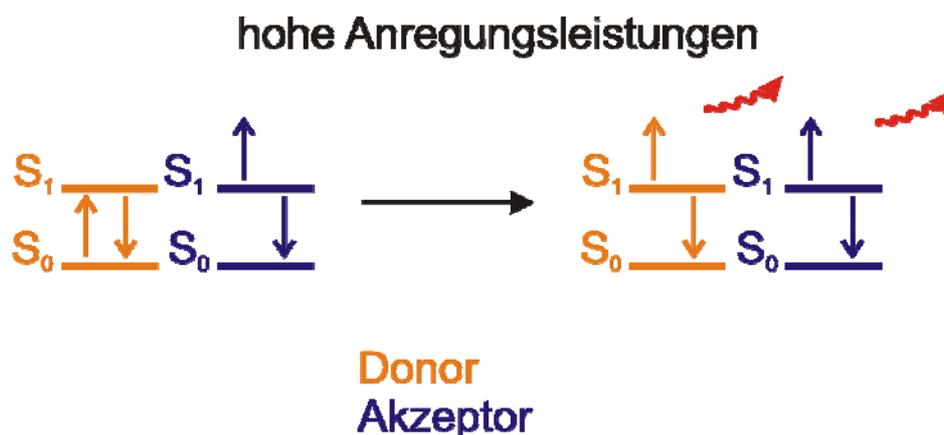


Abbildung 134: Schematische Darstellung der “Excitonblockade“.

Durch die Verwendung von zwei Lasern sollte sich diese Übertragung der Anregungsenergie in einem Donor-Akzeptor-System besser kontrollieren lassen. So könnte man in einer PDI-TDI-Diade (wie z. B.: **109**) das Perylendiimid mit einem grünen Farbstofflaser und das Terrylendiimid mit einem roten Farbstofflaser anregen. Wenn man nur das Perylendiimid anregt, sollte man nur die Akzeptoremission des Terrylendiimids beobachten. Wird auch das Terrylendiimid gleichzeitig angeregt, sollte der Akzeptorübergang bei einer gewissen Anregungsintensität gesättigt sein und auch Donoremission des Perylendiimids auftreten.

Ein Fall wurde in dieser Betrachtung bisher ausgelassen. Akzeptor-Donor-Akzeptor-Verbindungen würden eine interessante Erweiterung des eben beschriebenen Ansatzes darstellen, da erst bei mehreren Akzeptoren die Anregungsenergie in verschiedene Richtungen fließen kann (**Abbildung 135 a**). Durch die Anregung eines der beiden Akzeptoren könnte versucht werden, die Energieübertragung zu kanalisieren bzw. zu beeinflussen (**Abbildung 135 b**).

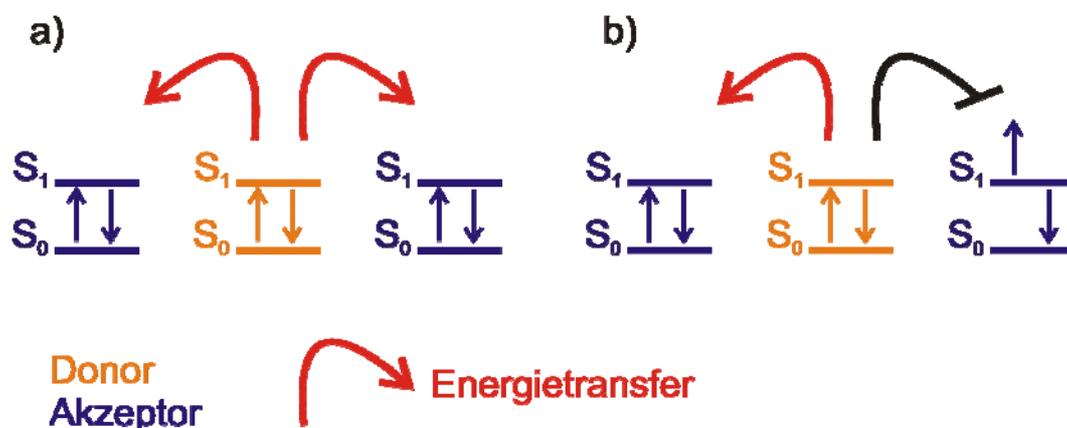


Abbildung 135: Schematische Darstellung der “Excitonblockade“ für eine Akzeptor-Donor-Akzeptor-Verbindung.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein Terrylendiimid-Perylendiimid-Terrylendiimid-Multichromophor dargestellt werden, um zu untersuchen, ob sich die Anregungsenergie auf bestimmte Wege leiten läßt. Die Diimide werden nicht nur verwendet, weil sie für die Einzelmolekülspektroskopie besonders geeignet sind, sondern auch, um eine möglichst direkte Vergleichbarkeit mit den bisher hergestellten Donor-Akzeptor-Verbindungen zu gewährleisten. Wie schon bei den hergestellten PDI-TDI-Diaden sollte zunächst ein möglichst einfaches Modellsystem konstruiert werden.

In einem symmetrischen Multichromophor könnte die Anregungsenergie von dem Perylendiimiddonor prinzipiell auf jeden der beiden identischen Terrylendiimidakzeptoren übertragen werden. Die durch die lokal unterschiedlichen Umgebungen hervorgerufene Symmetriebrechung wird bei den Einzelmolekülexperimenten jedoch zu unterschiedlichen FRET-Effizienzen führen. Energietransfermechanismen zwischen den beiden Akzeptoren werden dazu führen, daß im Emissionsspektrum bevorzugt nur ein Terrylendiimidakzeptor beobachtet werden wird, da das Terrylendiimid mit der höheren Übergangsfrequenz seine Energie auf das Terrylendiimid mit der niedrigeren Übergangsfrequenz übertragen wird. Nachdem die Absorptionsfrequenzen der beiden Terrylendiimide bestimmt wurden, kann versucht werden, das Terrylendiimid mit der niedrigeren Anregungsfrequenz selektiv anzuregen und den Energietransfer vom gleichzeitig angeregten Perylendiimid auf das andere Terrylendiimid zu kanalisieren. Dabei steht zum direkten Pumpen eines Terrylendiimidmoleküls nur der vibronische Teil des Spektrums zur Verfügung. In dem Emissionsspektrum kann man diesen gerichteten Energietransfer an dem Auftauchen der Emissionsübergänge des Akzeptors mit der höheren Übertragungsfrequenz, die zum Grundzustand führen, erkennen.

5.4.2. Syntheseplanung eines Akzeptor-Donor-Akzeptor-Systems

In dem denkbar einfachsten Modellsystem sind zwei identische Terrylendiimide über ein zweifach funktionalisiertes Perylendiimid miteinander verknüpft. Wie schon bei den ersten PDI-TDI-Diaden soll die Verknüpfung der Farbstoffe über möglichst starre Abstandshalter erfolgen, um Orientierungs- und Abstandsvariationen zu minimieren. Außerdem ist die Anbringung von Löslichkeitssteigernden Gruppen in dem Spacerelement für einige Reaktionen, die Reinigung des Produktes und die Untersuchungen unerlässlich. Ein TDI-PDI-TDI-Multichromophor könnte ausgehend von einem zweifach funktionalisierten Perylendiimid über palladiumkatalysierte Reaktionen mit den entsprechend

monofunktionalisierten Terrylendiimid dargestellt werden. Die Synthese der Terrylendiimidkomponente kann über die bekannten Bausteine **83** und **98** erfolgen. Im Rahmen dieser Synthese muß daher als erster Schritt noch ein synthetischer Zugang zu einem in jeder Imidstruktur funktionalisierten Perylendiimid (wie z. B. **111**) gefunden werden, an das anschließend auch zwei löslichkeitssteigernde Segmente angefügt werden können.

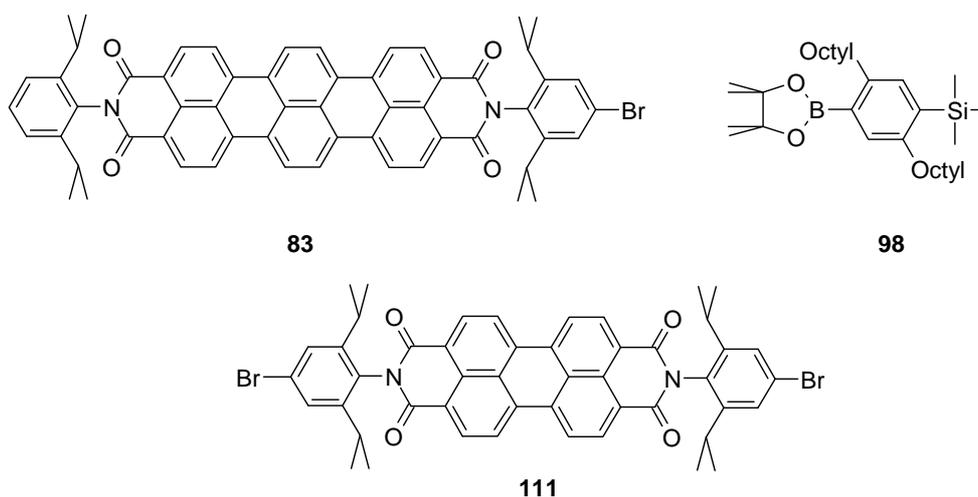


Abbildung 136: Strukturformeln der zur Multichromophorsynthese benötigten Bausteine **83**, **98** und **111**.

5.4.3. Synthese der Bausteine des Akzeptor-Donor-Akzeptor-Systems

Der einfachste synthetische Zugang zu dem disubstituierten Perylendiimid **111** scheint die Imidisierung von Perylendianhydrid **3** mit 4-Brom-2,6-Diisopropylanilin (**86**) zu sein. Wie schon erwähnt, läßt die geringe Löslichkeit von **3** keine Reaktion in Propionsäure zu. Daher wurden basische Imidisierungsbedingungen (Chinolin, Zinkacetat, 210°C) gewählt. Trotz der drastischen Imidisierungsbedingungen und einer langen Reaktionszeit von 24 h, liegt das Edukt **3** nach der Aufarbeitung praktisch unverändert vor. Das ist nicht überraschend, da schon von gescheiterten Imidisierungen mit dem reaktiveren 2,6-Diisopropylanilin (**88**) berichtet wurde.²²⁸ Neben den sterisch anspruchsvollen Alkylsubstituenten wird die Imidisierung in diesem Fall durch den elektronenziehenden Bromsubstituenten zusätzlich erschwert.

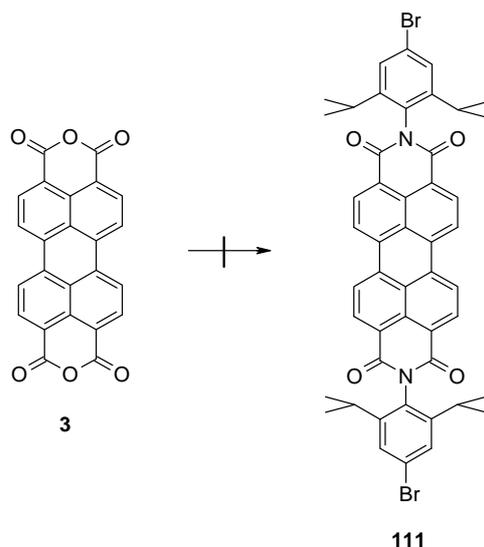


Abbildung 137: Syntheseversuch zur Darstellung von **111**.

Da eine Synthese von **111** aus dem Perylendianhydrid **3** nicht gelang, wird ein Weg eingeschlagen, der der Synthese des Perylendiimids mit einer Bromfunktion gleicht. Unter Suzuki-Bedingungen kann 4-Brom-1,8-naphthalinmonoanhydrid (**57**) mit einem weiteren Molekül **57** zu der Binaphthylverbindung **112** gekuppelt werden. **112** unterscheidet sich von dem Perylendianhydrid **3** dadurch, daß die Löslichkeit von **112** das Einkondensieren von 4-Brom-2,6-Diisopropylanilin (**86**) in beiden Anhydridgruppen von **112** unter sauren Imidisierungsbedingungen in Propionsäure gestattet. Nach der Aufarbeitung der Reaktion wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt.

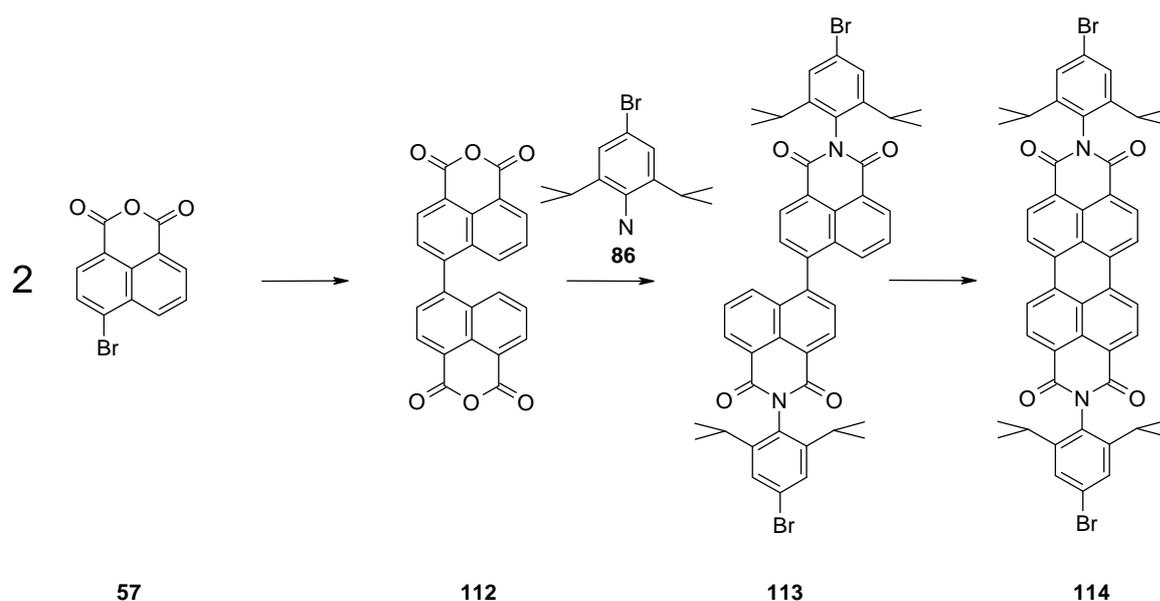


Abbildung 138: Synthese von Perylendiimid **111**.

Im FD-Massenspektrum von **113** ist der Molekülionenpeak bei 872,7 m/z erkennbar. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in **Abbildung 139** belegt die gelungenen Kondensationen und die Konstitution von **113** durch charakteristische Resonanzen. Die Protonen der bromfunktionalisierten Imidstrukturen (a) erscheinen als Singulett bei 7.50 ppm. Im tiefsten Feld erscheinen die Resonanzen der in Nachbarposition zur Imidstruktur befindlichen Protonen. Die Protonen h und g bilden das AB-System. Das Triplet bei 7.72 ppm stammt von den Protonen e, die mit den Protonen d und f das ABX-System bilden. Die aliphatischen Signale der Imidsubstituenten erscheinen als zwei Multipletts im Bereich zwischen 2.90 und 2.69 ppm (b, CH) und im Bereich zwischen 1.25 und 1.11 ppm (c, CH_3).

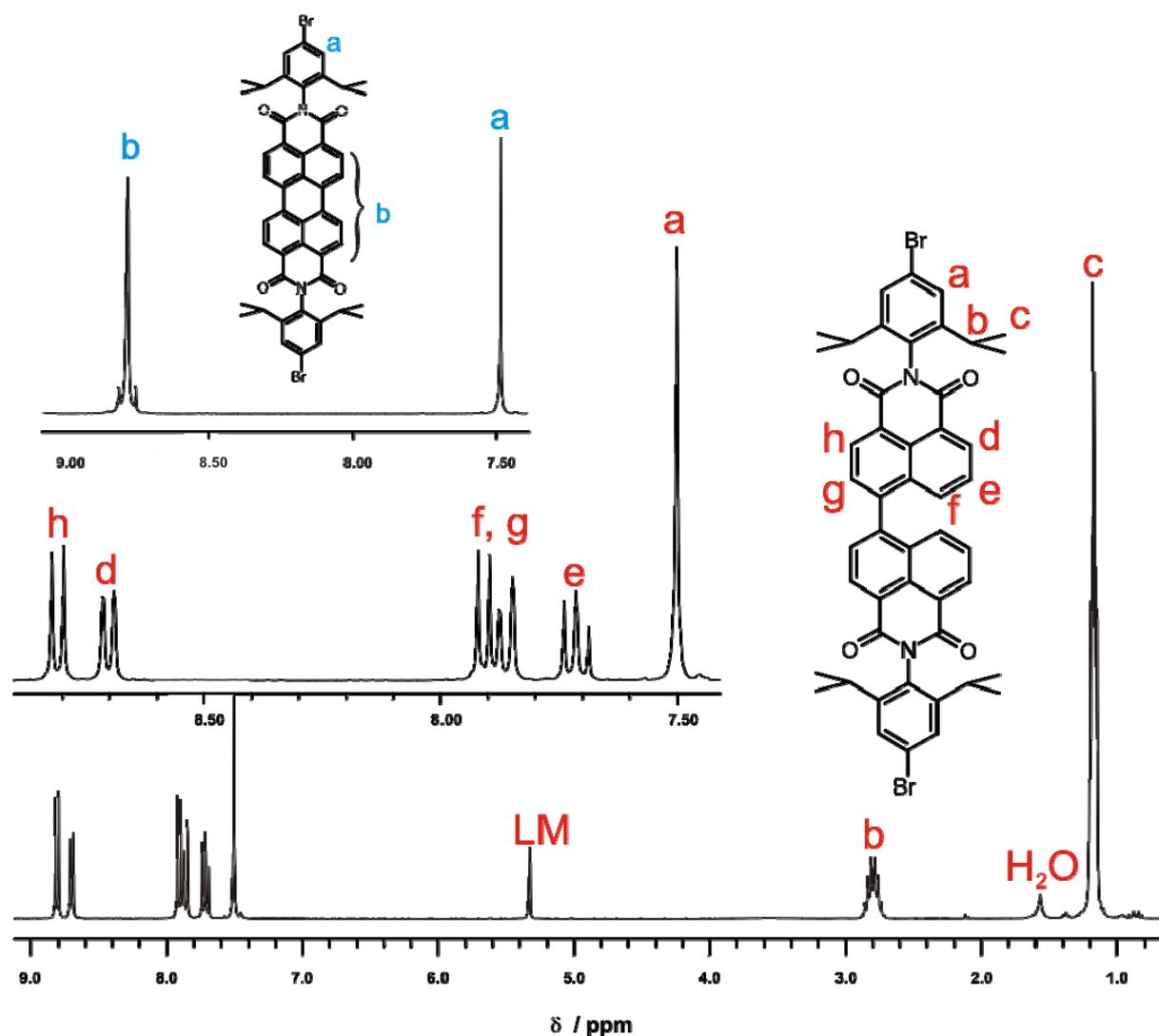


Abbildung 139: 300 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (LM = CD_2Cl_2 , 25 °C) von **113**. Der aromatische Bereich des Spektrums ist vergrößert dargestellt. Als Einschub ist der aromatische Bereich des 300 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (LM = CD_2Cl_2 , 25 °C) von **111** abgebildet, der die aromatischen Signale zeigt.

Im dem nächsten Reaktionsschritt wird die Binaphthylverbindung **113** schließlich zu dem Perylendiimid **111** umgesetzt. Die basische Cyclodehydrierung erfolgt mit Kaliumcarbonat in Ethanolamin bei 160°C, wobei ein Farbwechsel nach Orange stattfindet. Nach Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie erhält man einen orangeroten Feststoff. Im FD-Massenspektrum wird der Molekülionenpeak bei $m/z = 767.8$ detektiert, woraus man schließen kann, daß die Zielverbindung **111** unter den Reaktionsbedingungen nicht debromiert wurde. Aufgrund der hohen Symmetrie ist der aromatische Teil des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **111** einfacher aufgebaut als das Spektrum der Perylendiimidvorstufe **113** (**Abbildung 139**). Die Protonen des Farbstoffgerüsts überlagern sich zu einem Multiplett im Bereich zwischen 8.87 und 8.77 ppm. Bei 7.52 ppm findet sich das Singulett-Signal der Protonen der Imidstruktur. Wäre die Verbindung **111** auch nur teilweise debromiert, würde man wie bei dem Perylendiimid mit nur einer Bromfunktion **89** im Spektrum ein Triplett-Signal eines para-ständigen Protons sehen (siehe **Abbildung 110**), das mit dem Singulett-Signal bei 7.52 ppm überlagert.

Als nächstes werden die bromfunktionalisierten Imidstrukturen der Farbstoffe in die entsprechenden silyl-geschützten Biarylimidstrukturen überführt. Dabei handelt es sich nicht nur um eine einfache Spacerverlängerung, sondern vor allem auch um eine löslichkeitssteigernde Maßnahme. Wenn alle Farbstoffe langkettige Alkylgruppen tragen, kann man erwarten, daß die Löslichkeiten der Zwischenprodukte und des Zielmultichromophors ausreichend ansteigen. Nach den Entschützungen stehen die Verbindungen für weitere palladiumkatalysierte Reaktionen zur Verfügung.

Um das Perylendiimid **115** aus der bromfunktionalisierten Verbindung **83** zu synthetisieren, wird der silyl-geschützte Boronsäureester **98** durch eine Suzuki-Kupplung angeknüpft. Nach der Aufarbeitung wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Der Molekülpeak im FD-Massenspektrum bei $m/z = 1207.7$ bestätigt die erfolgreiche Synthese der Verbindung **115** ebenso wie die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Dies erkennt man sowohl an dem charakteristischen Signal der Trimethylsilylgruppe in **Abbildung 141** bei $\delta = 0.38$ ppm (e) als auch an den Signalen der Alkylketten. Die Zuordnung der aliphatischen Protonen der Verbindung ist in **Abbildung 141** dargestellt. Die aromatischen Protonen des trimethylsilylsubstituierten Phenylringes erscheinen als zwei Singuletts bei $\delta = 7.38$ (d) und 7.16 ppm (i). Die aromatischen Protonen des benachbarten diisopropylsubstituierten Phenylringes (j) zeigen ein Singulett-Signal bei $\delta = 7.23$ ppm. Bei dem AB_2 -System der anderen Imidstruktur besteht der A-Teil aus einem Triplett bei $\delta = 7.42$ ppm (v) und der B_2 -

Teil aus einem Dublett bei $\delta = 7.29$ ppm (u). Im tiefsten Feld im Bereich $\delta = 8.74$ - 8.55 ppm überlagern sich die Protonen des Terryengerüsts zu Multipletts.

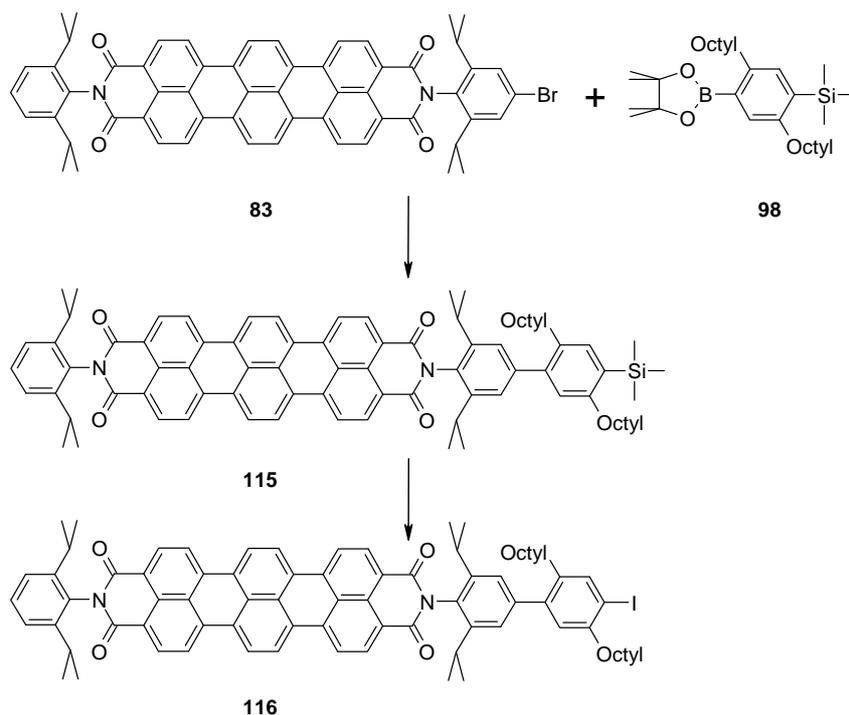


Abbildung 140: Synthese des iodfunktionalisierten Terrylendiimids **116**.

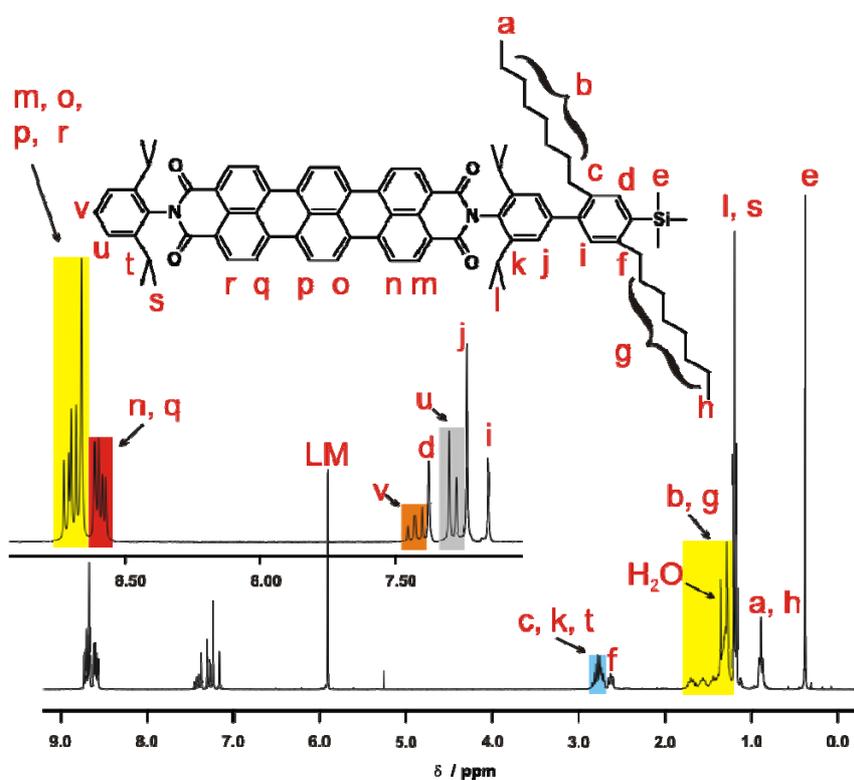


Abbildung 141: 300 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (LM = $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 120 °C) von **115**. Der aromatische Bereich des Spektrums ist vergrößert dargestellt.

Im nächsten Schritt erfolgt die Iodo-Desilylierung der Trimethylsilylgruppe von **115** mit Iodmonochlorid in Dichlormethan. Das nach einer entsprechenden Aufarbeitung (Reste von Iodmonochlorid sind mit Natriumthiosulfat-Lösung zu behandeln) erhaltene Rohprodukt **116** wird in THF gelöst und in Methanol ausgefällt. Die spektroskopischen Daten bestätigen die gelungene Iodo-Desilylierung.

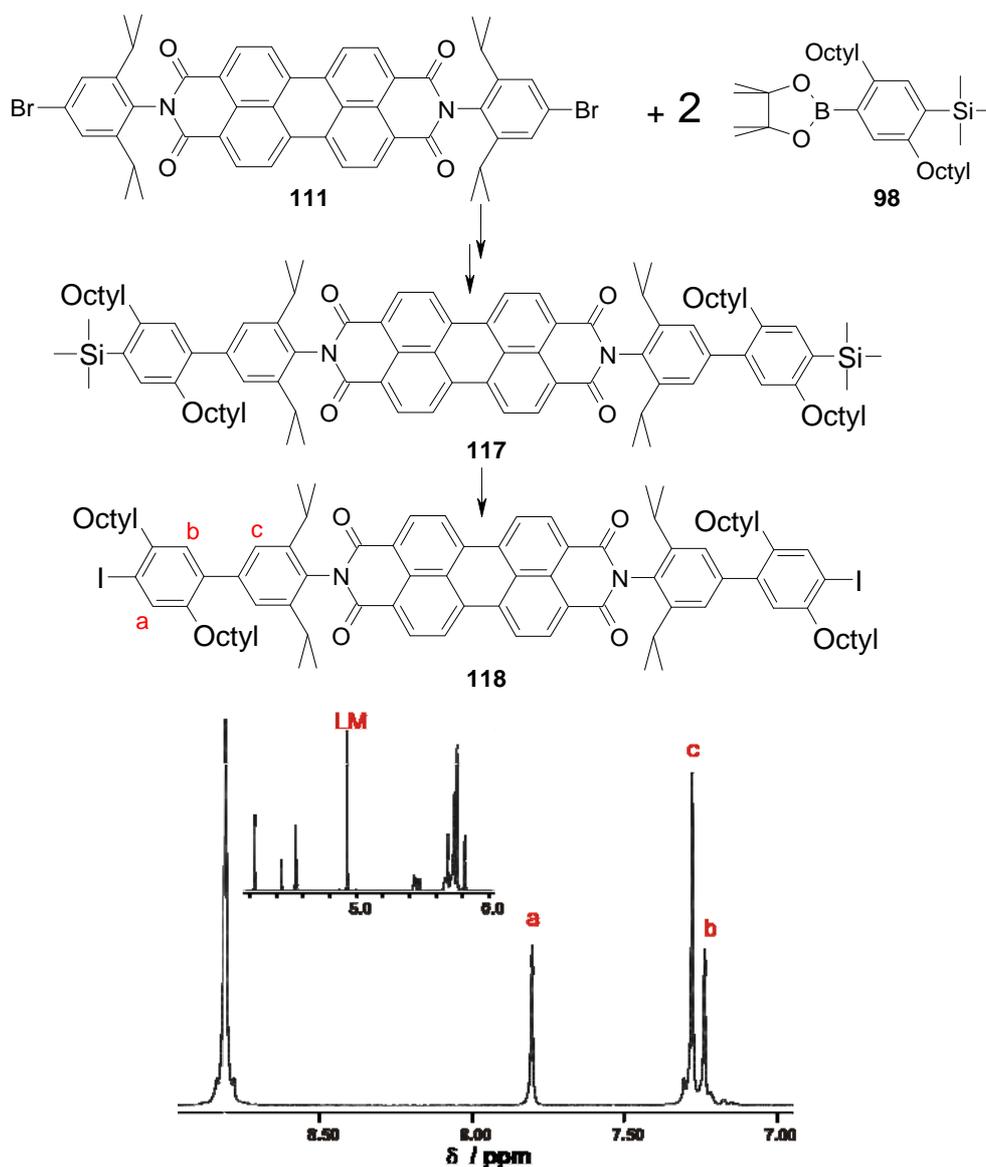


Abbildung 142: Synthese des iodfunktionalisierten Terrylendiimids **118**. Im unteren Teil der Abbildung ist der aromatische Bereich des 300 MHz-¹H-NMR-Spektrum (LM = CD₂Cl₂, 25 °C) von **118** dargestellt. Das gesamte Bereich des Spektrums ist in dem Einschub dargestellt.

Die Löslichkeit der Perylendiimidkomponente **111** läßt sich durch dieselben Reaktionen verbessern. Zunächst baut die zweifache Suzuki-Kupplung des bromfunktionalisierten

Perylendiimids **111** mit dem Boronsäureester **98** silylgeschützte Biphenylsegmente in jeder Imidstruktur auf. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung liefert die Abspaltung der TMS-Schutzgruppen von **117** mit Iodmonochlorid die zweifach iodfunktionalisierte Verbindung **118**. Das FD-Massenspektrum zeigt einen Peak bei $m/z = 1565.0$, was auf eine vollständige Iodo-Desilylierung schließen läßt. Im Unterschied zu **117** zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **118** kein Signal mehr für die Protonen der Trimethylsilylgruppen bei 0.38 ppm (**Abbildung 142**). Aufgrund der hohen Symmetrie zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im aromatischen Bereich nur sehr wenige Signale, woran man gut erkennen kann, daß der Substituentenaustausch gelang. Wie erwartet erscheinen die Protonen in ortho-Stellung zu den Iodsubstituenten (a) nach der Entschützung zu tieferem Feld hin verschoben bei $\delta = 7.81$ ppm. Die aromatischen Protonen in meta-Stellung zu den Iodsubstituenten (b) liefern ein Singulett bei $\delta = 7.24$ ppm. Die übrigen Protonen der Imidstruktur (c) sind dem Singulett bei $\delta = 7.28$ ppm zuzuordnen. Im tiefsten Feld überlagern sich die Protonen des Perylengerüsts zu einem Multiplett zwischen 8.93 und 8.71 ppm mit einer Intensität von insgesamt acht Protonen.

An dieser Stelle stellt sich die Frage, wie das zentrale Perylendiimidsegment **118** mit zwei Terrylendiimiden **116** verbunden werden soll. Verschiedene palladiumkatalysierte C-C Kupplungsreaktionen (Sonogashira, Stille, Suzuki) bieten sich dazu an. Einer der beiden iodfunktionalisierten Farbstoffe muß jedoch in jedem Fall in einem zusätzlichen Schritt in eine für die jeweilige palladiumkatalysierte Reaktion benötigte funktionelle Gruppe umgewandelt werden. In Suzuki-Reaktionen werden Boronsäuren bzw. Boronsäureester eingesetzt. Bei der Hagihara-Kupplung werden Arylhalogenide unter Palladiumkatalyse mit Alkinderivaten umgesetzt. Prinzipiell können in diesem Fall beide Reaktionen verwendet werden, da sich auch Dreifachbindungen als starre Verbindungselemente eignen. Da die zu kuppelnden Imidstrukturen der Farbstoffe identisch sind, könnte jeder der beiden Farbstoffe für die Kupplungsreaktion der beiden Komponenten funktionalisiert werden. Es erscheint aber praktikabler, die Iodfunktionen des Perylendiimids **118** in Ethinylfunktionen bzw. Boronsäureestern zu überführen, da das Perylendiimid über eine sehr viel bessere Löslichkeit als das Terrylendiimid **116** verfügt, was die anstehenden Reaktionen erheblich erleichtert. Um eine vollständige Kupplungsreaktion des Multichromophors zu gewährleisten und eine Homokupplung des Perylendiimidbausteins weitestgehend zu vermeiden, ist es notwendig, die monofunktionelle Terrylendiimidkomponente **116** in der Kupplungsreaktion im Überschuß einzusetzen. Darüber hinaus ist es auch noch aus einem weiteren Aspekt nicht

empfehlenswert, das difunktionelle Perylendiimid **118** als Halogenkomponente einzusetzen. Die Dehalogenierung der Halogenkomponente ist eine Nebenreaktion bei Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen. Im vorliegenden Fall würde eine partielle oder komplette Dehalogenierung der diiodfunktionalisierten Perylendiimidverbindung **118** die Produktbildung verhindern. Eine Dehalogenierung des monofunktionalisierten Terrylendiimids **116** ist dagegen nicht kritisch, da die Verbindung im Überschuß eingesetzt werden kann. Auch während der Reaktion könnte noch erneut Edukt **116** zugeführt werden. Daher werden das Terrylendiimid **116** in der finalen Kreuzkupplung als Halogenkomponente eingesetzt und geeignete funktionelle Gruppen in das Perylendiimid **118** eingebracht.

Geschützte Ethinylfunktionen können über eine Hagihara-Kupplung mit Triisopropylacetylen an die Iodfunktionen des Bausteins **118** angekuppelt werden. Triisopropylsilylethinylverbindungen lassen sich im Gegensatz zu Boronsäureestern, die für eine Suzuki-Reaktion des Perylendiimids eingeführt werden müßten, problemlos säulenchromatographisch reinigen. Boronsäureester hydrolysieren während der säulenchromatographischen Reinigung, was die Ausbeute besonders bei geringen Substanzmengen drastisch reduziert. Der Diboronsäureester des Perylenbausteins **118** könnte daher nicht vor dem letzten Reaktionsschritt von Nebenprodukten abgetrennt werden, die durch Aryl-Aryl-Kupplungen und Enthalogenerungen anfallen könnten. Diese Nebenprodukte und aus ihnen resultierende Folgeprodukte müßten nach der folgenden Suzuki-Kupplung von dem zu synthetisierenden Multichromophor abgetrennt werden. Ob dies gelingt, kann nicht vorhergesagt werden. Für eine Hagihara-Kupplung spricht außerdem, daß Iodaromaten bereits bei Raumtemperatur unter sehr milden Bedingungen umgesetzt werden können. Ausgehend von dem Perylendiimidbaustein **118** erfolgt daher eine Hagihara-Kupplung mit Triisopropylacetylen **119**, die die entsprechende Triisopropylsilylethinylverbindung **120** liefert. Nach der Entschützung der Alkylgruppen kann **121** in einer weiteren Hagihara-Reaktion mit zwei Terrylendiimiden zu dem Multichromophor **122** gekuppelt werden (**Abbildung 143**).

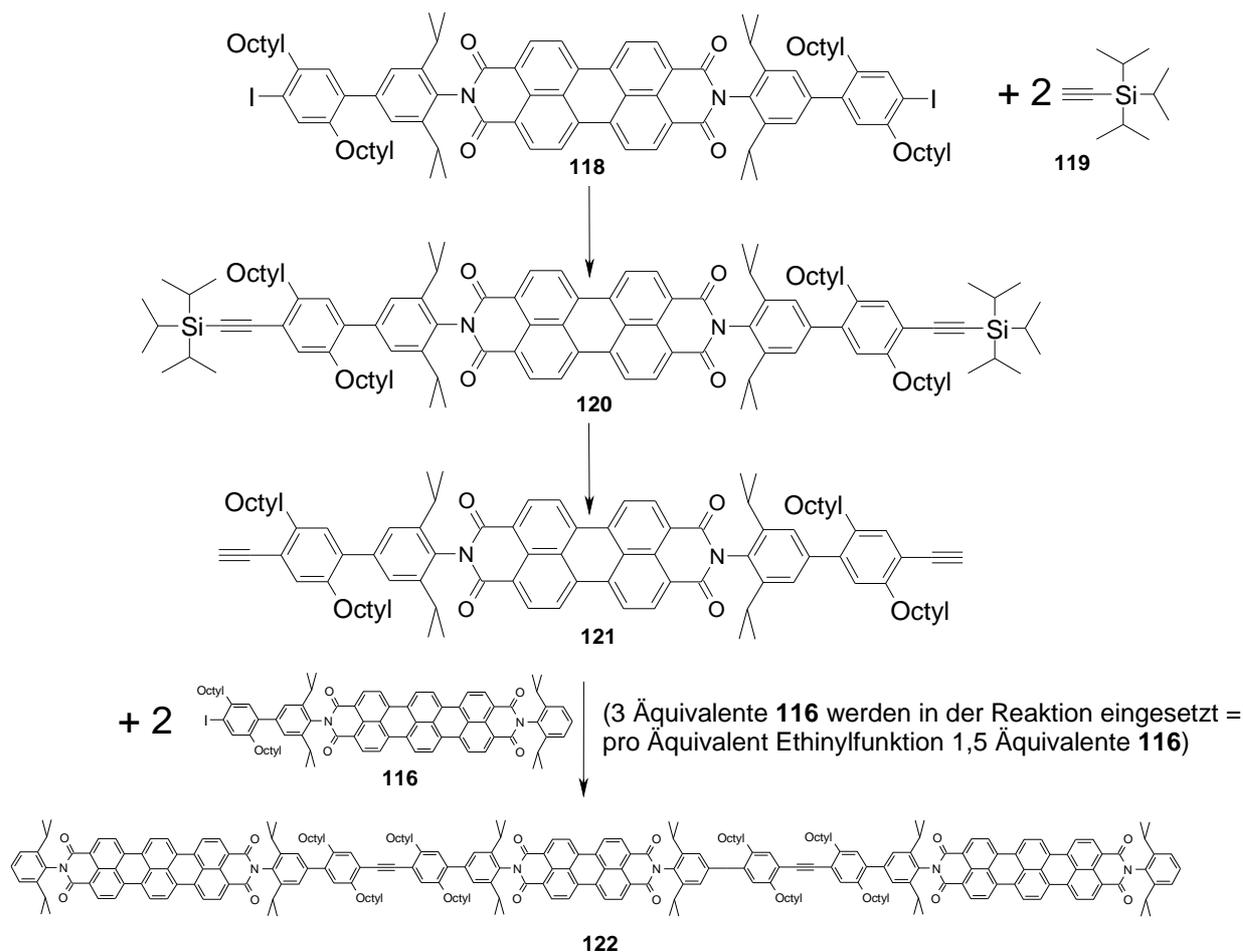


Abbildung 143: Synthese des TDI-PDI-TDI-Multichromophors **122**.

Das iodfunktionalisierte Perylendiimid **118** wird mit Triisopropylacetylen unter Palladiumkatalyse mittels Bis(triphenylphosphin)palladium-II-chlorid und Kupferiodid in einer Hagihara-Kupplung bei 40°C unter Argonatmosphäre in Triethylamin umgesetzt. Etwas THF muß als Hilfslösungsmittel bzw. Lösungsvermittler eingesetzt werden. Nach Aufarbeitung und chromatographischer Aufreinigung erhält man **120** in 37%iger Ausbeute. Der Molekülpeak im FD-Massenspektrum bei $m/z = 1670.2$ bestätigt die gelungene Einführung von zwei geschützten Ethynylfunktionen (**Abbildung 144**). Dies wird zusätzlich durch die Aufspaltung der Protonensignale im $^1\text{H-NMR}$ belegt (**Abbildung 145**). Das Spektrum zeigt das charakteristische Signal der Triisopropylsilylgruppen bei $\delta = 1.10$ ppm (a). Im Bereich der aromatischen Protonen oberhalb von 7 ppm treten aufgrund des Substitutionsmusters und der hohen Symmetrie nur drei Singulettssignale für die Protonen der Imidstrukturen auf. Diese Signale sind wie erwartet im Vergleich mit der Signallage im Spektrum des Eduktes **118** hochfeldverschoben. Die Protonen a treten aufgrund der Donorwirkung der geschützten Ethynylfunktionen deutlich hochfeldverschoben bei $\delta = 7.35$ ppm auf. Die übrigen Singulettssignale erscheinen bei 7.18 (d) und 7.14 ppm (c). Die Signale

des Perylengerüstes erscheinen in einem Multipllett von 8.80 bis 8.60 ppm. Alle übrigen Signale erscheinen praktisch unverändert (siehe **Abbildung 145**).

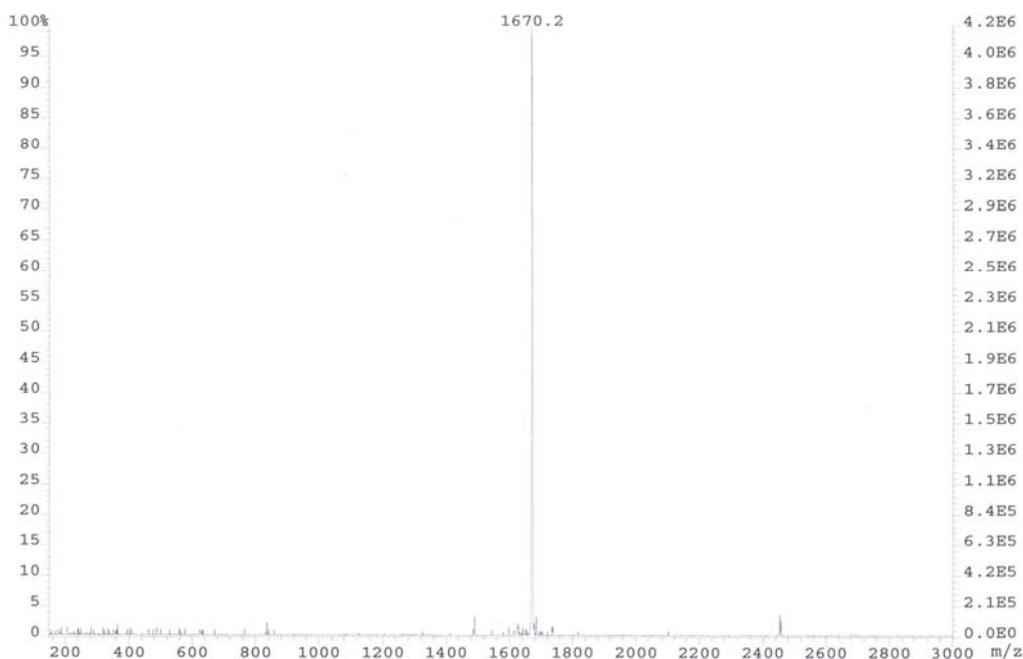


Abbildung 144: FD-Massenspektrum von **120**.

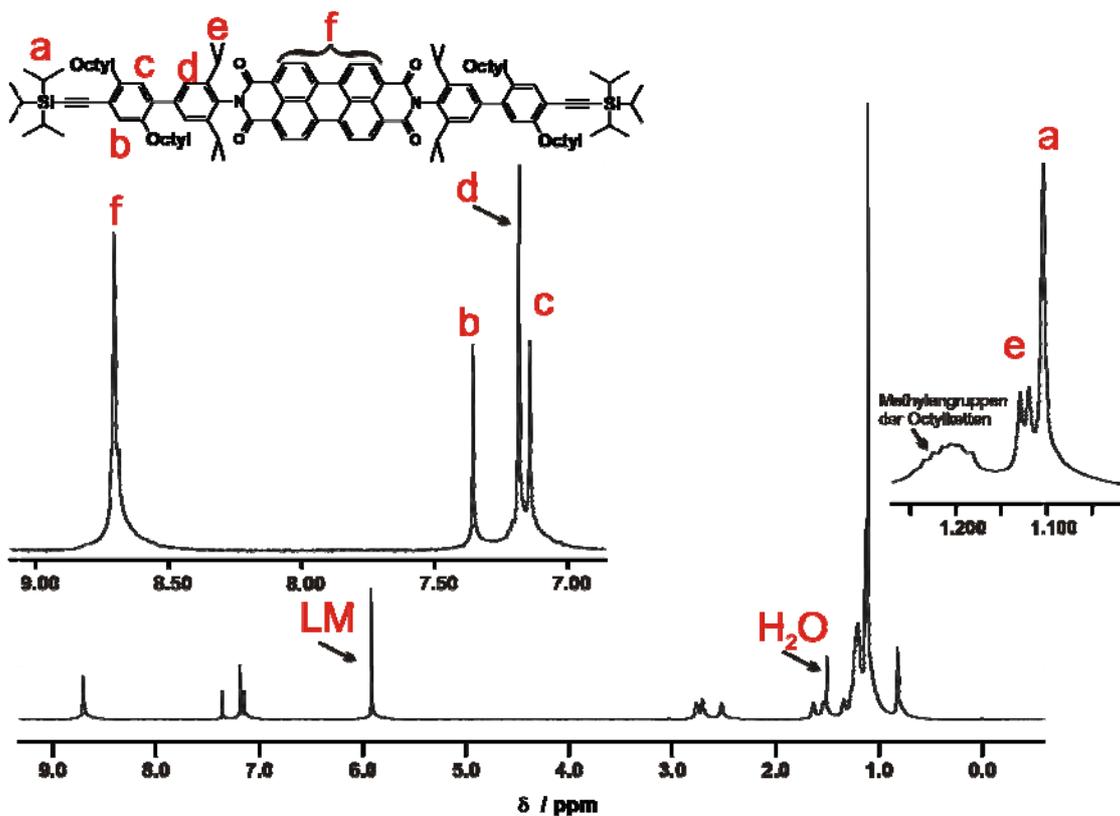


Abbildung 145: 700 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (LM = $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 120°C) von **120**. Einzelne Bereiche des Spektrums sind vergrößert dargestellt.

Vor der zweiten Hagihara-Kupplung zur Synthese des gewünschten Produkts muß die geschützte Acetylenverbindung **120** entschützt werden. Die Entschützung der geschützten Ethinylfunktionen mit Tetrabutylammoniumfluorid in THF führt zum Alkinderivat **121**. Die Mischung wird bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre 30 Minuten lang gerührt. Die Reaktion wird danach durch Wasserzugabe beendet. Das Produkt wird mit Methylenchlorid extrahiert, die organische Phase getrocknet und eingeengt und an Kieselgel chromatographiert. Der Molekülpeak im FD-Massenspektrum bei $m/z = 1359.9$ belegt die gelungene Entschützung. Die Ausbeute an entschützter Verbindung **121** beträgt 41%.

Im letzten Reaktionsschritt sollen zwei iodfunktionalisierte Terrylendiimide **116** in einer Hagihara-Reaktion an beide Ethinylfunktionen des Perylendiimids **121** angekuppelt werden. Als Katalysatorsystem wird die schon bei der Synthese des Perylendiimids **120** verwendete Kombination aus Bis(triphenylphosphin)palladium-II-chlorid und Kupferiodid eingesetzt. Triethylamin wird erneut als Lösungsmittel verwendet. Aufgrund der Unlöslichkeit des Terrylendiimids **116** muß THF erneut als Hilfslösungsmittel bzw. Lösungsvermittler eingesetzt werden. Dabei wird die Terrylendiimidkomponente **116** im Überschuß eingesetzt (pro Äquivalent Ethinylfunktion 1,5 Äquivalente Iodkomponente), damit eine möglichst vollständige Umsetzung erfolgt, da die Dehalogenierung der Halogenkomponente eine häufige Nebenreaktion bei palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen ist. Ein Überschuß der Iodkomponente sollte auch verwendet werden, da sich eine Diinbildung (Produkt der Glaser-Kupplung zweier Alkine) beim Einsatz von Pd(II)-Salze kaum vermeiden läßt. Anfangs wurde die Reaktion bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die Kupplung wird mittels Dünnschichtchromatographie und vor allem mittels MALDI-TOF-Massenspektroskopie anhand des auftretenden Produktpeaks verfolgt. Nach einer Woche Reaktionszeit bei Raumtemperatur kann dadurch festgestellt werden, daß sich unter diesen Reaktionsbedingungen trotz der langen Reaktionszeit noch kaum Produkt gebildet hatte. Bei der Messung stellt sich zusätzlich heraus, daß das iodfunktionalisierte **111** unter den Reaktionsbedingungen nicht dehalogeniert. Daher wird die Reaktionstemperatur nach erneuter Zugabe von Bis(triphenylphosphin)palladium-II-chlorid, Triphenylphosphin und Kupferiodid auf 40°C erhöht. Wegen des extrem langsamen Reaktionsverlaufes wird diesmal eine Reaktionszeit von zwei Wochen gewählt. Die erste Vorreinigung des Produktes mittels präparativer Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan) diente hauptsächlich zur Abtrennung des im Überschuss eingesetzten Terrylendiimids **116**, was belegt, daß während der gesamten Reaktionszeit immer Halogenkomponente **116** vorhanden war. Durch die zweite präparative Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan) können

einzelne Banden/Unterfraktionen gewonnen/isoliert werden. Die Zusammensetzung der Produktbanden/Produktfraktionen wird durch MALDI-TOF-Massenspektroskopie überprüft. Im Massenspektrum einer Fraktion wird ein Molekülionenpeak detektiert, der sich einer TDI-PDI-PDI-PDI-TDI-Verbindung zuordnen läßt. Das Spektrum einer weiteren Fraktion registriert den Molekülionenpeak der TDI-PDI-PDI-TDI-Verbindung. Der Molekülionenpeak der dritten Fraktion läßt sich der gewünschten TDI-PDI-TDI-Verbindung **122** (**Abbildung 146**) zuordnen. Dies ist ein deutliches Indiz für die erfolgreiche Kupplung von zwei Terrylendiimiden **116** mit dem Perylendiimidern **116**, da nur die Produktbildung ein Signal dieser Größenordnung liefern kann. Die Massendifferenzen zu den gefundenen Nebenprodukten sind aufgrund der großen Molekulargewichte der eingesetzten Edukte in diesem Fall sehr groß und damit eindeutig. Nach einer abschließenden säulenchromatographischen Reinigung der Produktfraktion erhält man die TDI-PDI-TDI-Verbindung **122**. Die Produktausbeute ist so gering, daß sie nicht mehr meßbar ist (< 10%, < 3 mg Produkt).

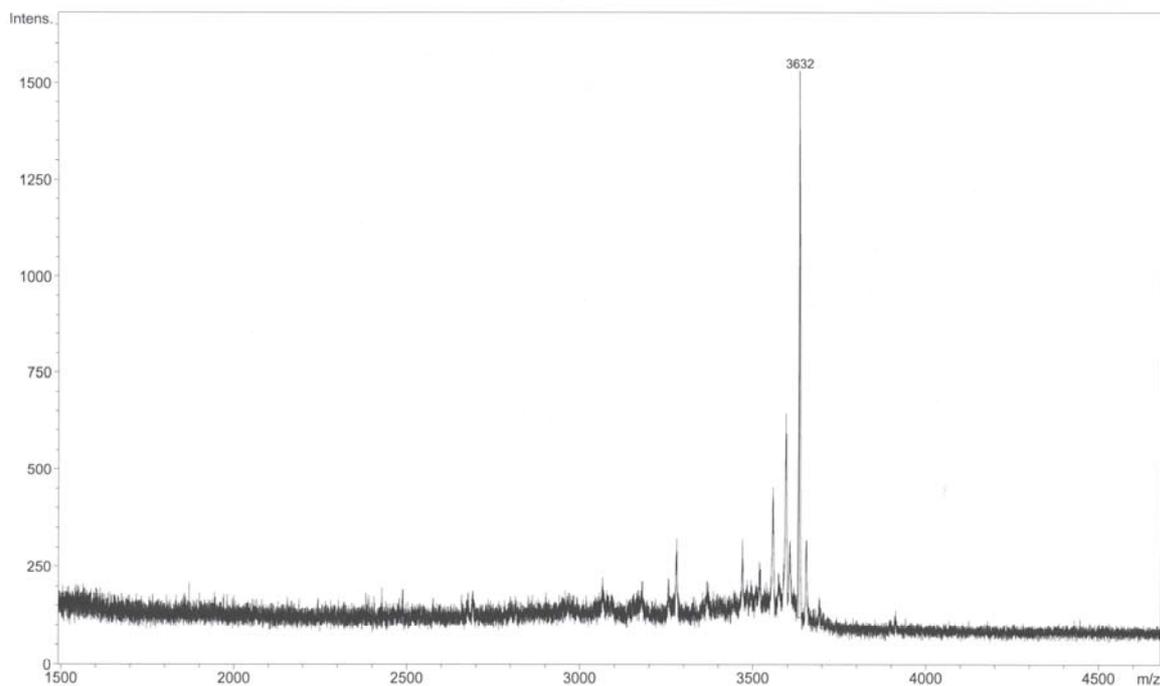


Abbildung 146: MALDI-TOF-Spektrum von **122**.

Das UV/VIS-Spektrum (**Abbildung 147**) ist ein weiterer Beleg für die Bildung der TDI-PDI-TDI-Verbindung **122**. In dem UV/VIS-Spektrum von **122** erkennt man sofort die charakteristischen Absorptionsbanden des PDIs und des TDIs. Die Lage der Absorptionsmaxima der beiden Chromophore im Multichromophor unterscheidet sich nicht

von denen der Einzelsubstanzen. Das gekuppelte System **122** zeigt gewissermaßen die Absorptionsspektren von einem Perylendiimid und zwei Terrylendiimiden in Überlagerung.

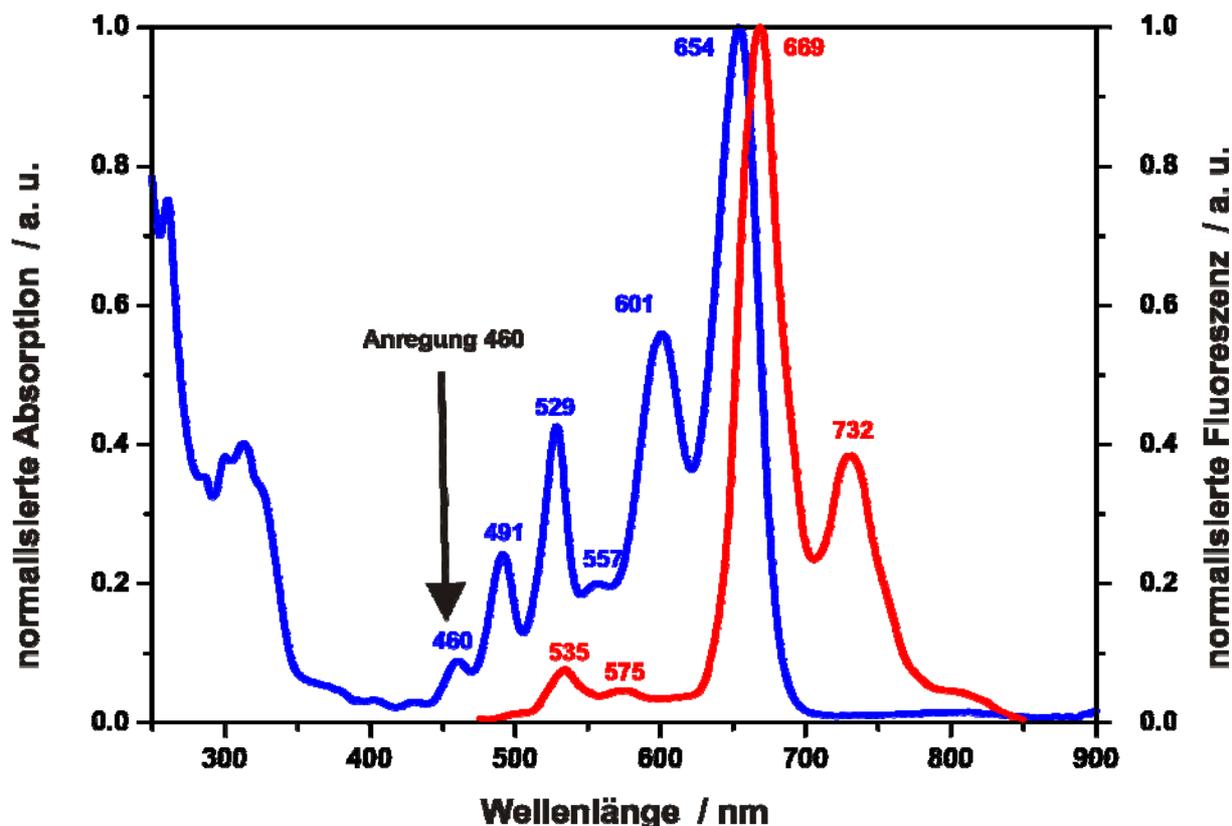


Abbildung 147: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **122** in CHCl_3 .

Die Kupplung führt also zu keiner Veränderung der drei konjugierten Systeme. Der Multichromophor **122** wird bei λ gleich 460 nm in einem Bereich des Absorptionsspektrums angeregt, in dem nur die Perylendiimidkomponente absorbiert. Das Fluoreszenzspektrum (**Abbildung 147**) zeigt bis auf einen Bereich zwischen 500 und 600 nm nur die TDI-Fluoreszenzbanden bei 669 und 732 nm. Da die TDIs bei einer Anregung von 460 nm nicht fluoreszieren, müssen die Terrylendiimidkomponenten von der Perylendiimidkomponente zur Fluoreszenz angeregt worden sein. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, daß das Perylendiimid mit den zwei Terrylendiimiden verknüpft ist, da sonst keine Emission der Terrylendiimidkomponenten beobachtet werden könnte. Eine sehr schwache Perylendiimidfluoreszenz, die ein Maximum bei 535 nm hat, ist im Bereich von 520 bis 600 nm zu erkennen. Die ersten Messungen zeigen damit, daß der Energietransfer auch bei diesem System wie schon bei den beiden ersten beiden Bichromophoren **79** und **109** fast vollständig verläuft. Die ersten Einzelmoleküluntersuchungen an dem TDI-PDI-TDI-

Multichromophor **122** sind Gegenstand des nächsten Unterkapitels. Auch diese Messungen belegen durch die Detektion von zwei Nullphononenlinien und zweistufigem Zerfall, daß **122** zwei Terrylendiimidkomponenten enthält. Eine zusätzliche Charakterisierung von **122** durch NMR-Messungen scheiterte an der geringen Löslichkeit.

An dieser Stelle stellt sich jetzt die Frage, wodurch sich die hier erzielte schlechte Ausbeute erklären läßt. Die Bildung von TDI-PDI-PDI-PDI-TDI und TDI-PDI-PDI-TDI deutet darauf hin, daß die Diethinylverbindung **121** trotz des eingesetzten Überschusses an Iodkomponente **116** schneller dimerisiert, als daß sie mit den iodfunktionalisierten Komponenten reagiert. An der Elektronenarmut der Ethinylkomponente **121** sollte dies nicht liegen, da schon Perylendiimide, unter praktisch denselben Bedingungen wie in diesem Fall gekuppelt wurden, in denen die sich die Ethinylfunktion einen Phenylring näher an der elektronenziehenden Imidstruktur befand.²²⁹ Da die zweifache Hagihara-Kupplung des iodfunktionalisierten Perylendiimids **118** gelang, sollte die Hagihara-Kupplung eines Terrylendiimids mit derselben funktionalisierten Imidstruktur auch nicht aus elektronischen Gründen scheitern. Außerdem würde man wahrscheinlich überhaupt keine Kupplung der Iodkomponente **116** mit der Ethinylkomponente **121** beobachten, wenn die elektronische Situation in den beteiligten Molekülen diese nicht zulassen würde.²³⁰ Wahrscheinlicher erscheint es, daß die Ursache der schlechten Ausbeute in der Schwerlöslichkeit der Terrylendiimidkomponenten unter den Reaktionsbedingungen liegt. Dabei ist schwer zu sagen, wodurch die größten Ausbeuteverluste zu verzeichnen sind, d.h. wann Edukte oder Zwischenprodukte der gewünschten Multichromophorsynthese durch Unlöslichkeit entzogen werden.

In dem UV/VIS-Spektrum von **122** (**Abbildung 147**) erkennt man sofort die charakteristischen Absorptionsbanden des PDIs und des TDIs. Die Lage der Absorptionsmaxima der beiden Chromophore im Multichromophor unterscheidet sich nicht von denen der Einzelsubstanzen. Das gekuppelte System **122** zeigt gewissermaßen die Absorptionsspektren von einem Perylendiimid und zwei Terrylendiimiden in Überlagerung. Die Kupplung führt also zu keiner Veränderung der drei konjugierten Systeme. Der Multichromophor **122** wird bei λ gleich 460 nm in einem Bereich des Absorptionsspektrums angeregt, in dem nur die Perylendiimidkomponente absorbiert. Das Fluoreszenzspektrum (**Abbildung 147**) zeigt bis auf einen Bereich zwischen 500 und 600 nm nur die TDI-Fluoreszenzbanden bei 669 und 732 nm. Da die TDIs bei einer Anregung von 460 nm nicht fluoreszieren, müssen die Terrylendiimidkomponenten von der Perylendiimidkomponente zur Fluoreszenz angeregt worden sein. Eine sehr schwache Perylendiimidfluoreszenz, die ein

Maximum bei 535 nm hat, ist im Bereich von 520 bis 600 nm zu erkennen. Die ersten Messungen zeigen damit, daß der Energietransfer auch bei diesem System wie schon bei den beiden ersten beiden Bichromophoren **79** und **109** fast vollständig verläuft. Die ersten Einzelmoleküluntersuchungen an dem TDI-PDI-TDI-Multichromophor **122** sind Gegenstand des nächsten Unterkapitels.

5.4.4. Erste Einzelmolekülmessungen an dem Multichromophor

Die ersten Einzelmoleküluntersuchungen an dem Multichromophor **122** wurden von B. Fückel in der Arbeitsgruppe Basché an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz durchgeführt. Die Verbindung wird für die Messungen in eine PMMA-Matrix (Polymethylmethacrylat) eingebettet. Für die Anregung bei 488 nm wird ein Argon/Krypton-Ionenlaser im kontinuierlichen Betrieb verwendet. In **Abbildung 148** sind Einzelmolekülfluoreszenzspektren des Multichromophors **122** bei Raumtemperatur und 1.2 K abgebildet. Im Tieftemperaturspektrum sieht man zwei Nullphononenlinien, also beide Terrylendiimidakzeptoren. Die Intensität der Nullphononenlinie des Terrylendiimids mit der niedrigeren Übergangsfrequenz (energetisch niedriger) ist dabei höher. Wie bereits in 5.4.1. erwähnt, erwartet man, daß das Terrylendiimid mit der höheren Übergangsfrequenz als Donor fungieren kann und seine Energie auf das andere Terrylendiimids mit der niedrigeren Übergangsfrequenz überträgt. Diese Art von Tieftemperaturemissionsspektren (zwei TDI-Linien, energetisch höhere Linie ist weniger intensiv als die energetisch tiefere) kommt in etwa 20% der Fälle vor. Etwa die Hälfte der Spektren zeigt nur eine TDI-Linie, wobei die zweite Linie zu klein oder nicht vorhanden ist. Bei den übrigen Spektren verhindert die spektrale Emission genauere Aussagen. Die Linienverbreiterung bei Raumtemperatur ermöglicht so keine Unterscheidung zwischen den Akzeptoren.

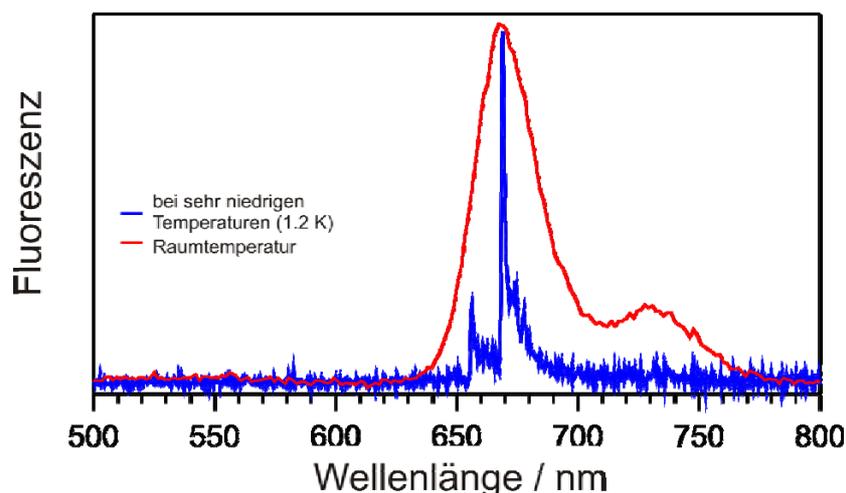


Abbildung 148: Einzelmolekülemissionsspektrum von **122** bei 1.2 K (blau) und Raumtemperatur (rot).

5.4.5. Zeitaufgelöste Messungen

Für zeitaufgelöste Messungen wird das Molekül mit der 635 nm-Strahlung eines gepulsten Diodenlasers angeregt. Eine gemessene Zeitspur, in der man einen zweistufigen Zerfall erkennt, ist in **Abbildung 149** dargestellt. Da man bei 635 nm nur die Terrylendiimide anregt, kann man davon ausgehen, daß man in der Zeitspur in **Abbildung 149** das stufenweise Ausbleichen der beiden Terrylendiimide sieht. Die roten Grenzen (von 3.4 s bis 8.3 s) markieren den Bereich, in dem noch beide Terrylendiimide fluoreszieren. Die grünen Grenzen (von 8,4 s bis 54.3 s) markieren den Bereich, in dem einer der beiden TDI-Chromophore bereits ausgebleichen ist. Nach diesem Zeitpunkt sind beide TDI-Chromophore ausgebleichen. Ein derartiges Ausbleichen konnte schon bei vielen anderen multichromophoren Systemen beobachtet werden. So konnte zum Beispiel das mehrstufige Ausbleichen von vier bzw. acht Perylenmonoimidchromophoren aufgenommen werden, die in Dendrimeren um zentrale Terrylendiimidchromophore angeordnet waren.²³¹ Auffallend ist bei der Zeitspur von **122** besonders, daß es bis auf ein einziges "Blinken" praktisch zu keinem zeitlichen Aussetzen der Fluoreszenz kommt. Beim sogenannten "Blinken" fällt die Intensität innerhalb eines Fluoreszenz-Bereiches ab. Das Molekül wechselt dabei zwischen einem fluoreszenten (auch "ein"-Zeit genannt) und einem nicht-fluoreszenten Zustand (auch "aus"-Zeit genannt). Nach dem Ausbleichen eines Chromophors fällt die Intensität dagegen dauerhaft ab. Wie schon im Kapitel 1.2.3. erwähnt, eignen sich Terrylendiimide wegen der vernachlässigbaren Bevölkerung von nicht-fluoreszenten Dunkelzuständen für Einzelmolekülexperimente, da so

viele Übergänge wie möglich zwischen den elektronischen S1- und S0-Singulettzuständen erfolgen sollten. Wie sehr sich Terryendiimide auch in einem Multichromophor eignen, zeigt sich an der praktisch nicht blinkenden Fluoreszenzspur von **122**, dem ersten Molekül, das mehrere Terryendiimidchromophore enthält. Aber nicht nur die Chromophorgerüste, sondern auch die Verbindungselemente spielen unter dem Aspekt der “ein/aus“-Zeiten eine Rolle. I. Oesterling konnte mit einer Serie von Perylendiimid-Chromophoren zeigen, daß längere “aus“-Zeiten auftreten, wenn Diimidchromophore über Ethin-Funktionen in den bay-Regionen verknüpft sind.²³² Dieses Verhalten wird auf einen Elektronentransfer über Ethin-Funktionen in bay-Regionen zurückgeführt, der allerdings nicht über Ethin-Funktionen in Imidstrukturen stattfindet. Die ersten Messungen an dem Multichromophor **122** stehen in Übereinstimmung mit dieser Beobachtung, da die Fluoreszenzspur (**Abbildung 149**) praktisch keine “aus“-Zeiten aufweist.

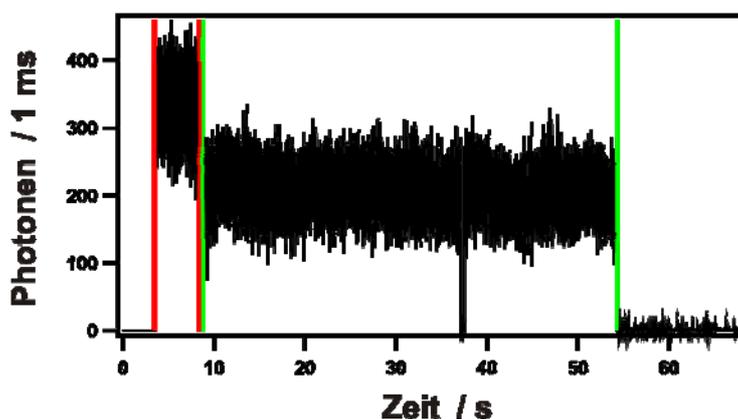


Abbildung 149: Zeitspur von **122** mit zweistufigem Zerfall

Die Photonenzahlstatistik der Fluoreszenz dieser beiden Bereiche (rot markierter Bereich und grün markierter Bereich) wird untersucht. Ein experimentell gut zugängliches Maß für die Photonenzahlstatistik ist die Intensitätskorrelationsfunktion $g^2(\tau)$ (genauer die Kreuzkorrelation, da mit zwei Detektoren gemessen wurde), die aus dem Intensitätsverlauf der Resonanzfluoreszenz mit Hilfe des Hanbury-Brown und Twiss-Aufbaus, der in **Abbildung 150** schematisch dargestellt ist, direkt gemessen werden kann.²³³ Die Fragestellung dabei ist, wie lange es dauert, bis ein zweites Photon detektiert wird, nachdem bereits ein Photon detektiert wurde. Diese Zeitdifferenzen τ detektierter Photonenpaare erhält man aus der gemessenen Korrelationsfunktion. Der Hanbury-Brown und Twiss-Aufbau mit zwei Detektoren wird verwendet, um Totzeiteffekte bei der Detektion der Fluoreszenzphotonen zu umgehen, da ein Detektor nach einer Detektion für eine Zeitspanne

von ~ 50 ns keine Photonen nachweisen kann.²³⁴ In diesem Aufbau wird das Fluoreszenzsignal aufgeteilt und durch einen 50:50 Strahlteiler auf zwei Detektoren gelenkt, wodurch auch Zeitdifferenzen im ns-Bereich gemessen werden können, was mit einem einzigen Detektor nicht möglich ist. Dies ist besonders bei Messungen im Bereich um $\tau = 0$ von entscheidender Bedeutung, auf die noch speziell eingegangen wird.

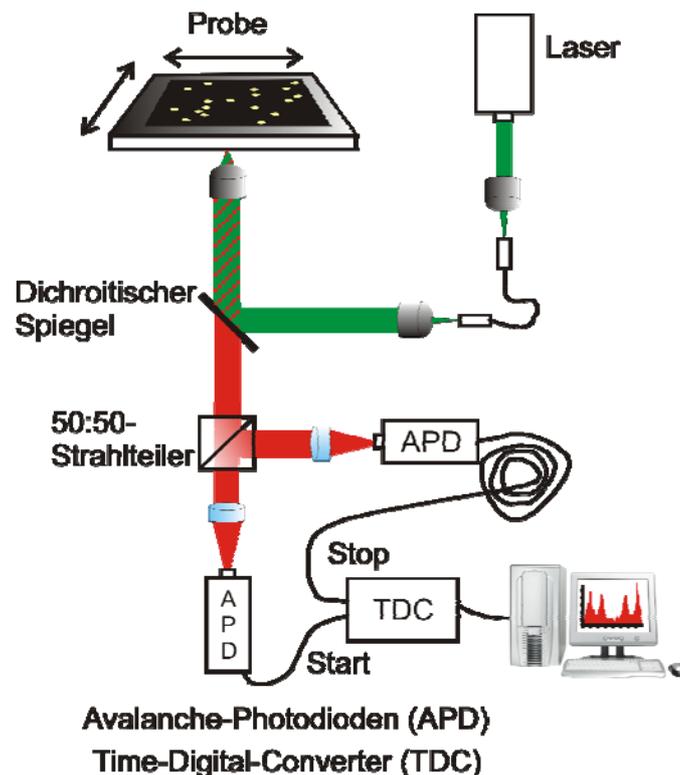


Abbildung 150: Schematische Darstellung des Hanbury-Brown und Twiss-Aufbaus

Die gemessenen Zeitdifferenzen τ der Photonenpaare werden in den folgenden Histogrammen, deren Verteilung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung entspricht, abgebildet (**Abbildung 151**). Für den Multichromophor, dessen Zeitspur in **Abbildung 151** dargestellt ist, erhält man ein Histogramm für den intakten Multichromophor (rot) und ein weiteres Histogramm für den Multichromophor mit einem ausgebleichten Terrylendiimid (grün). Die untere Verteilung resultiert aus einer Messung, in der der Laser direkt (natürlich mit einer sehr kleinen Leistung) auf die Photodioden gerichtet wird. Der Laser sendet eine periodische Pulsfolge aus (40 MHz Pulsfrequenz), die sich im gemessenen Histogramm widerspiegelt. Man erkennt, daß alle 25 ns von dem Aufbau Photonen detektiert werden.

Das Histogramm des intakten Trichromophors (rot) gleicht dem des Trichromophors mit einem ausgebleichten Terrylendiimid (grün) sehr. Die Abstände der Peaks entsprechen in beiden Fällen der Pulsfrequenz des Lasers. Beide Auftragungen unterscheiden sich aber im

Zeitbereich um $\tau = 0$ ns. Bei dem Molekül, das nur noch ein intaktes Terrylendiimid aufweist, fehlt der zentrale Peak bei $\tau = 0$. Der Grund dafür ist ein quantenmechanisches Phänomen namens Antibunching. Man kann ein Terrylendiimidmolekül dabei vereinfacht als ein einzelnes Quantensystem mit einem kontinuierlich angeregten Zwei-Niveau-System betrachten.²³⁵ Nachdem ein emittiertes Photon zum Zeitpunkt $\tau = 0$ detektiert wird, befindet sich der Farbstoff im Grundzustand, aus dem kein weiteres Photon emittiert werden kann. Erst nach dem erneuten Übergang aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand kann das nächste Photon detektiert werden. Da das quantenmechanische System dazu eine endliche Zeit braucht, ist die Wahrscheinlichkeit, ein weiteres Photon zum Zeitpunkt $\tau = 0$ zeitgleich zu detektieren, somit Null. Bei größeren τ -Werten treten wieder Peaks entsprechend der Emission je eines Photons in den folgenden Anregungsperioden auf. Der Nachweis des Antibunchings ist ein Anzeichen dafür, daß die Fluoreszenz nur von einem Emitter, nämlich dem nicht ausgebleichenem Terrylendiimid von **122**, stammt, da der Antibunching-Effekt charakteristisch für einzelnene Quantensysteme ist. Daß es sich wirklich nur um ein fluoreszierendes Terrylendiimid handelt, wird deutlich, wenn man die Histogramme in **Abbildung 151** vergleicht, da bei dem "intakten Multichromophor" **122** vor dem Ausbleichen eines Terrylendiimids ein zentraler Peak zum Zeitpunkt $\tau = 0$ vorhanden ist.

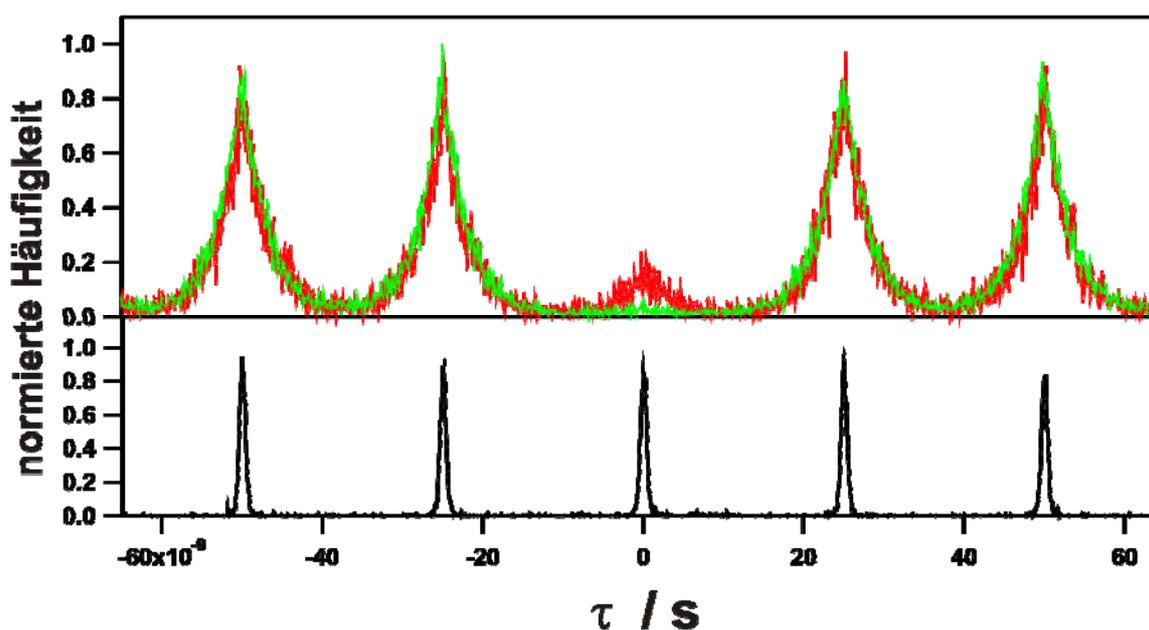


Abbildung 151: Histogramme der Interphotonenzeiten (grün: ein fluoreszierendes Terrylendiimid, rot: zwei fluoreszierende Terrylendiimide, unten: Laser auf die Photodioden gerichtet).

Ein Peak ist an dieser Stelle nur zu beobachten, wenn Photonen von mindestens zwei verschiedenen Farbstoffen detektiert werden. Während bei dem zentralen Peak um $\tau = 0$ ein Photon eines Chromophors noch das Startsignal liefert und das Photon des anderen Chromophors den zentralen Peak erzeugt, werden bei jedem weiteren lateralen Peak Photonen von beiden Chromophoren detektiert. Folglich sollte das Verhältnis der Peakfläche des zentralen Peaks zur Peakfläche jedes weiteren lateralen Peaks eins zu zwei sein, wenn es sich um zwei unabhängige Emmitter handelt. Dies ist hier deutlich nicht der Fall. Für das Molekül mit zwei fluoreszierenden Terryendiimiden (rotes Histogramm) beträgt das Flächenverhältnis $\text{Peak}_{\text{zentral}}/\text{Peak}_{\text{lateral}}$ 0.22. Wegen des Untergrundrauschens ist das Flächenverhältnis $\text{Peak}_{\text{zentral}}/\text{Peak}_{\text{lateral}}$ für den Multichromophor mit nur noch einem fluoreszierenden Terryendiimid (grünes Histogramm) größer als Null und beträgt 0.04. Für 17 Moleküle mit zweistufigen Zerfällen ergibt sich für die Flächenverhältnisse $\text{Peak}_{\text{zentral}}/\text{Peak}_{\text{lateral}}$ die folgende Verteilung.

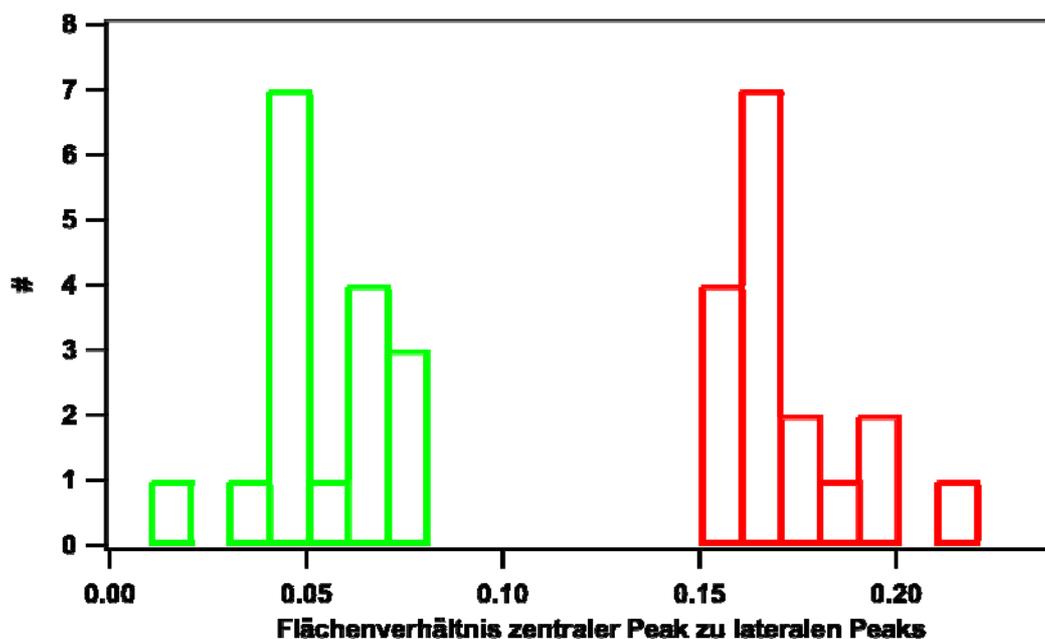


Abbildung 152: Verteilung der Flächenverhältnisse des zentralen Peaks zu den seitlichen Peaks (grün: ein fluoreszierendes Terryendiimid, rot: zwei fluoreszierende Terryendiimide) für 17 gemessene Moleküle mit zweistufigen Zerfällen.

Die für den Multichromophor mit zwei fluoreszierenden Terryendiimiden gefundenen Verhältnisse deuten darauf hin, daß es sich nicht um zwei unabhängige Terryendiimide handelt und die Terryendiimide miteinander wechselwirken. An dieser Stelle sei darauf hin-

gewiesen, daß das Absorptionsspektrum des TDIs auch mit dem Emissionsspektrum des TDIs überlappt (**Abbildung 153**). Ein intramolekularer Energietransfer kann daher auch zwischen den beiden TDI-Chromophoren erfolgen. Ein Fluoreszenz-Resonanz-Energie-Transfer würde aber nicht die Löschung der Anregungsenergie erklären.

Die zwei Terryendiimide in dem Trichromophor sind nicht die ersten Rylenefarbstoffe, bei denen ein derartiges Fluoreszenzverhalten beobachtet wurde. Auch für zwei identische Perylenmonoimide in einem bichromophoren System wurden Werte für den zentralen Peak erhalten, die klar unter dem Wert liegen, den man für zwei identische und unabhängige Chromophore erwarten würde.²³⁶ Die Untersuchungen zeigten, daß Annihilationseffekte, insbesondere die Singulett-Singulett-Annihilation, die Ursache für die gefundenen Werte sind. Durch die effiziente Singulett-Singulett-Annihilation werden bei diesem Bichromophor zwei gleichzeitig angeregte Perylenmonoimide rasch in einen angeregten und einen nicht angeregten Chromophor umgewandelt, weshalb die Wahrscheinlichkeit sinkt, daß pro Anregungsperiode zwei Photonen emittiert werden. Auch bei einem Tetrachromophor mit vier Perylenmonoimiden wurde beobachtet, daß aufgrund der effizienten Singulett-Singulett-Annihilation nur ein Photon innerhalb eines Laserpulses emittiert wurde.^{237, 238}

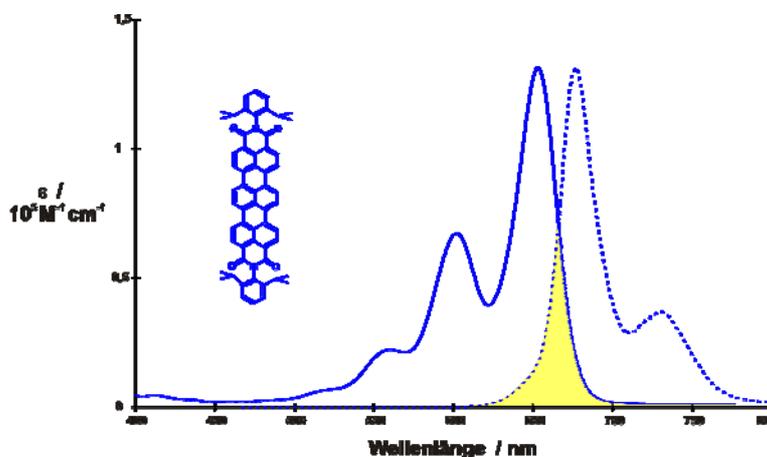


Abbildung 153: Absorptions- und Fluoreszenzspektren (normiert) von TDI **25** (Substituent R der Imidstruktur ist 2,6-Diisopropylphenyl, Lsgm. CHCl_3). Die gelbe Fläche deutet die Überlappung des Absorptionsspektrums des TDIs mit dem Emissionsspektrum des TDIs an.

Zu Annihilationsprozessen kommt es, wenn in einem System gleichzeitig mehrere miteinander wechselwirkende Anregungen auftreten. Der Energietransfer von einem Molekül im Singulett- zu einem anderen Molekül im Singulettzustand wird üblicherweise als Singulett-Singulett-Annihilation bezeichnet, da ein Energiequant des S_1 -Anregungszustands scheinbar “vernichtet“ wird.²³⁹ Damit dieser Energietransferprozeß stattfinden kann, müssen die Emission ($S_1 \rightarrow S_0$) und der $S_1 \rightarrow S_n$ -Übergang von zwei gleichzeitig angeregten Molekülen

in Resonanz sein. Nach dem Energietransfer befindet sich ein Molekül im Grundzustand und das andere in einem höher angeregten Singulettzustand S_n (**Abbildung 154**). Aus diesem relaxiert es strahlungslos in den ersten angeregten Singulettzustand. Die Nettoreaktion ist die ‐Auslöschung‐ eines angeregten Moleküls.

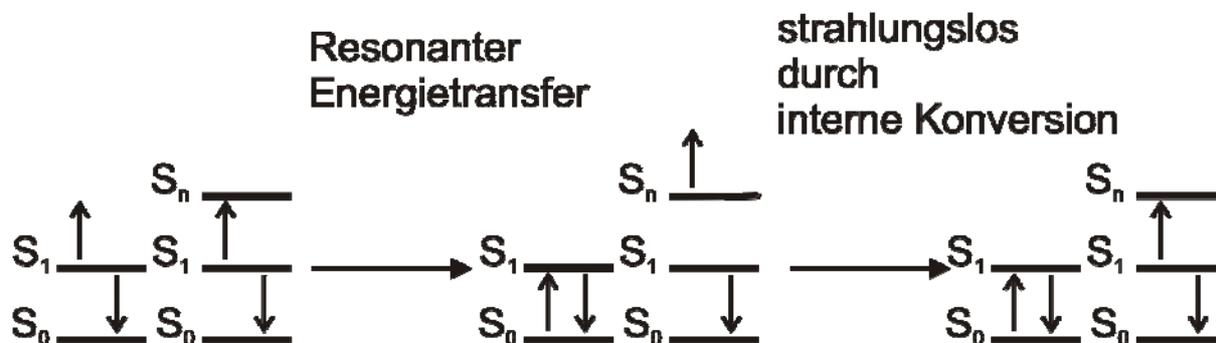


Abbildung 154: Schematische Darstellung der Singulett-Singulett-Annihilation²⁴⁰

Die Singulett-Singulett-Annihilation wird wie schon erwähnt in Einzelmolekülexperimenten durch Photon-Antibunching nachgewiesen. Der zentrale Peak im Histogramm der Interphotonenzeiten ist daher auch ein Maß für die Effizienz der Singulett-Singulett-Annihilation, für die neben dem spektralen Überlapp der Übergänge auch der Abstand der beiden angeregten Chromophore von entscheidender Bedeutung ist. Diese Abstandsabhängigkeit zeigte sich an einer Serie von Perylenmonoimidbichromophoren mit verschieden langen Oligofluoren-Spacern. Bei einem Interchromophorabstand von 5.9 nm kam es dabei zu einer sehr effizienten Singulett-Singulett-Annihilation, während bei einem Interchromophorabstand von 42 nm keine Annihilation beobachtet wurde.²⁴¹ Die für **122** gefundenen Flächenverhältnisse $\text{Peak}_{\text{zentral}}/\text{Peak}_{\text{lateral}}$ deuten daraufhin, daß die Singulett-Singulett-Annihilation bei dem multichromophoren System mit zwei Terryendiimiden **122** zwischen diesen beiden Grenzfällen liegt. Wenn man annimmt, daß die Geometrie des Multichromophors linear ist, beträgt der Abstand zwischen den Mittelpunkten von dem PDI-Chromophor und einem der beiden TDI-Chromophore 3 nm. Für diesen Fall wäre der Abstand zwischen den beiden TDI-Chromophoren dementsprechend doppelt so groß (**Abbildung 155**). Damit liegt der Abstand der beiden Terryendiimide in einem Bereich, in dem es zu Singulett-Singulett-Annihilationen kommen kann. Mit den bisherigen Experimenten läßt sich noch keine Aussage darüber treffen, ob außer der Singulett-Singulett-Annihilation noch Energie-Hopping-Prozesse zwischen den identischen Chromophoren stattfinden, bei denen die Anregungsenergie über Dipol-Dipol-Kopplungen von einem Chromophor zum anderen übertragen wird.²⁴² Ziel weiterer Untersuchungen wird außerdem

sein, den Energietransfer durch Sättigung zu manipulieren, indem der Multichromophor gleichzeitig bei 471 und 635 nm angeregt wird.

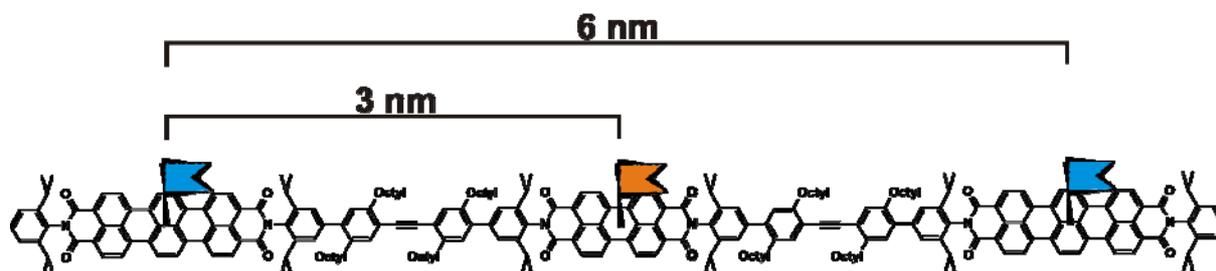


Abbildung 155: Abstände in dem Multichromophor

5.5. Zusammenfassung

Im Rahmen eines Projektes, in dem die elektronische Energieübertragung in Donor-Akzeptor-Diaden mit Hilfe von Einzelmolekülspektroskopie untersucht wird, wurde eine weitere PDI-TDI-Diade **109** hergestellt. Durch die Verwendung eines speziellen Heptaphenylverbindungsstücks konnte bei der zweiten PDI-TDI-Diade **109** sowohl PDI- als auch TDI-Fluoreszenz detektiert werden. Dabei ist besonders zu erwähnen, daß durch die Verwendung einer meta-Verknüpfung innerhalb des Verbindungsstücks auch eine Variation der Dipolorientierung im Vergleich zu dem ersten PDI-TDI-Bichromophor erreicht werden konnte. Die geringere Photostabilität des PDI-Donors ermöglichte zeitaufgelöste Einzelmolekülmessungen der TDI-Akzeptoremission mit und ohne Energietransfer vom PDI-Donor auf den TDI-Akzeptor, aus denen die Zeitkonstanten des Energietransfers für einzelne Diaden ermittelt werden können. In weiteren Messungen wurden zeitaufgelöste Messungen mit der gleichzeitigen Aufnahme der Emissionsspektren der Diade kombiniert. Dadurch konnte der spektrale Überlapp auf Einzelmolekülniveau für jede einzelne Diade veranschlagt werden, der dann mit den Energietransferraten korreliert werden konnte. Die erhaltene Korrelation harmonierte mit der Förster-Theorie, während die Daten für abschließende quantitative Erklärungen noch nicht geeignet sind.

Im zweiten Teil dieses Kapitels wurde die Synthese eines TDI-PDI-TDI-Multichromophors **122** beschrieben. Dieses Akzeptor-Donor-Akzeptor-System soll die Möglichkeit eröffnen, den Energiefluß im Molekül gezielt zu manipulieren. In ersten Einzelmoleküluntersuchungen konnten Tieftemperaturspektren aufgenommen werden, in denen man zwei Nullphononenlinien, also beide Terrylendiimidakzeptoren, sieht. Die ersten Messungen zeigten auch, daß die beiden Terrylendiimide miteinander wechselwirken. Hier sollen

weitere Experimente anknüpfen, die klären sollen, welche Prozesse zwischen den identischen TDI Chromophoren stattfinden. Die Manipulation des Energietransfers von dem TDI-PDI-TDI-Multichromophor **122** wird auch das Ziel weiterer Untersuchungen sein. Dazu soll **122** gleichzeitig bei 471 (PDI) und 635 nm (TDI) angeregt werden.

Kapitel 6

Terryendiimide für photovoltaische Zellen

6.1. Einleitung

Die Energiewirtschaft fast aller, insbesondere der industrialisierten Länder, basiert auf dem Verbrauch von gespeicherter Energie.²⁴³ Hauptsächlich sind das die fossilen Energieträger Kohle, Erdöl und Erdgas, die ihre gespeicherte Energie durch chemische Verbrennung mit Sauerstoff abgeben. Zu den fossilen Energieträgern kann man prinzipiell auch das Uran zählen, das in Form des Uranisotops U^{235} in Kernkraftwerken als Energielieferant eingesetzt wird. Steigende Energiepreise, das absehbare Versiegen fossiler Energieträger und unvorhersagbare Klimawandlungen, die ihre Verbrennung zur Folge hat, machen die Suche nach alternativen Energien heute vordringlicher denn je. Eine zentrale Rolle beim Umstieg auf erneuerbare Energieträger kommt dabei der Nutzung der Solarenergie zu.

Direkt nach ihrer Erfindung im Jahre 1954 begann die weltweite Entwicklung von Solarzellen auf Siliziumbasis, wobei sich das Interesse anfangs auf die Energieversorgung von Satelliten und der Raumfahrt und nicht auf eine umweltfreundliche Energiegewinnung konzentrierte.²⁴⁴ Die finanziellen Mittel, die für diese Bereiche zur Verfügung standen, führten dazu, daß gleich zum Start eine teure Technologie entwickelt wurde. Aufgrund mehrerer Faktoren wie z. B. Materialkosten, Herstellungskosten, Wirkungsgrad und tatsächliche Energieausbeute werden Solarzellen auf Siliziumbasis noch auf absehbare Zeit den Markt dominieren.²⁴⁵ Aus verschiedenen Gründen stellt das Silizium die Solarbranche aber auch vor Probleme. Zu nennen ist hier vor allem die kosten- und energieintensive Herstellung des hochreinen Siliziums. Außerdem kann es aufgrund unzureichender Produktionskapazitäten und erhöhter Nachfrage der Solarzellenhersteller zu Siliziumengpässen kommen. Andere Solarzellentechnologien, die nicht auf kristallinem Silizium beruhen, werden langfristig von diesem Mangel und den damit verbundenen Preissteigerungen profitieren. Um die Solartechnik noch effektiver und kostengünstiger einsetzen zu können, ist die Erforschung neuer Materialien notwendig, wobei auch Farbstoffe eine Rolle spielen.²⁴⁶

Die Grätzel-Zelle, die auch photoelektrochemische Farbstoffsolarzelle (engl. Dye-sensitized solar cell) genannt wird, ist nach Prof. M. Grätzel benannt, der sie Anfang der 1990er Jahre entdeckte. Die natürlichen Prozesse der Photosynthese werden in diesem Solarzellentyp nachgeahmt, der im Gegensatz zu den herkömmlichen Solarzellen nicht auf Silizium basiert. Silizium übernimmt in diesen Zellen mehrere Aufgaben gleichzeitig. Es absorbiert Licht, liefert

Elektronen und befördert die negativen und positiven Ladungsträger dank seiner elektrischen Leitfähigkeit zu den Elektroden.

Der Antennen-Farbstoff Chlorophyll, der in Pflanzen das Sonnenlicht aufnimmt, war Ausgangspunkt der Überlegungen, Farbstoffe in Photovoltaikzellen einzusetzen. Die Grätzel- oder Farbstoffsolarzellen sind anders aufgebaut als Solarzellen aus Silizium. Im Gegensatz zu herkömmlichen Solarzellen sind die Aufgaben Lichtabsorption und Ladungstransport getrennt und auf einen Farbstoff und ein Halbleiteroxid verteilt. Da z. B. das Halbleiteroxid TiO_2 mit einer Bandenlücke von 3.2 eV nicht im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes absorbiert, werden Sensibilisatorfarbstoff-Moleküle zur Nutzung dieses wichtigen Bereiches benötigt und deshalb an die Halbleiterelektrode adsorbiert. Der Farbstoff muß dabei ein geeignetes Redoxpotential für Elektronenübertragungen in das Leitungsband des Halbleiters aufweisen. Ein Elektrolyt, der mindestens ein redoxaktives Ionenpaar enthält, ist ebenfalls an der Ladungstrennung beteiligt.

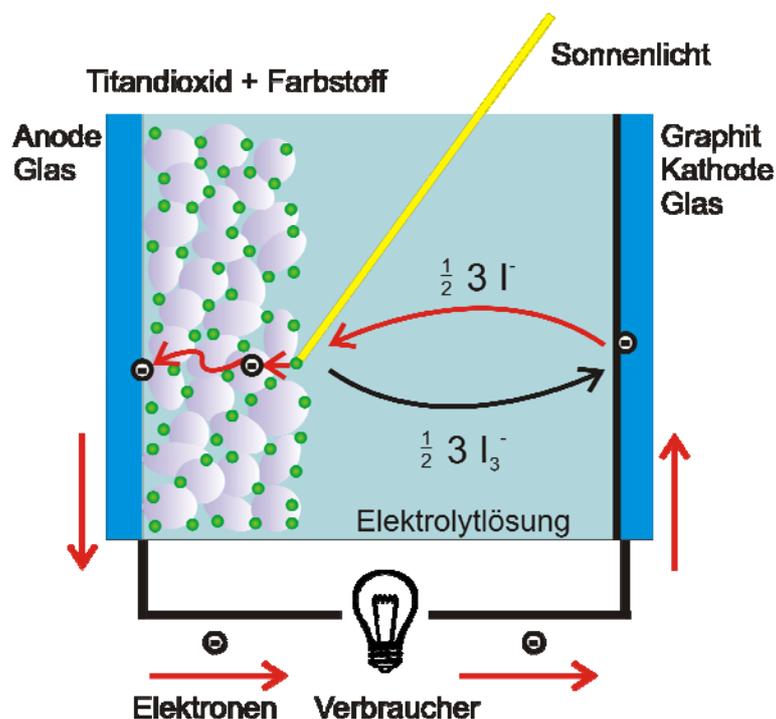


Abbildung 156: Schematischer Aufbau einer Farbstoffsolarzelle und der Weg der elektrischen Ladung durch die Zelle.

In **Abbildung 156** sind der Standardaufbau einer Farbstoffsolarzelle und der Weg der elektrischen Ladung durch die Zelle schematisch dargestellt. Die Zelle ist zwischen zwei Glasplatten mit leitfähiger Beschichtung gekapselt, die als Elektroden verwendet werden. Auf einer Glasplatte wird eine poröse Halbleiterschicht aufgebracht, die mit einem Farbstoff sensibilisiert wird. Durch schwammartige Strukturen verfügen Halbleiteroxide wie TiO_2 dabei

über eine sehr große innere Oberfläche. Der auf dem Halbleiter adsorbierte Farbstoff ist über chemische Ankergruppen fest mit dem Halbleiter verbunden. Die andere Glasplatte ist zusätzlich mit Graphit bzw. Platin beschichtet, das die Redoxvorgänge an der Kathode katalysiert. Der elektrische Kontakt zwischen der Anode und der Kathode wird durch einen hochleitenden Elektrolyten hergestellt. Der Weg der elektrischen Ladung durch einen Standardaufbau ist in **Abbildung 156** dargestellt. Im ersten Schritt absorbiert der Farbstoff Photonen des Sonnenlichts. Anschließend übertragen die angeregten Farbstoffmoleküle Elektronen in das Leitungsband des Halbleiters Titandioxid. Die Elektronen werden durch das elektrisch leitende Titandioxid zu der Anode abgeführt. Von dort fließen sie über den Stromkreis zur Kathode. Durch die Abgabe des Elektrons an den Halbleiter wird der Farbstoff oxidiert. Das Triiodid/Iodid-Redoxsystem regeneriert die positiv geladenen Farbstoffmoleküle wieder. Das dabei entstehende atomare Iod reagiert mit Iodidionen zu Triiodid-Anionen, die an der Kathode wieder zu Iodidionen reduziert werden. Diese Redoxreaktion an der Kathode schließt den Stromkreis.

Um die Leistung und die Stabilität der Farbstoffsolarzellen zu verbessern, wurde seit 1991 vor allem versucht, die Schlüsselkomponenten der Solarzellen gezielt zu optimieren. Der Fokus lag dabei auf der Synthese effizienterer Farbstoffe, der Suche nach stabileren Elektrolyten und neuen Photoanodenmaterialien und der langzeitstabilen Versiegelung des Elektrolyten innerhalb der Zellen. Was Farbstoffsolarzellen für die Photovoltaik so interessant macht, ist vor allem ihr Kostensenkungspotenzial, da kein kostenintensiv herzustellendes Halbleitermaterial wie bei herkömmlichen Siliziumzellen verwendet wird. Der Wirkungsgrad der Farbstoffsolarzellen ist zwar noch vergleichsweise gering, aber dieser Nachteil kann teilweise dadurch ausgeglichen werden, daß diese Zellen im Vergleich zu den herkömmlichen Solarzellen besonders bei diffusem und schwachem Lichteinfall und bei steigenden Temperaturen gut abschneiden. Dank ihrer spezifischen Eigenschaften ergeben sich für diese Zellen zusätzliche Anwendungsmöglichkeiten. Die Teiltransparenz der Zellen kann z. B. den Einsatz als Fassadenelement (z. B. stromerzeugendes Fenster) ermöglichen, wobei keine speziellen Befestigungsstrukturen benötigt werden und die Solartechnik in den Bau integriert werden kann.

6.2. Motivation und Zielsetzung

Die Aufgabe des Lichtsammelkomplexes II (LHCII) besteht darin, Licht zu absorbieren und die so gewonnene Energie zum Reaktionszentrum zu leiten, wo die Lichtreaktion der Photosynthese stattfindet. An dieser Stelle sei auf den Anhang dieser Arbeit verwiesen, in dem die Photosynthese näher beschrieben wird. Dieser Vorgang der Erzeugung eines elektrischen Potentials durch Umwandlung von Lichtenergie wurde bei der Entwicklung von photoelektrochemischen Solarzellen kopiert.²⁴⁷ Ausgehend von den Ähnlichkeiten zwischen pflanzlichen Reaktionszentren und photoelektrochemischen Solarzellen wurde in einer Zusammenarbeit mit M. Lion aus dem Arbeitskreis von Prof. Paulsen an der Johannes-Gutenberg-Universität in Mainz der Frage nachgegangen, ob pflanzliche Lichtsammelkomplexe als Lichtantenne in einer photoelektrochemischen Farbstoffsolarzelle eingesetzt werden können. Dazu soll versucht werden, den LHCII, der der Haupt-Antennenkomplex von höheren Pflanzen ist, in eine Zelle des Grätzel-Typs zu integrieren (**Abbildung 157**). Im Rahmen der Zusammenarbeit soll ein Farbstoff hergestellt werden, der in einer derartigen Solarzelle als Akzeptorfarbstoff eingesetzt werden kann.

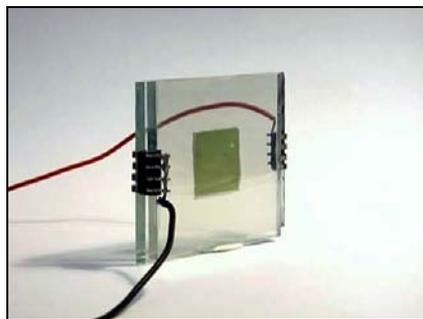


Abbildung 157: Bild einer Zelle mit LHCII.²⁴⁸

Damit dies überhaupt gelingen kann, müssen verschiedene Voraussetzungen erfüllt werden. Sowohl der LHCII, als auch ein geeigneter Akzeptorfarbstoff müssen auf der Halbleiteranode der Zelle immobilisiert werden können. Außerdem muß mittels Energietransfer genügend Energie von den Chlorophyllen des LHCII auf den Akzeptor übertragen werden, der dann Elektronen in das Leitungsband des Halbleiters übertragen soll. Eine weitere Voraussetzung ist, daß Bedingungen verwendet werden können, die nicht zu einer Denaturierung des Proteins führen. Daher gibt es mindestens vier Anforderungen, die von einem Farbstoff zu erfüllen sind:

1. das Emissionsspektrum des LHCII (**Abbildung 158**) muß mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptorfarbstoffes überlappen, damit eine Energieübertragung möglich ist.

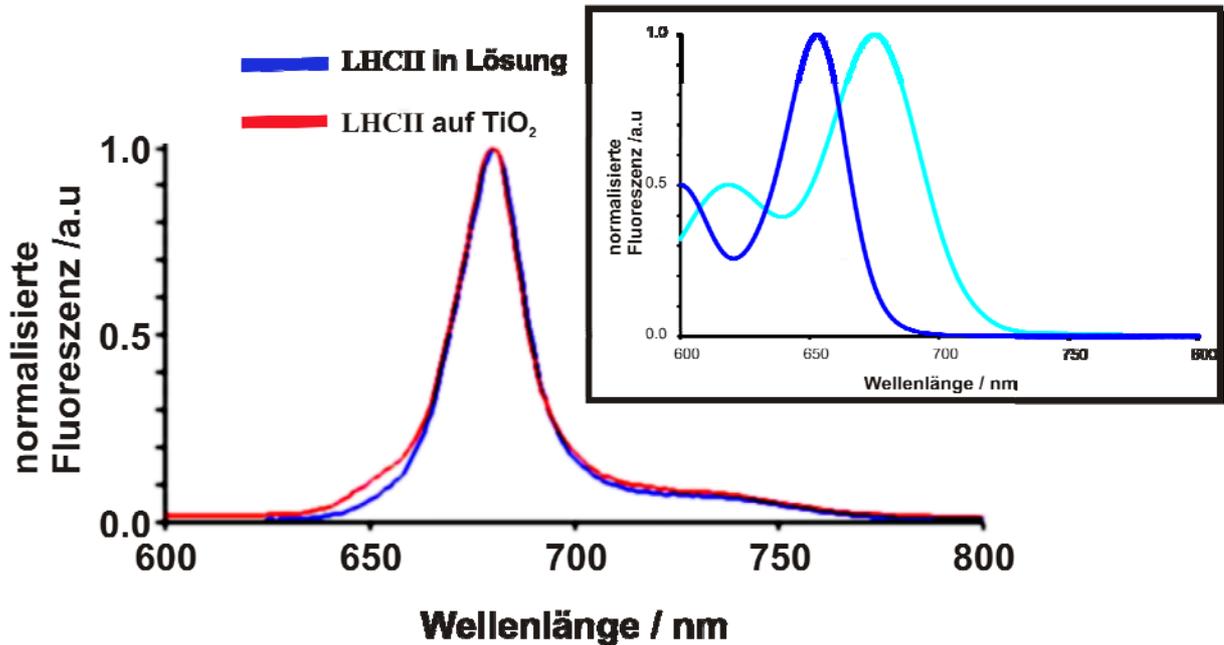


Abbildung 158: Fluoreszenzspektren des LHCII in Lösung (blaue Linie) und auf Titandioxid (rote Linie).²⁴⁹ Der Einschub zeigt die UV/Vis-Spektren des unsubstituierten Terrylendiimids **25** (blaue Linie) und des tetraphenoxylierten Terrylendiimids **30a** (hellblaue Linie) in dem Bereich zwischen 600 und 800 nm in CHCl_3 .

2. der Farbstoff muß Elektronen in das Leitungsband des gewählten Halbleiters übertragen können,
3. der Farbstoff muß auf der Halbleiteroberfläche haften können,
4. der LHCII und der Farbstoff müssen auf der Halbleiteroberfläche koadsorbiert werden können.

6.3. Synthese

Meistens werden Farbstoffe durch hydrophile oder elektrostatische Wechselwirkungen auf der Halbleiteroberfläche adsorbiert. Die verwendeten Farbstoffe, die an den Halbleiterelektroden haften, verfügen daher in der Regel über Carboxyl-,^{250, 251} Sulfonyl- oder Phosphatgruppen.^{252, 253} Die Anforderungen der Zelle stellen nicht viele Auswahlmöglichkeiten in Sachen Terrylendiimidfarbstoff. Es sollten nur tetraphenoxylierte Terrylendiimidderivate verwendet werden, da nur so die größtmögliche Überlappung mit dem

Emissionsspektrum des LHCII erreichbar ist. Bei tetraphenoxylierten Terrylendiimiden befindet sich das Maximum der längstwelligen Absorptionsbande im UV/VIS-Spektrum bei ca. 675 nm, also etwa 22 nm bathochromer als bei den entsprechenden Terrylendiimiden ohne Substituenten in den *bay*-Regionen. Ein geeignetes Tetraphenoxyterrylendiimid mit Ankergruppe sollte sich in einer vierstufigen Synthesesequenz ausgehend von dem bromfunktionalisierten Terrylendiimid **83** herstellen lassen (**Abbildung 159**). Die direkte Anbindung des Terrylendiimids soll dabei über eine Carboxy-Gruppe (R-COOH) erfolgen. Grätzel et al. zeigten, daß eine COOH-Ankergruppe für diesen Zellentyp (organischer Farbstoff, ionische Flüssigkeit, Titandioxid) ausreicht.²⁵⁴ Mit einem Indolin-Farbstoff, der eine Carboxy-Gruppe trug, erreichten sie eine hohe Energieumwandlungsausbeute von über 6.6%. Bei der direkten Einführung der gewünschten funktionellen Gruppe läßt sich in der geplanten Route (**Abbildung 159**) aber nicht vermeiden, daß ein gewisser Abstand zwischen der Säuregruppe und dem Terrylendiimidchromophor entsteht. Mit einer Serie von Ruthenium-Farbstoffen wurde gezeigt, daß sich eine Vergrößerung des Abstandes zwischen der COOH-Ankergruppe und dem Farbstoff negativ auf die Effizienz der Solarzelle auswirkt.²⁵⁵

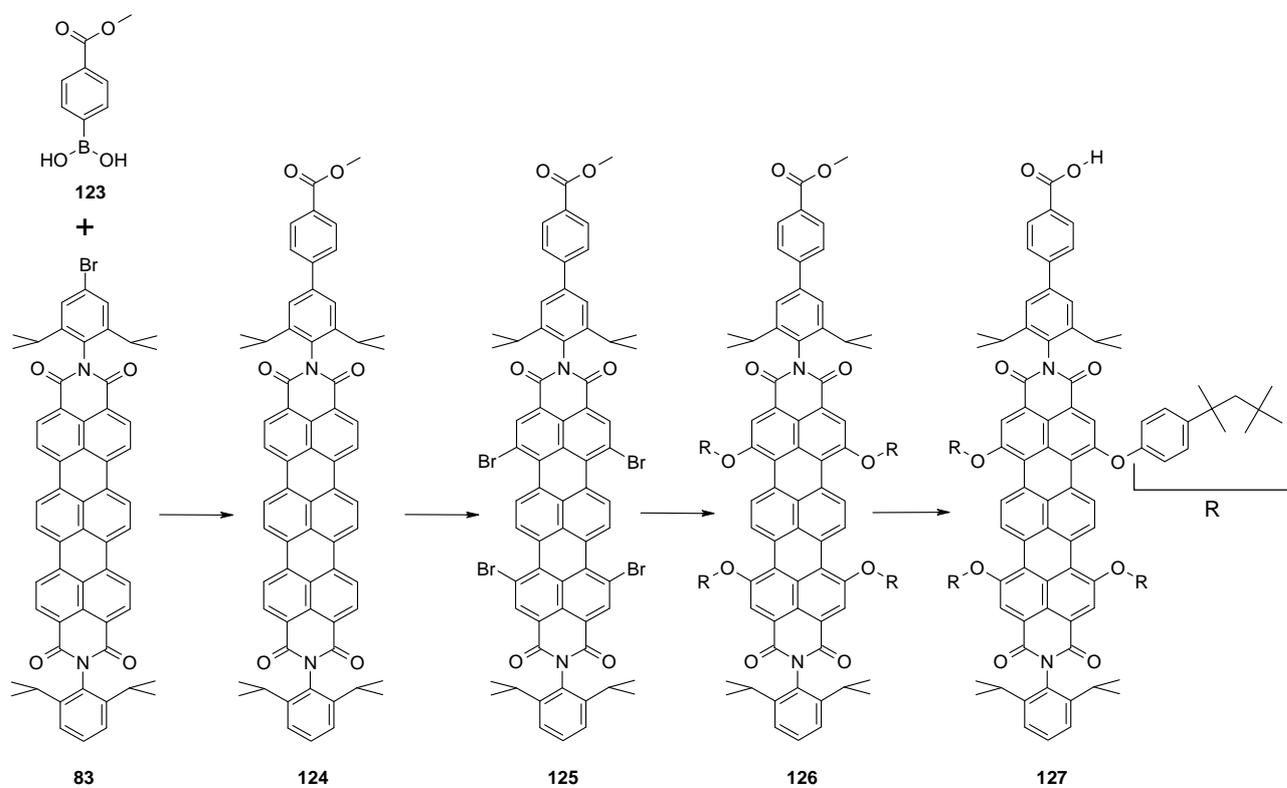


Abbildung 159: Synthese des Tetraphenoxyterrylendiimids mit Ankergruppe **127**.

Für die Einführung einer Carbonsäuregruppe in das Terrylendiimid **83** ist es am zweckmäßigsten, diese in der ersten Stufe der Synthesefolge in Form einer Methoxycarbonylphenylboronsäure **123** in einer Suzuki-Reaktion einzuführen. Auch diese Suzuki-Reaktion wird unter Standardbedingungen in einem heterogenen Lösungsmittelsystem aus Toluol und einmolarer Na_2CO_3 -Lösung und mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator durchgeführt. Nach säulenchromatografischer Aufreinigung des erhaltenen Rohprodukts erhält man die carbonsäureesterfunktionalisierte Verbindung **124** in einer Ausbeute von 82%. Das FD-Massenspektrum zeigt nach der Kupplung den erwarteten Molekülionenpeak bei $m/z = 969.1$. Die erfolgreiche Kupplung mit der Boronsäure wird auch durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt. Am deutlichsten wird dies durch die Signale der eingeführten Methoxycarbonylphenylgruppe in **Abbildung 160**. Die der neu geknüpften C-C-Bindung benachbarten Protonen c erscheinen dabei als Dublett bei $\delta = 7.81$ ppm. Die Protonen dieses Ringes b in Nachbarstellung zu dem Methylester erscheinen als Dublett bei $\delta = 8.16$ ppm. Im Spektrum zeigt ein Singulettsignal bei $\delta = 3.95$ ppm die drei Methylprotonen des Esters a an. Die übrigen Protonen dieser Imidstruktur d erscheinen als Singulettsignal und befinden sich bei $\delta = 7.61$ ppm. Das Proton i bildet den A-Teil des AB_2 -Systems der unfunktionalisierten Imidstruktur und ruft ein Triplett bei $\delta = 7.52$ ppm hervor. Die meta-ständigen Protonen dieses Phenylringes h zeigen sich als Dublett bei $\delta = 7.38$ ppm. Von 8.79-8.62 ppm überlagern sich die Signale des Terrylengerüsts zu einem Multiplett. Die Protonen der Isopropylgruppen treten in zwei Signalgruppen im aliphatischen Bereich auf.

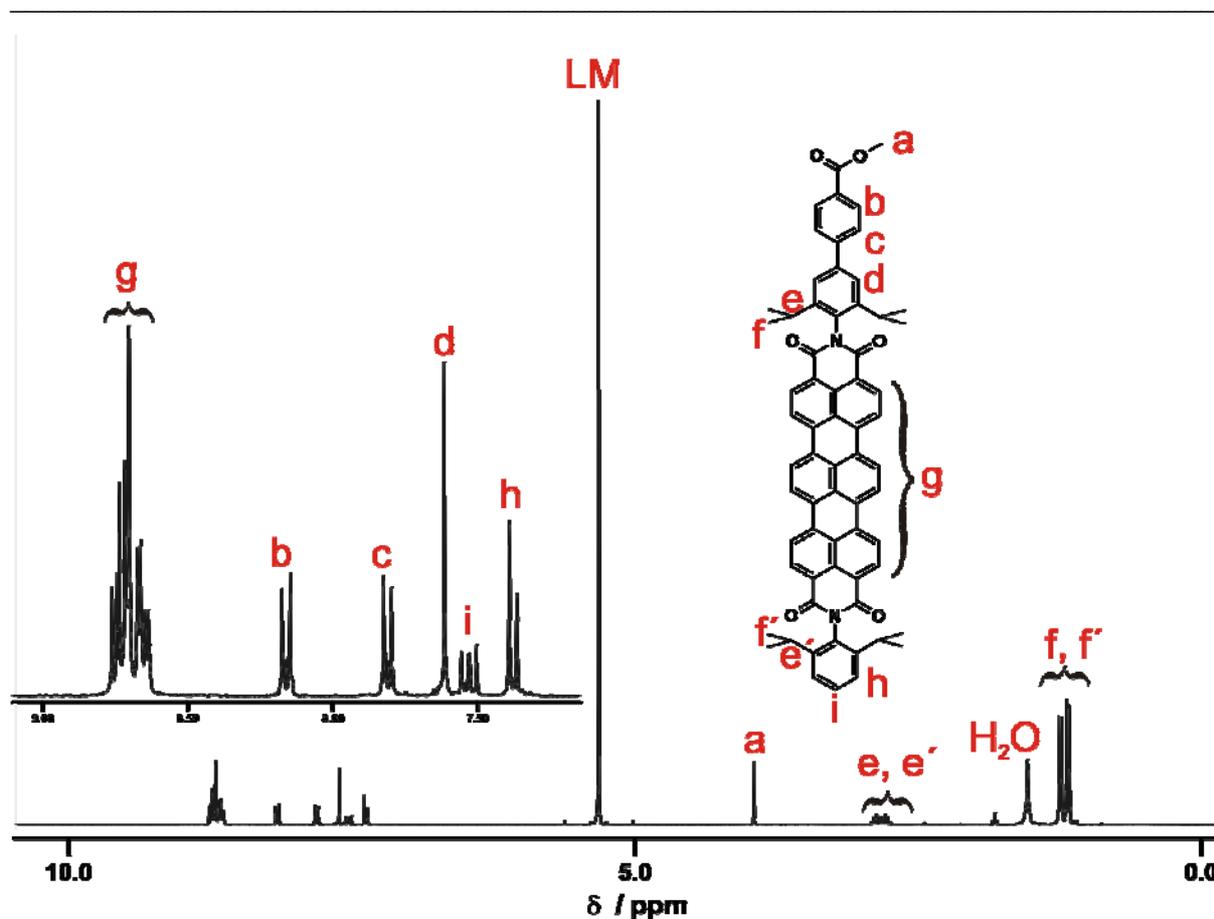


Abbildung 160: 300 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (LM = CD_2Cl_2 , 25 °C) von **124**. Der aromatischer Bereich des Spektrums ist vergrößert wiedergegeben

Die Bromierung des esterfunktionalisierten Diimids **124** unter Lichtausschluß mit Brom in Chloroform bei 60 °C liefert die tetrabromierte Verbindung **125**. Nach wäßriger Aufarbeitung und anschließender säulenchromatographischer Reinigung wird das Tetrabromderivat **125** mit 4-*tert*-Octylphenol und Kaliumcarbonat in N-Methylpyrrolidon (NMP) umgesetzt. Während der Reaktion ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von ursprünglich dunkelblau zu blaugrün. Nach der Aufarbeitung mit verdünnter Salzsäure und säulenchromatographischer Reinigung erhält man die blaugüne tetraphenoxylierte Verbindung **126**. Da das Terrylendiimid in diesem Fall nicht sulfoniert werden muß, kann in diesem Fall 4-*tert*-Octylphenol verwendet werden, da die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln durch die sterisch anspruchsvollen *tert*-Octylphenoxy substituenten etwa um den Faktor 10 im Vergleich zu der bromierten Ausgangsverbindung **125** ansteigt. In diesem Fall ist aber ausnahmsweise nicht die Löslichkeitssteigerung entscheidend, sondern die bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums auf 677nm (**Abbildung 161**), die mit der Substitution einhergeht. Wie wichtig diese bathochrome Verschiebung für den Energietransfer in den geplanten Zellen ist, zeigt der Vergleich des Absorptionsspektrums des tetraphenoxylierten

Verbindung **126** mit dem Emissionsspektrum des LHCII in **Abbildung 161**. Terryendiimide ohne Phenoxygruppen können mit ihren längstwelligen Absorptionsmaxima bei etwa 650 nm keine effizienten Anregungsenergie-Akzeptoren sein, da der LHCII in diesem Bereich praktisch nicht fluoresziert.

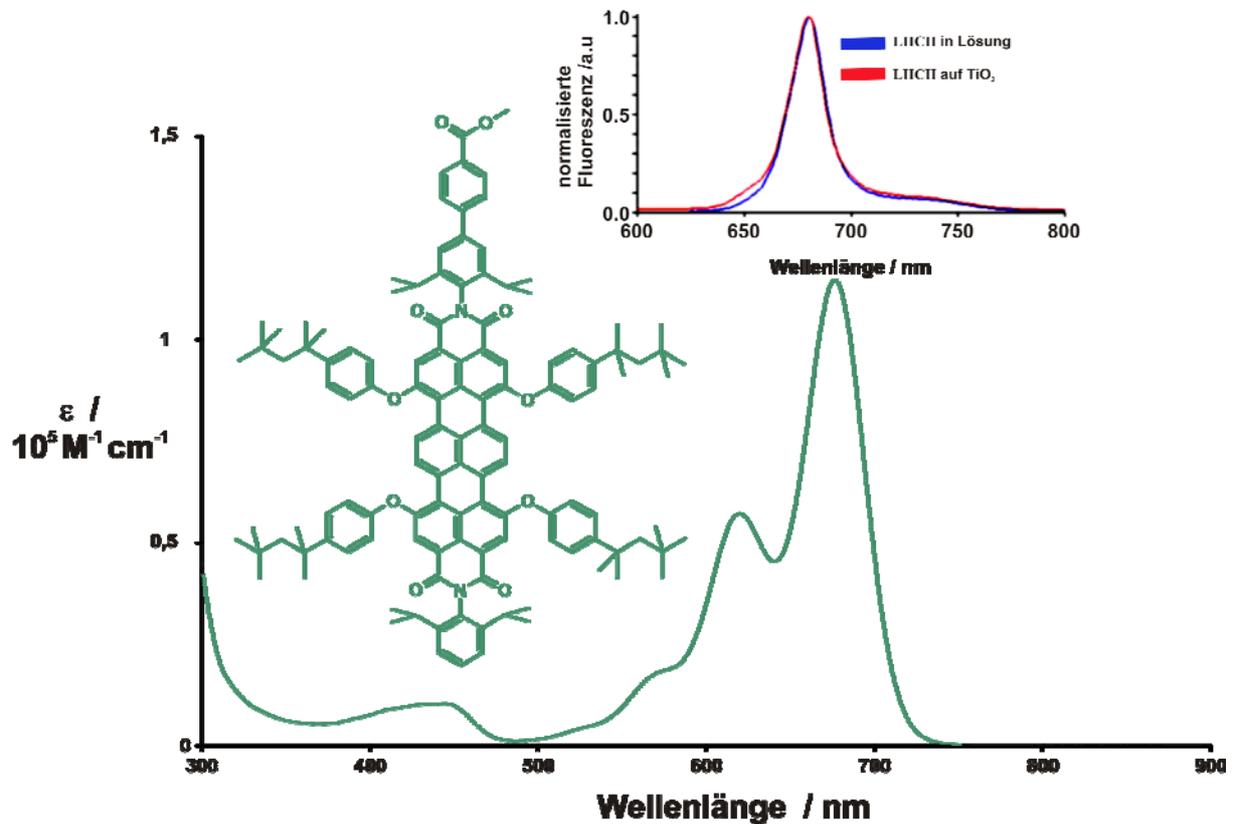


Abbildung 161: UV/VIS-Spektrum von **126** in CHCl_3 . Einschub: Fluoreszenzspektren des LHCII in Lösung (blaue Linie) und auf Titandioxid (rote Linie).

Im letzten Schritt liefert die Verseifung des basenlabilen Methylesters von **126** mit KOH in in einer THF/ wäßrige Kaliumhydroxid-Lösung das Kaliumsalz der Säure **127**. Das entstandene Salz der Säure kann dann durch saure Aufarbeitung mit 2N Salzsäure in die gewünschte Säure **127** überführt werden. Das MALDI-TOF-Spektrum des Produkts **127** bestätigt mit dem erwarteten Signal bei $m/z = 1772$, daß die Entschützung des Methylesters gelang (siehe **Abbildung 162**).

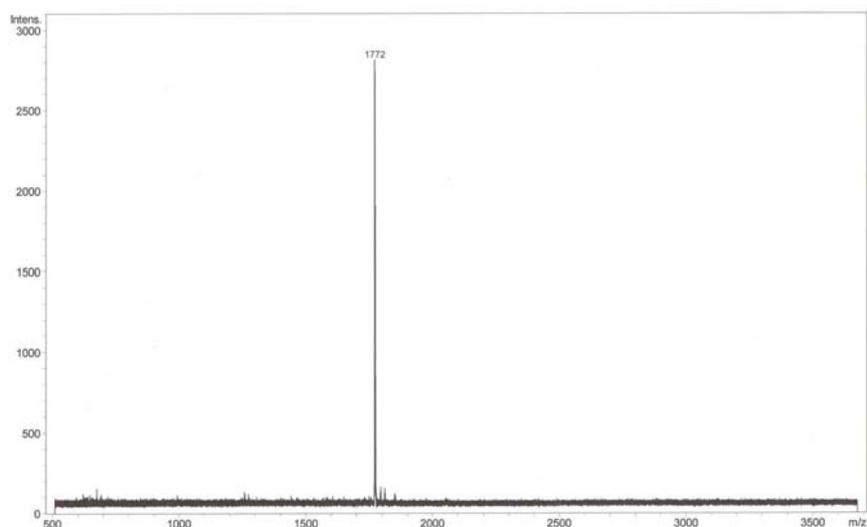


Abbildung 162: MALDI-TOF-Spektrum von **127** nach Entschützung mit KOH.

6.4. Lichtsammlerkomplexe in photoelektrochemischen Solarzellen

Innerhalb der Doktorarbeit von M. Lion wurden Experimente an photoelektrochemischen Solarzellen mit verschiedenen Halbleitermaterialien und einer weiten Bandbreite an Sensibilisatorfarbstoffen durchgeführt. Im Rahmen der Versuche werden ausschließlich die Metalloxidhalbleiter Titandioxid und Zinndioxid als Elektrodenmaterialien verwendet, da sie einfach zu verarbeiten sind und sich als geeignete Substrate für die Adsorption von Farbstoffen und Proteinen erwiesen haben. Die Untersuchungen konzentrieren sich auf Farbstoffe, die hauptsächlich im roten und infraroten Bereich des Lichtspektrums absorbieren und sich daher als Akzeptoren für die Anregungsenergie des LHCII eignen. Neben dem carboxylfunktionalisierten Terrylendiimid (TDI-COOH) **127** wird auch ein weiteres Tetraphenoxyterrylendiimid **44a** in diese Untersuchungen einbezogen, da es mit vier Sulfonsäuregruppen über geeignete Ankergruppen verfügte. Die Gewinnung des verwendeten LHCII erfolgt aus Erbsen und wird in der Dissertation von M. Lion ausführlich beschrieben.²⁵⁶

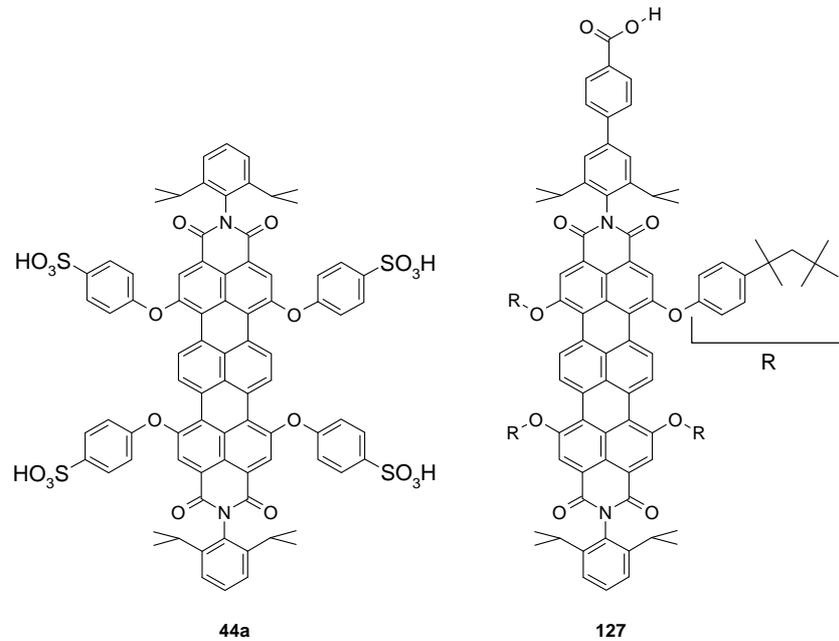


Abbildung 163: Verwendete Terryendiimide **44a** und **127**.

Als erstes wird in Vorarbeiten untersucht, welche Farbstoffe auf den Halbleitern haften und Elektronen in Titandioxid und Zinndioxid injizieren, wozu Wirkungsspektren aufgenommen werden. Für die Erstellung dieser Spektren, die auch Photoaktionsspektren genannt werden, werden die Anoden mit Elektrolytlösung und Graphitkathoden zu Meßzellen (siehe **Abbildung 157**) zusammengesetzt. Die Wirkungsspektren der photoelektrochemischen Zellen werden mit Hilfe eines Fluoreszenzspektrometers (Fluoromax-2) aufgenommen. Dabei wird lediglich die Lichtquelle des Spektrometers zur Belichtung der Zelle verwendet. Der gemessene Photostrom wird in Abhängigkeit von der eingestrahelten Wellenlänge (300 – 860 nm) aufgezeichnet. Die Fluoreszenz wird nicht detektiert. Der Messaufbau ist schematisch in **Abbildung 164** dargestellt. Nach dem Einsetzen der Meßzelle in die Apparatur wird gewartet, bis sich ein konstanter Dunkelstrom einstellt. Durch die Einschränkung der Spaltbreite auf 3 nm wurde eine sichtbare Anodenfläche von 1.5 x 0.2 cm (= 0.3 cm²) bestrahlt. Während der Messung wird der von der Zelle produzierte Strom mit Hilfe eines Multimeters gemessen. Für den Vergleich der Wirkungsspektren im gesamten Wellenlängenbereich erweist es sich als zweckmäßig und am praktikabelsten, jedes Spektrum auf das Maximum zu normieren. Das Verhältnis der Elektroneninjektionen durch Farbstoffmoleküle zu den durch UV-Licht induzierten Elektronenübergängen im jeweiligen Halbleiter dient somit als interner Standard (siehe **Abbildung 166**). Aufgrund der relativ großen Bandlücken (siehe **Abbildung 167**) befinden sich die photochemisch aktiven Regionen von Titandioxid und Zinndioxid und damit auch die Maxima im UV-Bereich

unterhalb einer Wellenlänge von 400 nm. Wegen dieser großen Bandlücken können diese beiden Halbleiter normalerweise nur den UV-Anteil des Lichts nutzen, der bei Sonnenlicht weniger als 10 Prozent beträgt. Aus diesem Grund werden Metalloxide in Grätzel-Zellen auch durch Farbstoffe sensibilisiert.

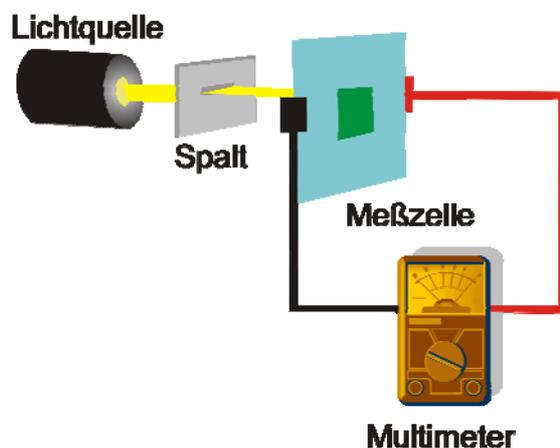


Abbildung 164: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Aufnahme von Wirkungsspektren.

Insgesamt werden in dieser Studie 29 verschiedene Farbstoffe, unter ihnen auch die beiden Terrylendiimide **44a** und **127**, auf Titandioxidoberflächen untersucht. Dabei stellt sich heraus, daß die beiden Terrylendiimide mit ihren Ankergruppen zwar auf dem Halbleiter haften, aber keine Elektronen in das Leitungsband des Halbleiters injizieren können. Darauf wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels noch näher eingegangen. Für die Untersuchungen auf Titandioxidoberflächen eignen sich besonders die Farbstoffe S 0247 **128** und S 0524 **129**, die zu den wenigen Farbstoffe dieser Versuchsreihe gehören, die Elektronen in das Leitungsband von Titandioxid injizieren.

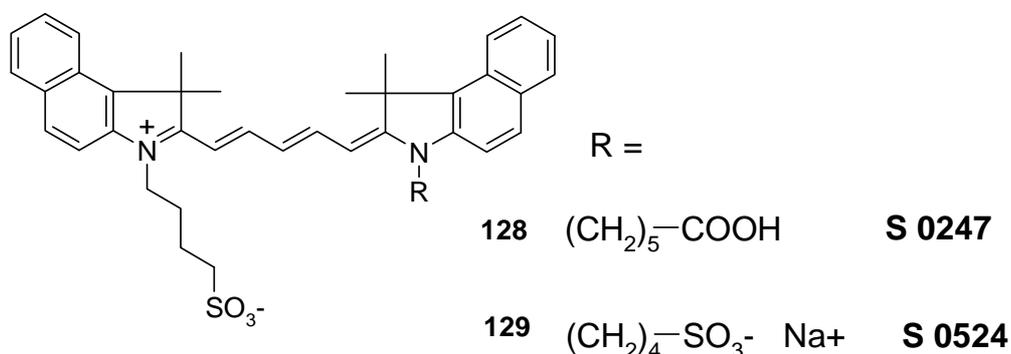


Abbildung 165: Strukturformeln von Farbstoffen S0247 und S0524.

Durch die Herstellung von Zinndioxidelektroden aus gefälltem SnO_2 wird es möglich, Farbstoffe in quantitativen Mengen an die Halbleiteroberfläche zu adsorbieren. Die

Belegungsdichte von 15 nmol/cm^2 , die dabei erreicht wird, ist mit den Werten vergleichbar, die bei der Adsorption von Farbstoffen an Titandioxid gemessen werden. Die Elektroneninjektion von Farbstoffen in das Leitungsband von SnO_2 wird mit dem sulfonierten Terrylendiimid **44a** und TDICOOH **127** untersucht (Abbildung **166**). Beide Farbstoffe sind in der Lage, Elektronen auf SnO_2 zu übertragen. Der Wellenlängenbereich der Elektroneninjektion korreliert mit den Hauptabsorptionsbanden der Farbstoffe zwischen 550 nm und 750 nm.

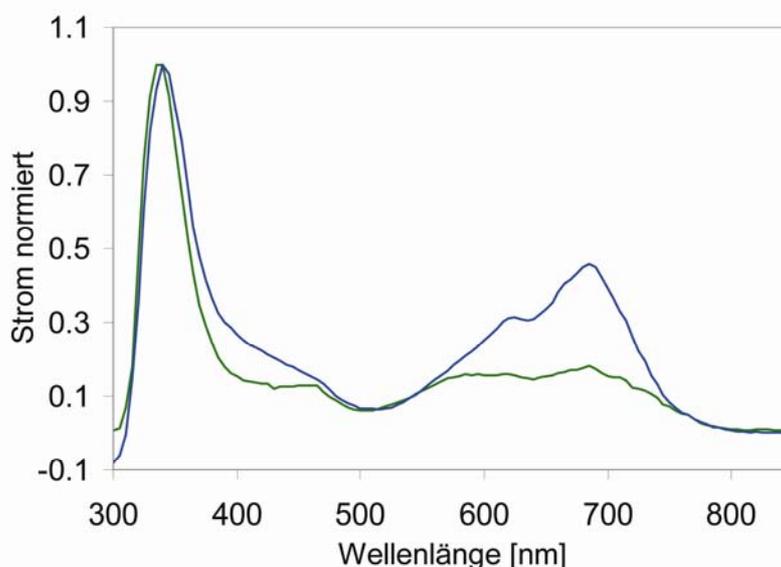


Abbildung 166: Wirkungsspektren von Farbstoff- SnO_2 -Zellen. Die Farbstoffe werden aus einer acetonischen Lösung an die SnO_2 -Elektroden adsorbiert. Die Belegungsdichte von TDI-COOH beträgt $15,5 \text{ nmol/cm}^2$ (grüne Linie). Die Adsorption von dem sulfonierten TDI **44a** an SnO_2 (blaue Linie) kann nicht quantifiziert werden, da Teile des Farbstoffes an die Knetdichtung adsorbieren und damit nicht in die Konzentrationsbestimmung eingehen. Als Elektrolyt zur Aufnahme der Wirkungsspektren werden $0,5 \text{ M KI}$ und $0,04 \text{ M I}_2$ in Glycerin verwendet.

Energetisch betrachtet sollte das LUMO (niedrigstes nichtbesetztes Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital)) des Farbstoffes energiereicher sein als das Leitungsband des Metalloxidhalbleiters, damit ein Elektronenübergang zum Metalloxid möglich ist. Die Valenz- und Leitungsbandkante der verwendeten Metalloxidhalbleiter und die Lage des LUMO und HOMO (höchstes besetztes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital)) von tetraphenoxylierten Terrylendiimiden sind in **Abbildung 167** schematisch dargestellt. Das LUMO des Terrylendiimids und das Leitungsband des Titandioxids sind praktisch auf einer energetischen Lage, weshalb keine Elektronen in das Leitungsband injiziert werden. Die

höhere Elektroneninjektionskraft beim Zinndioxid resultiert aus dem größeren Abstand zwischen der energetischen Lage des angeregten Farbstoffzustandes und des Zinndioxidleitungsbandes.

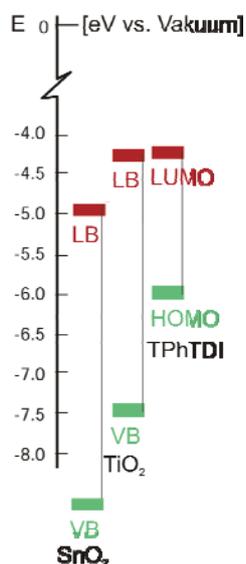


Abbildung 167: Schematische Darstellung der Valenz-(VB) und Leitungsbandkante(LB) von Titandioxid TiO₂ und Zinndioxid SnO₂ und der Lage des LUMO und HOMO von tetraphenoxylierten Terrylendiimiden.^{257, 258}

Beide Terrylendiimide kommen aufgrund ihrer Absorption als potentielle Akzeptoren der Anregungsenergie des LHCII in Frage. Eine Koadsorption ist jedoch nur mit dem TDI-COOH **127** möglich, da sich das sulfonierte Terrylendiimid **44a** im wäßrigen Puffermedium vollständig von der Oberfläche des Halbleiters ablöst. Das TDI-COOH **127** ist dagegen so hydrophob, daß es in Aceton an die Elektrode adsorbiert werden kann und sich nach dem Wechsel in ein Puffer-Detergens-Gemisch nicht von der Oberfläche löst. Es wird weiterhin untersucht, ob die Inkubation einer TDI-COOH-Elektrode in Puffer und Detergens zu einer Verminderung der Elektroneninjektion durch den Farbstoff führt. Obwohl das TDI-COOH durch die Natriumphosphat-Laurylmaltosid-Lösung nicht von der Elektrodenoberfläche abgelöst wird, ist nach der Inkubation der TDI-COOH-Elektrode in Puffer und Detergens eine verringerte Elektroneninjektion zu erkennen (**Abbildung 168**).

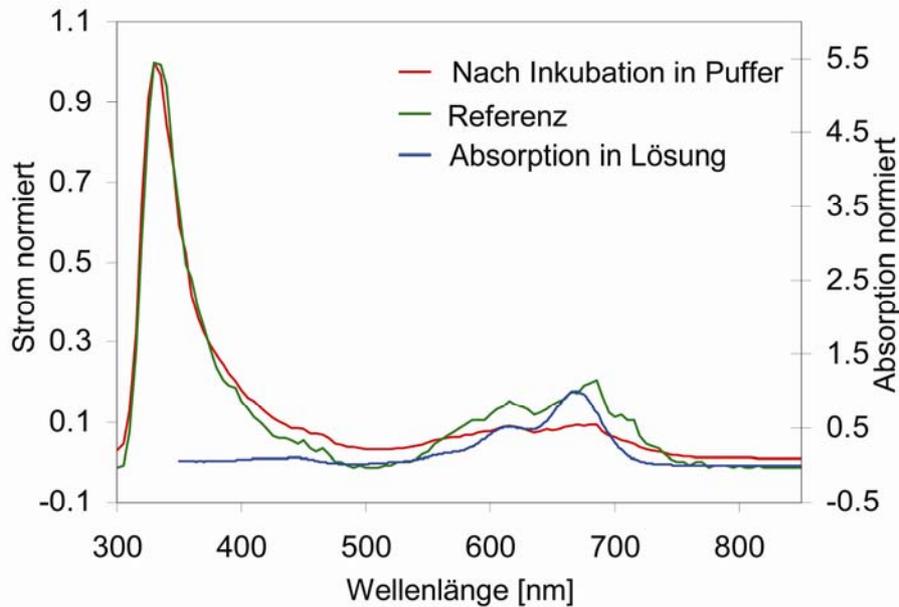


Abbildung 168: Einfluss von Puffer und Detergens auf die Elektroneninjektion durch TDI-COOH **127**. Die SnO₂-Elektroden aus gefälltem SnO₂ werden mit TDI-COOH aus einer acetonischen Lösung beschichtet. Eine Zelle wird mit 4,43 nmol/cm² TDI-COOH belegt und über Nacht in 5 mM Natriumphosphat-Puffer pH 6 und 0,05% LM (Laurylmaltosid; n-Dodecyl-β-D-Maltosid) inkubiert. Die Referenzzelle wird nicht in Pufferlösung inkubiert und ist mit 4,57 nmol/cm² TDI-COOH **127** belegt. Als Elektrolyt für die Aufnahme der Wirkungsspektren werden 0,5 M KI und 0,04 M I₂ in Glycerin verwendet. Das Absorptionsspektrum von TDI-COOH **127** wird in acetonischer Lösung aufgenommen.

Der Farbstoff wird zunächst in Aceton an SnO₂ adsorbiert. Anschließend wird der LHCII in wässriger Lösung auf die TDI-COOH-SnO₂-Elektrode aufgebracht. TDI-COOH ist so hydrophob, daß sich der Farbstoff in der Puffer-Detergens-Lösung nicht von der Halbleiteroberfläche löst. Aus den Fluoreszenzspektren, die von der TDI-COOH-LHCII-Elektrode sowie von Referenzelektroden aufgenommen werden, konnte der Energietransfer von LHCII auf TDI-COOH bestimmt werden. Der Energietransfer auf TDI-COOH führt zu einer Verminderung der Chlorophyllfluoreszenz der TDI-COOH-LHCII-Elektrode um 74% gegenüber der LHCII-Referenzelektrode (**Abbildung 169**).

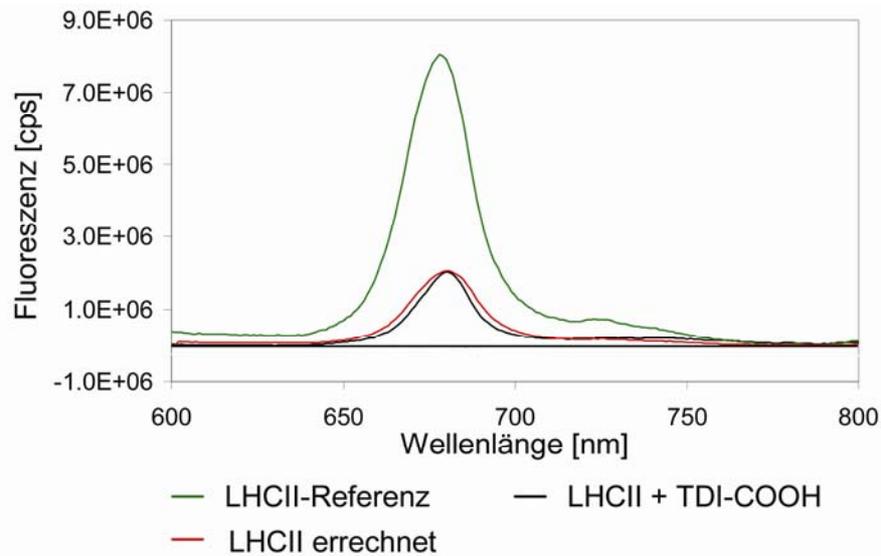


Abbildung 169: Fluoreszenzspektren zur Bestimmung des Energietransfers von LHCII auf TDI-COOH nach Koadsorption an SnO_2 . Die Belegung des verwendeten Metalloxidhalbleiters SnO_2 mit TDI-COOH und dem LHCII erfolgt in zwei Schritten. Zunächst werden ca. 8 nmol/cm^2 TDI-COOH aus einer acetonischen Lösung an die Elektrode adsorbiert. Im zweiten Schritt wird der LHCII in 20 mM Natriumphosphat-Puffer pH 6, 0,1% Laurylmaltosid (n-Dodecyl- β -D-Maltosid), 10% Glycerin auf die Elektrode aufgetragen. Als Referenzen werden eine Elektrode mit $0,06 \text{ nmol/cm}^2$ LHCII und eine Elektrode mit ca. 8 nmol/cm^2 TDI-COOH verwendet. Die Farbstoff-Belegungsichte auf den Elektroden kann nicht exakt bestimmt werden, da ein Teil des Farbstoffes an der Knete adsorbiert, die zum Abdichten der Halbleiterflächen verwendet wird. Über die Löschung der Chlorophyll-Fluoreszenz wird ein Energietransfer von 74% errechnet.

Damit ist auch die letzte Anforderung an den Farbstoff erfüllt. Insgesamt sind es vier bestimmte Anforderungen, die erfüllt werden müssen, damit ein Farbstoff verwendet werden kann. Zu diesen zählen: spektrale Überlappung mit dem Emissionsspektrum des LHCII, Koadsorption mit LHCII / Andockfähigkeit an die Halbleiteroberfläche, Elektroneninjektion in das Halbleitermaterial und effiziente Energieaufnahme vom LHCII mittels Energietransfer. TDI-COOH eignet sich innerhalb der Versuchsreihe mit 29 verschiedenen Farbstoffen am besten für Farbstoffsolarzellen auf Zinndioxidbasis. In der folgenden **Tabelle 8** wird die beste gefundene Konfiguration zur Herstellung von SnO_2 -Zellen mit LHCII und TDI-COOH zusammengefasst.

Halbleiter	Zinndioxid SnO ₂
Elektrolytsystem	0,5 M KI, 0,04 M I ₂ in Glycerin
Kathode	Graphit
Farbstoff	TDI-COOH
Immobilisierung des Farbstoffes	Adsorption aus Lösung in Aceton an SnO ₂
LHCII-Immobilisierung	Adsorption aus Lösung in 5 mM Natriumphosphat-Puffer pH 6,0, 0,1% Laurylmaltosid, 10% Glycerin
Energietransfer nach Koadsorption von LHCII und Farbstoff	74%

Tabelle 8: Beste gefundene Konfiguration zur Herstellung von SnO₂-Zellen mit LHCII und TDI-COOH **127**.

Innerhalb der gesamten Untersuchungen werden für die vermessenen Zellen bei Bestrahlung mit Weißlicht Stromwerte von 30 bis 70 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ erzielt. Diese Werte sind relativ gering, da mit in der Literatur beschriebenen Farbstoffsolarzellen auf Titandioxidbasis Werte erhalten wurden, die im Milliamperebereich lagen.^{259, 260} An dieser Stelle stellt sich die Frage, ob der geringere Stromertrag allein auf eine schwächere Elektronenübertragung durch die verwendeten Sensibilisatorfarbstoffe zurückzuführen ist oder ob die physikalische Eigenschaften der Zellkomponenten zur Verminderung des abgreifbaren Photostroms beitragen. Die gemessenen Photostromdichten, die aus den Elektronenübergängen im TiO₂ im Absorptionsmaximum bei 350 nm resultieren, sind ebenfalls zwei Größenordnungen kleiner als die in der Literatur für entsprechende TiO₂-Referenzzellen ohne Sensibilisatorfarbstoff beschriebenen Werte.²⁶¹ Die geringen Stromwerte in den durchgeführten Experimenten sind daher vor allem auf einen verminderten Elektronentransport innerhalb der Grundkomponenten der Zellen (Halbleiteranode, Graphitkathode und Elektrolyt) zurückzuführen. Variationen der verwendeten ITO-Substrate, Elektrolytsysteme und Methoden zur Herstellung der Elektroden ergeben teilweise leichte Verbesserungen in der Stromausbeute, könnten aber die Abweichungen von den Literaturwerten und die Ursache für die geringe Stromausbeute der vermessenen Grätzel-Zellen bisher nicht erklären.

Abschließend stellt sich noch die Frage, ob sich der Lichtsammelkomplex LHCII grundsätzlich für den Einsatz in photoelektrochemischen Solarzellen eignet. Für eine Verwendung spricht, daß der Komplex ohne Beeinträchtigung des Komplex-internen Energietransfers an Halbleiter adsorbiert werden kann und so Licht im Bereich des sichtbaren Lichts für den Akzeptorfarbstoff sammeln kann. Die geringe Photostabilität der

Lichtsammelkomplexe nach der Anhaftung auf die Halbleiteroberflächen erwies sich aber als limitierender Faktor für den Einsatz dieser Komplexe in einer Solarzelle auf Titandioxid oder Zinndioxid-Basis. Die Bestrahlung von auf Titandioxid haftenden LHCII mit Licht einer Intensität von $3000 \mu\text{mol Photonen} / (\text{m}^2 \times \text{s})$ führt innerhalb von 30 Minuten zum vollständigen Ausbleichen der Chlorophylle. Ein erfolgreicher Einsatz des LHCII in Solarzellen wäre nur möglich, wenn eine räumliche Trennung der Komplexe von dem Halbleitermaterial bewerkstelligt werden kann oder die photokatalytisch hoch aktiven Halbleiter durch weniger aktive Halbleiter ersetzt werden. Eine Verbesserung der Photostabilität des LHCII könnte auch durch externe UV-Filter erreicht werden, wodurch sich der Wirkungsgrad einer Grätzel-Zelle aber verringern würde. Unter dem Aspekt der Photostabilität stellen auch multichromophore Lichtsammelsysteme aus extrem photostabilen Rylenfarbstoffen, denen sich das nächste Unterkapitel widmet, eine interessante Alternative für photoelektrochemische Farbstoffsolarzellen dar.

6.5. Multichromophore Systeme als Lichtsammler

Vor den ersten Monofunktionalisierungen konnte man die Substituenten der Imidstrukturen mehr als Strukturelement denn als "vollwertige" funktionelle Gruppen betrachten. Für Terrylendiimidverbindungen wie **125** ergeben sich deshalb zahlreiche neue Möglichkeiten, da es bisher keine Terrylendiimide gab, die sowohl in der Imidstruktur als auch in den *bay*-Regionen funktionelle Gruppen trugen, die Kupplungen über diese Gruppen ermöglichten. Besonders interessant sind nach der Erkenntnis, daß Terrylendiimid Elektronen in das Leitungsband von Zinndioxid injizieren können, die Erfahrungen mit Multichromophortriaden wie **130**, die die Funktion von licht sammelnden Antennenkomplexen nachahmen und fast im ganzen Bereich des sichtbaren Lichtes absorbieren. In diesem Bereich von 380-780 nm Wellenlänge, an den sich die Pflanzen auf der Erdoberfläche angepaßt haben, hat die Sonnenstrahlung, die die Erde erreicht, die höchste Strahlungsintensität und liefert den Hauptteil der Energie (**Abbildung 171c**). Auch bei Solarzellen ist es wichtig, daß die eingestrahelte Sonnenstrahlung so effektiv wie möglich absorbiert werden kann. Um eine effiziente Lichtabsorption und Ladungstrennung an den Grenzflächen zwischen den Schichten in einer organischen Solarzelle zu gewährleisten, müßte eine Multichromophortriade aber mit dem Halbleitermaterial, in das Ladungsträger injiziert werden sollen, in Kontakt gebracht werden können. Das Fehlen einer Ankerfunktion verhinderte allerdings bislang den Einsatz der Triaden in organischen Solarzellen. Das

Triadenkonzept soll daher durch die Verwendung des Terrylendiimids mit einer Carbonsäureester- und vier Brom-Funktionen **125** als Kernbaustein erstmals auf Triaden mit Andockfunktion erweitert werden, die in organischen Solarzellen eingesetzt werden können. Da niedrige Herstellungskosten neben der Effizienz und der Langzeitstabilität der wichtigste Faktor für den Einsatz und die Verbreitung von Solarzellen sind, steht der kommerziellen Nutzung solcher Lichtsammelsysteme natürlich die aufwendige mehrstufige Synthese entgegen. Eine derartige Triade würde aber den natürlichen Photosyntheseprozess noch mehr nachahmen als die bisherigen Multichromophortriaden, da diese nur die licht sammelnden Einheiten imitierten, aber nicht das Reaktionszentrum, in dem die eigentliche Ladungstrennung stattfindet. Gleichwohl würden solche Derivate jedoch die Möglichkeit bieten, den Energietransfer und die Ladungstrennung in einem maßgeschneiderten Multichromophorsystem aus sehr stabilen und hochfluoreszenten Farbstoffen zu untersuchen. Das bessere Verständnis solcher Systeme ist vor allem bei der Optimierung künstlicher Antennensysteme interessant, die in Zukunft durchaus der Verbesserung von Solarzellen dienen könnten.²⁶²

Die Synthese der ersten Multichromophortriade aus drei verschiedenen Chromophoren gelang T. Weil mit dem Dendrimer **130**.²⁶³ In dem Zentrum dieser Dendrimerarchitektur befindet sich ein Terrylendiimid. Dieses Zentrum wird von einer dendritischen Hülle umschlossen, die vier Perylenmonoimide und acht Naphthalinmonoimide enthält. Die Absorptionsspektren der drei unterschiedlichen Farbstoffe unterscheiden sich und ergänzen sich damit wie die Farbstoffe in natürlichen Lichtsammelkomplexen bei der Absorption des Lichtes im Bereich zwischen 350 und 700 nm. Die Chromophore dieses Dendrimers lassen sich aufgrund der unterschiedlichen Absorptionsbereiche auch einzeln anregen. Nach einer Anregung der NMI-Chromophore bei 370 nm findet ein effizienter Energietransfer von der Peripherie über das Dendrimergerüst auf das zentrale TDI statt, das daraufhin eine intensive Fluoreszenz bei 700 nm emittiert. Während die NMI-Chromophore immer als Energiedonoren fungieren und der TDI-Chromophor immer als Energieakzeptor auftritt, können die PMI-Chromophore sowohl Donor als auch Akzeptor sein.

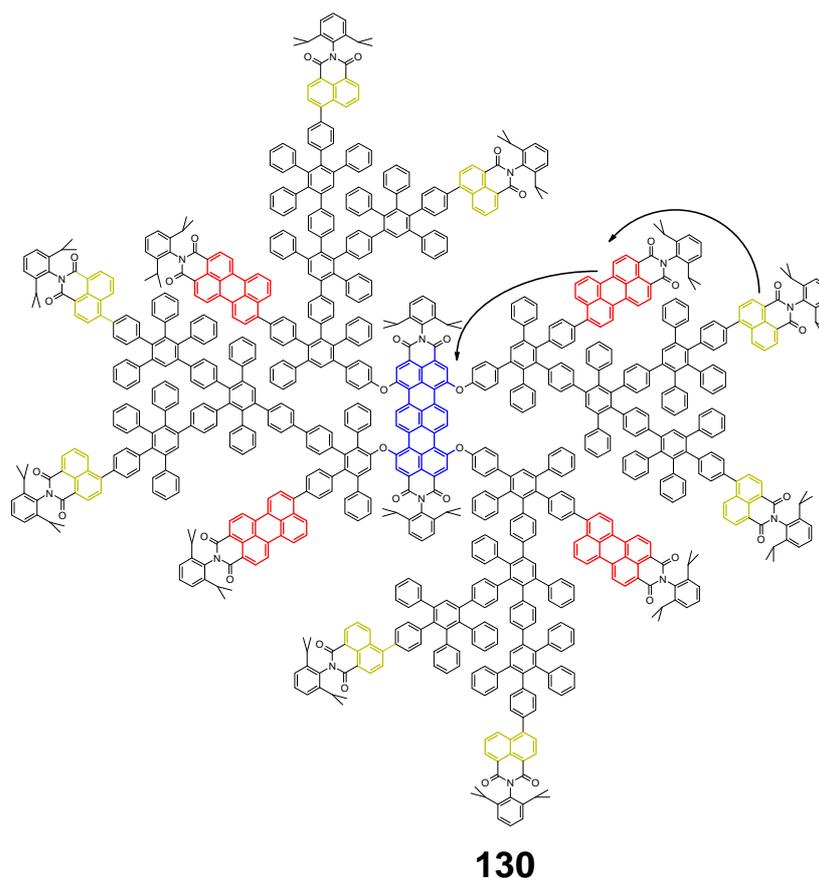


Abbildung 170: Strukturformel von Dendrimer **130**.

I. Oesterling gelang die Synthese einer Triade **131**, die aus 16 NMI-Einheiten, vier PDI-Einheiten und einer zentralen TDI-Einheit aufgebaut ist. Diese Triade wurde nicht durch Diels-Alder-Cycloadditionen sondern durch Hagihara-Reaktionen aufgebaut. Der ethinylverbrückte Multichromophor **131** ist dadurch kleiner und verfügt über einen größeren Absorptionsquerschnitt als der Multichromophor mit Polyphenylengerüst **130**. Durch die Verwendung der PDI-Chromophore absorbiert diese NMI-PDI-TDI-Triade **131** noch etwas mehr von dem sichtbaren Bereich des Lichts als die NMI-PMI-TDI-Triade **130** (siehe **Abbildung 171a**). Die Anregung des Systems durch Licht jeglicher Wellenlänge zwischen 300 - 700 nm resultiert fast ausschließlich in der Fluoreszenz des zentralen Akzeptor-Chromophors

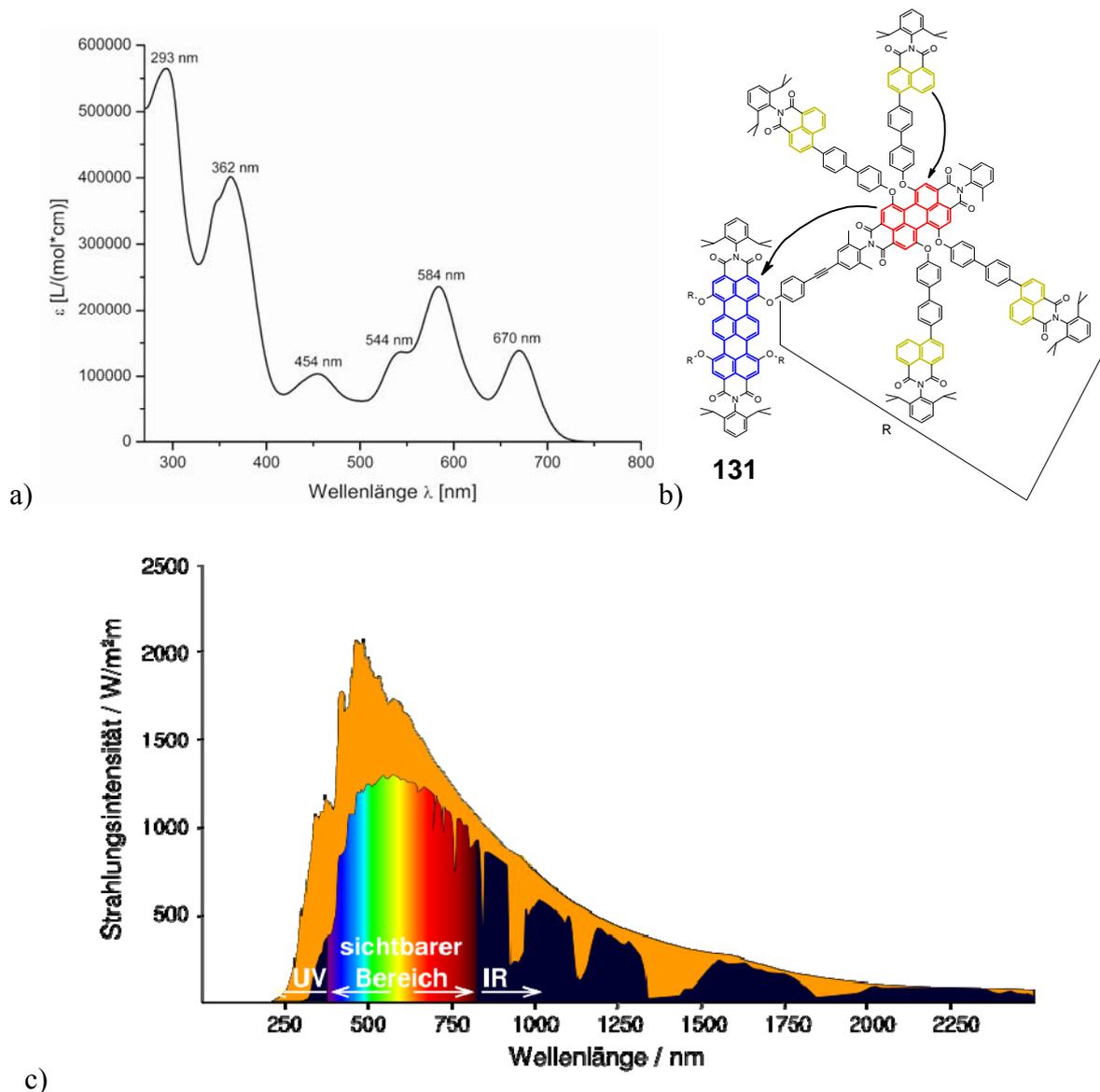


Abbildung 171: a) Absorptionsspektrum der Triade **131** in CHCl_3 . b) Multichromophor-triade **131** c) Das Strahlungsspektrum der Sonne für extraterrestische [Weltraum- (orange)] und terrestrische Strahlung [Erdatmosphäre (bunt)]. Die Minima werden durch Absorption und Streuung der in der Lufthülle enthaltenen Gase verursacht.²⁶⁴

Für den Einsatz in einer organischen Solarzelle fehlt der Triade **131** aber eine Ankerfunktion, mit der sich dieser effiziente Lichtsammler auf einem Halbleitermaterial fixieren läßt. An dieser Stelle eröffnet die geschützte Carbonsäurefunktion von Verbindung **125** neue Möglichkeiten, da es gelang, das säurefunktionalisierte Terryendiimid **127** auf Zinndioxid zu fixieren und eine gerichtete photoinjizierte Ladungstrennung zu erreichen. Die tetrabromierte Verbindung **125** unterscheidet sich auch nur in einer Imidstruktur von dem in den bisherigen Triaden verwendeten Terryendiimidkern **29** und kann ihn daher ohne Weiteres ersetzen (**Abbildung 172**).

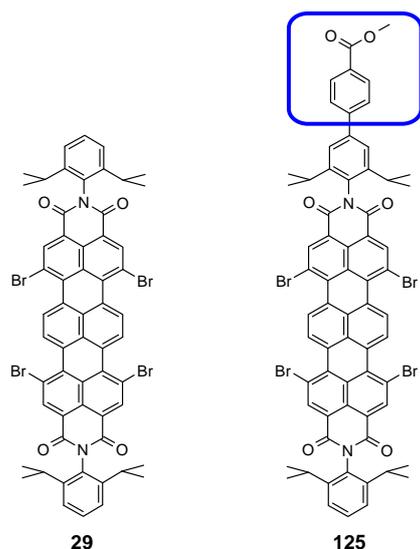


Abbildung 172: Strukturformeln der bromfunktionalisierten Terrylendiimide **29** und **125**.

Die in der folgenden **Abbildung 173** dargestellte Syntheseroute von I. Oesterling stellt den ersten Versuch dar, eine Rylentriade mit einer aktiven Ankergruppe auszustatten. Zuerst werden vier monogeschützte Acetylen-Bausteine in einer Phenoxylierung an die vier Bromfunktionen des Bausteins **125** angekuppelt. Die Entschützung der Ethin-Funktionen von **132** gelingt auch hier mit Tetrabutylammoniumfluorid in THF. Mit **133** steht jetzt der Kernbaustein für die Lichtsammeltriade **134** zur Verfügung. Die dafür notwendige Umsetzung mit den entsprechend iodfunktionalisierten (NMI)₄-PDI-Bausteinen an allen Ethin-Funktionen in einer Hagihara–Reaktion ist Gegenstand weiterführender Arbeiten.

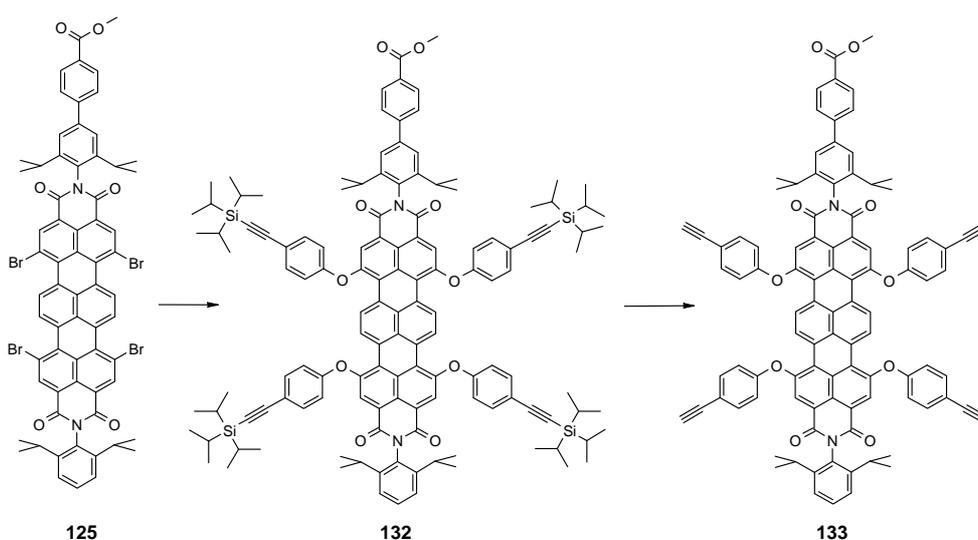


Abbildung 173: Synthese des Kernbausteins **133**.

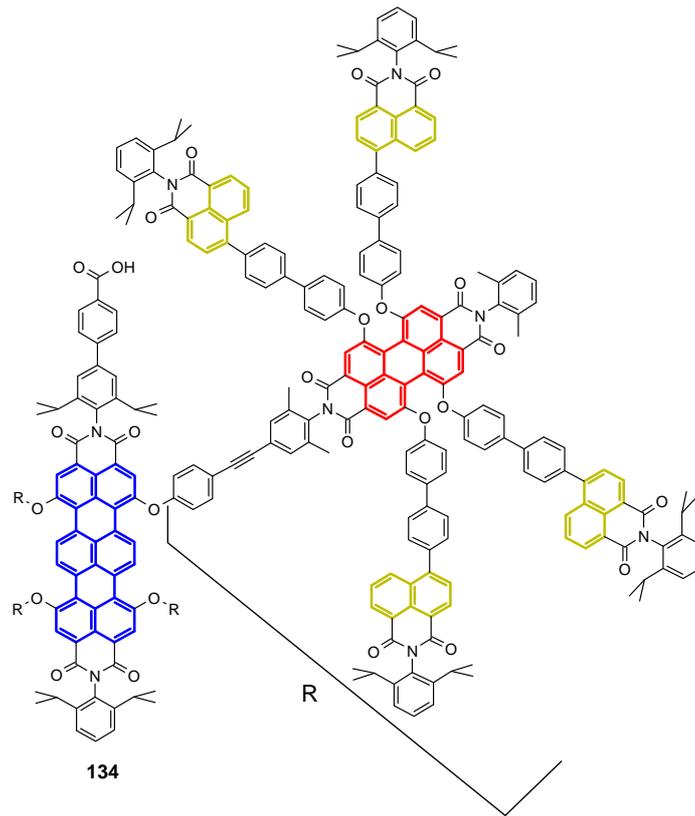


Abbildung 174: Struktur eines möglichen multichromophoren Lichtsammlers zur Ladungstrennung.

6.6. Zusammenfassung

Ziel dieses Kapitel war es, ein Terrylendiimid herzustellen, das gemeinsam mit dem Haupt-Antennenkomplex von höheren Pflanzen LHCII in eine Farbstoffsolarzelle (Grätzel-Zelle) integriert werden konnte. In diesem Zusammenhang war an den Farbstoff eine Reihe von Anforderungen gestellt, die bei der Synthese berücksichtigt werden mußten. Zu diesen zählten: spektrale Überlappung mit dem Emissionsspektrum des LHCII, Koadsorption mit LHCII / Andockfähigkeit an die Halbleiteroberfläche, Elektroneninjektion in das Halbleitermaterial und effiziente Energieaufnahme vom LHCII mittels Energietransfer. Damit das Terrylendiimid diese Anforderungen erfüllen konnte, wurde es in einer vierstufigen Synthesesequenz mit einer Carbonsäuregruppe und Phenoxysubstituenten ausgestattet.

Bei den Untersuchungen zeigte sich, daß TDI-COOH **127** Elektronen in das Leitungsband von Zinndioxid übertragen kann. In das Leitungsband von Titandioxid kann dieser Farbstoff aufgrund der Lage seines LUMOs keine Elektronen injizieren. Nach der Immobilisierung des Farbstoffes **127** zusammen mit LHCII an Zinndioxid war ein effektiver Energietransfer von den Chlorophyllen der Komplexe auf das Terrylendiimid zu beobachten. Der Farbstoff

erfüllte damit alle an ihn gestellten Anforderungen. Die Probleme bei der Integration der effektiven Lichtsammelantenne LHCI in photoelektrochemischen Solarzellen liegen in der geringen Photostabilität der Lichtsammelkomplexe nach der Anhaftung auf die Halbleiteroberflächen. Die geringen Stromwerte in den durchgeführten Experimenten waren auf einen verminderten Elektronentransport innerhalb der Grundkomponenten der Zellen (Halbleiteranode, Graphitkathode und Elektrolyt) zurückzuführen, wobei die Abweichungen von den Literaturwerten und die genaue Ursache für die geringe Stromausbeute der vermessenen Grätzel-Zellen nicht geklärt werden konnten. Für zukünftige photoelektrochemische Solarzellen mit optimierten Komponenten wie z. B. Platinkathoden könnten Terrylendiimide aufgrund ihrer Photostabilität durchaus interessant sein.

Für ein Zwischenprodukt ergaben sich aufgrund seiner Multifunktionalität weitere Möglichkeiten. I. Oesterling gelang mit dem brom- und esterfunktionalisierten Terrylendiimid **125** die Synthese eines Kernbausteins für eine Lichtsammeltriade, in dessen *bay*-Positionen ein Dendrimergerüst mit NMI- und PDI-Chromophoren aufgebaut werden kann. Diese Syntheseroute stellt den ersten Versuch dar, eine im ganzen Bereich des sichtbaren Lichtes absorbierende Rylentriade mit einer aktiven Ankergruppe auszustatten, die die Adsorption auf einer Halbleiteroberfläche gestattet. Auch die Verbindungen in diesem Kapitel zeigen, wie viele neue Möglichkeiten sich durch die Funktionalisierungen von Terrylendiimiden ergeben.

Kapitel 7

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden neue Rylenimide und Anwendungsmöglichkeiten für diese Farbstoffklasse beschrieben. Ziel dieser Arbeit war es, durch systematische Wahl der Substituenten in den Imidstrukturen und/oder den *bay*-Regionen von Rylendiimidfarbstoffen vollkommen neue Produkteigenschaften zu verwirklichen, Reaktionen bzw. Anwendungen zu ermöglichen und den Aufbau von komplexeren Chromophorarchitekturen zu gestatten. Das Strukturmotiv des Terryendiimids nahm dabei die zentrale Rolle ein. Die Arbeit wurde in vier Kapitel aufgeteilt (**Abbildung 175**).

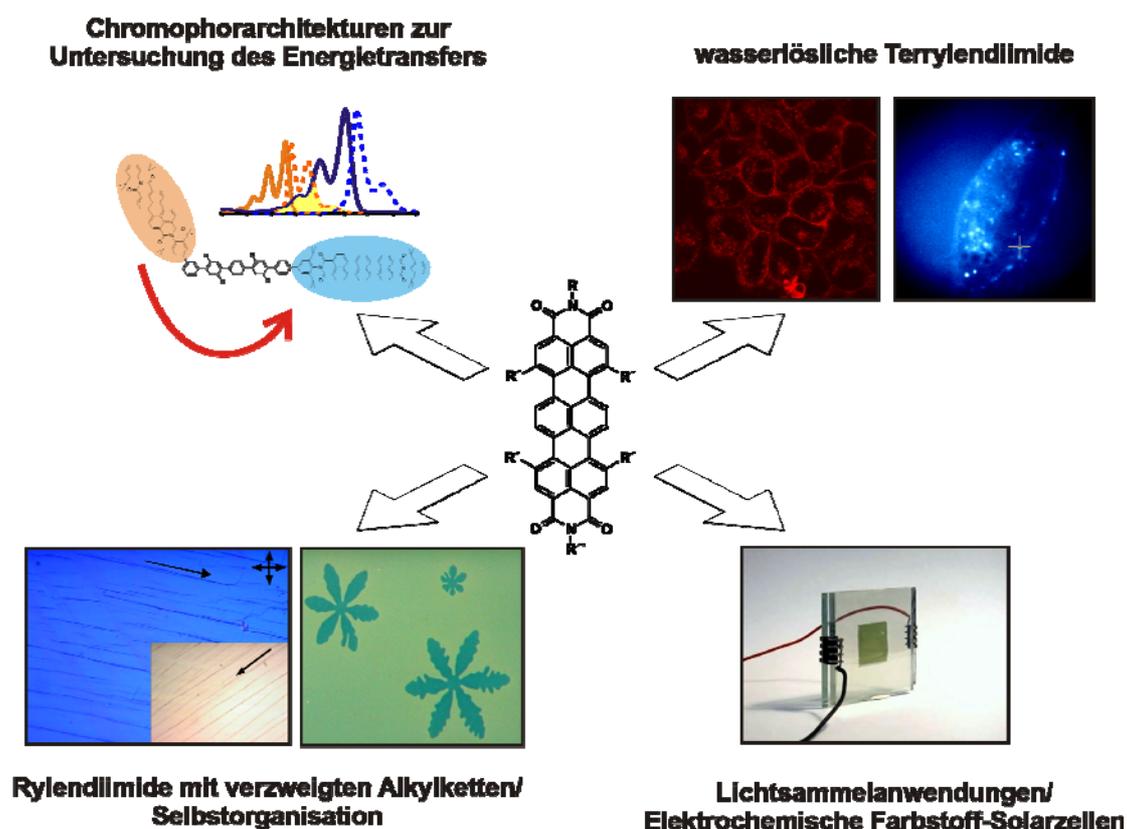


Abbildung 175: Themen der einzelnen Kapitel.

Das Ziel des ersten Kapitels war es, wasserlösliche Terryendiimide zur Untersuchung von biologischen Proben im Wellenlängenbereich über 600 nm einzusetzen. Vor allen anderen Experimenten und Synthesen wurden deshalb die photophysikalischen Eigenschaften eines bekannten wasserlöslichen vierfach sulfonierten Terryendiimids **44a** untersucht.

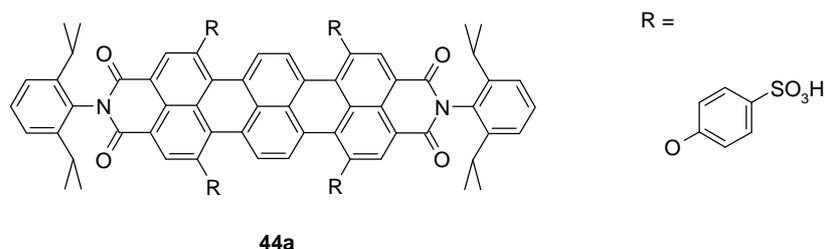


Abbildung 176: Strukturformel des wasserlöslichen Terrylendiimids **44a**.

44a bildet in Wasser nicht fluoreszente H-Aggregate aus. **44a** kann aber stark fluoreszent sein, wenn er wie z. B. nach Tensidzugabe in monomerer Form vorliegt. In einer Einzelmolekülstudie erwies sich dieser Farbstoff als deutlich photostabiler als zwei weitverbreitete Fluoreszenzfarbstoffe. Daher wurde ein wasserlösliches Terrylendiimid hergestellt, das als Fluoreszenzmarker auf Einzelmolekülniveau verwendet werden sollte. Eine erste Proteinmarkierung mit diesem monofunktionellen Farbstoff wurde an Avidinmolekülen erfolgreich durchgeführt (siehe **Abbildung 177**). Einzelne markierte Avidinmoleküle konnten durch Messungen detektiert und charakterisiert werden. Da ein ständiges Interesse an stabileren und helleren Fluoreszenzmarkern besteht, werden sich für wasserlösliche Terrylendiimidlabel vor allem dank ihrer bemerkenswerten Photostabilität noch viele weitere Anwendungsmöglichkeiten ergeben.

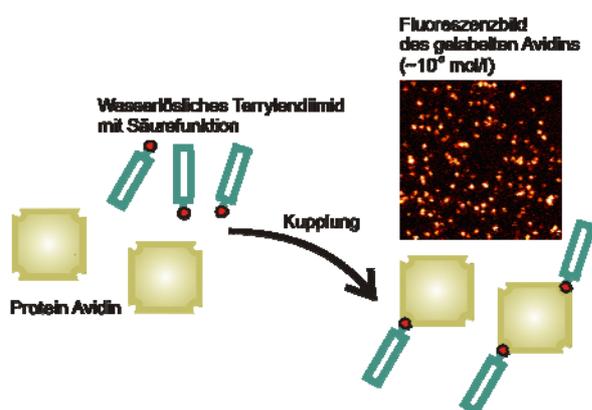


Abbildung 177: Schematische Darstellung der Proteinmarkierung mit Terrylendiimid **53**.

Die Farbstoffaufnahme in Liposome und in lebende HeLa-Zellen demonstrierte, wie außergewöhnlich sich **44a** zur Markierung von Kompartimenten eignet. Endosome in lebenden Zellen konnten so über mehrere Minuten verfolgt werden. Durch gezielte Modifikationen konnten zwei Terrylendiimide hergestellt werden, die sich noch deutlich besser zum Abbilden von Zellstrukturen eignen (**Abbildung 178**). Das Terrylendiimid mit einer langen hydrophoben Dodecylkette **63** markiert verstärkt den Bereich der äußeren Zellmembran. Auch mit dem Terrylendiimid mit methylierten Pyridoxygruppen **56** läßt sich ein sehr hoher optischer Kontrast bei der Markierung von Strukturen wie Vesikeln und

Kompartimenten im Inneren von Zellen erreichen. Der Vergleich in der folgenden **Abbildung 178** zeigt, daß sich durch die Wahl der Substituenten auch in einem gewissen Maße steuern läßt, welche Zellbereiche stärker markiert werden.

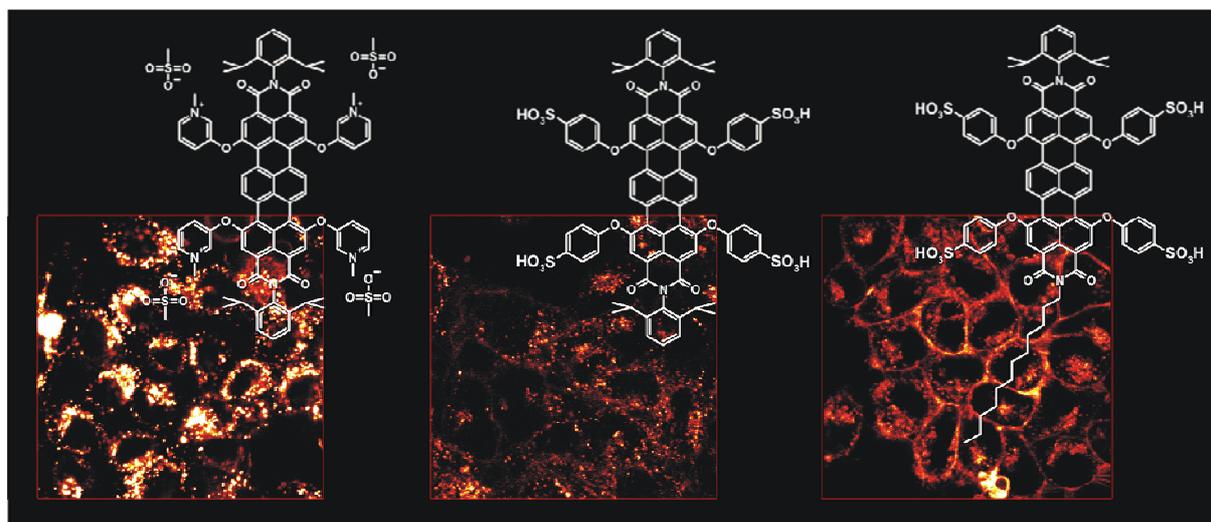


Abbildung 178: Mit verschiedenen Terryendiimiden beladene HeLa-Zellen (Fluoreszenz-
bilder und Strukturen).

Auch in dem zweiten Kapitel spielte die Löslichkeit von Rylendiimiden eine zentrale Rolle, diesmal allerdings unter anderen Gesichtspunkten und in organischen Lösungsmitteln. Im Rahmen dieses Kapitels sollte eine Rylendiimidserie hergestellt werden, deren löslichkeitssteigernde Gruppen eine Organisation der Moleküle in ausgedehnten Stapelstrukturen nicht verhindern. Daher wurden ein Perylendiimid **11**, ein Terrylendiimid **64** und ein Quaterlylendiimid **65** mit verzweigten Alkylketten hergestellt.

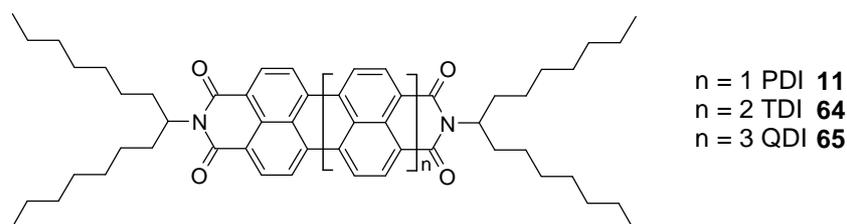


Abbildung 179: Rylendiimidserie mit verzweigten Alkylketten.

Die flexiblen Alkylketten erhöhen die Löslichkeit der Diimide und senken auch die Isotropisierungstemperatur. Mit **11**, **64** und **65** konnte zum ersten Mal das flüssigkristalline Verhalten und die Selbstorganisation in der Rylendiimidreihe vom PDI bis zum QDI untersucht werden. Dabei zeigte sich die starke Abhängigkeit der Phasenübergangstemperatur von der Größe des Farbstoffkerns. Der Vergleich der Morphologien nach der Kristallisation

aus der isotropen Phase zeigte, daß das Terrylendiimid **64** mit seinem größeren aromatischen Grundgerüst größere und geordnetere Domänen als das Perylendiimid **11** ausbildet. Strukturuntersuchungen offenbarten, daß die drei Diimide unterhalb ihrer Isotropisierungstemperatur durch Selbstorganisation identische kolumnare Überstrukturen ausbilden (schematische Darstellung in **Abbildung 180**).

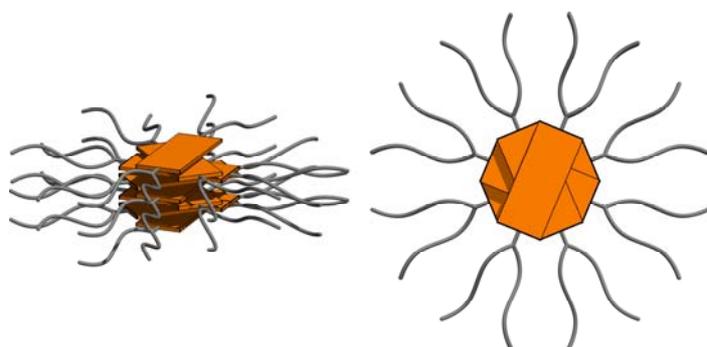


Abbildung 180: Schematische Darstellung der intramolekularen Packung der Diimidserie.

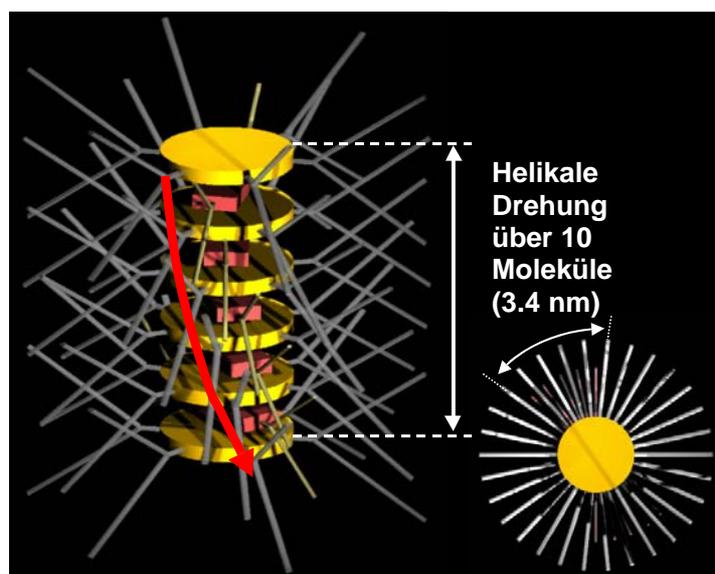


Abbildung 181: Schematisches Packungsmodell einer alternierenden intrakolumnaren Anordnung einer binären Mischung.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde die Selbstorganisation der Diimide **11** und **64** in Donor-Akzeptor-Gemischen untersucht. Die Diimide **11** und **64** dienten dabei jeweils als Akzeptoren, während ein Hexa-peri-hexabenzocoronon (HBC) als Elektronendonator eingesetzt wurde. Die schwachen elektronischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Komponenten sollten zu einer alternierenden Stapelung innerhalb kolumnarer Strukturen führen. Dies zeigte sich auch in den binären Mischungen PDI:HBC und TDI:HBC, deren supramolekulare Organisation stark von der Organisation der Einzelkomponenten abwich. Während des Kristallisationsprozesses aus der isotropen Phase bildeten sich streng alternierende Stapel aus den Einzelkomponenten. Ein schematisches Packungsmodell dieser Anordnung ist in **Abbildung 181** dargestellt.

In STM-Experimenten konnten für alle drei Diimide selbstorganisierte Monoschichten mit dem Rastertunnelmikroskop mit molekularer Auflösung abgebildet werden. Die Messungen lieferten Informationen über die Orientierung und die molekulare Packung der Diimide auf einer HOPG-Oberfläche. Darüber hinaus wurden in diesem Kapitel die ersten organischen Feldeffekttransistoren (OFET) auf der Basis des Terrylendiimids **64** beschrieben.

Im dritten Kapitel standen die Funktionalisierungsmöglichkeiten der Imidstruktur unter einem völlig anderen Gesichtspunkt im Vordergrund, da nicht Löslichkeit erzeugt werden sollte, sondern Ansatzpunkte zum Aufbau von komplexeren Strukturen eingeführt werden mußten. Im Rahmen eines Projektes in dem die elektronische Energieübertragung in Donor-Akzeptor-Diaden mit Hilfe von Einzelmolekülspektroskopie untersucht wird, sollte eine weitere PDI-TDI-Diade mit komplexerem Verbindungselement hergestellt werden. Dies konnte mit der PDI-TDI-Diade **109** verwirklicht werden. Bei der Synthesepaltung des Verbindungselementes wurde berücksichtigt, daß in der zweiten Diade **109** PDI-Donorfluoreszenz nicht vollständig durch Energietransfer gelöscht werden sollte, damit man den spektralen Überlapp für jede einzelne Diade ermessen kann.

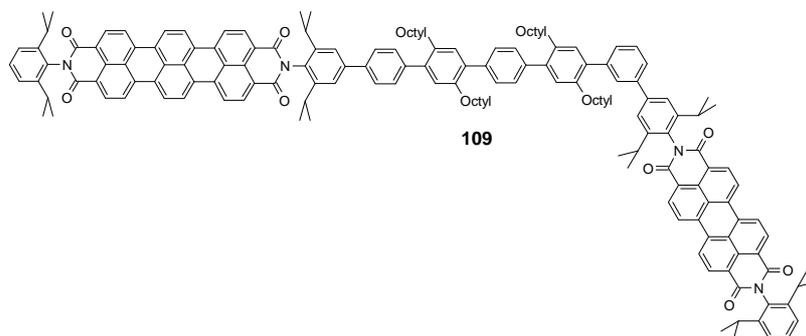


Abbildung 182: Strukturformel der PDI-TDI-Diade **109**.

Die geringere Photostabilität des PDI-Donors ermöglichte zeitaufgelöste Einzelmolekülmessungen der TDI-Akzeptoremission mit und ohne Energietransfer vom PDI-Donor auf den TDI-Akzeptor. Dadurch konnten die Zeitkonstanten des Energietransfers für einzelne Diaden ermittelt werden. Zeitaufgelöste Messungen wurden außerdem mit der gleichzeitigen Aufnahme der Emissionsspektren der Diade kombiniert, wodurch der spektrale Überlapp für jede einzelne Diade abgeschätzt werden konnte. Die Energietransferraten wurden mit dem spektralen Überlapp auf Einzelmolekülniveau korreliert. Die erhaltene Korrelation harmonierte mit der Förster-Theorie, während die Daten für abschließende quantitative Erklärungen noch nicht geeignet sind. Ein weiterer Chromophor aus diesem Donor-Akzeptor-Paar sollte die Möglichkeit eröffnen, den Energiefluß im Molekül gezielt zu manipulieren.

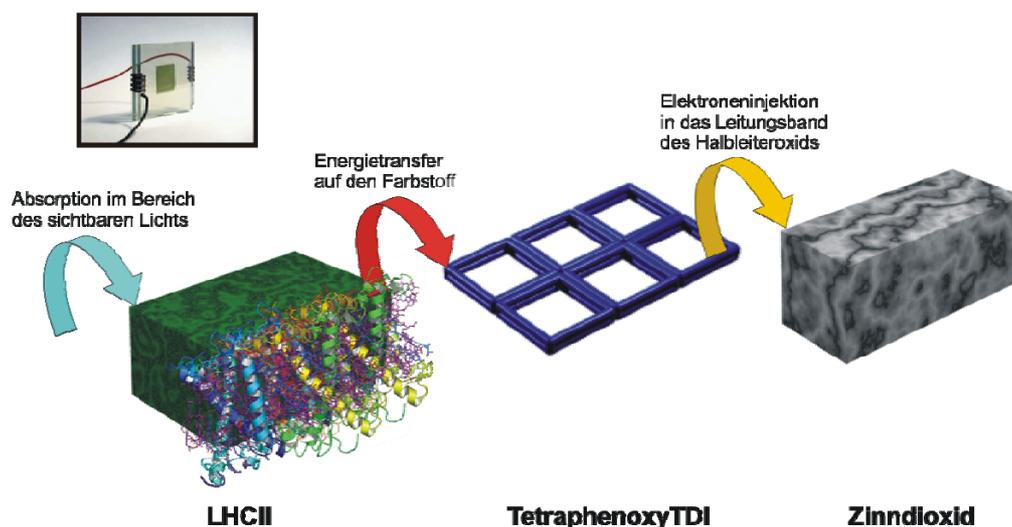


Abbildung 185: Schematische Darstellung der Aufgaben des Tetraphenoxyterrylendiimids **127** in einer elektrochemischen Solarzelle. Einschub: Bild einer Zelle mit LHCII.

Das tetraphenoxylierte Terrylendiimid mit Carbonsäuregruppe **127** eignete sich für Farbstoffsolarzellen auf Zinndioxidbasis. In Zellen auf Titandioxidbasis konnte es aufgrund der Lage seines LUMOs nicht eingesetzt werden. **127** injizierte aber Elektronen in das Leitungsband von SnO_2 , nahm die Energie des Donors LHCII effizient durch Energietransfer auf und ließ sich mit dem LHCII auf der Zinndioxidoberfläche koadsorbieren. In dieser Studie wurden nur vergleichsweise geringe Stromwerte erhalten, was auf einen geringen Elektronentransport innerhalb der Grundkomponenten der Zellen zurückzuführen war. Da sich das Terrylendiimid **127** im Rahmen dieser Untersuchung am besten für Zellen auf Zinndioxidbasis eignete, dürfte es interessant sein, welche Resultate sich mit Zellen mit optimierten Komponenten erreichen lassen.

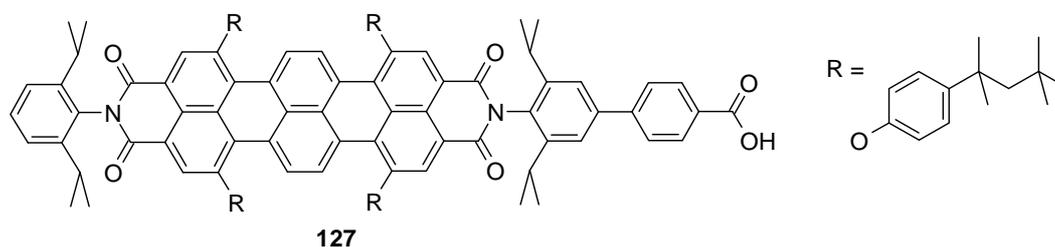


Abbildung 186: Strukturformel des Terrylendiimids **127**.

Aus einem Zwischenprodukt der Synthese von **127** konnte ein Kernbaustein für eine NMI-PDI-TDI-Lichtsammeltriade hergestellt werden. Diese Syntheseroute stellt den ersten Versuch dar, eine im ganzen Bereich des sichtbaren Lichtes absorbierende Rylen-triade mit einer aktiven Ankergruppe auszustatten, die die Adsorption auf einer Halbleiteroberfläche gestattet und damit den Einsatz in einer Farbstoffsolarzelle ermöglicht.

Kapitel 8

Anhang

8.1. Theoretische Grundlagen des Fluoreszenz-Resonanz-Energie-Transfers (FRET)

FRET (Fluoreszenz Resonanz Energie Transfer oder auch Förster Resonanz Energie Transfer) ist ein Prozeß, bei dem Energie nicht mittels Fluoreszenz oder Phosphoreszenz, sondern strahlungsfrei über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen von einem optisch angeregten Chromophor (Donor) auf einen anderen Chromophor (Akzeptor) übertragen wird. Dabei ist zu erwähnen, daß der Donor fluoreszieren (oder phosphoreszieren) muß. Der Akzeptorchromophor kann, aber muß nicht zwangsläufig fluoreszieren. Überdies muß die zu übertragende Energiemenge vom Akzeptor aufgenommen werden können. Die beiden Chromophore müssen gewissermaßen miteinander in Resonanz stehen. **Abbildung 187** verdeutlicht die energetischen Verhältnisse zwischen dem Donor und Akzeptor anhand eines Jablonski-Diagrammes. Die horizontalen Linien stellen darin die Energieniveaus dar, die vertikalen Verbindungen zwischen Donor und Akzeptor bedeuten resonante Energien. Der Donor wird durch Licht bestimmter Wellenlänge in den höheren Singulettzustand S_1 angeregt (D^*). Ein geeigneter Akzeptor kann in Resonanz mit dem Donor treten und dessen Energie übernehmen (vibronische Übergänge im Donor haben die gleiche Energie wie im Akzeptor; resonante Kopplung der Übergänge). Der Akzeptor kann dann Energie als Fluoreszenz aus dem Akzeptorsingulettzustand S_1 (A^*) abstrahlen.

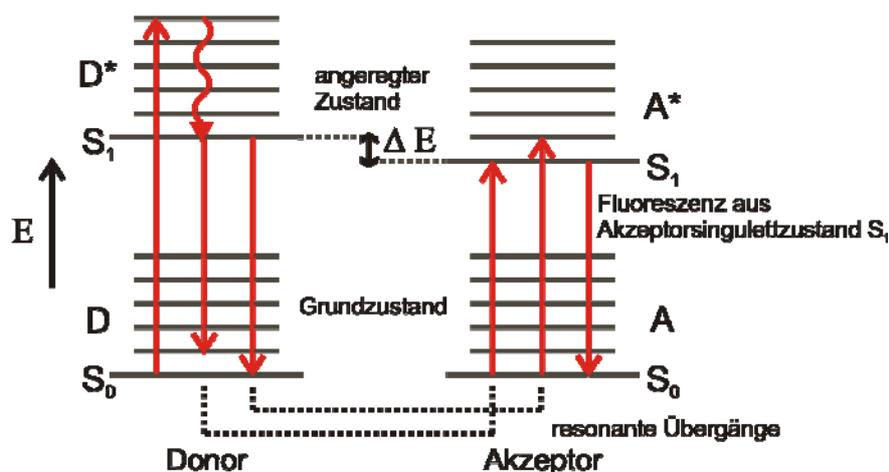


Abbildung 187: Jablonski-Diagramm zum Energietransfer.²⁶⁵

Bedingungen für diesen Energietransfer sind außerdem die Überlappung des Fluoreszenzemissionsspektrums des Donors mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptors

(spektrale Überlappung) sowie ein sehr geringer Abstand zwischen Donor- und Akzeptormolekülen (< 10 nm). Da der Energietransfer eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist, spielt auch die Anordnung der Übergangsdipolmomente eine wichtige Rolle.

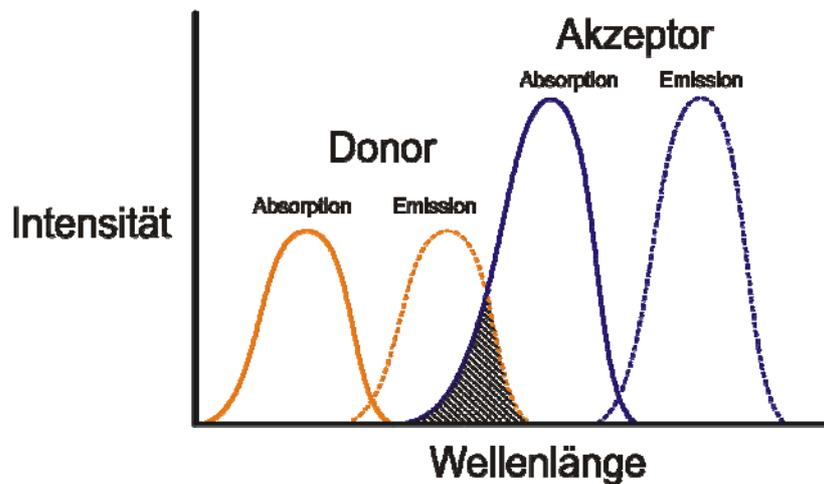


Abbildung 188: Schematische Darstellung der Überlappung des Fluoreszenz-emissionsspektrums eines Donors mit dem Absorptionsspektrum eines Akzeptors (spektrale Überlappung).

Nach Förster ergibt sich für die Übergangsratenkonstante k_T zwischen Donor D und Akzeptor A folgende Abhängigkeit, weshalb man auch vom Försterenergietransfer spricht:^{266, 267}

$$k_T = \frac{9000 (\ln 10) \kappa^2 \Phi_D}{128 \pi^5 n^4 N_A r^6 \tau_D} J \quad (10)$$

mit

$$J = \int_0^\infty \frac{\overline{F_D}(\tilde{\nu}) \varepsilon_A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^4} d(\tilde{\nu}). \quad (11)$$

Dabei ist k_T die Transferrate des elektronischen Energietransfers, Φ_D die Fluoreszenzquantenausbeute des Donors in Abwesenheit des Akzeptors, r der Abstand zwischen dem Donor und dem Akzeptor, N_A die Avogadro'sche Zahl, $\overline{F_D}(\tilde{\nu})$ ein normiertes Donor-Fluoreszenzspektrum, τ_D die Lebensdauer des Donors in Abwesenheit des Akzeptors, n der Brechungsindex des Mediums, $\varepsilon_A(\tilde{\nu})$ der Extinktionskoeffizient des Akzeptors, J ein spektrales Überlappungsintegral; $\tilde{\nu}$ die Wellenzahl. κ^2 ist ein Orientierungsparameter, der die Anordnung der Übergangsdipolmomente beschreibt. κ^2 kann Werte zwischen Null und Vier

annehmen. Der Orientierungsfaktor beträgt Null, wenn die beiden Dipolmomente senkrecht aufeinander stehen. In diesem Fall findet kein Energietransfer statt. Durch eine antiparallele Anordnung wird ein Wert von eins erreicht. Bei einer kollinearen Anordnung nimmt κ^2 den Wert vier an. Die Orientierung der Dipolmomente spielt somit eine wichtige Rolle beim Energietransfer (**Abbildung 189**).

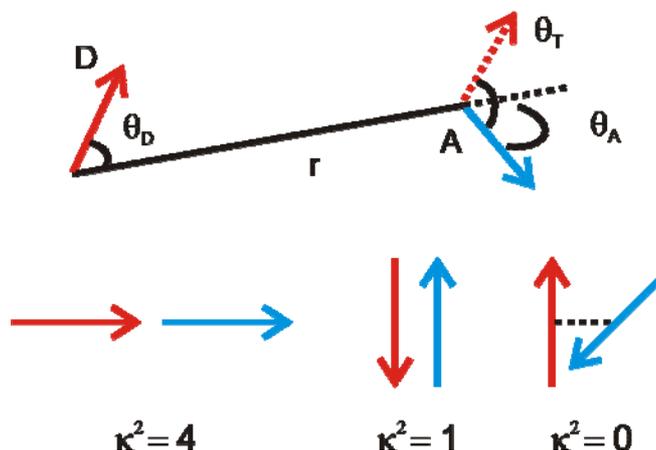


Abbildung 189: Lage der relativen Übergangsdipolmomente.

Gleichung 10 wird oft vereinfacht dargestellt, indem alle Konstanten auf der rechten Seite mit Ausnahme der Fluoreszenzlebensdauer τ_D zum sogenannten Försterradius R_0 zusammengefasst werden.

(13)

$$k_T = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6.$$

An dem Abstand R_0 , der eine charakteristische Größe für jedes Donor-Akzeptorpaar ist, beträgt die Effizienz des Transfers genau 50%. Die andere Hälfte der angeregten Donormoleküle wird über Relaxationsmöglichkeiten (z. B. thermische Deaktivierung oder Abstrahlung von Fluoreszenz) deaktiviert. Der Försterradius bewegt sich in seiner Größenordnung im Bereich von 1-10 nm. **Abbildung 190** veranschaulicht den aus Förster-Transferrate folgenden großen Einfluß des Donor-Akzeptor-Abstandes auf die Transfereffizienz E (Quotient aus der Zahl der vom Donor auf den Akzeptor transferierten Lichtquanten und der Zahl der vom Donor absorbierten Lichtquanten). Bei einer Vergrößerung des Abstandes auf $r = 2 R_0$ sinkt die Transfereffizienz auf unter 1%.

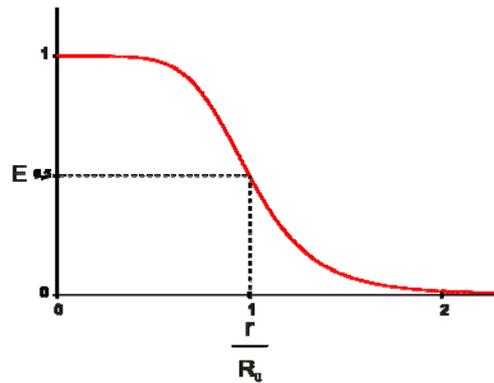


Abbildung 190: Abhängigkeit der Transfereffizienz vom Abstand r .

Die Transferrate k_T ist stark abstandsabhängig und hängt vom Kehrwert der sechsten Potenz des Abstands r zwischen Donor und Akzeptor ab. FRET-Messungen können deshalb zur statischen Abstandsmessung zwischen Donor und Akzeptor verwendet werden.

8.2. Einzelmolekülspektroskopie

Ende der achtziger Jahre konnten zum ersten Mal von Moerner Einzelmoleküle in Festkörpern bei tiefen Temperaturen durch Absorptionsmessungen nachgewiesen werden.²⁶⁸ Kurz danach führte Orrit die Fluoreszenzanregungsspektroskopie mit einem besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis ein und vereinfachte damit die Einzelmoleküldetektion.²⁶⁹ Dabei wird mit einem abstimmbaren Laser eingestrahlt und über das Absorptionsprofil der einzelnen Moleküle gescannt. Die Absorption der Moleküle wird dabei über die emittierte Fluoreszenz detektiert. In Folge wurde fast ausschließlich diese Methode verwendet.

Wenn ein Ensemble von Molekülen gleichzeitig betrachtet wird, gehen Informationen in der sich ergebenden Mittelung verloren. Die Einzelmolekülspektroskopie kann Informationen von molekularen und physikalischen Eigenschaften und Prozessen liefern, die in Ensemblemessung untergehen. Das Meßprinzip bei vielen Experimenten basiert auf der konfokalen, laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie. Die konfokale Mikroskopie ist eine optische Methode, die sich zur Detektion der Fluoreszenz von individuellen Molekülen bestens eignet. Der Begriff konfokal wird deshalb verwendet, weil das Objektiv zweifach genutzt wird: zum Beleuchten der Probe und zu deren Abbildung, wobei beide Fokusse in der Objektebene zusammenfallen. Bei der Beobachtung von Objekten im konventionellen Mikroskopaufbau wird die eigentliche Information aus der fokalen Ebene durch unscharfe Informationen aus Ebenen oberhalb und unterhalb der Fokusebene überlagert. Durch die

Anwendung der konfokalen Mikroskopie wird nur die Information im Fokus zur Bildgenerierung genutzt. Dies geschieht hauptsächlich durch den Einsatz von Lochblenden. Zur Erzeugung eines Bildes wird die Probe lateral zum Fokus in zwei Raumrichtungen bewegt.²⁷⁰ Auf diese Weise werden Fluoreszenzbilder von hochverdünnten Fluorophoren in einer Polymermatrix aufgenommen. Die einzelnen Fluorophore bilden helle Punkte vor einem dunklen Hintergrund. Ein für diese Aufnahmen angewandter Aufbau ist in der folgenden **Abbildung 191** schematisch dargestellt.²⁷¹

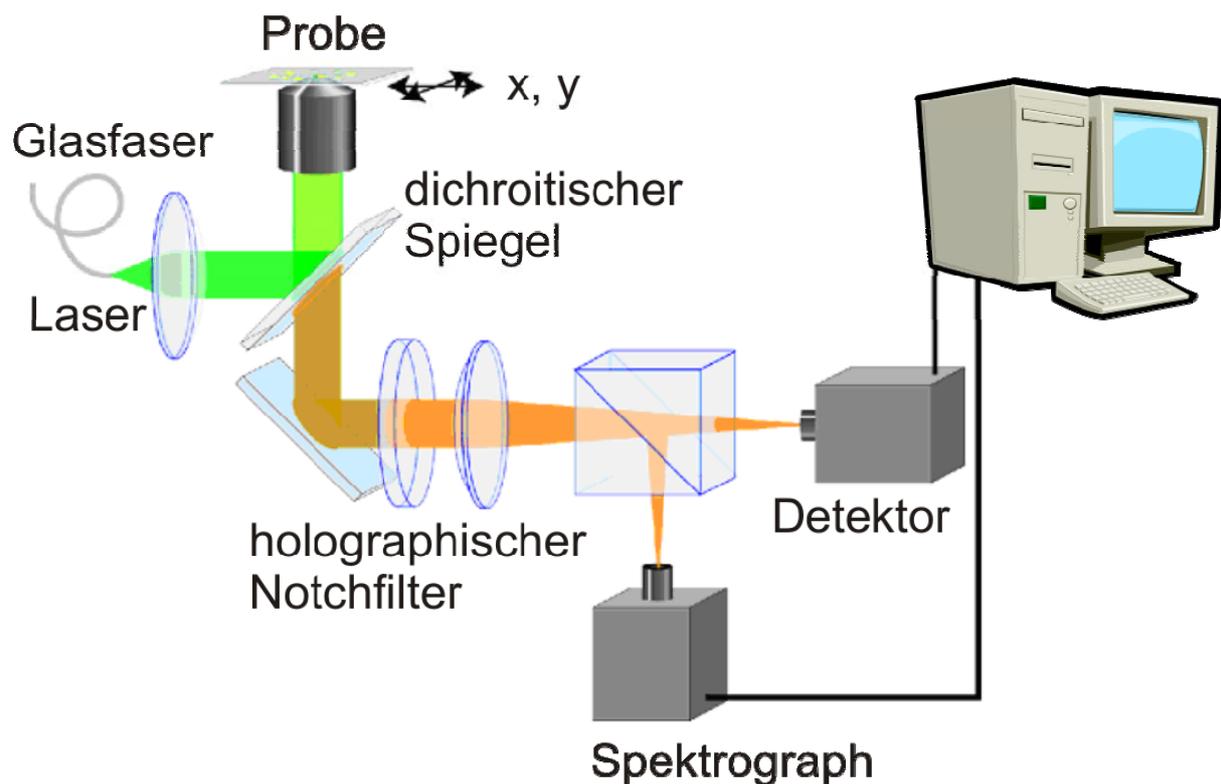


Abbildung 191: Aufbau eines konfokalen Mikroskops.

Der Aufbau des Mikroskops kann in die drei Bereiche Anregungsstrahlengang, Mikroskop und Detektionsstrahlengang eingeteilt werden.²⁷²

Als Anregungslichtquelle wird ein Argon/Krypton-Mischgas-Ionenlaser verwendet, dessen Wellenlänge aus einem breiten Bereich spektraler Übergänge ausgewählt werden kann. Der Laser wird durch eine Glasfaser in den Aufbau zu dem dichroitischen Spiegel (farbteilender Spiegel) geleitet. Dieser Spiegel reflektiert das Anregungslicht nahezu vollständig, während er das langwelligere Fluoreszenzlicht passieren lässt. Anschließend wird das Anregungslicht durch ein Objektiv auf die Probe fokussiert. Das durch das Objektiv gebündelte Fluoreszenzlicht der Probe passiert den dichroitischen Spiegel nahezu vollständig. Der

holographische Notchfilter blendet anschließend die letzten Reste des Anregungslichts aus. Um sowohl die Intensität als auch die spektrale Zusammensetzung des Lichts zu untersuchen, wird das Licht durch einen Strahlenteiler gespalten. Die Photodiode bestimmt die Intensität die Fluoreszenz bei einer Wellenlänge. Der Spektrograph dient zur Aufnahme des Fluoreszenzspektrums. Die Datenverarbeitung erfolgt durch einen Computer.

Die Detektion einer ausreichenden Zahl von Fluoreszenzphotonen einzelner Moleküle ist das Hauptproblem in jedem Einzelmolekülexperiment. Es bestehen strenge Anforderungen an die Farbstoffmoleküle und die Detektionsapparatur.²⁷³ Um viele Fluoreszenzphotonen zu detektieren, sollte das Molekül eine Fluoreszenzquantenausbeute möglichst nahe bei eins haben. Übergänge in Dunkelzustände, besonders in den Tripletzustand, führen zu Dunkelphasen während des Experimentes. Photobleichprozesse limitieren ebenfalls, besonders bei Raumtemperatur, die Fluoreszenzrate. Wegen ihren photophysikalischen Eigenschaften (hohe Extinktionskoeffizienten, hohe Fluoreszenzquantenausbeute, scharfe Nullphononenlinien und vernachlässigbare Bevölkerung der Dunkelzustände bei tiefen Temperaturen) sind Perylene,^{274, 275} Perylenmonoimide,²⁷⁶ Perylendiimide und Terrylderivate geeignete Chromophore für die Einzelmolekülspektroskopie bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen.^{277, 278, 279}

8.3. Bekannte Beispiele für FRET: Photosynthese und das „spektroskopische Lineal“

Die Photosynthese,^{280, 281, 282} bei der aus Wasser und Kohlendioxid unter Ausnutzung von Lichtenergie Kohlenhydrate (Zucker) und Sauerstoff gebildet werden, ist einer der wichtigsten biochemischen Prozesse. Der Energietransfer zwischen einzelnen Molekülen spielt dabei eine zentrale Rolle. Viele Proteine und Moleküle greifen beim komplexen Mechanismus der Photosynthese ineinander. Die Photosynthese verläuft in zwei Abschnitten: der lichtabhängigen Lichtreaktion und der lichtunabhängigen Dunkelreaktion. Der erste Schritt ist die Lichtreaktion, die alle Vorgänge vom Absorbieren des Lichts bis zur Produktion der Primärprodukte ATP und NADPH, in denen die Strahlungsenergie in einer biochemisch nutzbaren Energieform gespeichert wird, beinhaltet. Der Sauerstoff wird in diesem Schritt durch eine durch die Strahlungsenergie ermöglichte Photolyse von Wassermolekülen gebildet. In der Dunkelreaktion werden die in der Lichtreaktion hergestellten Primärprodukte genutzt, um CO₂ zu fixieren und daraus Kohlenhydrate herzustellen. Dieser Vorgang vollzieht sich

nach dem Mechanismus des Calvin-Cyclus, der eine Folge mehrerer cyclischer enzymatischer Teilschritte ist, durch die Kohlenstoffdioxid (CO₂) zu Glucose und Wasser reduziert wird.

Energietransferreaktionen werden bei der Photosynthese von Lichtsammelkomplexen in der Lichtreaktion genutzt, um ein spezielles Chlorophyll, das so genannte Reaktionszentrum, zu erreichen. Dabei existieren zwei Photosysteme mit jeweils spezifischen Aufgaben, Photosystem I (PSI) und Photosystem II (PSII), die in den grünen Pflanzen als Chloroplasten bezeichneten Organellen organisiert sind, und auf der Thylakoidmembran liegen. Diese beiden Protein-Pigment-Komplexe sind in Reihe geschaltet und durch eine Elektronentransportkette verbunden, wobei PSI im linearen Elektronentransport nach PSII angeordnet ist. Ein Photosystem besteht aus einem Antennenkomplex (auch Lichtsammelkomplex), der aus Membranproteinen, Chlorophyll a und b sowie verschiedenen Carotinoiden zusammengesetzt ist, und aus einem Reaktionszentrum. Von diesen Molekülen ist nur ein spezielles Chlorophyll-a-Paar im Reaktionszentrum direkt an der Lichtreaktion, die die Primärprodukte bildet, beteiligt. Das Chlorophyll im Reaktionszentrum im PSI absorbiert im dunkelroten Bereich bei ~ 700 nm, während das entsprechende Chlorophyll im PSII bei etwas kürzeren Wellenlängen im roten Bereich bei ~ 680 nm absorbiert. Die „Antennen-Moleküle“, Chlorophylle wie Chlorophyll b sowie andere Pigmente wie die Carotinoide, absorbieren bei leicht abweichenden Wellenlängen, bei denen Chlorophyll a nicht absorbiert. Von den „Antennen-Molekülen“ wird die Energie per Resonanztransfer zum speziellen Chlorophyllmolekül-Paar im Reaktionszentrum des jeweiligen Photosystems geleitet. Der lichtsammelnde Antennenkomplex dehnt somit den Wellenlängenbereich, der zur Energiegewinnung durch Photosynthese genutzt werden kann, aus. Entscheidend für einen effizienten Energietransfer sind dabei der Abstand und die Orientierung zwischen den Molekülen. Energietransfer wird in der Regel durch zwei Energieübertragungsmechanismen beschrieben. Bei kurzen Abständen bis ca. 10 \AA , bei denen die Orbitale der interagierenden Moleküle überlappen, kommt es zum so genannten Dexter-Transfer zwischen dem angeregten Donormolekül und dem Akzeptormolekül im Grundzustand. Wenn dieser Kontakt zwischen Donor und Akzeptor besteht, kann es zum direkten wechselseitigen Austausch von Elektronen kommen. Ein vom Dexter-Energie-Transfer zu unterscheidender zusätzlicher Energieübertragungsmechanismus über weitere Distanzen (von etwa 1,5 bis 10 nm) ist der Förster-Energie-Transfer, der für biochemische Zwecke äußerst interessant ist und dessen Grundlagen im Kapitel 8.1. näher beschrieben werden. Beträchtliche theoretische und experimentelle Bemühungen wurden unternommen, um photoinduzierte Energie- und Elektronentransferprozesse, wie sie in den Lichtsammelkomplexen höherer Pflanzen und

Algen vorkommen, zu untersuchen.²⁸³ Untersuchungen, angetrieben von der Effektivität der Lichtsammelkomplexe, sind vor allem aus zwei verschiedenen Gründen interessant: erstens, um den natürlichen Photosyntheseprozess zu verstehen und zu imitieren, sowie zweitens, um die Prozesse in künstlichen Systemen und Anwendungen auszunutzen. Könnte die Photosynthese künstlich nachvollzogen werden, so würde dies ein enormes Potential zur Sonnenenergiegewinnung im großen Maßstab liefern.²⁸⁴

Die bereits erwähnte Abstandsabhängigkeit des FRETs in einem Bereich, in dem auch die Dimensionen vieler Biomoleküle liegen, ermöglichte auch die Nutzung dieses Prozesses als wertvolles Analysewerkzeug insbesondere in der Biochemie und der Zellbiologie. Stryer und Haugland schlugen als erste vor, FRET für Abstandsmessungen zu verwenden und demonstrierten dies eindrucksvoll mit einer Serie endständig farbstoffmarkierter Oligopeptide.²⁸⁵ Sie führten auch den Begriff spektroskopisches Lineal (engl.: spectroscopic ruler) ein, der andeutet, daß FRET-Messungen als "optisches Nanometermaß" verwendet werden können.²⁸⁶ Die Abhängigkeit der Intensität des gemessenen Signals vom Abstand zwischen Donor- und Akzeptorfluorophor ist schematisch in **Abbildung 192** dargestellt. Der Abstand zwischen den beiden Fluorophoren, bei dem die Energieübertragung zu 50% erfolgt, wird als Förster-Radius bezeichnet.

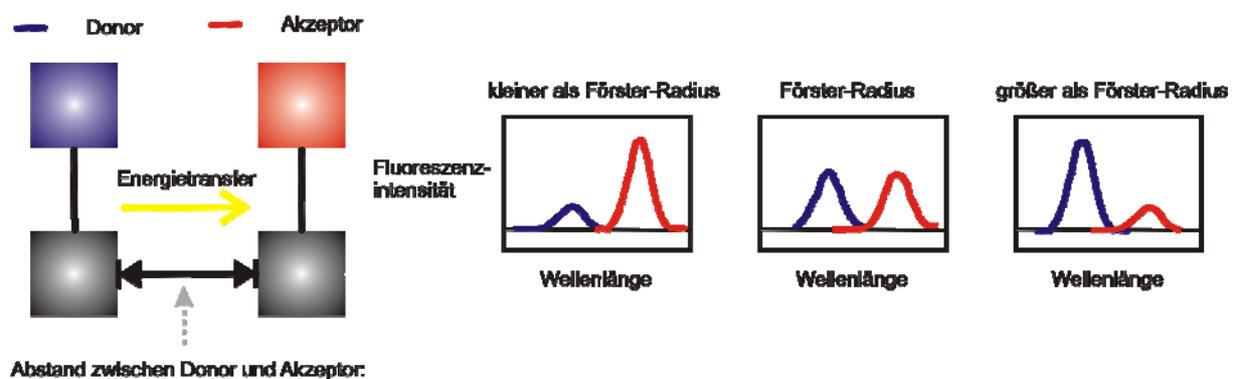


Abbildung 192: Abhängigkeit der Intensität des gemessenen Signals vom Abstand zwischen Donor- und Akzeptorfluorophor.

Seit diesen Pionierarbeiten sind Tausende von Publikationen über FRET-Techniken erschienen, die insbesondere unzählige Studien an Proteinen und Nukleinsäuren enthielten. Diese Techniken sind besonders wertvoll, wenn Phänomene untersucht werden sollen, die mit einer Abstandsänderung einhergehen. Besondere Beachtung lag dabei auf der Aufklärung der räumlichen Struktur von Proteinen und Nukleinsäuren, Proteinen die strukturellen

Veränderungen unterliegen und Nachweisen von Protein-Protein-, Protein-Nukleinsäure- und Nukleinsäure-Nukleinsäure Wechselwirkungen. FRET-Techniken ermöglichten unter anderem die folgenden Untersuchungen: Sequenzierung und Analyse von DNA,^{287, 288, 289} Transport von Lipiden in Membranen²⁹⁰, Aufnahme der Fusion von Membranen²⁹¹ Konformationsänderungen von Proteinen (z. B. Proteinfaltungen),²⁹² Rezeptor/Ligand-Wechselwirkungen,²⁹³ Ca²⁺-Indikatoren, Nachweis der Interaktion, Homo- und Heterodimerisierung (bzw. -oligomerisierung) von Proteinen.²⁹⁴

Obwohl in den letzten Jahrzehnten andere Methoden (z. B. Röntgen-Kristallographie und NMR-Spektroskopie) zur Erforschung der Struktur von biologischen Makromolekülen eine immer größere Bedeutung gewannen, erneuerte sich das Interesse an FRET-Techniken, nachdem es gelang, das grün fluoreszierende Protein (Abkürzung GFP; engl. green fluorescent protein) und diverse modifizierte Versionen des Original-GFPs als Marker für andere Proteine zu benutzen, und nachdem Messungen an einzelnen Biomolekülen neue Möglichkeiten boten.²⁹⁵

GFP, das erstmals 1962 beschriebene Protein der pazifischen Qualle *Aequorea victoria*, ist in vivo direkt durch Fluoreszenzmikroskopie nachweisbar ist und verliert seine Fluoreszenz auch nach der Fusion mit anderen Proteinen nicht. Wegen seiner einfachen Nachweisbarkeit wird es immer häufiger als Marker in molekularbiologischen Untersuchungen eingesetzt. Obendrein kann durch Verwendung von zwei GFPen mit gegenseitig verschobenen Anregungs- und Emissionsspektren FRET in lebenden Zellen spektroskopisch nachgewiesen werden.²⁹⁶ Anstöße für zahlreiche neue FRET-Untersuchungen gaben aber auch Entwicklungen in der Einzelmolekülspektroskopie. Diese ermöglichten fluoreszenzbasierte Untersuchungen auf dem Einzelmolekülniveau. Ferner können durch spFRET (single-pair fluorescence resonance energy transfer) intramolekulare Abstände an einzelnen Biomolekülen analysiert werden.²⁹⁷ Ha et al. berichteten als erste vom Auftreten von FRET zwischen einem einzelnen Donor-Akzeptorpaar, das durch ein kurzes DNA-Molekül verbunden war und auf einer Glasoberfläche immobilisiert war.²⁹⁸ Diese Untersuchungen deuteten das Potential dieser Technik an und es dauerte nicht lange bis weitere Entwicklungen in Richtung biologischer Anwendungen folgten.²⁹⁹ Deniz et al. erweiterten die spFRET-Technik, indem sie zeigten, daß sich auch Konformationsänderungen von frei diffundierenden einzelnen DNA-Molekülen in Lösung mittels spFRET untersuchen lassen.³⁰⁰

Kapitel 9

Experimenteller Teil

9.1. Geräte

Die analytischen Daten der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen wurden an folgenden Geräten aufgenommen:

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

Die Geräte „Bruker Avance 700“, „Bruker DRX 500“, „Bruker AMX-300“ und „Bruker Avance 250“ wurden für die Aufnahme der Spektren verwendet. Als interner Standard diente bei ^1H -NMR-Messungen das Protonenrestsignal des jeweiligen Lösungsmittels bzw. bei ^{13}C -NMR-Messungen dessen Kohlenstoffsignal. Die angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala und sind in ppm angegeben.

Massenspektroskopie:

Die FD-Massenspektren wurden an einem Spektrometer „ZAB 2-SE-FPD“ der Firma VG Instruments gemessen. Die MALDI-TOF-Massenspektren wurden mit einem Bruker Reflex II MALDI-TOF-Massenspektrometer aufgenommen.

Infrarotspektroskopie:

Die Spektrenaufnahme erfolgte am Nicolet „FT-IR-Spektrometer 320“. Feststoffe wurden als KBr-Preßling vermessen. Flüssigkeiten wurden als Film zwischen NaCl-Platten vermessen.

Elementaranalyse:

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz mittels der Apparatur „Foss Heraeus Vario EL“ durchgeführt.

UV/Vis-Spektroskopie:

Verwendet wurde das Perkin Elmer Spektrometer „Lambda 15“. Die Messungen von Lösungen erfolgten in Quarzglasküvetten (Suprasil) der Firma Hellma mit 1 cm Schichtdicke.

Fluoreszenzspektroskopie:

Die Untersuchungen wurden mit einem „SPEX Fluorolog 2 Typ F212“ durchgeführt. Als Anregungslichtquelle diente eine 450 W Xenon-Bogenlampe XBO der Firma Osram, als Detektor der Hamamatsu Photomultiplier „PMT R 508“ bzw. „PMT R 928“. Die Lösungen wurden in Quarzglasküvetten (Suprasil) der Firma Hellma vermessen.

Thermogravimetrie (TGA):

Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden mit einer Thermowaage TG 50 der Firma Mettler durchgeführt.

Differenzkalorimetrie (engl.: Differential Scanning Calorimetry – DSC):

Die Messungen wurden an einer Mettler DSC 30 mit einer Heizrate von 10 K/min aufgenommen.

9.2. Materialien

Chromatographie:

Zur präparativen Dünnschichtchromatographie dienten PSC-Platten 20 x 20 cm Kieselgel 60 F254, 2 mm mit Konzentrierungszone 20 x 4 cm. Zur analytischen Dünnschichtchromatographie wurden kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien mit Fluoreszenzindikator F254 der Firma Machery-Nagel verwendet. Die Detektion erfolgte anhand der Eigenfarbe, bzw. durch Fluoreszenzlöschung bei Anregung mit 254 nm, sowie durch Eigenfluoreszenz bei 360 nm. Für die präparative Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Firma Merck mit der Korngröße 0.063–0.200 mm verwendet. Als mobile Phase dienten Lösungsmittel der Reinheiten „zur Analyse“ bzw. „zur Chromatographie“.

Schutzgas:

Als Inertgas wurde Argon der Firma Linde verwendet, das mittels Hydrosorb- und Oxysorbfiltern der Firma Messer-Griessheim von Wasser- und Sauerstoffspuren gereinigt wurde.

Lösungsmittel und Chemikalien:

Lösungsmittel, die in dieser Arbeit verwendet wurden, wiesen die Reinheiten, wenn nicht anders angegeben, „zur Analyse“ bzw. „zur Chromatographie“ auf. Deuterierte Lösungsmittel

stammen von der Firma Deutero GmbH. Lösungsmittel, die in dieser Arbeit verwendet wurden, wiesen die Reinheiten „zur Analyse“ bzw. „zur Chromatographie“ auf. Deuterierte Lösungsmittel stammen von der Firma Deutero GmbH. Alle anderen Chemikalien wurden von den Firmen Acros Organics, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Fluka, Lancaster, Riedel de Haen, Sigma, Invitrogen/Molecular Probes und ABCR GmbH & Co./Strem bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

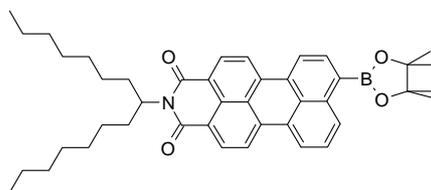
N-(2,6-Diisopropylphenyl)-perylene-3,4-dicarbonsäuremonoimid **19** und N-(2,6-diisopropylphenyl)-9-brom-3,4-perylendicarbonsäureimid **23** wurden dankenswerterweise vom Farbenlabor der BASF AG zur Verfügung gestellt.

9.3. Synthesebeschreibungen

Die Verbindungen **28**, **44a**, **54**,³⁰¹ **23b**,³⁰² **68**, **69**, **70**,³⁰³ **90** und **95** wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.^{304, 305}

9.3.1.

N-(1-heptyloctyl)-9-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-3,4-perylendicarbonsäureimid (**73**)



$C_{43}H_{52}BNO_4$ Molekulargewicht: 657.56 g/mol

4.793 g (7.85 mmol) N-(1-heptyloctyl)-9-brom-3,4-perylendicarbonsäureimid **72**, 2.2 g (8.66 mmol) Bispinacolatodiboron und 2.2 g (22.41 mmol) Kaliumacetat werden in 80 ml Dioxan gelöst. Nachdem dreimal evakuiert und mit Argon belüftet wird, werden 170 mg (0.232 mmol) $PdCl_2(dppf)$ zu der Lösung zudosiert. Danach wird 17h unter Rühren und Argonatmosphäre auf 70 °C erhitzt. Das Dioxan wird anschließend mit einem Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird an Kieselgel mit einem Dichlormethan/Pentan-Gemisch 4 : 1 als Eluent chromatographiert.

Ausbeute: 3.25 g (63%) orangeroter Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, THF- d_8 , 25 °C):

δ [ppm]= 8.87 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H); 8.55-8.47 (m, 6H); 8.15 (d, 1H, $J = 7.7$ Hz); 7.59 (t, 1H, $J = 7.7$ Hz); 5.27-5.17 (m, 1 H); 2.40-2.28 (m, 2H); 1.84-1.77 (m, 2H); 1.44 (s, 12H); 1.34-1.24 (m, 20H); 0.85-0.81 (t, 6H, $J = 6.8$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, THF- d_8 , 25 °C):

δ [ppm]= 165.24; 164.33; 139.04; 137.83; 137.28; 132.81, 132.20; 131.45; 130.64; 130.02; 128.60; 127.81; 127.40; 124.38; 123.34; 123.25; 122.04; 121.90; 121.28

FD-MS (8 kV):

m/z : 657.2 [M^+]

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]= 2925; 2854; 2362; 2337; 1691; 1653; 1592; 1507; 1461; 1416; 1376; 1332; 1272; 1246; 1209; 1142; 1113; 1068; 966; 858; 811; 754; 674

UV-Vis (CHCl_3):

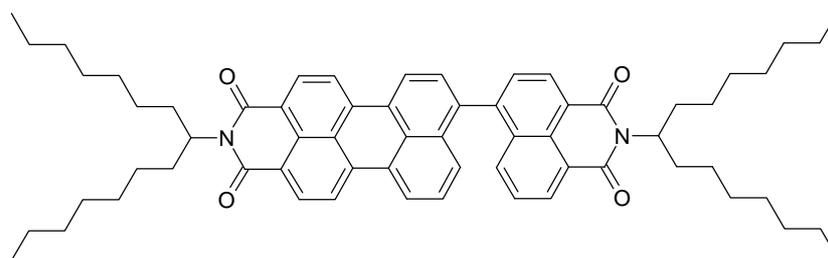
λ_{max} (ϵ) = 514 (47400); 489 nm (45200 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Elementaranalyse ($\text{C}_{43}\text{H}_{52}\text{NO}_4$):

	C	H	N
Berechnet	78,53 %	7,97 %	2,13 %
Gefunden	78,36 %	7,88 %	2,23 %

9.3.2.

N-(1-Heptyloctyl)-9-(4-N-(1-heptyloctyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid)-perylene-3,4-dicarbonsäureimid (74)



$\text{C}_{64}\text{H}_{76}\text{N}_2\text{O}_4$ Molekulargewicht: 937.33 g/mol

1.0 g (1.52 mmol) N-(1-heptyloctyl)-9-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-3,4-
perylendicarbonsäureimid (**73**) und 0.813 g (1.67 mmol) N-(1-heptyloctyl)-4-brom-
naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid werden in 76 ml Toluol gegeben. Zu dieser Lösung werden
63 ml 1 M-wäßrige Na₂CO₃-Lösung und 5 ml Ethanol gegeben. Unter Argonatmosphäre und
Lichtausschluß werden 80 mg (0.06 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zu der
Reaktionsmischung gegeben. Die Lösung wird 16 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf
Raumtemperatur wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Toluol
ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet.
Das Toluol wird am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Produkt wird an Kieselgel mit
Dichlormethan chromatographiert.

Ausbeute: 1.1 g (79%) roter Feststoff.

¹H-NMR (700 MHz, C₂D₂Cl₄, 130 °C):

δ [ppm]: 8.68 (d, 1H, J = 6.7 Hz); 8.64-8.56 (m, 3H); 8.53 (d, 1H); 8.47 (d, 1H); 8.45-8.39
(m, 2H); 7.85-7.75 (m, 2H); 7.62 (d, 1H, J = 6.8 Hz); 7.59-7.54 (m, 1H); 7.45 (d, 1H,
J = 7,1 Hz); 7.41 (d, 1H, J = 7,8 Hz); 5.22-5.11 (m, 2H); 2.31-2.19 (m, 4H); 1.98-1.86 (m,
4H); 1.41-1.19 (m, 40H); 0.93-0.77 (m, 12H)

¹³C-NMR (175 MHz, C₂D₂Cl₄, 130 °C):

δ = 164.77; 164.63; 164.53; 144.02; 139.39; 136.84; 136.57; 133.87; 131.96; 131.64; 131.60;
131.36; 131.33; 130.58; 130.51; 130.27; 130.24; 129.32; 129.09; 129.03; 127.71; 127.32;
127.06; 124.18; 123.91; 123.83; 122.94; 122.64; 122.50; 120.89; 120.80; 55.16; 55.00; 32.93;
32.90; 31.93; 31.90; 29.64; 29.24; 27.24; 22.61; 13.92

FD-MS (8 kV):

m/z : 937.5 [M⁺]

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2956; 2927; 2850; 1697; 1654; 1590; 1577; 1348; 811

UV-Vis (CHCl₃):

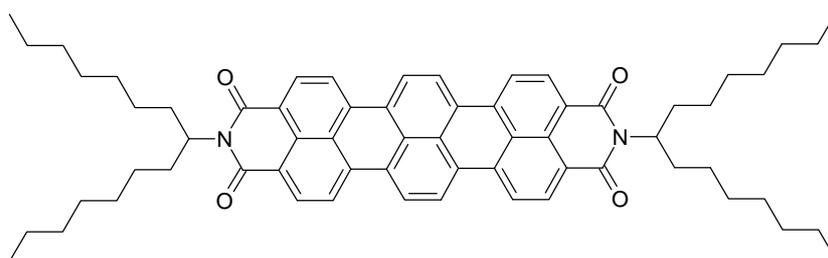
λ_{\max} (ε): 508 (40065); 482 (39193); 350 (14301); 335 nm (16274 M⁻¹ cm⁻¹)

Elementaranalyse (C₆₄H₇₆N₂O₄):

	C	H	N
Berechnet	82,01 %	8,17 %	2,99 %
Gefunden	82,06 %	8,17 %	3,02 %

9.3.3.

N,N'-Bis(1-Heptyloctyl)-terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid (64)



C₆₄H₇₄N₂O₄ Molekulargewicht: 935.31 g/mol

0.9 g (0.96 mmol) N-(1-Heptyloctyl)-9-(4-N-(1-heptyloctyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid)-perylene-3,4-dicarbonsäurediimid (**74**), 9.0 g (0.147 mol) Ethanolamin und 6.42 g (46.5 mmol) trockenes Kaliumcarbonat werden unter Argonatmosphäre 3 h lang bei 160 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung auf 20 ml Methanol gegeben. Danach wird das Produkt über eine Glasfritte abgesaugt und mit Methanol gewaschen und anschließend getrocknet. Das Produkt wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

Ausbeute: 0.76 g (85%) dunkelblauer Feststoff.

¹H-NMR (250 MHz, THF-d₈, 25 °C):

δ [ppm]: 8.25 (m, 4H); 8.18 (d, 8H, *J* = 8.5 Hz); 5.21 (m, 2H); 2.37 (m, 4H, *J* = 6.95 Hz); 1.92 (m, 4H); 1.42-1.30 (m, 40H); 0.89-0.84 (m, 12 H)

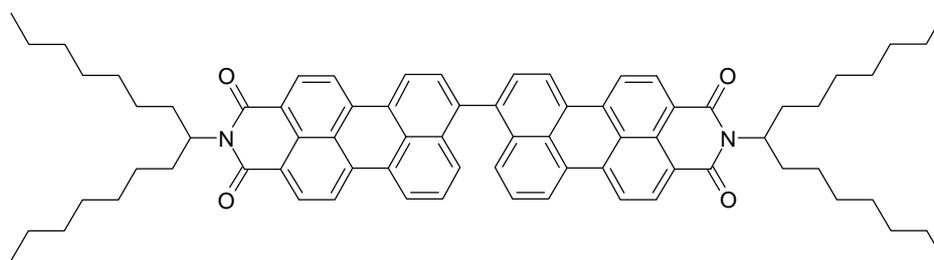
¹³C-NMR (125 MHz, THF-d₈, 25 °C):

δ [ppm]: 164.43; 163.52; 135.18; 130.52; 129.77; 127.85; 125.76; 124.35; 122.90; 122.04; 121.34; 54.78; 33.20; 32.79; 30.51; 30.17; 28.06; 23.43; 14.34

FD-MS (8 kV):m/z : 935.6 [M⁺]**IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]= 2923; 2852; 1694; 1652; 1585; 1379; 1353; 1323; 807**UV-Vis (CHCl₃):** λ_{max} (ε): 651 (127106); 598 (65902); 547 nm (21356 M⁻¹ cm⁻¹)**Elementaranalyse (C₆₄H₇₄N₂O₄):**

	C	H	N
Berechnet	82,19 %	7,97 %	3,00 %
Gefunden	82,16 %	8,11 %	2,95 %

9.3.4

N,N'-Bis(1-heptyloctyl)-9,9'-biperylen-3,4:3',4'-bi(dicarbonsäureimid) (75)C₇₄H₈₀N₂O₄ Molekulargewicht: 1061.47 g/mol

0.2 g (0.3 mmol) N-(1-heptyloctyl)-9-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-3,4-perylendicarbonsäureimid (**73**) und 0.37 g (0.6 mmol) N-(1-heptyloctyl)-9-brom-perylen-3,4-dicarbonsäureimid (**72**) werden in 15 ml Toluol gegeben. Zu dieser Lösung werden 10 ml 1 M wäßrige Na₂CO₃-Lösung und 5 ml Ethanol gegeben. Unter Argonatmosphäre und Lichtausschluß werden 16 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zu der Reaktionsmischung gegeben. Die Lösung wird 16 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Toluol wird am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Produkt wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

Ausbeute: 0.24 g (76%) roter Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz; $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$; 130 °C):

δ [ppm]: 8.65-8.57 (m; 4H); 8.54 (d; 2H; $J = 7;4$ Hz); 8.47 (d; 2H; $J = 7;7$ Hz); 8.45-8.40 (m; 4H); 7.68 (d; 2H; $J = 7;3$ Hz); 7.55 (d; 2H; $J = 8;0$ Hz); 7.46 (t; 2H; $J = 8.0$ Hz); 5.22-5.11(m; 2H); 2.30-2.19 (m; 4H); 1.97-1.85 (m; 4H); 1.37-1.19 (m; 40H); 0.94-0.78 (m; 12H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz; $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$; 130 °C):

δ [ppm]: 164.58; 140.68; 137.01; 136.80; 134.15; 131.63; 130.29; 130.19; 130.10; 129.45; 129.24; 128.83; 127.56; 127.08; 123.88; 123.18; 122.46; 122.39; 120.77; 120.65; 54.99; 32.91; 31.91; 29.66; 29.26; 27.26; 22.62; 13.93

FD-MS (8 kV):

m/z : 1060.0 [M^+]

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2954; 2925; 2854; 1693; 1653; 1593; 1572; 1352; 812

UV-Vis (CHCl_3):

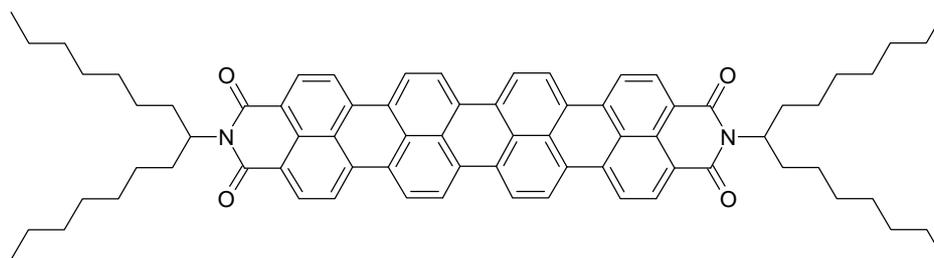
λ_{max} (ϵ): 527 nm ($96565 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Elementaranalyse ($\text{C}_{74}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{O}_4$):

	C	H	N
Berechnet	83,74 %	7,60 %	2,64 %
Gefunden	83,85 %	7,65 %	2,62 %

9.3.5.

$\text{N,N}'$ -Bis(1-Heptyloctyl)-quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimid (65)



$\text{C}_{74}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{O}_4$ Molekulargewicht: 1059.46 g/mol

0.2 g (0.19 mmol) N,N'-Bis(1-heptyloctyl)-9,9'-biperylen-3,4:3',4'-bi(dicarbonsäureimid) (**75**), 1.7 g (0.028 mol) Ethanolamin und 1.26 g (9.1 mmol) trockenes Kaliumcarbonat werden unter Argonatmosphäre 3 h lang bei 160 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung auf 10 ml Methanol gegeben. Danach wird das Produkt über eine Glasfritte abgesaugt und mit Methanol und Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Das Produkt wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

Ausbeute: 0.165 g (83 %) blaugrüner Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 120 °C):

δ [ppm]: 8.47 (m, 16H); 5.17 (m, 2H); 2.25 (m, 4H); 1.93 (m, 4H); 1.32 (m, 40H); 0,84 (m, 12H)

¹³C-NMR (75 MHz; THF-d₈; 25 °C):

δ [ppm]: 164.14; 163.79; 140.81; 135.80; 131.51; 130.38; 129.34; 127.99; 127.17; 126.34; 124.15; 123.21; 120.68; 55.03; 33.51; 33.03; 30.81; 30.43; 28.38; 23.65; 14.56

FD-MS (8 kV):

m/z : 1058.1 [M⁺]

IR (KBr):

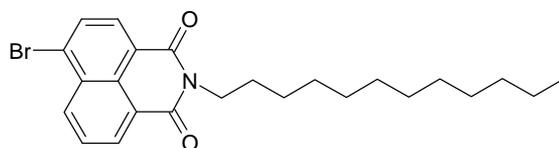
$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]= 2956; 2925; 2856; 1693; 1652; 1575; 1349; 1286; 809

UV-Vis (CHCl₃):

λ_{\max} (ε): 762 nm (161910 M⁻¹ cm⁻¹)

9.3.6.

N-(n-Dodecyl)-4-brom-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (58**)**



C₂₄H₃₀NO₂ Molekulargewicht: 444.42 g/mol

5.0 g (0.018 mol) 4-Bromnaphthalsäureanhydrid und 33.58 g (0.181 mol) n-Dodecylamin werden in 150 ml Propionsäure gelöst. Unter Rühren erhitzt man die Lösung für 16 h auf 150 °C. Nach dem Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wird das Produkt durch Zugabe von 100 ml Wasser ausgefällt. Der ausgefallene Feststoff wird anschließend abfiltriert. Das Produkt wird in 100 ml THF aufgenommen und in einem großen Überschuß Methanol ausgefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.9 g (61%) weißer Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25°C):

δ [ppm]: 8.63 (m, 2H); 8.42 (d, *J* = 7.73 Hz, 1H); 8.08 (d, *J* = 7.92 Hz, 1H); 7.89 (t, *J* = 7.35 Hz, 1H); 4.16 (t, *J* = 7.59 Hz, 2H); 1.73 (quin, *J* = 14.49 Hz, 2H); 1.29 (m, 18H); 0.91 (t, *J* = 6.59, 3H)

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, 25°C):

δ [ppm]: 163.83; 163.80; 133.36; 132.09; 131.48; 131.31; 131.00; 130.26; 129.38; 128.46; 123.72; 122.90; 40.84; 32.30; 30.03; 30.01; 29.98; 29.94; 29.76; 29.73; 28.40; 27.50; 23.07; 14.25

FD-MS (8 kV):

m/z : 445.0 [M⁺]

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]= 2954; 2920; 2850; 1703; 1660; 1593; 1572; 1468; 1361; 1346; 1232; 1078; 845; 779

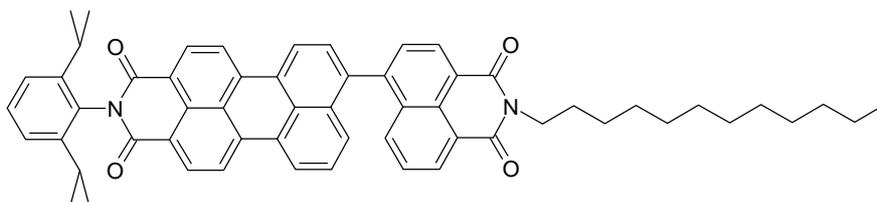
UV-Vis (CHCl₃):

λ_{\max} (ε): 344 nm (14878); 358 nm (12812 M⁻¹ cm⁻¹)

Elementaranalyse (C₂₄H₃₀BrNO₂):

	C	H	N
Berechnet	64,86 %	6,80 %	3,15 %
Gefunden	64,86 %	6,98 %	3,11 %

9.3.7.

N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(4-N-(n-dodecyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid)-perylen-3,4-dicarbonsäureimid (59)C₅₈H₅₆N₂O₄ Molekulargewicht: 845.10 g/mol

1.0 g (1.64 mmol) N-(2,6-diisopropylphenyl)-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-3,4-perylenedicarbonsäureimid (**23b**) und 0.878 g (1.98 mmol) N-(n-Dodecyl)-4-brom-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (**58**) werden in 100 ml Toluol gegeben. Zu dieser Lösung werden 50 ml gesättigte Kaliumcarbonatlösung (Wasser/Methanol (3/2 v/v)) gegeben. Unter Argonatmosphäre und Lichtausschluß werden 100 mg (0.09 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zu der Reaktionsmischung gegeben. Die Lösung wird 28 h bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Toluol wird am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Produkt wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

Ausbeute: 0.929 g (67%) orangener Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25°C):

δ [ppm]: 8.72-8.45 (m, 8H); 7.83-7.75 (m, 2H); 7.64 (d, J = 7.75 Hz, 1H); 7.55 (t, J = 8.47 Hz, 1H); 7.50-7.33 (m, 3H); 7.28 (d, J = 7.66, 2H); 4.13 (m, 2H); 2.70 (m, 2H); 1.69 (m, 2H); 1.28-1.16 (m, 14H); 1.43 (m, 4H); 1.08 (d, J = 6.85 Hz, 12 H); 0.80 (m, 3H)

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, 25°C):

δ [ppm]: 164.41; 164.37; 164.23; 146.54; 144.48; 139.84; 137.83; 137.59; 133.85; 132.71; 132.33; 131.94; 131.56; 131.48; 130.99; 130.81; 130.24; 129.98; 129.70; 129.62; 129.45; 129.35; 128.90; 128.65; 127.94; 127.55; 127.38; 124.63; 124.40; 123.78; 123.64; 123.37; 121.82; 121.70; 121.22; 121.11; 40.84; 32.33; 30.06; 30.03; 30.00; 29.83; 29.75; 29.48; 28.53; 27.58; 24.09; 23.08; 14.26

FD-MS (8 kV):

m/z : 844,0 [M^+]

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]= 2962; 2925; 2854; 1703; 1664; 1591; 1577; 1468; 1358, 1246; 1178; 843; 812; 789; 754

UV-Vis (CHCl_3):

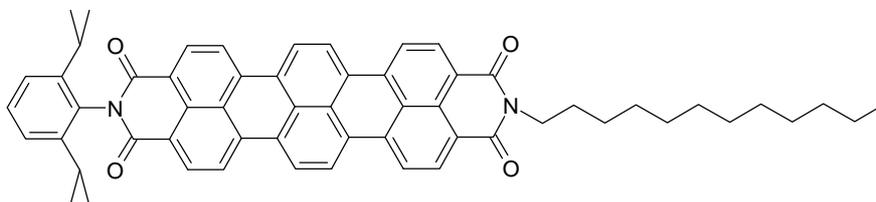
λ_{max} (ϵ): 514 (34750); 488 (34111); 354 (11518); 339 nm (12659 $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Elementaranalyse ($\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{BrNO}_2$):

	C	H	N
Berechnet	82,43 %	6,68 %	3,31 %
Gefunden	82,33 %	6,71 %	3,56 %

9.3.8.

N-(2,6-Diisopropylphenyl)-N'-(n-dodecyl)-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid (60)



$\text{C}_{58}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_4$ Molekulargewicht: 843.09 g/mol

500 mg (0.59 mmol) N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(4-N-(n-dodecyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid)-perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**59**), 5.42 g (88.7 mmol) Ethanolamin und 3.87 g (0.028 mol) trockenes Kaliumcarbonat werden unter Argonatmosphäre 3 h lang bei 160 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung auf Methanol gegeben. Danach wird das Produkt über eine Glasfritte abgesaugt und mit Methanol und Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Das Produkt wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

Ausbeute: 0.414 g (83%) Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 120°C):

δ [ppm]: 8.67 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H); 8.63-8.51 (m, 8H); 8.48 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H); 7.42 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H); 7.29 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H); 4.17 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H); 2.77 (sep., $J = 6.9$ Hz, 2H); 1.85-1.69 (m, 2 H); 1.50-1.23 (m, 18H); 1.17 (d, $J = 6.81$ Hz, 12H); 0.87 (t, $J = 6.0$ Hz, 3H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_4 , 120°C):

δ [ppm]: 163.93; 163.84; 146.47; 136.46; 136.07; 132.10; 131.68; 131.59; 129.60; 124.80; 124.29; 122.80; 122.75; 121.97; 121.89; 74.03; 41.08; 32.38; 32.23; 29.93; 29.75; 29.69; 29.60; 28.67; 27.62; 24.30; 22.92; 14.25

FD-MS (8 kV):

m/z : 842.0 [M^+]

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]= 2962; 2927; 2856; 1703; 1691; 1655; 1649; 1585; 1379; 1358; 1252; 1028; 841; 808; 750

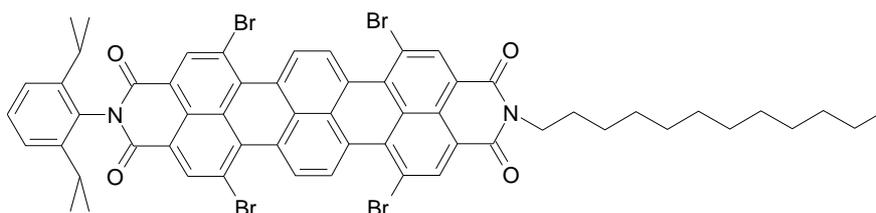
UV-Vis (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ): 654 (125109); 600 (64447); 557 nm (20604 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Elementaranalyse ($\text{C}_{58}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_4$):

	C	H	N
Berechnet	82,63 %	6,46 %	3,32 %
Gefunden	82,58 %	6,40 %	3,36 %

9.3.9.

N-(2,6-Diisopropylphenyl)-N'-(n-dodecyl)-1,6,9,14-tetrabrom-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid (61)

$\text{C}_{58}\text{H}_{50}\text{Br}_4\text{N}_2\text{O}_4$ Molekulargewicht: 1158.67 g/mol

0.350 g (0.42 mmol) werden in 140 ml Chloroform gelöst. Unter Lichtausschluß werden anschließend 7 ml (137 mmol) Brom zugegeben und 64h bei 55 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung mit Natriumsulfitlösung gewaschen, um das überschüssige Brom zu vernichten. Danach wird die organische Phase abgetrennt und aufbewahrt. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen worden ist, wird das Produktgemisch mit Toluol an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 0.254 g (53%) blauer Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25°C):

δ [ppm]: 9.33 (s, 4H); 8.94 (s, 2H); 8.76 (s, 2H); 7.55 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H); 7.39 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H); 4.17 (m, 2H); 2.82 (sep., *J* = 6.8, 2H); 1.76 (m, 2H); 1.43-1.23 (m, 18H); 1.19 (d, *J* = 6.83 Hz, 12H); 0.88 (m, 3H)

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, 25°C):

δ [ppm]: 162.86; 162.40; 146.50; 138.58; 138.00; 134.60; 134.03; 131.08; 130.42; 130.18; 130.07; 129.27; 129.01; 128.02; 127.78; 127.30; 126.47; 124.56; 122.06; 121.93; 120.76; 120.72; 41.16; 32.31; 30.04; 30.02; 29.99; 29.96; 29.76; 29.74; 29.55; 28.39; 27.51; 24.15; 23.07; 14.25

FD-MS (8 kV):

m/z : 1159.4 [M⁺]

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]= 2962; 2924; 2854; 1705; 1666; 1585; 1400; 1350; 1311; 1238; 922, 849; 810; 690

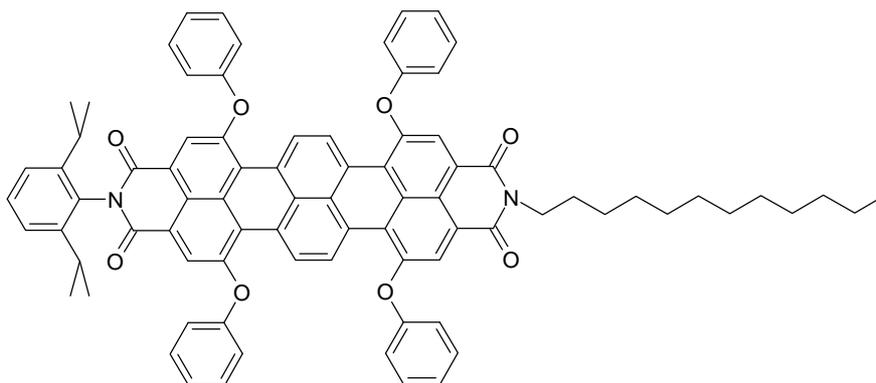
UV-Vis (CHCl₃):

λ_{\max} (ε): 653 (90428); 600 (50605); 556 nm (17106 M⁻¹ cm⁻¹)

Elementaranalyse (C₅₈H₅₀Br₄N₂O₄):

	C	H	N
Berechnet	60,12 %	4,35 %	2,42 %
Gefunden	60,05 %	4,40 %	2,46 %

9.3.9.

N-(2,6-Diisopropylphenyl)-N'-(n-dodecyl)-1,6,9,14-tetraphenoxy-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid (62)C₈₂H₇₀N₂O₈ Molekulargewicht: 1211.48 g/mol

0.2 g (0.17 mmol) **61**, 0.097 g (1.04 mmol) Phenol und 0.144 g (1.04 mmol) Kaliumcarbonat werden unter Argonatmosphäre 15 h lang bei 80 °C in 10 ml N-Methylpyrrolidon gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung auf 100 ml verdünnte Salzsäure gegeben. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Die Isolierung des Produktes erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Toluol.

Ausbeute: 0.119 g (57 %) Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25°C):

δ [ppm]: 9.33 (m, 4H); 8.20 (s, 2H); 8.04 (s, 2H); 7.50-7.28 (m, 11H); 7.27-7.17 (m, 8H); 7.16-7.10 (m, 4H); 3.89 (t, *J* = 7.56 Hz, 2H); 2.70 (sep., *J* = 6.81 Hz, 2H); 1.65-1.55 (m, 2H); 1.36-1.18 (m, 18 H); 1.09 (d, *J* = 6.84 Hz, 12H); 0.86 (t, *J* = 6.92 Hz, 3H)

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C):

δ [ppm]: 163.44; 162.94; 156.08; 154.85; 154.72; 146.43; 131.47; 131.40; 131.01; 130.73; 130.67; 129.75; 129.39; 129.35; 129.23; 129.08; 128.97; 128.84; 126.55; 125.75; 124.94; 124.37; 123.98; 123.27; 122.41; 122.35; 119.75; 119.70; 40.64; 32.28; 29.99; 29.98; 29.96; 29.85; 29.74; 29.70; 29.39; 28.35; 27.39; 24.09; 23.04; 14.22

FD-MS (8 kV):

m/z :1211.8 [M^+]

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]= 2962; 2927; 2856; 1701; 1664; 1655; 1587; 1489; 1350; 1327; 1281; 1201; 876; 808; 750; 692

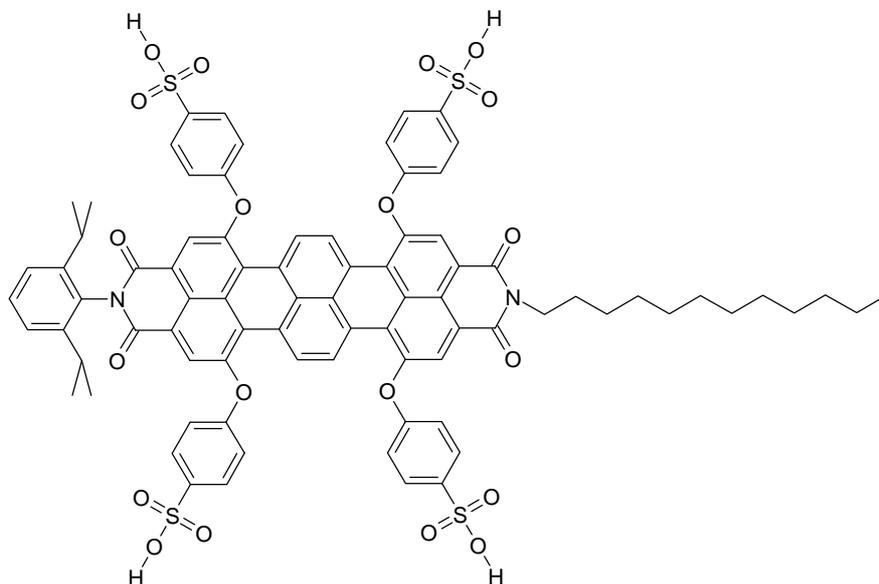
UV-Vis (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ): 673 (114092); 618 nm (60721 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Elementaranalyse ($\text{C}_{82}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_8$):

	C	H	N
Berechnet	81,30 %	5,82 %	2,31 %
Gefunden	81,32 %	5,92 %	2,41 %

9.3.10.

N-(2,6-Diisopropylphenyl)-N'-(n-dodecyl)-1,6,9,14-tetra(4-sulfonylphenoxy)-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid (63)

$C_{82}H_{70}N_2O_{20}S_4$ Molekulargewicht: 1531.73 g/mol

0.08 g (0.066 mmol) **62** werden in einem Reagenzglas in 1 ml konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Man läßt den Ansatz 15 h bei Raumtemperatur rühren und setzt danach 100 ml entionisiertes Wasser zu. Diese Lösung wird gegen entionisiertes Wasser dialysiert und anschließend einer Gefriertrocknung unterzogen (Dialyseschlauch mit einem Molecular Weight Cut-Off, von 1 kDa (1000 g/mol), Roth).

Ausbeute: 0.045 g (44%) blaugrüner Feststoff.

 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO, 70°C):

δ [ppm]= 9.44 (s, 4H); 8.06 (s, 4H); 8.02 (s, 4H); 7.76-7.64 (m, 4H); 7.41 (t, $J = 7.73$ Hz, 1H); 7.27 (d, $J = 7.65$ Hz, 2H); 7.24-7.16 (m, 4H); 3.97 (t, $J = 4.66$ Hz, 2H); 1.69-1.56 (m, 2H); 1.44-1.17 (m, 18H); 1.03 (d, $J = 6.78$ Hz, 12H); 0.87-0.75 (m, 18H) Das Septettsignal der Isopropylgruppen wird vom Lösungsmittelpeak überlagert (siehe **Abbildung 50**).

IR (KBr):

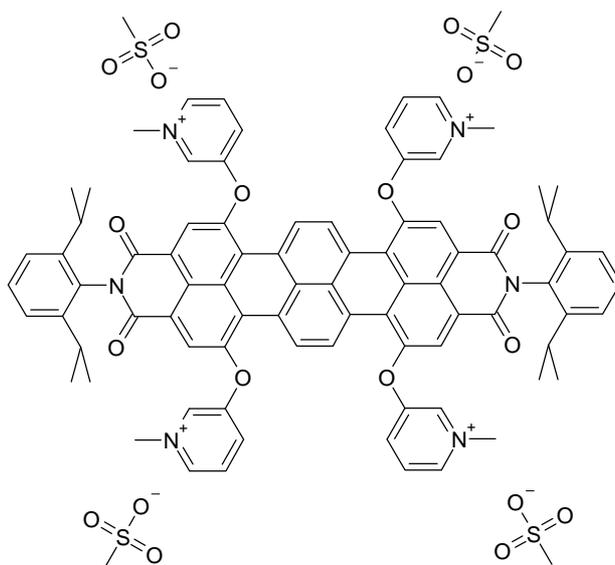
$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]= 2966; 2931; 2858; 1699; 1660; 1587; 1491; 1356; 1329; 1284; 1205; 1124; 1036; 1009; 877; 845; 808; 704

UV-Vis (Wasser):

λ_{\max} (ϵ): 420 (5539); 636 nm (20979 M⁻¹ cm⁻¹)

9.3.11.

**N,N'-Bis(2,6-Diisopropylphenyl)- 1,6,9,14-tetra[3-(N-methylpyridinium)oxy]-
3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid-methansulfonat (56)**



C₈₆H₈₂N₆O₂₀S₄ Molekulargewicht: 1647,91 g/mol

0.04 g (0.033 mmol) N,N'-Bis(2,6-Diisopropylphenyl)-1,6,9,14-tetra-(3-pyridoxy)-3,4:11,12-tetra-carbonsäurediimid (**54**) werden in 50 ml Chloroform gelöst. Zu dieser Lösung werden 2 ml Methyliodid gegeben. Nach der Zugabe wird der Ansatz bei 70°C 17 h unter Argonatmosphäre gerührt. Anschließend wird das Chloroform im Vakuum entfernt, der Rückstand in 100 ml Methanol aufgenommen und erneut mit 2 ml Methyliodid versetzt. Nach dieser Zugabe wird der Ansatz bei 70°C 65 h unter Argonatmosphäre gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand an einer Vakuumlinie getrocknet. Der Rückstand wird in Methanol gelöst und nach Zugabe von 0.04 g (0.198 mmol) Silbermethansulfonat 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren des ausgefallenen Silbersalzes über eine D-4-Glasfritte wird das Lösungsmittel des Filtrates am Rotationsverdampfer entfernt. Zur weiteren Reinigung wird der Ansatz in 100 ml entionisiertes Wasser aufgenommen, gegen entionisiertes Wasser dialysiert und anschließend einer Gefriertrocknung unterzogen (Dialyseschlauch mit einem Molecular Weight Cut-Off, von 0,5 kDa (500 g/mol), Roth).

Ausbeute: 0.031 g (56 %) blaugrüner Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO, 70°C):

δ [ppm]: 9.34 (s, 4H); 9.21 (s, 4H); 8.82 (d, $J = 4.8$ Hz, 4H); 8.53-8.38 (m, 8H); 8.13 (t, 8H, $J = 7.5$ Hz); 7.46 (t, $J = 8.22$ Hz, 2H); 7.35 (d, $J = 7.7$ Hz, 4H); 4.32 (s, 12 H); 2.27 (s, 12H); 1.04 (d, $J = 6.78$ Hz, 24H) Das Septettsignal der Isopropylgruppen wird vom Lösungsmittelpeak überlagert (siehe **Abbildung 45**).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO, 70°C):

δ [ppm]: 162.10; 154.33; 151.76; 145.28; 141.39; 137.73; 137.70; 133.84; 130.94; 130.18; 129.56; 128.67; 127.98; 126.80; 125.13; 124.69; 124.62; 123.95; 122.63; 48.23; 28.50; 23.67

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]= 2966; 2929; 2873; 1703; 1660; 1597; 1504; 1417; 1356; 1334; 1269; 1200; 1052; 864; 814; 785

UV-Vis (Wasser):

λ_{max} (ϵ): 660 nm ($73769 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

UV-Vis (Methanol):

λ_{max} (ϵ): 594 (66354); 642 nm ($120056 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

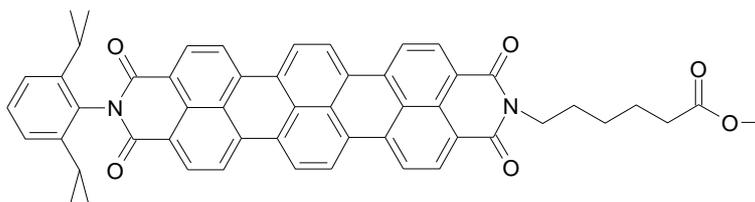
Fluoreszenz (Wasser):

λ_{max} : 701 nm

Fluoreszenz (Methanol):

λ_{max} : 671 nm

9.3.12.

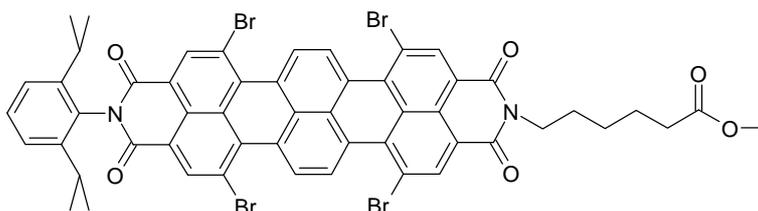
N-(2,6-Diisopropylphenyl)-N'-(6-hexanoat)-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid (28)

$\text{C}_{53}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6$ Molekulargewicht: 802,94 g/mol

Ein 250-ml-Rundkolben wird mit 500 mg (0.634 mmol) N-(2,6-Diisopropylphenyl)-N'-(5-carboxypentyl)-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid (**28**), 100 ml Chloroform, 20 ml Methanol und 5 ml konz. Salzsäure gefüllt. Der Kolbeninhalt wird 18h bei 70°C gerührt. Die Lösung wird im Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingedampft. Das erhaltene Rohprodukt wird ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt weiterverarbeitet.

9.3.13.

N-(2,6-Diisopropylphenyl)-N'-(6-hexanoat)-1,6,9,14-tetrabrom-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid (50)



$C_{53}H_{38}Br_4N_2O_6$ Molekulargewicht: 1118.52 g/mol

300 mg (0.37 mmol) **49** werden in 125 ml Chloroform gelöst. Unter Lichtausschluß werden anschließend 6.3 ml (123 mmol) Brom zugegeben und 64h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung mit Natriumsulfitlösung gewaschen, um das überschüssige Brom zu vernichten. Danach wird die organische Phase abgetrennt und aufbewahrt. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen worden ist, wird das Produktgemisch mit einem Dichlormethan-Methanol-Gemisch (99/1, v/v) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 0.256 g (61%) blauer Feststoff.

1H -NMR (250 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C):

δ [ppm]: 9.11 (s, 4H); 8.88 (s, 2H); 8.57 (s, 2H); 7.55 (t, $J = 8.19$ Hz, 1H); 7.4 (d, $J = 7.70$ Hz, 2H); 4.15 (t, $J = 7.25$, 2H); 3.65 (s, 3H); 2.88 (sep., $J = 6.79$ Hz, 2H); 2.36 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H); 1.89-1.62 (m, 4H); 1.52-1.40 (m, 2H); 1.21 (d, $J = 6.76$ Hz, 12H)

^{13}C -NMR (125 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C):

δ [ppm]: 174.36; 163.02; 162.46; 146.76; 138.71; 138.12; 134.57; 134.06; 131.29; 130.51; 130.29; 130.19; 129.08; 128.94; 128.13; 127.88; 127.44; 126.49; 124.79; 122.22; 122.06; 121.07; 120.89; 51.85; 41.09; 34.44; 29.76; 28.23; 27.18; 25.23; 24.40

FD-MS (8 kV):

m/z : 1118.6 [M^+]

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]= 2962; 2929; 2870; 1703; 1664; 1585; 1402; 1350; 1311; 1238; 1173; 918; 849; 810; 692

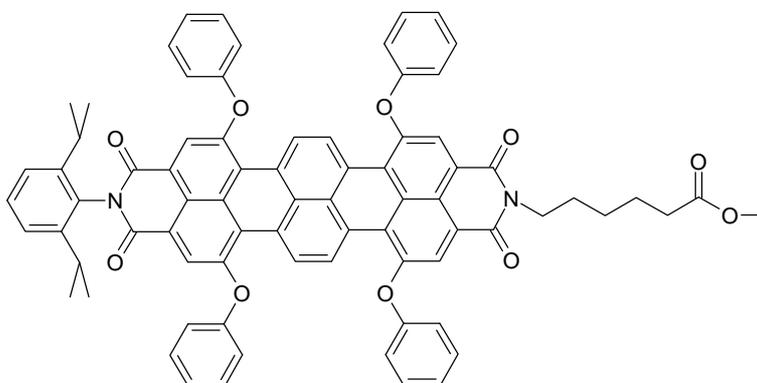
UV-Vis (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ): 600 (48944); 653 nm (87527 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Elementaranalyse ($\text{C}_{53}\text{H}_{38}\text{BrN}_2\text{O}_6$):

	C	H	N
Berechnet	56,91 %	3,42 %	2,50 %
Gefunden	56,97 %	3,58 %	2,50 %

9.3.14.

N-(2,6-Diisopropylphenyl)-N'-(6-hexanoat)-1,6,9,14-tetraphenoxy-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid (51)

$\text{C}_{77}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_{10}$ Molekulargewicht: 1171.33 g/mol

200 mg (0.179 mmol) **61**, 83 mg (0.88 mmol) Phenol und 121 mg (0.88 mmol) Kaliumcarbonat werden unter Argonatmosphäre 15 h lang bei 110 °C in 10 ml

N-Methylpyrrolidon gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung auf 100 ml verdünnte Salzsäure gegeben. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Die Isolierung des Produktes erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Dichlormethan-Methanol-Gemisch (99/1, v/v).

Ausbeute: 153 mg (73%) blaugrüner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C):

δ [ppm]: 9.30 (s, 4H); 8.17 (s, 2H); 7.97 (s, 2H); 7.53-7.28 (m, 11H); 7.28-7.06 (m, 12H); 3.86 (t, $J = 6.98$ Hz, 2H); 3.58 (s, 3H); 2.72 (sep., $J = 6.80$ Hz, 2H); 2.23 (t, $J = 6.80$ Hz, 2H); 1.64-1.51 (m, 4H); 1.37-1.24 (m, H); 1.10 (d, 6.82 Hz, 12H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C):

δ [ppm]: 174.09; 163.41; 162.85; 156.02; 154.80; 146.45; 131.47; 131.33; 130.88; 130.75; 130.66; 129.75; 129.09; 128.99; 128.96; 128.75; 126.42; 125.67; 124.99; 124.96; 124.38; 123.87; 123.29; 123.16; 122.36; 122.20; 119.78; 119.75; 53.79; 51.57; 40.28; 34.09; 29.38; 27.98; 26.79; 24.98; 24.11

FD-MS (8 kV):

m/z : 1171.4 [M^+]

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]= 2960; 2931; 2870; 1705; 1670; 1587; 1503; 1406; 1326; 1284; 1210; 1183; 1014; 844; 808

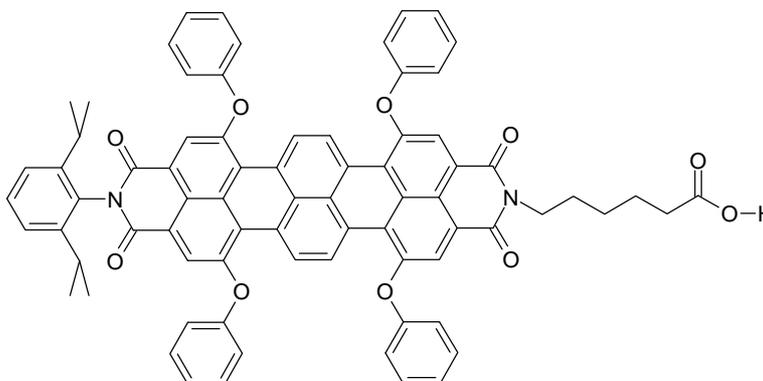
UV-Vis (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ): 449 (12571); 617 (59408); 672 nm (111575 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Elementaranalyse ($\text{C}_{77}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_{10}$):

	C	H	N
Berechnet	78,96 %	4,99 %	2,39 %
Gefunden	78,89 %	5,15 %	2,27 %

9.3.15.

N-(2,6-Diisopropylphenyl)-N'-(5-carboxypentyl)-1,6,9,14-tetraphenoxy-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid (52) $C_{76}H_{56}N_2O_{10}$ Molekulargewicht: 1157.30 g/mol

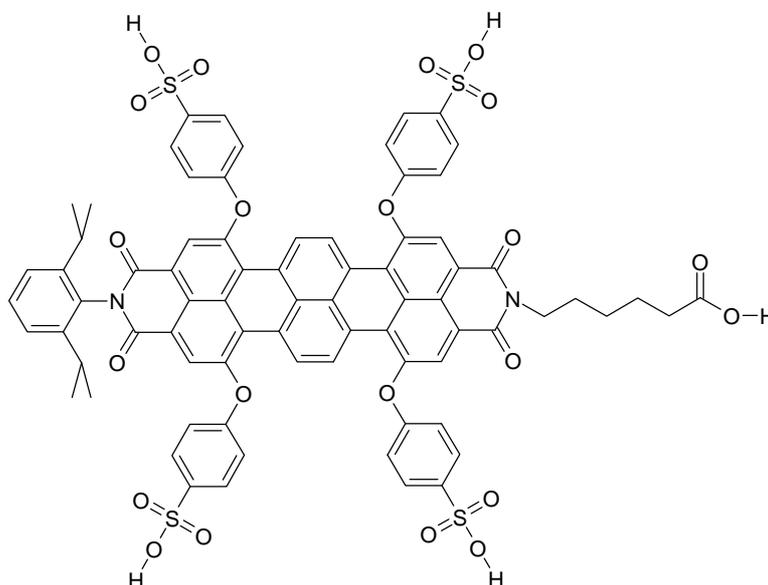
100 mg (0.085 mmol) **51** werden in 10 ml THF gelöst und mit 2 ml 1.2 molaren KOH-Lösung versetzt. Nach der Zugabe läßt man die Lösung 24 h bei 80°C rühren. Der Ansatz wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur auf 50 ml verdünnte Salzsäure (2 M) gegeben. Anschließend wird mit Tetrahydrofuran extrahiert, bis die organische Phase farblos bleibt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverampfer im Vakuum entfernt. Der erhaltene blaugrüne Feststoff wird im Vakuum getrocknet und ohne weitere Reinigung für den nächsten Reaktionsschritt verwendet.

Ausbeute: 78 mg (79 %) blaugrüner Feststoff.

FD-MS (8 kV): m/z : 1156.2 [M^+]**MALDI-TOF-Massenspektrum:** m/z : 1156 [M^+]

9.3.16.

N-(2,6-Diisopropylphenyl)-N'-(5-carboxypentyl)-1,6,9,14-tetra(4-sulfonylphenoxy)-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid (53)



$C_{76}H_{56}N_2O_{22}S_4$ Molekulargewicht: 1477.55 g/mol

50 mg (0.043 mmol) **62** werden in einem Reagenzglas in 1 ml konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Man läßt den Ansatz 15 h bei Raumtemperatur rühren und setzt danach 100 ml entionisiertes Wasser zu. Diese Lösung wird gegen entionisiertes Wasser dialysiert und anschließend einer Gefriertrocknung unterzogen (Dialyseschlauch mit einem Molecular Weight Cut-Off, von 1 kDa (1000 g/mol), Roth).

Ausbeute: 35 mg (54%) blaugrüner Feststoff.

1H -NMR (700 MHz, DMSO, 70°C):

δ [ppm]: 9.42 (s, 4H); 8.08 (s, 2H), 8.03 (s, 2H); 7.72 (d, $J = 8.18$ Hz, 4H); 7.69 (d, $J = 8.27$ Hz, 4H); 7.41 (t, $J = 7.78$ Hz, 1H); 7.28 (d, $J = 7.88$ Hz, 2H); 7.21 (d, $J = 7.84$ Hz, 8H); 3.98 (t, $J = 7.25$ Hz, 2H); 2.67 (sep., $J = 6.8$ Hz, 2H); 2.18 (t, $J = 7.27$ Hz, 2H); 1.63 (quin., $J = 7.26$ Hz, 2H); 1.54 (quin., $J = 7.49$ Hz, 2H); 1.34 (quin., $J = 7.78$ Hz, 2H); 1.04 (d, $J = 6.78$ Hz, 12H)

^{13}C -NMR (500 MHz, DMSO, 28°C):

δ [ppm]: 174.04; 162.22; 155.04; 153.60; 145.33; 144.70; 144.62; 130.53; 128.35; 128.23; 127.76; 125.36; 124.36; 123.49; 122.70; 121.95; 121.54; 118.29; 118.14; 40.34; 33.24; 30.99; 30.96; 28.20; 26.83; 25.75; 23.94; 23.49

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z : 1478 [M^+]

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]= 2962; 2941; 2843; 1707; 1670; 1651; 1593; 1504; 1493; 1417; 1331; 1277; 1209; 1176; 1126; 1034; 1009; 877; 837; 810; 701

UV-Vis (Wasser):

λ_{max} (ϵ): 424 (4860); 638 nm (22864 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

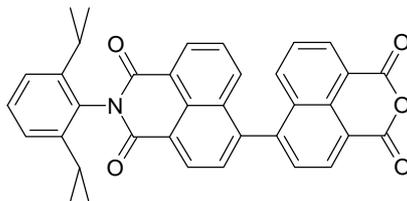
9.3.17.

Kupplung von **63** an Avidin

Avidin (Molecular Probes; MW ~ 66000) wird in einer Konzentration von 10 mg/ml in PBS-Puffer-Lösung gelöst. Terrylendiimid **63** wird in einer in einer Konzentration von 0.206 mg/ml in PBS-Puffer-Lösung gelöst. EDC wird in einer Konzentration 5.53 mg/ml in PBS-Puffer-Lösung gelöst. Zu der Proteinlösung wird ein 10-molarer Überschuß an Farbstofflösung und ein 20-molarer Überschuß an EDC-Lösung gegeben (bezogen auf das Avidin). Die Reaktion wird in Eppendorf-Röhrchen durchgeführt. Die Röhrchen werden in einem Schüttler zum Schütteln von Eppendorf-Röhrchen bei einer konstanten Temperatur von 30°C 4 h lang geschüttelt. Zur Abtrennung des ungebundenen Farbstoffes werden jeweils 50 μl -Portionen auf Micro-Spin-Säulen (MicroSpinTM G-50 Columns, Amersham) gegeben und 2 min bei 3000 rpm zentrifugiert. Dieser Vorgang wird noch ein zweites Mal wiederholt, um die Reinheit der Lösung noch weiter zu erhöhen.

9.3.18.

N-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-(4-naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (91)

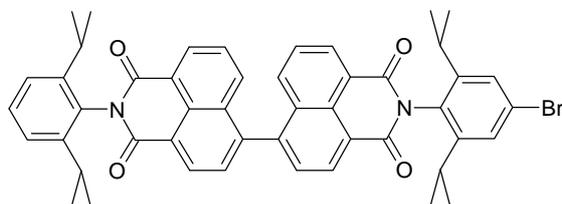


$C_{36}H_{27}NO_5$ Molekulargewicht: 553.62 g/mol

3.3 g (6.83 mmol) N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1,8-naphthaldicarbonsäureimid (**90**) und 3.78 g (13.7 mmol) 4-Bromnaphthalsäureanhydrid werden in 400 ml Toluol gegeben. Zu dieser Lösung wird eine Na_2CO_3 -Lösung (16.52 g in 80 ml Wasser und 20 ml Ethanol gelöst) gegeben. Unter Argonatmosphäre und Lichtausschluß werden 375 mg (0,32 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zu der Reaktionsmischung gegeben. Die Lösung wird 16 h bei 90 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das entstandene Natriumsalz über eine Glasfritte abgesaugt. Anschließend gibt man das Natriumsalz in 500 ml konzentrierte Salzsäure und filtriert den Niederschlag ab. Das weiße bis leicht gelbliche Anhydrid wird im nächsten Schritt als Rohprodukt eingesetzt.

Ausbeute (Rohprodukt): 2.75 g (73%) weißer bis leicht gelblicher Feststoff.

9.3.19.

N-(4-Brom-Diisopropylphenyl)--(4-N-(2,6-diisopropylphenyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (92)C₄₈H₄₃BrN₂O₄ Molekulargewicht: 791.79 g/mol

2.0 g (3.75 mmol) Anhydrid **91** und 9.26 g (36.1 mmol) 4-Brom-2,6-diisopropylanilin werden in einem 100 ml Kolben in 40 ml Propionsäure gelöst. Unter Rühren erhitzt man die Lösung für 16 h auf 150 °C. Nach dem Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wird das Produkt durch Zugabe von 50 ml Wasser ausgefällt. Der Farbstoff wird anschließend abfiltriert, getrocknet und säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 0.85 g (29%) orangeroter Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25°C):

δ [ppm]: 8.82 (d, *J* = 7.45 Hz, 2H); 8.71 (d, *J* = 6.44 Hz, 2H); 7.96-7.83 (m, 4H); 7.77-7.67 (m, 2H); 7.54 (t, *J* = 7.78 Hz, 1H); 7.51 (s, 2H); 7.39 (d, *J* = 8.04 Hz, 2H); 2.93-2.69 (m, 4H); 1.29-1.10 (m, 24H)

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, 25°C):

δ [ppm]: 164.55; 164.40; 164.25; 148.99; 148.95; 146.47; 146.44; 133.11; 132.87; 132.42; 132.29; 131.61; 131.55; 131.51; 131.44; 131.30; 130.81; 129.86; 129.49; 129.43; 129.40; 128.00; 127.92; 124.47; 124.07; 123.62; 123.48; 123.38; 123.27; 29.70; 29.56; 24.13; 24.10; 23.94; 23.91

FD-MS (8 kV):

m/z : 791.6 [M⁺]

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]= 2966; 2935; 2873; 1712; 1674; 1589; 1468; 1363; 1350; 1238; 1194; 1132; 903; 868; 837; 783; 760

UV-Vis (CHCl_3):

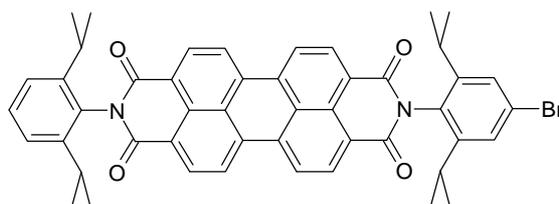
λ_{max} (ϵ): 360 (44619); 345 nm (38877 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Elementaranalyse ($\text{C}_{48}\text{H}_{43}\text{BrN}_2\text{O}_4$):

	C	H	N
Berechnet	72,81 %	5,47 %	3,54 %
Gefunden	72,84 %	5,48 %	3,61 %

9.3.20.

N-(4-Brom-2,6-diisopropylphenyl)-N'-(2,6-diisopropylphenyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (89)



$\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{BrN}_2\text{O}_4$ Molekulargewicht: 789.78 g/mol

0.75 g (0.95 mmol) **92**, 7.5 g (124.4 mmol) Ethanolamin und 5.36 g (38.8 mmol) trockenes Kaliumcarbonat werden unter Argonatmosphäre 1 h lang bei 160 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung auf 100 ml Methanol gegeben. Danach wird das Produkt über eine Glasfritte abgesaugt und mit Methanol und Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Das Produkt wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

Ausbeute: 0.61 g (81%) orangener Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Tetrachlorethan- d_2 , 120 °C):

δ [ppm]: 8.77-8.63 (m, 8H); 7.47-7.38 (m, 3H); 7.29 (d, $J = 7.56$ Hz, 2H); 2.82-2.63 (m, 4H); 1.21-1.12 (m, 24H)

^{13}C -NMR (75 MHz, Tetrachlorethan- d_2 , 120 °C):

δ [ppm]: 163.44; 163.34; 148.77; 146.20; 135.53; 135.17; 132.13; 131.98; 131.29; 130.59; 130.41; 130.38; 129.57; 127.73; 124.15; 123.93; 123.75; 123.59; 123.46; 29.64; 29.53; 24.07; 23.87

FD-MS (8 kV):

m/z :788.4 [M^+]

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2964; 2931; 2871; 1707; 1656; 1595; 1579; 1404; 1344; 1254; 1198; 1176; 957; 837; 812; 748

UV-Vis (CHCl_3):

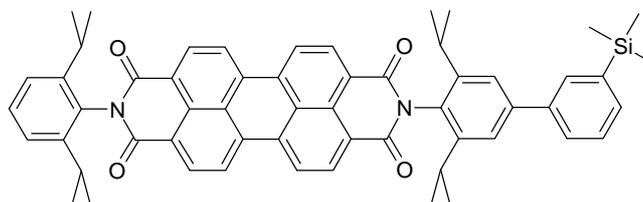
λ_{max} (ϵ): 527 (95724); 490 (59465); 459 nm (22299 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Elementaranalyse ($\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{BrN}_2\text{O}_8$):

	C	H	N
Berechnet	73;00 %	5;23 %	3;55 %
Gefunden	73;08 %	5;17 %	3;66 %

9.3.21.

**N-(4-(3'-trimethylsilylphenyl)-2,6-diisopropylphenyl)-N'-(2,6-diisopropylphenyl)-
perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (101)**



$C_{57}H_{54}N_2O_4Si$ Molekulargewicht: 859.16 g/mol

0.35 g (0.44 mmol) **89** und 0.43 g (2,22) 3-Trimethylsilyl-phenylboronsäure in 26 ml Toluol gelöst werden zu einer Lösung aus 1.7 g Kaliumcarbonat in einem Wasser/Methanol-Gemisch (17.5 ml/7.5 ml) gegeben. Unter Argonatmosphäre und Lichtausschluß werden 30 mg (0.03 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zu der Reaktionsmischung gegeben. Die Lösung wird 16 h bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Toluol wird am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Produkt wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

Ausbeute: 0.297 g (78%) Feststoff.

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C)

δ [ppm]: 8.87-8.75 (m, 8H); 7.83 (s, 1H); 7.68 (d, $J = 7.64$ Hz, 1H); 7.55 (s, 2H); 7.54-7.49 (m, 2H); 7.38 (d, $J = 7.71$ Hz, 2H); 2.90-2.71 (m, 4H); 1.22 (d, $J = 6.85$ Hz, 12H); 1.16 (d, $J = 6.85$ Hz, 12H); 0.36 (s, 9H)

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C):

δ [ppm]: 165.13; 165.04; 147.88; 147.51; 144.46; 142.64; 142.13; 136.65; 136.57; 133.96; 133.38; 133.31; 132.52; 131.83; 131.65; 130.94; 129.51; 129.43; 128.31; 125.52; 124.99; 124.84; 124.79; 30.75; 30.57; 25.17; 25.13; 0.00

FD-MS (8 kV):

m/z : 858.8 [M^+]

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]= 2962; 2935; 2871; 1706; 1670; 1595; 1577; 1344; 1244; 1198; 1178; 958; 812; 748

UV-Vis (CHCl₃):

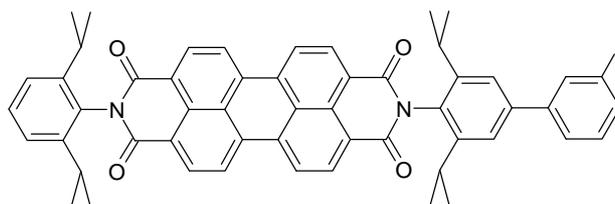
λ_{\max} (ε): 527 (70658); 490 (53377); 459 nm (20163 M⁻¹ cm⁻¹)

Elementaranalyse (C₅₇H₅₄N₂O₄Si):

	C	H	N
Berechnet	79,69 %	6,34 %	3,26 %
Gefunden	78,49 %	6,31 %	3,21 %

9.3.22.

N-(4-(3'-iodphenyl)-2,6-diisopropylphenyl)-N'-(2,6-diisopropylphenyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (102)



C₅₄H₄₅IN₂O₄ Molekulargewicht: 912.88 g/mol

In eine Mischung aus 0.270 g (0.31 mmol) **101** in 10 ml Dichlormethan werden bei ca. -10°C langsam 0.5 ml Iodmonochloridlösung (0.5 mmol, 1 molare Lösung in Dichlormethan) getropft. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 1 h. Die rotbraune Mischung wird danach auf gesättigte Natriumthiosulfatlösung gegossen. Danach wird die organische Phase abgetrennt und aufbewahrt. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Farbstoff wird anschließend an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 0.244 g (85%) orangener Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 130 °C):

δ [ppm]: 8.87-8.75 (m, 8H); 8.06 (s, 1H); 7.76 (d, $J = 7.74$ Hz, 1H); 7.69 (d, $J = 7.39$, 1H); 7.56-7.50 (m, 3H); 7.26 (t, $J = 7.71$ Hz, 1H); 2.82 (sep., $J = 6.78$ Hz, 2H); 2.76 (sep., $J = 6.75$ Hz, 2H); 1.21 (d, $J = 6.81$ Hz, 12H); 1.15 (d, $J = 6.82$ Hz, 12H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C):

δ [ppm]: 164.03; 147.15; 146.48; 136.87; 135.66; 135.51; 130.85; 129.97; 129.48; 127.30; 124.64; 123.98; 123.82; 123.70; 123.52; 29.73; 29.54; 24.09

FD-MS (8 kV):

m/z : 913.9 [M^+]

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]= 2964; 2937; 2875; 1707; 1672; 1595; 1579; 1404; 1356; 1346; 1252; 958; 849; 812; 750

UV-Vis (CHCl_3):

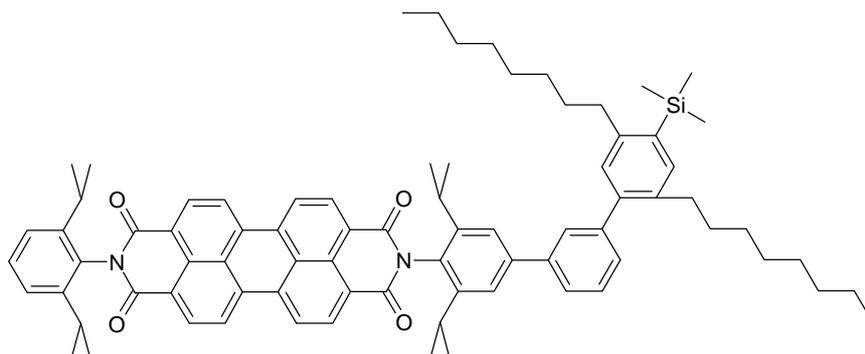
λ_{max} (ϵ): 526 nm (91261); 490 nm (56859); 458 nm (20689 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Elementaranalyse ($\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{IN}_2\text{O}_4$):

	C	H	N
Berechnet	71;05 %	4;97 %	3;07 %
Gefunden	71;09 %	4;91 %	3;02 %

9.3.23.

N-(4-(4'-Trimethylsilyl-2',5'-di-n-octyl-3,1'-biphenyl)-2,6-diisopropylphenyl)-N'-(2,6-diisopropylphenyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (103)



$C_{79}H_{90}N_2O_4Si$ Molekulargewicht: 1159.70 g/mol

0.200 g (0.22 mmol) **102** und 0.220 g **98** (0.44 mmol) in 15 ml Toluol gelöst werden zu einer Lösung aus 0.77 g Natriumcarbonat in einem Wasser/Methanol-Gemisch (8 ml/2 ml) gegeben. Unter Argonatmosphäre und Lichtausschluß werden 12 mg (0.016 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zu der Reaktionsmischung gegeben. Die Lösung wird 16 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Toluol wird am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Produkt wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

Ausbeute: 0.140 g (55%) orangener Feststoff.

1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C):

δ [ppm]= 8.85-8.76 (m, 8H); 7.73-7.66 (m, 2H); 7.60 (s, 2H); 7.57-7.45 (m, 2H); 7.40 (d, J = 7.2 Hz, 2H); 7.37-7.33 (m, 2H); 7.15 (s, 1H); 2.89-2.60 (m, 8H); 1.36-1.18 (m, 24H); 1.15 (d, J = 6.8 Hz, 12H), 0.94-0.80 (m, 6H); (s, 9H)

^{13}C -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C):

δ [ppm]: 164.07; 164.00; 146.92; 146.47; 143.12; 142.76; 141.34; 137.32; 137.03; 136.13; 135.60; 135.53; 132.33; 132.27; 131.48; 130.93; 130.65; 130.58; 129.90; 128.80; 128.61; 127.26; 126.14; 124.47; 123.94; 123.79; 123.74; 123.57; 36.34; 33.09; 32.26; 32.04; 30.37; 29.94; 29.72; 29.68; 29.64; 29.56; 29.53; 24.12; 24.08; 23.03; 14.24; 0.62

FD-MS (8 kV):

m/z : 1161.7 [M⁺]

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2962; 2927; 2854; 1705; 1670; 1597; 1466; 1404; 1346; 1250; 1196; 1176; 841;
814; 748

UV-Vis (CHCl₃):

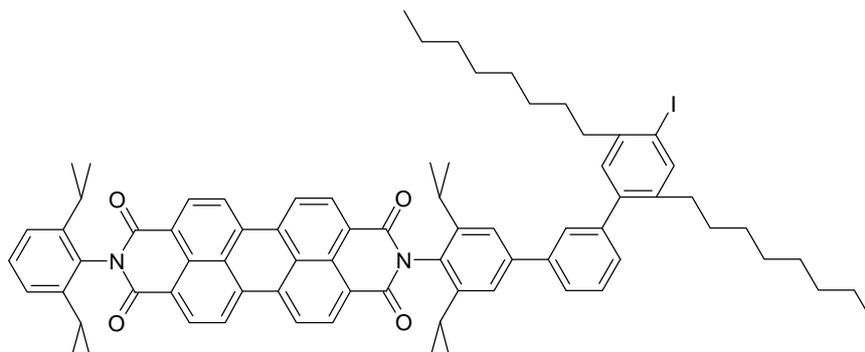
λ_{\max} (ϵ): 527 (84117); 490 (50812); 459 nm (18784 M⁻¹ cm⁻¹)

Elementaranalyse (C₇₉H₉₀N₂O₄Si):

	C	H	N
Berechnet	81,82 %	7,82 %	2,42 %
Gefunden	81,85 %	7,71 %	2,39 %

9.3.24.

N-(4-(4'-Iod-2',5'-di-n-octyl-3,1'-biphenyl)-2,6-diisopropylphenyl)-N'-(2,6-diisopropylphenyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (104)



$C_{76}H_{81}IN_2O_4$ Molekulargewicht: 1213.41 g/mol

In eine Mischung aus 110 mg (0.09 mmol) **103** in 5 ml Dichlormethan werden bei ca. -10°C langsam 0.2 ml Iodmonochloridlösung (0.2 mmol, 1 molare Lösung in Dichlormethan) getropft. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 1 h. Die rotbraune Mischung wird danach auf gesättigte Natriumthiosulfatlösung gegossen. Danach wird die organische Phase abgetrennt und aufbewahrt. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Farbstoff wird anschließend an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 0.089 g (77%) orangener Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C):

δ [ppm]: = 8.87-8.73 (m, 8H); 7.79 (s, 1H); 7.73-7.70 (m, 1H), 7.64-7.62 (m, 1H), 7.59 (s, 2H); 7.58-7.54 (m, 1H), 7.53 (t, $J = 5.0$ Hz, 1H), 7.37 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H); 7.35-7.32 (m, 1H); 7.15 (s, 1H); 2.83 (sep., $J = 6.9$ Hz, 2H); 2.77 (sep., $J = 6.9$ Hz, 2H); 2.72 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H); 2.60 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H); 1.67-1.58 (m, 2H); 1.54-1.46 (m, 2H), 1.45-1.18 (m, 32H); 1.16 (d, $J = 6.9$ Hz, 12H); 0.90-0.84 (m, 6H)

$^1\text{H-NMR}$ (175 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C):

δ [ppm]: 164.06; 163.99; 146.94; 146.44; 143.09; 142.60; 142.29; 142.06; 141.47; 140.56; 140.20; 135.59; 135.49; 132.33; 132.27; 131.43; 131.21; 130.98; 130.58; 130.55; 129.89; 128.93; 128.67; 128.51; 127.23; 126.44; 124.47; 123.95; 123.92; 123.75; 123.68; 123.56; 99.68; 40.65; 32.59; 32.26; 32.21; 31.66; 30.78; 29.78; 29.69; 29.64; 29.62; 29.50; 24.12; 24.07; 23.04; 23.01; 14.25

FD-MS (8 kV):

m/z : 1214.1 [M^+]

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]= 2962; 2927; 2854; 1707; 1670; 1597; 1579; 14768; 1404; 1344; 1254; 1196; 1176; 1138; 968; 854; 812; 748

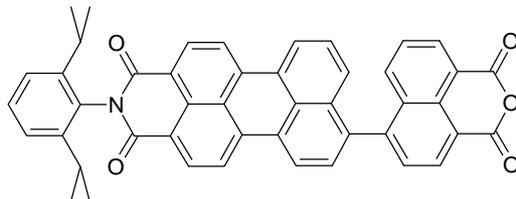
UV-Vis (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ): 527 (94418); 490 (52553); 458 (19047 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Elementaranalyse ($\text{C}_{76}\text{H}_{81}\text{IN}_2\text{O}_4$):

	C	H	N
Berechnet	75,23 %	6,73 %	2,31 %
Gefunden	74,21 %	6,38 %	2,36 %

9.3.25.

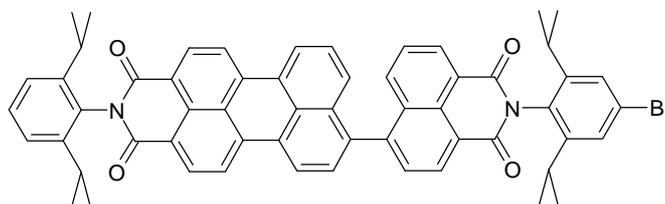
N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(4-naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid)-perylene-3,4-dicarbonsäureimid (85) $C_{46}H_{31}NO_5$ Molekulargewicht: 677.76 g/mol

3.0 g (4.9 mmol) **23b** und 3.42 g (12.0 mmol) 4-Bromnaphthalsäureanhydrid werden in 315 ml Toluol gegeben. Zu dieser Lösung wird eine Na_2CO_3 -Lösung (13.22 g in 60 ml Wasser und 20 ml Ethanol gelöst) gegeben. Unter Argonatmosphäre und Lichtausschluß werden 300 mg (0.25 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zu der Reaktionsmischung gegeben. Die Lösung wird 16 h bei 90 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das entstandene Natriumsalz über eine Glasfritte abgesaugt. Anschließend gibt man das Natriumsalz in 200 ml konzentrierte Salzsäure und filtriert den Niederschlag ab. Das rote Anhydrid wird im nächsten Schritt als Rohprodukt eingesetzt.

Ausbeute (Rohprodukt): 2.69 g (80%) roter Feststoff.

9.3.26.

N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(4-N-(4-Brom-2,6-diisopropylphenyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid)-perylen-3,4-dicarbonsäureimid (87)



$C_{58}H_{47}BrN_2O_4$ Molekulargewicht: 915.94 g/mol

1.6 g (2.36 mmol) Anhydrid **85** und 7.0 g (27.3 mmol) 4-Brom-2,6-diisopropylanilin werden in einem 250 ml Kolben in 70 ml Propionsäure gelöst. Unter Rühren erhitzt man die Lösung für 16 h auf 150 °C. Nach dem Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wird das Produkt durch Zugabe von 150 ml Wasser ausgefällt. Der Farbstoff wird anschließend abfiltriert, getrocknet und säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 0.84 g (38%) orangeroter Feststoff.

1H -NMR (700 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 120°C):

δ [ppm]: 8.75 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H); 8.66 (m, 3H); 8.59 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H); 8.56 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H); 8.5 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H); 7.92 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H); 7.88 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H); 7.69 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H); (t, $J = 7.4$ Hz, 1H); 7.51 (m, 2H); 7.42 (m, 3H); 7.29 (m, 2H); 2.87 (m, 2H); 1.16 (m, 24H)

^{13}C -NMR (75 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 25°C):

δ [ppm]: 164.4; 164.3; 148.9; 146.5; 145.3; 139.5; 137.7; 137.4; 133.8; 133.5; 132.2; 131.9; 131.8; 131.6; 130.9; 130.3; 130.0; 129.7; 129.5; 129.5; 129.3; 128.6; 127.8; 127.7; 127.3; 124.6; 124.4; 124.0; 123.7; 123.2; 122.9; 121.8; 121.7; 121.2; 121.1; 29.6; 29.4; 24.1; 23.9

FD-MS (8 kV):

m/z : 915.9 [M^+]

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]= 2961; 1704; 1665; 1589; 1354; 1237; 846

UV-Vis (CHCl₃):

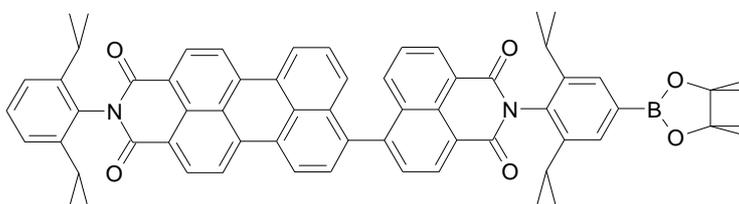
λ_{\max} (ϵ): 513 (40106); 487 (39233); 355 (14316); 340 (16291); 264 nm (28265 M⁻¹cm⁻¹)

Elementaranalyse (C₅₈H₄₇BrN₂O₄):

	C	H	N
Berechnet	76,06 %	5,17 %	3,06 %
Gefunden	76,07 %	5,05 %	2,99 %

9.3.27.

N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(4-N-(4--2,6-diisopropylphenyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid)-perylen-3,4-dicarbonsäureimid (105)

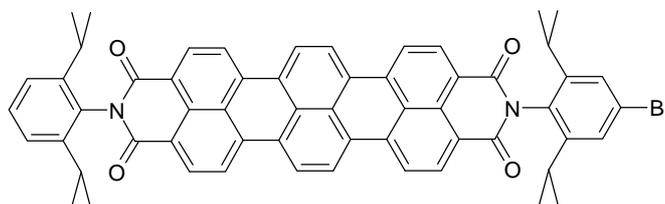


C₆₄H₅₉BN₂O₆ Molekulargewicht: 963.00 g/mol

Ein Kolben wird mit 1.0 g (1.01 mmol) **87**, 340 mg (1.3 mmol) Bis(pinacolato)diboron, 322 mg (3.3 mmol) Kaliumacetat und 60 ml Toluol befüllt. Nachdem dreimal evakuiert und mit Argon belüftet wird, werden 80 mg (0.11 mmol) PdCl₂(dppf) zu der Lösung zudosiert. Anschließend wird die Lösung 15 h unter Lichtausschluß und Argonatmosphäre bei 81°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird in THF aufgenommen und in einem großen Überschuß Methanol ausgefällt. Der ausgefallene orangene Feststoff wird abfiltriert, im Vakuum getrocknet und ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt.

9.3.28.

N-(4-Brom-2,6-diisopropylphenyl)-N'-(2,6-diisopropylphenyl)-terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid (83)



$C_{58}H_{45}BrN_2O_4$ Molekulargewicht: 913.92 g/mol

0.35 g (0.38 mmol) **87**, 3.5 g (0.057 mol) Ethanolamin und 2.5 g (18.0 mmol) trockenes Kaliumcarbonat werden unter Argonatmosphäre 3 h lang bei 160 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung auf 200 ml Wasser gegeben. Danach wird das Produkt über eine Glasfritte abgesaugt und mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Das Produkt wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatografiert.

Ausbeute: 0.314 g (90%) blauer Feststoff.

1H -NMR (300 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 120°C):

δ [ppm]: 8.69 (m, 8H); 8.60 (d, $J = 7.9$ Hz, 4H); 7.42 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H); 7.40 (s, 1H); 7.28 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H); 2.73 (m, 4H); 1.17 (d, $J = 2.7$ Hz, 12H); 1.15 (d, $J =$ Hz, H)

^{13}C -NMR (75 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 120°C):

δ [ppm]: 163.7; 163.6; 148.8; 136.5; 136.2; 132.0; 132.0; 131.4; 130.6; 129.4; 129.1; 127.6; 124.8; 124.7; 124.0; 122.7; 122.3; 121.9; 121.8; 29.6; 29.4; 24.0; 23.7

FD-MS (8 kV):

m/z : 914.1 [M^+]

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]= 2963; 2930; 2870; 1704; 1663; 1585; 1378; 1359; 1332; 1250; 1180; 850; 810; 752

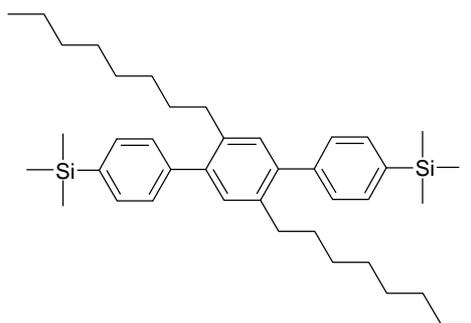
UV-Vis ($CHCl_3$):

λ_{max} (ϵ): 655 (129700); 602 (67247); 557 nm (21792 $M^{-1}cm^{-1}$)

Elementaranalyse (C₅₈H₄₅BrN₂O₄):

	C	H	N
Berechnet	76,23 %	4,96 %	3,07 %
Gefunden	76,08 %	4,89 %	3,22 %

9.3.29.

2,5-Di-n-octyl-1,4-di-p-trimethylsilylphenyl-benzol (99)C₄₀H₆₂Si₂ Molekulargewicht: 599.11 g/mol

3.0 g (5.4 mmol) 2,5-Dioctyl-1,4-di(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzol **96** und 3.2 g (13.0 mmol) 1-Brom-4-(trimethylsilyl)benzol werden in 100 ml Toluol gelöst. Zu dieser Lösung werden 100 ml 1 M wäßrige Na₂CO₃-Lösung und gegeben. Nachdem dreimal evakuiert und mit Argon belüftet wird, werden 0.625 g (0.5 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zu der Lösung zudosiert. Die Reaktionslösung wurde 14 h lang bei 80 °C unter Lichtausschluss und einer Argon-Atmosphäre gerührt. Nach Abkühlen des Reaktionsansatzes wird die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel, Laufmittel Hexan, gereinigt.

Ausbeute: 1.87 g (58%) weißer Feststoff.**¹H-NMR (300 MHz; CD₂Cl₂; 25°C):**

δ [ppm]: 7.59 (d; *J* = 8.09 Hz; 4H); 7.34 (d; *J* = 8.10 Hz; 4H); 7.11 (s; 2H); 2.57 (m; 4H); 1.59-1.11 (m; 24H); 0.86 (m; 6H); 0.32 (s; 18H)

^{13}C -NMR (75 MHz; CD_2Cl_2 ; 25°C):

δ [ppm]: 142.78; 141.12; 138.93; 137.86; 133.44; 131.29; 129.01; 32.84; 32.23; 31.84; 29.82; 29.61; 29.52; 23.02; 14.25; -1.00

FD-MS (8 kV):

m/z : 598.8 [M^+]

IR (KBr):

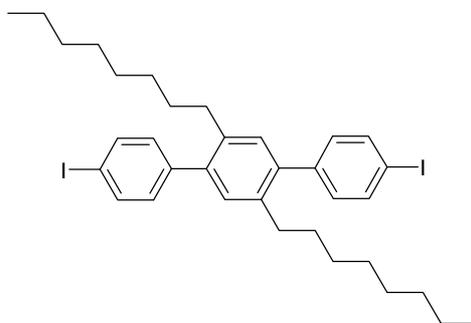
$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]= 3059; 3016; 2954; 2954; 2924; 2852; 1599; 1483; 1468; 1377; 1250; 1113; 1043; 1016; 856; 829; 802; 760; 723; 631; 540

Elementaranalyse ($\text{C}_{40}\text{H}_{62}\text{Si}_2$):

	C	H	N
Berechnet	80;19 %	10;43 %	-
Gefunden	80;03 %	10;38 %	-

9.3.30.

2,5-Di-n-octyl-1,4-di-p-iodphenyl-benzol (100)



$\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{I}_2$ Molekulargewicht: 706.54 g/mol

In eine Mischung aus 1.5 g (2.84 mmol) **99** in 25 ml Dichlormethan werden bei ca. -10°C langsam 11 ml Iodmonochloridlösung (11 mmol, 1 molare Lösung in Dichlormethan) getropft. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 1 h. Die rotbraune Mischung wird danach auf gesättigte Natriumthiosulfatlösung gegossen. Danach wird die organische Phase abgetrennt und aufbewahrt. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Farbstoff wird anschließend an Kieselgel mit Hexan als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 1.263 g (71%) weißer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz; CD_2Cl_2 ; 25°C):

δ [ppm]: 7.76 (d; $J = 8.38$ Hz; 4H); 7.10 (d; $J = 8.38$ Hz; 4H); 7.07 (s; 2H); 2.53 (t; $J = 8.07$ Hz; 2H); 1.50-1.11 (m; 24H); 0.86 (t; $J = 7.05$ Hz, 6H); 0.32 (s; 18H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz; CD_2Cl_2 ; 25°C):

δ [ppm]: 141.86; 140.32; 137.96; 137.54; 131.68; 131.16; 92.61; 32.84; 32.23; 31.76; 29.77; 29.59; 29.51; 23.05; 14.27

FD-MS (8 kV):

m/z : 707.0 [M^+]

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]= 2951; 2920; 2850; 1469; 1377; 1065; 1003; 903; 829; 798; 717

UV-Vis (CHCl_3):

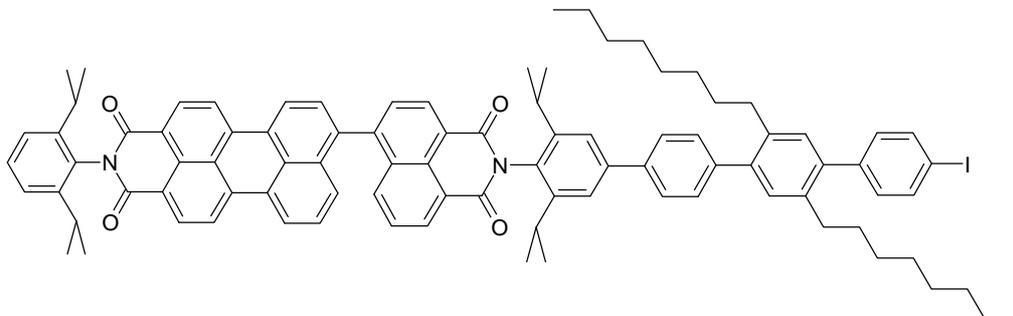
λ_{max} (ϵ): 234 nm ($95846 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Elementaranalyse ($\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{I}_2$):

	C	H	N
Berechnet	57,80 %	6,28 %	-
Gefunden	57,73 %	6,24 %	-

9.3.31.

N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(4-N-(4-2'',5''-di-n-octyl-4'''-iod-(4,1':4',1'':4',1'''-terphenyl)-2,6-diisopropylphenyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid)-perylen-3,4-dicarbonsäureimid (106)



$C_{92}H_{91}IN_2O_4$ Molekulargewicht: 1415.67 g/mol

350 mg (0.36 mmol) **105** und 1.027 g (1.45 mmol) **100** werden in 15 ml Toluol gelöst. Zu dieser Lösung werden 10 ml 1 M wäßrige Na_2CO_3 -Lösung gegeben. Nachdem dreimal evakuiert und mit Argon belüftet wird, werden 7 mg (0.01 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zu der Lösung zudosiert. Die Lösung wird 12 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wird zur Aufarbeitung die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Toluol abdestilliert. Die Reinigung erfolgt durch eine Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan.

Ausbeute: 130 mg (27%) orangener Feststoff.

1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C):

δ [ppm]: 8.84 (d, $J = 7.45$ Hz, 1H); 8.78-8.55 (m, 7H); 8.00 (d, $J = 8.52$ Hz, 1H); 7.96 (d, $J = 7.48$ Hz, 1H); 7.84-7.41 (m, 13H); 7.38 (d, $J = 7.69$ Hz, 2H); 7.20 (d, $J = 14.7$ Hz, 2H); 7.14 (s, 2H); 3.02-2.73 (m, 4H); 2.67 (t, $J = 8.14$ Hz, 2H); 2.59 (t, $J = 8.19$ Hz, 2H); 1.53-1.13 (m, 48H); 0.85-0.80 (m, 6H)

^{13}C -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C):

δ [ppm]: 164.75; 164.61; 164.40; 146.96; 146.53; 145.24; 142.46; 142.00; 141.55; 141.12; 140.12; 140.05; 139.66; 138.18; 137.87; 137.79; 137.53; 133.86; 133.40; 132.62; 132.48; 132.33; 132.23; 131.95; 131.92; 131.90; 131.83; 131.74; 131.56; 131.49; 131.16; 131.11; 130.98; 130.38; 130.10; 130.04; 129.71; 129.63; 129.54; 129.41; 128.95; 128.78; 128.69; 128.01; 127.73; 127.47; 127.39; 124.66; 124.40; 123.78; 123.45; 123.13; 121.87; 121.74; 121.27; 121.16; 92.55; 32.96; 32.89; 32.24; 31.89; 31.82; 29.86; 29.81; 29.76; 29.65; 29.61; 29.53; 29.49; 24.20; 24.17; 24.10; 23.05; 14.27; 14.24

FD-MS (8 kV):

m/z : 1413.5 [M^+]

IR (KBr):

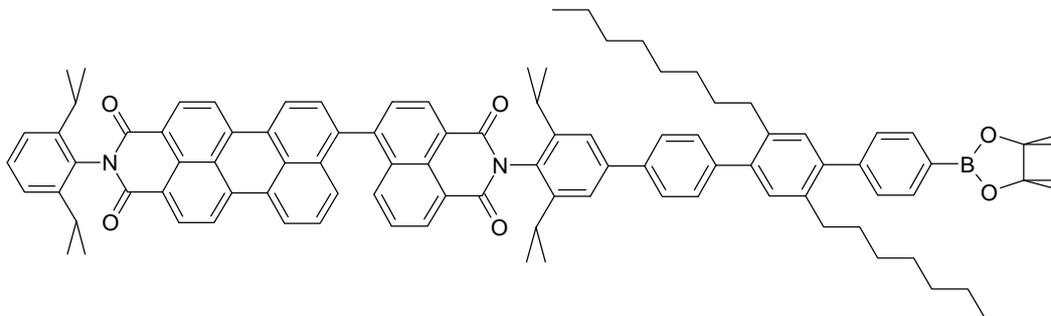
$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]= 2962; 2925; 2854; 1736; 1701; 1655; 1458; 1356; 1261; 1126; 1032; 847; 802; 737; 700

UV-Vis (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ): 341 (16003), 356 (14030); 488 (38922); 514 nm (39794 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

9.3.32.

N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(4-N-(4-2'',5''-di-n-octyl-4''''-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-(4,1':4',1'':4',1'''-terphenyl)-2,6-diisopropylphenyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid)-perylen-3,4-dicarbonsäureimid (107)

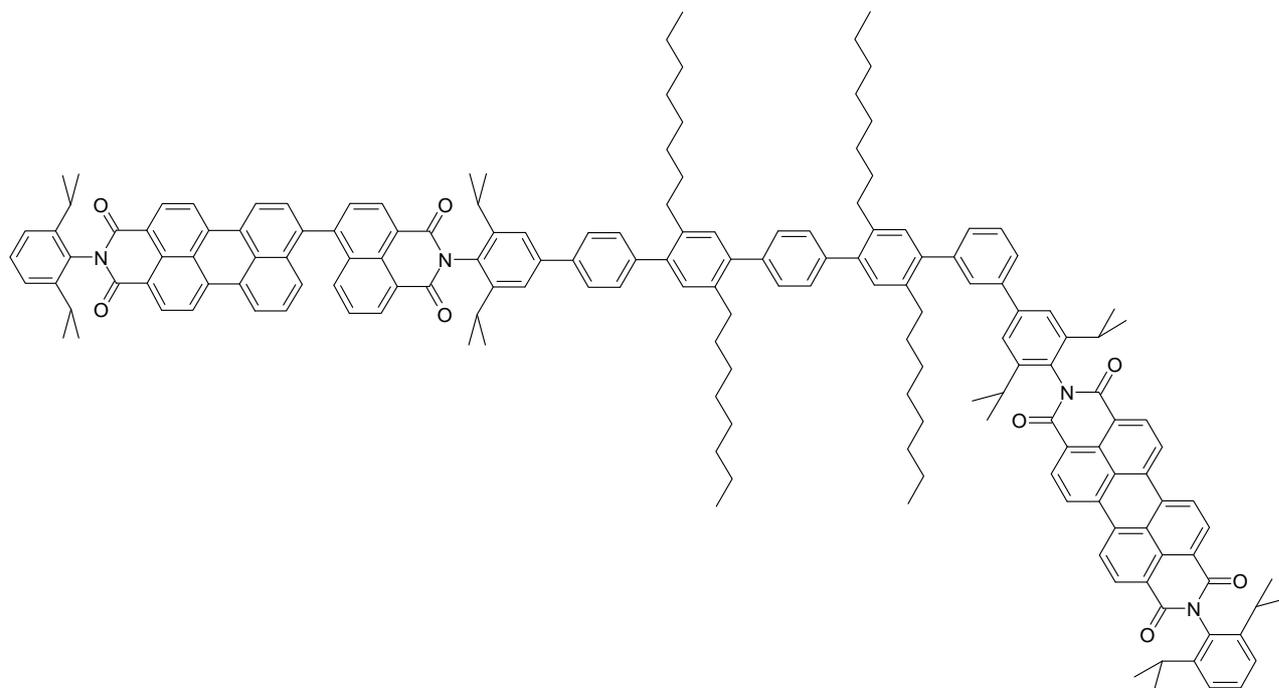


$C_{98}H_{103}BN_2O_6$ Molekulargewicht: 1415.73 g/mol

Ein 25-ml-Schlenkkolben wird mit 75.0 mg (0.053 mmol) **106**, 16.15 mg (0.065 mmol) Bis(pinacolato)diboron, 15.61 mg (0.156 mmol) Kaliumacetat und 3 ml Toluol befüllt. Nachdem dreimal evakuiert und mit Argon belüftet wird, werden 3.8 mg (0.005 mmol) $PdCl_2(dppf)$ zu der Lösung zudosiert. Anschließend wird die Lösung 15 h unter Lichtausschluß und Argonatmosphäre bei 81°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird in THF aufgenommen und in einem großen Überschuß Methanol ausgefällt. Der ausgefallene orangene Feststoff wird abfiltriert, im Vakuum getrocknet und ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt.

9.3.33.

N-(4-(4''''-(4-(9-N-[2,6-diisopropylphenyl]-perylene-3,4-dicarbonsäureimid)-naphthalin-1-8-dicarbonsäureimid-2,6-diisopropylphenyl)]-2''',4'''-di-n-octyl-2',4'-di-n-octyl-3,1':4',1'':4'',1''':4''',1''''-quinquephenyl)-2,6-diisopropylphenyl)-N'-(2,6-diisopropylphenyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (108)



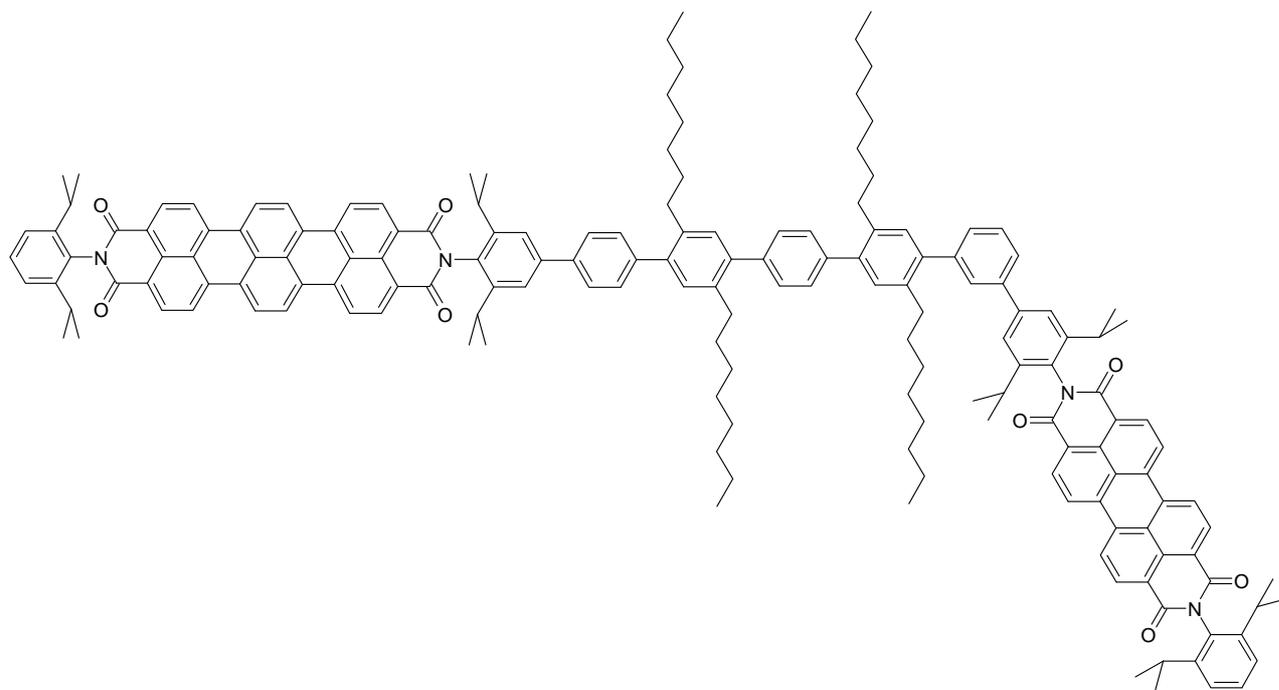
$C_{168}H_{172}N_4O_8$ Molekulargewicht: 2375.27 g/mol

50 mg (0.035 mmol) **107** und 52 mg (0.042 mmol) **104** werden in 5 ml Toluol gelöst. Zu dieser Lösung wird eine Na_2CO_3 -Lösung (0.35 g Na_2CO_3 in 3.5 ml Wasser und 1.5 ml Methanol gelöst) gegeben. Nachdem dreimal evakuiert und mit Argon belüftet wird, werden unter Argonatmosphäre und Lichtausschluß werden 3 mg (0.004 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zu der Reaktionsmischung gegeben. Die Lösung wird 16 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen des Reaktionsansatzes wird die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Farbstoff wird anschließend an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel gereinigt. Die Fraktionen, die Produkt enthielten, werden gesammelt, vereinigt und eingengt. Das so erhaltene Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung für die nächste Stufe eingesetzt.

Ausbeute (Rohprodukt): 0.054 g (64%) orangeroter Feststoff.

9.3.34.

N-(4-(3''''-(N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid)-2',5'-di-n-octyl-2''',5''''-di-n-octyl-4,1':4',1'':4'',1''':4''',1''''-quinquephenyl)-2,6-diisopropylphenyl)-N'-(2,6-diisopropylphenyl)-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid (109)



$C_{168}H_{170}N_4O_8$ Molekulargewicht: 2373.25 g/mol

0.035 g (0.015 mmol) **108**, 1.75 g (0.029 mol) Ethanolamin und 1.25 g (0.009 mol) trockenes Kaliumcarbonat werden unter Argonatmosphäre 1,5 h lang bei 160 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung auf 20 ml Methanol gegeben. Danach wird das Produkt über eine Glasfritte abgesaugt und mit Methanol gewaschen und anschließend getrocknet. Das Produkt wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

Ausbeute: 0.023 g (67%) violetter Feststoff.

1H -NMR (500 MHz, THF- d_8 , 27°C):

δ [ppm]: 8.27-8.20 (m, 4H); 8.18-8.03 (m, 8H); 8.01-7.86 (m, 8H); 7.05-7.00 (m, 2H); 6.94 (d, 1H; $J = 7.12$ Hz); 6.90-6.81 (m, 4H); 6.80-6.58 (m, 11H); 6.55-6.51 (m, 4H); 6.49-6.43 (m, 4H); 2.17-1.97 (m, 8H, CH isopropyl); 1.97-1.89 (m, 8H, α -CH₂); 0.87-0.72 (m, 8H, β -CH₂); 0.57-0.31 (m, 92H, -CH₂-, CH₃ isopropyl); 0.13-0.03 (m, 12H, CH₃ octyl)

^{13}C -NMR (125 MHz, THF- d_8 , 27°C):

δ [ppm]: 164.29; 164.20; 164.12; 164.03; 147.36; 146.85; 146.81; 141.71; 141.61; 141.57; 140.97; 138.35; 137.12; 137.05; 136.01; 132.50; 132.44; 132.37; 132.17; 132.14; 131.86; 131.10; 131.06; 130.50; 129.84; 129.74; 129.59; 127.82; 127.76; 127.35; 125.97; 125.94; 124.79; 124.59; 124.44; 124.37; 123.55; 123.39; 123.07; 122.87; 33.82; 33.64; 32.83; 32.59; 32.57; 32.43; 30.62; 30.55; 30.52; 30.31; 30.25; 30.20; 30.15; 30.02; 29.77; 25.80; 25.31; 24.33; 24.29; 24.26; 23.54; 14.44

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z = 2372.6$ [M^+]

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]= 2962; 2925; 2856; 1705; 1670; 1589; 1469; 1381; 1360; 1254; 845; 814; 750

UV-Vis (CHCl_3):

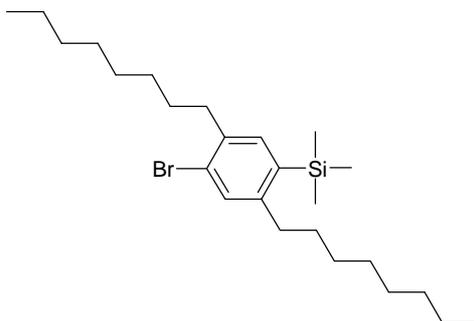
λ_{max} (ϵ) = 654 (126096); 600 (64885); 527 (88658); 490 (51272); 459 nm (18840 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Fluoreszenz (CHCl_3):

λ_{max} : 535; 575; 670; 732 nm

9.3.35.

4-Brom-2,5-di-n-octyl-trimethylsilylbenzol (97)



$C_{24}H_{42}BrSi$ Molekulargewicht: 453.61 g/mol

Unter Argonatmosphäre werden zu einer Lösung von 10 g (21.7 mmol) 2,5-Dibrom-1,4-di-n-octylbenzol **96** in 118 ml absolutem THF bei $-78^{\circ}C$ langsam 17.7 ml (28.24 mmol, 1.6 molare Lösung in Hexan) n-Butyllithium getropft. Nach Entfernen des Kältebades läßt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur kommen und 1h bei dieser Temperatur rühren. Anschließend wird erneut auf $-78^{\circ}C$ gekühlt. Zu dem Reaktionsansatz werden langsam 4.73 g (43.5 mmol) Trimethylsilylchlorid gegeben. Anschließend läßt man den Ansatz über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur kommen und gibt 50 ml Wasser zu der Lösung. Die Organische Phase wird mittels Scheidetrichter abgetrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Danach wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Hexan als Lösungsmittel säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 6.3 g (67 %) farbloses Öl.

1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , $25^{\circ}C$):

δ [ppm]: 7.35 (s, 1H); 7.26 (s, 1H); 2.73-2.58 (m, 4H); 1.45-1.19 (m, 24H); 0.96-0.83 (m, 6H); 0.31 (s, 9H)

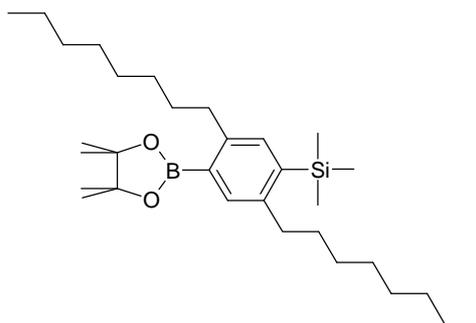
^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2 , $25^{\circ}C$):

δ [ppm]: 148.21; 138.23; 137.31; 136.32; 132.35; 125.62; 35.65; 35.50; 32.39; 31.86; 30.17; 29.77; 29.47; 29.38; 29.36; 29.24; 29.21; 22.64; 13.82; 0.00

FD-MS (8 kV):m/z : 454.3 [M⁺]**IR (NaCl):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3020; 2958; 2931; 2891; 1469; 1250; 1217; 843; 766; 754; 669**UV-Vis (CHCl₃):** λ_{max} (ε): 251 nm (20359 M⁻¹ cm⁻¹)**Elementaranalyse (C₂₄H₄₂BrSi):**

	C	H	N
Berechnet	66,20 %	10,00 %	-
Gefunden	66,76 %	9,84 %	-

9.3.36.

2,5-Di-n-octyl-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)- trimethylsilyl benzol (98)C₃₁H₅₇BO₂Si Molekulargewicht: 500.7 g/mol

Ein Kolben wird mit 2 g (4.4 mmol) 2-Brom-5-trimethylsilyl-1,4-di-n-octylbenzol **97**, 2.28 g (8.98 mmol) Bis(pinacolato)diboron, 1.73 g (17.64 mmol) Kaliumacetat und 20 ml Dioxan befüllt. Nachdem dreimal evakuiert und mit Argon belüftet wird, werden 0.322 g (0.44 mmol) PdCl₂(dppf) zu der Lösung zudosiert. Anschließend wird die Lösung 18 h bei 80°C unter Lichtausschluß und Argonatmosphäre gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und das Produkt säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan, feste Phase Kieselgel) aufgereinigt.

Ausbeute: 1.6 g (71%) farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C):

δ [ppm]: 7.53 (s, 1H); 7.25 (s, 1H); 2.80 (t, $J = 8.08$ Hz, 2H), 2.66 (t, $J = 8.45$, 2H), 1.67-1.19 (m, 36H); 1.00-0.79 (m, 6H); 0.32 (s, 9H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C):

δ [ppm]: 146.48; 145.37; 141.21; 136.23; 135.76; 129.53; 83.71; 36.45, 36.02, 34.30, 33.58, 32.37, 32.33, 30.52, 30.30, 30.01, 30.00, 29.82, 29.76, 25.07, 23.13, 14.31, 0.58

FD-MS (8 kV):

m/z : 500.7 [M^+]

IR (NaCl):

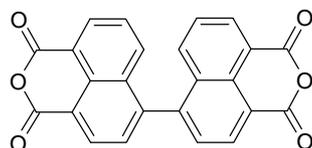
$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]= 3020; 2956; 2927; 2858; 1217; 777; 746; 669

UV-Vis (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ): 257 nm ($9603 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

9.3.37.

N,N'-Bis(4-Brom-2,6-diisopropylphenyl)-4,4'-binaphthalin-1,8:1',8'-bi(dicarbonsäureimid) (112)

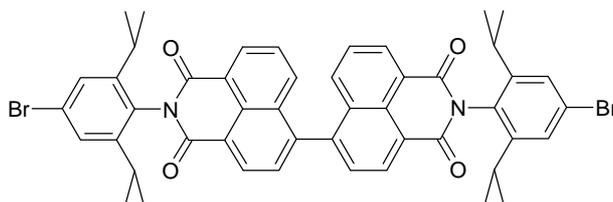


$\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{O}_6$ Molekulargewicht: 394.34 g/mol

3.78 g (13.6 mmol) 4-Bromnaphthalsäureanhydrid werden in 400 ml Toluol gegeben. Zu dieser Lösung wird eine Na_2CO_3 -Lösung (16.5 g in 80 ml Wasser und 25 ml Ethanol gelöst) gegeben. Unter Argonatmosphäre und Lichtausschluß werden 375 mg (0.32 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zu der Reaktionsmischung gegeben. Die Lösung wird 16 h bei 90°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das entstandene Natriumsalz über eine Glasfritte abgesaugt. Anschließend gibt man das Natriumsalz in konzentrierte Salzsäure und filtriert den Niederschlag ab. Das weiße bis leicht graue Dianhydrid wird im nächsten Schritt als Rohprodukt eingesetzt.

9.3.38.

N,N'-Bis(4-Brom-2,6-diisopropylphenyl)-4,4'-binaphthalin-1,8:1',8'-bi(dicarbonsäureimid) (113)



$C_{48}H_{42}N_2O_4$ Molekulargewicht: 870.69 g/mol

2.0 g (5.0 mmol) Anhydrid **112** und 13.0 g (50.7 mmol) 4-Brom-2,6-diisopropylanilin werden in 40 ml Propionsäure gelöst. Unter Rühren erhitzt man die Lösung für 16 h auf 150 °C. Nach dem Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wird das Produkt durch Zugabe von 150 ml Wasser ausgefällt. Der Farbstoff wird anschließend abfiltriert, getrocknet und säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 1.08 g (24%) orangeroter Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz; CD_2Cl_2 ; 25 °C):

δ [ppm]: 8.81 (d; $J = 7.46$ Hz; 2H); 8.70 (d; $J = 7.17$ Hz; 2H); 7.91 (d; $J = 7.47$; 2H); 7.86 (d; $J = 8.44$; 2H); 7.72 (t; $J = 7.35$; 2H); 7.50 (s; 4H); 2.90-2.69 (m; 4H); 1.25-1.11 (m; 24H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz; CD_2Cl_2 ; 25 °C):

δ [ppm]: 164.38; 164.22; 148.98; 148.94; 143.81; 133.05; 132.41; 131.53; 131.42; 130.79; 130.55; 128.00; 127.92; 124.08; 123.41; 123.29; 29.70; 23.93

FD-MS (8 kV):

m/z : 872.7 [M^+]

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]= 2966; 2931; 2873; 1712; 1670; 1589; 1466; 1361; 1350; 1234; 1192; 1130; 1068, 949; 903; 864; 841; 787; 760

UV-Vis (CHCl_3):

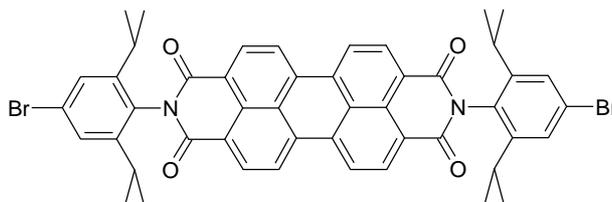
λ_{max} (ϵ): 360 (39345); 345 nm (34551 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Elementaranalyse (C₄₈H₄₂Br₂N₂O₄):

	C	H	N
Berechnet	66,22 %	4,86 %	3,22 %
Gefunden	66,36 %	4,83 %	3,18 %

9.3.39.

N,N'-Bis(4-Brom-2,6-diisopropylphenyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (111)



C₄₈H₄₀Br₂N₂O₄ Molekulargewicht: 868.67 g/mol

0.800 g (0.9 mmol) **113**, 8.75 g (0.143 mol) Ethanolamin und 6.25 g (45.2 mmol) trockenes Kaliumcarbonat werden unter Argonatmosphäre 1 h lang bei 160 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung auf Methanol gegeben. Danach wird das Produkt über eine Glasfritte abgesaugt und mit Methanol und Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Das Produkt wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

Ausbeute: 0.58 g (73%) orangener Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C):

δ [ppm]= 8.91-8.72 (m, 8H); 7.53 (s, 4H); 2.77 (sep., *J* = 6.83, 4H); 1.18 (d, *J* = 6.84 Hz, 24H)

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C):

δ [ppm]: 163.81; 148.96; 135.62; 132.38; 130.65; 127.94; 124.14; 124.00; 123.61; 29.68; 23.89

FD-MS (8 kV):

m/z : 867.8 [M⁺]

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2964; 2935; 2873; 1707; 1666; 1595; 1577; 1404; 1346; 1254; 1198; 1178; 957; 841; 812; 748

UV-Vis (CHCl_3):

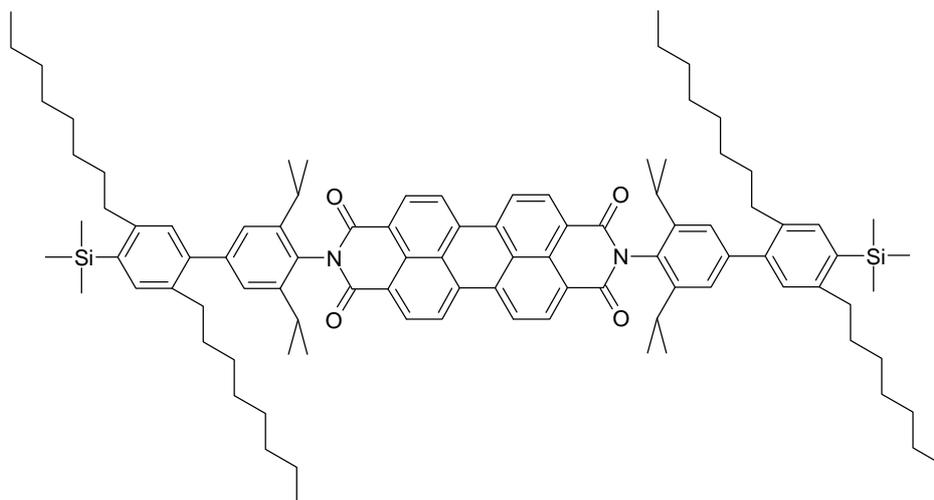
λ_{max} (ϵ): 527 (75184); 491 (45625); 459 nm (17301 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Elementaranalyse ($\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4$):

	C	H	N
Berechnet	66,37 %	4,64 %	3,22 %
Gefunden	66,25 %	5,00 %	3,16 %

9.3.40.

N,N'-Bis(4-(2',5'-di-n-octyl-4'-trimethylsilylphenyl)-2,6-diisopropylphenyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (117)



$C_{98}H_{130}N_2O_4Si_2$ Molekulargewicht: 1456.31 g/mol

0.5 g (0.58 mmol) **111** und 1.152 g (2.3 mmol) **98** in 50 ml Toluol gelöst werden zu einer Lösung aus 3.5 g Natriumcarbonat in einem Wasser/Ethanol-Gemisch (35 ml/15 ml) gegeben. Unter Argonatmosphäre und Lichtausschluß werden 67 mg (0.06 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zu der Reaktionsmischung gegeben. Die Lösung wird 16 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Toluol wird am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Produkt wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

Ausbeute: 0.327 g (39%) orangener Feststoff.

1H -NMR (300 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 120°C):

δ [ppm]: 8.75 (d; $J = 7.95$ Hz; 4H); 8.69 (d; $J = 8.11$ Hz; 4H); 7.38 (s, 2H); 7.24 (s, 4H); 7.15 (s, 2H); 2.87-2.70 (m, 8H); 2.69-2.57 (m, 4H); 1.77-1.24 (m, 48H); 1.24-1.13 (m, 24H); 0.94-0.83 (m, 12H), 0.38 (s, 18H)

^{13}C -NMR (75 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 120°C):

δ [ppm]: 163.57; 145.89; 145.64; 143.51; 142.94; 136.90; 136.68; 135.94; 135.32; 131.99; 130.44; 130.27; 129.78; 127.25; 125.24; 124.15; 123.50; 36.21; 33.23; 32.28; 32.00; 31.77; 30.07; 29.82; 29.71; 29.65; 29.60; 29.38; 29.34; 24.12; 22.70; 14.03; 1.00

FD-MS (8 kV):

m/z : 1457.9 (100 %) [M^+]

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]= 2962; 2929; 2858; 1709; 1672; 1579; 1468; 1346; 1252; 852; 841; 814; 752

UV-Vis (CHCl_3):

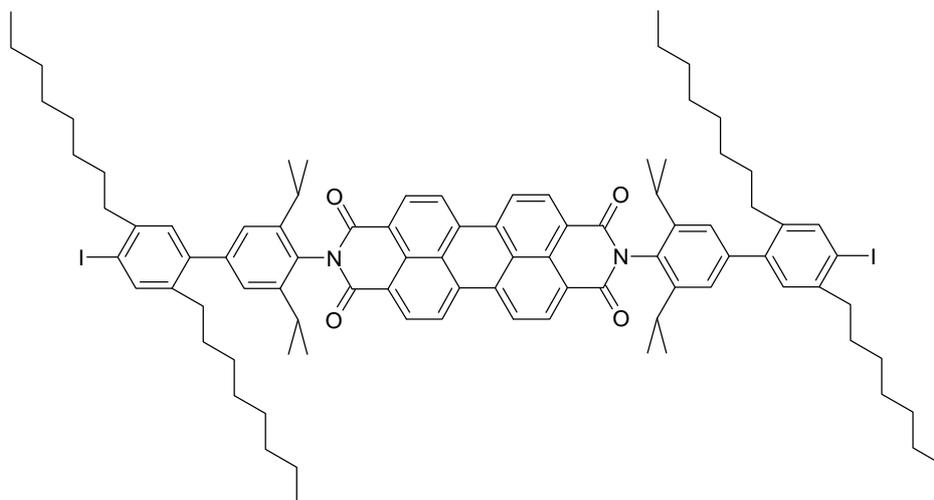
λ_{max} (ϵ): 527 (76064); 490 (46149); 459 nm (17236 $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Elementaranalyse ($\text{C}_{98}\text{H}_{130}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}_2$):

	C	H	N
Berechnet	80,83 %	9,00 %	1,92 %
Gefunden	80,95 %	9,03 %	1,51 %

9.3.41.

N,N'-Bis(4-(4'-Iod-2',5'-di-n-octylphenyl)-2,6-diisopropylphenyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (118)



$C_{92}H_{112}I_2N_2O_4$ Molekulargewicht: 1563.74 g/mol

In eine Mischung aus 0.250 g (0.17 mmol) **117** in 10 ml Dichlormethan werden bei ca. $-10^{\circ}C$ langsam 0.5 ml Iodmonochloridlösung (0.5 mmol, 1 molare Lösung in Dichlormethan) getropft. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 1 h. Die rotbraune Mischung wird danach auf 50 ml gesättigte Natriumthiosulfatlösung gegossen. Danach wird die organische Phase abgetrennt und aufbewahrt. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Farbstoff wird anschließend an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 0.204 g (76%) orangener Feststoff.

1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , $25^{\circ}C$):

δ [ppm]: 8.93-8.71 (m, 8H); 7.81 (s, 2H); 7.28 (s, 4H); 7.24 (s, 2H); 2.91-2.70 (m, 8H); 2.60 (t, $J = 7.52$ Hz, 4H); 1.75-1.24 (m, 48H); 1.18 (d, $J = 6.82$ Hz, 24H); 0.97-0.84 (m, 12H)

^{13}C -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , $25^{\circ}C$):

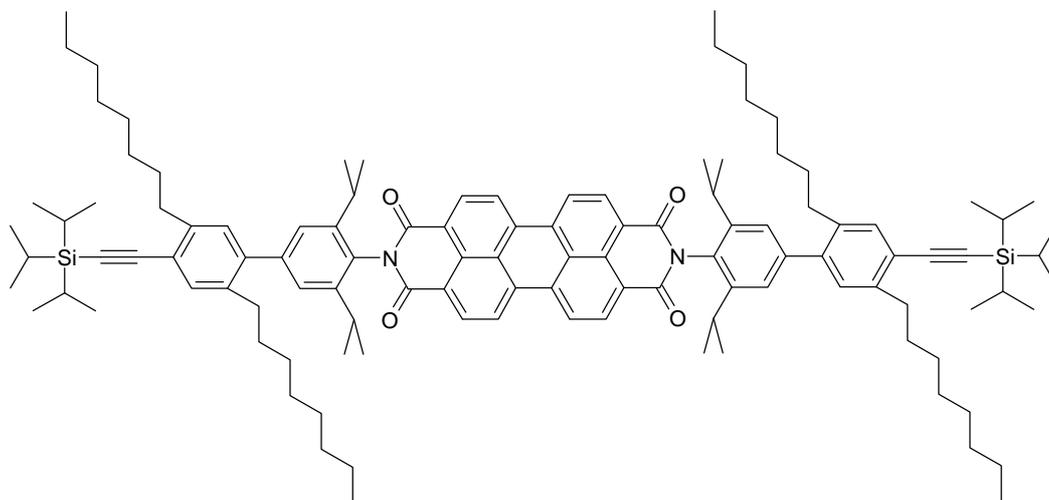
δ [ppm]: 163.58; 145.87; 142.75; 141.99; 141.91; 140.14; 139.97; 135.15; 131.87; 130.78; 130.19; 130.00; 126.87; 124.86; 123.53; 123.42; 99.30; 40.24; 32.45; 31.88; 29.64; 29.49; 29.41; 29.27; 29.24; 29.20; 23.70; 22.66; 13.84

FD-MS (8 kV): m/z : 1565.0 [M^+]**IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2958; 2927; 2854; 1705; 1674; 1597; 1466; 1431; 1404; 1346; 1254; 1196; 1180; 957; 883; 852; 841; 810; 748**UV-Vis (CHCl_3):** λ_{max} (ϵ): 527 (71154); 491 (43846); 459 nm (17452 $M^{-1} \text{cm}^{-1}$)**Elementaranalyse ($\text{C}_{92}\text{H}_{112}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_4$):**

	C	H	N
Berechnet	70,67 %	7,22 %	1,79 %
Gefunden	68,17 %	7,29 %	1,52 %

9.3.42.

N,N'-Bis(4-(4'-triisopropylsilylethynyl-2',5'-di-n-octylphenyl)-2,6-diisopropylphenyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (120)



$C_{114}H_{154}N_2O_4Si_2$ Molekulargewicht: 1672.68 g/mol

150 mg (0.1 mmol) **118**, 3.65 mg (0.02 mmol) Kupfer(I)-iodid, 5 mg (0,02 mmol) Triphenylphosphin und 1.3 mg $Pd(Ph_3)_2Cl_2$ (0,02 mmol) werden in einer Mischung aus 12 ml Triethylamin und 4 ml THF gelöst. Die Lösung wird unter Rühren mehrmals entgast und mit Argon belüftet. Im Argongegenstrom werden 8.7 mg (0.24 mmol) Triisopropylacetylen zugegeben. Die Lösung wird 16 h unter Argonatmosphäre und unter Lichtausschluß bei 40°C gerührt. Die Lösung wird anschließend mit ca. 40 ml Wasser und ca. 20 ml Dichlormethan verdünnt. Anschließend wird die Lösung mit ca. 20 ml 2 N Salzsäure versetzt. Die organische Phase wird mittels Scheidetrichter abgetrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Schließlich wird die organische Phase noch mehrfach mit Wasser gewaschen. Anschließend trocknet man die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das Produkt wird säulenchromatographisch mit Dichlormethan gereinigt.

Ausbeute: 0.06 g (37%) orangener Feststoff.

1H -NMR (700 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 120°C):

δ [ppm]: 8.80-8.61 (m; 8H); 7.35 (s, 2H); 7.18 (s, 4H); 7.14 (s, 2H); 2.76 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H); 2.71 (septett, $J = 6.8$, 4H); 2.52 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H); 1.68-1.60 (m, 4H); 1.58-1.52 (m, 4H); 1.41-0,94 (m, breites Signal, 106H); 0.87-0.74 (m, 12H)

^{13}C -NMR (175 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 120°C):

δ [ppm]: 163.74; 145.56; 142.86; 142.62; 142.48; 140.00; 138.01; 137.92; 135.37; 133.75; 132.38; 130.81; 125.16; 123.78; 123.62; 104.07; 99.12; 34.92; 32.98; 32.36; 32.20; 32.14; 31.16; 30.12; 30.07; 29.85; 29.63; 29.55; 29.50; 24.39; 22.99; 19.09; 14.51; 11.71

FD-MS (8 kV):

m/z : 1671.5 [M^+]

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]= 2964; 2929; 2868; 1707; 1674; 1595; 1464; 1356; 1344; 1255; 1198; 1178; 885; 814; 752; 677

UV-Vis (CHCl_3):

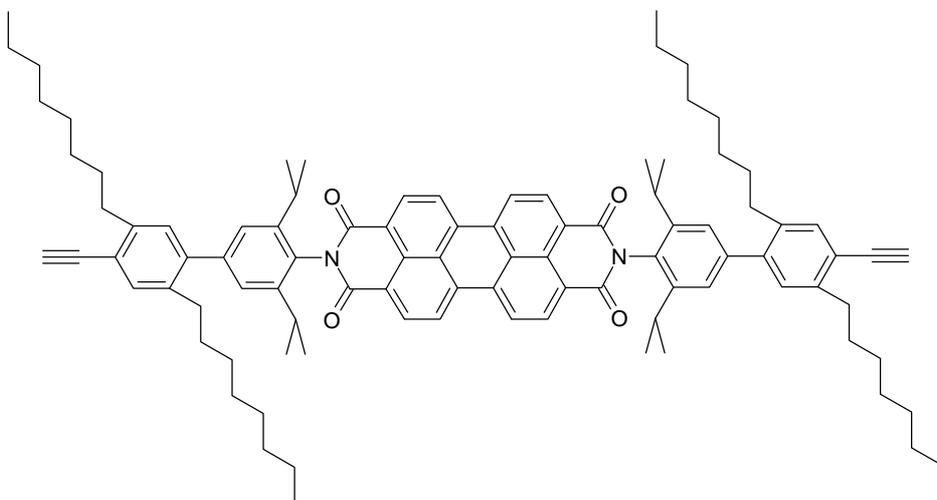
λ_{max} (ϵ): 527 (71743); 491 (44076); 460 nm (16849 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Elementaranalyse ($\text{C}_{114}\text{H}_{154}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}_2$) :

	C	H	N
Berechnet	81,86 %	9,28 %	1,67 %
Gefunden	81,81 %	9,14 %	1,71 %

9.3.43.

N,N'-Bis(4-(4'-ethinyl-2',5'-di-n-octylphenyl)-2,6-diisopropylphenyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (121)



$C_{96}H_{114}N_2O_4$ Molekulargewicht: 1359.99 g/mol

0.03 g (0.018 mmol) **120** werden in einem Schlenkkolben in 2ml trockenem THF gelöst. Der Kolben wird mehrfach evakuiert und mit Argon belüftet. Im Argongegenstrom wird eine Lösung aus 6 mg (0.02 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid in 1 ml THF zugegeben und bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Nach 1h Reaktionszeit läßt sich im FD-Massenspektrum und DC Chromatogramm kein Edukt mehr erkennen. Die Reaktionslösung wird mit 20 ml Dichlormethan versetzt und mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt. Danach wird die organische Phase abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan als Fließmittel gereinigt. Das in einem Kolben isolierte Produkt wird direkt für den nächsten Reaktionsschritt verwendet.

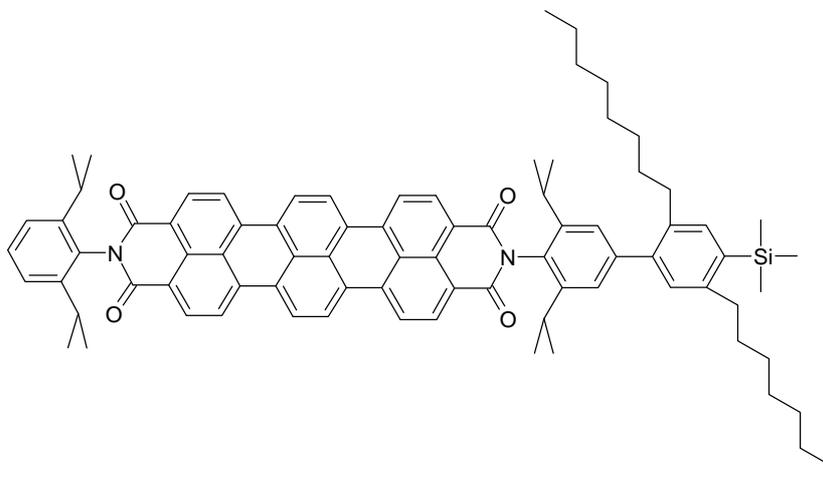
Ausbeute: 0.001 g (41 %) orangener Feststoff.

FD-MS (8 kV):

m/z : 1359.9 [M^+]

9.3.44.

N-(4-(2',5'-Di-n-octyl-4'-trimethylsilylphenyl)-2,6-diisopropylphenyl)-N'-(2,6-diisopropylphenyl)-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid (115)



$C_{83}H_{90}N_2O_4Si$ Molekulargewicht: 1207.74 g/mol

0.4 g (0.44 mmol) **83** und 0.438 g (0.88 mmol) **98** in 500 ml Toluol gelöst werden zu einer Lösung aus 12.6 g Natriumcarbonat in einem Wasser/Methanol-Gemisch (60 ml/ 40 ml) gegeben. Unter Argonatmosphäre und Lichtausschluß werden 50 mg (0,04 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zu der Reaktionsmischung gegeben. Die Lösung wird 16 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Toluol wird am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Produkt wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

Ausbeute: 0.291 g (55%) blauer Feststoff.

1H -NMR (300 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 120 °C):

δ [ppm]: 8.74-8.64 (m; 8H); 8.64-8.55 (m; 4H); 7.42 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H); 7.38 (s, 1H); 7.29 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H); 7.23 (s, 2H); 7.16 (s, 2H); 2.86-2.70 (m, 6H); 2.68-2.58 (m, 2H); 1.75-1.24 (m, 24H); 1.23-1.13 (m, 24H); 0.96-0.82 (m, 6H); 0.38 (s, 9H)

^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 120 °C):

δ [ppm]: 163.82; 163.73; 146.24; 145.87; 145.66; 143.33; 143.03; 136.81; 136.68; 136.31; 135.92; 131.93; 131.67; 131.57; 130.66; 130.32; 130.13; 129.40; 129.17; 126.80; 125.17; 124.73; 124.09; 122.69; 122.64; 121.88; 36.21; 33.21; 32.28; 32.00; 31.79; 30.08; 29.82; 29.72; 29.66; 29.57; 29.51; 29.35; 24.11; 24.08; 22.71; 14.05; 1.01

FD-MS (8 kV):

m/z : 1207.7 [M^+]

IR (KBr):

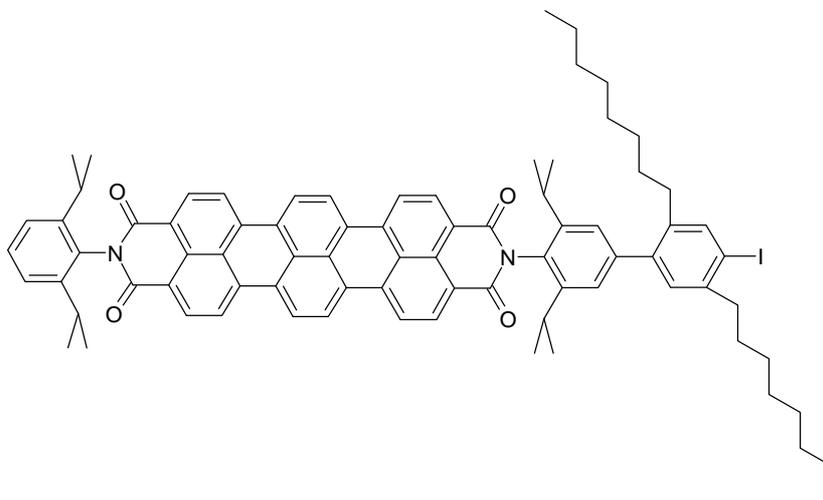
$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]= 2960; 2927; 2854; 1705; 1664; 1583; 1468; 1379; 1358; 1333; 1304; 1250; 1201; 1184; 1140; 1011; 852; 843; 810; 752

UV-Vis (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ): 554 nm (18892); 598 nm (59658); 653 nm (119323 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

9.3.45.

N-(4-(4'-Iod-2',5'-di-n-octylphenyl)-2,6-diisopropylphenyl)-N'-(2,6-diisopropylphenyl)-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid (116)



$C_{80}H_{81}IN_2O_4$ Molekulargewicht: 1261.45 g/mol

In eine Mischung aus 0.250 g (0.21 mmol) **115** in 20 ml Dichlormethan werden bei ca. -10°C langsam 0.4 ml Iodmonochloridlösung (0.4 mmol, 1 molare Lösung in Dichlormethan) getropft. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 1 h. Die rotbraune Mischung wird danach auf 50 ml gesättigte Natriumthiosulfatlösung gegossen. Danach wird die organische Phase abgetrennt und aufbewahrt. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Farbstoff wird anschließend an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 0.187 g (73%) blauer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz; $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$; 120°C):

δ [ppm]: 8.75-8.64 (m; 8H); 8.64-8.54 (m; 4H); 7.74 (s, 1H); 7.42 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H); 7.28 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H); 7.19 (s, 2H); 7.15 (s, 1H); 2.88-2.68 (m, 6H); 2.61-2.50 (m, 2H); 1.75-1.23 (m, 24H); 1.23-1.13 (m, 24H); 0.96-0.81 (m, 6H)

^{13}C -NMR (75 MHz; $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$; 120 °C):

δ [ppm]: 163.79; 163.72; 146.25; 146.02; 142.80; 142.76; 142.19; 140.43; 140.15; 136.38; 136.28; 131.93; 131.67; 131.61; 131.54; 130.92; 130.68; 130.54; 129.40; 129.17; 126.81; 125.02; 124.75; 124.73; 124.08; 122.67; 122.61; 121.88; 99.59; 40.53; 32.77; 31.99; 31.54; 30.36; 29.72; 29.59; 29.50; 29.34; 29.29; 24.07; 22.70; 14.04

FD-MS (8 kV):

m/z : 1263.1 [M^+]

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2964; 2927; 2858; 1705; 1666; 1583; 1379; 1358; 1252; 1012; 850; 812; 754

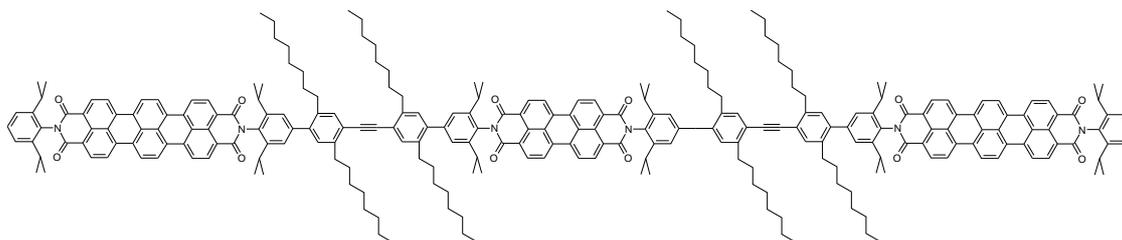
UV-Vis (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ): 655 (124560); 601 (62791); 557 nm (19890 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Elementaranalyse ($\text{C}_{80}\text{H}_{81}\text{IN}_2\text{O}_4$):

	C	H	N
Berechnet	76,17 %	6,47 %	2,22 %
Gefunden	76,21 %	6,59 %	1,99 %

9.3.46.

TDI-PDI-TDI-Multichromophor (122)

$C_{257}H_{276}N_6O_{12}$ Molekulargewicht: 3636.0 g/mol

28 mg (0.022 mmol) **116**, 0.28 mg (0.001 mmol) CuI, 0.39 mg (0.001 mmol) PPh_3 und 0.52 mg (0.0007 mmol) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ werden in einer Mischung aus 2 ml THF und 6 ml TEA gelöst. Die Lösung wird unter Rühren mehrmals entgast und mit Argon belüftet. Mittels einer Spritze wird im Argongegenstrom eine Lösung aus dem in THF gelösten **121** (10 mg, 0,007 mmol) zugespritzt und das Reaktionsgemisch anschließend unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach einer Woche Reaktionszeit wird die Reaktionstemperatur auf 40°C erhöht. Nach zwei weiteren Wochen wird die Reaktion beendet. Die Lösung wird anschließend mit Wasser und Dichlormethan verdünnt. Anschließend wird die Lösung mit ca. 20 ml 2 N Salzsäure versetzt. Die organische Phase wird mittels Scheidetrichter abgetrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Schließlich wird die organische Phase noch mehrfach mit Wasser gewaschen. Anschließend trocknet man die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das Rohprodukt wird zwei präparativen Dünnschichtchromatographien (zuerst Kieselgel mit Dichlormethan um **116** abzutrennen, danach Kieselgel mit Dichlormethan zur Isolierung des Produktes) unterworfen. Das Rohprodukt wird anschließend säulenchromatographisch (Kieselgel; Dichlormethan) gereinigt. Das Terrylendiimid-Perylendiimid-Terrylendiimid-Projekt ist derzeit noch nicht abgeschlossen. Eine weitere Charakterisierung dieser Verbindungsklasse ist geplant.

Ausbeute: Produktmenge nicht mehr meßbar (<< 10%).

UV-Vis ($CHCl_3$):

λ_{max} : 460; 491; 529; 557; 601; 654 nm

Fluoreszenz (CHCl₃):

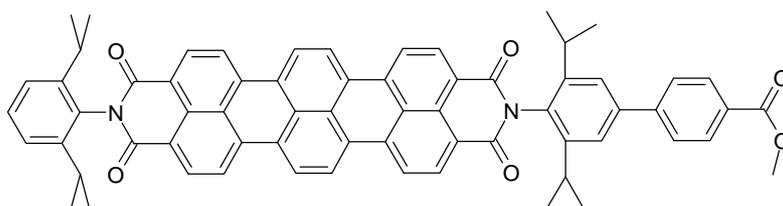
λ_{\max} : 535; 575; 669; 732 nm

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z = 3632 [M^+]$

9.3.47.

N-(4-(4'-Methoxycarbonylphenyl)-2,6-diisopropylphenyl)-N'-(2,6-diisopropylphenyl)-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid (124)



C₆₆H₅₂N₂O₆ Molekulargewicht: 969.16 g/mol

0.400 g (0.437 mmol) **83** und 2.0 g (11 mmol) (4-Methoxycarbonylphenyl)boronsäure werden in 500 ml Toluol gegeben. Zu dieser Lösung wird eine Na₂CO₃-Lösung (9.0 g in 50 ml Wasser und 100 ml Methanol gelöst) gegeben. Unter Argonatmosphäre und Lichtausschluß werden 50 mg (0.04 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zu der Reaktionsmischung gegeben. Die Lösung wird 60 h bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Toluol wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und das Produkt an Kieselgel mit einem Dichlormethan-Methanol-Gemisch (99/1, v/v) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 0.348 g (82%) blauer Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25°C):

δ [ppm]: 8.79-8.62 (m; 12H); 8.16 (d; $J = 8.53$ Hz, 2H); 7.81 (d, $J = 8.50$ Hz, 2H); 7.61 (s, 2H); 7.52 (t, $J = 8.11$ Hz, 1H); 7.38 (d, $J = 7.73$ Hz, 2H); 3.95 (s, 3H); 2.96-2.69 (m, 4H); 1.24 (d, $J = 6.85$ Hz, 12H); 1.17 (d, $J = 6.84$ Hz, 12H)

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C):

δ [ppm]: 167.16; 164.27; 164.24; 147.25; 146.52; 146.07; 141.57; 136.69; 136.54; 132.28; 132.20; 132.05; 131.83; 131.58; 131.47; 130.86; 130.80; 130.34; 129.79; 129.71; 129.05; 127.81; 126.76; 126.73; 125.12; 125.07; 124.45; 123.67; 122.27; 122.11; 52.39; 29.74; 29.54; 24.13

FD-MS (8 kV):

m/z : 969.1 [M^+]

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2964; 2935; 2871; 1712; 1672; 1585; 1437; 1394; 1350; 1315; 1277; 1238; 1198; 1178; 1113; 1020; 849; 810; 773; 760; 694

UV-Vis (CHCl_3):

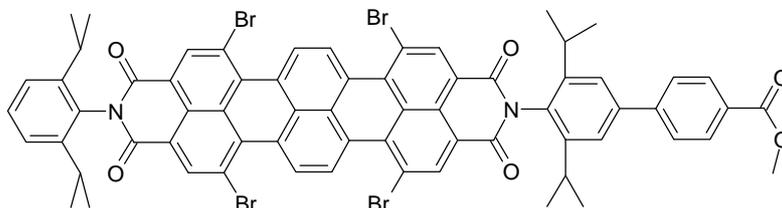
λ_{max} (ϵ): 552 nm (18194); 598 (58218); 652 nm (116261 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Elementaranalyse ($\text{C}_{66}\text{H}_{48}\text{Br}_4\text{N}_2\text{O}_6$):

	C	H	N
Berechnet	81,80 %	5,41 %	2,89 %
Gefunden	75,90 %	5,22 %	2,61 %

9.3.48.

N-(4-(4'-Methoxycarbonylphenyl)-2,6-diisopropylphenyl)-N'-(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,9,14-tetrabrom-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid (125)



$\text{C}_{66}\text{H}_{48}\text{Br}_4\text{N}_2\text{O}_6$ Molekulargewicht: 1284.74 g/mol

0.3 g (0.31 mmol) **124** werden in 120 ml Chloroform gelöst. Unter Lichtausschluß werden anschließend 6 ml (117 mmol) Brom zugegeben und 64h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung mit Natriumsulfitlösung gewaschen, um das überschüssige Brom zu vernichten. Danach wird die organische Phase abgetrennt und

aufbewahrt. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen worden ist, wird das Produktgemisch mit einem Dichlormethan-Methanol-Gemisch (99/1, v/v) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 0.226 g (57%) blauer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 120°C):

δ [ppm]: 9.62-9.51 (m; 4H); 8.96 (s, 2H); 8.95 (s, 2H); 8.18-8.03 (m, 2H); 7.76-7.60 (m, 2H); 7.52 (s, 2H); 7.45 (t, $J = 7.59$ Hz, 1H); 7.30 (d, $J = 7.70$ Hz, 2H); 3.94 (s, 3H); 2.88-2.63 (m, 4H); 1.24 (d, $J = 6.83$ Hz; 12H); 1.18 (d, $J = 6.83$ Hz; 12H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 120°C):

δ [ppm]: 166.05; 162.42; 162.36; 146.86; 146.18; 141.53; 138.57; 138.49; 134.67; 134.49; 131.15; 130.93; 130.67; 130.64; 130.36; 130.28; 129.73; 129.59; 127.93; 127.86; 127.44; 127.38; 127.22; 124.22; 123.40; 122.29; 122.10; 52.02; 29.79; 29.60; 24.09

FD-MS (8 kV):

m/z : 1286.4 [M^+]

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]= 2964; 2935; 2871; 1712; 1672; 1585; 1437; 1394; 1350; 1315; 1277; 1238; 1198; 1178; 1113; 1020; 849; 810; 773; 760; 694

UV-Vis (CHCl_3):

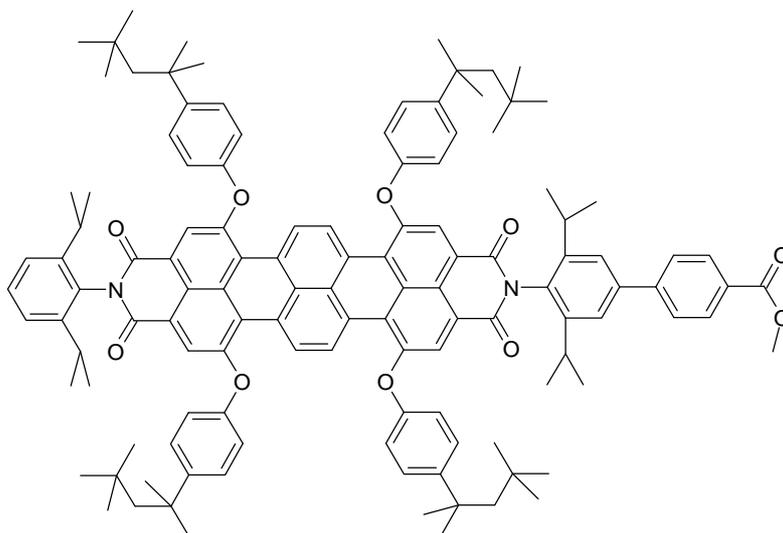
λ_{max} (ϵ): 599 nm (49920); 652 nm (89538 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Elementaranalyse ($\text{C}_{66}\text{H}_{48}\text{Br}_4\text{N}_2\text{O}_6$):

	C	H	N
Berechnet	61;70 %	3;77 %	2;18 %
Gefunden	61;73 %	3;82 %	2;29 %

9.3.49.

N-(4-(4'-Methoxycarbonylphenyl)-2,6-diisopropylphenyl)-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,9,14-tetra[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenoxy]-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid (126)



$C_{122}H_{132}N_2O_{10}$ Molekulargewicht: 1786.42 g/mol

150 mg (0.12 mmol) **125**, 116 mg (0.56 mmol) 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-phenol und 78 mg (0.56 mmol) Kaliumcarbonat werden unter Argonatmosphäre 15 h lang bei 90 °C in 15 ml N-Methylpyrrolidon gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung auf 20 ml verdünnte Salzsäure gegeben. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Die Isolierung des Produktes erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Dichlormethan-Methanol-Gemisch (99/1, v/v).

Ausbeute: 0.124 g (59%) blauer Feststoff.

1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C):

δ [ppm]: 9.56 (m, 4H); 8.27-8.19 (m, 4H); 8.12 (d, $J = 8.49$ Hz, 2H); 7.73 (d, $J = 7.38$ Hz, 2H); 7.53-7.42 (m, 11H); 7.32 (d, $J = 7.74$ Hz, 2H); 7.13 (d, $J = 7.10$ Hz, 8H); 3.93 (s, 3H); 2.88-2.65 (m, 4H); 1.70 (s, 8H); 1.33 (s, 24H); 1.20-1.07 (m, 24H); 0.72 (s, 27H)

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C):

δ [ppm]: 164.39; 164.24; 163.53; 155.44; 153.66; 153.50; 152.14; 151.82; 148.95; 148.90; 147.27; 147.14; 147.10; 146.39; 143.90; 143.81; 142.57; 141.84; 141.15; 136.18; 136.11; 128.66; 128.52; 127.62; 125.77; 125.24; 124.39; 124.09; 123.61; 123.36; 123.23; 122.32; 119.21; 114.71; 57.39; 57.19; 38.67; 38.46; 38.20; 34.47; 32.60; 32.52; 31.84; 31.65; 30.45; 29.53; 24.17; 24.06; 23.93; 23.90; 21.20

FD-MS (8 kV):

m/z : 1784.5 [M^+]

IR (KBr):

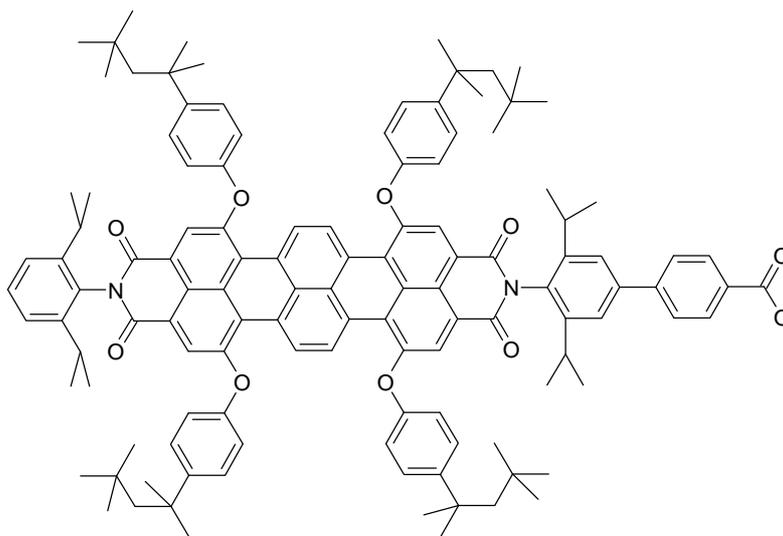
$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]= 2962; 2933; 2875; 1707; 1670; 1591; 1504; 1435; 1385; 1363; 1331; 1281; 1234; 1215; 1119; 1016; 841; 812; 741; 669; 619; 582

UV-Vis (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ): 445 (10354); 620 (57188); 677 nm (114680 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

9.3.50.

N-(4-(4'-Carboxyphenyl)-2,6-diisopropylphenyl)-N'-(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,9,14-tetra[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenoxy]-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid (127)



$\text{C}_{121}\text{H}_{130}\text{N}_2\text{O}_{10}$ Molekulargewicht: 1772.39 g/mol

0.08 mg (0.05 mmol) **51** werden in 10 ml THF gelöst und mit 2 ml 1.2 molaren KOH-Lösung versetzt. Nach der Zugabe läßt man die Lösung 24 h bei 80°C rühren. Der Ansatz wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur auf verdünnte Salzsäure (2 M) gegeben. Anschließend wird mit Tetrahydrofuran extrahiert, bis die organische Phase farblos bleibt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverampfer im Vakuum entfernt. Der erhaltene blaugrüne Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

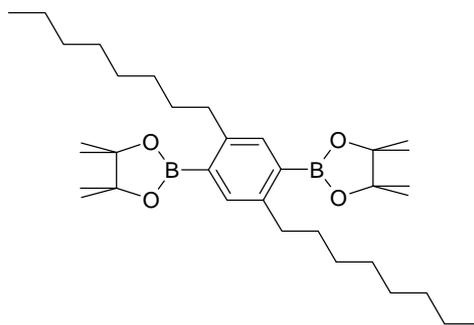
Ausbeute: 0.065 g (82 %) blaugrüner Feststoff.

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z : 1772 (100 %) [M⁺]

9.3.51.

2,5-Dioctyl-1,4-di(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzol (96)



C₃₄H₆₀B₂O₄ Molekulargewicht: 554.48 g/mol

5 g (10.8 mmol) 2,5-Dibrom-1,4-di-n-octylbenzol, 6.03 g (23.7 mmol) Bispinacolatodiboron und 3.18 g (32.4 mmol) Kaliumacetat werden in 65 ml Dioxan gelöst. Nachdem dreimal evakuiert und mit Argon belüftet wird, werden 237 mg (0.3 mmol) PdCl₂(dppf) zu der Lösung zudosiert. Danach wird 17h unter Rühren und Argonatmosphäre auf 70 °C erhitzt. Das Dioxan wird anschließend mit einem Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Dichlormethan als Eluent chromatographiert.

Ausbeute: 4.03 g (67%) weißer Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25°C):

δ [ppm]: 7.52 (s, 2H); 2.83 (t, $J = 8.12$ Hz, 4H); 1.63-1.48 (m, 4H); 1.48-1.24 (m, 44H); 0.99-0.83 (m, 6H)

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C):

δ [ppm]: 146.45; 136.76; 83.74; 35.86; 34.36; 32.35; 30.34; 29.99; 29.79; 25.07; 23.10; 14.29

FD-MS (8 kV):

m/z : 555.0 [M^+]

IR (KBr):

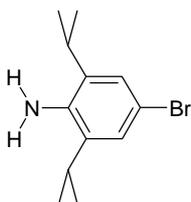
$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]= 2979; 2931; 2854; 1498; 1468; 1410; 1394; 1352; 1327; 1271; 1213; 1147; 1099; 964; 719; 671; 605; 580

Elementaranalyse ($\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{B}_2\text{O}_4$):

	C	H	N
Berechnet	73,65 %	10,91 %	-
Gefunden	73,65 %	10,77 %	-

9.3.52.

4-Brom-2,6-Diisopropylanilin (86)

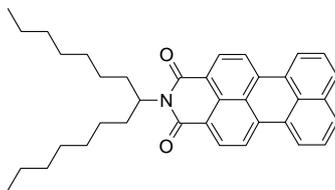


$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{BrN}$ Molekulargewicht: 256.19 g/mol

20 g (0.11 mol) 2,6-Diisopropylanilin werden in 400 ml Chloroform in einem 1 l Einhalskolben gelöst. Dazu werden bei $\sim -15^\circ\text{C}$ (Wasser/ NaCl -Kältemischung) unter Lichtausschluß 6,6 ml Brom (0.13 mol in 40 ml Chloroform gelöst) vorsichtig zugetropft. Nach Rühren über Nacht wird die Lösung mit wässriger Natriumcarbonatlösung leicht basisch gestellt. Danach wird die Chloroformphase im Scheidetrichter abgetrennt. Die Chloroformphase wird über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und eingengt. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.³⁰⁶

Ausbeute (Rohprodukt): 27 g (93%) klare bis leicht gelbliche Flüssigkeit.

9.3.53.

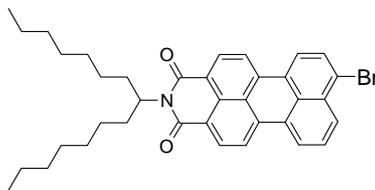
N-(1-heptyloctyl)-3,4-perylen-dicarbonsäureimid (71) $C_{37}H_{41}NO_2$ Molekulargewicht: 531.74 g/mol

4.0 g (12.4 mmol) 3,4-Perylen-dicarbonsäuremonoanhydrid **70**, 14.0 g (61.6 mmol) 1-Heptyloctylamin und 5 g (23.3 mmol) Zinkacetat-Dihydrat werden 18 h bei 170°C in 40 ml Chinolin gerührt. Das Reaktionsgemisch gibt man nach dem Abkühlen in 800 ml halbkonzentrierte Salzsäure. Anschließend wird mit Dichlormethan so lange Farbstoff extrahiert, bis die organische Phase farblos ist. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Es schließt sich eine säulenchromatographische Reinigung mit Toluol an Kieselgel an. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^{307, 308}

Ausbeute: 4.4 g (66.7 %) orangener Feststoff.

9.3.54.

N-(1-Heptyloctyl)-9-brom-3,4-perylen-dicarbonsäureimid (72)



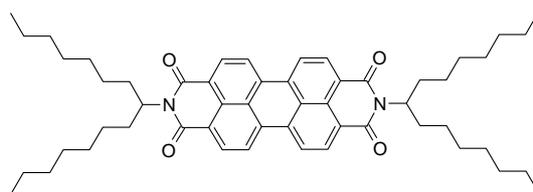
$C_{37}H_{40}BrNO_2$ Molekulargewicht: 610.64 g/mol

4.0 g (7.5 mmol) N-(1-heptyloctyl)-3,4-perylen-dicarbonsäureimid (**71**) und 0.0752 g (0.3 mmol) Iod werden in einen mit 75 ml Eisessig gefüllten 250 ml-Kolben gegeben. In den Kolben werden unter Lichtausschluß 1.6 ml (4.81 g, 30.1 mmol) Brom gegeben. Nach 4,5 h Rühren unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf 150 ml Methanol gegossen. Nach Rühren über Nacht wird das ausgefallene Produkt abgesaugt, mit eiskaltem Methanol gewaschen und trocken gesaugt. Abschließend wird der Farbstoff im Vakuumtrockenschrank bei 75 °C getrocknet. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^{309, 310}

Ausbeute: 4.26 g (92.9 %) orangeroter Feststoff.

9.3.55.

N,N'-Bis(1-Heptyloctyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (11)



$C_{54}H_{70}N_2O_4$ Molekulargewicht: 811.17 g/mol

1.0 g Perylendianhydrid (2.5 mmol), 0.55 g Zinkacetat-Dihydrat (2.5 mmol) und 5.8 g 1-Heptyloctylamin (25 mmol) werden in 10 ml Chinolin 18h bei 170°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 200 ml halbkonzentrierte Salzsäure zugesetzt. Danach werden die ausgefallenen Feststoffe über eine Glasfritte abgesaugt und anschließend getrocknet. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Toluol). Durch Lösen in THF und Ausfällen in Methanol wird das Produkt weiter gereinigt. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.³¹¹

Ausbeute: 1.16 g (59%) orangeroter Feststoff.

Kapitel 10

Literaturverzeichnis

- ¹ H. Zollinger, Color, Wiley-VCH, **1999**
- ² R. M. Christie, Colour Chemistry, RSC Paperbacks, **2001**
- ³ Microsoft ® Encarta ® Enzyklopädie **2005** © 1993-2004 Microsoft Corporation
- ⁴ R. M. Christie, Colour Chemistry, RSC Paperbacks, **2001**
- ⁵ J. Griffiths, *Chem. unserer Zeit* **1993**, 27, 21
- ⁶ J. Griffiths, *Chimia* **1991**, 45, 304
- ⁷ H. Beyer, W. Walter, Organische Chemie, Hirzel Verlag, Stuttgart, 23. Auflage, **1998**
- ⁸ M. Zander, Polycyclische Aromaten - Kohlenwasserstoffe und Fullerene, Teubner Verlag, Stuttgart, **1995**
- ⁹ M. Kardos, D.R.P 276 357, **1913**
- ¹⁰ F. Graser, E. Hädicke, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1994
- ¹¹ F. Graser, E. Hädicke, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 483
- ¹² F. Graser, E. Hädicke, *Acta Cryst.* **1986**, C42, 189
- ¹³ V.J. Sapagovas, V. Gaidelis, V. Kovalevskij, A. Undzenas, *Dyes and Pigments* **2006**, 71, 178
- ¹⁴ K. Law, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 449
- ¹⁵ G. Klebe, F. Graser, E. Hädicke, J. Berndt, *Acta Cryst.B.* **1989**, 45, 69
- ¹⁶ P. M. Kazmaier, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9684
- ¹⁷ W. Herbst, K. Hunger, Industrielle Organische Pigmente, VCH, Weinheim, **1995**
- ¹⁸ Hoechst, *Chem. Abstr.* **1962**, 57, 11346
- ¹⁹ G. Seybold, G. Wagenblast, *Dyes and Pigments* **1989**, 11, 303
- ²⁰ H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, 40, No.1, 477
- ²¹ Langhals, H.; Demmig, S.; Potrawa, T.; *J. prakt. Chem.* **1991**, 333, 733
- ²² F. Würthner, V. Stepanenko, Z. Chen, C. R. Saha-Möllner, N. Kocher, D. Stalke, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 7933
- ²³ L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science* **2001**, 293, 1119
- ²⁴ W. S. Shin, H. Jeong, M. Kim, S. Jin, M. Kim, J. Lee, Y. Gal, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 384
- ²⁵ B. A. Jones, M. J. Ahrens, M. Yoon, A. Facchetti, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6363
- ²⁶ M. J. Ahrens, M. J. Fuller, M. R. Wasielewski, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 2684
- ²⁷ G. Seybold, G. Wagenblast, *Dyes and Pigments* **1989**, 11, 303
- ²⁸ J. Kalinowski, P. Di Marco, V. Fattori, L. Giulietti, M. Cocchi, *J. Appl. Phys.* **1998**, 83, 4242
- ²⁹ C. Ego, D. Marsitzky, S. Becker, J. Zhang, A. C. Grimsdale, K. Müllen, J. D. MacKenzie, C. Silva, R. H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 437
- ³⁰ S. Haremza, *ChiuZ* **1994**, 28, 4, 233
- ³¹ H. G. Löhmannsröben, H. Langhals, *Appl. Phys. B* **1989**, 48, 449
- ³² R. Reisfeld, G. Seybold, *Journal of Lumin.* **1991**, 48/49, 898
- ³³ K. Law, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 449
- ³⁴ A. Böhm, H. Arms, W. Helfer, G. Henning, DE19622673A1 **1997**
- ³⁵ H. Quante, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1323
- ³⁶ Y. Geerts, H. Quante, H. Platz, R. Mahrt, M. Hopmeier, A. Böhm, K. Müllen, *J. Materials Chem.* **1998**, 8, 2357
- ³⁷ F. Holtrup, G. Müller, H. Quante, S. de Feyter, F. C. De Schryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 219
- ³⁸ G. Müller, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **1996**
- ³⁹ E. Reuther, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2003**
- ⁴⁰ J. Qu, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2004**
- ⁴¹ F. Nolde, J. Q. Qu, C. Kohl, N. G. Pschirer, E. Reuther, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3959
- ⁴² T. Sakamoto, C. Pac, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 94
- ⁴³ F. Holtrup, G. Müller, H. Quante, S. de Feyter, F. C. De Schryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 219
- ⁴⁴ S. Daehne, U. Resch-Genger, O. S. Wolfbeis, Near Infrared Dyes for High Technology Applications **1998**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- ⁴⁵ T. Weil, E. Reuther, C. Beer, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1398
- ⁴⁶ J. Qu, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, 2004
- ⁴⁷ T. Weil, E. Reuther, C. Beer, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1398
- ⁴⁸ Y. Zhao, M. R. Wasielewski, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 7047
- ⁴⁹ W. E. Moerner, L. Kador, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 62, 2535

- ⁵⁰ C. Seidel, R. Kühnemuth, *Nachrichten aus der Chemie* **März 2001**, 49
- ⁵¹ S. Mais, J. Tittel, T. Basché, C. Bräuchle, W. Göhde, H. Fuchs, G. Müller, K. Müllen, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 8435
- ⁵² http://www.ep4.phy.uni-bayreuth.de/ag_jkoehler/tutorials/anforderungen.html **Oktober 2006**
- ⁵³ S. Mais, Dissertation, LMU München, **2000**
- ⁵⁴ ⁵⁴ S. Mais, J. Tittel, T. Basché, C. Bräuchle, W. Göhde, H. Fuchs, G. Müller, K. Müllen, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 8435
- ⁵⁵ S. Mais, J. Tittel, T. Basché, C. Bräuchle, W. Göhde, H. Fuchs, G. Müller, K. Müllen, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 8435
- ⁵⁶ A. Kiraz, M. Ehrl, C. Bräuchle, A. Zumbusch, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 10821
- ⁵⁷ R. Gronheid, J. Hofkens, F. Köhn, T. Weil, E. Reuther, K. Müllen, F.C. De Schryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2418
- ⁵⁸ S. Mais, T. Basché, G. Müller, K. Müllen, C. Bräuchle, *Chem. Phys.* **1999**, 247, 41
- ⁵⁹ W. Göhde, J. Tittel, T. Basché, U. C. Fischer, C. Bräuchle, H. Fuchs, G. Müller, K. Müllen, *J. Phys. Chem A* **1998**, 102, 9109
- ⁶⁰ C. Seebacher, C. Hellriegel, F. Deeg, C. Bräuchle, S. Altmaier, P. Behrens, K. Müllen, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 5591
- ⁶¹ H. Quante, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1323
- ⁶² Y. Geerts, H. Quante, H. Platz, R. Mahrt, M. Hopmeier, A. Böhm, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 2357
- ⁶³ Presse-Information A. Böhm, BASF, **25./26.10.2004**
- ⁶⁴ <http://www.rofin.com> **Oktober 2006**
- ⁶⁵ N. G. Pschirer, C. Kohl, F. Nolde, J. Qu, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1401
- ⁶⁶ C. Kohl, J. Qu, T. Weil, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5297
- ⁶⁷ Max-Planck Forschungsbericht 200416-103, **2004**
- ⁶⁸ G. Schnurpfeil, J. Stark, D. Wöhrle, *Dyes Pigm.* **1995**, 27, 339
- ⁶⁹ H. Langhals, DE3703513A1 18.08.1988
- ⁷⁰ H. Langhals, W. Jona, F. Einsiedl, S. Wohnlich, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1022
- ⁷¹ T. Weil, M. Abdallah, C. Jatzke, J. Hengstler, K. Müllen, *Biomacromolecules* **2005**; 6(1); 68
- ⁷² H.-A. Klok, J. Rodriguez-Hernandez, S. Becker, K. Müllen, *J. Polym. Sci. A* **2001**, 39, 1572
- ⁷³ J. Rodriguez-Hernandez, Dissertation, Universität Mainz, **2003**
- ⁷⁴ J. Qu, C. Kohl, M. Pottke, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1528
- ⁷⁵ C. Kohl, J. Qu, T. Weil, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5297
- ⁷⁶ C. Kohl, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2003**
- ⁷⁷ S. Müller, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2006**
- ⁷⁸ J. Qu, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2004**
- ⁷⁹ E. Reuther, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2003**
- ⁸⁰ J. Rodriguez-Hernandez, J. Qu, E. Reuther, H.-A. Klok, K. Müllen, *Polym. Bull.* 2004, 52, 57
- ⁸¹ <http://www.atto-tec.de/ATTO-TEC.de/Products/labels.html> **April 2007**
- ⁸² L. M. Savage, *Biophotonics International* **June 2006**, 34
- ⁸³ G. Seisenberger, Dissertation, LMU München, **2000**
- ⁸⁴ C. Kohl, J. Qu, T. Weil, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5297
- ⁸⁵ www.max-wissen.de **Dezember 2006**
- ⁸⁶ S. H. E. Kaufmann, *Robert Koch Mitt.* **2002**, 26, 5
- ⁸⁷ <http://de.wikipedia.org> **Dezember 2006**
- ⁸⁸ R. B. Mujumdar, L. A. Ernst, S. R. Mujumdar, C. J. Lewis, A. S. Waggoner, *Bioconjugate Chem.* **1993**, 4, 2, 105
- ⁸⁹ <http://probes.invitrogen.com/handbook/figures/1749.html> **Januar 2007**
- ⁹⁰ G. Seisenberger, M. U. Ried, T. Endress, H. Büning, M. Hallek and C. Bräuchle, *Science* **2001**, 294, 1929
- ⁹¹ C. Bräuchle, G. Seisenberger, T. Endress, M. Ried, H. Büning, M. Hallek, *ChemPhysChem* **2002**, 3, 299
- ⁹² Microsoft ® Encarta ® Enzyklopädie **2005** © 1993-2004 Microsoft Corporation
- ⁹³ Einsichten 2004 Berichte zur Forschung an der Ludwig-Maximilians-Universität
- ⁹⁴ R.C. Benson, R.A. Meyer, E. Zazuba, G.M. McKhann, *J. Histochem. Cytochem.* **1979**, 27, 1, 44
- ⁹⁵ http://www.lmtb.de/themen/mikro_de.html **Dezember 2006**
- ⁹⁶ R. Gvishi, R. Reisfeld, Z. Burshtein, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 213, 338
- ⁹⁷ S. Das, K. G. Thomas, K. J. Thomas, V. Madhavan, D. Liu, P. V. Kamat, M. V. George, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 17310
- ⁹⁸ S. B. Brichkin, M. A. Kurandina, T. M. Nikolaeva, V. F. Razumov, *High Energy Chem.* **2004**, 38, 373
- ⁹⁹ F. Würthner, C. Thalacker, S. Diele, C. Tschierske, *Chem.-Eur. J.* **2001**, 7, 2245
- ¹⁰⁰ M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, 11, 371
- ¹⁰¹ E.E. Jelly, *Nature* **1936**, 138, 1009

- ¹⁰² G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1937**, 50, 51
- ¹⁰³ C. Jung, Dissertation, LMU München, **2007**
- ¹⁰⁴ G. Seisenberger, Dissertation, LMU München, **2000**
- ¹⁰⁵ P. Skehan, R. Storeng, D. Scudiero, A. Monks, J. McMahon, D. Vistica, J. T. Warren, H. Bokesch, S. Kenney, M. R. Boyd, *J. Natl. Cancer Inst.* **1990**, 82, 1107
- ¹⁰⁶ G. J. Kerkvliet, *J. Natl. Cancer Inst.* **1990**, 82, 642
- ¹⁰⁷ K. T. Papazisis, G. D. Geromichalos, K. A. Dimitriadis, A. H. Kortsaris, *J. Immunol. Meth.* 1997, 208, 151
- ¹⁰⁸ <http://www.piercenet.com> "Introduction to Protein Labeling" **Januar 2007**
- ¹⁰⁹ J. Qu, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2004**
- ¹¹⁰ C. Kohl, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2003**
- ¹¹¹ Z. Grabarek, J. Gergely, *Anal. Biochem.* **1990**, 185, 131
- ¹¹² <http://www.piercenet.com> "EDC" **Januar 2007**
- ¹¹³ C. Wies, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2001**
- ¹¹⁴ Jan Bieschke, *Max Planck Forschung* **1 / 2001**, 47
- ¹¹⁵ L. H. Lindner, M. E. Eichhorn, H. Eibl, N. Teichert, M. Schmitt-Sody, R. D. Issels, M. Dellian, *Clin. Cancer Res.* **2004**, 10, 2168
- ¹¹⁶ N. Panchuk-Voloshina, R. P. Haugland, J. Bishop-Stewart, M. K. Bhalgat, P. J. Millard, F. Mao, W. Y. Leung, *J. Histochem. Cytochem.* **1999**, 47, 1179
- ¹¹⁷ T. A. Vida, S. D. Emr, *J. Cell. Biol.* **1995**, 128, 779
- ¹¹⁸ J. R. Masters, *Nat. Rev. Cancer* **2002**, 2, 315
- ¹¹⁹ C. Kohl, J. Qu, T. Weil, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5297
- ¹²⁰ J. Qu, C. Kohl, M. Pottek, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1528
- ¹²¹ J. F. Hainfeld, J. J. Lipka, F. E. Quate, *J. Histochem. Cytochem.* **1990**, 38, 1795
- ¹²² E. Reddi, M. Cecon, G. Valduga, G. Jori, J. C. Bommer, F. Elisei, L. Latterini, U. Mazzucato, *Photochem. Photobiol.* 2002, 75, 462
- ¹²³ J. Qu, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2004**
- ¹²⁴ C. Kohl, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2003**
- ¹²⁵ J. Qu, C. Kohl, M. Pottek, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1528
- ¹²⁶ E. Reddi, M. Cecon, G. Valduga, G. Jori, J. C. Bommer, F. Elisei, L. Latterini, U. Mazzucato, *Photochem. Photobiol.* 2002, 75, 462
- ¹²⁷ Y. Nagao,* H. Iwawaki, K. Kozawa, *Heterocycles* **2002**, 56, 331
- ¹²⁸ C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, 14 (2), 99
- ¹²⁹ C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 15
- ¹³⁰ V. Lemeur, D. A. da Silva Filho, V. Coropceanu, M. Lehmann, Y. Geerts, J. Pirus, M. G. Debije, A. M. van de Craats, K. Senthilkumar, L. D. A. Siebbeles, J. M. Warman, J. Brédas, J. Cornil, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3271
- ¹³¹ A. M. van de Craats, J. M. Warman, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 130
- ¹³² W. Pisula, Z. Tomovic, C. Simpson, M. Kastler, T. Pakula, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 4296
- ¹³³ Z. Chen, M. G. Debije, T. Debaerdemaeker, P. Osswald, F. Würthner, *ChemPhysChem* **2004**, 5, 137
- ¹³⁴ A. M. van de Craats, J. M. Warman, A. Fechtenkötter, J. D. Brand, M. A. Harbison, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1469
- ¹³⁵ M. Kastler, W. Pisula, D. Wasserfallen, T. Pakula, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4286
- ¹³⁶ W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, T. Pakula, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8074
- ¹³⁷ F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, 1564
- ¹³⁸ R. A. Cormier, B. A. Gregg, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1309
- ¹³⁹ I. K. Iverson, S. Tam-Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5801
- ¹⁴⁰ B. A. Gregg, R. A. Cormier, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7959
- ¹⁴¹ Z. An, J. Yu, S. C. Jones, S. Barlow, S. Yoo, B. Domercq, P. Prins, L. D. A. Siebbeles, B. Kippelen, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 21, 2580
- ¹⁴² E. E. Neuteboom, S. C. J. Meskers, E. W. Meijer, R. A. J. Janssen, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 217
- ¹⁴³ C. W. Struijk, A. B. Sieval, J. E. J. Dakhorst, M. van Dijk, P. Kimkes, R. B. M. Koehorst, H. Donker, T. J. Schaafsma, S. J. Picken, A. M. Craats, J. M. Warman, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11057
- ¹⁴⁴ F. Würthner, Z. Chen, F. J. M. Hoeben, P. Osswald, C. C. You, P. Jonkheijm, J. van Herrikhuyzen, A. P. H. J. Schenning, P. P. A. M. van der Schoot, E. W. Meijer, E. H. A. Beckers, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 34, 10611
- ¹⁴⁵ L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science* **2001**, 293, 1119
- ¹⁴⁶ C. Kohl, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2003**
- ¹⁴⁷ H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, 40, 1, 477

- ¹⁴⁸ N. Pschirer, J. Qu, M. Könemann, WO/2006/117383, **2006**
- ¹⁴⁹ C. Kohl, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2003**
- ¹⁵⁰ P. Blanke, Dissertation, LMU München, **2002**
- ¹⁵¹ S. Becker, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2001**
- ¹⁵² G. Müller, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **1996**
- ¹⁵³ Y. Geerts, H. Quante, H. Platz, R. Mahrt, M. Hopmeier, A. Böhm, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 2357
- ¹⁵⁴ H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, 40, No.1, 477
- ¹⁵⁵ M. Adachi, Y. Murata, S. Nakamura, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, No. 39, 14246
- ¹⁵⁶ H. Quante, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **1994**
- ¹⁵⁷ Stefan Masberg, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **1999**.
- ¹⁵⁸ P.W. Atkins., *Physikalische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1994**
- ¹⁵⁹ van de Craats, A. M.; Stutzmann, N.; Bunk, O.; Nielsen, M. M.; Watson, M.; Müllen, K.; Chanzy, H. D.; Siringhaus, H.; Friend, R. H. *Adv. Mater.* 2003, 15, 495.
- ¹⁶⁰ Wu, J. S.; Watson, M. D.; Zhang, L.; Wang, Z. H.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 177
- ¹⁶¹ R. L. Scott, *J. Chem. Phys.* **1949**, 17,279
- ¹⁶² W. Kranig, C. Boeffel, H. W. Spiess, O. Karthaus, H. Ringsdorf, R. Wustefeld, *Liq. Cryst.* **1990**, 8,375
- ¹⁶³ V. V. Tsukruk, J. H. Wendorff, O. Karthaus, H. Ringsdorf, *Langmuir* **1993**, 9,614.
- ¹⁶⁴ E. O. Arikainen, N. Boden, R. J. Bushby, O. R. Lozman, J. G. Vinter, A. Wood, *Angew. Chem.Int. Ed.* **2000**, 39, 2333.
- ¹⁶⁵ Chesterfield, R. J.; McKeen, J. C.; Newman, C. R.; Ewbank, P. C.; da Silva Filho, D. A.; Bre´das, J.-L.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Frisbie, C. D. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 19281.
- ¹⁶⁶ H. Langhals, R. Ismael, O. Yürük, *Tetrahedron* 2000, 56,5435.
- ¹⁶⁷ M. Kastler, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2006**
- ¹⁶⁸ W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, J. W. F. Robertson, F. Nolde, C. Kohl, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 81
- ¹⁶⁹ J. H. Wu, M. D. Watson, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42,5329
- ¹⁷⁰ Z. H. Wang, F. Dötz, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44,1247
- ¹⁷¹ W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, T. Pakula, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8074
- ¹⁷² W. Pisula, Z. Tomovic, B. El Hamaoui, M. D. Watson, T. Pakula, K. Müllen, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15,893
- ¹⁷³ L. Gao, Z. T. Deng, W. Ji, X. Lin, Z. H. Cheng, X. B. He, D. X. Shi, H.-J. Gao, *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 075424
- ¹⁷⁴ M. Köhler, *Nanotechnologie*, Wiley-VCH, **2001**
- ¹⁷⁵ A. J. Lovinger, S. R. Forrest, M. L. Kaplan, P. H. Schmidt, T. Venkatesan, *J. Appl. Phys.* **1984**, 55, 476
- ¹⁷⁶ S. R. Forrest, L. Y. Leu, F. F. So, W. Y. Yoon, *J. Appl. Phys.* **1989**, 66, 5908
- ¹⁷⁷ S. R. Forrest, M. L. Kaplan, P. H. Schmidt, *J. Appl. Phys.* **1984**, 56, 543
- ¹⁷⁸ T. Schmitz-Hübsch, T. Fritz, F. Sellam, R. Staub, K. Leo, *Phys. Rev. B* **1997**, 55, 7972
- ¹⁷⁹ C. Ludwig, B. Gompf, J. Petersen, R. Strohmaier, W. Eisenmenger, *Z. Phys. B* **1994**, 93, 365
- ¹⁸⁰ M. Möbus, M. Schreck, N. Karl, *Thin Solid Films* **1989**, 175, 89
- ¹⁸¹ M. Möbus, N. Karl, T. Kobayashi, *J. Cryst. Growth* **1992**, 116, 495
- ¹⁸² U. Zimmermann, G. Schnitzler, M. Schneider, M. Kaiser, R. Herde, V. Wüstenhagen, J. Taborski, N. Karl, R. Dudde, E. E. Koch, E. Umbath, *Vacuum* **1990**, 42, 1795
- ¹⁸³ T.J. Schuerlein, N.R. Armstrong, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1994**, 12, 1992
- ¹⁸⁴ R. Nowakowski, C. Seidel, H. Fuchs, *Surf.Sci.* **2004**, 562, 53
- ¹⁸⁵ Y. Hirose, W. Chen, E.I. Haskal, S.R. Forrest, A. Kahn, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1994**, 12, 2616
- ¹⁸⁶ K. Glöckler, C. Seidel, A. Soukopp, M. Sokolowski, E. Umbach, M. Böhringer, R. Berndt, W.-D. Schneider, *Surf. Sci.* **1998**, 405, 1
- ¹⁸⁷ R. Nowakowski, C. Seidel, H. Fuchs, *Surf. Sci.* **2004**, 562, 53
- ¹⁸⁸ O. Guillermet, A. Glachant, J.Y. Hoarau, J.C. Mossoyan, M. Mossoyan, *Surf. Sci.* **2004**, 548, 129
- ¹⁸⁹ C. Ludwig, B. Gompf, J. Petersen, R. Strohmaier, W. Eisenmenger, *Z. Phys. B* **1994**, 93, 365
- ¹⁹⁰ A. Miura, Z. Chen, H. Uji-i, S. De Feyter, M. Zdanowska, P. Jonkhijm, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, F. Würthner, F. C. De Schryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14968
- ¹⁹¹ Y. Kaneda, M. E. Stawasz, D. L. Sampson, B. A. Parkinson, *Langmuir* **2001**, 17, 6185
- ¹⁹² E. Umbach, K. Glöckler, M. Sokolowski, *Surf. Sc.* **1998**, 402–404, 20
- ¹⁹³ M. Eremtchenko, J. A. Schaefer, F. S. Tautz, *Nature* **2003**, 425, 602
- ¹⁹⁴ <http://de.wikipedia.org> **Dezember 2006**
- ¹⁹⁵ P. Waldner, *Grundlagen der Elektrotechnik und Elektronik*, Werner-Verlag, **1999**
- ¹⁹⁶ P. Waldner, *Grundlagen der Elektrotechnik und Elektronik*, Werner-Verlag, **1999**
- ¹⁹⁷ <http://homepages.fh-regensburg.de> "CMOS-Technologie"

- ¹⁹⁸ Chesterfield, R. J.; McKeen, J. C.; Newman, C. R.; Ewbank, P. C.; da Silva Filho, D. A.; Bre´das, J.-L.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Frisbie, C. D. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19281.
- ¹⁹⁹ C. D. Dimitrakopolus, P. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99
- ²⁰⁰ S. Speiser, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1953
- ²⁰¹ T. Ha, T. Enderle, D. F. Ogletree, D. S. Chemla, P. R. Selvin, S. Weiss, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 6264
- ²⁰² B. Schuler, E. A. Lipman, P. J. Steinbach, M. Kumke, W. A. Eaton, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 2754
- ²⁰³ P. Schlichting, B. Duchscherer, G. Seisenberger, T. Basché, C. Bräuchle, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2388
- ²⁰⁴ R. Metivier, F. Kulzer, T. Weil, K. Müllen, T. Basche, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14363
- ²⁰⁵ S. Welter, N. Salluce, P. Belsler, M. Groeneveld, L. De Cola, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1360
- ²⁰⁶ C. G. Hübner, V. Ksenofontov, F. Nolde, K. Müllen, T. Basché, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 23, 10867
- ²⁰⁷ R. Métivier, F. Nolde, K. Müllen, T. Basché, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 047802-1-047802-4
- ²⁰⁸ C. G. Hübner, V. Ksenofontov, F. Nolde, K. Müllen, T. Basché, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 10867
- ²⁰⁹ B. Fückel, G. Hinze, G. Diezemann, F. Nolde, K. Müllen, J. Gauss, T. Basché, *J. Chem. Phys.* **2006**, 144903-1
- ²¹⁰ F. Nolde, Diplomarbeit, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz **2002**
- ²¹¹ F. Nolde, J. Q. Qu, C. Kohl, N. G. Pschirer, E. Reuther, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3959
- ²¹² G. Müller, Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz **1996**
- ²¹³ M. A. Abdalla, Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz **2004**
- ²¹⁴ Schlüter Liebigs Ann 1997 303-309
- ²¹⁵ M. Rehahn, A.-D. Schlüter, W. J. Feast, *Synthesis* **1988**, *5*, 386
- ²¹⁶ T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* 1995, *60*, 7508
- ²¹⁷ T. Weil, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz **2002**
- ²¹⁸ F. Nolde, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz **2002**
- ²¹⁹ F. Nolde, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz **2002**
- ²²⁰ F. Schindler, Dissertation, LMU München, **2006**
- ²²¹ G. Hinze, M. Haase, F. Nolde, K. Müllen, T. Basche', *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6725
- ²²² M. Cotlet, R. Gronheid, S. Habuchi, A. Stefan, A. Barbafina, K. Müllen, J. Hofkens, F. C. De Schryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13609
- ²²³ G. D. Scholes, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 57
- ²²⁴ G. Hinze, M. Haase, F. Nolde, K. Müllen, T. Basche', *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6725
- ²²⁵ B. Fückel, G. Hinze, G. Diezemann, F. Nolde, K. Müllen, J. Gauss, T. Basché, *J. Chem. Phys.* **2006**, 144903-1
- ²²⁶ B. Fückel, G. Hinze, G. Diezemann, F. Nolde, K. Müllen, J. Gauss, T. Basché, *J. Chem. Phys.* **2006**, 144903-1
- ²²⁷ M. Cotlet, R. Gronheid, S. Habuchi, A. Stefan, A. Barbafina, K. Müllen, J. Hofkens, F. C. De Schryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13609
- ²²⁸ G. Müller, Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, **1996**
- ²²⁹ C. Flors, I. Oesterling, T. Schnitzler, E. Fron, G. Schweitzer, M. Sliwa, A. Herrmann, M. van der Auweraer, F. C. de Schryver, Klaus Müllen, J. Hofkens, *J. Phys. Chem. C* **2007**, Vol. 111, No. 12
- ²³⁰ S. Brammer, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel, **2001**
- ²³¹ M. Cotlet, R. Gronheid, S. Habuchi, A. Stefan, A. Barbafina, K. Müllen, J. Hofkens, F. C. De Schryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13609
- ²³² I. Oesterling, Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, **2007**
- ²³³ M. Hennrich, Dissertation, Technische Universität München, **2003**
- ²³⁴ R. Hanburry Brown, R. Q. Twiss, *Nature* **1956**, *177*, 27
- ²³⁵ U. Gerken, Dissertation, Universität Stuttgart, **2003**
- ²³⁶ C. G. Hübner, G. Zumofen, A. Renn, A. Herrmann, K. Müllen, T. Basché, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 093903
- ²³⁷ P. Tinnefeld, K. D. Weston, T. Vosch, M. Cotlet, T. Weil, J. Hofkens, Klaus Müllen, F. C. De Schryver, M. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14310
- ²³⁸ G. De Belder, G. Schweitzer, S. Jordens, M. Lor, S. Mitra, J. Hofkens, S. De Feyter, M. Van der Auweraer, A. Herrmann, T. Weil, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Chemphyschem* **2001**, *1*, 49
- ²³⁹ P. Tinnefeld, M. Sauer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2698
- ²⁴⁰ J. Hofkens, M. Cotlet, T. Vosch, P. Tinnefeld, K. D. Weston, C. Ego, A. Grimsdale, K. Müllen, D. Beljonne, J. L. Bredas, S. Jordens, G. Schweitzer, M. Sauer, F. C. De Schryver, *PNAS* **2003**, *100*, 13146
- ²⁴¹ J. Hofkens, M. Cotlet, T. Vosch, P. Tinnefeld, K. D. Weston, C. Ego, A. Grimsdale, K. Müllen, D. Beljonne, J. L. Bredas, S. Jordens, G. Schweitzer, M. Sauer, F. C. De Schryver, *PNAS* **2003**, *100*, 13146
- ²⁴² P. Tinnefeld, M. Sauer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2698

- ²⁴³ P. Würfel, Physik der Solarzellen, Spektrum Akademischer Verlag **2000**
- ²⁴⁴ <http://www.wissenschaft-online.de> "Womit begann der Aufstieg der Solarzellen?" **2002**
- ²⁴⁵ H. F. Hadamovsky, D. Jonas, Solarstrom, Solarthermie, Vogel Industrie Medien GmbH & Co. KG Abt. Buchverlag **2004**
- ²⁴⁶ <http://www.solarintegration.de> "Neue Solarzellenmaterialien"
- ²⁴⁷ B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737
- ²⁴⁸ <http://www.staff.uni-mainz.de/lion>
- ²⁴⁹ <http://www.staff.uni-mainz.de/lion>
- ²⁵⁰ A. Kay, R. Humphrey-Baker, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 952
- ²⁵¹ Y. Tachibana, S. Haque, I. Mercer, J. Durrant and D. Klug, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 1198
- ²⁵² H. Deng, Z. Lu, H. Mao and H. Xu, *Chem. Phys.* **1997**, 221, 323
- ²⁵³ B. Burfeindt, T. Hannappel, W. Storck, F. Willig, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 16463
- ²⁵⁴ S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida, M. Grätzel, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1202
- ²⁵⁵ W. M. Campbell, A. K. Burrell, D. L. Officer, K. W. Jolley, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1363.
- ²⁵⁶ M. Lion, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz; **2006**
- ²⁵⁷ M. Grätzel, *Nature* **2001**, 414, 338
- ²⁵⁸ J. Schöneboom, BASF-AG, unveröffentlichte Ergebnisse, **2007**
- ²⁵⁹ M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6382
- ²⁶⁰ A. Kay, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6272
- ²⁶¹ A. Kay, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6272
- ²⁶² T. S. Balaban, P. Marek, R. Hedderich, *Nanotechnik* **2006**, 6
- ²⁶³ T. Weil, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz **2002**
- ²⁶⁴ H. F. Hadamovsky, D. Jonas, Solarstrom, Solarthermie, Vogel Industrie Medien GmbH & Co. KG Abt. Buchverlag **2004**
- ²⁶⁵ S. Speiser, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1953
- ²⁶⁶ T. Förster, Fluoreszenz Organischer Verbindungen, Vandenhoeck & Ruprecht **1951**
- ²⁶⁷ T. Förster, *Ann. Phys. (Leipzig)* **1958**, 2, 55
- ²⁶⁸ W. E. Moerner, L. Kador, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 62, 2535
- ²⁶⁹ M. Orrit, J. Bernard, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 65, 2716
- ²⁷⁰ F. W. D. Rost, Fluorescence Microscopy, Vol. 1 und 2, Cambridge University Press **1992**
- ²⁷¹ Abbildung von Prof. Dr. C. Hübner
- ²⁷² F. Koberling, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz **2001**
- ²⁷³ S. Mais, Dissertation, LMU München **2000**
- ²⁷⁴ T. Basché, W. E. Moerner, *Nature* **1992**, 355, 335
- ²⁷⁵ U. Rohr, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz **1999**
- ²⁷⁶ T. Gensch, J. Hofgens, A. Hermann, K. Tsuda, W. Verkeijen, T. Vosch, T. Christ, Th. Basché, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3752
- ²⁷⁷ A. B. Myers, P. Tchenio, M. Z. Zgierski, W. E. Moerner, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 10337
- ²⁷⁸ W. Göhde, U. Fischer, H. Fuchs, J. Tittel, T. Basché, C. Bräuchle, A. Herrmann, K. Müllen, *J. Phys. Chem. A.* **1998**, 102, 9109
- ²⁷⁹ T. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit, U. P. Wild, Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy, VCH Weinheim **1997**
- ²⁸⁰ E. J. Jäger, S. Neumann, E. Ohmann, Botanik, Spektrum Akademischer Verlag, **2003**
- ²⁸¹ U. Lüttke, M. Kluge, G. Bauer, Botanik 4 Aufl., Wiley-VCH Weinheim, **2002**
- ²⁸² D.-P. Häder, Photosynthese, Thieme-Verlag, **1999**
- ²⁸³ M. D. Ward, F. Barigelli, *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, 216-217, 127
- ²⁸⁴ Microsoft ® Encarta ® Enzyklopädie 2005 © 1993-2004 Microsoft Corporation
- ²⁸⁵ L. Stryer, R. P. Haugland, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1967**, 58, 719
- ²⁸⁶ L. Stryer, *Ann. Rev. Biochem.* **1978**, 47, 819
- ²⁸⁷ J. Ju, I. Khetarpal, J. R. Scherer, C. Ruan, C. W. Fuller, A. N. Glazer, R. A. Mathies, *Anal. Biochem.* **1995**, 231, 131
- ²⁸⁸ R. M. Clegg, A. I. H. Murchie, A. Zechel, D. M. J. Lilley, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, 90, 2994
- ²⁸⁹ H. Ozaki, L. W. McLaughlin, *Nucleic Acids Research*, 20, 19, 5205
- ²⁹⁰ D. E. Wolf, A. P. Winiski, A. E. Ting, K. M. Bocian, R. E. Pagano, *Biochemistry* **1992**, 31, 2865
- ²⁹¹ D.K. Struck, D. Hoekstra, R.E. Pagano, *Biochemistry* **1981**, 20, 4093
- ²⁹² B. Schuler, *ChemPhysChem* 2005, 6, 1206
- ²⁹³ W. Berger, H. Prinz, J. Striessnig, H.C. Kang, R. Haugland, H. Glossmann, *Biochemistry* **1994**, 33, 11875
- ²⁹⁴ <http://de.wikipedia.org> **Dezember 2006**

-
- ²⁹⁵ M. Chalfie, Y. Tu, G. Euskirchen, W. W. Ward, D. C. Prasher, *Science* **1994**, 263, 802
- ²⁹⁶ P. R. Selvin, *Nat. Struct. Biol.* **2000**, 7, 730
- ²⁹⁷ X. Zhuang, M. Rief, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2003**, 13, 88
- ²⁹⁸ T. Ha, T. Enderle, D. F. Ogletree, D. S. Chemla, P. R. Selvin, S. Weiss, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, 93, 6264
- ²⁹⁹ S. Weiss, *Nat. Struct. Biol.* **2000**, 7, 724
- ³⁰⁰ A. A. Deniz, M. Dahan, J. R. Grunwell, T. J. Ha, A. E. Faulhaber, D. S. Chemla, S. Weiss, P. G. Schultz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, 96, 3670
- ³⁰¹ J. Qu, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2004**
- ³⁰² F. Nolde, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2002**
- ³⁰³ C. Kohl, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2003**
- ³⁰⁴ F. Nolde, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2002**
- ³⁰⁵ M. Rehahn, A.-D. Schlüter, W. J. Feast, *Synthesis* **1988**, 5, 386
- ³⁰⁶ S. Becker, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2000**
- ³⁰⁷ C. Kohl, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2003**
- ³⁰⁸ F. Nolde, W. Pisula, S. Müller, C. Kohl, K. Müllen, *Chem. Mat.* **2006**, 18, 3715
- ³⁰⁹ C. Kohl, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2003**
- ³¹⁰ F. Nolde, W. Pisula, S. Müller, C. Kohl, K. Müllen, *Chem. Mat.* **2006**, 18, 3715
- ³¹¹ H. Langhals, S. Demming, T. Potrawa, *Journal für praktische Chemie* **1991**, 333, 733

Publikationsliste

Zeitschriften:

1. "Three-dimensional orientational colocalization of individual donor–acceptor pairs"
Hübner, C. G.; Ksenofontov, V.; Nolde, F.; Müllen, K.; Basché, T.
J. Chem. Phys. **2004**, *120*, 10867-10870
2. "Time-Resolved Measurements of Intramolecular Energy Transfer in Single Donor/Acceptor Dyads"
Hinze, G.; Haase, M.; Nolde, F.; Müllen, K.; Basché, T.
J. Phys. Chem. A **2005**, *109*, 6725-6729
3. "Synthesis and Modification of Terrylenediimides as High-Performance Fluorescent Dyes"
Nolde, F.; Qu, J. Q.; Kohl, C.; Pschirer, N. G.; Reuther, E.; Müllen, K.
Chem. Eur. J. **2005**, *11*, 3959–3967
4. "Charge transfer enhanced annihilation leading to deterministic single photon emission in rigid perylene end-capped polyphenylenes"
Bell, T. D. M.; Jacob, J.; Angeles-Izquierdo, M.; Fron, E.; Nolde, F.; Hofkens, J.; Müllen, K.; De Schryver, F. C.
Chem. Commun., **2005**, 4973–4975
5. "Pronounced Supramolecular Order in Discotic Donor–Acceptor Mixtures"
Pisula, W.; Kastler, M.; Wasserfallen, D.; Robertson, J. W. F.; Nolde, F.; Kohl, C.; Müllen, K.
Angew. Chem. Int. Ed. **2006**, *45*, 819-823
"Ausgeprägte supramolekulare Ordnung in diskotischen Donor-Acceptor-Mischungen"
Angewandte Chemie **2006**, *118*, 834-838
6. "Pentarylene- and Hexarylenebis(dicarboximide)s: Near-Infrared-Absorbing Polyaromatic Dyes"
Pschirer, N. G.; Kohl, C.; Nolde, F.; Qu, J.; Müllen, K.
Angew. Chem. Int. Ed. **2006**, *45*, 1401-1404
Angewandte Chemie **2006**, *118*, 1429-1432
7. "Nanoscale structural and electronic properties of ultrathin blends of a perylene-bis-dicarboximide and an all-benzenoid polycyclic aromatic hydrocarbon: a Kelvin Probe Force Microscopy investigation"
Palermo, V.; Morelli, S.; Palma, M.; Simpson, C.; Nolde, F.; Herrmann, A.; Müllen, K.; Samori, P.
ChemPhysChem **2006**, *7*, 847-853

8. "A New Photostable Terrylene Diimide Dye for Applications in Single Molecule Studies and Membrane Labeling"
Jung, C.; Müller, B. K.; Lamb, D. C.; Nolde, F.; Müllen, K.; Bräuchle, C.
J. Am. Chem. Soc. **2006**, 128, 5283-5291
9. "Quantitative measurement of the local surface potential of π -conjugated nanostructures: a Kelvin Probe Force Microscopy study"
Liscio, A.; Palermo, V.; Gentilini, D.; Nolde, F.; Müllen, K.; Samorì, P
Adv. Funct. Mater. **2006**, 16, 1407–1416
10. "Synthesis and self-organization of core-extended perylene tetracarboxdiimides with branched alkyl substituents"
Nolde, F.; Pisula, W.; Müller, S.; Kohl, C.; Müllen, K.
Chem. Mat. **2006**, 18, 3715-3725
11. "Flexibility of Phenylene Oligomers revealed by Single Molecule Spectroscopy"
Fückel, B.; Hinze, G.; Diezemann, G.; Nolde, F.; Müllen, K.; Gauss, J.; Basché, T.
J. Chem. Phys. **2006**, 144903-1-144903-7
12. "Scanning Probe Microscopy Investigation of Self-Organized Perylenetetracarboxdiimide Nanostructures at Surfaces: Structural and Electronic Properties"
Palermo, V.; Liscio, A.; Gentilini, D.; Nolde, F.; Müllen, K.; Samorì, P.
Small **2007**, 3, 1, 161-167
13. "Electronic Excitation Energy Transfer between Two Single Molecules Embedded in a Polymer Host"
Métivier, R.; Nolde, F.; Müllen, K.; Basché, T.
Phys. Rev. Lett. **2007**, 98, 047802-1-047802-4
14. "Nucleation-Governed Reversible Self-Assembly of an Organic Semiconductor at Surfaces: Long-Range Mass Transport Forming Giant Functional Fibers"
De Luca, G.; Liscio, A.; Maccagnani, P.; Nolde, F.; Palermo, V.; Müllen, K.; Samorì, P.
Adv. Funct. Mater. **2007**, 17, 3791–3798
15. "Photovoltaic Charge Generation Visualized at the Nanoscale: A Proof of Principle"
Liscio, A.; De Luca, G.; Nolde, F.; Palermo, V.; Müllen, K.; Samorì, P.
J. Am. Chem. Soc. **2008**, 130(3); 780-781
16. "Intramolecular electronic excitation energy transfer in donor/acceptor dyads studied by time and frequency resolved single molecule spectroscopy"
Hinze, G.; Métivier, R.; Nolde, F.; Müllen, K.; Basché, T.
Adv. Funct. Mater. J. Chem. Phys. **2008**, 128, 124516-124527

17. "Water-Soluble Monofunctional Perylene and Terrylene Dyes: Powerful Labels for Single-Enzyme Tracking"
Peneva, K.; Mihov, G.; Nolde, F.; Rocha, S.; Hotta, J.-I.; Braeckmans, K.; Hofkens, J.; Uji-i, H.; Herrmann, A.; Müllen, K.
Angew. Chem. Int. Ed. **2008**, 47, 3372 - 3375
Angewandte Chemie **2008**, 120, 3420-3423
18. "The Relationship between Nanoscale Architecture and Function in Photovoltaic Multichromophoric arrays as visualized by Kelvin probe force microscopy"
Palermo, V.; Otten, M.; Liscio, A.; Schwartz, E.; de Witte, P.; Castriciano, M. A.; Wienk, M.; Nolde, F.; De Luca, G.; Cornelissen, J.; Janssen, R.; Müllen, K.; Rowan, A.; Nolte, R.; Samori, P.
J. Am. Chem. Soc. **2008**; 130(44); 14605-14614
19. "Self-assembly of discotic molecules into mesoscopic crystals by solvent-vapour annealing"
De Luca, G.; Liscio, A.; Nolde, F.; Scolaro, L. M.; Palermo, V. Müllen, K.; Samorì, P.
Soft Matter **2008**, 2064, DOI: 10.1039/b807391k

Patente:

1. "Liquid crystalline rylene-tetracarboxylic acid derivatives and their use"
Könemann, M.; Pschirer, N. G.; Müllen, K.; Nolde, F.; Pisula, W.; Müller, S.; Kohl, C..
PCT/EP2007/053330 **2007**