

Synthese und Charakterisierung
kovalent gebundener
Perylenbisimid-Makrozyklen

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Felix Schlosser
aus Eichstätt

Würzburg 2012

Eingereicht am: 16.04.2012

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Frank Würthner
2. Gutachter: Prof. Dr. Christoph Lambert

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Frank Würthner
2. Prüfer: Prof. Dr. Christoph Lambert
3. Prüfer: Prof. Dr. Tobias Brixner

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: 29.06.2012

Doktorurkunde ausgehändigt am:

für meine Eltern

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl.: atomic force microscopy)
äquiv.	Äquivalente
CV	Cyclovoltammetrie / Cyclovoltammogramm
DC	Dünnschichtchromatographie
EET	Anregungsenergietransfer (engl.: excitation energy transfer)
ESI	Elektronenspray-Ionisation (engl.: electron spray ionisation)
Fc	Ferrocen
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie (Größenaufschlussverfahren; engl.: gel permeation chromatography)
HOPG	Hochgeordnetes pyrolytisches Graphit (engl.: highly ordered pyrolytic graphite)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl.: high performance liquid chromatography)
HRMS	Hochaufgelöste Massenspektroskopie (engl.: high resolution mass spectroscopy)
LHS	Lichtsammelsystem (engl.: light-harvesting system)
MCH	Methylcyclohexan
NMR	Kernspinresonanz (engl.: nuclear magnetic resonance)
PBA	Perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid (Perylenbisanhydrid)
PBI	Perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (Perylenbisimid)
RT	Raumtemperatur
STM	Rastertunnelmikroskopie (engl.: scanning tunneling microscopy)
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl
TMS	Trimethylsilyl
UV/Vis	Ultraviolett/Sichtbar

Inhaltsverzeichnis

1. Kapitel: Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2. Kapitel: Kenntnisstand	4
2.1 Strategien zur Synthese von formtreuen Makrozyklen.....	4
2.1.1 Kinetisch kontrollierte Zyklisierung.....	6
2.1.2 Templat-kontrollierte Zyklisierung.....	11
2.1.3 Thermodynamisch kontrollierte Zyklisierung	15
2.2 Selbstassemblierung formtreuer Makrozyklen auf Oberflächen.....	17
2.3 Makrozyklische Lichtsammelsysteme	21
2.3.1 Natürliches Lichtsammelsystem der Purpurbakterien	21
2.3.2 Künstliche Lichtsammelsysteme	22
3. Kapitel: Ergebnisse und Diskussion	29
3.1 Sonogashira-Kreuzkupplung und Acetylen-Homokupplung.....	29
3.2 Zyklische Dimere	32
3.2.1 Synthese von orangenen, roten und grünen PBI-Dimeren.....	33
3.2.2 Molekulares Modell und NMR.....	37
3.2.3 Optische Spektroskopie und Studien zur Aggregation	41
3.2.4 Elektrochemische Untersuchungen.....	47
3.3 Zyklische Trimere, Tetramere, Pentamere, Hexamere	52
3.3.1 Synthese und Aufreinigung von Makrozyklen ohne löslichkeitserhöhende Reste.....	52
3.3.2 Synthese und Aufreinigung von Makrozyklen mit löslichkeitserhöhenden Resten.....	58
3.3.3 Optische Eigenschaften.....	61
3.3.4 Selbstorganisation auf Oberflächen	66

4. Kapitel: Zusammenfassung	78
5. Kapitel: Summary.....	83
6. Kapitel: Experimentalteil.....	88
6.1 Verwendete Chemikalien und Methoden.....	88
6.2 Synthesen und chemische Charakterisierung.....	91
Anhang	128
Zyklische Dimere	128
Elektrochemie	128
NMR-Spektren.....	129
Massenspektren.....	151
Zyklische Trimere, Tetramere, Pentamere, Hexamere	155
Optische Spektroskopie	155
NMR-Spektren.....	156
Massenspektren.....	191
Literaturverzeichnis.....	198
Danksagung	209
Publikationen.....	211

1. Kapitel: Einleitung und Aufgabenstellung

Die Photosynthese ist einer der ältesten und bedeutendsten Prozesse der Natur, durch den das vielfältige Leben auf der Erde erst möglich wurde. Die über Jahrtausende bis ins Detail optimierten Lichtsammelsysteme (LHS, engl.: *light-harvesting system*) der grünen Pflanzen und einiger Bakterien ermöglichen eine bisher einzigartige Absorption von Lichtenergie mit anschließender Umwandlung in chemische Energie, welche durch die Umsetzung von CO₂ und Wasser zu Kohlenhydraten und Sauerstoff nutzbar gemacht wird. Dabei sind die absorbierenden Farbstoffmoleküle in den Organismen meist sehr komplex arrangiert und werden durch Proteine fixiert. Das Lichtsammelsystem der Purpurbakterien hingegen ist vergleichsweise einfach aufgebaut, weshalb es den bisher am besten erforschten Komplex darstellt. Und kaum war die Schlüsselrolle der zyklisch angeordneten Bakteriochlorophyll-Farbstoffe in den Lichtsammelsystemen der Purpurbakterien entdeckt,¹ gerieten makrozyklische Chromophor-Anordnungen in den Fokus des wissenschaftlichen Interesses. In den letzten zwei Jahrzehnten wurden daher enorme Anstrengungen unternommen, um die faszinierenden funktionellen Eigenschaften von diesen natürlichen Lichtsammelsystemen zu imitieren und insbesondere die ergiebige Lichtsammelleistung und den effizienten Anregungsenergietransfer (EET, engl.: *excitation energy transfer*) zu erreichen. Die Einbettung der Chromophore in starre, makrozyklische Gerüste in einer ganz präzisen Anordnung ist dabei von großer Bedeutung, um diese definierten elektronischen und exzitonischen Kopplungsmuster zu erhalten, die anderweitig nur schwer in synthetischen, molekularen Gerüsten dargestellt werden können. Um dieses Ziel zu erreichen wurden zahlreiche, auf Porphyrin-Bausteinen basierende, makrozyklische Anordnungen synthetisiert und untersucht.^{2,3,4,5} Jedoch ist es verwunderlich, betrachtet man die mäßigen Fluoreszenz- und Exzitonentransport-Eigenschaften von Porphyrinen, dass bisher kaum ähnliche makrozyklische Systeme mit herausragenden Fluorophoren, wie z.B. den Perylenbisimidin, vorgestellt wurden.

Perylenbisimide (PBI) sind heutzutage eine wichtige Klasse von Chromophoren, die bereits zahlreiche Anwendungen in der Industrie finden.⁶ Ihre hervorragenden optischen und elektronischen Eigenschaften lassen sich leicht durch die Einführung verschiedener

Substituenten in der Bucht-Region abstimmen, was sie nicht nur für künstliche Lichtsammelsysteme prädestiniert, sondern auch für eine Vielzahl von anderen Anwendungen, wie z.B. organische Feldeffekt-Transistoren, organische Leuchtdioden und biomedizinische Sensoren interessant macht.

In den letzten Jahren hat die Gruppe um Prof. Würthner über diverse PBI-Lichtsammelsysteme in Form von Metallionen-gebundenen Makrozyklen berichtet.⁷ Hier besteht jedoch das Problem, dass die Chromophor-Liganden durch die Koordination an Metalle nur mäßig stark miteinander verknüpft sind und ihre Dissoziation bei hoher Verdünnung nicht zu verhindern ist.^{7h} Während nicht-kovalent gebundene multichromophore Makrozyklen in der Regel durch Metallionen-Koordination erhalten werden,^{4,8} bietet die Acetylen-Chemie einen einfachen Zugang zu kovalent gebundenen, starren makrozyklischen Gerüsten. Tatsächlich wurde auch eine erhebliche Anzahl von Makrozyklen mit unterschiedlichen Chromophoren durch Ethinyl- und Phenylethinyl-Verknüpfungen synthetisiert, welche sich durch ihre hochdefinierte, molekulare Struktur und ihre Eigenschaften von den flexiblen, offenkettigen Analoga unterscheiden.^{2a,3,5,9} Das Interesse an solchen rigiden, formtreuen Makrozyklen auf Phenylethinyl-Basis gilt, neben der Synthese künstlicher Lichtsammelsysteme, in erster Linie den neuartigen Eigenschaften, die aus dem zyklischen Aufbau resultieren und Anwendungen in der organischen Elektronik erhoffen lassen.¹⁰

In dieser Arbeit sollten neuartige, formtreue Makrozyklen, basierend auf Perylenbisimidin, durch kovalente Synthese dargestellt werden, um so eine rigide, stabile Struktur zu gewährleisten, in der die Perylen-Chromophore fixierte Positionen einnehmen. Neben der Charakterisierung der optischen und elektrochemischen Eigenschaften dieser multichromophoren, zyklischen Systeme, stellten Untersuchungen bezüglich der Selbstorganisation der Makrozyklen auf Graphitoberflächen (HOPG) einen weiteren Schwerpunkt dar. In Abbildung 1 ist das Konzept der vorliegenden Arbeit skizziert.

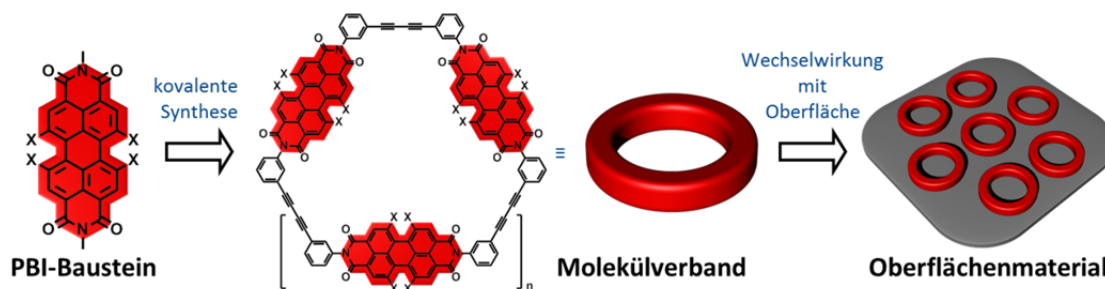


Abbildung 1. Konzept der vorliegenden Arbeit: Aus molekularen PBI-Bausteinen werden mittels kovalenter Synthese makrozyklische PBI-Molekülverbände dargestellt und anschließend ihre optischen und elektrochemischen Eigenschaften in Lösung (nicht dargestellt), sowie die Fähigkeit zur Selbstorganisation auf Oberflächen untersucht.

In **Kapitel 2** wird eine Übersicht über verschiedene Synthesestrategien zur Herstellung formtreuer Makrozyklen gegeben und an Beispielen veranschaulicht. Anschließend wird ein kurzer Überblick über die Fähigkeit zur Selbstassemblierung formtreuer Makrozyklen auf Oberflächen präsentiert. Zuletzt wird kurz auf die zyklische Anordnung der natürlichen Lichtsammelsysteme der Purpurbakterien eingegangen und einige Ansätze beschrieben, diese strukturelle Besonderheit und die daraus resultierenden, extrem effizienten Anregungsenergietransferprozesse durch die Synthese von Porphyrin- und PBI-Makrozyklen zu imitieren.

Kapitel 3 befasst sich mit den eigenen Arbeiten. Zuerst wird die Synthese von zyklischen Perylenbisimid-Dimeren beschrieben, die sowohl optisch als auch elektrochemisch charakterisiert wurden. Anschließend folgt die Beschreibung der Synthese einer ganzen Reihe von größeren PBI-Makrozyklen (zyklische Trimere bis Hexamere), welche neben ihren optischen Eigenschaften auch hinsichtlich ihrer Selbstorganisation auf Oberflächen (HOPG) untersucht wurden.

Eine Zusammenfassung wird in **Kapitel 4** in deutscher und in **Kapitel 5** in englischer Sprache gegeben.

Der Experimententeil ist durch **Kapitel 6** gegeben und beinhaltet die verwendeten Chemikalien und Methoden, sowie detaillierte Versuchsbeschreibungen mit den analytischen Daten der synthetisierten Verbindungen.

2. Kapitel: Kenntnisstand

Dieses Kapitel dient dazu, einen Überblick über Makrozyklen zu erlangen. Begonnen wird in Kapitel 2.1 mit der Beschreibung der wichtigsten Synthesestrategien zur Darstellung von formtreuen Makrozyklen, welche durch ausgewählte Synthesebeispiele unterstützt wird. Die Selbstassemblierung formtreuer Makrozyklen auf Oberflächen steht häufig im Fokus des wissenschaftlichen Interesses, weshalb in Kapitel 2.2 durch einige Beispiele darauf eingegangen wird. Abschließend wird in Kapitel 2.3 die essentielle Bedeutung der zyklischen Anordnung von Chromophoren in den natürlichen Lichtsammelsystemen der Purpurbakterien aufgezeigt. Darüber hinaus wird die daraus hervorgehende intensive Forschung an künstlichen zyklischen Lichtsammelsystemen anhand von Beispielen hervorgehoben.

2.1 Strategien zur Synthese von formtreuen Makrozyklen

Historisch gesehen standen bei der Synthese von formtreuen Makrozyklen, im Englischen *shape-persistent macrocycles* (SPMs), zunächst die synthetische Herausforderung und die attraktive symmetrische Struktur im Vordergrund; erst später wurden auch große Erwartungen in die Funktion dieser Makrozyklen gesteckt.¹¹ Seitdem herrscht an formtreuen Makrozyklen sehr großes wissenschaftliches Interesse, da sie durch ihre einzigartige rigide Molekülgestalt und Geometrie besonders vielversprechend für neuartige Eigenschaften sind und damit erwartungsvolle Kandidaten für die organische Elektronik darstellen. Bis heute wurden diverse Strategien zur Synthese von Makrozyklen entwickelt. In Abbildung 2 sind die am häufigsten verwendeten Ansätze nach einem Schema von Moore und Zhang dargestellt.¹²

Die einfachste Methode, makrozyklische Systeme darzustellen, ist die einstufige Zykloligomerisierung (Abbildung 2a). In einer Eintopf-Reaktion reagiert dabei das Edukt mit sich selbst und baut ein Oligomer auf, bis es in einer abschließenden Zyklisierungsreaktion letztendlich zum Ringschluss kommt (Kapitel 2.1.1.1). Diese

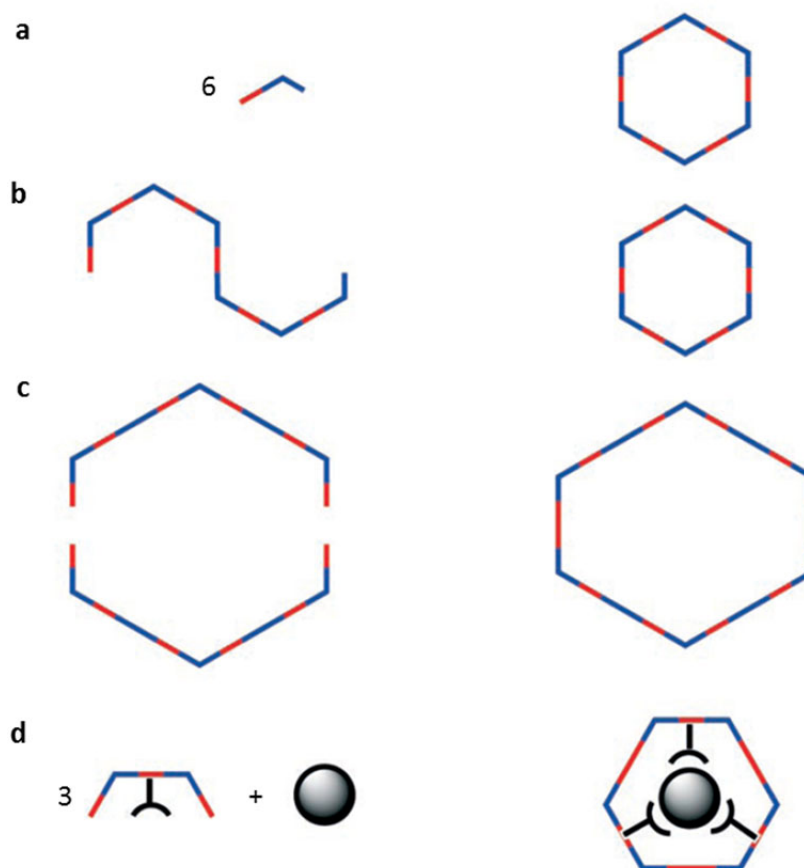


Abbildung 2. Schematische Darstellung unterschiedlicher Strategien zur Synthese von Makrozyklen: (a) Zykloligomerisierung; (b) Intramolekulare Zyklisierung; (c) Intermolekulare Kupplung mit anschließender intramolekularer Zyklisierung; (d) Templat-unterstützte Zyklisierung.¹² Wiedergabe nach Lit. 12 mit Genehmigung von John Wiley & Sons.

Methode ist nur geeignet, wenn das Edukt in ausreichend großen Mengen vorliegt und leicht zugänglich ist. Die Reaktion wird gewöhnlich unter *high dilution*-Bedingungen (Hochverdünnungsmethode) durchgeführt, das heißt, dass in den Reaktionslösungen auf eine sehr niedrige Konzentration des Edukts geachtet wird, um die intramolekulare Reaktion zu fördern und zugleich die unvermeidbaren Nachteile dieser Variante zu minimieren: so entsteht zusätzlich zu einer ganzen Reihe unterschiedlich großer Makrozyklen immer ein großer Anteil an offenkettigen linearen Oligomeren, was die anschließende Aufreinigung zur Herausforderung werden lässt. Sollte nicht nur ein bestimmter Makrozyklus gewünscht sein, kann die Entstehung einer ganzen Reihe von Makrozyklen durchaus auch als Vorteil gewertet werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die vorgestellte Methode angewandt und die erhaltenen unterschiedlich großen Makrozyklen waren durchaus erwünscht.

Etwas aufwändiger gestaltet sich die Methode der intramolekularen Zyklisierung (Abbildung 2b), in der das Edukt für den Zyklisierungsschritt über mehrere Syntheseschritte hergestellt werden muss. Dafür verläuft die abschließende Zyklisierung unter *high dilution*-Bedingungen meist mit sehr hohen Ausbeuten, weswegen diese Methode recht häufig Anwendung findet (Kapitel 2.1.1.2).

In Abbildung 2c ist die intermolekulare Kupplung gefolgt von einer intramolekularen Zyklisierung schematisiert. Diese Methode wird verwendet, wenn größere Makrozyklen synthetisiert werden sollen, die häufig noch aus unterschiedlichen Bausteinen bzw. funktionellen Moleküle und in großem Maßstab aufgebaut werden sollen. Im letzten Schritt einer solchen Reaktionssequenz reagieren zwei identische Bausteine unter *high dilution*-Bedingungen miteinander und formen den gewünschten Makrozyklus (Kapitel 2.1.1.3).

Mit der Methode der Templat-gesteuerten Zyklisierung (Abbildung 2d) können extrem hohe, teilweise fast quantitative Ausbeuten der gewünschten Makrozyklen erreicht werden (Kapitel 2.1.2). Im optimalsten Fall lassen sich mit entsprechenden Templaten ganz gezielt unterschiedlich große Makrozyklen synthetisieren (siehe Beispiel von Sanders und Anderson in Kapitel 2.1.2.1). Ist das Templat-Molekül lediglich durch (Metallionen-)Koordination gebunden, lässt es sich nach vollendeter Reaktion wieder entfernen; steuert ein kovalent gebundenes Gerüst die Größe und Gestalt des Makrozyklus, so bleibt dieses nach der Zyklisierung meist gebunden, kann aber bei geschickter Wahl gewünschte Funktionen erfüllen (Kapitel 2.1.2.2).

In Abbildung 2 nicht skizziert ist die Möglichkeit Makrozyklen durch thermodynamisch kontrollierte Reaktionen darzustellen, einige Beispiele dazu sind in Kapitel 2.1.3 aufgeführt.

2.1.1 Kinetisch kontrollierte Zyklisierung

Kinetisch kontrollierte Reaktionen werden häufig durch Homo- oder Kreuzkupplungsreaktionen durchgeführt. Da diese Reaktionen irreversibel ablaufen, ist der abschließende intramolekulare Zyklisierungsschritt von großer Bedeutung, weil er die fortschreitende Oligomerisierung des bzw. der eingesetzten Edukte unterbricht und zu einem unreaktiven Makrozyklus führt. Um diesen Zyklisierungsschritt zu begünstigen, wird häufig das Hochverdünnungsprinzip, die sogenannte *high dilution*-Methode, angewandt. Die Reaktanden und Reagenzien werden in einer großen Menge

Lösungsmittel vorgelegt, wodurch eine intramolekulare Reaktion, also die Ringschlussreaktion bzw. Zyklisierung, (Reaktion 1. Ordnung) gegenüber einer intermolekularen Reaktion (Reaktion 2. Ordnung) bevorzugt stattfindet. Um nicht riesige Mengen an Lösungsmittel zu verbrauchen, wird häufig unter *pseudo high dilution*-Bedingungen gearbeitet. Dabei wird das Edukt langsam in die Reaktionsmischung getropft, in welcher es sofort reagiert und somit die Konzentration an reaktionsfähigen Substanzen durchgehend extrem niedrig gehalten wird.

2.1.1.1 Zyklooligomerisierung

Ein sehr frühes Beispiel der Anwendung von Zyklooligomerisierung zur Synthese eines rigiden Phenylethylen-basierten Makrozyklus wurde bereits 1974 von Staab und Neunhoeffer vorgestellt und ist in Abbildung 3 gezeigt.¹³

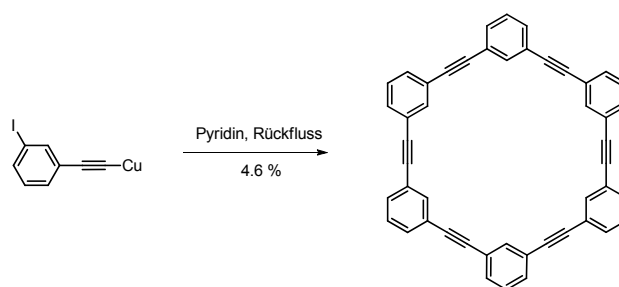


Abbildung 3. Synthese eines hexameren Phenylethylen-basierten Makrozyklus nach Staab.¹³

Bei der Reaktion findet eine Oligomerisierung der Monomere zu einer Kette statt, die erst durch eine abschließende Zyklisierung (oder aufgrund des Ausfallens der Oligomere wegen wachsender Unlöslichkeit) unterbrochen wird. Die niedrige Ausbeute dieser Eintopf-Reaktion von 4.6 % ist vermutlich auf die Bildung von Oligomeren mit mehr als sechs Phyleneinheiten zurückzuführen. Dennoch konnte der Makrozyklus im 800 mg Maßstab isoliert werden, da das Edukt leicht zugänglich ist.

In Abbildung 4 ist ein Beispiel einer oxidativen Homokupplung dargestellt, die zu einem Makrozyklus führt. Der gezeigte Tetrathiafulvalen(TTF)-Makrozyklus (mit R = H) wurde bereits 1998 von Rubin und Mitarbeiter¹⁴ als interessantes Zielmolekül vorgeschlagen, welches möglicherweise ein leitfähiges Ladungstransfersalz ausbilden kann. Die Synthese wurde 2006 schließlich von Iyoda und Mitarbeiter (R = CO₂nBu und CO₂nOct)¹⁵ und Diederich und Mitarbeiter (R = nHex)¹⁶ realisiert. Erstere Gruppe konnte für die Makrozyklen mit seinen elektronenziehenden Estergruppen ein bemerkenswertes π - π -

Aggregationsverhalten in apolaren aromatischen Lösungsmitteln beobachten und molekulare Fäden visualisieren. Letztere Gruppe konnte zeigen, dass das zyklische TTF-Trimer mit *n*-Hexylketten zwar keine Aggregate in apolaren aromatischen Lösungsmitteln bildet, jedoch bei AFM-Studien die Ausbildung von kristallinen Domänen aufweist, die vermutlich aus molekularen Stapeln in horizontaler Richtung zum Substrat bestehen.

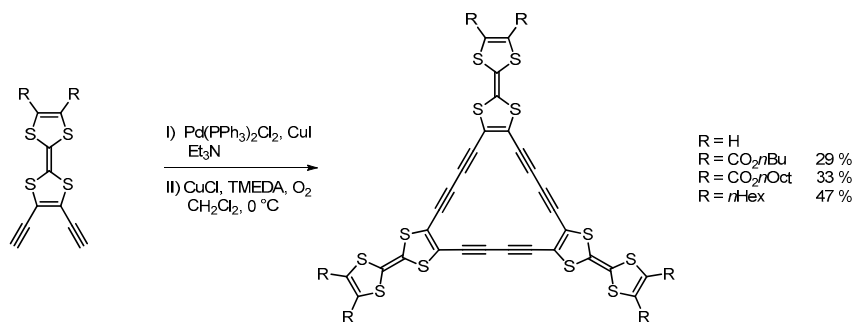


Abbildung 4. Synthese eines Diacetylen-basierten TTF-Makrozyklus von Iyoda und Mitarbeiter (nach Bedingungen I, R = CO₂*n*Bu und CO₂*n*Oct) bzw. Diederich und Mitarbeiter (nach Bedingungen II, R = *n*Hex, TMEDA = Tetramethylethyldiamin).^{14,15,16}

Abschließend ist über die Zykloligomerisierung zu sagen, dass es sich zwar um eine sehr einfache Methode handelt, mit der in nur einem Schritt Makrozyklen erlangt werden, jedoch sind die Ausbeuten aufgrund der konkurrierenden Oligomerisierung meist sehr mäßig und gehen zusätzlich mit einem großen Aufwand bei der Aufreinigung einher.

2.1.1.2 Intramolekulare Zyklisierung

Bei der intramolekularen Zyklisierung wird das Molekül, welches für die Zyklisierung verwendet werden soll, schrittweise synthetisiert. Der Aufwand für die Synthese des Edukts ist damit um einiges höher, dafür kann aber die gewünschte Größe des Makrozyklus gezielt im Vorhinein bestimmt werden. Der abschließende Zyklisierungsschritt wird unter *high dilution*-Bedingungen durchgeführt, um die intramolekulare Reaktion zu begünstigen.

Die Reaktion in Abbildung 5 stellt eine intramolekulare Zyklisierung dar, die von Moore und Zhang 1992 durchgeführt wurde.¹⁷ Das Produkt ist nahezu identisch mit dem von Staab und Neunhoeffler in Abbildung 3 dargestellten Makrozyklus. Dadurch bietet sich hier ein guter Vergleich der Zykloligomerisierung (Staab/Neunhoeffler) mit der intramolekularen Zyklisierung (Moore/Zhang) an. Es ist sofort zu erkennen, dass die

Makrozyklen-Ausbeute mit 75 % bedeutend höher ausfällt, als bei der zuvor beschriebenen Eintopf-Reaktion (4.6 %). Um diese Ausbeute erreichen zu können, wurde die Vorstufe des Makrozyklus (das offene hexamere Oligomer) schrittweise synthetisiert und im letzten Schritt unter *pseudo high dilution*-Bedingungen intramolekular gekuppelt (Ausbeute über alle Stufen: ca. 45 %).

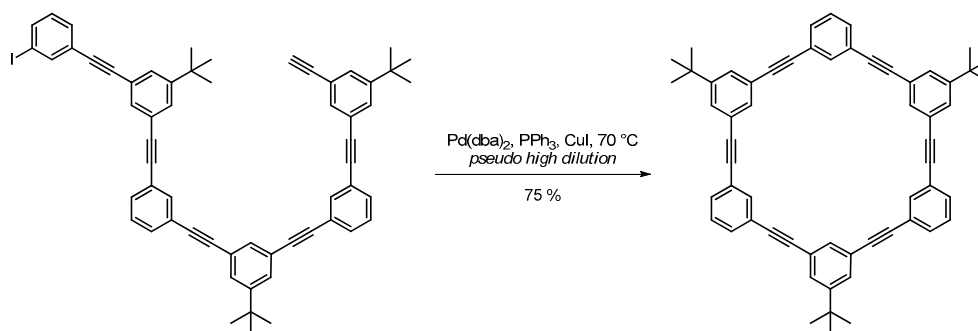


Abbildung 5. Synthese eines hexameren Phenyleneethynylen-basierten Makrozyklus nach Zhang und Moore; dba = Dibenzylidenacetone.¹⁷

Die Methode der intramolekularen Zyklisierung wird auch häufig für die Synthese von Dehydrobenzoannulenen (DBAs) herangezogen.^{11,12,18} DBAs sind vollständig konjugierte *ortho*-Phenyleneethynylen-Makrozyklen, die aufgrund ihrer optoelektronischen Eigenschaften und ihrer Aromatizität, sowie als Substruktur von Graphin und Graphdiin, großes wissenschaftliches Interesse erlangten.^{19,20,21} Aus der bisher bestehenden bedeutenden Anzahl teils sehr komplexer DBAs,^{18,22,23} wird hier ein frühes, einfaches Beispiel von Haley und Mitarbeiter gezeigt (Abbildung 6).²⁴ Dem schrittweisen Aufbau der Vorstufe (ursprünglich beginnend von 4-Decylanilin) folgte die intramolekulare Zyklisierung durch eine *in situ* Entschützungs-/Alkinylierungs-Sequenz,²⁵ wodurch der gewünschte DBA-Makrozyklus in einer Ausbeute von 83 % erhalten werden konnte.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass der schrittweise Aufbau der Vorstufe für die Zyklisierung zwar relativ aufwändig sein kann, dafür gelingt der Zyklisierungsschritt unter (*pseudo*) *high dilution*-Bedingungen in hohen Ausbeuten, womit diese Methode eine sehr gute Alternative zu der Zyklooligomerisierung darstellt. Ein weiterer Vorteil ist die maßgeschneiderte Synthese eines Makrozyklus, da bereits mit dem Edukt die Größe und Geometrie des Zielmoleküls definiert wird.

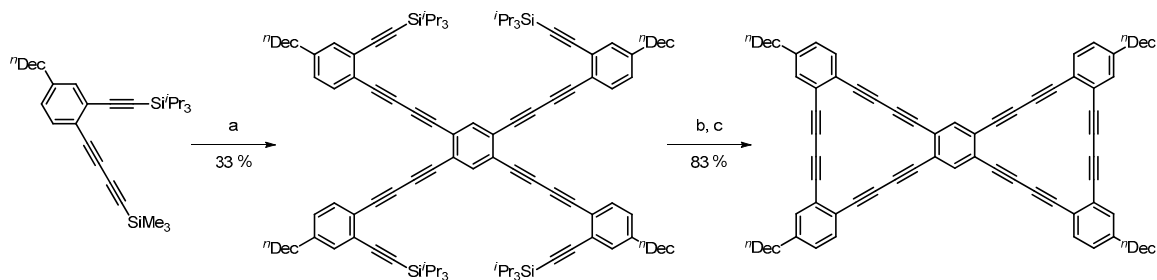


Abbildung 6. Synthese eines Dehydrobenzoannulen-Makrozyklus nach Haley und Mitarbeiter; a) 1,2,4,5-Tetraiodbenzol, KOH, H₂O, Pd(PPh₃)₄, Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, Et₃N, THF; b) *n*Bu₄NF, EtOH, THF; c) Cu(OAc)₂, Pyridin, MeOH, Et₂O.²⁴

2.1.1.3 Intermolekulare Kupplung mit anschließender intramolekularer Zyklisierung

Trotz der sehr guten Ausbeuten der zuvor beschriebenen Methode, verhindert es der Aufwand bei der schrittweisen Synthese des Edukts, Makrozyklen in großen Maßstäben zu synthetisieren. Daher wurde von einigen Forschungsgruppen^{26,27,28,29,30} eine weitere Methode entwickelt, welche die bisherigen Probleme, wie geringe Ausbeuten, großer Aufwand bei der Synthese und kleiner Maßstab, umgeht. Werden zwei oligomere Vorstufen-Moleküle mit entsprechender Länge und Funktionalität erst intermolekular gekuppelt und anschließend intramolekular zyklisiert, so werden für den aufgetragenen Aufwand bei der Synthese verhältnismäßig gute Ausbeuten erreicht.¹²

In Abbildung 7 ist die Synthese eines amphiphilen Makrozyklus nach dieser Methode dargestellt. Dieser formtreue Makrozyklus mit hydrophilen und hydrophoben Substituenten wurde von Höger und Mitarbeiter durch oxidative Glaserkupplung unter *pseudo high dilution*-Bedingungen synthetisiert und in 45%iger Ausbeute isoliert. Dabei kommt es zuerst zu einer intramolekularen Reaktion der zwei „Halbringe“ miteinander, dem eine durch die hohe Verdünnung unterstützte intramolekulare Zyklisierung folgt. Durch die freie Rotation der substituierten Phenyleneinheiten ist die Möglichkeit geboten, in Abhängigkeit von der Polarität des umgebenden Lösungsmittels, wahlweise einen eher hydrophilen oder eher hydrophoben Innenraum im Makrozyklus auszubilden.²⁷

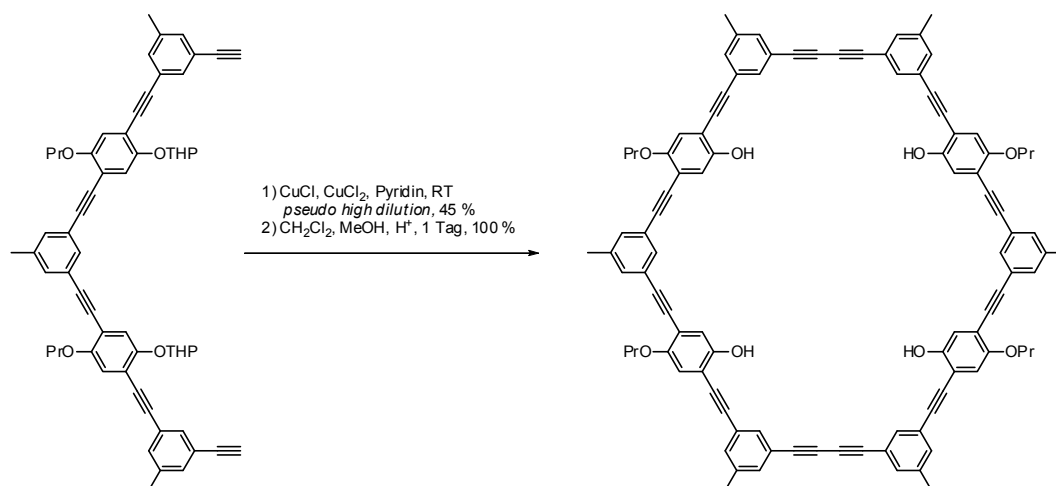


Abbildung 7. Synthese eines amphiphilen Phenyleneethynylen-Makrozyklus nach Höger und Mitarbeiter; der erste Schritt (1) ist die Zyklisierung, der zweite Schritt (2) dient der Abspaltung der Schutzgruppe THP (Tetrahydropyran).²⁷

2.1.2 Templat-kontrollierte Zyklisierung

Die bisher gezeigten Zyklisierungsmethoden brachten zwar teilweise schon sehr gute Ausbeuten, jedoch gibt es in einigen Fällen die Möglichkeit, die Ausbeute an zyklischen Produkten zu verbessern bzw. die Entstehung eines bestimmten Produkts zu steuern, indem der Templat-Effekt genutzt wird. In den folgenden Unterkapiteln werden zwei unterschiedliche Möglichkeiten an Templat-gesteuerten Zyklisierungen vorgestellt und mit Literaturbeispielen verdeutlicht: zum einen der Templat-Effekt durch Metallionen-Koordination (Kapitel 2.1.2.1) und zum anderen die Verwendung von kovalent gebundenen Templat-Molekülen (Kapitel 2.1.2.2).

2.1.2.1 Zyklisierung durch Metallionen-kordinierte Templat-Effekte

Eines der ersten Beispiele, durch Templat-gesteuerte Synthese formtreue Makrozyklen darzustellen, ist in Abbildung 8 aufgeführt. Hier wird von Sanders und Anderson gezeigt, wie bedeutend die Ausbeute von der Verwendung eines geeigneten Templat-Moleküls abhängen kann und wie man durch geschickte Wahl des Templat-Moleküls die Geometrie des zyklischen Zielmoleküls steuern kann.³¹

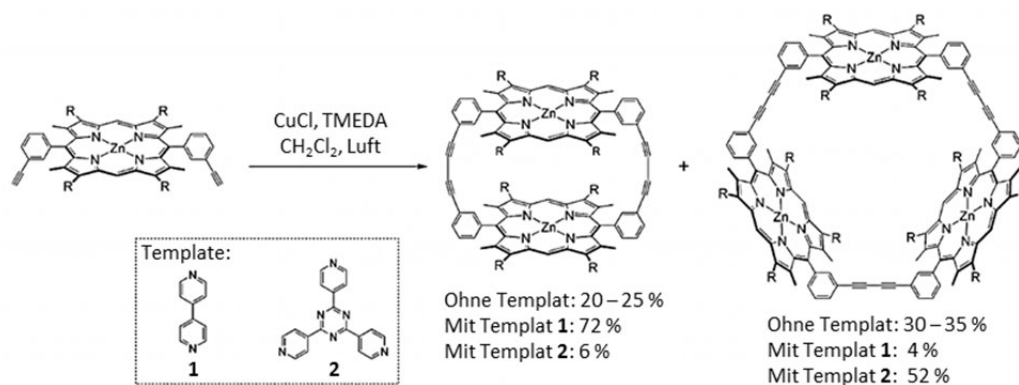


Abbildung 8. Synthese formtreuer Porphyrin-Makrozyklen nach Sanders und Anderson mit Vergleich der Ausbeute bei Durchführung der Glaser-Hay-Kupplung ohne und mit (**1** bzw. **2**) Templat-Molekül; TMEDA = Tetramethylethylendiamin; $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$.^{2a,31} Wiedergabe nach Lit. 2a mit Genehmigung von The Royal Society of Chemistry.

Sanders und Anderson konnten zeigen, dass bei der Reaktion des mit Phenylacetylen substituierten Zinkporphyrin-Moleküls aus Abbildung 8, in einer Glaser-Hay-Kupplung ohne Templat-Molekül, das Porphyrin-Dimer mit einer Ausbeute von 20 – 25 % und das Porphyrin-Trimer mit einer Ausbeute von 30 – 35 % entsteht. Wird nun als Templat-Molekül 4,4'-Bipyridin (**1**) verwendet, welches durch Koordination an zwei Porphyrin-Moleküle diese in eine *face-to-face* Position zwingt, so entsteht als Hauptprodukt das in die richtige Position gebrachte Dimer (72 %), wohingegen das Trimer nur noch mit 6%iger Ausbeute isoliert wurde. Wird als Templat-Molekül 2,4,6-Tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazin (**2**) verwendet, welches an die Pyridin-Stickstoff-Atome von drei Porphyrin-Bausteinen knüpfen kann, so entsteht das Trimer als Hauptprodukt (52 %) und das Dimer nur noch in 4%iger Ausbeute. Mit diesem Beispiel kann also sehr anschaulich der Einfluss von Templat-Molekülen auf eine Zyklisierungsreaktion gezeigt werden. Darüber hinaus ist es sogar möglich, durch geschickte Wahl des Templat-Moleküls eine bestimmte Geometrie des Makrozyklus (hier Dimer bzw. Trimer) gezielt zu erlangen. Weiterhin gelang es der Gruppe um Sanders^{32,33} das zyklische Tetramer und erst kürzlich der Gruppe um Anderson³⁴ ein zyklisches Porphyrin-Oktamer durch entsprechende Templat-Moleküle in hohen Ausbeuten zu synthetisieren.

Eine bisher unbekannte Methode, um große Makrozyklen Templat-kontrolliert darzustellen, haben Anderson und Mitarbeiter durch die Synthese eines 12-Porphyrin-

Makrozyklus mit Hilfe eines Vernier-Templatsⁱ vorgeführt (Abbildung 9).^{35,36,37} Dabei wird ein zyklisches Templat-Molekül mit sechs Bindungsstellen hergenommen (hier: Hexapyridyl-Verbindung **T6**), welches an einen linearen Baustein mit vier Bindungsstellen (hier: lineares Porphyrin-Tetramer **I-P4**) bindet, wodurch ein achterförmiger Vernier-Komplex $(I-P4)_3 \cdot (T6)_2$ entsteht. Die vier **I-P4**-Einheiten wurden dann durch Pd-katalysierte oxidative Kupplung verknüpft, um einen kovalent gebundenen achterförmigen Komplex **c-P12**•(**T6**)₂ in 39%iger Ausbeute zu erhalten. Nach dem Entfernen der Templat-Moleküle durch einen Überschuss an Pyridin konnte der freie 12-Porphyrin-Makrozyklus **c-P12** in quantitativer Ausbeute isoliert werden.³⁷

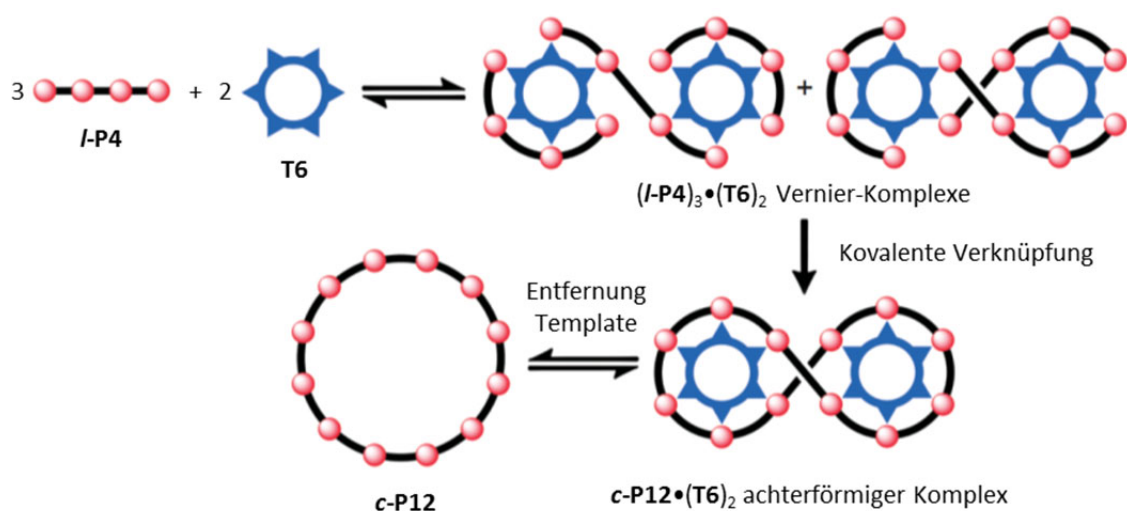


Abbildung 9. Synthese eines 12-Porphyrin-Makrozyklus mit Hilfe eines Vernier-Templats nach Anderson und Mitarbeiter (die roten Punkte symbolisieren Porphyrin-Moleküle, die schwarzen Striche Diacetylen-Brücken und die blauen gezackten Kreise das Hexapyridyl-Templat).³⁷ Wiedergabe nach Lit. 37 mit Genehmigung von Macmillan Publishers Ltd: [NATURE] (O’Sullivan, M. C.; Sprafke, J. K.; Kondratuk, D. V.; Rinfray, C.; Claridge, T. D. W.; Saywell, A.; Blunt, M. O.; O’Shea, J. N.; Beton, P. H.; Malfois, M.; Anderson, H. L. *Nature* **2011**, *469*, 72–75), Copyright (2011).

ⁱ Nach dem Mathematiker Pierre Vernier (1580 – 1637) der die sogenannte Vernier-Skala (im dt. Nonius) erfand, mit deren Hilfe Längenmessungen genauer durchgeführt werden können, indem zwei Linienmuster unterschiedlicher Periode aufeinander stoßen (einfachstes Prinzip eines Moiré-Musters). In der Chemie wird ein Templat-Molekül als Vernier-Templat bezeichnet, wenn die Anzahl der Bindungsstellen des Templats nicht einer Vielzahl der Bindungsstellen des molekularen Bausteins entspricht. Ist dies der Fall, können kleine Templat-Moleküle relativ große, sogenannte Vernier-Komplexe ausbilden, bei denen die Anzahl der Bindungsstellen das kleinste gemeinsame Vielfache der Bindungsstellen von Templat und Baustein ist.^{35,36,37} Im gezeigten Beispiel (Abbildung 9) hat das Templat sechs und der molekulare Baustein vier Bindungsstellen, womit sich ein Vernier-Komplex mit insgesamt zwölf Bindungsstellen ergibt.

Ein etwas anderes Beispiel eines Templat-Effekts wird von Bäuerle und Mitarbeiter beschrieben, die mit der Eintopf-Synthese von Zyκλο[n]thiophenen aus Abbildung 10 einen einfachen Zugang zu dieser ansonsten schwer zugänglichen³⁸ Substanzklasse entdeckt haben.^{39,40}

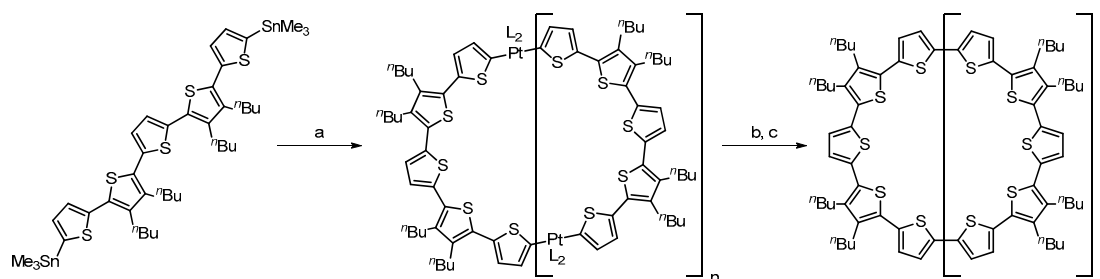


Abbildung 10. Synthese von Zyκλο[n]thiophenen nach Bäuerle und Mitarbeiter; a) Pt(cycloocta-1,5-dien)Cl₂, CH₂Cl₂, Rückfluss, 5 d, 80 %; b) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen, CH₂Cl₂, RT, 4 h, 100 %; c) 140 °C, Toluol, 8 h, n = 1 – 6, 57 %.^{39,40}

Die gewünschten Zyκλο[n]thiophene können ausgehend von Oligothiophenen mit Hilfe eines Templat-Effekts in sehr guten Ausbeuten dargestellt werden. Zwar wird der Reaktion kein Templat-Molekül beigefügt, jedoch bewirkt das in der Reaktion verwendete Platin diesen Effekt. Er kommt zustande, da die Moleküle durch ihre Koordination an das Pt(II)-Zentrum einen bestimmten Winkel zueinander aufweisen, was dazu führt, dass die Oligothiophene in eine für die Zyklisierung günstige Position gezwungen werden. Dadurch war es möglich eine Mischung an Zyκλο[n]thiophenen mit n = 1 – 6 in hohen Ausbeuten um die 60 % zu isolieren. Bäuerle und Mitarbeiter konnten darüber hinaus zeigen, dass die Thiophen-Makrozyklen nicht nur als Modellstrukturen geeignet sind. So wurden für Zyκλο[10]thiophene erst kürzlich ungewöhnliche optoelektronische Eigenschaften entdeckt, die ihr Potential als neuartige Materialien in der organischen Elektronik bestätigen.⁴¹

2.1.2.2 Zyklisierung durch kovalent gebundene Template

Die Verwendung von kovalent gebundenen Templat-Molekülen wird durch die Synthese eines Speicherad-förmigen Makrozyklus von Höger und Mitarbeiter demonstriert (Abbildung 11).^{42,43} Zunächst wurde ein entsprechendes Dendrimer synthetisiert, welches an den äußeren Enden mit den Acetylen-funktionalisierten Phenylenbausteinen verknüpft wurde, um den äußeren Rand des Makrozyklus zu bilden. Anschließend wurden die terminalen Acetylenfunktionen intramolekular mittels CuCl/CuCl₂ gekuppelt und der

extrem rigide Speichenrad-förmige Makrozyklus, aufgrund der streng vorgegebenen Geometrie, in quantitativer Ausbeute erhalten. Das Templat bleibt hier also im Makrozyklus kovalent gebunden, wodurch die Struktur in diesem Fall extrem formstabil bleibt. Die selbstassemblierte Organisation dieses Makrozyklus auf Oberflächen wurde mit STM (*scanning tunneling microscope*) untersucht und ist in Kapitel 2.2 beschrieben.

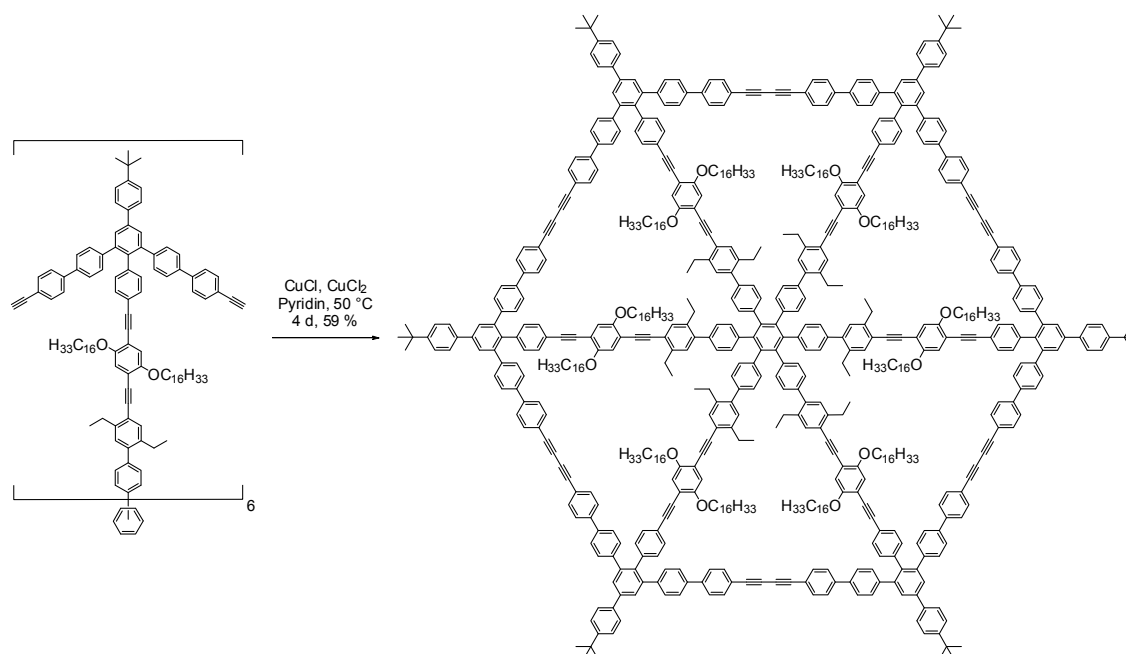


Abbildung 11. Synthese eines Speichenrad-förmigen Makrozyklus durch ein kovalent gebundenes Templat-Molekül nach Höger und Mitarbeiter.^{42,43}

In einigen Fällen kann das kovalent verknüpfte Templat-Molekül nach der Zyklisierung wieder entfernt werden.^{44,45} Ist dies nicht möglich, wird dem Templat-Molekül gewöhnlich, wie im oben beschriebenen Beispiel, eine Funktion zugrunde gelegt. Meistens sind jedoch nicht-kovalent gebundene Template die bessere Lösung, um hohe Ausbeuten zu erreichen, da sich diese oft auch leicht wieder entfernen lassen.

2.1.3 Thermodynamisch kontrollierte Zyklisierung

Auch durch thermodynamische Kontrolle können Makrozyklen synthetisiert werden. Diese entstehen, wenn eine makrozyklische Struktur unter den gegebenen Bedingungen einen bedeutenden thermodynamischen Vorteil hat und die Reaktion reversibel abläuft. Sowohl die Imin- als auch die Alkinmetathese sind geeignet, um solche Bedingungen zu ermöglichen.

Die thermodynamisch kontrollierte Synthese des in Abbildung 12 gezeigten Makrozyklus durch Iminmetathese wird von MacLachlan und Mitarbeiter beschrieben.^{46,47,48,49} Durch die Reversibilität der Iminkondensation entsteht in einer Zyklooligomerisierung aus den Dialdehyd- und Diamin-Verbindungen der thermodynamisch begünstigte [3+3] Schiff-Base-Makrozyklus in 70%iger Ausbeute (Abbildung 12). MacLachlan und Mitarbeiter konnten zudem zeigen, dass sich dieser Makrozyklus wie ein Kronenether verhält, in welchem die phenolischen Sauerstoffatome kleine Kationen im Zentrum des Makrozyklus binden können.⁴⁶

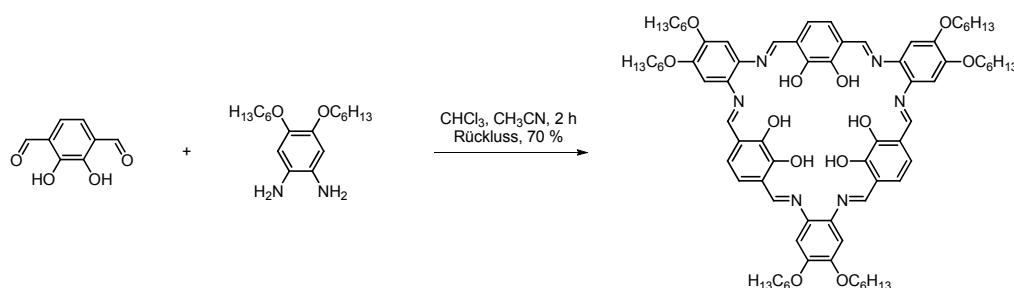


Abbildung 12. Thermodynamisch kontrollierte Synthese eines [3+3] Schiff-Base-Makrozyklus durch Iminmetathese nach MacLachlan und Mitarbeiter.⁴⁶

Die erste Synthese eines Phenylethylen-Makrozyklus durch Alkin-Metathese wurde von Bunz und Mitarbeitern beschrieben.⁵⁰ Aufgrund der benötigten hohen Reaktionstemperatur für die *in situ* Bildung des Katalysators und Schwierigkeiten bei der Aufreinigung, lag die Ausbeute lediglich bei 0.5 – 6 % (Abbildung 13, Reaktionsbedingungen I). Unter Verwendung eines aktiveren Molybdän-Katalysators konnten Moore und Mitarbeiter⁵¹ unter milden Bedingungen (30 °C) die Ausbeute auf 61 % steigern (Abbildung 13, Reaktionsbedingungen II).

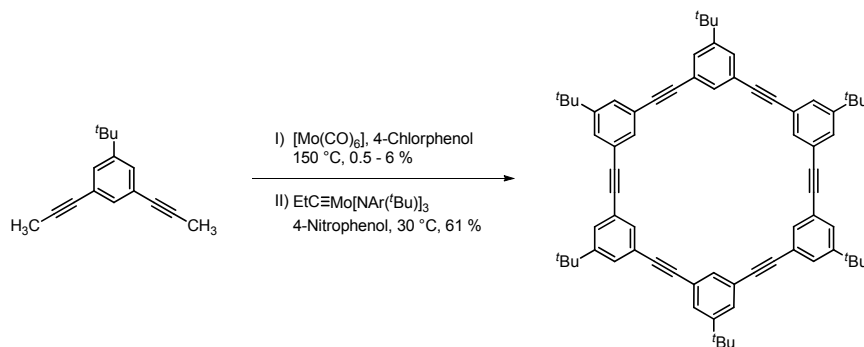


Abbildung 13. Thermodynamisch kontrollierte Synthese eines hexameren Phenylethylen-Makrozyklus durch Alkinmetathese nach Bunz⁵⁰ (I) und Moore⁵¹ (II).

Neben Vakuum als Triebkraft,^{51,52,53} um Nebenprodukte (hier 2-Butin) zu entfernen, kann auch fällungsunterstützte Alkinmetathese das Gleichgewicht zugunsten des gewünschten Makrozyklus verschieben (Ausfallen des Nebenprodukts). Einige Beispiele dazu sind in der Literatur zu finden und liefern sogar im Gramm-Maßstab Ausbeuten von teilweise über 80 %.^{12,51,54}

Kürzlich wurde von Moore und Mitarbeitern eine Metathese-Reaktion zur Darstellung von Phenylethylen-Makrozyklen vorgestellt, bei der das Edukt als Polymer eingesetzt wird, wodurch keine Nebenprodukte mehr entstehen, die durch Vakuum oder Ausfällen entfernt werden müssten (Depolymerisation-Makrozyklisierung).⁵⁵

2.2 Selbstassemblierung formtreuer Makrozyklen auf Oberflächen

Ein wichtiger Aspekt ist häufig auch die Untersuchung der formtreuen Makrozyklen in Bezug auf ihre Fähigkeit, hochgeordnete und selbstorganisierte Oberflächenstrukturen auszubilden,⁵⁶ da die Anordnung von funktionellen Molekülen in zweidimensionalen (2D) Netzwerken auf festen Oberflächen durch ihre potentiellen nanotechnologischen Anwendungen von aktuellem Interesse ist.^{57,58} Als Oberfläche wird sehr häufig hochgeordnetes pyrolytisches Graphit (HOPG) gewählt, zu welchem die Makrozyklen wegen ihres häufig vorhandenen Elektronenreichtums durch π - π -Wechselwirkungen eine hohe Affinität haben, was die Ausbildung von 2D-Oberflächenstrukturen stark begünstigt. Zur Untersuchung entstandener Monolagen (einlagiger Adsorptionsschichten) wurde vor allem STM (*scanning tunneling microscopy*) verwendet, da die formtreuen Makrozyklen durch ihr konjugiertes π -System einen sehr hohen Tunnel-Effekt aufweisen, der für die Visualisierung wichtig ist. AFM (*atomic force microscopy*) wird dagegen fast nur für die Untersuchung dickerer Schichten herangezogen und spielt daher bei der Analyse von einlagigen Adsorptionsschichten formtreuer Makrozyklen auf Oberflächen kaum eine Rolle. Besonders die Gruppen um Tobe und Höger haben gemeinsam mit De Feyter zahlreiche Untersuchungen mit STM durchgeführt und kommuniziert. Dabei rückten nicht nur 2D-Oberflächenstrukturen in den Fokus des Interesses, sondern auch das Füllen von Freiräumen zwischen den Makrozyklen mit Gastmolekülen, oder das dreidimensionale (3D) Wachstum der Makrozyklen (mit der ersten Adsorptionsschicht als Basis), welches letztendlich für die organische Elektronik eine große Rolle spielt, bei der

ein großflächiges, möglichst definiertes und geordnetes 3D-Volumenmaterial für einen effektiven, gerichteten Energie- und Elektronentransfer essentiell ist.

Das in Kapitel 2.1.2.2 vorgestellte Speichenrad-förmige Molekül von Höger und Mitarbeitern wurde mit STM bezüglich Selbstorganisation auf Oberflächen (HOPG) untersucht und zeigt hexagonale, kristalline 2D-Domänen. Weiterführende Untersuchungen eines Films dieses Makrozyklus auf HOPG durch AFM deuten sogar auf ein epitaxiales Wachstum hin.⁴³ Die hier in Abbildung 14 gezeigten STM-Bilder stammen von einem aktuelleren Speichenrad-förmigen Makrozyklus, der durch zusätzliche Alkylketten an den Seitenrändern eine räumliche Distanz zwischen den Molekülen auf der HOPG-Oberfläche bewirkt, wodurch die hochgeordnete, hexagonale 2D-Anordnung besonders gut zu erkennen ist.⁵⁹

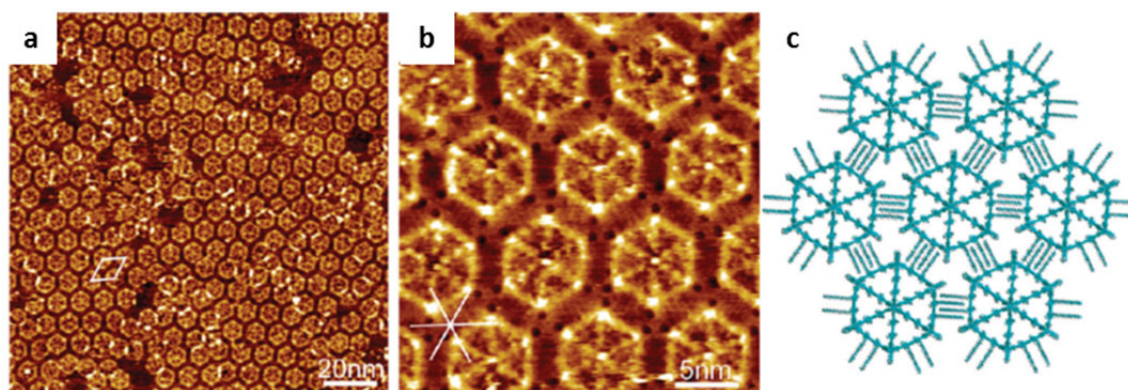


Abbildung 14. (a, b) STM-Bilder und (c) molekulares Modell der selbstassemblierten Struktur eines Speichenrad-förmigen Makrozyklus mit Alkylketten an den Seitenrändern nach Höger und Mitarbeiter (in 1-Phenyl octan auf HOPG).⁵⁹ Wiedergabe nach Lit. 59 mit Genehmigung von (Mössinger, D.; Chaudhuri, D.; Kudernac, T.; Lei, S.; De Feyter, S.; Lupton, J. M.; Höger, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1410–1423). Copyright (2010) American Chemical Society.

Aktuell haben Höger und Mitarbeiter die molekularen Oberflächenmuster von unterschiedlich großen Phenylenethinyl-Diacetylen-Makrozyklen mit STM auf HOPG untersucht.⁶⁰ Die formtreuen Moleküle mit drei, vier, fünf und sechs Ecken (gleichseitige Polygone) ordnen sich alle in wohldefinierten 2D-Mustern an, die eindeutig mit der entsprechenden makrozyklischen Struktur in Zusammenhang stehen. So bildet das dreieckige Molekül ein Bienenwaben-förmiges Muster mit hexagonal geformten Löchern aus, wobei jeweils sechs dreieckige Makrozyklen ein Loch umschließen (Abbildung 15a). Die viereckigen Moleküle ordnen sich zwar nicht, wie erwartet, in einem quadratischen Muster an ($\alpha = 90^\circ$), sondern sind zu einer rhombischen Anordnung ($\alpha = 102 \pm 3^\circ$)

verzerrt, was durch die Adsorption der Alkylketten entlang der Hauptachsen des HOPG zustande kommt, spiegeln die viereckige Struktur aber durchaus wider (Abbildung 15b). Für die fünfeckigen Moleküle wird eine sich wiederholende rhombische Anordnung, bestehend aus vier Pentamer-Molekülen beobachtet (Abbildung 15c) und eine nahezu rechteckige Elementarzelle bestimmt. Damit konnte die Gruppe um Höger die vermutlich erste Adsorptionsstudie zeigen, die die Selbstorganisation eines fünfeckigen Makrozyklus auf HOPG verbildlicht. Die sechseckigen Moleküle ordnen sich, wie erwartet, in einem sehr dicht gepackten Netzwerk mit nahezu hexagonaler Symmetrie an, indem sich die Makrozyklen entsprechend ihrer Symmetrie direkt nebeneinander lagern (Abbildung 15d).⁶⁰

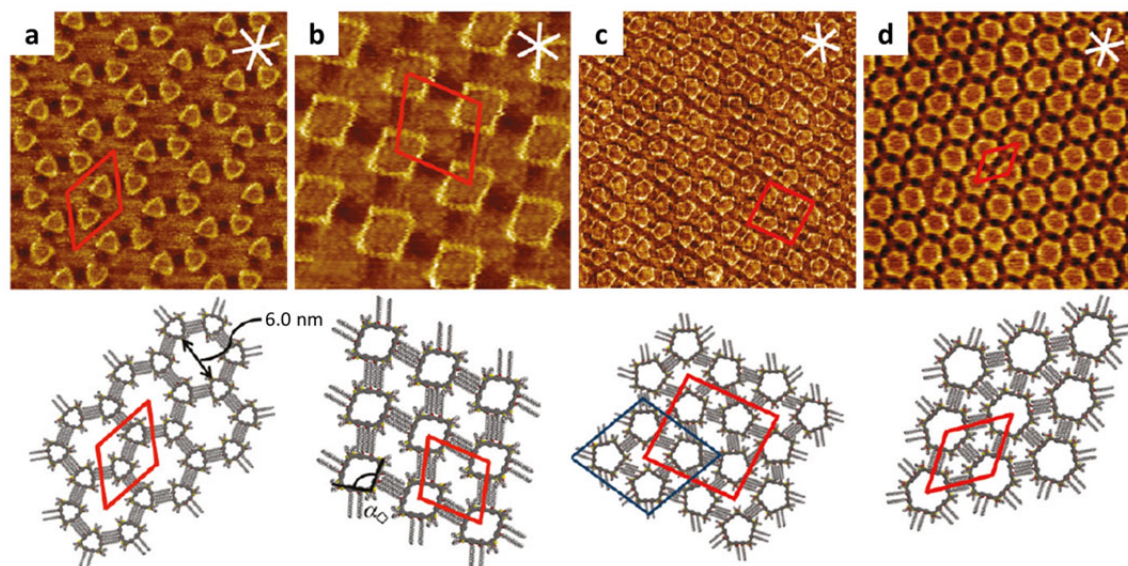


Abbildung 15. STM-Bilder (oben) mit entsprechendem Modell der selbstassemblierten Struktur (unten) von (a) dreieckigen, (b) viereckigen, (c) fünfeckigen und (d) sechseckigen formtreuen Makrozyklen nach Höger und Mitarbeiter (Konzentration der Lösung jeweils ca. 10^{-6} M; die Elementarzellen sind rot markiert; die weißen Striche zeigen die Richtungen der Hauptachsen des HOPG).⁶⁰ Wiedergabe nach Lit. 60 mit Genehmigung von (Jester, S.-S.; Sigmund, E.; Höger, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11062–11065). Copyright (2011) American Chemical Society.

Tobe und De Feyter haben nicht nur die Adsorption von einfachen, formtreuen Makrozyklen auf Oberflächen untersucht, sondern verschiedene Wirt-Gast-Systeme vorgestellt, in denen die Lücken eines porösen 2D-Netzwerks mit passenden Molekülen gefüllt werden. Darüber hinaus konnten sie zeigen, dass Gastmoleküle auch eine Veränderung des Netzwerks induzieren können, da die nebeneinanderliegenden Moleküle nur durch schwache van der Waals-Kräfte der Alkylketten miteinander

wechselwirken.^{56f,61,62} In dem hier gezeigten Beispiel gehen Tobe und De Feyter sogar noch einen Schritt weiter und demonstrieren die Machbarkeit einer komplexen und hochgeordneten 2D-Oberflächenstruktur, die sich aus einer Mischung von vier verschiedenen Molekülen selbstständig zusammenfügt (Abbildung 16).^{56f,62} Werden in einem ganz bestimmten Verhältnis die Moleküle **bisDBA-C12**, **COR**, **ISA** und **TRI** in 1-Octansäure auf HOPG aufgetragen, so formen die rhombischen **bisDBA-C12**-Moleküle ein sogenanntes Kagomé-Netzwerk, in dem die hexagonalen Lücken mit einem **COR**•(**ISA**)₆-Komplex und die dreieckigen Lücken mit **TRI**-Molekülen gefüllt sind. Die in Abbildung 16a (weiß) und b (schwarz) gezeigte rhombische Elementarzelle beinhaltet mit drei **bisDBA-C12**, einem **COR**, sechs **ISA** und zwei **TRI** insgesamt zwölf Moleküle, wodurch letztlich ein kristallines 2D-Netzwerk aus vier Komponenten entsteht. Die Autoren vermuten, dass es sich dabei um einen kooperativen Prozess handelt, bei dem alle Komponenten gleichzeitig beteiligt sind, und bei dem es essentiell ist, dass alle Zwischenräume perfekt durch Gast-Moleküle entsprechender Größe ausgefüllt werden können.^{56f,62}

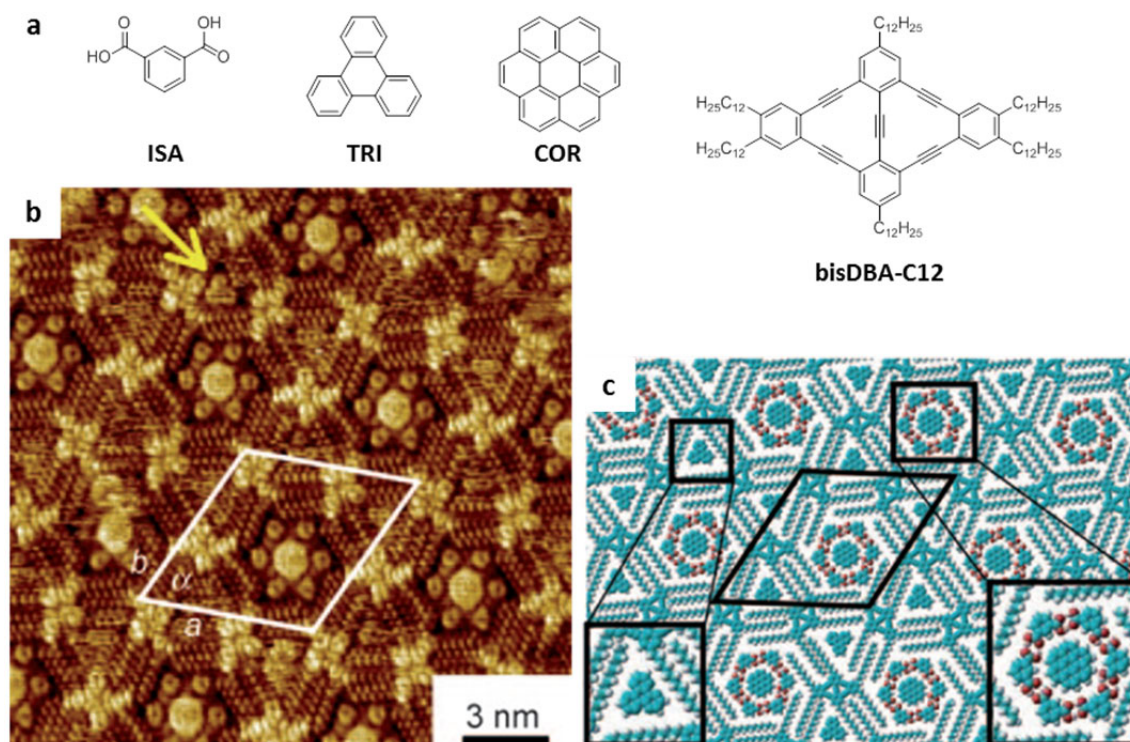


Abbildung 16. (a) Chemische Strukturen von **ISA**, **TRI**, **COR** und **bisDBA-C12**, (b) STM-Bild eines selbstorganisierten Vier-Komponenten-Netzwerks auf HOPG und (c) ein molekulares Modell dieser Oberflächenstruktur nach Tobe und De Feyter.^{56f,62} Wiedergabe nach Lit. 56f mit Genehmigung von John Wiley & Sons.

2.3 Makrozyklische Lichtsammelsysteme

2.3.1 Natürliches Lichtsammelsystem der Purpurbakterien

In den letzten zwei Jahrzehnten wurde die zyklische Anordnung von Chromophoren in Lichtsammelsystemen der Purpurbakterien durch Kristallstrukturanalysen nachgewiesen und als essentiell für deren effektive Photosynthese-Reaktion erkannt.¹ Die zyklischen Farbstoffanordnungen aus Bakteriochlorophyll(BChl)-Pigmenten und Carotinoiden, welche durch Proteine in ihrer optimalen Geometrie stabilisiert werden, gewährleisten eine hocheffiziente Lichtabsorption mit anschließendem Anregungsenergietransport zum photosynthetischen Reaktionszentrum. Für die Absorption der Lichtenergie sind zwei unterschiedliche spektrale Formen vorhanden, die Protein-BChl-Komplexe B800 und B850, welche bei einem Maximum von 800 bzw. 850 nm Licht absorbieren und als Lichtsammelsystem LH2 bezeichnet werden. Von den LH2-Systemen wird die Energie auf das Lichtsammelsystem LH1 (Protein-BChl-Komplex B875) übertragen, welches das Reaktionszentrum (RC) umschließt und in dem es zu einem Ladungstransfer mit einer stabilen Separierung der Ladung kommt (Skizze in Abbildung 17a). In Abbildung 17b ist ein AFM-Bild der LH2- und RC-LH1-Komplexe gezeigt, welches deren zyklische Struktur und benachbarte Lage zur Geltung bringt.¹

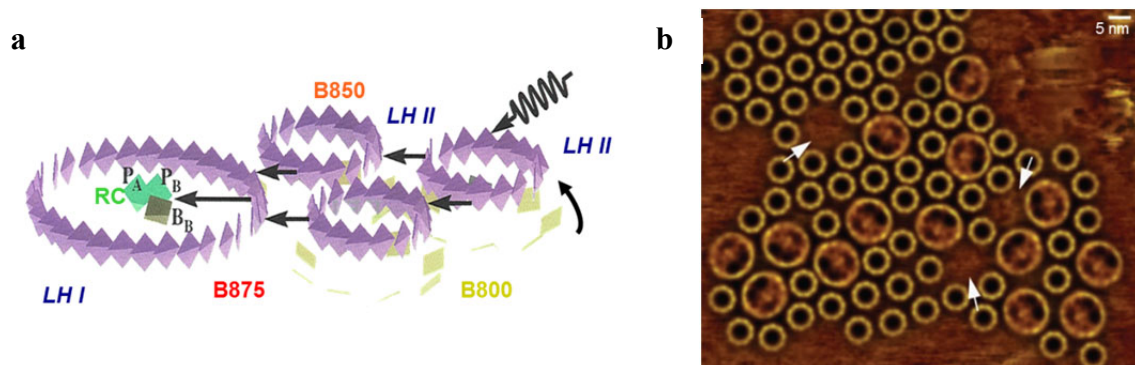


Abbildung 17. (a) Schematisch dargestellte Lichtsammelsysteme (LH1, LH2) und Reaktionszentrum (RC) der Purpurbakterien mit angedeutetem Anregungsenergietransfer (schwarze Pfeile) zum Reaktionszentrum; (b) Gefittetes AFM-Bild der LH2- (kleine Kreise) und LH1-Komplexe (große Kreise), wobei letztere das Reaktionszentrum RC umschließen.^{1b,d} Wiedergabe nach Lit. 1b mit Genehmigung von [Hu, X.; Schulten, K. *Physics Today* **1997**, 8, 28–34], Copyright [1997], American Institute of Physics. Wiedergabe nach Lit. 1d mit Genehmigung von National Academy of Sciences.

Die schematischen Modelle der Kristallstrukturen des LH2-Lichtsammelsystems und des RC-LH1-Komplexes sind in Abbildung 18 dargestellt und verdeutlichen die zyklische Anordnung der Bakteriochlorophyll-Moleküle, sowie die unterschiedliche Größe und Geometrie dieser makrozyklischen Molekülverbände, die den äußerst effektiven Energietransfer (von B800 über B850 zu B875) ermöglichen.

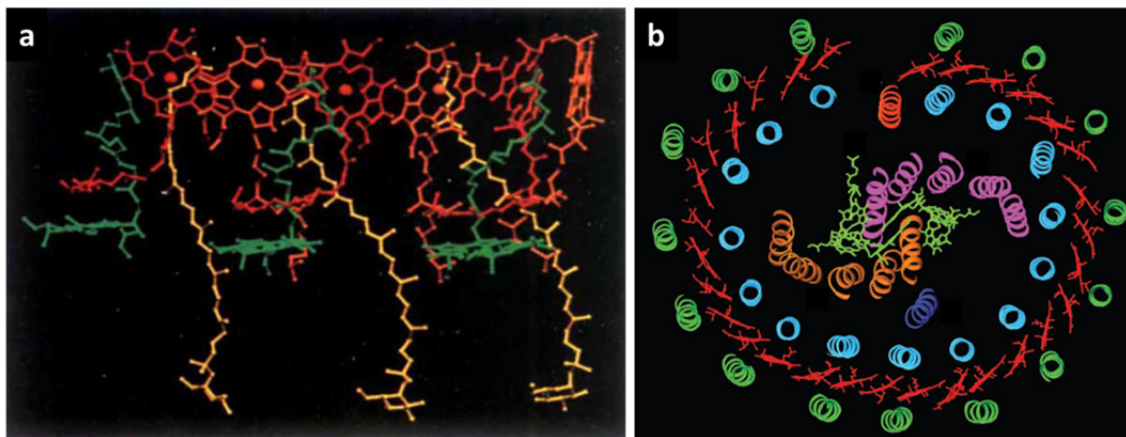


Abbildung 18. (a) Schematisches Modell des Lichtsammelsystems LH2, bestehend aus den zyklischen BChl-Anordnungen B800 (grün) und B850 (rot und orange), sowie Carotinoiden (gelb); (b) Schematisches Modell des RC-LH1-Komplexes, bestehend aus dem Lichtsammelsystem LH1, einer zyklische BChl-Anordnung B875 (rot), und dem Reaktionszentrum RC (grün in der Mitte), stabilisiert durch ein Proteingerüst.^{1a,c} Wiedergabe nach Lit. 1a mit Genehmigung von Macmillan Publishers Ltd: [NATURE] (McDermott, G.; Prince, S. M.; Freer, A. A.; Hawthornthwaite-Lawless, A. M.; Papiz, M. Z.; Cogdell, R. J.; Isaacs, N. W. *Nature* **1995**, *374*, 517–521), Copyright (1995). Wiedergabe nach Lit. 1c [Roszak, A. W.; Howard, T. D.; Southall, J.; Gardiner, A. T.; Law, C. J.; Isaacs, N. W.; Cogdell, R. J. *Science* **2003**, *302*, 1969–1972] mit Genehmigung von AAAS.

2.3.2 Künstliche Lichtsammelsysteme

Seit der Entdeckung der oben beschriebenen makrozyklischen Anordnungen der Bakteriochlorophyll-Chromophore in den Lichtsammelsystemen der Purpurbakterien wurde viel Forschergeist in die Nachahmung solch hoch effizienter Energietransport-Systeme gesteckt. Im Bestreben, künstliche Photosynthese-Systeme zu entwickeln, wurde eine ganze Reihe an wohldefinierten, vor allem Porphyrin-basierten Makrozyklen synthetisiert und bezüglich ihrem Anregungsenergie transfer entlang der zyklischen Chromophor-Anordnungen untersucht.^{31–34,63,64,65,66} Synthetisch wurden dabei zwei verschiedenen Strategien verfolgt: zum einen die Darstellung kovalent gebundener Makrozyklen (siehe auch Beispiel von Sanders und Anderson in Kapitel

2.1.2.1)^{31,32,33,34,2a,3,5} und zum anderen die Synthese durch Metallionenkoordination.^{63c,4,67} Solche künstlichen lichtsammelnden Makrozyklen dienen letztendlich nicht nur zum besseren Verständnis der natürlichen Photosynthese, sondern sind auch potentielle Kandidaten für den Einsatz in der organischen Elektronik, wie zum Beispiel in OFETs (*organic field effect transistors*) oder OLEDs (*organic light emitting diodes*).^{68,69} Im Folgenden werden einige Beispiele an Porphyrin- und PBI-basierten Makrozyklen vorgestellt (Kapitel 2.3.2.1 und 2.3.2.2).

2.3.2.1 Porphyrin-Makrozyklen

Ein prominentes Beispiel eines rigiden Porphyrin-Makrozyklus wurde von Sanders und Anderson vorgestellt und ist bereits in Kapitel 2.1.2.1 beschrieben.³¹

Einen weiteren sehr frühen Versuch, ein künstliches Lichtsammelsystem zu erschaffen, haben Lindsey und Mitarbeiter durch die Synthese des bis dato größten Makrozyklus mit sechs Porphyrin-Einheiten präsentiert (Abbildung 19).^{3,70} Das zyklische Hexamer konnte in einer einstufigen Templat-gesteuerten Reaktion unter Palladium-vermittelter Kreuzkupplung erhalten werden. Schon für dieses System konnte bereits ein relativ schneller und effizienter Energietransfer zwischen zwei benachbarten Porphyrinen gemessen werden.

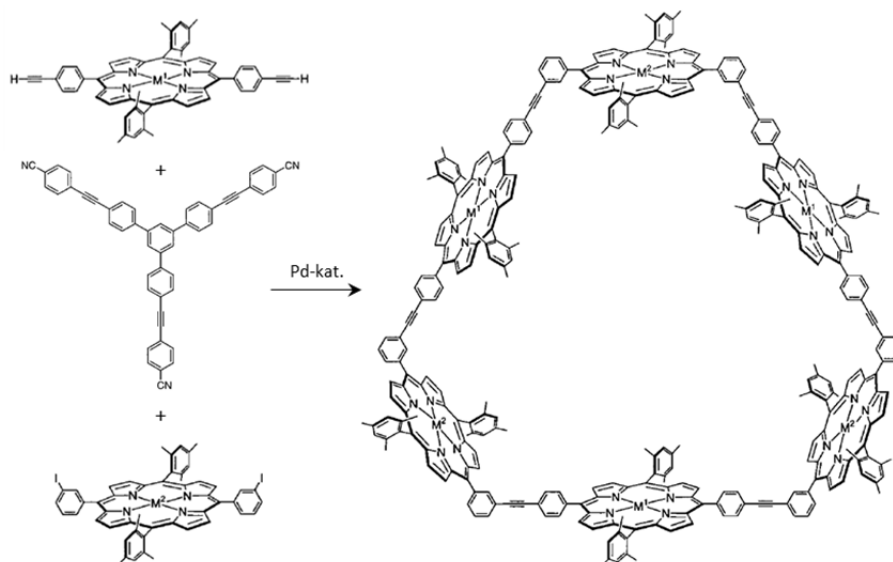


Abbildung 19. Synthese eines Makrozyklus, bestehend aus sechs Porphyrin-Einheiten, durch Templat-gesteuerte Reaktion unter Sonogashira-Bedingungen nach Lindsey und Mitarbeiter.^{3c} Wiedergabe nach Lit. 3c mit Genehmigung von (Li, J.; Ambrose, A.; Yang, S. I.; Diers, J. R.; Seth, J.; Wack, C. R.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8927–8940). Copyright (1999) American Chemical Society.

Kürzlich hat die Gruppe um Osuka kovalent gebundene Makrozyklen mit bis zu 32 Porphyrin-Einheiten vorgestellt.^{63b,c} Diese Makrozyklen wurden entweder schrittweise direkt verknüpft (Abbildung 20a) oder von einem Diporphyrin-Komplex beginnend aufgebaut, welcher über eine Phenylengruppe *meta*-verknüpft ist, und das lineare Oligomer schließlich nach Erhalt der gewünschten Größe in einem letzten Syntheseschritt unter *high dilution*-Bedingungen intramolekular verknüpft (Abbildung 20b). Durch die kovalente Bindung wird gewährleistet, dass die Systeme chemisch robust sind, zudem lassen sich die Abstände und die Orientierung der Moleküle gut einstellen. Für alle synthetisierten Makrozyklen (**CZ4** bis **CZ8** und **C12ZA** bis **C32ZA**) wurde ein effizienter Anregungsenergie transfer gemessen. Jedoch waren die beobachteten Prozesse lediglich für die Zyklen **CZ4** bis **CZ8** effizient genug, um mit dem natürlichen LH2-Komplex konkurrieren zu können.^{63b,c}

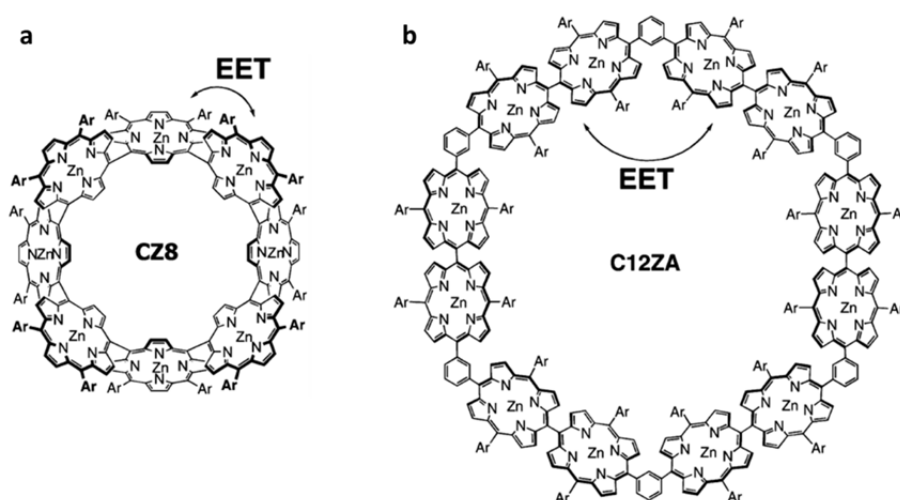


Abbildung 20. Kovalent verknüpfte Porphyrin-Makrozyklen nach Osuka und Kim.^{63b,c} (a) Zyklen mit vier (**CZ4**), sechs (**CZ6**) oder acht (**CZ8**) Chromophor-Einheiten mit direkt verknüpften Porphyrinen (hier: **CZ8**; Ar = 3,5-Di-*tert*-butylphenyl); (b) Zyklen mit zwölf (**C12ZA**) bis 32 (**C32ZA**) Chromophor-Einheiten, die über Phenylengruppen *meta*-verknüpft sind (hier: **C12ZA**; Ar = 4-Dodecyloxyphenyl). Wiedergabe nach Lit. 63c mit Genehmigung von (Aratani, N.; Kim, D.; Osuka, A. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1922–1934). Copyright (2009) American Chemical Society.

Ein besonders interessantes System, das dem natürlichen LH1-RC-Komplex sehr nahe kommt, wurde von Kobuke und Mitarbeiter beschrieben (Abbildung 21).^{4b} Es besteht aus einem neun Porphyrinmoleküle enthaltenden Makrozyklus, der an einen C₆₀-Zinkporphyrin-Tripod koordiniert ist. Das System funktioniert so, dass zuerst die zyklisch angeordneten Porphyrin-Einheiten Lichtenergie absorbieren, welche dann effektiv zu

einer im Zentrum befindlichen Akzeptor-Porphyrin-Einheit übertragen wird, woraufhin ein Elektronentransfer zu der C₆₀-Einheit induziert wird. Damit vereint das System praktisch alle Elemente eines Lichtsammelsystems inklusive Reaktionszentrum und imitiert damit sehr gut den natürlichen Photosynthese-Apparat der Purpurbakterien.

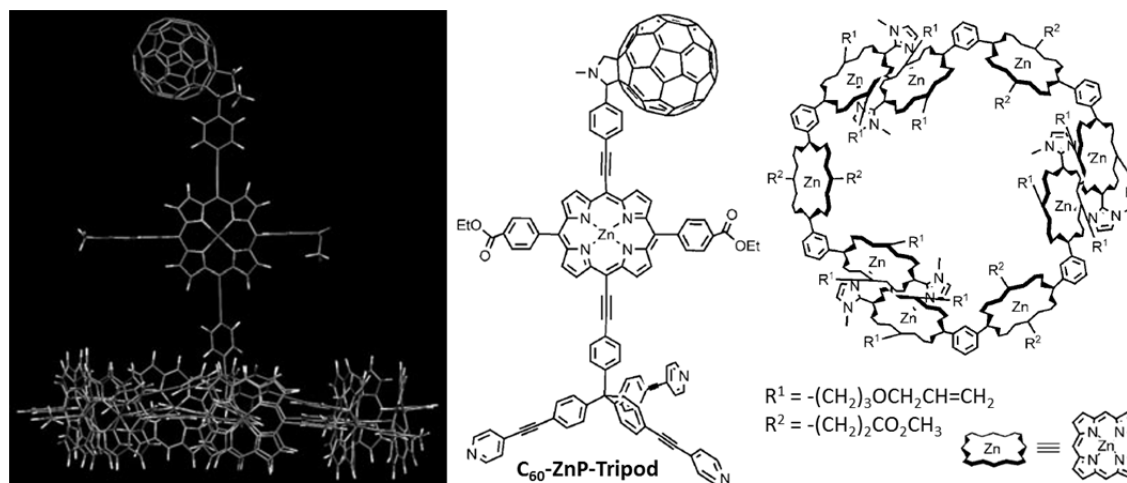


Abbildung 21. Molekulares Modell (links) und Bausteine (rechts) des künstlichen Lichtsammelsystem-Reaktionszentrum-Komplexes nach Kobuke und Mitarbeiter; der Porphyrin-Makrozyklus koordiniert dabei an den C₆₀-ZnP-Tripod.^{4b} Wiedergabe nach Lit. 4b mit Genehmigung von John Wiley & Sons.

2.3.2.2 PBI-Makrozyklen

Neben dem Einsatz von Porphyrinen für künstliche Lichtsammelsysteme wurden diverse andere Chromophore wie Oligothiophene,⁷¹ Tetrathiafulvalene⁷² und Carbazole⁷³ als lichtsammelnde Einheiten für Makrozyklen eingesetzt. Würthner und Mitarbeiter haben mit auf Perylenbisimiden⁶ basierten Makrozyklen zu diesem Thema beigetragen.⁷ Dabei wurde die Strategie der Metallionen-koordinierten Selbstassemblierung gewählt, durch die schon viele makrozyklische Systemen mit teils sehr komplexen Strukturen in hohen Ausbeuten dargestellt werden konnten.^{7e,74} Auf zwei Beispiele an Makrozyklen mit vier^{7a-}^g und drei^{7h} PBI-Einheiten soll hier kurz eingegangen werden.

Um den quadratischen, Metallionen-koordinierten PBI-Komplex aus Abbildung 22 darstellen zu können, wurde ein Übergangsmetall benötigt, das quadratisch planar koordiniert und über zwei freie *cis*-Positionen zur Koordination verfügt, während zwei andere nebeneinanderliegende Positionen (z.B. durch starke Chelat-Liganden) blockiert sind. Daher eignen sich mit *cis*-1,3-Bis(diphenylphosphino)-propan (dppp) geschützte Pt(II)- und Pd(II)-Komplexe besonders gut für diese Art der quadratischen Koordination. So wurden diese beiden gut verfügbaren Übergangsmetalle auch in der Arbeitsgruppe

Würthner für die Synthese einer ganzen Reihe von Perylenbisimid-Quadraten verwendet (hier: Pt(dppp)-Komplex). Durch das Zusammengeben der mit Pyridin-Einheiten ausgestatteten PBI-Liganden und dem Pt(dppp)(OTf)₂-Komplex in CH₂Cl₂ formierten sich die Makrozyklen selbstständig mit einer Ausbeute größer 90 %. Mit dem hier gezeigten Makrozyklus, der vier Perylen- und sechzehn Pyren-Molekülen beinhaltet, wird ein multichromophores System dargestellt, das einen schnellen und hoch effizienten Anregungsenergietransfer von den äußeren Pyren-Einheiten zum Perylen-Kern und einen sehr schnellen und effizienten Elektronentransfer aufweist.^{7f} Darüber hinaus weist ein nahezu identisches System mit Aminonaphthalimid-Farbstoffen statt der Pyren-Einheiten (und Pd statt Pt) eine sieben Mal höhere Fluoreszenzquantenausbeute für das PBI-Quadrat auf ($\Phi_{fl} = 0.37$ statt 0.05).^{7g}

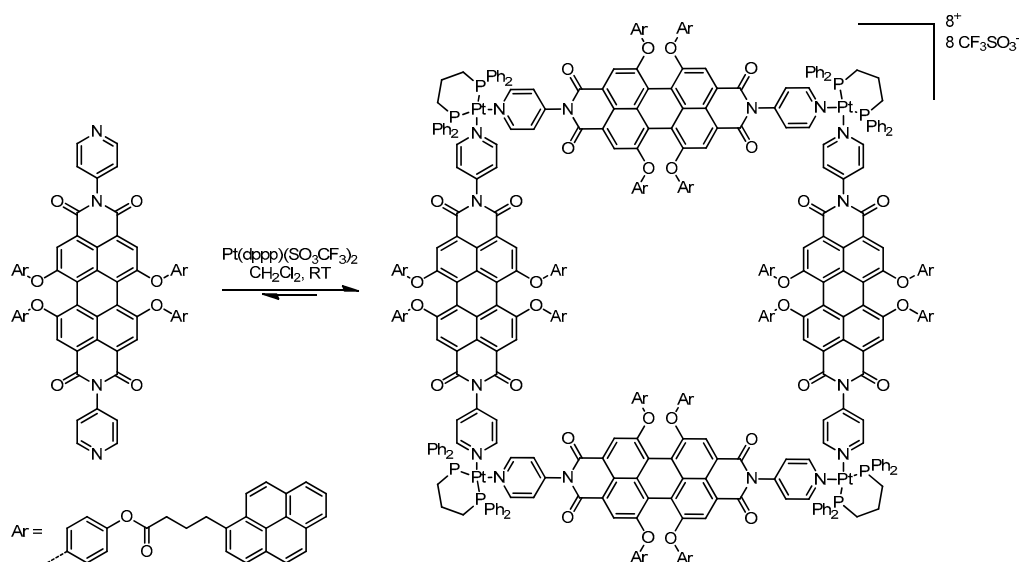


Abbildung 22. Synthese eines PBI-basierten quadratischen Makrozyklus durch Metallionen-induzierte Koordination nach Würthner und Mitarbeiter (dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphino)-propan).^{7a-g}

Im weiteren Bestreben, künstliche Lichtsammelsysteme zu entwickeln, wurde im Arbeitskreis Würthner ein weiterer PBI-basierter Makrozyklus durch Metallionen-induzierte Selbstassemblierung synthetisiert, das in Abbildung 23 gezeigte zyklische PBI-Trimer. Hier wurde der Perylen-Ligand mit einer in *meta*-Position befindlichen Terpyridin-Einheit ausgestattet, wodurch dieser in Gegenwart von Zinktriflat in einem Gleichgewicht zum zyklischen Trimer aus Abbildung 23 steht. Wird der PBI-Ligand dabei in stöchiometrischen Mengen eingesetzt, so liegt das Gleichgewicht auf Seiten des zyklischen Trimers (90 %). Der PBI-Makrozyklus wurde mit Rasterkraftmikroskopie (AFM) auf mögliche Selbstorganisation auf HOPG-Oberfläche untersucht (STM-

Messungen wurden zwar durchgeführt, es konnten jedoch aufgrund der sterisch anspruchsvollen Substituenten keine Strukturen einer Monolage aufgelöst werden). Es wurden zwei verschiedene Anordnungen beobachtet: zum einen eine lineare Anordnung der Makrozyklen entlang der Graphitachsen des HOPG und zum anderen 2D-Nanostrukturen in Bienenwaben-artiger Struktur, welche an die photosynthetische Membran der Purpurbakterien erinnert (Abbildung 24).

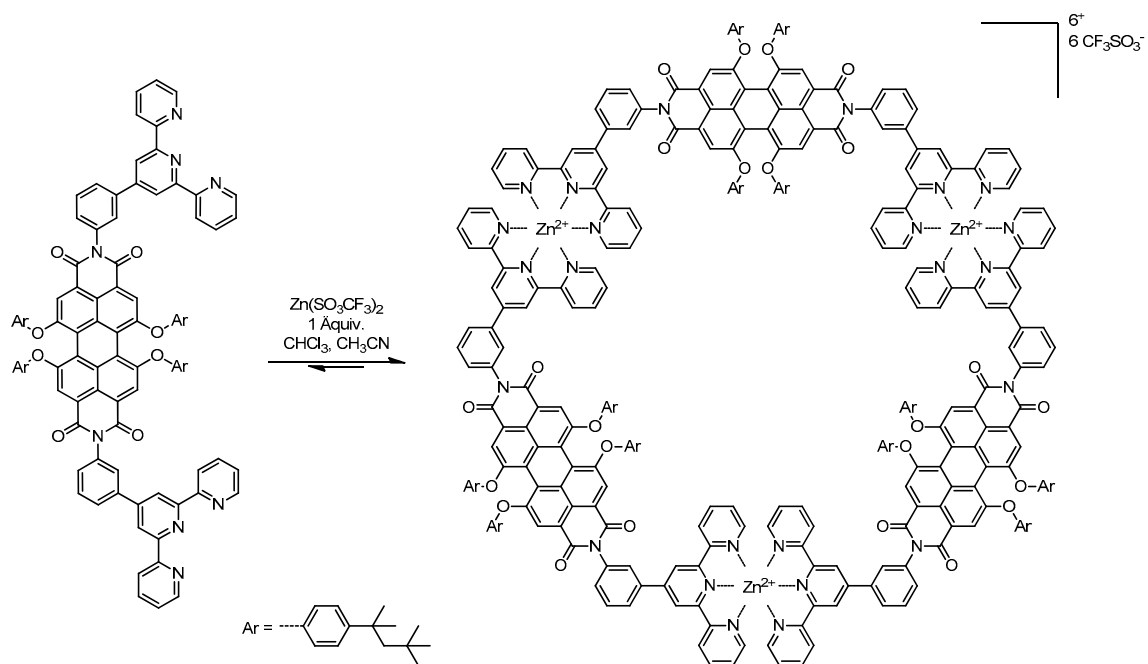


Abbildung 23. Synthese eines PBI-basierten zyklischen Trimers durch Metallionen-induzierte Koordination nach Stepanenko und Würthner.^{7h}

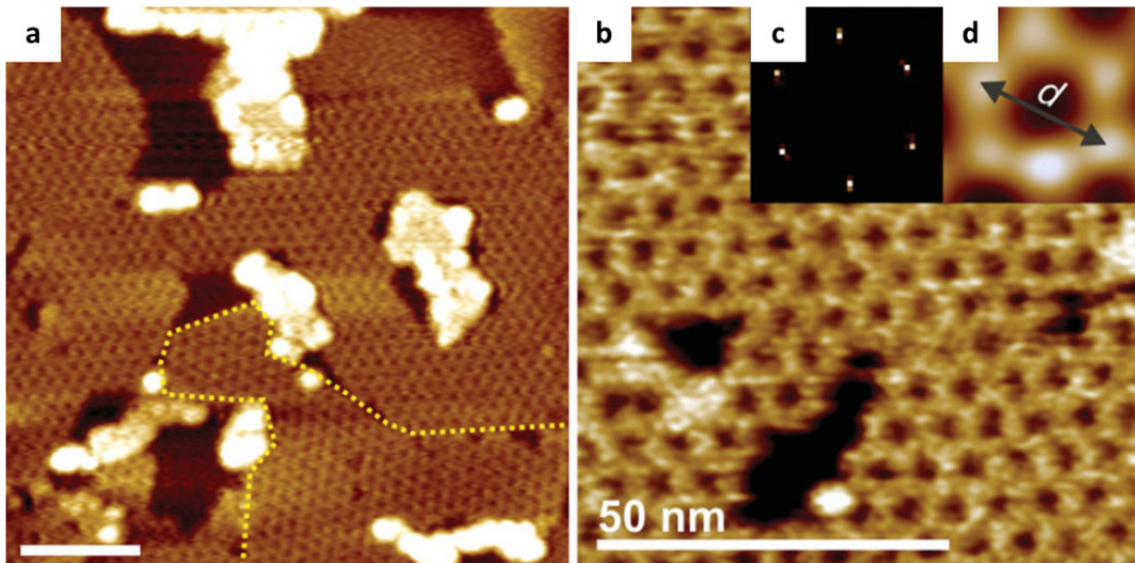


Abbildung 24. (a, b) AFM-Bilder der Bienenwaben-artigen Anordnung des zyklichen PBI-Trimers aus Abbildung 23 auf HOPG; (c) FFT-Analyse von (b); (d) vergrößerte und gefilterte hexagonale Einheit aus (b).^{7h} Wiedergabe nach Lit. 7h mit Genehmigung von John Wiley & Sons.

3. Kapitel: Ergebnisse und Diskussion

3.1 Sonogashira-Kreuzkupplung und Acetylen-Homokupplung

Palladium-katalysierte Reaktionen gehören heute zu den Grundlagen eines jeden modernen Synthesechemikers. Nicht ohne Grund wurden die drei Forscher Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi und Akira Suzuki im Jahr 2010 mit dem Chemie-Nobelpreis für die nach ihnen benannten Kreuzkupplungs-Reaktionen geehrt.⁷⁵ Diese Reaktionen ermöglichen einen leichten Zugang zu diversen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen unter milden Bedingungen und in großer Ausbeute. Sicherlich genauso verdient hätte Kenkichi Sonogashira mit dem Nobelpreis ausgezeichnet werden können, der ebenso im Jahr 1975 und nur kurz nach den voneinander unabhängigen Veröffentlichungen von Cassar⁷⁶ und Heck⁷⁷, eine sehr ähnliche Palladium-katalysierte Kreuzkupplung als Weiterentwicklung der Stephens-Castro-Reaktion⁷⁸ veröffentlicht hat.⁷⁹ Diese sogenannte Sonogashira-Kupplung (oder auch Sonogashira-Hagihara-Kupplung) findet heutzutage große Anwendung in der Verknüpfung von Arylhalogeniden mit terminalen Acetylenverbindungen.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein großer Teil der Syntheseschritte nach den Reaktionsbedingungen der Sonogashira-Kupplung durchgeführt, weshalb der Mechanismus hier kurz vorgestellt werden soll. Nach dem heutigen Stand der mechanistischen Aufklärung lässt sich diese Reaktion in zwei Zyklen aufteilen: den Palladium-Zyklus und den Kupfer-Zyklus, deren Zusammenspiel in Abbildung 25 dargestellt ist.⁸⁰ Als Palladium-Katalysator dient $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, ein gelber, kristalliner Feststoff, der aufgrund seiner Luft-Stabilität einfach zu handhaben ist. Dieser Pd(II)-Komplex wird *in situ* zum katalytisch wirksamen Pd(0)-Komplex reduziert. Dies kann durch die Oxidation des Amins zum Immonium-Ion, oder auch durch die oxidative Homokupplung zweier terminaler Acetylenverbindungen unter Entstehung einer Diacetylenverbindung geschehen (für letztere Reaktion siehe Abbildung 26, Schritte 1 bis 3). Ho und Mitarbeiter⁸¹ gehen durch Untersuchungen von Pd-katalysierten Homo- und Kreuzkupplungen sogar davon aus, dass die *in situ* Reduktion des Pd(II)-Komplexes zum Pd(0)-Komplex ausschließlich mit der oxidativen Homokupplung zweier terminaler

Acetylenverbindungen einhergeht, weshalb die unerwünschte Diacetylenverbindung immer im gleichen Anteil entsteht wie Pd(II)-Katalysator eingesetzt wurde. Daher ist eine Rückoxidation vom Pd(0)- zum Pd(II)-Komplex unbedingt zu vermeiden, weshalb die Sonogashira-Reaktion im sauerstofffreien Reaktionsmedium durchgeführt wird. Nur so kann gewährleistet werden, dass die Homokupplung als Nebenreaktion so weit wie möglich unterdrückt wird.

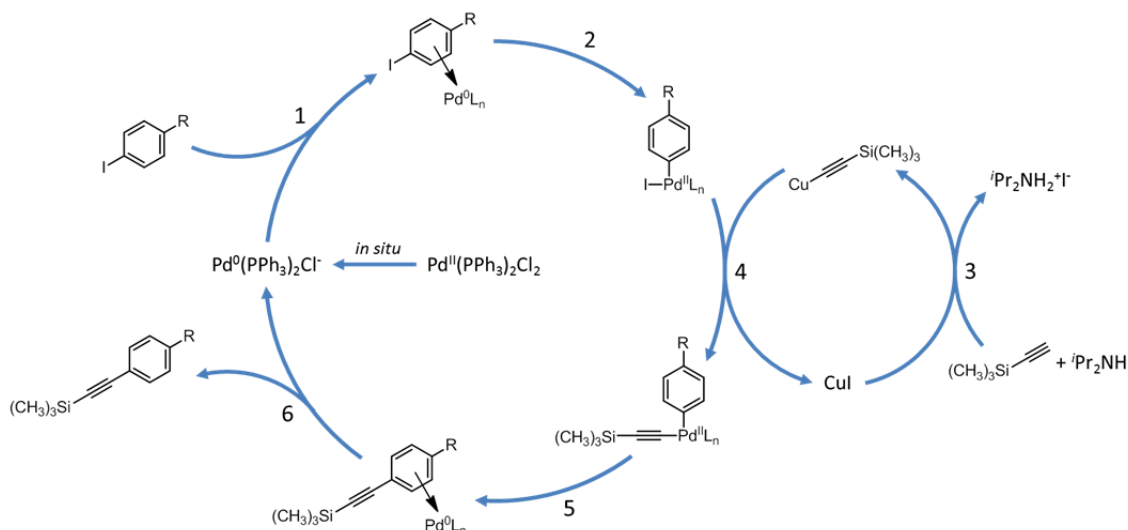


Abbildung 25. Palladium-katalysierte Arylierung einer terminalen Acetylenverbindung nach Sonogashira (hier: R = Perylen-Rest); **1:** Bildung eines π -Komplexes aus Aryliodid und katalytisch wirksamen Pd(0)-Komplex; **2:** Oxidative Addition des Aryliodids unter Ausbildung eines Pd(II)-Komplexes mit σ -gebundenem Arylrest; **3:** Bildung von Kupferacetylid; **4:** Transmetallierung durch Liganden-Austausch; **5:** Reduktive Eliminierung zu einem π -Komplex des Arylacetylens; **6:** Entstehung des Kupplungsprodukts unter Regeneration der reaktiven Pd(0)-Spezies.⁸⁰

Der Palladium-Zyklus (Abbildung 25) beginnt mit der Bildung eines π -Komplexes aus dem katalytisch wirksamen Pd(0)-Komplex und einem Aryliodid (1). Im nächsten Schritt kommt es zur oxidativen Addition des Aryliodids an den Pd(0)-Komplex unter Ausbildung einer Pd(II)-Spezies mit einem σ -gebundenen Arylrest (2). Nebenbei wird aus der terminalen Acetylenverbindung (hier: Trimethylsilylacetylen) unter Anwesenheit von katalytischen Mengen Kupferiodid und einem Überschuss an Diisopropylamin Kupferacetylid gebildet (3). Dies ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Sonogashira-Kupplung, da durch die in der Reaktionsmischung vorhandene Base immer nur ein ganz kleiner Bruchteil der Acetylenverbindung zum Ammoniumacetylid umgesetzt wird. Jedoch reagiert das Ammoniumacetylid sofort mit Kupferiodid zum Kupferacetylid weiter, welches dann in den Palladium-Zyklus als reaktive Spezies

einfließt. Dabei kommt es durch eine Transmetallierung zum Austausch zweier Liganden am Palladiumatom, das Iod wird durch die Acetylenverbindung ersetzt und zusätzlich wird das Kupferiodid zurückerhalten (4). Der nächste Schritt ist die reduktive Eliminierung zu einem π -Komplex des Arylacetylens (5). Im letzten Schritt zerfällt der π -Komplex in das kreuzgekuppelte Acetylen-Produkt und den reaktiven Pd(0)-Komplex, womit sich der Kreis schließt und der Reaktionszyklus erneut beginnt (6).

Ein weiterer entscheidender Reaktionsschritt der vorliegenden Arbeit ist die Homokupplung von terminalen Acetylenverbindungen, welche im letzten Syntheseschritt der Makrozyklen Anwendung findet. Für gewöhnlich wird diese oxidative Acetylen-Homokupplung unter literaturbekannten Reaktionsbedingungen nach Glaser (CuCl, O₂)^{82,83}, Hay (CuCl, TMEDA, O₂)⁸⁴, Eglinton (CuSO₄ bzw. [Cu(OAc)₂], Pyridin)^{85,86} oder Breslow (CuCl, CuCl₂, sauerstofffreies Pyridin)⁸⁷ durchgeführt. Bei einigen der hier durchgeführten Reaktionen wurden Glaser- und Hay-Bedingungen getestet, wodurch jedoch keine oder nur eine sehr geringe Ausbeute erzielt wurde. Daher wurde die oxidative Homokupplung mit einem Pd(II)-Komplex als Katalysator unter Anwesenheit von Kupferiodid durchgeführt (Sonogashira-Bedingungen). Eine Methode, die unter anderem von Iyoda und Mitarbeiter⁸⁸ angewandt wurde.⁸⁹

Ein möglicher Mechanismus der Homokupplung zweier terminaler Alkine unter Sonogashira-Bedingungen wurde von Swager und Mitarbeiter beschrieben und ist in Abbildung 26 schematisch dargestellt.⁹⁰ Der Kupfer-Zyklus ist der gleiche wie bei der Sonogashira-Kupplung: aus Kupferiodid und einer terminalen Acetylenverbindung (deprotoniert durch das Amin) entsteht eine Kupferacetylid-Verbindung (1). Das Kupferacetylid fließt in den Palladium-Zyklus ein und reagiert mit dem Pd(II)-Komplex zu einer Palladium-Diacetylen-Verbindung (2). Durch reduktive Eliminierung des gewünschten Diacetylens wird der Pd(0)-Komplex Pd(PPh₃)₂ gebildet (3). Dieser Pd(0)-Komplex wird durch das Oxidationsmittel Benzochinon zu einem Pd(II)-Komplex oxidiert (4), so dass der Kreis geschlossen wird und der Reaktionszyklus erneut ablaufen kann.

In der vorliegenden Arbeit wird als Oxidationsmittel jedoch statt Benzochinon der in der Luft vorhandene Sauerstoff verwendet. Dieser liegt in den Lösungsmitteln in unbekannter Konzentration vor, da für die Homokupplungen nicht-entgastes Dichlormethan und Diisopropylamin verwendet wurden, welche zuvor lediglich über den Rotationsverdampfer destilliert wurden. Zwei Ausnahmen bilden die Synthesen von

rotem und grünem Dimer, **r2s4** bzw. **g2s4**, aus Schema 4 (Kapitel 3.2.1.2), bei denen in einem ersten Versuch mit entgastem THF/Diisopropylamin Sonogashira-Bedingungen angewandt wurden. Hier ermöglichten vermutlich geringe Restsauerstoffmengen die Homokupplung. Für alle weiteren in dieser Arbeit beschriebenen Zyklisierungen führten diese Bedingungen nicht oder nur in geringen Ausbeuten zum gewünschten Makrozyklus, weshalb stattdessen ein nicht-entgastes Dichlormethan/Diisopropylamin-Gemisch und *high dilution*-Bedingungen eingesetzt wurden.

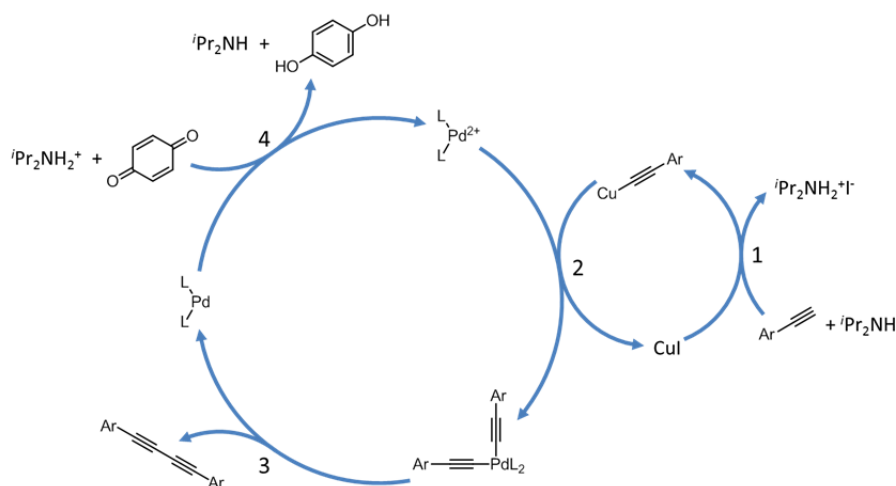


Abbildung 26. Vorschlag eines katalytischen Zyklus für eine Pd(II)-katalysierte Acetylen-Homokupplung zweier terminaler Acetylenverbindungen unter Anwesenheit von CuI nach Swager und Mitarbeiter (hier: Ar = Perylen-Rest); **1:** Bildung von Kupferacetylid; **2:** Transmetallierung unter Bildung einer Palladium-Diacetylen-Verbindung; **3:** Reduktive Eliminierung unter Abspaltung des gewünschten Diacetylens; **4:** Rückoxidation vom Pd(0)- zum Pd(II)-Komplex.⁹⁰

3.2 Zyklische Dimere

In diesem Kapitel wird zunächst die Synthese von zyklischen PBI-Dimeren beschrieben. Dabei wurden drei verschiedene Perylen-Chromophore verwendet die sich in ihren Substituenten in den Bucht-Positionen unterscheiden und dadurch jeweils spezifische optische und elektrochemische Eigenschaften aufweisen. Diese Unterschiede machen sich auch in der Farbe bemerkbar: sind die Bucht-Positionen nicht substituiert, so ist das Perylen orange, mit *tert*-Butylphenoxy-Gruppen in den 1,6,7,12-Positionen ist es rot und mit Pyrrolidin-Substituenten in den 1,7-Positionen ist es grün. Im Folgenden werden die Perylen-Verbindungen entsprechend ihrer Farbe mit *orange*, *rot* und *grün* bezeichnet und die entsprechenden Perylenbisimide (PBI) mit *oPBI*, *rPBI* bzw. *gPBI* abgekürzt. Nach der

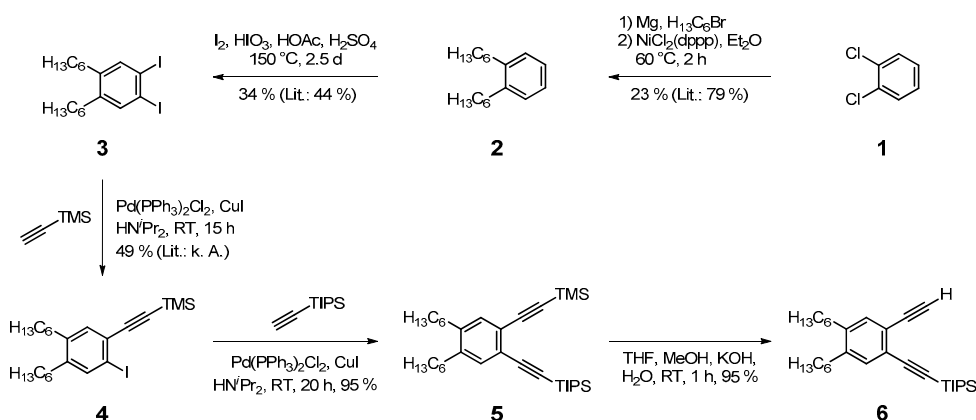
Synthese wird als nächstes die Struktur der Dimere beispielhaft am roten Dimer **r2s4** (2 rote PBI-, 4 Spacer-Moleküle) durch molekulares Modeling verbildlicht. Anschließend wird auf die spezifischen optischen Eigenschaften eingegangen, die durch die spezielle Anordnung der Chromophore in den PBI-Dimeren beobachtet werden. Abgeschlossen wird dieses Kapitel durch die Diskussion der Cyclovoltammetrie-Untersuchungen.

3.2.1 Synthese von orangenen, roten und grünen PBI-Dimeren

3.2.1.1 Synthese des Spacer-Moleküls

Das zweifach acetylierte, jedoch einseitig TIPS-geschützte Benzol-Derivat **6** wurde als Spacer-Molekül (Verknüpfungsmolekül) für die Synthese aller gezeigten zyklischen Dimere verwendet. Begonnen wurde die Synthesesequenz zu Verbindung **6** aus Schema 1 mit dem kommerziell erhältlichen 1,2-Dichlorbenzol (**1**), bei welchem gemäß Literaturvorschrift⁹¹ durch eine Kumada-Kupplung die Chlor-Funktionen durch C₆H₁₃-Ketten substituiert wurden. Dies gelang mit mäßiger Ausbeute (23 %), was auf einen unvollständigen Umsatz von Bromhexan mit Magnesium zur nukleophilen Spezies (Grignard-Reagenz) zurückzuführen ist. Zudem wurden Verluste bei der abschließenden fraktionierenden Destillation in Kauf genommen, da die Synthese in großem Maßstab durchgeführt wurde und in erster Linie die Reinheit Priorität hatte. Der nächste Schritt war die ebenfalls literaturbekannte Iodierung des erhaltenen 1,2-Dihexylbenzols (**2**) mit Iod und Iodsäure in einem Gemisch aus konzentrierter Essig- und Schwefelsäure zum 4,5-Dihexyl-1,2-diiodbenzol (**3**).⁹¹ Bei der Reaktion entstandene Isomere, wie zum Beispiel die Triiod-Verbindung, konnten durch mehrfache Umkristallisation aus destilliertem Aceton entfernt werden. Die dabei entstandenen Ausbeuteverluste (erreicht wurden 34 % Ausbeute anstatt der 44%igen Literatúrausbeute) wurden für einen hohen Reinheitsgrad in Kauf genommen. Um bei späteren Reaktionen eine hohe Selektivität zu erreichen, sollte bei der folgenden Synthese-Stufe nur eine der beiden Iod-Funktionen in einer Sonogashira-Kupplung mit Trimethylsilylacetylen umgesetzt werden. Hier wurde die Literaturvorschrift von Swager und Mitarbeiter⁹¹ leicht abgewandelt, indem statt 1.05 nur 0.7 Äquivalente Trimethylsilylacetylen eingesetzt wurden. Bei 1.05 Äquivalenten Trimethylsilylacetylen konnten zwar Ausbeuten von 45 – 55 % erreicht werden, jedoch war es möglich bei der Verwendung von 0.7 Äquivalenten Trimethylsilylacetylen neben 49 % des erwünschten Produkts **4** noch 40 % des Edukts **3** durch Säulenchromatographie

mit *n*-Hexan zu isolieren. Die beiden letzten Stufen setzten sich aus einer weiteren Sonogashira-Kupplung und der abschließenden Entfernung der TMS-Schutzgruppe zusammen. Bei der Substitution der verbliebenen Iod-Funktion wurde ein leichter Überschuss an Triisopropylsilylacetylen eingesetzt, wodurch eine nahezu quantitative Ausbeute erreicht wurde. Die Entfernung der TMS-Schutzgruppe wurde in einem Gemisch aus THF und Methanol mit KOH durchgeführt. Hier konnte das Spacer-Molekül **6** letztendlich durch Filtration über Kieselgel mit *n*-Hexan aufgereinigt und ebenfalls in fast quantitativer Ausbeute erhalten werden.



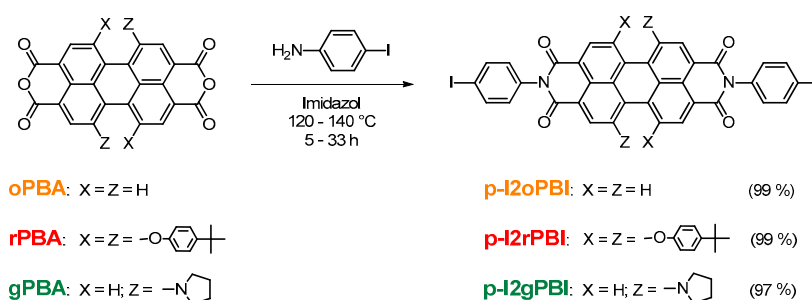
Scheme 1. Synthesesequenz zur Darstellung des Spacer-Moleküls **6**; die ersten drei Stufen bis zum 2-(Trimethylsilyl)ethynyl-4,5-dihexyl-1-iodbenzol (**4**) sind literaturbekannt.⁹¹

3.2.1.2 Synthese der PBI-Dimere

Die in den Imid-Positionen mit *para*-Iodphenylen funktionalisierten Perylenbisimide **p-I2oPBI**, **p-I2rPBI** und **p-I2gPBI** aus Schema 2 wurden als Ausgangsstoffe für die Synthese der zyklischen Dimere verwendet und aus den entsprechenden Perylenbisanhydriden (PBA) hergestellt. Das orangene Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid war bereits im Arbeitskreis vorhanden. Rotes und grünes PBA wurden nach Literaturvorschrift ausgehend von 1,6,7,12-Tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid^{92,93} bzw. 1,7-Dibromperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid^{94,95} synthetisiert.

Das orangene, rote und grüne Perylenbisanhydrid wurde jeweils mit einem großen Überschuss an 4-Iodanilin in Imidazol bei Temperaturen zwischen 120 und 140 °C umgesetzt (Schema 2). Durch das Lösen des jeweiligen Reaktionsgemisches in CH₂Cl₂ konnten überschüssiges 4-Iodanilin und Imidazol nach der Reaktion sehr leicht durch Waschen mit einer 2M HCl-Lösung entfernt werden und die gewünschten Produkte

p-I2rPBI und **p-I2gPBI** nach anschließender Filtration über Kieselgel mit CH_2Cl_2 in fast quantitativen Ausbeuten in Reinform erhalten werden. Eine Ausnahme bildete die Reaktion des orangenen PBA mit dem Amin, da hier sowohl das Edukt **oPBA** als auch das Produkt **p-I2oPBI** in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich sind. Die Reaktion wurde wie oben beschrieben durchgeführt, jedoch wurde in diesem Fall das Reaktionsgemisch über eine Fritte abgesaugt und das Anilinderivat und Imidazol durch Spülen mit 2M HCl-Lösung, Methanol und CH_2Cl_2 entfernt, wodurch das Rohprodukt von **p-I2oPBI** in einer Ausbeute von 99 % erhalten wurde.

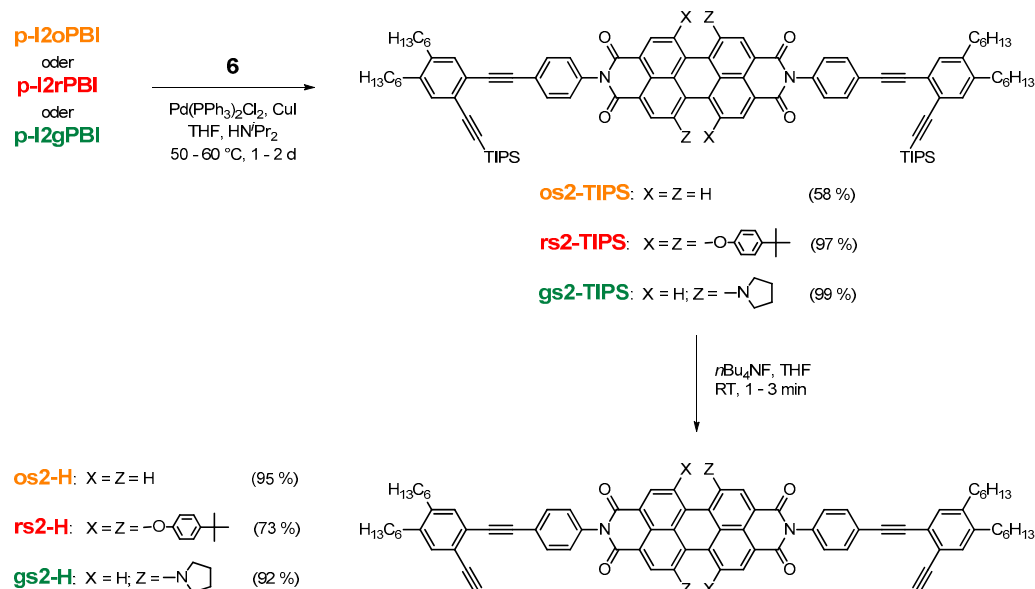


Schema 2. Darstellung der Perylenbisimide **p-I2oPBI**, **p-I2rPBI** und **p-I2gPBI** durch Kondensation der entsprechenden Perylenbis-anhydride mit 4-Iodanilin.

Die Anbindung des Spacer-Moleküls **6** an die Perylenbisimide ist in Schema 3 dargestellt. Dabei wird Verbindung **6** mit Hilfe einer Sonogashira-Kupplung an die Chromophor-Verbindungen **p-I2oPBI**, **p-I2rPBI** und **p-I2gPBI** geknüpft. Für das rote und grüne Perylen verlief die Reaktion reibungslos in einer Mischung aus entgastem THF/Diisopropylamin (5:1 Vol%) unter Argonatmosphäre und es wurden für die gewünschten Produkte **rs2-TIPS** und **gs2-TIPS** quantitative Ausbeuten erhalten. Das orangene Perylen **p-I2oPBI** bereitete aufgrund seiner Unlöslichkeit Schwierigkeiten. Unter identischen Reaktionsbedingungen, wie für das rote und grüne Perylen konnte aus der **p-I2oPBI**-Suspension das erwünschte Produkt **os2-TIPS** nur in 10%iger Ausbeute erhalten werden. Die Ausbeute konnte auf bis zu 58 % gesteigert werden, indem statt normalen Rundkolben dickwandige Glasfläschchen mit Schraubverschluss (Volumen: 7 mL) verwendet und die Reaktanden in hoher Konzentration eingesetzt wurden. Vermutlich kam es durch die größere räumliche Nähe der Reaktanden und einem erhöhten Druck zu einer verbesserten Reaktion.

Das Entfernen der Schutzgruppen wurde in THF mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) durchgeführt. Durch Reaktionskontrolle mit DC wurde eine optimale

Reaktionszeit von ein bis drei Minuten ermittelt. Die orangene und grüne geschützte Verbindung wurde jeweils quantitativ zu **os2-H** und **gs2-H** umgesetzt, wohingegen die Ausbeute von **rs2-H** bei 73 % lag.

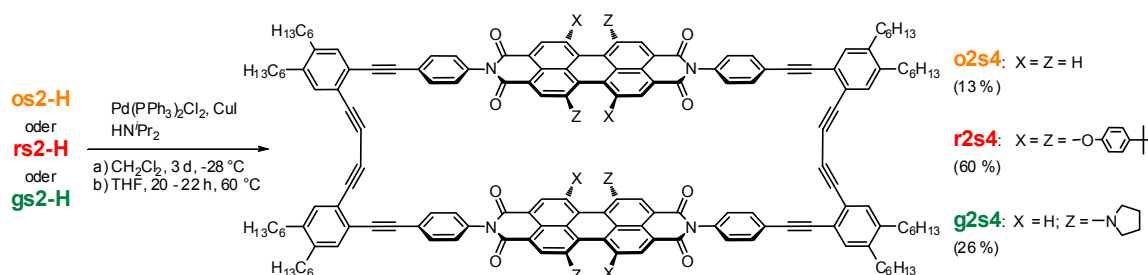


Schema 3. Darstellung der PBI-Verbindungen **os2-TIPS**, **rs2-TIPS** und **gs2-TIPS** durch Sonogashira-Kupplung und Abspaltung der TIPS-Schutzgruppen zu den Verbindungen **os2-H**, **rs2-H** und **gs2-H**.

Ausgehend von den terminal Acetylen-substituierten Verbindungen **os2-H**, **rs2-H** und **gs2-H** konnten die zyklischen Dimere **o2s4**, **r2s4** und **g2s4** dargestellt werden (Schema 4). Die Reaktion zum roten und grünen Dimer wurde jeweils unter Sonogashira-Bedingungen, also in einem entgasten THF/Diisopropylamin-Gemisch mit Palladium- und Kupferkatalysatoren bei 60 °C durchgeführt und die erhaltenen Rohprodukte wurden säulenchromatographisch (**r2s4**) bzw. mit *Recycling* GPC (**g2s4**) aufgereinigt (ein Exkurs zur *Recycling*-Technik findet sich in Kapitel 3.3.1). Die bei der Reaktion stattfindende Umsetzung ist die für gewöhnlich ungewollte Nebenreaktion der Sonogashira-Kupplung: die oxidative Homokupplung zum Diin bzw. Diacetylen. Aber erst die hier angewandten Bedingungen machten die relativ hohen Ausbeuten für eine nicht durch Template gesteuerte Zyklisierung möglich (**r2s4**: 60 %; **g2s4**: 26 %). Die Umsetzung läuft nur relativ langsam ab (vermutlich durch den minimalen Restsauerstoff im Reaktionsgemisch), wodurch die intramolekulare Reaktion offensichtlich begünstigt wird. Versuche unter gewöhnlichen Homokupplungs-Bedingungen, u.a. mit Sauerstoff, um die Homokupplung zu beschleunigen oder gemäß Bedingungen nach Glaser⁸² bzw. Hay⁸⁴

resultierten in höheren Anteilen an polymeren Nebenprodukten und stark verminderter oder gleich gar keiner Ausbeute an zyklischem Dimer.

Das orangene Dimer **o2s4** wurde unter anderen Bedingungen dargestellt, da unter den für das rote und grüne Dimer verwendeten Reaktionsbedingungen fast ausschließlich polymere Nebenprodukte im DC nachgewiesen wurden. Wurde die Reaktion jedoch mit dem Pd-Katalysator und Kupferiodid in Luftsauerstoff-haltigen Dichlormethan/Diisopropylamin (16:1 Vol%) unter *high dilution*-Bedingungen bei $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ über drei Tage durchgeführt, so konnte das gewünschte orangene Dimer **o2s4** mit Hilfe von *Recycling* GPC in 13%iger Ausbeute isoliert werden.



Schema 4. Zyklisierung der Verbindungen **os2-H**, **rs2-H** und **gs2-H** zu den Dimeren **o2s4**, **r2s4** und **g2s4** unter den Reaktionsbedingungen a) für das orangene Dimer und b) für das rote und grüne Dimer.

3.2.2 Molekulares Modell und NMR

Um einen besseren Einblick in die Struktur der zyklischen Dimere zu erhalten, wurde am Beispiel des roten Dimers **r2s4** durch Strukturoptimierung mit einfacher Kraftfeldberechnung (HyperChem 7, Methode: MM+) ein molekulares Modell erstellt. In Abbildung 27 sind drei Ansichten der erhaltenen Struktur gezeigt (Frontansicht, Draufsicht, Seitenansicht). Mit dem Modell wird die gegenüberliegende Stellung der beiden Perylen-Chromophore sehr gut verdeutlicht. Es ist zu erkennen, dass die PBIs bezüglich ihrer N-N-Achse nicht parallel übereinander liegen, wie es die Strukturformeln fälschlicherweise erscheinen lassen, sondern dass sie zueinander verdreht vorliegen. Es ist auch zu beobachten, dass es sich bei dem Dimer um ein sehr symmetrisches Molekül handelt, welches drei Drehachsen (je C₂) besitzt, womit sich eine D₂-Symmetrie ergibt. Die drei gezeigten Blickwinkel in Abbildung 27 entsprechen jeweils der Sicht entlang der drei C₂-Drehachsen. Das Molekül lässt sich also bei Drehung um 180° einer jeden Achse exakt auf sich abbilden.

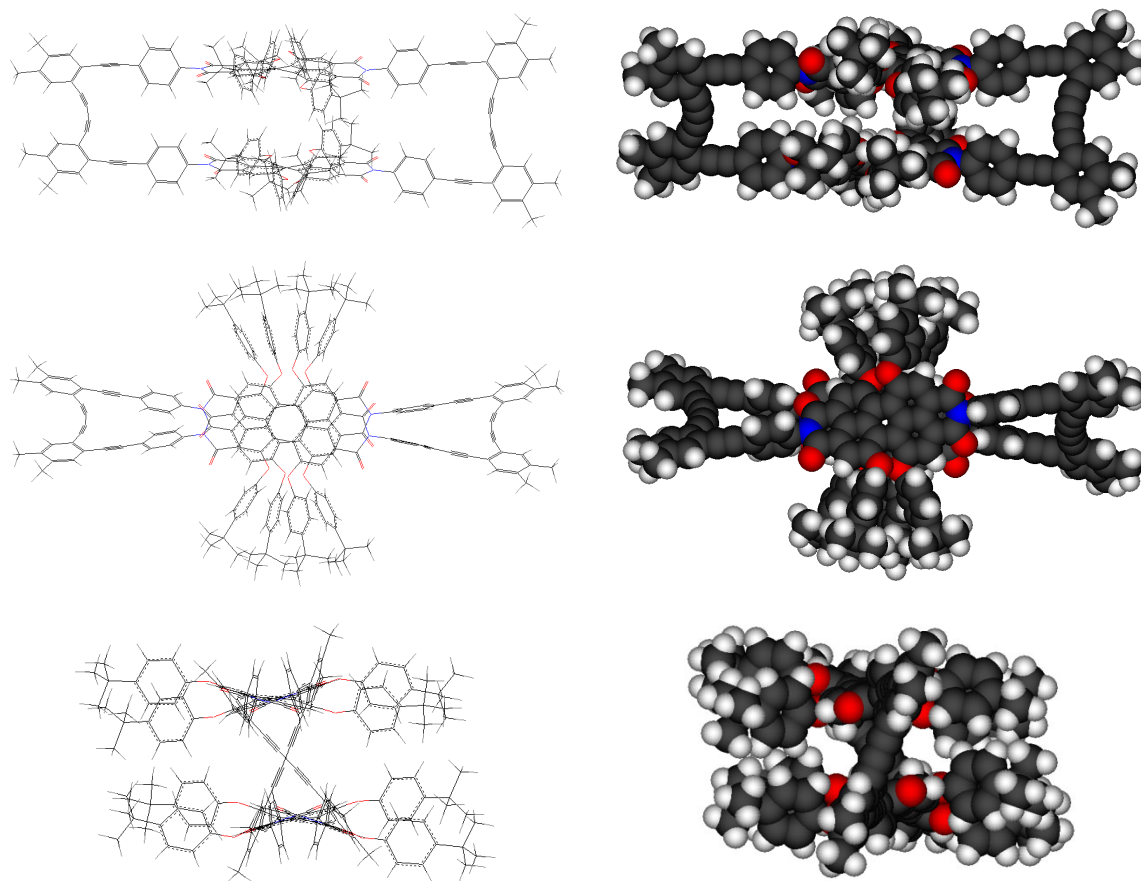


Abbildung 27. Mit HyperChem optimierte Struktur (Kraftfeldberechnung, Methode: MM+) des roten Dimers **r2s4**, wobei die Frontansicht (oben), die Draufsicht (Mitte) und die Seitenansicht (unten) dargestellt sind; diese drei Ansichten entsprechen zugleich dem Blick entlang der drei C_2 -Drehachsen (D_2 -Symmetrie); Kohlenstoff ist schwarz, Wasserstoff weiß, Sauerstoff rot und Stickstoff blau dargestellt; aus Übersichtsgründen und Verringerung des Zeitaufwands bei der Berechnung wurden die Hexyl-Reste an den Spacer-Molekülen durch Methylgruppen ersetzt.

Das gezeigte Modell wird auch durch NMR-Untersuchungen gestützt. So werden im ^1H -NMR Spektrum für das monomere Referenzmolekül **rs2-H** ein Singulett-Signal, für das Dimer **r2s4** jedoch zwei Singulett-Signale für die Perylenprotonen beobachtet (Abbildung 28), da nur noch vier der acht Perylenprotonen magnetisch äquivalent sind. Dabei handelt es sich um jeweils zwei diagonal gegenüberliegende Perylenprotonen pro Chromophor, welche in Abbildung 29 mit roten und grünen Kreisflächen (Protonen 2 + 8 bzw. 5 + 11) gekennzeichnet sind und sich durch Drehung um die drei C_2 -Achsen jeweils aufeinander abbilden lassen. Ebenso wird auch jeweils für die zwei Signale der *tert*-Butylphenoxy-Protonen eine Aufspaltung beobachtet (Protonen $1^2 + 1^6$ bzw. $6^2 + 6^6$ und $1^3 + 1^5$ bzw. $6^3 + 6^5$), was im Einklang mit einem D_2 -symmetrischen chiralen Gerüst steht, wie es in Abbildung 27 dargestellt ist.

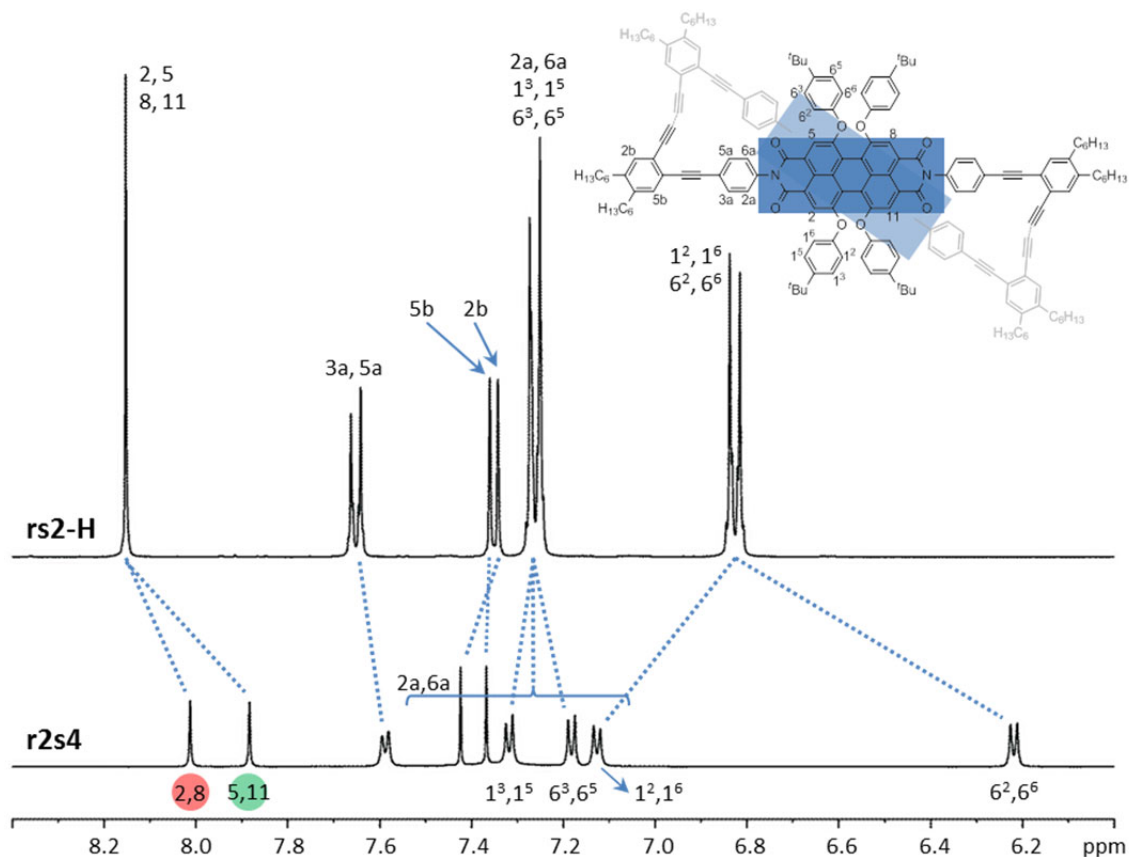


Abbildung 28. Vergleich der ^1H -NMR-Signale von **rs2-H** und **r2s4** im aromatischen Bereich.

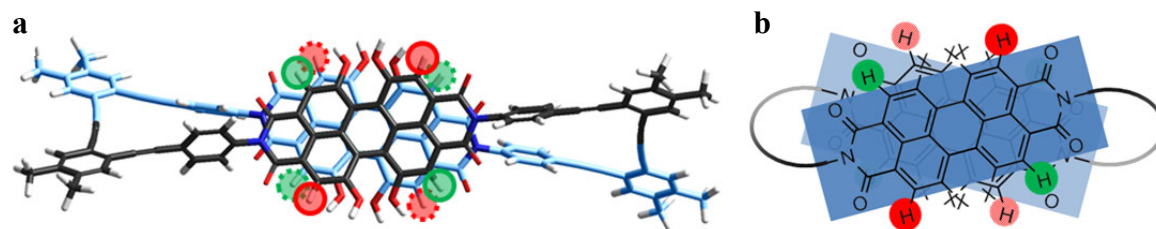


Abbildung 29. (a) Molekulares Modell und (b) schematische Darstellung des roten Perylen-Dimers **r2s4**; magnetisch äquivalente Perylenprotonen sind mit roten bzw. grünen Kreisflächen hervorgehoben; aus Übersichtsgründen sind beim molekularen Modell die tieferliegenden Kohlenstoffe hellblau dargestellt und die sperrigen *tert*-Butylphenoxy-Gruppen durch Wasserstoffe ersetzt. Es ist anzumerken, dass lediglich die Anordnung mit *P*-Helizität dargestellt ist, obwohl die Moleküle aus einer 1:1-Mischung von *P*- und *M*-helikalen PBI-Dimeren bestehen.

Um die Flexibilität des PBI-Dimers **r2s4** unter Erhöhung der Temperatur zu untersuchen, wurden temperaturabhängige ^1H -NMR-Messungen durchgeführt. Abbildung 30 zeigt die temperaturbedingte spektrale Veränderung der NMR-Signale im aromatischen Bereich. Bei höheren Temperaturen wird eine Koaleszenz zu einem Signal für die Signale der Perylenprotonen 2, 5, 8 und 11, sowie für die Signale der aromatischen Protonen der *tert*-

Butylphenoxy-Einheiten beobachtet. Diese Veränderungen deuten auf eine höher symmetrische Spezies hin und kann einem „Umklappen“ der zwei gegenüberliegenden PBI-Einheiten zwischen der *P*- und *M*-helikalen PBI-Anordnung zugeschrieben werden, welches schneller als die NMR-Zeitskala abläuft. Dieses „Umklappen“ ist in Abbildung 31 modellhaft dargestellt. Es wird erwartet, dass die PBI-Chromophore im Übergangszustand eine parallele Ausrichtung in Bezug auf ihre N-N-Achse haben, welche gleichzeitig mit einem Verlust der Chiralität und einer Erhöhung des Abstandes zwischen den π -Flächen der PBIs einhergeht.

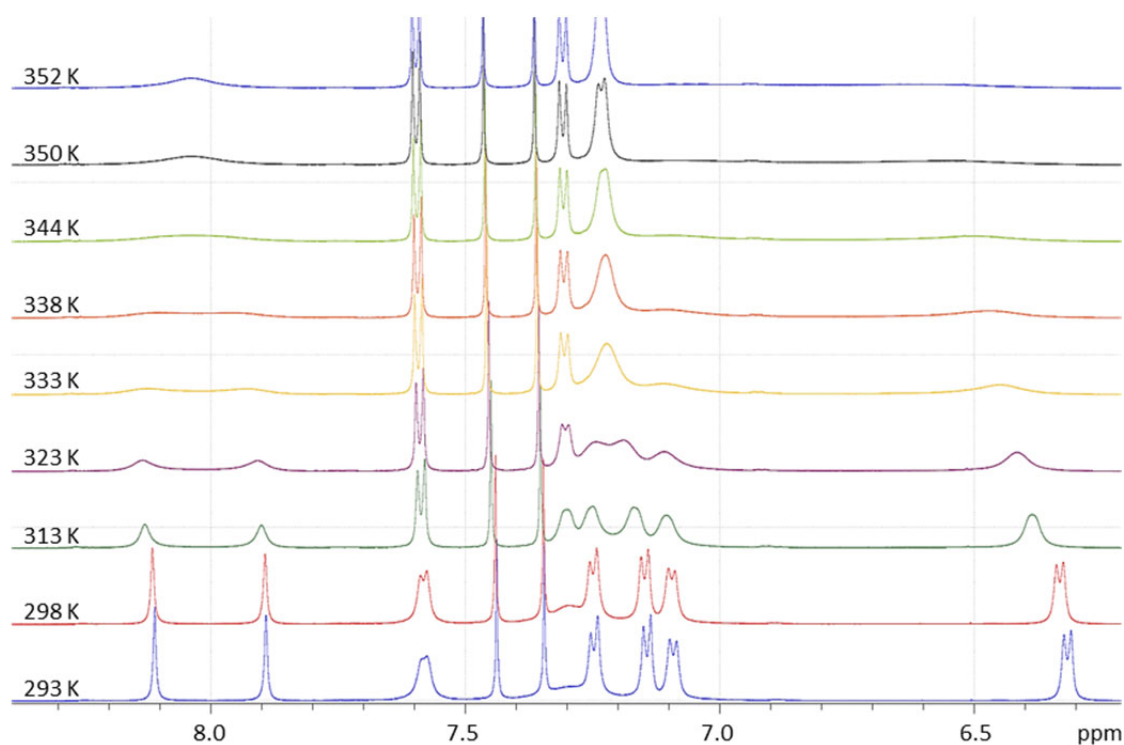


Abbildung 30. Temperaturbedingte spektrale Veränderungen der ¹H-NMR-Signale in der aromatischen Region des Dimers **r2s4** in Tetrachlorethan-D₂ (293 – 352 K).

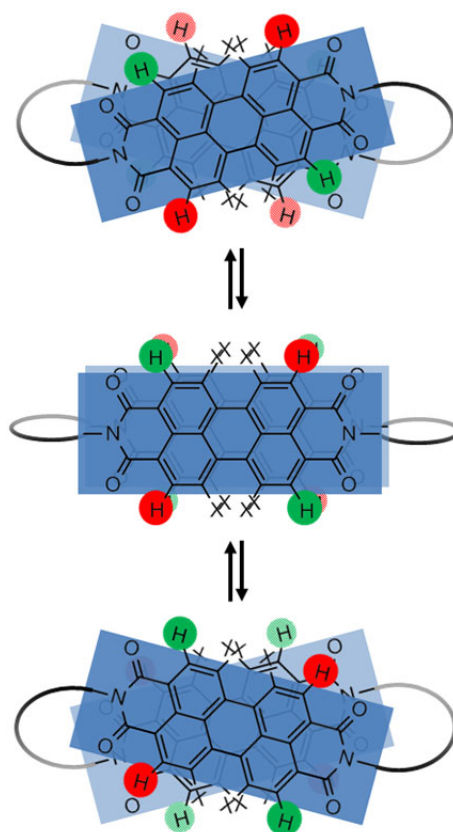


Abbildung 31. Schematische Darstellung des „Umklappens“ der zwei PBI-Einheiten von **r2s4** über einen nicht-chiralen Übergangszustand, in welchem die beiden Chromophore in Bezug auf ihre N-N-Achse eine parallele Ausrichtung aufweisen.

3.2.3 Optische Spektroskopie und Studien zur Aggregation

Die optischen Eigenschaften der Dimere **o2s4**, **r2s4** und **g2s4**, sowie der entsprechenden monomeren Referenzmoleküle (**os2-TIPS**, **I2-rPBI** und **gs2-TIPS**), wurden mit UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzemissionsspektroskopie charakterisiert und die erhaltenen Daten mit literaturbekannten Perylen-Verbindungen (Abbildung 32) verglichen. Die spektroskopischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

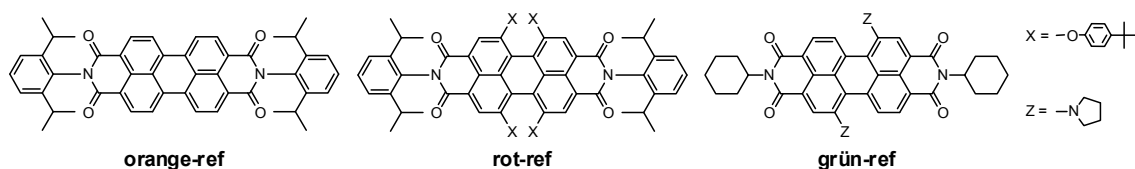


Abbildung 32. Literaturbekannte Perylen-Verbindungen **orange-ref**, **rot-ref** und **grün-ref** zum Vergleich der erhaltenen Daten aus optischer Spektroskopie und Cyclovoltammetrie.^{94,96,97}

Für das Absorptionsspektrum des Monomers **os2-TIPS** werden die typische Bandenform und die Werte der Extinktionskoeffizienten eines orangenen Perylenbisimids, wie z.B. **orange-ref** beobachtet (Abbildung 33, Tabelle 1).⁹⁶ Das Absorptionsmaximum liegt bei 527 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $105000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die beiden Absorptionsbanden bei 344 nm und 371 nm werden der Absorption der Diacetylen-Einheiten zugeordnet. Das Fluoreszenzemissionsspektrum hat ein Maximum bei 531 nm und spiegelt das Absorptionsspektrum wider, die Fluoreszenzquantenausbeute wurde mit 1.00 in Dichlormethan bestimmt.⁹⁶ Bei dem Absorptionsspektrum des orangenen Dimers **o2s4** hingegen wird eine drastische Änderung des Verhältnisses der vibronischen Banden beobachtet, ein Phänomen, das durchaus bekannt ist und bei π - π -Aggregation von PBI-Chromophoren auftritt.^{6a,98,99,100,101} Die hier beobachtete Ausbildung einer sehr scharfbandigen Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 493 \text{ nm}$ ($\epsilon = 105000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ist jedoch ungewöhnlich und unterscheidet sich von den eher breitbandigen Spektren von PBI-Aggregaten.^{6a,101} Die im Vergleich zu dem Monomer **os2-TIPS** stark verminderte Fluoreszenzquantenausbeute von <0.01 in Dichlormethan und die Excimer-artige Bandenform des Fluoreszenzemissionsspektrums ($\lambda_{\text{max}} = 618 \text{ nm}$) weisen auf starke π - π -Wechselwirkungen hin.^{6a,101}

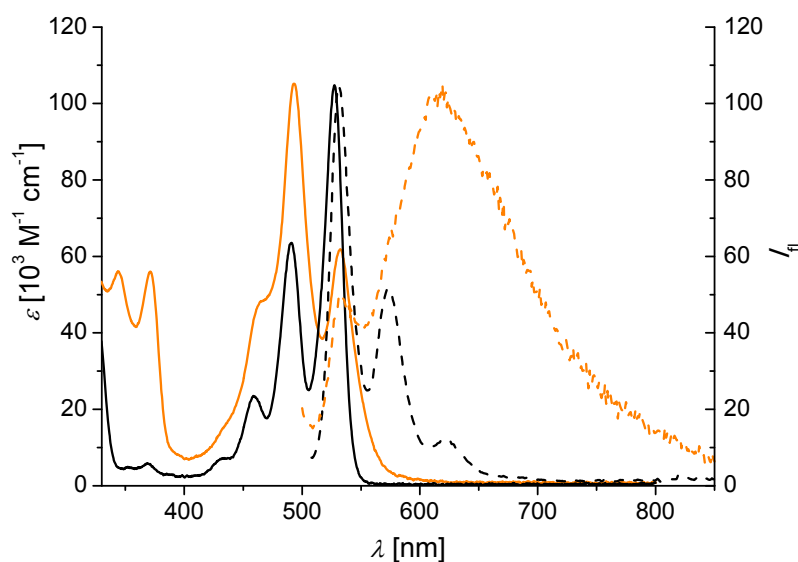


Abbildung 33. UV/Vis-Absorptions- (durchgezogen) und Fluoreszenzemissionsspektren (gestrichelt) der Verbindungen **os2-TIPS** (schwarz) und **o2s4** (orange); die Fluoreszenzspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 490 \text{ nm}$) sind jeweils auf λ_{max} des entsprechenden Absorptionsspektrums normiert; alle Messungen wurden in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur durchgeführt (Absorption: $c \sim 5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$).

Für das Absorptionsspektrum von Monomer **I2-rPBI** wird die gleiche Beobachtung gemacht, wie für das orangene Monomer. Die Bandenform und die Werte der Extinktionskoeffizienten sind typisch für die einer roten Perylenbisimid-Verbindung, wie z.B. **rot-ref** (Abbildung 34, Tabelle 1).⁹⁶ Das Absorptionsmaximum liegt bei 583 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $51000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die lokalen Absorptionsmaxima bei 346 nm und 373 nm werden der Absorption der Diacetylen-Einheiten zugeordnet. Auch hier spiegelt das Fluoreszenzemissionsspektrum das Absorptionsspektrum wider und es wurde eine sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeute von 1.00 in Dichlormethan gemessen.⁹⁶ Im Gegensatz zum roten Monomer weist das Absorptionsspektrum vom Dimer **r2s4** eine bedeutend höhere Extinktion auf, was aufgrund von zwei Chromophor-Einheiten im Dimer zu erwarten war. Dazu wird das Auftreten einer ausgeprägten Aggregatbande im Spektrum bei $\lambda_{\text{max}} = 543 \text{ nm}$ ($\epsilon = 76000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) beobachtet, was auf eine starke exzitonische Kopplung zwischen den Chromophor-Einheiten schließen lässt. Wie zuvor wird dies durch eine im Vergleich zum Monomer stark gequenchte Fluoreszenzquantenausbeute von 0.06 in Dichlormethan unterstützt. Genauso lässt auch die Bandenform des Fluoreszenzemissionsspektrums (Excimer-Bande mit $\lambda_{\text{max}} = 698 \text{ nm}$) auf das Auftreten einer H-Aggregat-artigen π - π -Wechselwirkung der zwei Perylen-Chromophore schließen.

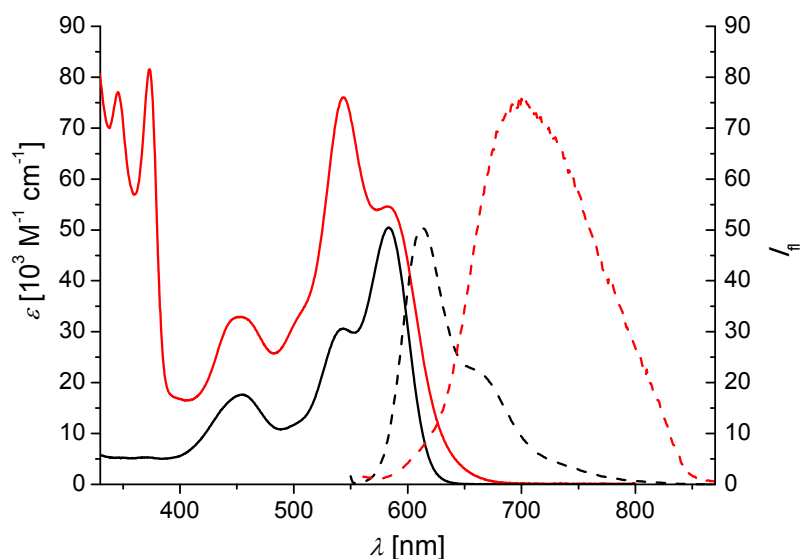


Abbildung 34. UV/Vis-Absorptions- (durchgezogen) und Fluoreszenzemissionsspektren (gestrichelt) der Verbindungen **p-I2rPBI** (schwarz) und **r2s4** (rot); die Fluoreszenzspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 545 \text{ nm}$) sind jeweils auf λ_{max} des entsprechenden Absorptionsspektrums normiert; alle Messungen wurden in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur durchgeführt (Absorption: $c \sim 5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$).

Wie in Abbildung 35 zu sehen, entsprechen auch bei dem Absorptionsspektrum von Monomer **gs2-TIPS** die Bandenform und die Werte der Extinktionskoeffizienten denen eines grünen Perylenbisimids, wie z.B. **grün-ref** (Tabelle 1).^{94,97} Das Absorptionsmaximum liegt bei 710 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $52000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die lokalen Absorptionsmaxima bei 340 nm und 369 nm werden wieder der Absorption der Diacetylen-Einheiten zugeordnet. Das Fluoreszenzemissionsspektrum ist das Spiegelbild des Absorptionsspektrums und die Fluoreszenzquantenausbeute liegt bei 0.28 in Dichlormethan.^{94,97} Das Absorptionsspektrum von dem grünen Dimer **g2s4** hat eine höhere Extinktion als das entsprechende Monomer, was wegen der beiden Chromophor-Einheiten im Dimer den Erwartungen entspricht. Dazu wird das Auftreten einer ausgeprägten Aggregatbande im Spektrum bei $\lambda_{\text{max}} = 653 \text{ nm}$ ($\epsilon = 66000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) beobachtet, was auf eine starke exzitonische Kopplung zwischen den Chromophor-Einheiten schließen lässt. Bei dem grünen Dimer wird jedoch die Fluoreszenz so stark gequencht, dass die Empfindlichkeit der vorhandenen Messinstrumente nicht ausreicht, um ein Fluoreszenzspektrum zu erhalten, weshalb von einer Fluoreszenzquantenausbeute kleiner 0.01 in Dichlormethan ausgegangen wird.

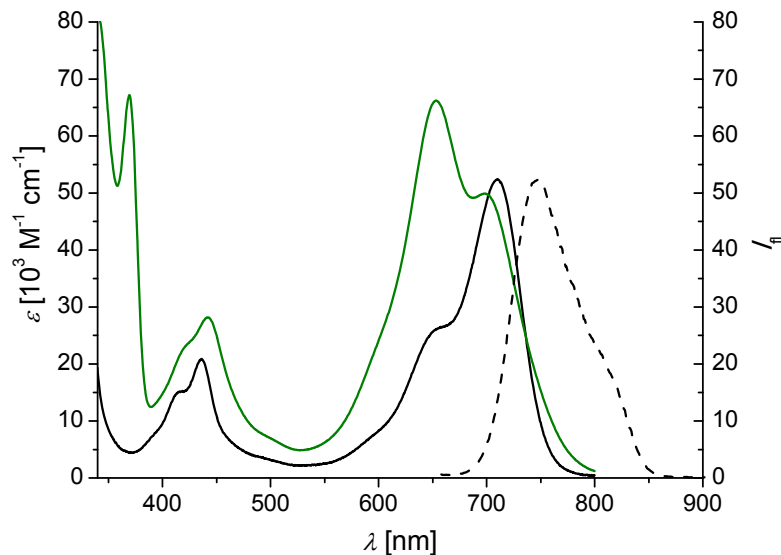


Abbildung 35. UV/Vis-Absorptions- (durchgezogen) und Fluoreszenzemissionsspektren (gestrichelt) der Verbindungen **gs2-TIPS** (schwarz) und **g2s4** (grün); das Fluoreszenzspektrum ($\lambda_{\text{ex}} = 650 \text{ nm}$) ist auf λ_{max} des entsprechenden Absorptionsspektrums normiert; alle Messungen wurden in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur durchgeführt (Absorption: $c \sim 5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$).

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen **orange-ref**, **rot-ref**, **grün-ref**, **os2-TIPS**, **p-I2rPBI**, **gs2-TIPS**, **o2s4**, **r2s4** und **g2s4**.^a

Verbindung	UV/Vis-Absorption		Fluoreszenzemission	
	λ_{\max} [nm]	ε [M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{\max} [nm]	Φ_{fl}
orange-ref ⁹⁶	526	95000	531	1.00
os2-TIPS	527	105000	531	1.00
o2s4	493	105000	618	<0.01
rot-ref ⁹⁶	585	51000	614	0.96
p-I2rPBI	583	51000	613	1.00
r2s4	543	76000	698	0.06
grün-ref ⁹⁴	700	39000	736	0.25
gs2-TIPS	710	52000	748	0.28
g2s4	653	66000		<0.01

^a Alle Messungen in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur; Ausnahme: **orange-ref** und **rot-ref** in CHCl₃.

Um sicherzustellen, dass die π - π -Stapelung der Perylen-Chromophore intra- und nicht intermolekularer Natur ist, wurde beispielhaft das rote Dimer **r2s4** lösungsmittel- und temperaturabhängig untersucht (Abbildung 36a und b). Die temperaturabhängigen Messungen wurden mit einer 5×10^{-6} M Lösung in CHCl₃ (Abbildung 36a) und in *n*-Hexan durchgeführt. Da jeweils keine Änderung der Bandenform beobachtet wurde, ist dies ein Hinweis, dass die Bildung der H-Aggregat-Bande auf intramolekulare π - π -Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Auch die lösungsmittelabhängigen Messungen bestätigen diese Vermutung, da die Bandenform nahezu identisch bleibt (Abbildung 36b). Das einzig Auffällige, was zu beobachten ist, ist eine Rotverschiebung, die mit der Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels (von *n*-Hexan bis Benzonitril) einhergeht. Dieses Phänomen ist bereits für monomere PBI-Verbindungen bekannt und wird oft als positive Solvatochromie bezeichnet.¹⁰² Neben der Erkenntnis, dass die π - π -Wechselwirkungen der Chromophore rein intramolekular auftritt, spricht die gleichbleibende Bandenform der Spektren auch dafür, dass weder eine Variation der Temperatur, noch verschiedene Lösungsmittel wesentliche strukturelle Veränderungen im Dimer-Molekül bewirken, die beiden Perylen-Farbstoffe ihre Position im Molekül unter unterschiedlichen Bedingungen also beibehalten.

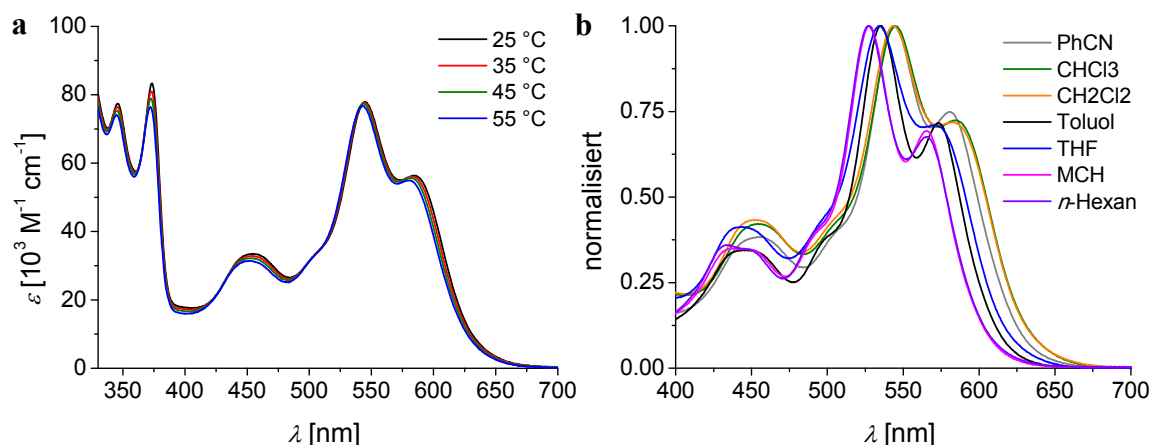


Abbildung 36. (a) UV/Vis-Absorptionsspektren von Verbindung **r2s4** bei 25 – 55 °C in CHCl_3 ($c = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$); (b) UV/Vis-Absorptionsspektren von Verbindung **r2s4** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität bei Raumtemperatur ($c = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$).

Der vernachlässigbar geringe Einfluss des Lösungsmittels konnte für das orange Dimer **o2s4** noch eindeutiger gezeigt werden (Abbildung 37). Zwar war eine Löslichkeit in extrem unpolaren Lösungsmitteln wie n-Hexan nicht gegeben, jedoch zeigt die Untersuchung bei einer Steigerung der Polarität des Lösungsmittels von THF bis hin zu Benzotrifluorid keine signifikante Änderung des Absorptionsspektrums, weshalb wiederum von einer sehr stabil vorliegenden intramolekular aggregierten, dimeren Struktur ausgegangen werden kann.

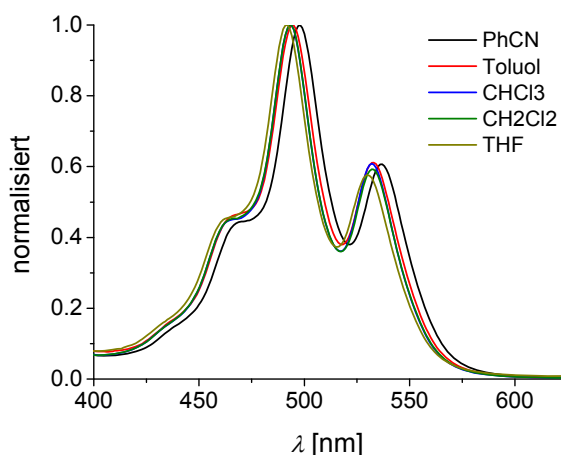


Abbildung 37. UV/Vis-Absorptionsspektren von Verbindung **o2s4** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität bei Raumtemperatur ($c = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$).

3.2.4 Elektrochemische Untersuchungen

Die elektrochemischen Eigenschaften der Dimere **o2s4**, **r2s4** und **g2s4**, sowie der entsprechenden Monomer-Verbindungen **os2-TIPS**, **rs2-TIPS** und **gs2-TIPS** wurden cyclovoltammetrisch in CH_2Cl_2 untersucht und jeweils durch Zugabe von Ferrocen (Fc) gegen Fc/Fc^+ kalibriert.ⁱⁱ Zum Vergleich der erhaltenen Daten wurden die literaturbekannten Perylen-Verbindungen **orange-ref**, **rot-ref** und **grün-ref** (Abbildung 32) herangezogen. Die Redox-Potentiale sind in Tabelle 2 zusammengefasst und die erhaltenen Cyclovoltammogramme (CVs) in Abbildung 39 dargestellt. Soweit nicht anders angegeben, sind im Folgenden immer die ermittelten Werte der Halbstufenpotentiale relativ zu Fc/Fc^+ genannt.

Das Cyclovoltammogramm von **os2-TIPS** zeigt zwei reversible Reduktionspeaks bei -1.00 V und -1.19 V (Abbildung 39a). Diese Reduktionspotentiale sind mit den Werten der literaturbekannten Verbindung **orange-ref** vergleichbar, weshalb die zwei Peaks der Bildung eines Radikalanions (PBI^-) und Dianions (PBI^{2-}) zugeordnet werden können.⁹⁶ Eine Oxidation, welche bei >1.0 V erwartet wird, konnte aufgrund der Limitierung des Messbereichs durch das Lösungsmittel CH_2Cl_2 nicht gefunden werden. Bei dem CV des orangenen Dimers **o2s4** kommt es zur Überlagerung mehrerer Reduktionen zwischen -1.0 V und -1.5 V (Abbildung 39b). Die erste Reduktion bei -0.92 V kann noch der Bildung eines Radikalanions (PBI-PBI^-) zugeordnet werden, die weiteren Reduktionen konnten jedoch nicht weiter aufgelöst werden. Aufgrund des Vergleichs mit einem ähnlichen dimeren PBI-System, welches von Janssen und Mitarbeiter⁹⁹ untersucht wurde, wird vermutet, dass zuerst bei -0.92 V eine der beiden PBI-Einheiten reduziert wird (PBI-PBI^-), darauf folgt die Reduktion des zweiten PBIs bei -1.11 V ($\text{PBI}^- \text{PBI}^-$) und schließlich die Reduktion beider PBIs zum Tetraanion ($\text{PBI}^{2-} \text{PBI}^{2-}$) bei -1.34 V. Das von Janssen und Mitarbeiter untersuchte Dimer ist eine leichte Abwandlung der von Wasielewski und Mitarbeiter¹⁰⁰ vorgestellten PBI-Dimere, bei denen zwei orangene Perylenbisimide durch eine Xanthen-Einheit in kofaciale Anordnung gezwungen werden. In diesem stark rigiden System wird die oben beschriebene Abfolge der Reduktionen beobachtet. Beim vorliegenden Dimer **o2s4** scheint durch die geringfügig vorhandene Flexibilität eine Anpassung der Struktur durch

ⁱⁱ Alle Voltammetrie-Messungen wurden von Ana-Maria Krause am Institut für Organische Chemie an der Universität Würzburg durchgeführt.

die Reduktionen möglich (Anpassung der energetischen Begebenheiten), wodurch Folge-Reduktionen begünstigt werden könnten, was zu weniger exakt definierten Reduktionspotentialen und somit zur beobachteten Überlagerung führen könnte. Auch Reaktionen im reduzierten Zustand wären denkbar. Eine genaue Aufklärung lässt sich nur durch eingehendere Untersuchung mit Hilfe von spektroelektrochemischen Messungen erreichen.

Das Cyclovoltammogramm der roten, monomeren Perylenbisimid-Verbindung **rs2-TIPS** (Abbildung 39c) zeigt eine reversible Oxidation bei +0.92 V, welche der Entstehung des Radikalkations zugeordnet werden kann (**rot-ref** bei +0.86 V).⁹⁶ Bei dem roten Dimer **r2s4** (Abbildung 39d) wird ebenfalls bei +0.92 V eine Oxidation beobachtet, was wiederum der Formierung einer einfach oxidierten Spezies (PBI-PBI^+) zugesprochen wird. Bei ca. +1.10 V wird eine zweite Oxidation beobachtet, welche der Oxidation des zweiten PBI-Chromophors ($\text{PBI}^+-\text{PBI}^+$) zugeordnet wird und vermutlich wegen der Ladungsabstoßung nicht mit der ersten Oxidation zusammenfällt (die Angabe ist ein ungefährender Wert, da eine exakte Bestimmung aufgrund der Lage des Peaks am Limit des Lösungsmittels nicht möglich ist). Im negativen Bereich werden sowohl für das Monomer **rs2-TIPS** als auch für das Dimer **r2s4**ⁱⁱⁱ jeweils zwei Reduktionen bei -1.16 V bzw. -1.10 V und -1.31 V bzw. -1.32 V beobachtet, welche aufgrund der Werte von **rot-ref** der Entstehung eines PBI-Radikalanions (PBI^- bzw. PBI-PBI^-) und PBI-Dianions (PBI^{2-} bzw. PBI-PBI^-) zugeordnet werden können.⁹⁶ Zusätzlich tritt für das Dimer **r2s4** noch ein dritter Reduktionspeak bei -1.70 V (Peak-Potential) auf, dessen korrespondierender Oxidationspeak bei -1.32 V zu sehen ist (doppelt so hohe Intensität) und damit mit dem korrespondierenden Oxidationspeak der zweiten Reduktion überlagert. Wird schon bei -1.50 V (also kurz vor der dritten Reduktion) die Spannung zurückgefahren, sind lediglich die beiden ersten Reduktionen mit den korrespondierenden Oxidationen in nahezu normaler Intensität zu beobachten (eingefügt in Abbildung 39d), was somit das Überlagern der Rückoxidationen und die Intensitätserhöhung bei -1.32 V beweist. Um die elektrochemischen Vorgänge zu verstehen und eventuell auftretende Reaktionen in dem Molekül feststellen zu können, werden zurzeit spektroelektrochemische Messungen im Arbeitskreis Lambert an der Universität Würzburg durchgeführt.

ⁱⁱⁱ Die exakten Halbstufenpotentiale von **r2s4** konnten aufgrund von Überlagerung der Peaks nicht ermittelt werden, daher wurden diese Werte von der durchschnittlichen Peak-Position bestimmt und können Fehler aufweisen.

Das CV des grünen Perylenbisimids **gs2-TIPS** (Abbildung 39e) zeigt zwei reversible Oxidationen bei +0.24 V und +0.38 V, das CV des grünen Dimers **g2s4** (Abbildung 39f) bei +0.26 V und +0.38 V. Durch den Vergleich mit **grün-ref** werden die beiden Peaks jeweils der Entstehung einer einfach und zweifach oxidierten PBI-Spezies (Radikalkation und Dikation) zugeordnet.⁹⁷ Im negativen Bereich finden bei der monomeren Verbindung **gs2-TIPS** zwei reversible Reduktionen bei -1.30 V und -1.40 V zu einem Radikalanion und einem Dianion statt.⁹⁷ Für das grüne Dimer **g2s4** liegen die Reduktionspotentiale bei -1.31 V und -1.43 V. Die zweite Reduktion des grünen Dimers unterscheidet sich insofern von derjenigen der monomeren, grünen Perylen-Verbindung, dass die Intensität des Halbstufenpotentials dreimal so stark ist, was auf einen Dreielektronentransfer hinweist. Vermutlich finden also drei reduktive Prozesse gleichzeitig statt: die Entstehung eines Dianions (PBI^- - PBI^-), eines Trianions (PBI^{2-} - PBI^-) und eines Tetraanions (PBI^{2-} - PBI^{2-}). Die dreifach stärkere Intensität lässt sich gut durch Messung mit Square-Wave-Voltammetrie und anschließender Auswertung des erhaltenen Voltammogramms mit Gauß-Fits zeigen (Abbildung 38).^{iv} So wurde das Verhältnis der Integrale von der ersten Reduktion (-1.31 V) zur zweiten Reduktion (-1.43 V) mit 1:3 bestimmt, was für eine 1-Elektronen-Reduktion spricht, der eine 3-Elektronen-Reduktion folgt.

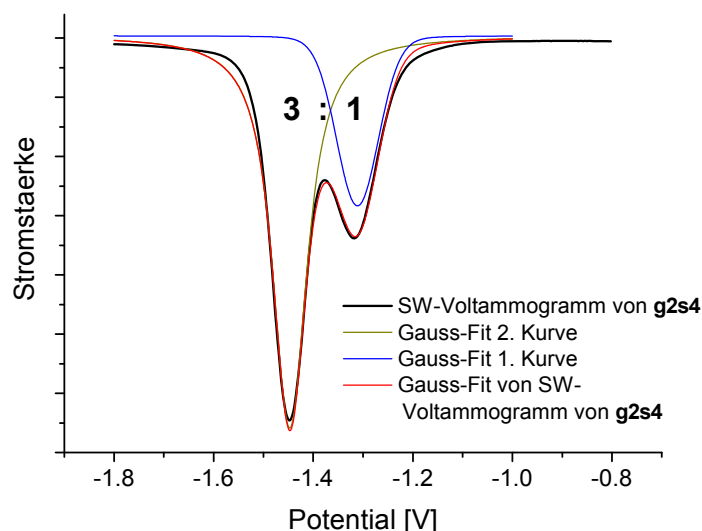


Abbildung 38. Square-Wave-Voltammogramm (SWV) von **g2s4** mit Gauß-Fits; die Größen der Flächen vom Fit der ersten Reduktion und dem Fit der zweiten Reduktion haben ein Verhältnis von 1:3, was einer 1-Elektronen- gefolgt von einer 3-Elektronen-Reduktion entspricht.

^{iv} Die von den Dimeren **o2s4** und **r2s4** gemessenen Square-Wave-Voltammogramme sind im Anhang gezeigt (Abbildung 58), sie lassen sich aufgrund der Überlagerung der Peaks jedoch nicht durch Gauß-Fits auswerten.

Es ist anzumerken, dass die Spacer-Einheiten kaum Einfluss auf die Redox-Eigenschaften haben, da die Redox-Potentiale der Monomer-Verbindungen **os2-TIPS**, **rs2-TIPS** und **gs2-TIPS** nahezu identisch mit den Potentialen der vergleichbaren, literaturbekannten Verbindungen **orange-ref**, **rot-ref** und **grün-ref** sind (Tabelle 2).

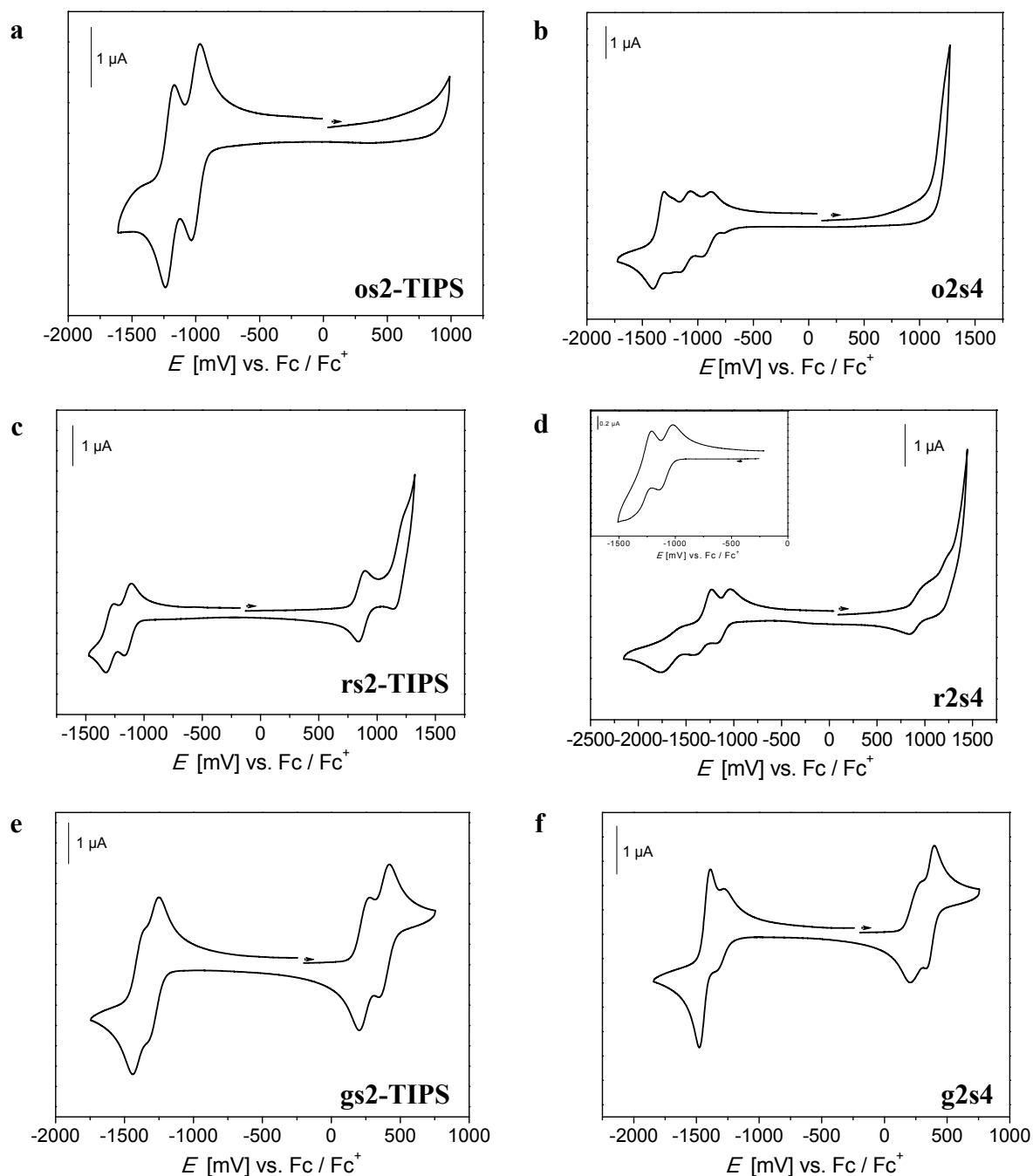


Abbildung 39. Cyclovoltammogramme von (a) **os2-TIPS**, (b) **o2s4**, (c) **rs2-TIPS**, (d) **r2s4**, (e) **gs2-TIPS** und (f) **g2s4** gemessen in CH_2Cl_2 (gegen Fc/Fc^+); eingefügt in (d) ist das CV von **r2s4** beim Zurückfahren der Spannung bei -1.50 V ; Scan-Rate 100 mV s^{-1} ; Arbeitselektrode: Pt-Scheibe, $\varnothing 1\text{ mm}$; Hilfselektrode: Pt-Draht; Referenzelektrode: Ag/AgCl ; Elektrolytlösung NBu_4PF_6 (0.1 mol L^{-1}); Konz. ca. $10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$.

Tabelle 2. Redox-Eigenschaften in CH₂Cl₂ (in V gegen Fc/Fc⁺).^a

Verbindung	$E_{1/2}^{\text{red}}$ (Red3)	$E_{1/2}^{\text{red}}$ (Red2)	$E_{1/2}^{\text{red}}$ (Red1)	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ (Ox1)	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ (Ox2)
orange-ref ⁹⁶		-1.24	-1.01	+1.29	
os2-TIPS		-1.19	-1.00		
o2s4	-1.34 ^b	-1.11 ^b	-0.92		
rot-ref ⁹⁶		-1.35	-1.15	+0.86	
rs2-TIPS		-1.31	-1.16	+0.92	
r2s4	-1.70 ^c	-1.32 ^b	-1.10 ^b	+0.92 ^b	+1.10 ^b
grün-ref ⁹⁷		-1.49	-1.39	+0.18	+0.33
gs2-TIPS		-1.40	-1.30	+0.24	+0.38
g2s4	-1.43		-1.31 ^b	+0.26	+0.38

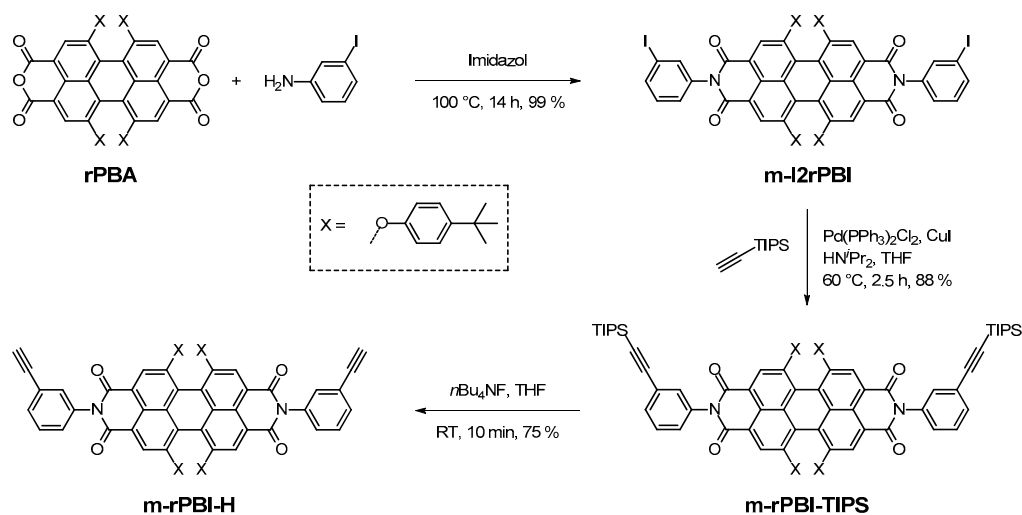
^a Scan-Rate 100 mV s⁻¹; Arbeitselektrode: Pt-Scheibe, Ø 1 mm; Hilfselektrode: Pt-Draht; Referenzelektrode: Ag/AgCl; Elektrolytlösung NBu₄PF₆ (0.1 mol L⁻¹); Konzentration ca. 10⁻⁴ mol L⁻¹. ^b Das exakte Halbstufenpotential konnte nicht ermittelt werden, daher wurden diese Werte von der durchschnittlichen Peak-Position bestimmt und können Fehler aufweisen. ^c Peak-Potential.

3.3 Zyklische Trimere, Tetramere, Pentamere, Hexamere

In diesem Kapitel wird auf die Synthese von größeren Makrozyklen, genauer gesagt zyklischen Trimeren bis Hexameren und ihre Aufreinigung eingegangen. Diese Makrozyklen basieren auf roten Perylenbisimiden und wurden sowohl ohne als auch mit löslichkeitsfördernden Alkylketten an den Spacer-Molekülen dargestellt. Sowohl ihre optischen Eigenschaften in Lösung, als auch ihre Fähigkeit, auf HOPG hochgeordnete, selbstorganisierte 2D-Oberflächenstrukturen zu bilden, wird diskutiert.

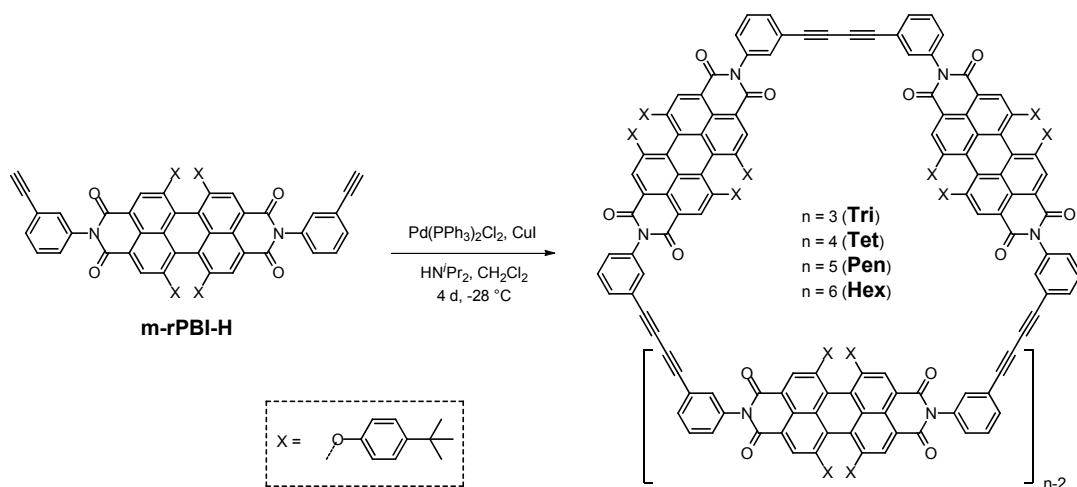
3.3.1 Synthese und Aufreinigung von Makrozyklen ohne löslichkeitserhöhende Reste

Die gleiche Strategie, die bei der Synthese der zyklischen Dimere Anwendung fand, die Homo-Kupplung von endständigen Acetylen-Gruppen, wurde auch für die Darstellung größerer Makrozyklen verwendet. Um ein entsprechendes Acetylen-funktionalisiertes PBI-Molekül zu erhalten, wurde rotes Perylenbisanhydrid mit 3-Iodanilin umgesetzt und dessen Iod-Funktion über zwei Stufen zu einem terminalen Alkin reagiert. In Schema 5 ist die verwendete Synthesesequenz gezeigt. Begonnen wurde mit dem roten Perylenbisanhydrid **rPBA**, welches mit einem großen Überschuss an 3-Iodanilin in Imidazol umgesetzt wurde. Durch anschließendes Waschen des Reaktionsgemisches mit Salzsäure konnte übrig gebliebenes Anilin und Imidazol entfernt werden, und durch darauf folgende Filtration des erhaltenen Feststoffs über ein Kieselgel-Pad mit CH_2Cl_2 , das gewünschte Produkt **m-I₂rPBI** in 99%iger Ausbeute erhalten werden. Es folgte eine Sonogashira-Kupplung mit Triisopropylsilylacetylen in entgastem THF/Diisopropylamin (1:1 Vol%) bei 6 °C zu der Verbindung **m-rPBI-TIPS**, welche nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan in einer Ausbeute von 88 % isoliert wurde. Die TIPS-Schutzgruppen wurden durch dreiminütiges Rühren in THF mit Tetrabutylammoniumfluorid entfernt. Durch anschließende Säulenchromatographie mit CH_2Cl_2 konnte reines **m-rPBI-H** in 75%iger Ausbeute erhalten werden.



Schema 5. Synthesesequenz zur Darstellung von **m-rPBI-H** als Grundbaustein für die Synthese von PBI-Makrozyklen.

Die Synthese der Makrozyklen wurde nach Sonogashira-Bedingungen durch Palladium-katalysierte, oxidative Homokupplung unter *high dilution*-Bedingungen durchgeführt (Schema 6).



Schema 6. Darstellung der makrozyklischen PBI-Verbindungen **Tri**, **Tet**, **Pen** und **Hex** mit $n = 3 - 6$.

Die Verbindung **m-rPBI-H** und die Katalysatoren wurden in CH_2Cl_2 /Diisopropylamin (9:1 Vol%, *ca.* 0.2 mM) gelöst (bei Raumtemperatur und an der Luft) und das Reaktionsgemisch für drei Tage bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ in der Gefriertruhe stehen gelassen. Danach wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das erhaltene Rohmaterial mit CH_2Cl_2 über Kieselgel filtriert um einen Großteil der Katalysatoren und polymeren Nebenprodukte zu entfernen. Die Auswertung mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie machte deutlich, dass das Produktgemisch nach der Filtration keine Substanzen mit terminalen

Acetylengruppen mehr enthielt, was darauf hinweist, dass die Rohproduktmischung ausschließlich aus Makrozyklen besteht. Durch die Analyse dieses makrozyklischen Produktgemisches mit MALDI-TOF (Abbildung 40) konnte gezeigt werden, dass das zyklische Trimer **Tri** ($n = 3$) das Hauptprodukt bildet, aber auch höhere zyklische Oligomere bis zum Oktamer ($n = 8$) entstanden sind.

Es ist hier durchaus bemerkenswert, dass die Gesamtausbeute über drei Stufen von **rPBA** bis zur Verbindung **m-rPBI-H** fast 90 % beträgt und der Zyklisierungsschritt in einer Ein-Topf-Reaktion und ohne Templat-Effekt mit 38%iger Ausbeute zu makrozyklischen Produkten führt. So ergab zum Beispiel die von Staab und Neunhoffer in Kapitel 2.1.1.1 erwähnte Ein-Topf-Synthese von *m*-Cyclophan aus Abbildung 3 lediglich eine Ausbeute von 4.6 %.¹⁰³ Diese konnte zwar von Moore und Mitarbeiter auf 75 % gesteigert werden, jedoch war dies nur durch einen schrittweisen Aufbau möglich.^{104,105} In der vorliegenden Arbeit wurde aufgrund synthetischer Schwierigkeiten, und vor allem wegen der Möglichkeit, auf sehr leichte Art und Weise gleich mehrere verschiedene Makrozyklen auf einmal erhalten zu können, auf den schrittweisen Aufbau verzichtet.

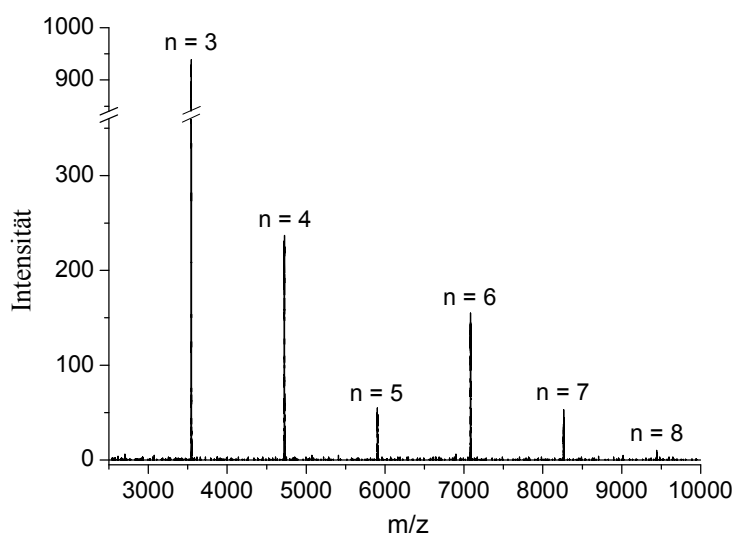


Abbildung 40. MALDI-TOF Massenspektrum des makrozyklischen Produktgemisches.

Eine Trennung der makrozyklischen Produkte mit herkömmlichen Methoden, wie zum Beispiel der Säulenchromatographie, war nicht möglich. Es stellte sich heraus, dass die Verwendung einer *Recycling* GPC-Anlage für eine erfolgreiche Trennung die Methode der Wahl ist, da die Separierung der unterschiedlich großen Makrozyklen ausschließlich mit Hilfe von GPC-Säulen (Größenausschlussverfahren) in Kombination mit *Recycling*-Technik sehr einfach möglich war.

EXKURS: *Recycling*-Technik

Obwohl die *Recycling*-Technik in der (Hochleistungs-)Flüssigkeitschromatographie (HPLC) schon seit den 60er Jahren bekannt ist und vor allem in den letzten Jahren mit ihrer Hilfe große Erfolge erzielt wurden, hat sich diese Methode in Deutschland bis heute noch nicht richtig durchsetzen können.¹⁰⁶ Daher soll an dieser Stelle die *Recycling*-Technik kurz, welche im Rahmen dieser Doktorarbeit erstmals am Institut für Organische Chemie in Würzburg etabliert wurde, hier kurz beschrieben werden.

In Abbildung 41 ist der Aufbau der verwendeten Shimadzu *Recycling* GPC-Anlage schematisch dargestellt. Eine bereits zuvor in Betrieb genommene Anlage von JAI funktioniert analog, verfügt aber nicht über eine Detektionseinheit mit Dioden Array.

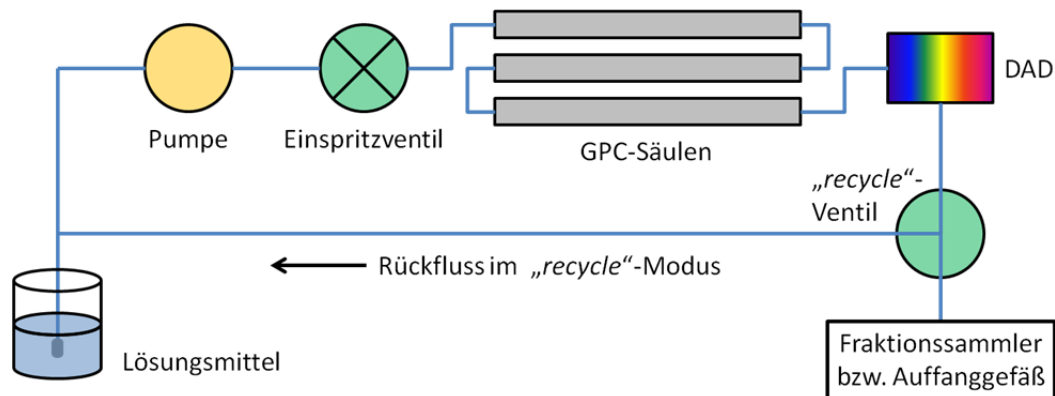


Abbildung 41. Schematischer Aufbau der für diese Arbeit verwendeten *Recycling* GPC-Anlage von Shimadzu (DAD: Dioden Array Detektor mit einem Wellenlängenbereich von 190 – 800 nm).

Der Aufbau gleicht einer gewöhnlichen HPLC- bzw. GPC-Anlage, neu ist nur das sogenannte „*recycle*“-Ventil mit der das Lösungsmittel zurück zur Pumpe geführt werden kann. Zuerst wird wie gewöhnlich eine Probe eingespritzt (Einspritzventil). Diese wird mit der mobilen Phase (hier: Chloroform) durch die Säulen gepumpt (verwendet wurden drei in Reihe geschaltete GPC-Säulen; Flussgeschwindigkeit: 3.5 mL/min) und durchfließt anschließend die Detektorzelle des UV/Vis-Detektors (DAD: Dioden Array Detektor mit einem detektierbaren Wellenlängenbereich von 190 – 800 nm). Statt jedoch nun die mehr oder minder gut getrennten Fraktionen aufzufangen, kann ein „*recycle*“-Modus aktiviert werden (Einstellung des „*recycle*“-Ventils), wodurch die Probe immer wieder über die Säulen und den Detektor sozusagen im Kreis fließt, bis die gewünschten

Produkte schließlich getrennt sind. Dann wird in den „collect“-Modus geschaltet (Einstellung des „recycle“-Ventils) und die einzelnen Fraktionen können im automatisierten Fraktionssammler oder per Hand in Auffanggefäßen isoliert werden. Zwischendurch besteht immer die Möglichkeit, ungewollte Fraktionen durch zeitweiliges Umschalten auf den „collect“-Modus zu entfernen. Auch lässt sich dadurch ein Überlappen der Fraktionen verhindern, was durch die ständige Verbreiterung der Peaks auftreten kann.

Die enorm gesteigerte Trennleistung lässt sich dadurch erklären, dass durch diese Technik praktisch sehr lange Säulen realisiert werden können. Bei der in Abbildung 42 gezeigten Trennung des aus der Zyklisierung in Schema 6 erhaltenen makrozyklischen Reaktionsgemisches wird durch acht Umlauf-Zyklen, bei drei in Reihe geschalteten Säulen (je 0.6 m Länge), eine tatsächlich durchlaufene Gesamtsäulenlänge von 14.4 Metern erreicht. Dadurch konnten im vorliegenden Fall die zyklischen Verbindungen von dem Trimer **Tri** ($n = 3$) bis zu dem Hexamer **Hex** ($n = 6$) in weniger als acht Stunden jeweils in Reinform isoliert werden. Aus der zuvor durchgeführten Kieselgelfiltration verbliebene Reste an Katalysator (Peak bei 60 bis 70 Minuten) und auch Makrozyklen größer als das Hexamer, wurden während des Trennprozesses durch zeitweiliges Wechseln in den „collect“-Modus abgetrennt, um ein Überlappen der Peaks zu vermeiden. Die Steuerung der Anlage sowie die Aufzeichnung der UV/Vis-Daten erfolgt über einen angeschlossenen Computer. Ist die Auftrennung eines bestimmten Gemisches bereits bekannt, so kann der Zeitplan der Trennung auch am Computer vorprogrammiert werden und die Separation, samt Auffangen der Fraktionen, läuft nach dem manuellen Einspritzen der Substanz voll automatisiert ab.

Durch den im Exkurs beschriebenen Separierungsprozess konnte das zyklische Trimer **Tri** bereits nach fünf Umläufen in 9%iger Ausbeute isoliert werden, die Makrozyklen **Tet** (5.3 %), **Pen** (3.2 %) und **Hex** (2.7 %) nach insgesamt acht Umläufen (Abbildung 42). Die einzelnen Fraktionen wurden per Hand in Auffanggefäßen gesammelt. Neben der Isolierung der genannten Makrozyklen in Reinform wurden größere Makrozyklen (insgesamt ca. 15 %) und geringe Reste an Katalysator durch zeitweiliges Wechseln in den „collect“-Modus abgetrennt, was in Abbildung 42 durch rote Linien markiert ist. Zyklisches Heptamer oder Oktamer, konnten mit der verwendeten GPC-Säulen-Kombination nicht aufgetrennt werden.

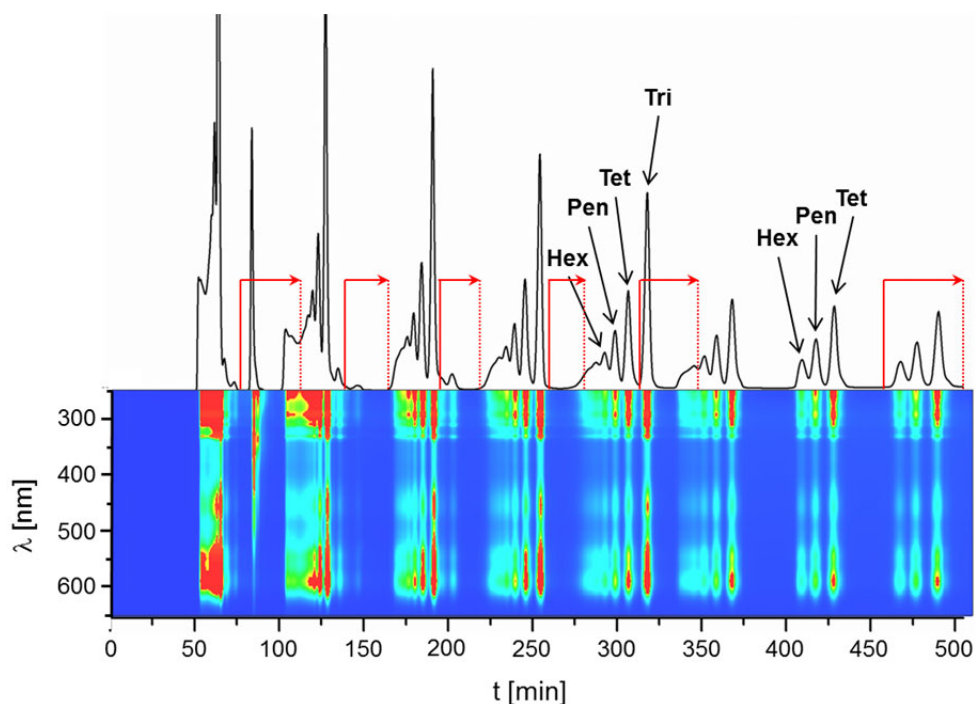


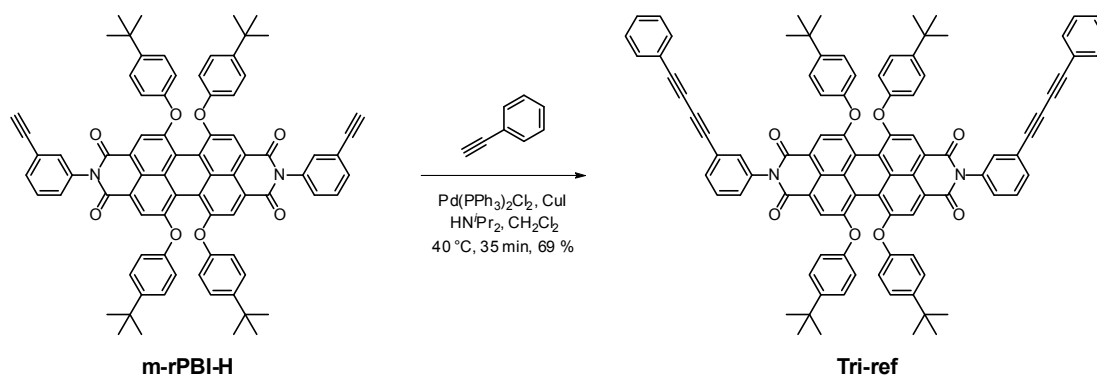
Abbildung 42. Trennung der Makrozyklen vom Trimer **Tri** bis zum Hexamer **Hex** mit *Recycling* GPC (Shimadzu; CHCl_3 , 3.5 mL/min, GPC-Säulen JAIGEL-1H+2H+2.5H); unten im Bild sind die Signale der Trennung des Absorptionsbereichs von 250 - 650 nm dargestellt (DAD-Signal), oben ist ein Querschnitt bei der Detektionswellenlänge von $\lambda = 410$ nm gezeigt. Die Wechsel vom „*recycle*“- in den „*collect*“-Modus sind durch rote, durchgezogene Linien markiert, die Wechsel zurück in den „*recycle*“-Modus durch rote, gestrichelte Linien.

Außer den Vorstufen der Makrozyklen wurde noch ein weiteres Molekül benötigt, welches als Referenz-Verbindung unter anderem für Untersuchungen der zeitaufgelösten, optischen Spektroskopie im Rahmen einer Kooperation mit Prof. Dr. Dongho Kim der Yonsei Universität (Seoul) Verwendung fand. Hierfür wurde das Molekül **Tri-ref** zum Vergleich von Daten aus der stationären, optischen Spektroskopie und von AFM-Daten synthetisiert.

Zur Synthese der Verbindung **Tri-ref** wurde **m-rPBI-H** mit Phenylacetylen in CH_2Cl_2 /Diisopropylamin (9:1 Vol%) unter Palladium-Katalyse ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$) bei 40°C umgesetzt (Schema 7). Die Aufreinigung erfolgte durch Säulenchromatographie mit CH_2Cl_2 /*n*-Hexan, wodurch **Tri-ref** in 69%iger Ausbeute erhalten wurde.

Bei dieser Reaktion ist darauf zu achten, dass das Phenylacetylen im richtigen Maß zugesetzt wird. Bei einem zu großem Überschuss kommt es fast ausschließlich zur Reaktion des Phenylacetylen mit sich selbst, womit die eingesetzten Katalysatoren verbraucht werden und die gewünschte Reaktion kaum oder gar nicht stattfindet. Wird zu wenig Phenylacetylen eingesetzt, so tritt allerdings eine andere Konkurrenzreaktion ein,

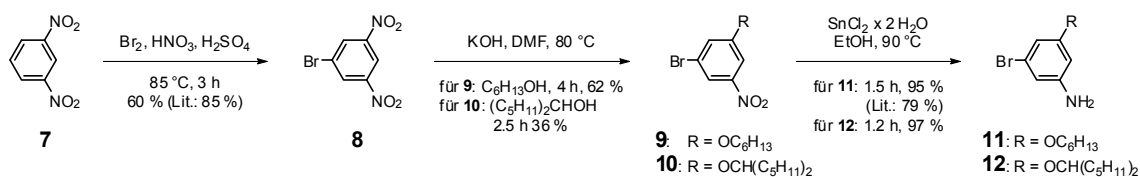
die Reaktion des Edukts **m-rPBI-H** mit sich selbst, was ebenso zu Ausbeuteverlusten führt. Hier wurde mit 16 Äquivalenten Phenylacetylen eine sinnvolle Menge gefunden, welche die Reaktion der beiden Edukte jeweils mit sich selber im richtigen Maß minimiert.



Schema 7. Darstellung des Referenzmoleküls **Tri-ref**.

3.3.2 Synthese und Aufreinigung von Makrozyklen mit löslichkeitserhöhenden Resten

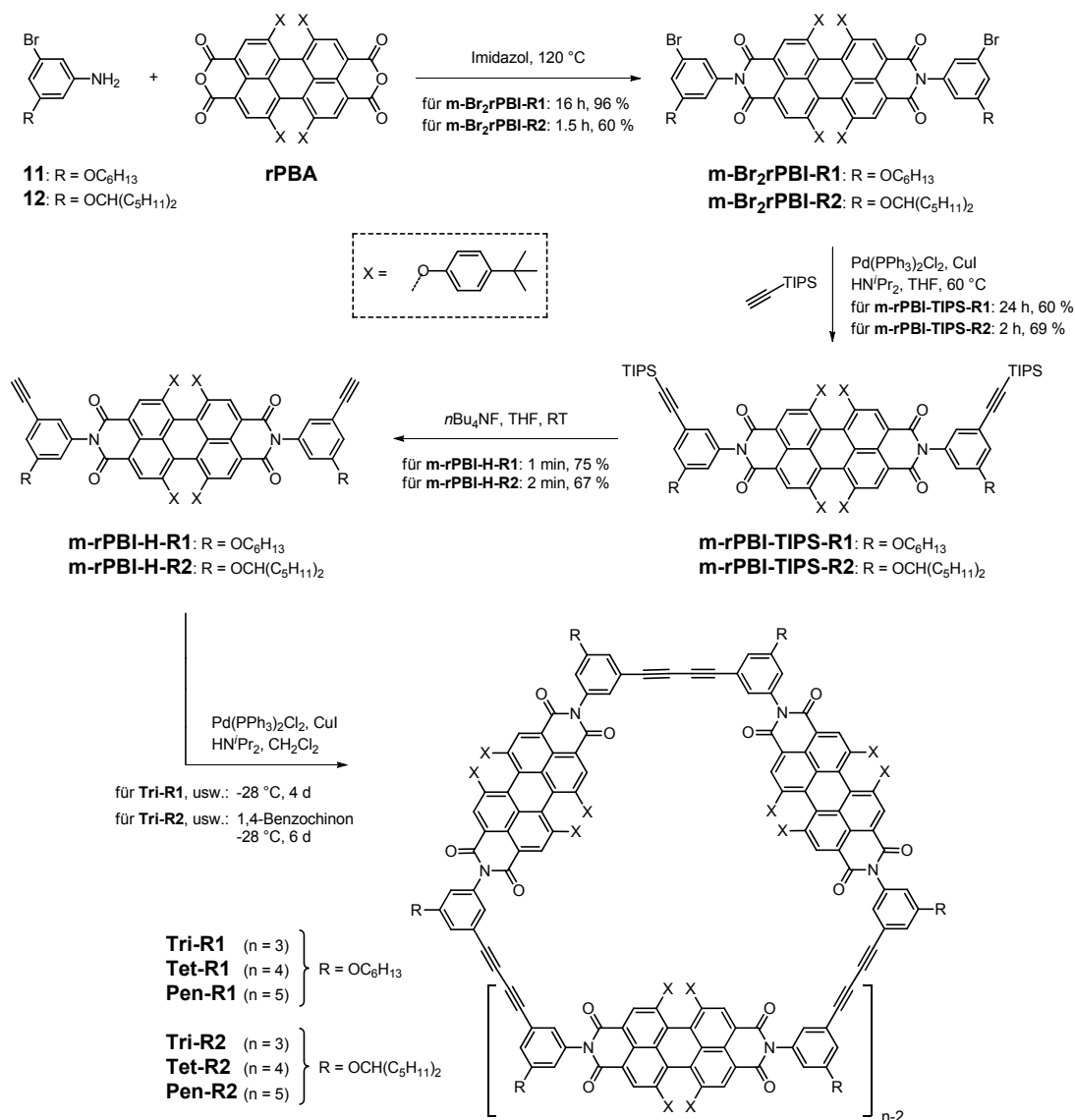
Des Weiteren wurden Makrozyklen mit löslichkeitsfördernden Seitenketten unter Verwendung der Spacer-Moleküle 3-Brom-5-(hexyloxy)anilin (**11**) bzw. 3-Brom-5-(undecan-6-yloxy)anilin (**12**) synthetisiert. Die Synthesesequenz zu den Verbindungen **11** und **12** ist in Schema 8 gezeigt. Dabei wurde durch die literaturbekannte Bromierung von 1,3-Dinitrobenzol (**7**) in konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure mit Brom bei 85 °C zu 1-Brom-3,5-dinitrobenzol (**8**) begonnen.^{107,108,109} Dieses wurde darauf mit dem entsprechenden Alkohol, 1-Hexanol bzw. Undecan-6-ol, unter Anwesenheit von KOH in DMF bei 80 °C zu den jeweiligen Verbindungen **9** bzw. **10** umgesetzt.¹¹⁰ Den letzten Schritt stellte jeweils die Reduktion der verbliebenen Nitrofunktion zur Aminogruppe mit Zinnchlorid in Ethanol am Rückfluss dar, was sowohl für Verbindung **11**,¹¹¹ als auch für Verbindung **12**¹¹⁰ in fast quantitativen Ausbeuten gelang.



Schema 8. Ausgehend von 1,3-Dinitrobenzol (**7**) können 3-Brom-5-(hexyloxy)anilin (**11**) und 3-Brom-5-(undecan-6-yloxy)anilin (**12**) dargestellt werden.^{110,111}

Die Synthese der Makrozyklen **Tri-R1**, **Tet-R1** und **Pen-R1** (mit OC₆H₁₃-Resten), sowie der Makrozyklen **Tri-R2**, **Tet-R2** und **Pen-R2** (mit OCH(C₅H₁₁)₂-Resten) ist in Schema 9 aufgezeigt und fand analog zu den Synthesesequenzen aus Kapitel 3.3.1 statt. Dabei wurde zunächst das Perylenbisanhydrid **rPBA** mit der Amin-Verbindung **11** bzw. **12** in einer Kondensationsreaktion in Imidazol bei 120 °C zu den Perylenbisimiden **m-Br2rPBI-R1** (96 %) bzw. **m-Br2rPBI-R2** (60 %) umgesetzt. Die höhere Ausbeute für **m-Br2rPBI-R1** lässt sich durch die Verwendung von zehn Äquivalenten an Amin **11** statt von nur fünf Äquivalenten an Amin **12** erklären. Zudem wurde ein Glasfläschchen mit Schraubverschluss (Volumen: 7 mL) mit nur halb so viel Lösungsmittel Imidazol gewählt; zusätzlich genügte es, für die Aufreinigung lediglich eine einmalige Säulenchromatographie durchzuführen. Als nächster Schritt folgte jeweils die Umsetzung mit Triisopropylsilylacetylen in entgastem THF/Diisopropylamin (5:1 Vol%) unter Palladium-Katalyse bei 60 °C zu den Verbindungen **m-rPBI-TIPS-R1** (60%ige Ausbeute) und **m-rPBI-TIPS-R2** (69%ige Ausbeute). Im Vergleich zu den bisherigen Sonogashira-Kupplungen (Vorstufen der Dimere, Makrozyklen ohne Löslichkeitsreste), die fast immer quantitative Ausbeuten ergaben, sind diese Ausbeuten auf den ersten Blick eher als moderat zu betrachten. Der entscheidende Unterschied ist hier jedoch der Austausch der weniger reaktiven Bromatome. Würden die Reaktionen mit den Iod-Gruppen noch bei Raumtemperatur gelingen, so kommt es bei dieser Temperatur mit Brom zu keiner Reaktion. Das Erwärmen auf 60 °C ist hier essentiell, auch wenn die erlangten Ausbeuten geringer ausfallen. Durch eine noch höhere Temperatur konnten die Ausbeuten nicht gesteigert werden. Eine durchaus sinnvolle Strategie wäre die Substitution des Broms durch Iod auf der Stufe von Verbindung **8**, was in der Literatur im Gramm-Maßstab mit mehr als 90 % Ausbeute beschrieben ist.¹⁰⁹ Dadurch sollte erfahrungsgemäß eine bedeutend bessere Ausbeute bei der Sonogashira-Reaktion erwirkt werden können.

Das Entfernen der TIPS-Schutzgruppen bei den Verbindungen **m-rPBI-TIPS-R1** und **m-rPBI-TIPS-R2** wurde in THF mit Tetrabutylammoniumfluorid durchgeführt und ergab die Verbindungen **m-rPBI-H-R1** und **m-rPBI-H-R2** mit Ausbeuten von 75 % bzw. 67 %. Für die abschließende Zyklisierung wurden diese beiden Verbindungen jeweils unter Sonogashira-Bedingungen durch Palladium-katalysierte oxidative Homokupplung umgesetzt. Die Reaktionen wurden unter *high dilution*-Bedingungen in CH₂Cl₂/Diisopropylamin (9:1 Vol%) durchgeführt, indem die Reaktionsgefäße für



Scheme 9. Darstellung der makrozyklischen PBI-Verbindungen **Tri-R1**, **Tet-R1** und **Pen-R1**, sowie **Tri-R2**, **Tet-R2** und **Pen-R2** mit löslichkeitsfördernden Seitenketten.

mehrere Tage bei -28 °C stehen gelassen wurden. Anschließend wurde das Lösungsmittel jeweils am Rotationsverdampfer entfernt und die erhaltenen Reaktionsgemische über Kieselgel filtriert (erst *n*-Hexan dann CH₂Cl₂), um verbliebene Katalysatorreste und polymere Nebenprodukte größtenteils zu entfernen. Die erhaltenen Rohprodukt-Gemische wurden mit *Recycling* GPC aufgereinigt. Die Aufzeichnung der Trenndurchläufe, die zur erfolgreichen Isolierung von **Tri-R1** und **Tri-R2** führten, sind in Abbildung 43a und b gezeigt. Für die Isolierung von den entsprechenden Tetramer- und Pentamer-Verbindungen waren weitere Trennläufe mit den jeweiligen Hauptfraktionen nötig, da der Größenunterschied zwischen den einzelnen Zyklen nicht mehr so groß ist, wie zuvor bei den Makrozyklen ohne löslichkeitsfördernde Seitenketten, und die Fraktionen somit auf

den Säulen dichter zusammenliefen. Größere Zyklen, wie das Hexamer oder Heptamer, konnten mit der verwendeten GPC-Säulen-Kombination nicht mehr aufgetrennt werden. Für die Makrozyklen **Tri-R1**, **Tet-R1** und **Pen-R1** wurden vergleichbare Ausbeuten wie für die Makrozyklen ohne Seitenketten an den Spacer-Molekülen erhalten. So konnten 7.5 % des zyklischen Trimers **Tri-R1**, 4.0 % des zyklischen Tetramers **Tet-R1** und 2.5 % des zyklischen Pentamers **Pen-R1** isoliert werden. Für die Makrozyklen **Tri-R2**, **Tet-R2** und **Pen-R2** lagen die Ausbeuten mit 21 % für das zyklische Trimer **Tri-R2**, 10 % für das zyklische Tetramer **Tet-R2** und 8 % für das zyklische Pentamer **Pen-R2** deutlich höher. Vermutlich ist die höhere Ausbeute darauf zurückzuführen, dass bei diesem Ansatz auf $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgekühltes Lösungsmittel verwendet wurde und die Reaktionsgeschwindigkeit der oxidativen Homokupplung somit schon von Beginn an verlangsamt war.

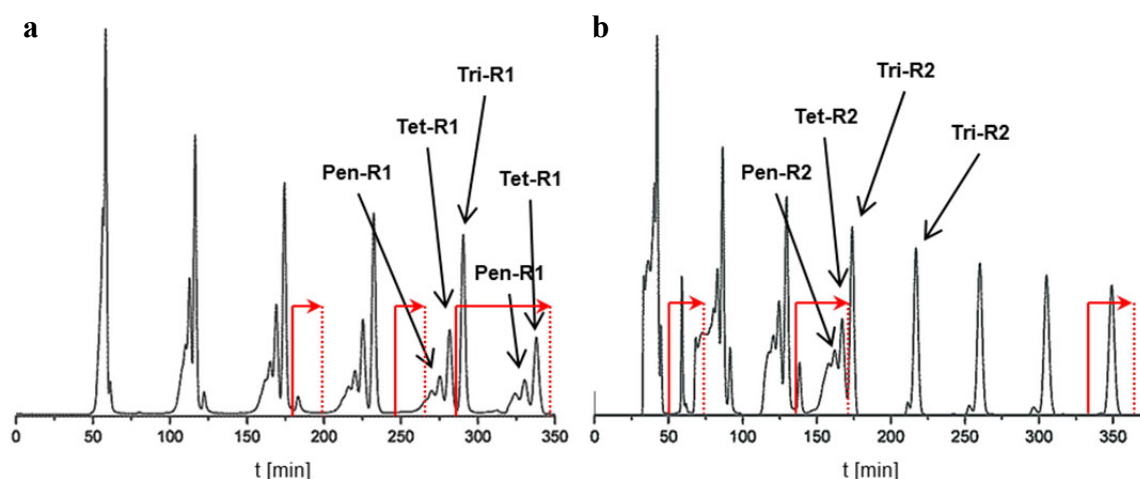


Abbildung 43. (a) Auftrennung der Makrozyklen **Tri-R1**, **Tet-R1** und **Pen-R1** und (b) Auftrennung der Makrozyklen **Tri-R2**, **Tet-R2** und **Pen-R2** mittels *Recycling* GPC (Shimadzu; CHCl_3 , 3.5 mL/min, a: GPC-Säulen JAIGEL-1H+2H+2.5H, b: GPC-Säulen JAIGEL-2H+2.5H); für die Separierung von zyklischem Tetramer und Pentamer waren in beiden Fällen neue Trenngänge mit den jeweils isolierten Hauptfraktionen notwendig. Die Wechsel vom „*recycle*“- in den „*collect*“-Modus sind durch rote, durchgezogene Linien markiert, die Wechsel zurück in den „*recycle*“-Modus durch rote, gestrichelte Linien.

3.3.3 Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften der PBI-Monomere **m-rPBI-H** und **Tri-ref** sowie der Makrozyklen **Tri**, **Tet**, **Pen** und **Hex** wurden durch UV/Vis-Absorption- und Fluoreszenzemissions-Messungen untersucht. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren

sind in Abbildung 44 gezeigt, und die spektroskopischen Daten sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Sowohl für die Monomere **m-rPBI-H** und **Tri-ref**, als auch für die Makrozyklen **Tri**, **Tet**, **Pen** und **Hex** wird ein Absorptionsmaximum bei 583 ± 1 nm beobachtet. Die Extinktionskoeffizienten liegen bei 49000 und 51000 $M^{-1} cm^{-1}$ für die beiden Monomer-Verbindungen und bei 144000, 193000, 250000 bzw. 274000 $M^{-1} cm^{-1}$ für die Makrozyklen **Tri** bis **Hex**. Die Emissionsspektren entsprechen nahezu dem Spiegelbild des jeweiligen Absorptionsspektrums und weisen alle ein Maximum bei 614 nm auf (**m-rPBI-H** bei 611 nm). Die Fluoreszenzquantenausbeuten sind mit Werten um die 90 % sehr hoch, was unter multichromophoren Makrozyklen außergewöhnlich ist. Es wird vermutet, dass der Abfall der Fluoreszenzquantenausbeute von 0.9 (**Tri**, **Tet**, **Pen**) auf 0.7 (**Hex**) mit der stark flexiblen Struktur des zyklischen Hexamers **Hex** zusammenhängt (siehe mittels Molecular Modelling berechnete Strukturen in Abbildung 52), wodurch es zu anderen nichtstrahlenden Relaxationsprozessen kommen kann.

Es ist anzumerken, dass sowohl die Absorptions- als auch die Fluoreszenzspektren dieser Substanzen sehr ähnlich sind und die Extinktionskoeffizienten von den Monomeren **m-rPBI-H** und **Tri-ref** zu den Makrozyklen **Tri**, **Tet**, **Pen** und **Hex** monoton ansteigen. Diese Erscheinung lässt vermuten, dass die Dipol-Kopplungs-Kräfte zwischen den Perylenbisimidin innerhalb der Makrozyklen schwach sind. Wären die zyklischen Systeme stark gekoppelt, so würden sich die Absorptions- und Emissionsspektren der multichromophoren Systeme von denen der Monomere deutlicher unterscheiden. Tatsächlich kommt es, wenn die Chromophore ohne Spacer-Molekül direkt verbunden sind, aufgrund starker exzitonischer Wechselwirkung, zu einer deutlichen bathochromen Verschiebung und einem drastischen Wechsel des Verhältnisses der vibronischen Banden zueinander.^{112,113} Die beobachteten schwachen Dipol-Kopplungs-Kräfte in den Makrozyklen **Tri** bis **Hex** können dadurch erklärt werden, dass die Acetylenbrücke die PBI-Farbstoffe in einem gewissen Abstand und einer nicht-parallelen Geometrie hält. Diese Konditionen schwächen die exzitonische Wechselwirkungsstärke zwischen den benachbarten Perylen-Einheiten in den Makrozyklen im Vergleich zu direkt verknüpften PBI-Oligomeren ab.^{112,113}

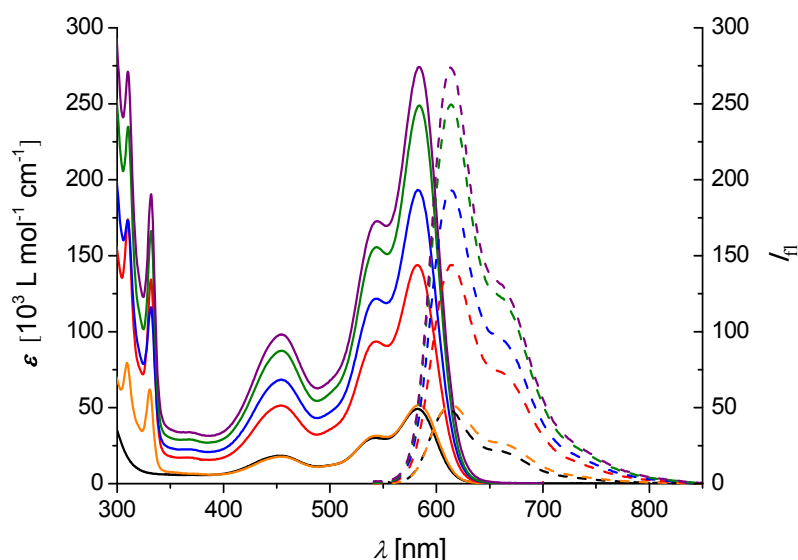


Abbildung 44. UV/Vis-Absorptions- (durchgezogen) und Fluoreszenzemissionsspektren (gestrichelt) der Verbindungen **m-rPBI-H** (schwarz), **Tri-ref** (orange), **Tri** (rot), **Tet** (blau), **Pen** (grün) und **Hex** (violett); die Fluoreszenzspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 530 \text{ nm}$) sind auf λ_{max} des entsprechenden Absorptionsspektrums normiert; alle Messungen wurden in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur durchgeführt (Absorption: $c \sim 5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$).

Tabelle 3. Spektroskopische Daten der Verbindungen **m-rPBI-H**, **Tri-ref**, **Tri**, **Tet**, **Pen** und **Hex**.^a

Verbindung	UV/Vis-Absorption		Fluoreszenzemission	
	λ_{max} [nm]	ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]	λ_{max} [nm]	Φ_{fl}
m-rPBI-H	582	49000	611	0.95
Tri-ref	584	51000	614	0.90
Tri	582	144000	614	0.91
Tet	583	193000	614	0.90
Pen	584	250000	614	0.90
Hex	584	274000	614	0.70

^a Alle Messungen in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur.

Vom zyklischen Trimer **Tri** wurden zusätzlich Studien zum Aggregationsverhalten in Lösung durchgeführt. Dazu wurden Absorptionsspektren in Lösungsmittelgemischen von THF/MCH aufgenommen (Abbildung 45), wobei das Mischungsverhältnis THF zu MCH von 10:0 bis 1:9 variiert wurde. Bei einer Konzentration des Trimers **Tri** von $c = 7.5 \times 10^{-6} \text{ M}$ konnte bis zu einem Verhältnis THF/MCH von 2:8 keine Veränderung der Bandenform beobachtet werden. Erst bei einem Mischungsverhältnis THF/MCH von 1:9 kam es zu einer Aggregatbildung, was an einer leichten Verbreiterung der Bandenstruktur zu erkennen ist. Da die Grundlinie nicht mehr den Wert Null erreicht, ist

davon auszugehen, dass die entstehenden Aggregate sofort ausfallen. Die Lösungen mit den Mischungsverhältnissen 2:8 und 1:9 wurden je einen Tag stehen gelassen und daraufhin erneut ein Absorptionsspektrum aufgenommen (gestrichelte Linien in Abbildung 45). Hier ist gut zu erkennen, dass in der THF/MCH-Lösung mit einem Verhältnis von 2:8 die Trimere stabil unaggregiert vorliegen, wohingegen bei der 1:9-Mischung die Basislinie weit über Null liegt und ausgefallene Aggregate schon mit dem bloßen Auge zu sehen waren. Aufgrund dieses Verhaltens war es nicht möglich, Aggregate der Makrozyklen in Lösung zu untersuchen.

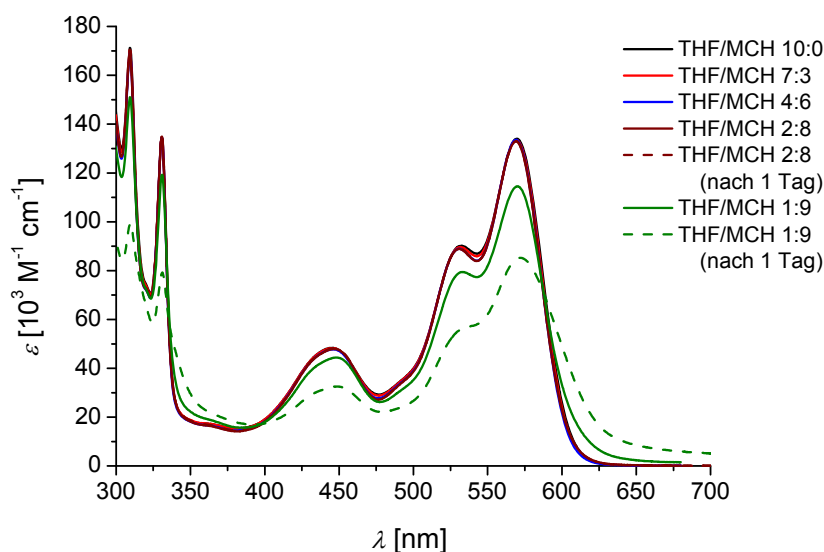


Abbildung 45. UV/Vis-Absorptionsspektren von dem zyklischen Trimer **Tri** in Mischungen aus THF/MCH; die Mischungsverhältnisse sind in der Legende angegeben ($c = 7.5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$); alle Messungen bei Raumtemperatur.

Die optischen Spektren der Makrozyklen **Tri-R1**, **Tet-R1** und **Pen-R1**, sowie der Makrozyklen **Tri-R2**, **Tet-R2** und **Pen-R2** weisen ebenfalls eine identische Bandenform wie das entsprechende Monomer auf, mit drei-, vier- und fünffach erhöhten Extinktionskoeffizienten. Die Fluoreszenzquantenausbeuten sind mit $\Phi_{fl} > 0.7$ ebenfalls hoch. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren sind exemplarisch für **Tri-R2**, **Tet-R2** und **Pen-R2** in Abbildung 46 gezeigt (für **Tri-R1**, **Tet-R1** und **Pen-R1**: siehe Anhang, Abbildung 116); sämtliche Daten sind in Tabelle 4 aufgeführt. Auch hier wurden für alle untersuchten Makrozyklen keine zusätzlichen Banden in den Absorptions- oder Emissionsspektren beobachtet, so dass ebenfalls davon ausgegangen werden kann, dass keine signifikanten Wechselwirkungen der PBI-Farbstoffe im Grundzustand auftreten.

Zusätzliche Studien zum Aggregationsverhalten der Makrozyklen mit Seitenketten führten zum gleichen Ergebnis, welches bereits zuvor für das Trimer **Tri** diskutiert wurde. Zwar musste statt MCH nun *n*-Hexan verwendet werden, um eine Aggregation hervorzurufen, jedoch kam es auch hier sofort mit Entstehung der Aggregate zum Präzipitieren der Makrozyklen.

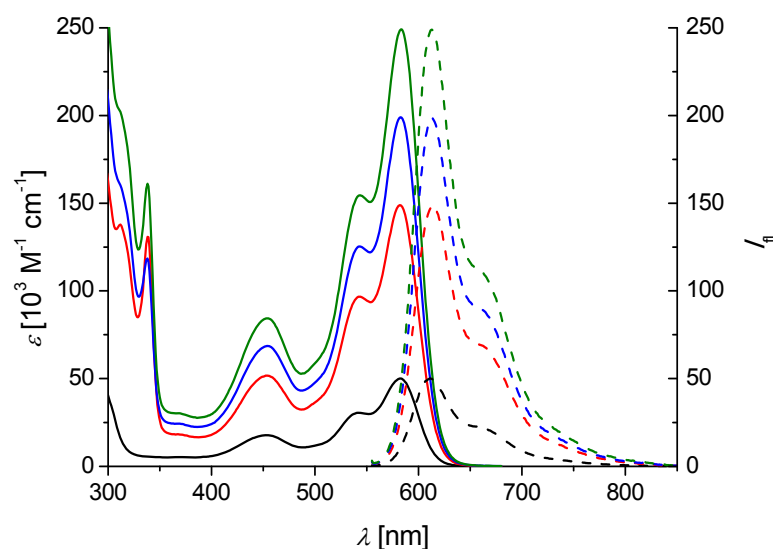


Abbildung 46. UV/Vis-Absorptions- (durchgezogen) und Fluoreszenzemissionsspektren (gestrichelt) von Monomer **m-rPBI-H-R2** (schwarz), Trimer **Tri-R2** (rot), Tetramer **Tet-R2** (blau) und Pentamer **Pen-R2** (grün); die Fluoreszenzspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 550 \text{ nm}$) sind auf λ_{max} des entsprechenden Absorptionsspektrums normiert; alle Messungen bei Raumtemperatur und in CH_2Cl_2 (Absorption: $c \sim 5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$).

Tabelle 4. Spektroskopische Daten der Monomere **m-rPBI-H-R** und der Makrozyklen **Tri-R1**, **Tet-R1** und **Pen-R1**, sowie der Makrozyklen **Tri-R2**, **Tet-R2** und **Pen-R2**.^a

Verbindung	UV/Vis-Absorption		Fluoreszenzemission	
	λ_{max} [nm]	ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]	λ_{max} [nm]	Φ_{fl}
m-rPBI-H-R1	582	49000	611	0.93
Tri-R1	582	134000	614	0.81
Tet-R1	583	182000	613	0.86
Pen-R1	584	224000	613	0.73
m-rPBI-H-R2	582	50000	611	0.95
Tri-R2	582	149000	614	0.91
Tet-R2	583	199000	613	0.83
Pen-R2	584	249000	613	0.80

^a Alle Messungen in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur.

3.3.4 Selbstorganisation auf Oberflächen

Die Fähigkeit der Makrozyklen **Tri**, **Tet**, **Pen** und **Hex** zur Ausbildung selbstorganisierter, zwei-dimensionaler (2D) Strukturen auf hochgeordnetem pyrolytischem Graphit (HOPG) wurde mit Hilfe von AFM untersucht.^v Dafür wurden die Proben als 7.5×10^{-6} M Lösung durch Spin-Coating (Rotationsbeschichtung) auf HOPG aufgetragen.

Für das zyklische Trimer **Tri** wurde durch Spin-Coating einer MCH/THF-Lösung (93:7 Vol%) auf HOPG ein selbstorganisiertes, hochgeordnetes, hexagonales Muster mit Donut-artiger Struktur erhalten (Abbildung 47). Unter Betrachtung der Größe und Form des hexagonalen Nanomusters ist anzunehmen, dass sechs Trimer-Moleküle einen molekularen Donut formen. Die Abstände, die mit Hilfe der AFM-Aufnahmen bestimmt wurden, unterstützen die vermutete Anordnung von sechs einzelnen Trimer-Molekülen, die sich zu einer Struktur zusammenfügen, welche Donut-förmig erscheint. In Abbildung 47d ist eine mittels Molecular Modelling berechnete Struktur gezeigt, welche die AFM-Aufnahme überlagert. Dabei liegen die Diacetylen-Kanten der einzelnen Trimere aneinander, während die sperrigen *tert*-Butylphenoxy-Substituenten nach außen zeigen, wodurch eine Donut-artige Struktur in der sterisch günstigsten Position gebildet wird. Diese molekularen Donuts sind nebeneinander in noch größeren geometrischen, hexagonalen Anordnungen hierarchisch organisiert. Die grünen Kreise in Abbildung 47d betonen die Donut-förmigen Strukturen und heben ihre hexagonale Anordnung zueinander hervor. Die aus dem Modell erhaltenen Abstände zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den aus den AFM-Aufnahmen ermittelten Distanzen der 2D-Strukturen. So wurde der Abstand zwischen den Löchern der Donuts auf 8.2 – 8.6 nm in der AFM-Aufnahme und auf 8.6 – 8.8 nm im Modell bestimmt. Die Höhe der Schicht wurde durch Querschnittsanalyse auf 0.2 ± 0.1 nm bestimmt (Abbildung 47b), was auf eine Monolage hinweist. Zusätzlich wurde durch 2D-Fast Fourier Transformation (FFT) analysiert und eine eindeutige Frequenzfolge entdeckt: der 2D-FFT Graph (eingefügt in Abbildung 47d) zeigt zwei eindeutige hexagonale Symmetrien, die um ca. 30° zueinander verdreht sind, was auf eine hohe, jedoch sehr komplexe Ordnung des selbstorganisierten

^v Alle AFM-Messungen wurden von Dr. Vladimir Stepanenko am Institut für Organische Chemie an der Universität Würzburg durchgeführt.

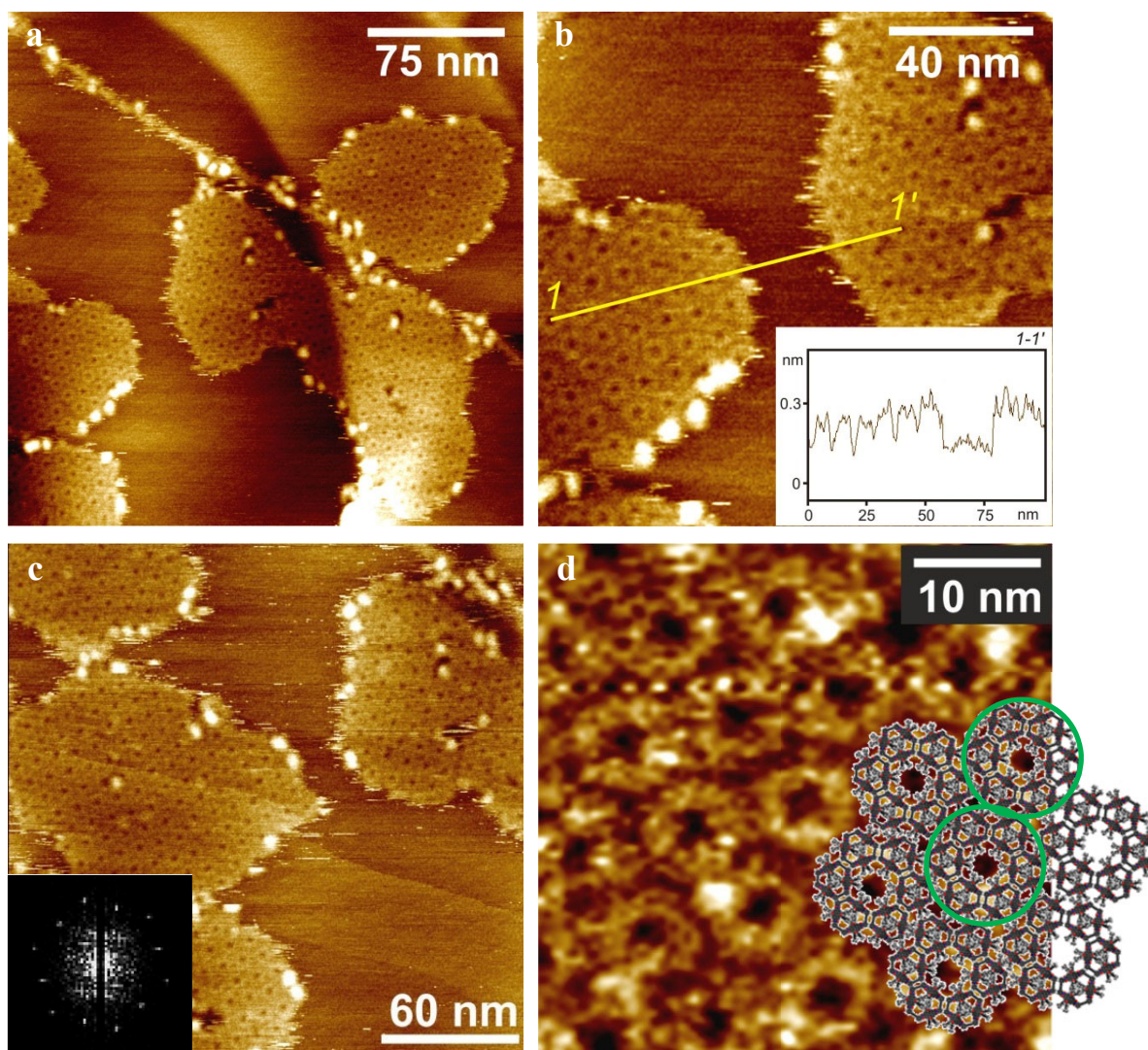


Abbildung 47. Die AFM-Höhenbilder von dem zyklischen Trimer **Tri**, die durch Spin-Coating einer MCH/THF-Lösung (93:7 Vol%) auf HOPG erhalten wurden, zeigen eine Donut-artige Anordnung; (a) AFM-Übersichtsbild und (b – d) verschiedene Ausschnitte; eingefügt in (b) ist die Querschnittsanalyse entlang 1-1'; eingefügt in (c) ist ein 2D-FFT Graph; (d) auf das AFM-Bild angepasstes Modell (die grünen Kreise betonen die Donut-förmigen Strukturelemente, welche aus jeweils sechs Trimeren zusammengesetzt sind).

Aufbaus hindeutet. Diese Beobachtungen unterstützen das vorgeschlagene Modell von sechs Trimeren, die jeweils einen molekularen Donut formen, welche wiederum hexagonal angeordnet sind.

Interessanterweise wurde für das zyklische Trimer **Tri** durch Spin-Coating einer reinen THF-Lösung auf HOPG ein anderes selbstassembliertes, hochgeordnetes Muster erhalten: eine Bienenwaben-artige Anordnung (Abbildung 48). Da die beobachteten,

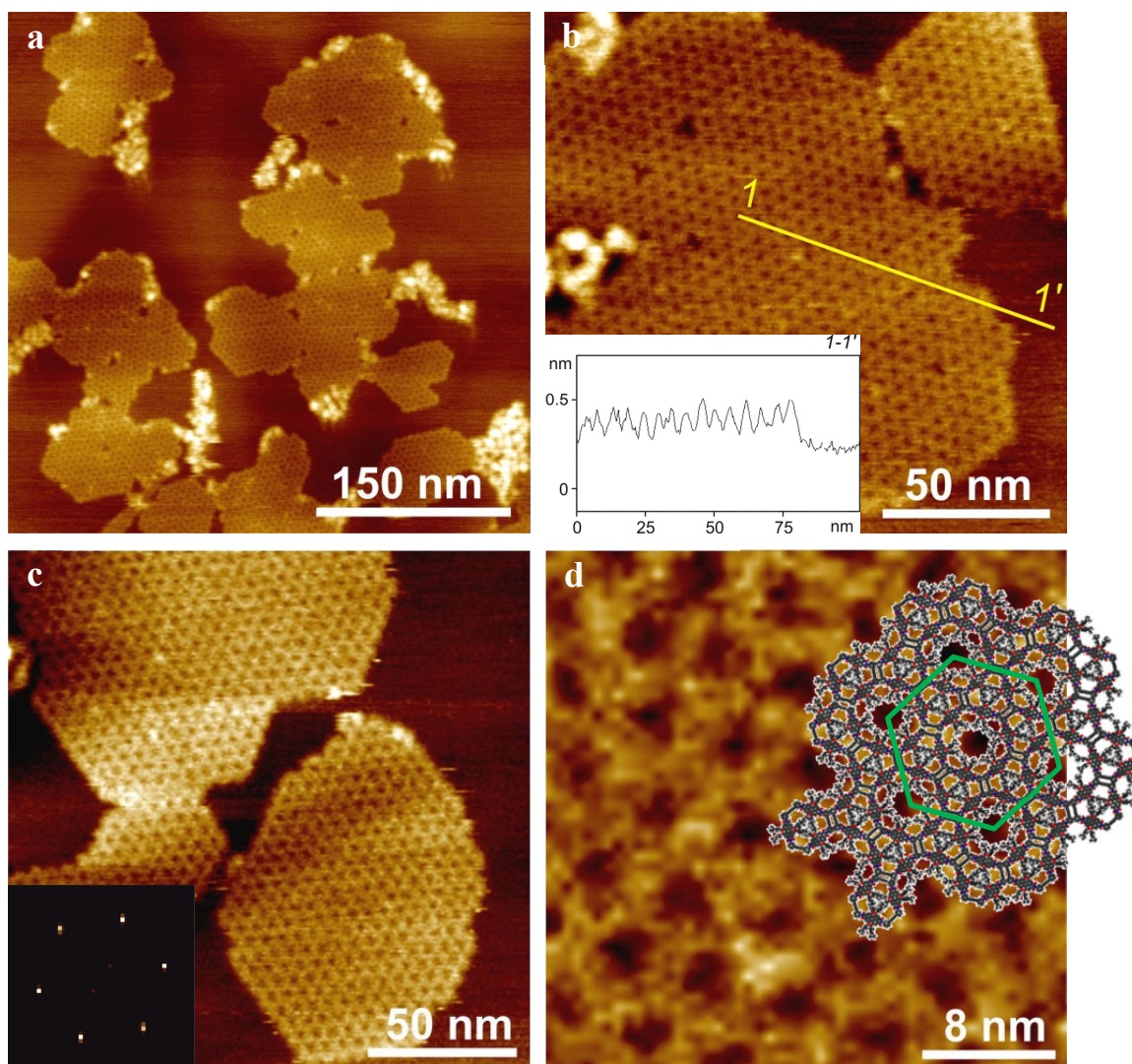


Abbildung 48. Die AFM-Höhenbilder vom zyklichen Trimer **Tri**, die durch Spin-Coating einer THF-Lösung auf HOPG erhalten wurden, zeigen eine Bienenwaben-artige Anordnung; (a) AFM-Übersichtsbild und (b – d) verschiedene Ausschnitte; eingefügt in (b) ist die Querschnittsanalyse entlang 1-1'; eingefügt in (c) ist der 2D FFT Graph; (d) auf das AFM-Bild angepasstes Modell (das grüne Sechseck, welches sechs Trimer-Moleküle umschließt, betont die hexagonale Anordnung eines Bienenwabenmusters).

unterschiedlichen Anordnungen (Bienenwabe vs. Donut) offensichtlich vom Lösungsmittel abhängen (alle anderen Faktoren wie Konzentration, Geschwindigkeit beim Spin-Coating, usw. waren identisch) wird davon ausgegangen, dass Wechselwirkungen zwischen Molekül und Lösungsmittel oder eine veränderte Lösungsmittelverdunstungsrate eine Rolle in der Selbstorganisation spielen. Diese Beobachtung ist für diverse makrozyklische Systeme bereits in der Literatur beschrieben worden.^{114,115,116} Die Höhe der Bienenwaben-Struktur wurde durch Querschnittsanalyse auf 0.3 ± 0.1 nm bestimmt, was auf eine Monolage hinweist (Abbildung 48b). Die

vermutete Struktur ist in Abbildung 48d in Form eines Modells, welche in das AFM-Bild integriert ist, dargestellt. Dabei formen sechs zyklische Trimer-Moleküle ein Hexagon, wobei vermutlich die Diacetylenbrücken wieder aneinanderlagern und die sperrigen *tert*-Butylphenoxy-Substituenten nach außen zeigen. Im Unterschied zur vorherigen Anordnung sind nun jedoch alle drei Diacetylenbrücken (zuvor waren es nur zwei) Teil eines Hexagons, wodurch ein Bienenwaben-Muster zustande kommt, was in Abbildung 48d durch das Modell und einem grünen Hexagon, welches sechs PBI-Zyklen umschließt, verbildlicht ist. Der Abstand zwischen den Zentren der Lücken des Modells, welcher auch der Seitenlänge eines molekularen Hexagons entspricht, beträgt 4.8 nm und ist damit in exzellenter Übereinstimmung mit dem aus dem AFM-Bild bestimmten Abstand von 4.6 ± 0.2 nm. Zusätzlich ist die hexagonale Anordnung sehr offensichtlich, wenn man den 2D-FFT Graph (eingefügt in Abbildung 48c) betrachtet, der eine Frequenz von 4.6 ± 0.2 nm in drei Richtungen zeigt und damit wieder in guter Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen Modell eines Bienenwaben-Musters ist.

Die durch Spin-Coating einer CHCl_3 -Lösung erhaltenen AFM-Aufnahmen des zyklischen Tetramers **Tet** sind in Abbildung 49 gezeigt. Zu sehen sind hochgeordnete Domänen, die eine quadratische Struktur aufweisen. Die Höhe wurde durch Querschnittsanalyse (Abbildung 49c) auf 0.3 ± 0.1 nm bestimmt und entspricht daher einer Monolage. Ein Modell der Anordnung ist in Abbildung 49d vorgeschlagen, wobei die Seitenlänge der Moleküle (rote Pfeile) 3.9 nm beträgt, was in sehr guter Übereinstimmung mit der aus den AFM-Aufnahmen bestimmten Seitenlängen der Moleküle (3.9 ± 0.1 nm) steht. Die quadratische Struktur wird auch sehr gut durch die Analyse mit 2D-FFT (Abbildung 49c) unterstützt, welche sich wiederholende quadratische Einheiten mit einer Periodizität von 3.9 ± 0.1 nm in zwei Richtungen zeigt, was wiederum der Distanz der Seitenlängen des Tetramers entspricht.

Für das zyklische Pentamer **Pen** wurden nach Spin-Coating (THF, CHCl_3 , CH_2Cl_2) keine geordneten Domänen gefunden und in den AFM-Aufnahmen sind fast nur Agglomerate der Moleküle zu sehen (Abbildung 50a). Diese entstehen vermutlich aufgrund struktureller Verzerrung der zyklischen Moleküle, was eine planare Struktur und somit eine wohldefinierte Anordnungen auf HOPG verhindert. Bei näherer Betrachtung der AFM-Aufnahmen kann man vereinzelt Bereiche entdecken, an denen sich einige wenige Pentamer-Moleküle aneinander lagern (hervorgehoben durch gelbe gestrichelte Kreise in Abbildung 50b). Die Höhe dieser kleinen Domänen wurde mit 0.4 ± 0.1 nm bestimmt,

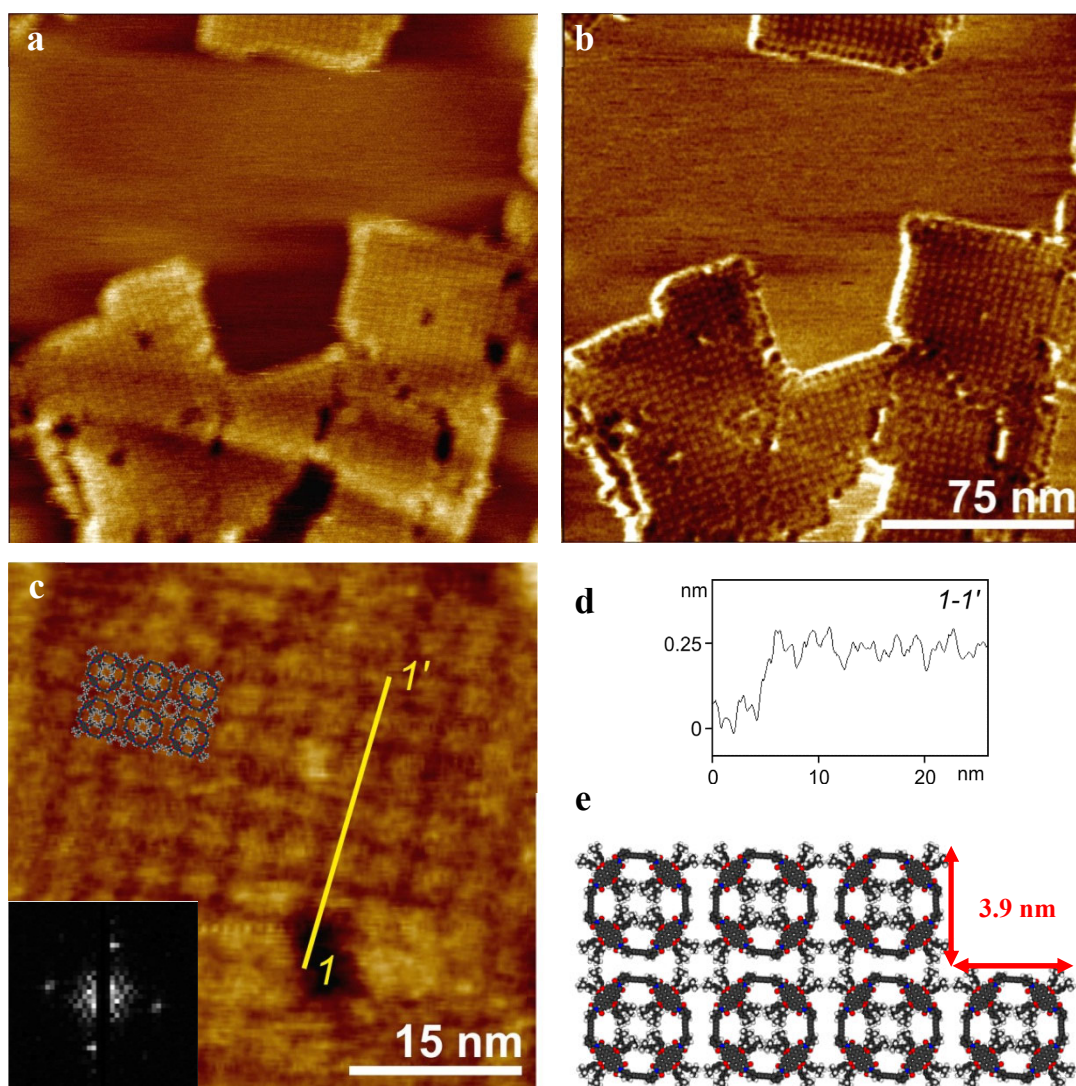


Abbildung 49. (a, c) AFM-Höhenbilder und (b) Phasenbild des zyklischen Tetramers **Tet**, erhalten durch Spin-Coating einer CHCl_3 -Lösung auf HOPG; eingefügt in (c) ist der 2D-FFT Graph; (d) Querschnitt entlang der gelben Linie 1-1' aus (c); (e) Darstellung des vorgeschlagenen Modells der selbstorganisierten Anordnung von **Tet**; in das AFM-Bild von (c) ist das Modell eingepasst.

was einer Monolage entspricht. Der Durchmesser der Pentamer-Moleküle wurde in der AFM-Aufnahme auf 4.8 ± 0.6 nm bestimmt, was in guter Übereinstimmung mit dem Durchmesser des planaren Tetramer-Modells (4.7 ± 0.3 nm) aus Abbildung 50c steht (roter Pfeil). Jedoch ist vermutlich die Wechselwirkung der Moleküle mit der HOPG-Oberfläche in den meisten Fällen zu schwach, bzw. die strukturelle Flexibilität der Moleküle zu hoch, um das Tetramer in der dargestellten Art und Weise abzuflachen. Fast alle Moleküle scheinen verdrillt vorzuliegen (siehe als Beispiel Abbildung 50d), was die Anordnung in einer wohldefinierten 2D-Struktur verhindert.

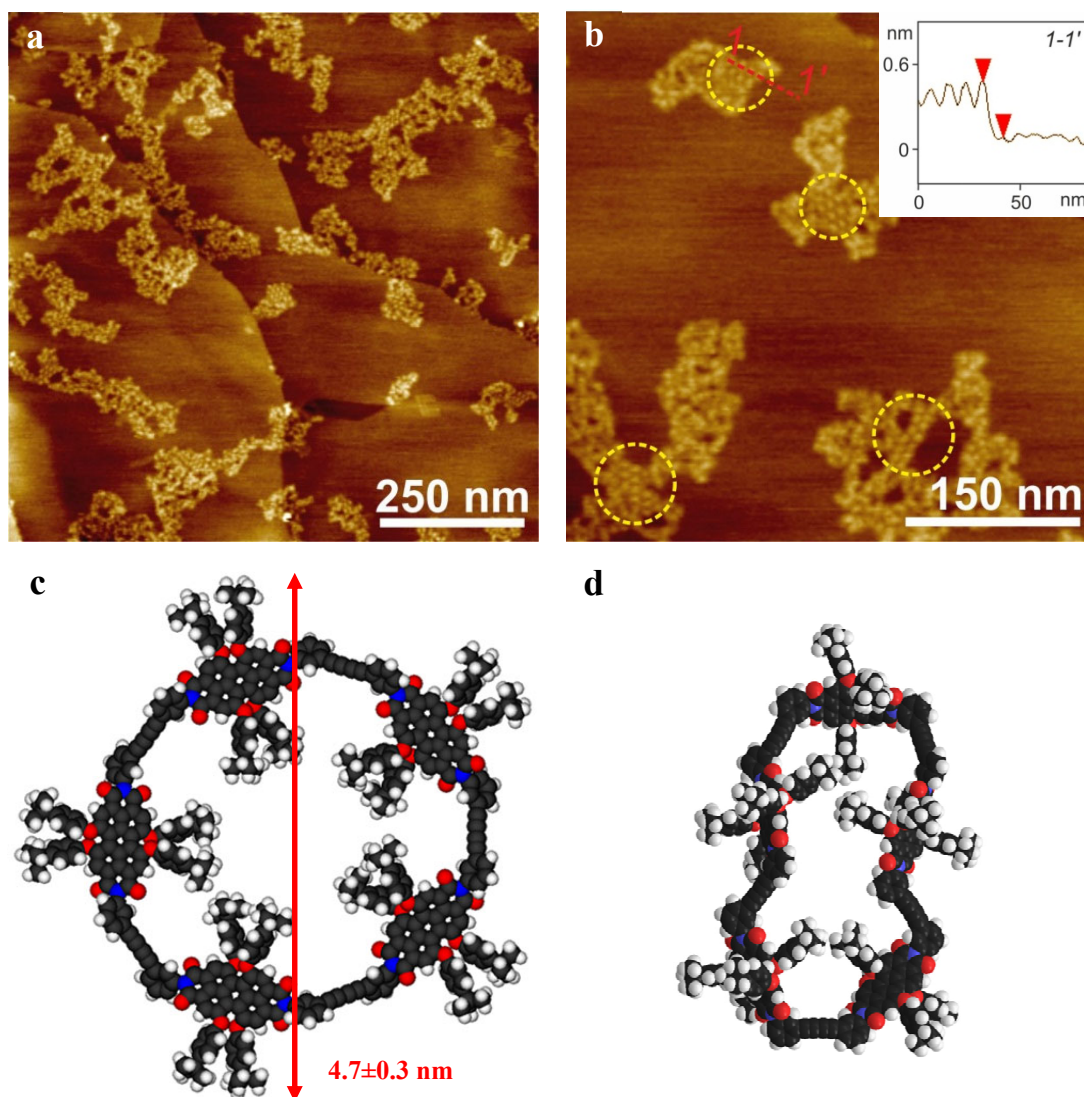


Abbildung 50. (a, b) AFM-Höhenbilder des Pentamers **Pen**, erhalten durch Spin-Coating einer THF-Lösung auf HOPG; eingefügt in (b) ist der Querschnitt entlang der roten Linie 1-1'; (c, d) Modell-Strukturen von **Pen**, welche zwei mögliche, extreme Konformationen darstellen: (c) planar und (d) verdrillt.

Auch für das zyklische Hexamer **Hex** konnten auf HOPG keine geordneten Domänen gefunden werden (Abbildung 51). Nach Spin-Coating einer CHCl_3 Lösung wurden lediglich willkürlich verstreute Agglomerate mit einer Höhe von ca. 1.8 ± 0.1 nm gefunden (Abbildung 51b). Eine strukturelle Verdrillung dieses PBI-Makrozyklus ist bei dessen Größe äußerst wahrscheinlich und ist in Abbildung 52 durch drei verschiedene, mögliche konformative Strukturen dargestellt, von denen zwei die extremen Grenzkonformationen zeigen: eine planare (Abbildung 52a) und eine achtförmige Struktur (Abbildung 52c).

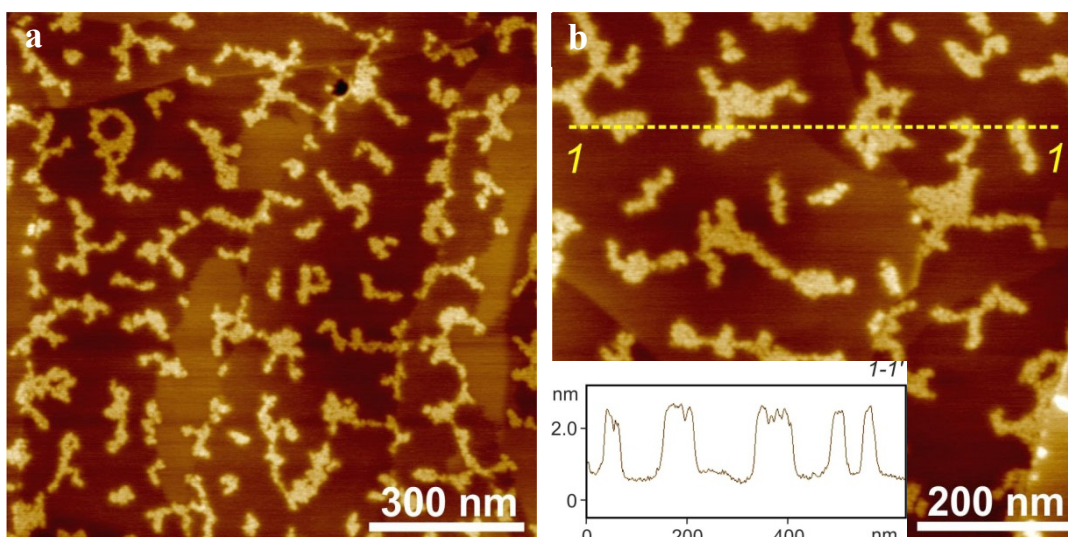


Abbildung 51. (a, b) AFM-Höhenbilder vom zyklischen Hexamer **Hex**, erhalten durch Spin-Coating einer CHCl_3 -Lösung auf HOPG; eingefügt in (b) ist der Querschnitt entlang der gelben Linie 1-1'.

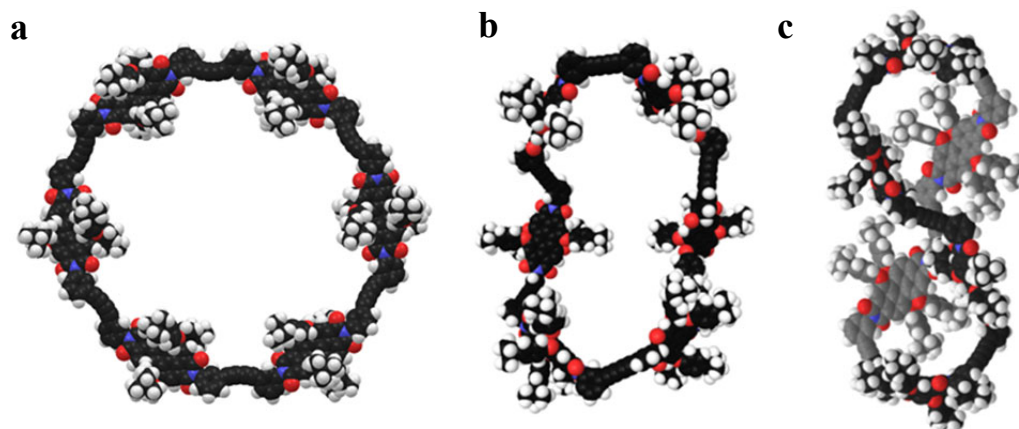


Abbildung 52. Modell-Strukturen vom zyklischen Hexamer **Hex** in drei unterschiedlichen, möglichen Konformationen: (a) planar, (b) verdreht und (c) achtförmig verdreht (die unten liegenden PBIs sind zur besseren Veranschaulichung grau dargestellt).

Um den Einfluss des zyklischen Charakters auf die beobachteten selbstorganisierten Oberflächenstrukturen zu bestätigen, wurden auch die Monomere **m-rPBI-H** und **Tri-ref** mit AFM untersucht (Abbildung 53). Wie zu erwarten, wurden für beide Verbindungen nur Adsorbatschichten ohne offensichtliche geordnete Struktur gefunden, was zeigt, dass die zyklische Struktur der Moleküle für eine Selbstorganisation in hochgeordneten 2D-Mustern essentiell ist.

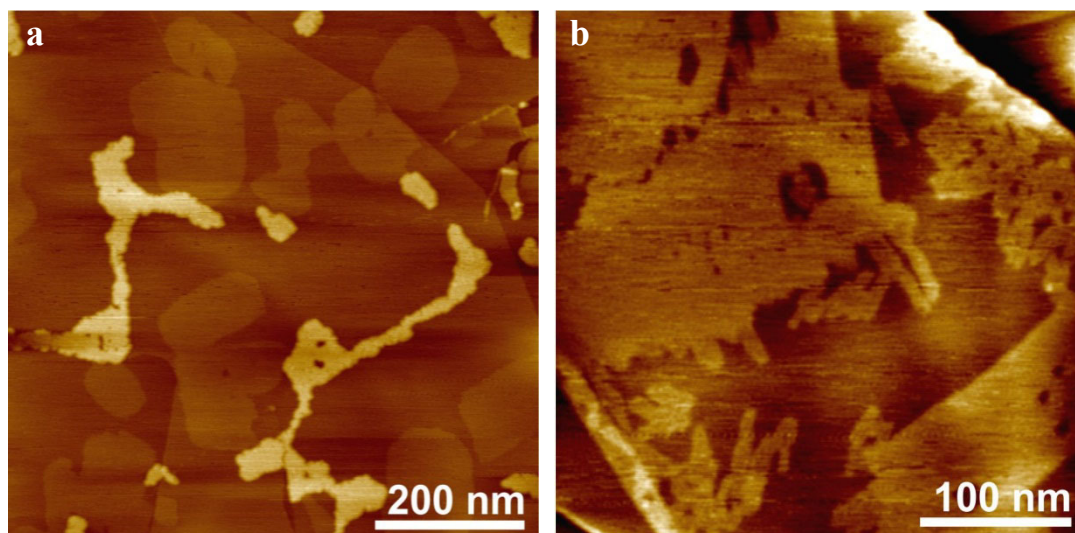


Abbildung 53. AFM-Höhenbilder von PBI-Monomeren (a) **m-rPBI-H** und (b) **Tri-ref**, erhalten durch Spin-Coating einer CHCl_3 -Lösung auf HOPG; (a) Adsorbatschichten ohne Muster (Höhe: 0.4 ± 0.1 nm; hellere Bereiche: 2.0 nm); (b) Adsorbatschichten ohne Muster (Höhe: 0.4 ± 0.1 nm).

Die Makrozyklen **Tri-R1**, **Tet-R1** und **Pen-R1**, sowie die Makrozyklen **Tri-R2**, **Tet-R2** und **Pen-R2** wurden ebenso bezüglich ihrer Fähigkeit, selbstorganisierte Oberflächenstrukturen zu bilden, untersucht.^{vi}

Das Trimer **Tri-R1** wurde als 3×10^{-5} M Lösung in CH_2Cl_2 durch Spin-Coating auf HOPG aufgetragen. Es wird ein selbstorganisiertes, hochgeordnetes Muster beobachtet, welches eine lineare Anordnung aufweist (Abbildung 54). Die Querschnittsanalyse zeigt, dass es sich bei der Schicht mit einer Höhe von 0.4 ± 0.1 nm um eine Monolage des Trimers handelt (Abbildung 54b). Da es an einer entsprechenden Auflösung der Oberflächenstruktur fehlt und keine Strukturmerkmale (wie z.B. Zwischenräume) gegeben sind, ist es leider nicht möglich, etwas Konkretes über die Orientierung der Moleküle zueinander auszusagen. Ließen sich bei den bisher beschriebenen Trimer **Tri** und Tetramer **Tet** noch die vermuteten Modelle ihrer Orientierung mit Abstandsmessungen zuordnen, so ist dies hier nicht mehr möglich. Es ist jedoch offensichtlich, dass die Seitenketten einen strukturbestimmenden Einfluss auf die Anordnung während der Adsorption auf das HOPG haben. Vergleicht man die AFM-Aufnahmen aus Abbildung 54 mit denen des Tetramers **Tet** (Abbildung 49) so stellt man

^{vi} Auch die folgenden AFM-Messungen wurden von Dr. Vladimir Stepanenko durchgeführt. Die im Folgenden gezeigten AFM-Aufnahmen sind allerdings als vorläufige Ergebnisse anzusehen, deren Reproduzierbarkeit noch nicht gesichert ist. Die Aufnahmen sollen daher nur einen ersten Einblick in die ausgeprägte Fähigkeit der Selbstorganisation dieser Moleküle auf Oberflächen (HOPG) vermitteln.

fest, dass für **Tri-R1** eine viel weniger dichte Packung vorliegt als bei **Tet**, da der Abstand zwischen zwei Molekül-Mittelpunkten bei 4.2 – 4.5 nm liegt (statt der 3.9 nm bei **Tet** in Abbildung 49). Da das Trimer **Tri-R1** einen kleineren Umfang hat als das Tetramer **Tet**, wird vermutet, dass die Alkylketten für den Abstand zwischen den Molekülen verantwortlich sind. Um einen genaueren Einblick in die Lage der einzelnen Moleküle zu erhalten, sind STM-Messungen notwendig. Unter STM-Bedingungen (Trichlorbenzol/HOPG-Grenzfläche) konnten jedoch keine Adsorptionsschichten auf der HOPG-Oberfläche gefunden werden.

Für das Tetramer **Tet-R1** und das Pentamer **Pen-R1** wurden mit AFM keine selbstorganisierten Oberflächenstrukturen gefunden.

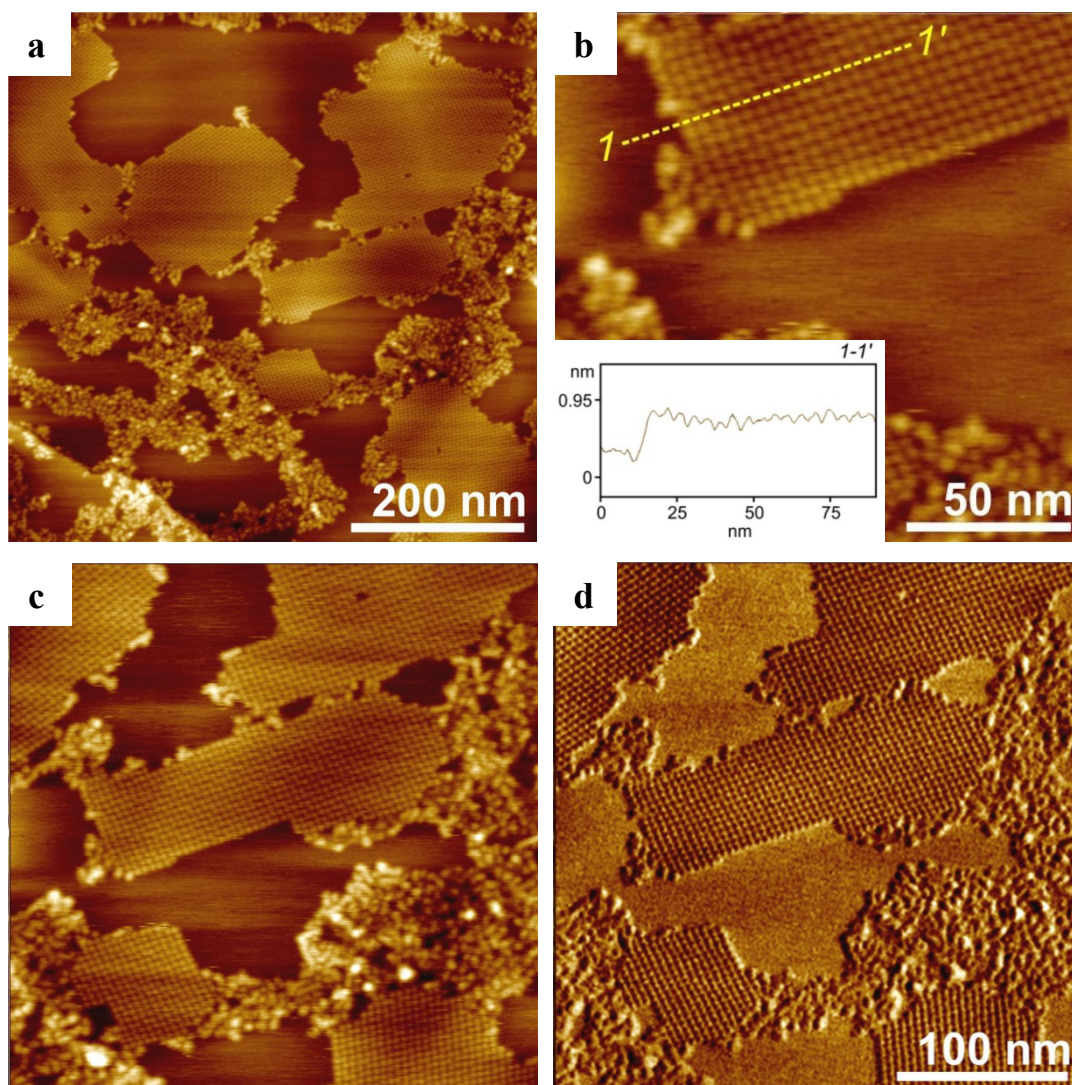


Abbildung 54. (a, b, c) AFM-Höhenbilder und (d) Phasenbild des Trimers **Tri-R1**, erhalten durch Spin-Coating einer CH_2Cl_2 -Lösung auf HOPG; eingefügt in (b) ist die Querschnittsanalyse entlang der gelben Linie 1-1'; (b, c, d) zeigen vergrößerte Ausschnitte aus (a).

Das Trimer **Tri-R2** wurde aus einer 1×10^{-5} M Lösung in CHCl_3 durch Spin-Coating auf HOPG aufgetragen. Es wird wieder eine selbstorganisierte, hochgeordnete Adsorptionsschicht mit einer rechtwinkligen Ausrichtung der Moleküle beobachtet (Abbildung 55a). Der Abstand zwischen den Molekülen entlang der gelben Linie 1-1' und im 90° Winkel zu dieser beträgt 3.0 ± 0.2 nm. Es liegt also eine sehr dicht gepackte lineare Anordnung der Trimere vor. Informationen über die Ausrichtungen der Moleküle zueinander können aus den AFM-Aufnahmen nicht entnommen werden. Durch STM-Messungen an Trichlorbenzol/HOPG-Grenzfläche konnten keine Adsorptionsschichten gefunden werden. Die Höhe der Schicht von 0.4 ± 0.1 nm wurde durch die Querschnittsanalyse (Abbildung 55a) bestimmt und deutet auf eine Monolage hin. Interessanterweise wird für das Trimer **Tri-R2** unter identischen Beschichtungsbedingungen eine weitere dichtgepackte lineare Anordnung der Trimere mit gleicher Schichtdicke beobachtet (Abbildung 55b). Der Abstand der Moleküle bleibt mit 3.0 ± 0.2 nm gleich, jedoch sind die Reihen der Moleküle zueinander verschoben.

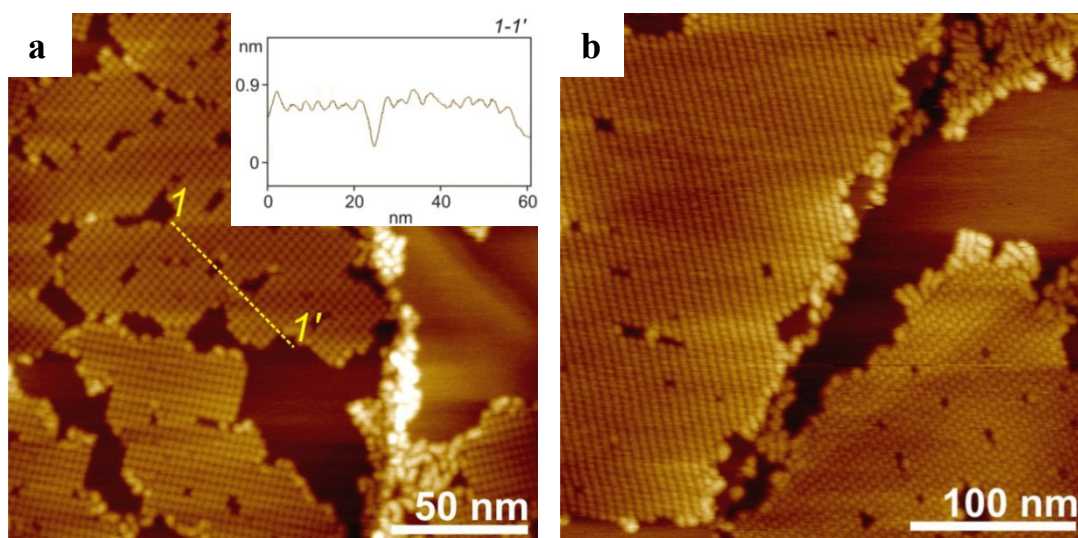


Abbildung 55. (a, b) AFM-Höhenbilder von Trimer **Tri-R2**, erhalten durch Spin-Coating einer CHCl_3 -Lösung auf HOPG; eingefügt in (a) ist der Querschnitt entlang der gelben Linie 1-1'.

Das Tetramer **Tet-R2** wurde aus einer 3×10^{-4} M Lösung in CH_2Cl_2 (Abbildung 56a und b) und aus einer 2×10^{-4} M Lösung in CHCl_3 (Abbildung 56c und d) durch Spin-Coating auf HOPG aufgetragen.

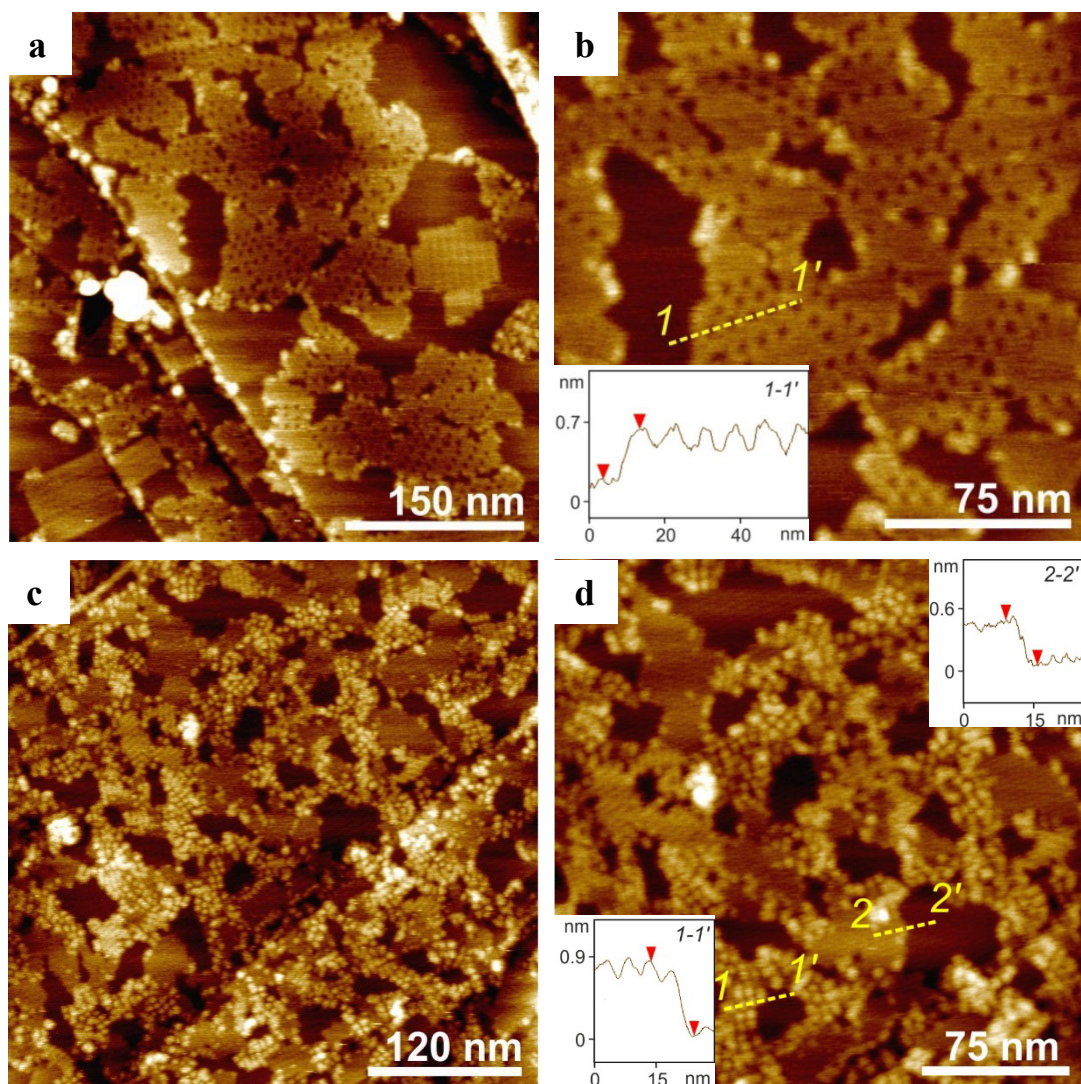


Abbildung 56. (a) AFM-Höhenbild von Tetramer **Tet-R2**, erhalten durch Spin-Coating einer CH_2Cl_2 -Lösung auf HOPG; (b) vergrößerter Ausschnitt aus (a); eingefügt in (b) ist die Querschnittsanalyse entlang der gelben Linie 1-1'; (c) AFM-Höhenbild von **Tet-R2**, erhalten durch Spin-Coating einer CHCl_3 -Lösung auf HOPG; (d) vergrößerter Ausschnitt aus (c); eingefügt in (d) sind die Querschnittsanalysen entlang den gelben Linien 1-1' und 2-2'.

In Abbildung 56a und b werden größtenteils „löchrige“ Adsorptionsschichten in kleinen, verstreuten Domänen beobachtet, die nur in wenigen Fällen quadratische Formen aufweisen. Durch Querschnittsanalyse wurde die Höhe der Schicht auf 0.4 ± 0.1 nm bestimmt (Abbildung 56b), was einer Monolage an Tetramer-Molekülen entspricht. Die Löcher haben ein Ausmaß von etwa 3.2 – 3.7 nm, was relativ gut mit der Seitenlänge eines Tetramers übereinstimmt (ohne Seitenketten ca. 3.9 nm, siehe Abbildung 49e). Der geringfügig kleinere Wert lässt sich dadurch erklären, dass bei der Messung die Nadel nicht sofort, wenn ein Molekül fehlt, bis auf das HOPG stößt, sondern die Höhe über eine

gewisse Distanz abfällt, wie es auch gut bei den Querschnitten zu erkennen ist (siehe z.B. Abbildung 56: breiter Anstieg der Höhe zwischen den roten Dreiecken).

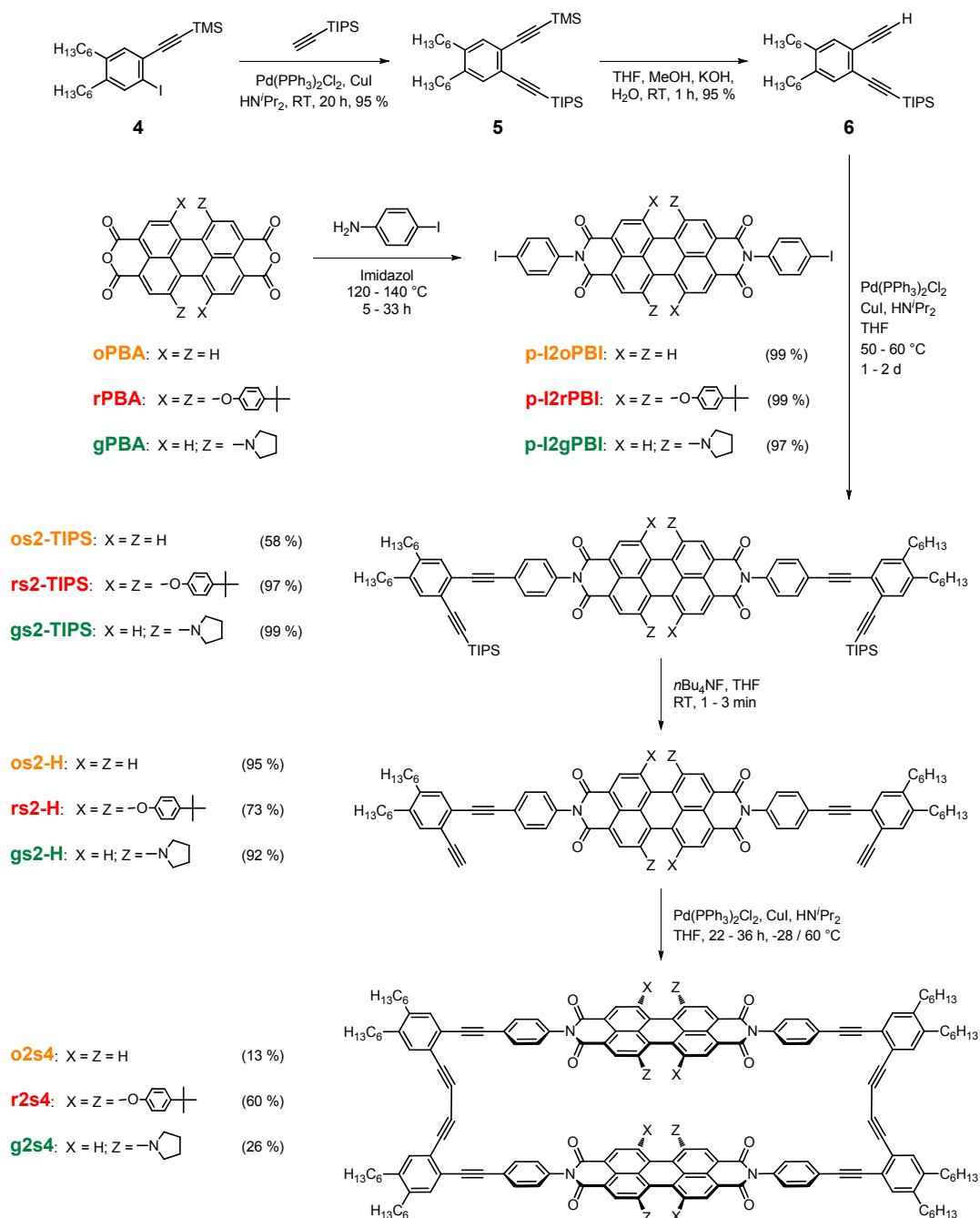
In Abbildung 56c und d sind AFM-Höhenbilder von **Tet-R2** zu sehen, die durch Spin-Coating einer CHCl_3 -Lösung auf HOPG erhalten wurden. Durch die etwas konzentriertere Lösung ist die HOPG-Oberfläche fast vollständig abgedeckt. Und diesmal ist nicht nur eine Monolage der Adsorptionsschicht zu beobachten, sondern auch ein ausgeprägtes Wachstum in die dritte Dimension in Form einer zweiten Schicht. Die Höhe der ersten Schicht (Adsorptionsschicht) beträgt wie zuvor 0.4 ± 0.1 nm (Querschnitt entlang 2-2' in Abbildung 56d). Die Höhe der zwei Schichten liegt bei $0.79 - 0.86$ nm (Querschnitt entlang 1-1' in Abbildung 56d) und ist damit doppelt so dick wie die Adsorptionsschicht, entspricht also einer Doppelschicht. Die quadratischen Moleküle, die in der zweiten Schicht zu sehen sind, haben einen Durchmesser von $3.6 - 4.2$ nm, was sehr gut mit der Größe der Moleküle aus dem mit HyperChem berechneten Modell in Abbildung 49e übereinstimmt. Dieses dreidimensionale Wachstum der Schichten zu hochgeordneten 3D-Netzwerken ist eine wichtige Voraussetzung für Anwendungen in der organischen Elektronik, um durch elektronische Kopplung der Chromophore einen gerichteten und weitreichenden Transport von Exzitonen zu ermöglichen.

Für das Pentamer **Pen-R2** wurden keine selbstorganisierten Oberflächenstrukturen gefunden. Tiefergehende Untersuchungen konnten für die Makrozyklen mit Seitenketten im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden. Weitere Messungen erscheinen insbesondere für **Tet-R2** sehr sinnvoll, da hier ein beginnendes Wachstum der Schichten in die dritte Dimension (Volumenmaterial) zu beobachten ist.

4. Kapitel: Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese von kovalent gebundenen Makrozyklen, die mehrere Perylenbisimid(PBI)-Chromophore auf definierten Positionen enthalten. Diese makrozyklischen Systeme sollten spektroskopisch und mikroskopisch untersucht werden.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird die Synthese von zyklischen Perylenbisimid-Dimeren beschrieben (Schema 10). Begonnen wurde die Synthese mit 1,2-Dichlorbenzol (**1**), welches zuerst alkyliert und anschließend iodiert wurde. Durch zwei Sonogashira-Kupplungen und einer selektiven Entschützungsreaktion wurde das Spacer-Molekül **6** erhalten. Oranges (oPBA), rotes (rPBA) und grünes (gPBA) Perylenbisimid wurden jeweils mit 4-Iodanilin zu den entsprechenden Perylenbisimiden **p-I2oPBI**, **p-I2rPBI** und **p-I2gPBI** umgesetzt. Eine darauf folgende Sonogashira-Reaktion mit Verbindung **6** ergab die jeweiligen PBIs mit TIPS-geschützten terminalen Acetylengruppen. Durch Entschützung mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) wurden die direkten Edukte **os2-H**, **rs2-H** und **gs2-H** für die Dimerisierung erhalten. Diese wurde jeweils unter Sonogashira-Bedingungen durchgeführt, wobei geringe Mengen Luftsauerstoff die Homokupplung ermöglichten und die Zielmoleküle in zum Teil bemerkenswert hohen Ausbeuten lieferten: die orangenen, roten und grünen zyklischen PBI-Dimere **o2s4**, **r2s4** und **g2s4**. Untersuchungen mit optischer Spektroskopie zeigten, dass durch die fixierte, kofaciale Anordnung der Perylenbisimidbausteine ein intramolekulares Aggregat vorliegt. Die ausgeprägten H-Aggregatbanden weisen auf starke exzitonische Wechselwirkungen zwischen den PBI-Chromophoren hin. Neben der optischen Spektroskopie wurden auch die elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Im Vergleich zu den monomeren Bausteinen **os2-TIPS**, **rs2-TIPS** und **gs2-TIPS**, welche die erwarteten Reduktions- und Oxidationseigenschaften literaturbekannter Perylenbisimidverbindungen aufweisen, wurden für die zyklischen Dimere komplexere, überlagerte Redoxprozesse beobachtet. Um diese reversiblen, elektrochemischen Prozesse aufklären zu können, sind elektrospektroskopische Untersuchungen nötig, die zurzeit von der Gruppe Lambert (Universität Würzburg) durchgeführt werden.

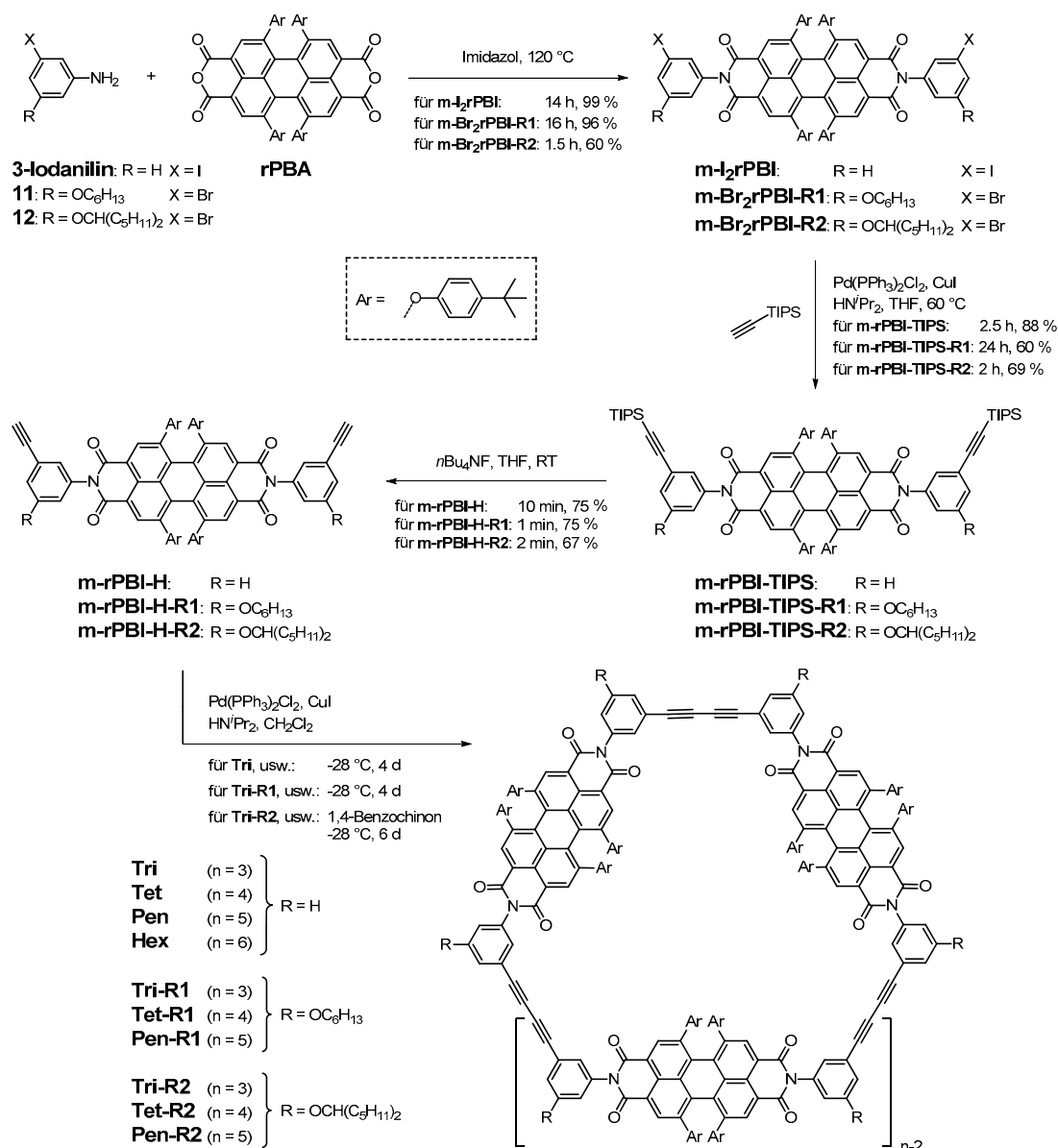


Schema 10. Syntheseroute zu den zyklischen PBI-Dimeren **o2s4**, **r2s4** und **g2s4**.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese größerer PBI-Makrozyklen, die ebenso über Diacetylen-Brücken verknüpft sind, und von zyklischen Trimeren bis zu zyklischen Hexameren reichen, wobei Makrozyklen mit und ohne Alkylketten an den Spacer-Molekülen synthetisiert wurden (Schema 11). Für die PBI-Makrozyklen ohne Alkylketten wurde 3-Iodanilin als Spacer-Molekül eingesetzt, für die Zyklen mit Alkylketten wurden die Spacer-Moleküle **11** (mit OC_6H_{13} -Resten) und **12** (mit $\text{OCH}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ -Resten) ausgehend von 1,3-Dinitrobenzol (**7**) synthetisiert. Dies wurde

über drei Schritte erreicht, beginnend mit einer Bromierung, gefolgt vom Einführen der Alkylketten durch den entsprechenden Alkohol und einer anschließenden Reduktion der verbliebenen Nitro- zur Aminogruppe. Mit einem Perylenbisanhydrid (**rPBA**) wurden die drei Spacer-Moleküle jeweils zu den entsprechenden Perylenbisimidin **m-I2rPBI**, **m-Br2rPBI-R1** und **m-Br2rPBI-R2** in Imidazol umgesetzt. Es wurde die Tetra-*tert*-butylphenoxy-substituierte Perylenverbindung eingesetzt, um eine ausreichende Löslichkeit der Substanzen zu gewährleisten. Den nächsten Schritt stellte die Sonogashira-Kupplung zu den Verbindungen **m-rPBI-TIPS**, **m-rPBI-TIPS-R1** und **m-rPBI-TIPS-R2** dar, von welchen die TIPS-Schutzgruppen jeweils durch TBAF entfernt wurden. Mit den Verbindungen **m-rPBI-H**, **m-rPBI-H-R1** und **m-rPBI-H-R2** mit terminalen Acetylengruppen waren die Ausgangssubstanzen für die Zyklisierung gegeben. Durch Stehenlassen des Reaktionsgemisches, bestehend aus der jeweiligen Ausgangssubstanz, Pd-Katalysator und CuI, bei -28 °C für mehrere Tage unter *high dilution*-Bedingungen wurde eine Methode gefunden, durch Homokupplung die Bildung von Makrozyklen in guten Ausbeuten zu erreichen. Unter diesen Bedingungen liefen die Reaktionen langsam genug ab, so dass die intramolekularen Reaktionen bevorzugt erfolgten. Eine Herausforderung stellte dann die Isolierung der unterschiedlich großen Makrozyklen dar, die nur mit *Recycling* GPC (ein Exkurs zu dieser Technik ist in Kapitel 3.3.1 gegeben) zu lösen war. In Abbildung 57 ist die Auftrennung der PBI-Makrozyklen **Tri**, **Tet**, **Pen** und **Hex** (ohne Alkylketten) gezeigt. Durch sich wiederholende Umläufe durch die GPC-Säulen wurde eine Trennung der Substanzen nach ihrer Größe erreicht. Im gezeigten Beispiel waren acht Umläufe nötig, um die Makrozyklen bis zu dem zyklischen Hexamer **Hex** aufzutrennen. Für die makrozyklischen Verbindungen mit Alkylketten konnten nur die Makrozyklen von **Tri-R1** bis **Pen-R1** und **Tri-R2** bis **Pen-R2** aufgetrennt werden, da die Größenunterschiede zwischen den zyklischen Verbindungen durch die Seitenketten geringer waren, und somit die Fraktionen der einzelnen Makrozyklen dichter aufeinander folgten. Alle Makrozyklen wurden auf ihre UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzemissionseigenschaften hin untersucht. Dabei zeigen alle Absorptionsspektren identische Bandenformen mit entsprechendem knapp drei-, vier-, fünf- oder sechsfach erhöhten Extinktionskoeffizienten im Vergleich zu dem jeweiligen Monomer **m-rPBI-H**, **m-rPBI-H-R1** bzw. **m-rPBI-H-R2**, was auf vernachlässigbare elektronische Wechselwirkungen im Grundzustand zwischen den Chromophoren hinweist. Die Fluoreszenzspektren spiegeln in allen Fällen das jeweilige Absorptionsspektrum wider und die Fluoreszenzquantenausbeuten sind mit um die 90 %

sehr hoch, was für makrozyklische, multichromophore Systeme ungewöhnlich ist. Untersuchungen von Aggregaten der PBI-Makrozyklen in Lösung waren nicht möglich, da mit der Erhöhung des Anteils an unpolarem Lösungsmittel die PBI-Makrozyklen beim Einsetzen der Aggregation sofort ausfielen. Bei den Makrozyklen mit Alkylketten war eine größere Menge an unpolarem Lösungsmittel nötig, jedoch wurde das gleiche Verhalten beobachtet.



Schema 11. Syntheseroute zu den PBI-Makrozyklen **Tri**, **Tet**, **Pen**, **Hex**, **Tri-R1**, **Tet-R1**, **Pen-R1**, **Tri-R2**, **Tet-R2** und **Pen-R2**.

Weiterhin wurde die Selbstorganisation der PBI-Makrozyklen auf Oberflächen (HOPG) mit Hilfe von AFM untersucht. Besonders das zyklische Trimer **Tri** zeigt ein

interessantes Adsorptionsverhalten. So wurden zwei unterschiedliche, hexagonale Oberflächenstrukturen beobachtet, von denen die eine als Donut-artig, die andere als Bienenwaben-artig zu beschreiben ist. Das zyklische Tetramer **Tet** hingegen spiegelt seine rechteckige Struktur in einer quadratischen Anordnung wider. Für das zyklische Pentamer **Pen** und das Hexamer **Hex** konnten keine selbstorganisierten Oberflächenstrukturen beobachtet werden, da die Flexibilität der Moleküle eine geordnete Adsorption auf dem HOPG verhindert. Das gleiche gilt für die Makrozyklen **Pen-R1** und **Pen-R2**. Für die Trimere **Tri-R1** und **Tri-R2**, sowie für das Tetramer **Tet-R2** wurden hochgeordnete, lineare Oberflächenstrukturen beobachtet.

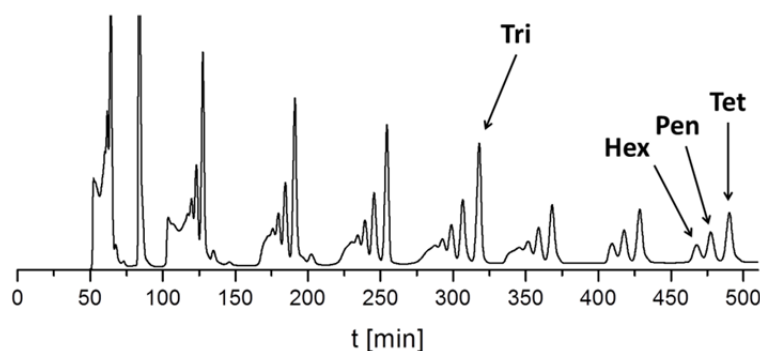
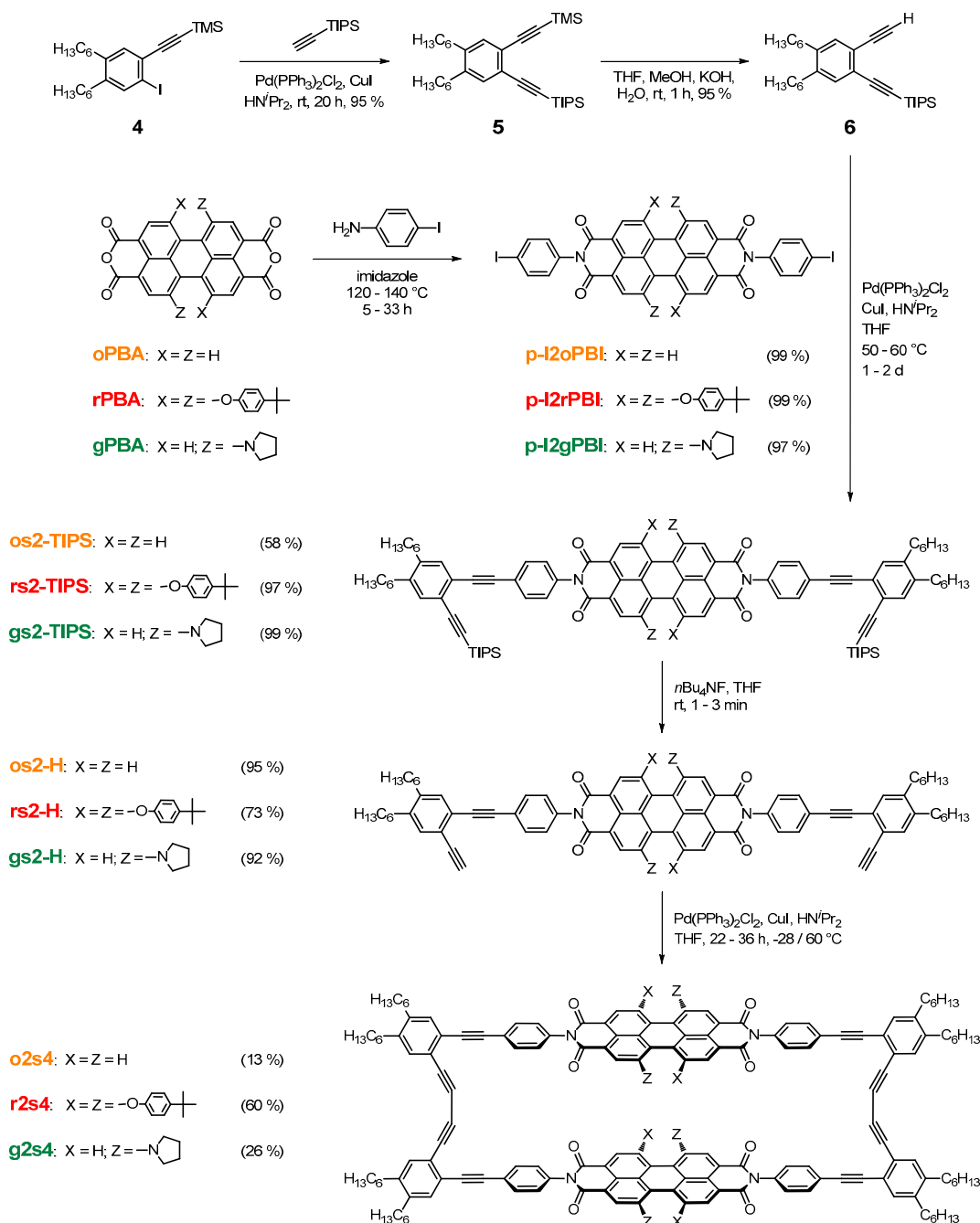


Abbildung 57. Trennung der Makrozyklen **Tri**, **Tet**, **Pen** und **Hex** durch acht aufeinander folgende Umläufe in der *Recycling* GPC (während dem Trennprozess wurden Katalysatorreste und oligomere Nebenprodukte entfernt; das saubere Trimer **Tri** wurde bereits nach dem fünften Umlauf aufgefangen).

5. Kapitel: Summary

The aim of this thesis was to synthesize covalently bound macrocycles based on several perylene bisimide (PBI) chromophores with well-defined positions. These macrocyclic structures were successfully isolated and examined by spectroscopic and microscopic methods.

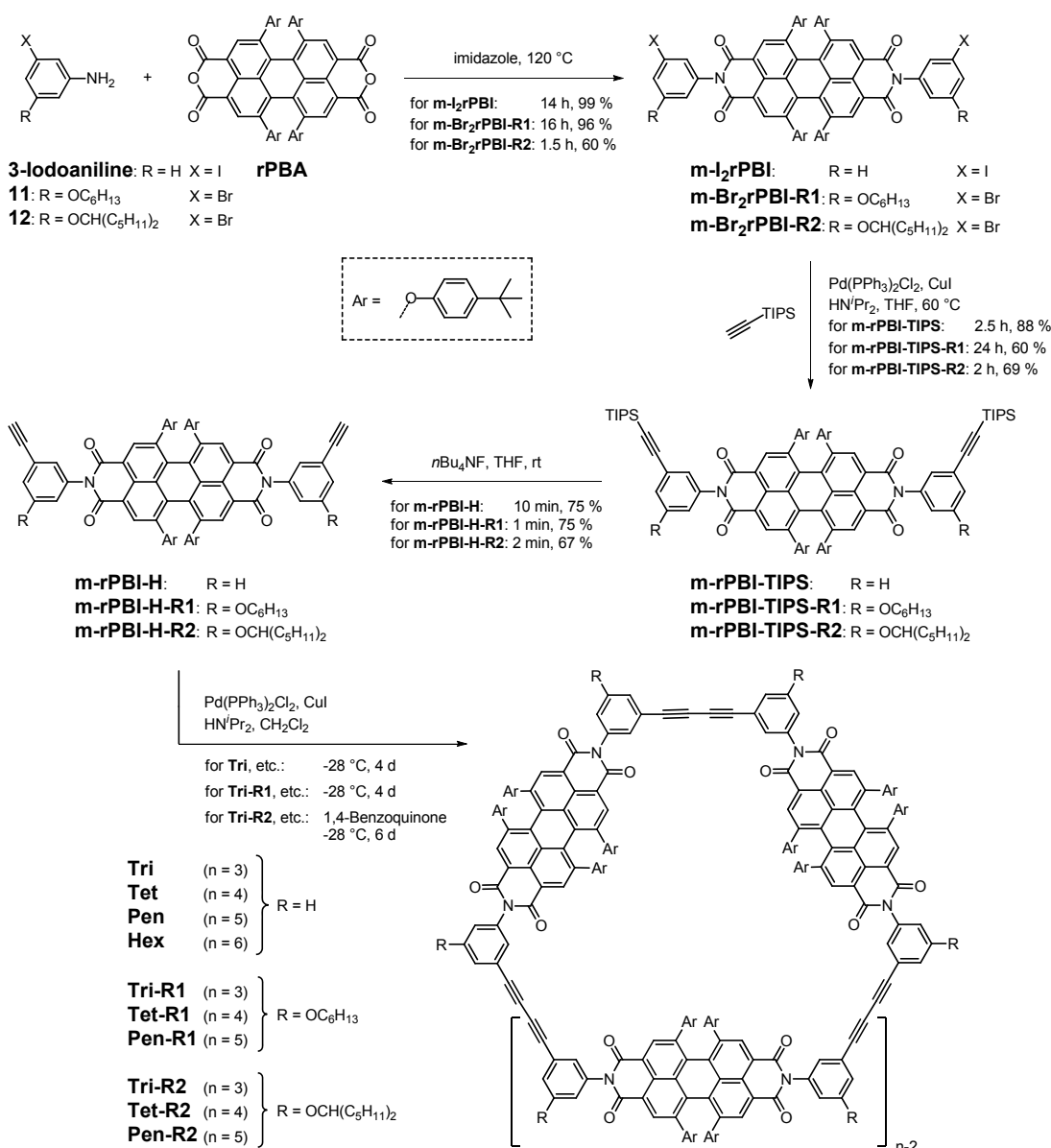
The first part of this thesis describes the syntheses of cyclic perylene bisimide dimers (Scheme 1). The reaction sequence began with 1,2-dichlorobenzene (**1**), which was first alkylated and then iodinated. By two Sonogashira couplings and one selective deprotection the spacer molecule **6** was obtained. Orange (**oPBA**), red (**rPBA**) and green (**gPBA**) perylene bisanhydride were each reacted with 4-iodoaniline to give the corresponding perylene bisimides **p-I2oPBI**, **p-I2rPBI** and **p-I2gPBI**. A subsequent Sonogashira reaction with compound **6** yielded the respective PBIs with TIPS-protected terminal acetylene groups. After deprotection of the TIPS group with tetrabutylammonium fluoride (TBAF) the desired starting materials **os2-H**, **rs2-H** and **gs2-H** for the dimerization were obtained. These dimerization reactions were performed under Sonogashira conditions where small amounts of atmospheric oxygen enabled the homo coupling of **os2-H**, **rs2-H** and **gs2-H** yielding the desired orange (**o2s4**), red (**r2s4**) and green (**g2s4**) cyclic PBI dimers, respectively. Studies with optical spectroscopy revealed that the fixed cofacial arrangement of the PBI building blocks leads to an intramolecular aggregate that is easily recognized by a distinct H-aggregate band indicating strong excitonic interactions between the PBI chromophores. Apart from the optical spectroscopy, the electrochemical properties were also investigated. Compared to the monomeric building blocks **os2-TIPS**, **rs2-TIPS** and **gs2-TIPS**, which show the reduction and oxidation values from similar, literature-known PBI compounds, the cyclic dimers reveal more complex, superimposed redox processes. To elucidate these reversible electrochemical processes spectroelectrochemical studies are needed. These investigations are currently being performed in the Lambert group (University of Würzburg).



Scheme 1. Synthetic route to the cyclic PBI dimers **o2s4**, **r2s4** and **g2s4**.

The second part of this thesis involves the syntheses of larger PBI macrocycles, also connected by dialkyne bridges, ranging from the cyclic trimer to cyclic hexamer. Macrocycles have been synthesized with and without alkyl chains on the spacer molecules (Scheme 2). For the PBI macrocycles without alkyl chains 3-iodoaniline as a spacer molecule was used, for the macrocycles with alkyl chains spacer molecules **11** (with OC₆H₁₃ chains) and **12** (with OCH(C₅H₁₁)₂ chains) were synthesized. After the bromination of 1,3-dinitrobenzene (**7**) the alkyl chains were introduced by the

corresponding alcohol and with a subsequent reduction of the remaining nitro to the amino group compounds **11** and **12** were obtained. The three spacer molecules were each reacted with perylene bisanhydride (**rPBA**) yielding the corresponding perylene bisimides **m-I2rPBI**, **m-Br2rPBI-R1** and **m-Br2rPBI-R2**. The tetra-*tert*-butylphenoxy-substituted perylene compound was used in order to ensure sufficient solubility of the substances. Sonogashira coupling gave compounds **m-rPBI-TIPS**, **m-rPBI-TIPS-R1** and **m-rPBI-TIPS-R2**, and subsequently the TIPS protecting groups were removed by TBAF. Compounds **m-rPBI-H**, **m-rPBI-H-R1** and **m-rPBI-H-R2**, containing terminal acetylene groups, were then subjected to Sonogashira homo coupling conditions. Interestingly, by leaving the reaction mixture at -28 °C for several days under high dilution, Pd-catalysed homo coupling yielded a mixture of macrocycles in good yield. The low temperature and high dilution seemingly provided reaction conditions slow enough to favour an intramolecular pathway over significant oligomerization. Isolation of different sized macrocycles was a challenge that could only be solved using recycling GPC (a digression on this technique is given in Chapter 3.3.1). Figure 1 shows the separation of PBI macrocycles **Tri**, **Tet**, **Pen** and **Hex** (without alkyl chains). By repetitive passes through the GPC columns a separation of the substances by size was achieved. In the illustrated example, eight runs were needed to separate the macrocycles up to the cyclic hexamer **Hex**. For the macrocyclic compounds with alkyl chains only **Tri-R1** to **Pen-R1** and **Tri-R2** to **Pen-R2** could be separated, because the size differences between the macrocycles were smaller due to the side chains and thus the fractions of each macrocycle followed closer together. The UV-vis absorption and fluorescence emission properties were examined for all macrocycles. The absorption as well as fluorescence spectra of these compounds are very similar, and the extinction coefficients monotonously increase from monomeric **m-rPBI-H**, **m-rPBI-H-R1** or **m-rPBI-H-R2** to cyclic trimer (threefold) to hexamer (sixfold), indicating negligible electronic interactions between the chromophores in the ground state. The fluorescence quantum yields are very high (around 90 %), which is unusual for macrocyclic multichromophoric systems. Studies of aggregates of PBI macrocycles in solution were not possible. Upon increasing the proportion of nonpolar solvents the PBI macrocycles precipitated instantly at the onset of aggregation. For the macrocycles with alkyl chains merely a larger amount of nonpolar solvent was necessary, however, the same behaviour was observed.



Scheme 2. Synthetic route to the PBI macrocycles **Tri**, **Tet**, **Pen**, **Hex**, **Tri-R1**, **Tet-R1**, **Pen-R1**, **Tri-R2**, **Tet-R2** and **Pen-R2**.

Furthermore, the self-assembly of PBI macrocycles on surfaces (HOPG) was investigated by AFM. In particular, the cyclic trimer **Tri** shows interesting adsorption behaviour. Two different hexagonal nanopatterns were observed, of which one resembles a donut-like structure and the other a honeycomb-like structure. The cyclic tetramer **Tet**, however, reflects its rectangular structure in a square array. For the cyclic pentamer **Pen** and hexamer **Hex** no self-organized nanopatterns could be observed since the flexibility of the molecules prevents an ordered adsorption on HOPG. The same applies to the **Pen-R1** and **Pen-R2** macrocycles. For the trimers **Tri-R1** and **Tri-R2**, as well for the tetramer **Tet-R2** highly ordered, linear nanopatterns were observed.

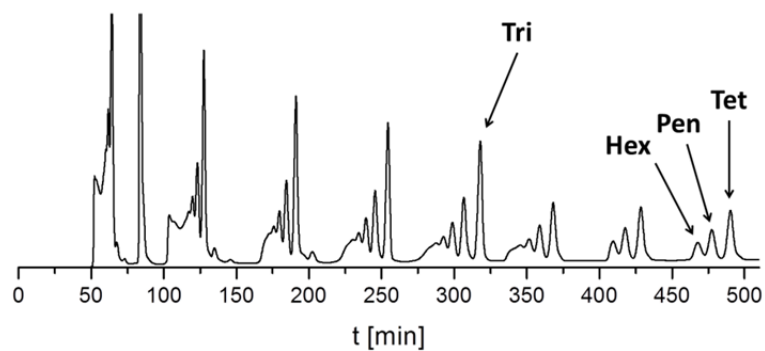


Figure 1. Separation of macrocycles **Tri**, **Tet**, **Pen** and **Hex** through eight consecutive passes in the recycling GPC (residual reagents and oligomeric side products were cut off during the recycling process; the cyclic trimer **Tri** could already be collected purely after the fifth pass).

6. Kapitel: Experimentarteil

6.1 Verwendete Chemikalien und Methoden

1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-nickel(II)-chlorid	Acros Organics GmbH
Bis(triphenylphosphino)dichlorpalladium(II)	Fluka Chemie GmbH
1-Bromhexan	Merck
Deuteriochloroform	Euriso-top GmbH
Deuteromethylenchlorid	Euriso-top GmbH
1,2-Dichlorbenzol	Aldrich
Diisopropylamin	Aldrich
1,3-Dinitrobenzol	Aldrich
Imidazol	Merck
3-Iodanilin	Merck
4-Iodanilin	Fluka Chemie GmbH
Kupferiodid	Aldrich
Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid (oPBA)	BASF
Phenylacetylen	Alfa Aesar GmbH & Co KG
Tetrabutylammoniumfluorid, TBAF (1 M in THF)	Acros Organics GmbH
Triisopropylsilylacetylen	Fluka Chemie GmbH
Trimethylsilylacetylen	Aldrich
Undecan-6-ol	Fluka Chemie GmbH

Die Perylenbisanhydride 1,6,7,12-Tetra(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid^{92,93} (**rPBA**) und 1,7-Dipyrrolidinylperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid^{94,95} (**gPBA**) wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert. Alle weiteren Chemikalien wurden über die Chemikalienversorgung der Universität bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Verwendete Lösungsmittel wurden, falls nötig, nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet.¹¹⁷ Dichlormethan wurde vor Verwendung an einer Rückflussapparatur destilliert.

Säulenchromatographie

Säulenchromatographie wurde in herkömmlichen Glassäulen verschiedener Größe mit Kieselgel (Korngröße 0.0063 – 0.2 mm der Firma Merck) als stationäre Phase durchgeführt. Die mobile Phase ist in den Versuchsbeschreibungen genannt.

Recycling GPC

Gel Permeations Chromatographie (GPC, auch Größenausschluss-Chromatographie) wurde auf einem Shimadzu *Recycling* GPC-System (LC-20AD Prominence Pump; SPD-MA20A Prominence Dioden Array Detektor) durchgeführt. Dieses System ist mit drei präparativen Säulen der Firma Japan Analytical Industries Co., Ltd. (JAIGEL-1H, JAIGEL-2H und JAIGEL-2.5H) bestückt und wurde mit CHCl₃ (HPLC Grad, stabilisiert mit 0.1 % Ethanol) bei einer Flussrate von 3.5 mL/min betrieben.

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AV 400 oder einem Bruker DMX 600 aufgenommen. Die Messungen der Spektren erfolgten in CDCl₃ bzw. CD₂Cl₂. Die chemischen Verschiebungen (δ) sind in ppm-Werten angegeben und beziehen sich auf das Protonensignal des Lösungsmittels (¹H: CDCl₃: δ = 7.26 ppm, CD₂Cl₂: δ = 5.32 ppm; ¹³C: CD₂Cl₂: δ = 54.0 ppm).

Massenspektrometrie

Massenspektren wurden auf einem MALDI-TOF (autoflex II) und einem ESI-TOF (microTOF Focus) von Bruker Daltonics aufgenommen. Als Matrix für die MALDI-Messungen wurde *trans*-2-[3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malonnitril (DCTB) verwendet.

UV/Vis-Absorptionsspektroskopie

Für die Messungen der UV/Vis-Absorptionsspektren wurde ein Perkin Elmer Lambda 950 Spektrometer und herkömmliche Quarzglasküvetten (Hellma) mit einer Durchgangslänge von 1 cm verwendet. Als Lösungsmittel diente spektroskopisch reines CH₂Cl₂ (soweit nicht anders angegeben).

Stationäre Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenz-Messungen wurden mit einem Photon Technology International QuantaMaster Modell QM4-2003 Fluoreszenzspektrometer durchgeführt. Die erhaltenen spektroskopischen Daten sind gegen Photomultiplier (rotkorrigierter Photomultiplier des Typs R928P) und Lampenintensität korrigiert. Es wurden Quarzglasküvetten (Hellma) mit 1 cm Durchgangslänge verwendet. Als Lösungsmittel diente spektroskopisch reines CH_2Cl_2 (soweit nicht anders angegeben).

Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden gegen *N,N'*-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetraphenoxypyrylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (hier als PSt bezeichnet; $\Phi_{\text{fl}} = 0.96$ in Chloroform) bestimmt.^{118,119,120}

Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie-Messungen wurden mit einem BAS Cell Stand C3 Messgerät in einer Dreielektrodenzelle unter Argon durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan (HPLC Grad, stabilisiert mit 0.1 % Ethanol) verwendet, das direkt vor den Messungen über Calciumhydrid getrocknet, destilliert und entgast wurde. Der Elektrolyt Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAHFP) wurde aus Ethanol/Wasser umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Die Messungen wurden bei einer Konzentration von ca. 10^{-4} M gegen Ferrocen als internen Standard durchgeführt. Scan-Rate: 100 mV s^{-1} ; Arbeitselektrode: Pt-Scheibe, \varnothing 1 mm; Hilfselektrode: Pt-Draht; Referenzelektrode: Ag/AgCl; Elektrolytlösung NBu_4PF_6 (0.1 mol L^{-1}).

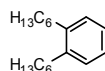
Raster-Kraft-Mikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM)

AFM-Messungen wurden mit einem Veeco MultiModeTM Nanoscope IV System (Veeco Metrology Inc.) in der Tapping Mode an Luft durchgeführt. Es wurden Silizium-Cantilever (Olympus Corporation) mit einer Resonanzfrequenz von $\sim 300 \text{ kHz}$ verwendet. Die 512×512 Pixel großen Bilder wurden mit einer Scan-Rate von zwei Linien pro Sekunde aufgenommen. Die gelösten Substanzen wurden auf hoch geordnetes pyrolytisches Graphit (HOPG, Nano Technology Instruments – Europe) durch Spin-Coating aufgetragen.

6.2 Synthesen und chemische Charakterisierung

Bei den hier beschriebenen Versuchen wurde auf die entsprechenden Versuche im Laborjournal hingewiesen, z.B. durch den Code FS132, wobei die Buchstaben für Felix Schlosser stehen und die Zahl die Versuchsnummer angibt. Als weitere Initialen wurden AK (Andreas Kraft, Forschungspraktikant) und JT (Johannes Thein, Auszubildender) verwendet. Bei mehrfach durchgeführten Versuchen findet sich die hier beschriebene Versuchsvorschrift bei dem Versuch mit dem unterstrichenen Code (z.B. JT46).

1,2-Dihexylbenzol (**2**)⁹¹ (FS132, JT46)

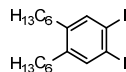


Es wurden 13.8 g (0.568 mol, 1 äquiv.) Magnesium mit einigen Iod-Kristallen in einem trockenen Kolben unter Argon vorgelegt und mit trockenem Et₂O überschichtet. Dazu wurde eine Lösung von 79.9 mL (0.568 mol, 1 äquiv.) 1-Bromhexan in 20 mL trockenem Et₂O langsam zugetropft, so dass die Mischung leicht siedete. Danach wurden 0.6 g (1.1 mmol) NiCl₂(dppp) Katalysator zugefügt. Nach dem langsamen Zutropfen von 30.0 mL (0.170 mol, 0.3 äquiv.) 1,2-Dichlorbenzol (**1**) in 70 mL trockenem Et₂O wurde zwei Stunden bei 60 °C gerührt. Das auf Raumtemperatur abgekühlte Gemisch wurde in 350 mL 6 M H₂SO₄-Lösung (Eiskühlung!) gegeben. Die organische Phase wurde darauf mit Wasser, gesättigter NaHCO₃-Lösung und erneut mit Wasser (je 300 mL) ausgeschüttelt und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Einengen wurde eine gelbe, ölige Flüssigkeit erhalten die mit *n*-Hexan über Kieselgel filtriert wurde. Niedriger siedende Nebenprodukte wurden im Ölpumpenvakuum (1.6 mbar) bei einer Ölbadtemperatur von 150 °C ab destilliert um reines 1,2-Dihexylbenzol als ein klares Öl zu erhalten.

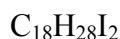
C₁₈H₃₀

Ausbeute: 9.10 g (36.9 mmol) klares Öl, 22 % (Lit.:⁹¹ 79 %).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 7.16 – 7.10 (m, 4H; Ar-H); 2.63 (t, 4H, ³J = 8.0 Hz; Hexyl-CH₂); 1.63 – 1.56 (m, 4H; Hexyl-CH₂); 1.44 – 1.38 (m, 12H; Hexyl-CH₂); 0.95 – 0.92 (m, 6H; Hexyl-CH₃).

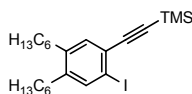
4,5-Dihexyl-1,2-diiodbenzol (**3**)⁹¹ (FS138, JT48)

Zu 150 mL Eisessig und 10 mL konzentrierte Schwefelsäure wurden 9.10 g (36.9 mmol, 1 äquiv.) 1,2-Dihexylbenzol (**2**), 18.8 g (74.1 mmol, 2 äquiv.) Iod und 6.50 g (36.9 mmol, 1 äquiv.) Iodsäure gegeben und dann bei 150 °C für 2.5 Tage am Rückfluss gerührt. Zur kalten Reaktionsmischung wurden im Eisbad 400 mL 7.5 M NaOH-Lösung eingerührt und anschließend wurde mit CH₂Cl₂ (4 x 300 mL) ausgeschüttelt. Die auf 500 mL reduzierte organische Phase wurde mit H₂O (3 x 500 mL) ausgeschüttelt und über MgSO₄ getrocknet und eingengt. Anschließend wurde in *n*-Hexan gelöst und über Kieselgel filtriert. 4,5-Dihexyl-1,2-diiodbenzol wurde als ein klares Öl erhalten.



Ausbeute: 6.23 g (12.5 mmol) klares Öl, 34 % (Lit.:⁹¹ 44 %); DC: *n*-Hexan, R_f = 0.92.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 7.64 (s, 2H; Ar-*H*); 2.50 (t, 4H, ³*J* = 7.9 Hz; Hexyl-*CH*₂); 1.56 – 1.49 (m, 4H; Hexyl-*CH*₂); 1.40 – 1.29 (m, 12H; Hexyl-*CH*₂); 0.91 (t, 6H, ³*J* = 7.1 Hz; Hexyl-*CH*₃).

2-(Trimethylsilyl)ethynyl-4,5-dihexyl-1-iodbenzol (**4**)⁹¹ (FS155, FS277, FS278, JT12, JT16)

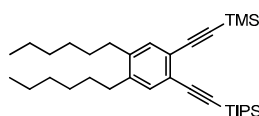
Es wurden 10.0 g (20.0 mmol, 1 äquiv.) 4,5-Dihexyl-1,2-diiodbenzol (**3**), 700 mg (1.00 mmol, 0.05 äquiv.) Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 190 mg (1.00 mmol, 0.05 äquiv.) Kupferiodid unter Argon vorgelegt und in 150 mL entgastem Diisopropylamin gelöst. Dann wurden 2.0 mL (1.39 g, 14.2 mmol, 0.7 äquiv.) Trimethylsilylacetylen über eine Minute zugetropft. Es wurde für fünfzehn Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit *n*-Hexan wurde Verbindung **4** als ein klares Öl erhalten. Zusätzlich konnten noch 4.06 g (40 %) Edukt **3** zurück isoliert werden.

$C_{23}H_{37}Si$

Ausbeute: 4.59 g (9.80 mmol) klares Öl, 49 % (Lit.:⁹¹ keine Angabe); DC: *n*-Hexan, $R_f = 0.54$.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K): $\delta = 7.58$ (s, 1H; Ar-*H*); 7.25 (s, 1H; Ar-*H*); 2.53 – 2.47 (m, 4H; Hexyl- CH_2); 1.56 – 1.48 (m; 4H; Hexyl- CH_2); 1.39 – 1.26 (m, 12H; Hexyl- CH_2); 0.89 (t, 6H, $^3J = 6.9$ Hz; Hexyl- CH_3); 0.28 (s, 9H; TMS-*H*).

1-(Trimethylsilyl)ethinyl-2-(triisopropylsilyl)ethinyl-4,5-dihexylbenzol (5) (FS156, [FS281](#), JT15, JT20)



Es wurden 4.69 g (10.0 mmol, 1 äquiv.) Verbindung **4**, 350 mg (0.50 mmol, 0.05 äquiv.) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ und 95 mg (0.50 mmol, 0.05 äquiv.) Kupferiodid unter Argon vorgelegt und in 50 mL entgastem Diisopropylamin gelöst. Dann wurden 2.9 mL (2.37 g, 13.0 mmol, 1.3 äquiv.) Triisopropylsilylacetylen in die noch kalte Lösung gespritzt. Es wurde für zwanzig Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Kieselgel mit *n*-Hexan filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit *n*-Hexan wurde Verbindung **5** als ein klares Öl erhalten.

$C_{34}H_{58}Si_2$

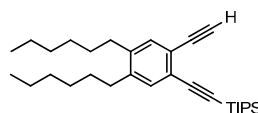
Ausbeute: 4.98 g (9.52 mmol) klares Öl (95 %); DC: *n*-Hexan, $R_f = 0.43$.

1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 7.24$ (s, 2H; Ar-*H*); 2.56 (t, 4H, $^3J = 7.9$ Hz; Hexyl- CH_2); 1.58 – 1.50 (m; 4H; Hexyl- CH_2); 1.40 – 1.31 (m, 12H; Hexyl- CH_2); 1.29 (s, 21H; TIPS-*CH* + TIPS- CH_3); 0.90 (t, 6H, $^3J = 6.9$ Hz; Hexyl- CH_3); 0.23 (s, 9H; TMS- CH_3).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 142.3$ (Ar-*C*); 142.1 (Ar-*C*); 134.0 (Ar-*CH*); 123.4 (Ar-*C*); 123.2 (Ar-*C*); 106.6 (Acetylen-*C*); 104.4 (Acetylen-*C*); 97.3 (Acetylen-*C*); 93.9 (Acetylen-*C*); 33.0 (Hexyl- CH_2); 32.9 (Hexyl- CH_2); 32.3 (Hexyl- CH_2); 31.6 (Hexyl- CH_2); 29.9 (Hexyl- CH_2); 23.2 (Hexyl- CH_2); 19.2 (TIPS- CH_3); 14.4 (Hexyl- CH_3); 12.0 (TIPS-*CH*); 0.3 (TMS- CH_3).

HRMS (ESI, CHCl₃/Acetonitril 1:1): ber. für C₃₄H₅₉Si₂ [M+H]⁺: m/z = 523.4150; gef. m/z = 523.4145.

1-Ethynyl-2-(triisopropylsilyl)ethynyl-4,5-dihexylbenzol (6) (FS157, [FS282](#), JT17, JT27)



Es wurden 4.88 g (9.33 mmol) Verbindung **5** in 30 mL THF und 30 mL MeOH gelöst. Dazu wurde eine Lösung von 0.40 mg (7.13 mmol) KOH in 2 mL Wasser gegeben und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 100 mL CH₂Cl₂ versetzt und die resultierende organische Phase mit H₂O (2 x 100 mL) ausgeschüttelt und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Einengen im Vakuum wurde ein gelbliches Öl erhalten.

C₃₁H₅₀Si

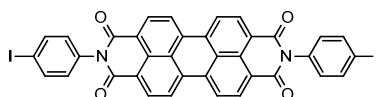
Ausbeute: 4.00 g (8.87 mmol) gelbliches Öl (95 %); DC: *n*-Hexan, R_f = 0.29.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 7.28 (s, 1H; Ar-*H*); 7.27 (s, 1H; Ar-*H*); 3.24 (s, 1H; Acetylen-*H*); 2.58 (t, 4H, ³*J* = 7.9 Hz; Hexyl-*CH*₂); 1.60 – 1.51 (m; 4H; Hexyl-*CH*₂); 1.41 – 1.30 (m, 12H; Hexyl-*CH*₂); 1.16 (s, 21H; TIPS-*CH* + TIPS-*CH*₃); 0.92 – 0.89 (m, 6H; Hexyl-*CH*₃).

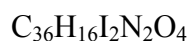
¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 142.6 (Ar-*C*); 142.2 (Ar-*C*); 133.7 (Ar-*CH*); 133.6 (Ar-*CH*); 124.3 (Ar-*C*); 122.6 (Ar-*C*); 105.9 (Acetylen-*C*); 94.3 (Acetylen-*C*); 83.2 (Acetylen-*C*); 80.4 (Acetylen-*CH*); 33.0 (Hexyl-*CH*₂); 32.9 (Hexyl-*CH*₂); 32.3 (Hexyl-*CH*₂); 31.6 (Hexyl-*CH*₂); 31.5 (Hexyl-*CH*₂); 30.0 (Hexyl-*CH*₂); 29.9 (Hexyl-*CH*₂); 23.2 (Hexyl-*CH*₂); 19.1 (TIPS-*CH*₃); 14.5 (Hexyl-*CH*₃); 12.0 (TIPS-*CH*).

HRMS (ESI, CHCl₃/Acetonitril 1:1): ber. für C₃₁H₅₀Si [M+H]⁺: m/z = 451.3755; gef. m/z = 451.3754.

N,N'-Bis(4-iodphenyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**p-I2oPBI**) (FS131, FS180, JT39)



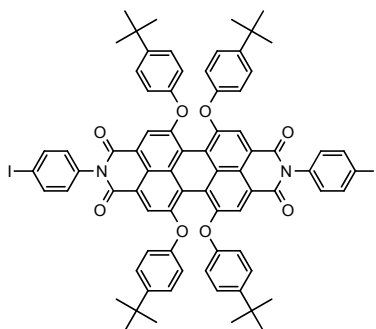
Es wurden 1.00 g (2.55 mmol, 1 äquiv.) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**oPBA**), 11.2 g (51.1 mmol, 20 äquiv.) 4-Iodanilin und 17 g Imidazol vorgelegt, mit Argon überschichtet und bei 140 °C für 33 h gerührt. Das erkaltete, feste Reaktionsgemisch wurde in CH₂Cl₂ aufgeschlämmt. Der Niederschlag wurde über eine G3-Fritte abgesaugt und mit Methanol und Chloroform (je 0.5 L) so lange gewaschen, bis kein 4-Iodanilin im Filtrat mehr nachgewiesen werden konnte (DC-Kontrolle). Danach wurde im Exsikkator getrocknet. Es wurde ein dunkelroter, in organischen Lösungsmitteln unlöslicher Feststoff erhalten.



Ausbeute: 2.02 g (2.54 mmol) dunkelroter Feststoff, 99 % (Rohprodukt).

MS (MALDI): ber. für C₃₆H₁₆I₂N₂O₄: $m/z = 794.3$; gef. $m/z = 794.9$.

N,N'-Bis(4-iodphenyl)-1,6,7,12-tetra(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**p-I2rPBI**) (FS115, FS116, FS135, FS144, FS194, JT29, JT49)



Es wurden 400 mg (0.406 mmol, 1 äquiv.) 1,6,7,12-Tetra(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**rPBA**), 1.77 g (8.12 mmol, 20 äquiv.) 4-Iodanilin und 6 g Imidazol unter Argon vorgelegt. Es wurde für 5 h bei 120 °C gerührt.

Anschließend wurde CH_2Cl_2 dazugegeben und mit 2M HCl (4 x 250 mL) und H_2O (2 x 300 mL) ausgeschüttelt und über MgSO_4 getrocknet.

$\text{C}_{76}\text{H}_{64}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_8$

Ausbeute: 560 mg (0.403 mmol) roter Feststoff (99 %); DC: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ (60:40), $R_f = 0.51$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 8.19$ (s, 4H; Per-*H*); 7.85 (d, 4H, $^3J = 8.7$ Hz; Ar-*H*); 7.28 (d, 8H, $^3J = 8.9$ Hz; Phenoxy-*H*); 7.03 (d, 4H, $^3J = 8.7$ Hz; Ar-*H*); 6.86 (d, 8H, $^3J = 8.8$ Hz; Phenoxy-*H*); 1.29 (s, 36H; *tert*Butyl-*H*).

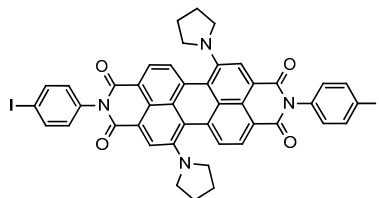
HRMS (ESI, $\text{CHCl}_3/\text{Acetonitril}$ 1:1): ber. für $\text{C}_{76}\text{H}_{65}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_8$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: $m/z = 1387.2825$; gef. $m/z = 1387.2827$.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ (nm) [ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)]: 583 [51000].

Fluoreszenz (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 613$ nm ($\lambda_{\text{ex}} = 545$ nm), $\Phi_{\text{Fl}} = 1.00$.

CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, gegen Fc/Fc^+): $E_{1/2}(\text{PBI}/\text{PBI}^+) = 0.87$ V, $E_{1/2}(\text{PBI}/\text{PBI}^-) = -1.14$ V, $E_{1/2}(\text{PBI}^-/\text{PBI}^{2-}) = -1.30$ V.

N,N'-Bis(4-iodphenyl)-1,7-dipyrrolidinylperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid
(**p-I2gPBI**) (FS167, FS183, FS207, JT14, JT28, JT51, JT60)



Es wurden 180 mg (0.339 mmol, 1 äquiv.) 1,7-Dipyrrolidinylperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**gPBA**), 2.19 g (10.1 mmol, 30 äquiv.) 4-Iodanilin und 6 g Imidazol unter Argon vorgelegt und bei 120 °C für 7 h gerührt. Anschließend wurde in CH_2Cl_2 gelöst und mit 2M HCl (2 x 250 mL) und H_2O (2 x 400 mL) ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und nach dem Einengen über Rotationsverdampfer wurde ein grüner Feststoff erhalten.

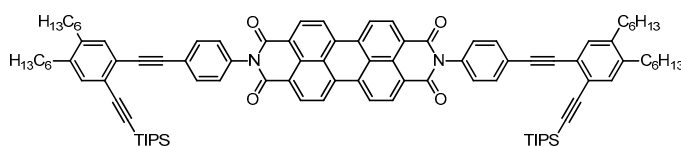
$\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_4$

Ausbeute: 308 mg (0.330 mmol) grüner Feststoff (97 %); DC: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (99:1), $R_f = 0.75$.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 8.50 (s, 2H; Per-*H*); 8.42 (d, 2H, ³*J* = 8.0 Hz; Per-*H*); 7.91 (d, 4H, ³*J* = 8.6 Hz; Ar-*H*); 7.74 (d, 2H, ³*J* = 8.1 Hz; Per-*H*); 7.12 (d, 4H, ³*J* = 8.6 Hz; Ar-*H*); 3.77 (bs, 4H; Pyrrolidin-*H*); 2.87 (bs, 4H; Pyrrolidin-*H*); 2.09 – 2.01 (m, 8H; Pyrrolidin-*H*).

HRMS (ESI, CHCl₃/Acetonitril 1:1): ber. für C₄₄H₃₀N₄O₄ [M]⁺: *m/z* = 932.0357; gef. *m/z* = 932.0351.

Verbindung **os2-TIPS** (FS166, FS184, JT18, JT31, JT56, JT64)



Es wurden 1.20 g (1.51 mmol, 1 äquiv.) **p-I2oPBI**, 2.72 g (6.04 mmol, 4 äquiv.) Verbindung **6**, 53 mg (7.55×10^{-5} mol, 0.05 äquiv.) Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 14 mg (7.55×10^{-5} mol, 0.05 äquiv.) Kupferiodid gleichmäßig verteilt in vier dickwandigen Glasfläschchen mit Schraubverschluss (Volumen: 7 mL) vorgelegt, mit Argon überschichtet und dann mit jeweils 3 mL entgastem THF/Diisopropylamin (5:1) versetzt und bei 60 °C für 2.5 d gerührt. Die Ansätze wurden mit CH₂Cl₂ über eine G3-Fritte filtriert um unlösliches Edukt (**p-I2oPBI**) zu entfernen. Die Aufreinigung des gelösten Produktgemisches erfolgte durch Säulenchromatographie mit CH₂Cl₂.

C₉₈H₁₁₄N₂O₄Si₂

Ausbeute: 1.26 g (0.875 mmol) roter Feststoff (58 %); DC: CH₂Cl₂, R_F = 0.56.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 8.68 (d, 4H, ³*J* = 8.7 Hz; Per-*H*); 8.57 (d, 4H, ³*J* = 8.2 Hz; Per-*H*); 7.72 (d, 4H, ³*J* = 8.6 Hz; Ar-*H*); 7.40 – 7.37 (m, 6H; Ar-*H*); 7.33 (s, 2H; Ar-*H*); 2.64 – 2.59 (m, 8H; Hexyl-CH₂); 1.64 – 1.55 (m; 8H; Hexyl-CH₂); 1.36 – 1.34 (m, 24H; Hexyl-CH₂); 1.17 (s, 42H; TIPS-*H*); 0.93 – 0.90 (m, 12H; Hexyl-CH₃).

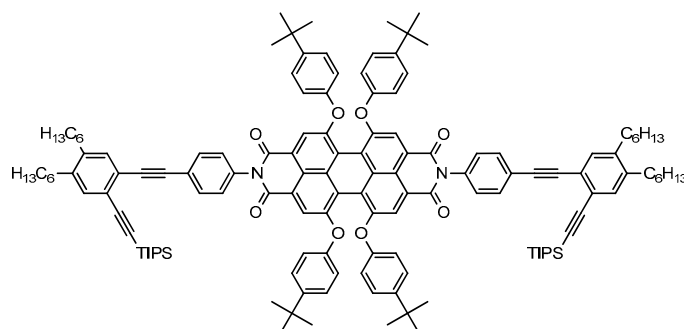
HRMS (ESI, CHCl₃/Acetonitril 1:1): ber. für C₉₈H₁₁₅N₂O₄Si₂ [M+H]⁺: *m/z* = 1440.8424; gef. *m/z* = 1440.8393.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ (nm) [ϵ (M⁻¹ cm⁻¹)]: 528 [104600].

Fluoreszenz (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 531 nm (λ_{ex} = 490 nm), Φ_{Fl} = 1.00.

CV (CH₂Cl₂, 0.1 M TBAHFP, gegen Fc/Fc⁺): $E_{1/2}$ (PBI/PBI⁻) = -1.00 V, $E_{1/2}$ (PBI⁻/PBI²⁻) = -1.19 V.

Verbindung **rs2-TIPS** (FS158, FS170, FS253, FS276, JT30, JT57)



Es wurden 280 mg (0.202 mmol, 1 äquiv.) **p-I2rPBI**, 7 mg (1.01×10^{-5} mol, 0.05 äquiv.) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ und 2 mg (1.01×10^{-5} mol, 0.05 äquiv.) Kupferiodid unter Argon in einem dickwandigen Glasfläschchen mit Schraubverschluss (Volumen: 7 mL) vorgelegt und mit 2 mL entgastem THF/Diisopropylamin (5:1) versetzt. Dann wurde eine Lösung von 360 mg (0.807 mmol, 4 äquiv.) der Verbindung **6** in 0.5 mL entgastem THF/Diisopropylamin (5:1) zugegeben. Es wurde für 20 Stunden bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und säulenchromatographisch mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (60:40) aufgereinigt.

$\text{C}_{138}\text{H}_{162}\text{N}_2\text{O}_8\text{Si}_2$

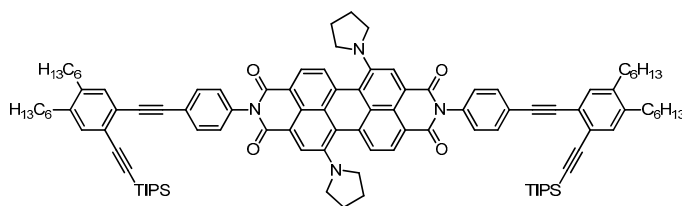
Ausbeute: 400 mg (0.197 mmol) roter Feststoff (97 %); DC: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan, 50:50, $R_f = 0.58$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 8.20$ (s, 4H; Per-*H*); 7.64 (d, 4H, $^3J = 8.7$ Hz; Ar-*H*); 7.35 (s, 2H; Ar-*H*); 7.31 – 7.24 (m, 8H + 6H; Phenoxy-*H* und Ar-*H*); 6.87 (d, 8H, $^3J = 8.9$ Hz; Phenoxy-*H*); 2.62 – 2.57 (m, 8H; Hexyl- CH_2); 1.61 – 1.52 (m, 8H; Hexyl- CH_2); 1.40 – 1.30 (m, 24H; Hexyl- CH_2); 1.29 (s, 36H; *tert*-Butyl-*H*); 1.12 (s, 42H; TIPS-*H*); 0.92 – 0.89 (m, 12H; Hexyl- CH_3).

HRMS (ESI, $\text{CHCl}_3/\text{Acetonitril}$ 1:1): ber. für $\text{C}_{138}\text{H}_{163}\text{N}_2\text{O}_8\text{Si}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: $m/z = 2033.1977$; gef. $m/z = 2033.1863$; ber. für $\text{C}_{138}\text{H}_{162}\text{N}_2\text{NaO}_8\text{Si}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: $m/z = 2055.1801$; gef. $m/z = 2055.1814$.

CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, gegen Fc/Fc^+): $E_{1/2}(\text{PBI}/\text{PBI}^+) = 0.92$ V, $E_{1/2}(\text{PBI}/\text{PBI}^-) = -1.16$ V, $E_{1/2}(\text{PBI}^-/\text{PBI}^{2-}) = -1.31$ V.

Verbindung **gs2-TIPS** (FS169, FS187, FS210, JT19, JT32, JT58, JT62)



Es wurden 145 mg (0.155 mmol, 1 äquiv.) **p-I2gPBI**, 5.5 mg (7.77×10^{-6} mol, 0.05 äquiv.) Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 1.5 mg (7.77×10^{-6} mol, 0.05 äquiv.) Kupferiodid unter Argon in einem dickwandigen Glasfläschchen mit Schraubverschluss (Volumen: 7 mL) vorgelegt und mit 2 mL entgastem THF/Diisopropylamin (5:1) versetzt. Dann wurde eine Lösung von 280 mg (0.622 mmol, 4 äquiv.) der Verbindung **6** in 0.5 mL entgastem THF/Diisopropylamin (5:1) zugegeben. Es wurde für 20 Stunden bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt über Kieselgel erst mit *n*-Hexan, dann mit CH₂Cl₂ filtriert. Es wurde ein grüner Feststoff erhalten.

C₁₀₆H₁₂₈N₄O₄Si₂

Ausbeute: 244 mg (0.155 mmol) grüner Feststoff (99 %); DC: CH₂Cl₂, R_f = 0.71.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 8.52 (s, 2H; Per-*H*); 8.46 (d, 2H, ³J = 8.0 Hz; Per-*H*); 7.73 – 7.69 (m, 4H + 2H; Ar-*H* und Per-*H*); 7.34 (d, 4H, ³J = 8.6 Hz; Ar-*H*); 7.33 (s, 2H; Ar-*H*); 7.31 (s, 2H; Ar-*H*); 3.76 (bs, 4H; Pyrrolidin-*H*); 2.85 (bs, 4H; Pyrrolidin-*H*); 2.62 – 2.57 (m, 8H; Hexyl-CH₂); 2.09 – 2.01 (m, 8H; Pyrrolidin-*H*); 1.60 – 1.54 (m; 8H; Hexyl-CH₂); 1.42 – 1.23 (m, 24H; Hexyl-CH₂); 1.16 (s, 42H; TIPS-*H*); 0.92 (t, 12H, ³J = 6.9 Hz; Hexyl-CH₃).

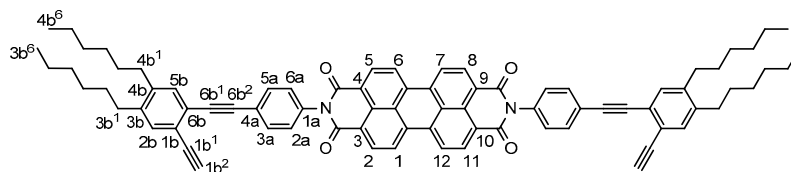
HRMS (ESI, CHCl₃/Acetonitril 1:1): ber. für C₁₀₆H₁₂₈N₄O₄Si₂ [M]⁺: *m/z* = 1577.9508; gef. *m/z* = 1577.9556.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (nm) [ε (M⁻¹ cm⁻¹)]: 710 [52400].

Fluoreszenz (CH₂Cl₂): λ_{max} = 748 nm (λ_{ex} = 615 nm), Φ_{Fl} = 0.28.

CV (CH₂Cl₂, 0.1 M TBAHFP, gegen Fc/Fc⁺): E_{1/2} (PBI⁺/PBI²⁺) = 0.38 V, E_{1/2} (PBI/PBI⁺) = 0.24 V, E_{1/2} (PBI/PBI⁻) = -1.30 V, E_{1/2} (PBI/PBI²⁻) = -1.40 V.

Verbindung **os2-H** (FS168, FS185, FS288, JT10, JT22, JT37)



Es wurden 106 mg (7.38×10^{-5} mol, 1 äquiv.) **os2-TIPS** in 10 mL THF gelöst und mit 300 μ L einer 1 M Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid in THF versetzt. Nach exakt einer Minute Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe von $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (50 mL/15 mL) abgebrochen. Die organische Phase wurde nach Zugabe von 100 mL CH_2Cl_2 mit 18%iger HCl (2 x 100 mL) und H_2O (100 mL) ausgeschüttelt und über MgSO_4 getrocknet. Nach Säulenfiltration mit CH_2Cl_2 wurde aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ausgefällt.

$\text{C}_{80}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_4$

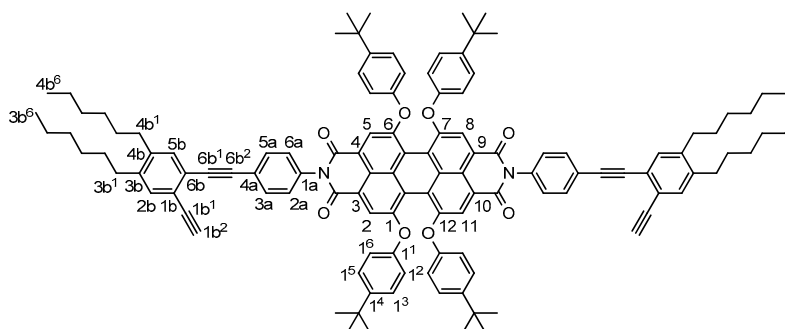
Ausbeute: 79 mg (7.01×10^{-5} mol) roter Feststoff (95 %); DC: CH_2Cl_2 , $R_f = 0.30$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 8.60$ (d, 4H, $^3J = 7.9$ Hz; 2-H, 5-H, 8-H, 11-H); 8.43 (d, 4H, $^3J = 8.2$ Hz; 1-H, 6-H, 7-H, 12-H); 7.73 (d, 4H, $^3J = 8.6$ Hz; 3a-H, 5a-H); 7.40 (d, 4H, $^3J = 8.6$ Hz; 2a-H, 6a-H); 7.38 (s, 2H; 5b-H); 7.34 (s, 2H; 2b-H); 3.39 (s, 2H; 1b²-H); 2.64 – 2.59 (m, 8H; 3b¹-H, 4b¹-H); 1.64 – 1.55 (m; 8H; 3b²-H, 4b²-H); 1.42 – 1.32 (m, 24H; 3b³-H – 3b⁵-H, 4b³-H – 4b⁵-H); 0.94 – 0.90 (m, 12H; 3b⁶-H, 4b⁶-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 163.7$ (C=O); 142.8 (4b-C); 142.5 (3b-C); 135.8 (1a-C); 135.1 (Per-C); 133.8 (2b-C); 133.1 (5b-C); 133.0 (3a-C, 5a-C); 131.9 (2-C, 5-C, 8-C, 11-C); 129.9 (Per-C); 129.7 (2a-C, 6a-C); 126.8 (Per-C); 124.6 (4a-C); 123.9 (1-C, 6-C, 7-C, 12-C, Per-C); 123.6 (6b-C); 122.5 (1b-C); 92.2 (6b²-C); 89.9 (6b¹-C); 82.9 (1b¹-C); 80.7 (1b²-C); 33.0 (3b¹-C, 4b¹-C); 31.5 (3b²-C, 4b²-C); 32.2, 29.9, 23.2 (3b³-C – 3b⁵-C, 4b³-C – 4b⁵-C); 14.4 (3b⁶-C, 4b⁶-C).

HRMS (ESI, $\text{CHCl}_3/\text{Acetonitril}$ 1:1): ber. für $\text{C}_{80}\text{H}_{75}\text{N}_2\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: $m/z = 1127.5722$; gef. $m/z = 1127.5730$.

Verbindung **rs2-H** (FS159, FS163, FS173, FS258, JT35, JT59, JT61)



Es wurden 650 mg (0.320 mmol, 1 äquiv.) **rs2-TIPS** in 16 mL THF gelöst und mit 1.7 mL einer 1 M Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid in THF versetzt. Nach vier Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe von 40 mL CH₂Cl₂/H₂O (1:1) abgebrochen. Die organische Phase wurde nach Zugabe von weiteren 600 mL CH₂Cl₂ mit 2M HCl (2 x 300 mL) und H₂O (2 x 300 mL) ausgeschüttelt und über MgSO₄ getrocknet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit CH₂Cl₂/*n*-Hexan (60:40) wurde ein roter Feststoff erhalten.

C₁₂₀H₁₂₂N₂O₈

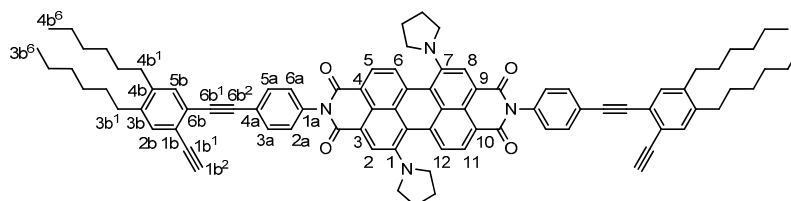
Ausbeute: 400 mg (0.233 mmol) roter Feststoff (73 %); DC: CH₂Cl₂/*n*-Hexan, 50:50, R_f = 0.34.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 8.15 (s, 4H; 2-H, 5-H, 8-H, 11-H); 7.65 (d, 4H, ³J = 8.6 Hz; 3a-H, 5a-H); 7.36 (s, 2H; 5b-H); 7.34 (s, 2H; 2b-H); 7.28 – 7.24 (m, 12H; 1³-H, 1⁵-H, 2a-H, 6a-H); 6.83 (d, 8H, ³J = 8.8 Hz; 1²-H, 1⁶-H); 3.35 (s, 2H; 1b²-H); 2.64 – 2.59 (m, 8H; 3b¹-H, 4b¹-H); 1.63 – 1.54 (m; 8H; 3b²-H, 4b²-H); 1.44 – 1.31 (m, 24H; 3b³-H – 3b⁵-H, 4b³-H – 4b⁵-H); 1.29 (s, 36H; C(CH₃)₃); 0.91 (t, 12H, ³J = 7.1 Hz; 3b⁶-H, 4b⁶-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 163.7 (C=O); 156.5 (1-C, 6-C, 7-C, 12-C); 153.6 (1¹-C); 148.0 (1⁴-C); 142.8 (4b-C); 142.5 (3b-C); 136.0 (1a-C); 133.8 (2b-C); 133.7 (Per-C); 133.1 (5b-C); 132.9 (3a-C, 5a-C); 129.5 (2a-C, 6a-C); 127.2 (1³-C, 1⁵-C); 124.4 (4a-C); 123.6 (6b-C); 123.1 (Per-C); 122.4 (1b-C); 121.5 (Per-C); 120.7 (2-C, 5-C, 8-C, 11-C); 120.4 (Per-C); 119.7 (1²-C, 1⁶-C); 92.1 (6b²-C); 89.8 (6b¹-C); 82.9 (1b¹-C); 80.6 (1b²-C); 34.9 (C(CH₃)₃); 33.0 (3b¹-C, 4b¹-C); 31.8 (C(CH₃)₃); 31.4 (3b²-C, 4b²-C); 32.3, 29.9, 23.2 (3b³-C – 3b⁵-C, 4b³-C – 4b⁵-C); 14.4 (3b⁶-C, 4b⁶-C).

HRMS (ESI, CHCl₃/Acetonitril 1:1): ber. für C₁₂₀H₁₂₂N₂NaO₈ [M+Na]⁺: *m/z* = 1742.9171; gef. *m/z* = 1742.9132.

Verbindung **gs2-H** (FS172, FS204, FS211, FS287, JT21, JT36, JT65)



Es wurden 100 mg (6.43×10^{-5} mol, 1 äquiv.) von **gs2-TIPS** in 10 mL THF gelöst und mit 200 μ L einer 1 M Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid in THF versetzt. Nach drei Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe von CH₂Cl₂/H₂O (3 mL/9 mL) abgebrochen. Die organische Phase wurde nach Zugabe von 50 mL CH₂Cl₂ mit 18%iger HCl (2 x 75 mL) und H₂O (2 x 100 mL) ausgeschüttelt und über MgSO₄ getrocknet. Es wurde durch Filtration über ein Kieselgel-Pad mit CH₂Cl₂/*n*-Pentan (90:10) aufgereinigt.

C₈₈H₈₈N₄O₄

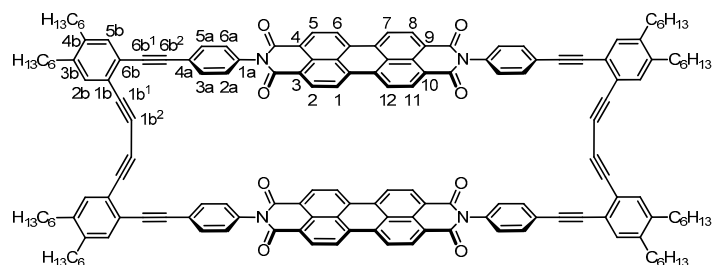
Ausbeute: 74 mg (5.85×10^{-5} mol) grüner Feststoff (92 %); DC: CH₂Cl₂, R_F = 0.56.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 8.48 (s, 2H; 2-H, 8-H); 8.38 (d, 2H, ³J = 8.0 Hz; 5-H, 11-H); 7.75 (d, 4H, ³J = 8.6 Hz; 3a-H, 5a-H); 7.64 (d, 2H, ³J = 8.0 Hz; 6-H, 12-H); 7.40 (s, 2H; 5b-H); 7.38 (d, 4H, ³J = 8.6 Hz; 2a-H, 6a-H); 7.36 (s, 2H; 2b-H); 3.74 (bs, 4H; Pyrrolidin-H); 3.40 (s, 2H; 1b²-H); 2.84 (bs, 4H; Pyrrolidin-H); 2.66 – 2.60 (m, 8H; 3b¹-H, 4b¹-H); 2.07 – 2.00 (m, 8H; Pyrrolidin-H); 1.65 – 1.56 (m; 8H; 3b²-H, 4b²-H); 1.42 – 1.33 (m, 24H; 3b³-H – 3b⁵-H, 4b³-H – 4b⁵-H); 0.93 – 0.90 (m, 12H; 3b⁶-H, 4b⁶-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 164.6 (C=O); 147.2 (1-C, 7-C); 142.8 (4b-C); 142.4 (3b-C); 136.7 (1a-C); 135.3 (Per-C); 133.8 (2b-C); 133.1 (5b-C); 132.9 (3a-C, 5a-C); 130.9 (Per-C); 129.8 (2a-C, 6a-C); 127.3 (5-C, 11-C); 124.6 (6-C, 12-C); 124.2 (4a-C); 123.6 (6b-C); 123.0 (Per-C); 122.4 (1b-C, Per-C); 121.6 (2-C, 8-C); 119.6 (Per-C); 118.8 (Per-C); 92.2 (6b²-C); 89.7 (6b¹-C); 83.0 (1b¹-C); 80.6 (1b²-C); 52.9 (Pyrrolidin-C); 33.0 (3b¹-C, 4b¹-C); 31.5 (3b²-C, 4b²-C); 26.4 (Pyrrolidin-C); 32.3, 29.9, 23.2 (3b³-C – 3b⁵-C, 4b³-C – 4b⁵-C); 14.4 (3b⁶-C, 4b⁶-C).

HRMS (ESI, CHCl₃/Acetonitril 1:1): ber. für C₈₈H₈₈N₄O₄ [M]⁺: m/z = 1265.6839; gef. m/z = 1265.6860.

Verbindung o2s4 (FS171, FS186, JT08, JT11, JT75)



Es wurden 177 mg (0.157 mmol, 1 äquiv.) **os2-H**, 46 mg (6.56×10^{-5} mol, 0.4 äquiv.) Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 13 mg (6.56×10^{-5} mol, 0.4 äquiv.) Kupferiodid in 2.4 L CH₂Cl₂ gelöst und dann mit 150 mL Diisopropylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde in einer Gefriertruhe bei -28 °C für drei Tage stehen gelassen. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Filtration über Kieselgel mit CH₂Cl₂/MeOH (98:2) wurde mit *Recycling* GPC (Shimadzu, JAIGEL 1H+2H+2.5H, CHCl₃, 3.5 mL/min) das gewünschte Dimer **o2s4** isoliert. Dieses wurde in wenig CH₂Cl₂ gelöst und mit MeOH ausgefällt. Der nach dem Zentrifugieren erhaltene rote Feststoff wurde im Vakuum bei 80 °C getrocknet.

C₁₆₀H₁₄₄N₄O₈

Ausbeute: 23 mg (1.02×10^{-5} mol) roter Feststoff (13 %); DC: CH₂Cl₂, R_f = 0.42.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 8.41 (d, 8H, ³J = 7.3 Hz; 2-H, 5-H, 8-H, 11-H); 8.10 (d, 8H, ³J = 8.2 Hz; 1-H, 6-H, 7-H, 12-H); 7.71 (d, 8H, ³J = 8.1 Hz; 3a-H, 5a-H); 7.46 (s, 4H; 2b-H); 7.43 – 7.41 (m, 12H; 2a-H, 6a-H, 5b-H); 2.65 – 2.63 (m, 16H; Hexyl-CH₂); 1.64 – 1.59 (m, 16H; Hexyl-CH₂); 1.43 – 1.34 (m, 48H; Hexyl-CH₂); 0.94 – 0.90 (m, 24H; Hexyl-CH₃).

¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 163.3 (C=O); 143.4 (4b-C); 142.6 (3b-C); 135.5 (1a-C); 135.3 (2b-C); 134.3 (Per-C); 134.0 (5b-C); 132.8 (3a-C, 5a-C); 131.5 (2-C, 5-C, 8-C, 11-C); 129.9 (2a-C, 6a-C); 129.1 (Per-C); 125.8 (Per-C); 124.3 (4a-C); 123.6 (1-C, 6-C, 7-C, 12-C, Per-C); 123.4 (Per-C); 122.9 (6b-C); 121.4 (1b-C); 92.1 (6b²-C);

89.2 (6b¹-C); 82.4 (1b¹-C); 77.3 (1b²-C); 33.0, 32.9, 32.3, 31.4, 31.3, 29.9, 23.2 (Hexyl-CH₂); 14.4 (Hexyl-CH₃).

MS (MALDI): ber. für C₁₆₀H₁₄₄N₄O₈: $m/z = 2251.1$; gef. $m/z = 2251.1$.

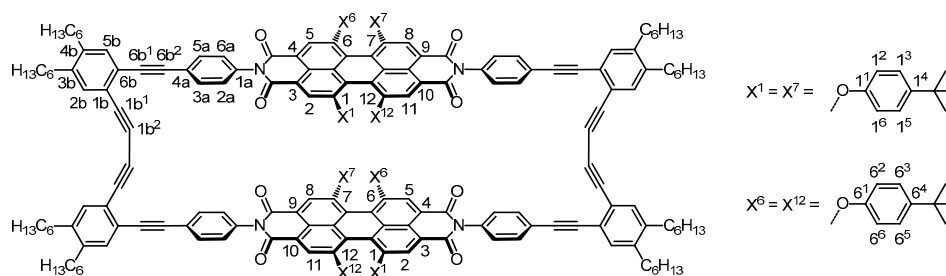
HRMS (ESI, CHCl₃/Acetonitril 1:1): ber. für C₁₆₀H₁₄₄KN₄O₈ [M+K]⁺: $m/z = 2289.0650$; gef. $m/z = 2289.0664$.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ (nm) [ϵ (M⁻¹ cm⁻¹): 493 [112400].

Fluoreszenz: (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max} = 619$ nm ($\lambda_{\text{ex}} = 490$ nm), $\Phi_{\text{F1}} < 0.01$.

CV (CH₂Cl₂, 0.1 M TBAHFP, gegen Fc/Fc⁺): $E_{1/2}$ (Red1) = -0.92 V, $E_{1/2}$ (Red2) = -1.11 V, $E_{1/2}$ (Red3) = -1.34 V.

Verbindung rs2s4 (FS160, FS164, FS175, FS176, FS177, FS178, FS292)



Es wurden 40 mg (2.33×10^{-5} mol, 1 äquiv.) **rs2-H**, 8 mg (1.16×10^{-5} mol, 0.5 äquiv.) Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 2 mg (1.16×10^{-5} mol, 0.5 äquiv.) Kupferiodid unter Argon vorgelegt und in 59 mL entgastem THF gelöst. Dann wurde auf 60 °C erhitzt, 10 mL entgastes Diisopropylamin zugegeben und anschließend bei gleicher Temperatur für 22 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das erhaltene rote Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit CHCl₃/*n*-Hexan (50:50) aufgereinigt. Um Schliff fett zu entfernen wurde aus CH₂Cl₂/MeOH ausgefällt und der Feststoff mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen (Ausschütteln im Zentrifugenglas). Nach dem Trocknen in der Ölpumpe wurde ein rot-violetter Feststoff erhalten.

C₂₄₀H₂₄₀N₄O₁₆

Ausbeute: 24 mg (6.98×10^{-6} mol) rot-violetter Feststoff, 60 %; DC: CH₂Cl₂/*n*-Hexan (40:60), R_f = 0.43.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): $\delta = 8.01$ (s, 4H; 2-H, 8-H); 7.88 (s, 4H; 5-H, 11-H); 7.58 (d, 8H, ³J = 7.6 Hz; 3a-H, 5a-H); 7.55 – 7.10 (breites Signal, 8H; 2a-H, 6a-

H); 7.42 (s, 4H; 2b-H); 7.37 (s, 4H; 5b-H); 7.32 (d, 8H, $^3J = 8.7$ Hz; 1^3 -H, 1^5 -H); 7.18 (d, 8H, $^3J = 8.8$ Hz; 6^3 -H, 6^5 -H); 7.13 (d, 8H, $^3J = 8.6$ Hz; 1^2 -H, 1^6 -H); 6.22 (d, 8H, $^3J = 8.7$ Hz; 6^2 -H, 6^6 -H); 2.62 – 2.59 (m, 16H; Hexyl- CH_2); 1.61 – 1.57 (m; 16H; Hexyl- CH_2); 1.40 (s, 36H; $C(CH_3)_3$); 1.40 – 1.31 (m, 48H; Hexyl- CH_2); 1.27 (s, 36H; $C(CH_3)_3$); 0.92 – 0.87 (m, 24H; Hexyl- CH_3).

^{13}C -NMR (150 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 163.3$ (C=O); 163.1 (C=O); 157.3 (1-C, 7-C); 154.6 (6-C, 12-C); 154.1 (6^1 -C); 153.9 (1^1 -C); 148.0 (1^4 -C); 147.1 (6^4 -C); 143.4 (4b-C); 142.5 (3b-C); 135.7 (1a-C); 135.2 (2b-C); 134.0 (5b-C); 132.8 (Per-C); 132.5 (3a-C, 5a-C); 129.9 (2a-C, 6a-C); 127.2 (1^3 -C, 1^5 -C); 127.0 (6^3 -C, 6^5 -C); 124.0 (4a-C); 123.0 ($6b$ -C); 122.9 (3-C, 9-C); 122.7 (4-C, 10-C); 122.0 (Per-C); 121.5 (Per-C); 121.4 (2-C, 5-C, 8-C, 11-C); 121.2 (1b-C); 120.0 (1^2 -C, 1^6 -C); 119.9 (Per-C); 118.5 (6^2 -C, 6^6 -C); 92.3 ($6b^2$ -C); 89.1 ($6b^1$ -C); 82.3 ($1b^1$ -C); 77.2 ($1b^2$ -C); 34.9, 34.8 ($C(CH_3)_3$); 33.0, 32.9, 32.3, 32.2 (Hexyl- CH_2); 31.9, 31.6 ($C(CH_3)_3$); 31.4, 31.3, 29.9, 29.8, 23.2, 23.1 (Hexyl- CH_2); 14.4 (Hexyl- CH_3).

MS (MALDI): ber. für $C_{240}H_{240}N_4O_{16}$: $m/z = 3435.8$; gef. $m/z = 3436.1$.

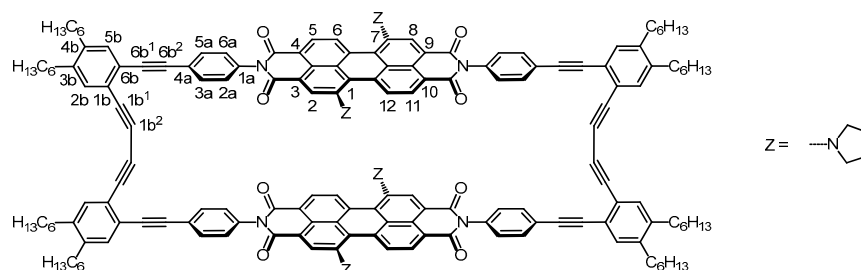
HRMS (ESI, $CHCl_3$ /Acetonitril 1:1): ber. für $C_{240}H_{241}N_4O_{16}$ $[M+H]^+$: $m/z = 3436.8230$; gef. $m/z = 3436.8243$; ber. für $C_{240}H_{242}N_4O_{16}$ $[M+2H]^{2+}$: $m/z = 1718.9151$; gef. $m/z = 1718.9113$.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ (nm) [ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$)]: 584 [55000], 543 [76000], 373 [82000].

Fluoreszenz (CH_2Cl_2): $\lambda_{max} = 698$ nm ($\lambda_{ex} = 545$ nm), $\Phi_{Fl} = 0.06$.

CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, gegen Fc/Fc^+): $E_{1/2}(Ox1) = 0.92$ V, $E_{1/2}(Red1) = -1.10$ V, $E_{1/2}(Red2) = -1.32$ V, E (Red3) = -1.70 V (Peak-Potential).

Verbindungen **g2s4** (FS174, FS205, FS212)



Es wurden 43 mg (3.40×10^{-5} mol, 1 äquiv.) **g2-H**, 12 mg (1.70×10^{-5} mol, 0.5 äquiv.) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ und 3 mg (1.70×10^{-5} mol, 0.5 äquiv.) Kupferiodid unter Argon vorgelegt

und in 50 mL entgastem THF/ HN^iPr_2 (60:40) gelöst. Danach wurde erst für 20 h bei Raumtemperatur (kaum Reaktion) und anschließend 4 h am Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und es wurden durch Kieselgelfiltration mit *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 (90:10, 50:50 und CH_2Cl_2) polymere Nebenprodukte entfernt. Die vollständige Aufreinigung der erhaltenen Hauptfraktion erfolgte durch *Recycling* GPC (Japan Analytical Industries; JAIGEL 1H+2H, CHCl_3 , 3.5 mL/Min). Das erhaltene grüne Produkt wurde aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ausgefällt.

$\text{C}_{176}\text{H}_{172}\text{N}_8\text{O}_8$

Ausbeute: 11.3 mg (4.47×10^{-6} mol) grüner Feststoff, 26 %; DC: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (80:20), $R_f = 0.51$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 8.27$ (d, 4H, $^3J = 8.0$ Hz; 5-H, 11-H); 8.20 (s, 4H; 2-H, 8-H); 7.71 (d, 8H, $^3J = 8.7$ Hz; 3a-H, 5a-H); 7.48 (s, 4H; 2b-H); 7.45 – 7.42 (m, 4H; 6-H, 12-H); 7.42 (s, 4H; 5b-H); 7.40 – 7.38 (m, 8H; 2a-H, 6a-H); 3.76 – 3.44 (m, 16H; Pyrrolidin-H); 2.66 (t, 16H, $^3J = 7.9$ Hz; Hexyl- CH_2); 2.03 (bs, 16H; Pyrrolidin-H); 1.67 – 1.60 (m; 16H; Hexyl- CH_2); 1.46 – 1.34 (m, 48H; Hexyl- CH_2); 0.96 – 0.91 (m, 24H; Hexyl- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 164.2$ (C=O); 164.1 (C=O); 147.1 (1-C, 7-C); 143.4 (4b-C); 142.5 (3b-C); 136.5 (1a-C); 135.3 (2b-C); 133.9 (5b-C, Per-C); 132.5 (3a-C, 5a-C); 130.0 (2a-C, 6a-C, Per-C); 126.8 (5-C, 11-C); 124.7 (6-C, 12-C); 123.7 (4a-C); 123.3 (6b-C); 122.3 (Per-C); 121.7 (2-C, 8-C); 121.6 (1b-C, Per-C); 119.4 (Per-C); 118.5 (Per-C); 92.5 ($6b^2$ -C); 88.9 ($6b^1$ -C); 82.5 ($1b^1$ -C); 77.4 ($1b^2$ -C); 33.1, 33.0, 32.3, 31.5, 31.4, 29.9 (Hexyl- CH_2); 26.2 (Pyrrolidin-C); 23.2 (Hexyl- CH_2); 14.5 (Hexyl- CH_3).

MS (MALDI): ber. für $\text{C}_{176}\text{H}_{172}\text{N}_8\text{O}_8$: $m/z = 2527.3$; gef. $m/z = 2527.3$.

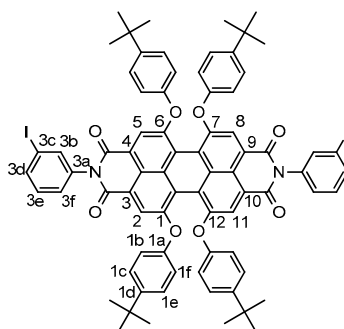
HRMS (ESI, $\text{CHCl}_3/\text{Acetonitril}$ 1:1): ber. für $\text{C}_{176}\text{H}_{173}\text{N}_8\text{O}_8$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: $m/z = 2527.3410$; gef. $m/z = 2527.3372$.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (nm) [ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)]: 653 [66200].

Fluoreszenz: (CH_2Cl_2): λ_{max} nicht detektierbar, $\Phi_{\text{Fl}} < 0.01$.

CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, gegen Fc/Fc^+): $E_{1/2}(\text{Ox2}) = 0.38$ V, $E_{1/2}(\text{Ox1}) = 0.26$ V, $E_{1/2}(\text{Red1}) = -1.31$ V, $E_{1/2}(\text{Red2}) = -1.43$ V.

N,N'-Bis(3-iodphenyl)-1,6,7,12-tetra(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (***m-I2rPBI***) (FS193, FS200, FS215, JT05, JT77)



Es wurden 1.10 g (1.12 mmol, 1 äquiv.) 1,6,7,12-Tetra(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**rPBA**), 5.46 g (24.9 mmol, 22 äquiv.) 3-Iodanilin und 5 g Imidazol unter Argon vorgelegt und für 14 h bei 120 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in 400 mL CH₂Cl₂ gelöst, mit 2M HCl (2 x 400 mL) und H₂O (2 x 400 mL) ausgeschüttelt und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet.

C₇₆H₆₄I₂N₂O₈

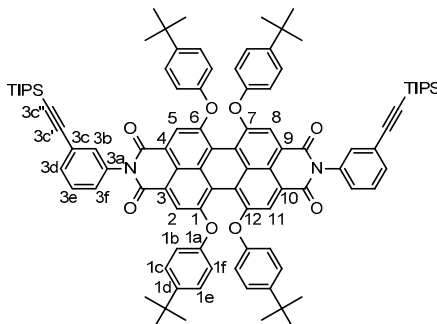
Ausbeute: 1.53 g (1.10 mmol) roter Feststoff, 99 %; DC: CH₂Cl₂/*n*-Hexan (70:30), R_f = 0.79.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 8.16 (s, 4H; 2-H, 5-H, 8-H, 11-H); 7.82 – 7.80 (m, 2H; 3d-H); 7.65 – 7.64 (m, 2H; 3b-H); 7.28 – 7.25 (m, 12H; 3e-H, 3f-H, 1c-H, 1e-H); 6.84 – 6.82 (m, 8H; 1b-H, 1f-H); 1.29 (s, 36H; C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 163.7 (C=O); 156.5 (1-C, 6-C, 7-C, 12-C); 153.6 (1a-C); 148.0 (1d-C); 138.2 (3b-C, 3d-C); 137.2 (3a-C); 133.7 (Per-C); 131.2 (3e-C); 128.9 (3f-C); 127.2 (1c-C, 1e-C); 123.0 (Per-C); 121.6 (Per-C); 120.8 (2-C, 5-C, 8-C, 11-C); 120.4 (Per-C); 119.7 (1b-C, 1f-C); 94.0 (3c-C); 34.9 (C(CH₃)₃); 31.8 (C(CH₃)₃).

HRMS (ESI, CHCl₃/Acetonitril 1:1): ber. für C₇₆H₆₅I₂N₂O₈ [M+H]⁺: *m/z* 1387.2830; gef. *m/z* 1387.2826.

N,N'-Bis(3-(triisopropylsilylethynyl)phenyl)-1,6,7,12-tetra(4-tert-butylphenoxy)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**m-rPBI-TIPS**) (FS195, FS201, FS216, JT06, JT55, JT79)



Es wurden 1.53 g (1.10 mmol, 1 äquiv.) **m-12rPBI**, 77 mg (0.11 mmol, 0.1 äquiv.) Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 21 mg (0.11 mmol, 0.1 äquiv.) Kupferiodid unter Argon vorgelegt und mit 70 mL destilliertem THF/Diisopropylamin-Gemisch (1:1) versetzt und dreimal mit flüssigem Stickstoff entgast. Zur 60 °C warmen Reaktionsmischung wurden 2.0 mL (1.6 g, 8.80 mmol, 8 äquiv.) Triisopropylsilylacetylen gegeben und für 2.5 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Aufreinigung erfolgte durch eine Kieselgelfiltration erst mit *n*-Hexan und anschließend mit CH₂Cl₂/*n*-Hexan (50:50).

C₉₈H₁₀₆N₂O₈Si₂

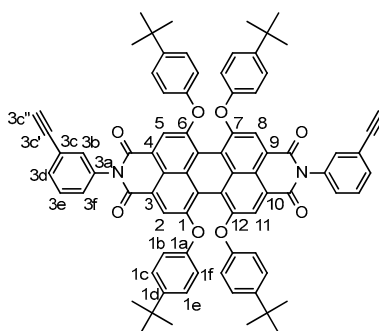
Ausbeute: 1.45 mg (0.969 mmol) roter Feststoff, 88 %; DC: CH₂Cl₂/*n*-Hexan (60:40), R_f = 0.70.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 8.19 (s, 4H; 2-H, 5-H, 8-H, 11-H); 7.56 (d, 2H, ³J = 8.0 Hz; 3d-H); 7.46 (t, 2H, ³J = 7.8 Hz; 3e-H); 7.38 (t, 2H, ⁴J = 1.6 Hz; 3b-H); 7.29 – 7.23 (m, 10H; 3f-H, 1c-H, 1e-H); 6.85 (d, 8H, ³J = 8.8 Hz; 1b-H, 1f-H); 1.29 (s, 36H; C(CH₃)₃); 1.12 (s, 42H; SiCH(CH₃)₂).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 163.8 (C=O); 156.5 (1-C, 6-C, 7-C, 12-C); 153.7 (1a-C); 148.0 (1d-C); 136.2 (3a-C); 133.7 (Per-C); 132.7 (3b-C); 132.6 (3d-C); 129.7 (3e-C); 129.5 (3f-C); 127.2 (1c-C, 1e-C); 125.3 (3c-C); 123.2 (Per-C); 121.5 (Per-C); 120.9 (2-C, 5-C, 8-C, 11-C); 120.4 (Per-C); 119.7 (1b-C, 1f-C); 106.3 (3c'-C); 92.6 (3c''-C); 34.8 (C(CH₃)₃); 31.8 (C(CH₃)₃); 19.0 (SiCH(CH₃)₂); 11.9 (SiCH).

HRMS (ESI, CHCl₃/Acetonitril 1:1): ber. für C₉₈H₁₀₇N₂O₈Si₂ [M+H]⁺: *m/z* 1496.7600; gef. *m/z* 1496.7590.

N,N'-Bis(3-ethinylphenyl)-1,6,7,12-tetra(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4:9,10-tetra-carbonsäurebisimid (***m-rPBI-H***) (FS196, FS198, FS202, FS217, JT07, JT66, JT80)



Es wurden 1.45 g (0.969 mmol, 1 äquiv.) ***m-rPBI-TIPS*** in 150 mL destilliertem THF gelöst und mit 4 mL 1 M Tetrabutylammoniumfluorid Lösung in THF versetzt. Nach drei Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe von CH₂Cl₂/10%ige HCl (300 mL/250 mL) abgebrochen. Danach wurde mit 10%iger HCl (2 x 250 mL) und H₂O (2 x 400 mL) ausgeschüttelt und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie mit CH₂Cl₂ aufgereinigt.

C₈₀H₆₆N₂O₈

Ausbeute: 856 mg (0.723 mmol) violetter Feststoff, 75 % (Ausbeuteverluste durch Verschütten!); DC: CH₂Cl₂/*n*-Hexan (60:40), R_f = 0.50.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 8.19 (s, 4H; 2-H, 5-H, 8-H, 11-H); 7.58 (d, 2H, ³J = 7.8 Hz; 3d-H); 7.48 (t, 2H, ³J = 7.9 Hz; 3e-H); 7.40 (t, 2H, ⁴J = 1.7 Hz; 3b-H); 7.30 – 7.26 (m, 10H; 3f-H, 1c-H, 1e-H); 6.84 (d, 8H, ³J = 8.9 Hz; 1b-H, 1f-H); 3.18 (s, 2H; 3c'-H); 1.29 (s, 36H; C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 163.7 (C=O); 156.5 (1-C, 6-C, 7-C, 12-C); 153.7 (1a-C); 148.0 (1d-C); 136.2 (3a-C); 133.7 (Per-C); 133.0 (3b-C); 132.8 (3d-C); 130.0 (3f-C); 129.9 (3e-C); 127.2 (1c-C, 1e-C); 123.9 (3c-C); 123.1 (Per-C); 121.5 (Per-C); 120.8 (2-C, 5-C, 8-C, 11-C); 120.4 (Per-C); 119.7 (1b-C, 1f-C); 82.9 (3c'-C); 78.8 (3c''-C); 34.9 (C(CH₃)₃); 31.8 (C(CH₃)₃).

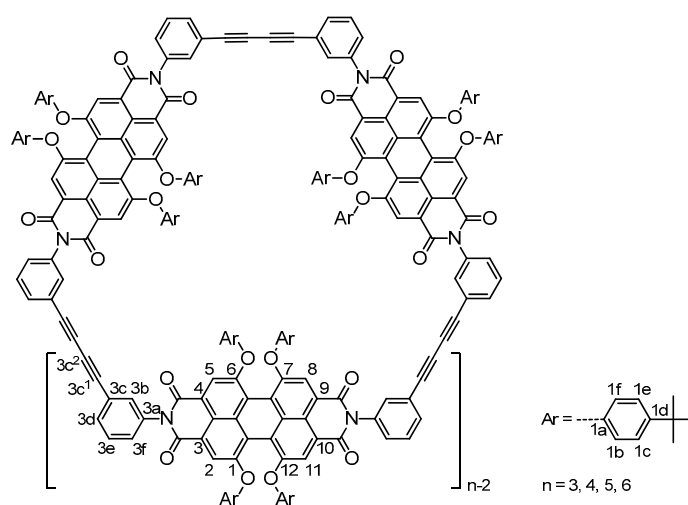
HRMS (ESI, CHCl₃/Acetonitril 1:1): ber. für C₈₀H₆₇N₂O₈ [M+H]⁺: *m/z* 1183.4897; gef. *m/z* 1183.4892.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (nm) [ε (M⁻¹ cm⁻¹)]: 582 [49000].

Fluoreszenz (CH₂Cl₂): λ_{max} = 611 nm (λ_{ex} = 550 nm), Φ_{Fl} = 0.95.

CV (CH₂Cl₂, 0.1 M TBAHFP, gegen Fc/Fc⁺): E_{1/2} (PBI/PBI⁺) = 0.87 V, E_{1/2} (PBI/PBI⁻) = -1.15 V, E_{1/2} (PBI⁻/PBI²⁻) = -1.29 V.

Makrozyklen Tri, Tet, Pen und Hex (mit *n* = 3, 4, 5, 6) (FS197, FS199, FS203, FS213, FS214, FS218, FS225, FS226, FS234, FS260, FS267)



Es wurden 340 mg (0.29 mmol, 1 äquiv.) **m-rPBI-H**, 100 mg (0.14 mmol, 0.5 äquiv.) Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 40 mg (0.21 mmol, 0.7 äquiv.) Kupferiodid vorgelegt und in 900 mL destilliertem CH₂Cl₂ und 100 mL destilliertem Diisopropylamin gelöst und anschließend in einer Gefriertruhe bei -28 °C für vier Tage stehen gelassen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Nach Säulenfiltration des Rohprodukts mit CH₂Cl₂ wurden ca. 130 mg (36 %) zyklische Produkte erhalten. Durch weitere Aufreinigung mit *Recycling* GPC (Shimadzu; JAIGEL 1H+2H+2.5H; CHCl₃, 3.5 mL/min.) konnten 31 mg Trimer (9.1 %), 18 mg Tetramer (5.3 %), 11 mg Pentamer (3.2 %) und 9 mg Hexamer (2.7 %) isoliert werden.

C₂₄₀H₁₉₂N₆O₂₄ (Trimer)

Ausbeute: 31 mg (8.7 μmol) roter Feststoff, 9.1 %; DC: CH₂Cl₂/*n*-Hexan (70:30), R_f = 0.53.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 8.16 (s, 12H; 2-H, 5-H, 8-H, 11-H); 7.61 (d, 6H, ³J = 8.0 Hz; 3d-H); 7.50 (t, 6H, ³J = 8.0 Hz; 3e-H); 7.40 (t, 6H, ⁴J = 1.7 Hz; 3b-H); 7.32 (d, 6H, ³J = 8.0 Hz; 3f-H); 7.25 (d, 24H, ³J = 8.8 Hz; 1c-H, 1e-H); 6.82 (d, 24H, ³J = 8.7 Hz; 1b-H, 1f-H); 1.27 (s, 108H; C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 163.6 (C=O); 156.4 (1-C, 6-C, 7-C, 12-C); 153.6 (1a-C); 147.9 (1d-C); 136.3 (3a-C); 133.6 (Per-C); 133.5 (3b-C); 132.9 (3d-C); 130.6 (3f-C); 130.0 (3e-C); 127.2 (1c-C, 1e-C); 123.2 (3c-C); 123.0 (Per-C); 121.5 (Per-C); 120.8 (2-C, 5-C, 8-C, 11-C); 120.3 (Per-C); 119.6 (1b-C, 1f-C); 81.1 (3c¹-C); 75.0 (3c²-C); 34.8 (C(CH₃)₃); 31.7 (C(CH₃)₃).

MS (MALDI): ber. für C₂₄₀H₁₉₂N₆O₂₄: *m/z* = 3543.4; gef. *m/z* = 3543.3.

HRMS (ESI, CHCl₃/Acetonitril 1:1): ber. für C₂₄₀H₁₉₄N₆O₂₄ [M+2H]²⁺: *m/z* 1772.7106; gef. *m/z* 1772.7022.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (nm) [ε (M⁻¹ cm⁻¹)]: 589 [146000]; (CH₂Cl₂): λ_{max} (nm) [ε (M⁻¹ cm⁻¹)]: 582 [144000]; (THF): λ_{max} (nm) [ε (M⁻¹ cm⁻¹)]: 570 [134000].

Fluoreszenz: (CHCl₃): λ_{max} = 619 nm (λ_{ex} = 550 nm), Φ_{F1} = 0.90; (CH₂Cl₂): λ_{max} = 614 nm (λ_{ex} = 550 nm), Φ_{F1} = 0.91.

CV (CH₂Cl₂, 0.1 M TBAHFP, gegen Fc/Fc⁺): E_{1/2} (PBI/PBI⁺) = 0.87 V, E_{1/2} (PBI/PBI⁻) = -1.15 V, E_{1/2} (PBI⁻/PBI²⁻) = -1.28 V.

C₃₂₀H₂₅₆N₈O₃₂ (Tetramer)

Ausbeute: 18 mg (3.8 μmol) roter Feststoff, 5.3 %; DC: CH₂Cl₂/*n*-Hexan (70:30), R_f = 0.50.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 8.18 (s, 16H; 2-H, 5-H, 8-H, 11-H); 7.62 (d, 8H, ³J = 8.0 Hz; 3d-H); 7.50 (t, 8H, ³J = 8.0 Hz; 3e-H); 7.43 (t, 8H, ⁴J = 1.7 Hz; 3b-H); 7.31 (d, 8H, ³J = 8.9 Hz; 3f-H); 7.26 (d, 32H, ³J = 8.8 Hz; 1c-H, 1e-H); 6.86 – 6.84 (m, 32H; 1b-H, 1f-H); 1.27 (s, 144H; C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 163.7 (C=O); 156.4 (1-C, 6-C, 7-C, 12-C); 153.7 (1a-C); 148.0 (1d-C); 136.3 (3a-C); 133.7 (Per-C); 133.3 (3b-C, 3d-C); 130.6 (3f-C); 130.0 (3e-C); 127.2 (1c-C, 1e-C); 123.2 (3c-C); 123.1 (Per-C); 121.5 (Per-C); 120.8 (2-C, 5-C, 8-C, 11-C); 120.3 (Per-C); 119.6 (1b-C, 1f-C); 81.2 (3c¹-C); 75.0 (3c²-C); 34.8 (C(CH₃)₃); 31.7 (C(CH₃)₃).

MS (MALDI): ber. für C₃₂₀H₂₅₆N₈O₃₂: *m/z* 4724.9; gef. *m/z* = 4724.6.

HRMS (ESI, CH₂Cl₂): ber. für C₃₂₀H₂₅₈N₈O₃₂ [M+2H]²⁺: *m/z* 2363.4448; gef. *m/z* 2363.4441.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (nm) [ε (M⁻¹ cm⁻¹)]: 589 [193000]; (CH₂Cl₂): λ_{max} (nm) [ε (M⁻¹ cm⁻¹)]: 583 [193300].

Fluoreszenz: (CHCl₃): λ_{max} = 619 nm (λ_{ex} = 550 nm), Φ_{Fl} = 0.88; (CH₂Cl₂): λ_{max} = 614 nm (λ_{ex} = 550 nm), Φ_{Fl} = 0.90.

C₄₀₀H₃₂₀N₁₀O₄₀ (Pentamer)

Ausbeute: 11 mg (1.9 μmol) roter Feststoff, 3.2 %.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 8.18 (s, 20H; 2-H, 5-H, 8-H, 11-H); 7.61 (d, 10H, ³J = 8.0 Hz; 3d-H); 7.50 (t, 10H, ³J = 8.0 Hz; 3e-H); 7.42 (t, 10H, ³J = 1.7 Hz; 3b-H); 7.31 (d, 10H, ³J = 8.9 Hz; 3f-H); 7.26 (d, 40H, ³J = 8.9 Hz; 1c-H, 1e-H); 6.85 (d, 40H, ³J = 8.6 Hz; 1b-H, 1f-H); 1.27 (s, 180H; C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 163.7 (C=O); 156.4 (1-C, 6-C, 7-C, 12-C); 153.6 (1a-C); 148.0 (1d-C); 136.3 (3a-C); 133.7 (Per-C); 133.3 (3b-C); 133.1 (3d-C); 130.6 (3f-C); 130.0 (3e-C); 127.2 (1c-C, 1e-C); 123.2 (3c-C); 123.1 (Per-C); 121.5 (Per-C); 120.8 (2-C, 5-C, 8-C, 11-C); 120.4 (Per-C); 119.6 (1b-C, 1f-C); 81.2 (3c¹-C); 75.0 (3c²-C); 34.8 (C(CH₃)₃); 31.7 (C(CH₃)₃).

MS (MALDI): ber. für C₄₀₀H₃₂₀N₁₀O₄₀: *m/z* 5906.3; gef. *m/z* = 5906.6.

HRMS (ESI, CHCl₃/Acetonitril 1:1): ber. für C₄₀₀H₃₂₂N₁₀O₄₀ [M+2H]²⁺: *m/z* 2954.1795; gef. *m/z* 2954.1725.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (nm) [ε (M⁻¹ cm⁻¹)]: 584 [250000].

Fluoreszenz (CH₂Cl₂): λ_{max} = 614 nm (λ_{ex} = 550 nm), Φ_{Fl} = 0.90.

C₄₈₀H₃₈₄N₁₂O₄₈ (Hexamer)

Ausbeute: 9 mg (1.3 μmol) roter Feststoff, 2.7 %.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 8.16 (s, 24H; 2-H, 5-H, 8-H, 11-H); 7.61 (d, 12H, ³J = 7.9 Hz; 3d-H); 7.50 (t, 12H, ³J = 8.0 Hz; 3e-H); 7.42 (bs, 12H; 3b-H); 7.31 (d, 12H, ³J = 7.9 Hz; 3f-H); 7.28 – 7.22 (m, 48H; 1c-H, 1e-H); 6.83 (bs, 48H; 1b-H, 1f-H); 1.27 (s, 216H; C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 163.6 (C=O); 156.4 (1-C, 6-C, 7-C, 12-C); 153.6 (1a-C); 147.9 (1d-C); 136.3 (3a-C); 133.6 (Per-C); 133.3 (3b-C); 133.1 (3d-C); 130.6 (3f-C); 130.0 (3e-C); 127.2 (1c-C, 1e-C); 123.2 (3c-C); 123.0 (Per-C); 121.5 (Per-

C); 120.8 (2-C, 5-C, 8-C, 11-C); 120.3 (Per-C); 119.6 (1b-C, 1f-C); 81.2 (3c¹-C); 75.0 (3c²-C); 34.8 (C(CH₃)₃); 31.7 (C(CH₃)₃).

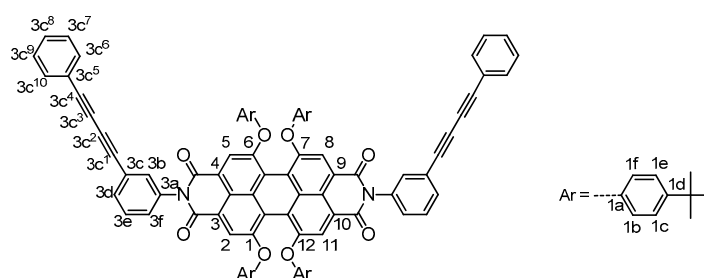
MS (MALDI): ber. für C₄₈₀H₃₈₄N₁₂O₄₈: *m/z* 7087.8; *m/z* = 7088.3.

HRMS (ESI, CHCl₃/THF 1:1): ber. für C₄₈₀H₃₈₄N₁₂Na₂O₄₈ [M+2Na]²⁺: *m/z* 3566.8963; gef. *m/z* 3566.9019.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (nm) [ε (M⁻¹ cm⁻¹): 584 [274000].

Fluoreszenz (CH₂Cl₂): λ_{max} = 614 nm (λ_{ex} = 550 nm), Φ_{F1} = 0.70.

Verbindung **Tri-ref** (JT67, JT81)



Es wurden 31 mg (2.62×10^{-5} mol, 1 äquiv.) **m-rPBI-H**, 43 mg (0.419 mmol, 16 äquiv.) Phenylacetylen, 1.8 mg (2.62×10^{-6} mol, 0.1 äquiv.) Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 0.5 mg (2.62×10^{-6} mol, 0.1 äquiv.) Kupferiodid vorgelegt, in 50 mL CH₂Cl₂ gelöst und auf 40 °C erhitzt. Dann wurden 10 mL Diisopropylamin zugegeben und 40 °C für 35 Minuten gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Aufreinigung erfolgte erst durch Filtration über Kieselgel mit CH₂Cl₂/*n*-Hexan (30:70 und 70:30) und dann durch Säulenchromatographie mit CH₂Cl₂/*n*-Hexan (70:30) um einen roten Feststoff zu erhalten.

C₉₆H₇₄N₂O₈

Ausbeute: 25 mg (1.81×10^{-5} mol) roter Feststoff, 69 %; DC: CH₂Cl₂/*n*-Hexan (60:40), R_f = 0.61.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 8.18 (s, 4H; 2-H, 5-H, 8-H, 11-H); 7.63 (d, 2H, ³J = 7.8 Hz; 3d-H); 7.54 – 7.50 (m, 6H; 3e-H, 3c⁶-H, 3c¹⁰-H); 7.44 (t, 2H; ⁴J = 1.8 Hz; 3b-H); 7.42 – 7.38 (m, 2H; 3c⁸-H); 7.37 – 7.34 (m, 4H; 3c⁷-H, 3c⁹-H); 7.32 – 7.30 (m, 2H; 3f-H); 7.27 (d., 8H, ³J = 8.8 Hz; 1c-H, 1e-H); 6.85 (d, 8H, ³J = 8.7 Hz; 1b-H, 1f-H); 1.28 (s, 36H; C(CH₃)₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 163.7$ (C=O); 156.4 (1-C, 6-C, 7-C, 12-C); 153.6 (1a-C); 148.0 (1d-C); 136.3 (3a-C); 133.7 (Per-C); 133.2 (3b-C, 3d-C); 133.0 (3c⁶-C, 3c¹⁰-C); 130.5 (3f-C); 130.0 (3e-C, 3c⁸-C); 129.0 (3c⁷-C, 3c⁹-C); 127.2 (1c-C, 1e-C); 123.4 (3c-C); 123.0 (Per-C); 121.9 (3c⁵-C); 121.5 (Per-C); 120.8 (2-C, 5-C, 8-C, 11-C); 120.3 (Per-C); 119.6 (1b-C, 1f-C); 82.5 (3c⁴-C); 80.7 (3c¹-C); 75.2 (3c²-C); 74.0 (3c³-C); 34.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 31.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

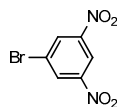
MS (MALDI): ber. für $\text{C}_{96}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_8$: m/z 1383.6; gef. $m/z = 1383.6$.

HRMS (ESI, $\text{CHCl}_3/\text{Acetonitril}$ 1:1): ber. für $\text{C}_{96}\text{H}_{75}\text{N}_2\text{O}_8$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: m/z 1384.5552; gef. m/z 1384.5547.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (nm) [ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)]: 584 [51000].

Fluoreszenz (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 614$ nm ($\lambda_{\text{ex}} = 550$ nm), $\Phi_{\text{Fl}} = 0.90$.

1-Brom-3,5-dinitrobenzol (**8**)^{107,108,109} (FS219, FS223, FS245, JT33)



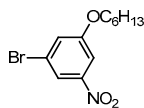
Es wurden 60.0 g (0.357 mol, 1 äquiv.) 1,3-Dinitrobenzol (**7**) mit 112 mL konzentrierter HNO_3 versetzt und im Eisbad gekühlt. Zur kalten Mischung wurden 10 mL (31.4 g, 0.196 mol, 0.55 äquiv.) Brom und anschließend langsam 400 mL konzentrierte H_2SO_4 gegeben. Die Reaktionsmischung wurde danach für 3 h bei 85 °C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und auf 2 L Eis gegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt und mit H_2O (8 L) neutral gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus destilliertem Ethanol umkristallisiert.

$\text{C}_6\text{H}_3\text{BrN}_2\text{O}_4$

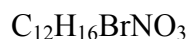
Ausbeute: 53.0 g (0.215 mol) hell-gelber Feststoff, 60 % (Lit.:¹⁰⁹ 85 %); DC: *n*-Hexan/EE (80:20), $R_f = 0.61$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 9.00$ (t, 1H, $^4J = 2.0$ Hz; Ar-*H*); 8.71 (d, 2H, $^4J = 2.0$ Hz; Ar-*H*).

*1-Brom-3-hexyloxy-5-nitrobenzol (9)*¹¹⁰ (FS220, FS224, FS246, JT03, JT38, JT54, 2AK1)



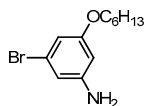
Es wurden 49.2 g (0.482 mol, 2 äquiv.) 1-Hexanol und 27.0 g (0.482 mol, 2 äquiv.) KOH in 220 mL DMF vorgelegt. Dazu wurden 59.5 g (0.241 mol, 1 äquiv.) Verbindung **8** gegeben. Es wurde für 4 h bei 80 °C gerührt und anschließend über Nacht stehen gelassen. Die Reaktionsmischung wurde mit 1.5 L H₂O versetzt und mit Et₂O (6 x 1 L) ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde auf 1 L eingengt und mit H₂O (6 x 1 L) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Danach wurde über Kieselgel mit *n*-Hexan/CH₂Cl₂ (95:5) filtriert und zusätzlich säulenchromatographisch mit *n*-Hexan/CH₂Cl₂ (80/20) aufgereinigt.



Ausbeute: 45.4 g (0.150 mol) hell-gelbe Flüssigkeit, 62 %; DC: *n*-Hexan/EE (96:4), R_f = 0.38; *n*-Hexan/CH₂Cl₂ (80:20), R_f = 0.44.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.94 (t, 1H, ⁴J = 1.8 Hz; Ar-H); 7.66 (t, 1H, ⁴J = 2.2 Hz; Ar-H); 7.35 (t, 1H, ⁴J = 2.2 Hz; Ar-H); 4.02 (t, 2H, ³J = 6.5 Hz; Hexyl-CH₂); 1.84 – 1.77 (m, 2H; Hexyl-CH₂); 1.49 – 1.43 (m, 2H; Hexyl-CH₂); 1.38 – 1.33 (m, 4H; Hexyl-CH₂); 0.92 (t, 3H, ³J = 7.1 Hz; Hexyl-CH₃).

*3-Brom-5-hexyloxyanilin (11)*¹¹¹ (FS221, FS227, JT68)



Es wurden 12.0 g (39 mmol, 1 äquiv.) Verbindung **9** und 36.4 g (161 mmol, 4 äquiv.) SnCl₂ x 2 H₂O in 150 mL dest. Ethanol gelöst und für 3.5 h am Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde in 0 °C kalte, 20%ige KOH-Lösung gegeben und mit 10%iger KOH-Lösung basisch gemacht (weißer Niederschlag). Die wässrige Phase wurde mit Et₂O (4 x 500 mL) ausgeschüttelt und die vereinigten auf 300 mL eingengt

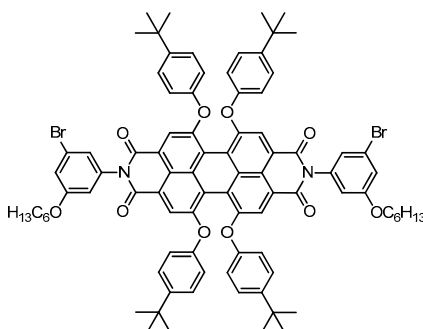
organischen Phasen wurden mit H₂O (3 x 500 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Zuletzt wurde mit CH₂Cl₂ über ein Kieselgel-Pad filtriert.

C₁₂H₁₈BrNO

Ausbeute: 10.7 g (39 mmol) gelbes Öl, 99 % (Lit.:¹¹¹ 79 %); DC: *n*-Hexan/CH₂Cl₂ (80:20), R_f = 0.14.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 6.46 (t, 1H, ⁴J = 1.9 Hz; Ar-H); 6.43 (t, 1H, ⁴J = 1.8 Hz; Ar-H); 6.14 (t, 1H, ⁴J = 2.1 Hz; Ar-H); 3.88 (t, 2H, ³J = 6.6 Hz; Hexyl-CH₂); 3.74 (bs, 2H; NH₂); 1.77 – 1.70 (m, 2H; Hexyl-CH₂); 1.46 – 1.39 (m, 2H; Hexyl-CH₂); 1.36 – 1.30 (m, 4H; Hexyl-CH₂); 0.90 (t, 3H, ³J = 7.1 Hz; Hexyl-CH₃).

N,N'-Bis(3-brom-5-hexyloxyphenyl)-1,6,7,12-tetra(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (***m-Br2rPBI-R1***) (JT70)



Es wurden 500 mg (0.508 mmol, 1 äquiv.) 1,6,7,12-Tetra(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**rPBA**), 1.38 g (5.08 mmol, 10 äquiv.) Verbindung **11** und etwa 5 g Imidazol in zwei dickwandigen Glasfläschchen mit Schraubverschluss (Volumen: 7 mL) vorgelegt und jeweils für 16 h bei 120 °C gerührt. Anschließend wurden die zwei Reaktionsgemische zusammen in 300 mL CH₂Cl₂ gelöst, mit 2M HCl (2 x 400 mL) und mit H₂O (2 x 600 mL) ausgeschüttelt und über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung erfolgte durch Säulenchromatographie mit CH₂Cl₂/*n*-Hexan (70:30).

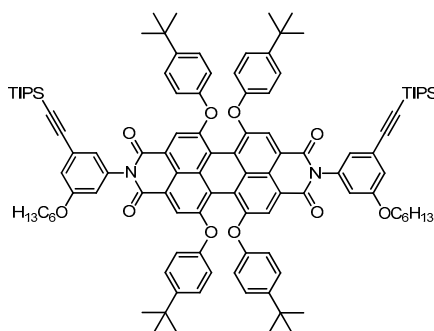
C₈₈H₈₈Br₂N₂O₁₀

Ausbeute: 735 mg (0.492 mmol) roter Feststoff, 96 %; DC: CH₂Cl₂/*n*-Hexan (60:40), R_f = 0.57.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 8.17 (s, 4H; Per-*H*); 7.27 (d, 8H, ³*J* = 8.8 Hz; Phenoxy-*H*); 7.15 (t, 2H, ⁴*J* = 2.0; Ar-*H*); 7.00 (t, 2H, ⁴*J* = 1.7; Ar-*H*); 6.84 (d, 8H, ³*J* = 8.7 Hz; Phenoxy-*H*); 6.77 (t, 2H, ⁴*J* = 2.0; Ar-*H*); 3.94 (t, 4H, ³*J* = 6.6 Hz; Hexyl-CH₂); 1.79 – 1.72 (m, 4H; Hexyl-CH₂); 1.46 – 1.41 (m, 4H; Hexyl-CH₂); 1.39 – 1.31 (m, 8H + 36H; Hexyl-CH₂ und *tert*-Butyl-*H*); 0.89 (t, 6H, ³*J* = 7.1; Hexyl-CH₃).

HRMS (ESI, CHCl₃/Acetonitril 1:1): ber. für C₈₈H₈₉Br₂N₂O₁₀ [M+H]⁺: *m/z* = 1493.4859; gef. *m/z* = 1493.4862.

N,N'-Bis(3-hexyloxy-5-(triisopropylsilylethynyl)phenyl)-1,6,7,12-tetra(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**m-rPBI-TIPS-R1**) (JT71)



Es wurden 685 mg (0.458 mmol, 1 äquiv.) Verbindung **m-Br2rPBI-R1**, 64 mg (9.16 x 10⁻⁵ mol, 0.2 äquiv.) Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 17 mg (9.16 x 10⁻⁵ mol, 0.2 äquiv.) Kupferiodid unter Argon vorgelegt und mit 10 mL entgastem THF/Diisopropylamin (5:1) und 1 mL (835 mg, 4.58 mmol, 10 äquiv.) Triisopropylsilylacetylen versetzt. Es wurde für vier Tage bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Aufreinigung erfolgte durch Säulenchromatographie mit CH₂Cl₂/*n*-Hexan (60:40). Es wurde ein roter Feststoff erhalten.

C₁₁₀H₁₃₀N₂O₁₀Si₂

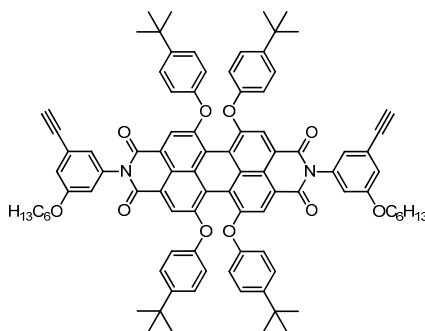
Ausbeute: 470 mg (0.277 mmol) roter Feststoff, 60 %; DC: CH₂Cl₂/*n*-Hexan (65:35), R_f = 0.90.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 8.18 (s, 4H; Per-*H*); 7.27 (d, 8H, ³*J* = 8.8 Hz; Phenoxy-*H*); 7.08 – 7.07 (m, 2H; Ar-*H*); 6.94 (t, 2H, ⁴*J* = 1.6 Hz; Ar-*H*); 6.86 (d, 8H, ³*J* = 8.7 Hz; Phenoxy-*H*); 6.78 (d, 2H, ⁴*J* = 2.1 Hz; Ar-*H*); 3.96 (t, 4H, ³*J* = 6.5 Hz; Hexyl-CH₂); 1.79 – 1.72 (m, 4H; Hexyl-CH₂); 1.47 – 1.40 (m, 4H; Hexyl-CH₂); 1.34 – 1.29 (m,

8H + 36H; Hexyl-CH₂ und *tert*-Butyl-H); 1.11 (s, 42H; TIPS-H); 0.86 (t, 6H, ³J = 7.1 Hz; Hexyl-CH₃).

HRMS (ESI, CHCl₃/Acetonitril 1:1): ber. für C₁₁₀H₁₃₁N₂O₁₀Si₂ [M+H]⁺: *m/z* 1696.9371; gef. *m/z* 1696.9366.

N,N'-Bis(5-ethinyl-3-hexyloxyphenyl)-1,6,7,12-tetra(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**m-rPBI-H-R1**) (JT73)



Es wurden 440 mg (0.259 mmol, 1 äquiv.) von Verbindung **m-rPBI-TIPS-R1** in 18 mL destilliertem THF gelöst und mit 1.6 mL 1 M Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung in THF versetzt. Nach einer Minute Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe von 20 mL HCl/CH₂Cl₂ (1:1) abgebrochen. Danach wurde mit 200 mL CH₂Cl₂ versetzt, mit 2M HCl (2 x 40 mL) und H₂O (3 x 600 mL) ausgeschüttelt und über MgSO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wurde erst durch Kieselgelfiltration mit CH₂Cl₂ und anschließend durch Säulenchromatographie mit CH₂Cl₂/*n*-Hexan (60:40) aufgereinigt und damit ein roter Feststoff erhalten.

C₉₂H₉₀N₂O₁₀

Ausbeute: 269 mg (0.194 mmol) roter Feststoff, 75 %; DC: CH₂Cl₂/*n*-Hexan (60:40), R_f = 0.40.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 8.18 (s, 4H; Per-H); 7.27 (d, 8H, ³J = 8.9 Hz; Phenoxy-H); 7.10 – 7.09 (m, 2H; Ar-H); 6.96 (t, 2H, ⁴J = 1.5 Hz; Ar-H); 6.85 (d, 8H, ³J = 8.9 Hz; Phenoxy-H); 6.82 (t, 2H, ⁴J = 2.1 Hz; Ar-H); 3.96 (t, 4H, ³J = 6.5 Hz; Hexyl-CH₂); 3.15 (s, 2H; Acetylen-H); 1.80 – 1.72 (m, 4H; Hexyl-CH₂); 1.47 – 1.40 (m, 4H; Hexyl-CH₂); 1.34 – 1.30 (m, 8H; Hexyl-CH₂); 1.29 (s, 36H; *tert*-Butyl-H); 0.89 (t, 6H, ³J = 7.1 Hz; Hexyl-CH₃).

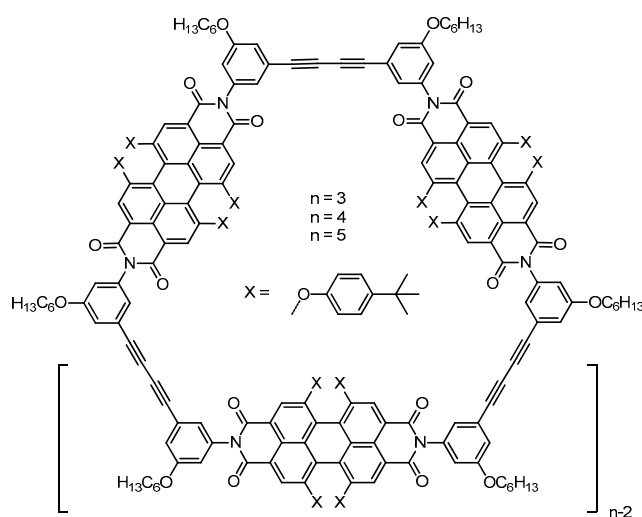
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 163.7$ (C=O); 160.4 (Ar-C); 156.5 (Per-C); 153.7 (Phenoxy-C); 148.1 (Phenoxy-C); 137.2 (Ar-C); 133.7 (Ar-C); 127.3 (Phenoxy-CH); 125.0 (Ar-CH); 124.2 (Per-C); 123.2 (Per-C); 121.6 (Per-C); 120.9 (Per-CH); 120.4 (Per-C); 119.7 (Phenoxy-CH); 118.6 (Ar-CH); 117.1 (Ar-CH); 83.1 (Acetylen-C); 78.4 (Acetylen-CH); 69.2 (Hexyl- CH_2); 34.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 32.1 (Hexyl- CH_2); 31.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 29.6 (Hexyl- CH_2); 26.2 (Hexyl- CH_2); 23.2 (Hexyl- CH_2); 14.3 (Hexyl- CH_3).

HRMS (ESI, $\text{CHCl}_3/\text{Acetonitril}$ 1:1): ber. für $\text{C}_{92}\text{H}_{91}\text{N}_2\text{O}_{10}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: m/z 1384.6702; gef. m/z 1384.6708.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (nm) [ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)]: 582 [49000].

Fluoreszenz: (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 611$ nm ($\lambda_{\text{ex}} = 550$ nm), $\Phi_{\text{Fl}} = 0.93$.

Makrozyklen Tri-R1, Tet-R1 und Pen-R1 (mit $n = 3, 4, 5$) (JT74, JT76)



Es wurden insgesamt 200 mg (0.147 mmol, 1 äquiv.) **m-rPBI-H-R1**, 20 mg (2.98×10^{-5} mol, 0.2 äquiv.) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ und 6 mg (2.98×10^{-5} mol, 0.2 äquiv.) Kupferiodid gleichmäßig auf zwei Rundkolben aufgeteilt und jeweils in 900 mL CH_2Cl_2 und 50 mL Diisopropylamin gelöst und in einer Gefriertruhe für vier Tage bei -28 °C stehen gelassen. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und erst mit *n*-Hexan und dann mit CH_2Cl_2 über Kieselgel filtriert um Katalysatoren und einen großen Teil polymerer Nebenprodukte zu entfernen und ein mit makrozyklischen Produkten angereichertes Gemisch zu erhalten (160 mg). Das so erhaltene Gemisch an Rohprodukten wurde mit *Recycling* GPC (Shimadzu; JAIGEL 1H+2H+2.5H; CHCl_3 ,

3.5 mL/min) weiter aufgereinigt. Es konnten 10 mg (7.5 %) Trimer **Tri-R1**, 8 mg (4 %) Tetramer **Tet-R1** und 2 mg (2.5 %) Pentamer **Pen-R1** isoliert werden.

$C_{276}H_{264}N_6O_{30}$ (Trimer)

Ausbeute: 14 mg (3.4 μ mol) roter Feststoff, 8.5 %; DC: CH_2Cl_2/n -Hexan (60:40), $R_f = 0.59$.

1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 8.15$ (s, 12H; Per-*H*); 7.25 (d, 24H, $^3J = 8.8$ Hz; Phenoxy-*H*); 7.11 – 7.10 (m, 6H; Ar-*H*); 6.96 (t, 6H, $^4J = 1.5$ Hz; Ar-*H*); 6.87 (t, 6H, $^4J = 2.1$ Hz; Ar-*H*); 6.82 (d, 24H, $^3J = 8.7$ Hz; Phenoxy-*H*); 3.95 (t, 12H, $^3J = 6.5$ Hz; Hexyl- CH_2); 1.80 – 1.73 (m, 12H; Hexyl- CH_2); 1.47 – 1.40 (m, 12H; Hexyl- CH_2); 1.34 – 1.30 (m, 24H; Hexyl- CH_2); 1.27 (s, 108H; *tert*-Butyl-*H*); 0.89 (t, 18H, $^3J = 7.1$ Hz; Hexyl- CH_3).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 163.6$ (Per-C=O); 160.4 (Ar-C); 156.5 (Per-C); 153.7 (Phenoxy-C); 148.0 (Phenoxy-C); 137.3 (Ar-C); 133.7 (Ar-C); 127.2 (Phenoxy-CH); 125.6 (Ar-CH); 123.7 (Per-C); 123.1 (Per-C); 121.5 (Per-C); 120.9 (Per-CH); 120.4 (Per-C); 119.7 (Phenoxy-CH); 118.5 (Ar-CH); 117.9 (Ar-CH); 81.3 (Acetylen-C); 74.7 (Acetylen-C); 69.2 (Hexyl- CH_2); 34.8 ($C(CH_3)_3$); 32.1 (Hexyl- CH_2); 31.8 ($C(CH_3)_3$); 29.6 (Hexyl- CH_2); 26.2 (Hexyl- CH_2); 23.2 (Hexyl- CH_2); 14.4 (Hexyl- CH_3).

MS (MALDI): ber. für $C_{276}H_{264}N_6O_{30}$: m/z 4144.9; gef. m/z 4145.0.

HRMS (ESI, $CHCl_3$ /Acetonitril 1:1): ber. für $C_{276}H_{266}N_6O_{30} [M+2H]^{2+}$: m/z 2072.9765; gef. m/z 2072.9753.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (nm) [ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$)]: 582 [134000].

Fluoreszenz: (CH_2Cl_2): $\lambda_{max} = 614$ nm ($\lambda_{ex} = 550$ nm), $\Phi_{Fl} = 0.81$.

$C_{368}H_{352}N_8O_{40}$ (Tetramer)

Ausbeute: 10 mg (1.8 μ mol) roter Feststoff, 4.5 %; DC: CH_2Cl_2/n -Hexan (60:40), $R_f = 0.59$.

1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 8.17$ (s, 16H; Per-*H*); 7.27 (d, 32H, $^3J = 8.8$ Hz; Phenoxy-*H*); 7.12 (bs, 8H; Ar-*H*); 6.99 (bs, 8H; Ar-*H*); 6.85 (d, 8H + 32H, $^3J = 8.3$ Hz; Ar-*H* und Phenoxy-*H*); 3.98 – 3.95 (m, 16H; Hexyl- CH_2); 1.78 – 1.73 (m, 16H; Hexyl- CH_2); 1.45 – 1.42 (m, 16H; Hexyl- CH_2); 1.34 – 1.30 (m, 32H; Hexyl- CH_2); 1.28 (s, 144H; *tert*-Butyl-*H*); 0.88 – 0.86 (m, 24H; Hexyl- CH_3).

MS (MALDI): ber. für $C_{368}H_{352}N_8O_{40}$: m/z 5526.8; gef. m/z 5526.9.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (nm) [ϵ (M⁻¹ cm⁻¹): 583 [182000].

Fluoreszenz: (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 613 nm (λ_{ex} = 550 nm), Φ_{Fl} = 0.86.

C₄₆₀H₄₄₀N₁₀O₅₀ (Pentamer)

Ausbeute: 3 mg (0.43 μ mol) roter Feststoff, 2.5 %; DC: CH₂Cl₂/*n*-Hexan (60:40), R_f = 0.59.

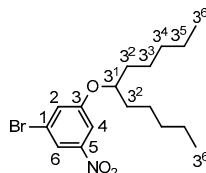
¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 8.17 (s, 20H; Per-*H*); 7.27 (d, 40H, ³*J* = 8.8 Hz; Phenoxy-*H*); 7.12 (bs, 10H; Ar-*H*); 6.99 (bs, 10H; Ar-*H*); 6.85 (d, 10H + 40H; , ³*J* = 7.4 Hz Ar-*H* und Phenoxy-*H*); 3.97 – 3.94 (m, 20H; Hexyl-CH₂); 1.79 – 1.72 (m, 20H; Hexyl-CH₂); 1.45 – 1.41 (m, 20H; Hexyl-CH₂); 1.34 – 1.30 (m, 40H; Hexyl-CH₂); 1.28 (s, 180H; ^{tert}Butyl-*H*); 0.88 (t, 30H, ³*J* = 7.1 Hz; Hexyl-CH₃).

MS (MALDI): ber. für C₄₆₀H₄₄₀N₁₀O₅₀: *m/z* 6908.2; gef. *m/z* 6908.7.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (nm) [ϵ (M⁻¹ cm⁻¹): 584 [224000].

Fluoreszenz: (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 613 nm (λ_{ex} = 550 nm), Φ_{Fl} = 0.73.

1-Brom-3-(undecan-6-yloxy)-5-nitrobenzol (**10**)¹¹⁰ (FS246, JT03, JT38, JT54, 2AK1)



Es wurden 5.72 g (33.2 mmol, 2 äquiv.) Undecan-6-ol und 1.80 g (33.2 mmol, 2 äquiv.) KOH in 15 mL DMF vorgelegt. Zu dem Ansatz wurden 4.10 g (16.6 mmol, 1 äquiv.) Verbindung **8** gelöst in 15 mL DMF gegeben. Es wurde für 2.5 h bei 80 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch Säulenfiltration über Kieselgel mit *n*-Hexan aufgereinigt. Eine vollständige Aufreinigung erfolgte durch Säulenchromatographie mit *n*-Hexan/CH₂Cl₂ (90:10).

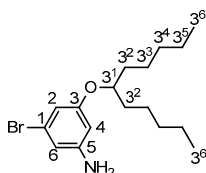
C₁₇H₂₆BrNO₃

Ausbeute: 2.25 g (6.04 mmol) gelbliches Öl, 36 %; DC: *n*-Hexan/EE (99:1), R_f = 0.43.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 7.90 (t, 1H, ⁴*J* = 1.8 Hz; 6-H); 7.65 (t, 1H, ⁴*J* = 2.2 Hz; 4-H); 7.36 (t, 1H, ⁴*J* = 2.2 Hz; 2-H); 4.36 – 4.30 (m, 1H; 3¹-H); 1.73 – 1.60 (m, 4H; 3²-H); 1.48 – 1.29 (m, 12H; 3³-H, 3⁴-H, 3⁵-H); 0.88 (t, 6H, ³*J* = 7.1 Hz; 3⁶-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 160.6$ (3-C), 150.2 (5-C), 125.8 (2-C), 123.4 (1-C), 118.9 (6-C), 110.0 (4-C), 80.3 (3^1-C), 34.0 (3^2-C), 32.4, 25.4, 23.1 (3^3-C , 3^4-C , 3^5-C), 14.3 (3^6-C).

3-Brom-5-(undecan-6-yloxy)anilin (**12**)¹¹⁰ (FS247, JT04, JT40, 3AK1)



Es wurden 2.25 g (6.04 mmol, 1 äquiv.) Verbindung **10** und 6.87 g (30.4 mmol, 5 äquiv.) $\text{SnCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ in 30 mL dest. Ethanol gelöst und für 1.25 h am Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde in 0 °C kalte KOH-Lösung (2.0 g KOH in 40 mL H_2O) gegeben und mit 10%iger KOH-Lösung basisch gemacht (weißer Niederschlag). Die wässrige Phase wurde mit destilliertem Et_2O (4 x 200 mL) ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O (4 x 200 mL) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Es wurde ein gelbliches Öl erhalten.

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{BrNO}$

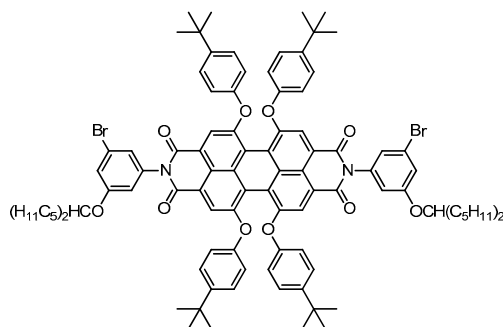
Ausbeute: 2.01 g (5.87 mmol) gelbliches Öl, 97 %; DC: *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 (70:30), $R_f = 0.24$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 6.42$ (t, 1H, $^4J = 2.0$ Hz; 2-H); 6.39 (t, 1H, $^4J = 1.8$ Hz; 6-H); 6.12 (t, 1H, $^4J = 2.1$ Hz; 4-H); 4.17 – 4.11 (m, 1H; 3^1-H); 3.73 (bs, 2H; NH_2); 1.67 – 1.53 (m, 4H; 3^2-H); 1.46 – 1.24 (m, 12H; 3^3-H , 3^4-H , 3^5-H); 0.89 (t, 6H, $^3J = 7.0$ Hz; 3^6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 161.2$ (3-C), 149.6 (5-C), 123.6 (1-C), 110.8 (6-C), 109.5 (2-C), 101.9 (4-C), 78.8 (3^1-C), 34.4 (3^2-C), 32.5, 25.5, 23.2 (3^3-C , 3^4-C , 3^5-C), 14.4 (3^6-C).

HRMS (ESI, $\text{CHCl}_3/\text{Acetonitril}$ 1:1): ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{BrNO}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: m/z 342.1428; gef. m/z 342.1422.

N,N'-Bis(3-brom-5-(undecan-6-yloxy)phenyl)-1,6,7,12-tetra(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (***m-Br2rPBI-R2***) (1AK1)



Es wurden 500 mg (0.508 mmol, 1 äquiv.) 1,6,7,12-Tetra(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**rPBA**), 880 mg (2.57 mmol, 5 äquiv.) Verbindung **12** und 5.00 g Imidazol unter Argon vorgelegt und für 1.5 h bei 120 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in 100 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit 10%iger HCl (3 x 100 mL) und mit H₂O (2 x 50 mL) ausgeschüttelt und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung erfolgte durch Säulenchromatographie mit *n*-Hexan/CH₂Cl₂ (50:50). Danach wurden die relevanten Fraktionen mit *n*-Hexan/CH₂Cl₂ (60:40) durch erneute Säulenchromatographie aufgereinigt. Es wurde ein roter Feststoff erhalten.

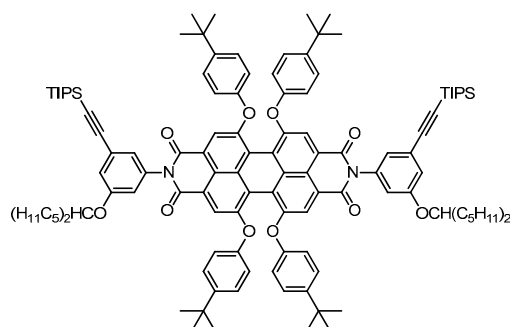
C₉₈H₁₀₈Br₂N₂O₁₀

Ausbeute: 500 mg (0.306 mmol) roter Feststoff, 60 %; DC: *n*-Hexan/CH₂Cl₂ (50:50), R_f = 0.67.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 8.23 (s, 4H; Per-*H*); 7.24 (d, 8H, ³J = 8.9 Hz; Phenoxy-*H*); 7.08 (t, 2H, ⁴J = 2.0 Hz; Ar-*H*); 6.95 (t, 2H, ⁴J = 1.7 Hz; Ar-*H*); 6.85 (d, 8H, ³J = 8.8 Hz; Phenoxy-*H*); 6.69 (t, 2H, ⁴J = 2.0 Hz; Ar-*H*); 4.20 – 4.14 (m, 2H; CH-(C₅H₁₁)₂); 1.67 – 1.52 (m, 8H; Alkyl-CH₂); 1.42 – 1.23 (m, 36H + 24H; ^{tert}Butyl-*H* und Alkyl-CH₂); 0.85 (t, 12H, ³J = 6.9 Hz; Alkyl-CH₃).

HRMS (ESI, CHCl₃/Acetonitril 1:1): ber. für C₉₈H₁₀₉Br₂N₂O₁₀ [M+H]⁺: *m/z* 1633.6454; gef. *m/z* 1633.6429.

N,N'-Bis(5-(triisopropylsilylethynyl)-3-(undecan-6-yloxy)phenyl)-1,6,7,12-tetra(4-tert-butylphenoxy)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**m-rPBI-TIPS-R2**) (4AK1)



Es wurden 500 mg (0.306 mmol, 1 äquiv.) Verbindung **m-Br2rPBI-R2**, 22.0 mg (0.031 mmol, 0.1 äquiv.) Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 6.00 mg (0.031 mmol, 0.1 äquiv.) Kupferiodid unter Argon vorgelegt und mit 25 mL destilliertem THF/Diisopropylamin-Gemisch (5:1) versetzt und dreimal mit flüssigem Stickstoff entgast. Zu der 60 °C warmen Reaktionsmischung wurden 0.7 mL (0.560 g, 3.06 mmol, 10 äquiv.) Triisopropylsilylacetylen rasch zugetropft und für 2 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde filtriert und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Aufreinigung erfolgte durch Säulenchromatographie mit *n*-Hexan/CH₂Cl₂ (65:35). Die relevanten Fraktionen wurden durch Kieselgelfiltration erst mit *n*-Hexan und anschließend mit CH₂Cl₂ gereinigt. Es wurde ein violetter Feststoff erhalten.

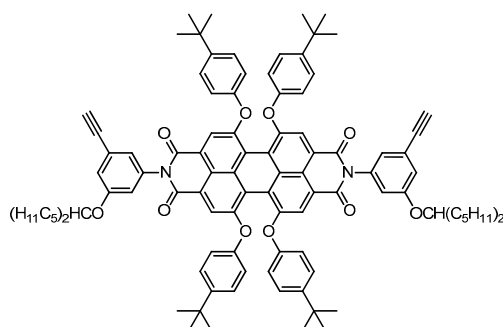
C₁₂₀H₁₅₀N₂O₁₀Si₂

Ausbeute: 390 mg (0.212 mmol) violetter Feststoff, 69 %; DC: *n*-Hexan/CH₂Cl₂ (60:40), R_f = 0.77.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 8.19 (s, 4H; Per-*H*); 7.28 (d, 8H, ³J = 9.0 Hz; Phenoxy-*H*); 7.04 – 7.03 (m, 2H; Ar-*H*); 6.92 (t, 2H, ⁴J = 1.7 Hz; Ar-*H*); 6.87 (d, 8H, ³J = 8.9 Hz; Phenoxy-*H*); 6.74 (t, 2H, ⁴J = 2.1 Hz; Ar-*H*); 4.25 – 4.19 (m, 2H; CH(C₅H₁₁)₂); 1.69 – 1.52 (m, 8H; Alkyl-CH₂); 1.44 – 1.21 (m, 36H + 24H; ^{tert}Butyl-*H* und Alkyl-CH₂); 1.11 (s, 42H; TIPS-*H*); 0.86 (t, 12H, ³J = 7.0 Hz; Alkyl-CH₃).

HRMS (ESI, CHCl₃/Acetonitril 1:1): ber. für C₁₂₀H₁₅₁N₂O₁₀Si₂ [M+H]⁺: *m/z* 1837.0918; gef. *m/z* 1837.0941.

N,N'-Bis(5-ethinyl-3-(undecan-6-yloxy)phenyl)-1,6,7,12-tetra(4-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**m-rPBI-H-R2**) (5AK1)



Es wurden 360 mg (0.196 mmol, 1 äquiv.) von Verbindung **m-rPBI-TIPS-R2** in 20 mL destilliertem THF gelöst und mit 1.1 mL 1 M Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung in THF (7.84×10^{-4} mol) versetzt. Nach zwei Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe von 10%iger HCl (60 mL) und CH_2Cl_2 (30 mL) abgebrochen. Danach wurde mit 10%iger HCl (2 x 80 mL) und H_2O (3 x 100 mL) ausgeschüttelt und die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Es wurde erst durch Kieselgelfiltration mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (1:1) und anschließend durch Säulenchromatographie mit *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 (65:35) gereinigt. Es wurde ein violetter Feststoff erhalten.

$\text{C}_{102}\text{H}_{110}\text{N}_2\text{O}_{10}$

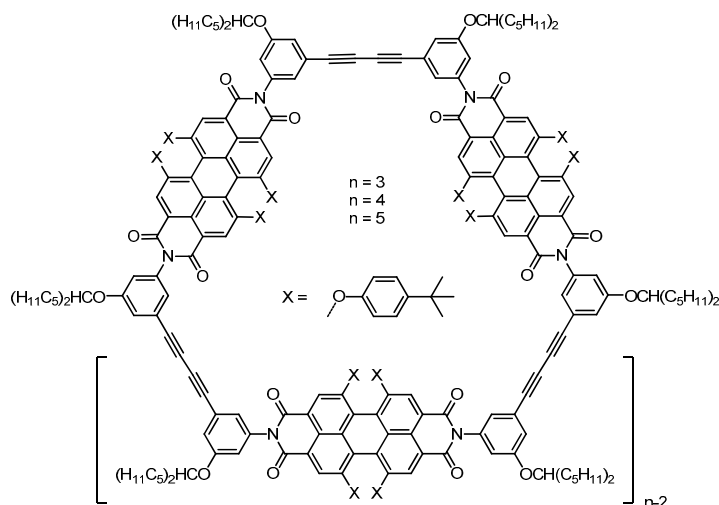
Ausbeute: 200 mg (0.131 mmol) violetter Feststoff, 67 %; DC: *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 (65:35), $R_f = 0.61$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 8.19$ (s, 4H; Per-*H*); 7.28 (d, 8H, $^3J = 9.0$ Hz; Phenoxy-*H*); 7.07 – 7.06 (m, 2H; Ar-*H*); 6.93 (t, 2H, $^4J = 1.5$ Hz; Ar-*H*); 6.87 (d, 8H, $^3J = 8.9$ Hz; Phenoxy-*H*); 6.78 (t, 2H, $^4J = 2.1$ Hz; Ar-*H*); 4.26 – 4.20 (m, 2H; CH-(C_5H_{11})₂); 3.14 (s, 2H; Acetylen-*H*); 1.69 – 1.56 (m, 8H; Alkyl- CH_2); 1.45 – 1.24 (m, 36H + 24H; *tert*Butyl-*H* und Alkyl- CH_2); 0.86 (t, 12H, $^3J = 7.0$ Hz; Alkyl- CH_3).

HRMS (ESI, $\text{CHCl}_3/\text{Acetonitril}$ 1:1): ber. für $\text{C}_{102}\text{H}_{111}\text{N}_2\text{O}_{10}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: m/z 1524.8258; gef. m/z 1524.8272.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (nm) [ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)]: 582 [50000].

Fluoreszenz: (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 611$ nm ($\lambda_{\text{ex}} = 550$ nm), $\Phi_{\text{F1}} = 0.95$.

Makrozyklen **Tri-R2**, **Tet-R2** und **Pen-R2** (mit $n = 3, 4, 5$) (6AK1, 6AK2)

Es wurden 32.0 mg (0.295 mmol, 5 äquiv.) 1,4-Benzochinon, 21.0 mg (2.95×10^{-5} mol, 0.5 äquiv.) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ und 6.00 mg (2.95×10^{-5} mol, 0.5 äquiv.) Kupferiodid vorgelegt und in einem auf -28°C vorgekühlten Lösungsmittelgemisch aus CH_2Cl_2 /Diisopropylamin (900 mL/100 mL) gelöst. Anschließend wurden 90.0 mg (5.91×10^{-5} mol, 1 äquiv.) Perylenbisimid **m-rPBI-H-R2** in CH_2Cl_2 zu der Reaktionsmischung gegeben und für sechs Tage in einer Gefriertruhe bei -28°C stehen gelassen. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Kieselgelfiltration, erst mit *n*-Hexan, dann mit CH_2Cl_2 , wurde eine Rohproduktausbeute von 75 mg Perylenbisimid-Verbindungen erhalten. Durch weitere Aufreinigung mit *Recycling* GPC (Shimadzu; JAIGEL 2H+2.5H; CHCl_3 , 3.5 mL/min.) konnten 19 mg (21 %) zyklisches Trimer **Tri-R2**, 9 mg (10 %) zyklisches Tetramer **Tet-R2** und 7 mg (8 %) zyklisches Pentamer **Pen-R2** isoliert werden.

$\text{C}_{306}\text{H}_{324}\text{N}_6\text{O}_{30}$ (Trimer)

Ausbeute: 33 mg (18 %) violetter Feststoff; DC: *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 (60:40), $R_f = 0.69$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 8.17$ (s, 12H; Per-*H*); 7.26 (t, 24H, $^3J = 9.0$ Hz; Phenoxy-*H*); 7.08 – 7.07 (m, 6H; Ar-*H*); 6.94 (t, 6H, $^4J = 1.6$ Hz; Ar-*H*); 6.85 (d, 24H, $^3J = 8.9$ Hz; Phenoxy-*H*); 6.82 (t, 6H, $^4J = 2.2$ Hz; Ar-*H*); 4.26 – 4.20 (m, 6H; $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$); 1.69 – 1.58 (m, 24H; Alkyl- CH_2); 1.43 – 1.22 (m, 72H + 108H; Alkyl- CH_2 und *tert*-Butyl-*H*); 0.86 (t, 36H, $^3J = 7.0$ Hz; Alkyl- CH_3).

MS (MALDI): ber. für $\text{C}_{306}\text{H}_{324}\text{N}_6\text{O}_{30}$: m/z 4565.4; gef. m/z 4565.4.

HRMS (ESI, THF/Acetonitril 1:1): ber. für $C_{306}H_{325}NaN_6O_{30}$ $[M+H+Na]^{2+}$: m/z 2294.7039; gef. m/z 2294.7013.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (nm) [ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$)]: 582 [149000].

Fluoreszenz: (CH_2Cl_2): $\lambda_{max} = 614$ nm ($\lambda_{ex} = 550$ nm), $\Phi_{Fl} = 0.91$.

$C_{408}H_{432}N_8O_{40}$ (Tetramer)

Ausbeute: 18 mg (10 %) violetter Feststoff; DC: *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 (60:40), $R_f = 0.58$.

1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 8.18$ (s, 16H; Per-*H*); 7.27 (d, 32H, $^3J = 8.9$ Hz; Phenoxy-*H*); 7.09 (t, 8H, $^4J = 1.7$ Hz; Ar-*H*); 6.97 (t, 8H, $^4J = 1.5$ Hz; Ar-*H*); 6.86 (d, 32H, $^3J = 8.8$ Hz; Phenoxy-*H*); 6.81 (t, 8H, $^4J = 2.0$ Hz; Ar-*H*); 4.25 – 4.22 (m, 8H; $CH(C_5H_{11})_2$); 1.69 – 1.58 (m, 32H; Alkyl- CH_2); 1.44 – 1.28 (m, 96H + 144H; Alkyl- CH_2 und *tert*-Butyl-*H*); 0.86 (t, 48H, $^3J = 7.0$ Hz; Alkyl- CH_3).

MS (MALDI): ber. für $C_{408}H_{432}N_8O_{40}$: m/z 6087.2; gef. m/z 6087.8.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (nm) [ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$)]: 583 [199000].

Fluoreszenz: (CH_2Cl_2): $\lambda_{max} = 613$ nm ($\lambda_{ex} = 550$ nm), $\Phi_{Fl} = 0.83$.

$C_{510}H_{540}N_{10}O_{50}$ (Pentamer)

Ausbeute: 14 mg (8 %) violetter Feststoff; DC: *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 (60:40), $R_f = 0.42$.

1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 8.18$ (s, 20H; Per-*H*); 7.27 (d, 40H, $^3J = 8.9$ Hz; Phenoxy-*H*); 7.09 (t, 10H, $^4J = 1.8$ Hz; Ar-*H*); 6.97 (t, 10H, $^4J = 1.6$ Hz; Ar-*H*); 6.86 (d, 40H, $^3J = 8.9$ Hz; Phenoxy-*H*); 6.81 (t, 10H, $^4J = 2.0$ Hz; Ar-*H*); 4.24 – 4.21 (m, 10H; $CH(C_5H_{11})_2$); 1.69 – 1.57 (m, 40H; Alkyl- CH_2); 1.44 – 1.28 (m, 120H + 180H; Alkyl- CH_2 und *tert*-Butyl-*H*); 0.85 (t, 60H, $^3J = 7.0$ Hz; Alkyl- CH_3).

MS (MALDI): ber. für $C_{510}H_{540}N_{10}O_{50}$: m/z 7609.0; gef. m/z 7609.0.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (nm) [ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$)]: 584 [249000].

Fluoreszenz: (CH_2Cl_2): $\lambda_{max} = 613$ nm ($\lambda_{ex} = 550$ nm), $\Phi_{Fl} = 0.80$.

Anhang

Zyklische Dimere

Elektrochemie

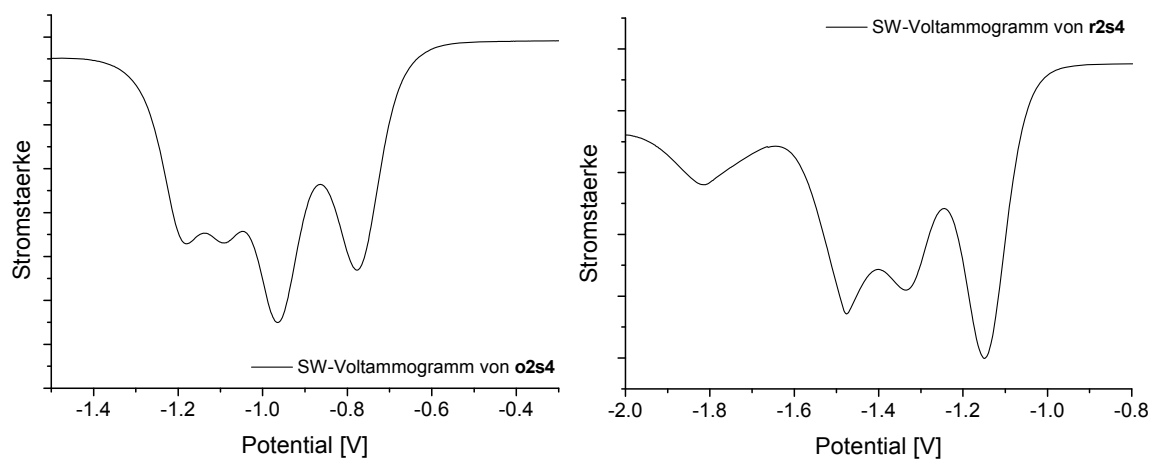
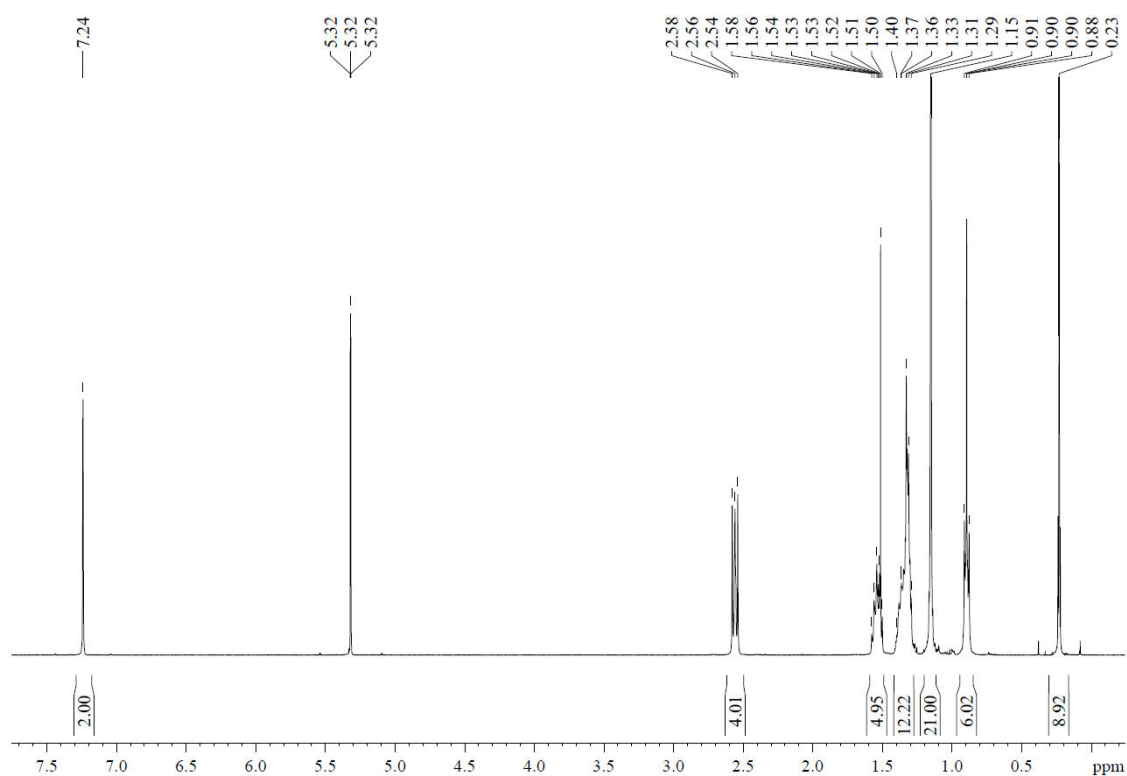
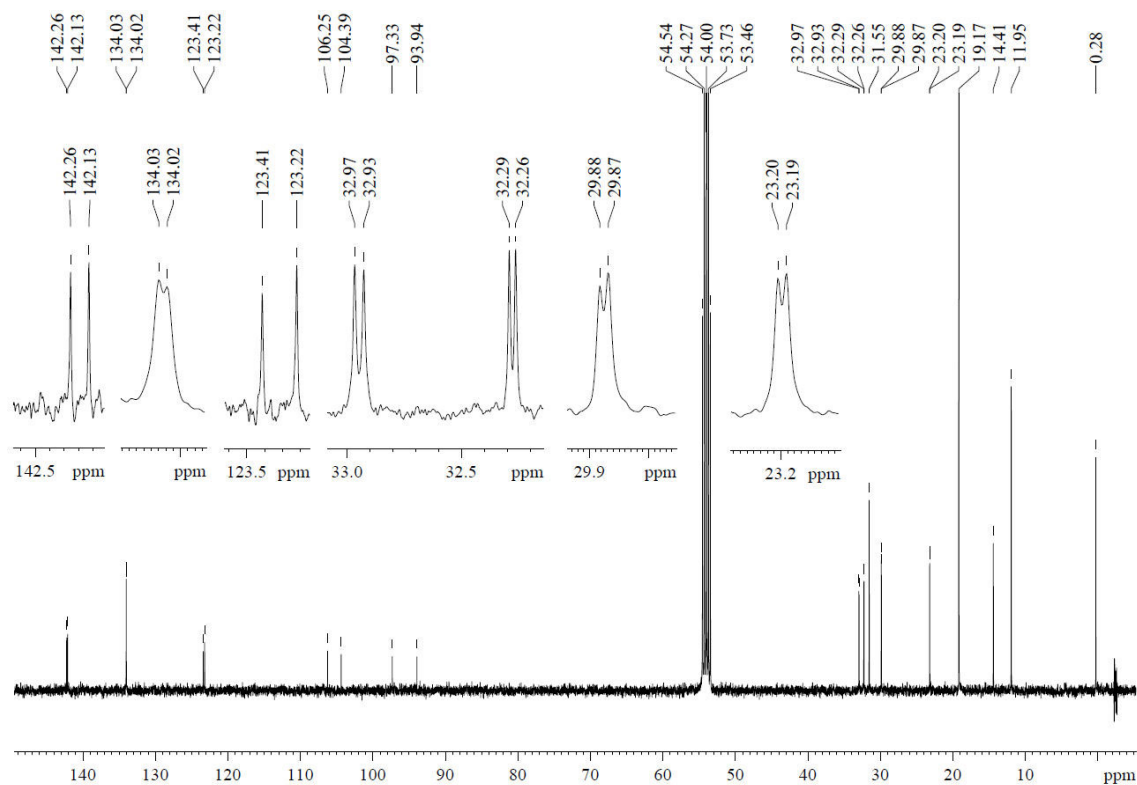


Abbildung 58. Square-Wave-Voltammogramme (SWV) von **o2s4** (links) und **r2s4** (rechts). Eine Auswertung durch Gauß-Fits ergibt aufgrund der Überlagerung der Peaks keine sinnvollen Ergebnisse.

NMR-Spektren

Abbildung 59. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von Verbindung 5.Abbildung 60. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (100 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von Verbindung 5.

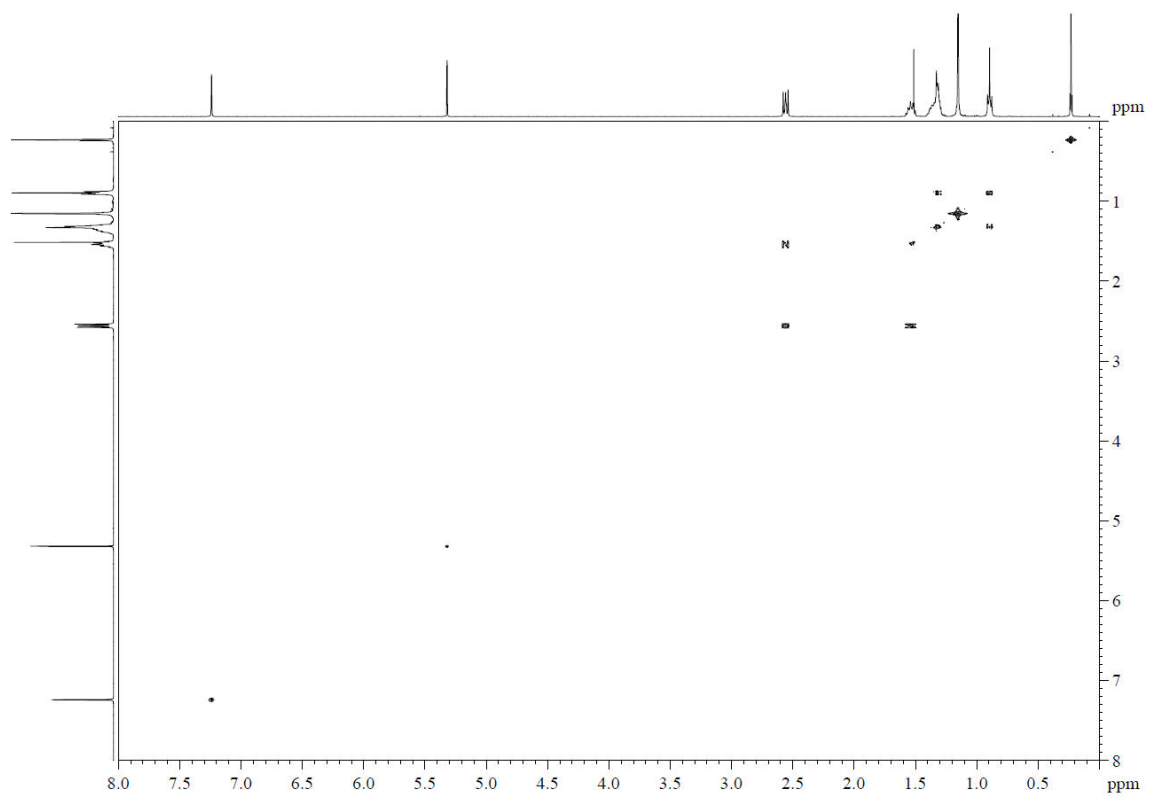


Abbildung 61. $(^1\text{H}, ^1\text{H})$ -COSY-NMR-Spektrum von Verbindung 5.

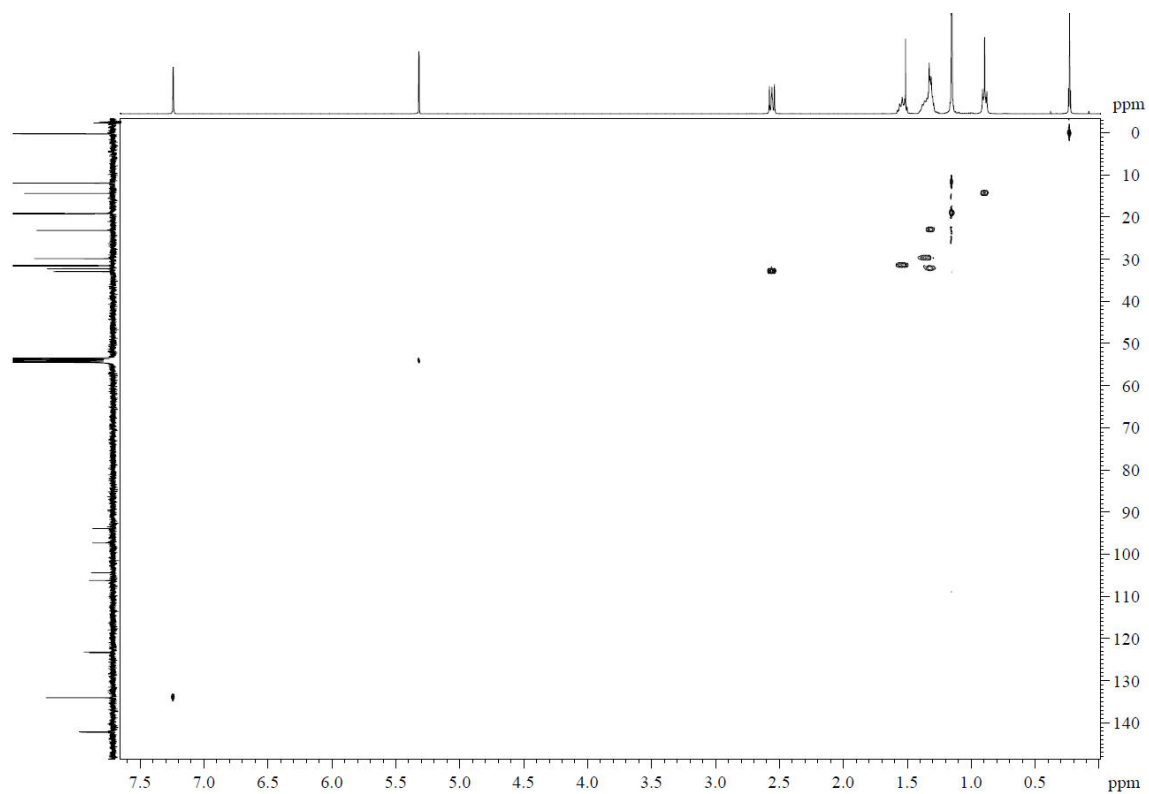


Abbildung 62. $(^1\text{H}, ^{13}\text{C})$ -HSQC-NMR-Spektrum von Verbindung 5.

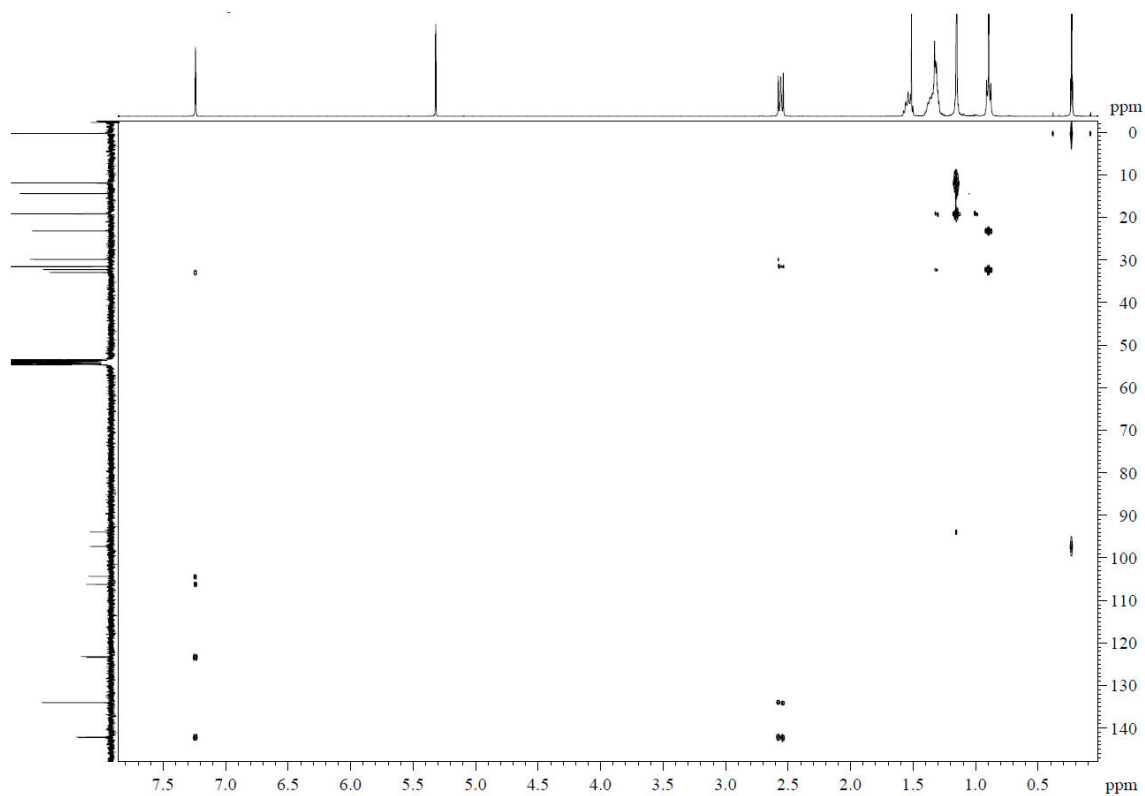


Abbildung 63. (^1H , ^{13}C)-HMBC-NMR-Spektrum von Verbindung 5.

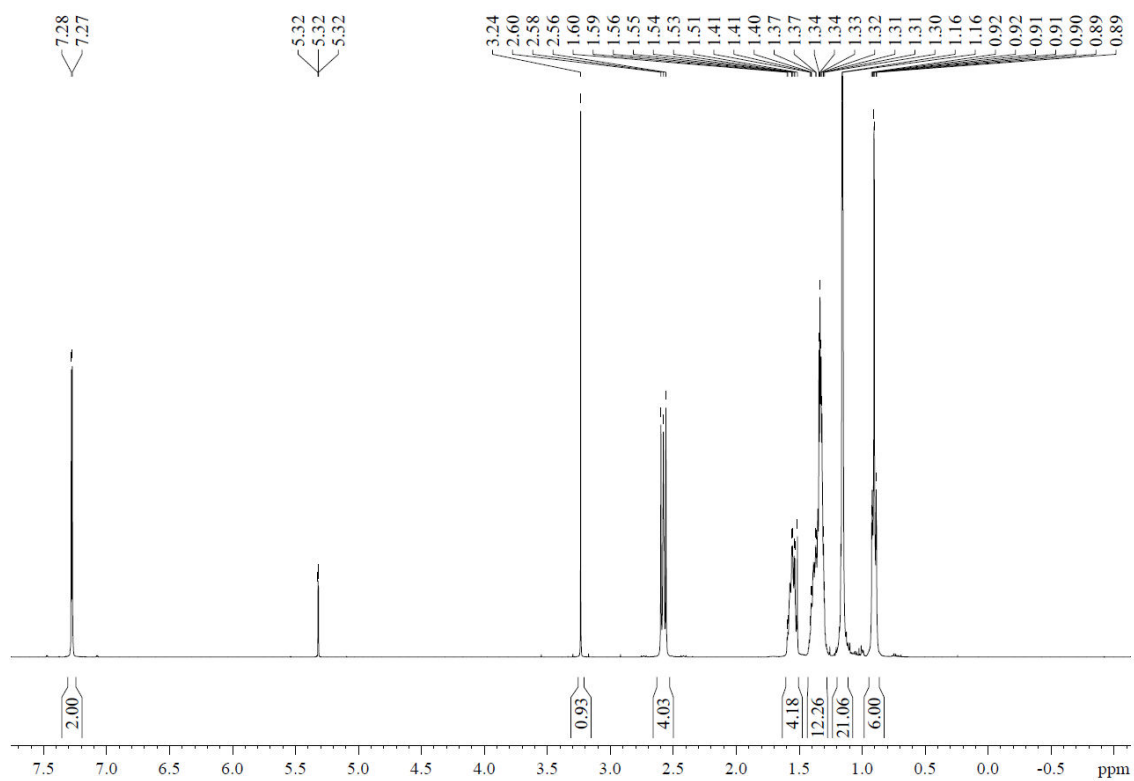


Abbildung 64. ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von Verbindung 6.

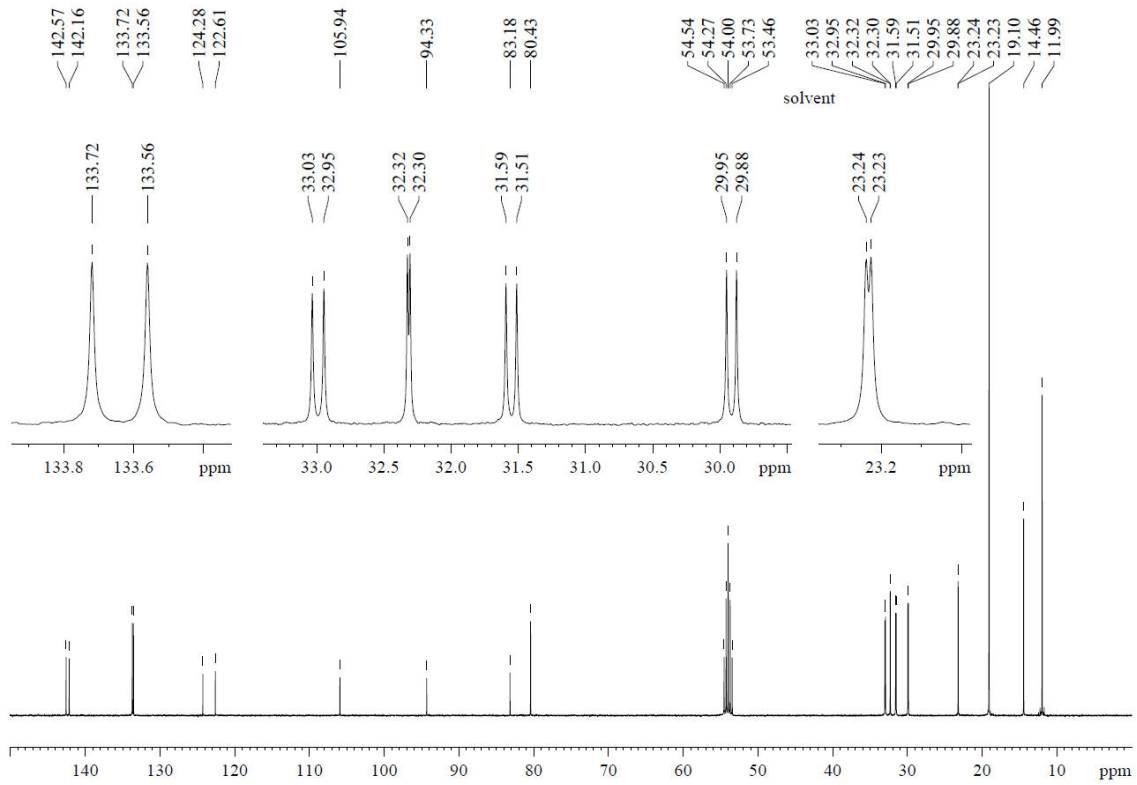


Abbildung 65. ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von Verbindung 6.

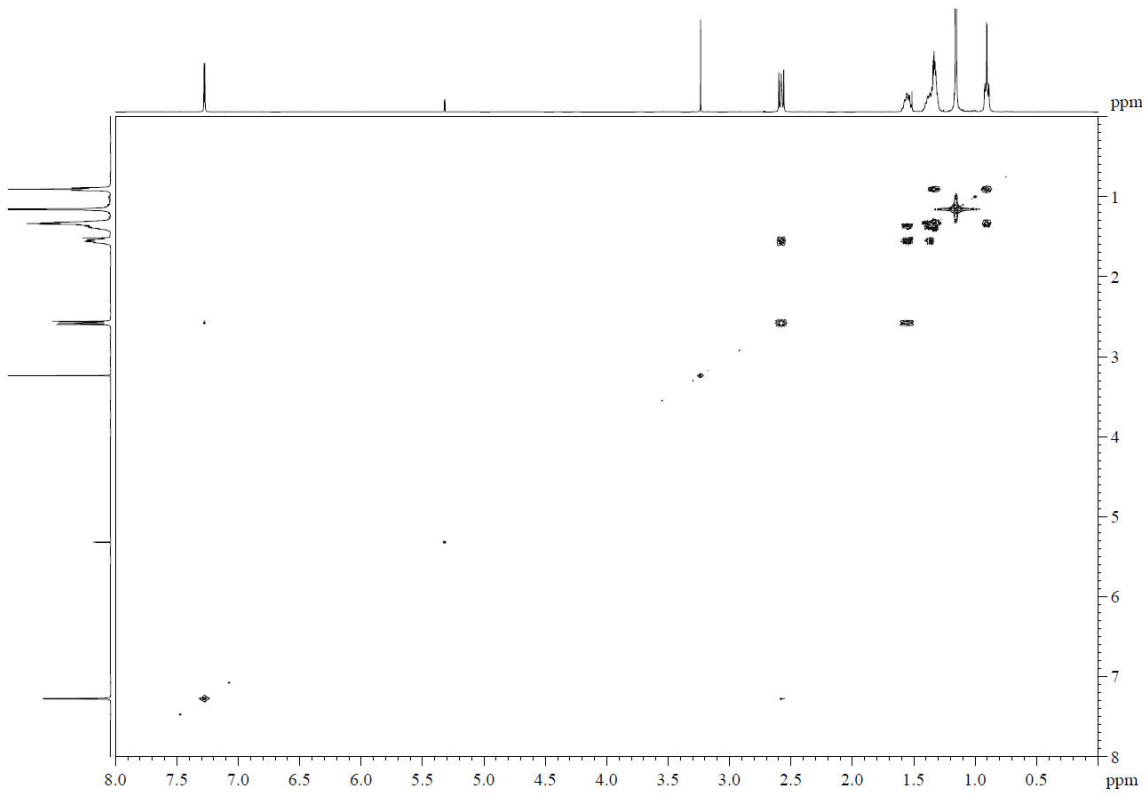


Abbildung 66. $(^1\text{H}, ^1\text{H})$ -COSY-NMR-Spektrum von Verbindung 6.

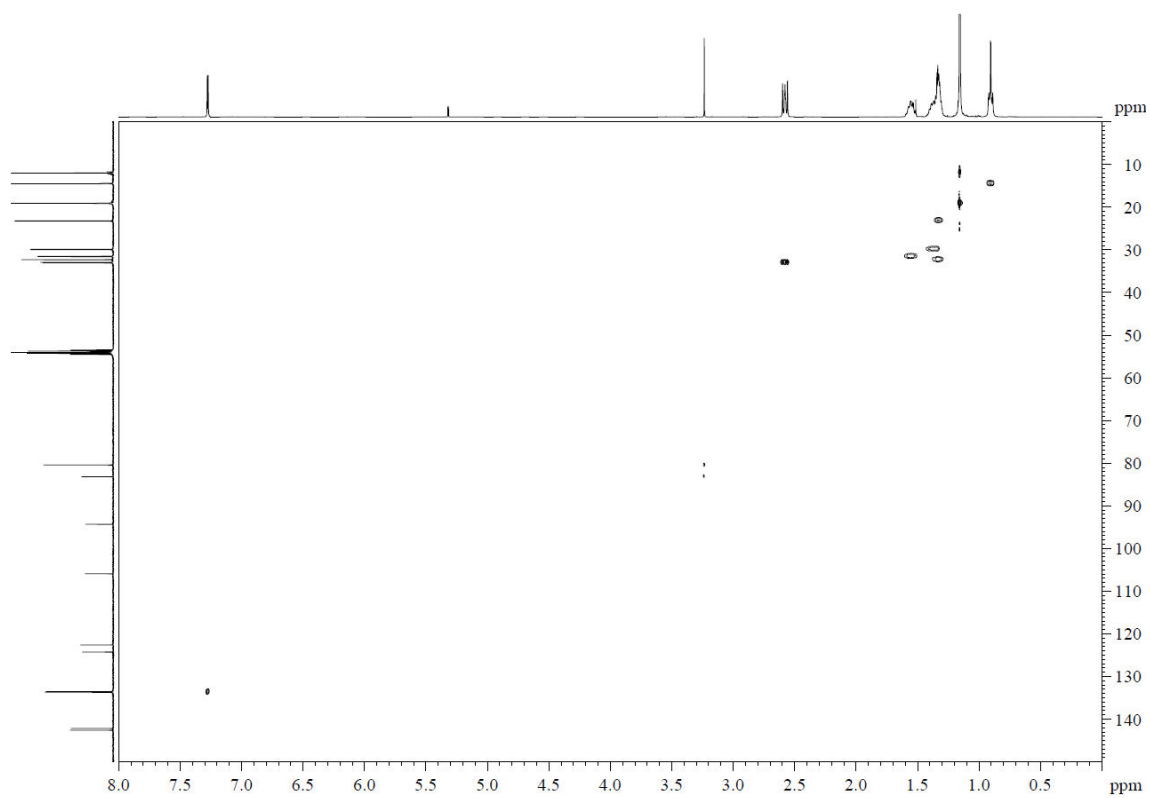


Abbildung 67. (^1H , ^{13}C)-HSQC-NMR-Spektrum von Verbindung 6.

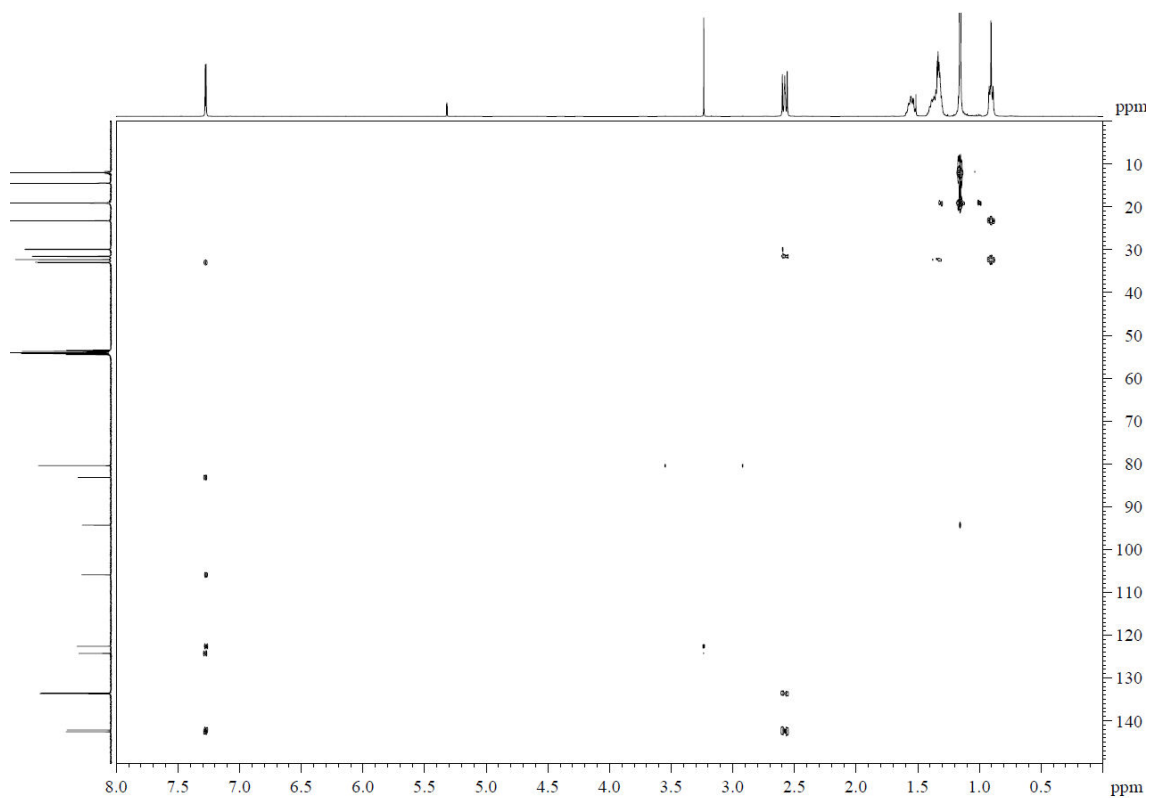


Abbildung 68. (^1H , ^{13}C)-HMBC-NMR-Spektrum von Verbindung 6.

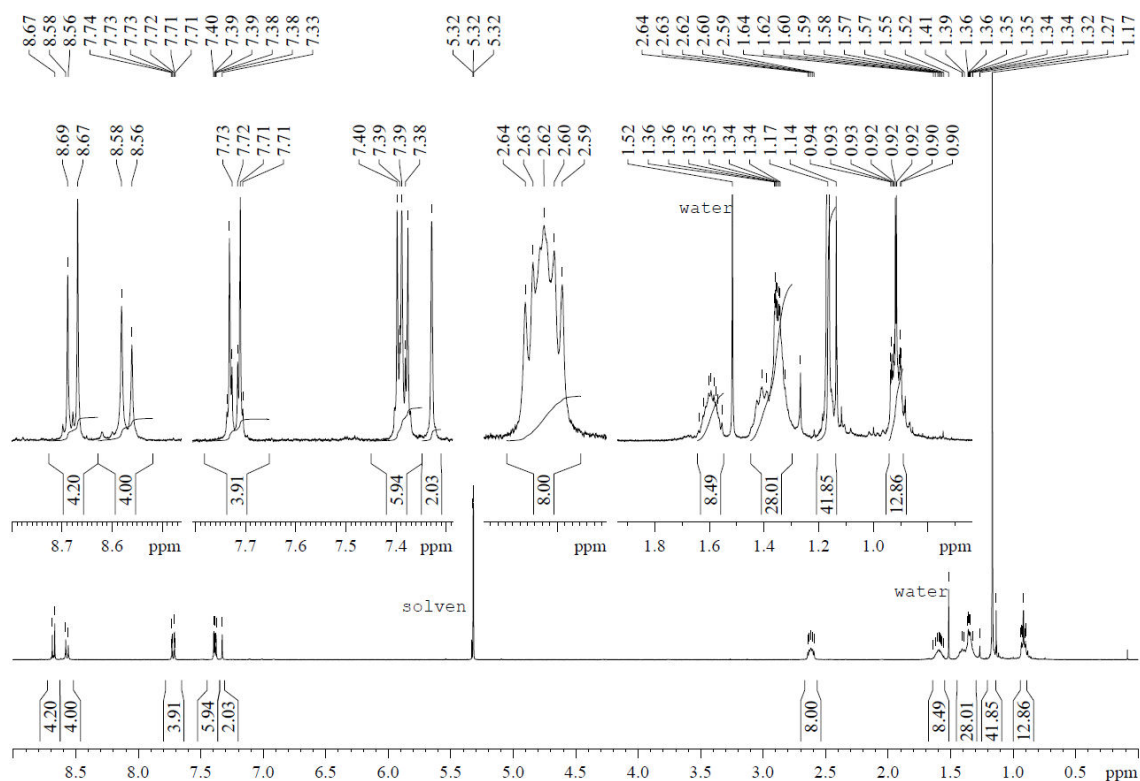


Abbildung 69. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **os2-TIPS**.

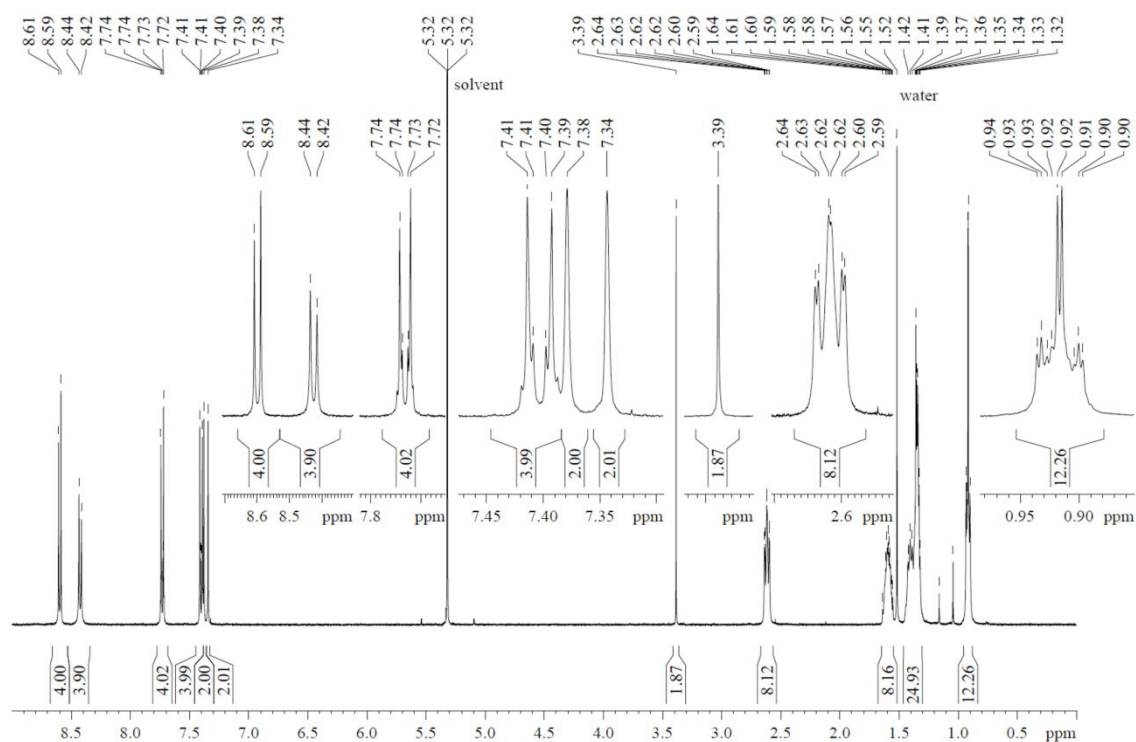


Abbildung 70. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **os2-H**.

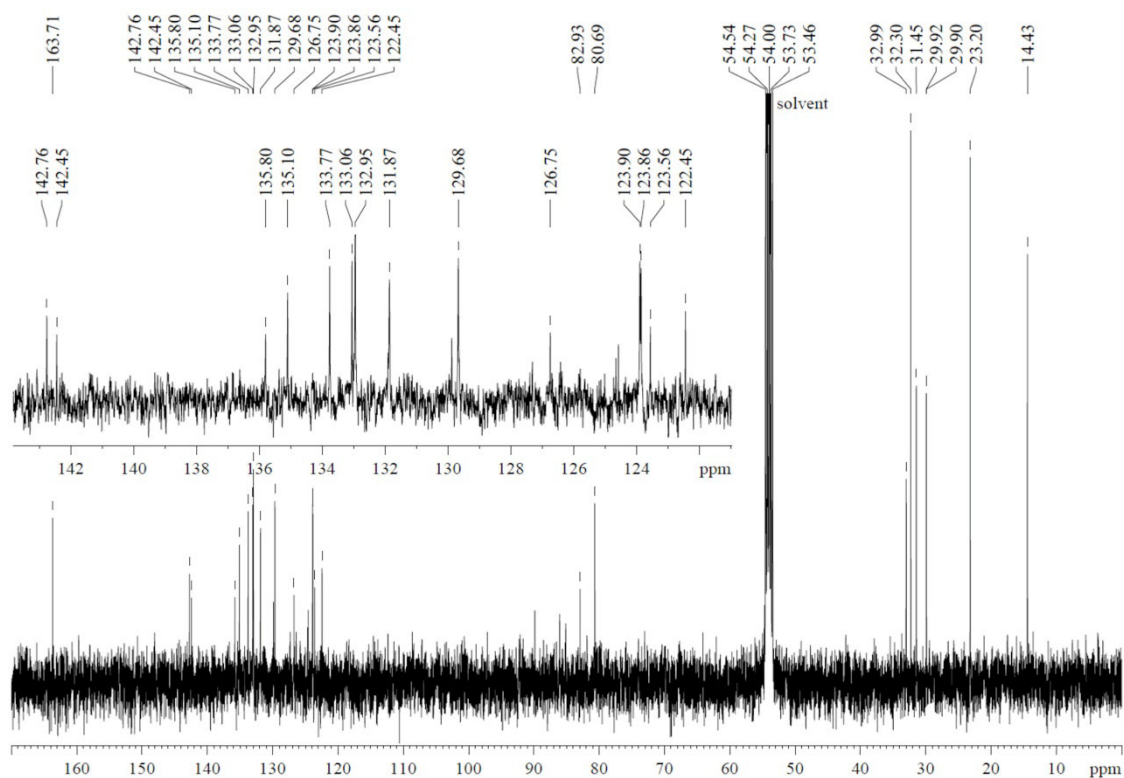


Abbildung 71. ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **os2-H**.

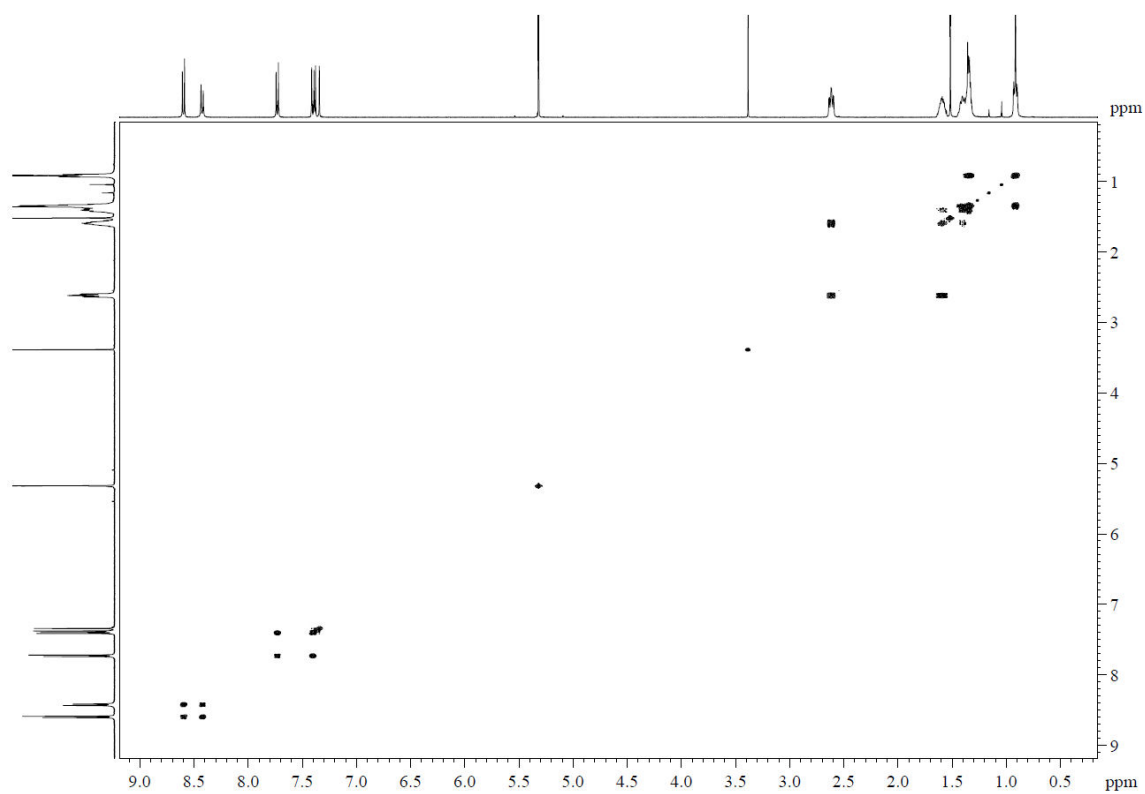
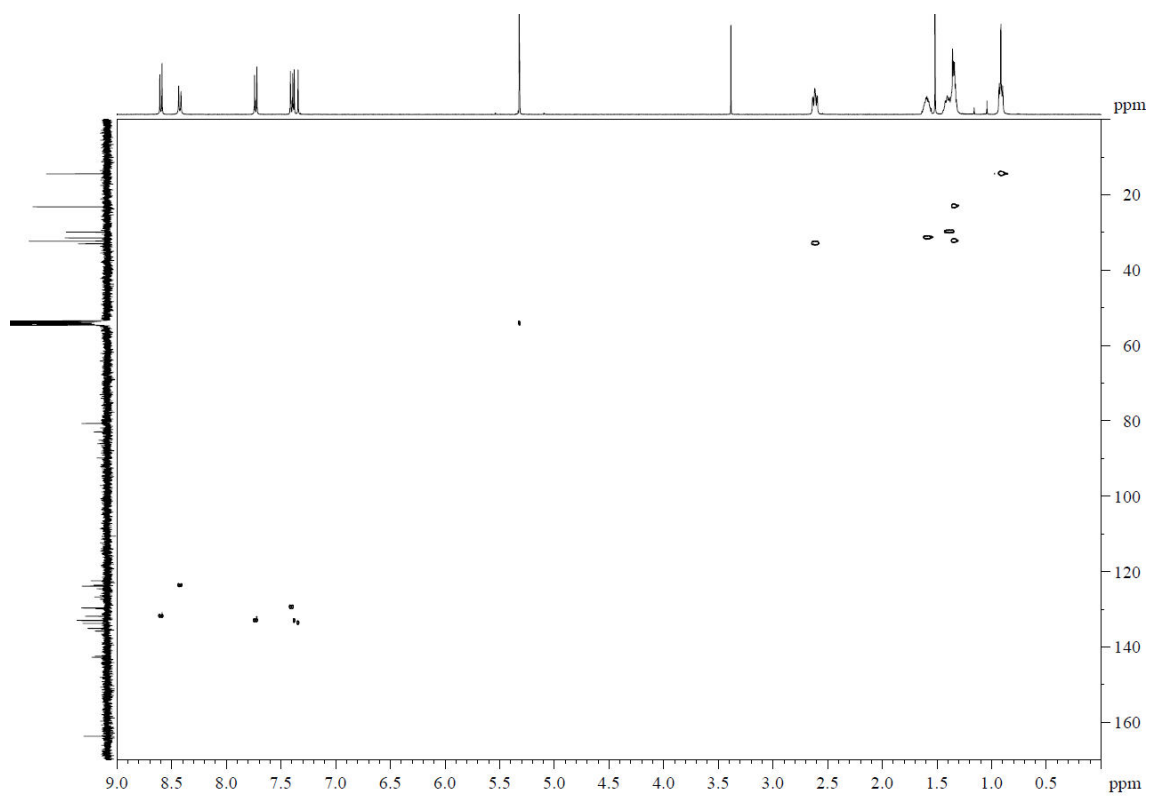
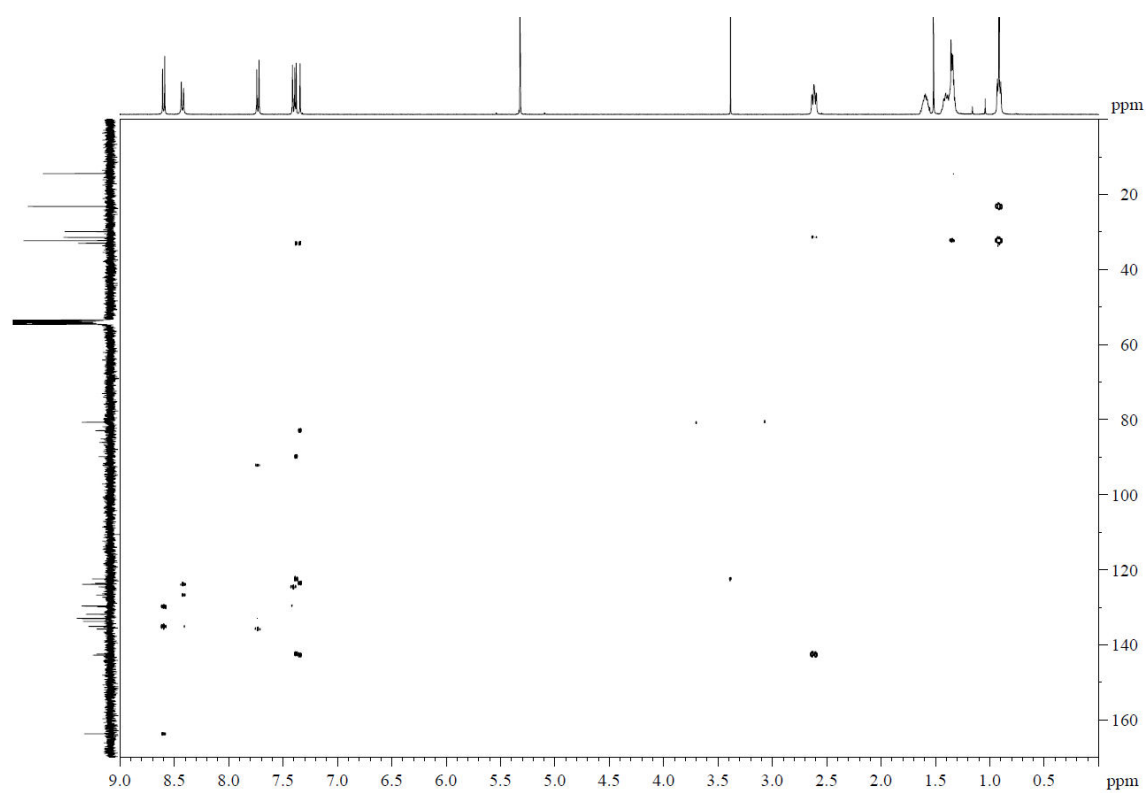


Abbildung 72. $(^1\text{H}, ^1\text{H})$ -COSY-NMR-Spektrum von **os2-H**.

Abbildung 73. $(^1\text{H}, ^{13}\text{C})$ -HSQC-NMR-Spektrum von os2-H.Abbildung 74. $(^1\text{H}, ^{13}\text{C})$ -HMBC-NMR-Spektrum von os2-H.

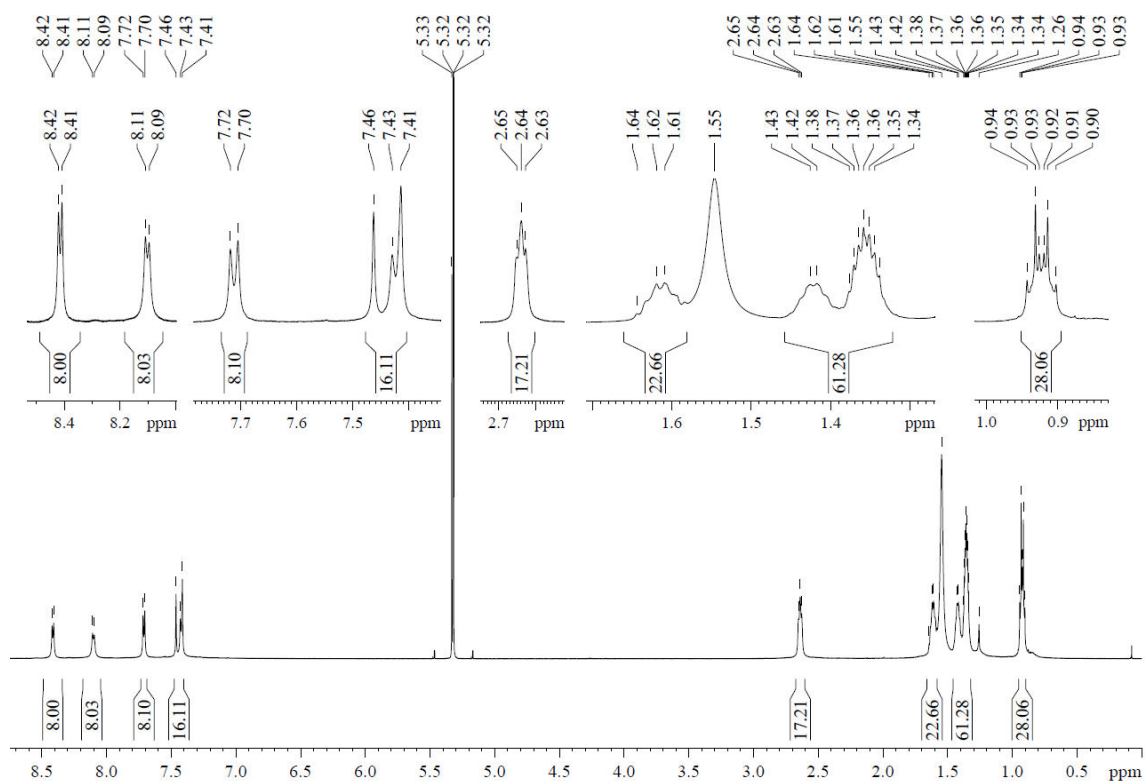


Abbildung 75. ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **o2s4**.

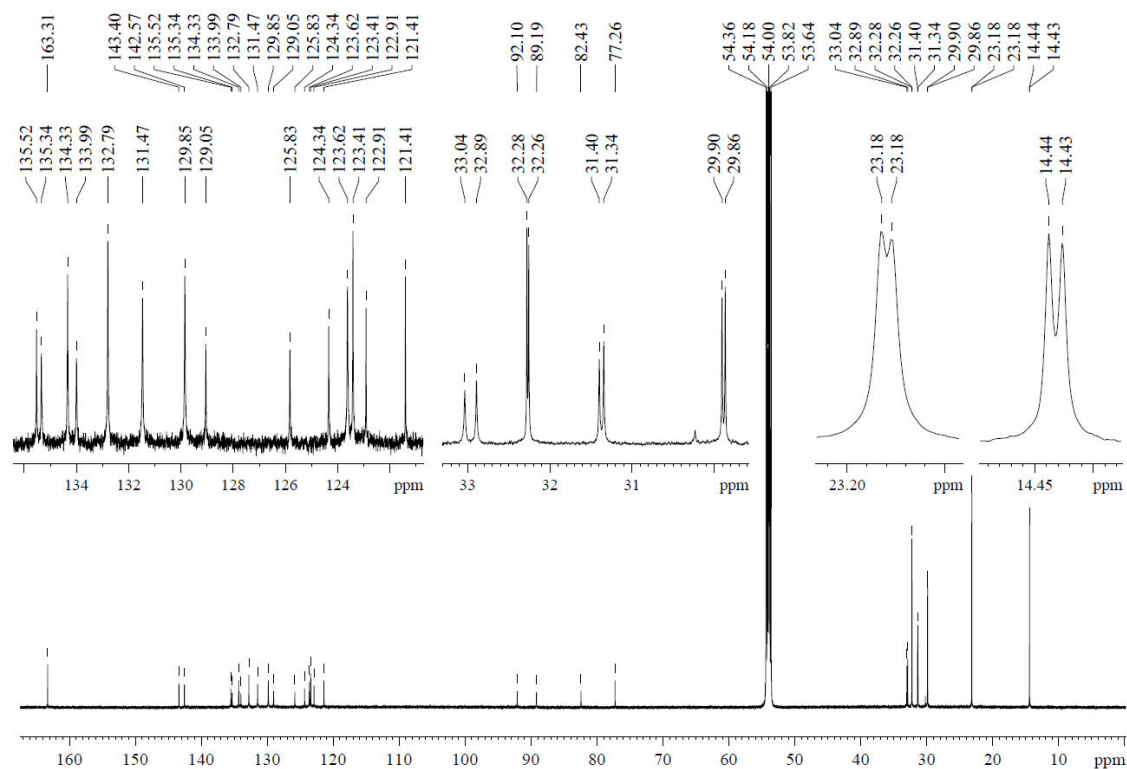


Abbildung 76. ^{13}C -NMR-Spektrum (150 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **o2s4**.

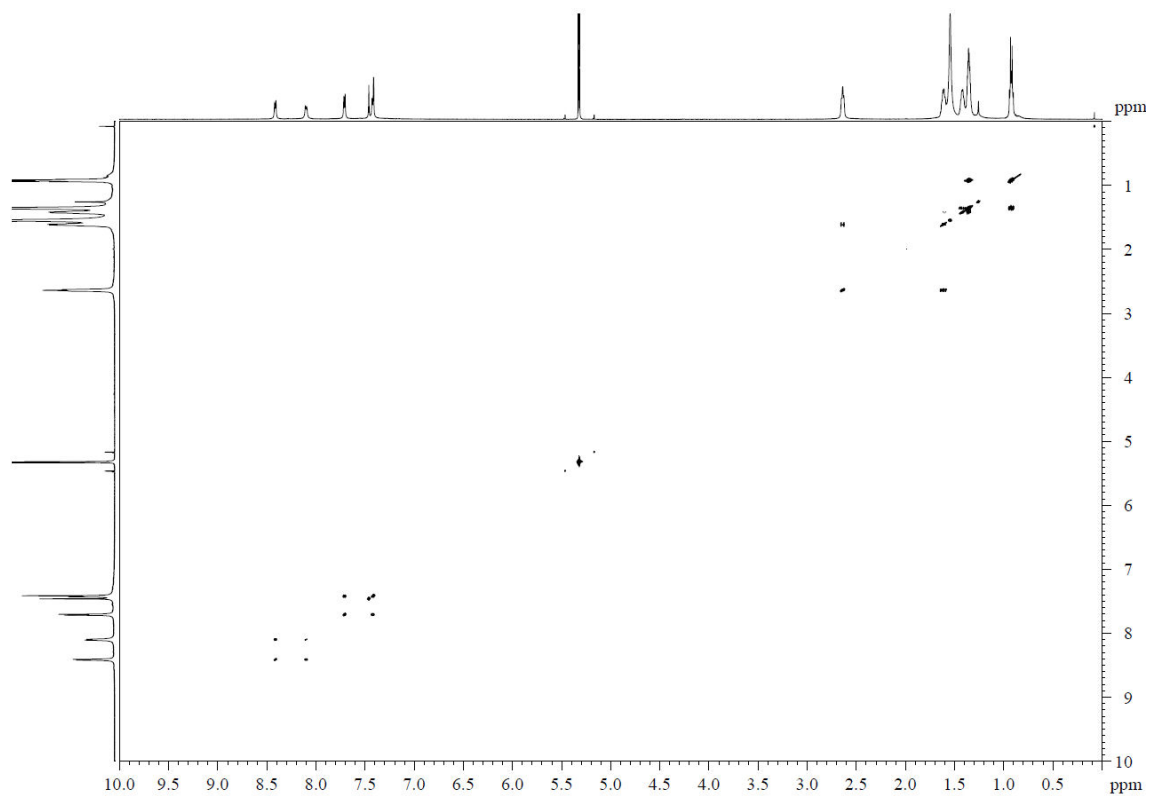


Abbildung 77. (^1H , ^1H)-COSY-NMR-Spektrum von **o2s4**.

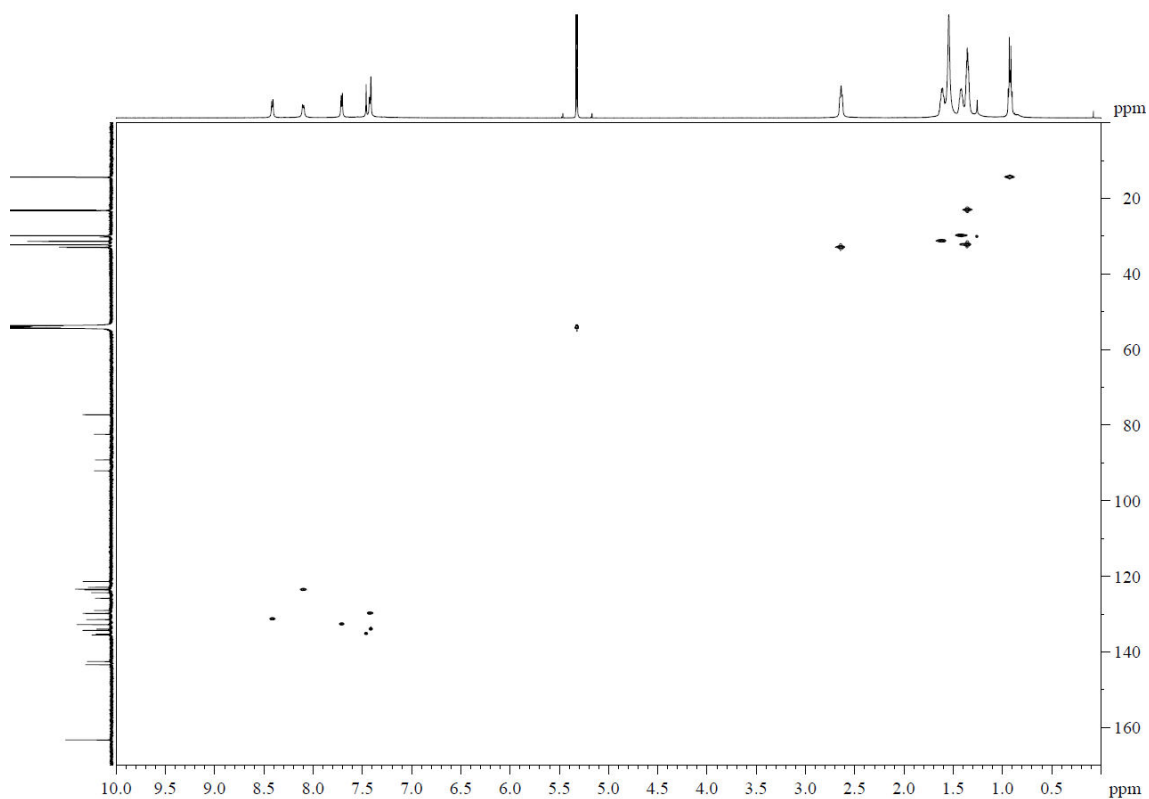
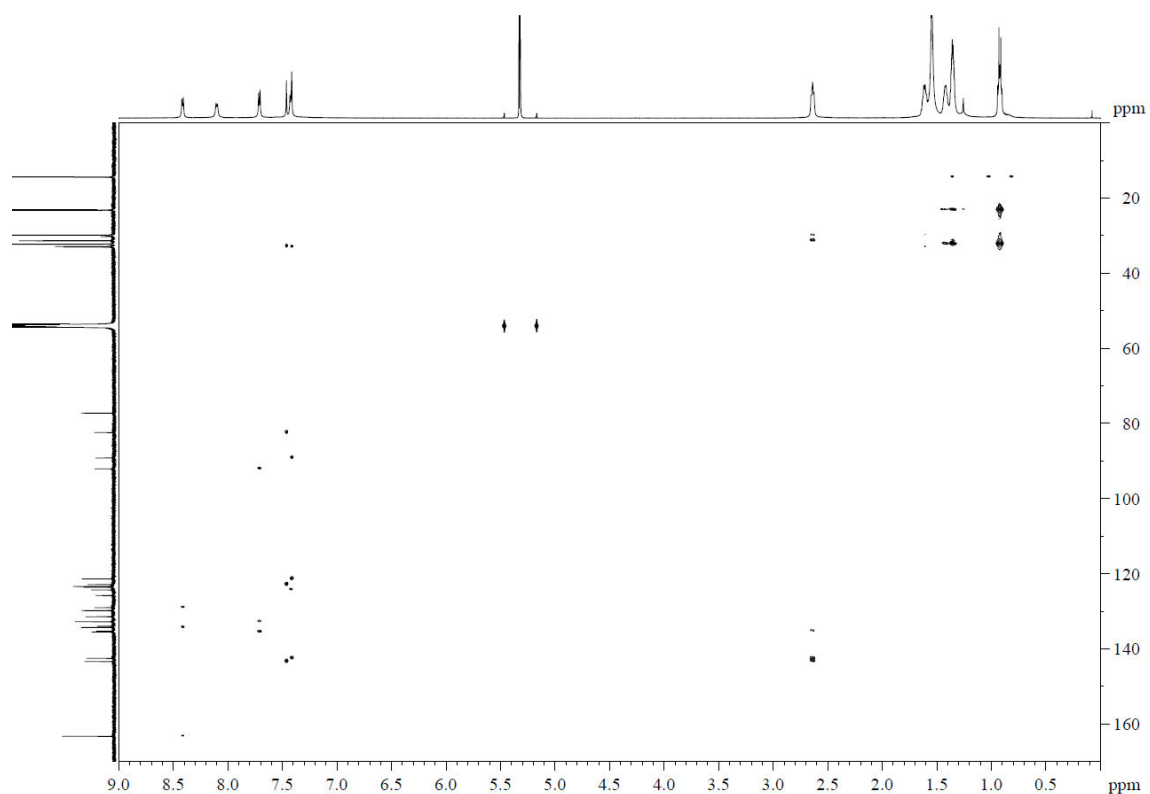
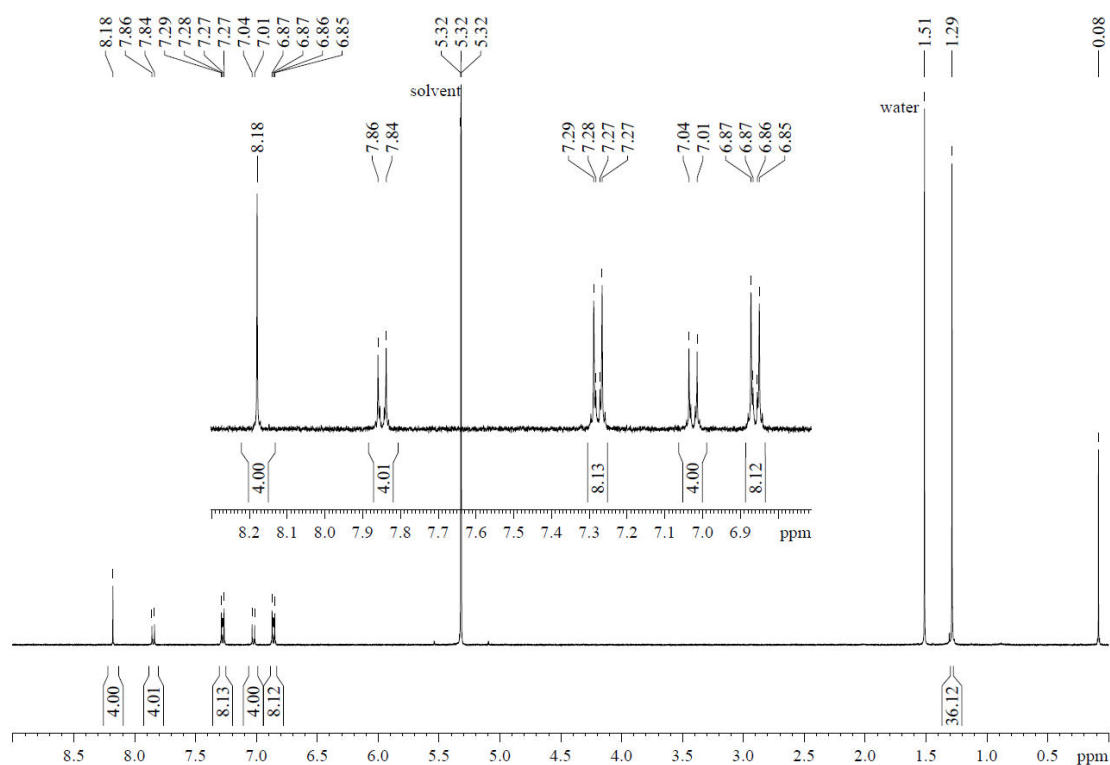


Abbildung 78. (^1H , ^{13}C)-HSQC-NMR-Spektrum von **o2s4**.

Abbildung 79. (^1H , ^{13}C)-HMBC-NMR-Spektrum von **o2s4**.Abbildung 80. ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **p-12rPBI**.

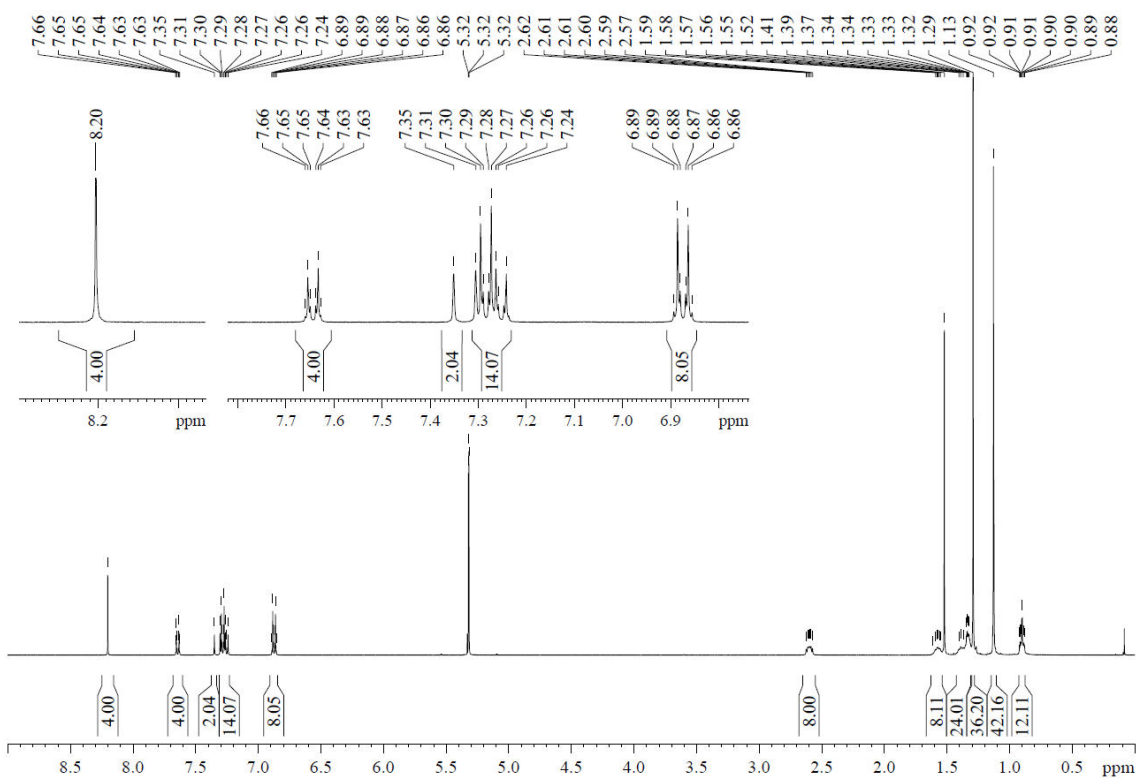


Abbildung 81. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) von rs2-TIPS.

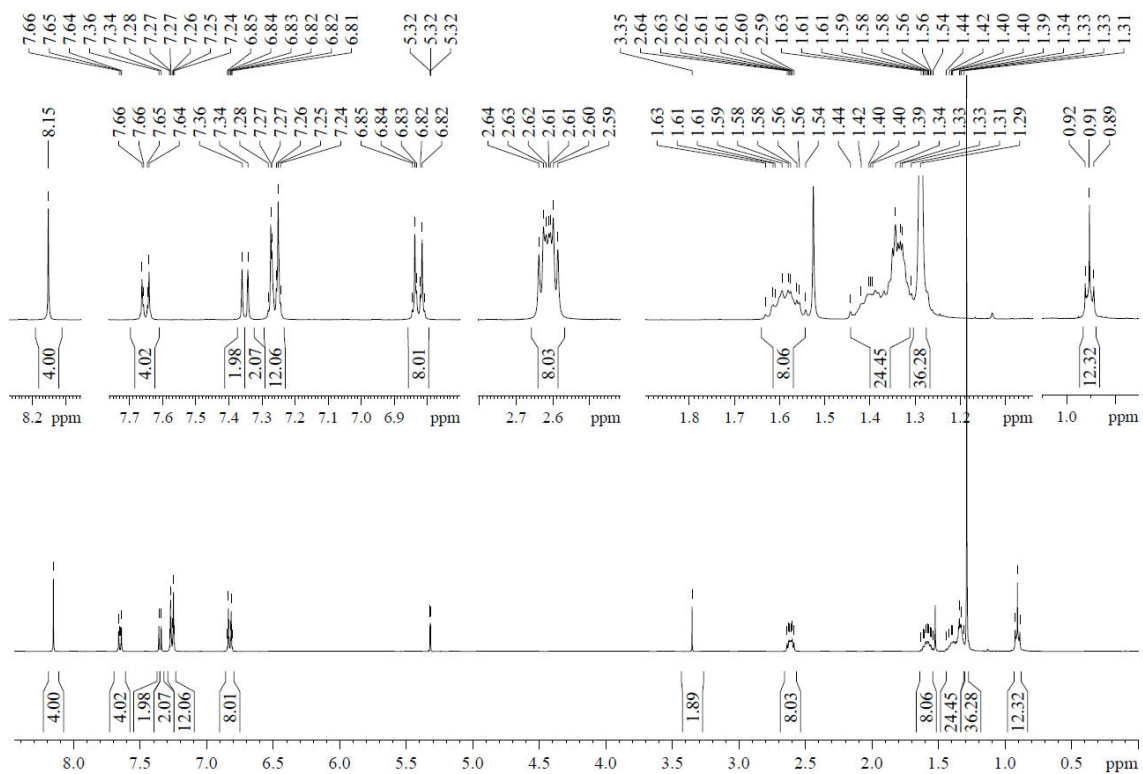


Abbildung 82. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) von rs2-H.

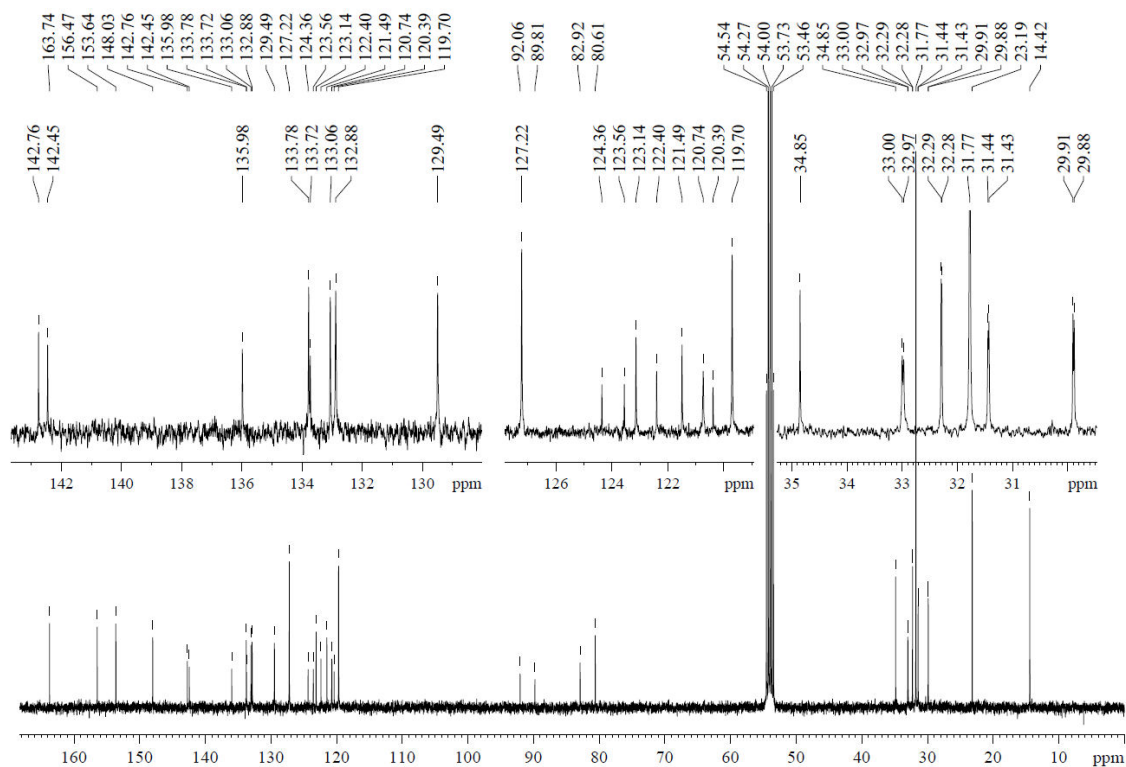


Abbildung 83. ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **rs2-H**.

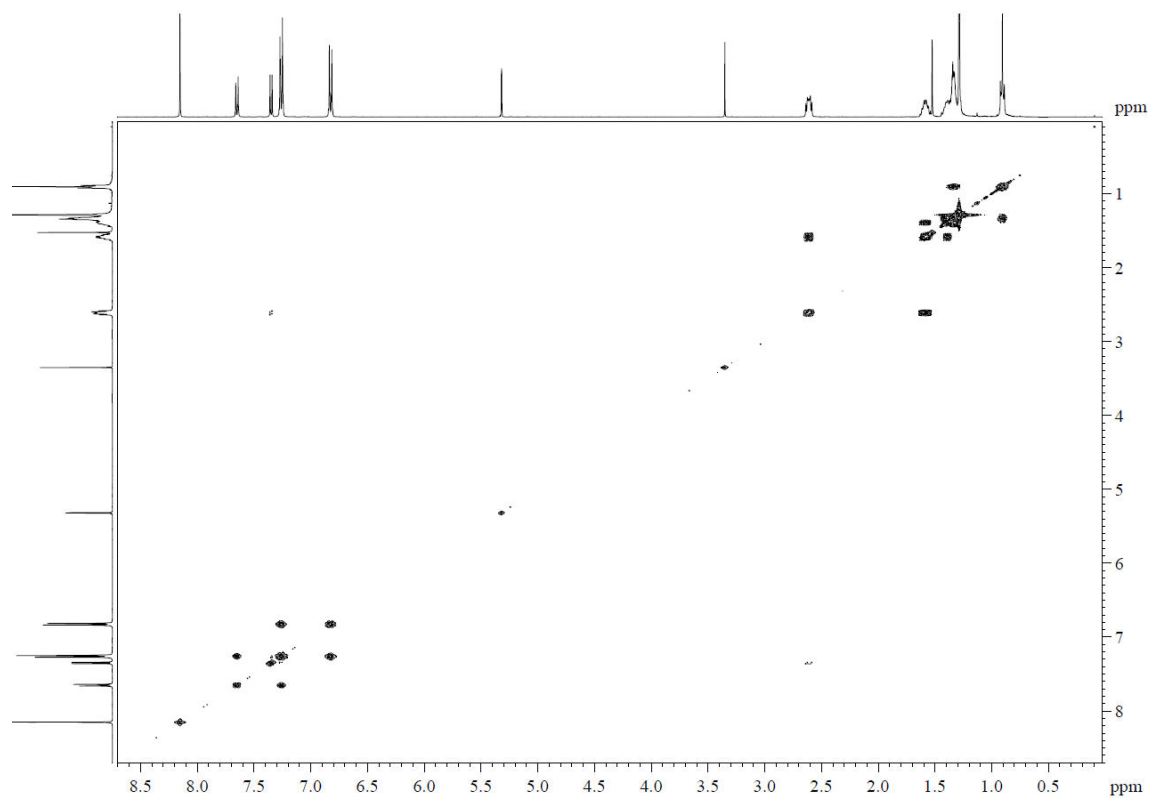


Abbildung 84. $(^1\text{H}, ^1\text{H})$ -COSY-NMR-Spektrum von **rs2-H**.

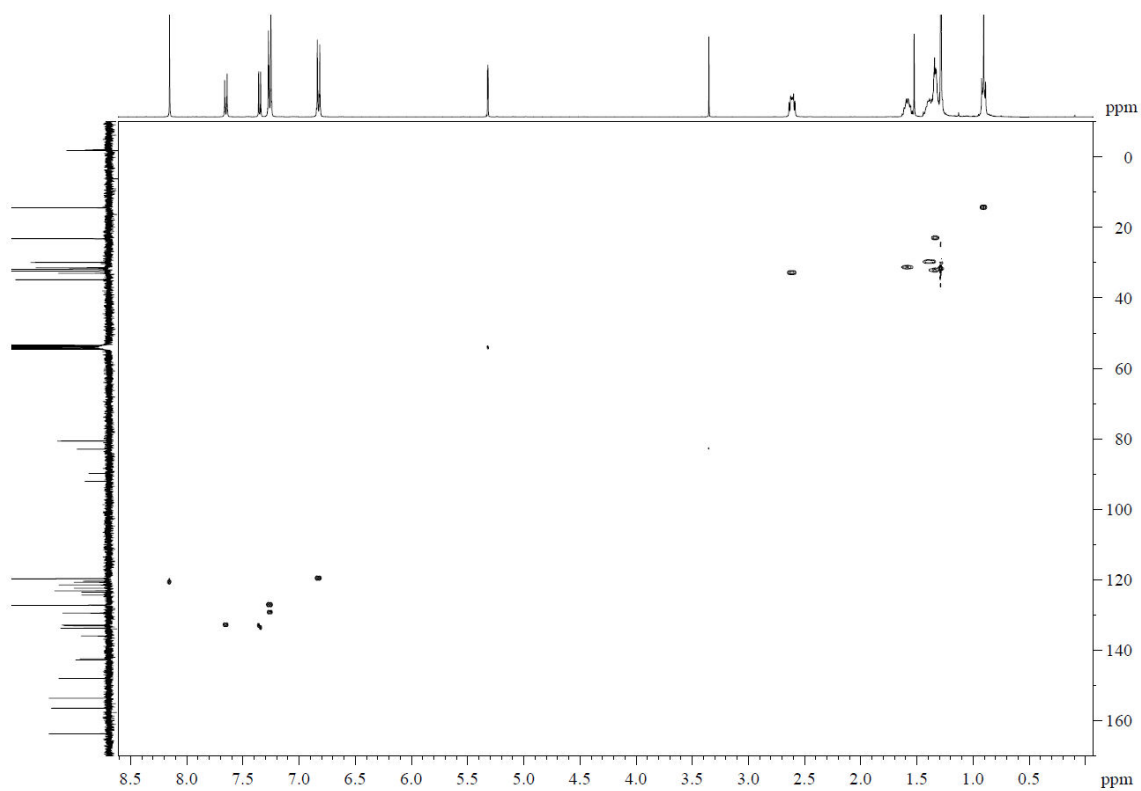


Abbildung 85. (^1H , ^{13}C)-HSQC-NMR-Spektrum von rs2-H.

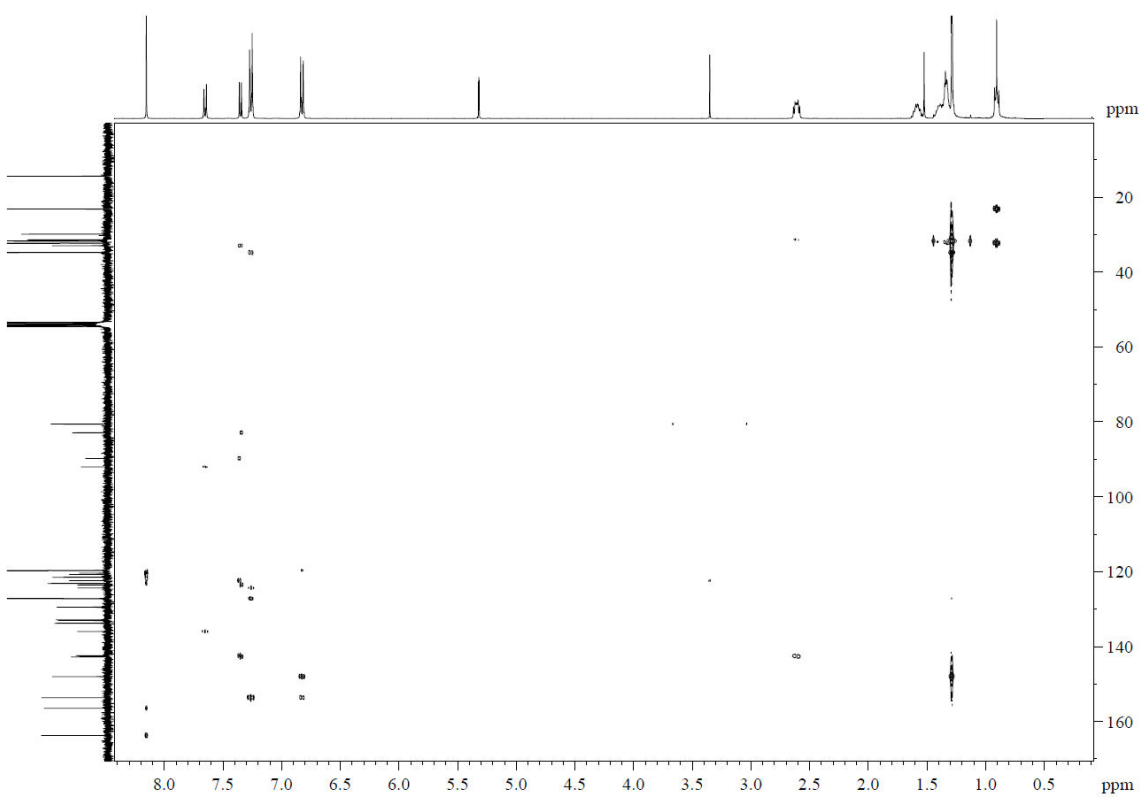


Abbildung 86. (^1H , ^{13}C)-HMBC-NMR-Spektrum von rs2-H.

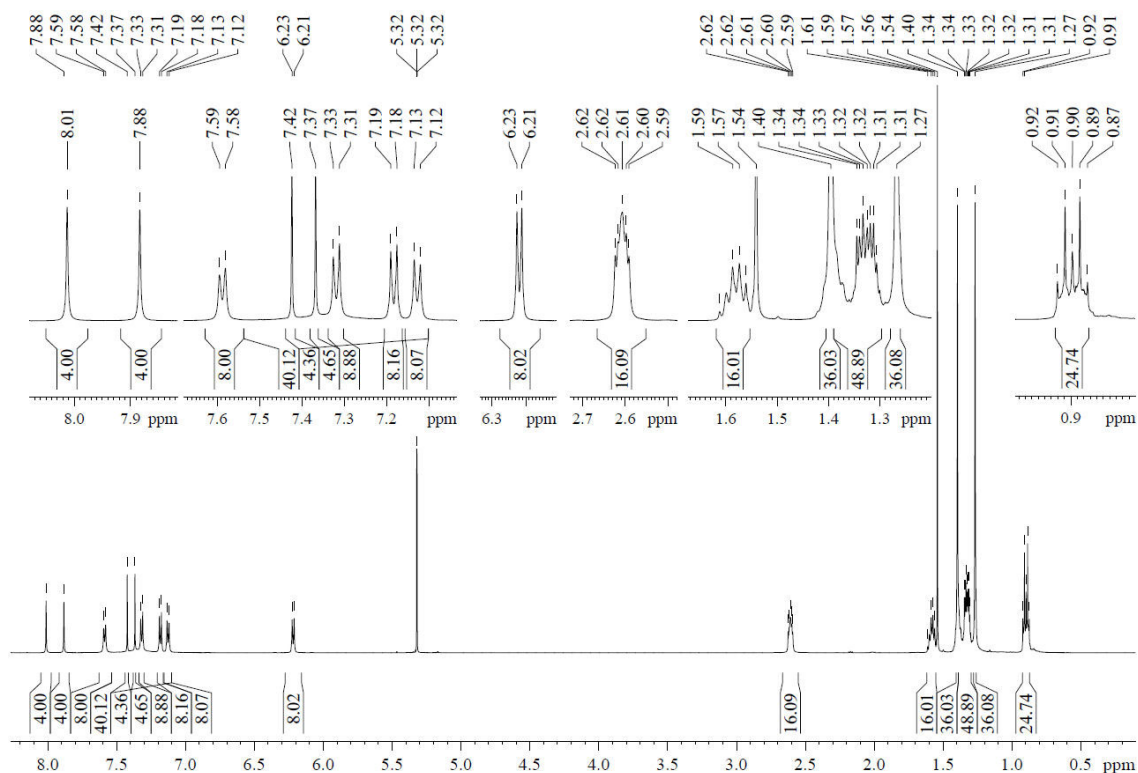


Abbildung 87. ¹H-NMR-Spektrum (600 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) von r2s4.

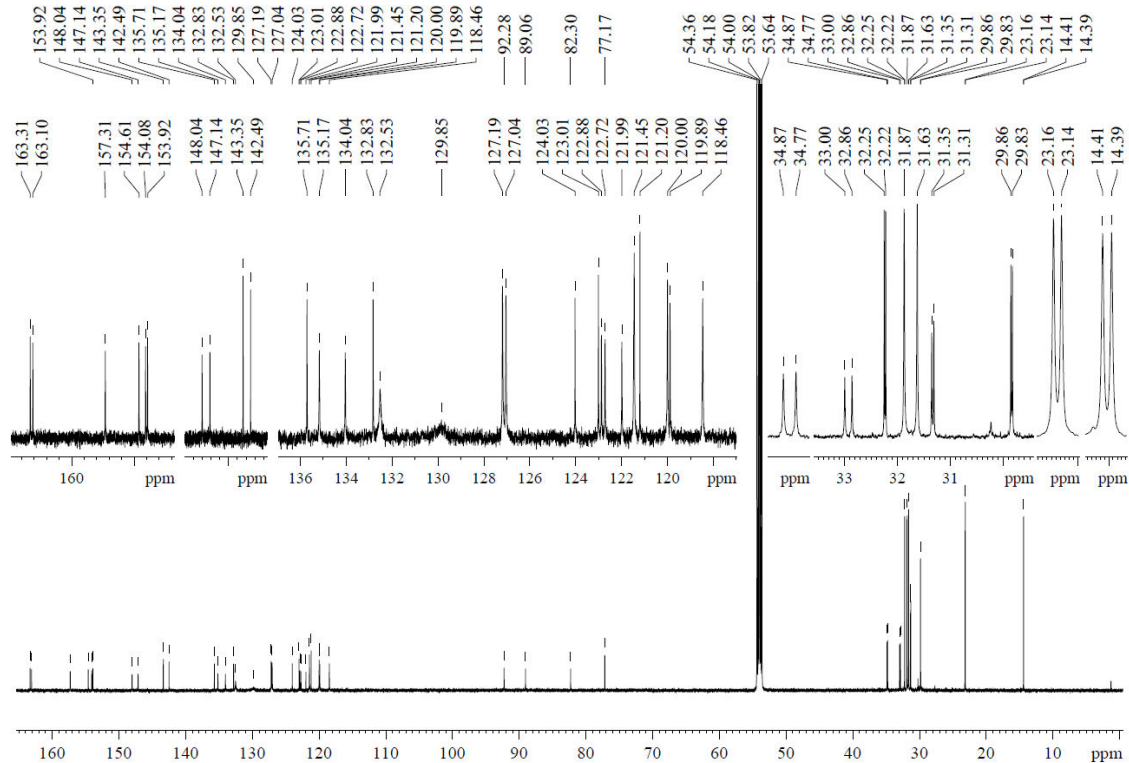


Abbildung 88. ¹³C-NMR-Spektrum (150 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) von r2s4.

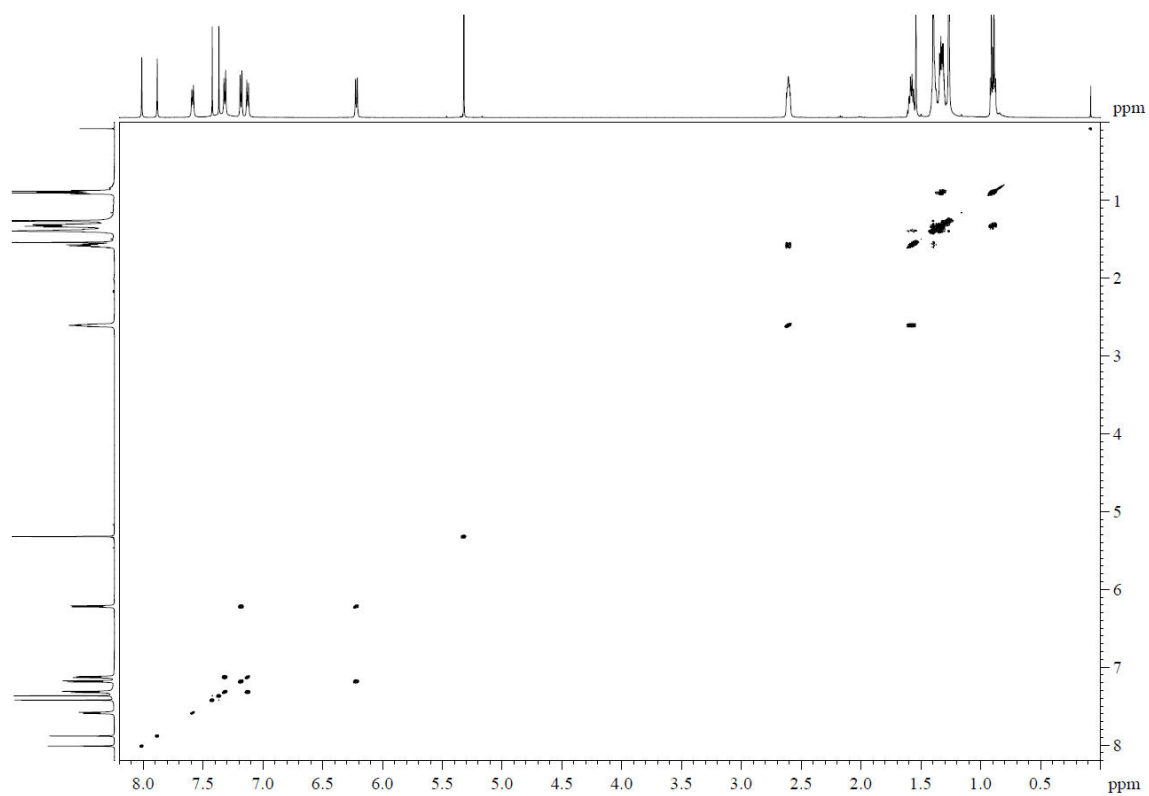


Abbildung 89. (^1H , ^1H)-COSY-NMR-Spektrum von r2s4.

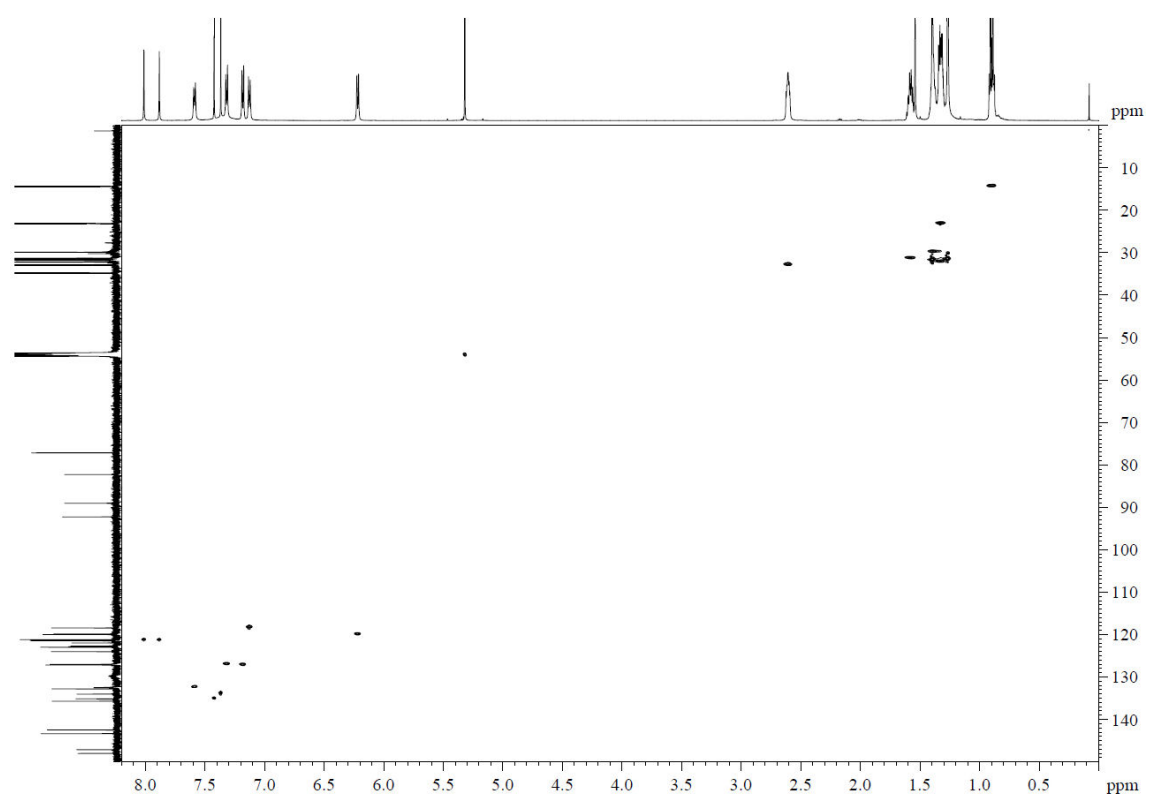


Abbildung 90. (^1H , ^{13}C)-HSQC-NMR-Spektrum von r2s4.

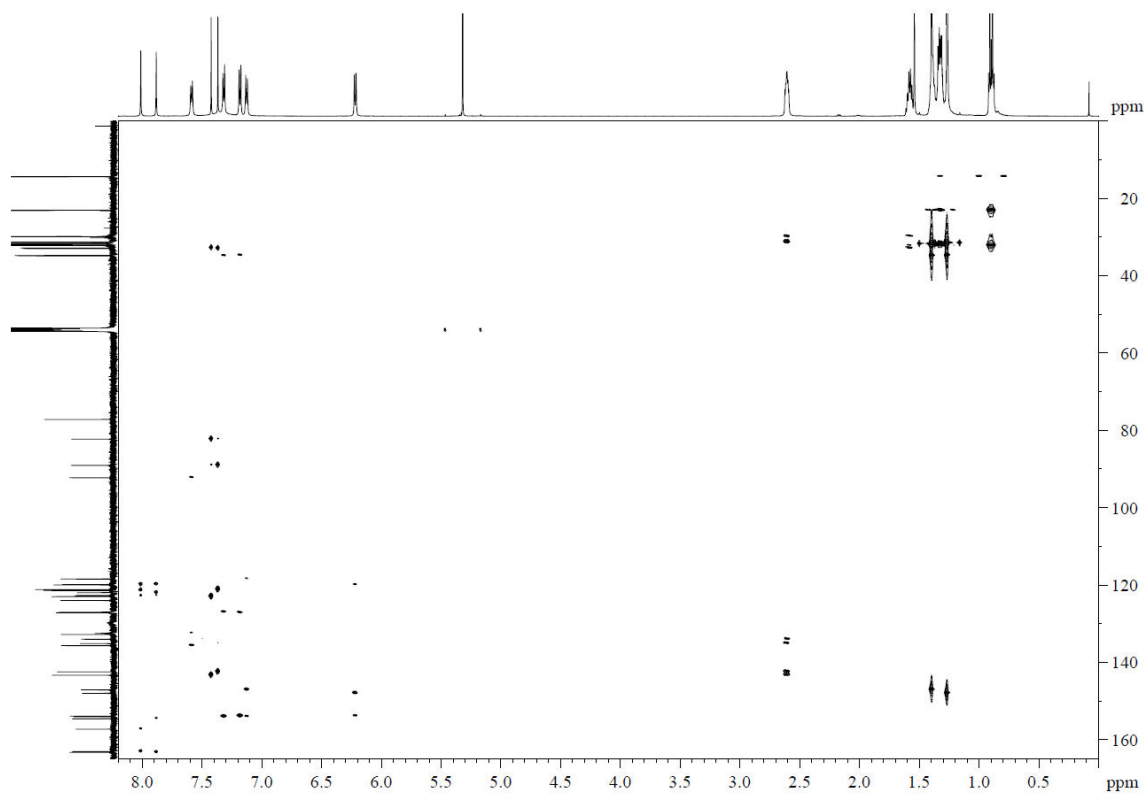


Abbildung 91. $(^1\text{H}, ^{13}\text{C})$ -HMBC-NMR-Spektrum von **r2s4**.

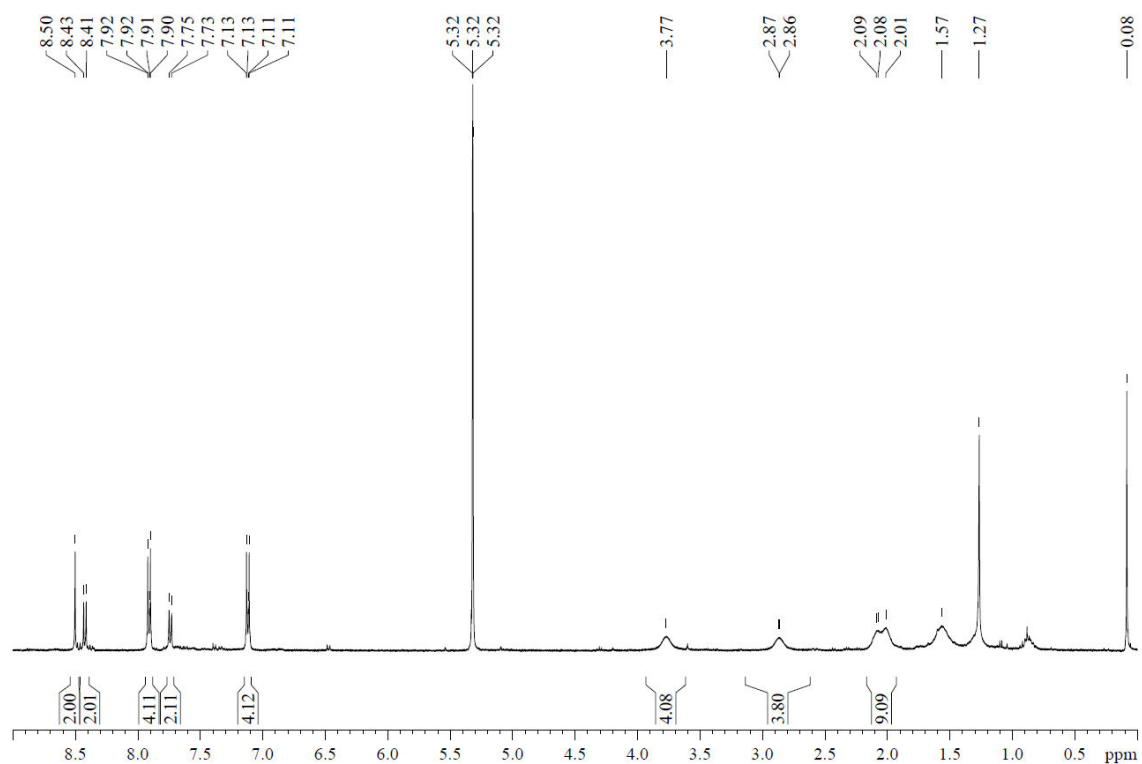


Abbildung 92. ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **p-12gPBI**.

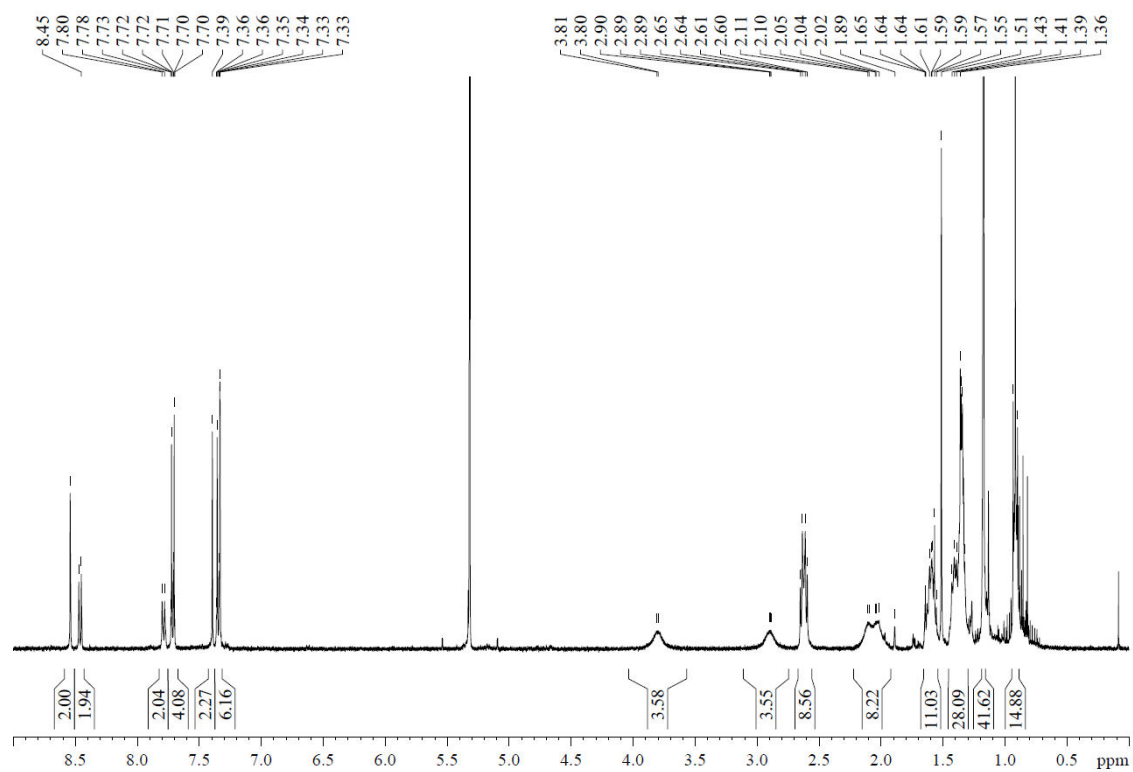


Abbildung 93. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) von gs2-TIPS.

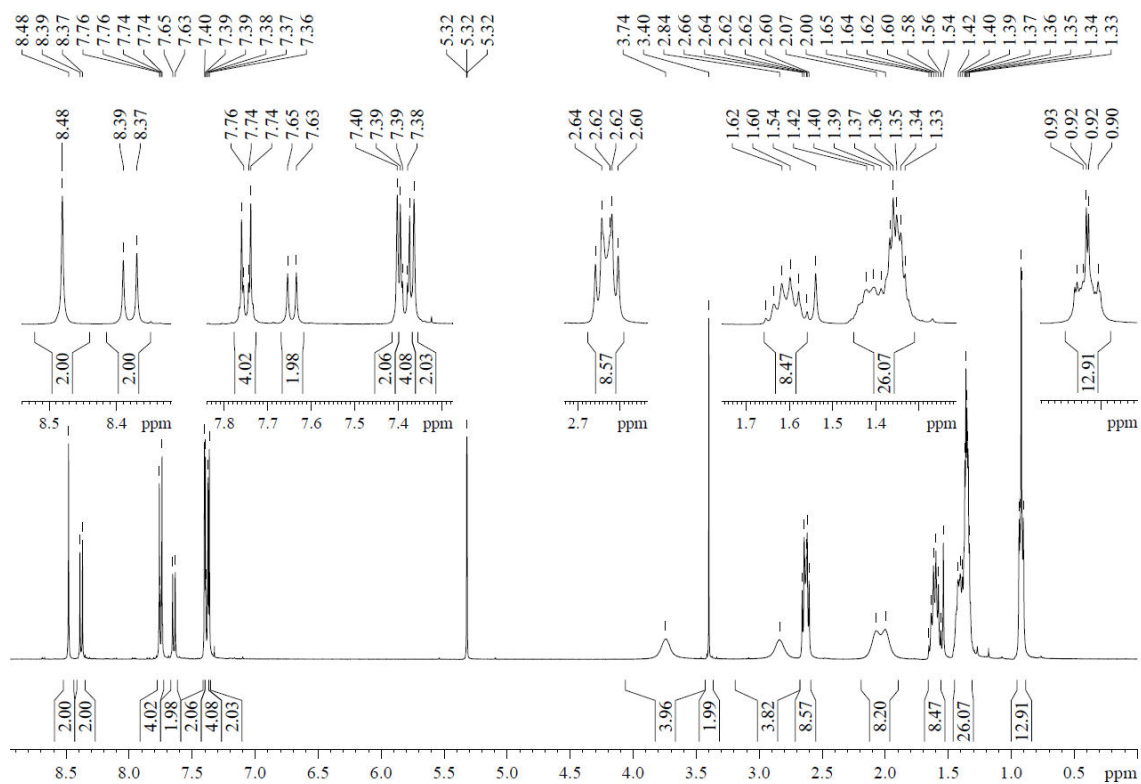


Abbildung 94. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) von gs2-H.

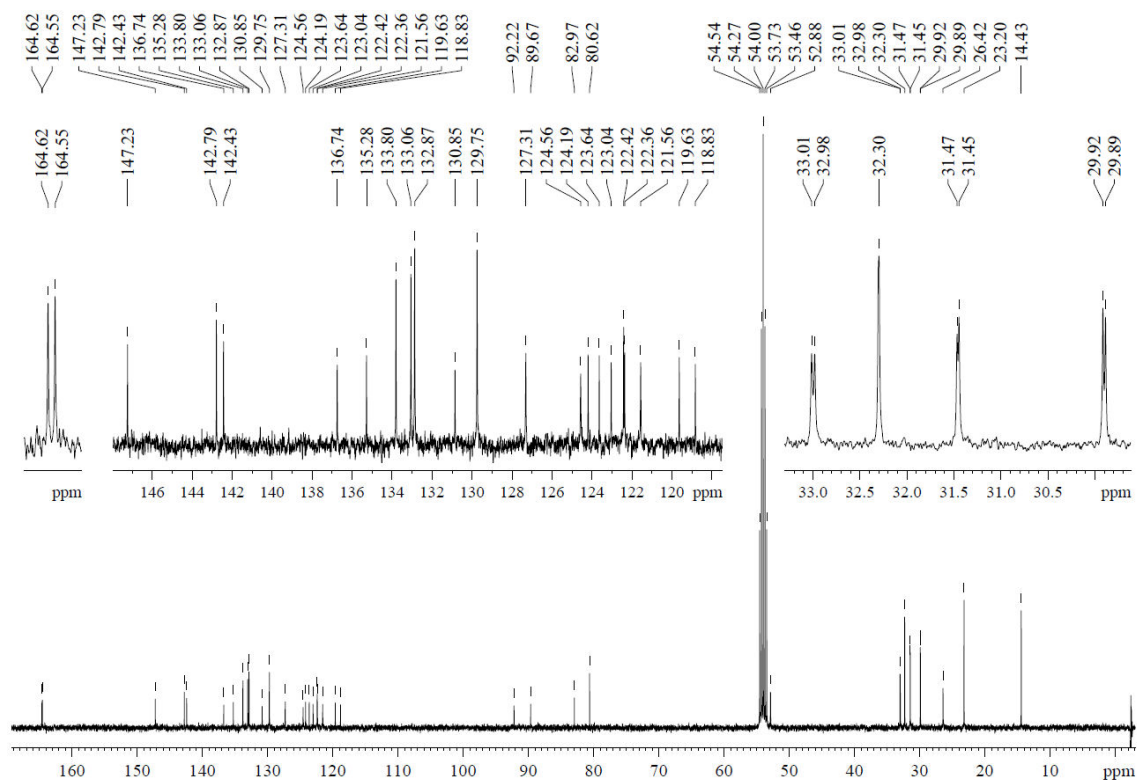


Abbildung 95. $^{13}\text{H-NMR}$ -Spektrum (100 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **gs2-H**.

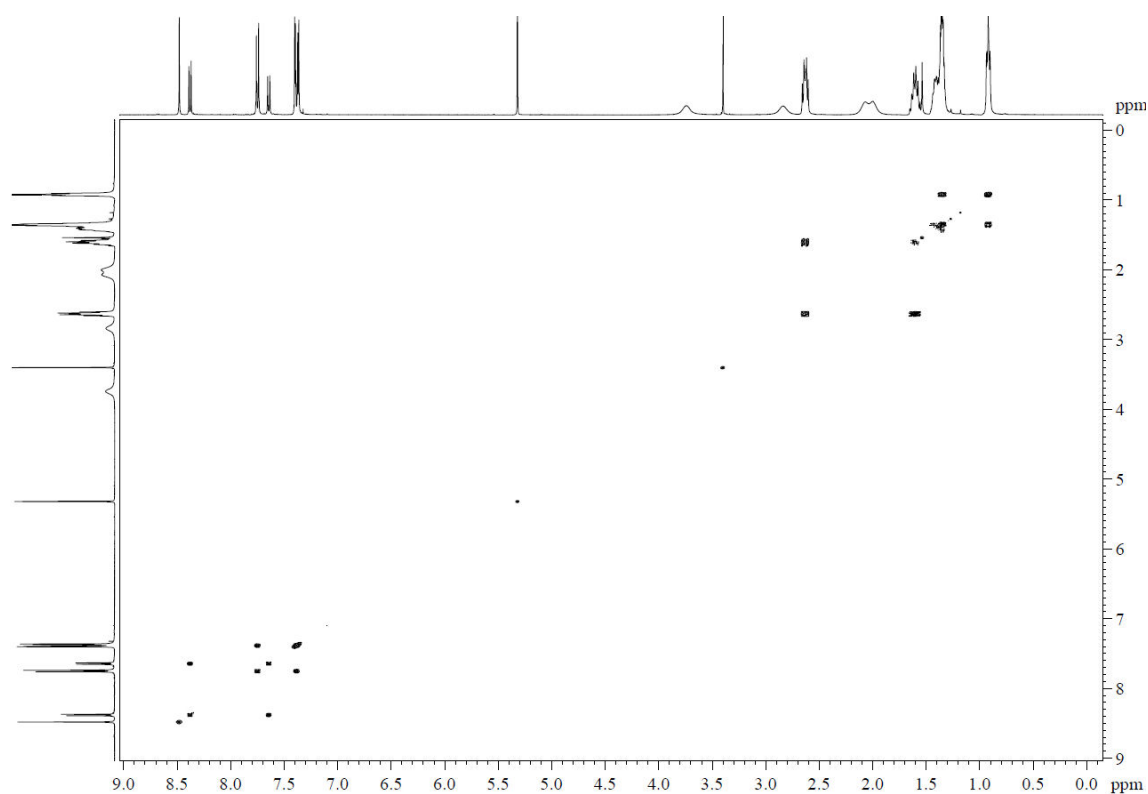


Abbildung 96. $(^1\text{H}, ^1\text{H})$ -COSY-NMR-Spektrum von **gs2-H**.

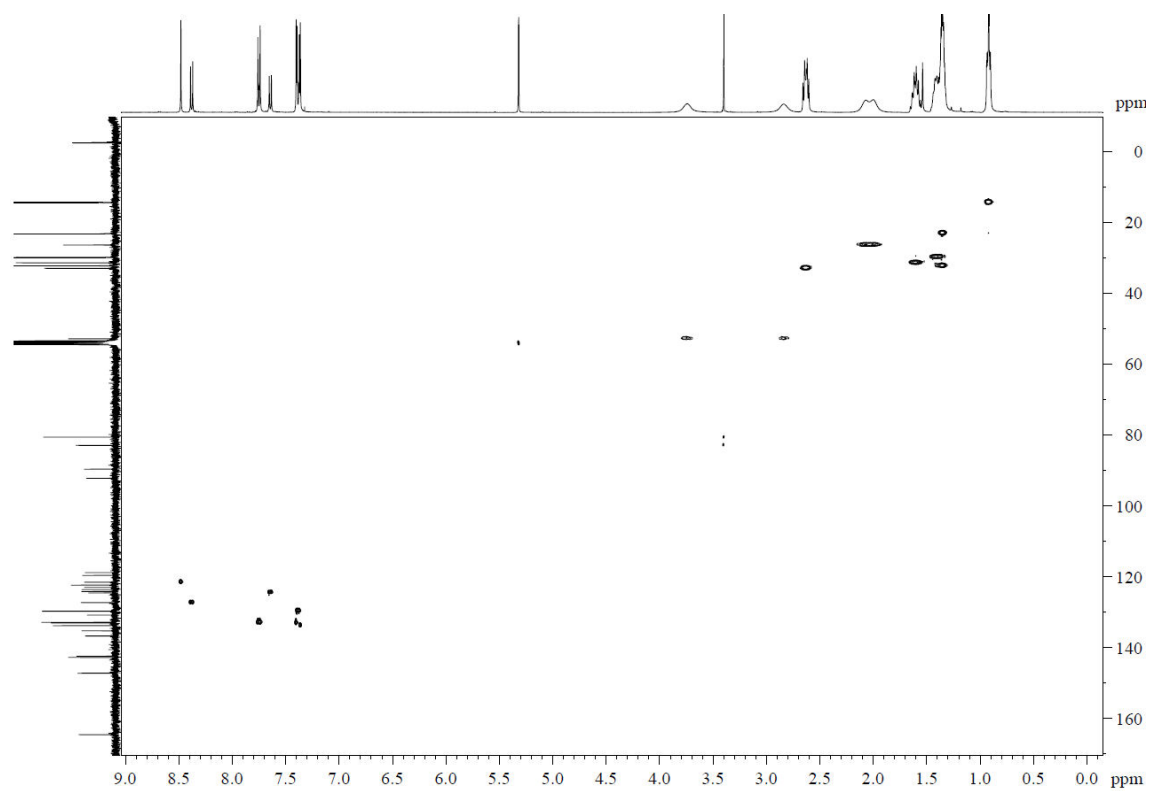


Abbildung 97. (^1H , ^{13}C)-HSQC-NMR-Spektrum von **gs2-H**.

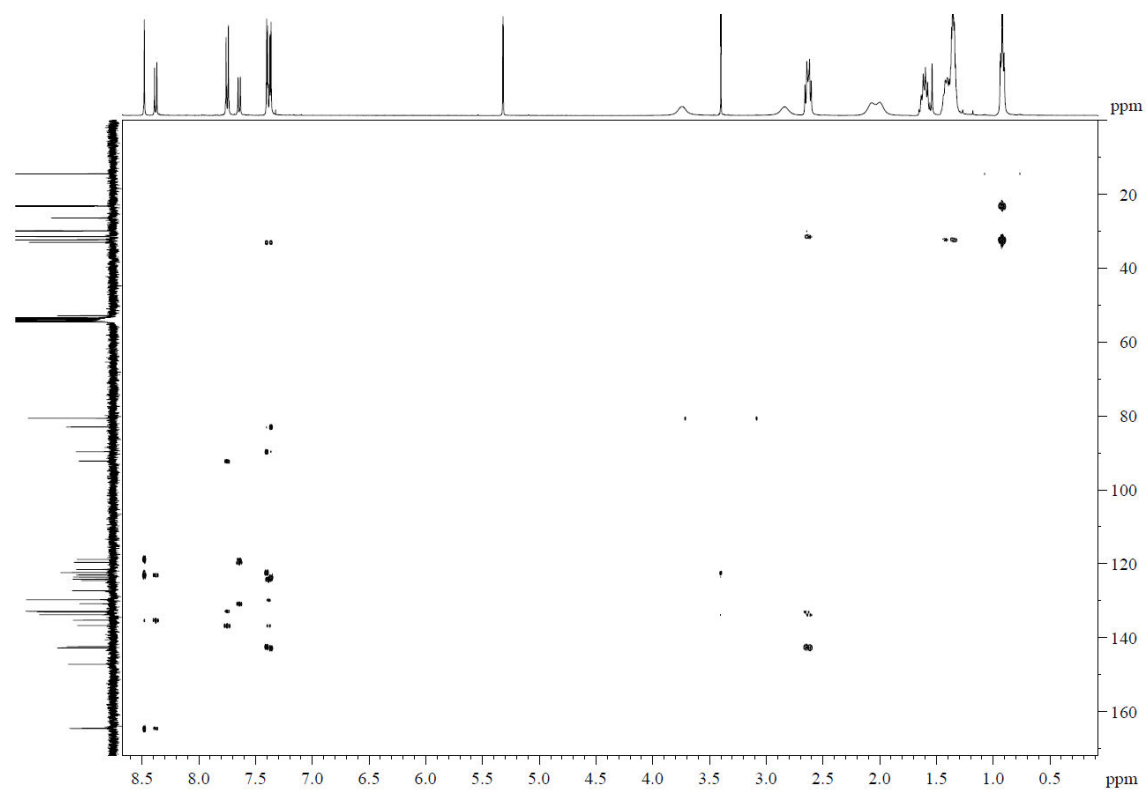


Abbildung 98. (^1H , ^{13}C)-HMBC-NMR-Spektrum von **gs2-H**.

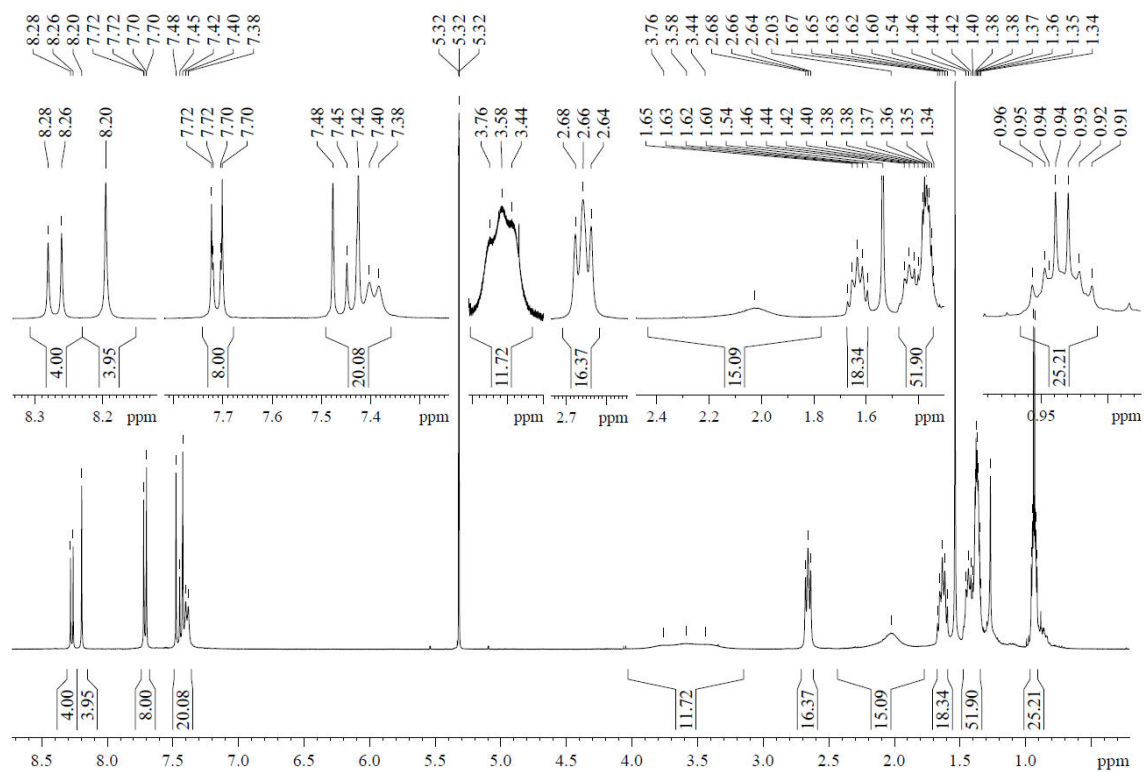


Abbildung 99. ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **g2s4**.

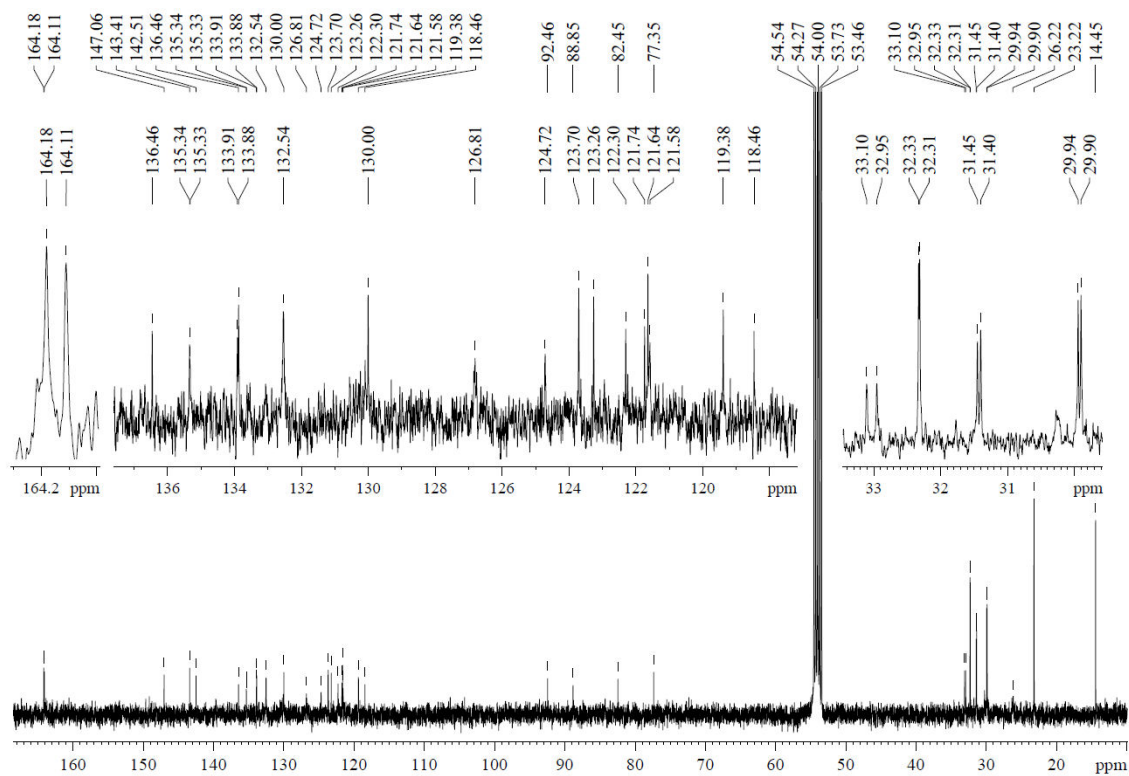


Abbildung 100. ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **g2s4**.

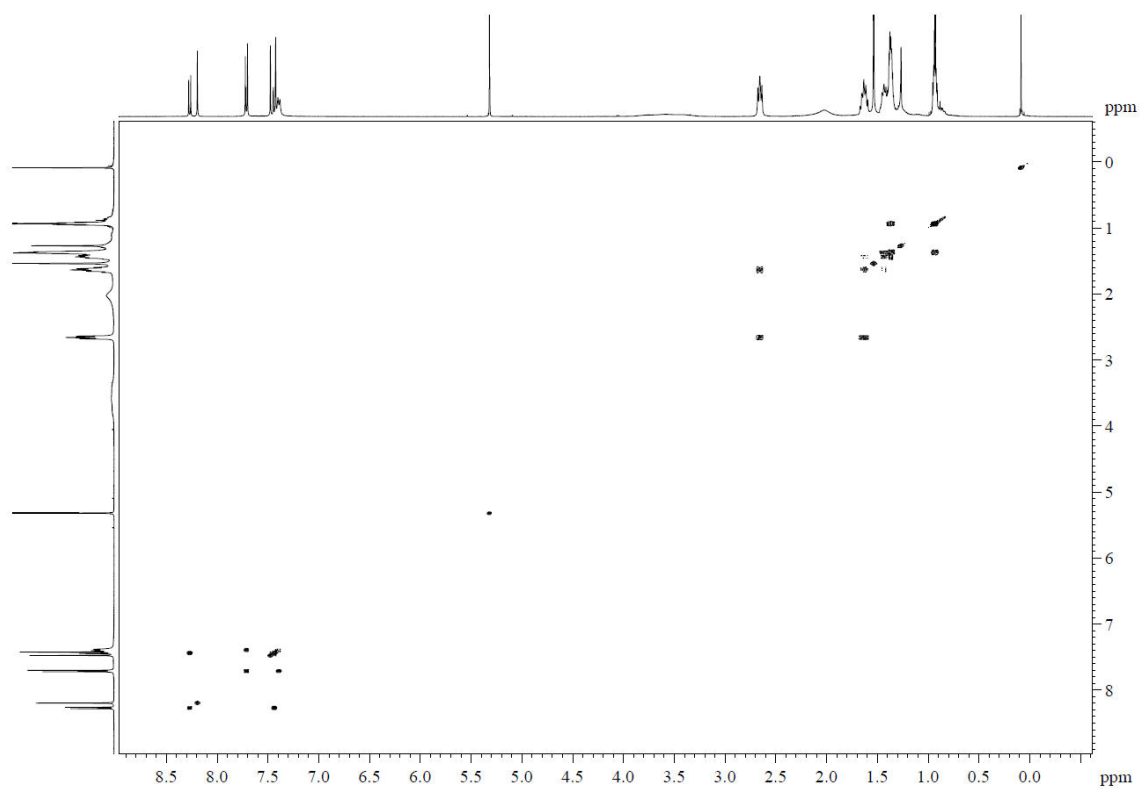


Abbildung 101. $(^1\text{H}, ^1\text{H})$ -COSY-NMR-Spektrum von **g2s4**.

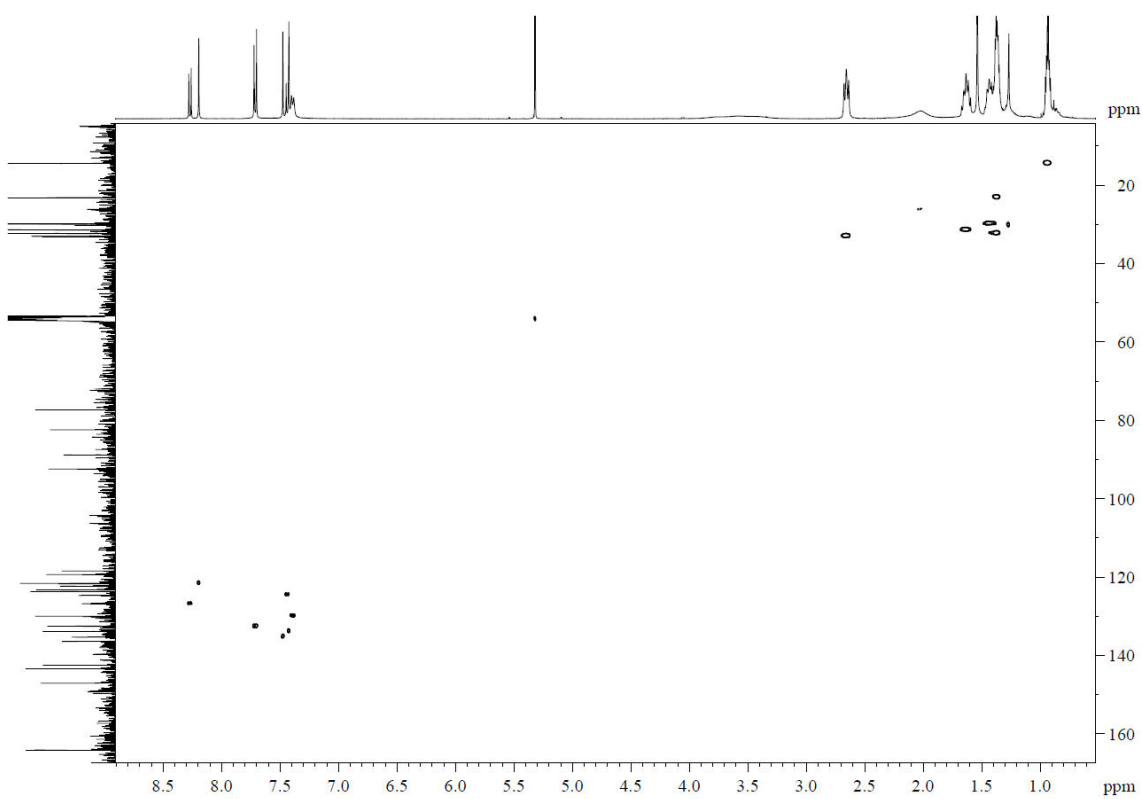


Abbildung 102. $(^1\text{H}, ^{13}\text{C})$ -HSQC-NMR-Spektrum von **g2s4**.

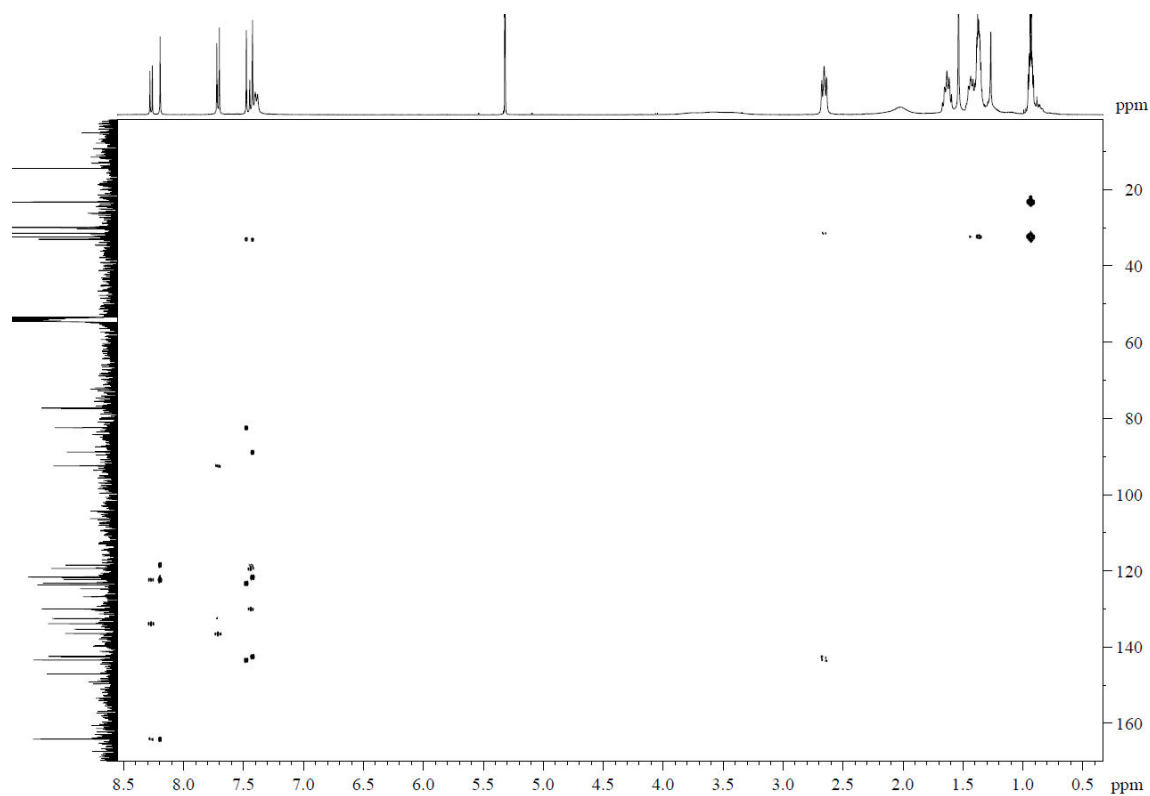


Abbildung 103. (^1H , ^{13}C)-HMBC-NMR-Spektrum von **g2s4**.

Massenspektren

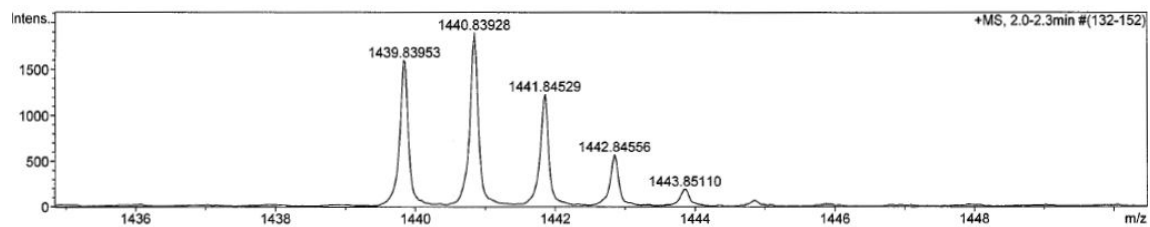


Abbildung 104. HRMS ESI (positiv) von **os2-TIPS**.

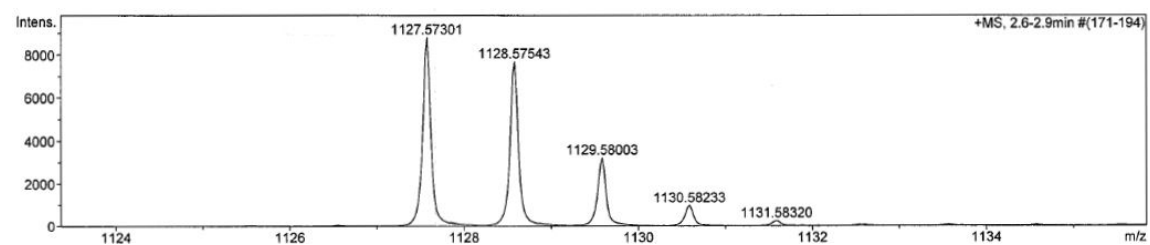


Abbildung 105. HRMS ESI (positiv) von **os2-H**.

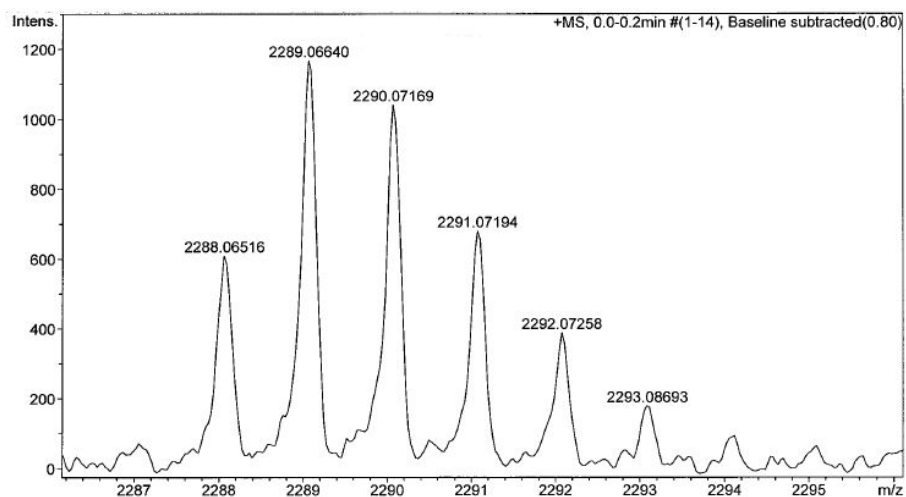


Abbildung 106. HRMS ESI (positiv) von **o2s4**.

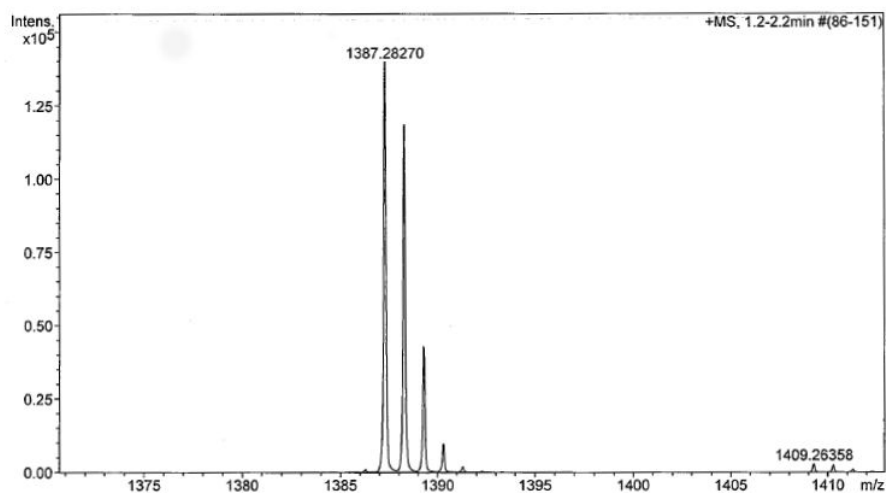


Abbildung 107. HRMS ESI (positiv) von **p-I2rPBI**.

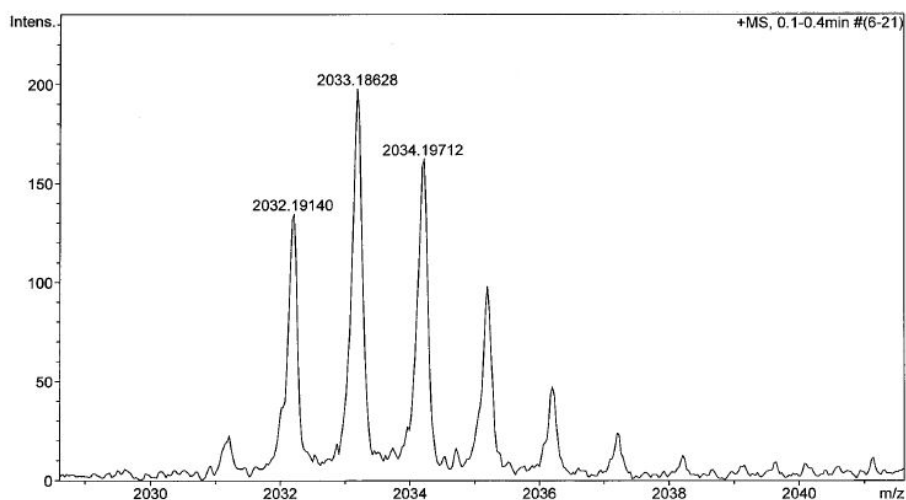


Abbildung 108. HRMS ESI (positiv) von **rs2-TIPS**.

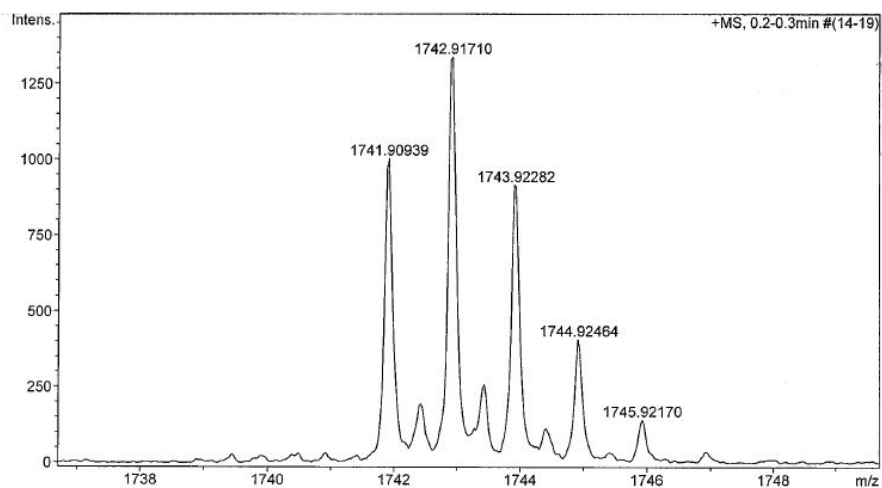


Abbildung 109. HRMS ESI (positiv) von rs2-H.

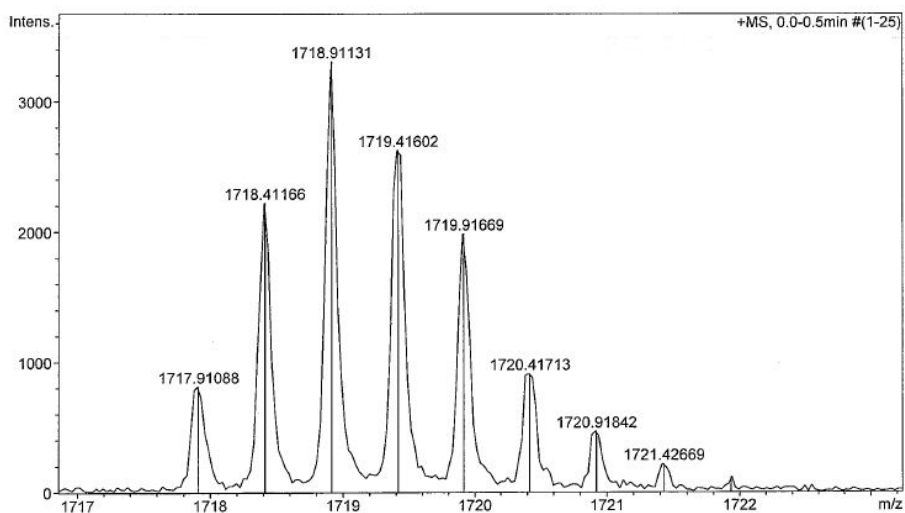


Abbildung 110. HRMS ESI (negativ) von r2s4.

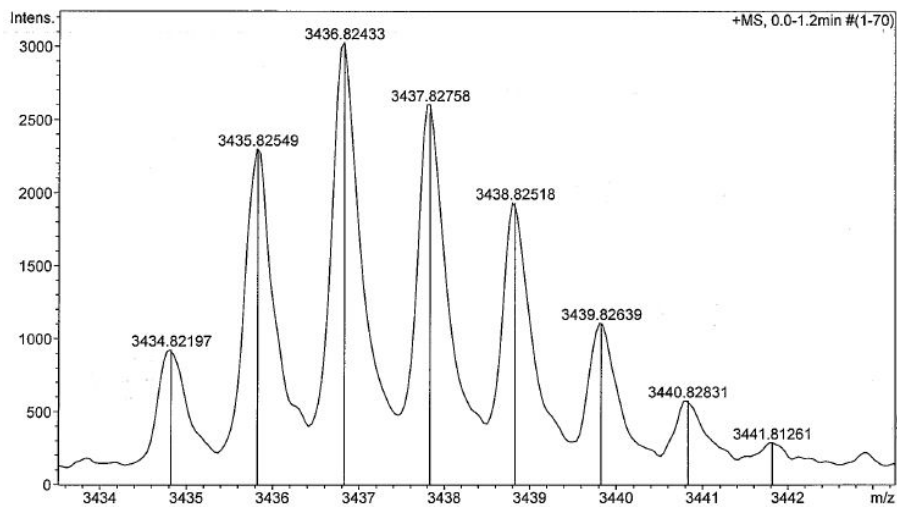


Abbildung 111. HRMS ESI (positiv) von r2s4.

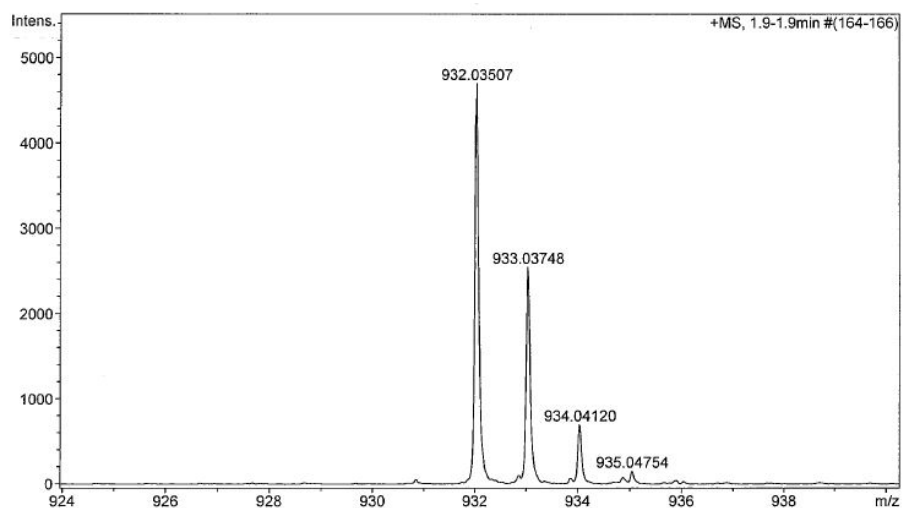


Abbildung 112. HRMS ESI (positiv) von p-I2gPBI.

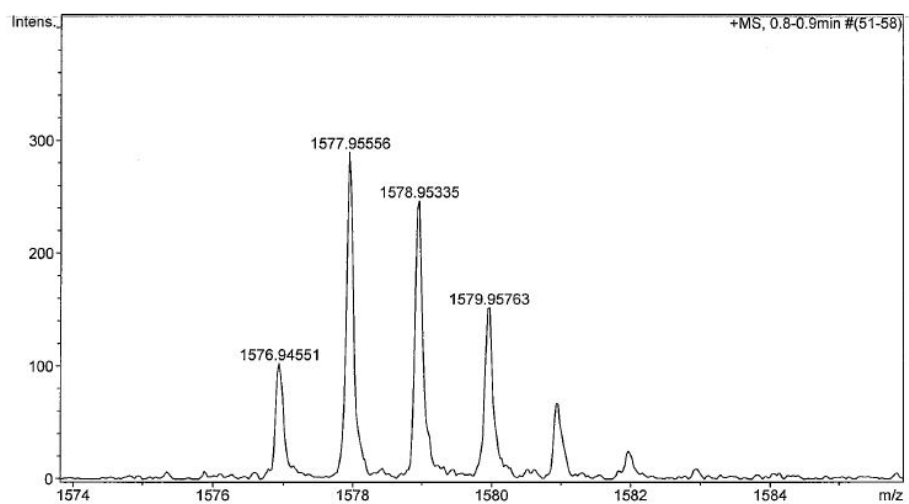


Abbildung 113. HRMS ESI (positiv) von gs2-TIPS.

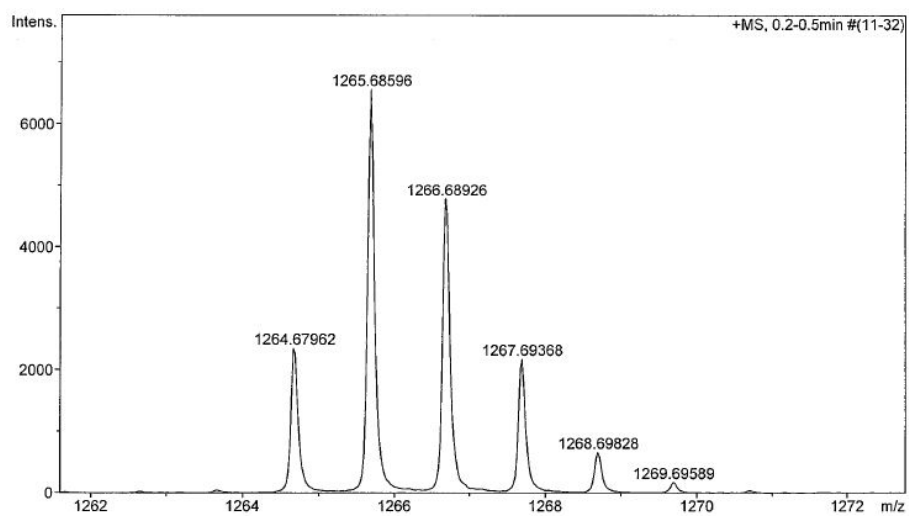


Abbildung 114. HRMS ESI (positiv) von gs2-H.

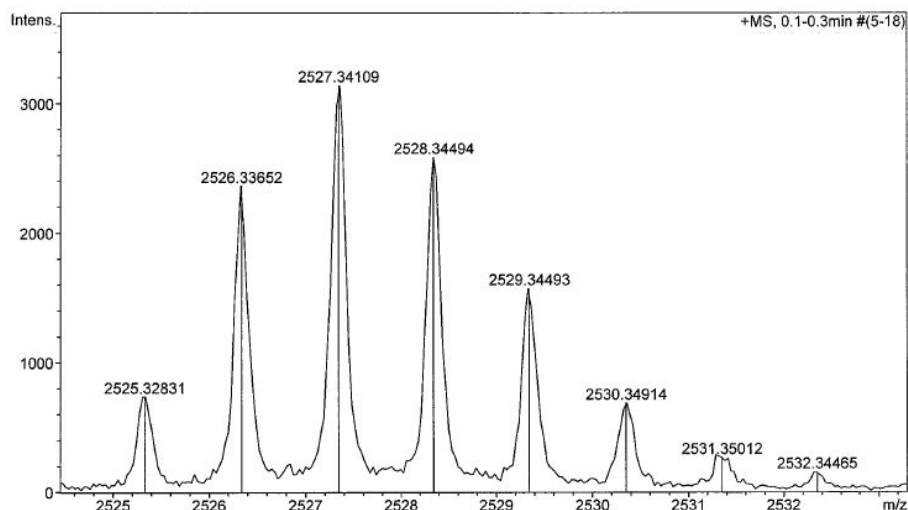


Abbildung 115. HRMS ESI (positiv) von **g2s4**.

Zyklische Trimere, Tetramere, Pentamere, Hexamere

Optische Spektroskopie

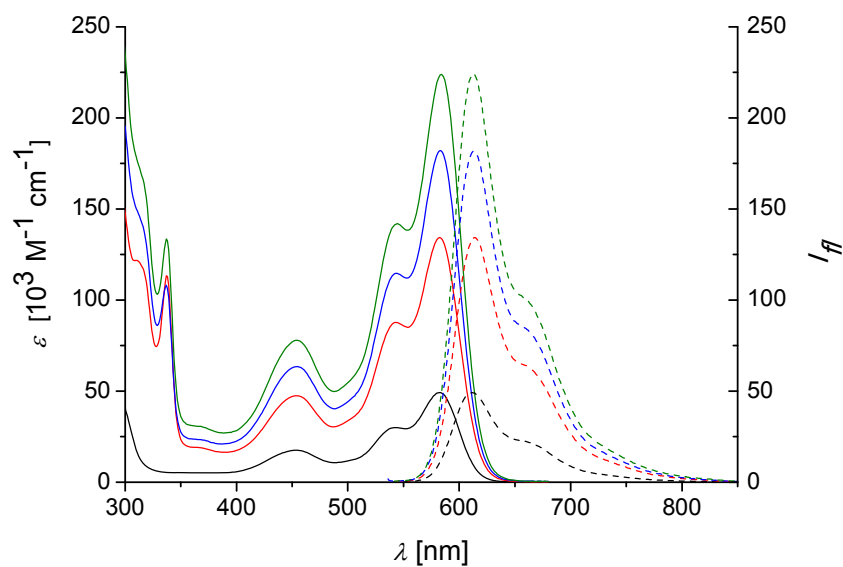
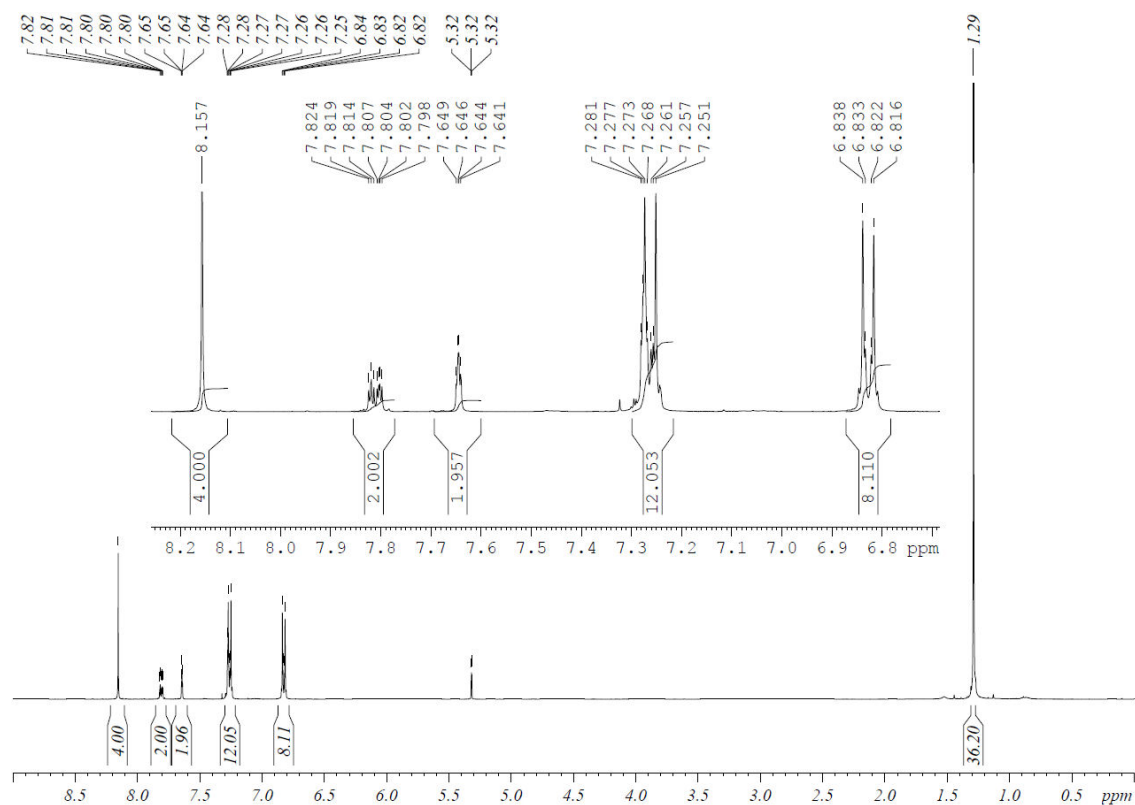
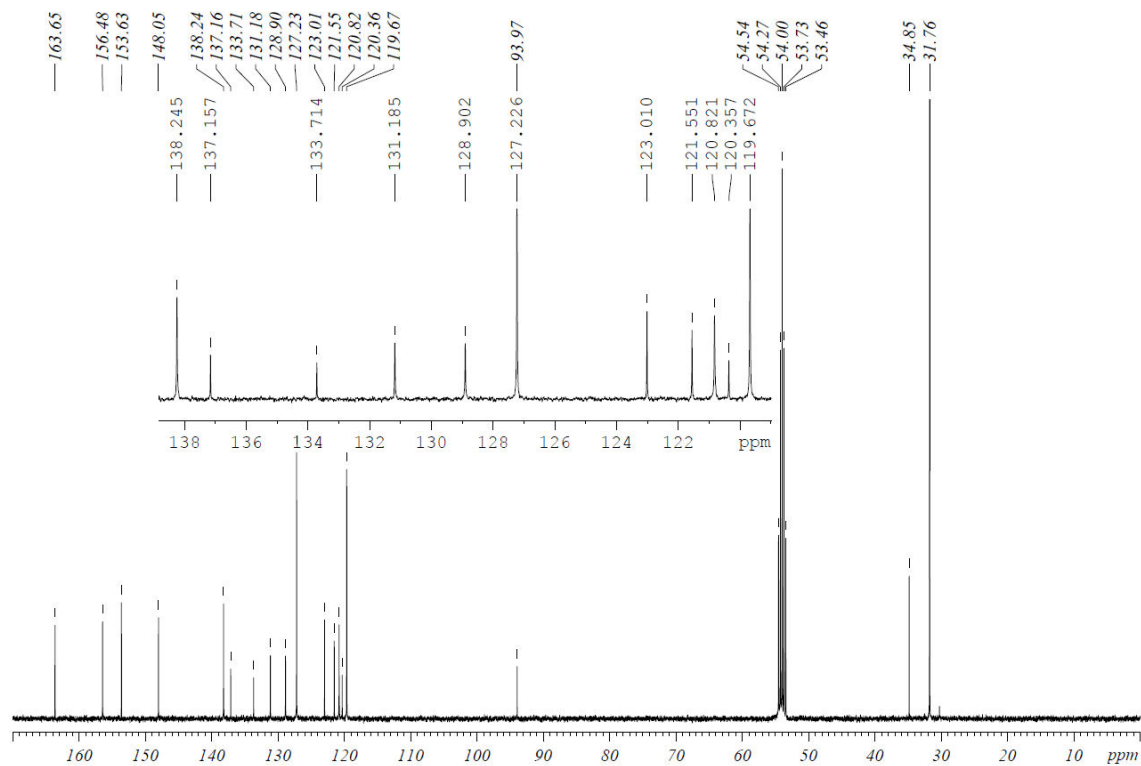


Abbildung 116. UV/Vis-Absorptions- (durchgezogen) und Fluoreszenzemissionsspektren (gestrichelt) von Monomer **m-rPBI-H-R1** (schwarz), Trimer **Tri-R1** (rot), Tetramer **Tet-R1** (blau) und Pentamer **Pen-R1** (grün); die Fluoreszenzspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 530 \text{ nm}$) sind auf λ_{max} des entsprechenden Absorptionsspektrums normiert; alle Messungen bei Raumtemperatur und in CH_2Cl_2 (Absorption: $c \sim 5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$).

NMR-Spektren

Abbildung 117. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) von **m-I2rPBI**.Abbildung 118. ¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) von **m-I2rPBI**.

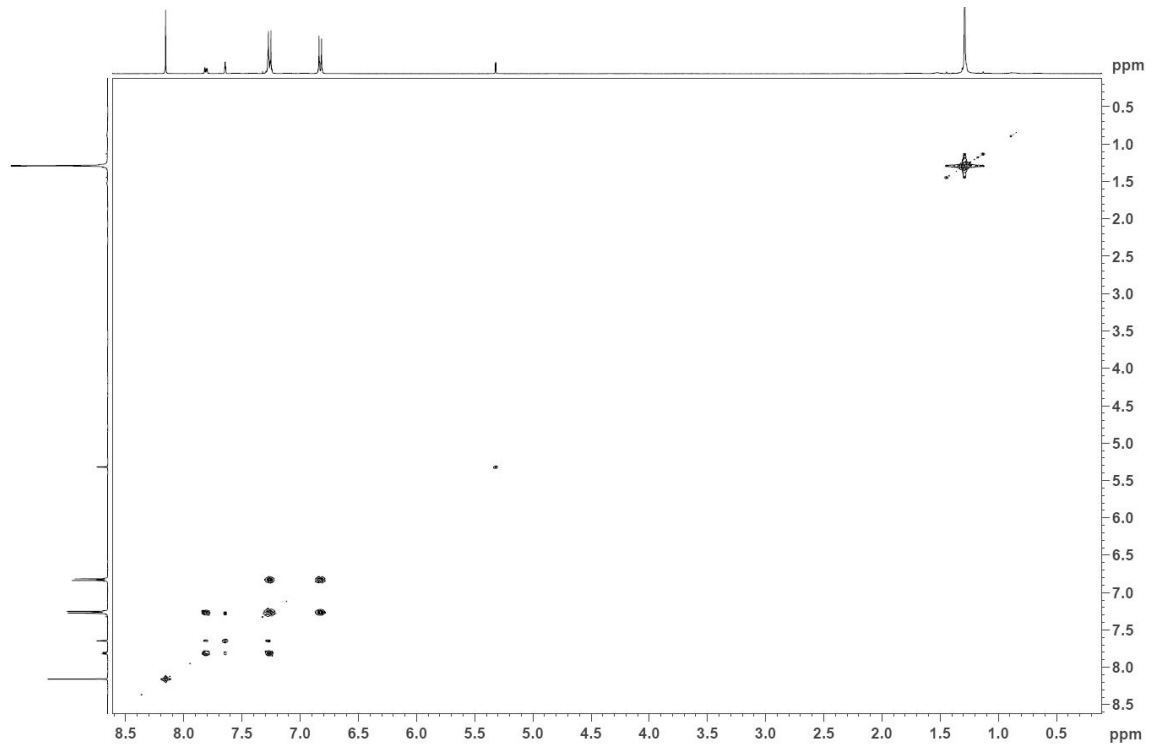


Abbildung 119. (^1H , ^1H)-COSY-NMR-Spektrum von **m-I2rPBI**.

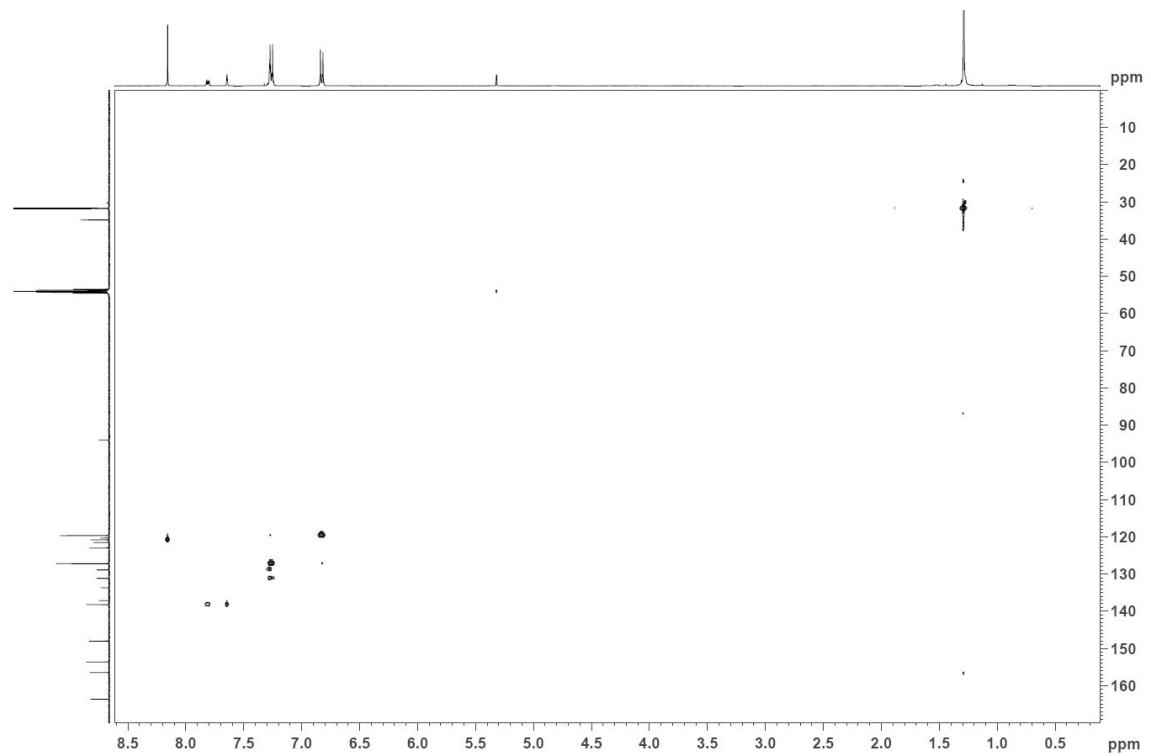
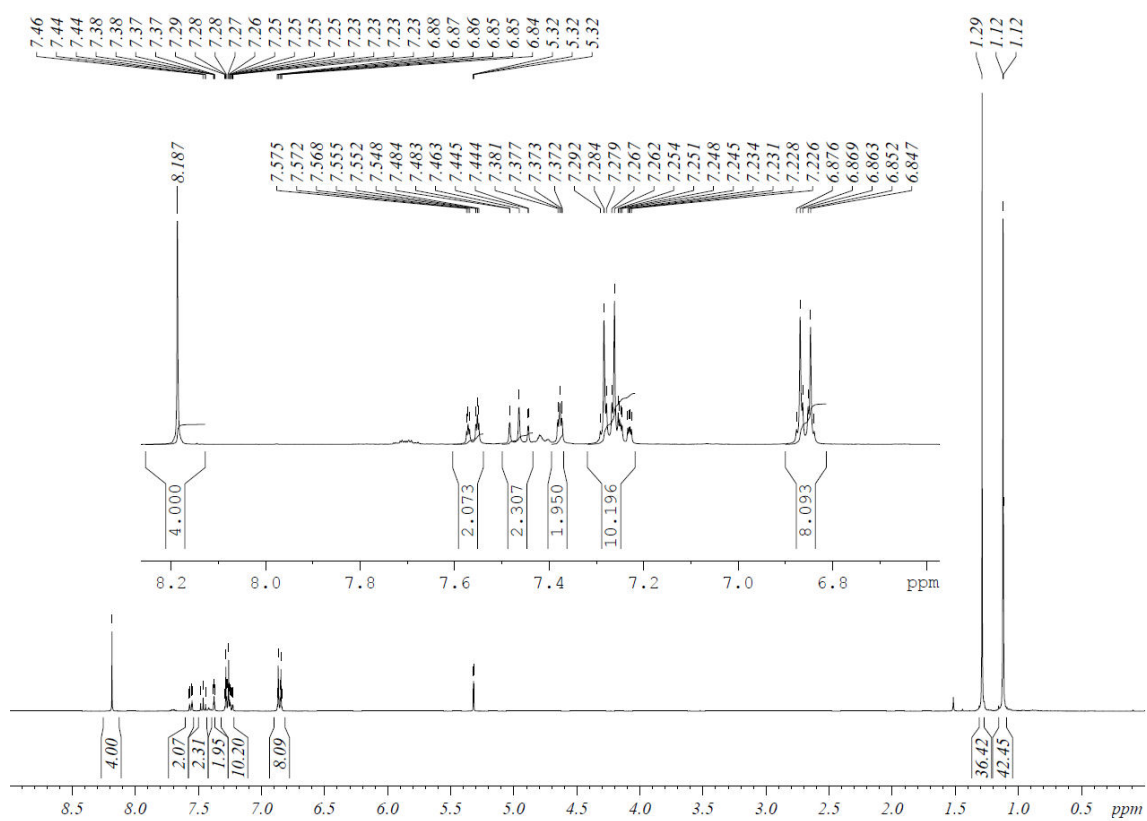
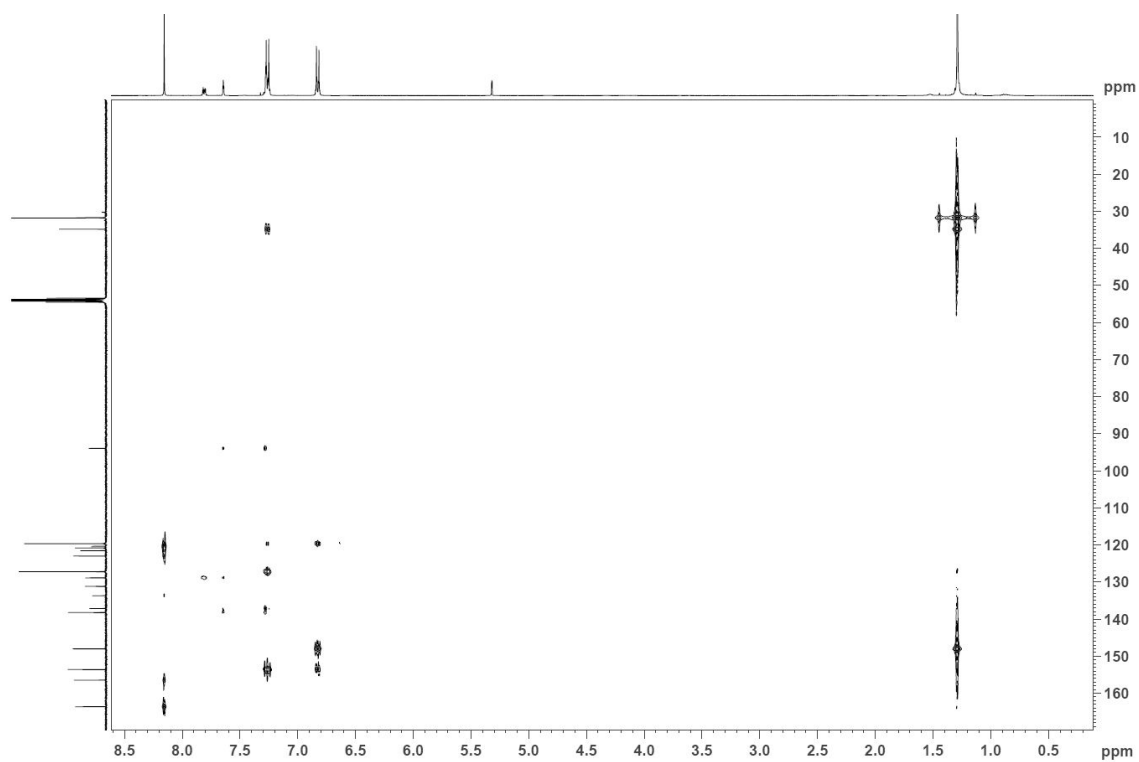


Abbildung 120. (^1H , ^{13}C)-HSQC-NMR-Spektrum von **m-I2rPBI**.



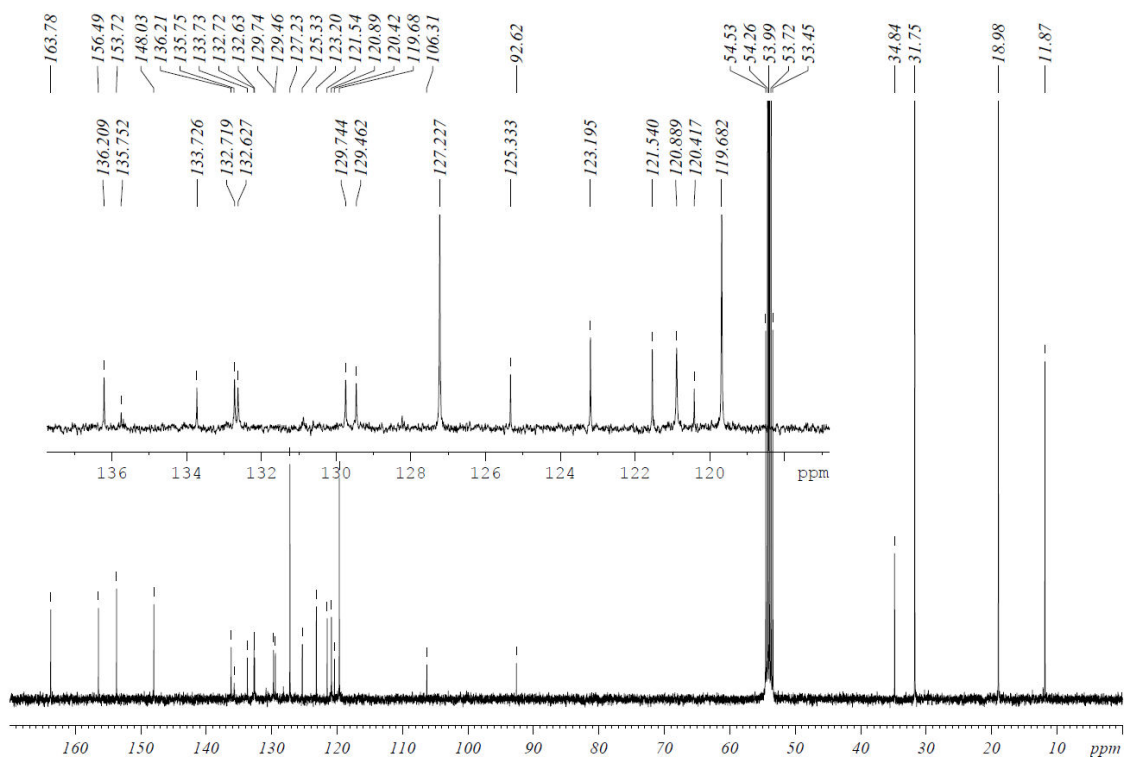


Abbildung 123. ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von m-rPBI-TIPS.

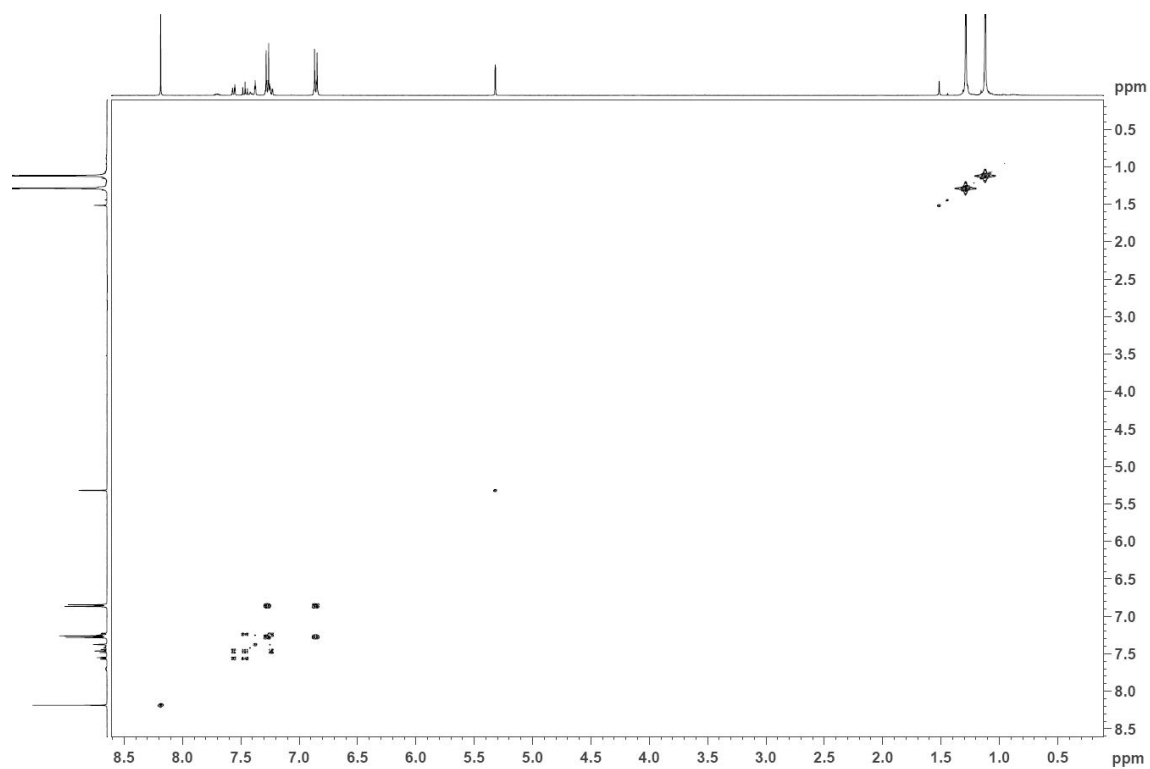


Abbildung 124. (^1H , ^1H)-COSY-NMR-Spektrum von m-rPBI-TIPS.

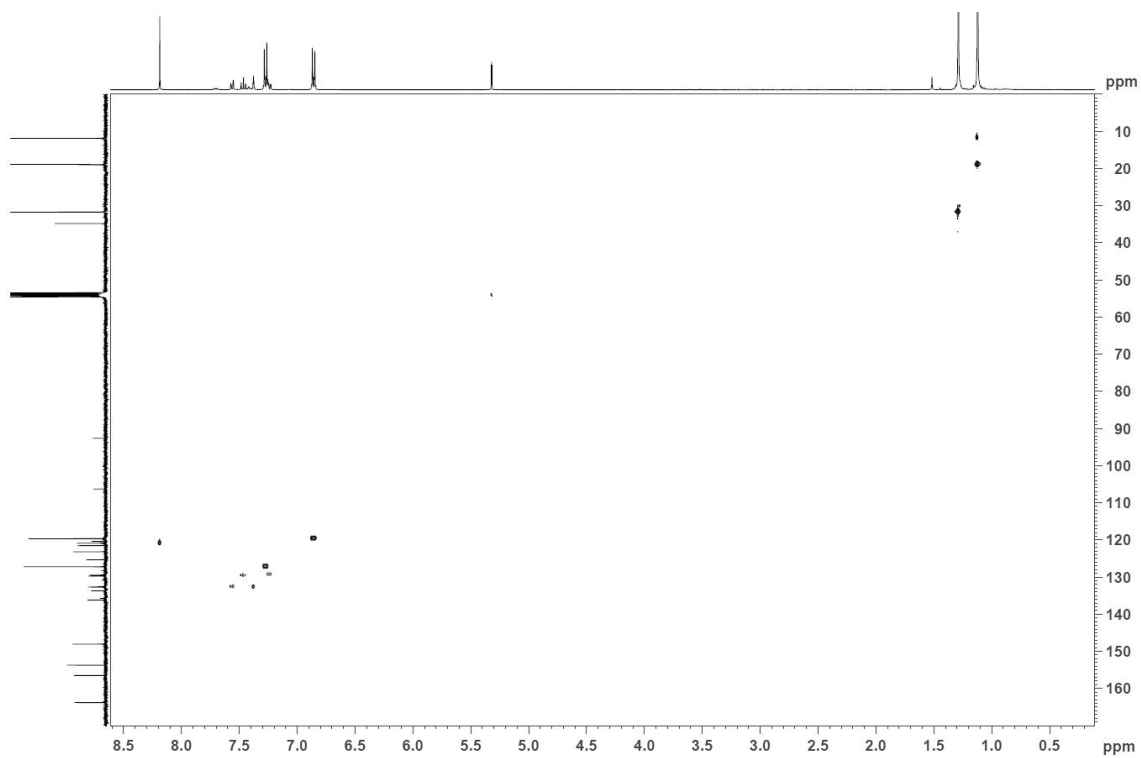


Abbildung 125. (^1H , ^{13}C)-HSQC-NMR-Spektrum von **m-rPBI-TIPS**.

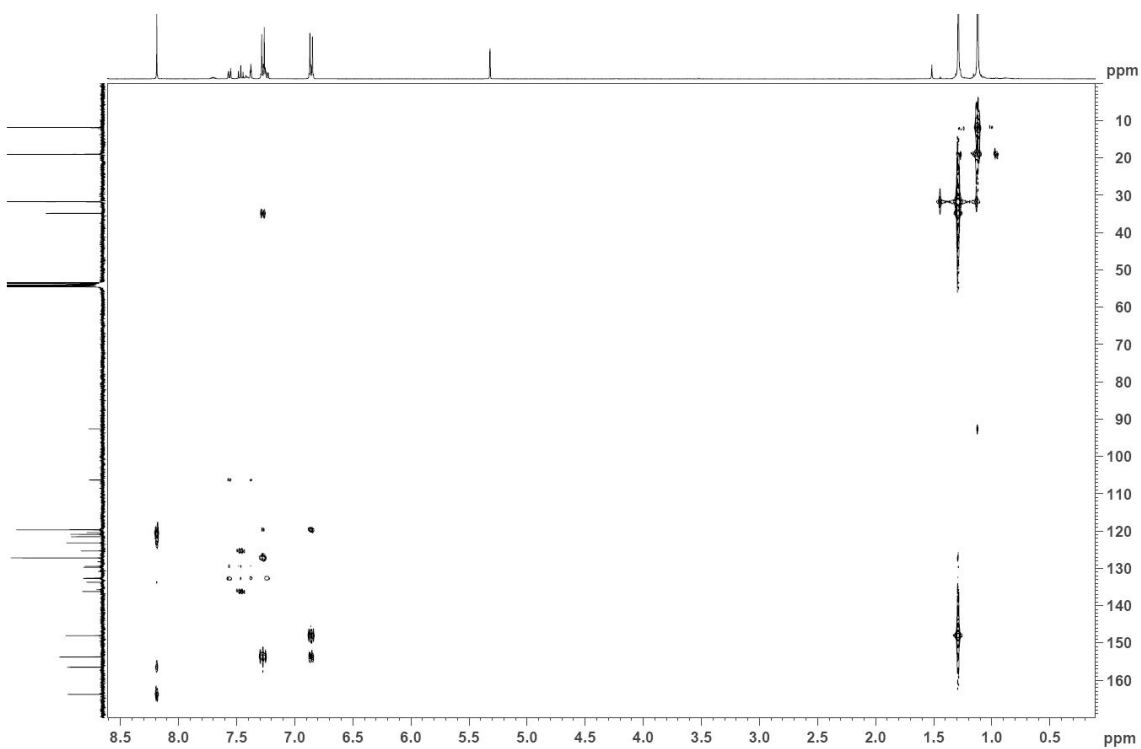


Abbildung 126. (^1H , ^{13}C)-HMBC-NMR-Spektrum von **m-rPBI-TIPS**.

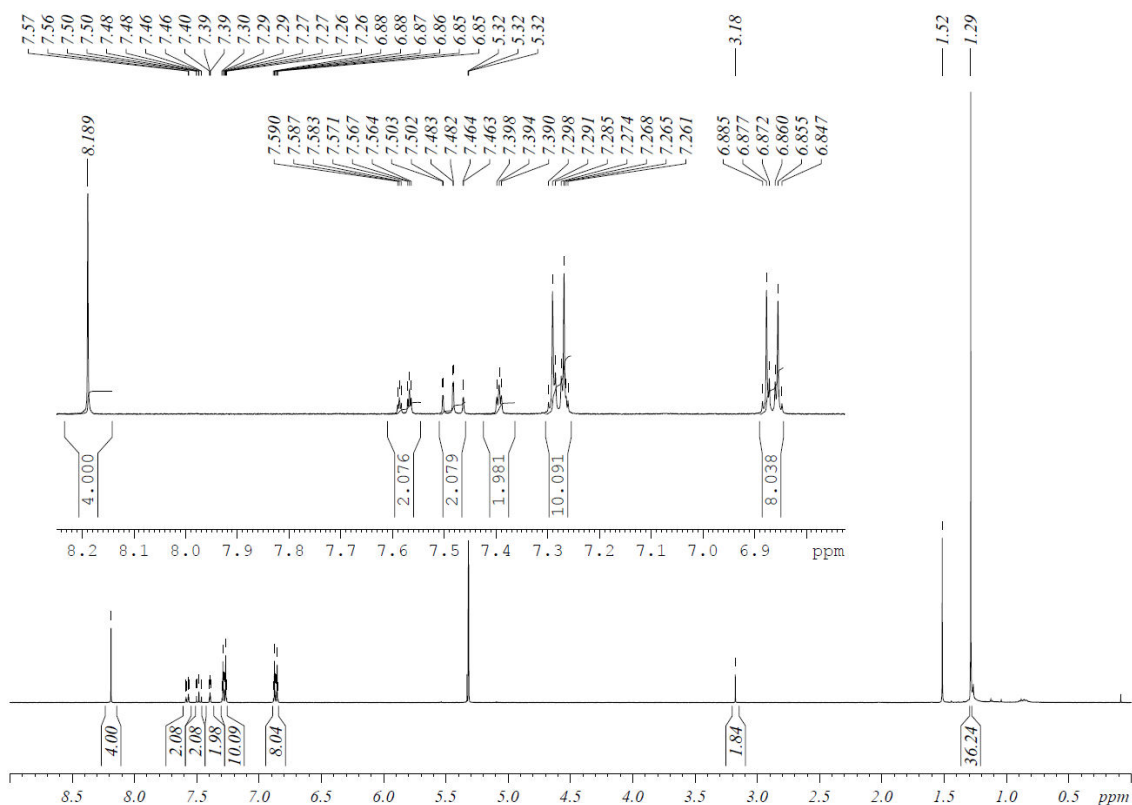


Abbildung 127. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **m-rPBI-H**.

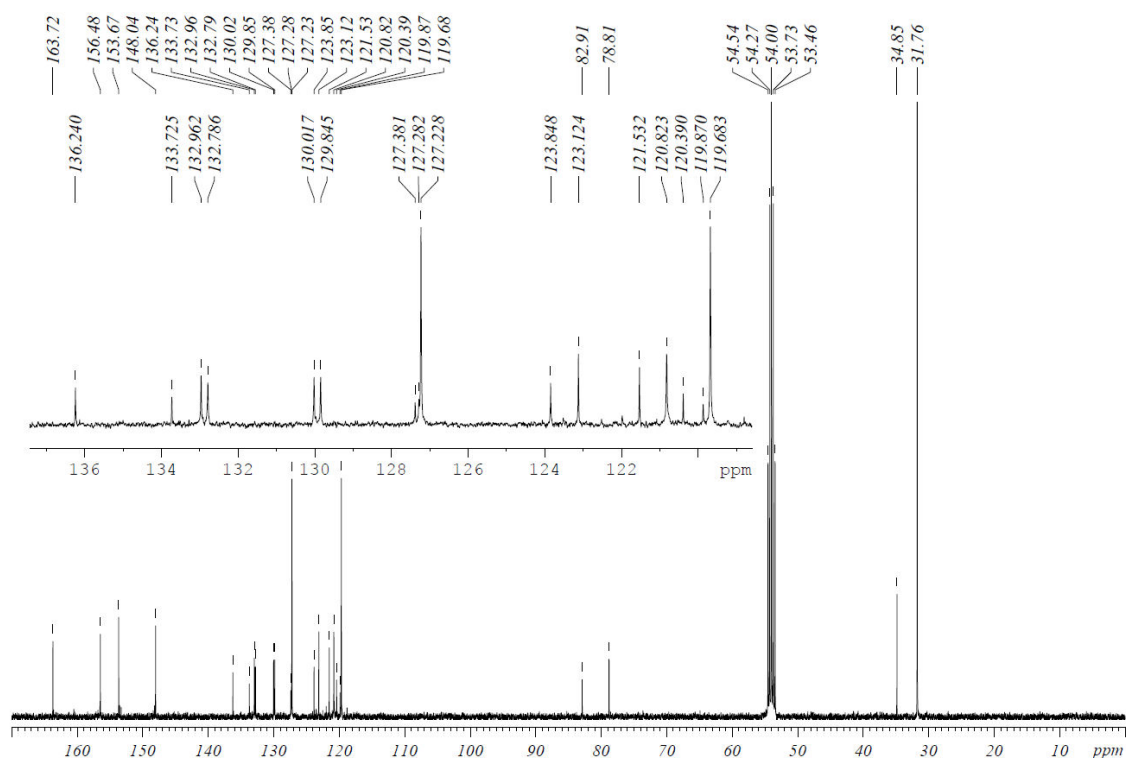


Abbildung 128. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (100 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **m-rPBI-H**.

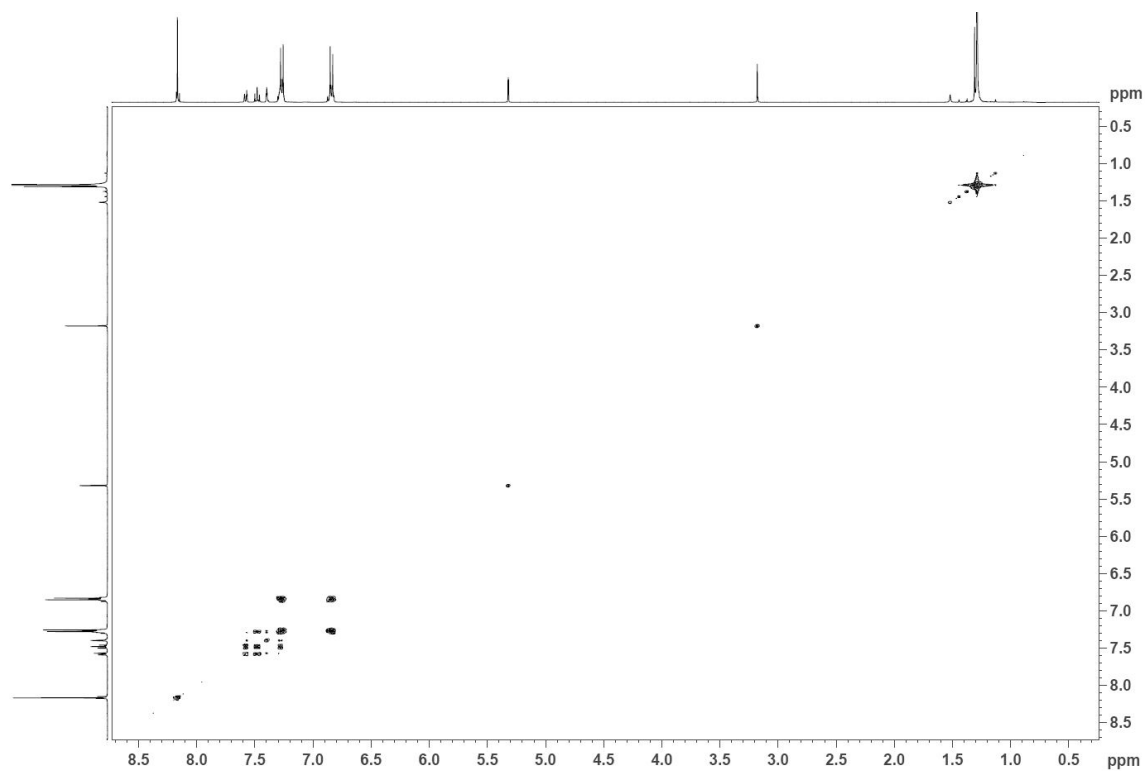


Abbildung 129. ($^1\text{H}, ^1\text{H}$)-COSY-NMR-Spektrum von **m-rPBI-H**.

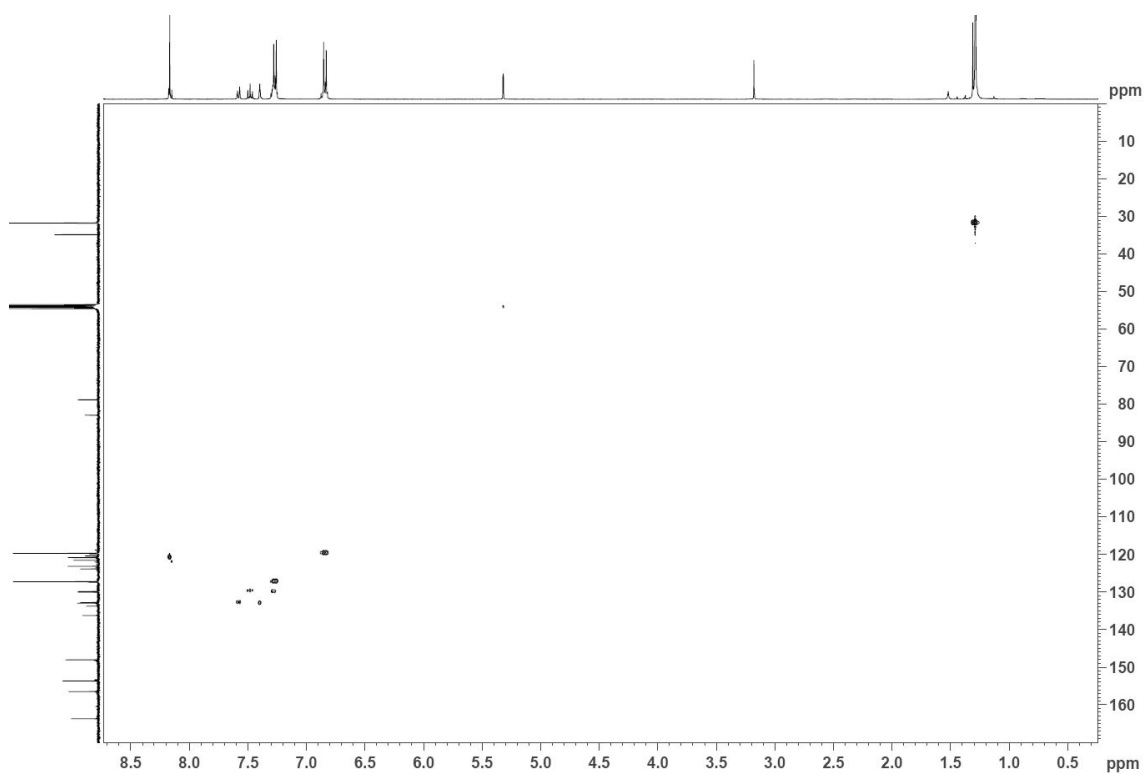


Abbildung 130. ($^1\text{H}, ^{13}\text{C}$)-HSQC-NMR-Spektrum von **m-rPBI-H**.

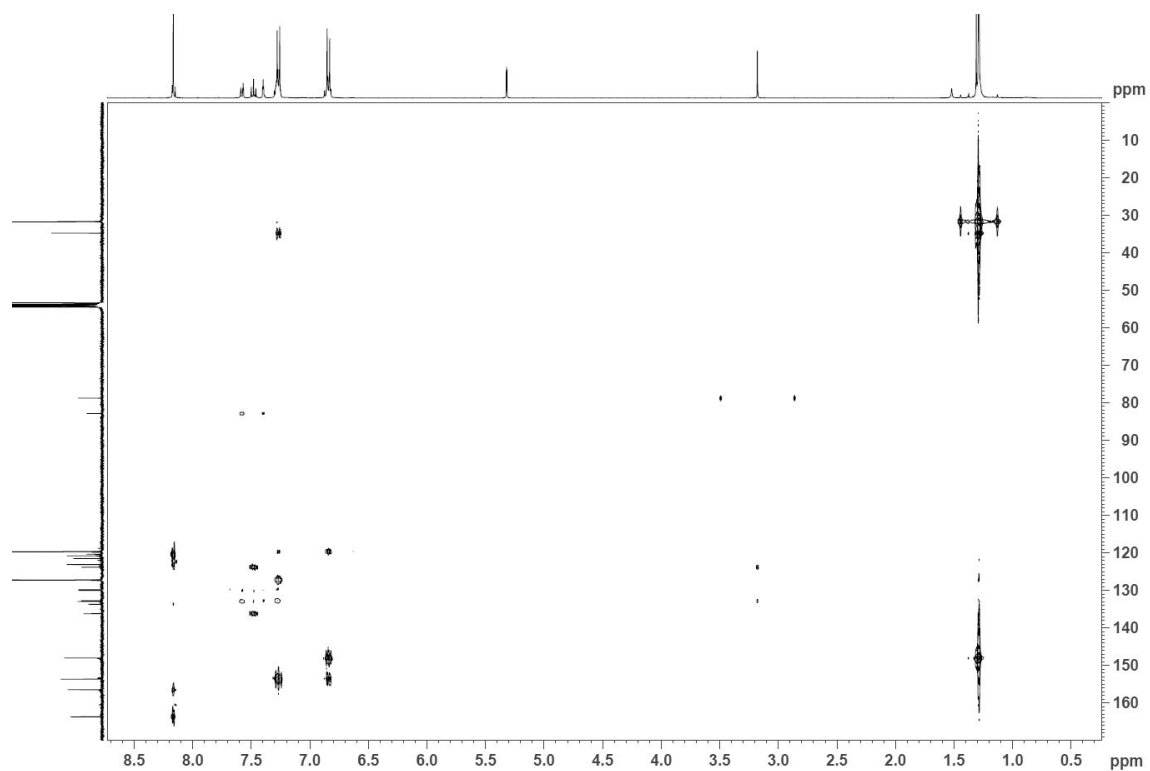


Abbildung 131. $(^1\text{H}, ^{13}\text{C})$ -HMBC-NMR-Spektrum von *m*-rPBI-H.

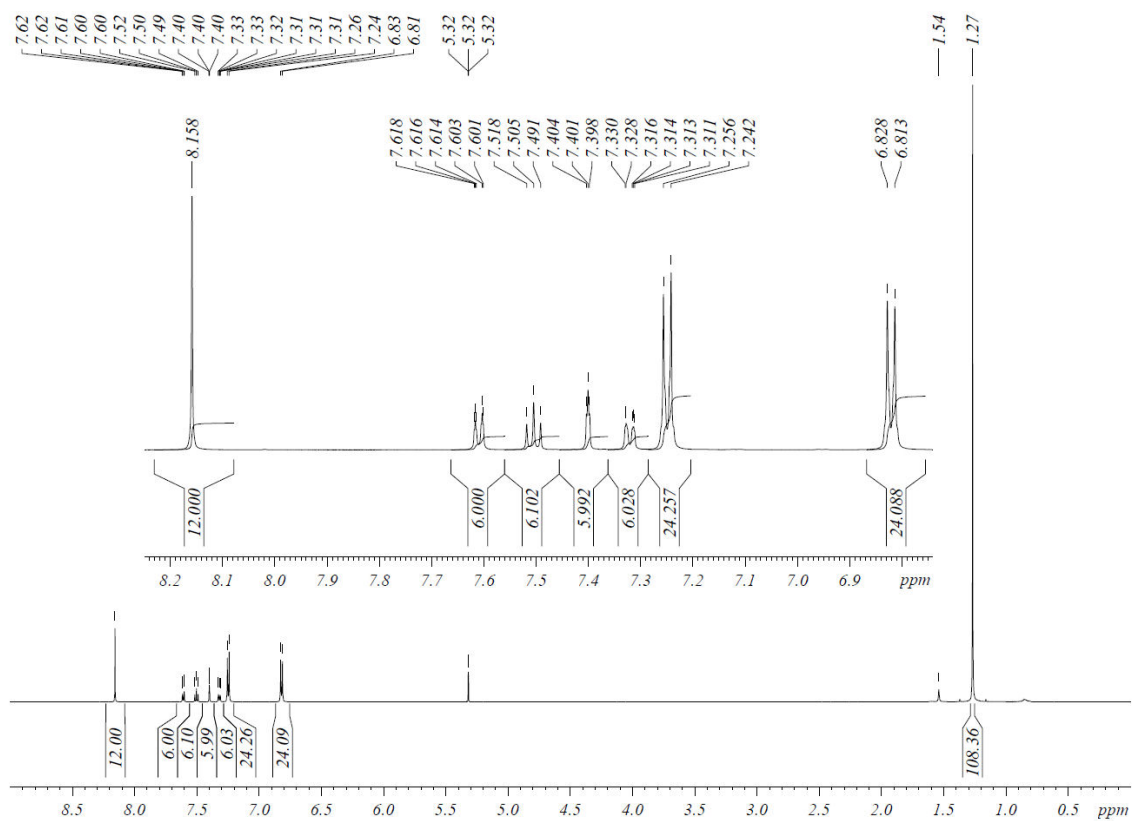
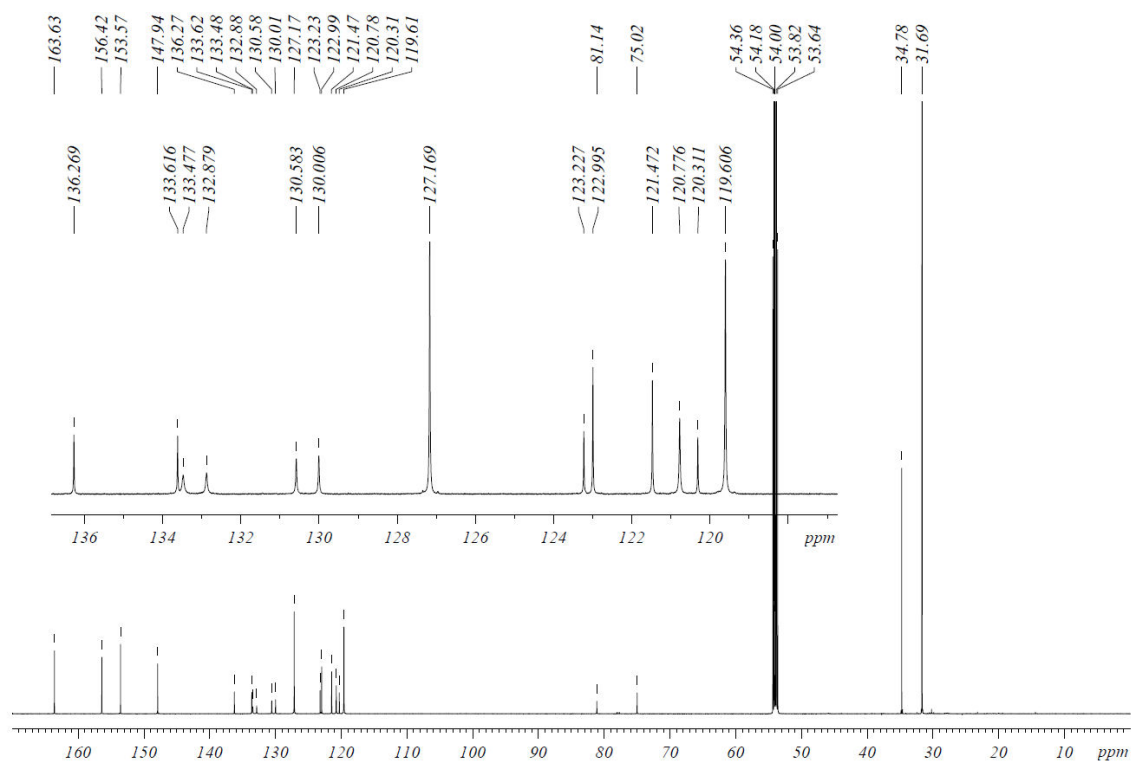
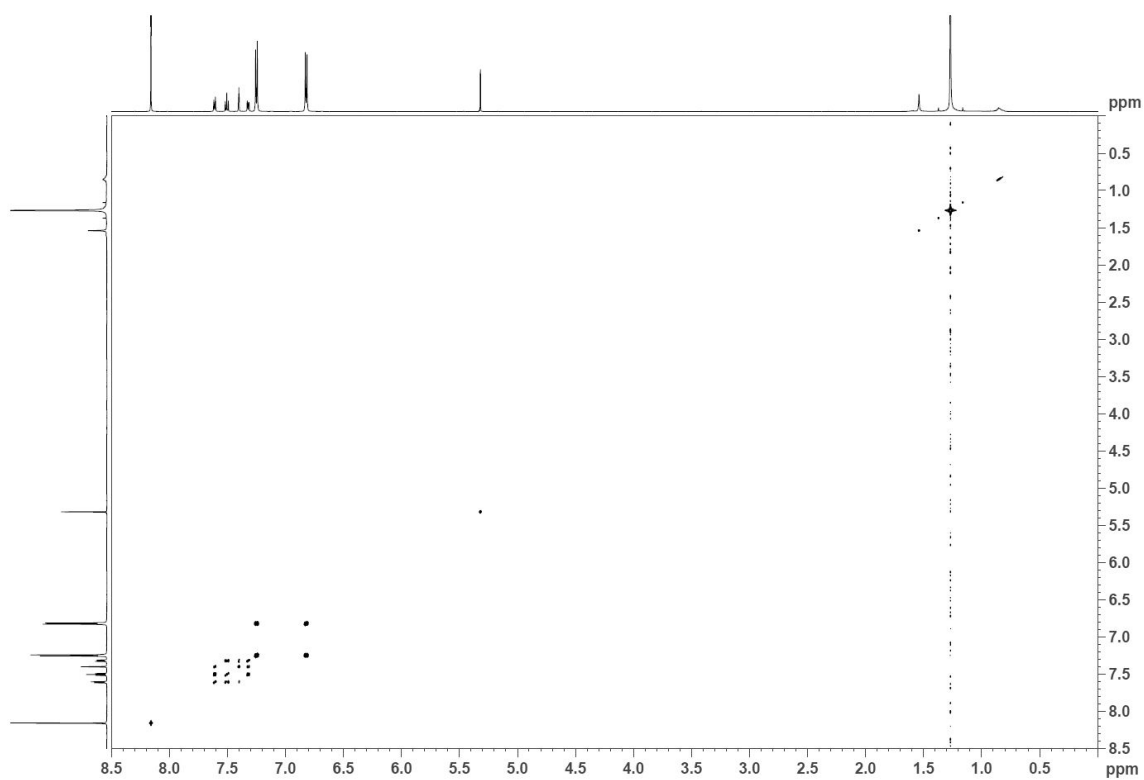


Abbildung 132. ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von Tri.

Abbildung 133. ^{13}C -NMR-Spektrum (150 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von Tri.Abbildung 134. (^1H , ^1H)-COSY-NMR-Spektrum von Tri.

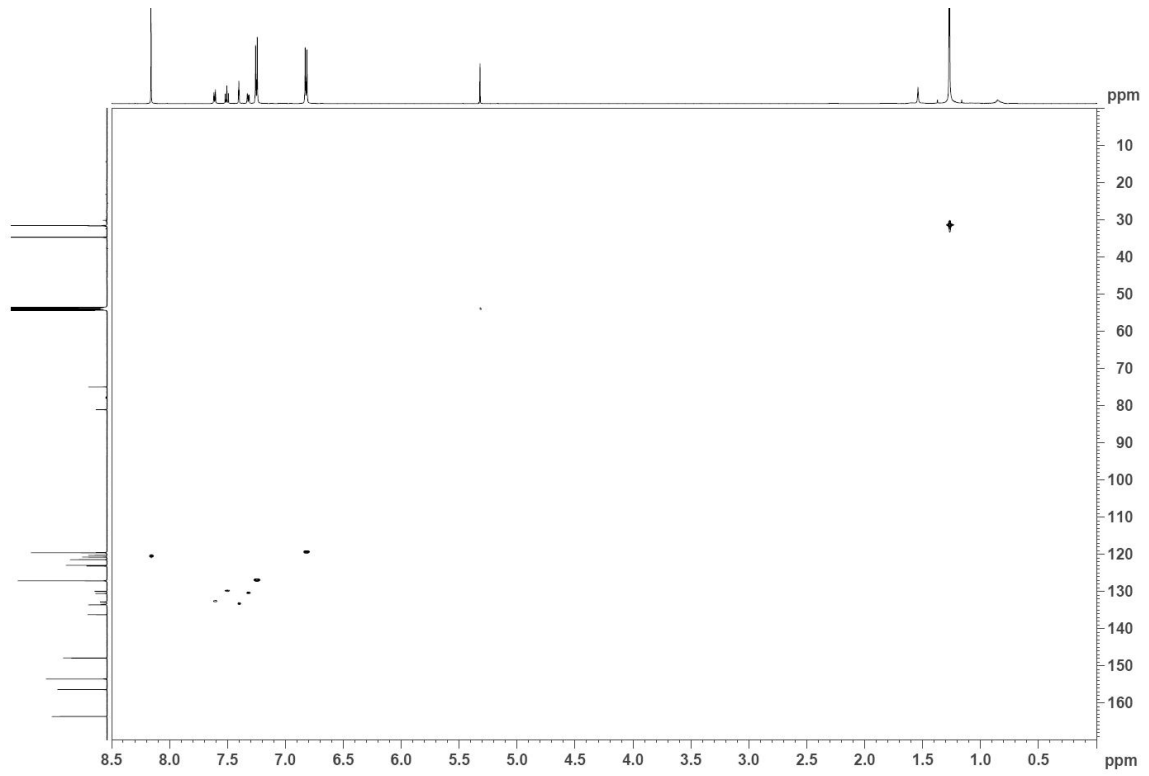


Abbildung 135. (^1H , ^{13}C)-HSQC-NMR-Spektrum von **Tri**.

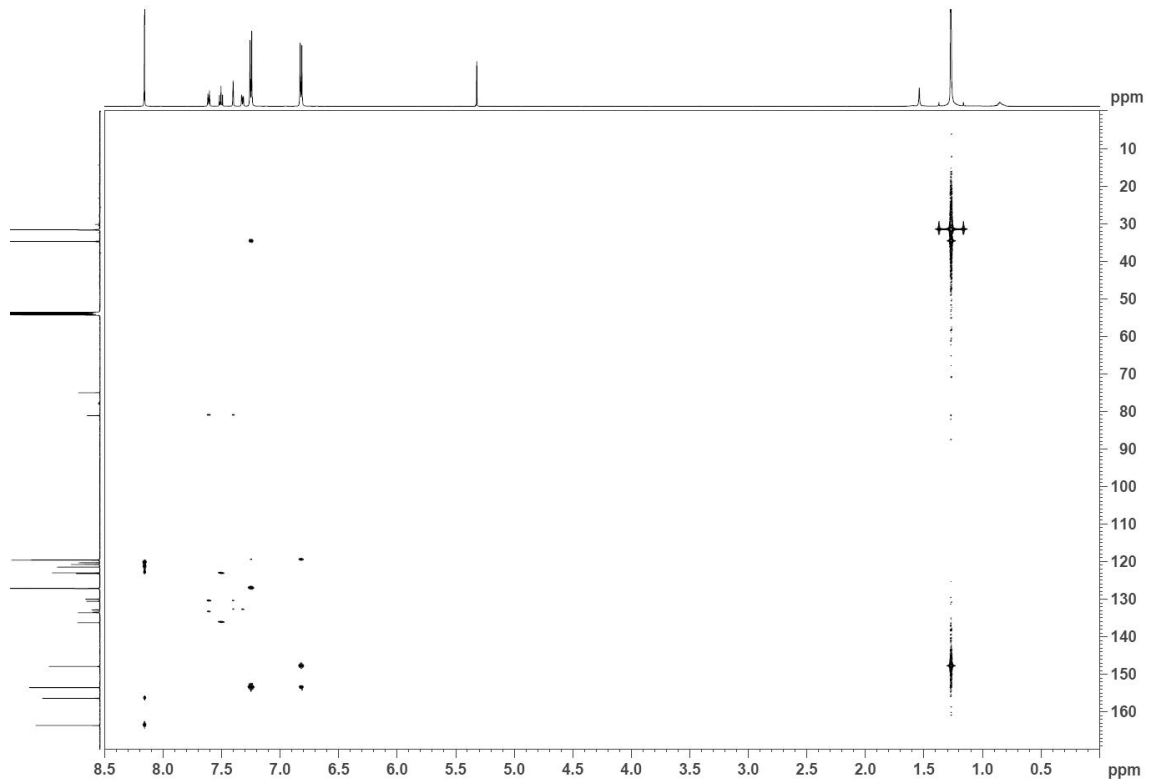


Abbildung 136. (^1H , ^{13}C)-HMBC-NMR-Spektrum von **Tri**.

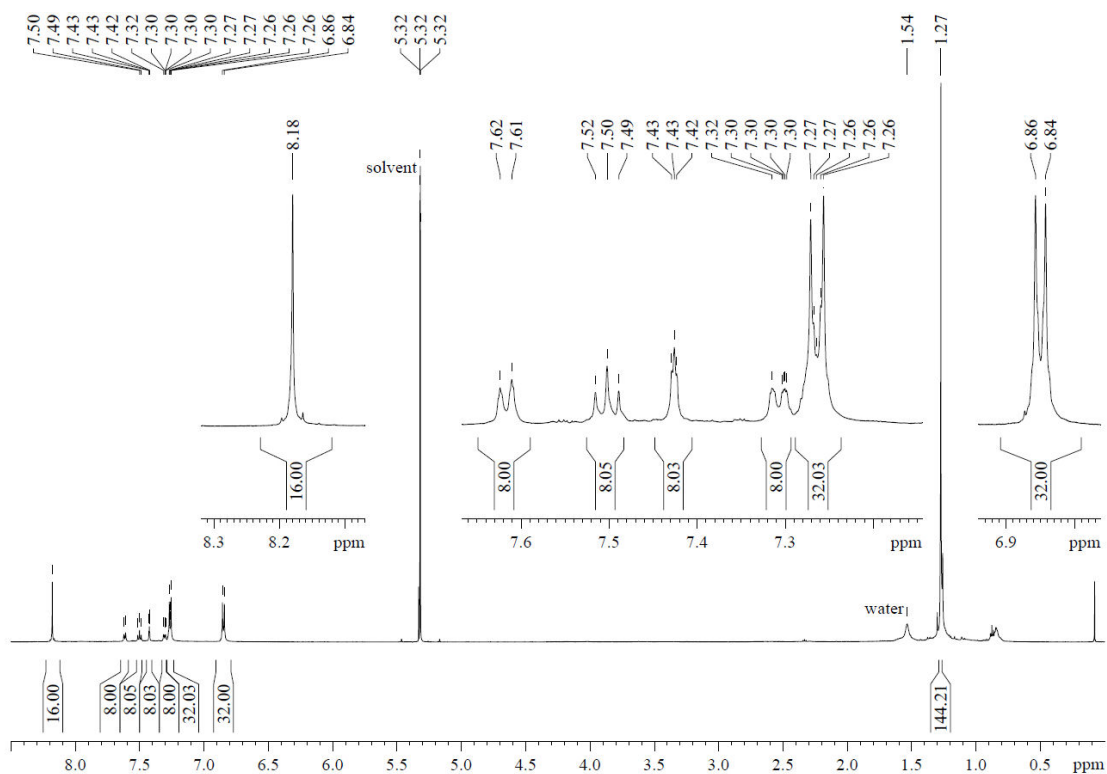


Abbildung 137. ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von Tet.

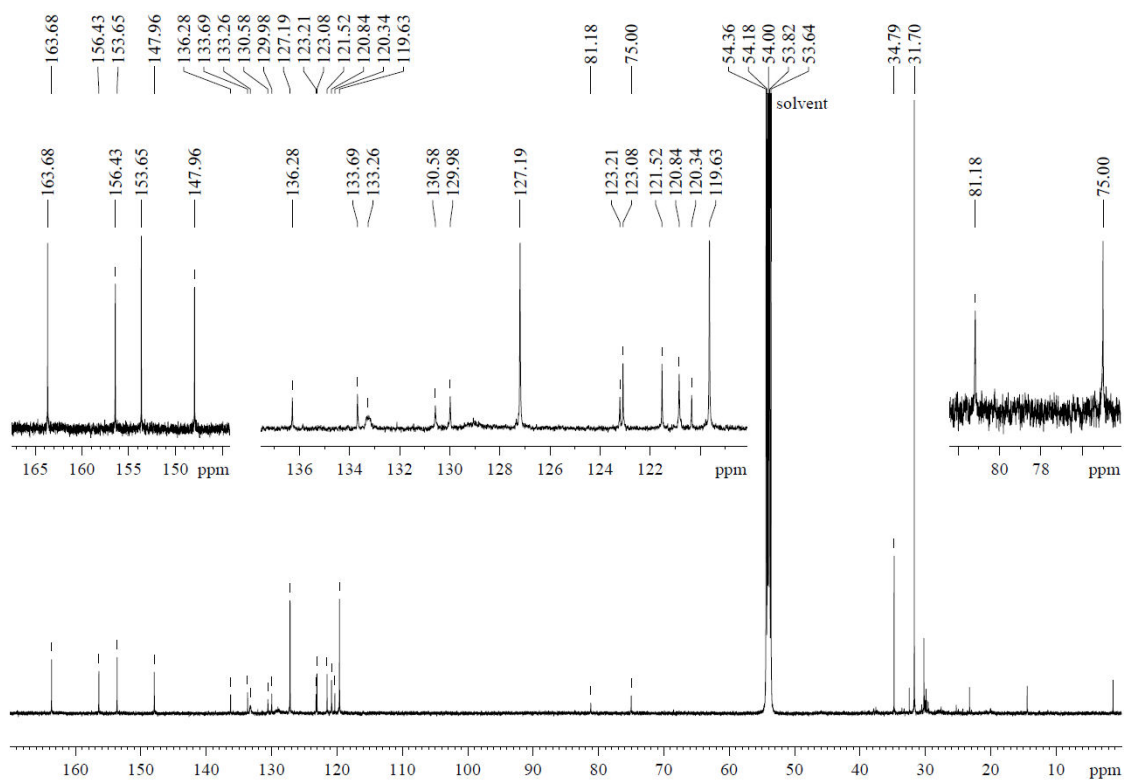


Abbildung 138. ^{13}C -NMR-Spektrum (150 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von Tet.

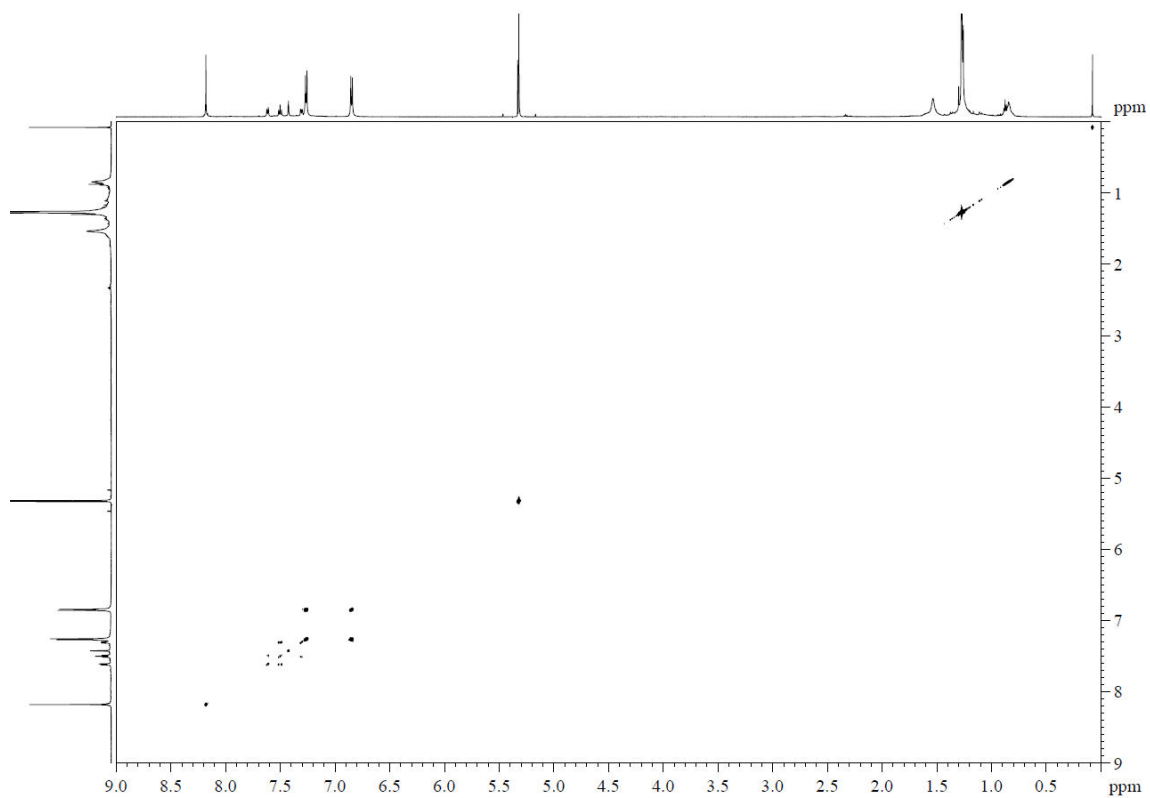


Abbildung 139. (^1H , ^1H)-COSY-NMR-Spektrum von Tet.

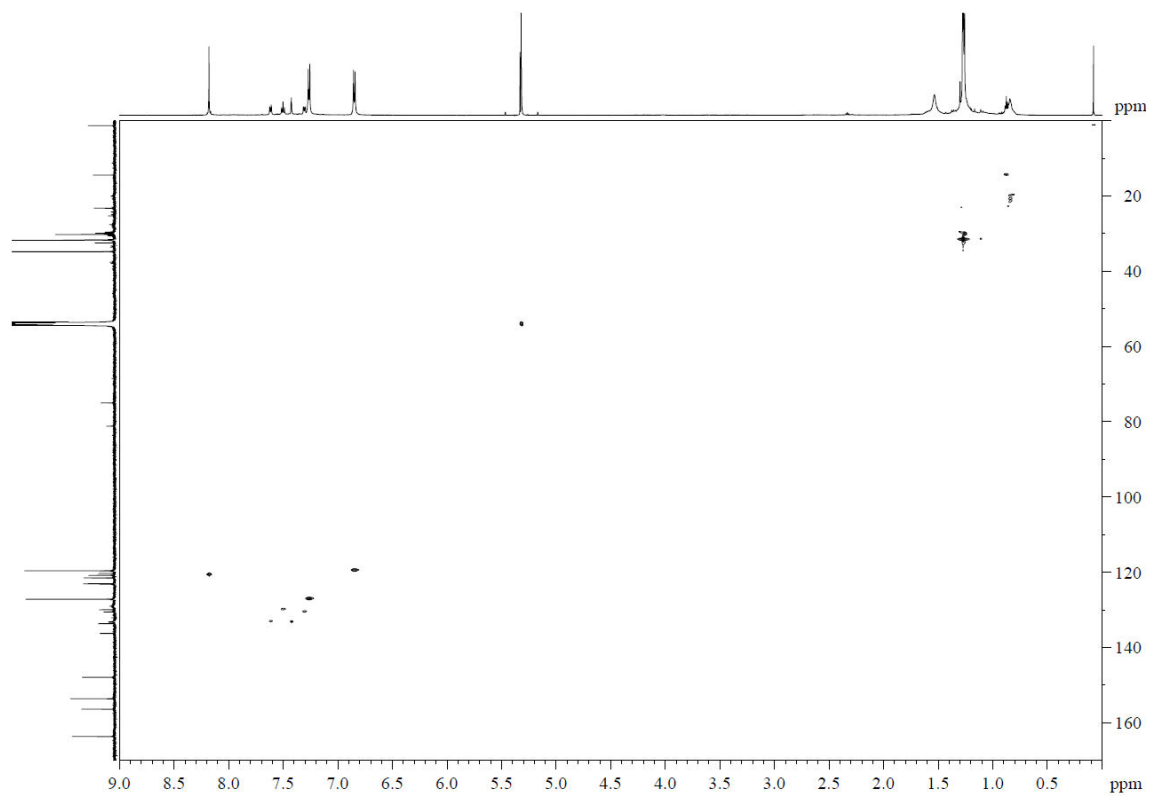


Abbildung 140. (^1H , ^{13}C)-HSQC-NMR-Spektrum von Tet.

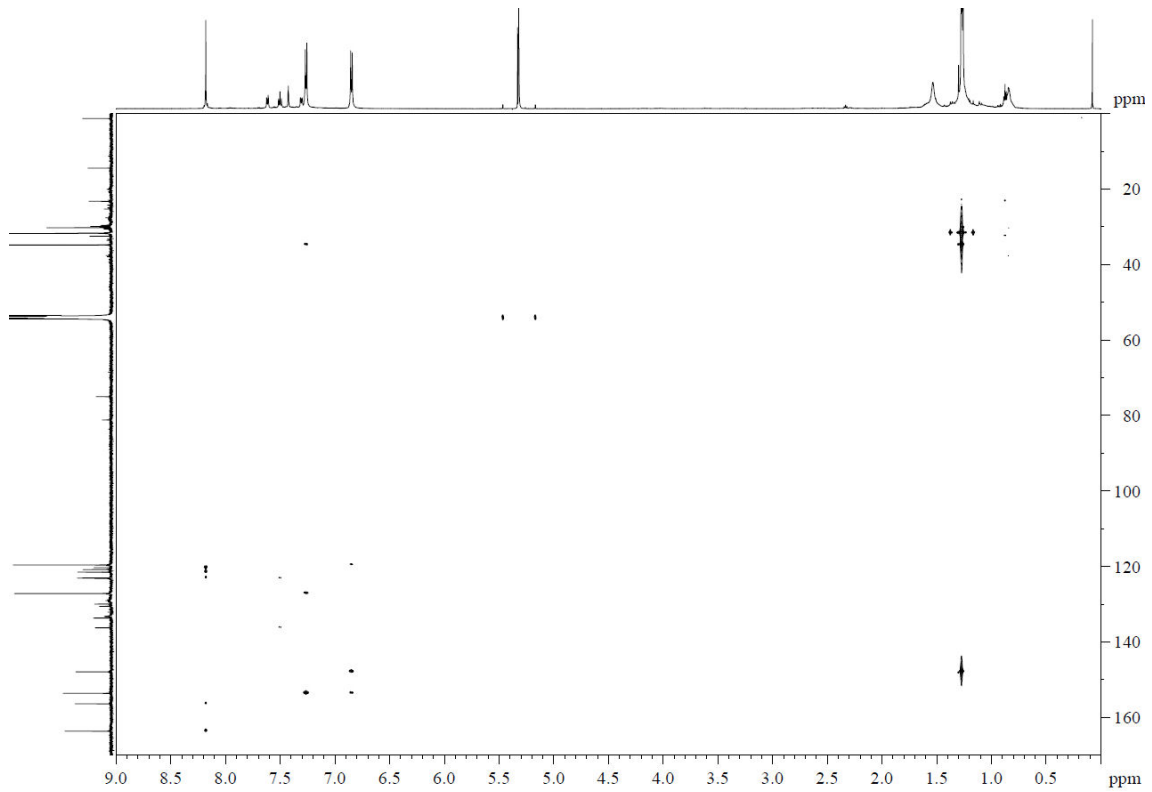


Abbildung 141. (^1H , ^{13}C)-HMBC-NMR-Spektrum von Tet.

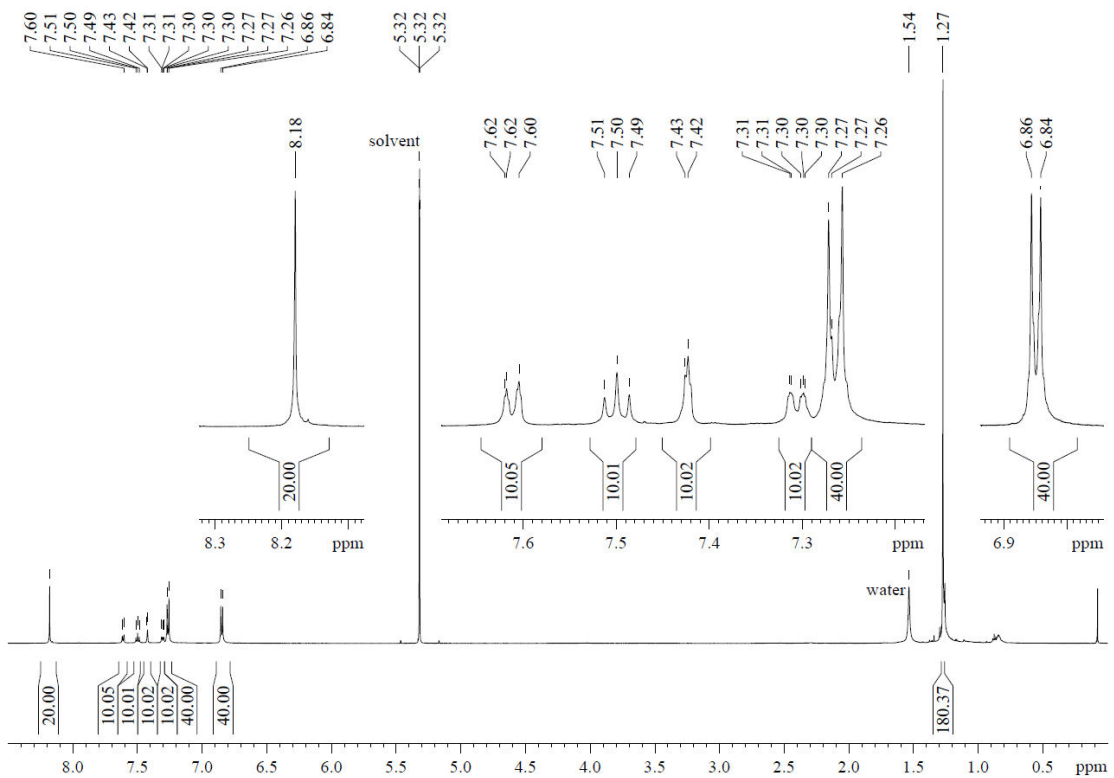


Abbildung 142. ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von Pen.

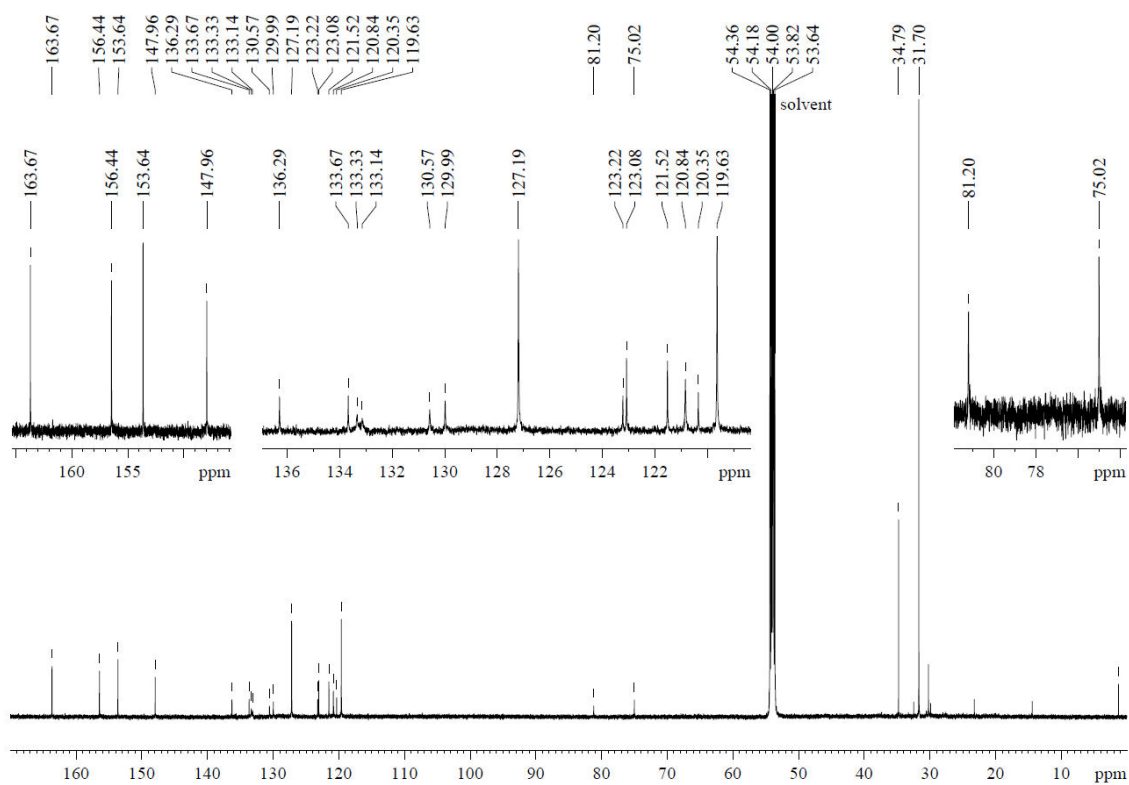


Abbildung 143. ^{13}C -NMR-Spektrum (150 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von Pen.

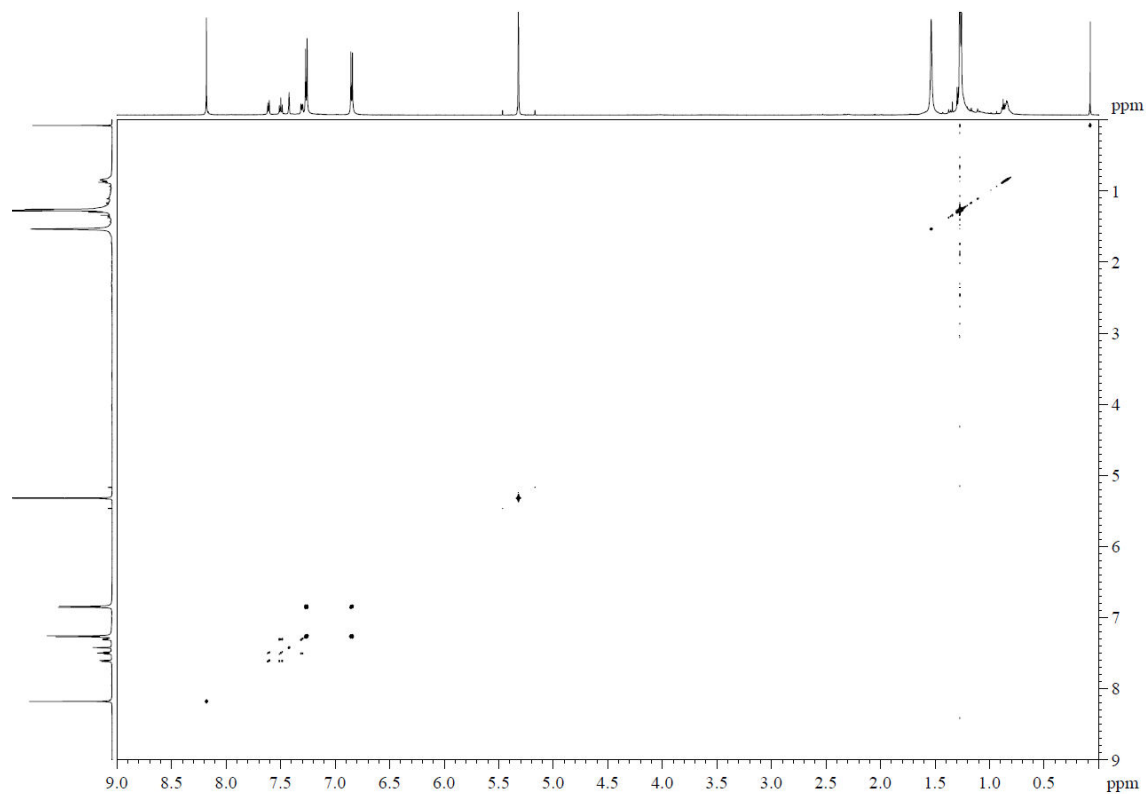


Abbildung 144. $(^1\text{H}, ^1\text{H})$ -COSY-NMR-Spektrum von Pen.

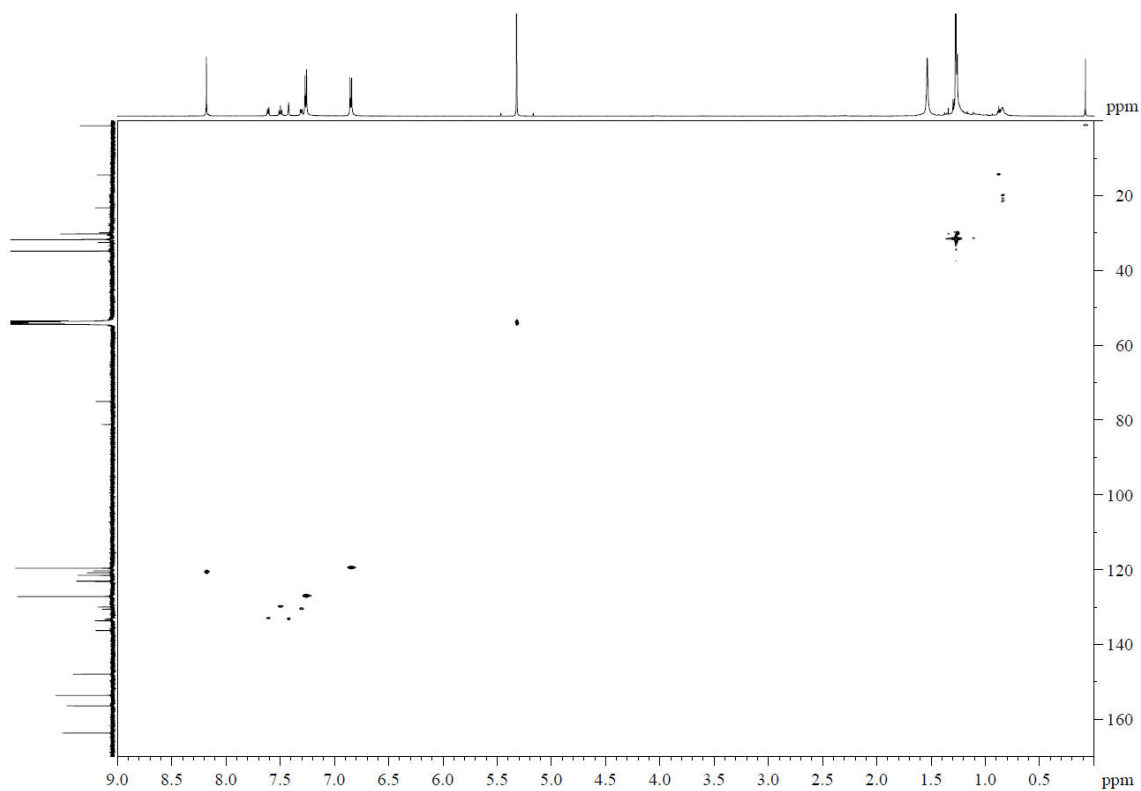


Abbildung 145. (^1H , ^{13}C)-HSQC-NMR-Spektrum von Pen.

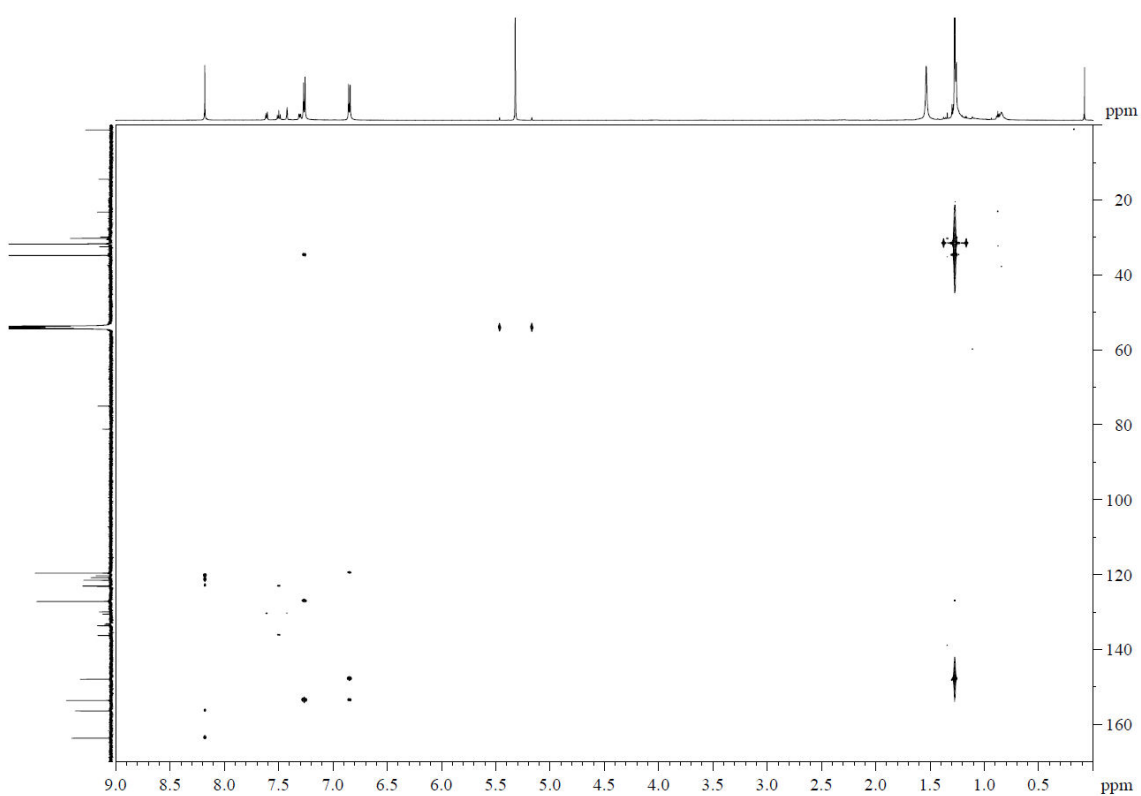
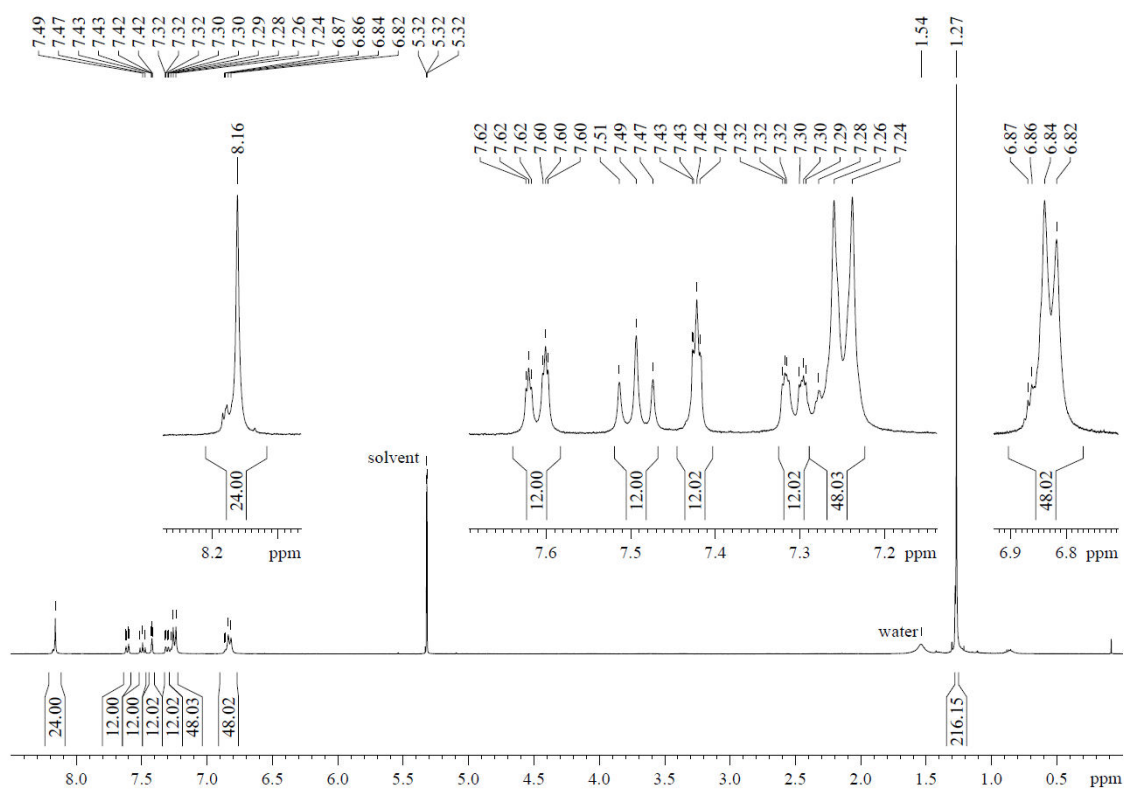
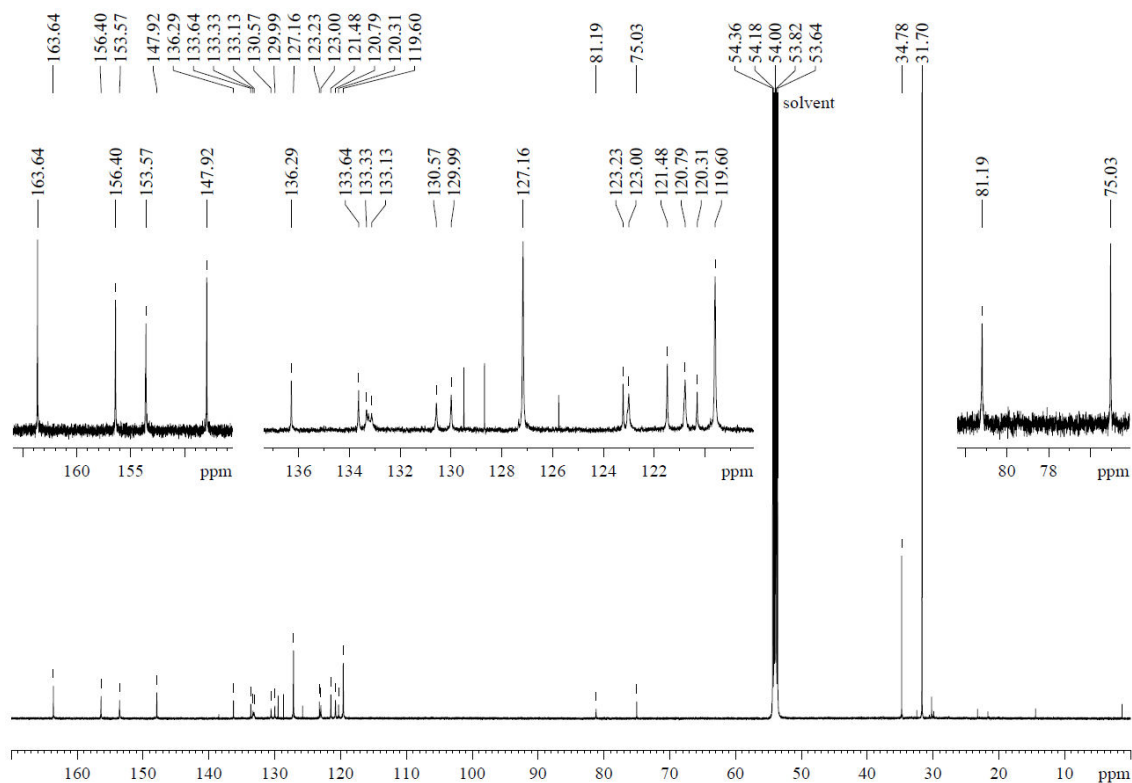


Abbildung 146. (^1H , ^{13}C)-HMBC-NMR-Spektrum von Pen.

Abbildung 147. ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von Hex.Abbildung 148. ^{13}C -NMR-Spektrum (150 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von Hex.

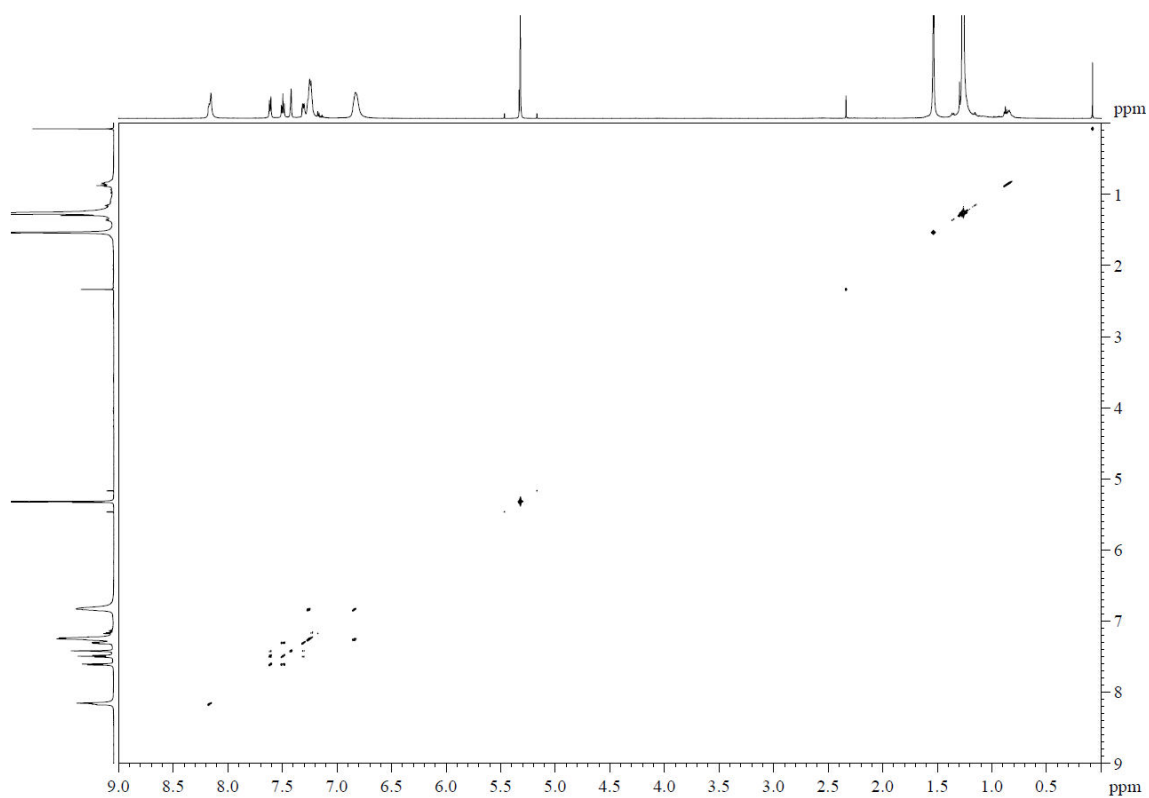


Abbildung 149. (¹H, ¹H)-COSY-NMR-Spektrum von Hex.

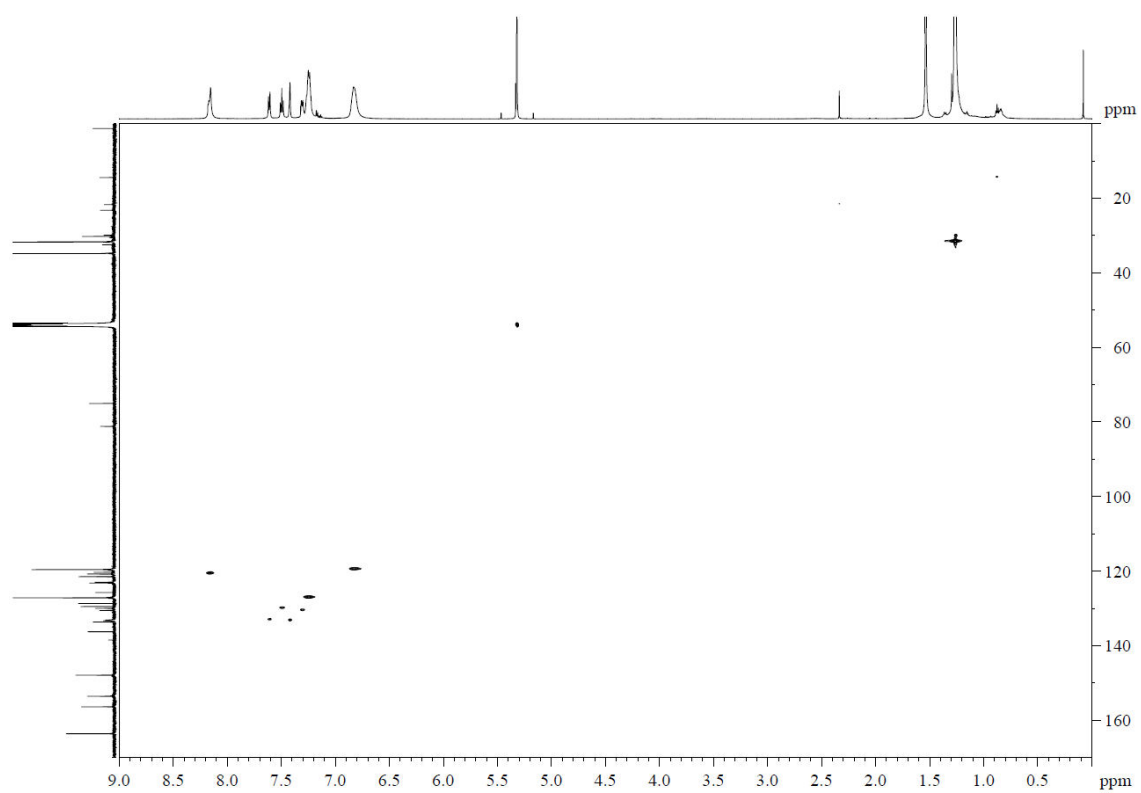


Abbildung 150. (¹H, ¹³C)-HSQC-NMR-Spektrum von Hex.

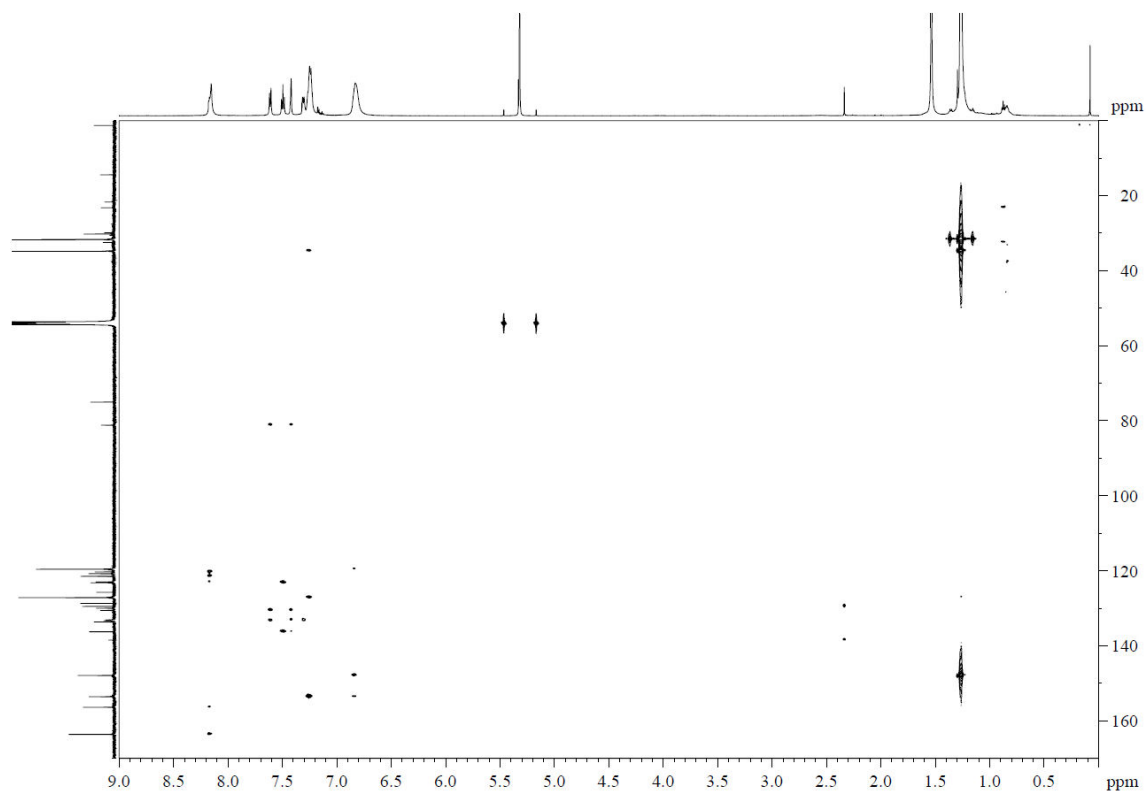


Abbildung 151. (^1H , ^{13}C)-HMBC-NMR-Spektrum von Hex.

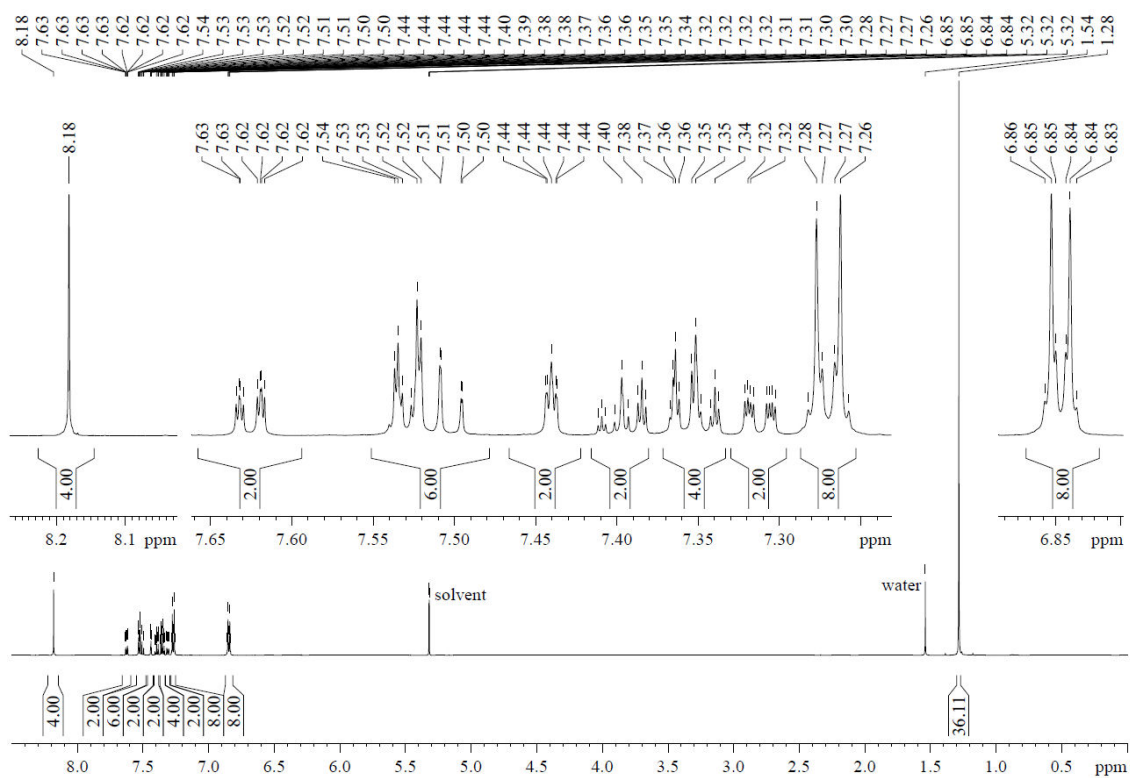


Abbildung 152. ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von Tri-ref.

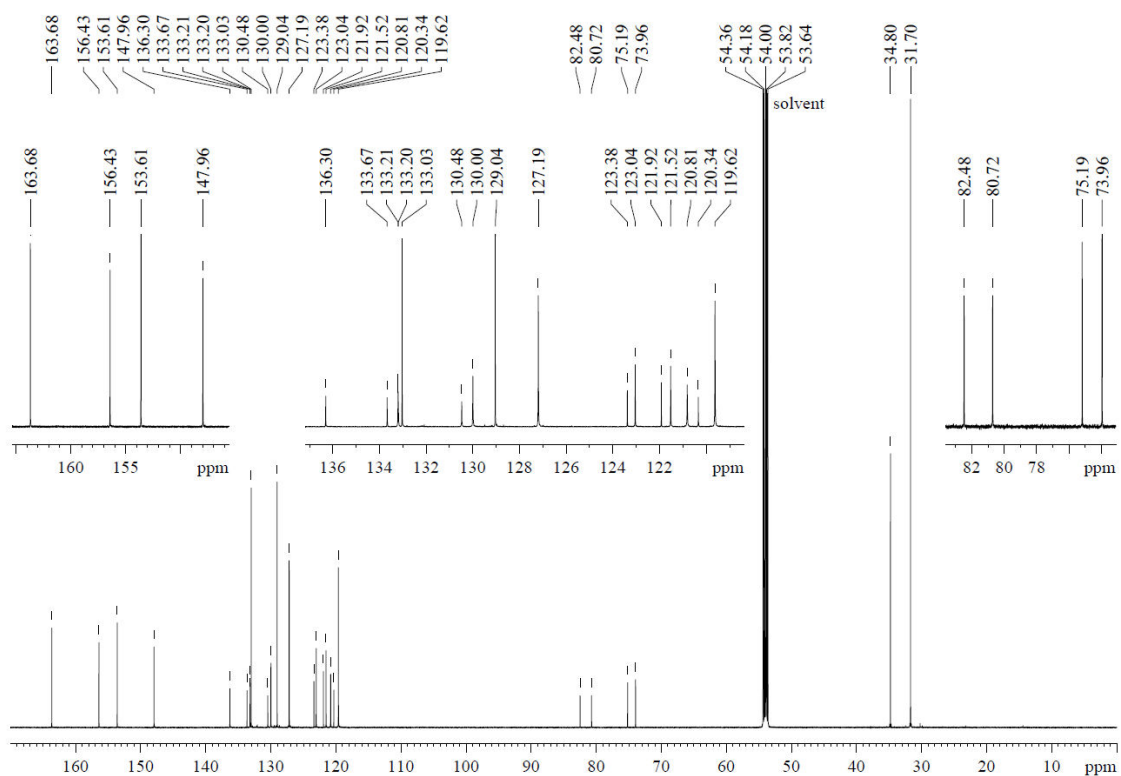


Abbildung 153. ^{13}C -NMR-Spektrum (150 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **Tri-ref.**

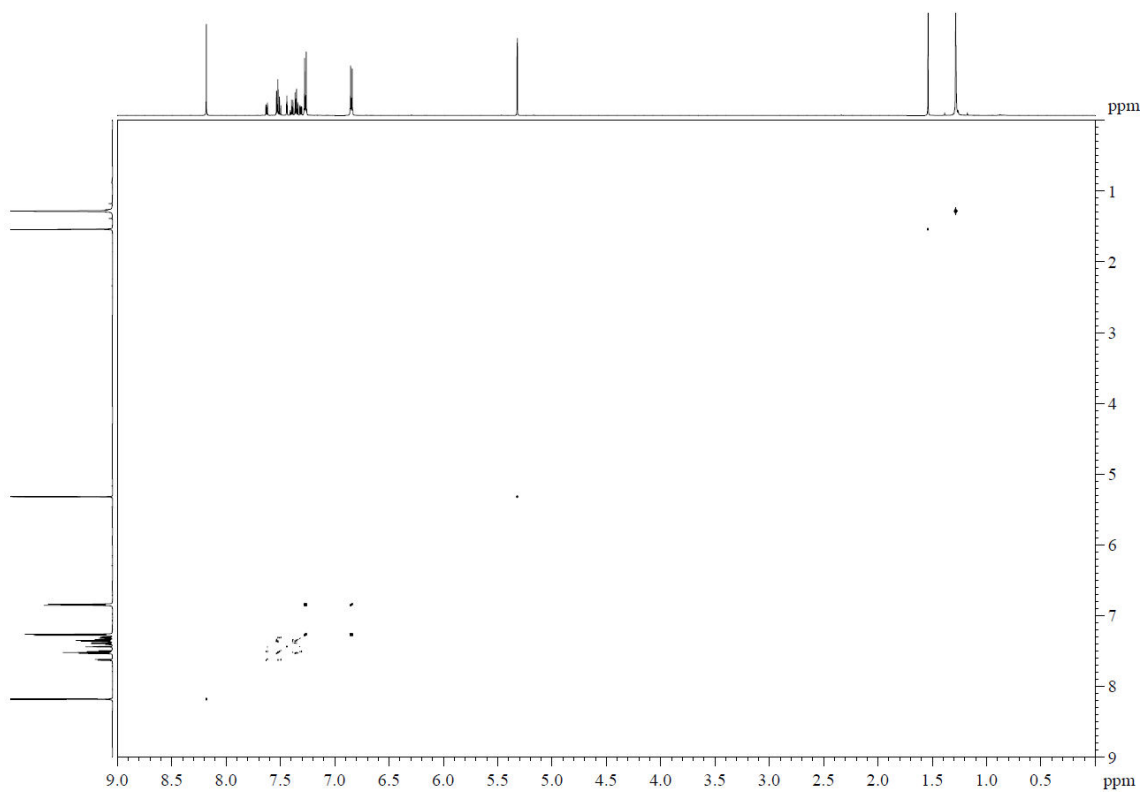


Abbildung 154. (^1H , ^1H)-COSY-NMR-Spektrum von **Tri-ref.**

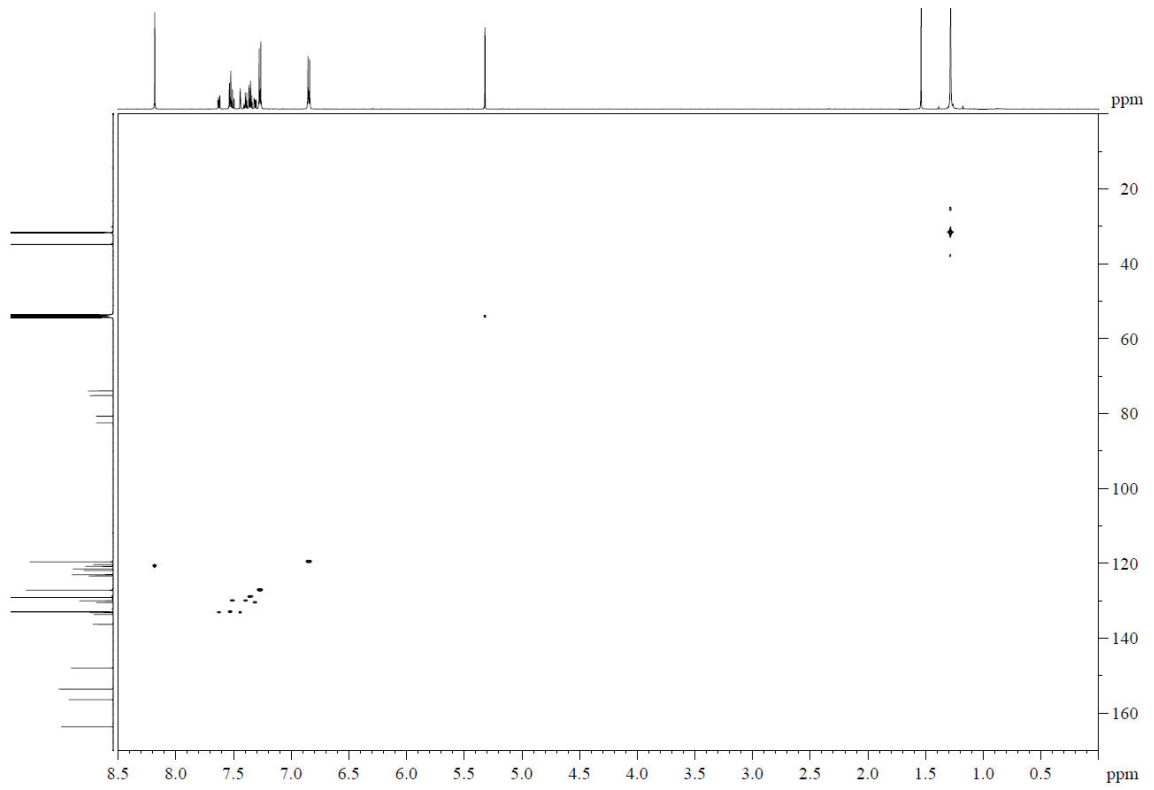


Abbildung 155. (^1H , ^{13}C)-HSQC-NMR-Spektrum von **Tri-ref.**

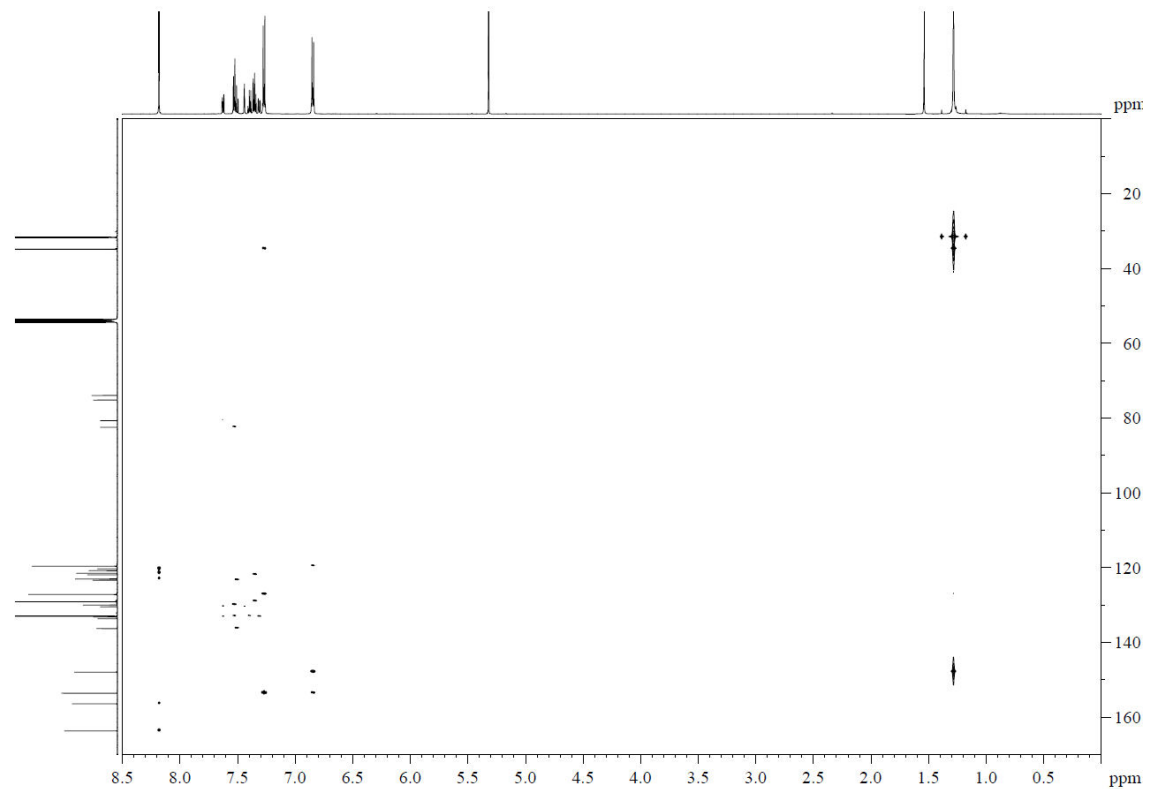


Abbildung 156. (^1H , ^{13}C)-HMBC-NMR-Spektrum von **Tri-ref.**

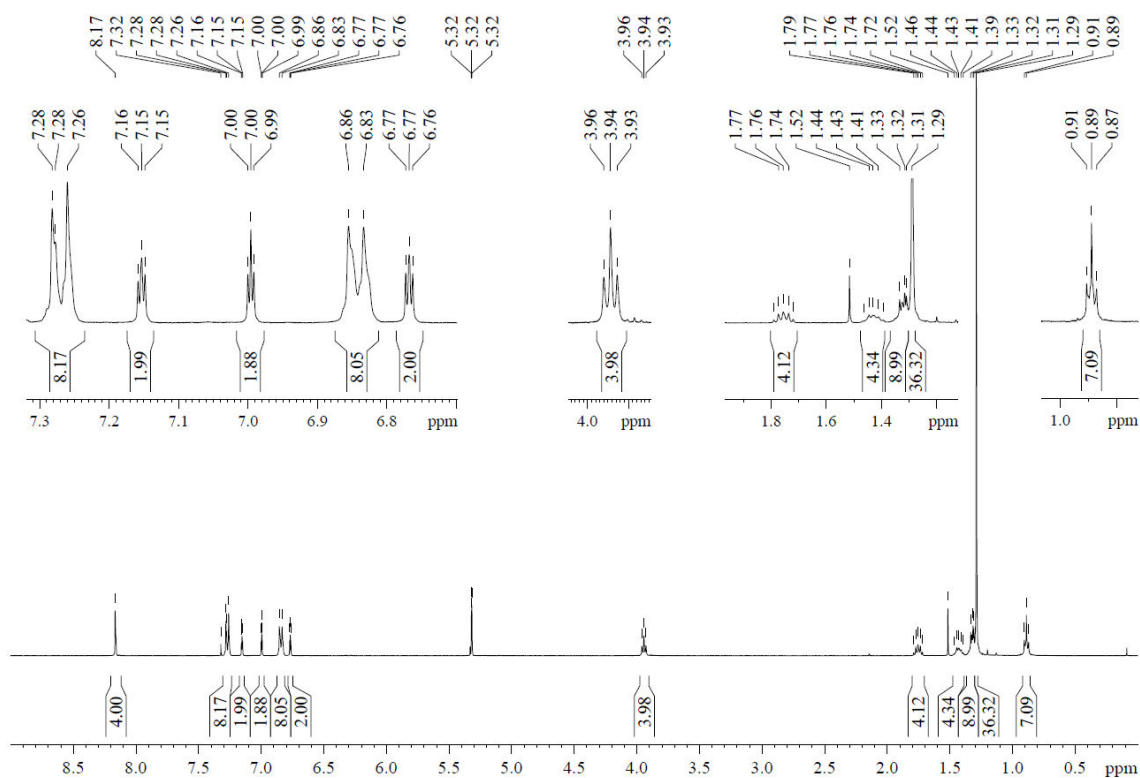


Abbildung 157. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von *m*-Br₂rPBI-R1.

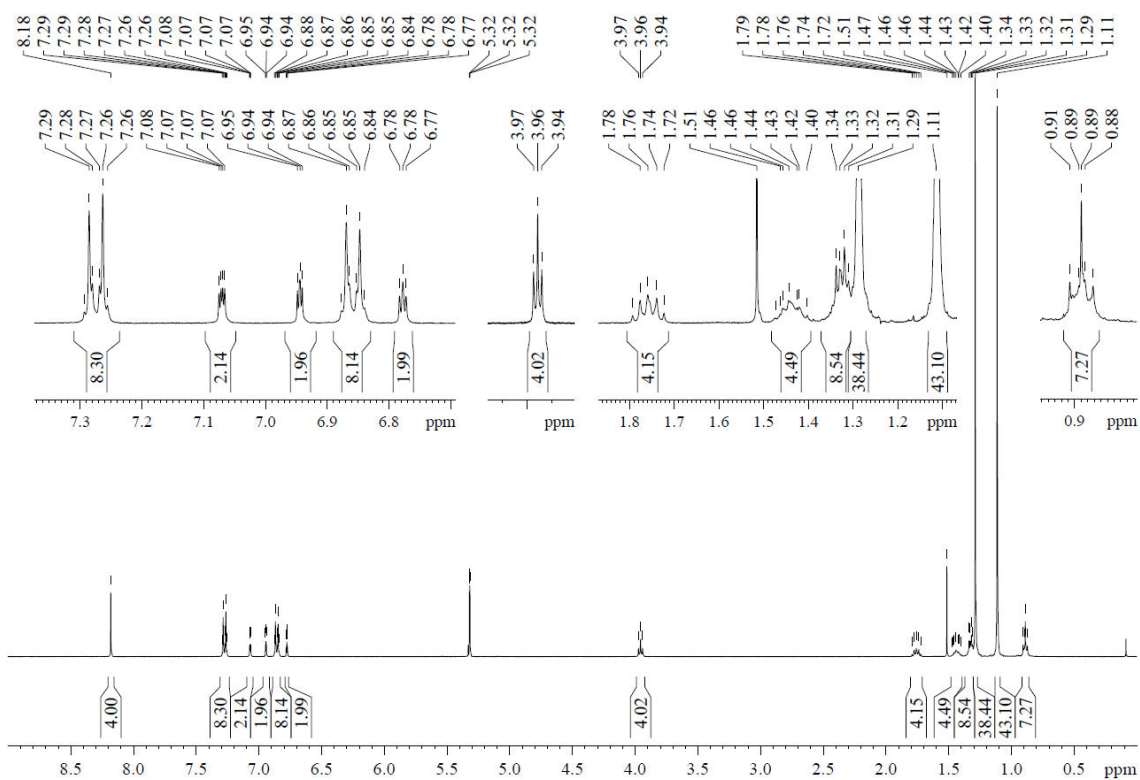


Abbildung 158. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von *m*-rPBI-TIPS-R1.

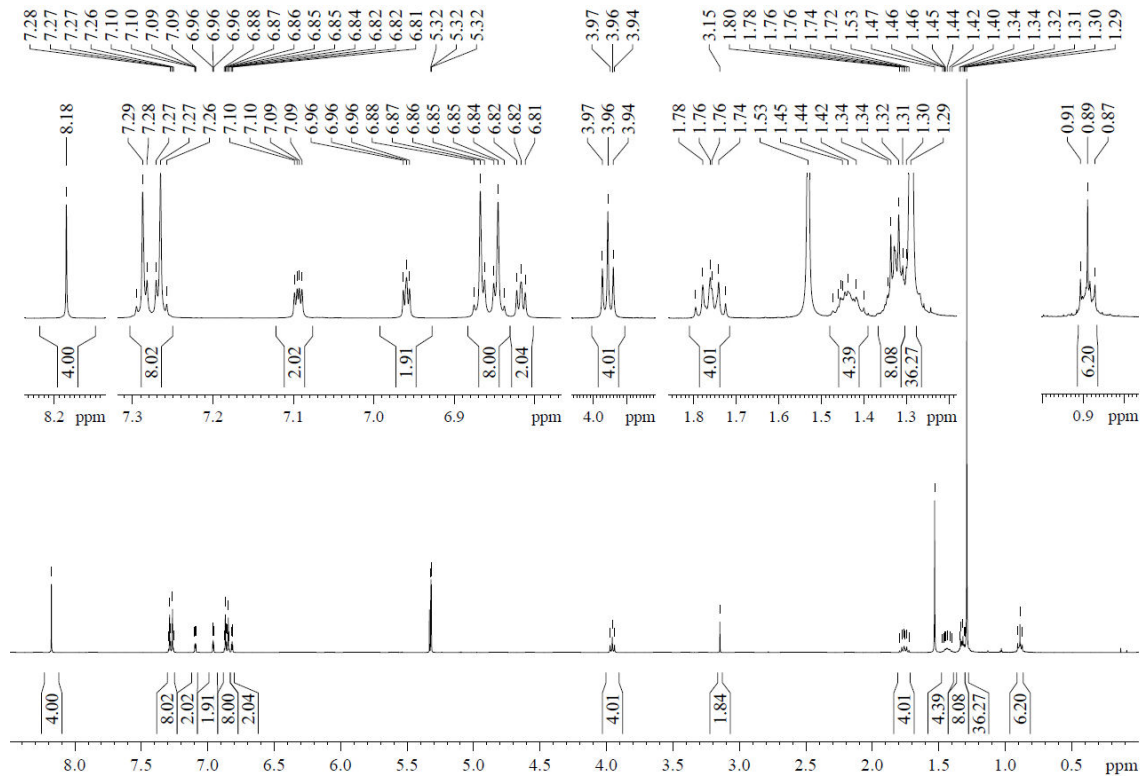


Abbildung 159. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **m-rPBI-H-R1**.

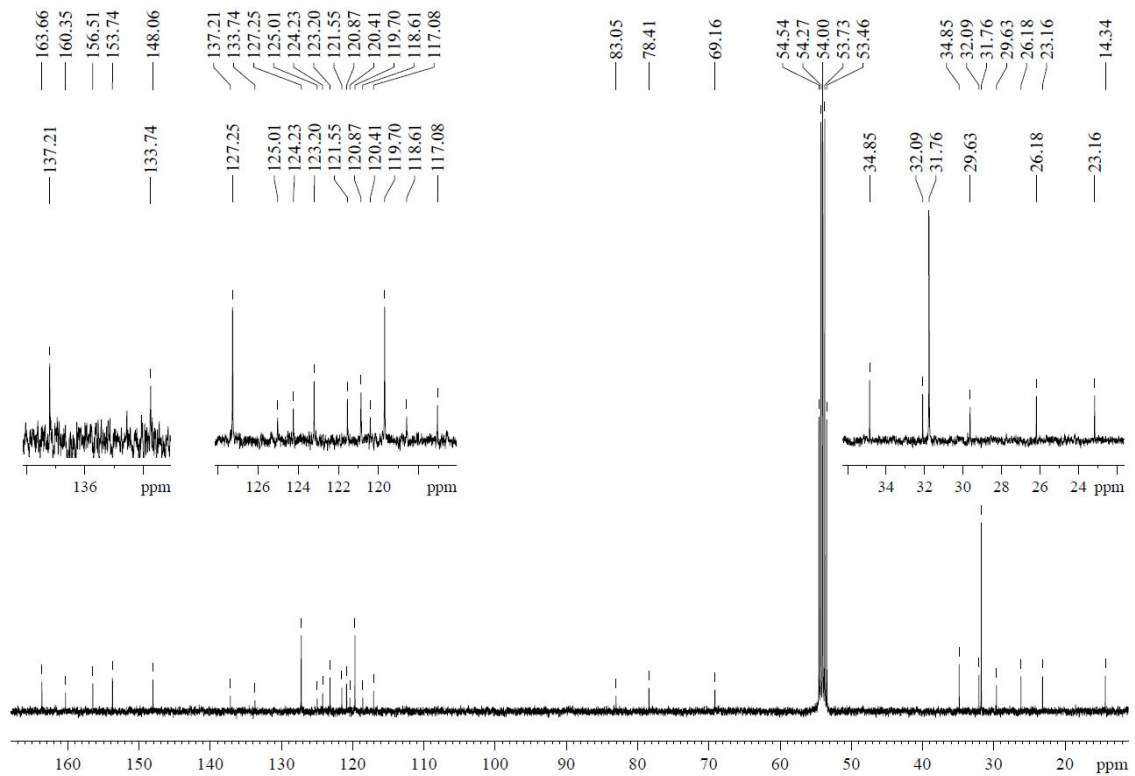


Abbildung 160. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (100 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **m-rPBI-H-R1**.

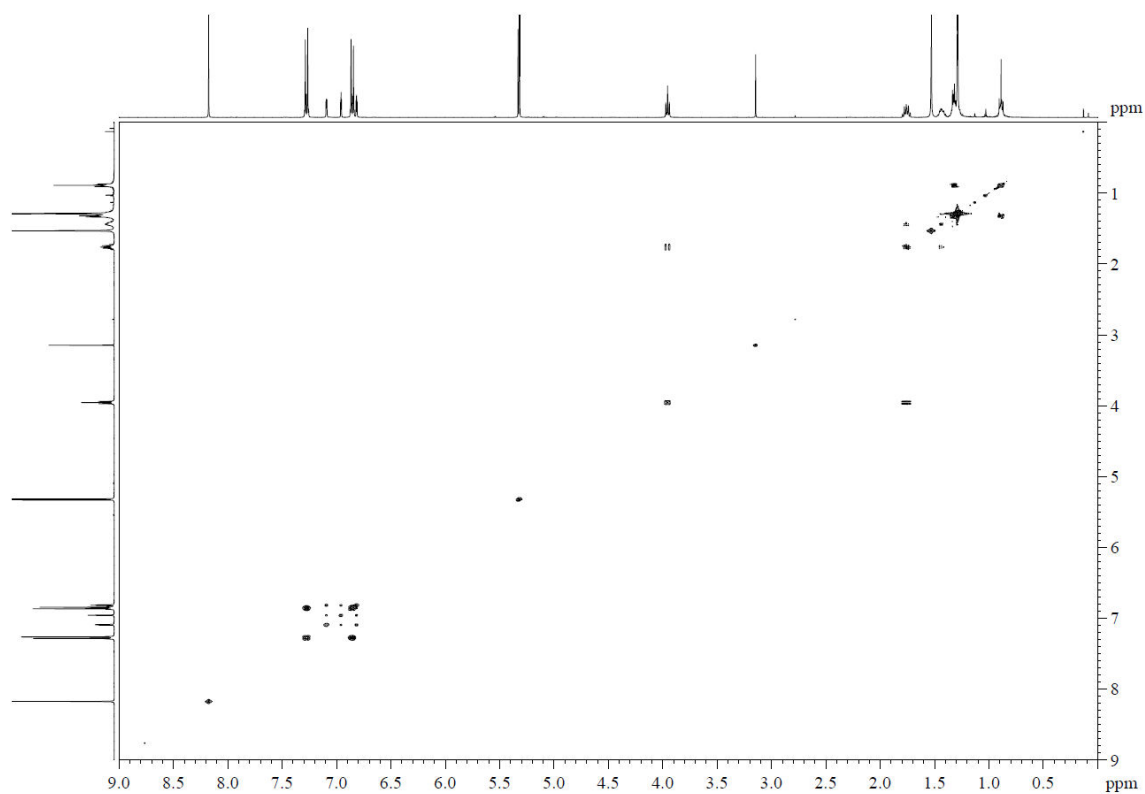


Abbildung 161. (^1H , ^1H)-COSY-NMR-Spektrum von **m-rPBI-H-R1**.

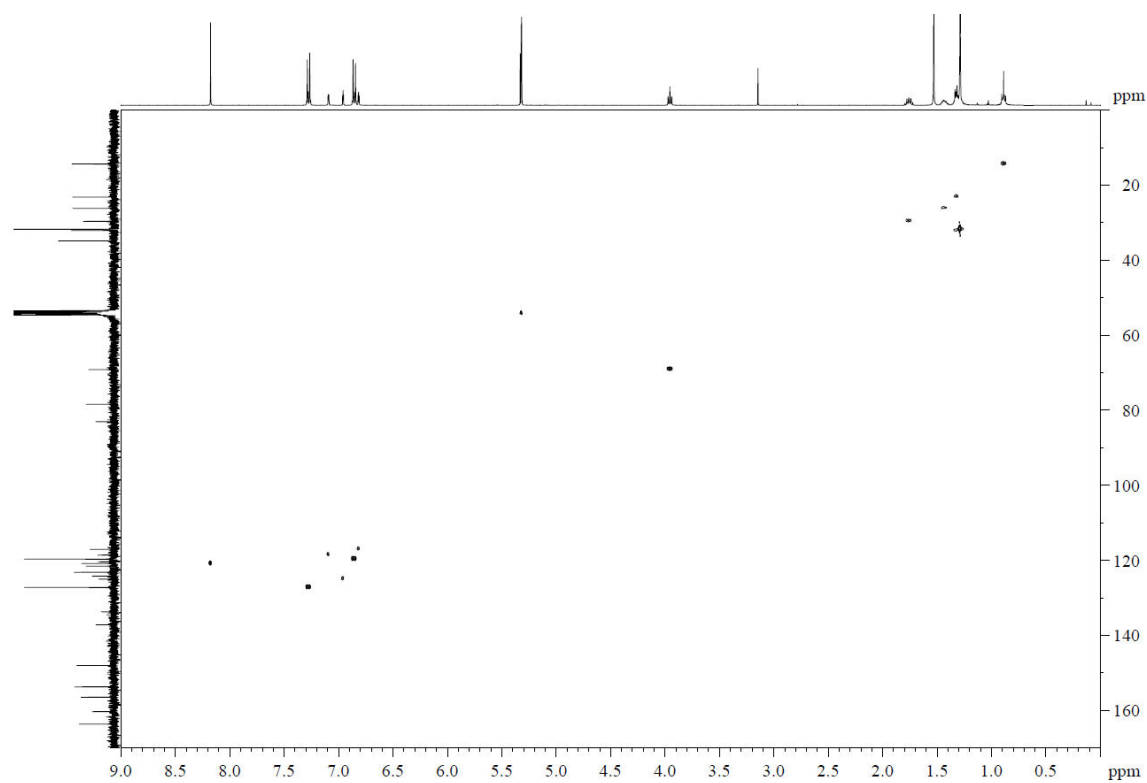
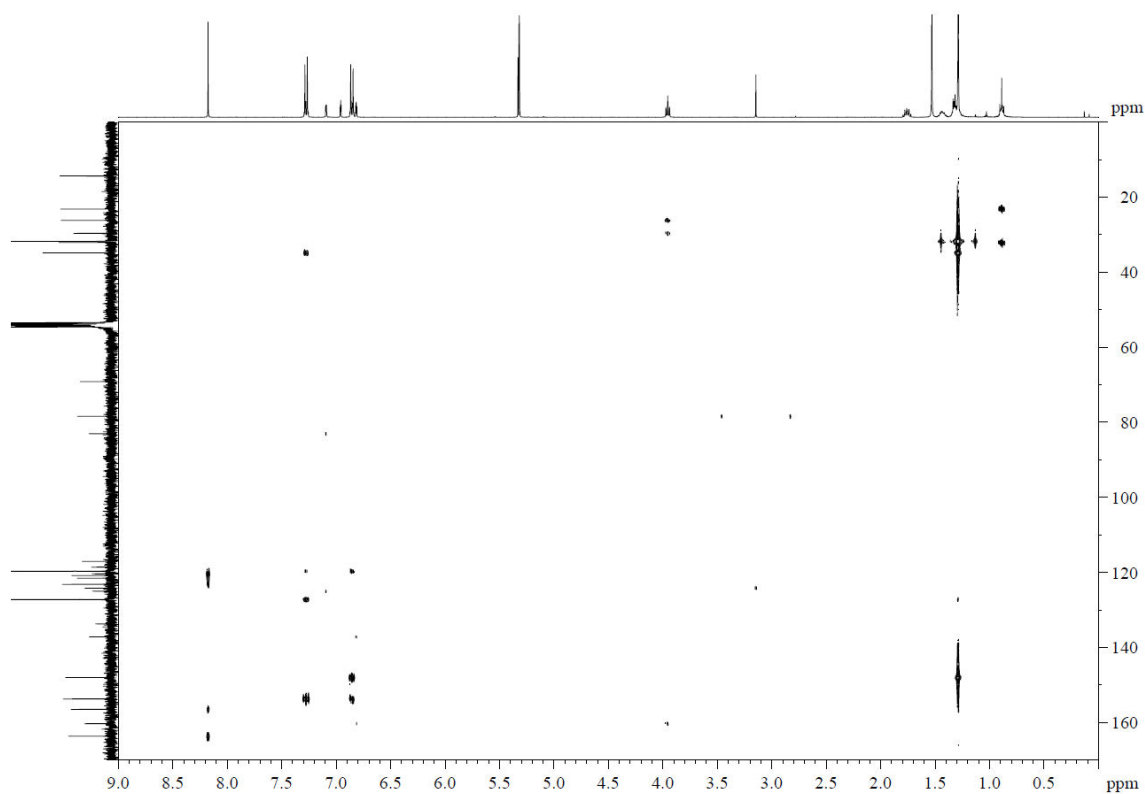
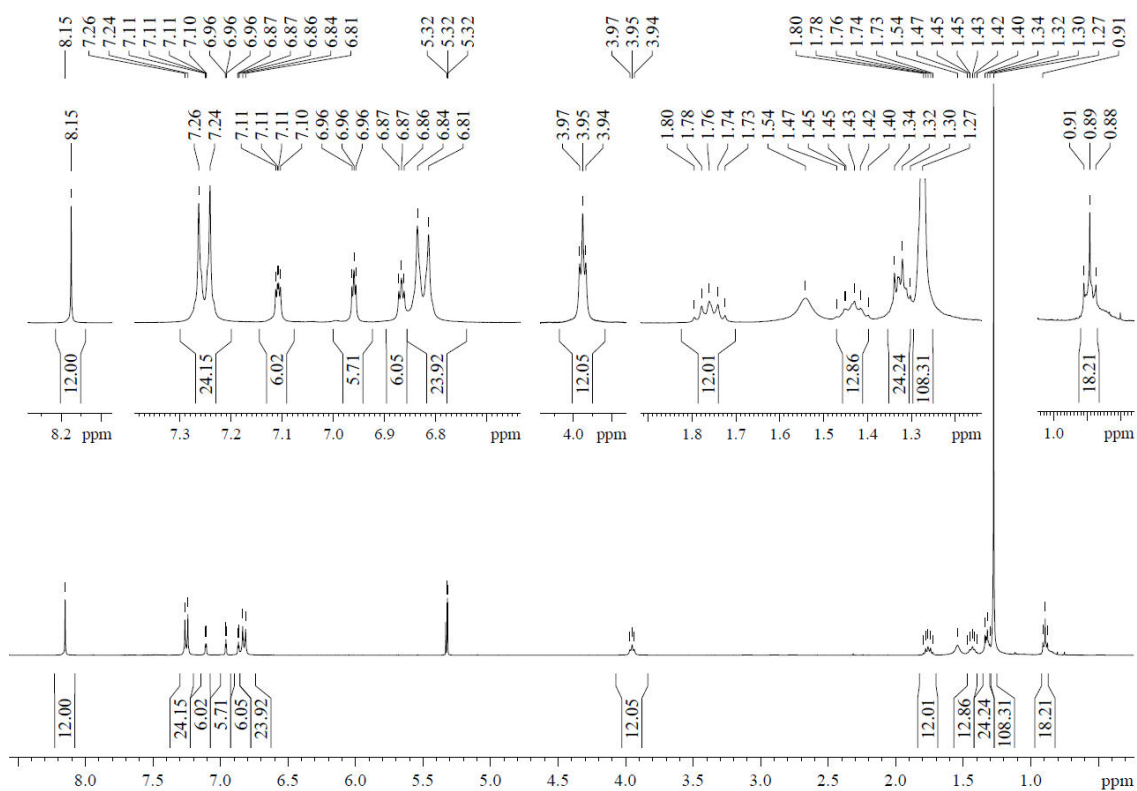


Abbildung 162. (^1H , ^{13}C)-HSQC-NMR-Spektrum von **m-rPBI-H-R1**.

Abbildung 163. $(^1\text{H}, ^{13}\text{C})$ -HMBC-NMR-Spektrum von *m-rPBI-H-R1*.Abbildung 164. ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von *Tri-R1*.

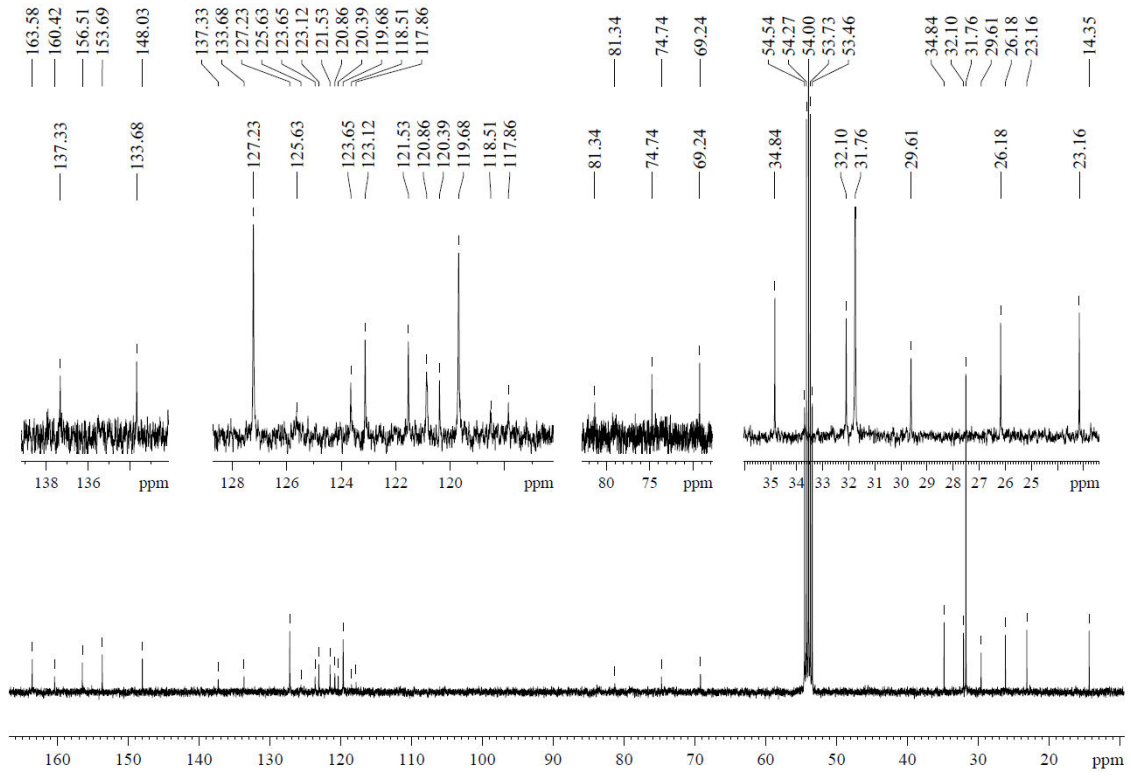


Abbildung 165. ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **Tri-R1**.

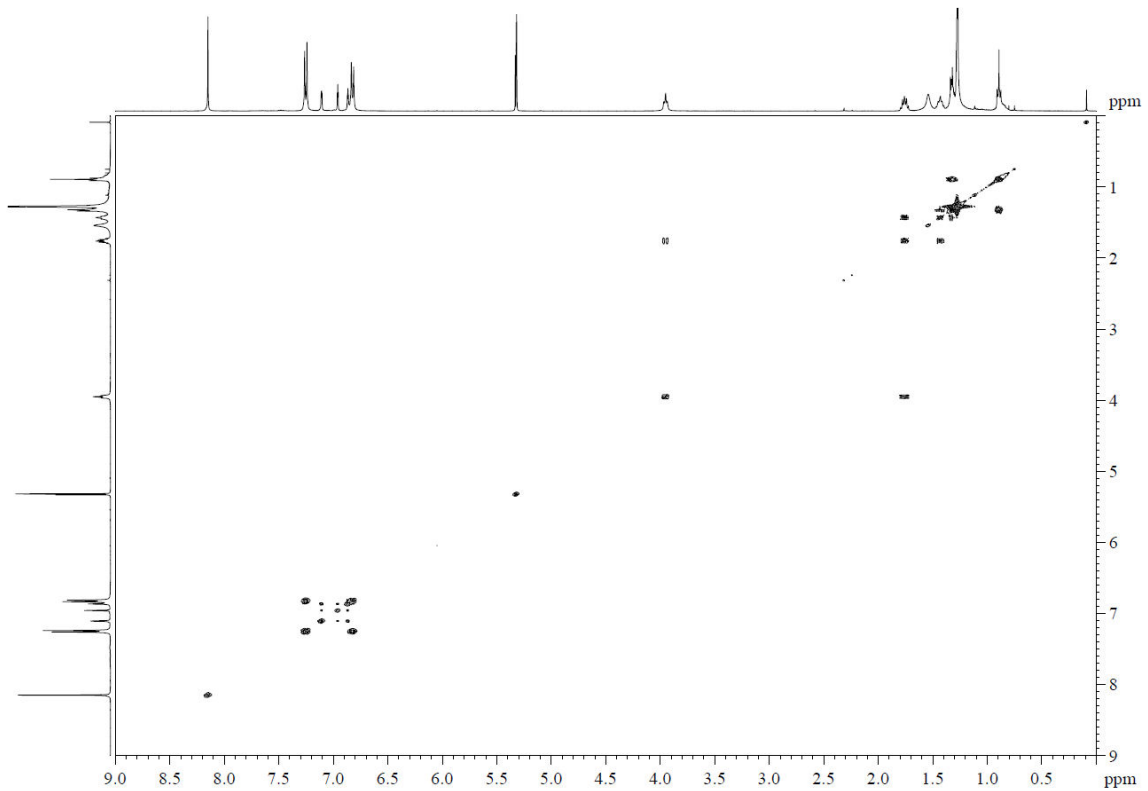


Abbildung 166. (^1H , ^1H)-COSY-NMR-Spektrum von **Tri-R1**.

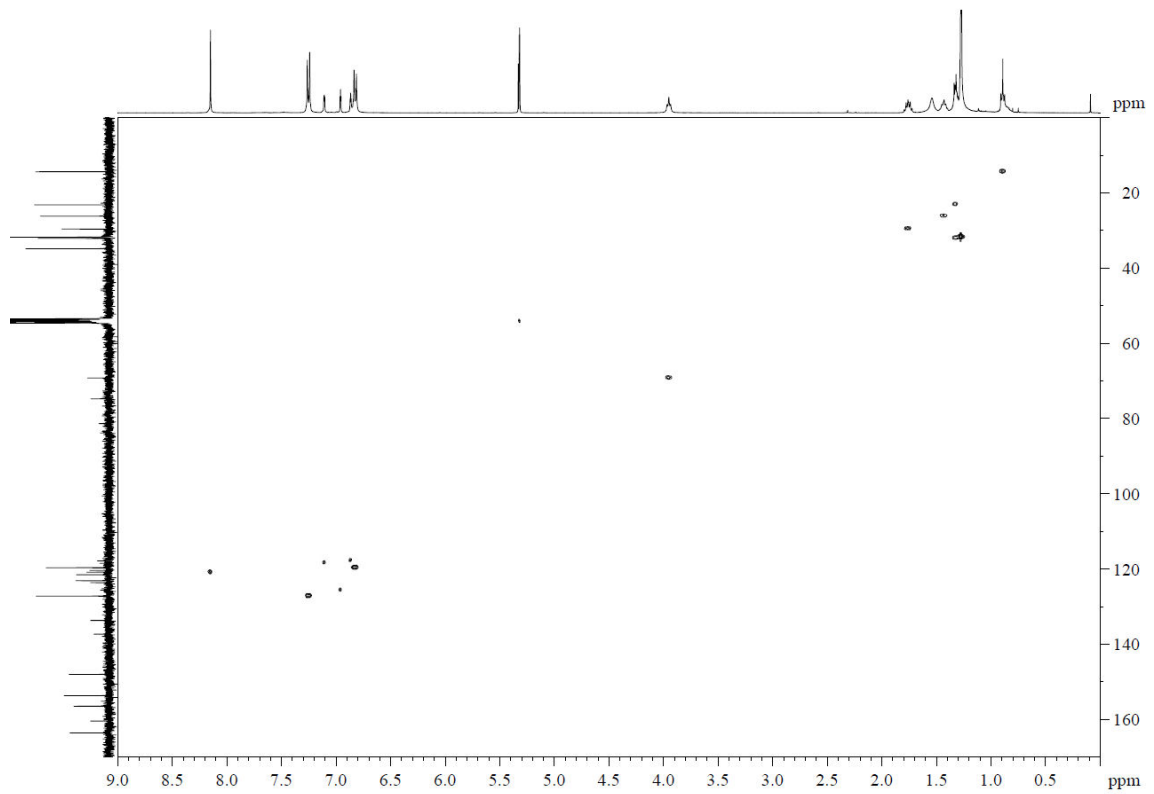


Abbildung 167. (^1H , ^{13}C)-HSQC-NMR-Spektrum von Tri-R1.

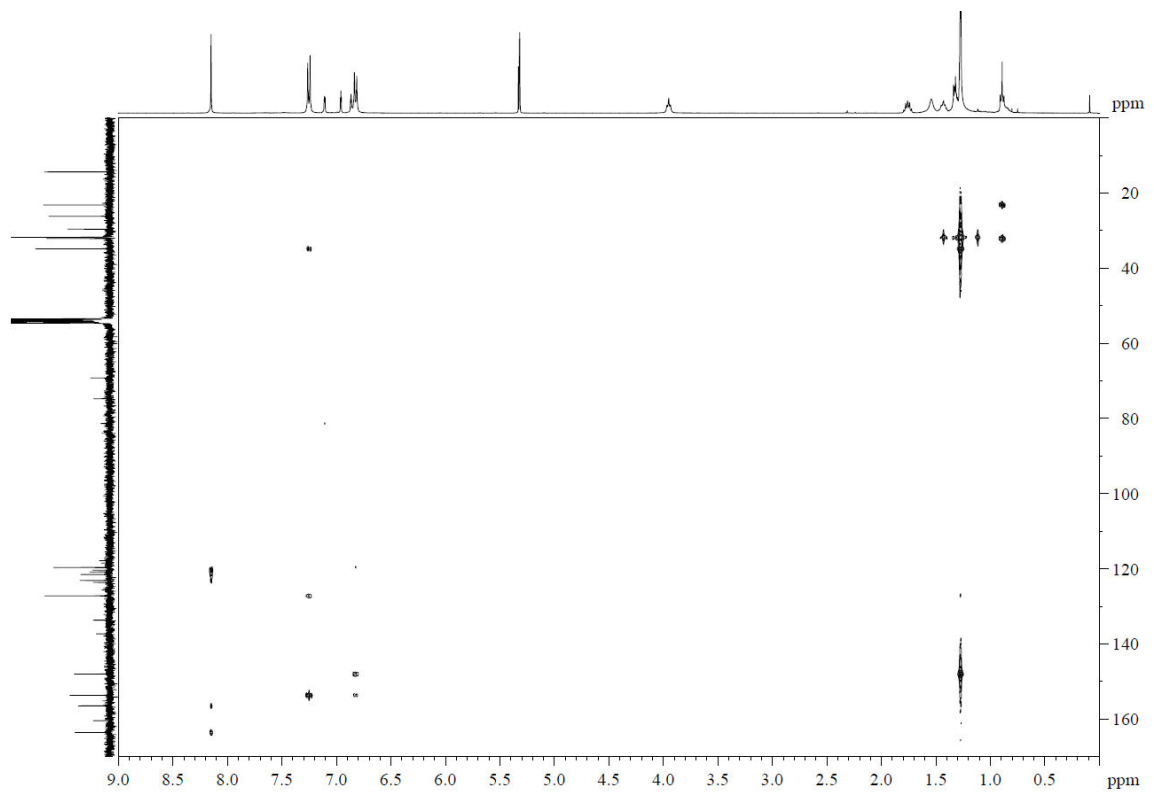


Abbildung 168. (^1H , ^{13}C)-HMBC-NMR-Spektrum von Tri-R1.

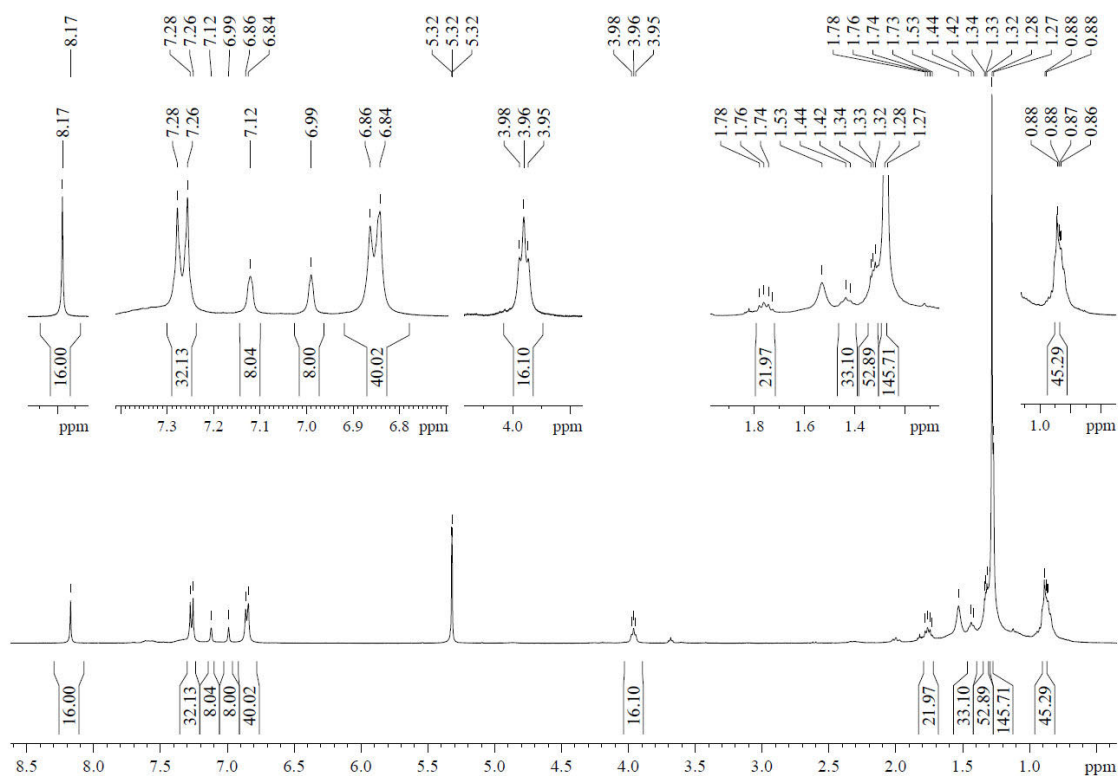


Abbildung 169. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) von Tet-R1.

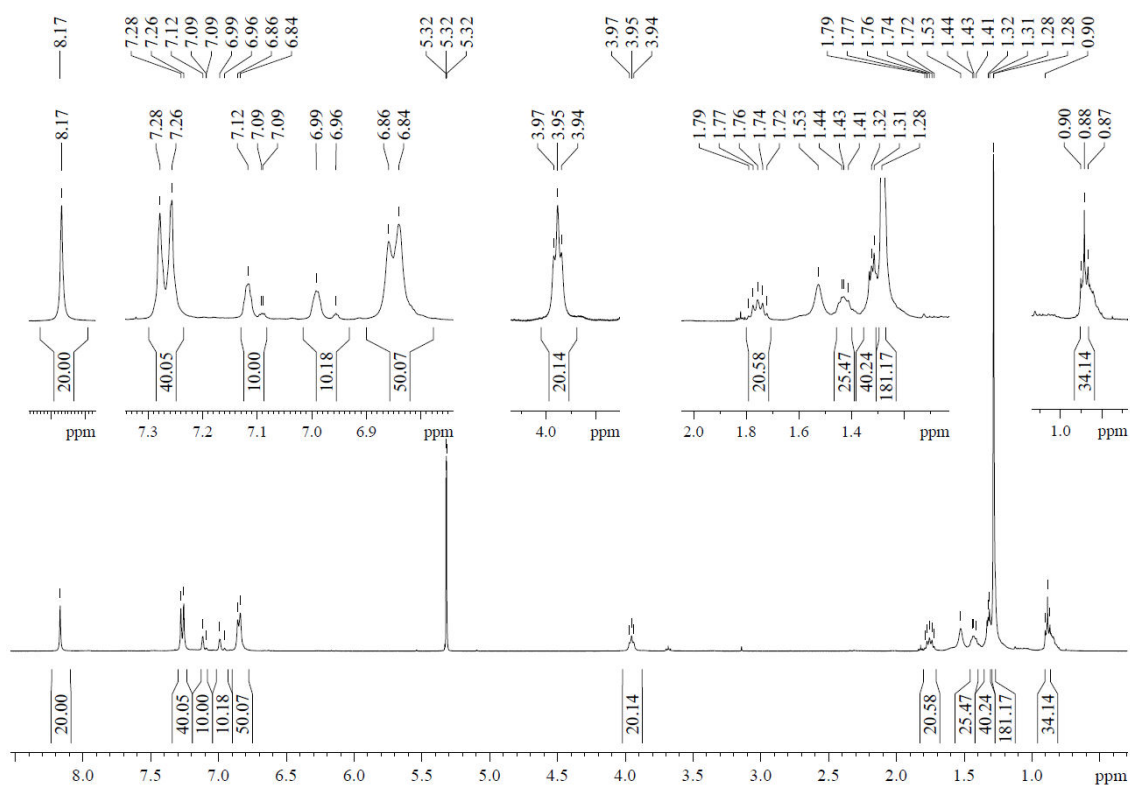


Abbildung 170. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) von Pen-R1.

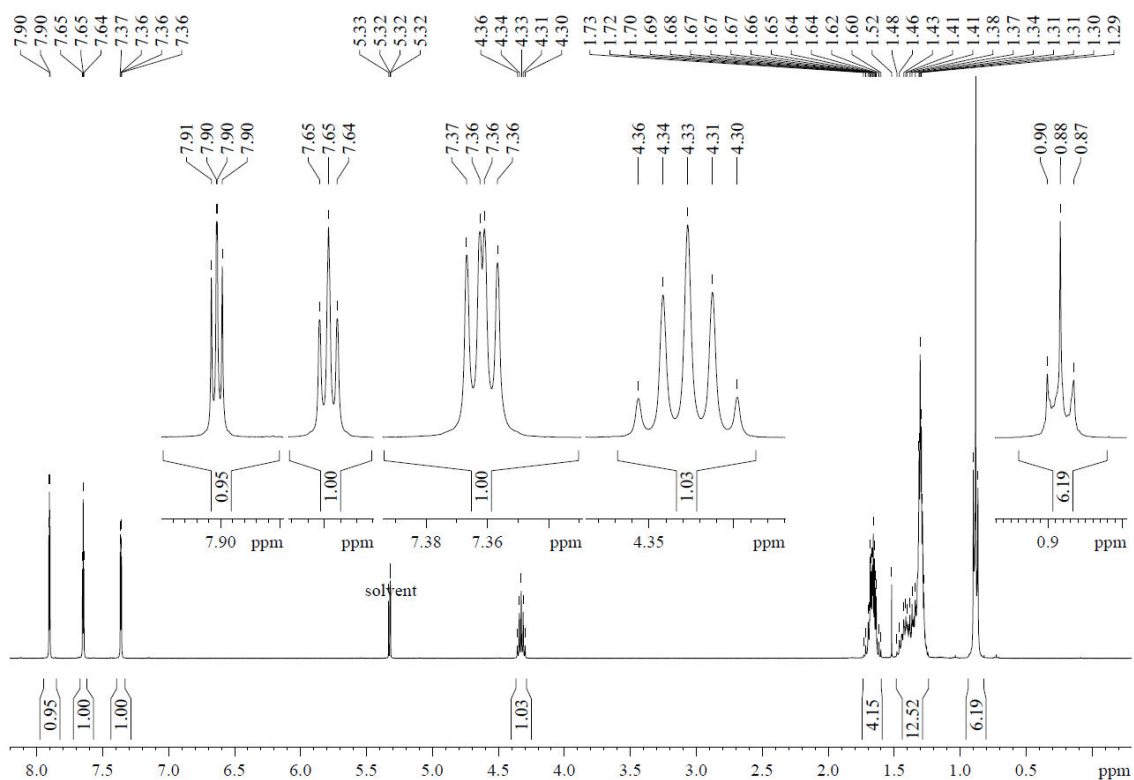


Abbildung 171. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von Verbindung 10.

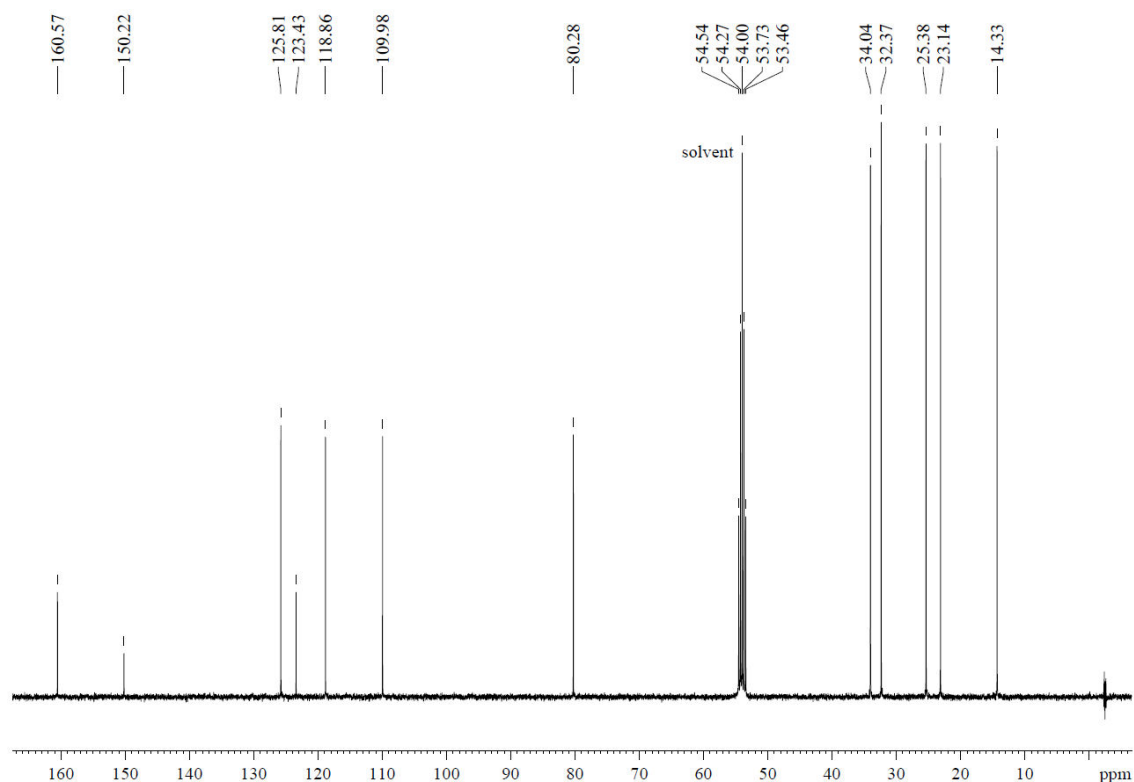


Abbildung 172. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (100 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von Verbindung 10.

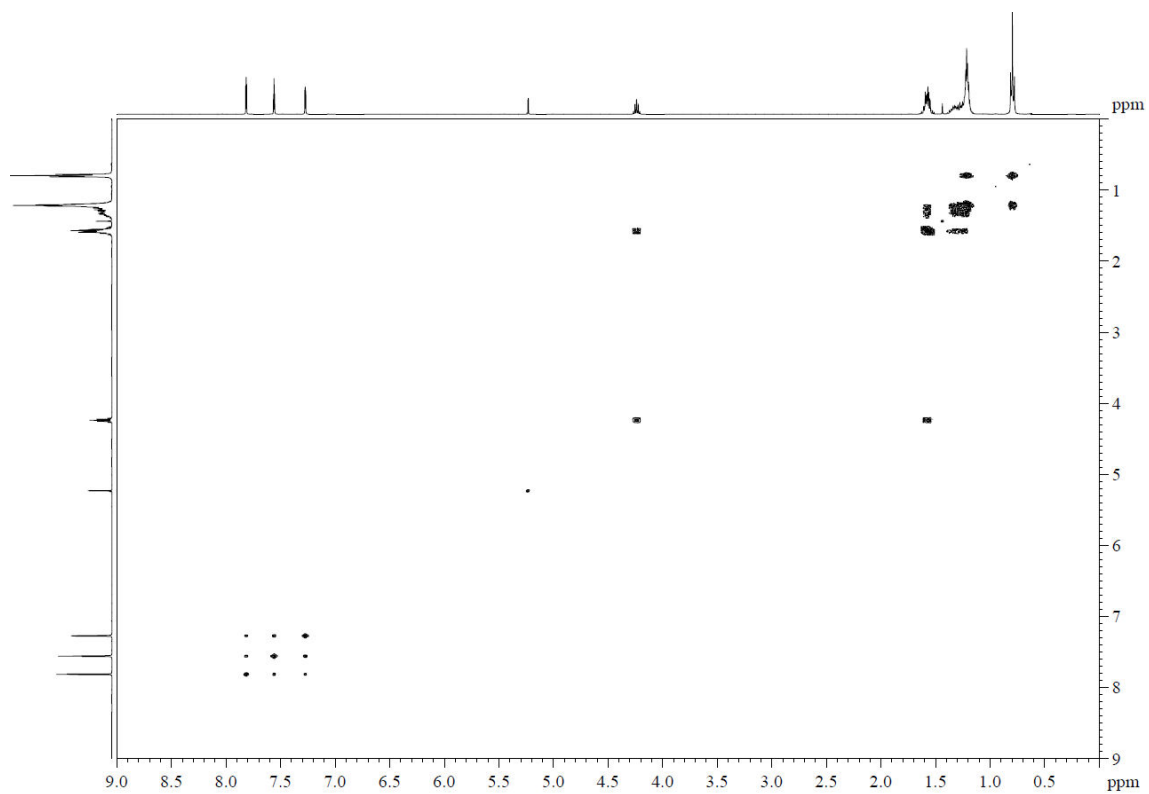


Abbildung 173. (^1H , ^1H)-COSY-NMR-Spektrum von Verbindung 10.

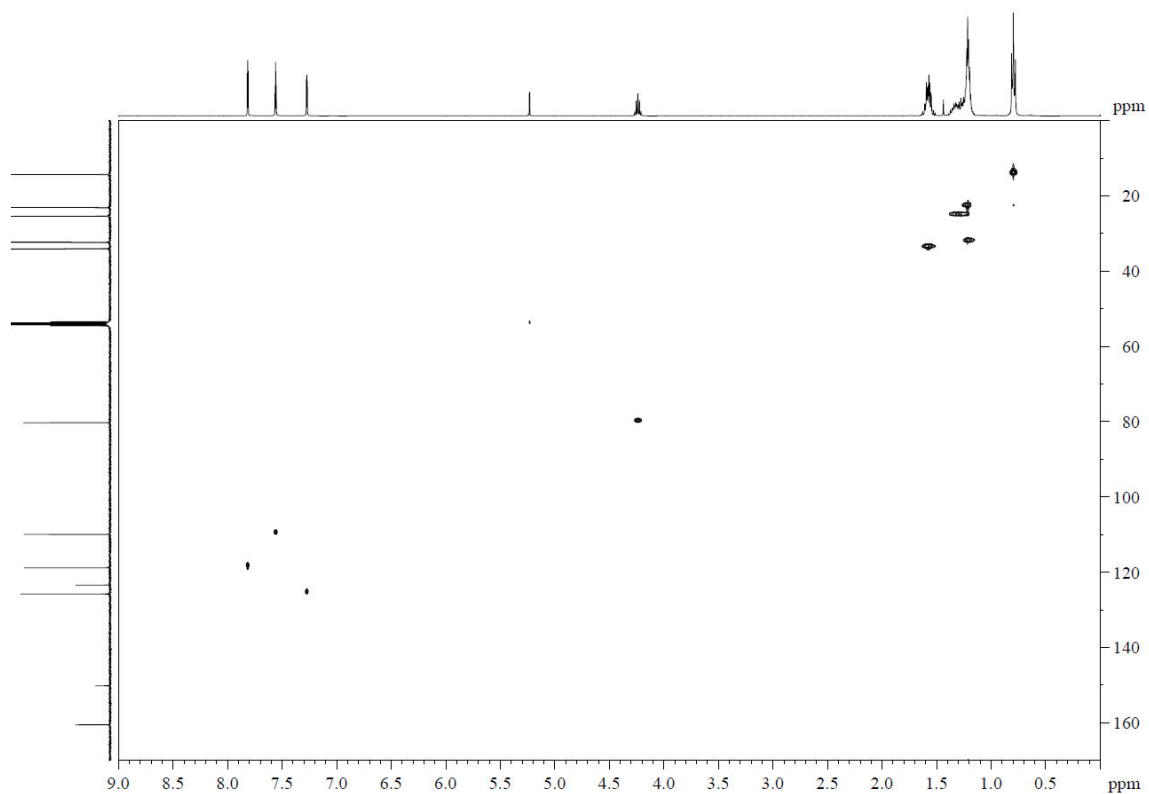


Abbildung 174. (^1H , ^{13}C)-HSQC-NMR-Spektrum von Verbindung 10.

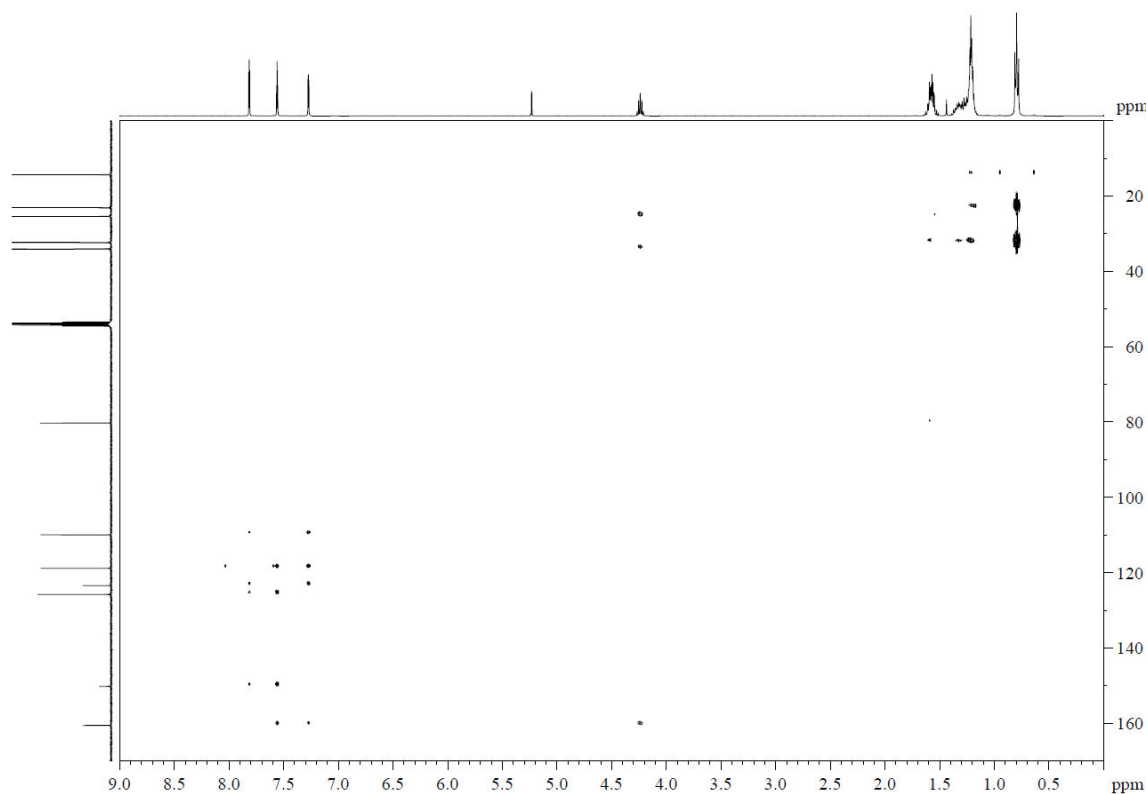


Abbildung 175. (^1H , ^{13}C)-HMBC-NMR-Spektrum von Verbindung 10.

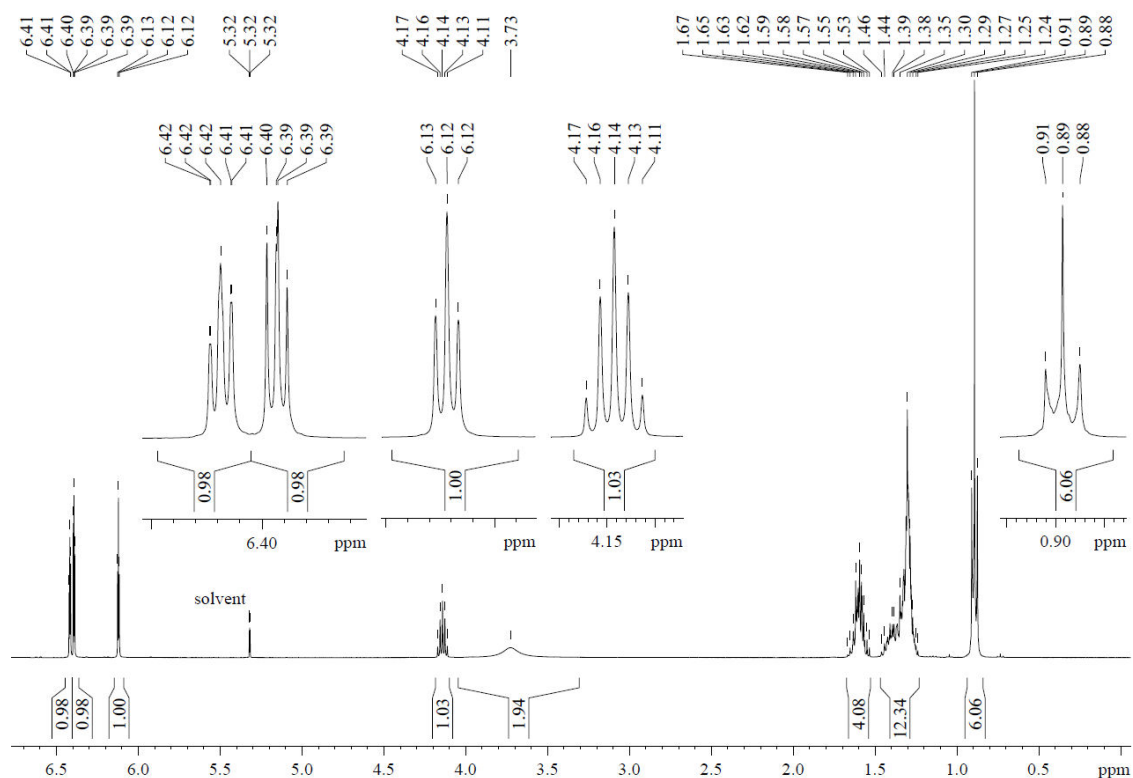


Abbildung 176. ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von Verbindung 12.

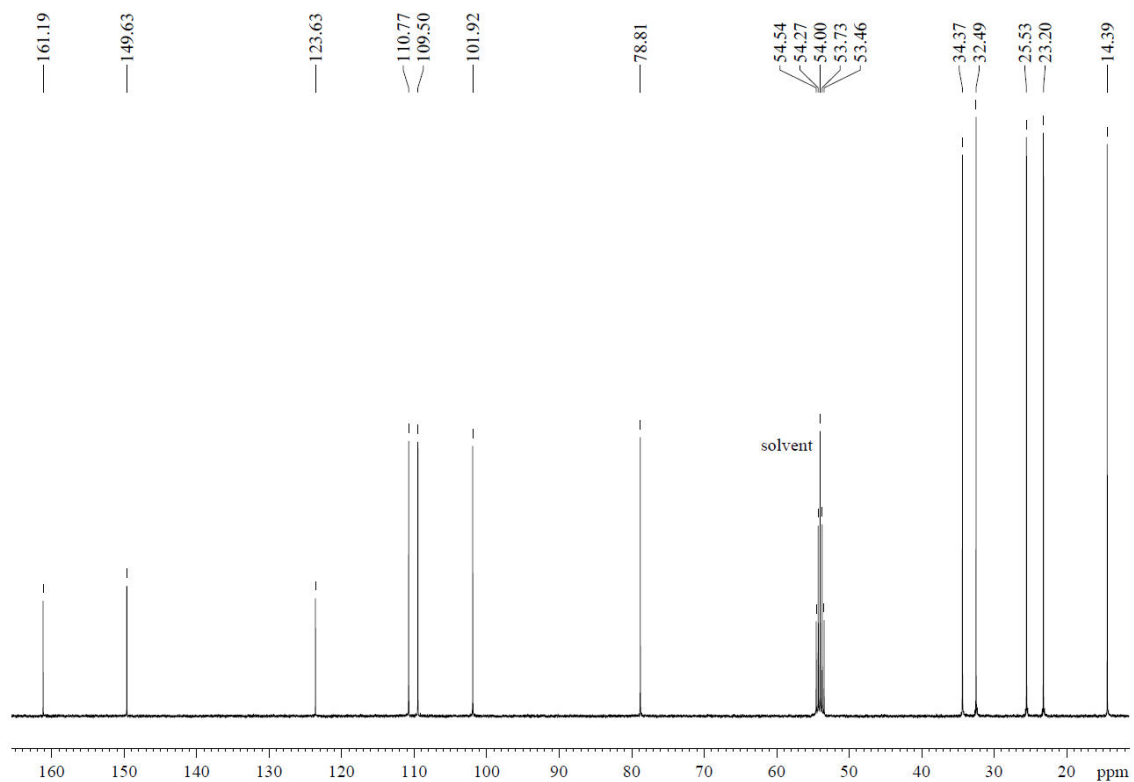


Abbildung 177. ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von Verbindung **12**.

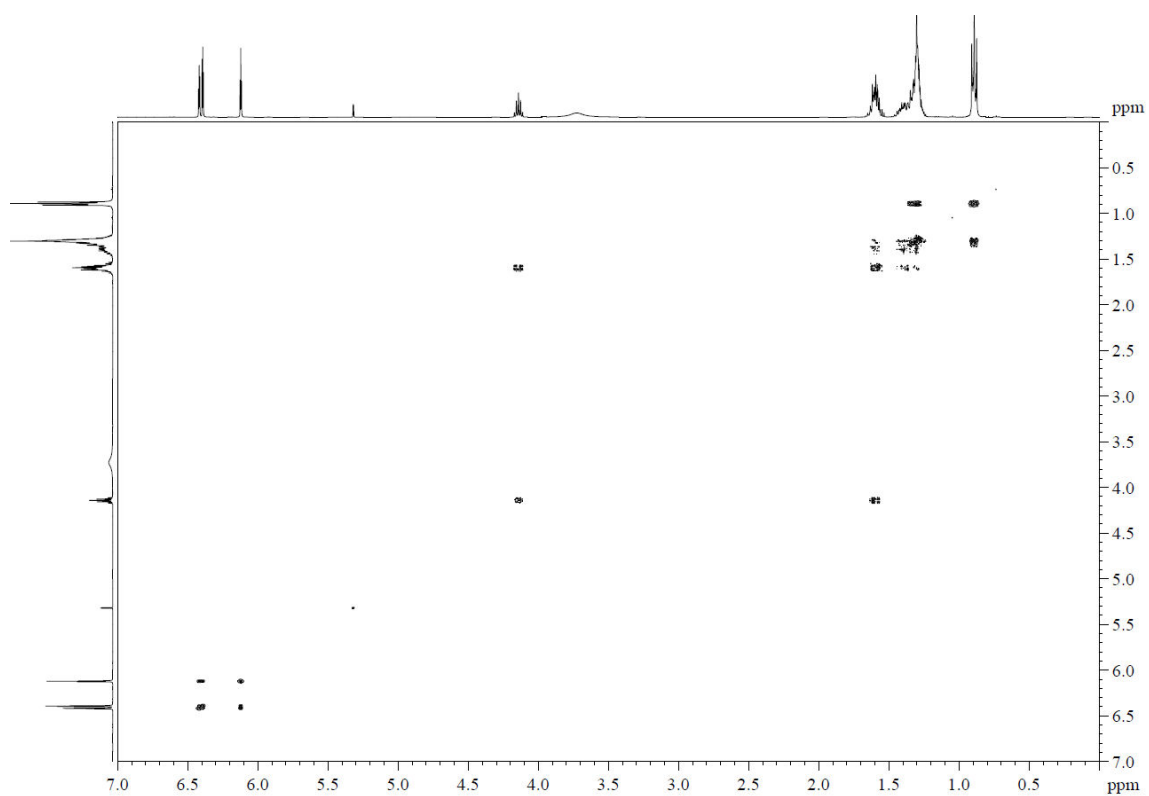


Abbildung 178. $(^1\text{H}, ^1\text{H})$ -COSY-NMR-Spektrum von Verbindung **12**.

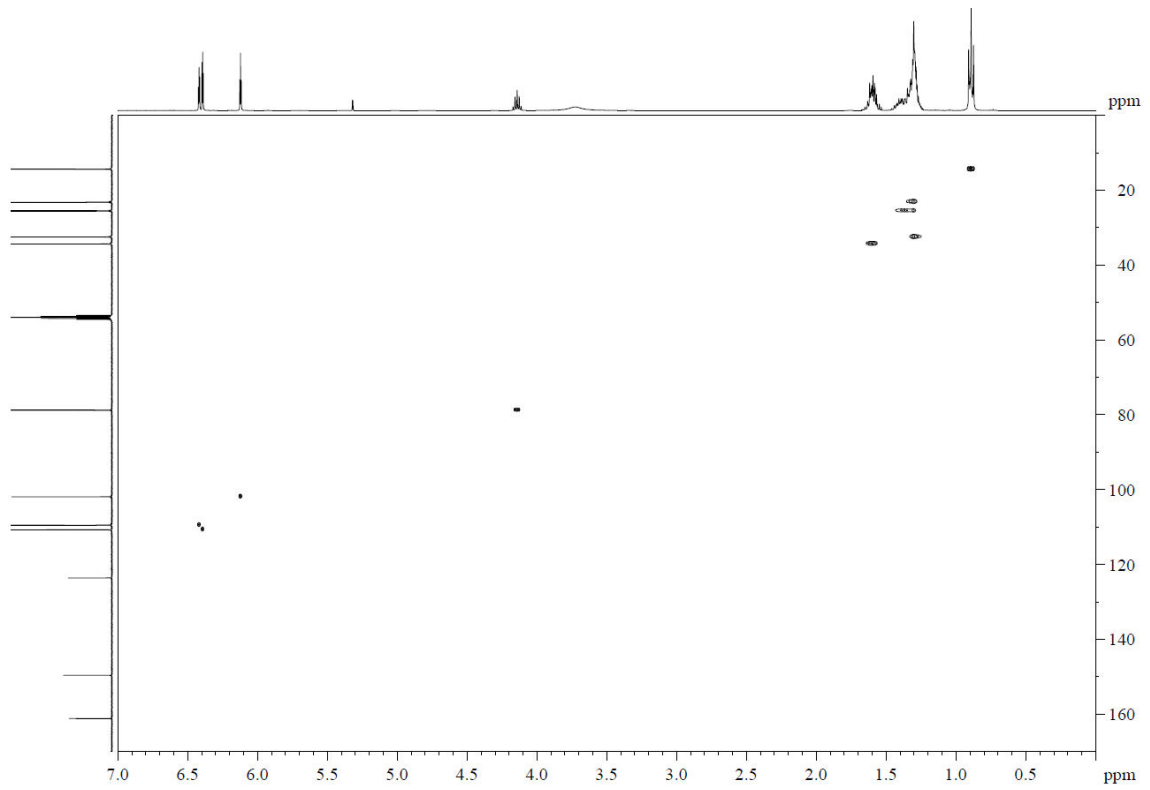


Abbildung 179. (^1H , ^{13}C)-HSQC-NMR-Spektrum von Verbindung 12.

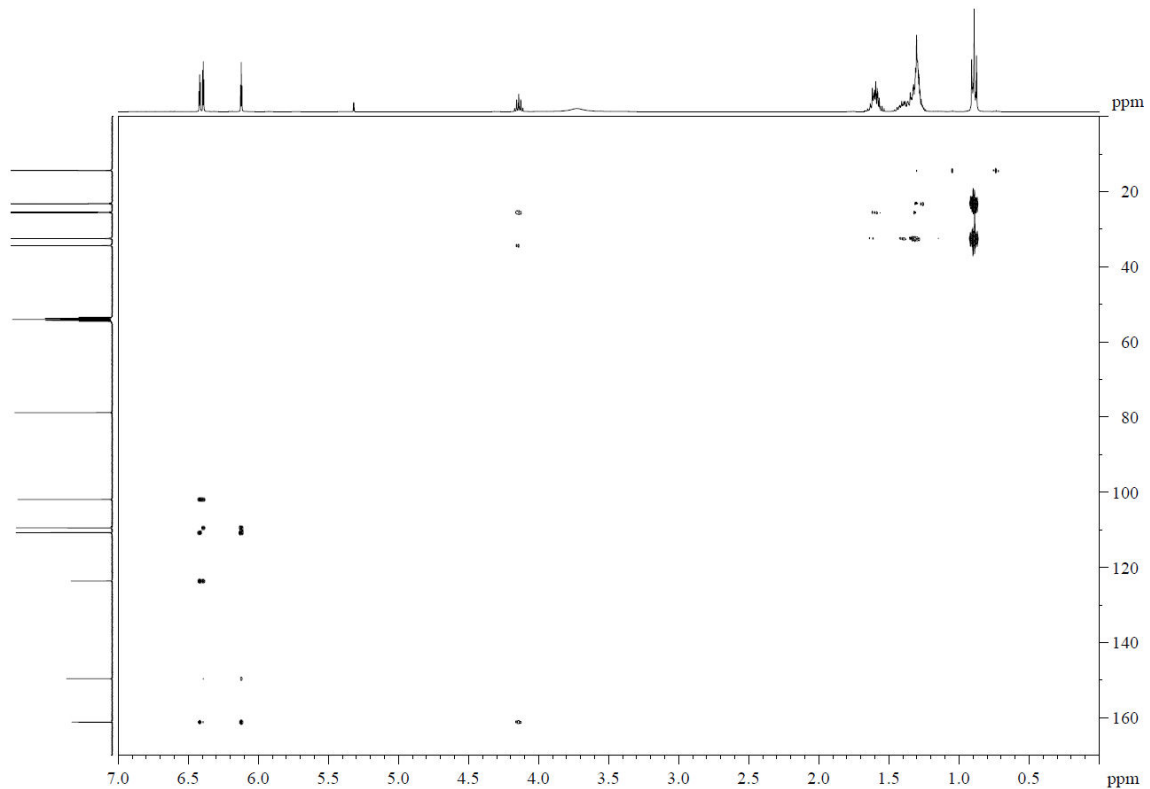
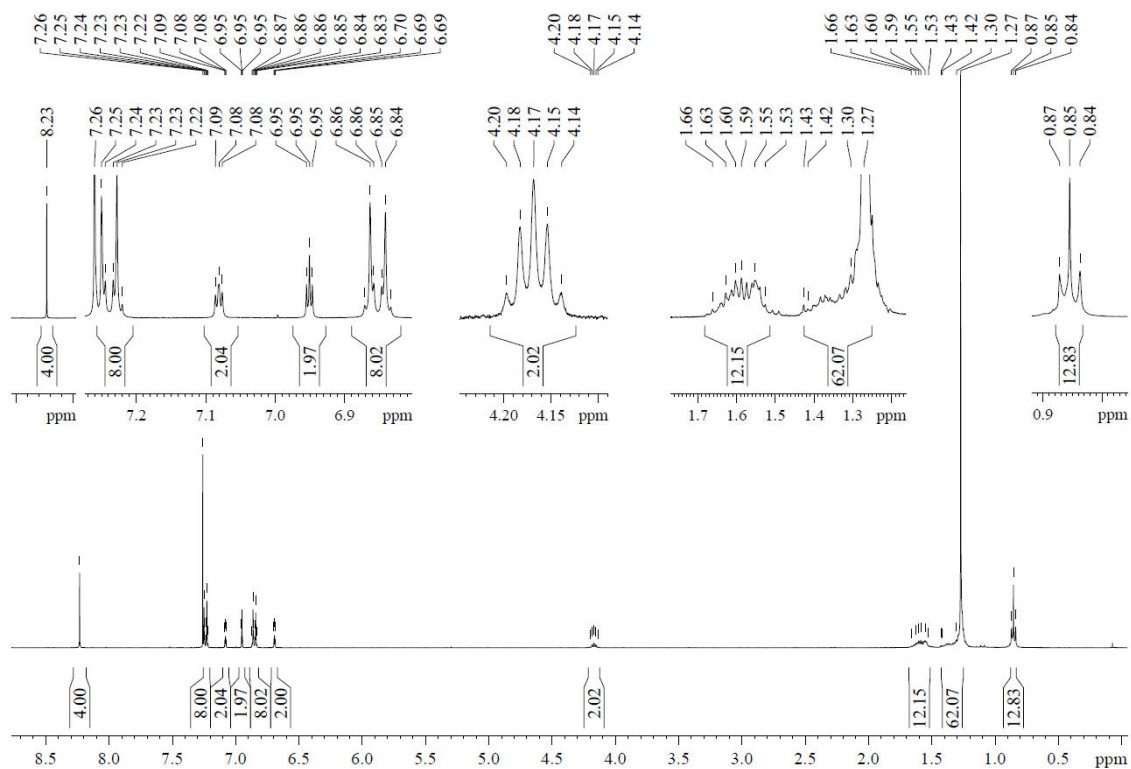
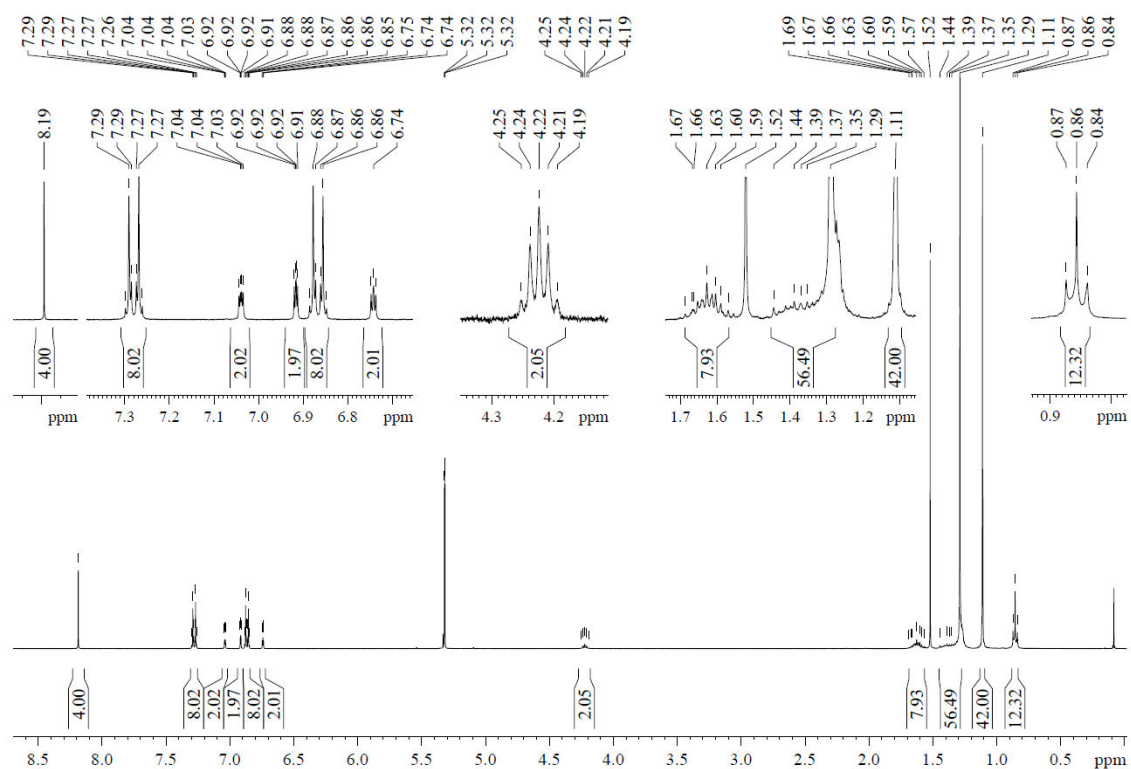


Abbildung 180. (^1H , ^{13}C)-HMBC-NMR-Spektrum von Verbindung 12.

Abbildung 181. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃, 298 K) von *m*-Br₂rPBI-R₂.Abbildung 182. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) von *m*-rPBI-TIPS-R₂.

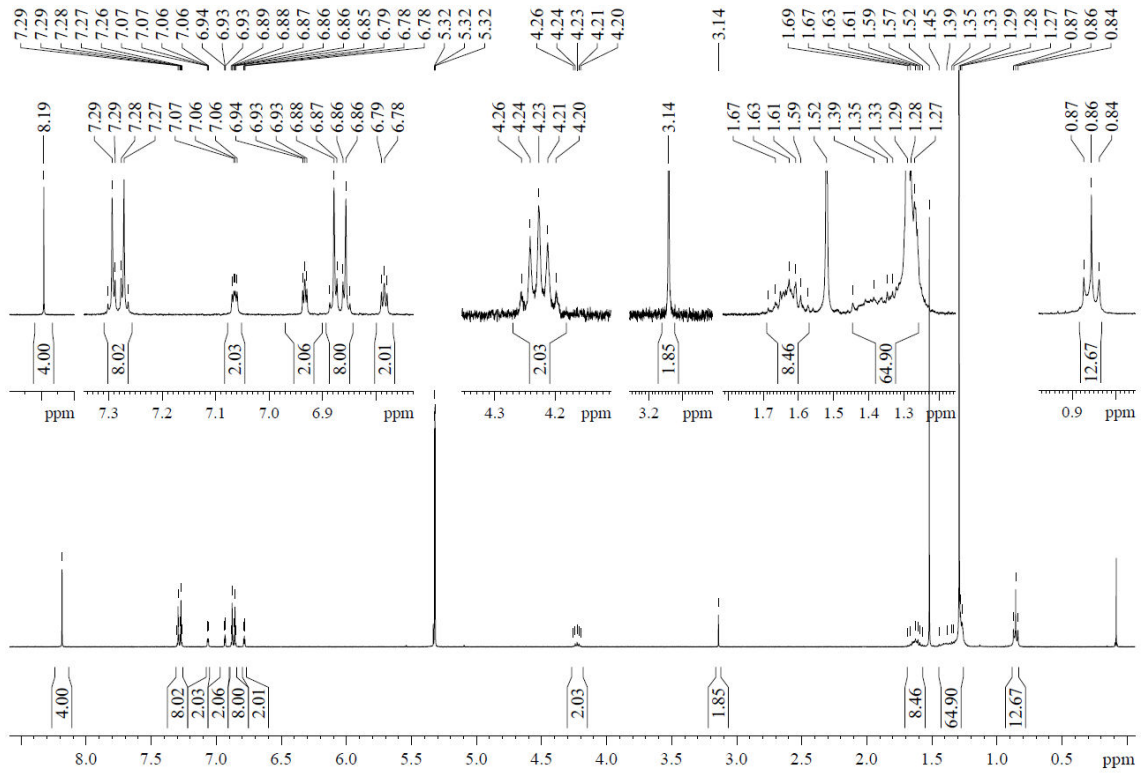


Abbildung 183. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) von m-rPBI-H-R2.

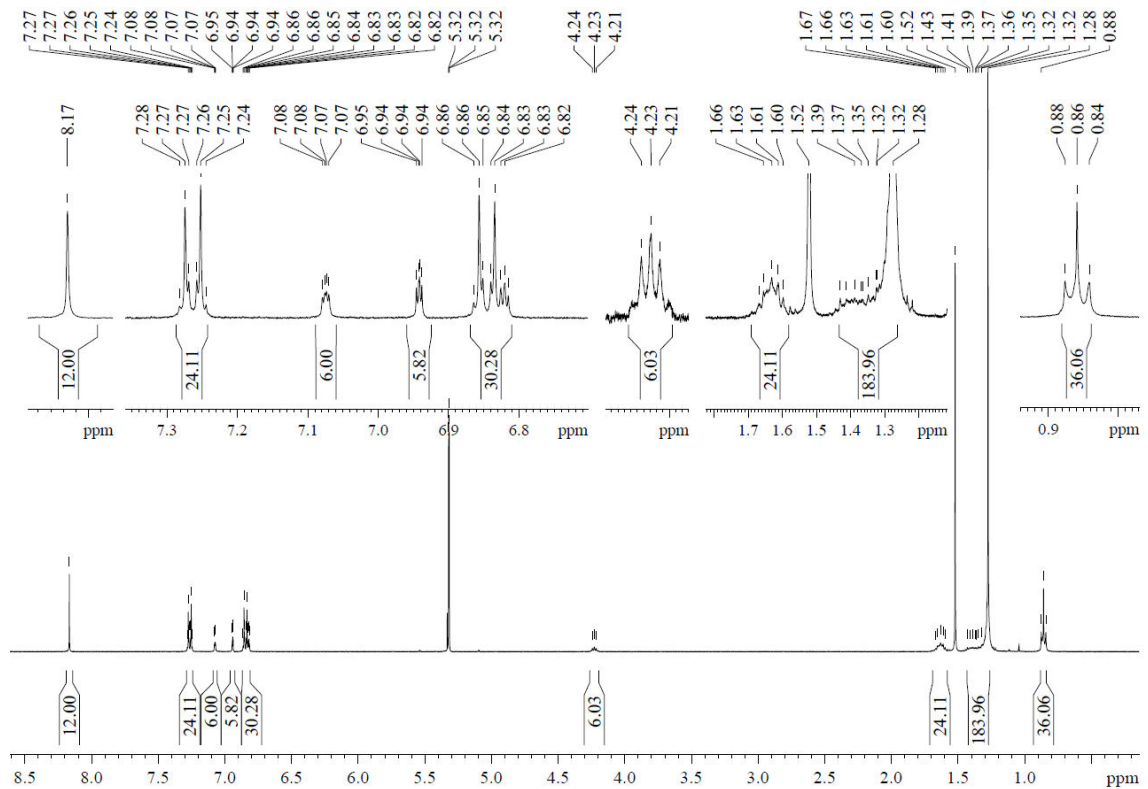
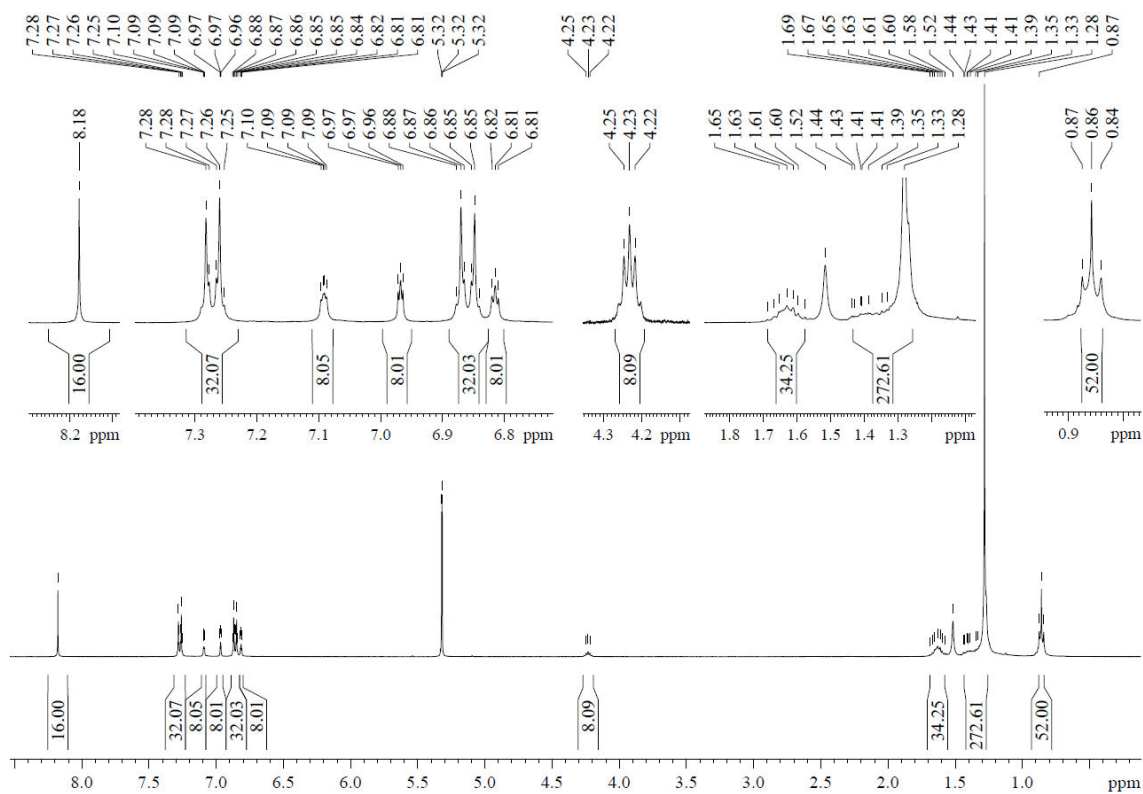
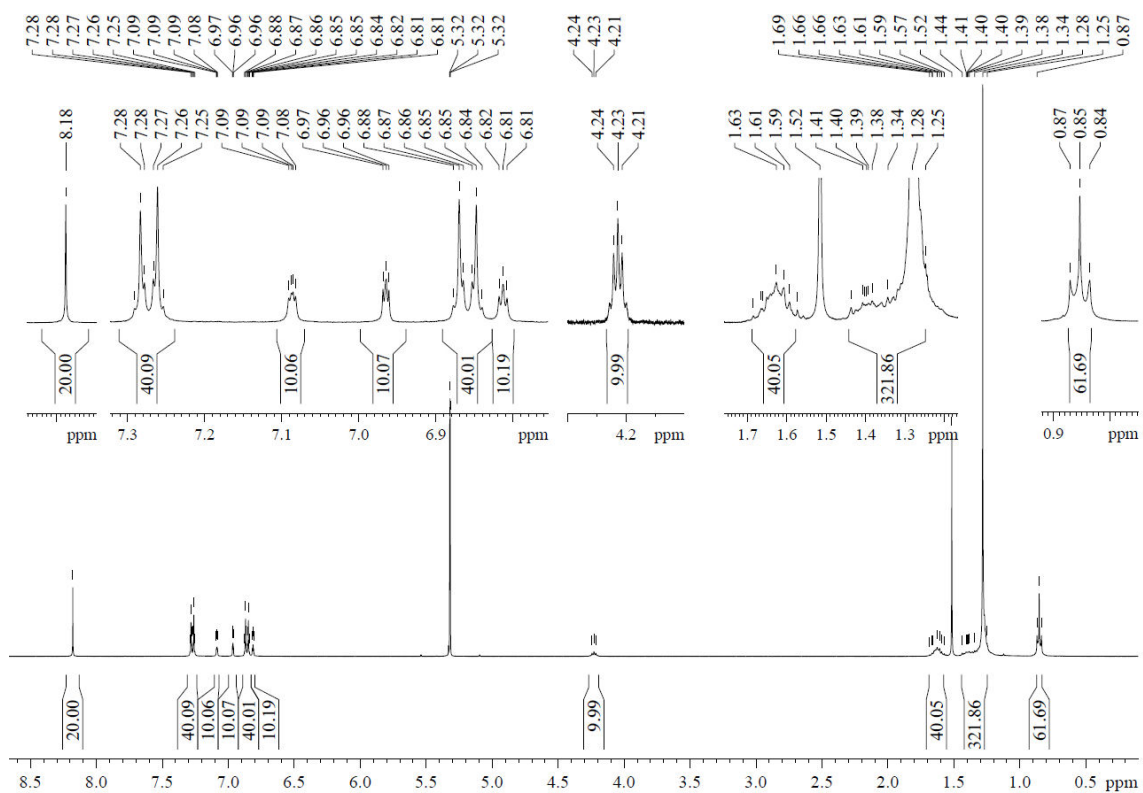


Abbildung 184. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) von Tri-R2.

Abbildung 185. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) von Tet-R2.Abbildung 186. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) von Pen-R2.

Massenspektren

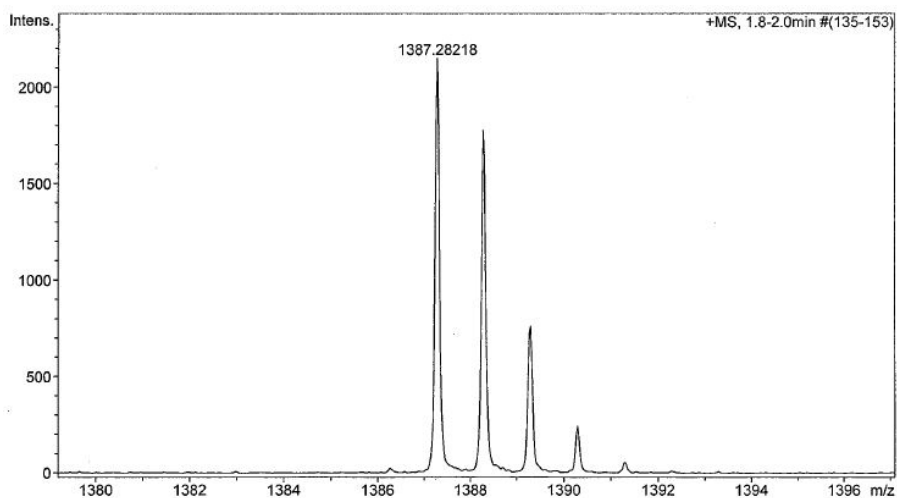


Abbildung 187. HRMS ESI (positiv) von m-I₂rPBI.

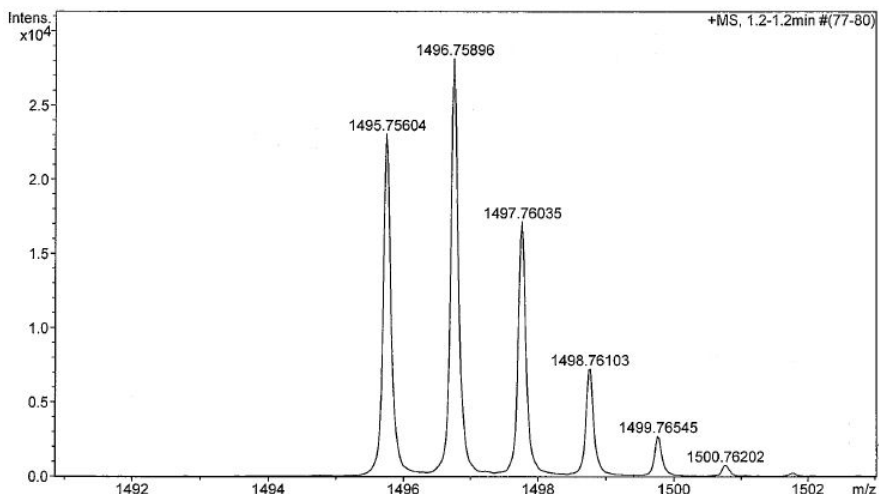


Abbildung 188. HRMS ESI (positiv) von m-rPBI-TIPS.

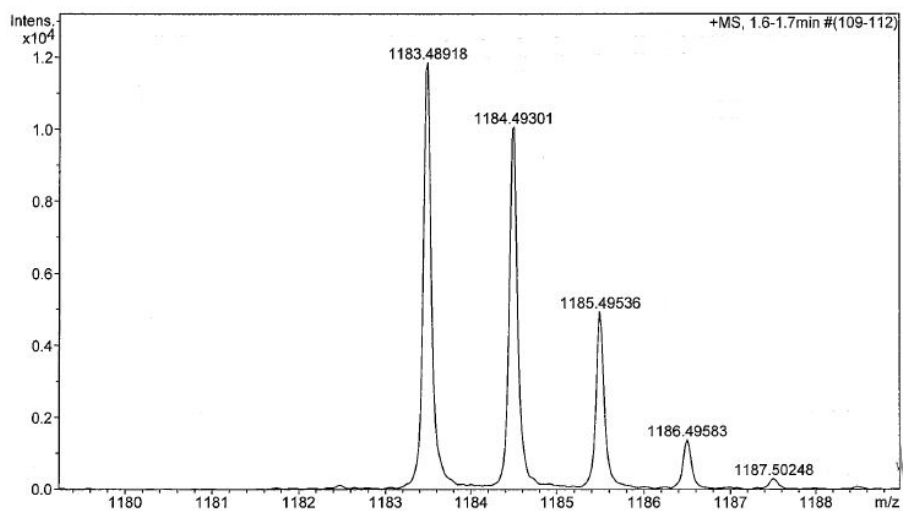


Abbildung 189 HRMS ESI (positiv) von m-rPBI-H.

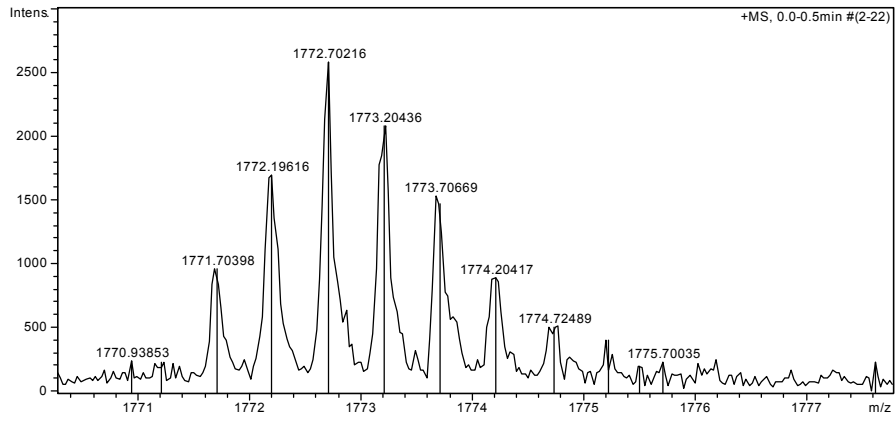


Abbildung 190. HRMS ESI (positiv) von Tri.

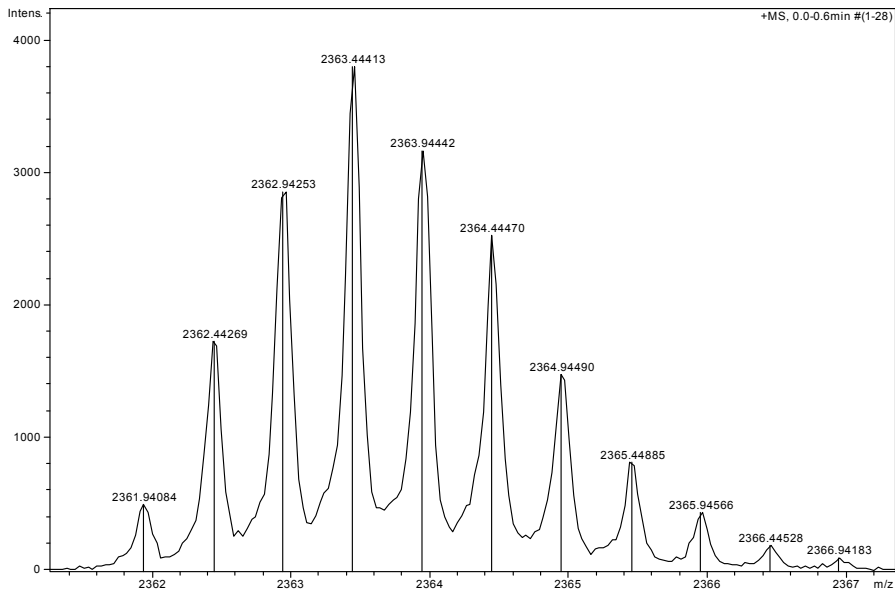


Abbildung 191. HRMS ESI (positiv) von Tet.

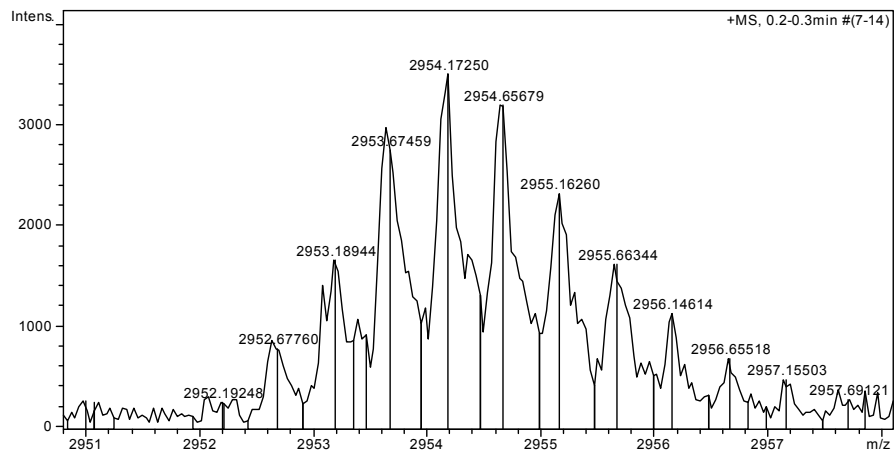


Abbildung 192. HRMS ESI (positiv) von Pen.

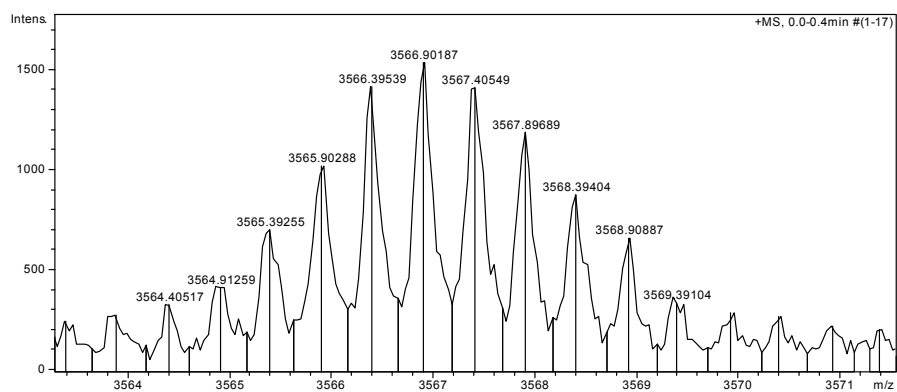


Abbildung 193. HRMS ESI (positiv) von Hex.

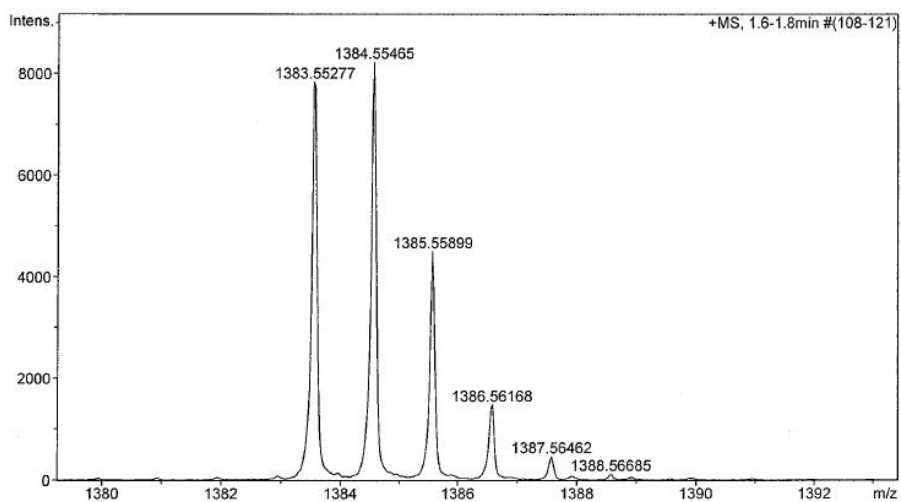


Abbildung 194. HRMS ESI (positiv) von Tri-ref.

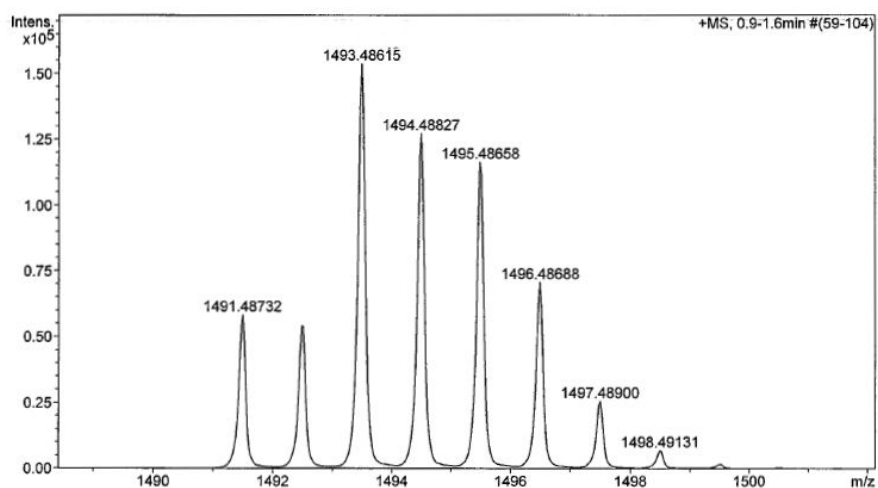


Abbildung 195. HRMS ESI (positiv) von m-Br₂rPBI-R1.

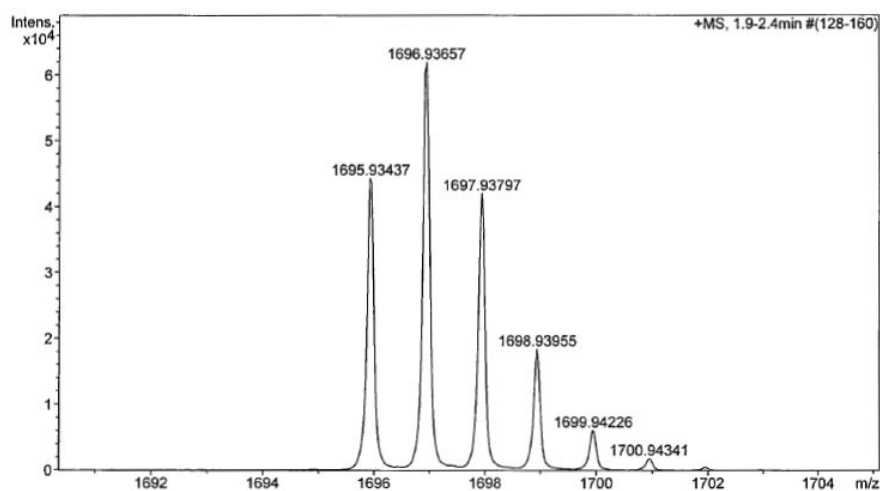


Abbildung 196. HRMS ESI (positiv) von m-rPBI-TIPS-R1.

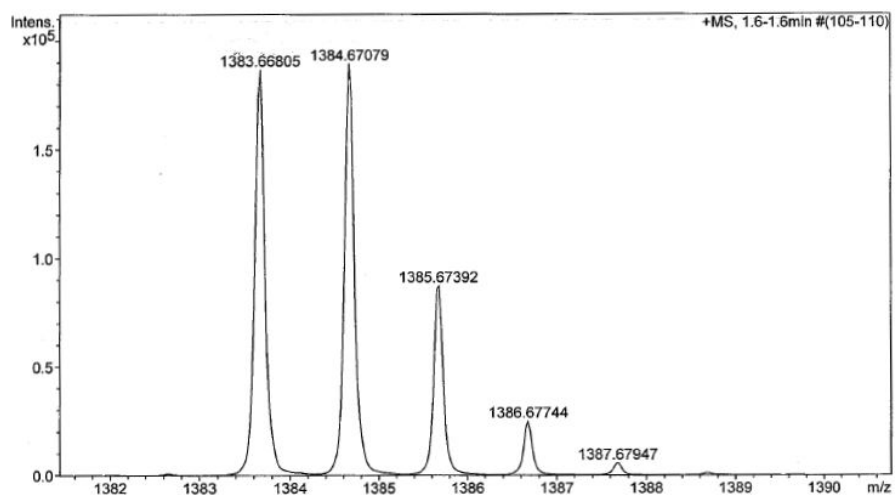


Abbildung 197. HRMS ESI (positiv) von m-rPBI-H-R1.

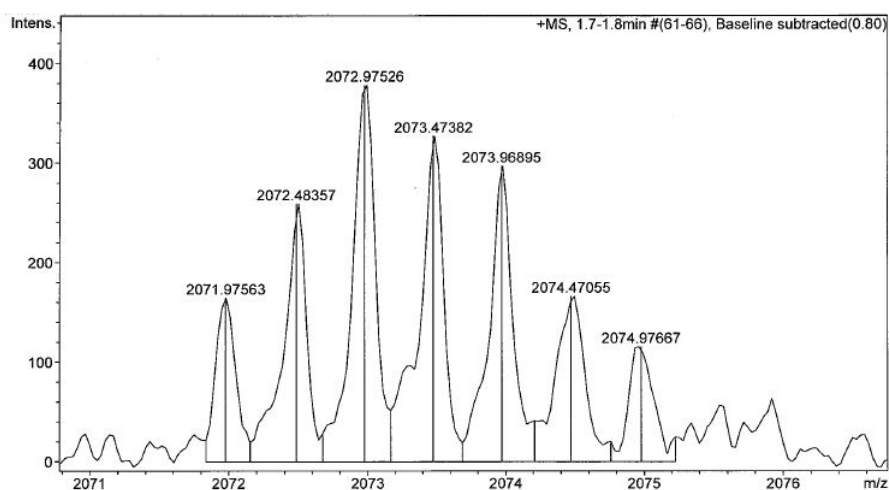


Abbildung 198. HRMS ESI (positiv) von Tri-R1.

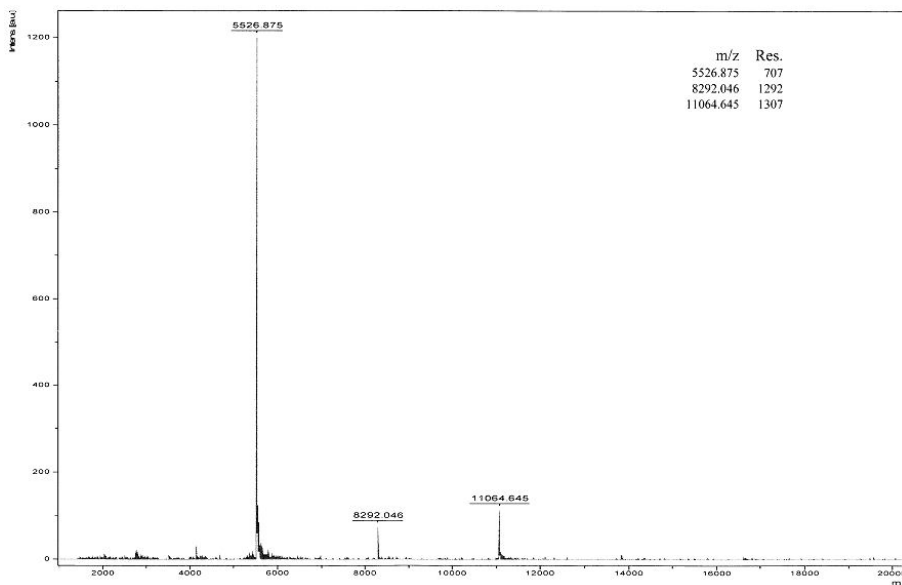


Abbildung 199. MALDI (positiv) von Tet-R1.

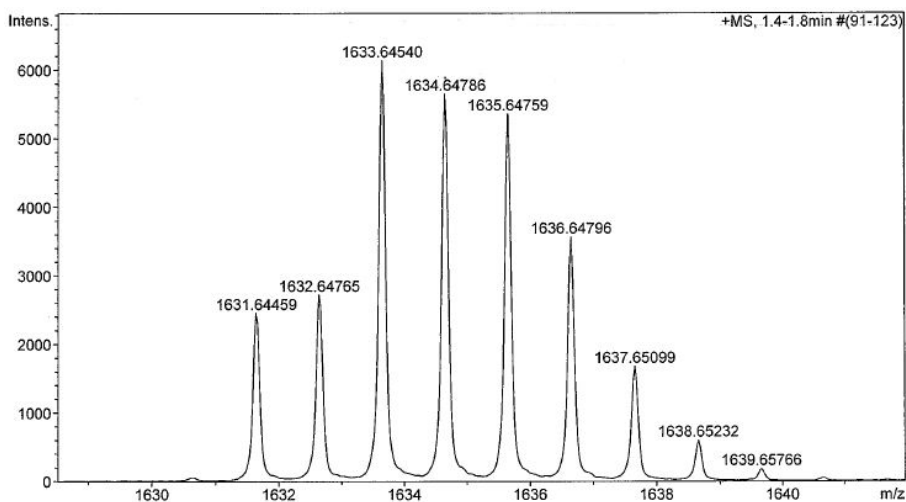


Abbildung 200. HRMS ESI (positiv) von m-Br₂rPBI-R2.

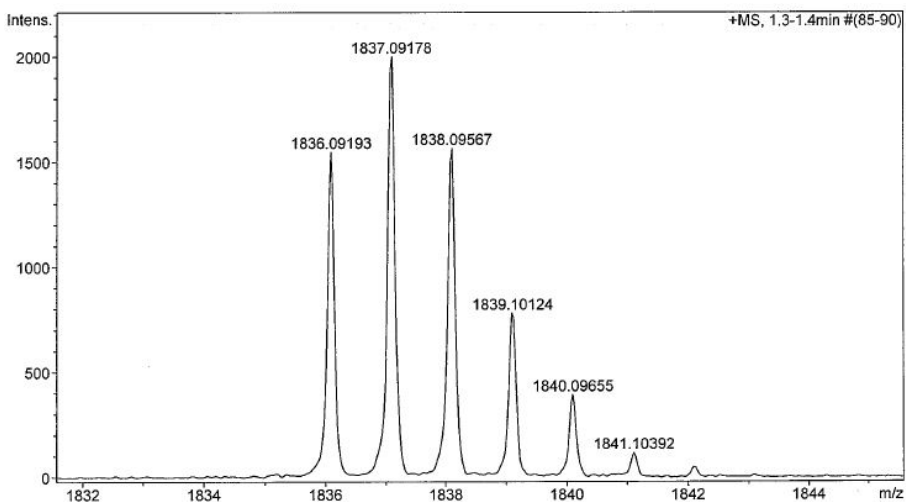


Abbildung 201. HRMS ESI (positiv) von m-rPBI-TIPS-R2.

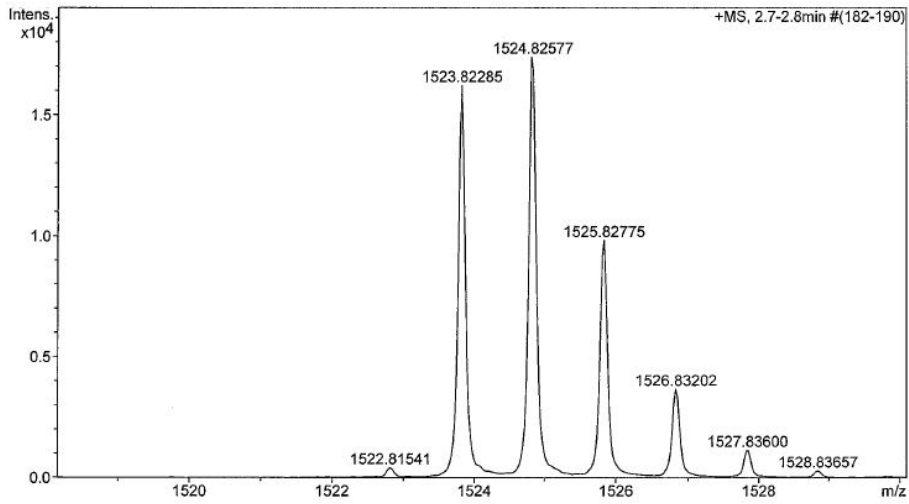


Abbildung 202. HRMS ESI (positiv) von m-rPBI-H-R2.

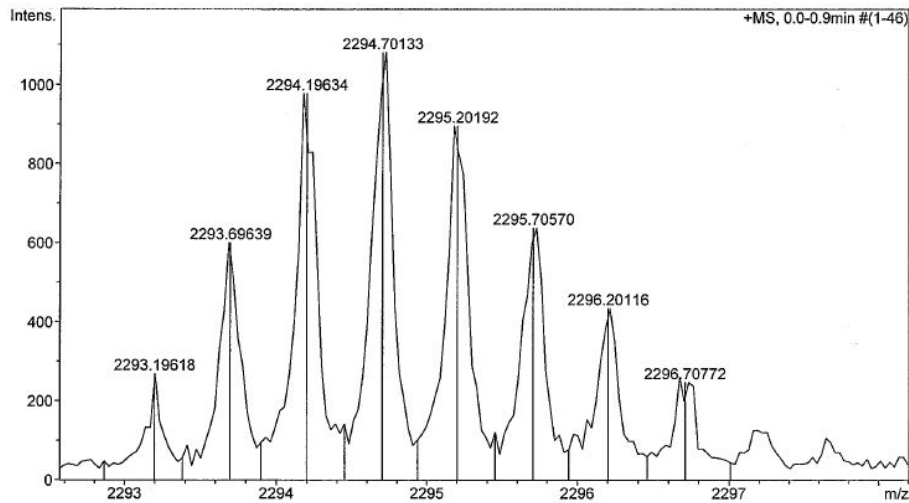


Abbildung 203. HRMS ESI (positiv) von Tri-R2.

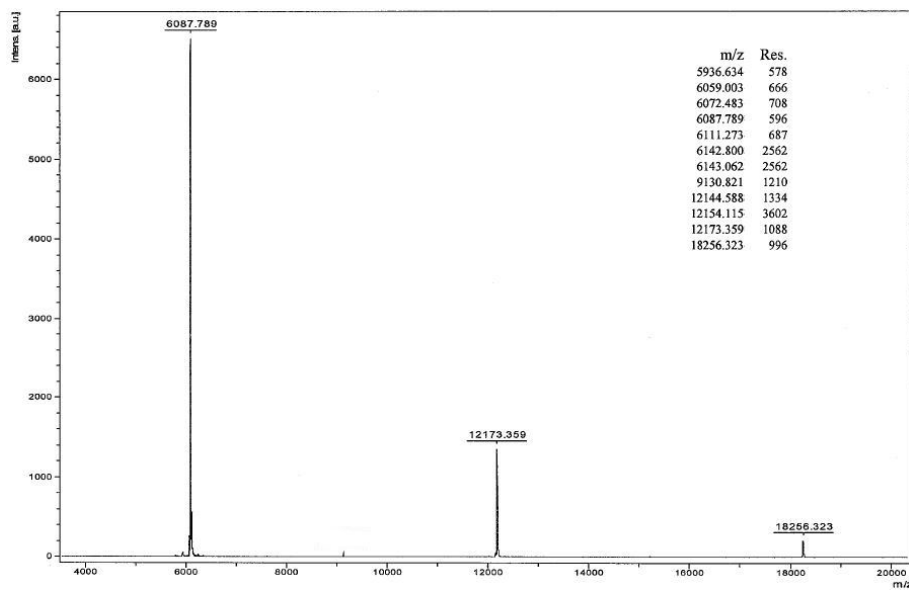


Abbildung 204. MALDI (positiv) von Tet-R2.

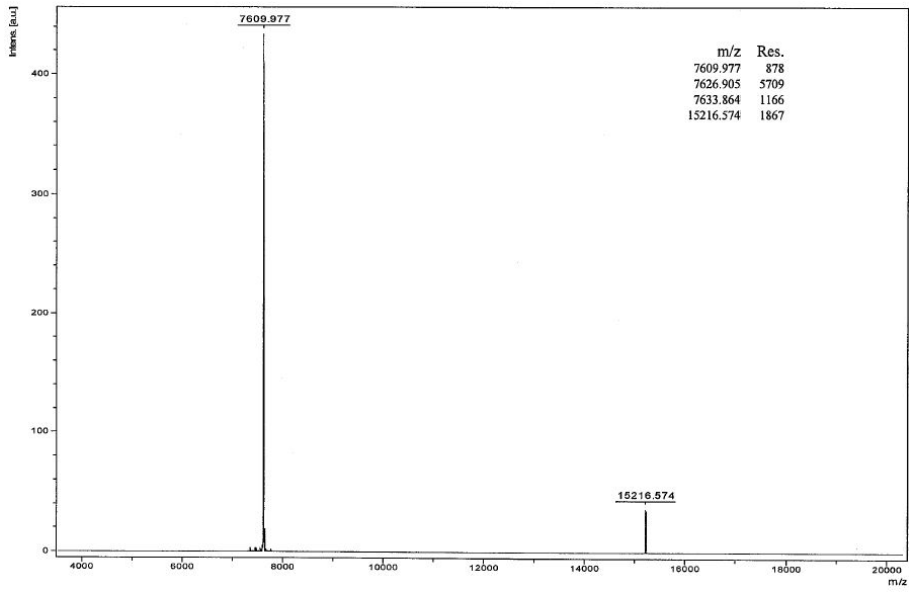


Abbildung 205. MALDI (positiv) von Pen-R2.

Literaturverzeichnis

- 1 (a) McDermott, G.; Prince, S. M.; Freer, A. A.; Hawthornthwaite-Lawless, A. M.; Papiz, M. Z.; Cogdell, R. J.; Isaacs, N. W. *Nature* **1995**, *374*, 517–521; (b) Hu, X.; Schulten, K. *Physics Today* **1997**, *8*, 28–34; (c) Roszak, A. W.; Howard, T. D.; Southall, J.; Gardiner, A. T.; Law, C. J.; Isaacs, N. W.; Cogdell, R. J. *Science* **2003**, *302*, 1969–1972; (d) Scheuring, S.; Sturgis, J. N.; Prima, V.; Bernadac, A.; Lévy, D.; Rigaud, J.-L. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2004**, *101*, 11293–11297; (e) Bahatyrova, S.; Frese, R. N.; Siebert, C. A.; Olsen, J. D.; van der Werf, K. O.; van Grondelle, R.; Niederman, R. A.; Bullough, P. A.; Otto, C.; Hunter, C. N. *Nature* **2004**, *430*, 1058–1062; (f) Scheuring, S.; Sturgis, J. N. *Science* **2005**, *309*, 484–487.
- 2 (a) Nakamura, Y.; Aratani, N.; Osuka, A. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 831–845. (b) Hori, T.; Peng, X.; Aratani, N.; Takagi, A.; Matsumoto, T.; Kawai, T.; Yoon, Z. S.; Yoon, M.-C.; Yang, J.; Kim, D.; Osuka, A. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 582–595. (c) Aratani, N.; Kim, D.; Osuka, A. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1922–1934.
- 3 (a) Anderson, S.; Anderson, H.; Sanders, J. K. M. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 469–475. (b) McCallien, W. J.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6611–6612. (c) Li, J.; Ambroise, A.; Yang, S. I.; Diers, J. R.; Seth, J.; Wack, C. R.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8927–8940.
- 4 (a) Satake, A.; Kobuke, Y. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 13–41. (b) Kuramochi, Y.; Sandanayaka, A. S. D.; Satake, A.; Araki, Y.; Ogawa, K.; Ito, O.; Kobuke, Y. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2317–2327.
- 5 (a) Cho, H. S.; Rhee, H.; Song, J. K.; Min, C.-K.; Takase, M.; Aratani, N.; Cho, S.; Osuka, A.; Joo, T.; Kim, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5849–5860. (b) Yang, J.; Kim, D. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1057–1062. (c) Kim, P.; Lim, J. M.; Yoon, M.-C.; Aimi, J.; Aida, T.; Tsuda, A.; Kim, D. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 9157–9164.
- 6 Übersichtsartikel über PBIs: (a) Würthner, F. *Chem. Commun.* **2004**, 1564–1579; (b) De Schryver, F. C.; Vosch, T.; Cotlet, M.; van der Auweraer, M.; Müllen, K.; Hofkens, J. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 514–522; (c) Wasielewski, M. R. *Acc. Chem.*

- Res.* **2009**, *42*, 1910–1921; (d) Huang, C.; Barlow, S.; Marder, S. R. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386–2407.
- 7 Artikel über Metallionen-koordinierte Makrozyklen auf PBI-Basis: (a) Würthner, F.; Sautter, A. *Chem. Commun.* **2000**, 445–546; (b) Würthner, F.; Sautter, A.; Schmid, D.; Weber, P. J. A. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 894–902; (c) Würthner, F.; Sautter, A. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 240–243; (d) You, C.-C.; Würthner, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9716–9725; (e) Würthner, F.; You, C.-C.; Saha-Möller, C. R. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 133–146; (f) Sautter, A.; Kaletaş, B.; Schmid, D. G.; Dobrawa, R.; Zimine, M.; Jung, G.; van Stokkum, I. H. M.; De Cola, L.; Williams, R. M.; Würthner, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6719–6729; (g) You, C.-C.; Hippus, C.; Grüne, M.; Würthner, F. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7510–7519; (h) Stepanenko, V.; Würthner, F. *Small* **2008**, *4*, 2158–2161.
- 8 (a) Tsuda, A.; Nakamura, T.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Osuka, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2817–2821. (b) Hwang, I.-W.; Kamada, T.; Ahn, T. K.; Ko, D. M.; Nakamura, T.; Tsuda, A.; Osuka, A.; Kim, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16187–16198. (c) Würthner, F.; You, C.-C.; Saha-Möller, C. R. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 133–146. (d) Campbell, K.; Johnson II, C. A.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Haley, M. M.; Tykwinski, R. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5967–5971. (e) Kamada, T.; Aratani, N.; Ikeda, T.; Shibata, N.; Higuchi, Y.; Wakamiya, A.; Yamaguchi, S.; Kim, K. S.; Yoon, Z. S.; Kim, D.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7670–7678.
- 9 Übersichtsartikel über Acetylen-basierte makrozyklische Strukturen: (a) Diederich, F.; Gobbi, L. *Top. Curr. Chem.* **1999**, *201*, 44–79. (b) Gholami, M.; Tykwinski, R. R. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4997–5027. (c) Spitler, E. L.; Johnson II, C. A.; Haley, M. M. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5344–5386. For further publications in this field, see: (d) Zhang, W.; Moore, J. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4416–4439. (e) Höger, S. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 821–830. (f) Gross, D. E.; Moore, J. S. *Macromolecules* **2011**, *44*, 3685–3687. (g) Jester, S.-S.; Sigmund, E.; Höger, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11062–11065.
- 10 (a) Höger, S. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1320–1329. (b) Zhao, D.; Moore, J. S. *Chem. Commun.* **2003**, 807–818. (c) Yamaguchi, Y.; Yoshida, Z. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*,

- 5430–5440. (d) Bunz, U. H. F.; Rubin, Y.; Tobe, Y. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 107–119.
- 11 Sadowy, A. L.; Tykwinski, R. R. *Modern Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: Diederich, F.; Stang, P. J.; Tykwinski, R. R.), Kapitel 6, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, Kapitel 6.
- 12 Zhang, W.; Moore, J. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4416–4439.
- 13 Staab, H. A.; Neunhoeffer, K. *Synthesis* **1974**, 424.
- 14 Solooki, D.; Parker, T. C.; Khan, S. I.; Rubin, Y. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1327–1330.
- 15 Enozawa, H.; Hasegawa, M.; Takamatsu, D.; Fukui, K.; Iyoda, M. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1917–1920.
- 16 Andersson, A. S.; Kilså, K.; Hassenkam, T.; Gisselbrecht, J.-P.; Boudon, C.; Gross, M.; Nielsen, M. B.; Diederich, F. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8451–8459.
- 17 Moore, J. S.; Zhang, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 922–924.
- 18 Spitler, E. L.; Johnson II, C. A.; Haley, M. M. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5344–5386.
- 19 Iyoda, M.; Yamakawa J.; Rahman, M. J. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10708–10740; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10522–10553.
- 20 Li, G.; Li, Y.; Liu, H.; Guo, Y.; Li, Y.; Zhu, D. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3256–3258.
- 21 Baughman, R. H.; Eckhardt, H.; Kertesz, M. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6687–6699.
- 22 Jones, C. S.; O'Connor, M. J.; Haley M. M. *Acetylene Chemistry* (Hrsg.: Diederich, F.; Stang, P. J.; Tykwinski, R. R.), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, 303–385.
- 23 Bunz, U. H. F.; Rubin, Y.; Tobe, Y. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 107–119.
- 24 Haley, M. M.; Brand, S. C.; Pak, J. J. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 864 – 866; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 836–838.
- 25 Haley, M. M., Bell, M. L.; English, J. J.; Johnson II, C. A.; Weakley, T. J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2956–2957.
- 26 Wu, Z. Y.; Lee, S.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8730–8732.

- 27 Höger, S.; Enkelmann, V. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2917–2919; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2713–2716.
- 28 Wu, Z. Y.; Lee, S.; Moore, J. S. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 320–322; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 297–299.
- 29 Hensel, V.; Lützow, K.; Jacob, J.; Gessler, K.; Saenger, W.; Schlüter, A. D. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2768–2770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2654–2656.
- 30 Tobe, Y.; Utsumi, N.; Kawabata, K.; Naemura, K. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 9325–9328.
- 31 Anderson, H. L.; Sanders, J. K. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1400–1403.
- 32 Anderson, S.; Anderson, H. L.; Sanders, J. K. M. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 469–475.
- 33 McCallien D. W. J.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6611–6612.
- 34 Hoffmann, M.; Wilson, C. J.; Odell B.; Anderson, H. L. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3183–3186; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3122–3125.
- 35 Kelly, T. R.; Xie, R. L.; Weinreb, C. K.; Bregant, T. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3675–3678.
- 36 Hunter, C. A.; Tomas, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8975–8979.
- 37 O’Sullivan, M. C.; Sprafke, J. K.; Kondratuk, D. V.; Rinfra, C.; Claridge, T. D. W.; Saywell, A.; Blunt, M. O.; O’Shea, J. N.; Beton, P. H.; Malfois, M.; Anderson, H. L. *Nature* **2011**, *469*, 72–75.
- 38 Krömer, J.; Rios-Carreras, I.; Fuhrmann, G.; Musch, C.; Wunderlin, M.; Debaerdemaeker, T.; Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3481–3486.
- 39 Zhang, F.; Götz, G.; Winkler, H. D. F.; Schalley, C. A.; Bäuerle, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6632–6635.
- 40 Zhang, F.; Bäuerle, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3090–3091.
- 41 Zhang, F.; Götz, G.; Mena-Osteritz, E.; Weil, M.; Sarkar, B.; Kaim, W.; Bäuerle, P. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 781–784.

- 42 Mössinger, D.; Hornung, J.; Lei, S.; De Feyter, S.; Höger, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6802–6806.
- 43 Lei, S.; Ver Heyen, A.; De Feyter, S.; Surin, M.; Lazzaroni, R.; Rosenfeldt, S.; Ballauff M.; Lindner, P.; Mössinger, D.; Höger, S. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2518–2535.
- 44 Höger, S. *J. Polym. Sci. Part A* **1999**, *37*, 2685–2698.
- 45 Höger, S. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 821–830.
- 46 Gallant, A. J.; Hui, J. K.-H.; Zahariev, F. E.; Wang, Y. A.; MacLachlan, M. J. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7936–7946.
- 47 Ma, C.; Lo, A.; Abdolmaleki, A.; MacLachlan, M. J. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3841–3844.
- 48 Gallant, A. J.; Patrick, B. O.; MacLachlan, M. J. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8739–8744.
- 49 Gallant, A. J.; MacLachlan, M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5307–5310; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5465–5468.
- 50 Ge, P.-H.; Fu, W.; Herrmann, W. A.; Herdtweck, E.; Campana, C.; Adams, R. D.; Bunz, U. H. F. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3753–3756; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3607–3610.
- 51 Zhang, W.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12796.
- 52 Fürstner, A.; Seidel, G. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1758–1760; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1734–1736.
- 53 Weiss, K.; Michel, A.; Auth, E. M.; Bunz, U. H. F.; Mangel, T.; Müllen, K. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 522–525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 506–509.
- 54 Zhang, W.; Brombosz, S.M.; Mendoza, J. L.; Moore, J. S. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10198–10201.
- 55 Gross, D. E.; Moore, J. S. *Macromolecules* **2011**, *44*, 3685–3687.
- 56 Übersichtsartikel über die Selbstassemblierung von Makrozyklen auf Oberflächen:
(a) Bonifazi, D.; Mohnani, S.; Llanes-Pallas, A. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7004–7025. (b) Kudernac, T.; Lei, S.; Elemans, J. A. A. W.; De Feyter, S. *Chem. Soc.*

- Rev.* **2009**, *38*, 402–421. Weitere Publikationen über dieses Thema: (c) Fischer, M.; Lieser, G.; Rapp, A.; Schnell, I.; Mamdouh, W.; De Feyter, S.; De Schryver, F. C.; Höger, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 214–222. (d) Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 447–451. (e) Lei, S.; Tahara, K.; Feng, X.; Furukawa, S.; De Schryver, F. C.; Müllen, K.; Tobe, Y.; De Feyter, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7119–7129. (f) Adisoejoso, J.; Tahara, K.; Okuhata, S.; Lei, S.; Tobe, Y.; De Feyter, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7353–7357. (g) Mössinger, D.; Chaudhuri, D.; Kudernac, T.; Lei, S.; De Feyter, S.; Lupton, J. M.; Höger, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1410–1423.
- 57 Tahara, K.; Lei, S.; Mamdouh, W.; Yamaguchi, Y.; Ichikawa, T.; Uji-i, H.; Sonoda, M.; Hirose, K.; De Schryver, F. C.; De Feyter, S.; Tobe, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6666–6667.
- 58 (a) Hoeben, F. J. M.; Jonkheijm, P.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. *J. Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1491–1546; (b) Grimdale, A. C.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5592–5629; (c) Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Aviram, A. *Nature* **2000**, *408*, 541–548.
- 59 Mössinger, D.; Chaudhuri, D.; Kudernac, T.; Lei, S.; De Feyter, S.; Lupton, J. M.; Höger, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1410–1423.
- 60 Jester, S.-S.; Sigmund, E.; Höger, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11062–11065.
- 61 Furukawa, S.; Tahara, K.; De Schryver, F. C.; Van der Auweraer, M.; Tobe, Y.; De Feyter, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2831–2834.
- 62 Tahara, K.; Lei, S.; Adisoejoso, J.; De Feyter, S.; Tobe, Y. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8507–8525.
- 63 (a) Nakamura, Y.; Aratani, N.; Osuka, A. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 831–845; (b) Hori, T.; Peng, X.; Aratani, N.; Takagi, A.; Matsumoto, T.; Kawai, T.; Yoon, Z. S.; Yoon, M.-C.; Yang, J.; Kim, D.; Osuka, A. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 582–595; (c) Aratani, N.; Kim, D.; Osuka, A. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1922–1934.
- 64 Li, J.; Ambroise, A.; Yang, S. I.; Diers, J. R.; Seth, J.; Wack, C. R.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8927–8940.

- 65 (a) Satake, A.; Kobuke, Y. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 13–41; (b) Kuramochi, Y.; Sandanayaka, A. S. D.; Satake, A.; Araki, Y.; Ogawa, K.; Ito, O.; Kobuke, Y. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2317–2327.
- 66 (a) Cho, H. S.; Rhee, H.; Song, J. K.; Min, C.-K.; Takase, M.; Aratani, N.; Cho, S.; Osuka, A.; Joo, T.; Kim, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5849–5860; (b) Yang, J.; Kim, D. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1057–1062; (c) Kim, P.; Lim, J. M.; Yoon, M.-C.; Aimi, J.; Aida, T.; Tsuda, A.; Kim, D. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 9157–9164.
- 67 (a) Tsuda, A.; Nakamura, T.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Osuka, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2817–2821; (b) Hwang, I.-W.; Kamada, T.; Ahn, T. K.; Ko, D. M.; Nakamura, T.; Tsuda, A.; Osuka, A.; Kim, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16187–16198; (c) Würthner, F.; You, C.-C.; Saha-Möller, C. R. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 133–146; (d) Campbell, K.; Johnson II, C. A.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Haley, M. M.; Tykwinski, R. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5967–5971; (e) Kamada, T.; Aratani, N.; Ikeda, T.; Shibata, N.; Higuchi, Y.; Wakamiya, A.; Yamaguchi, S.; Kim, K. S.; Yoon, Z. S.; Kim, D.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7670–7678.
- 68 Choi, M.-S.; Yamazaki, T.; Yamazaki, I.; Aida, T. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 152–160.
- 69 (a) Wasielewski, M. R. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435–461; (b) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 40–48.
- 70 (a) Ambroise, A.; Li, J.; Yu, L.; Lindsey, J. S. *Org. Lett.* **2000**, *17*, 2563–2566; (b) Yu, L.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7402–7419; (c) Tomizaki, K.-Y.; Yu, L.; Wei, L.; Bocian, D. F.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8199–8207; (d) Song, H.-E.; Kirmaier, C.; Schwartz, J. K.; Hindin, E.; Yu, L.; Bocian, D. F.; Lindsey, J. S.; Holten, D. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19131–19139.
- 71 (a) Krömer, J.; Rios-Carreras, I.; Fuhrmann, G.; Musch, C.; Wunderlin, M.; Debaerdemaeker, T.; Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3481–3486; (b) Nakao, K.; Nishimura, M.; Tamachi, T.; Kuwatani, Y.; Miyasaka, H.; Nishinaga, T.; Iyoda, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16740–16747; (c) Bhaskar, A.; Ramakrishna, G.; Hagedorn, K.; Varnavski, O.; Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P.; Goodson III, T. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 946–954; (d) Donehue, J. E.; Varnavski, O. P.; Cemborski, R.; Iyoda, M.; Goodson III, T. *J. Am.*

- Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4819–4828; (e) Maier, S. K.; Jester, S.-S.; Müller, U.; Müller, W. M.; Höger, S. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11023–11025.
- 72 (a) Hara, K.; Hasegawa, M.; Kuwatani, Y.; Enozawa, H.; Iyoda, M. *Chem. Commun.* **2004**, 2042–2043; (b) Andersson, A. S.; Kilså, K.; Hassenkam, T.; Gisselbrecht, J.-P.; Boudon, C.; Gross, M.; Nielsen, M. B.; Diederich, F. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8451–8459.
- 73 Schmaltz, B.; Rouhanipour, A.; Räder, H. J.; Pisula, W.; Müllen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 720–724.
- 74 (a) Fujita, M. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 417–425; (b) Leininger, S.; Olenyuk, B.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853–908; (c) Swiegers, G. F.; Malefetse, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3483–3537; (d) Holliday, B. J.; Mirkin, C. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022–2043.
- 75 http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/
- 76 Cassar, L. J. *Organometal. Chem.* **1975**, *93*, 253–257.
- 77 Dieck, H. A.; Heck, F. R. J. *Organometal. Chem.* **1975**, *93*, 259–263.
- 78 Stephens, R. D.; Castro, C. E. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3313–3315.
- 79 Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467–4470.
- 80 Brückner, R. *Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, 2. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag: Heidelberg, Berlin, **2003**.
- 81 Elangovan, A.; Wang, Y.-H.; Ho, T.-I. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1841–1844.
- 82 Glaser, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422–424.
- 83 Siemsen, P.; Livingston, R. C.; Diederich, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *39*, 2632–2657; *Angew. Chem.* **2005**, *112*, 2740–2767.
- 84 Hay, A. S. *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3320–3321.
- 85 Eglinton, G.; Galbraith, A. R. *J. Chem. Soc.* **1959**, 889–896.
- 86 Eglinton, G.; Galbraith, A. R. *Chem. Ind.* **1956**, 737–738.
- 87 O’Krongly, D.; Denmeade, S. R.; Chiang, M. Y.; Breslow, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5544–5545.

- 88 Enozawa, H.; Hasegawa, M.; Takamatsu, D.; Fukui, K.; Iyoda, M. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1917–1920.
- 89 Diederich, F.; Stang, P. J.; Tykwinski, R. R. *Modern Supramolecular Chemistry*, Kapitel 6, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- 90 Williams, V. E.; Swager, T. M. *J. Polym. Sci. A* **2000**, *38*, 4669–4676.
- 91 Zhou, Q.; Carroll, P. J.; Swager, T. M. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1294–1301.
- 92 Würthner, F.; Sautter, A.; Schilling, J. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3037–3044.
- 93 Würthner, F.; Thalacker, C.; Sautter, A.; Schärftl, W.; Ibach, W.; Hollricher, O. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3871–3886.
- 94 Würthner, F.; Stepanenko, V.; Chen, Z.; Saha-Möller, C. R.; Kocher, N.; Stalke, D. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7933–7939.
- 95 Fuller, M. J.; Sinks, L. E.; Rybtchinski, B.; Giaimo, J. M.; Li, X.; Wasielewski, M. R. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 970–975.
- 96 You, C.-C.; Dobrawa, R.; Saha-Möller, C. R.; Würthner, F. *Top. Curr. Chem.* **2005**, *258*, 39–82.
- 97 Berberich, M.; Krause, A.-M.; Orlandi, M.; Scandola, F.; Würthner, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6616–6619; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6718–6721.
- 98 Han, J. J.; Shaller, A. D.; Wang, W.; Li, A. D. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6974–6982.
- 99 Veldman, D.; Chopin, S. M. A.; Meskers, S. C. J.; Groeneveld, M. M.; Williams, R. M.; Janssen, R. A. J. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 5846–5857.
- 100 Giaimo, J. M.; Lockard, J. V.; Sinks, L. E.; Scott, A. M.; Wilson, T. M.; Wasielewski, M. R. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 2322–2330.
- 101 Chen, Z.; Stepanenko, V.; Dehm, V.; Prins, P.; Siebbeles, L. D. A.; Seibt, J.; Marquetand, P.; Engel, V.; Würthner, F. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 436–449.
- 102 Hippus, C.; van Stokkum, I. H. M.; Gsänger, M.; Groeneveld, M. M.; Williams, R. M.; Würthner, F. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2476–2486.
- 103 Staab, H. A.; Neunhoeffler, K. *Synthesis* **1974**, 424.

- 104 Moore, J. S.; Zhang, J. *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 873–874; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 922–924.
- 105 Zhang, J.; Pesak, D. J.; Ludwick, J. L.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4227–4239.
- 106 (a) Porath, J.; Bennich, H. *Arch. Biochem. Biophys., Suppl. 1* **1962**, 152–156; (b) Striegel, A. M.; Yau, W. W.; Kirkland, J. J.; Bly, D. D. *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography*, 2nd Ed., J. Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, **2009**; (c) Striegel, A. M.; Yau, W. W.; Kirkland, J. J.; Bly, D. D. *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography*, 2nd Ed., J. Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, **2009**; (d) Schlinge, D.; Scherpian, P.; Schembecker, G. *Chemical Engineering Science* **2010**, *65*, 5373–5381; (e) Sigmund, E.; Höger, S. *www.analytik-news.de* **03.08.2011**.
- 107 Andrievskii, A. M.; Gorelik, M. V.; Avidon, S. V.; Al'tman, E. S. *Russ. J. Org. Chem.* **1993**, *29*, 1519–1524.
- 108 Jian, H.; Tour, J. M. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5091–5103.
- 109 Jian, H.; Tour, J. M. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3396–3424.
- 110 Angelehnt an Literaturvorschrift: Hartley, C. S.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11682–11683.
- 111 Nelson, J. C.; Young, J. K.; Moore, J. S. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8160–8168.
- 112 Hoogenboom, J. P.; Hernando, J.; van Dijk, E.; van Hulst, N. F.; Garcia-Parajo, M. F. *ChemPhysChem.* **2007**, *8*, 823–833.
- 113 Hernando, J.; Hoogenboom, J. P.; van Dijk, E. M. H. P.; Garcia-Lopez, J. J.; Crego-Calama, M.; Reinhoudt, D. N.; van Hulst, N. F.; Garcia-Parajo, M. F. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 236404.
- 114 Wettach, H.; Höger, S.; Chaudhuri, D.; Lupton, J. M.; Liu, F.; Lupton, E. M.; Tretiak, S.; Wang, G.; Li, M.; De Feyter, S.; Fischer, S.; Förster, S. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1404–1415.
- 115 Feng, X.; Pisula, W.; Kudernac, T.; Wu, D.; Zhi, L.; De Feyter, S.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4439–4448.
- 116 Tahara, K.; Lei, S.; Adisoejoso, J.; De Feyter, S.; Tobe, Y. *Chem. Commun.* **2010**, 8507–8525.

- 117 Becker, H. G. O.; Berger, W.; Domschke, G. *Organikum*, 21. Auflage, Wiley-VCH: Weinheim, **2004**.
- 118 Becker, H. G. O. *Einführung in die Photochemie*, Thieme Verlag: Stuttgart, **1983**.
- 119 Gvishi, R.; Reisfeld, R.; Burshtein, Z. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 213, 338–344.
- 120 Demas, J. N.; Grosby, G. A. *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 991–1024.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei all jenen bedanken, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben. Mein ganz besonderer Dank gilt:

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Frank Würthner, für die Überlassung des interessanten Themas, für wertvolle Anregungen und hilfreiche Diskussionen, sowie für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen in seinem Arbeitskreis.

Herrn Dr. Chantu Saha-Möller für die sehr gute Überarbeitung von Manuskripten, sowie des Experimentalteils dieser Arbeit, selbst unter Opferung von Feiertagen.

Herrn Dr. Vladimir Stepanenko für die Durchführung der AFM-Messungen, die vielen förderlichen Diskussionen und die stets ausgezeichnete Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft.

Frau Ana-Maria Krause für die Durchführung der CV-Messungen und ihre stete Hilfsbereitschaft.

Herrn Joachim Bialas für allerlei kleine Hilfen, die das Laborleben bedeutend erleichtert haben (und sei es nur durch eine Rohrzange).

Frau Christiana Toussaint für ihre stete Hilfsbereitschaft bei allen Formalitäten.

Meinem F-Praktikanten Andreas Kraft für sein Engagement und die sehr gute Zusammenarbeit.

Meinem Auszubildenden Johannes Thein für die gute Zusammenarbeit und für seine hohe Motivation, die ihn selbst freitagnachmittags nicht verließ.

Herrn Dr. Matthias Grüne und Frau Elfriede Ruckdeschel für die fachliche Beratung und die Messung der NMR-Spektren.

Herrn Dr. Michael Büchner und Herrn Fritz Dadrach für die Aufnahme der Massenspektren.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Christoph Lambert und Herrn Michael Moos für eine fruchtbare Kollaboration durch die Messung von Spektroelektrochemie-Spektren und deren Auswertung, sowie für die Arbeit an einer gemeinsamen Publikation.

Herrn Prof. Dr. Dongho Kim, Frau Jooyoung Sung und Herrn Pyosang Kim von der Yonsei Universität (Seoul, Korea) für Untersuchungen der zeitaufgelösten, optischen Spektroskopie, sowie für die Arbeit an einer gemeinsamen Publikation.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des AK Würthner für die schöne Zeit, die gute Zusammenarbeit und für die zahlreichen privaten Unternehmungen.

Meiner Freundin Mirjam Larsen für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Besonders aber, liebe Mia, für Dein stetes Vertrauen in mich und vier wunderschöne gemeinsame Jahre.

Meiner Familie für immerwährende Unterstützung in jeglicher Hinsicht.

Publikationen

Redox-switchable Intramolecular π - π -stacking of Perylene Bisimide Dyes in a Cyclophane

Schlosser, F.; Moos, M.; Lambert, C.; Würthner, F. *Adv. Mater.* **2012**, accepted.

Excitation energy migration in covalently linked perylene bisimide macrocycles

Schlosser, F.; Sung, J.; Kim, P.; Kim, D.; Würthner, F. *Chem. Sci.* **2012**, DOI: 10.1039/C2SC20589K

Perylene bisimide macrocycles and their self-assembly on HOPG surfaces

Schlosser, F.; Stepanenko, V.; Würthner, F. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8350–8352.

Photoinduced Interactions in a Pyrene-Calix[4]arene-Perylene Bisimide Dye System: Probing Ground-State Conformations with Excited-State Dynamics of Charge Separation and Recombination

Anh, N. V.; Schlosser, F.; Groeneveld, M. M.; van Stokkum, I. H. M.; Würthner, F.; Williams, R. M. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 18358–18368.

Energy Transfer in Calixarene-Based Cofacial-Positioned Perylene Bisimide Arrays

Hippius, C.; Schlosser, F.; Vysotsky, M. O.; Böhmer, V.; Würthner, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3870–3871.

