Synthese, Charakterisierung und Aggregationsstudien von amphiphilen Perylen- und Zinkchlorinfarbstoffen

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

vorgelegt von
Charlotte Grzeszkiewicz
aus München

Würzburg 2014

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am 07.03.2014

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Frank Würthner
2. Gutachter: Prof. Dr. Matthias Lehmann

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Frank Würthner
2. Prüfer: Prof. Dr. Matthias Lehmann
3. Prüfer: Prof. Dr. Dirk Kurth

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: 13.06.2014

Doktorurkunde ausgehändigt am

für Annette und Guido

Abkürzungsverzeichnis

A	Amino
ACF	Autokorrelationsfunktion
AFM	Rasterkraftmikroskopie (*engl.: atomic force microscopy*)
BChl	Bacteriochlorophyll
CD	Zirkularer Dichroismus (*engl.: circular dichroism*)
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DLS	Dynamische Lichtstreuung (*engl.: dynamic light scattering*)
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DNS	Desoxyribonukleinsäure
DPTS	4-Dimethylaminopyridinium-*p*-toluolsulfonsäure
ESI	Elektrosprayionisation
EXC	Anregung (*engl.: excitation*)
FWHM	Halbwertsbreite (*engl.: full width at half maximum*)
HOPG	hochorientierter pyrolytischer Graphit
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatografie (*engl.: high performance liquid chromatography*)
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie (*engl.: high resolution mass spectrometry*)
MALDI	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/-Ionisations-Injektion (*engl.: matrix assisted laser desorption injection*)
MCH	Methylcyclohexan
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (*engl.: nuclear magnetic resonance*)
PBA	Perylenbisanhydrid
PBI	Perylenbisimid

PEG	Polyethylenglykol
PMD	Perylenmonoimiddiester
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie (*engl.: scanning transmission electron microscopy*)
STM	Rastertunnelmikroskopie (*engl.: scanning tunneling microscopy*)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie (*engl.: transmission electron microscopy*)
THF	Tetrahydrofuran
TOAB	Tetraoctylammoniumbromid
OEG	Oligoethylenglykol
OH	Hydroxy
OMe	Methoxy
ROESY	Drehrahmen Kern-Overhauser Verstärkungsspektroskopie *(engl.: rotating frame nuclear Overhauser effect spectroscopy)*
RT	Raumtemperatur
DS	Dicarbonsäure
UV	Ultraviolett
Vis	Sichtbar (*engl.: visible*)
ZnChl	Zinkchlorin

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1 – Einleitung und Ziel der Arbeit **1**

Kapitel 2 – Kenntnisstand - Amphiphile Farbstoffmoleküle **5**

Kapitel 3 – Ergebnisse und Diskussion **15**

3.1 Amphiphiler Oligoethylenglykol-funktionalisierter Perylenmonoimiddibutylester und Perylenmonoimiddioctylester **15**

3.1.1 Synthese 15

3.1.2 Optische Eigenschaften in Lösung und Aggregationsstudien 17

3.2 Dicarbonsäure- und Amino-funktionalisierte Perylenbisimide **36**

3.2.1 Synthese 36

3.2.2 Optische Eigenschaften in Lösung und Aggregationsstudien der Dicarbonsäure-funktionalisierten Perylenbisimide 39

3.2.3 Optische Eigenschaften in Lösung und Aggregationsstudien der Amino-funktionalisierten Perylenbisimide 65

3.3 Amphiphiles Oligoethylenglykol-funktionalisiertes 3^1-Hydroxy-Zinkchlorin und 3^1-Methoxy-Zinkchlorin **71**

3.3.1 Synthese 71

3.3.2 Optische Eigenschaften in Lösung und Aggregationsstudien 75

Kapitel 4 – Zusammenfassung **113**

Chapter 5 – Summary **118**

Kapitel 6 – Experimenteller Teil **123**

6.1 Materialien und Methoden **123**

6.2 Synthese und Charakterisierung der Perylenfarbstoffe **127**

6.3 Synthese und Charakterisierung der Zinkchlorinfarbstoffe **140**

Kapitel 7 – Literaturverzeichnis **152**

Danksagung **158**

Kapitel 1

–

Einleitung und Ziel der Arbeit

Die Natur nutzt supramolekulare Systeme für eine hoch komplexe Anordnung molekularer Einheiten durch nicht-kovalente Wechselwirkungen zur Erzeugung einzigartiger Funktionen.[1] Die natürlichen Lichtsammelsysteme photosynthetischer Bakterien sind eines der faszinierendsten funktionellen supramolekularen Systeme.[2] Die ertragreiche Lichtsammlung und die hohe Effizienz des Anregungsenergietransfers der chlorosomalen Lichtsammelkomplexe bei der Umwandlung von Sonnenlicht in chemische Energie dient als Inspirationsquelle für die Entwicklung von hoch organisierten molekularen Architekturen.[3] Zur Erschaffung funktioneller molekulare Bauteile liegt ein Forschungsschwerpunkt auf der Funktionalisierung von organischen Farbstoffmolekülen zur Programmierung der supramolekularen Systeme und ein weiterer auf dem grundlegenden Verständnis der Aggregation.[4]

Perlyenbisimide sind wegen der hohen Photo- und Thermostabilität und deren herausragenden optischen und elektronischen Eigenschaften ideale Farbstoffe, z. B. für die Pigmentindustrie, für die Photovoltaik, für organische Feldeffekttransistoren und Fluoreszenzsensoren, sowie in der Forschung auf dem Gebiet lichtinduzierter Energie- und Elektronentransferprozesse.[5] Durch die Einführung von Substituenten in Imid- und Buchtposition lassen sich die optischen und elektronischen Eigenschaften einstellen. Zusätzlich sind Perylenbisimide vielversprechende Farbstoffe für supramolekulare Nanomaterialien mit neuen photophysikalischen Eigenschaften, denn sie besitzen durch das π-System die Möglichkeit über π-π-Wechselwirkungen und hydrophobe Wechselwirkungen Aggregate in Lösung auszubilden. Die Wahl der Substituenten bietet die Kombination mit weiteren, nicht-kovalenten Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen, Metall-

Ligand-Wechselwirkungen und ionische Wechselwirkungen.[6] Die Aggregation von Perylenbismiden in Wasser macht diese attraktiv für die Materialforschung auf dem Gebiet der künstlichen Photosynthese.[7]

Würthner und seine Mitarbeiter haben über hochdefinierte Aggregatstrukturen in wässriger Lösung aus amphiphilen Perylenbisimiden ohne Substituenten in Buchtposition berichtet.[8] Die Oligoethylenglykol-funktionalisierten Perylenbisimide bilden in Abhängigkeit von deren molekularer Geometrie Mizellen aus keilförmigen Perylenbisimiden, Vesikel aus einer Kombination von keil- und hantelförmigen Perylenbisimiden und Nanostäbe aus hantelförmigen Perylenbisimiden. Die Einführung von Energie-Donor-Molekülen in das Innere der Vesikel bewirkt einen pH-abhängigen Fluoreszenz-Resonanz-Energietransfer in wässriger Lösung.[9] Ein Weiß-Licht-Emitter in wässriger Lösung entsteht durch die Einführung von Energie-Donor-Molekülen in das Innere der Mizellen.[10] Das Forschungsinteresse liegt in der Erzeugung neuer supramolekularer Systeme in wässriger Lösung mit besonderen photophysikalischen Eigenschaften. Zudem ist ein tieferes Verständnis der thermodynamischen und kinetischen Aggregation und des Zusammenhangs zwischen molekularer und supramolekularer Struktur in wässriger Lösung notwendig, um in Zukunft komplexere Systeme in Wasser durch den molekularen Aufbau und durch äußere Einflüsse gezielt kontrollieren zu können.

In dem ersten Teil dieser Arbeit werden unsymmetrische Oligoethylenglykol-funktionalisierte Perylenmonoimiddiester und Perylenbisimide synthetisiert, die jeweils mit einer neuen funktionellen Einheit für den potentiellen Einfluss auf die Aggregatstruktur ausgestattet sind (Abbildung 1). Dabei bieten die Dicarbonsäure- und Amino-funktionalisierten Perylenbisimide die Möglichkeit, neben den π-π-Wechselwirkungen Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Der Einfluss der jeweiligen neuen funktionellen Einheit auf die optischen Eigenschaften in Lösung und auf das Aggregationsverhalten wird anhand von spektroskopischen und mikroskopischen Methoden ermittelt.

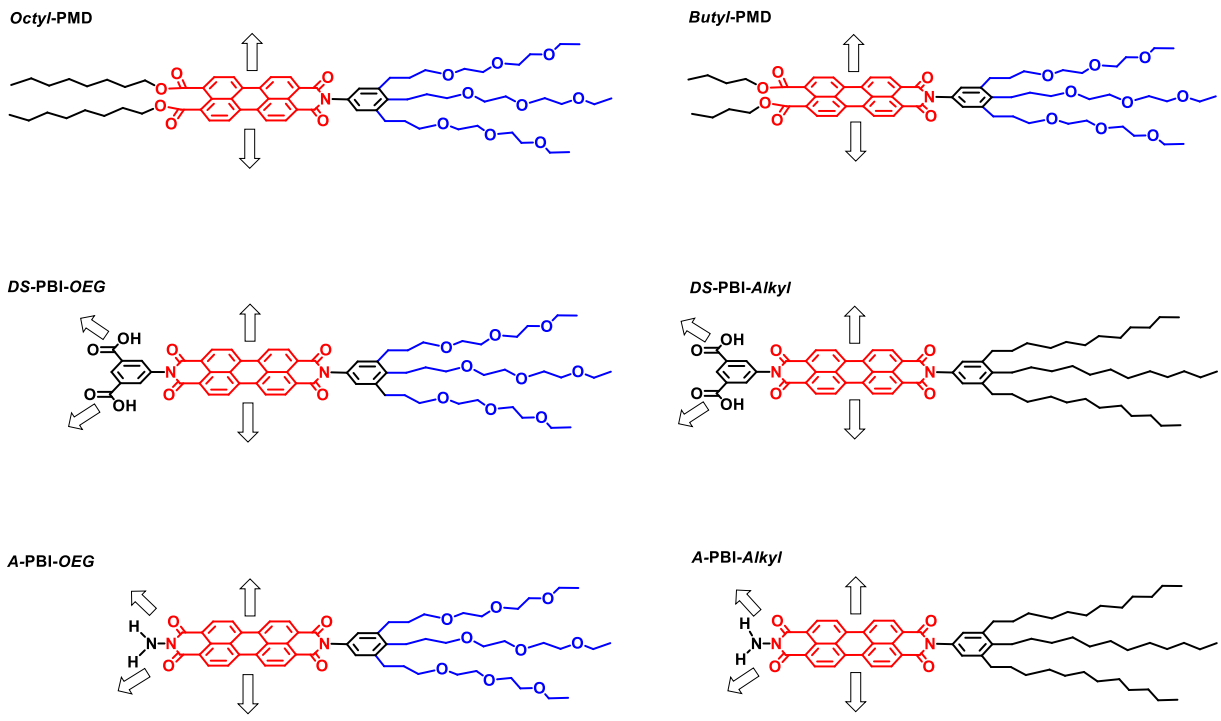


Abbildung 1. Strukturüberblick und Direktionalität nicht-kovalenter Wechselwirkungen in neuen Oligoethylenglykol-funktionalisierten Perylenmonoimiddiestern (***Octyl*-PMD**, ***Butyl*-PMD**) und Dicarbonsäure- und Amino-funktionalisierten Perylenbisimiden und deren Analoga (***DS*-PBI-*OEG***, ***DS*-PBI-*Alkyl***; ***A*-PBI-*OEG***, ***A*-PBI-*Alkyl***).

Eine ideale strukturelle und funktionelle Nachahmung der Antennenkomplexe von grünen Schwefelbakterien wird mit den Aggregaten semisynthetischer Zinkchlorine ermöglicht.[11] Die Chlorosomen dieser Antennenkomplexe sind proteinfrei und organisieren sich durch direkte intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Bacteriochlorophyllen *c*, *d* und *e*, wodurch eine hohe Exzitonendynamik entsteht und woraus eine einzigartige effiziente Lichtsammlung resultiert.[2b,12] Im Vergleich zu den Aggregaten aus Bacteriochlorophyll *c* besitzen die Aggregate aus Zinkchlorinen beinahe identische optische und photophysikalische Eigenschaften und sind zudem chemisch stabiler. Daher sind Aggregate aus Zinkchlorinen als biomimetische supramolekulare Systeme sehr attraktiv für die Forschung an optischen Eigenschaften und Redox-Eigenschaften und für die Materialwissenschaft zum Ladungstransport.

Zur Aufklärung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen semisynthetischer Zinkchlorine und deren Aggregate wurden intensive Studien von Würthner und seinen Mitarbeitern im Rahmen von drei Doktorarbeiten[13] und zahlreichen Publikationen[14] durchgeführt. Darunter wurden

auch Aggregationseigenschaften von Oligoethylenglykol-funktionalisierten Zinkchlorinen in wässriger Lösung untersucht.[13b,14d] Es wurden hochdefinierte Nanoröhren in wässriger Lösung entdeckt, die einzigartige Ladungstransport-Eigenschaften aufweisen und somit als biosupramolekulare elektronische Materialien vielversprechend sind.[14j]

In dem zweiten Teil dieser Arbeit werden das Oligoethylenglykol-funktionalisierte 3^1-Hydroxy-Zinkchlorin[14d] und das 3^1-Methoxy-Zinkchlorin synthetisiert. Weiterhin wird der Einfluss der 3^1-Hydroxy-Funktion im Vergleich zu der 3^1-Methoxy-Funktion auf die optischen Eigenschaften und auf die Aggregation, sowie der Einfluss des Lösungsmittels auf die Kinetik und Thermodynamik der Aggregation mit spektroskopischen und mikroskopischen Methoden untersucht (Abbildung 2). Der entscheidende Unterschied zwischen den beiden Zinkchlorinen liegt darin, dass bei dem 3^1-Methoxy-Zinkchlorin keine zusätzlichen Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden können, welche als essentiell für den Aufbau der Nanoröhren angesehen werden.[15]

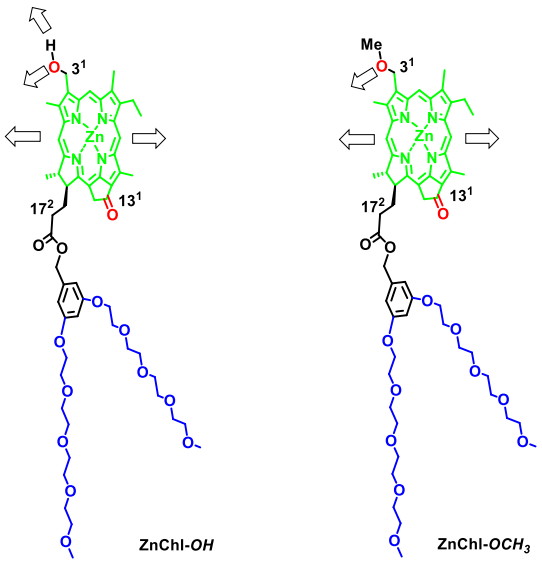


Abbildung 2. Strukturüberblick und Direktionalität nicht-kovalenter Wechselwirkungen in dem Oligoethylenglykol-funktionalisierten 3^1-Hydroxy-Zinkchlorin (**ZnChl-*OH***) und dem 3^1-Methoxy-Zinkchlorin (**ZnChl-*OCH₃***).

Kapitel 2

–

Kenntnisstand

–

Amphiphile Farbstoffmoleküle

Die Besonderheit amphiphiler (*altgriechisch*: *amphi* `auf beiden Seiten`, *philos* `liebend`) Farbstoffmoleküle hat ihren Ursprung in einem aus hydrohphilen (*altgriechisch*: *hydor* `Wasser`, *philos* `liebend`) und hydrophoben (*altgriechisch*: *hydor* `Wasser`, *phobos* `Furcht`) Segmenten bestehenden strukturellen molekularen Aufbau, der als Vorprogrammierung zur Ausbildung selbstorganisierter Nanomaterialien in Wasser dient.[4a,4e] Die geschickte Wahl der hydrophilen und hydrophoben strukturellen Einheiten ermöglicht tatsächlich die Darstellung hoch definierter Aggregatstrukturen.[16] Diese supramolekularen Nanostrukturen sind durch ihre Dynamik und Reversibilität bei konformationellen Änderungen ideal zur Herstellung von stimuli-responsiven Materialien, die durch äußere Einflüsse wie Temperatur, Licht, pH-Wert und Redoxpotential gesteuert werden können. In Kombination mit einer auserwählten Farbstoffmolekülklasse können neue optoelektronische und photophysikalische Eigenschaften generiert werden, für die als weiche Materialien (*engl.: soft matter*) Anwendungen in dem Gebiet der Materialwissenschaften bis hin zur Biomedizin gefunden werden.[17]

Die klassischen synthetischen Amphiphile sind eine Imitation der natürlichen Amphiphile in der Doppelschichtmembran von Zellen[18] und besitzen einen hydrophilen und einen hydrophoben Teil, dessen molekularer Struktur nach der Theorie von Israelachivili[19] in direkter Beziehung zu der Aggregatstruktur steht. Als Kriterium dient der kritische Packungsparameter $P = v/a_0 l_c$, wobei v das Volumen der hydrophoben Ketten, a_0 die

Oberfläche der polaren Kopfgruppe ist und l_c die Kettenlänge. Bei $P > 1/3$ formieren sich Mizellen, bei $1/3 < P > 1/2$ ringförmige und unendliche zylindrische Mizellen, bei $1/2 < P > 1$ Doppelschichten mit einer spontanen Krümmung (Vesikel), bei $P = 1$ planare Doppelschichten und bei $P > 1$ invertierte Mizellen. Der theoretische Zusammenhang zwischen der molekularen und supramolekularen Struktur wurde in einer Vielzahl systematischer Arbeiten mit synthetischen Amphiphilen bestätigt und erweitert.[8,16d,20]

Synthetische Bolaamphiphile bestehen aus einem hydrophoben Kern und zwei endständigen hydrophilen Gruppen und reproduzieren die Architektur der Monoschichtmembran von Archeabakterien.[21] Symmetrische Bolaamphiphile mit zwei identischen hydrophilen Gruppen formieren sich zu Monolagen auf Oberflächen, zu Multilagen mit einer Kombination aus zwei verschiedenen symmetrischen Bolaamphiphilen, zu gekrümmten Monolagen (sphärische Mizellen) bei kurzen Ketten und zu gekrümmten Multilagen (Vesikel) bei langen Ketten. Unsymmetrische Bolaamphiphile besitzen zwei unterschiedliche endständige hydrophile Gruppen und deren am häufigsten gefundenen supramolekulare Strukturen sind Nanoröhren, Nanofasern und Vesikel.[22]

Bei der Wahl der hydrophilen Einheit für synthetische Amphiphile orientierte man sich oftmals an den natürlichen Amphiphilen, wie Phosphorsäuren,[23] Mono- oder Oligosacchariden[24] und Peptiden.[25] Weiterhin werden ionische Funktionen, wie Säuren, Basen und zwitterionische Einheiten eingesetzt.[26] Oligo-(OEG)[27] und Polyethylenglykole(PEG)[6b,28] sowie Spermine[29] dienen als hydrophile Ketten zur Förderung der Wasserlöslichkeit ebenso wie hydrophile Dendrimere.[30] In diesem Kapitel liegt der Schwerpunkt auf amphiphilen Farbstoffen mit OEG-Ketten als hydrophile wasserlöslichkeitsfördernde Einheit, die anhand von ausgewählten Beispielen im Folgenden vorgestellt werden.

Lee und seine Mitarbeiter veröffentlichten in den letzten Jahren faszinierende supramolekulare Strukturen aus synthetischen Amphiphilen vorwiegend mit hydrophilen dendritischen und mit PEG- und OEG- Substituenten.[16b,31] Der amphiphile Makrozyklus **1** besteht aus einem flexiblen hydrophilen Teil, der durch OEG-Ketten bzw. bei längeren Einheiten durch PEG-Ketten realisiert wurde, und einem steifen hydrophoben Teil aus Hexa-*p*-phenylen (Abbildung 3).[32] **1** aggregiert in wässriger Lösung zu Nanoringen bei denen die Hexa-*p*-phenylen-Einheiten ringförmige π-Stapel aus **1** bilden und die OEG- bzw. PEG-Ketten nach außen gerichtet sind und zum Teil auch den inneren hydrophoben Bereich des Nanorings

abschirmen. Das hantelförmige OEG-funktionalisierte Amphiphil **2** ist aus einem Derivat der Hexa-*p*-phenylen-Einheit kombiniert mit endständigen Carbazol-Einheiten aufgebaut, welches insgesamt den hydrophoben Teil des Amphiphils darstellt (Abbildung 3).[33] Die Carbazol-Einheiten sind mit chiralen OEG-Ketten symmetrisch funktionalisiert. In wässriger Lösung aggregiert **2** zu Nanofasern, die durch die π-Stapelung der aromatischen Segmente mit einer fortlaufenden Drehung durch sterische Wechselwirkungen aufgebaut sind. Die erzeugten Aggregate zeigten trotz chiraler OEG-Ketten keine induzierte Chiralität. Durch Erhitzen über die LCST (*engl.: lower critical solution temperature*) von 55 °C wird eine Dehydratation der OEG-Ketten initiiert, was zu geringeren sterischen Wechselwirkungen führt. Dabei erlangen die Nanofasern von **2** eine höhere Ordnung der π-Stapel und erzeugen somit über der LCST eine reversible Chiralität.

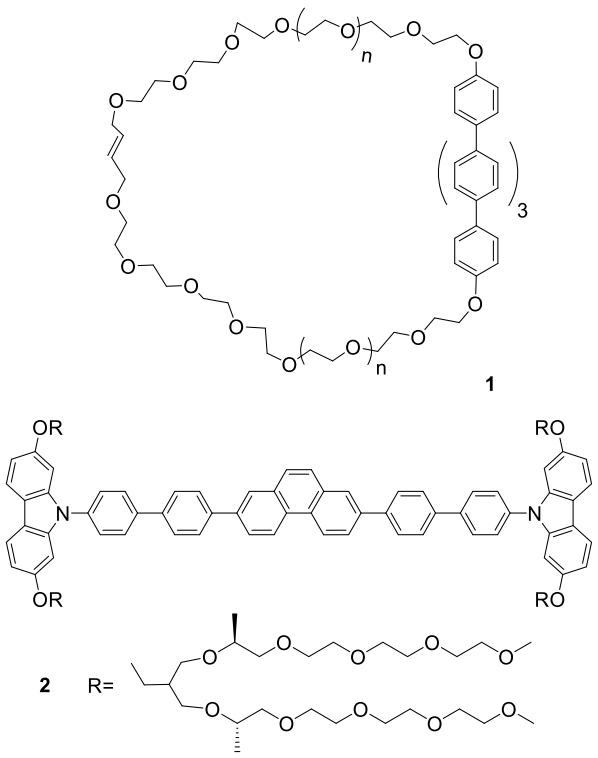


Abbildung 3. Strukturen des OEG-funktionalisierten amphiphilen Makrozyklus **1** und des mit chiralen OEG-Ketten funktionalisierten Hexa-*p*-phenylen-Derivat **2** von Lee und seinen Mitarbeitern.[32-33]

Aida und seine Mitarbeiter verwirklichten eine OEG-funktionalisierte Zink-Porphyrin-Fulleren-Dyade **3**, welche durch die hydrophilen OEG-Ketten und das hydrophobe Fulleren ein Amphiphil darstellt (Abbildung 4).[34] In Wasser wurden multilamellare Vesikel mit einheitlicher Größe entdeckt, die eine hohe thermische Stabilität aufweisen. Die dichte

Packung der Zink-Porphyrin-Fulleren-Einheiten in den Vesikeln ermöglicht eine Ladungstransfer-Wechselwirkung, das supramolekulare System für fortführende Studien photochemischer Prozesse und weitere strukturelle Variationen attraktiv macht.[35]

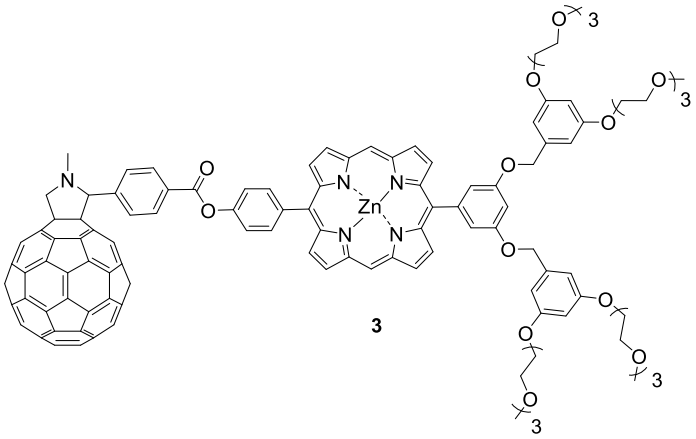


Abbildung 4. Struktur der OEG-funktionalisierten Zink-Porphyrin-Fulleren-Dyade **3** von Aida und seinen Mitarbeitern.[34]

Ein weiterer Forschungschwerpunkt von Aida und seinen Mitarbeitern liegt auf dem Gebiet der amphiphilen Hexa-*peri*-hexabenzocoronenen.[26b,36] Der Kern der Hexa-*peri*-hexabenzocoronene wurde mit zwei OEG-Ketten als hydrophile Einheit ausgestattet und mit zwei weiteren Alkylketten, die den hydrophoben Teil unterstützen. **4** trägt endständige Methoxygruppe an den OEG-Ketten und aggregiert in THF zu Graphit-Nanoröhren, die aus einer helikal aufgerollten Doppelschicht bestehen. Die Doppelschicht besteht aus `*face-to-face*`π-Stapeln von **4**, wobei innerhalb der Doppelschicht die Alkylketten liegen und außerhalb die OEG-Ketten. Durch die Einführung einer Alkenfunktion war es möglich, die Graphit-Nanoröhren durch eine Olefin-Methathese von **5** in DCM miteinander zu verknüpfen. Somit wurden kovalent gebundene Graphit-Nanoröhren aus **5** synthetisiert. Mit den Graphit-Nanoröhren der Cumarin-funktionalisierten Hexa-*peri*-hexabenzocoronene **6** gelang eine photochemische Dimerisierung der Cumarin-Einheiten in der Festphase. Außerdem wurden die OEG-Ketten des Hexa-*peri*-hexabenzocoronen **7** mit jeweils einer Isothiouronium-Einheit funktionalisiert (Abbildung 5). Dadurch ist es möglich in Wasser dispergierte Graphit-Nanoröhren zu erhalten, die auf der Oberfläche und in der Innenfläche mit Isothiouronium-Einheiten bedeckt sind. Die Isothiouronium-Einheit ist dazu fähig, mit den Oxoanionen von Poly(4-styrensulfonat) oder von Anthraquinoncarboxylat zu interagieren.

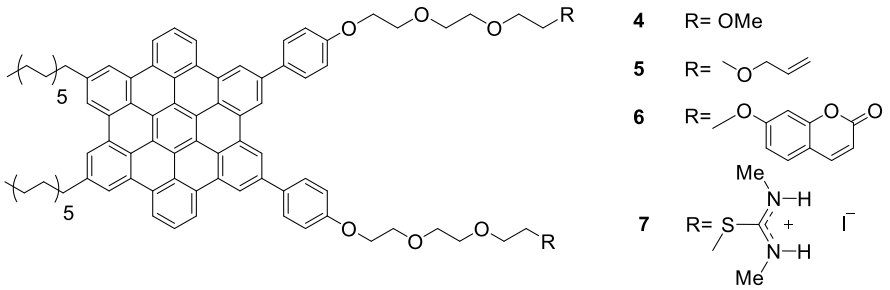


Abbildung 5. Strukturen der amphiphilen OEG-funktionalisierten Hexa-*peri*-hexabenzocoronenen **4**,**5**,**6**,**7** von Aida und seinen Mitarbeitern.[26b,36]

Die OEG-funktionalisierten Perylenbisimide **8**,**9**,**10**,**11** von Würthner und seinen Mitarbeitern besitzen keine Substituenten in Buchtposition und bieten somit ein flaches π-System zur Aggregation (Abbildung 6).[8] **8**, **9** und **10** sind mit hydrophoben Alkylketten ausgestattet, wobei **8** und **9** dadurch insgesamt eine keilförmige Struktur und **10** eine hantelförmige Struktur erhält. **11** ist ein symmetrisches Bolaamphiphil. Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie wurde gezeigt, dass **8**,**9**,**10**,und **11** in Abhängigkeit der Geometrie bestimmte Aggregatstrukturen in wässriger Lösung bilden. **8** formiert sich zu Mizellen, **9** in Kombination mit **10** zu Vesikeln und **11** zu Nanostäben. In einer weiterführenden Arbeit wurden die Vesikel aus **8** und **10** mit Bispyren-Molekülen beladen und anschließend durch eine *in situ* Photopolymerisation stabilisiert.[9] Die Vesikel zeigten einen pH-abhängigen Fluoreszenz-Energie-Transfer von den Bispyren-Donoren hin zur PBI-Doppelschichtmembran der Vesikel. Die Besetzung der Mizellen mit Biscarbazol-Molekülen in wässriger Lösung erzeugte einen Weißlicht-Emitter durch den Fluoreszenz-Energie-Transfer zwischen dem Energie-Donor und den Perylenbismiden als Akzeptor.[10]

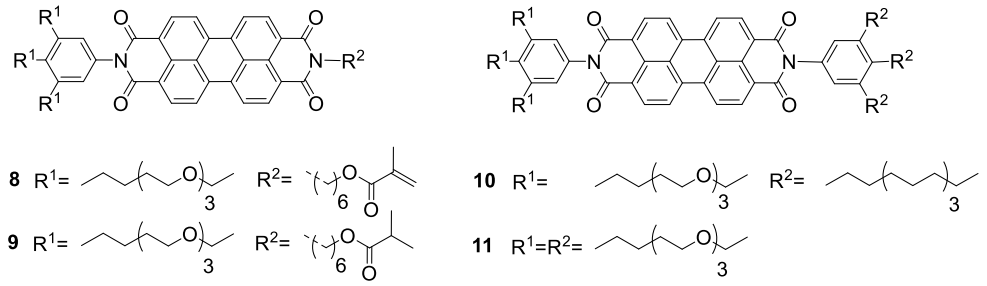


Abbildung 6. Strukturen der amphiphilen OEG-funktionalisierten Perylenbisimide **8**,**9**,**10**,**11** mit unsymmetrisch substituierten Imid-Positionen von Würthner und seinen Mitarbeitern.[8-10]

T. Miyatake *et al.* synthetisierte eine Reihe von amphiphilen 3^1-Hydroxy-Zinkchlorinen mit einer OEG-Einheit **12**, zwei **13**, drei **14** und vier **15** OEG-Einheiten in der 17^2-Ester-Position und untersuchten das optische Verhalten in einer Wasser-Methanol-Mischung mit Wasser/Methanol (99/1, v/v) drei Tage nach der Präparation (Abbildung 7).[37] Die UV/Vis-Absorptionsspektren der Zinkchlorine **12**,**13**,**14**,**15** sind identisch und zeigen eine Q_y-Bande bei 675 nm, die durch eine Dimerisierung der Zinkchlorine **12**,**13**,**14**,**15** entsteht. Die Dimerisierung wird durch die Metall-Ligand-Wechselwirkung zwischen der 3^1-Hydroxy-Funktion und dem koordinierten Zink(II) und den π-π-Wechselwirkungen zwischen den `*face-to-face*` angeordneten Zinkchlorinen dirigiert, wobei die antiparallele Anordnung der parallelen Anordnung bevorzugt wird. In einer weiterführenden Arbeit wurde das Aggregationsverhalten des OEG-funktionalisierten Zinkchlorins **13** in Kombination mit einem nichtionischen Tensid Triton X-100 studiert.[38] Bei Zugabe von Triton X-100 wurde eine neue Q_y-Bande von **13** bei 740 nm entdeckt, die mit steigendem Anteil an Triton X-100 an Intensität gewinnt.

Tamiaki und seine Mitarbeitern variierten bei konstanter OEG-Kettenlänge in 17^2-Position der Zinkchlorine **16**,**17**,**18**,**19**,**20** die 3^1- und die 13^1-Funktion, indem die 3^1-Hydroxy-Funktion bei **17**,**19** methyliert wurde und in 13^1-Position bei **18**,**19** an Stelle der Ketogruppe ein Alken eingeführt wurde (Abbildung 7).[39] **20** besitzt eine 3^1-Methylgruppe. Das Aggregationsverhalten der Zinkchlorine **16**,**17**,**18**,**19**,**20** wurde in Wasser-Methanol-Mischungen und Wasser-THF-Mischungen mit Wasser/Methanol und Wasser/THF (99/1, v/v) spektroskopisch untersucht. **16** und **17** zeigten eine Q_y-Bande bei 729 nm, welche den π-Stapel aus **16** und **17** zugeordnet wurde, wobei **17** eine höhere Ordnung in den π-Stapeln aufweist. **18**, **19** und **20** bildeten keine J-Aggregate in wässriger Lösung aus. Somit sind die koordinierenden Funktionen in 3^1- und 13^1-Position essentiell für die Aggregation der Zinkchlorine.

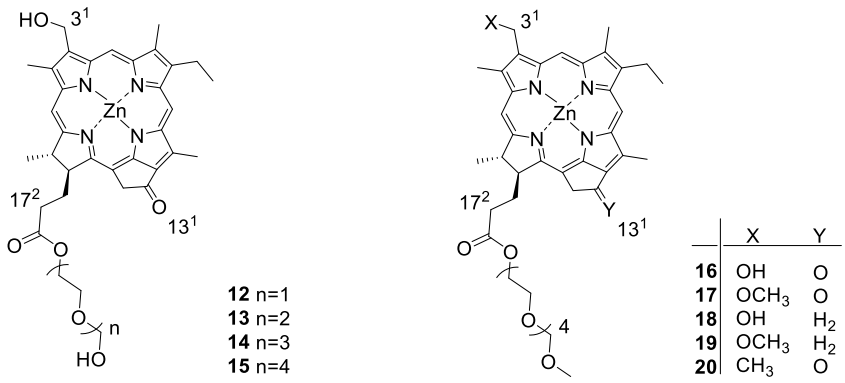


Abbildung 7. Strukturen der OEG-funktionalisierten Zinkchlorine **12**,**13**,**14** von T. Miyatake *et al.* mit unterschiedlich langen OEG-Ketten in der 17^2-Ester-Position und die OEG-funktionalisierten Zinkchlorine **16** bis **20** von Tamiaki und seinen Mitarbeitern.[37-39]

Die OEG-funktionalisierten Zinkchlorine **21** und **22** mit einer Isonikotinsäure-Einheit bzw. einer Nikotinsäure-Einheit in 3^1-position wurden von M. Numata *et al*. veröffentlicht (Abbildung 8).[40] Dabei steht die Aggregation von **21** in einer Wasser-DCM-Emulsion im Mittelpunkt, bei der durch gezielte Verkleinerung der DCM-Tropfen durch eine Temperaturerhöhung die Aggregatgröße der Nanostäbe von **21** kontrolliert werden kann. In einer Wasser-THF-Mischung von 99/1 (v/v) bildete **21** eine neue Q_y-Bande bei 668 nm und Elektronenmikroskopie-Aufnahmen zeigten Nanostäbe. Die Präparation von **21** in einer Wasser-DCM-Emulsion initiierte eine Aggregation an der Grenzfläche, die sich von der Aggregation zu den Nanostäben unterscheidet und somit die Kontrolle über die Größe ermöglichte. Für **22** wurde keine Aggregation in wässriger Lösung beobachtet.

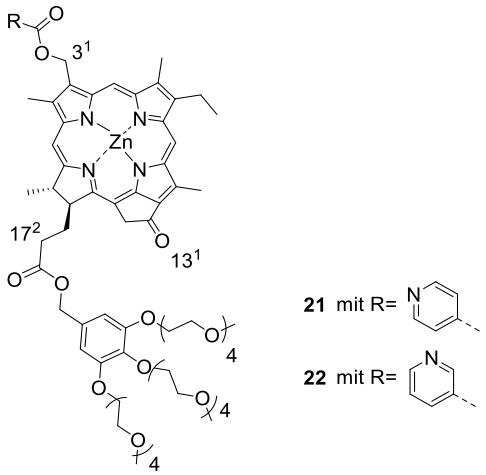


Abbildung 8. Strukturen der OEG-funktionalisierten Zinkchlorine **21** und **22** mit einer Isonikotinsäure-Einheit bzw. einer Nikotinsäure-Einheit von M. Numata *et al.*.[40]

Würthner und seine Mitarbeiter widmeten ihr Forschungsinteresse der semisynthetischen OEG-funktionalisierten 3^1-Hydroxy-Zinkchlorine und statteten diese in 17^2-Position des Zinkchlorin-Gerüsts mit einem Benzylester aus, der in 3`,4`,5`-Stellung des Benzylrings drei OEG-Ketten (**23**) und bei **ZnChl-*OH*** zwei OEG-Ketten trägt (Abbildung 9).[13b,14d] Das Aggregationsverhalten von **23** und **ZnChl-*OH*** wurde in einer Wasser-THF-Mischung von Wasser/THF (100/1, v/v) UV/Vis-spektroskopisch untersucht. **23** und **ZnChl-*OH*** bildeten J-Aggregate in wässriger Lösung mit einer Q_y-Bande bei 736 nm bzw. 747 nm, die jedoch nach 24 Stunden präzipitierten, sowohl in der Wasser-THF-Mischung, als auch in Wasser-Methanol-Mischungen. Dies machte sich in den UV/Vis-Spektren durch einen starken Abfall der Absorptionsintensität und einen Anstieg der Basislinie bemerkbar. Zusätzlich zeigte sich im Vergleich, dass durch den höheren sterischen Anspruch der drei OEG-Ketten von **23** eine weitere Destabilisierung der J-Aggregate verursacht wurde. Elektronenmikroskopie-Studien der Aggregate von **ZnChl-*OH*** zeigten Nanoröhren, welche bei weiteren Untersuchungen hervorragende Ladungstransport-Eigenschaften offenbarten.[13c,14j]

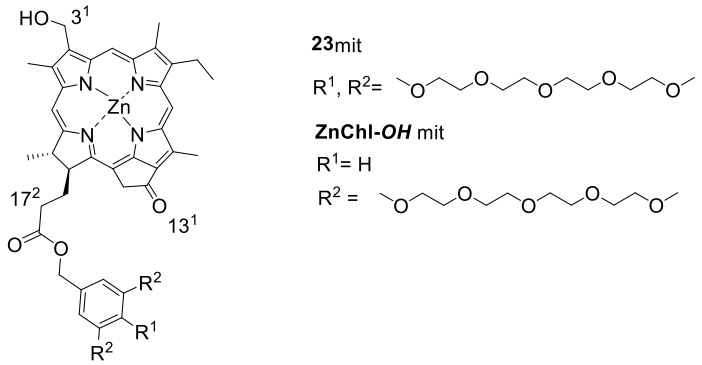


Abbildung 9. Strukturen der OEG-funktionalisierten Zinkchlorine **23** und **ZnChl-*OH*** mit unterschiedlichen 17^2-Benzylestern von Würthner und seinen Mitarbeitern.[13b,14d,14j,14k]

Fernández und seine Mitarbeiter studierten das Aggregationsverhalten des symmetrisch OEG-funktionalisierten Oligophenylenethynylens **24** (Abbildung 10).[41] In einer Wasser-THF-Mischung von Wasser/THF (1/1) aggregiert **24** zu hochdefinierten Mizellen mit hydrophoben Interior und hydrophilen Exterior. Weiterhin wurde der amphiphile Platin(II)-Komplex **25** mit zwei OEG-funktionalisierten Oligophenylenethynylen-Liganden synthetisiert und dessen Aggregationseigenschaften in Wasser untersucht (Abbildung 10).[42] Spektroskopische und mikroskopische Untersuchungen zeigten, dass **25** in Wasser faserartige π-Stapel ausbilden, welche ein Netzwerk bilden. Bei höheren Konzentrationen in Alkoholen und Wasser gelierte

25 zu einem dichten Netzwerk aus Nanofasern. Neben den π-π-Wechselwirkungen der Oligophenylenethynylen-Einheiten stabilisieren auch multiple Wasserstoffbrückenbindungen, sowohl zwischen CH···O, als auch unkonventionelle zwischen CH···Cl die supramolekulare Polymersiation von **25**.

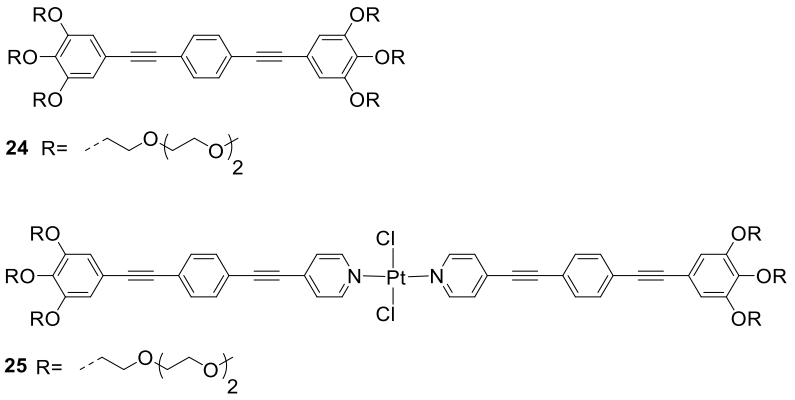


Abbildung 10. Strukturen des OEG-funktionalisierten Oligophenylenethynylens **24** und des Platinum(II)-Komplexes **25** mit OEG-funktionalisierten Oligophenylenethynylen-Liganden von Fernández und seinen Mitarbeitern.[41-42]

E. Rivera *et al*. synthetisierte die OEG-funktionalisierten Azobenzene **26** und **27** mit unterschiedlichen OEG-Ketten und untersuchte deren optische Eigenschaften und deren Aggregationsverhalten in Lösung und in der Festphase (Abbildung 11).[43] Für **26** und **27** wurde in Wasser-Methanol-Mischungen die Formation zu H-Aggregaten beobachtet. Die H-Aggregate von **26** und **27** werden durch eine antiparallele Anordnung der `*face-to-face*` liegenden Azobenzene aufgebaut.

Das mit chiralen OEG-Ketten funktionalisierte Sexithiophen **28** wurde von I. O. Shklyarevskiy *et al*. veröffentlicht (Abbildung 11).[44] **28** bildet in wässriger Lösung und in Alkoholen sphärische Aggregate, die als Vesikel interpretiert wurden. Bei Anlegen eines magnetischen Feldes wurde eine reversible Deformation der Vesikel von **28** beobachtet.

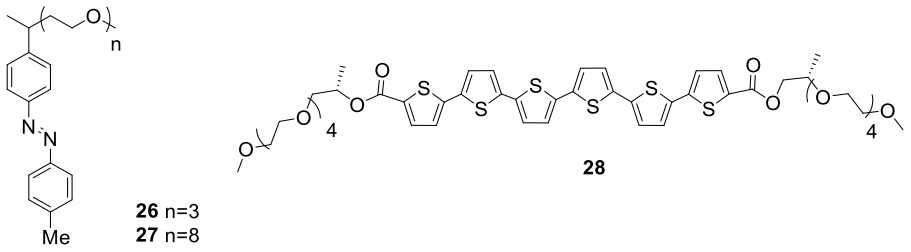


Abbildung 11. Strukturen des OEG-funktionalisierten Azobenzens **26**,**27** von E. Rivera *et al.*[43] und des chiralen OEG-funktionalisierten Sexithiophens **28** von I. O. Shklyarevskiy *et al*..[44]

In einer Synthesereihe von hydrophilen dendritischen Perlyenbisimiden und Phthalocyaninen von U. Hahn *et al.* wurden auch das einfache OEG-funktionalisierte Perylenbisimid **30** und das Phthalozyanin **29** hergestellt, um diese als potentielle oberflächenaktive Stoffe zur Dispersion von SWNTs (*engl.: single wall carbon nano tubes*) zu verwenden (Abbildung 12).[45] **29** und **30** sind wasserlöslich und zeigen verändertes optisches Verhalten in Wasser im Vergleich zu dem in organischen Lösungsmitteln, was auf die Aggregation von **29** bzw. **30** in Wasser zurück zu führen ist. Im Rahmen dieser Veröffentlichung gab es jedoch keine weiteren Untersuchungen des Aggregationsverhaltens von **29** und **30** in Wasser.

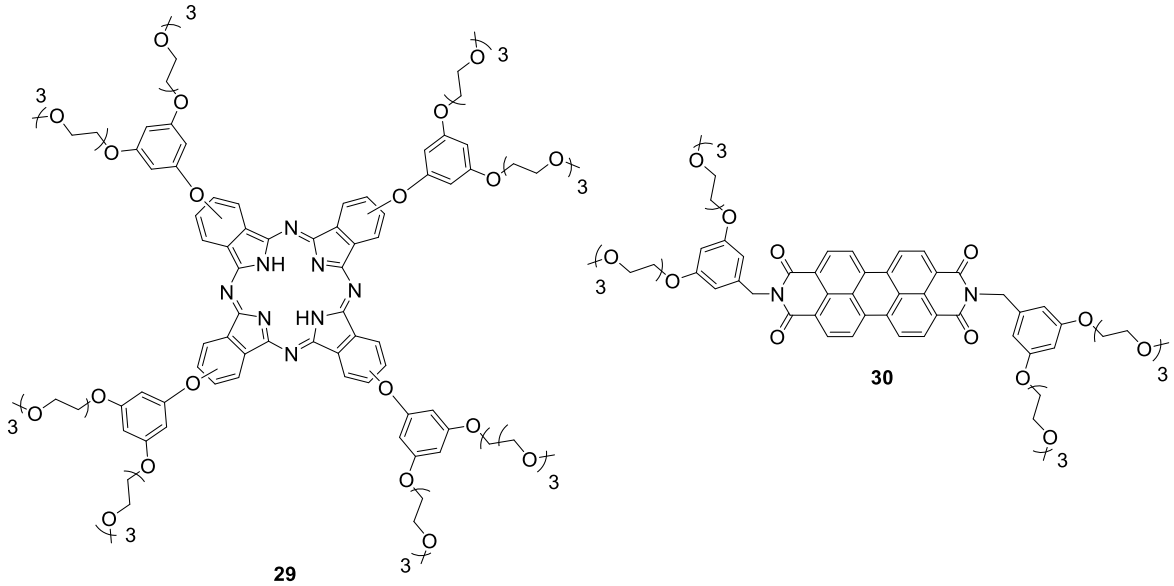


Abbildung 12. Strukturen des OEG-funktionalisierten Perylenbisimids **29** und des Phthalozyanins **30** von U. Hahn *et al.*.[45]

Kapitel 3

–

Ergebnisse und Diskussion

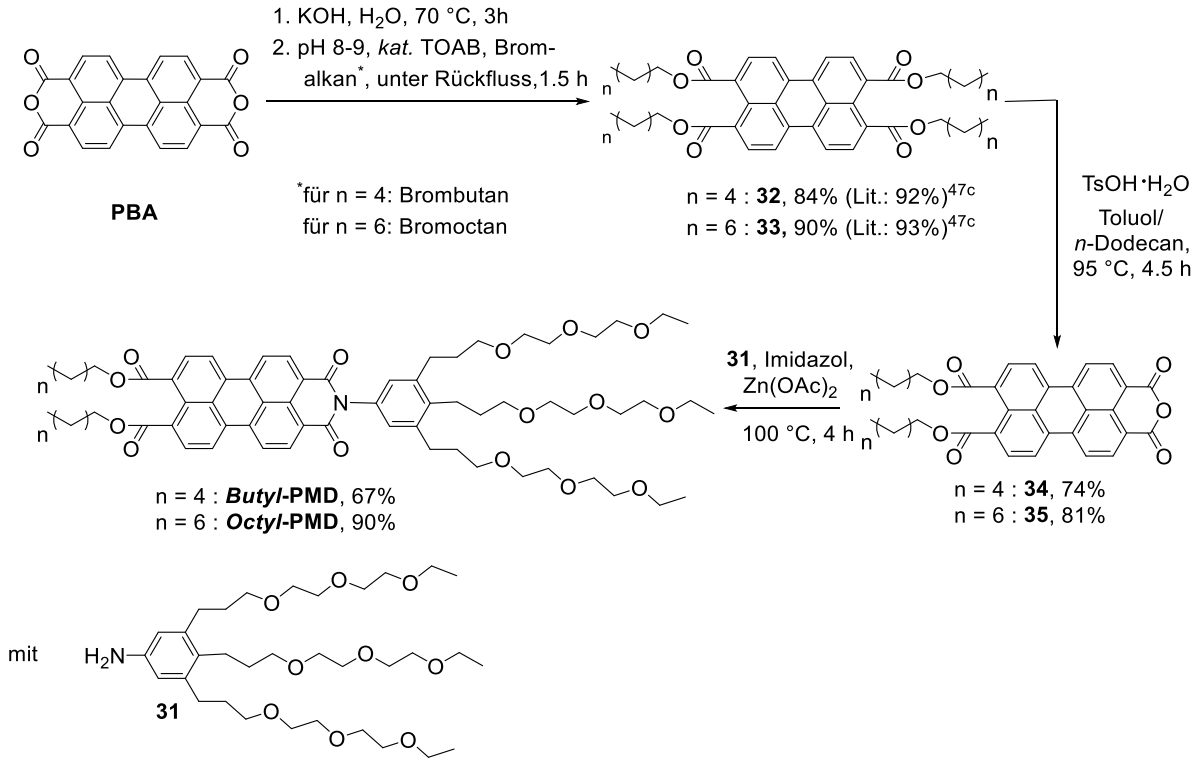
3.1 Amphiphiler Oligoethylenglykol-funktionalisierter Perylenmonoimid-dibutylester und Perylenmonoimiddioctylester

3.1.1 Synthese

Für die Einführung des Oligoethylenglykol-funktionalisierten Imidsubstituenten wurde das literaturbekannte[8] 3,4,5,-Tris-(3-(2-(2-(ethoxyethoxy)ethoxy)propyl)-anilin (**31**) gewählt. Die Darstellung von **31** erfolgte nach einer optimierten Syntheseroute von D. Görl,[46] die sich im Hinblick auf Reinheit und Ausbeute der Zielverbindung, im Vergleich zur Literaturvorschrift, als vorteilhaft zeigte.

Für die Synthese des amphiphilen Perylen-3,4-monoimid-9,10-dibutylesters (***Butyl*-PMD**) und des Perylen-3,4-monoimid-9,10-dibutylesters (***Octyl*-PMD**), wurden die zugänglichen Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäureester **32** und **33** als Ausgangsmaterialien eingesetzt (Schema 1).[47] Zuerst wurde Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid (PBA) zu den jeweiligen literaturbekannten[47c] Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäureestern **32** und **33** umgesetzt. Dafür wurde Perylen-3,4:9,10-kaliumtetracarboxylat *in situ* mit Kaliumhydroxid in Wasser bei 70 °C für drei Stunden hergestellt, wobei der Fortschritt der Reaktion durch die Farbveränderung von rot nach dunkelgrün verfolgt werden konnte. Nach der Einstellung des pH-Wertes zwischen acht und neun, wurde das Kaliumsalz mit dem entsprechenden Bromalkan und dem Phasentransferkatalysator TOAB versetzt und unter Rückfluss für eineinhalb Stunden erhitzt. Die Rohprodukte wurden mittels Säulenchromatografie gereinigt und die erwünschten Produkte konnten als leuchtend orangene Feststoffe isoliert werden. Perylen-3,4:9,10-

tetracarbonsäurebutylester (**32**) wurde in einer sehr guten Ausbeute von 84 % und Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäureoctylester (**33**) in einer sehr guten Ausbeute von 90 % erhalten.



Schema 1. Syntheseschema des amphiphilen Perylen-3,4-monoimid-9,10-dibutylesters (***Butyl*-PMD**) und des Perylen-3,4-monoimid-9,10-dibutylesters (***Octyl*-PMD**).

Im nächsten Schritt wurden die Monoanhydriddiester ausgehend von **34** und **35** durch eine säurekatalysierte Esterhydrolyse erhalten. Um eine vollständige Umsetzung zum Dianyhdrid zu vermeiden, wurde eine hochkonzentrierte Lösung des Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäureesters im Lösungsmittelgemisch Toluol/*n*-Dodecan (1/5, v/v %) bei 95 °C vorgelegt und Toluolsulfonsäuremonohydrat hinzugefügt. Die entstandenen Monoanhydriddiester **34** und **35** präzipitierten direkt aus der Reaktionsmischung als dunkelrote, zähe Feststoffe. Die erhaltenen Rohprodukte wurden säulenchromatografisch gereinigt und anschließend mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen. Perylen-3,4-monoanhydrid-9,10-tetracarbonsäurebutylester (**34**) wurde in einer Ausbeute von 74 % und Perylen-3,4-monoanhydrid-9,10-tetracarbonsäureoctylester (**35**) in einer Ausbeute von 81 % erhalten. Ein Ausbeuteverlust entstand zum einen durch die Entstehung von PBA als Nebenprodukt, zum anderen durch die geringe Löslichkeit der Produkte **34** bzw. **35**, die zu Verlusten bei der Reinigung führten. Im Vergleich zu den Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäureestern **32** und **33** ist

die Löslichkeit der Perylen-3,4-monoanhydrid-9,10-tetracarbonsäureester **34** und **35** deutlich geringer, wobei die Löslichkeit von **34** durch den kleinsten Anteil der löslichkeitsfördernden Alkylketten relativ zu **32**, **33** und **35** am geringsten ist.

Die Einführung des Oligoethylenglykol-funktionalisierten Imidsubstituenten im letzten Schritt erfolgte unter klassischen Bedingungen für eine Imidisierungsreaktion. Hierfür wurde der jeweilige Perylen-3,4-monoanhydrid-9,10-tetracarbonsäureester mit einem Überschuss an **31**, Zinkacetat als Aktivierungsreagenz und Imidazol für vier Stunden unter Schutzgas auf 100 °C erhitzt. Das Rohprodukt wurde zuerst säulenchromatografisch und dann mit Hilfe der *Recycling*-HPLC gereinigt. ***Butyl*-PMD** und ***Octyl*-PMD** wurden als rote Feststoffe in einer Ausbeute von 67 % und 90 % gewonnen. Bei der Optimierung der Reaktionsbedingungen für ***Butyl*-PMD** und ***Octyl*-PMD** wurde beobachtet, dass sich bei höherer Temperatur als 100 °C die Ausbeute durch die schnellere Zersetzung von **31** deutlich verschlechterte. Auf Grund der Kombination von löslichkeitsfördernden Alkyl- und Oligoethylenglykol-Funktionen, besitzen ***Butyl*-PMD** und ***Octyl*-PMD** gute Löslichkeiten in einem breiten Spektrum von unpolaren organischen Lösungsmitteln wie Toluol und Methylcyclohexan, bis hin zu polaren protischen Lösungsmitteln wie Methanol.

Alle neu synthetisierten Substanzen wurden mit Hilfe des Schmelzpunkts, der ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie, der hochaufgelösten Massenspektrometrie, der Elemantaranalytik, der UV/Vis-Absorptionsspektroskopie und teilweise der Fluoreszenzspektroskopie charakterisiert.

3.1.2 Optische Eigenschaften in Lösung und Aggregationsstudien

Optische Eigenschaften in Lösung

Die optischen Eigenschaften des amphiphilen Perylen-3,4-monoimid-9,10-dibutylesters (***Butyl*-PMD**) und des Perylen-3,4-monoimid-9,10-dibutylesters (***Octyl*-PMD**), entsprechen denjenigen literaturbekannter[48] Perylen-3,4-monoimid-9,10-diester. Die UV/Vis-Absorptionsspektren von $1*10^{-5}$ M ***Butyl*-PMD** und ***Octyl*-PMD** in Chloroform unterscheiden sich nicht (Abbildung 13). Das Hauptabsorptionsmaximum bei 507 nm wird dem elektronischen S_0-S_1-Übergang zugeordnet und wird begleitet von einer vibronischen

Feinstruktur.[48] Das Verhältnis der beiden intensivsten Absorptionsmaxima A^{0-0}/A^{0-1} beträgt 1.3.

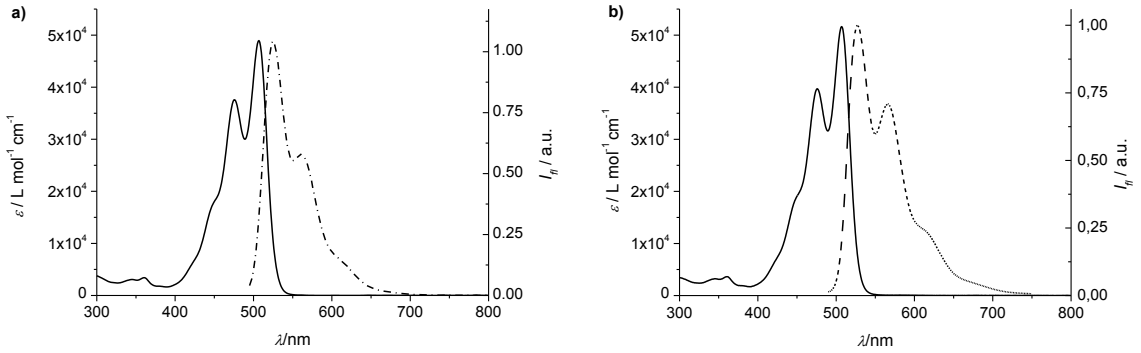


Abbildung 13. UV/Vis-Absorptions- (-) und Fluoreszenzspektren (- -) (λ_{exc}=475 nm) von 1*10^{-6} M ***Butyl*-PMD** (a) und 1*10^{-6} M ***Octyl*-PMD** (b) in Chloroform.

Die Fluoreszenzspektren von 1*10^{-6} M ***Butyl*-PMD** und 1*10^{-6} M ***Octyl*-PMD** in Chloroform wurden bei einer Anregungswellenlänge von 475 nm aufgenommen und verhalten sich spiegelbildlich zum dazugehörigen Absorptionsspektrum mit einer *Stokes*-Verschiebung von 20 nm. Das Emissionsmaximum befindet sich für ***Butyl*-PMD** und ***Octyl*-PMD** jeweils bei 527 nm, ein weiteres Emissionsmaximum liegt bei 561 nm.[48] Die relativen Fluoreszenzquantenausbeuten Φ wurden mit 2,5-Diisopropylphenylperylenbisimid als Referenzverbindung in Chloroform bestimmt und betragen Φ=0.97 für ***Butyl*-PMD** und Φ=1.0 für ***Octyl*-PMD**.[49] Die hohen Fluoreszenzquantenausbeuten sind charakteristisch für PMDs, ebenso wie für PBIs.[5a,30b]

Im Vergleich zu PBIs ist die Löslichkeit von PMDs in organischen Lösungsmitteln höher, was vermutlich durch die aus der Perylenebene herausgedrehten Esterfunktionen verursacht wird und die damit einhergehenden reduzierten π-π-Wechselwirkungen zwischen den Perylenkernen.[47a,48] Die Absorptionseigenschaften von ***Butyl*-PMD** und ***Octyl*-PMD** wurde in unpolaren bis hin zu polaren organischen Lösungsmitteln UV/Vis-spektroskopisch bei einer Konzentration von 2*10^{-5} M untersucht (Abbildung 14). Die lösungsmittelabhängigen UV/Vis-Absorptionsspektren zeigen ein identisches optisches Verhalten von ***Butyl*-PMD** und ***Octyl*-PMD** und keine ausgeprägten Änderungen der Absorptionsbande. Dementsprechend ist die Solvatochromie von ***Butyl*-PMD** und ***Octyl*-PMD** schwach ausgeprägt, was auch von den PBIs ohne Buchtsubstituenten bekannt ist und auf das fehlende Dipolmoment zurückzuführen

ist.[50] Das am stärksten bathochrom verschobene Absorptionsspektrum wurde mit einem Hauptabsorptionsmaximum von 507 nm in Chloroform detektiert und das am stärksten hypsochrom verschobene mit einem Hauptabsorptionsmaximum von 499 nm in Ethylacetat. Die Extinktionskoeffizienten von ***Butyl*-PMD** und ***Octyl*-PMD** in den untersuchten Lösungsmitteln variieren nur schwach zwischen $4.3*10^4$ L mol^{-1} cm^{-1} und $5.3*10^4$ L mol^{-1} cm^{-1} im Hauptabsorptionsmaximum.

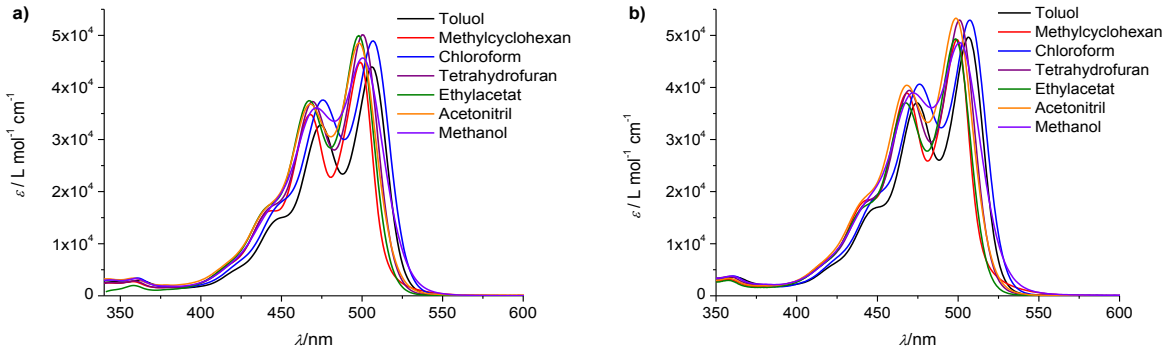


Abbildung 14. Lösungsmittelabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren von $2*10^{-5}$ M ***Butyl*-PMD** (a) und von $2*10^{-5}$ M ***Octyl*-PMD** (b).

In Methylcyclohexan ist die Löslichkeit von ***Butyl*-PMD** und ***Octyl*-PMD** am geringsten. In reinem Wasser konnte sowohl für ***Butyl*-PMD**, als auch für ***Octyl*-PMD** bei Temperaturen bis zu 80 °C keine Löslichkeit beobachtet werden. Somit reicht der hydrophile OEG-Anteil nicht aus, um ***Butyl*-PMD** und ***Octyl*-PMD** in Wasser zu solvatisieren.

Präparation der Lösungen für UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie

Alle Lösungen wurden wie im Folgenden beschrieben präpariert. Zuerst wurde eine Stammlösung in THF hergestellt. Davon wurde der benötigte Mengenanteil in einen Messkolben überführt, gegebenenfalls mit THF verdünnt und mit Wasser langsam unterschichtet. Die Mengenanteile von THF und Wasser wurden in Volumenprozent (v/v %) berechnet, separat mit *Hamilton*-Spritzen abgemessen und danach miteinander vermischt. Die Homogenität der Lösung wurde durch anschließendes Schütteln erzeugt.

Lösungsmittel-, zeit- und konzentrationsabhängige UV/Vis-Absorptionsspektroskopie und lösungsmittelabhängige Fluoreszenzspektroskopie

Das Aggregationsverhalten von ***Butyl*-PMD** wurde in Wasser-THF-Mischungen (v/v %) zwischen 10 % und 95 % Wasseranteil und von ***Octyl*-PMD** zwischen 10 % und 97 % Wasseranteil bei einer Konzentration von $1*10^{-5}$ M UV/Vis-spektroskopisch verfolgt (Abbildung 15). Als Referenz diente eine reine THF-Lösung von ***Butyl*-PMD** bzw. ***Octyl*-PMD** in der diese als Monomere vorliegen (A^{0-0}/A^{0-1} =1.3). Mit ansteigendem Wasseranteil konnte eine kontinuierliche Farbänderung der Lösungen von orange bis rot beobachtet werden. ***Butyl*-PMD** präzipitierte bei der langsamen Zugabe von Wasser bei einem größeren Wasseranteil als 95 % und ***Octyl*-PMD** bei einem größeren Wasseranteil als 97 %.

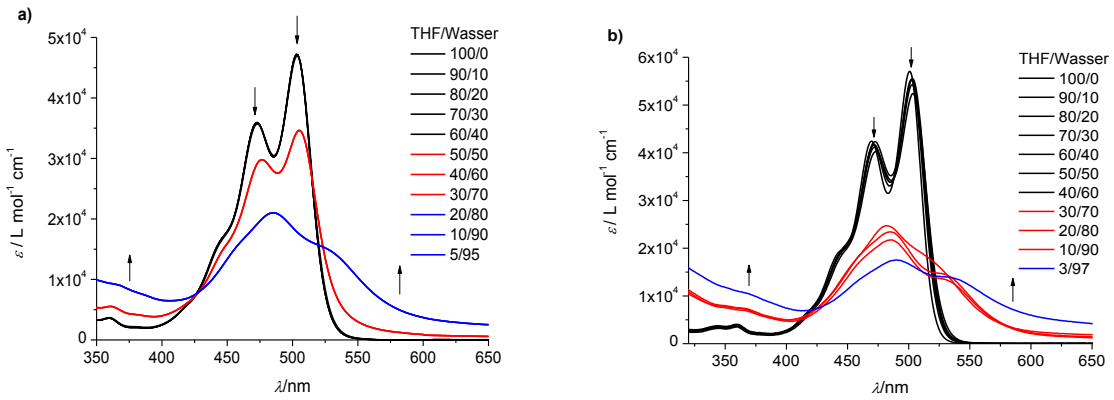


Abbildung 15. Lösungsmittelabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren von $1*10^{-5}$ M ***Butyl*-PMD** in Wasser-THF-Mischungen (v/v%) zwischen 10 % und 40 % (*schwarz*), zwischen 50 % und 70 % (*rot*) und zwischen 80 % und 95 % (*blau*) Wasseranteil (a) und von $1*10^{-5}$ M ***Octyl*-PMD** in Wasser-THF-Mischungen (v/v %) zwischen 10 % und 60 % (*schwarz*), zwischen 70 % und 90 % (*rot*) und 97 % (*blau*) Wasseranteil (b).

Die optischen Eigenschaften der Lösungen in diesen lösungsmittelabhängigen Untersuchungen von ***Butyl*-PMD** und ***Octyl*-PMD** unterscheiden sich voneinander. Zwischen einem Wasseranteil von 10 % bis maximal 40 % bleibt die Absorptionsbande für ***Butyl*-PMD** im Vergleich zur reinen THF-Mischung unverändert. Zwischen 50 % und 70 % Wasseranteil kommt es zu einem hypochromen Effekt und einem Anstieg der Basislinie (A^{0-0}/A^{0-1}=1.2). Bei 80 %, 90 % und 95 % Wasseranteil ist ein hypsochrom verschobenes Hauptabsorptions-maximum von 504 nm zu 484 nm mit einer extremen Bandenverbreiterung und einem starken Streuungseffekt zu beobachten. Die lösungsmittelabhängigen UV/Vis-Absorptionsspektren von ***Octyl*-PMD** weisen zwischen einem Wasseranteil von 10 % bis maximal 60 % keine

signifikanten Änderungen auf. Zwischen 60 % und 90 % Wasseranteil ist ein starker hypochromer Effekt und eine hypsochrome Verschiebung des Hauptabsorptionsmaximums von 504 nm über 482 nm bei 70 % zu 485 nm bei 90 %, begleitet von einer Bandenverbreiterung und einem starken Streuungseffekt zu beobachten. Bei einem Wasseranteil von 97 % kommt es zu einer weiteren Bandenverbreiterung, einem stärkeren Streuungseffekt, gefolgt von einer bathochromen Verschiebung des Hauptabsorptionsmaximums von 485 nm zu 490 nm.

Die Ausbildung einer neuen, hypsochrom verschobenen Absorptionsbande von ***Butyl*-PMD** und ***Octyl*-PMD** kann mit Hilfe der Exzitonentheorie als Entstehung von π-Stapeln mit einem Rotationsversatz zwischen den `*face-to-face*` parallel angeordneten Molekülen interpretiert werden.[51] Durch die exzitonische Kopplung der parallel angeordneten Übergangsdipolmomente entsteht eine neue H-Bande. ***Butyl*-PMD** besitzt im Vergleich zu ***Octyl*-PMD** eine um 6 nm mehr hypsochrom verschobene H-Bande. In der Literatur wurde von diesem optischen Verhalten im Zusammenhang mit strukturell ähnlichen Perylenderivaten berichtet, die über intermolekulare π-π-Wechselwirkungen zwischen den Perylenkernen in Abhängigkeit der Morphologie eindimensionale Stapel[50a] oder Mizellen[30b] bilden. Erwähnenswert ist, dass ***Octyl*-PMD** schon bei einem 10 % geringeren Wasseranteil als bei ***Butyl*-PMD** aggregiert. Der größere hydrophobe Anteil von ***Octyl*-PMD** bewirkt somit eine stärkere Aggregation durch hydrophobe Wechselwirkungen. Die auftretende bathochrome Verschiebung bei ***Octyl-PMD*** von insgesamt 8 nm zwischen Wasser/THF 70/30 und 97/3 deutet auf eine leichte longitudinale Verschiebung der `*face-to-face*` angeordneten Moleküle hin, die bei ***Butyl*-PMD** nicht beobachtet wurde.[51] Verantwortlich dafür kann der Einfluss der langen Octylketten sein. Die starke Bandenverbreiterung für ***Butyl*-PMD** und ***Octyl*-PMD** entsteht durch die breite Verteilung der Zustände und ist ein Maß für die Ordnung der Aggregate in Lösung.[52] Die Nichtexistenz isosbestischer Punkte in den lösungsmittelabhängigen UV/Vis-Absorptionsspektren von ***Butyl*-PMD** und ***Octyl*-PMD** indiziert, dass mehr als zwei definierte Spezies auftreten.[5c] Die starke Verschiebung der Basislinie entsteht durch die Streuung von elektromagnetischen Wellen an Partikeln in Lösung, welche im Größenbereich von Nanometern als Mie-Streuung[53] bekannt ist. Um die Stabilität der Dispersionen von ***Butyl*-PMD** und ***Octyl*-PMD** in Wasser-THF-Mischungen zu untersuchen, wurden zeitabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren einer frisch präparierten Lösung von $1*10^{-5}$ M ***Butyl*-PMD** in Wasser mit 5 % THF und von $1*10^{-5}$ M ***Octyl*-PMD** in Wasser mit 3 % THF

aufgenommen (Abbildung 16). Für ***Butyl*-PMD** wurden mit einem Zeitintervall von zwei Stunden 20 Stunden lang UV/Vis-Absorptionsspektren detektiert und ein weiteres Absorptionsspektrum nach 36 Stunden. Im Vergleich der zeitabhängigen Absorptionsbanden ist keine bedeutende Änderung der Absorption innerhalb von 20 Stunden festzustellen. Für ***Octyl*-PMD** wurden 44 Stunden lang mit einem Zeitintervall von vier Stunden Absorptionsspektren detektiert. Dabei ändert sich das optische Verhalten von ***Octyl*-PMD** nicht bedeutend. Beachtenswert ist der stärker auftretende Streuungseffekt bei ***Octyl*-PMD** im Vergleich zu ***Butyl*-PMD**, was ein Hinweis auf größere Partikel in der dispersen Phase von ***Octyl*-PMD** ist. Da die Partikel von ***Butyl*-PMD** und ***Octyl*-PMD** im Nanometerbereich liegen, können diese als Kolloide eingeordnet werden und die Dispersionen als kolloidale Lösungen, wobei die Wasser-THF-Mischung die kontinuierliche und die Nanopartikel die diskontinuierliche Phase darstellen.[17,54] Insgesamt ergaben die zeitabhängigen Untersuchungen somit, dass ***Butyl*-PMD** in Wasser/THF 95/5 und ***Octyl*-PMD** in Wasser/THF 97/3 stabile kolloidale Lösungen bilden.

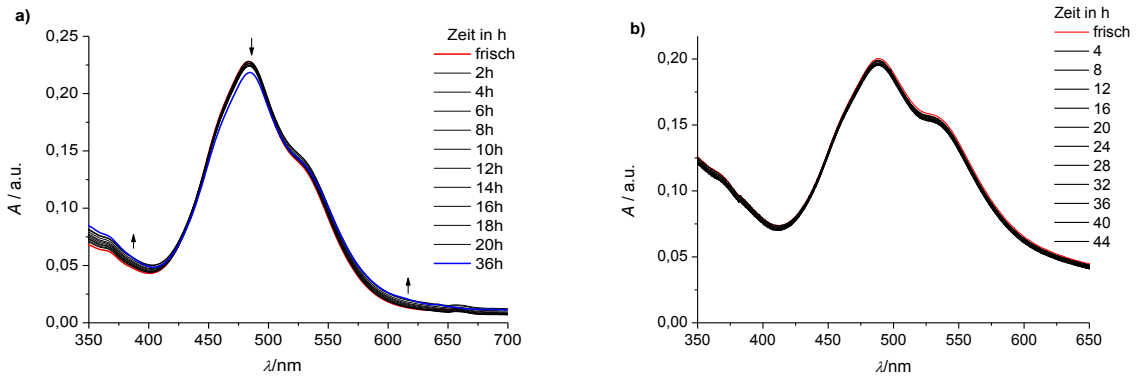


Abbildung 16. Zeitabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren von $1*10^{-5}$ M ***Butyl*-PMD** in Wasser mit 5 % THF-Anteil, gemessen mit einer Dauer von 20 h und einem Zeitintervall von 2 h (*schwarz*) beginnend mit der frisch präparierten Lösung (*rot*) und nach 36 h (*blau*) (a). Zeitabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren von $1*10^{-5}$ M ***Octyl*-PMD** in Wasser mit 3 % THF-Anteil, gemessen mit einer Dauer von 44 h und einem Zeitintervall von 4 h (*schwarz*) beginnend mit der frisch präparierten Lösung (*rot*) (b).

Ergänzend zur lösungsmittelabhängigen UV/Vis-Absorptionsspektroskopie wurden die lösungsmittelabhängigen Fluoreszenzspektren von ***Butyl*-PMD** und ***Octyl*-PMD** in Wasser-THF-Mischungen zwischen Wasser/THF 10/90 und 95/5 aufgenommen (Abbildung 17). Als Referenz diente eine reine THF-Lösung von ***Butyl*-PMD** bzw. ***Octyl*-PMD**. Die Fluoreszenzspektren von ***Butyl*-PMD** zwischen Wasser/THF 10/90 und 70/30 zeigen eine diskontinuierliche Abnahme der Intensität zusammen mit einer bathochromen Verschiebung

des Emissionsmaximums um 12 nm von 525 nm zu 537 nm. Bei einem Wasseranteil von mehr als 70 % kommt es zu einer drastischen Intensitätsabnahme und der Entstehung eines neuen Emissionsmaximums bei 629 nm. Bei einem Wasseranteil von 10 % und 5 % ist nur noch die neue, um 104 nm bathochrom verschobene Emissionsbande bei 629 nm ohne Feinstruktur zu erkennen. Ähnliche Beobachtungen wurden für die Fluoreszenzspektren von ***Octyl*-PMD** gemacht. Bei einem Wasseranteil zwischen 10 % und 60 % kommt es zu einer diskontinuierlichen Intensitätsabnahme in Kombination mit einer bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums um 8 nm von 525 nm zu 532 nm. Bei einem Wasseranteil von mehr als 60 % nimmt die Intensität extrem ab, begleitet von einem neuen, um 97 nm bathochrom verschobenen Emissionsmaximum bei 622 nm ohne Feinstruktur. Bei einem Wasseranteil von 95 % liegt das Emissionsmaximum von ***Octyl*-PMD** bei 624 nm. Die Änderung der Emission in Abhängigkeit vom Lösungsmittelgemisch stimmt für ***Butyl*-PMD** und ***Octyl*-PMD** mit der Änderung der Absorption (s. Abbildung 15) überein.

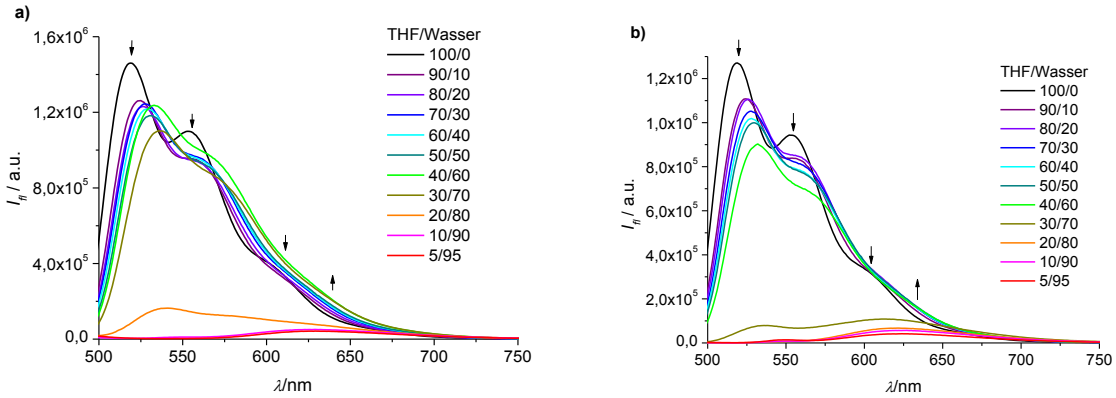


Abbildung 17. Lösungsmittelabhängige Fluoreszenzspektren von 1.2*10^{-5} M ***Butyl*-PMD** (a) und von 1.2*10^{-5} M ***Octyl*-PMD** (b) in Wasser-THF-Mischungen zwischen Wasser/THF 10/90 und 95/5 (v/v %) (λ_{exc}=475 nm).

Im Vergleich zu ***Butyl*-PMD** zeigt ***Octyl*-PMD** schon bei 20 % weniger Wasseranteil ein neues bathochrom verschobenes Emissionsmaximum. Die neuen Emissionsbanden von ***Butyl*-PMD** und ***Octyl*-PMD** in den Wasser-THF-Mischungen mit höherem Wasseranteil kann nicht alleine durch die Exzitonentheorie erklärt werden, sondern durch die Bildung von Excimeren, aus denen die beobachtete Emission erfolgt.[55] Die Excimerbande wurde bei ähnlich aggregierten PMDs bereits beobachtet.[30b,56] Der extreme Intensitätsabfall der Emissionsbanden von ***Butyl*-PMD** bzw. ***Octyl*-PMD** bei Wasser/THF 80/20 bzw. 70/30 entsteht durch die Aggregation. Eine schwache auftretende Fluoreszenz bis hin zu keiner Fluoreszenz ist ein charakteristisches

Merkmal für H-Aggregate.[57] Bei dem symmetrisch OEG-funktionalisierten PBI **11**, welches in wässriger Lösung stabförmige Aggregate bildet, wurde ebenso eine neue Emissionsbande bei der Variation von Wasser-THF-Mischungen detektiert und als Excimerbande interpretiert.[8]

Offensichtlich hat die Alkylkettenlänge Einfluss auf die Lage der Excimerbande, denn ***Octyl*-PMD** besitzt in Wasser/THF 95/5 im Vergleich zu ***Butyl*-PMD** ein um 5 nm weniger bathochrom verschobenes Emissionsmaximum. Die unterschiedliche Lage der Excimerbanden beruht auf der unterschiedlichen Struktur der Excimere.[56]

Für einen Einblick in die Thermodynamik der Aggregation wurde ***Octyl*-PMD** konzentrationsabhängig in Wasser-THF-Mischungen untersucht. Die Präparation der Lösungen wurde wie im Folgenden beschrieben durchgeführt. Zuerst wurde eine hochkonzentrierte Stammlösung von ***Octyl*-PMD** in THF hergestellt. Diese wurde mit der entsprechenden Menge THF verdünnt und mit Wasser unterschichtet. Es war nicht möglich, eine schon fertig hergestellte Lösung mit der Wasser-THF-Lösungsmittelmischung sukzessive zu verdünnen, da diese Vorgehensweise auch bei niedrigeren Konzentrationen zur sofortigen Präzipitation von ***Octyl*-PMD** führte. Deshalb wurde jede Lösung separat präpariert und direkt im Anschluss untersucht. Die Mengenanteile von THF und Wasser sind in Volumenprozent (v/v %) angegeben.

Für die konzentrationsabhängigen UV/Vis-Absorptionsspektren von ***Octyl*-PMD** wurde die Wasser-THF-Mischung mit einem Verhältnis Wasser/THF 60/40 gewählt, um möglichst weit in den Monomer- als auch in den Aggregat-Konzentrationsbereich zu kommen. Die verdünnte Lösung von $4.53*10^{-6}$ M ***Octyl*-PMD** in Wasser/THF 60/40 zeigt das Absorptionsspektrum des Monomers (A^{0-0}/A^{0-1}=1.3) (Abbildung 18a). Die weiteren konzentrationsabhängigen Absorptionsspektren zeigen von $9.06*10^{-6}$ M bis $4.53*10^{-5}$ M ***Octyl*-PMD** ein Hauptabsorptionsmaximum bei 504 nm und einen kontinuierlichen hypochromen Effekt, begleitet von einer Bandenverbreiterung und einem starken Streuungseffekt. Bei $4.53*10^{-5}$ M ***Octyl*-PMD** beträgt das Verhältnis der beiden intensivsten Absorptionsmaxima A^{0-0}/A^{0-1}=1.1, was das teilweise Vorliegen von Aggregaten anzeigt. Ab $4.53*10^{-5}$ M ***Octyl*-PMD** und höheren Konzentrationen bis zu $1.13*10^{-4}$ M ***Octyl*-PMD** ändert sich die Absorptionsbanden diskontinuierlich (Abbildung 18b). Insgesamt kommt es zu einer beginnenden hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums von 504 nm zu 485 nm. Höher konzentrierte

Lösungen von ***Octyl*-PMD** mit einem Wasseranteil von 40 % konnten nicht hergestellt werden, da ***Octyl*-PMD** bei der Zugabe von Wasser sofort präzipitierte.

Die Tatsache, dass mit ***Octyl*-PMD** keine klassische Verdünnungsreihe in Wasser/THF 60/40 durchgeführt werden kann, deutet daraufhin, dass kein thermodynamisch kontrollierter Aggregationsprozess vorliegt, sondern eine kinetische Strukturbildung erfolgt. Ein weiteres Indiz dafür ist die zwischen $4*10^{-5}$ M und höheren Konzentrationen diskontinuierliche optische Änderung von ***Octyl*-PMD.** Zusätzlich treffen sich die Absorptionsbanden nicht alle bei einer bestimmten Wellenlänge, sondern weisen lediglich *pseudo*-isosbestische Punkte bei 429 nm, 518 m und 525 nm auf. Die Funktionen ε(c) bei 474 nm und 504 nm können durch die Diskontinuität nicht mit Hilfe einer mathematischen Funktion beschrieben werden, was zur Bestimmung thermodynamischer Daten notwendig ist (Abbildung 18c).[58] Im Gegensatz zu der in Abbildung 4b vorgestellten stabilen kolloidalen Lösung von $1*10^{-5}$ M ***Octyl*-PMD** in Wasser/THF 97/3 war es auf Grund der Präzipitation nicht möglich, in Wasser/THF 60/40 den gleichen Aggregatzustand zu erreichen. Daraus folgt, dass der Wasseranteil eine essentielle Rolle bei der Stabilisierung der Kolloide von ***Octyl*-PMD** in Wasser-THF-Mischungen spielt.

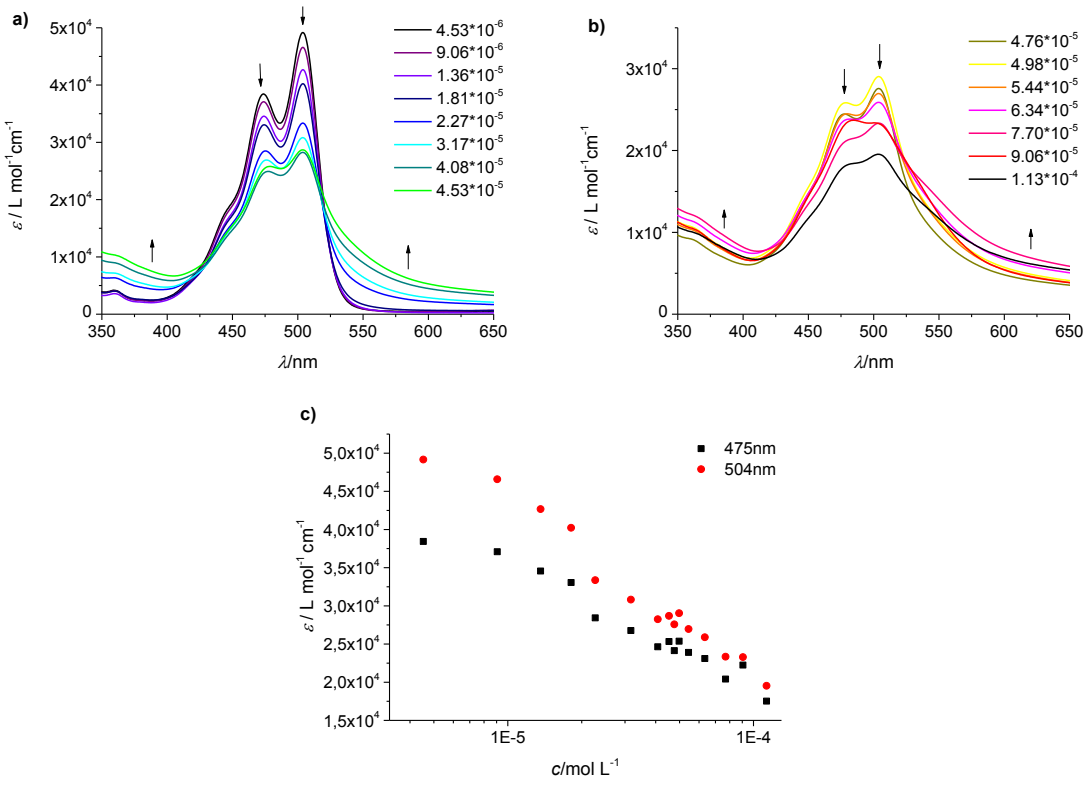


Abbildung 18. Konzentrationsabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren von ***Octyl*-PMD** in Wasser/THF 60/40 in einem Konzentrationsbereich von $4.53*10^{-6}$ M bis $4.53*10^{-5}$ M (a) und $4.76*10^{-5}$ M bis $1.13*10^{-4}$ M (b); ε(c) bei 474 nm und 504 nm (c).

Mit dem Ziel, einen vollständigen Aggregationsprozess von ***Octyl*-PMD** in einer Wasser-THF-Mischung zu detektieren, wurden konzentrationsabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren in Wasser/THF 40/60 aufgenommen (Abbildung 19). In einem Konzentrationsbereich von $5.38*10^{-4}$ M bis $2.33*10^{-3}$ M wurden ein hypochromer Effekt und ein *pseudo*-isosbestischer Punkt bei 523 nm detektiert. Bei höheren Konzentrationen präzipitierte ***Octyl*-PMD** sofort aus der frisch präparierten Lösung. Das vollständige Ausbleiben des Streuungseffekts und der Bandenverbreiterung deutet daraufhin, dass in Wasser/THF 40/60, im Gegensatz zu 60/40 und 97/3, keine kolloidale Lösung erzeugt wird und unterstützt die Beobachtung, dass ***Octyl*-PMD** nur bei einem hohen Wasseranteil als Aggregat stabil in Lösung bleibt.

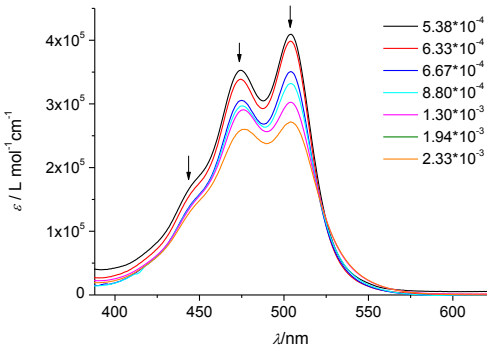


Abbildung 19. Konzentrationsabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren von ***Octyl*-PMD** in Wasser/THF 40/60 von $5.38*10^{-4}$ M bis $2.33*10^{-3}$ M.

Die Abhängigkeit der Aggregation von ***Octyl*-PMD** vom Wasseranteil offenbart zwei wichtige Beiträge für die Aggregation der amphiphilen PMDs in wässriger Lösung. Erstens wird deutlich, dass hydrophobe Wechselwirkungen die dominierende Triebkraft der Aggregation von ***Octyl*-PMD** sind, da die Mindestmenge an Wasser von 70 % für die Ausbildung von Aggregaten unabdingbar ist. Zudem wird die sprunghafte Änderung der optischen Eigenschaften von ***Butyl*-PMD** bzw. für ***Octyl*-PMD** ab einem bestimmten Wasseranteil durch die Kooperativität des hydrophoben Effekts verursacht. Dieser kooperative Effekt ist auch für thermodynamisch stabile Mizellen bekannt.[54,58] Offensichtlich sind die Aggregate von ***Octyl*-PMD**, die durch reine π-π-Wechselwirkungen entstehen, thermodynamisch instabil, da diese irreversibel präzipitieren. Zweitens wird deutlich, dass der Wasseranteil zur Stabilisierung der kolloidalen Lösung beiträgt. Die Stabilität der Aggregate von ***Octyl*-PMD** ist nicht thermodynamischer, sondern kinetischer Natur. Tatsächlich sind die meisten Kolloide in Lösung kinetisch gefangen und bleiben nur stabil in Lösung, wenn die Partikel-Partikel-Wechselwirkungen nicht attraktiv

genug sind, um eine irreversible Koagulation auszulösen.[54] Die Partikel-Partikel-Wechselwirkungen lassen sich durch den Wasseranteil beeinflussen, da sie elektrostatische und hydrodynamische Wechselwirkungen beinhalten.

Die UV/Vis-Absorptionsspektroskopie lässt keinen weiteren Einblick in die Nahordnung der Aggregate zu. Mit Hilfe der Theorie von Israelachvili[19] über die Aggregation klassischer Amphiphile kann eine Vorhersage über die Aggregatstruktur von ***Butyl*-PMD** und ***Octyl*-PMD** getroffen werden. Der kritische Packungsparameter P_c wird über die Größenverhältnisse des hydrophoben und hydrophilen Teils des Amphiphils berechnet und dient als Maßstab für die Geometrie des Aggregats.[19,20b] Für ***Butyl*-PMD** wurde der kritische Packungsparameter zu P_c=0.55 und für ***Octyl*-PMD** zu P_c=0.60 bestimmt (Abbildung 20). Somit liegen beide Werte von ***Butyl*-PMD** und ***Octyl*-PMD** zwischen der Geometrie der zylindrischen Mizellen und der planaren Doppelschichten, aus der durch eine spontane Krümmung Vesikel entstehen. Aus Sicht der Theorie kann daher bei einer fehlenden spontanen Krümmung ein Konflikt zwischen beiden möglichen Aggregatstrukturen erwartet werden, welcher zu einer Mischung aus mehreren Aggregatstrukturen führen kann. Jedoch gibt es auch Beispiele für definierte Aggregatstrukturen zwischen zylindrischen Mizellen und planaren Doppelschichten, wobei zum einen zweidimensionale Netzwerke mit einem mizellenartigen Aufbau[20c] und zum anderen scheibenähnliche Aggregatstrukturen,[20a] die einer gekrümmten Doppelschicht entsprechen, entdeckt wurden. Eine spontane Krümmung wird allgemein entweder durch repulsive Wechselwirkungen zwischen sterisch anspruchsvollen hydrophilen Segmenten hervorgerufen oder durch eine dadurch initiierte minimierte Kontaktfläche zwischen Wasser und dem hydrophoben Bereich des Aggregats.[54] Für ***Butyl*-PMD** und ***Octyl*-PMD** spielen neben den hydrophoben Wechselwirkungen und den repulsiven elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den OEG-Ketten, auch die Alkylkettenlänge eine weitere wichtige Rolle bei der Aggregatstrukturbildung.[20c] Die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den flexiblen Alkylketten nehmen mit steigender Alkylkettenlänge zu und drängen die Amphiphile zunehmend in eine parallele Ausrichtung zueinander. Somit ist eine doppelschichtige Struktur für ***Octyl*-PMD** wahrscheinlicher als für ***Butyl*-PMD**.

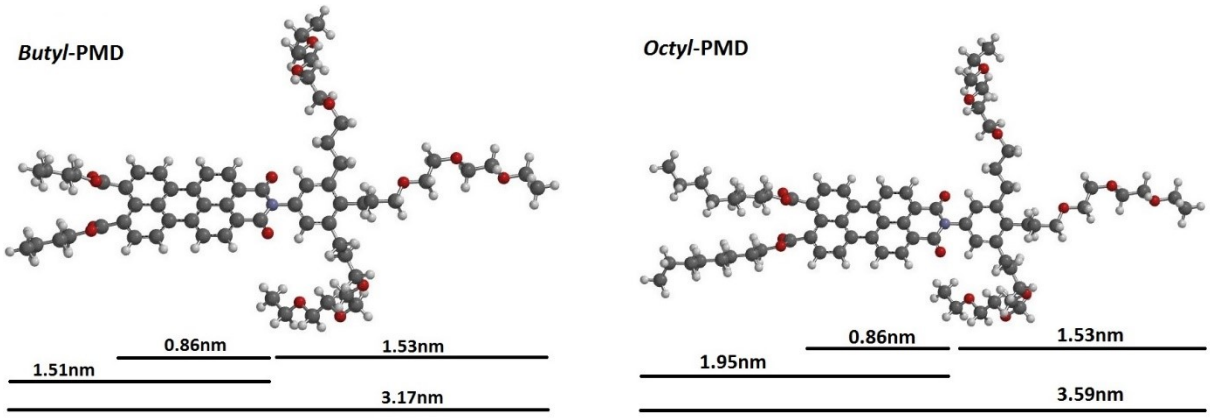


Abbildung 20. Aufsicht der mit *Spartan 0.8* (MMF) geometrieoptimisierten Verbindungen ***Butyl*-PMD** (*links*) und ***Octyl*-PMD** (*rechts*) inklusive den Längen des Perylenkerns, des hydrophilen Imidsubstituentens, des hydrophoben Teils und der Gesamtlänge in [nm].

Dynamische Lichtstreuung

Für die Bestimmung der Aggregatgröße von $1*10^{-5}$ M ***Butyl*-PMD** in Wasser/THF 95/5 und von $1.0*10^{-5}$ M ***Octyl*-PMD** in Wasser/THF 97/3, wurden die Proben mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung bei 11.1 °, 15.7 °, 23.0 °, 30.1 °, 62.6 ° und 90 ° untersucht (Abbildung 21). Die Messungen wurden direkt nach der Präparation durchgeführt. Anschließend wurden die Proben offen in Ruhe für eine Woche stehen gelassen, um THF verdampfen zu lassen. Dann wurde die Messung wiederholt durchgeführt, um eine mögliche Änderung zu detektieren. Die mathematische Transformation des erhaltenen DLS-Signals erfolgt mit der Auto-Korrelations-Funktion (ACF) durch die der Diffusionskoeffizient und somit der hydrodynamische Radius der Partikel bei jedem Winkel berechnet wird.[59] Bei einer gelungenen DLS-Messung besitzt die ACF einen sigmoidalen Kurvenverlauf. Da die Bestimmung der Größe durch die *Stokes-Einstein*-Gleichung erfolgt und die Lichtstreuung von der *Brown*schen Bewegung abhängt, erhält man winkelabhängige hydrodynamische Radien für polydisperse Lösungen mit Objekten, die nicht kugelförmig sind. Die DLS-Messungen wurden mit der unimodalen Verteilung analysiert, welche die durchschnittliche Partikelgröße und den Polydispersitätindex (PI) der Größenverteilung liefert. Bei einem PI von kleiner als 0.3 ist die Lösung monodispers und bei einem Wert für PI größer als 0.3 ist die Lösung polydispers. Für $1*10^{-5}$ M ***Butyl*-PMD** in Wasser/THF 95/5 und für $1.0*10^{-5}$ M ***Octyl*-PMD** in Wasser/THF 97/3 wurde eine winkelabhängige unimodale Verteilung des hydrodynamischen Radius mit einem PI von durchschnittlich 0.5 für ***Butyl*-PMD** und 0.4 für ***Octyl*-PMD** gefunden. In Abbildung 21 sind die

unimodalen Verteilungen aller Winkel für ***Butyl*-PMD** und für ***Octyl*-PMD** mit der dazugehörigen ACF dargestellt. Sowohl für ***Butyl*-PMD,** als auch für ***Octyl*-PMD** änderten sich die hydrodynamischen Radien nicht bemerkenswert innerhalb einer Woche nach der Verdampfung des THFs. Die unimodalen Verteilungen von $1*10^{-5}$ M ***Butyl*-PMD** zeigen eine polydisperse Lösung mit winkelabhängigen Partikelgrößen, die Maxima der hydrodynamischen Radien zwischen 153.7 nm und 407.1 nm aufweisen. Die unimodalen Verteilungen von $1*10^{-5}$ M ***Octyl*-PMD** zeigen ebenso eine polydisperse Lösung mit winkelabhängigen Partikelgrößen mit Maxima der hydrodynamischen Radien zwischen 173.1 nm und 336.2 nm. Somit sind die hydrodynamischen Radien der Nanopartikel von ***Butyl*-PMD** und $1*10^{-5}$ M ***Octyl*-PMD** in der Wasser-THF-Mischung bzw. in Wasser stabil. Die kolloidale Lösung von ***Octyl*-PMD** ist weniger polydispers, als die von ***Butyl*-PMD**. Die Winkelabhängigkeit zeigt, dass sich keine uniformen sphärischen Aggregate bilden und somit die vorwiegende Bildung von Mizellen und Vesikeln ausgeschlossen werden kann.

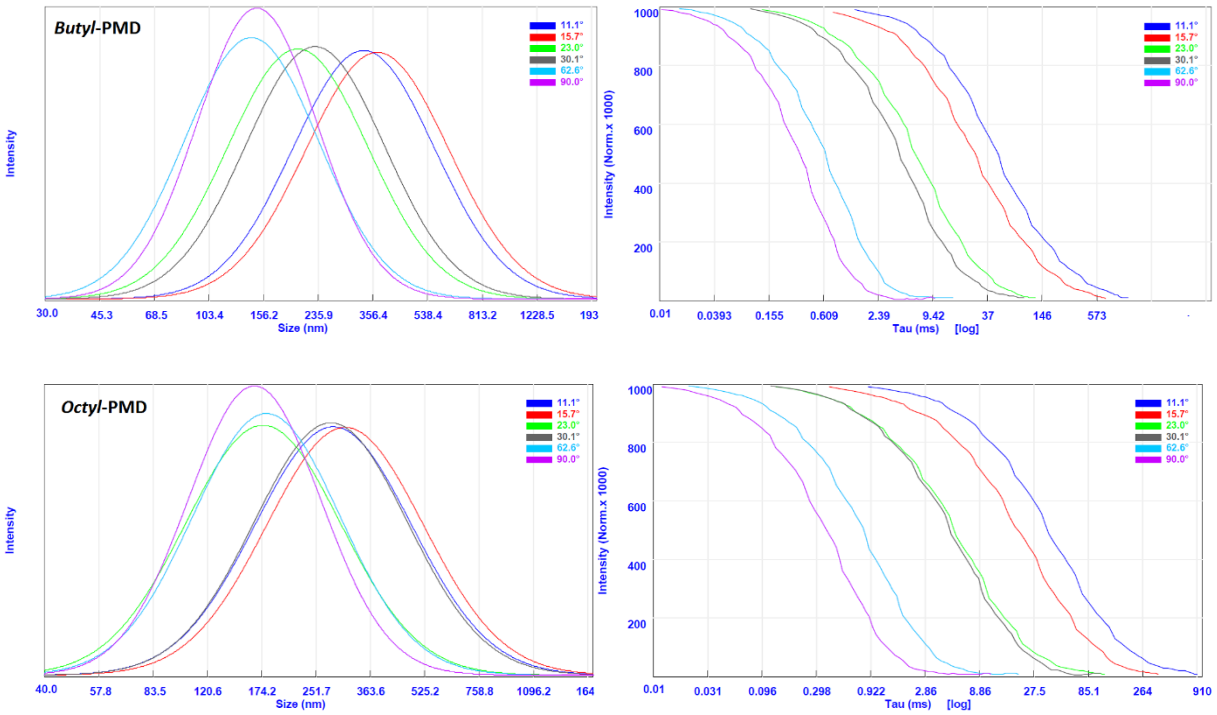


Abbildung 21. DLS-Analyse der frisch präparierten Proben von $1*10^{-5}$ M ***Butyl*-PMD** (*oben*) und $1*10^{-5}$ M ***Octyl*-PMD** (*unten*) in Wasser: Unimodale Verteilung der hydrodynamischen Radien (*links*) mit den dazugehörigen Autokorrelationsfunktionen (*rechts*).

*Mikroskopie von **Octyl-PMD***

Zur Aufklärung der Aggregatstruktur von ***Octyl*-PMD** in wässriger Lösung wurden diese mikroskopisch untersucht. Die Präparation der Aggregate von Amphiphilen in Lösung muss entsprechend der Aggregateigenschaften optimiert werden**.** Da ***Octyl*-PMD** kinetisch stabile Aggregate in wässriger Lösung bilden kann, ist in dem Fall die Herausforderung Bedingungen zu finden, unter denen die höchstmögliche Aggregatordnung vorliegt. Eine Präorganisation an der Grenzfläche einer Emulsion aus einem organischen Lösungsmittel und Wasser ist durch die hohe Löslichkeit von ***Octyl*-PMD** nicht möglich.[40]

Für die Präparation wurden die Konzentration von ***Octyl*-PMD** und das Volumenverhältnis von Wasser zu THF variiert (Tabelle 1). Es wurde eine THF-Stammlösung von ***Octyl*-PMD** hergestellt. Die THF-Stammlösung wurde für THF-Lösungen mit einer variierenden Menge an THF verwendet. Anschließend wurden die THF-Lösungen mit Wasser unterschichtet und offen unter Lichtausschluss für zwölf Tage stehen gelassen, damit THF vollständig verdampfen kann. Dadurch werden Aggregatlösungen mit einem Wasseranteil von annähernd 100 % erhalten. Weiterhin sollten die Aggregatlösungen keinen mechanischen Reizen ausgesetzt werden, da die erzeugte Konvektion eine irreversible Koagulation auslösen kann.[54] Es zeigte sich, dass die Aggregatlösungen mit einer Konzentration bis zu 0.06 mg/mL stabil in Lösung sind und ab einer höheren Konzentration präzipitieren.

Tabelle 1. Protokoll der Präparation der Aggregatlösungen von ***Octyl*-PMD** (Probe 1 bis 8) mit unterschiedlichen Konzentrationen und Wasser/THF-Mischungen (v/v %), ausgehend von einer Stammlösung von 1.06 mg/mL.

Probe	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
THF-Stamm-lösung	25 µL	50 µL	100 µL	250 µL	350µL	25 µL	100 µL	250 µL
THF	200 µL	200 µL	200 µL	200 µL	200 µL	400 µL	400 µL	400 µL
Wasser	2.00 mL	2.00 mL	2.00 mL	2.00 mL	2.00 mL	2.00 mL	2.00 mL	2.00 mL
c nach 12 d in [mg/mL]	0.015	0.03	0.06	0.15	0.21	0.015	0.03	0.15
Nieder-schlag[a]	-	-	-	+	+	-	-	+

[a] Das Vorzeichen + bedeutet Niederschlag und das Vorzeichen – bedeutet kein Niederschlag in Lösung.

Die Aggregatlösungen wurden mit einer Konzentration bis zu 0.06 mg/mL ***Octyl*-PMD** in Wasser durch Tropfbeschichtung auf ein Kupfergitter gebracht und mit 0.5 % wässriger Uranylacetat-Lösung angefärbt und mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

untersucht (Abbildung 22). Die TEM-Bilder zeigen im Nanometerbereich vorwiegend ringförmige Objekte mit einem Ringwanddurchmesser zwischen 4.0 nm und 5.4 nm und einem variierenden Gesamtdurchmesser zwischen 12 nm und 30 nm. Es ist bemerkenswert, dass sich eine hohe Konzentration des Anfärbereagenzes Uranylacetat, erkennbar durch die dunkelgrauen Bereiche der Objekte, sowohl an der äußeren als auch an der inneren Ringwand befindet (s. Abbildung 22d). Uranylacetat reichert sich bei der Präparation vermehrt in sauerstoffreichen Segmenten an und setzt sich bei ***Octyl*-PMD** vermehrt bei den OEG-Ketten und den Imidfunktionen ab. Zusammen mit dem experimentell gefundenen Ringwanddurchmesser deutet dies auf eine amphiphile Doppelschicht von ***Octyl*-PMD** hin bei der sich die flexiblen Alkylketten im Ringwandinneren befinden und die OEG-Ketten den hydrophoben Bereich von der wässrigen Umgebung abschirmen. Der Durchmesser einer ***Octyl*-PMD**-Doppelschicht im Modell beträgt mit sich überlagernden Alkylketten ungefähr 5 nm, was mit den experimentellen Befunden gut übereinstimmt (Abbildung 24, *links*). Die spontane Krümmung entsteht durch die minimierte Kontaktfläche des hydrophoben Bereichs mit der wässrigen Umgebung. Es ist auffällig, dass die ringförmigen Objekte in unterschiedlichen Formen und Größen vorliegen und offensichtlich auf der Substratoberfläche nicht alle gleich ausgerichtet sind (s. Abbildung 22). Dies ist ein deutlicher Hinweis auf eine hohe Flexibilität im Aufbau der Aggregatstruktur und unterstützt somit das Modell der ***Octyl*-PMD**-Doppelschicht. Zusätzlich sind weitere Objekte mit einer nicht eindeutigen Struktur erkennbar. Diese können durch die angewandte Präparationsmethode, durch eine Momentaufnahme der reversiblen Fluktuation oder durch eine irreversible Koagulation in der Aggregatlösung entstanden sein. Eine weitere Möglichkeit ist, dass sich auch ausgedehntere ***Octyl*-PMD**-Doppelschichten in wässriger Lösung befinden. Dafür sprechen die für ***Octyl*-PMD** in wässriger Lösung gefundenen hydrodynamischen Radien im Bereich von 300 nm (s. Abbildung 21). Die einlagige ***Octyl*-PMD**-Doppelschicht besitzt die Möglichkeit zweidimensional zu wachsen. Durch eine weitere π-Stapelung und auch durch die Anlagerung der einlagigen ***Octyl*-PMD**-Doppelschicht zu mehrlagigen Doppelschichten sowie der zusätzlichen spontanen Krümmung durch den hydrophoben Effekt können vielfältige Aggregatstrukturen entstehen.

Eine weiterführende mikroskopische Untersuchung einer Aggregatlösung von ***Octyl*-PMD** in Wasser mit einer Konzentration von 0.06 mg/mL, die wie oben beschrieben präpariert wurde, erfolgte mit der Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM). Dafür wurde die

Aggregatlösung durch Tropfbeschichtung auf ein Kupfergitter gebracht. Die STEM-Aufnahmen im Mikrometerbereich zeigen ein ausgedehntes zweidimdensionales Netzwerk und mehrlagige Schichten. Bei der in Abbildung 23 gezeigten STEM-Dunkelfeldaufnahme besitzt das hellgraue zweidimensionale Netzwerk verschieden große Hohlräume und weist an den dünnsten Verbindungsstellen einen Faserdurchmesser zwischen 15 nm und 20 nm auf. Weiterhin sind mehrlagige Schichten durch unterschiedliche Grauabstufungen zu erkennen. Diese Beobachtungen stimmen mit dem Modell der flexiblen ***Octyl*-PMD**-Doppelschicht in wässriger Lösung überein (Abbildung 24, *mittig* und *rechts*). Neben den ausgedehnten Aggregatstrukturen sind auch kleinere scheibenförmige Objekte mit einem Durchmesser im Bereich von 20 nm bis 30 nm zu erkennen, die mit dieser Methodik nicht höher aufgelöst werden konnten. Diese liegen in der gleichen Größenordnung, wie die obig vorgestellten ringförmigen Objekten in den TEM-Bildern. Die theoretische Vorhersage basierend auf der Theorie klassischer Amphiphile[19] für ***Octyl*-PMD** (s. oben) und die experimentell bestimmten hydrodynamischen Radien von ***Octyl*-PMD** stimmen mit den mikroskopischen Befunden überein.

Ein strukturähnliches amphiphiles Perylenderivat zu ***Octyl*-PMD** ist der wasserlösliche, mit einem hydrophilen Dendrimer in Imidposition ausgestattete Perylenmonoimiddidecylester **36** von T. Heek *et al.*.[30b] **36** bildet in Wasser sphärische Mizellen mit einem Durchmesser von 9±1 nm, wobei das sterisch anspruchsvolle hydrophile Dendrimer die spontane Krümmung erzeugt. Das hydrophile Segment von ***Octyl*-PMD** ist im Gegensatz dazu deutlich weniger sterisch anspruchsvoll. Weitere zu ***Octyl*-PMD** strukturähnliche Verbindungen sind die unsymmetrischen amphiphilen Perylenbisimide **8**, **9** und **10** mit dem gleichen OEG-Imidsubstituenten, wie ***Octyl*-PMD**.[8-10] **8** und **9** besitzen durch die einzelne Alkylkette in Imidposition eine keilförmige Struktur und bilden auf Grund dessen sphärische Mizellen in wässriger Lösung mit einem Durchmesser von 4 nm bis 6 nm. Durch eine 1/1-Mischung von **8** bzw. **9** mit **10** wird der hydrophobe Anteil erhöht und dadurch die Krümmung verringert. Deswegen entstehen in wässriger Lösung Vesikel mit einem Durchmesser von 90 nm bis 130 nm. Im Hinblick auf die TEM- und STEM-Aufnahmen von ***Octyl*-PMD** kann die Existenz von Mizellen und Vesikeln auf Grund der Größenunterschiede der Objekte ausgeschlossen werden.

Eine ringförmige Aggregatstruktur wurde bei dem amphiphilen OEG-funktionalisierten Makrozyklus **1** von Lee und seinen Mitarbeitern mit einem Ringdurchmesser von ungefähr 7 nm entdeckt.[32] Dabei besteht die Ringwand aus den einfach gestapelten aromatischen Stabsegmenten und die OEG-Ketten sind statistisch über das Ringwandinnere und -äußere verteilt. Für diesen Aufbau der Ringwand bestehend aus ***Octyl*-PMD** müsste der Ringwanddurchmesser bei ungefähr 3 nm liegen, was hier nicht gegeben ist. Weiterhin wurde für das amphiphile hantelförmige Stabmolekül **37** mit hydrophilen dendritischen Segmenten ringförmige Strukturen gefunden bei denen die Ringwand zylindrischen Mizellen mit einem Ringwanddurchmesser von 15 nm entspricht.[60] Da diese ringförmige Strukuren bestehend aus **37** ein besonderer Grenzfall zwischen den sphärischen und den zylindrischen Mizellen darstellen, wurden auch diese beiden Aggregatstrukturen neben den ringförmigen Aggregatstrukturen in den Mikroskopieaufnahmen von **37** beobachtet. Im Fall von ***Octyl*-PMD** kann der Aufbau aus zylindrischen Mizellen ausgeschlossen werden, da sowohl keine sphärischen als auch keine zylindrischen Mizellen vorliegen. Ein ungewöhnlicher Ringwandaufbau wurde für ein 1/1-Mischung aus zwei unsymmetrischen amphiphilen Stabmolekülen **38** und **39** entdeckt bei dem die Ringinnenseite hydrophob ist und die Ringaußenseite hydrophil.[31c] Die Ringe besitzen einen uniformen Gesamtdurchmesser von 10 nm und stapeln sich bei Zugabe von C_{60}-Gastmolekülen zu röhrenförmigen Strukturen. Dieser Ringaufbau für ***Octyl*-PMD** kann sowohl wegen der fehlenden uniformen Ringgröße, als auch wegen dem zu großen Ringwanddurchmesser ausgeschlossen werden. Lee und seine Mitarbeiter haben für unsymmetrische amphiphile Stabmoleküle das zweidimensionale Netzwerk bestehend aus einer Doppelschicht mit nach außen gerichteten hydrophilen Segmenten als Grenzfall zwischen den ringförmigen zylindrischen Mizellen und der planaren Doppelschicht klassifiziert.[20c] Die hier beobachteten Aggregatstrukturen bestehend aus der flexiblen ***Octyl*-PMD**-Doppelschicht in den TEM- und STEM-Aufnahmen lassen sich in diese Reihe von Grenzfällen hin zu planaren Doppelschichten einordnen.

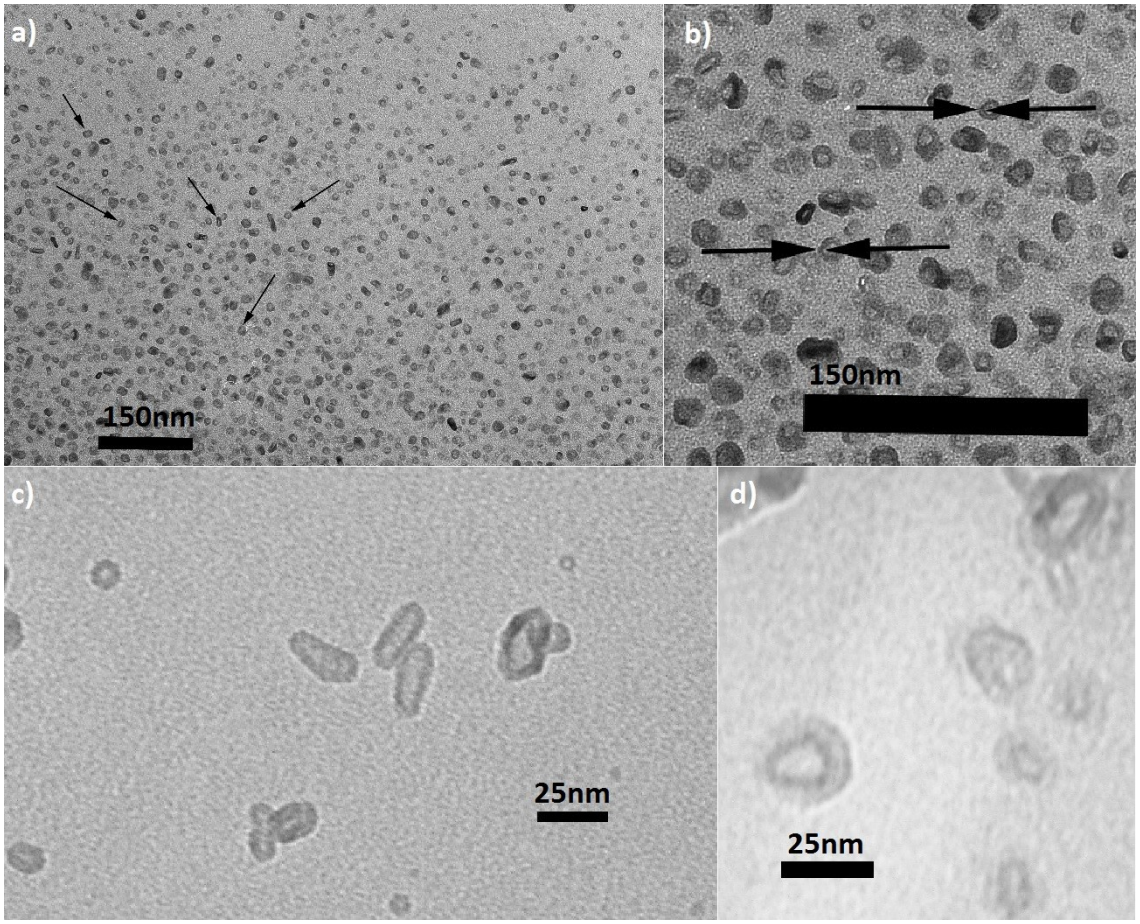


Abbildung 22. TEM-Bilder von ***Octyl*-PMD** mittels Tropfbeschichtung einer Lösung von 0.06 mg/mL ***Octyl*-PMD** in Wasser auf Kupfergitter und negativ angefärbt mit einer 0.5 % wässrigen Uranylacetat-Lösung. a)-b): Maßstab: 150 nm; c)-d): Maßstab: 25 nm; Pfeile zeigen auf ringförmige Objekte.

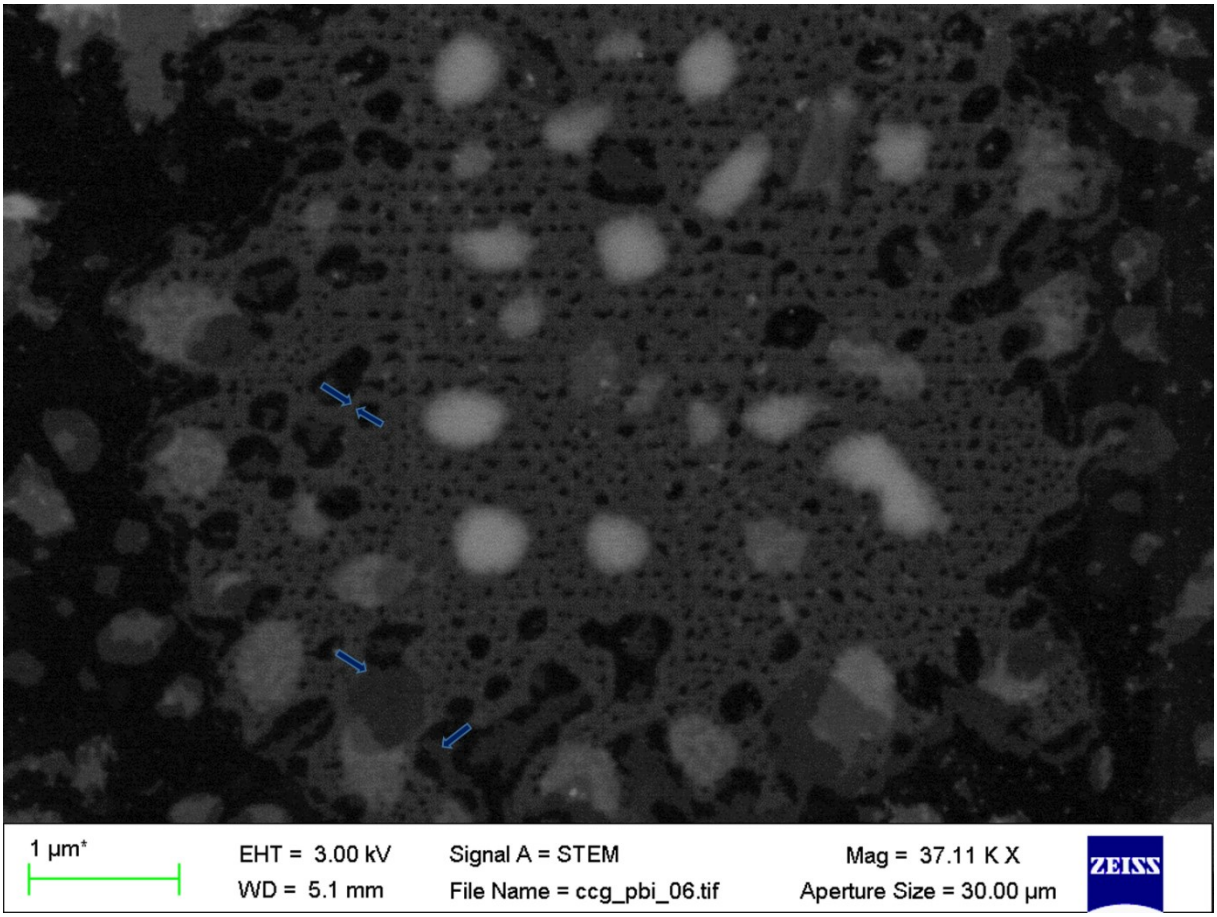


Abbildung 23. STEM-Dunkelfeldaufnahme von ***Octyl*-PMD** auf Kupfergitter, aufgebracht mittels Tropfbeschichtung einer Lösung von 0.06 mg/mL ***Octyl*-PMD** in Wasser. Maßstab im Bild links unten. Beschleunigungsspannung EHT von 3.00 kV. Die blauen Pfeile markieren die dünnsten Fasern des zweidimensionalen Netzwerkes zwischen 15 nm und 20 nm und die mehrlagigen Schichten.

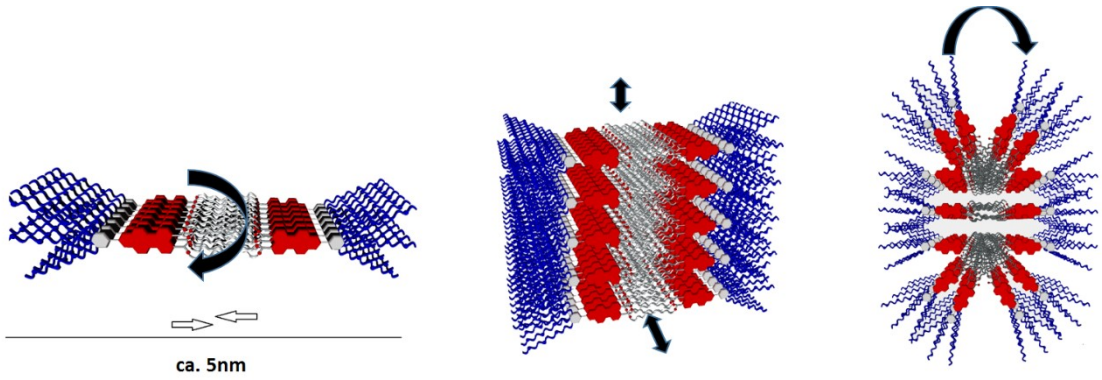


Abbildung 24. Modell der ***Octyl*-PMD**-Doppelschicht mit einem flexiblen Durchmesser von ca. 5 nm. Einlagige Doppelschicht mit durch schwarzen Pfeil angezeigter Direktionalität der Aggregation inklusive spontaner Krümmung, die zur Ringbildung führt (*links*), mehrlagige Doppelschicht mit durch schwarze Pfeile angezeigte Direktionalität der Aggregation (*mittig*) und mehrlagige Doppelschicht mit durch schwarzen Pfeil angezeigter spontaner Krümmung, die ein zweidimensionales Netzwerk ermöglicht (*rechts*).

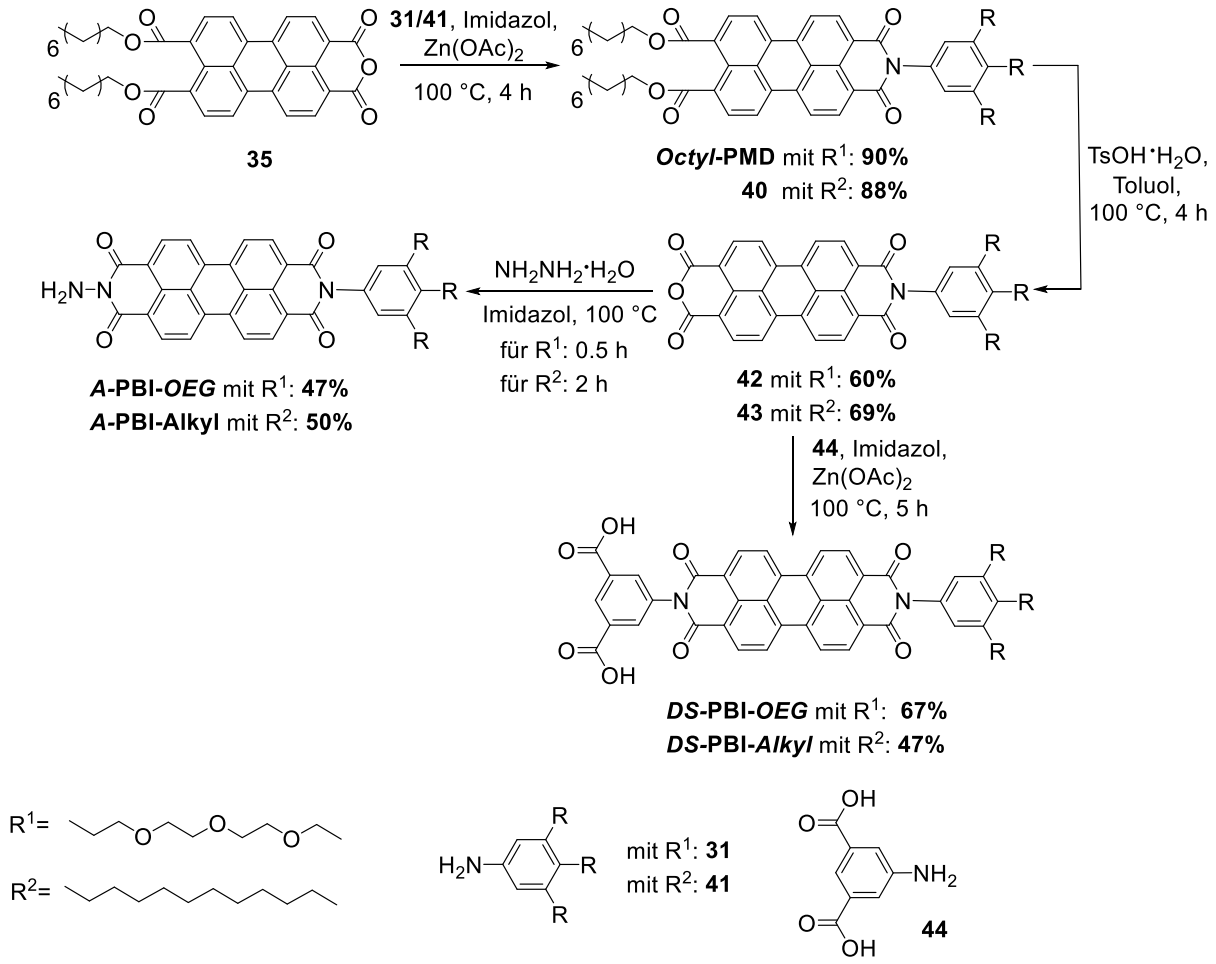
3.2 Dicarbonsäure- und Amino-funktionalisierte Perylenbisimide

3.2.1 Synthese

Die am häufigsten in der Literatur verwendete Synthesestrategie für unsymmetrisch substituierte Perylenbisimide (PBI) ohne Buchtsubstituenten wurde von Langhals und seinen Mitarbeitern entwickelt.[61] Dabei wird zuerst der besser lösliche Imidsubstituent auf beiden Seiten des Perylenkerns eingeführt. Dann wird das symmetrische PBI zum Perylen-3,4-monoanhydrid-9,10-monoimid verseift und der zweite Imidsubstituent eingeführt, um damit das unsymmetrische PBI zu gewinnen. Falls jedoch die eingesetzten Amine mit einem nicht zu vernachlässigendem synthetischen Aufwand verbunden sind, bietet sich als Alternative die Einführung von löslichkeitsfördernden Esterfunktionen am Perylenkern an,[47] um den Verbrauch der Amine bei der Darstellung von unsymmetrischen PBIs zu reduzieren. In der vorliegenden Arbeit wurde ausgehend von dem im Kapitel 3.1 beschriebenen Perylen-3,4-monoanhydrid-9,10-dioctylester **35** und dem daraus hergestellten ***Octyl*-PMD** die Synthese von unsymmetrisch substituierten Dicarbonsäure(*DS*)- bzw. Amino(*A*)-funktionalisierten Perylenbisimiden (PBI), ausgestattet mit jeweils einem löslichkeitsfördernden OEG- bzw. einem Alkyl-Imidsubstituenten (***DS*-PBI-*OEG***, ***A*-PBI-*OEG***, ***DS*-PBI-*Alkyl***, ***A*-PBI-*Alkyl***), durchgeführt (Schema 2).

Für die Darstellung der zu ***Octyl*-PMD** analogen Verbindung **40** mit Alkyl- an Stelle von OEG-Substituenten, wurde zuerst 3,4,5-Tridodecylanilin (**41**) nach der Literaturvorschrift[62] synthetisiert. Die Imidisierung von **35** erfolgte unter den gleichen Bedingungen mit Imidazol, Zinkacetat und einem leichten Überschuss an **41** unter Schutzgas bei 100 °C. Nach vier Stunden war die Reaktion erfolgreich abgeschlossen und **40** konnte nach der säulenchromatografischen Reinigung als roter Feststoff in einer sehr guten Ausbeute von 88 % isoliert werden. Die sehr guten Ausbeuten für die Umsetzung von **35** zu **40** und ebenso zu ***Octyl*-PMD** sind vorwiegend auf die hohe Löslichkeit im organischen Medium zurückzuführen. Durch eine saure Esterhydrolyse der Dioctylesterfunktion von ***Octyl*-PMD** und **40** mit Toluolsulfonsäuremonohydrat in Toluol bei 100 °C für vier Stunden konnte das jeweilige Perylen-3,4-monoanhydrid-9,10-monoimid **42** und ebenso **43** generiert werden. Das Rohprodukt wurde säulenchromatografisch gereinigt. Die gewünschten Produkte konnten als dunkelrote Feststoffe in einer Ausbeute von 60 % für **42** und von 69 % für **43** isoliert werden. Durch die starke Adsorption am Kieselgel kam es trotz Einsatz von Säure zu einem Verlust von

Produkt. Die unterschiedlichen Ausbeuten lassen sich auf die geringere Adsorption von **43** an Kieselgel im Vergleich zu **42** und die bessere Löslichkeit von **43** zurückführen.



Schema 2 Syntheseschema der Dicarbonsäure (*DS*)- und Amino (*A*)-funktionalisierten Perylenbisimide (PBI) (***DS*-PBI-*OEG***, ***A*-PBI-*OEG***, ***DS*-PBI-*Alkyl***, ***A*-PBI-*Alkyl***) mit jeweils einem löslichkeitsfördernden OEG- oder Alkyl-Imidsubstituenten.

Der letzte Schritt zur Herstellung von ***DS*-PBI-*OEG*** und ***DS*-PBI-*Alkyl*** erfolgte ausgehend von **42** und **43**. Für die Einführung des Dicarbonsäure-funktionalisierten Imidsubstituenten wurde zuerst 5-Aminoisophthalsäure (**44**) nach der Literaturvorschrift synthetisiert.[63] **42** und **43** wurden mit zwei Äquivalenten 5-Aminoisophthalsäure (**40**) mit Zinkacetat und Imidazol unter Schutzgas für fünf Stunden auf 100 °C erhitzt. Das erhaltene Rohprodukt für ***DS*-PBI-*OEG*** wurde im sauren Milieu ausgefällt und gewaschen. Der erhaltene dunkelrote Feststoff wurde an der *Recycling*-HPLC gereinigt und mit Dioxan lyophilisiert. ***DS*-PBI-*OEG*** konnte in einer Ausbeute von 67 % gewonnen werden. Das Rohprodukt für ***DS*-PBI-*Alkyl*** wurde über die organische Phase extrahiert und säulenchromatografisch gereinigt. ***DS*-PBI-*Alkyl*** konnte in

einer Ausbeute von 47 % als dunkelroter Feststoff isoliert werden. Anstelle von Imidazol wurde für die Synthese von ***DS*-PBI-*Alkyl*** auch trockenes DMF und zusätzlich trockenes Quinolin getestet. Es zeigte sich jedoch für beide Reaktionsmedien, dass die Umsetzung von **43** nach vier Stunden noch unvollständiger war, als in Imidazol. Auch die Erhöhung der Temperatur auf bis zu 140 °C und die Erhöhung der Äquivalente des Amins **44** erzielten keine besseren Ergebnisse. Bei längerer Reaktionszeit entstand vorwiegend ein Nebenprodukt. ***DS*-PBI-*OEG*** ist in einem breiten Spektrum an organischen Lösungsmitteln löslich, von Toluol über halogenierte Lösungsmittel bis hin zu Wasser. ***DS*-PBI-*Alkyl*** ist im Gegensatz zu ***DS*-PBI-*OEG*** in Hexan löslich, jedoch nicht in Wasser.

Zur Darstellung von ***A*-PBI-*OEG*** und ***A*-PBI-*Alkyl*** wurde das kommerziell erhältliche Hydrazinhydrat zur Einführung der Aminogruppe verwendet. Die Reaktanten wurden in Imidazol auf 100 °C erhitzt. Die Umsetzung von **42** war nach 30 Minuten abgeschlossen und die von **43** nach zwei Stunden. Bei längerer Reaktionszeit zersetzten sich die Produkte zu einem braunen Feststoff und die Ausbeute verringerte sich drastisch für beide Verbindungen ***A*-PBI-*OEG*** und ***A*-PBI-*Alkyl***. Die erhaltenen Rohprodukte wurden säulenchromatografisch gereinigt. ***A*-PBI-*OEG*** wurde in einer Ausbeute von 47 % und ***A*-PBI-*Alkyl*** in einer Ausbeute von 50 % gewonnen. Die hohe Reaktivität von Hydrazinhydrat verursachte auch einige Nebenprodukte. Ein identifiziertes Nebenprodukt ist das durch die Disproportionierung entstandene ***Alkyl*-PBI** mit einem Wasserstoff in Imidposition anstelle der Aminofunktion. Bei ***A*-PBI-*OEG*** entstand ein größerer Verlust bei der Reinigung, als bei ***A*-PBI-*Alkyl***. Das Löslichkeitsspektrum von unpolaren bis zu polaren Lösungsmitteln ist bei ***A*-PBI-*OEG*** etwas breiter als bei ***A*-PBI-*Alkyl***. Beide Verbindungen sind nicht im neutralen, basischen oder sauren wässrigen Medium löslich.

Alle in diesem Kapitel vorgestellten neu synthetisierten Substanzen wurden mit Hilfe des Schmelzpunkts, der ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie, der hochaufgelösten Massenspektrometrie, der Elemantaranalytik, der UV/Vis-Absorptionsspektroskopie und der Fluoreszenzspektroskopie charakterisiert.

3.2.2 Optische Eigenschaften in Lösung und Aggregationsstudien der Dicarbonsäure-funktionalisierten Perlyenbisimide

Optische Eigenschaften in Lösung

Die solvatochromen Eigenschaften von ***DS*-PBI-*OEG*** und ***DS*-PBI-*Alkyl*** wurden in aprotisch-unpolaren bis zu protisch-polaren Lösungsmitteln in einem Konzentrationsbereich von $1*10^{-5}$ M bis $3*10^{-5}$ M mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie untersucht (Abbildung 25, Tabelle 2,3).

In THF und Methanol entsteht mit $1*10^{-5}$ M ***DS*-PBI-*OEG*** eine leuchtend gelbe Lösung, welche Absorptionsbanden zwischen 400 nm und 550 nm entsprechend dem elektronischen Übergang von S_0-S_1 und dessen vibronischer Feinstruktur aufweisen, mit einem Hauptabsorptionsmaximum in THF bei 522 nm und in Methanol bei 523 nm (Abbildung 25a).

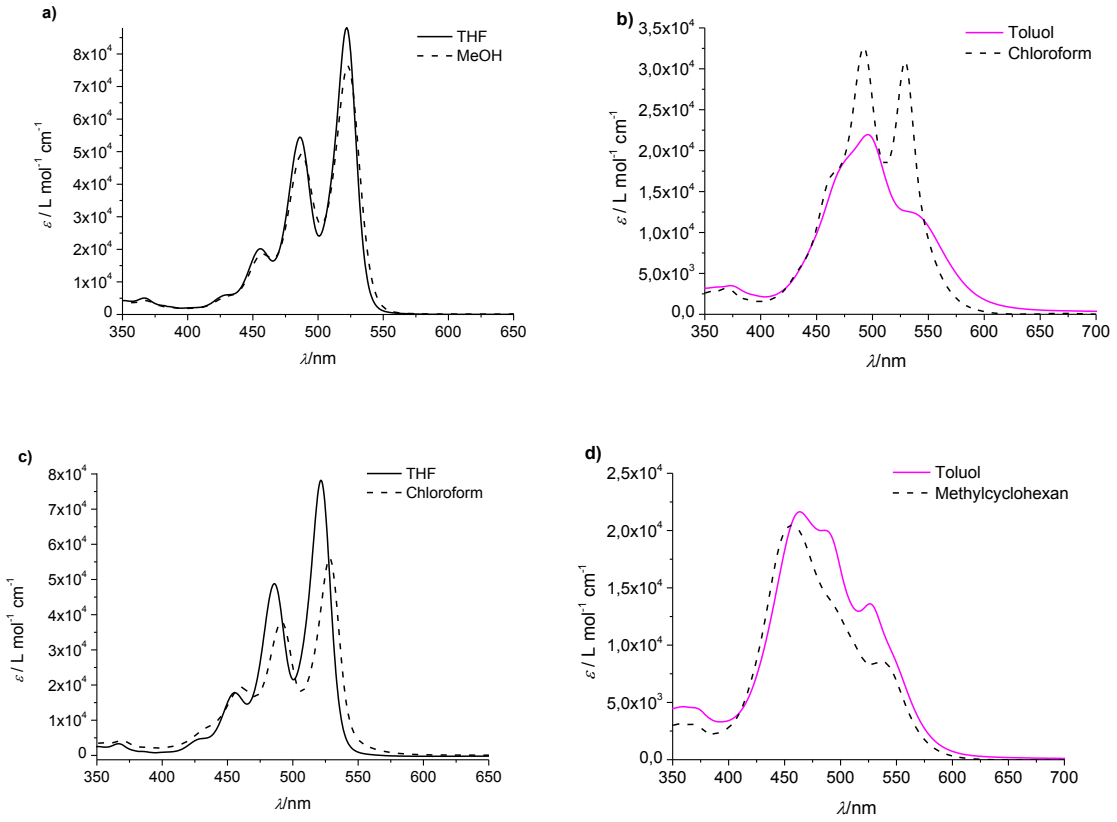


Abbildung 25. UV/Vis-Absorptionsspektren von $1.1*10^{-5}$M ***DS*-PBI-*OEG*** in THF (-), $2.0*10^{-5}$ M ***DS*-PBI-*OEG*** in Methanol (--) (a); $1.4*10^{-5}$ M ***DS*-PBI-*OEG*** in Chloroform (--), $3.0*10^{-5}$ M ***DS*-PBI-*OEG*** in Toluol (*pink*) (b); $1.4*10^{-5}$ M ***DS*-PBI-*Alkyl*** in THF (-) und in Chloroform (--) (c); $1.5*10^{-5}$ M ***DS*-PBI-*Alkyl*** in Toluol (*pink*) und in Methylcyclohexan (--) (d).

Die Feinstruktur der vibronischen Übergänge (0-0, 0-1, 0-2, 0-3) ist durch die starke Kopplung des Übergangsdipolmoments entlang der Längsachse des Perylenkerns mit der Atmungsschwingung des Perylengerüsts gut zu erkennen.[50a,64] Das Verhältnis der beiden intensivsten Absorptionsmaxima A^{0-0}/A^{0-1} in THF und Methanol von 1.6 indiziert, dass ***DS*-PBI-*OEG*** vollständig als Monomer vorliegt.

Im Vergleich zu ***DS*-PBI-*OEG*** ist ***DS*-PBI-*Alkyl*** in Methanol nicht löslich (Tabelle 3, Abbildung 25c-d). In THF und in Chloroform bildet $1*10^{-5}$ M ***DS*-PBI-*Alkyl*** eine leuchtend gelbe Lösung mit Absorptionsbanden, die denen der von ***DS*-PBI-*OEG*** in THF und Methanol sowohl in Intensität als auch in Lage und Struktur gleichen. Die Absorptionsbande von ***DS*-PBI-*Alkyl*** in Chloroform weist einen hyperchromen Effekt auf und ein etwas kleineres A^{0-0}/A^{0-1} Verhältnis von 1.5 im Vergleich zu THF von 1.6. Dies könnte auf eine schwache elektronische Kopplung zwischen assoziierten Farbstoffmolekülen hindeuten.

Weiterhin ist ***DS*-PBI-*OEG*** in chlorierten Lösungsmitteln, wie zum Beispiel in Chloroform, und in Toluol löslich, jedoch kaum in Acetonitril und nicht in Methylcyclohexan (Tabelle 2, Abbildung 25b). In Chloroform und Toluol ist das Absorptionsmaximum der $1.4*10^{-5}$ M bzw. $3*10^{-5}$ Lösungen von ***DS*-PBI-*OEG*** hypsochrom zu jeweils 492 nm bzw. 496 nm verschoben und die Absorptionsintensität ist deutlich schwächer. In Toluol wird zusätzlich ein neues bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum bei 540 nm und eine Schulter bei 472 nm beobachtet. Die neuen hypsochrom und bathochrom verschobenen Banden sind charakteristisch für die starke elektronische Kopplung zwischen π-gestapelten Farbstoffmolekülen und werden nach der Exzitonentheorie[51] als H- und J-Banden bezeichnet.

DS*-PBI-*Alkyl ist in Toluol und Methylcyclohexan löslich (Tabelle 3, Abbildung 25d). Die Absorptionsbande einer Lösung von $1.5*10^{-5}$ M ***DS*-PBI-*Alkyl*** in Toluol ist hypsochrom zu 464 nm verschoben und zeigt zwei weitere Absorptionsmaxima bei 488 nm und 527 nm und eine leichte Schulter bei 539 nm auf, begleitet von einer hyperchromen Verschiebung der gesamten Bande. In Methylcyclohexan wurden für $1.5*10^{-5}$ M ***DS*-PBI-*Alkyl*** zwei neue Absorptionsmaxima bei 456 nm und 539 nm beobachtet. Die Entstehung von H- und J-Banden indiziert auch hier eine starke elektronische Wechselwirkung zwischen π-gestapelten Farbstoffmolekülen.

Tabelle 2. Optische Eigenschaften von ***DS*-PBI-*OEG*** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Löslichkeit[a]	λ_{max}/nm	ε_{max}/L mol^{-1} cm^{-1}
Toluol	+ (3*10^{-5}M)	496	22 000
Methylcyclohexan	- (1*10^{-5}M)	-	-
Chloroform	+ (1*10^{-5}M)	492	32 000
THF	+ (1*10^{-5}M)	522	88 000, A^{0-0}/A^{0-1}: 1.6.
Methanol	+ (2*10^{-5}M)	523	76 000, A^{0-0}/A^{0-1}: 1.6.
Wasser, pH=7	+ (3*10^{-5}M)	501	25 000
Wasser, pH=6	+ (3*10^{-5}M)	501	29 000
Wasser, pH=10	+ (3*10^{-5}M)	501	33 000

[a] Löslich (+), unlöslich (-); Konzentration für UV/Vis-Absorptionsspektrum.

Tabelle 3. Optische Eigenschaften von ***DS*-PBI-*Alkyl*** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Löslichkeit[a]	λ_{max}/nm	ε_{max}/L mol^{-1} cm^{-1}
Toluol	+ (1*10^{-5}M)	464	22 000
Methylcyclohexan	+ (1*10^{-5}M)	456	20 000
Chloroform	+ (1*10^{-5}M)	528	56 000, A^{0-0}/A^{0-1}: 1.5.
THF	+ (1*10^{-5}M)	522	79 000, A^{0-0}/A^{0-1}: 1.6.
Methanol	- (1*10^{-5}M)	-	-
Wasser	- (1*10^{-5}M)	-	-

[a] Löslich (+), unlöslich (-); Konzentration für UV/Vis-Absorptionsspektrum.

Bemerkenswert ist, dass PBI **11** und das symmetrische Tridodecylphenyl-substituierte PBI **45** in dem gleichen Konzentrationsbereich in chlorierten Lösungsmitteln und in Toluol komplett als Monomere vorliegen.[50a,62] Erst bei höheren Konzentrationen formieren sich `*face-to-face*` π-Stapel mit einem Rotationsversatz von ungefähr 30 ° zwischen den parallel angeordneten Farbstoffmolekülen. Deswegen müssen bei der Aggregation von ***DS*-PBI-*OEG*** und ***DS*-PBI-*Alkyl*** neben den π-π-Wechselwirkungen zwischen den Perylenkernen andere intramolekulare Wechselwirkungen eine wichtige Rolle spielen. Die Annahme, dass Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Dicarbonsäure-Funktionen in Imidposition eine Aggregatbildung induzieren, wird bei der Betrachtung der Bindungsstärke von Wasserstoffbrückenbindungen und π-π-Wechselwirkungen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel unterstützt.[5a,65] In THF (dipolar, Akzeptor) und Methanol (dipolar, Donor/Akzeptor) sind sowohl Wasserstoffbrückenbindungen als auch π-π-Wechselwirkungen zwischen den Farbstoffmolekülen sehr schwach ausgeprägt. Daher liegen ***DS*-PBI-*OEG*** in THF

bzw. Methanol und ***DS*-PBI-*Alkyl*** in THF als Monomere vor (Abbildung 25a,c). In Chloroform (schwach dipolar, Donor) und DCM (dipolar) sind die π-π-Wechselwirkungen nicht stärker, jedoch nimmt hier die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen zu.[50a] Daher kann unter dem Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Farbstoffmolekülen in Chloroform und in DCM die π-Stapelung eingeleitet werden. In Toluol (schwach polar) und vor allem in Methylcyclohexan (unpolar) werden hohe Bindungsstärken sowohl für π-π-Wechselwirkungen als auch für Wasserstoffbrückenbindungen realisiert.[5a,66] Die UV/Vis-Absorptionsspektren von ***DS*-PBI-*OEG*** in Toluol und Choroform (Abbildung 25b) sowie auch die von ***DS*-PBI-*Alkyl*** in Toluol und Methylcyclohexan bestätigen die Existenz von π-π-gestapelten Aggregaten in Lösung (Abbildung 25d).

Zur Untersuchung der Löslichkeit von ***DS*-PBI-*OEG*** im wässrigen Medium wurde eine Titration in einem Konzentrationsbereich von $1*10^{-4}$ M durchgeführt. Dafür wurde ***DS*-PBI-*OEG*** mit einer 1 M Kaliumhydroxid-Lösung bei einem pH-Wert von 14 gelöst und gegen eine 1 M Salzsäure-Lösung titriert. Die rote Farbe der Lösung änderte sich bis zu einem pH-Wert von fünf nicht. Bei einem pH-Wert von fünf präzipitierte ***DS*-PBI-*OEG*** aus der Lösung, da die Carbonsäuren zum größten Teil protoniert vorliegen und somit nicht mehr ausreichend die Löslichkeit von ***DS*-PBI-*OEG*** in Wasser fördern können. Der pH-Wert des neutralen Wassers änderte sich nach der Zugabe von $1*10^{-4}$ M ***DS*-PBI-*OEG*** nicht bemerkenwert. Die Absorptionsbanden von $1*10^{-5}$ M ***DS*-PBI-*OEG*** in Wasser und in einer Pufferlösung mit einem pH-Wert von 10 und 6 zeigen ein Hauptabsorptionsmaximum bei 501 nm, ein weiteres bei 542 nm und eine Schulter bei 469 nm (Abbildung 26). Die Extinktion von ***DS*-PBI-*OEG*** sinkt vom basischen Milieu über das leicht saure und ist im neutralen Milieu am niedrigsten. ***DS*-PBI-*OEG*** ist in Wasser nicht fluoreszierend.

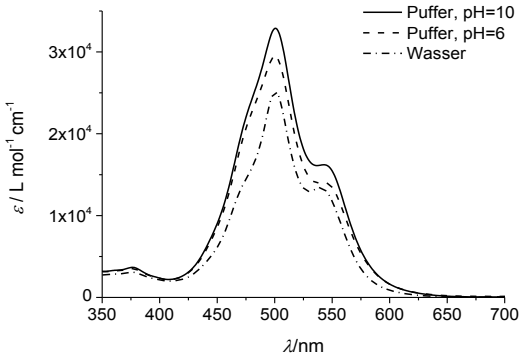


Abbildung 26. UV/Vis-Absorptionsspektren von $2*10^{-5}$ M ***DS*-PBI-*OEG*** in einer Pufferlösung mit pH=10 (-), $2.7*10^{-5}$ M ***DS*-PBI-*OEG*** in einer Pufferlösung mit pH=6 (--), von $2.1*10^{-5}$ M ***DS*-PBI-*OEG*** in Wasser (-·-).

Die in Wasser auftretenden intermolekularen Wechselwirkungen unterscheiden sich von denen in organischen Lösungsmitteln, da nicht mehr alleine π-π-Wechselwirkungen zwischen den Perylenkernen, sondern vor allem hydrophobe Wechselwirkungen die Aggregation von ***DS*-PBI-*OEG*** dominieren. Einfache Wasserstoffbrückenbindungen sind zwischen Donor-Akzeptor-Einheiten in Wasser ohne weitere Stabilisierung dagegen nicht existent.[67] In Kombination mit hydrophoben Wechselwirkungen können Wasserstoffbrückenbindungen jedoch durch die Entstehung hydrophober Mikroumgebungen, wie bei den Nukleobasenpaaren der DNS, oder durch die Formation multipler Wasserstoffbrückenbindungen, oder auch in Kombination mit Ionenpaaren ausreichend in wässriger Lösung stabilisiert werden.[1,68]

Die Fluoreszenzspektren von $5*10^{-7}$ M ***DS*-PBI-*OEG*** und ***DS*-PBI-*Alkyl*** erscheinen als Spiegelbilder zu den dazugehörigen Absorptionsspektren mit einem Hauptemissionsmaximum bei 530 nm, einem weiteren bei 572 nm, einer schwachen Schulter bei 624 nm und einer *Stokes*-Verschiebung von 9 nm (Abbildung 27). Die relativen Fluoreszenzquantenausbeuten Φ wurden für ***DS*-PBI-*OEG*** und für ***DS*-PBI-*Alkyl*** in THF mit 2`,5`-Diisopropylphenylperylen-3,4:9,10-bisimid als Standardreferenz zu Φ=0.35 und zu Φ=0.36 bestimmt.[49,69] Für PBIs mit einfachen Phenyl-Substituenten in Imidposition wurde eine Fluoreszenzquantenausbeute von Φ=0.70 bestimmt und für das OEG-funktionalisierte PBI **11** in THF von Φ=0.50.[46,70] Offensichtlich wird die Fluoreszenz durch den Einfluss der Dicarbonsäure-Funktionen von ***DS*-PBI-*OEG*** und ***DS*-PBI-*Alkyl*** zusätzlich gequencht.

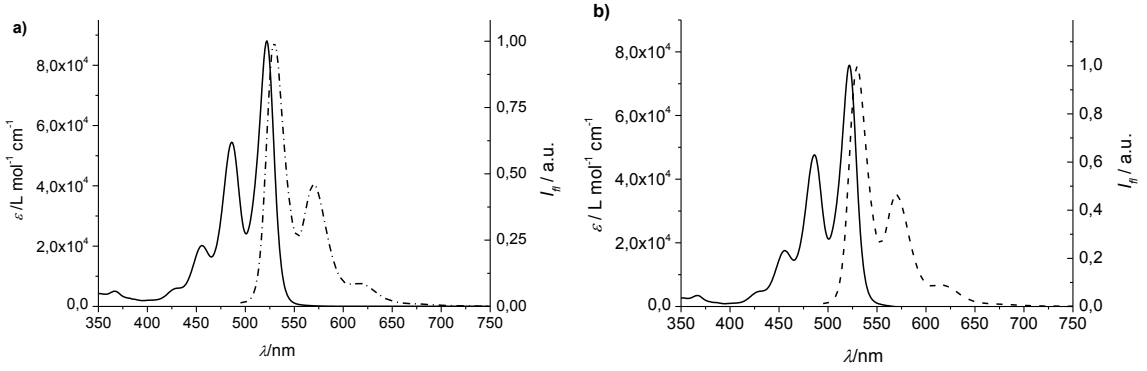


Abbildung 27. UV/Vis-Absorptions- (-) und Fluoreszenzspektren (--) von 5*10^{-7} M ***DS*-PBI-*OEG*** (a) und ***DS*-PBI-*Alkyl*** (b) in THF mit λ_{exc}=475 nm.

*<u>UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie von **DS**-PBI-**OEG** in Toluol</u>*

Zur Untersuchung der Aggregation ***DS*-PBI-*OEG*** wurden temperaturabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren in Toluol bei verschiedenen Konzentrationen unter Kühlung von 375 K zu 280 K aufgenommen, um kinetische Effekte zu vermeiden. Für 7.53*10^{-6} M ***DS*-PBI-*OEG*** zeigt die Absorptionsbande bei 375 K ein Hauptabsorptionsmaximum bei 525 nm mit einem A^{0-0}/A^{0-1} Verhältnis von 1.4 (Abbildung 28a). Unter Kühlung kommt es zu einer hypsochromen Verschiebung von 34 nm zu 491 nm, einer neuen bathochrom verschobenen Absorptionsbande bei 550 nm und einem hypochromen Effekt. Mehrere isosbestische Punkte deuten auf ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen zwei definierten Spezies hin. Die Kühlungskurven ε(T) bei verschiedenen Wellenlängen erscheinen nicht als optimale sigmoidale Funktionen mit einem kontinuierlichen Verlauf. Ein sigmoidales Verhalten kann mit der Boltzmann-Funktion beschrieben werden und weist auf das isodesmische Modell hin, welches das einfachste Aggregationsmodell ist und den eindimensionalen supramolekularen Polymerisationsmechanismen angepasst wurde.[58] Das Modell beruht auf der Annahme, dass sich jeder reversible Schritt bei der Aggregation durch eine einzige charakteristische Gleichgewichtskonstante *K* auszeichnet. Die sukzessive Addition von Monomeren zum wachsenden Aggregat führt zu einer konstanten Absenkung der freien Energie. Somit ist die Affinität eines Monomers zum Aggregat unabhängig von der Aggregatlänge. Trotz dieser Charakteristika kann das Energiediagramm durch eine kinetische Hemmung während der Aggregation komplizierter sein. Die relevanten thermodynamischen Daten können durch das nicht-lineare Kurven-Fitting von dem Grad der Aggregation α_{Agg} mit dem isodesmischen

Model[71] nach der folgenden Gleichung (1) erhalten werden. ΔH (Fitparameter P1) entspricht der freien Enthalpie, die bei der Bildung der nicht-kovalenten Wechselwirkungen frei wird, T_m (Fitparameter P2) ist die Schmelztemperatur, definiert mit α_{Agg} =0.5 und R ist die Gaskonstante.

$$\alpha_{Agg} = \frac{1}{1 + \exp\left[-0.908\Delta H \frac{T - Tm}{RT^2 m}\right]} \qquad (1)$$

Der isodesmische Fit für ***DS*-PBI-*OEG*** offenbart vor allem bei höheren Temperaturen ein abweichendes Verhalten durch eine größere Steigung und ein Plateau bei ungefähr 316 K, wobei die Stärke der Abweichung und des Plateaus von der Wellenlänge abhängt (Abbildung 25b-d). Die Aggregation von ***DS*-PBI-*OEG*** in Toluol scheint im Gegensatz zu symmetrischen PBIs nach einem komplexeren Aggregationsmechanismus zu verlaufen. Die größere Steigung der Kühlungskurven ε(T) bei höheren Temperaturen gibt einen Hinweis auf kooperatives Verhalten.[58,72]

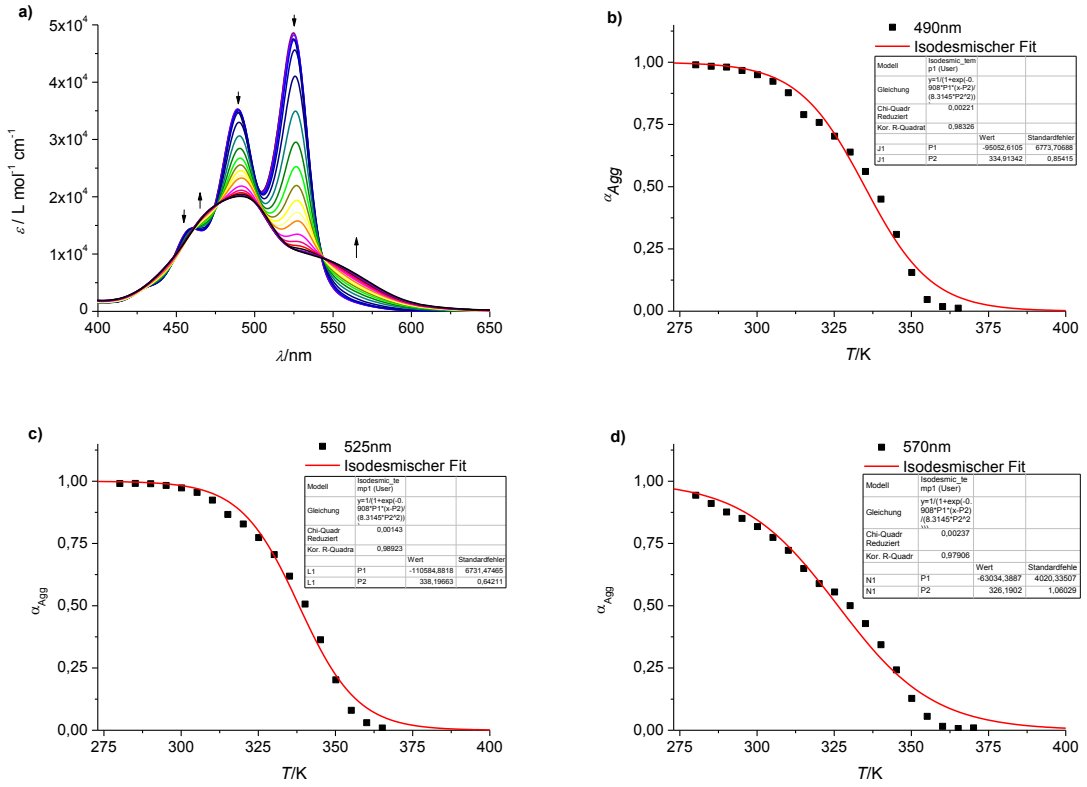


Abbildung 28 Temperaturabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren von 7.53*10^{-6} M ***DS*-PBI-*OEG*** in Toluol unter Kühlung von 375 K zu 280 K, ΔT=5K (a). ε(T) bei 490 nm (b), bei 525 nm (c), bei 570 nm (d) (*schwarze Datenpunkte*) inklusive isodesmischen Fit nach Gleichung (1) (*rot Linie*) und Fitparameter P1 (Freie Enthalpie ΔH) und P2 (Schmelztemperatur T_m).

Kooperative supramolekulare Polymerisation tritt bei *quasi*-eindimensionalen Aggregaten auf, wie zum Beispiel bei einzel- und mehrsträngigen Helices oder Röhren, und wird in zwei individuelle Phasen eingeteilt, die sich durch unterschiedliche Gleichgewichtskonstanten K_a und K_e auszeichnen. Die erste Phase beinhaltet die Bildung eines Nukleus (`Nukleation`) und die zweite ist die Fortsetzung der Aggregation (`Elongation`) nach dem linearen isodesmischen Model. Meijer und seine Mitarbeiter haben ein Nukleation-Elongation-Modell aus thermodynamischer Sicht entwickelt, welches auf dem modifizierten Model von *Oosawa* und *Kasai* beruht.[73] In diesem Modell muss zuerst der Nukleus gebildet werden, um eine Fortsetzung zu ausgedehnten Aggregaten zu ermöglichen. Die in diesem Falle experimentell erhaltenen Kurven besitzen kein sigmoidales Verhalten. Der nicht-lineare Fit von *Meijer* für die Nukleation erfolgte mit der folgenden Gleichung (2), wobei K_a (Fitparameter P1) der Gleichgewichtskonstante der Nukleation entspricht, h_e (Fitparameter P2) der molekularen Enthalpie, die bei den nicht-kovalenten Wechselwirkungen frei wird und T_e (Fitparameter P3) der Elongationstemperatur.

$$\alpha_{Agg} = K_a^{1/3} exp\left[(2/3K_a^{-\frac{1}{3}} - 1)\frac{h_e}{RTe^2}(T - T_e)\right] \qquad (2)$$

Für die Elongation wurde Gleichung (3) verwendet mit dem Parameter α_{Sat} (Fitparameter P1), der eingeführt wurde, um zu vermeiden, dass $\alpha_{Agg}/\alpha_{Sat}$ den Wert 1 überschreitet, h_e (Fitparameter P2) entspricht der molekularen Enthalpie, die bei den nicht-kovalenten Wechselwirkungen frei wird und T_e (Fitparameter P3) der Elongationstemperatur, über der die Nukleation stattfindet.

$$\alpha_{Agg} = \alpha_{Sat}\left(1 - exp\left[\frac{-h_e}{RTe^2}(T - T_e)\right]\right) \qquad (3)$$

Der Fit bei verschiedenen Wellenlängen ergab für die zu bestimmenden Parameter K_a (P1), h_e (P2) und T_e (P3) der Nukleation große Standardabweichungen, so dass diese nicht aussagekräftig genug sind (s. Abbildung 29a,c,e). Die Fitparameter α_{Sat} (P1), h_e (P2) und T_e (P3) der Elongation ergaben zuverlässige Werte (s. Abbildung 29b,d,f), wobei ein Mittelwert von 1.110 für α_{Sat} bestimmt wurde. Die molekulare Enthalpie h_e wurde bei 490 nm auf -38.4 kJ mol^{-1}, bei 525 nm auf -50.3 kJ mol^{-1} und bei 570 nm auf -20.5 kJ mol^{-1} bestimmt, welche eine enthalpisch gesteuerte Aggregation von ***DS*-PBI-*OEG*** in Toluol indiziert. Die durchschnittliche Elongationstemperatur T_e beträgt dabei 355 K. Das hier angewandte Aggregationsmodell setzt

eine deutlich kleinere Gleichgewichtskonstante K_a für die Nukleation voraus als für die Elongation mit K_e (K_a<K_e) und dient vor allem zur mathematischen Beschreibung stark kooperativer Systeme mit einem steilen Kurvenanstieg von ε(c,T).[72] Somit aggregiert das hier untersuchte System ***DS*-PBI-*OEG*** kooperativ, jedoch ist die mathematische Beschreibung für die Nukelation nicht ideal.

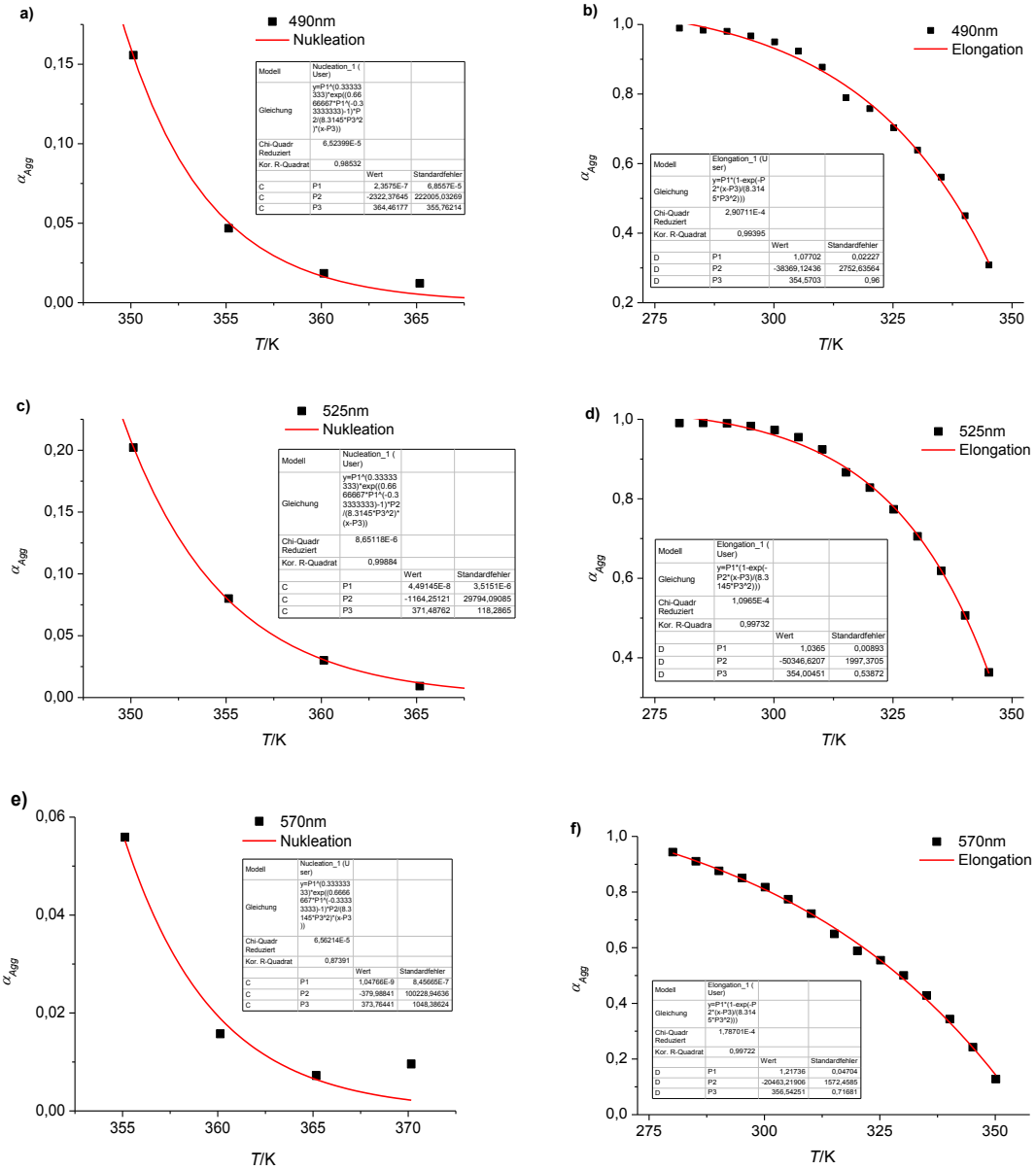


Abbildung 29. Nukleation-Elongation-Fit für ε(T) bei 490 nm (a,b), 525 nm (c,d) und 570 nm (e,f) (*schwarze Datenpunkte*) inklusive Fitkurven (*rot*) und Fitparameter für die Nukleation P1 (Gleichgewichtskonstante der Nukelation K_a), P2 (molekulare Enthalpie h_e) und P3 (Elongationstemperatur T_e) und für die Elongation P1 (α_{Sat}), P2 (h_e), P3 (T_e) der temperaturabhängigen UV/Vis-Absorptionsspektren von 7.53*10^{-6} M ***DS*-PBI-*OEG*** in Toluol (*s.* Abbildung 28a).

Die antikooperative supramolekulare Polymerisation verläuft mit einer größeren Gleichgewichtskonstante in der ersten Phase als in der zweiten (K_a>K_e) und es kommt im Extremfall zu einem flachen Kurvenanstieg und durch die Verzögerung zu einem Plateau für ε(T,c).[74] Somit ist es mit dem antikooperativen Effekt möglich, gezielt definierte Oligomere zu erzeugen. Bisher gibt es in der Literatur kein allgemein anwendbaren Fit für antikooperative supramolekulare Systeme und mathematischen Beschreibungen sind nur für spezielle Fälle konzipiert.[75]

Die dritte Art der supramolekularen Polymerisation wird über das Ring-Ketten-Modell definiert, bei dem die linearen Aggregate (K_{intra}) im Gleichgewicht mit den jeweils zyklischen Aggregaten (K_{inter}) stehen. Eine Besonderheit ist die Existenz einer kritischen Konzentration, unterhalb der zyklische Oligomere energetisch bevorzugt sind, während oberhalb lineare Oligomere vorliegen. Der Übergang kann bei einem großen Wert von K_{intra} sehr abrupt erfolgen, was sich durch einen sprunghaften Anstieg im Kurvenverlauf bemerkbar macht.[76] Weit oberhalb der kritischen Konzentration nähert sich die Ring-Ketten-Polymerisation dem isodesmischen Model an und kann nicht mehr von diesem unterschieden werden. Da der Mechanismus der Ring-Ketten-Polymerisation stark von der Struktur des Monomers abhängt, gibt es keine allgemeingültige thermodynamische Beschreibung.[77]

Die Fähigkeit von ***DS*-PBI-*OEG***, Ringe und Ketten über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Dicarbonsäure-Funktionen auszubilden, lässt schlussfolgern, dass dadurch die thermodynamische Beschreibung der Aggregation von ***DS*-PBI-*OEG*** an Komplexität gewinnt. Daher ist es plausibel, den Kurvenverlauf ε(T) durch eine Kombination einer antikooperativen Polymerisation, die durch das Plateau in Erscheinung tritt, mit dem Einfluss der Ring-Ketten-Polymerisation, die den isodesmischen Charakter hervorruft, zu interpretieren.

Das strukturähnliche symmetrisch substituierte OEG-PBI **11** aggregiert unabhängig vom Lösungsmittel nach dem isodesmischen Modell und bildet stabförmige Aggregate, die aus den `*face-to-face*` π-Stapeln von **11** bestehen.[46,50a] Im Gegensatz zu ***DS*-PBI-*OEG*** trägt **11** keine weiteren funktionellen Gruppen, die zusätzlich die Aggregatform und den Aggregationspfad beeinflussen könnten.

Direkte Nachweise von stabilen zyklischen oder linearen Oligomeren aus Isophthalsäurederivate in Lösung, die über Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft sind,

gibt es kaum.[67] Isophthalsäurederivate wurden auf Grund ihrer Koordinationsfähigkeit und ihrer Fähigkeit definierte zweidimensionale Netzwerke aufzubauen bisher intensiv in metallorganischen und organischen Festkörper und auf Oberflächen studiert.[78] Die Bildung des zyklischen Hexamers gegenüber der Bildung des linearen Hexamers ist entropisch begünstigt. Ein direkter Hinweis auf die Existenz des zyklischen Hexamers wurde von J. Yang *et al.* mit einem 5-substituierten Isophthalsäurederivat **46** geliefert.[79] Dafür wurde eine Toluol-Lösung von **46** bei 40 °C in einem Konzentrationsbereich von 12-35 mM mittels Dampfdruckosmometrie erfolgreich untersucht. Somit ist möglicherweise die Bildung von zyklischen Hexameren aus ***DS*-PBI-*OEG*** ebenso gegenüber linearen Oligomeren in Toluol favorisiert.

Das unsymmetrische Oligo-*p*-(phenylenvinylen)-derivat **47** mit einer Tridodecyloxybenzen-Einheit und einer gegenüberliegenden Ureidotriazin-Einheit bildet in unpolaren Lösungsmitteln bei hohen Temperaturen Dimere und bei niedrigen Temperaturen helikale Fasern durch die Kombination von Wasserstoffbrückenbindungen und π-π-Wechselwirkungen.[75a] Der Aggregationsmechanismus von **47** besteht aus drei Phasen. Zuerst bildet sich der ungeordnetet Prä-Nukleus aus den Dimeren von **47**, aus dem wiederum der helikal geordnete Nukleus aus π-gestapelten Dimeren von **47** entsteht. Die Stabilität des Nukleus hängt sehr stark von der Lösungsmittelumgebung ab und bestimmt somit den Erfolg der weiteren Aggregation zu ausgedehnten helikalen Fasern. Sowohl die Nukleation, als auch die Elongation für **47** verlaufen nach dem isodesmischen Modell. Jedoch ist es auf Grund der Komplexität der Aggregation von **47** nicht möglich ein allgemeines mathematisches Modell anzuwenden. Im Hinblick auf die Aggregation von ***DS*-PBI-*OEG*** bei der theoretisch nicht nur eine Dimer-Bildung während der Nukleation entstehen kann, kann dies die mathematische Anpassung erschweren.

Die temperaturabhängigen Fluoreszenzspektren von $4.35*10^{-6}$ M ***DS*-PBI-*OEG*** in Toluol unter Kühlung von 363 K zu 278 K zeigen, dass die Emissionsbande bei 363 K mit drei Emissionsmaxima bei 536 nm, 576 nm und 624 nm kontinuierlich mit sinkender Temperatur an Intensität verliert (Abbildung 30). Weiterhin tritt eine neue, um 119 nm bathochrom verschobene Emissionsbande bei 655 nm auf, die eine Excimer-Bildung nahelegt.[62] Auf Grund der hohen Bindungsstärke der Aggregate von ***DS*-PBI-*OEG*** in Toluol konnten keine ergänzenden konzentrationsabhängigen Studien durchgeführt werden.

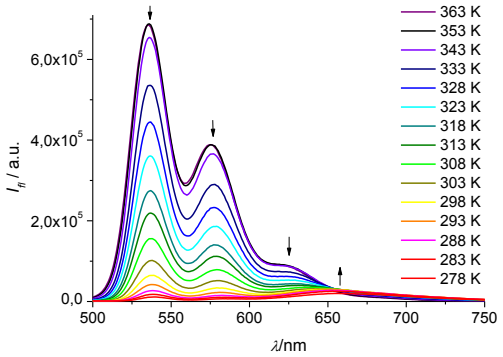


Abbildung 30. Temperaturabhängige Fluoreszenzspektren von 4.35*10^{-6} M ***DS*-PBI-*OEG*** in Toluol unter Kühlung von 363 K zu 278 K, ΔT=5 K, λ_{exc}= 475 nm.

*UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie von **DS**-PBI-**OEG** in Chloroform*

Die temperaturabhängigen UV/Vis-Absorptionsspektren von ***DS*-PBI-*OEG*** in Chloroform wurden bei verschiedenen Konzentrationen unter Kühlung von 325 K bis 283 K detektiert (Abbildung 31a-b). 5.50*10^{-5} M ***DS*-PBI-*OEG*** in Chloroform zeigt bei 325 K ein Hauptabsorptionsmaximum bei 527 nm und weitere Absorptionsmaxima bei 491 nm und 460 nm mit einem A^{0-0}/A^{0-1} Verhältnis von 1.1. Die Existenz der elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Farbstoffmolekülen bei der höchstmöglichen Temperatur in Chloroform ist ein Hinweis auf intermolekulare Wechselwirkungen. Unter Kühlung bis zu 283 K kommt es zu einer hypsochromen Verschiebung des Hauptabsorptionsmaximums durch einen hypochromen Effekt und einer bathochromen Verschiebung bei 527 nm zu 532 nm und bei 491 nm zu 493 nm. Begleitet wird dies von der Entstehung einer H-Bande bei 466 nm und einer Schulter bei 550 nm. Bemerkenswert sind die *pseudo*-isosbestischen Punkte, durch die jedoch nur die Absorptionsbanden zwischen 325 K und 297 K verlaufen.

Die temperaturabhängigen optischen Änderungen von 4.80*10^{-4} M ***DS*-PBI-*OEG*** in Chloroform folgen den gleichen Trends. Die Betrachtung der Kühlungskurven ε(T) macht deutlich, dass es sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Temperaturen in Chloroform zu keiner Sättigung der Kurve kommt. Interessanterweise ändert sich für 4.80*10^{-4} M ***DS*-PBI-*OEG*** der Kurvenverlauf von ε(T) abrupt bei 305 K. Der starke Einfluss der Temperatur auf die Art der elektronischen Wechselwirkungen und somit auf die Anordnung der Farbstoffmoleküle legt eine hohe Flexibilität der intermolekularen Wechselwirkungen in Chloroform nahe. Die Aggregation von ***DS*-PBI-*OEG*** in Chloroform kann nicht vollständig aufgehoben werden, da im Gegensatz zu ***DS*-**

PBI-*OEG* in Toluol die elektronischen Wechselwirkungen über den ganzen Temperaturbereich bestehen bleiben. Die benötigte Temperatur zur Auflösung der intermolekularen Wechselwirkungen in Chloroform ist mit 325 K nicht erreicht (T_e (Toluol)=355 K).

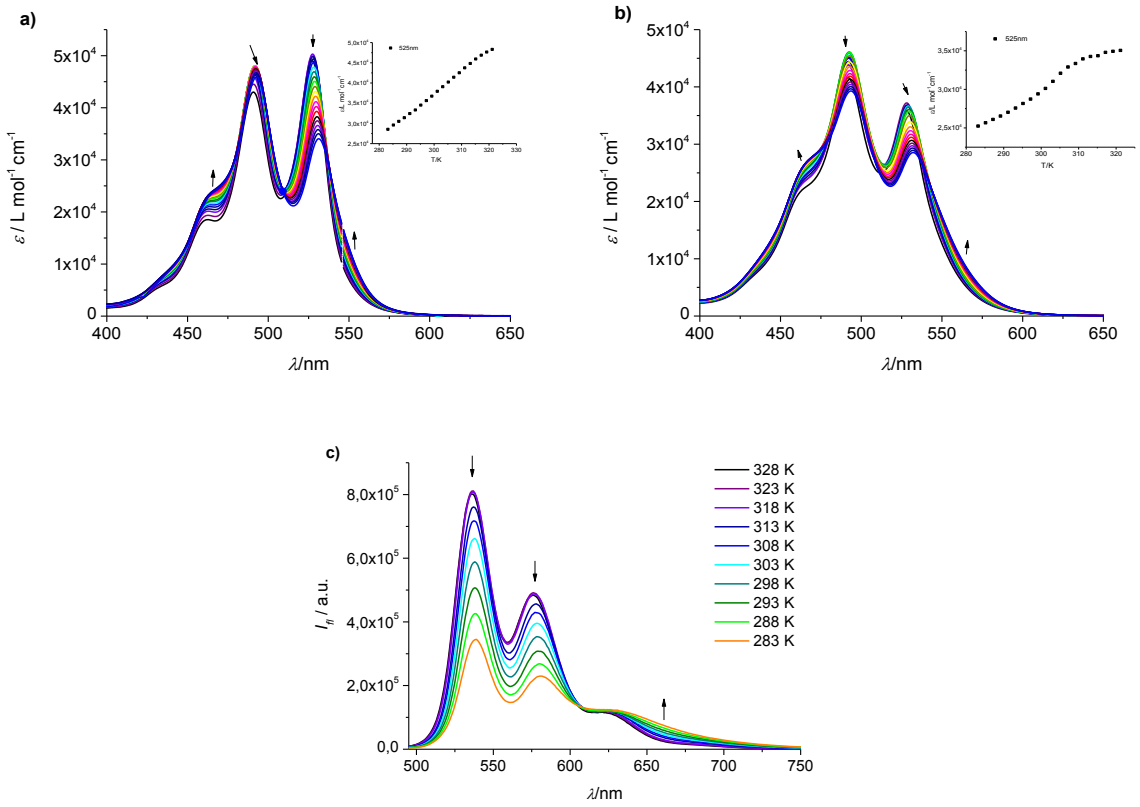


Abbildung 31. Temperaturabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren von 5.50*10^{-5} M ***DS*-PBI-*OEG*** in Chloroform (*links*) und 4.80*10^{-4} M ***DS*-PBI-*OEG*** in Chloroform (*rechts*) unter Kühlung von 325 K bis 283 K, ΔT=2 K, mit ε(T) bei 525 nm (a-b). Temperaturabhängige Fluoreszenzspektren von 4.88*10^{-6} M ***DS*-PBI-*OEG*** in Chloroform unter Kühlung von 328 K bis 283 K, ΔT=5 K, λ_{exc}=475 nm (c).

Die temperaturabhängigen Fluoreszenzspektren von 4.88*10^{-6} M ***DS*-PBI-*OEG*** in Chloroform bei Kühlung von 328 K auf 283 K verlieren mit sinkender Temperatur an Intensität und das Hauptemissionsmaximum verschiebt sich bathochrom von 536 nm zu 539 nm (Abbildung 31c). Zusätzlich entsteht eine neue bathochrom verschobene Bande bei 650 nm, welche der Excimerbande entspricht und es ist ein isosbestischer Punkt bei 605 nm zu erkennen, welcher ein thermodynamisches Gleichgewicht indiziert.[62] Somit existieren in Chloroform schon bei sehr niedrigen Konzentrationen fluoreszierende Aggregate von ***DS*-PBI-*OEG***, die durch starke nicht-kovalente Wechselwirkungen hervorgerufen werden.

Die konzentrationsabhängigen UV/Vis-Absorptionsspektren von ***DS*-PBI-*OEG*** wurden unter sukzessiver Verdünnung beginnend bei 5.0*10^{-4} M bis zu 7.1*10^{-6} M in Chloroform

aufgenommen (Abbildung 32a-b). Dabei sinkt die Absorptionsintensität bei 465 nm und steigt in 491 nm und 531 nm, gefolgt von einer gesamten Bandenschmälerung zu niedrigeren Konzentrationen. Das A^{0-0}/A^{0-1} Verhältnis von 1.0 zeigt, dass ***DS*-PBI-*OEG*** auch bei der niedrigsten Konzentration von $7.1*10^{-6}$ M nicht vollständig als Monomer vorliegt. Von $5.0*10^{-4}$ M bis zu $8*10^{-5}$ M in Chloroform schneiden sich die Absorptionsbanden in einem isosbestischen Punkt bei 544 nm. Offensichtlich sind mehr als zwei definierte Spezies bei der Aggregation beteiligt. Die Kurven von ε(c) bei verschiedenen Wellenlängen besitzen bei hohen Konzentrationen ein beginnende Sättigung, hin zu niedrigeren Konzentrationen fällt die Kurve abrupt ab bis zu dem Konzentrationsbereich von $1*10^{-4}$ M, in dem ein Plateau besteht, bevor die Kurve zu niedrigeren Konzentrationen abfällt (Abbildung 32b). Die exakte Lage und Ausprägung des Plateaus hängt von der gewählten Wellenlänge ab. Das Plateau der H-Bande (460 nm, 470 nm) beginnt bei $8.8*10^{-5}$ M und der J-Bande (560 nm, 570 nm) bei $5.1*10^{-5}$ M, wobei das der J-Bande deutlicher ausgeprägt ist. Zudem ist die Intensität in den beiden Hauptabsorptionsmaxima sehr empfindlich gegenüber den Konzentrationsänderungen, was auf die hohe Flexibilität der intermolekularen Wechselwirkungen zurück zu führen ist. Offensichtlich kommt es oberhalb einer kritischen Konzentration, die durchschnittlich auf $7*10^{-5}$ M bestimmt wurde, durch einen kooperativen Effekt zu einer drastischen Änderung der elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Farbstoffmolekülen.[58]

Die konzentrationsabhängigen Fluoreszenzspektren unter Verdünnung von $5.0*10^{-5}$ M zu $1.0*10^{-6}$ M ***DS*-PBI-*OEG*** in Chloroform zeigen starke Änderungen der Emissionseigenschaften, vor allem eine deutliche Excimerbande bei 626 nm (Abbildung 32c-d). Bei $5.0*10^{-5}$ M liegt das Hauptemissionsmaximum bei 626 nm mit einer Schulter bei 670 nm und weiteren Banden bei 580 nm und 530 nm. Mit sinkender Konzentration verschwindet die Excimerbande und die Emissionsbande verliert insgesamt stark an Intensität. Die Kurven von ε(c) zeigen, dass die Intensitätsänderung bei 625 nm und bei 565 nm kontinuierlich verläuft und bei 530 nm nicht, da ein lokales Maximum zwischen $1*10^{-4}$ M und $5*10^{-5}$ M entsteht, was genau dem Plateaubereich der konzentrationsabhängigen UV/Vis-Absorptionsspektren entspricht. Die Aggregation von ***DS*-PBI-*OEG*** in Chloroform führt somit zu einer deutlichen Verstärkung der Fluoreszenz.

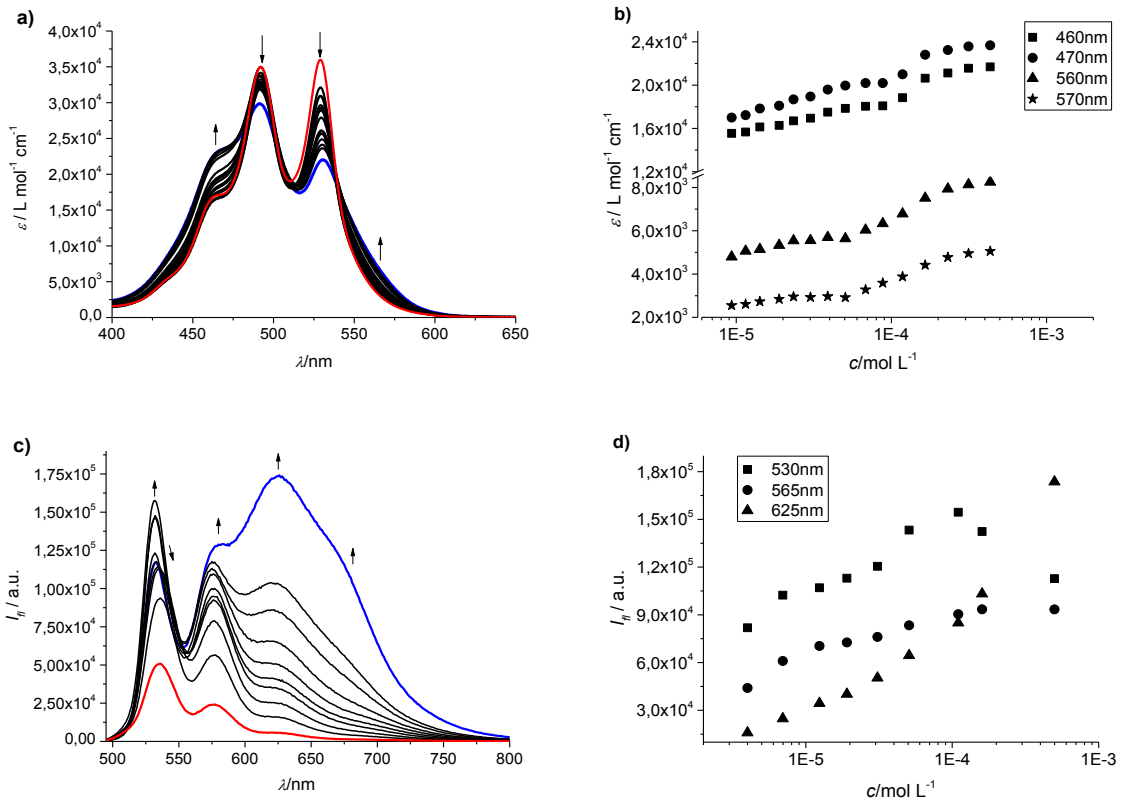


Abbildung 32. Konzentrationsabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren von 5.0*10^{-4} M (*blau*) bis zu 7.1*10^{-6} M (*rot*) ***DS*-PBI-*OEG*** in Chloroform (a) sowie ε(c) bei 460 nm, 470 nm, 560 nm und 570 nm (b). Konzentrationsabhängige Fluoreszenzspektren von 5.0*10^{-4} M (*blau*) bis zu 1.0*10^{-6} M (*rot*) ***DS*-PBI-*OEG*** in Chloroform (c) sowie ε(c) bei 530 nm, 565 nm und 625 nm (d) mit λ_{exc}=475 nm.

Die beobachtete hohe Bindungsstärke und Flexibilität der intermolekularen Wechselwirkungen in Chloroform unterstützen die Annahme, dass die π-Stapelung von ***DS*-PBI-*OEG*** durch die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Dicarbonsäure-Funktionen induziert wird und ab der kritischen Konzentration von 7*10^{-5} M der Einfluss der π-π-Wechselwirkungen zwischen den Farbstoffmolekülen zu höheren Konzentrationen dominant wird.

Für supramolekulare Systeme, die aus einer Kombination von π-π-Wechselwirkungen und dazu senkrecht verlaufenden Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden, wird für die Aggregation ein synergetisches Zusammenspiel der intermolekularen Wechselwirkungen beobachtet.[5a,80] Dabei leiten die stark direktionalen Wasserstoffbrückenbindungen die Aggregation unter Bildung einer linearen oder zyklischen Spezies ein, die kooperativ durch die π-π-Wechselwirkungen ausgedehnte Aggregatstrukturen bilden.[75a,81] F. Fennel *et al.* berichteten über ein symmetrisches PBI **48**, welches in Methylcyclohexan mittels π-π-

Wechselwirkungen und durch parallel dazu verlaufende Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Imidsubstituenten eindimensionale J-Aggregate bildet.[75c] Dabei aggregiert **48** über einen biphasischen Aggregationsmechansimus, der nicht mit dem isodesmischen Modell und auch nicht mit dem Nukelation-Elongation-Modell ausreichend beschrieben werden kann. Die Komplexität wird durch die Bildung von H-Aggregat-Dimeren aus **48** hervorgerufen, welche auf dem Aggregationspfad in einem `*off-pathway*`entsteht.

*DLS von **DS-PBI-OEG** in Toluol und Chloroform*

Für die Bestimmung der Aggregatgröße in einer $7*10^{-6}$ M Lösung von ***DS*-PBI-*OEG*** in Toluol und in einer $5.5*10^{-5}$ M Lösung von ***DS*-PBI-*OEG*** in Chloroform, wurde die Proben mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung (DLS) bei 9.9 °, 14.0 °, 20.4 °, 26.6 °, 65.8 ° und 90 ° bzw. bei 10.2 °, 14.4 °, 21.1 °, 27.6 °, 64.9 ° und 90 ° untersucht (Abbildung 33). Die mathematische Transformation des erhaltenen Signals erfolgt mit der Auto-Korrelations-Funktion (ACF) durch die der Diffusionskoeffizient und somit der hydrodynamische Radius der Partikel bei jedem Winkel berechnet wird.[59] Bei einer gelungenen DLS-Messung besitzt die ACF einen sigmoidalen Kurvenverlauf. Da die Bestimmung der Größe durch die *Stokes-Einstein*-Gleichung erfolgt und die Lichtstreuung von der *Brown*schen Bewegung abhängt, erhält man winkelabhängige hydrodynamische Radien für polydisperse Lösungen mit Objekten, die nicht kugelförmig sind. Die DLS-Messungen wurden mit der unimodalen Verteilung analysiert, welche die durchschnittliche Partikelgröße und den Polydispersitätindex (PI) der Größenverteilung liefert. Bei einem PI von kleiner als 0.3 ist die Lösung monodispers, bei einem Wert für PI größer als 0.3 ist die Lösung polydispers. Für $7*10^{-6}$ M ***DS*-PBI-*OEG*** in Toluol und für $5.5*10^{-5}$ M ***DS*-PBI-*OEG*** in Chloroform wurde eine stark winkelabhängige unimodale Verteilung des hydrodynamischen Radius gefunden mit einem PI von durchschnittlich 0.5 in Toluol und 1.0 in Chloroform. In Abbildung 33 sind die unimodalen Verteilungen der Winkel 9.9 ° und 14.0 ° für die Toluol-Lösung und die unimodalen Verteilungen der Winkel 27.6 °, 64.9 ° und 90 ° für die Chloroform-Lösung mit der dazugehörigen ACF dargestellt. Die hydrodynamischen Radien der Toluol-Lösung betragen 121 nm für 9.9 °, 435 nm für 14.0 ° und in der Chloroform-Lösung 208 nm für 27.6 °, 128 nm für 64.9 ° und 84 nm für 90 °. Daraus folgt, dass $7*10^{-6}$ M ***DS*-PBI-*OEG*** in Toluol und $5.5*10^{-5}$ M ***DS*-PBI-*OEG*** in Chloroform keine sphärischen Aggregate bilden und die Aggregate polydispers in einer Größenordnung von

20 nm bis 800 nm vorliegen, wobei in Chloroform eine höhere Polydispersität gefunden wurde als in Toluol.

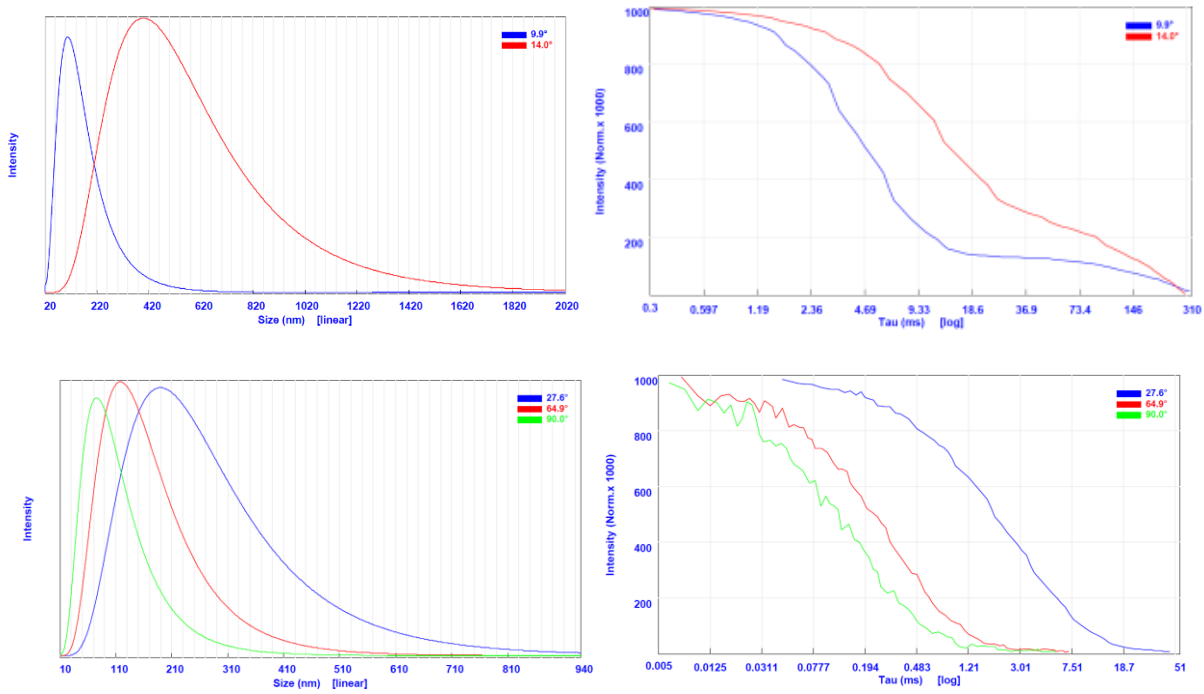


Abbildung 33. DLS-Analyse von 7*10^{-6} M ***DS-PBI-OEG*** in Toluol (*oben*) und von 5.5*10^{-5} M ***DS*-PBI-*OEG*** in Chloroform (*unten*): Unimodale Verteilung der hydrodynamischen Radien (*links*) bei 9.9 °(*blau*) und 14.0 ° (*rot*) und der Autokorrelationsfunktion (ACF) (*rechts*) für 9.9 °(*blau*) und 14.0 ° (*rot*).

UV/Vis-Absorptionsspektroskopie von ***DS*-PBI-*OEG*** *in Wasser*

Weiterhin wurden die optischen Eigenschaften von ***DS*-PBI-*OEG*** in Wasser untersucht (Abbildung 34). Auf Grund der starken Aggregation in Wasser konnten keine konzentrationsabhängigen UV/Vis-Studien durchgeführt werden. Die temperaturabhängigen UV/Vis-Absorptionsspektren von 2.2*10^{-6} M ***DS*-PBI-*OEG*** in Wasser bei Kühlung von 363 K zu 280 K zeigen eine drastische Abnahme der Intensität des Hauptabsorptionsmaximums bei 533 nm und eine Abnahme der Intensität in 497 nm. Mit einem hypsochrom verschobenen Absorptionsmaximum zu 501 nm zeigt ***DS*-PBI-*OEG*** in Wasser eine charakteristische H-Aggregatbande. Bemerkenswert ist, dass sich nicht alle Absorptionsbanden in den gleichen isosbestischen Punkten schneiden, sondern dass es zwei Phasen von 363 K bis 320 K (553 nm, 485 nm) und von 320 K bis 283 K (550 nm, 477 nm) gibt. Dies ist ein Hinweis auf einen komplexeren Aggregationsprozess, bei dem mehr als zwei definierte Spezies vorliegen. Der Kurvenverlauf der Kühlungskurven ε(T) zeigt einen kleinen Sprung im Bereich von 320 K, was anhand von den Wellenlängen 490 nm, 500 nm und 520 nm in Abbildung 34b exemplarisch

dargestellt wird. ***DS*-PBI-*OEG*** liegt in Wasser bei der höchsten Temperatur von 363 K nicht vollständig als Monomer vor ($A^{0\text{-}0}/A^{0\text{-}1}$=1.1). Daher erreichen die Kühlungskurven ε(T) sowohl bei hohen Temperaturen als auch bei niedrigen Temperaturen keine Sättigung, was die mathematische Interpretation erschwert.

Die temperaturabhängigen UV/Vis-Absorptionsspektren von ***DS*-PBI-*OEG*** bei höherer Konzentration von $1.84*10^{-5}$ M in Wasser zeigen optische Änderungen der H-Aggregatbande (Abbildung 34c-d). Bei Kühlung kommt es zu einer Sättigung zwischen 310 K und 283 K, was anhand der Kühlungskurve ε(T) bei 530 nm sichtbar ist. Dennoch fehlt der größte Teil des Aggregationsprozesses zur mathematischen Interpretation.

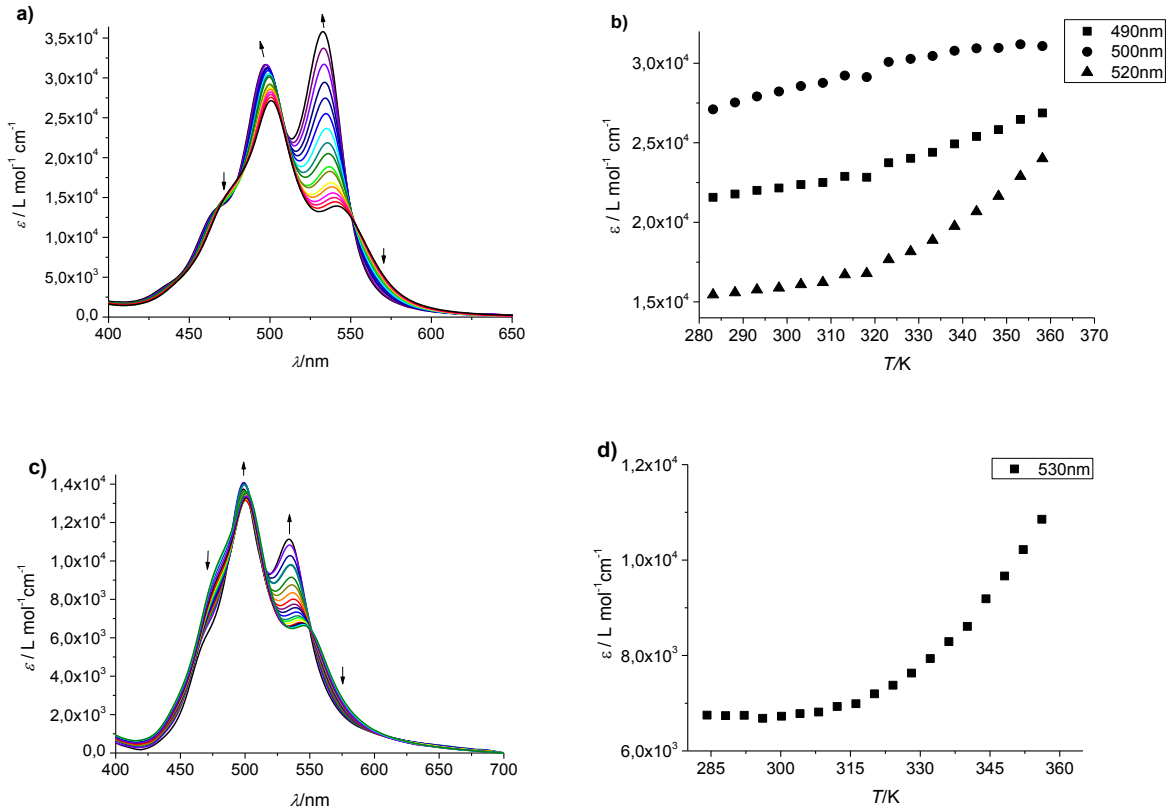


Abbildung 34. Temperaturabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren von $2.19*10^{-6}$ M ***DS*-PBI-*OEG*** in Wasser von 363 K bis 283 K (a), ΔT=5 K, mit $\varepsilon(T)$ bei 490 nm, 500 nm und 520 nm (b) und von $1.84*10^{-5}$ M ***DS*-PBI-*OEG*** in Wasser von 363 K bis 283 K (c), ΔT=2 K, mit ε(T) bei 530 nm (d).

S. Rehm *et al.* untersuchte das Aggregationsverhalten des wasserlöslichen Spermin-funktionalisierten PBI **49** in Wasser unter anderem mit Hilfe der konzentrationsabhängigen UV/Vis-Absorptionsspektroskopie.[29] **49** bildet eindimensionale *`face-to-face`* π-Stapel in Wasser. Dabei wurden die UV/Vis-Absorptionsspektren in die Dimer-Bildung und die

Oligomer-Bildung von **49** in Wasser durch die Existenz unterschiedlicher isosbestischer Punkte beider Phasen eingeteilt. Im Gegensatz zu ***DS*-PBI-*OEG*** in Wasser konnte für **49** der gesamte Aggregationsprozess detektiert werden.

Das wasserlösliche Polyglycerol-Dendrimer-funktionalisierte symmetrische PBI **50** von T. Heek *et al.* formiert sich in Wasser zu eindimensionalen *`face-to-face`* π-Stapeln.[30g] Der Aggregationsmechanismus für **50** wird mit dem isodesmischen Modell beschrieben. Die wasserlöslichkeitsfördernden OEG-Einheiten von ***DS*-PBI-*OEG*** sind im Vergleich zu den Polyglycerol-Dendrimer-Einheiten von **50** deutlich kleiner, was somit die Dominanz des hydrophoben Effekts für ***DS*-PBI-*OEG*** in Wasser deutlich verstärkt und die Detektion des Monomers von ***DS*-PBI-*OEG*** erschwert.

*Mikroskopie von **DS**-PBI-**OEG** und **DS**-PBI-**Alkyl***

Um einen Einblick in die Aggregatstrukturen von ***DS*-PBI-*OEG*** zu erhalten, wurde $5*10^{-5}$ M ***DS*-PBI-*OEG*** in DCM mittels Rotationsbeschichtung auf frisch gespaltenen Muskovit-Glimmer (Mica) aufgetragen und mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) untersucht. Auf den Höhenbildern mit einer Höhenskala von ungefähr 1.5 nm wurden dichtgepackte, scheibenförmige Objekte mit einer Höhe von 0.6±0.1 nm und einem uniformen Durchmesser von 5.4±0.5 nm entdeckt (Abbildung 35). Die Auflösung der scheibenförmigen Objekte war durch die Siliziumspitze mit einem Radius von ca. 5 nm limitiert. Man erwartet bei der hydrophilen Oberfläche Mica, dass sich die Aggregate von ***DS*-PBI-*OEG*** flach auf die Substratoberfläche legen und nicht senkrecht dazu aufstellen. Die gefundene Höhe der scheibenförmigen Objekte stimmt mit der Höhe eines Perylen-π-Systems überein. Aus den spektroskopischen Studien in chlorierten Lösungsmitteln ist bekannt, dass bei einer Konzentration von $5*10^{-5}$ M ***DS*-PBI-*OEG*** primär Wasserstoffbrückenbindungen die Assoziation kontrollieren und eine Ringbildung möglich ist. Ein Hexamer-Ring, aufgebaut aus sechs Monomeren, ist die wahrscheinlichste Struktur. Der theoretische Durchmesser des Hexamer-Rings ohne OEG-Ketten wurde auf 5.4 nm bestimmt und der Innendurchmesser auf 1.5 nm. Somit stimmen die theoretischen Werte mit den experimentellen Befunden überein.

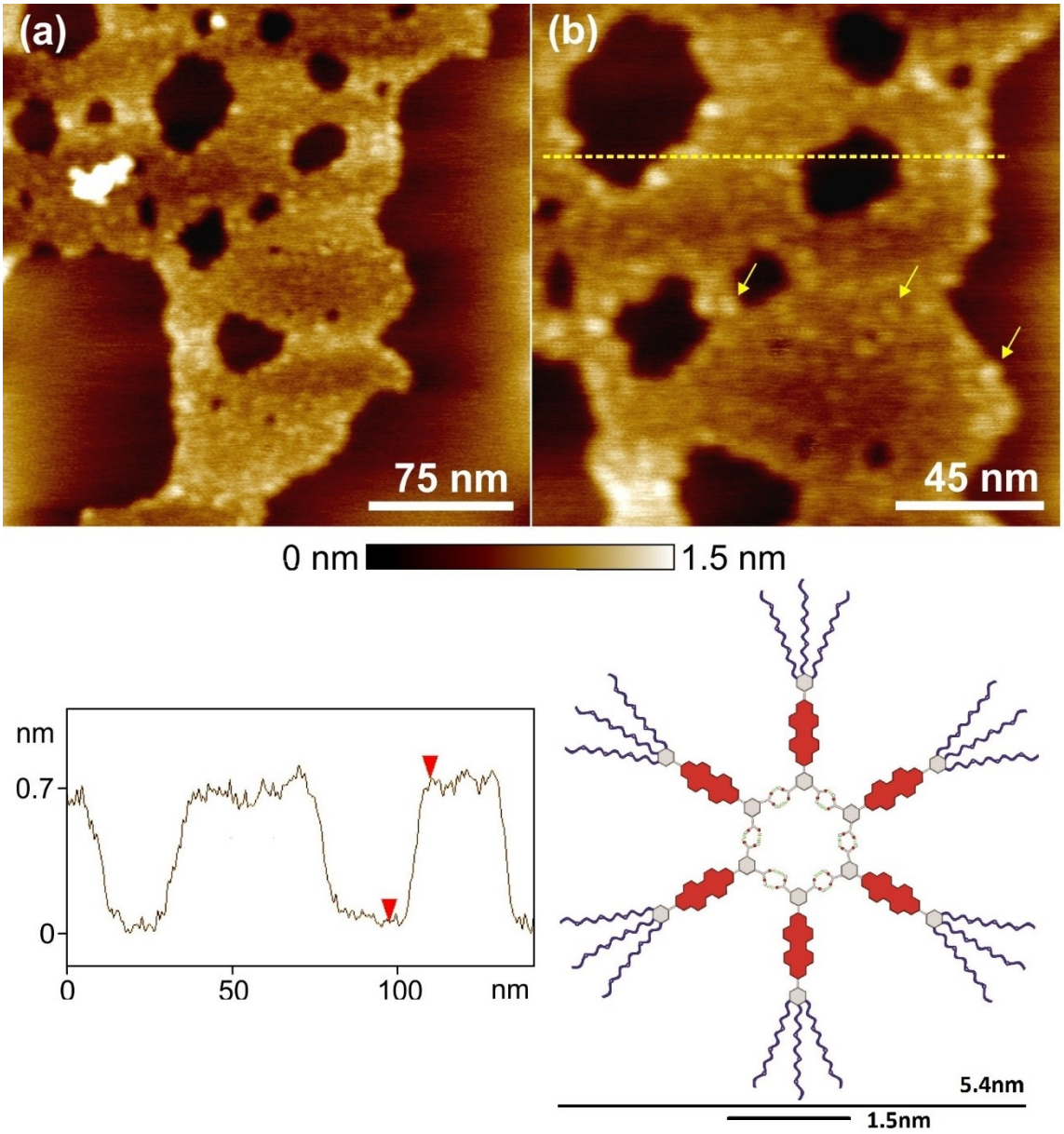


Abbildung 35. AFM-Höhenbilder von ***DS*-PBI-*OEG*** auf Muskovit-Glimmer für aus $5*10^{-5}$ M in DCM mittels Rotationsbeschichtung abgeschiedene Proben (a-b). Höhenskalen liegen bei 1.5 nm. Die gelben Pfeile und Kreise in b) markieren scheibenförmige Objekte und die gelbe Linie die Lage des Höhenprofils. *links unten:* Höhenprofil. *Rechts unten:* Modell eines Hexamer-Rings aus ***DS*-PBI-*OEG***.

Die gleiche Probe ($5*10^{-5}$ M ***DS*-PBI-*OEG*** in DCM) wurde auch auf frisch gespaltenem hochgeordneten pyrolytischen Graphit (HOPG) untersucht. Dabei wurden keine scheibenförmige Objekte, sondern co-aggregierte stabförmige Objekte beobachtet. Offensichtlich verursacht die hydrophobe Substratoberfläche eine Co-aggregation von ***DS*-PBI-*OEG*** durch die der Kontakt der OEG-Ketten zur Oberfläche minimiert wird.

Eine Toluol-Lösung von $1*10^{-5}$ M ***DS*-PBI-*OEG*** wurde mittels Tropfbeschichtung auf hochgeordnetem pyrolytischen Graphit (HOPG) aufgetragen und mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) untersucht. Die Höhenbilder mit einer Höhenskala von ungefähr 3.5 nm zeigen stabförmige Objekte mit einer uniformen Höhe von 3.7±0.3 nm und einer Länge bis zu 350 nm (Abbildung 36). Zusätzlich sind Fragmente der stabförmigen Objekte zu erkennen, die die gleichen Höhen aufweisen. Bei stabförmigen Objekten auf einer Oberfläche ist zu beachten, dass es beim Abtasten der Oberfläche mit der Siliziumspitze zu einer Kompression der Objekte kommen kann, vor allem wenn diese einen Hohlraum besitzen. Da die stabförmigen Objekte auf dem hochgeordnetem pyrolytischen Graphit (HOPG) als hoch definierte Objekte vorliegen, kann hier ein Substrateffekt ausgeschlossen werden. In Toluol können Wasserstoffbrückenbindungen synergetisch mit den π-π-Wechselwirkungen zu definierten Aggregatstrukturen bestehend aus ***DS*-PBI-*OEG*** führen. Die daraus folgende Aggregatstruktur sind Nanoröhren, die entweder aus den π-Stapeln der Hexamer-Ringe bestehen oder aus einem Zick-zack-Strang, der sich durch die π-π-Wechselwirkungen zu einer Helix aufbaut. Somit würde man für ***DS*-PBI-*OEG*** Nanoröhren mit einem Gesamtdurchmesser von ca. 5 nm und einer unbestimmten Länge erwarten. Unter Berücksichtigung der leichten Kompression der Aggregate auf der Oberfläche stimmen die experimentellen Befunde mit den theoretischen überein.

Für die Bildung von zylindrischen oder röhrenförmigen Aggregaten werden neben den π-π-Wechselwirkungen weitere gerichtete Wechselwirkungen benötigt. Es wurde bereits von Nanoröhren aufgebaut aus π-Stapeln, die aus zyklischen Wasserstoffbrücken-gebundenen Hexameren bestehen, berichtet.[81c,82] Die Aggregation von π-konjugierten Oligo(*p*-phenylenvinylen) **51** mit einer Diaminotriazin-Einheit in Heptan führt zu Nanoröhren und beginnt mit einer Bildung von Hexamer-Ringen bestehend aus **51**, stabilisiert durch Wasserstoffbrückenbindungen, die im Folgenden durch π-π-Wechselwirkungen röhrenförmige Stapel bilden.[82b]

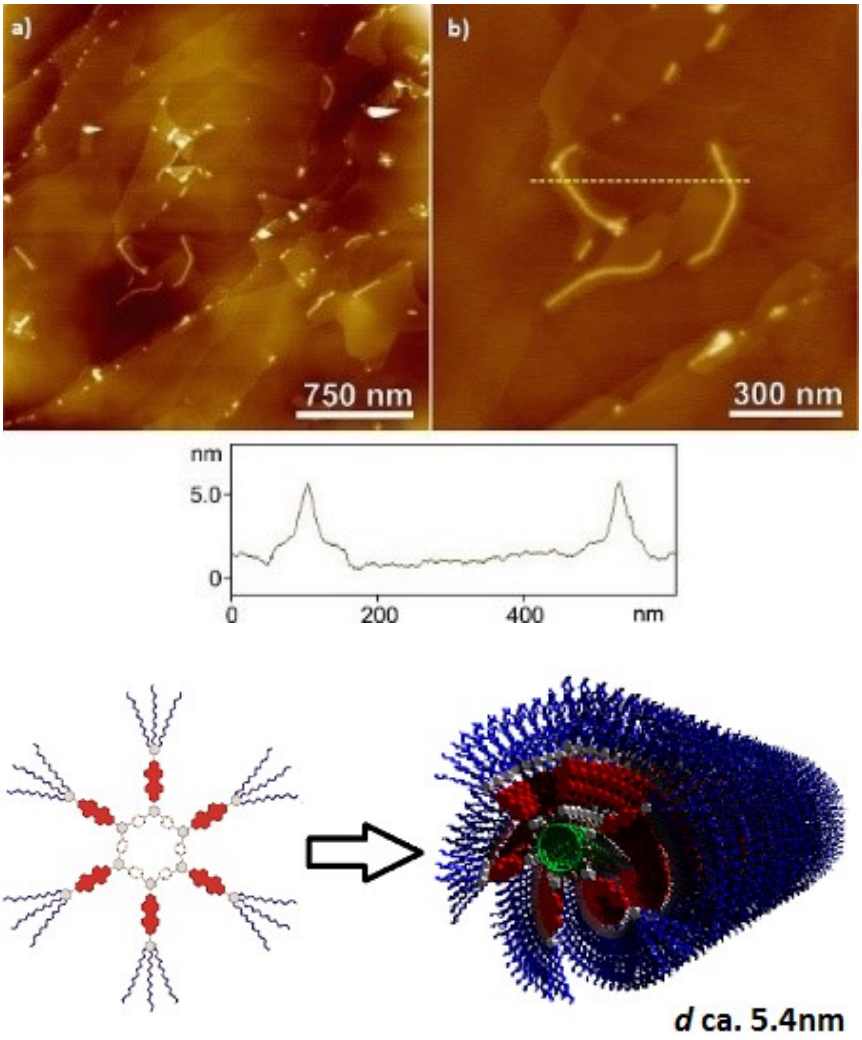


Abbildung 36. AFM-Höhenbilder von ***DS*-PBI-*OEG*** auf hochgeordnetem pyrolytischem Graphit für aus $1*10^{-5}$ M in Toluol mittels Tropfbeschichtung abgeschiedene Proben (a-b). Höhenskalen liegen bei 3.5 nm. Die gelbe Linie in b) markiert die Lage des Höhenprofils der stabförmigen Objekte. *mittig:* Höhenprofil zweier stabförmiger Objekte. *unten*: Modell der Nanoröhren aus Hexamer-Ringen.

Weiterhin wurde eine Lösung aus $8*10^{-6}$ M ***DS*-PBI-*OEG*** in Wasser mittels Tropfbeschichtung auf hochgeordnetem pyrolytischen Graphit (HOPG) aufgetragen und mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) untersucht. Die Höhen- und Phasenbilder lassen ringförmige Objekte und vereinzelt stabförmige Objekte erkennen (Abbildung 37). Die ringförmigen Objekte besitzen eine uniforme Höhe von 1.2±0.2 nm und einen variablen Ringdurchmesser zwischen 25 nm und 45 nm. Es handelt sich nicht um kollabierte Mizellen oder Vesikel, da ansonsten der Ringdurchmesser bei 5 nm oder 100 nm liegen müsste.[8] Die Höhe der ringförmigen Objekte entspricht der langen Achse des Perylenkerns von ca. 1.7 nm, wobei der Perylenkern leicht zur Oberfläche geneigt ist. Die OEG-Ketten winden sich um das Aggregat. Die Ringe können aus eindimensionalen `*face-to-face*` π-Stapeln von ***DS*-PBI-*OEG*** bestehen,

die durch den hydrophoben Effekt beide Enden des supramolekularen Polymers miteinander verbinden. Dabei dienen beide Imidsubstituenten als wasserlöslichkeitsfördernde Gruppe. Hier kann der Einfluss der hydrophoben Substratoberfläche auf die Objektform nicht vollständig ausgeschlossen werden. Die stabförmigen Objekte weisen eine Höhe von 2±0.1 nm auf und sind somit doppelt so hoch wie die ringförmigen Objekte. Diese können aus einem Doppelstrang zweier parallel verlaufender eindimensionalen `*face-to-face*´ π-Stapeln von ***DS*-PBI-*OEG*** bestehen, wobei die OEG-Ketten ineinander verflochten sind.

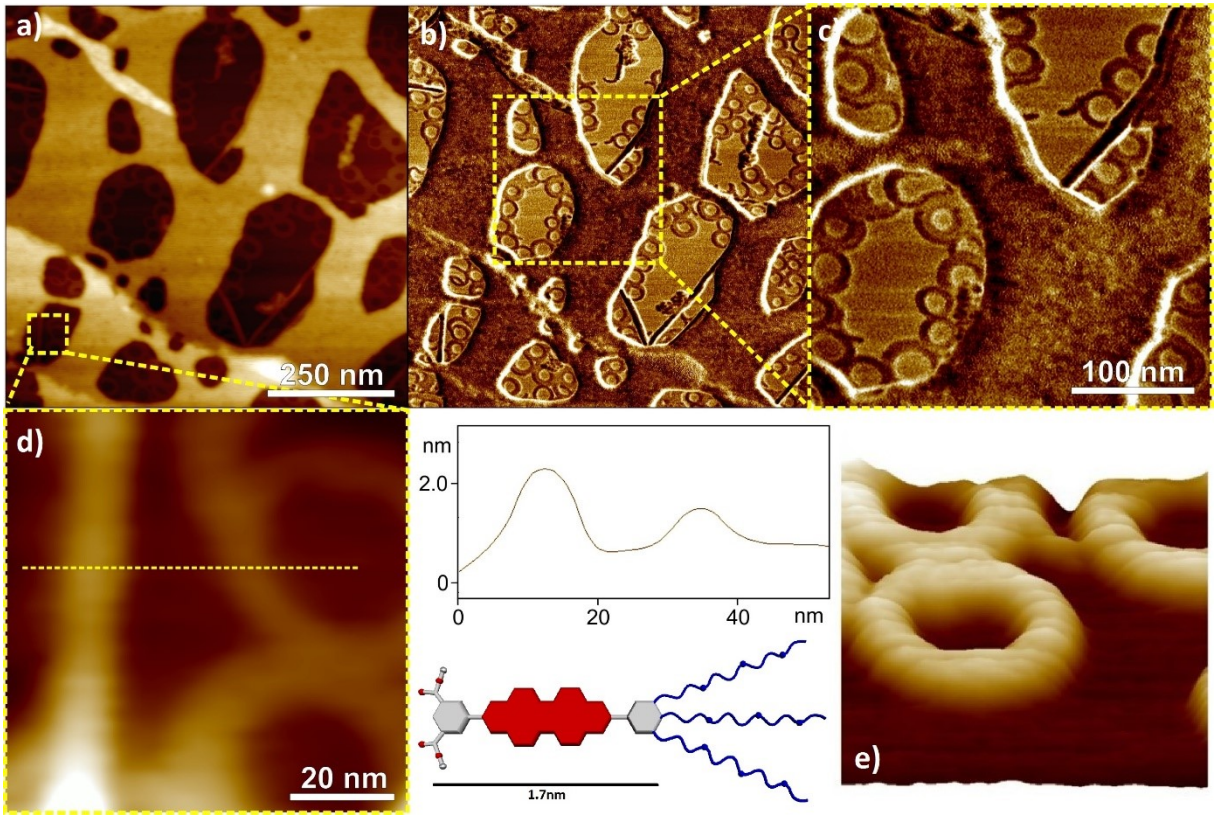


Abbildung 37. AFM-Höhenbilder (a,d) und Phasenbilder (b,c,e) von ***DS*-PBI-*OEG*** auf hochgeordnetem pyrolytischen Graphit (HOPG) für aus $8*10^{-6}$ M in Wasser mittels Tropfbeschichtung abgeschiedenen Proben. Höhenskalen liegen bei 2.5 nm. Die gelben Linien markieren die Vergrößerung der ring- und stabförmigen Objekte und die Lage des Höhenprofils in d). *mittig*: Höhenprofil beider Objekte und Modell des Monomer von ***DS*-PBI-*OEG***.

Weiterhin wurde ***DS*-PBI-*OEG*** in Wasser mit einem Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM) untersucht (Abbildung 38). Dafür wurde $1*10^{-5}$ M ***DS*-PBI-*OEG*** in Wasser mittels Tropfbeschichtung auf ein Kupfergitter aufgetragen. Es wurde ein dichtes dreidimensionales Netzwerk aus stabförmigen Objekten mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 5 nm bis 7 nm entdeckt. Das dreidimensionales Netzwerk kann aus den eindimensionalen `*face-to-face*` π-Stapeln von ***DS*-PBI-*OEG*** aufgebaut werden, die durch weitere elektrostatische und

hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den OEG-Ketten und den an der Grenzfläche zu Wasser liegenden hydrophoben Flächen entstehen. Die weitere Co-Aggregation durch die Verflechtung von Ethylenglykolketten wurde auch bei wasserlöslichen symmetrischen PEG-funktionalisierten PBIs **52** beobachtet.[28e] Offensichtlich beeinflusst auch die Dicarbonsäure-Funktion von ***DS*-PBI-*OEG*** die Aggregatstruktur in Wasser. Denn sowohl das symmetrische OEG-funktionalisierte PBI **11** als auch das symmetrische Dicarbonsäure-funktionalisierte PBI **53** bilden ausschließlich einfache eindimensionale π-Stapel in Wasser.[8,83] Die Fähigkeit von ***DS*-PBI-*OEG*** in Wasser, ein stabiles dichtes dreidimensionales Netzwerk aufzubauen zeigt das hohe Potential zur Hydrogelierung.[84]

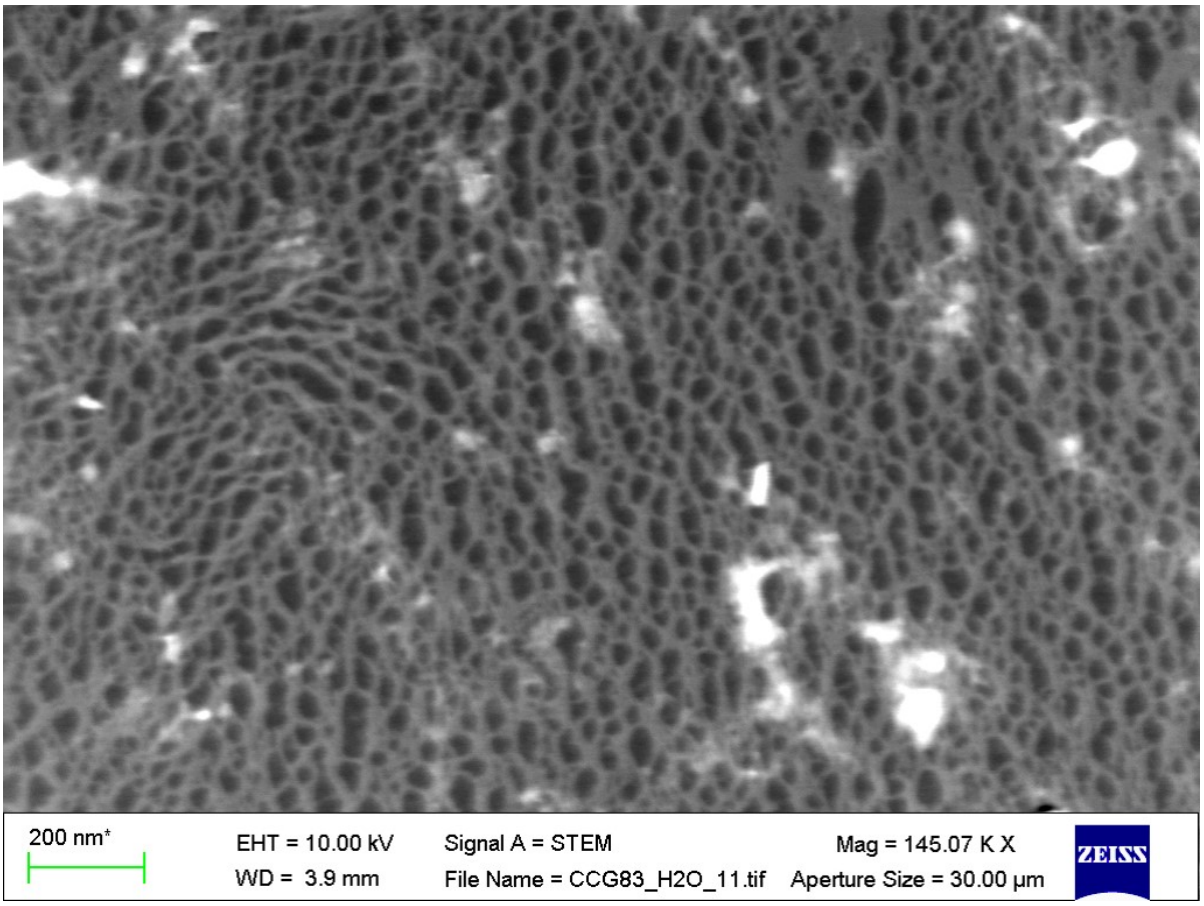


Abbildung 38. STEM-Dunkelfeld-Aufnahme einer abgeschiedenen Probe von ***DS*-PBI-*OEG*** auf Kupfergitter mittels Tropfbeschichtung mit $1*10^{-5}$ M ***DS*-PBI-*OEG*** Wasser, gemessen mit einer Beschleunigungsspannung von 10.00 kV.

Zusätzlich wurde ***DS*-PBI-*Alkyl*** mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) untersucht. Es wurde mit Hilfe der Rotationsbeschichtung $5*10^{-5}$ M ***DS*-PBI-*Alkyl*** in Chloroform auf frisch gespaltenem hochgeordnetem pyrolytischem Graphit aufgetragen. Muskovit-Glimmer (Mica)

ist wegen des großen hydrophoben Anteils bei ***DS*-PBI-*Alkyl*** nicht für diese mikroskopische Untersuchung geeignet. Die Höhenbilder zeigen stabförmige Objekte mit einer uniformen Höhe von 0.5±0.1 nm, einem uniformen Durchmesser von 5.2±0.2 nm und einer Länge von ungefähr 35 nm (Abbildung 39). Die stabförmigen Objekte liegen teilweise dichtgepackt nebeneinander auf der Oberfläche des Substrats. Mit dem Modell des Zick-zack-Bands von ***DS*-PBI-*Alkyl***, auch bekannt als lineares Band,[77] das durch die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Dicarbonsäure-Funktionen entsteht, wurde die Bandbreite ohne Alkylketten auf ungefähr 4 nm bestimmt. Mit der Annahme, dass die Alkylketten auch etwas zur Bandbreite beitragen und durch parallel angeordnete Zickzack-Bänder miteinander verflochten sind, stimmen die theoretischen Befunde mit den experimentellen überein.Weiterhin wurde ***DS*-PBI-*Alkyl*** bei unterschiedlichen Konzentrationen mit der Rastertunnelmikroskopie bisher erfolglos untersucht.

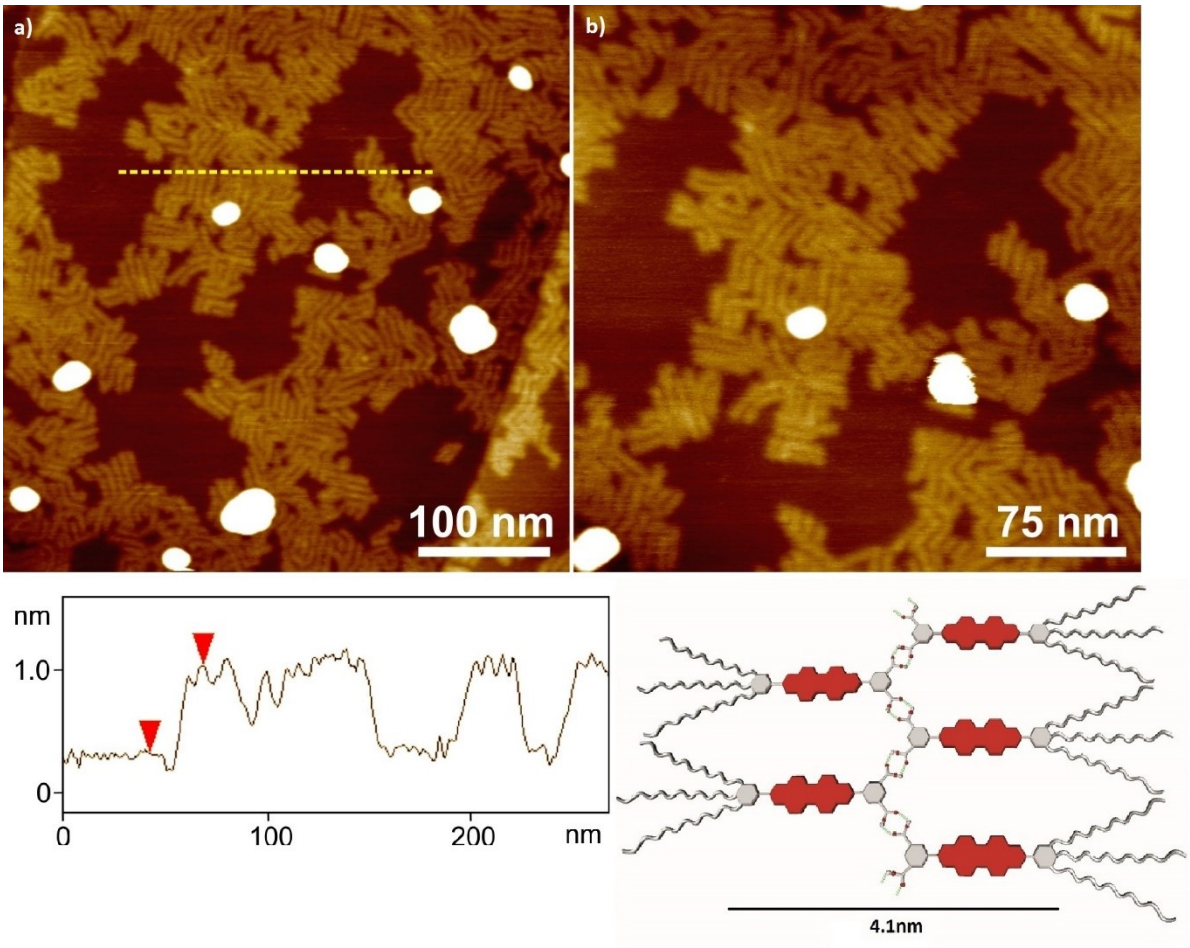


Abbildung 39. AFM-Höhenbilder von ***DS*-PBI-*Alkyl*** auf hochgeordnetem pyrolytischem Graphit, aus $5*10^{-5}$ M in Chloroform mittels Rotationsbeschichtung (a-b). Die gelbe Linie markiert die Lage des Höhenprofils. Höhenskalen liegen bei 1.5 nm. *links:* Höhenprofil. *rechts:* Modell des Zick-zack-Bands aus ***DS*-PBI-*Alkyl***.

Müllen und seine Mitarbeiter studierten die Aggregation von 5-Alkoxyisophthalsäurederivaten **54** mit variierender Alkylkette und in Kombination mit Pyridinderivaten im Festkörper und auf Oberflächen (HOPG).[78b] Die STM-Aufnahmen von **54** in Phenyloctan auf HOPG zeigten die durch Wasserstoffbrückenbindungen dirigierten linearen Zick-zack-Bänder.

Das Monodendron 5-(Benzyloxy)-isophthalsäurederivat **55** von X. Zhang *et al.* zeigt lösungsmittelinduzierte strukturelle Phasenübergänge in 1-Octanol auf Oberflächen, welche mittels STM charakterisiert wurden.[78c] Dabei partizipiert 1-Octanol aktiv in dem von **55** aufgebauten Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk, so dass es ohne weitere äußere Einflüsse zu drastischen strukturellen Änderung der Monolagen von **55** auf HOPG kommt. Es wurden für **55** lamellare Strukturen bestehend aus der Zick-zack-Anordnung ohne 1-Octanol beobachtet, sowie viereckige Strukturen mit 1-Octanol und hexagonale Strukturen mit 1-Octanol, die aus jeweils sechs zyklischen Trimeren bestehen.

3.2.3 Optische Eigenschaften in Lösung und Aggregationsstudien der Amino-funktionalisierten Perylenbisimide

Optische Eigenschaften in Lösung

A*-PBI-*OEG bietet bei einer Konzentration von $1*10^{-5}$ M eine gute Löslichkeit in Toluol und in chlorierten Lösungsmitteln bis hin zu Methanol und keine Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. Methylcyclohexan, und neutralen, basischen und sauren Wasser (pH=7, 10 und 1) (Tabelle 4). Daraus folgt, dass die Aminofunktion von ***A*-PBI-*OEG*** nicht als ausreichend löslichkeitsfördernde Gruppe in Wasser wirkt. ***A*-PBI-*Alkyl*** ist in polar-protischen und polar-aprotischen Lösungmitteln, wie z. B. Wasser, Methanol und Acetonitril, nicht löslich, dafür jedoch in unpolaren und chlorierten Lösungsmitteln und in THF (Tabelle 5).

Die Absorptionsspektren von $1*10^{-5}$ M ***A*-PBI-*OEG*** in Toluol, Chloroform, THF, Acetonitril und Methanol zeigen Absorptionsbanden in dem Bereich von 400 nm bis 550 nm mit Hauptabsorptionsmaxima zwischen 529 nm für in Toluol und Chloroform und bei 521 nm in Methanol mit begleitender vibronischer Feinstruktur des elektronischen S_0-S_1-Übergangs (Abbildung 40a).[64b] Die intensivste Absorptionsbande wurde in THF beobachtet und die schwächste in Acetonitril. Das A^{0-0}/A^{0-1} Verhältnis indiziert eine reine Monomeren-Lösung in Toluol, Chloroform und THF. In Methanol und Acetonitril legen die A^{0-0}/A^{0-1} Verhältnisse von 1.5 und 1.1 eine schwache elektronische Wechselwirkung zwischen den Farbstoffmolekülen nahe. Die optischen Eigenschaften von $1*10^{-5}$ M ***A*-PBI-*Alkyl*** in Toluol, Chloroform und THF gleichen denen von ***A*-PBI-*OEG*** mit Hauptabsorptionsmaxima bei 529 nm in Toluol und Chloroform, bei 523 nm in Methanol mit begleitender vibronischer Feinstruktur des elektronischen S_0-S_1-Übergangs und leicht steigender Absorptionsintensität von Toluol über THF zu Chloroform (Abbildung 40b). Die A^{0-0}/A^{0-1} Verhältnisse betragen 1.6 und ***A*-PBI-*Alkyl*** liegt vollständig als Monomer vor. Insgesamt ist die Solvatochromie von ***A*-PBI-*OEG*** und ***A*-PBI-*Alkyl*** nicht besonders ausgeprägt, was auf das fehlende Dipolmoment des Perylenkerns zurückzuführen ist.[50a] Sowohl ***A*-PBI-*OEG*** als auch ***A*-PBI-*Alkyl*** sind in allen verwendeten Lösungsmitteln nicht fluoreszierend. Dies stimmt mit dem literaturbekannten symmetrischen Diamino-funktionalisierten PBI überein.[85] Durch die elektronenreiche Amino-Funktionen in Imidposition wird die Fluoreszenz aufgrund eines photoinduzierten Elektronentransferprozesses vollständig gequencht.

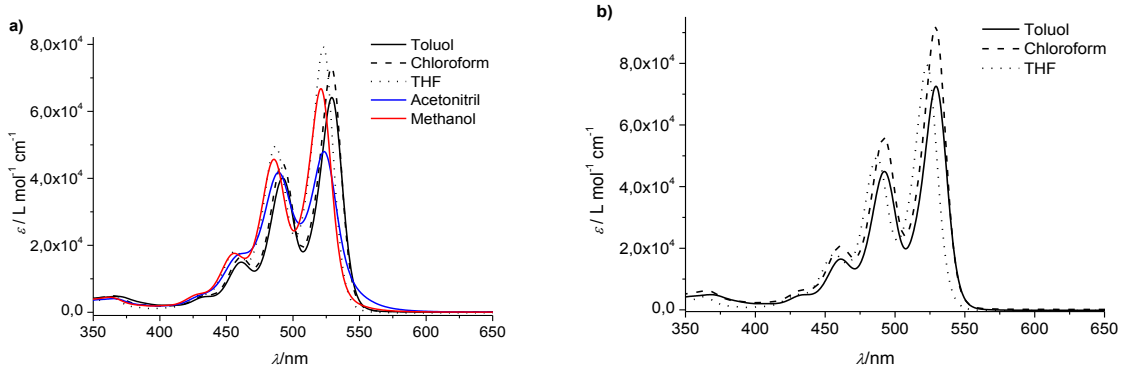


Abbildung 40. UV/Vis-Absorptionsspektren von $1*10^{-5}$M ***A*-PBI-*OEG*** in Toluol (-), in Chloroform (--), in THF (···), in Acetonitril (*blau*) und in Methanol (*rot*) (a). $1*10^{-5}$ M ***A*-PBI-*Alkyl*** in Toluol (-), in Chloroform (--) und in THF (···) (b).

Tabelle 4. Optische Eigenschaften von ***A*-PBI-*OEG*** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Löslichkeit[a]	λ_{max}/nm	ε_{max}/L mol^{-1} cm^{-1}
Toluol	+ ($1*10^{-5}$M)	529	64 000, A^{0-0}/A^{0-1}: 1.6.
Methylcyclohexan	- ($1*10^{-5}$M)	-	-
Chloroform	+ ($1*10^{-5}$M)	529	73 000, A^{0-0}/A^{0-1}: 1.6.
THF	+ ($1*10^{-5}$M)	523	79 000, A^{0-0}/A^{0-1}: 1.6.
Acetonitril	+ ($1*10^{-5}$M)	524	48 000, A^{0-0}/A^{0-1}: 1.1
Methanol	+ ($1*10^{-5}$M)	521	67 000, A^{0-0}/A^{0-1}: 1.5
Wasser, pH=7	- ($1*10^{-5}$M)	-	-
Wasser, pH=1	- ($1*10^{-5}$M)	-	-
Wasser, pH=10	- ($1*10^{-5}$M)	-	-

[a] Löslich (+), unlöslich (-); Konzentration für UV/Vis-Absorptionsspektrum.

Tabelle 5. Optische Eigenschaften von ***A*-PBI-*Alkyl*** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Löslichkeit[a]	λ_{max}/nm	ε_{max}/L mol^{-1} cm^{-1}
Toluol	+ ($1*10^{-5}$M)	530	73 000, A^{0-0}/A^{0-1}: 1.6.
Methylcyclohexan	+ ($1*10^{-5}$M)	500	25 000
Chloroform	+ ($1*10^{-5}$M)	529	92 000, A^{0-0}/A^{0-1}: 1.6.
THF	+ ($1*10^{-5}$M)	523	80 000, A^{0-0}/A^{0-1}: 1.6.
Acetonitril	- ($1*10^{-5}$M)	-	-
Methanol	- ($1*10^{-5}$M)	-	-
Wasser, pH=7	- ($1*10^{-5}$M)	-	-

[a] Löslich (+), unlöslich (-); Konzentration für UV/Vis-Absorptionsspektrum.

Im Gegensatz zu ***S*-PBI-*OEG*** und ***S*-PBI-*Alkyl*** liegen ***A*-PBI-*OEG*** und ***A*-PBI-*Alkyl*** in Toluol und Chloroform bei $1*10^{-5}$ M als Monomer vor. Die Bindungsstärke der Wasserstoffbrückenbindungen ist wegen der schwächeren Donor- und Akzeptorfähigkeit der Amino-funktionalisierten PBIs schwächer als bei den Dicarbonsäure-funktionalisierten PBIs, so dass die Aggregation hier offensichtich nicht eingeleitet wird.[5a]

In dem unpolaren Lösungsmittel Methylcyclohexan tritt dagegen eine deutliche optische Änderung für $1*10^{-5}$ M ***A*-PBI-*Alkyl*** auf (Abbildung 41a). Die Absorptionsbande zwischen 400 nm und 600 nm weist ein hypsochrom verschobenes Absorptionsmaximum bei 500 nm, eine bathochrom verschobene Schulter bei 547 nm und eine Schulter bei 485 nm auf. Die durch die exzitonische Kopplung entstehenden H- und J-Banden werden durch die `*face-to-face*` parallel zueinander angeordneten Farbstoffmoleküle ermöglicht.[51,55b]

Ein Einblick in den Aggregationsprozess von ***A*-PBI-*Alkyl*** wurde mit Hilfe der temperaturabhängigen UV/Vis-Absorptionsspektren gewonnen. Dafür wurden die temperaturabhängigen UV/Vis-Absorptionsspektren von $3.7*10^{-5}$ M ***A*-PBI-*Alkyl*** in Methylcyclohexan unter Kühlung von 363 K bis 278 K aufgenommen (Abbildung 41b). Die mathematische Beschreibung der Kühlungskurven $\varepsilon(T)$ bei verschiedenen Wellenlängen kann nicht mit der Boltzmann-Funktion erfolgen und somit nicht mit dem isodesmischen Model interpretiert werden, welches für eindimensionale supramolekulare Polymerisation zum Einsatz kommt.[58,71] Eine weitere Möglichkeit ist die Interpretation mit dem kooperativen Modell bekannt auch als Nukleation-Elongation-Modell, welches für *quasi*-eindimensionale supramolekulare Polymerisation angewandt werden kann.[72,86]

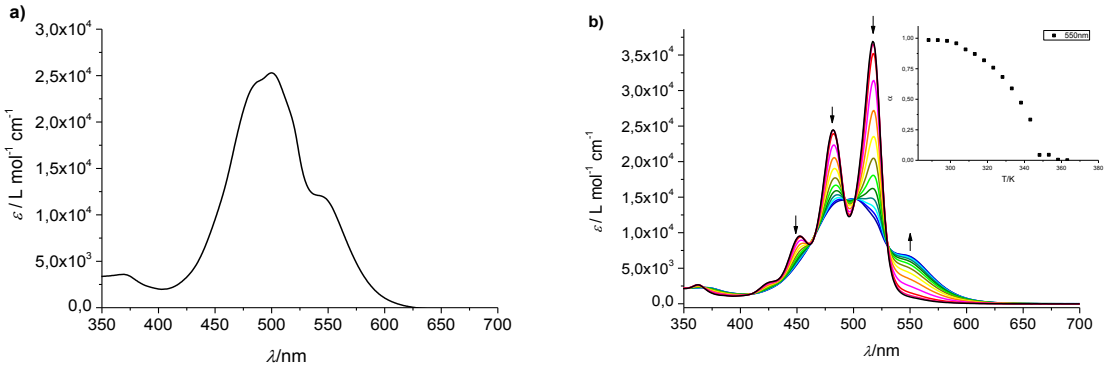


Abbildung 41. UV/Vis-Absorptionsspektrum von $1*10^{-5}$ M ***A-PBI-Alkyl*** in Methylcyclohexan (-) (a); Temperaturabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren von $3.7*10^{-5}$ M ***A-PBI-Alkyl*** in Methylcyclohexan von 363 K bis 278 K, Kühlungskurve $\varepsilon(T)$ bei 550 nm (b).

Das analoge symmetrische Alkyl-funktionalisierte PBI **45** bildet eindimensionale `*face-to-face*` π-Stapel in unpoplaren Lösungsmitteln wie z. B. Methylcyclohexan, Tetrachlorethan und Toluol.[50a,55a,62,87] Die Bestimmung thermodynamischer Parameter für die Aggregation von **45** erfolgte mit dem isodesmischen Modell. Offensichtlich kann die Aggregation von ***A*-PBI-*Alkyl*** im Gegensatz zu der von **45** nicht mit dem isodesmischen Modell beschrieben werden, was einen direkten Hinweis auf den Einfluss der Amino-Gruppe auf die Aggregation liefert.

Meijer und seine Mitarbeiter veröffentlichten eine Aggregationsstudie über das unsymmetrische PBI **56**, welches in einer Imidposition den löslichkeitsfördernden 3,4,5-Tridodecylphenyl-Substituenten trägt und in der anderen keinen Imidsubstituenten (R_2N-H).[75b] Die temperaturabhängigen UV/Vis-Absorptionsspektren von $2*10^{-5}$ M **56** in Methylcyclohexan zeigen bei tiefen Temperaturen eine hypsochrom verschobene Aggregatbande mit einem neuen Absorptionsmaximum bei 501 nm und einer stark ausgeprägten Schulter bei 542 nm. Das mathemtische Modell für **56** wird als ein Grenzfall zwischen kooperativen und anti-kooperativen Aggregationsmechanismus beschrieben. Dabei bildet sich bei der Nukleation ein Wasserstoffbrücken-gebundenes Dimer aus **56**, welches anschließend in der Elongationsphase ausgedehnte `*face-to-face*` π-Stapel bildet. Durch die Amino-Funktion in ***A*-PBI-*Alkyl*** ist eine reine Dimer-Bildung während der Nukleation nicht gegeben. Der Vergleich der Aggregatbanden von **56** mit der von ***A*-PBI-*Alkyl*** zeigt ein deutlich unterschiedliches Absorptionsverhalten, was auf eine unterschiedliche Geometrie in den Aggregaten zurückzuführen ist. Somit kann das für **56** entwickelte mathematische Modell nicht ohne weiteres für ***A*-PBI-*Alkyl*** angewandt werden.

Rastertunnelmikroskopie (STM) von ***A*-PBI-*Alkyl***

Für einen Einblick in die Aggregation von ***A*-PBI-*Alkyl*** wurde diese mit einem Rastertunnelmikroskop (STM) untersucht. Dafür wurde das Lösungsmittel einer Probe von $2*10^{-5}$ M ***A*-PBI-*Alkyl*** in Methylcyclohexan verdampft und anschließend mit der gleichen Menge an 1-Phenyloctan aufgenommen. Dann wurde ein Tropfen auf frisch gespaltenen, hoch orientierten pyrolytischen Graphit (HOPG) aufgetragen und direkt an der Probenoberfläche mit der eingetauchten Tunnelspitze gemessen. Die STM-Aufnahmen zeigen parallel angeordnete Bänder mit einem Durchmesser von ungefähr 3.3 nm und einem Abstand

zwischen den Bändern von ungefähr 5.8 nm (Abbildung 42). Die Vergrößerung der Bänder zeigt versetzt gegenüberliegende helle Objekte, die den Perylenkernen entsprechen, und etwas dunklere Linien zwischen den Bändern, die den Alkylketten entsprechen, wobei die Helligkeit ein Indikator für die Leitfähigkeit ist. Die Elementarzelle wurde für Abbildung 42c zu a=6.0 nm, b=1.9 nm und α=57 ° bestimmt. Das Modell der Zick-zack-Bänder von ***A*-PBI-*Alkyl***, welche durch Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaut werden, ergibt einen Banddurchmesser von insgesamt 6.3 nm mit Alkylketten. Offensichtlich kommt es zu einer leichten Überlagerung der Alkylketten zwischen den Bändern. Die experimentellen Befunde stimmen somit gut mit dem Modell überein.

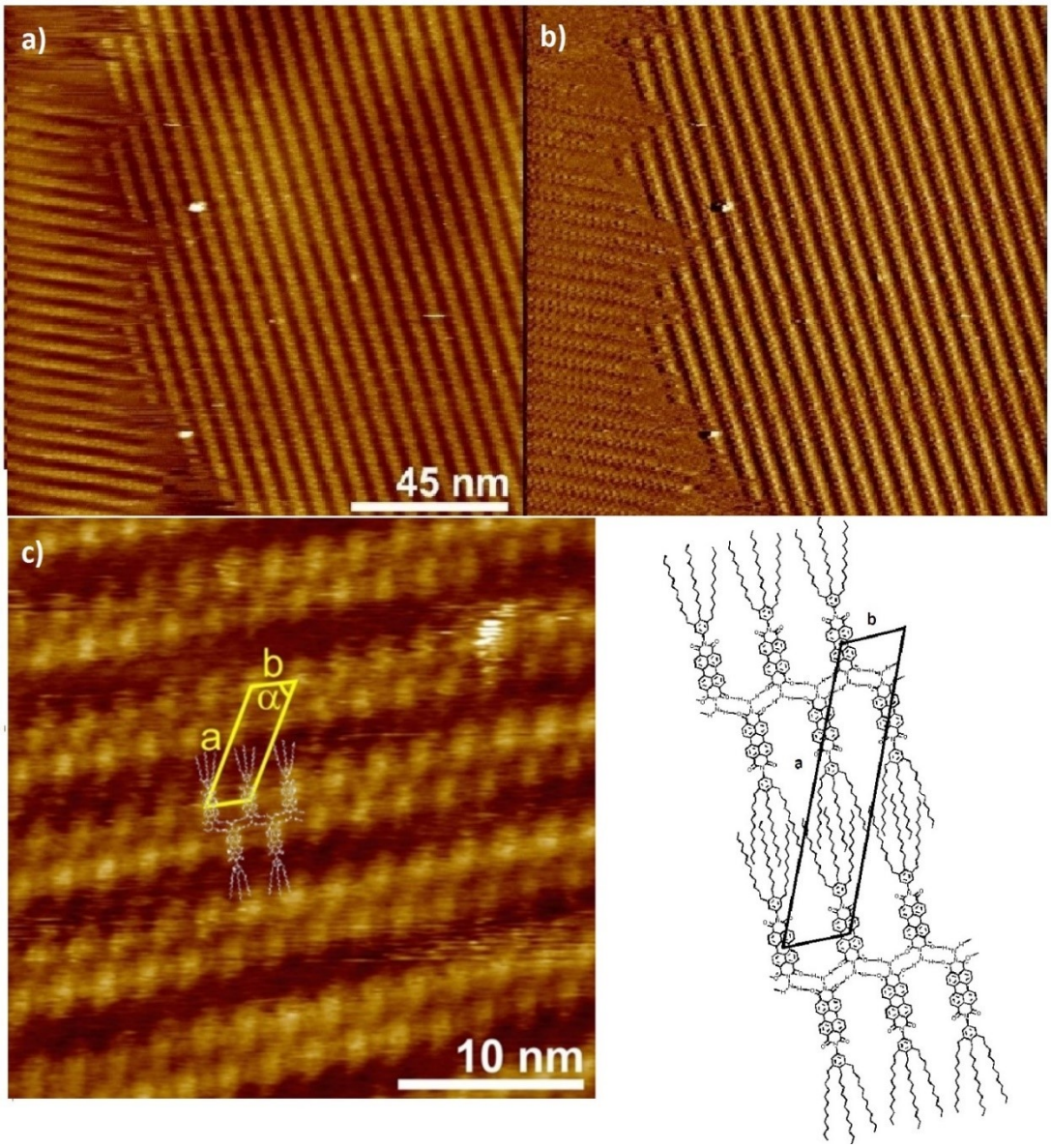


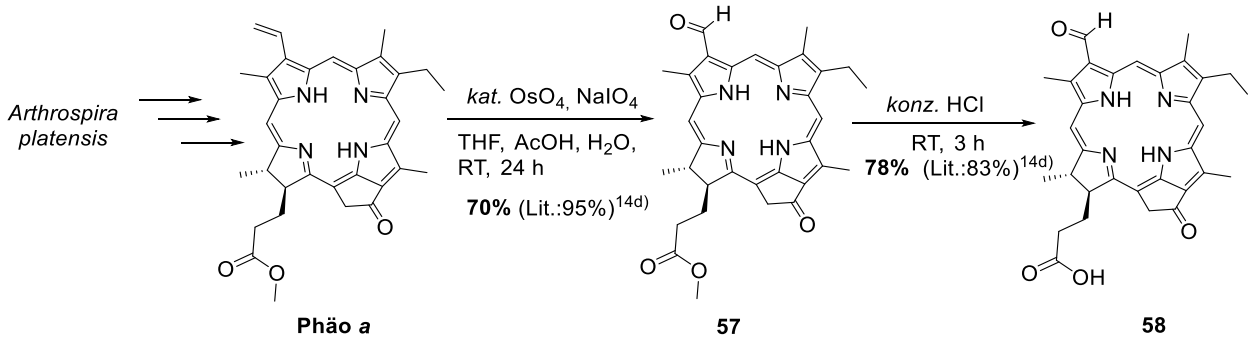
Abbildung 42. STM-Aufnahmen von $2*10^{-5}$ M ***A*-PBI-*Alkyl*** an der Grenzfläche zwischen der 1-Phenyloctan-Lösung und der pyrolytischen Graphit-Oberfläche (HOPG). *I*(set) = 750 fA, *U*(set) = -1000 mV. In **c)** markieren die gelben Linien die Elementarzelle. *Rechts unten*: Struktur der Zick-zack-Bänder von ***A*-PBI-*Alkyl*** inklusive Elementarzelle.

Die STM-Aufnahmen in Abbildung 42 demonstrieren den essentiellen Unterschied zwischen dem Einfluss der Amino-Funktion von ***A*-PBI-*Alkyl*** und dem Einfluss der Imidposition ohne Substituenten von **56** auf die Aggregatstruktur.[75b] Die Amino-Funktion von ***A*-PBI-*Alkyl*** bietet eine Ausdehnung des Netzwerks aus Wasserstoffbrückenbindungen in zwei Raumrichtungen an, der einzelne Wasserstoff von **56** nur in eine, was für **56** eine Dimer-Bildung zur Folge hat und für ***A*-PBI-*Alkyl*** neue zwei- und dreidimensional wachsende supramolekulare Strukturen.

3.3 Amphiphiles Oligoethylenglykol-funktionalisiertes 3^1-Hydroxy-Zinkchlorin und 3^1-Methoxy-Zinkchlorin

3.3.1 Synthese

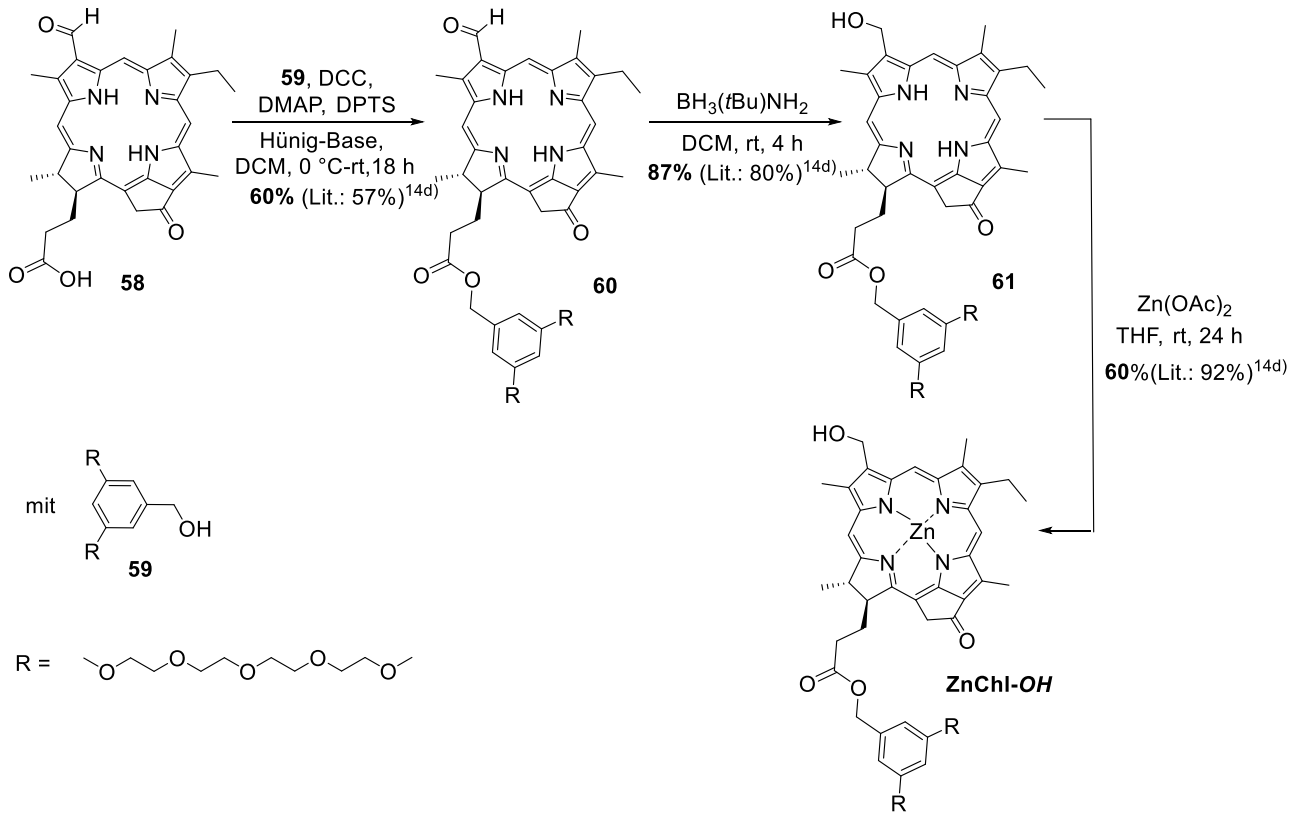
Die semisynthetischen Zinkchlorine 3^1-Hydroxy-Zinkchlorin (**ZnChl-*OH***) und 3^1-Methoxy-Zinkchlorin (**ZnChl-*OCH₃***) wurden ausgehend von 13^2-Demethoxycarbonylphäophorbid *a* methylester (**Phäo *a***) hergestellt (Schema 3,4,5,6). **Phäo *a*** wurde nach der Literaturvorschift[88] durch die synthetische Modifikation von Chlorophyll *a*, welches aus der Extraktion des Cyanobakteriums *Arthrospira platensis* gewonnen wird, erhalten. Weitere Syntheseschritte zu **ZnChl-*OH*** wurden nach der Literaturvorschrift von V. Huber *et al.*[14d] durchgeführt. Die Darstellung von **ZnChl-*OCH₃*** erfolgte in Anlehnung an literaturbekannte[11a,14h] Zinkchlorin-Synthesen. Die Licht- und Oxdiationsempfindlichkeit der Zwischen- und Endstufen erforderte experimentelles Arbeiten unter Lichtauschluss und Schutzgas.



Schema 3. Syntheseschema des 3-Devinyl-3-formyl-13^2-demethoxycarbonylphäophorbid *a* (**58**).

Die 3^1-Vinylfunktion von **Phäo *a*** wurde nach der Methode von *Lemieux-Johnson* oxidativ zum Aldehyd **57** gespalten. Zur partiellen Dihydroxylierung wurde **Phäo *a*** in trockenem THF und Essigsäure mit einer katalytischen Menge an Osmium(VIII)tetroxid versetzt und für eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde für die oxidative Spaltung des *in situ* generierten Diols über drei Stunden hinweg eine wässrige Lösung von Natriumperiodat zugetropft und weitere 18 Stunden gerührt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatografisch gereinigt. **57** konnte als kristalliner, dunkelblauer Feststoff in einer Ausbeute von 70 % (Lit.: 95 %)[14d] isoliert werden.

Der Methylester von **57** wurde mit konzentrierter Salzsäure bei Raumtemperatur sauer hydrolisiert. Nach drei Stunden Reaktionszeit wurde das Rohprodukt aus Chloroform/*n*-Hexan umkristallisiert. **58** konnte in Form von schwarz-blauen Kristallen mit einer Ausbeute von 78 % (Lit.: 83 %)[14d] gewonnen werden. Als nächstes folgte die Veresterung von **58** mit dem nach Literaturvorschrift[14d] hergestellten OEG-funktionalisierten Benzylalkohol (**59**) (Schema 4).

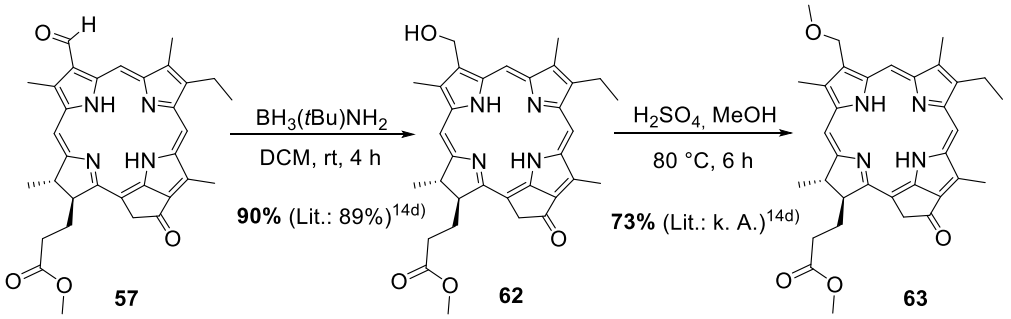


Schema 4. Syntheseschema des 3[1]-Hydroxy-Zinkchlorins (**ZnChl-*OH***).

Zuerst wurde mit Hilfe von DCC, DMAP und DPTS *in situ* ein Aktivester von **58** in DCM generiert. Dann wurde die *Hünig*-Base zugegeben und weitere 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatografisch gereinigt. Der Benzylester **60** wurde mit einer Umsetzung von 60 % (Lit.: 57 %)[14d] erhalten. Die Reduktion der Aldehydfunktion von **60** zum Alkohol **61** erfolgte mit dem Boran-*tert*-butylamin-Komplex in DCM bei Raumtemperatur für vier Stunden. Das Rohprodukt wurde säulenchromatografisch gereinigt. **61** wurde als dunkelgrüner Feststoff in einer Ausbeute von 87 % (Lit.: 80 %)[14d] gewonnen.

Die Metallierung erfolgte mit Zinkacetat in THF bei Raumtemperatur. Die erfolgreiche Reaktion zeigte sich, neben der DC-Kontrolle, auch durch den Farbumschlag der Reaktionslösung von dunkelblau nach türkis. Nach der Reinigung mittels präparativer HPLC und anschließender Lyophilisation mit Wasser/Methanol, wurde die Zielverbindung **ZnChl-*OH*** als grün-blauer Feststoff in einer Ausbeute von 60 % (Lit.: 92 %)[14d] isoliert.

Für die Zielverbindung **ZnChl-*OCH₃*** wurde eine andere Reaktionssequenz ausgehend von dem Intermediat **57** benötigt. Die Methylierung der 3^1-Hydroxyfunktion muss unter sauren Reaktionsbedingungen ablaufen, da sich **61** im basischen Milieu auch unter milden Bedingungen zersetzt. Um eine Umesterung des Benzylesters von **61** zu umgehen, muss die Methylierung schon vor der Einführung des Benzylesters geschehen. Es wurde nach Literaturvorschrift[11a] die Aldehydfunktion von **57** nach der für **61** oben beschriebenen Methode mit dem Boran-*tert*-butylamin-Komplex reduziert (Schema 5). Das isolierte Rohprodukt wurde säulenchromatografisch gereinigt. **62** wurde als dunkelgrüner Feststoff in einer Ausbeute von 90 % (Lit.: 98 %)[11a] erhalten.

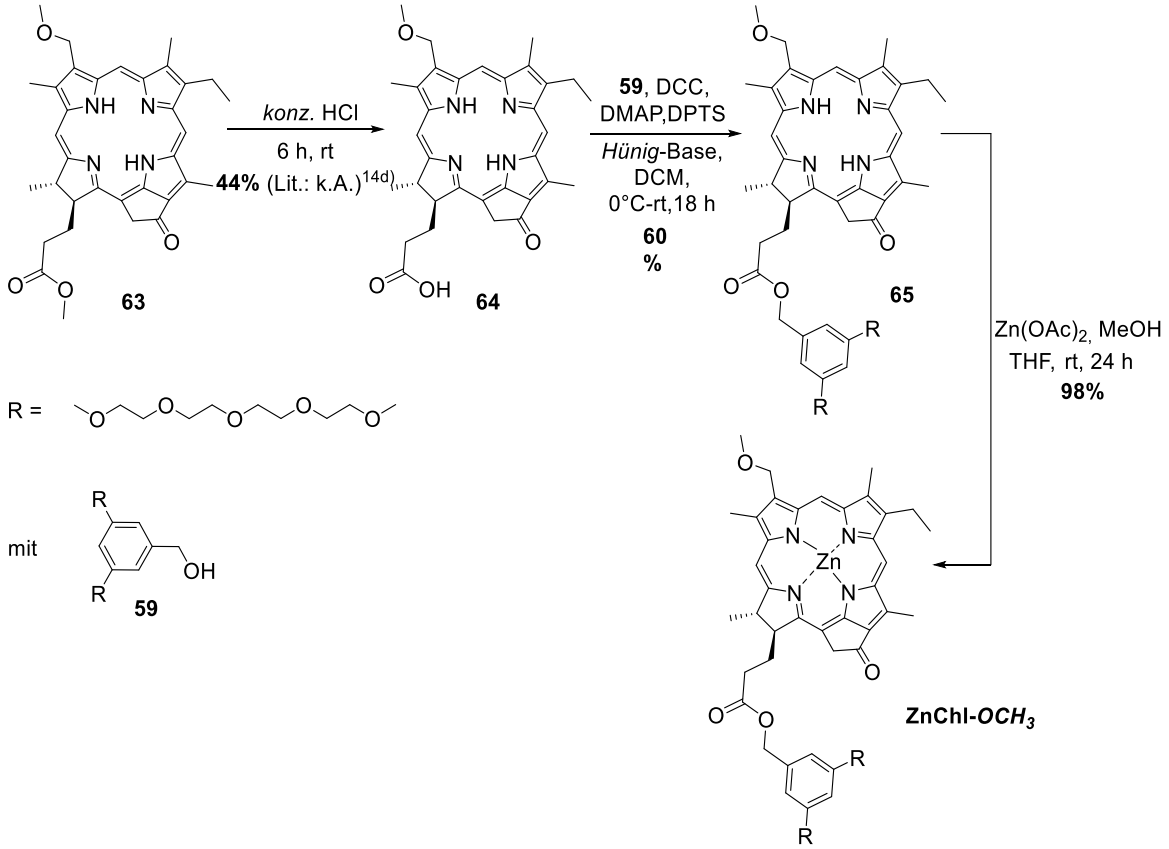


Schema 5. Syntheseschema des 3-Devinyl-3-methoxymethyl-13^2-demethoxycarbonylphäophorbid *a* methylesters (**63**).

Die Methylierung der 3^1-Hydroxyfunktion von **62** erfolgte in konzentrierter Schwefelsäure und Methanol unter Rückfluss für vier Stunden. Das Rohprodukt wurde aus Chloroform/*n*-Hexan umkristallisiert. Damit wurde **63** in Form von dunkelvioletten Kristallen in einer Ausbeute von 73 % (Lit.: k.A.)[11a] erhalten.

Die saure Esterhydrolyse des Methylesters von **63** erfolgte nach der Literaturvorschrift von S. Sengupta *et al.*[14h] in konzentrierter Salzsäure bei Raumtemperatur sechs Stunden lang (Schema 6). Das Rohprodukt wurde aus Chloroform/*n*-Hexan umkristallisiert. **64** konnte als dunkelbrauner Feststoff in einer Ausbeute von 44 % (Lit.: k.A.)[14h] gewonnen werden. Die

niedrige Ausbeute lässt sich durch das Nebenprodukt erklären, welches durch die Abspaltung der Methylgruppe in 3^1-Position entsteht.



Schema 6. Syntheseschema des 3^1-Methoxy-Zinkchlorins (**ZnChl-*OCH₃***).

Als nächstes wurde der Benzylester **65** analog zu **60** hergestellt. Zuerst wurde der Aktivester *in situ* mit DCC, DMAP und DPTS in DCM formiert. Dann wurde die Reaktionsmischung nach der Zugabe der *Hünig*-Base für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatografisch und mit Hilfe der präparativen *Recycling*-HPLC gereinigt. Der Benzylester **65** wurde als dunkelblauer Feststoff in einer Ausbeute von 60 % isoliert. **65** zeigte im Vergleich zu **65** eine deutlich höhere Instabilität gegenüber Licht und Sauerstoff.

ZnChl-*OCH₃* wurde analog zu **ZnChl-*OH*** mit Zinkacetat in Methanol metalliert. Nach einem Tag Rühren bei Raumtemperatur konnte kein Edukt mehr per DC-Kontrolle detektiert werden und die Reaktionsmischung hatte sich vollständig von dunkelblau nach türkis verfärbt. Das Rohprodukt wurde mit Hilfe der präparativen *Recycling*-HPLC gereinigt. Anschließend wurde der erhaltene Feststoff in Wasser/Methanol lyophilisiert. Die Zielverbindung **ZnChl-*OCH₃*** konnte als grün-blauer Feststoff in einer Ausbeute von 98 % gewonnen werden.

Alle neu synthetisierten Substanzen und **ZnChl-*OH*** wurden mittels HPLC gereinigt und mit der ^{1}H-NMR-Spektroskopie, der hochaufgelösten Massenspektrometrie, der Elemantaranalytik und der UV/Vis-Absorptionsspektroskopie charakterisiert.

3.3.2 Optische Eigenschaften in Lösung und Aggregationsstudien

Die blauen THF-Lösungen von 1*10^{-5} M **ZnChl-*OH*** und 1*10^{-5} M **ZnChl-*OCH₃*** weisen das charakteristische UV/Vis-Absorptionsspektrum der Monomeren der Zinkchlorine auf und zeigen relativ zueinander keine signifikanten spektralen Unterschiede (Abbildung 43).[14d,14k,89] Die Aufspaltung und Intensität der Absorptionsbanden der Zinkchlorine werden durch das von *Gouterman* entwickelte Vier-Orbital-Modell erklärt.[90] Die Absorptionsbanden sind in B-Banden und die dazu bathochrom liegenden Q-Banden aufgeteilt, wobei die B-Banden auch als Soret-Banden bezeichnet werden. Die Bandenbezeichnungen entsprechen den elektronischen Übergängen B_x, B_y, Q_x und Q_y mit den vibronischen Übergängen $Q_{y(0-0)}$, $Q_{y(0-1)}$, $Q_{x(0-1)}$ und $Q_{x(0-0)}$. Das Hauptabsorptionsmaximum der B-Banden (B_x) von **ZnChl-*OH*** und **ZnChl-*OCH₃*** liegt bei 424 nm und das der Q-Banden ($Q_{y(0-0)}$) bei 647 nm. Auf Grund des im Vergleich zu den Porphyrinen intensiveren Q_y-Übergangs durch die Symmetrieaufhebung im Farbstoffgrundgerüst sind Zinkchlorine besser für einen Exzitonentransport in Lichtsammelsystemen geeignet.[89]

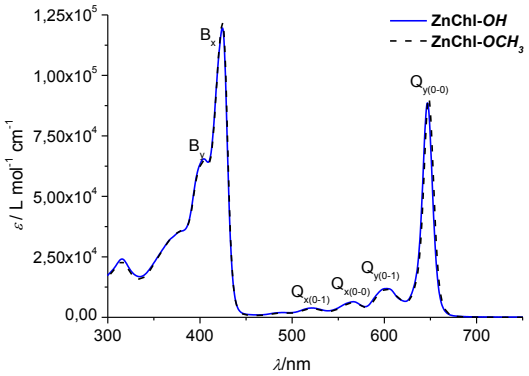


Abbildung 43. UV/Vis-Absorptionsspektren von 1*10^{-5} M **ZnChl-*OH*** (*blau*) und 1*10^{-5} M **ZnChl-*OCH₃*** in THF (--).

Bei der Aggregation von Zinkchlorinen bilden sich bekannterweise J-Aggregate, die relativ zu den Monomeren bathochrom verschobene Absorptionsbanden mit einer verschmälerten

Bandenbreite aufweisen.[57,91] Die veränderten optischen Eigenschaften der J-Aggregate können durch die Exzitonentheorie von *Kasha* erklärt werden, welche die exzitonische Kopplung der koplanar orientierten Übergangsdipolmomente zwischen den Farbstoffmolekülen in Bezug auf die geometrische Lage von Punktdipolen beschreibt.[51] Im Falle der J-Aggregate liegt eine starke Versetzung der koplanar orientierten Übergangsdipolmomente mit einem Versetzungswinkel Θ von $\Theta < 54.7$ ° vor und es kommt zur bathochromen Verschiebung. Im Falle der H-Aggregate liegt eine Versetzung mit einem Versetzungswinkel Θ von $\Theta > 54.7$ ° vor und es kommt zu einer hypsochromen Verschiebung der Absorptionsbanden.

*Präparation der Lösungen von **ZnChl-OH** und **ZnChl-OCH$_3$** für spektroskopische Studien zur Aggregation*

Für die spektroskopischen Studien wurde jede Messlösung wie im Folgenden beschrieben präpariert. Es wurde eine Stammlösung mit dem jeweiligen Zinkchlorin in THF bzw. Methanol hergestellt. Diese Stammlösung wurde mit der entsprechenden Menge an THF bzw. Methanol in einem Messkolben verdünnt und vorsichtig mit Wasser unterschichtet. Dann wurde die Lösung bis zur Homogenität geschüttelt. Ab diesem Zeitpunkt wurde die Zeit bis zur UV/Vis-Messung dokumentiert. Im Durchschnitt dauert die Prozedur bis zur Aufnahme eines Spektrums drei Minuten. Für die zeitabhängigen UV/Vis-Absorptions- und CD-Spektroskopie wurde eine genauere Präparationsmethode entwickelt, die in dem entsprechenden Ergebnisteil beschrieben wird. Die Lösungsmittelmengen wurden mit *Hamilton*-Spritzen abgemessen und werden in dieser Arbeit durchgehend in Volumenprozent (v/v %) angegeben.

*Lösungsmittel- und zeitabhängige UV/Vis-Absorptionsspektroskopie von **ZnChl-OH** und **ZnChl-OCH$_3$** in Wasser-THF-Mischungen*

Der Einfluss des Lösungsmittelgemisches bestehend aus Wasser/THF (v/v %) und ebenso aus Wasser/Methanol (v/v %) auf den Aggregationsprozess von **ZnChl-*OH*** und **ZnChl-*OCH$_3$*** wurde mit Hilfe der UV/Vis-Absorptionsspektroskopie zeitabhängig untersucht. Dafür wurden Wasser-THF (v/v %) (Abbildung 44, Tabelle 6,7) und Wasser-Methanol (v/v %) (Abbildung 45,

Tabelle 8,9) Lösungen mit Mischungsverhältnissen zwischen 60/40 und 99/1 mit einer Konzentration von $1*10^{-5}$ M **ZnChl-*OH*** bzw. **ZnChl-*OCH₃*** präpariert. Diese Lösung wurde zum einen direkt nach der Präparation, zum anderen nach eintägiger Lagerung in der Dunkelheit untersucht. Als Referenzlösung dienten eine reine THF- bzw. eine reine Methanol-Lösung von **ZnChl-*OH*** und ebenso **ZnChl-*OCH₃***.

Die frisch präparierten $1*10^{-5}$ M **ZnChl-*OH*** Wasser-THF-Mischungen von 60/40 bis 80/20 mit zeigen die Absorptionsbande der Monomeren mit einem hypochromen Effekt und einer bathochromen Verschiebung des Hauptabsorptionsmaximums von 647 nm (Wasser/THF, 60/40) nach 654 nm (Wasser/THF, 80/20) (Abbildung 44a). Bei weiterer Reduzierung des THF-Anteils auf ein Wasser/THF-Verhältnis von 85/15 entsteht zusätzlich ein neues Absorptionsmaximum bei 737 nm. Bei den Absorptionsbanden aller Wasser-THF-Mischungen zwischen 90/10 und 99/1 sinkt die Absorptionsintensität der Q- und B-Banden drastisch ab, einhergehend mit einer gesamten bathochromen Verschiebung von durchschnittlich 100 nm und der Entwicklung eines neuen Hauptabsorptionsmaximums bei 748 nm. Die höchste Intensität für diese langwellige Absorptionsbande der frisch präparierten Lösungen besitzt die Wasser-THF-Mischung von 90/10 (Tabelle 6). Bei höheren Wasseranteilen von 91/9 bis 99/1 der Wasser-THF-Mischungen nimmt die Farbstärke dieser Bande ab und es wird eine Verbreiterung der langwelligen Bande beobachtet. Die Ausbildung einer neuen ungefähr 100 nm bathochrom verschobenen Absorptionsbande und die Verringerung der vibronischen Übergänge $Q_{y(0-1)}$, $Q_{x(0-0)}$, und $Q_{x(0-1)}$ von $1*10^{-5}$ M **ZnChl-*OH*** in Abhängigkeit des Lösungsmittelgemisches Wasser/THF können mit Hilfe der Exzitonentheorie interpretiert werden und sind charakteristisch für J-Aggregate.[14d,51] Der koplanare Versetzungswinkel Θ von $\Theta < 54.7$ ° wird durch die Metall-Ligand-Wechselwirkung zwischen Zink(II) und der 3^1-Hydroxyfunktion stabilisiert. Weiterhin sorgen die π-π-Wechselwirkungen für eine `*face-to-face*` Anordnung der Farbstoffmoleküle.[11a,13b] Die spektrale Verschiebung der Aggregatbande relativ zur Monomerbande $\Delta\nu_{Agg-Mon}$ in reinem THF in Bezug auf das Absorptionsmaximum der Q_y-Bande ist ein Maß für die exzitonische J-Aufspaltung im Aggregat (Tabelle 6).[92] Die exzitonische Aufspaltung ist umso größer, je mehr J-Charakter die Aggregatstruktur in dem jeweiligen Lösungsmittelgemisch besitzt. Die Lage der Q_y-Bande in dem langwelligen Bereich von 740-747 nm wird als charakteristisch für die Ausbildung von röhrenförmigen Aggregaten dieser semisynthetischen Zinkchlorine angesehen.[13b,13c,14d,14j] Auffällig sind die reduzierte exzitonische Aufspaltung mit steigendem Wassergehalt und die Verbreiterung der Bande, was

auf eine größere Unordnung im Aggregat schließen lässt.[52] Die Lösungsmittelabhängigkeit der Halbwertsbreite FWHM (*engl.: full width at half maximum*) der Q_y-Bande ist sehr stark und die FWHM ändert sich von Wasser/THF 90/10 mit 492 cm^{-1} zu Wasser/THF 99/1 mit 1014 cm^{-1}. Somit ist auch hier zu beobachten, dass mit steigendem Wassergehalt die Unordnung der Aggregate in Lösung größer wird.

Nach einem Tag sind bei den Wasser-THF-Mischungen zwischen 60/40 und 80/20 mit $1*10^{-5}$ M **ZnChl-*OH*** keine signifikanten optischen Änderungen zu erkennen (Abbildung 44b). Für alle weiteren Wasser-THF-Mischungen zwischen 85/15 und 99/1 wurde dagegen eine Intensitätszunahme des Hauptabsorptionsmaximums der Q_y-Bande detektiert. Insbesondere weisen die im Vergleich zur jeweils frisch präparierten Wasser-THF-Lösung mit einem Verhältnis zwischen 91/9 und 99/1 weitere spektrale Verschiebungen $\Delta\nu_{Agg\text{-}Mon}$ der Q_y-Bande zusammen mit kleineren FWHM und einen Intensitätsanstieg auf (Tabelle 6). Dies belegt, dass die Wasser-THF-Lösungen nur bis zu einem Verhältnis von 90/10 als thermodynamisch equilibriert angesehen werden können. Bei höherem Wasseranteil entstehen dagegen zunächst kinetische Aggregate von geringem Ordnungsgrad, die sich nur langsam in geordnete Strukturen umwandeln. Die J-Aggregate von **ZnChl-*OH*** mit der höchsten Ordnung existieren nach einem Tag in Wasser/THF 98/2 mit $\Delta\nu_{Agg\text{-}Mon}$ von -2104 cm^{-1} und einer FWHM von 431 cm^{-1}, die nur minimal größer ist als die der Bacteriochlorophylle mit 350 cm^{-1}.[93] Bei höherem Wassergehalt scheint der Äquilibrierungsprozess auch nach einem Tag noch nicht abgeschlossen, so dass der Extinktionswert der Aggregatbande noch deutlich zu niedrig und der FWHM-Wert deutlich zu groß im Vergleich zu der Wasser-THF-Lösung 92/8 ausfällt.

Nach eineinhalb Tagen entstand ein Niederschlag in allen Wasser-THF-Mischungen zwischen 90/10 und 99/1, was auf das Entstehen sehr langer Fasern zurückgeführt werden kann.

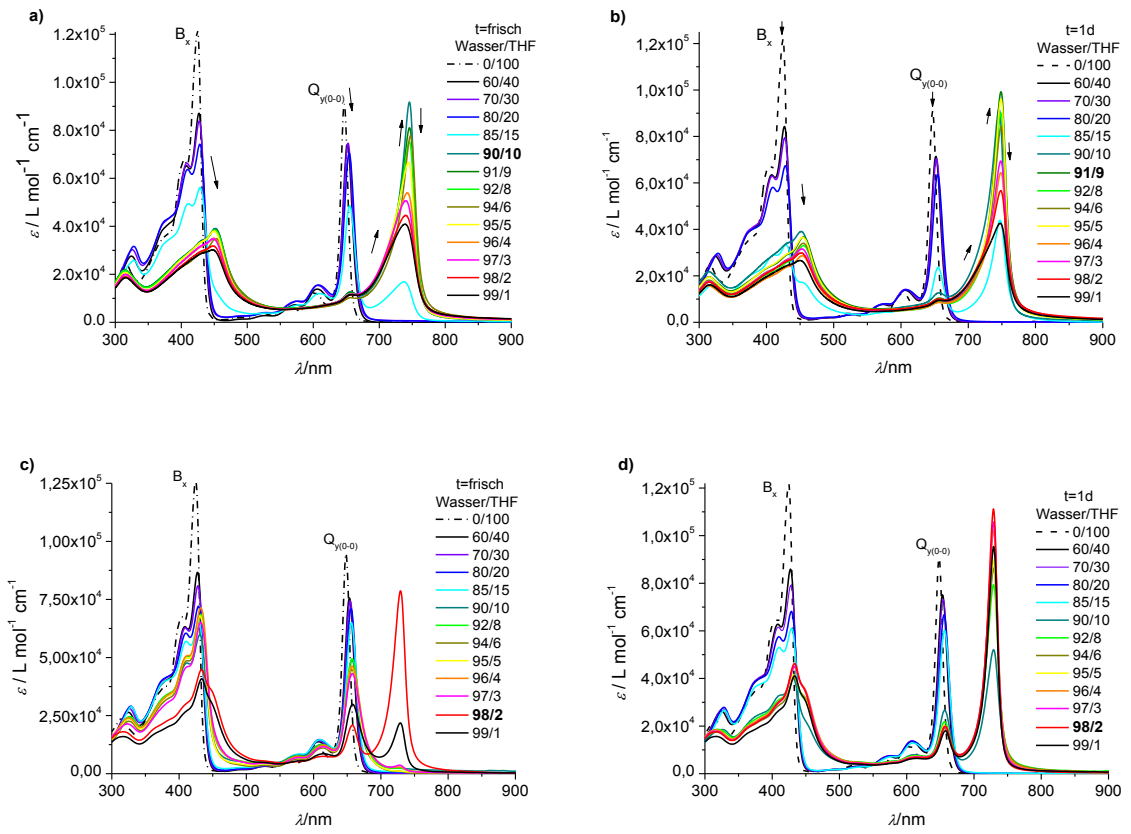


Abbildung 44. Lösungsmittelabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren der frisch präparierten Lösungen (*t*=frisch) und nach einem Tag (*t*=1d) von 1*10^{-5} M **ZnChl-*OH*** (a,b) und 1*10^{-5}M **ZnChl-*OCH₃*** (c,d) in Wasser-THF-Mischungen (v/v %) von 60/40 bis 99/1 (*bunt*) und das Referenzspektrum in reinem THF (*gestrichelt*).

Tabelle 6. UV/Vis-Absorptionseigenschaften von 1*10^{-5}M **ZnChl-*OH*** in variierenden Wasser-THF-Mischungen (v/v %) der frisch präparierten Lösungen (t^0) und nach einem Tag (t^1).

Wasser/ THF (v/v %)	ν_{Agg} (cm^{-1}), t^0	$\Delta\nu_{Agg-Mon}$ (cm^{-1}), $t^{0\,a}$	ν_{Agg} (cm^{-1}), t^1	$\Delta\nu_{Agg-Mon}$ (cm^{-1}), $t^{1\,a}$	FWHM (cm^{-1}), t^0	FWHM (cm^{-1}), t^1	ε (L mol^{-1} cm^{-1}), t^0	ε (L mol^{-1} cm^{-1}), t^1	$\Delta\varepsilon$ (t^1-t^0) (L mol^{-1} cm^{-1})
60/40	-	-	-	-	400^b	400^b	74206^b	71429^b	-2777^b
70/30	-	-	-	-	399^b	422^b	74390^b	70433^b	-3957^b
80/20	-	-	-	-	443^b	420^b	70422^b	63517^b	-6905^b
90/10	13405	-2051	13405	-2051	492	492	91707	**91700**	-7
92/8	13405	-2051	13351	**-2104**	643	**431**	75103	89924	**14821**
94/6	13387	-2069	13351	**-2104**	545	485	77606	84290	6684
96/4	13459	-1997	13369	-2086	896	561	53901	64404	10503
98/2	13514	-1942	13369	-2086	1017	713	44559	56635	12076
99/1	13551	-1905	13369	-2086	1014	946	40889	42615	1726

^{a} ν_{Mon} = 15456 cm^{-1} entspricht der Referenzlösung von 1*10^{-5} M **ZnChl-*OH*** in THF. ^{b} Absorptionsmaximum der Q_y-Bande des Monomers.

Tabelle 7. UV/Vis-Absorptionseigenschaften von 1*10^{-5} M **ZnChl-*OCH₃*** in variierenden Wasser-THF-Mischungen (v/v %) der frisch präparierten Lösungen (t^0) und nach einem Tag (t^1).

Wasser/ THF (v/v %)	ν_{Agg} (cm^{-1}), t^0	$\Delta\nu_{Agg-Mon}$ (cm^{-1}), t^0 [a]	ν_{Agg} (cm^{-1}), t^1	$\Delta\nu_{Agg-Mon}$ (cm^{-1}), t^1 [a]	FWHM (cm^{-1}), t^0	FWHM (cm^{-1}), t^1	ε (L mol^{-1} cm^{-1}), t^0	ε (L mol^{-1} cm^{-1}), t^1	$\Delta\varepsilon$ (t^1-t^0) (L mol^{-1} cm^{-1})
60/40	-	-		-	398[b]	375[b]	75666[b]	75158[b]	-508
70/30	-	-		-	396[b]	396[b]	74398[b]	73204[b]	-1194
80/20	-	-		-	395[b]	442[b]	71000[b]	66700[b]	-4300
90/10	-	-	13717	-1714	556[b]	435	48900[b]	52290	-
92/8	-	-	13717	-1714	578[b]	416	49465[b]	79401	-
94/6	-	-	13717	-1714	600[b]	378	44825[b]	86426	-
96/4	-	-	13717	-1714	622[b]	378	46307[b]	102301	-
98/2	13717	-1714	13717	-1714	397	**322**	78747	**111239**	32492
99/1	13717	-1714	13717	-1714	437	340	21864	95440	73576

[a] ν_{Mon} = 15432 cm^{-1} entspricht der Referenzlösung von 1*10^{-5} M **ZnChl-*OCH₃*** in THF. [b] Absorptionsmaximum der Q_y-Bande des Monomers.

Die lösungsmittelabhängigen UV/Vis-Absorptionsspektren der frisch präparierten Wasser-THF-Lösungen von 1*10^{-5} M **ZnChl-*OCH₃*** zeigen, dass für **ZnChl-*OCH₃*** zwischen Wasser/THF 60/40 und 85/15 noch keine Aggregatbande entsteht (Abbildung 44c, Tabelle 7). Mit steigendem Wassergehalt nimmt die Farbstärke der Monomerbande jedoch kontinuierlich ab, die Absorptionsbanden verschieben sich in den langwelligeren Bereich und die Feinstruktur der vibronischen Übergänge geht verloren. Dies deutet auf die Bildung von Aggregaten hin, die aber offenbar noch ungeordnet vorliegen. Bei höherem Wassergehalt, also Verhältnissen zwischen Wasser/THF 92/8 und 99/1, entsteht dann eine neue bathochrom verschobene Absorptionsbande bei 729 nm, die in Wasser/THF 98/2 und 99/1 das neue Absorptionsmaximum darstellt. Die spektrale Verschiebung $\Delta\nu_{Agg-Mon}$ -1714 cm^{-1} ist für beide Lösungen identisch und die FWHM liegt bei 397 cm^{-1} bzw. 437 cm^{-1}. Somit bildet 1*10^{-5} M **ZnChl-*OCH₃*** J-Aggregate durch die Kombination der Metall-Ligand-Bindung und der π-π-Wechselwirkungen, wobei bemerkenswerterweise bei höherem Wassergehalt, also in Wasser/THF 99/1, ein kleinerer Teil der Farbstoffmoleküle aggregiert vorliegt als bei niedrigerem Wassergehalt von Wasser/THF 98/2. Die neue Q_y-Bande bei 729 nm ist charakteristisch für lineare `*face-to-face*` Stapel, aufgebaut aus semisynthetischen Zinkchlorinen.[13b]

Nach einem Tag wurden für die Wasser-THF-Lösungen von 1*10^{-5} M **ZnChl-*OCH₃*** zwischen 60/40 und 85/15 keine signifikanten optischen Änderungen detektiert (Abbildung 44d, Tabelle 7). Im Gegensatz hierzu beobachtet man zwischen 90/10 und 97/3 drastische Veränderungen

für diese Lösungen, da nun das Hauptabsorptionsmaximum bei 729 nm liegt. Im Zuge dieser Aggregatbildung ist die Verbreiterung der Monomerbande, welche bei den frisch präparierten Lösungen zu sehen war, verschwunden. Auffällig ist, dass die spektralen Verschiebungen $\Delta\nu_{Agg\text{-}Mon}$ von -1714 cm^{-1} aller Aggregatlösungen identisch sind, zusammen mit der weiterhin bestehenden Absorptionsbande bei 656 nm der Monomeren (Tabelle 7). Die FWHM der Wasser-THF-Mischungen von 98/2 und 99/1 verkleinern sich innerhalb eines Tages um ungefähr 80 cm^{-1} und die Intensität der Q_y-Bande nimmt zu, was auf eine höhere Ordnung in den J-Aggregaten hinweist. Die schmalste Q_y-Bande in wird in Wasser/THF 98/2 beobachtet (322 cm^{-1}).

Somit zeigen die Vergleichsspektren nach einem Tag in Abbildung 44d, dass auch hier wie für **ZnChl-*OH*** eine kinetische Hemmung des Aggregationswachstums vorliegt. Der durch Wasserzugabe induzierte Aggregationsprozess von $1*10^{-5}$ M **ZnChl-*OCH₃*** befindet sich somit bis zu einem Verhältnis von Wasser/THF 98/2 nach einem Tag im thermodynamischen Gleichgewicht. Interessanterweise stellt sich in Wasser/THF 98/2 das thermodynamische Gleichgewicht auch am schnellsten ein und die J-Aggregate besitzen mit einer FWHM von 322 cm^{-1} die größte Ordnung. Bei noch höherem Wassergehalt (Wasser/THF, 99/1) wird die Kinetik der Aggregation jedoch verlangsamt, so dass die Lösung mehr Zeit benötigt als in 98/2 um in ein thermodynamisches Gleichgewicht zu kommen. Auch nach drei Tagen zeigten sich keine weiteren optischen Änderungen. Für keine der Lösungen wurde eine Niederschlagsbildung beobachtet.

Der Vergleich des Einflusses der Wasser-THF-Mischungen auf den Aggregationsprozess von $1*10^{-5}$ M **ZnChl-*OH*** und **ZnChl-*OCH₃*** bietet einen qualitativen Einblick in die Bindungsstärke der Aggregate. **ZnChl-*OH*** weist eine weitaus stärkere Tendenz zur Aggregation als **ZnChl-*OCH₃*** auf, da schon bei einem Wasser/THF-Verhältnis von 85/15 in den äquilibrierten Lösungen nach einemTag Aggregate vorliegen und bei **ZnChl-*OCH₃*** erst bei einem Verhältnis von 90/10. Zusätzlich bildet **ZnChl-*OH*** im Gegensatz zu **ZnChl-*OCH₃*** nach spätestens zwei Tagen einen Niederschlag. Der Grund für die unterschiedliche Bindungsstärke liegt in dem strukturellen Unterschied beider Zinkchlorine, da die Metall-Ligand-Bindung zwischen Zink(II) und dem Sauerstoff in 3^1-Position durch den sterischen Effekt der Methylgruppe geschwächt wird und keine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der 3^1-Position und der benachbarten 13^1-Ketofunktion ausgebildet werden kann.

Weiterhin wird ein Einblick in die Komplexität der Aggregate von **ZnChl-*OH*** und **ZnChl-*OCH₃*** gewonnen. Auffällig ist, dass die spektrale Verschiebung $\Delta\nu_{Agg\text{-}Mon}$ und somit auch die exzitonische Aufspaltung bei **ZnChl-*OH*** in den Wasser-THF-Mischungen zwischen 90/10 und 99/1 von Zeitpunkt und Lösungsmittelmischung abhängen und bei **ZnChl-*OCH₃*** identisch sind. Zudem benötigt **ZnChl-*OH*** mehr Zeit, um in ein thermodynamisches Gleichgewicht zu kommen als **ZnChl-*OCH₃***. Dies spricht für einen weitaus komplexeren Aggregationsprozess von **ZnChl-*OH***, was mit der strukturellen Komplexität röhrenförmiger Aggregate im Vergleich zu linearen Stapeln direkt zusammenhängt.

*Lösungsmittel- und zeitabhängige UV/Vis-Absorptionsspektroskopie von **ZnChl-OH** und **ZnChl-OCH₃** in Wasser-Methanol-Mischungen*

Die UV/Vis-Absorptionsspektren der frisch präparierten Wasser-Methanol-Mischungen von $1*10^{-5}$ M **ZnChl-*OH*** mit einem Verhältnis Wasser/Methanol zwischen 60/40 und 99/1 zeigen eine kontinuierliche Abnahme der Farbstärke, begleitet von einer Verschiebung in den langwelligeren Bereich (Abbildung 45a). Zusätzlich entsteht ein neues bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum in Abhängigkeit des Lösungsmittelgemisches zwischen 733 nm und 743 nm, welches außer für Wasser/Methanol 60/40 das intensivere ist. Die spektrale Verschiebung $\Delta\nu_{Agg\text{-}Mon}$ nimmt mit zunehmenden Wassergehalt ab und die FWHM nimmt deutlich von 800 cm^{-1} zu 1200 cm^{-1} zu (Tabelle 8). Die intensivste Q_y-Bande wurde für 90/10 beobachtet. Somit erreicht der Grad der Ordnung in den frisch präparierten J-Aggregaten bei 90/10 einen Wendepunkt und sinkt mit zunehmendem Wasseranteil ab.

Nach einem Tag verstärkte sich der Q_y-Übergang für alle Absorptionsspektren von $1*10^{-5}$ M **ZnChl-*OH***, vor allem jedoch in Wasser-Methanol-Mischungen zwischen 70/30 und 99/1 (Abbildung 45b, Tabelle 8). $\Delta\nu_{Agg\text{-}Mon}$ beträgt nun für alle Aggregatlösungen etwa -1900 cm^{-1} mit einem Absorptionsmaximum bei 748 nm, was als charakteristischer Wert für röhrenförmige J-Aggregate der Zinkchlorine gilt.[13a,13c,14d,14j] Weiterhin kommt es zu einer drastischen Bandenverschärfung mit einer lösungsmittelabhängigen FWHM zwischen 400 cm^{-1} und 600 cm^{-1}, was auf eine starke Änderung des Ordnungsgrades der J-Aggregate in Lösung hinweist. Das thermodynamische Gleichgewicht des Aggregationsprozesses von $1*10^{-5}$ M **ZnChl-*OH*** stellt sich in der Wasser-Methanol-Mischung 90/10 am schnellsten ein, wobei der

Unterschied zu den anderen Lösungen nicht sehr groß ist. Zudem zeigt die 90/10-Mischung die intensivste Q_y-Bande mit $\Delta\nu_{Agg\text{-}Mon}$ von -1944 cm^{-1} und einer FWHM von 416 cm^{-1}.

Nach eineinhalb Tagen bildete sich in den Aggregatlösungen von $1*10^{-5}$ M **ZnChl-*OH*** in Wasser/Methanol zwischen 92/8 und 99/1 ein Niederschlag. Die Aggregatlösungen in Wasser/Methanol mit 90/10 und 91/9 blieben jedoch stabil und sind somit für weitere spektroskopische Studien von Nutzen.

Der Vergleich des Einflusses der Lösungsmittelgemische zwischen den Wasser-THF- und den Wasser-Methanol-Mischungen auf den Aggregationsprozess von $1*10^{-5}$ M **ZnChl-*OH*** zeigt einen deutlichen Unterschied bei der Wahl von THF oder Methanol. In Wasser-Methanol-Mischungen ist die Aggregation stärker als in THF, da schon ab einem Verhältnis von 70/30 das Gleichgewicht zu Gunsten der Aggregate verschoben wird und mit THF erst bei Wasser/THF 90/10. Die Ursache mag in der deutlich größeren relativen Permittivität ε_r von Methanol liegen, was zu einem stärkeren solvophoben Effekt in Kombination mit Wasser führt.[66] Aber auch die Koordinationsfähigkeit der Lösungsmittel an Zink(II) kann eine Rolle spielen. Weiterhin ist in den Wasser-Methanol-Mischungen die zeitliche Änderung der spektralen Verschiebung $\Delta\nu_{Agg\text{-}Mon}$ und der FWHM ausgeprägter. Der Grad der Ordnung in den J-Aggregaten ist in den Wasser-THF-Mischungen schneller im thermodynamischen Gleichgewicht. Nach einem Tag entstanden für beide Lösungsmittelmischungen die am besten entwickelten J-Aggregate bei dem gleichen Wasseranteil von 90 v % mit sehr ähnlichen optischen Eigenschaften ($\Delta\nu_{Agg\text{-}Mon} \approx$ -2000 cm^{-1}, FWHM ≈ 400 cm^{-1}, $\varepsilon \approx$ 90 000 L mol^{-1} cm^{-1}).

Analog dazu wurden die Absorptionsspektren der frisch präparierten Wasser-Methanol-Mischungen (v/v %) zwischen 60/40 und 99/1 von $1*10^{-5}$ M **ZnChl-*OCH₃*** aufgenommen (Abbildung 45c, Tabelle 9). Für alle Lösungen sind eine Verringerung der Farbstärke und eine bathochrome Verschiebung der Q_y-Bande relativ zur Referenzlösung in Methanol zu beobachten. Weiterhin weist die Entstehung einer neuen Absorptionsbande im langwelligen Bereich auf die Bildung von J-Aggregaten hin, die für Wasser-Methanol-Mischungen von 80/20 bis 98/2, die intensivste Q_y-Aggregatbande darstellt. Sowohl die spektrale Verschiebung $\Delta\nu_{Agg\text{-}Mon}$ als auch die FWHM ist für alle Aggregatlösungen gleich. Der steigende Wasseranteil induziert bis zu einem Wasser/Methanol-Verhältnis von 96/4 die Aggregation. Noch größere Wasseranteile scheinen die Aggregatbildung soweit zu verlangsamen, dass die J-Aggregation der frisch präparierten Lösungen noch sehr unvollständig bleibt. Dies hat zur Folge, dass sich

das Gleichgewicht in Wasser/Methanol 99/1 noch weiter weg vom thermodynamischen Endzustand befindet. Das Absorptionsmaximum bei 731 nm ist charakteristisch für die Bildung von linearen `*face-to-face*` π-Stapeln aus Zinkchlorinen.[13a]

Nach einem Tag wurde für die Wasser-Methanol-Mischungen zwischen 80/20 und 98/2 eine weitere Bandenverschärfung der Q_y-Bande beobachtet und für 70/30 und 99/1 eine weitere spektrale Verschiebung $\Delta\nu_{Agg\text{-}Mon}$ (Abbildung 45d, Tabelle 9). Die Q_y-Bande der Monomeren bei 659 nm bleibt in allen Lösungen bestehen. Dies deutet daraufhin, dass die Gleichgewichtslage sich hier mit der Erhöhung des Wasseranteils nicht so stark zugunsten der J-Aggregate verschiebt als bei **ZnChl-*OH***. Die J-Aggregate von $1*10^{-5}$ M **ZnChl-*OCH₃*** liegen zwischen 90/10 und 96/4 mit der höchsten Ordnung vor. Auch nach drei Tagen blieben alle Wasser-Methanol-Lösungen von $1*10^{-5}$ M **ZnChl-*OCH₃*** stabil.

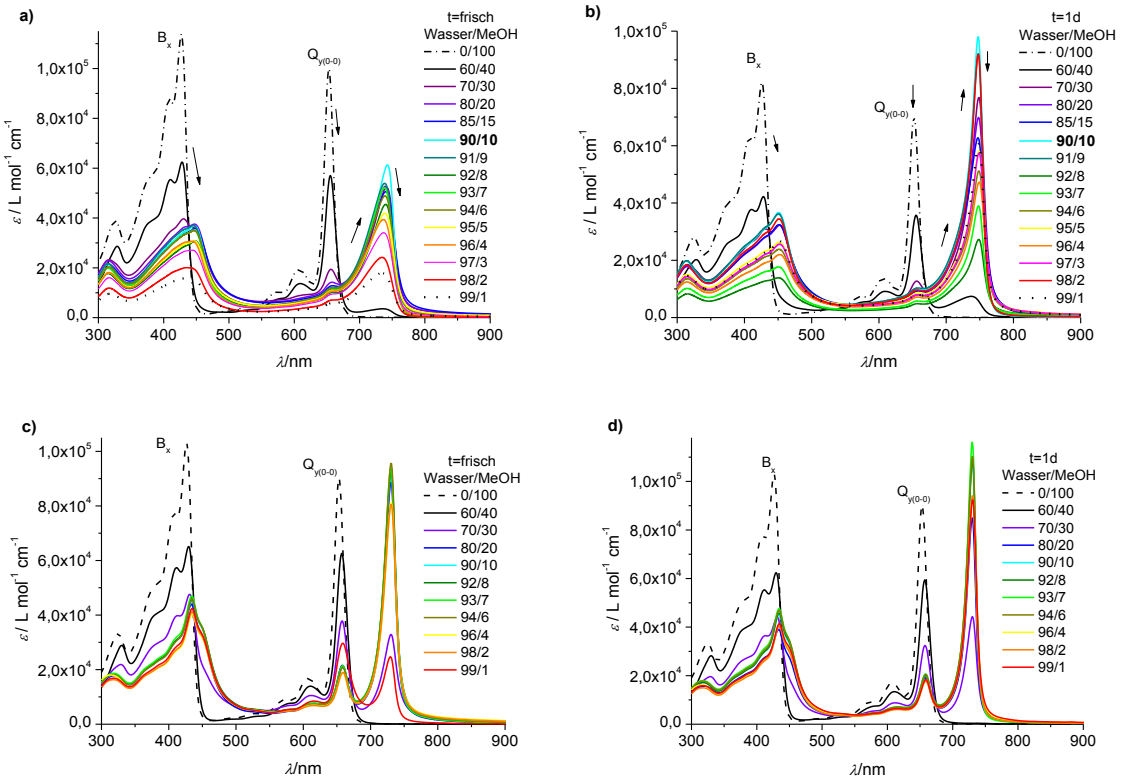


Abbildung 45. Lösungsmittelabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren der frisch präparierten Lösungen (*t*=frisch) und nach einem Tag (*t*=1 d) von $1*10^{-5}$ M **ZnChl-*OH*** (a-b) und $1*10^{-5}$ M **ZnChl-*OCH₃*** (c-d) in Wasser-Methanol-Mischungen (v/v %) von 60/40 bis 99/1 (*bunt*) und das Referenzspektrum in reinem Methanol (*gestrichelt*).

Tabelle 8. UV/Vis-Absorptionseigenschaften von 1*10^{-5} M **ZnChl-*OH*** in variierenden Wasser-Methanol-Mischungen (v/v %) der frisch präparierten Lösungen (t^0) und nach einem Tag (t^1).

Wasser/ MeOH (v/v %)	ν_{Agg} (cm^{-1}), t^0	$\Delta\nu_{Agg-Mon}$ (cm^{-1}), t^0 [a]	ν_{Agg} (cm^{-1}), t^1	$\Delta\nu_{Agg-Mon}$ (cm^{-1}), t^1 [a]	FWHM (cm^{-1}), t^0	FWHM (cm^{-1}), t^1	ε (L mol^{-1} cm^{-1}), t^0	ε (L mol^{-1} cm^{-1}), t^1	$\Delta\varepsilon$ (t^1-t^0) (L mol^{-1} cm^{-1})
60/40	-	-	-	-	466[b]	466[b]	57000[b]	35700[b]	-21300
70/30	13496	-1818	13351	**-1962**	859	506	52350	76812	24462
80/20	13536	-1782	13369	-1944	939	562	52715	69890	17175
90/10	13456	-1854	13369	-1944	802	**416**	61287	**98011**	36724
92/8	13514	-1800	13369	-1944	881	600	45462	27238	-18224
94/6	13532	-1782	13351	**-1962**	962	543	48839	51000	2161
96/4	13569	-1745	13351	**-1962**	1008	561	39379	47000	7621
98/2	13606	-1708	13369	-1944	1090	**416**	24000	91888	67888
99/1	13643	-1671	13369	-1944	1191	524	17901	60805	**42904**

[a] ν_{Mon} = 15314 cm^{-1} entspricht der Referenzlösung von 1*10^{-5} M **ZnChl-*OH*** in Methanol. [b] Absorptionsmaximum der Q_y-Bande des Monomers.

Tabelle 9. UV/Vis-Absorptionseigenschaften von 1*10^{-5} M **ZnChl-*OCH₃*** in variierenden Wasser-Methanol-Mischungen (v/v %) der frisch präparierten Lösungen (t^0) und nach einem Tag (t^1).

Wasser/ MeOH (v/v %)	ν_{Agg} (cm^{-1}), t^0	$\Delta\nu_{Agg-Mon}$ (cm^{-1}), t^0 [a]	ν_{Agg} (cm^{-1}), t^1	$\Delta\nu_{Agg-Mon}$ (cm^{-1}), t^1 [a]	FWHM (cm^{-1}), t^0	FWHM (cm^{-1}), t^1	ε (L mol^{-1} cm^{-1}), t^0	ε (L mol^{-1} cm^{-1}), t^1	$\Delta\varepsilon$ (t^1-t^0) (L mol^{-1} cm^{-1})
60/40	-	-	-	-	463[b]	463[b]	62610[b]	59413[b]	-3197
70/30	-	-	13699	-1615	1102[b]	396	37836[b]	44300	-
80/20	13680	-1615	13699	-1615	377	339	88638	84966	-3672
90/10	13680	-1615	13699	-1615	377	339	92103	106718	14615
92/8	13680	-1634	13699	-1615	377	339	92353	108578	16225
94/6	13680	-1634	13699	-1615	377	339	95587	110283	14696
96/4	13699	-1634	13680	**-1634**	377	339	81135	92351	11216
98/2	13699	-1634	13699	-1615	377	339	80505	94123	13618
99/1	13680	-	13680	**-1634**	621[b]	339	29697[b]	92351	-

[a] ν_{Mon} = 15314 cm^{-1} entspricht der Referenzlösung von 1*10^{-5} M **ZnChl-*OCH₃*** in Methanol. [b] Absorptionsmaximum der Q_y-Bande des Monomers.

Der Vergleich des Einflusses des Lösungsmittelgemisches zwischen Wasser/THF und Wasser/Methanol auf den Aggregationsprozess von 1*10^{-5} M **ZnChl-*OCH₃*** zeigt hier, ebenso wie bei **ZnChl-*OH***, eine stärkere Aggregation in den Wasser-Methanol-Mischungen. Schon bei den frisch präparierten Lösungen bilden sich J-Aggregate bei einem Wasser/Methanol-Verhältnis von 80/20 und bei den Wasser-THF-Mischungen erst bei einem Verhältnis von 98/2. Die zeitliche Änderung der spektralen Verschiebung $\Delta\nu_{Agg-Mon}$ und der FWHM zeigt erstaunlicherweise im Gegensatz zu der bei **ZnChl-*OH*** keinen beschleunigenden Einfluss von THF auf die Kinetik der Aggregation. Methanol trägt hier zur Ordnung der J-Aggregate von **ZnChl-*OCH₃*** bei. Die thermodynamisch stabilen J-Aggregate von 1*10^{-5} M **ZnChl-*OCH₃*** in den

Wasser-THF- bzw. Wasser-Methanol-Lösungen mit dem höchsten Ordnungsgrad weisen sehr ähnliche optische Eigenschaften auf ($\Delta\nu_{Agg\text{-}Mon} \approx$ -1700 cm^{-1}, FWHM ≈ 350 cm^{-1}, $\varepsilon \approx$ 100 000 L mol^{-1} cm^{-1}).

Die optischen Eigenschaften von **ZnChl-*OH*** wurden bereits in vorhergehenden Arbeiten von V. Huber *et al*. in wässriger Lösung untersucht.[13b,14d] Dabei zeigten die zeitabhängigen UV/Vis-Absorptionsspektren von $5.8*10^{-6}$ M **ZnChl-*OH*** in Wasser/THF 100/1 (v/v %) ein J-Aggregatbandenmaximum bei 733 nm, welches innerhalb von 24 Stunden sich zu 747 nm verschiebt und somit den natürlichen BChl *c* Aggregaten ähnelt. Jedoch waren die wässrigen Lösungen mit THF als auch mit Methanol instabil und präzipitierten.

Das strukturähnliche amphiphile 3^1-Hydroxy-Zinkchlorin **16** mit einer OEG-Kette in 17^2-Position von T. Miyatake *et al*.[39] wurde in dem Konzentrationsbereich von $*10^{-5}$ M sowohl in Wasser/MeOH 99/1 (v/v %), als auch in Wasser/THF 99/1 spektroskopisch untersucht. In beiden Lösungsmittelmischungen wurde für **16** eine breite J-Aggregatbande bei 729 nm entdeckt, welche den eindimensionalen π-Stapeln zugeordnet wurde, jedoch wurde keine Aussage über die Stabilität der J-Aggregate in Lösung getroffen. Offensichtlich handelt es sich bei den J-Aggregaten von **16** nicht um die gleichen Aggregatstrukturen wie bei **ZnChl-*OH***. N. Takahashi *et al.*[94] veröffentlichte zeitabhängige spektroskopische Untersuchungen von in 17^2-Position Kronenether-funktionalisierten 3^1-Hydroxy-Zinkchlorinen **66**, **67**, **68** in Wasser/Methanol 99/1 (v/v %). Dabei ergaben die UV/Vis- und CD-Spektren der 10 µM Aggregatlösungen von **66**, **67**, **68** nach zwei Stunden, zwei Tagen und zwei Wochen, dass sich anfänglich vorwiegend Oligomere mit einer Q_y-Bande bei 730 nm bilden. Nach zwei Tagen stellte sich das thermodynamische Gleichgewicht zu Gunsten der Dimere von **66**, **67**, **68** mit einer Q_y-Bande bei 675 nm ein. Somit spielt bei der Ausbildung von stabilen ausgedehnten chlorosomalen J-Aggregaten aus amphiphilen 3^1-Hydroxy-Zinkchlorinen mit einer Q_y-Bande bei 747 nm auch der 17^2-Substituent eine essentielle Rolle.

V. Huber *et. al*[13b,14a] widmete sich ebenso dem 3^1-Hydroxy-Zinkchlorin **69** mit Alkylketten an Stelle von OEG-Ketten in 17^2-Position. In Heptan/THF 99/1 (v/v %) liegt **69** als langzeitstabiles J-Aggregat mit einer Q_y-Bande bei 742 nm vor, welches Stabaggregate im Größenbereich von chlorosomalen BChl-Röhren aufweist.

Das zu **ZnChl-*OCH₃*** strukturähnliche amphiphile 3^1-Methoxy-Zinkchlorin **17** von T. Miyatake *et al.*[39] bildet in sowohl in Wasser/MeOH 99/1 (v/v %), als auch in Wasser/THF 99/1 mit einer Q_y-Aggregatbande bei 729 nm und einer FWHM von 380 cm^{-1} π-Stapel, wobei keine Aussage über die Stabilität getroffen wird. Im Vergleich dazu weist **ZnChl-*OCH₃*** in Wasser/Methanol 99/1 nach einem Tag mit einer Q_y-Aggregatbande bei 730 nm und einer FWHM von 339 cm^{-1} sehr ähnliche optische Eigenschaften auf. Das analoge 3^1-Methoxy-Zinkchlorin **70** mit Alkylketten an Stelle von OEG-Ketten von V. Huber *et. al*[14c] bildet in Cyclohexan/Hexan 1/1 (v/v %) J-Aggregate mit einer Q_y-Aggregatbande bei 727 nm.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten zeit- und lösungsmittelabhängigen UV/Vis-Studien mit **ZnChl-*OH*** und **ZnChl-*OCH₃*** zeigen unter welchen Bedingungen die chlorosmalen J-Aggregate stabil in Lösung bleiben. Stabilitätsuntersuchungen von Aggregaten in Lösung in Abhängigkeit von den auserwählten Lösungsmittelbedingungen wurden vor allem mit Wasserstoffbrücken gebundenen Aggregaten systematisch in organischen Lösungsmitteln studiert.[95] Die herausragende Bedeutung der hydrophoben Abschirmung von Wasserstoffbrückenbindungen in Aggregaten, die für die Stabilität helikaler Aggregate essentiell sind, wurde von E. W. Meijer und seinen Mitarbeitern anhand eines amphiphilen C3-symmetrischen Benzen-1,3,5-tricarbozimids **71** untersucht.[96] Dabei gelang es durch die gezielte Einstellung von repulsiven elektrostratischen Wechselwirkungen in Abhängkeit von der Lösungsmittelumgebung stabile und größenkontrollierte Aggregate von **71** herzustellen. Rybtchinski und seine Mitarbeiter demonstrierten anhand eines PEG-funktionalisierten Peptidkonjugierten Perylenbisimid-Platinum-Komplexes **72** in Wasser/THF-Mischungen, wie man durch gezielte Wahl des Wasser/THF-Verhältnisses stabile Pfad-kontrollierte Aggregate unterschiedlicher Struktur herstellen kann.[97] Dabei steht die besondere Eigenschaft von Wasser als Medium für starke hydrophobe Wechselwirkung im Mittelpunkt, die stabile kinetisch gefangene Aggregate mit außergewöhnlichen Strukturen ermöglichen.[98] Für **72** wurden bei einem hohen Wassergehalt (Wasser/THF; 95/5, v/v %) stabile kinetische kontrollierte Aggregate beobachtet, die relativ ungeordnet vorliegen, und bei niedrigerem Wassergehalt (Wasser/THF; 80/20, 70/30, v/v %) thermodynamisch äquilibrierte Aggregate mit deutlich höherem Ordnungsgrad. Im Hinblick auf die Stabilität der Aggregate von **ZnChl-*OH*** in wässriger Lösung zeigt sich, dass in Lösungen mit hohem Wassergehalt über 90 v% kinetisch kontrollierte ungeordnete Aggregate entstehen, die jedoch nicht die notwendige Balance der intermolekularen Wechselwirkungen für eine ausreichende Stabilität in Lösung

besitzen. Dies kann auf die starken hydrophoben Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Im Gegensatz dazu sind unabhängig vom Wassergehalt alle Aggregatlösungen von **ZnChl-*OCH₃*** stabil.

*Zeitabhängige UV/Vis-Absorptionsspektroskopie mit begleitender Mikroskopie von 1*10^{-5} M* ***ZnChl-OH*** *und* ***ZnChl-OCH₃*** *in Wasser-Methanol-Mischungen*

Die lösungsmittelabhängigen UV/Vis-spektroskopischen Studien für frische und einen Tag alte Proben haben ergeben, dass die Aggregate von 1*10^{-5} M **ZnChl-*OH*** im Gegensatz zu denen von 1*10^{-5} M **ZnChl-*OCH₃*** nur in Wasser-Methanol-Mischungen im Bereich zwischen 90/10 und 91/9 stabil sind.Zur genaueren Untersuchung der Aggregation von 1*10^{-5} M **ZnChl-*OH*** in Wasser/Methanol 90/10 wurde eine Lösung frisch präpariert und in einem Zeitintervall von einer Stunde bis 22 Stunden und anschließend sieben Tage lang mit einem Zeitintervall von einem Tag UV/Vis-spektroskopisch verfolgt (Abbildung 46a-d).

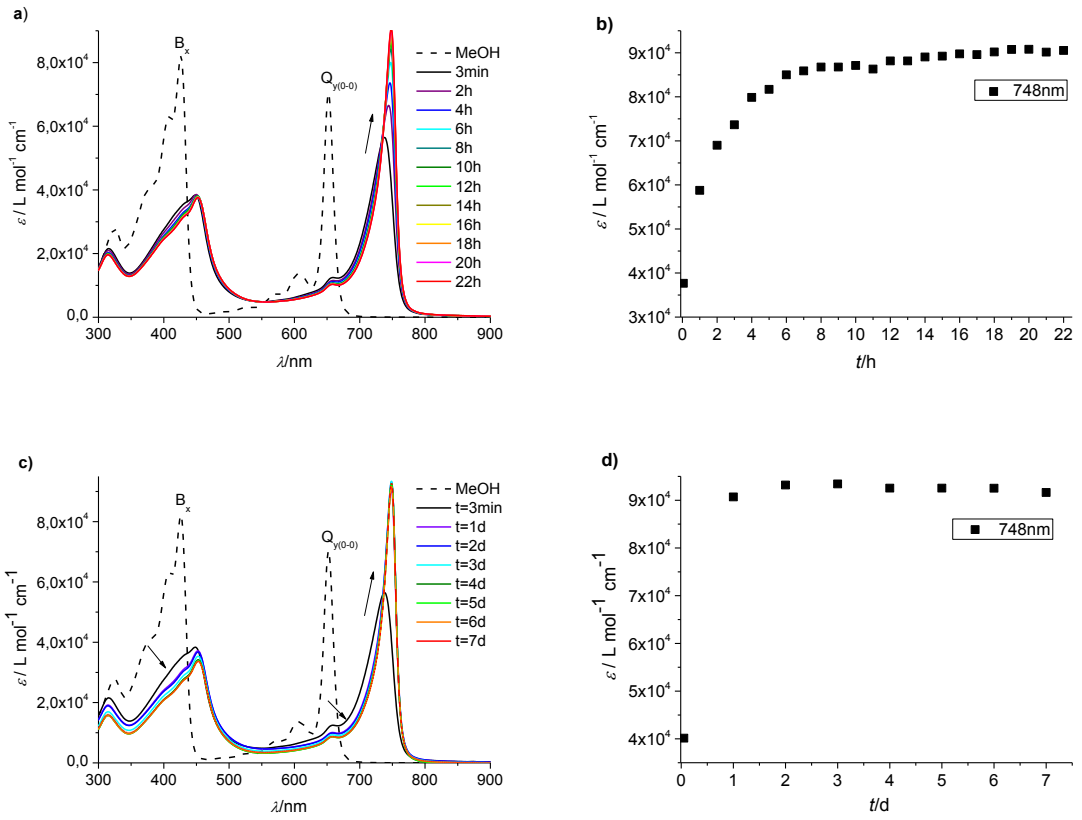


Abbildung 46. Zeitabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren von 1*10^{-5} M **ZnChl-*OH*** in Wasser/Methanol 90/10 (*bunt*) und der Referenz in Methanol (- -). Dauer: 3 min bis 22 h. Zeitintervall: 1 h (hier auf Grund der Übersicht Δt = 2 h gezeigt) (a) mit $\varepsilon(t)$ bei 748 nm (b). Dauer: 3 min bis 7 d. Zeitintervall: 1 d (c) mit $\varepsilon(t)$ bei 748 nm (d).

Die zeitliche Änderung der spektralen Verschiebung in den langwelligen Bereich, der FWHM zu schmaleren Q_y-Banden und der Absorption zu höherer Intensität geschieht in den ersten acht bis zehn Stunden. Danach kommt es zu einer Sättigung der zeitlichen Änderung. Weitere optische Änderungen innerhalb der nächsten sieben Tage wurden nicht beobachtet.

Um einen direkten Einblick in den Zusammenhang zwischen den zeitlich veränderlichen optischen Eigenschaften und der Aggregatstruktur von **ZnChl-*OH*** zu erhalten, wurden parallel zur zeitabhängigen Detektion der Absorptionsspektren von $1*10^{-5}$ M **ZnChl-*OH*** in Wasser/Methanol 90/10 Proben mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM) untersucht (Abbildung 47 und 48). Dafür wurden Proben im frischen Zustand und jeweils über acht Stunden hinweg in einem Zeitintervall von zwei Stunden, nach 24 und nach 48 Stunden für die Mikroskopie präpariert. Jede entnommene Probe wurde für AFM mittels Rotationsbeschichtung auf Muskovit-Glimmer (Mica) und für STEM mittels Tropfbeschichtung auf Kupfergitter aufgetragen. Somit konnte der Einfluss des Oberflächensubstrats und des Präparationsverfahrens auf die beobachtete Aggregatstruktur erfasst werden. AFM- und STEM-Aufnahmen zeigen die gleichen Ergebnisse für **ZnChl-*OH***, weshalb Oberflächeneffekte beim AFM ausgeschlossen werden können. Aus Gründen der Übersicht sind hier die AFM-Höhenbilder und die STEM-Bilder der Proben nach einer Stunde, zwei, acht und 48 Stunden exemplarisch dargestellt (Abbildung 47 und 48). Die zeitabhängigen AFM-Höhenbilder und die STEM-Bilder zeigen anfänglich vermehrt scheibenförmige Objekte neben größeren, formlosen Objekten und zusätzlich vereinzelt stabförmige Objekte, die bei den AFM-Bildern in eine Höhe von ungefähr 1.5 nm liegen. Nach acht und nach 48 Stunden sind neben den scheibenförmigen Objekten und den formlosen Objekten stabförmige Objekte zu erkennen, die bei den AFM-Aufnahmen eine Länge von ungefähr 300 nm aufweisen und bei der STEM-Aufnahme im Mikrometerbereich liegen. Nach 48 Stunden besitzten die stabförmigen Objekte einen uniformen Durchmesser zwischen 5 nm und 6 nm und einen polydispersen Charakter durch die unterschiedliche Stablänge.

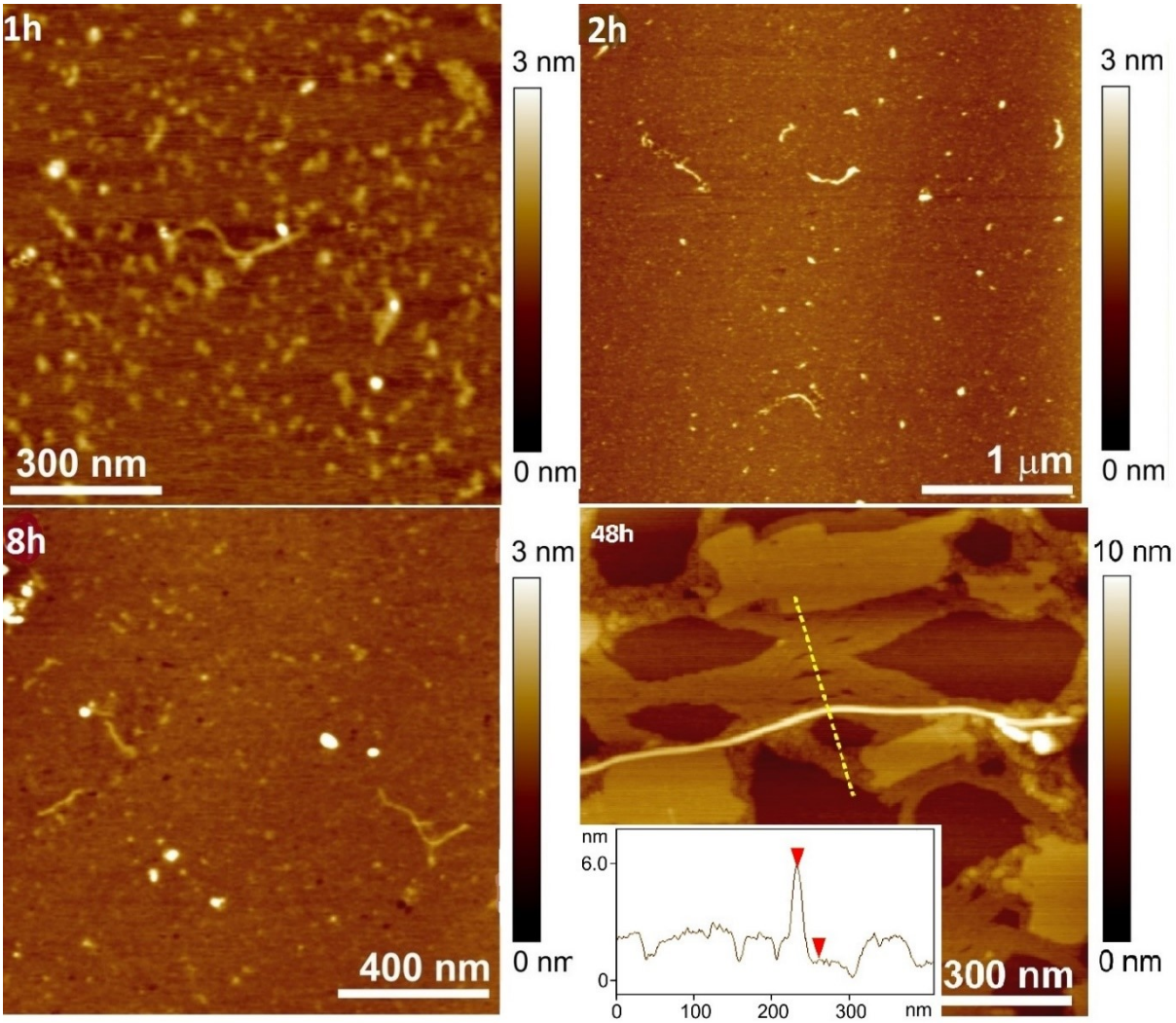


Abbildung 47. Zeitabhängige AFM-Höhenbilder von **ZnChl-*OH*** auf Muskovit-Glimmer (Mica) mittels Rotationsbeschichtung von $1*10^{-5}$ M **ZnChl-*OH*** in Wasser/Methanol 90/10 (v/v %) nach 1 h, 2 h, 8 h und 48 h. Die Höhenskala beträgt ca. 3 nm bei den Proben nach 1 h, 2 h, 8 h und ca. 10 nm bei der Probe nach 48 h. Die gestrichelte gelbe Linie markiert die Lage des Höhenprofils. Einsatz bei 48 h: Höhenprofil.

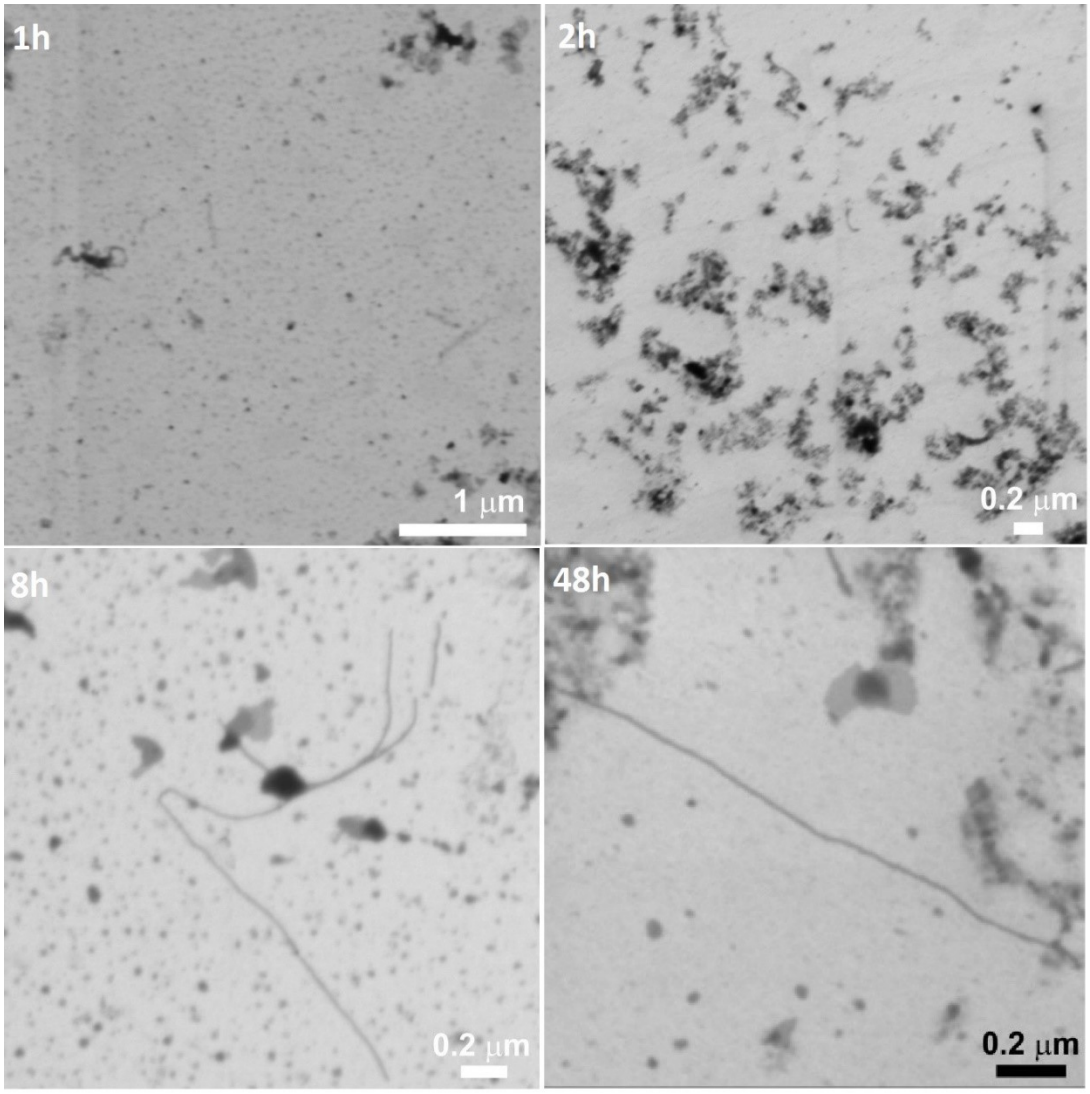


Abbildung 48. Zeitabhängige STEM-Hellfeld-Aufnahmen von **ZnChl-*OH*** auf Kupferträger mittels Tropfbeschichtung von $1*10^{-5}$ M **ZnChl-*OH*** in Wasser/Methanol 90/10 (v/v %) nach 1 h, 2 h, 8 h und 48 h, gemessen mit einer Beschleunigungsspannung von 5.00 kV.

Bisherig publizierte TEM- und STEM-Mikroskopiestudien von **ZnChl-*OH*** zeigen stabförmige polydisperse Aggregate im Mikrometerbereich mit einem uniformen Durchmesser von 5-6 nm.[13c] Diese bemerkenswerten Aggregatstrukturen von **ZnChl-*OH*** konnten sowohl aus einer Wasser/MeOH- als auch aus eine Wasser/THF-Mischung von 100/1 (v/v %) in dem Konzentrationsbereich von $*10^{-6}$ M bis 10^{-5} M **ZnChl-*OH*** verwirklicht werden. Weitere *cryo*-TEM-Studien der stabförmigen Aggregate von **ZnChl-*OH*** gaben einen deutlichen Hinweis auf den röhrenförmigen Aufbau der stabförmigen Aggregate.[14j] Zusätzlich unterstützen die intensiven theoretischen und experimentellen Studien bezüglich des röhrenförmigen Aufbaus der BChl in den Chlorosomen der *Chlorobium tepidum* und *Chloroflexus Aurantiacus*[12a,99] die Interpretation der stabförmigen Aggregate als Nanoröhren. Somit können die in Abbildung 47

und 48 beobachteten stabförmigen Aggregate von **ZnChl-*OH*** nach 48 h als Nanoröhren interpretiert werden. Die Rasterkraftmikroskopieaufnahmen des analogen 3^1-Hydroxy-Zinkchlorins **69** von V. Huber *et al.*, aus unpolarem Medium präpariert, weisen ebenso stabförmige Aggregate mit einem Durchmesser zwischen 5-6 nm auf. Daneben wurden auch scheibenförmige Objekte entdeckt, die als Kugelmizellen interpretiert wurden.[14a]

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten zeitabhängigen Mikroskopiestudien mit **ZnChl-*OH*** zeigen, dass am Anfang der Aggregation vermehrt scheibenförmige Objekte vorliegen. Diese scheinen sofort bei der frisch hergestellten Probe zu entstehen und können als kinetische Aggregate verstanden werden. Innerhalb eines Tages bilden sich thermodynamisch äquilibrierte Aggregatstrukturen. Die kinetische Hemmung und die damit verbundene zeitliche optische Änderung innerhalb eines Tages wurden bei dem analogen 3^1-Hydroxy-Zinkchlorin **69** in unpolarem Medium nicht in diesem Ausmaß beobachtet.[13b,13c] Die Ursache der kinetischen Hemmung für die Aggregation von **ZnChl-*OH*** kann dem wässrigen Medium zu geschrieben werden, welches durch die starken hydrophoben Wechselwirkungen dafür bekannt ist hohe kinetische Barrieren bei der Aggregation zu verursachen.[97-98] Die scheibenförmigen Aggregate von **ZnChl-*OH*** treten als Intermediate auf dem Aggregationspfad hin zu den stabförmigen Aggregaten auf.[100]

In Abbildung 49 ist ein schematisches Modell für den Aufbau der röhrenförmigen Aggregate von **ZnChl-*OH*** dargestellt. Die Bildung der Nanoröhren wird durch die Kombination von drei intermolekularen Wechselwirkungen den Metall-Ligand-Wechselwirkungen, den π-π-Wechselwirkungen und den Wasserstoffbrückenbindungen ermöglicht.

Die theoretischen Studien über den Aufbau chlorosomaler BChl-*d*-Aggregate von Holzwarth und Schaffner[12a] verfolgten den Ansatz der zirkularen konzentrischen Nanoröhren aufgebaut aus relativ zur Hauptachse parallel verlaufenden BChl-*d*-π-Stapeln mit nach außen gerichteten 17^2-Estergruppen. Daraus ergaben sich unter anderem die im Folgenden beschriebenen Erkenntnisse. Die Mg-OH-Koordination erfolgt energetisch bevorzugt *anti* relativ zur Estergruppe in 17^2-Position, wobei die `*face-to face*` π-Systeme relativ zueinander um 34 ° verschoben sind. Dabei ermöglichen die parallelen BChl-*d*-π-Stapel zusätzliche elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der 13^1-Ketogruppe und dem benachbarten koordinativ gebundenen Metallion, die essentiell für die Stabilisierung der parallelen BChl-π-Stapel sind. Die notwendige Krümmung für den zirkularen Aufbau wird durch das optimale Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk und durch die repulsiven Wechselwirkungen zwischen

den benachbarten Estergruppen in 17^2-Position bei den parallel angeordneten BChl-*d*-π-Stapeln verursacht. Insgesamt ergibt das theoretische Modell einen Röhrendurchmesser von 5.4 nm, welcher gut mit den experimentellen Befunden für **ZnChl-*OH*** und **69** übereinstimmt.[14d,14j] S. Ganapathy *et al.*[99b] entdeckte für BChl *c* und *d* den alternativen helikalen Aufbau der konzentrischen Nanoröhren bei dem die BChl-π-Stapeln senkrecht relativ zur Hauptachse verlaufen. Sowohl für die zirkulare konzentrische Nanoröhre, als auch für die helikale konzentrische Nanoröhre ist der Pfad für die exzitonische Delokalistion sehr ähnlich.[99b] In beiden Fällen befindet sich das molekulare Übergangsdipolmoment in Richtung der Wasserstoffbrückenbindungen, was nach der Anregung eine exzitonische Delokalisation entlang des helikalen Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerkes ermöglicht.[93] Deswegen kann mit Hilfe der linearen UV/Vis-Absorptionsspektroskopie keine Aussage über den detailierten Aufbau der Nanoröhren aus **ZnChl-*OH***-π-Stapeln getroffen werden.

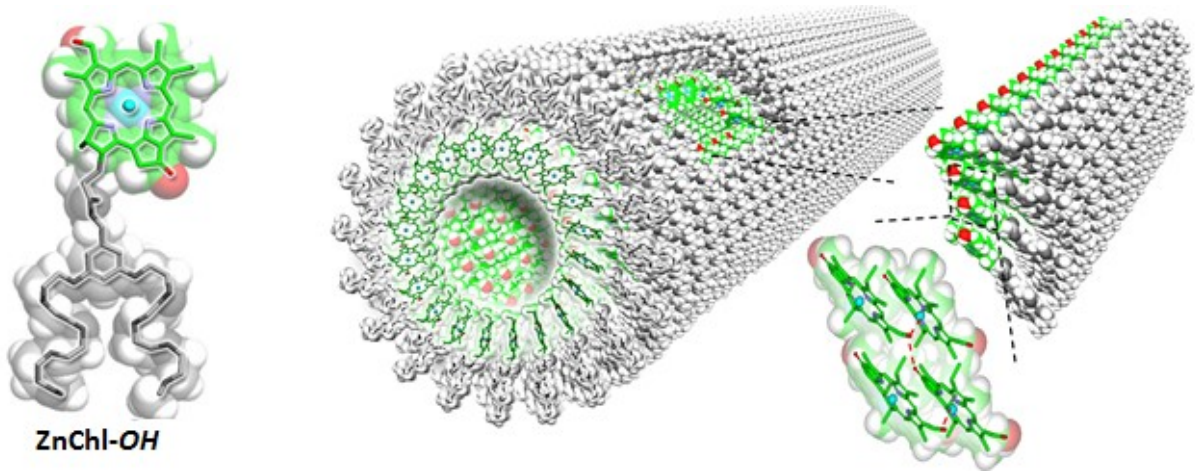


Abbildung 49. Schematisches Modell der röhrenförmigen Aggregatstruktur von **ZnChl-*OH***. *links*: Strukturformel von **ZnChl-*OH***. *rechts*: Ausschnitt der Röhre. Abdruck der Graphik von Lit. [14j] mit Genehmigung von Wiley-VCH Verlag.

Analoge zeitabhängige UV/Vis-Absorptionsspektroskopie- und Mikroskopiestudien wurden mit **ZnChl-*OCH₃*** durchgeführt. Da die AFM- und STEM-Studien keinen Einfluss des Oberflächensubstrats auf die beobachteten Aggregate von **ZnChl-*OH*** offenbarten, wurde hier auf die Untersuchung mittels STEM verzichtet. Eine frisch präparierte Lösung von $1*10^{-5}$ M **ZnChl-*OCH₃*** in Wasser/MeOH 99/1 (v/v %) wurde zuerst in einem Zeitintervall von 0.5 h 10.5 h lang und anschließend drei Tage lang mit einem Zeitintervall von einem Tag UV/Vis-spektroskopisch verfolgt (Abbildung 50). Die Absorptionsbanden zeigen, dass in der frisch präparierten Lösung vorwiegend Monomer vorliegt und nach 0.5 h zum größten Teil Aggregat.

Zwischen 0.5 h und 10.5 h tritt keine signifikante optische Änderung mehr auf. Auch nach weiteren drei Tagen bleiben die Aggregate stabil in Lösung, was die zeitabhängigen Absorptionsspektren in Abbildung 50 belegen. Die hier beobachtete kinetische Hemmung des Aggregationsprozesses von **ZnChl-*OCH₃*** in wässriger Lösung verlangsamt deutlich die Bildung von größeren definierten Aggregatstrukturen im Nanometerbereich. Im Gegensatz zu **ZnChl-*OH*** treten für **ZnChl-*OCH₃*** keine weiteren zeitlichen optischen Änderungen der Q_Y-Aggregatbande bezüglich FWHM und spektraler Verschiebung auf (vgl. Abbildung 46).

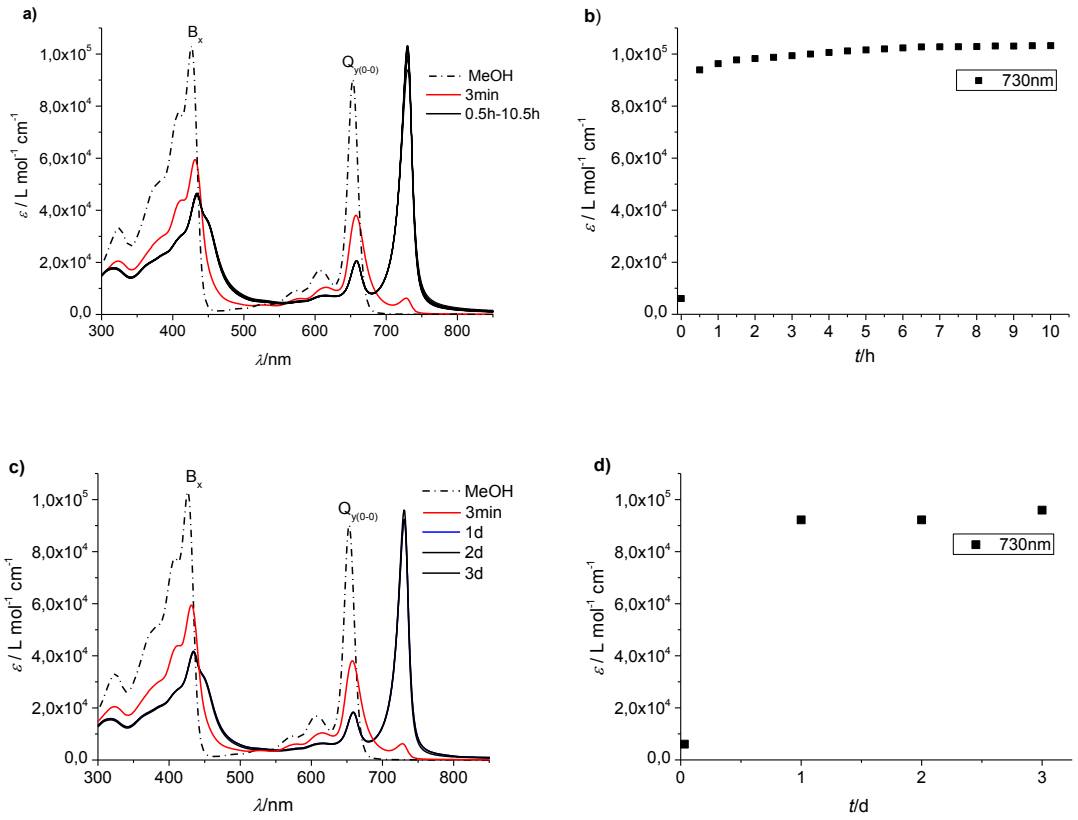


Abbildung 50. Zeitabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren von $1*10^{-5}$ M **ZnChl-*OCH₃*** in Wasser/Methanol 99/1 (v/v %) (*bunt*) und der Referenz in Methanol (- -). Dauer: 3 min bis 10.5 h. Zeitintervall: 0.5 h (a) mit $\varepsilon(t)$ bei 730 nm (b). Dauer: 3 min bis 3 d. Zeitintervall: 1 d (c) mit $\varepsilon(t)$ bei 730 nm (d).

Für die Mikroskopiestudien wurde eine frisch präparierte Lösung von $1*10^{-5}$ M **ZnChl-*OCH₃*** in Wasser/Methanol 99/1 hergestellt und daraus nach 10 min, 30 min, dann mit einem Zeitintervall von zwei Stunden bis zu acht Stunden und zuletzt nach 24 Stunden eine Probe für die Mikroskopie entnommen. Die Proben wurden durch Rotationsbeschichtung auf Muskovit-Glimmer (Mica) aufgetragen. Alle AFM-Höhenbilder von den 10 Minuten bis 8 Stunden alten Proben zeigen diffuse Schichten zusammen mit vereinzelten scheibenförmigen und formlosen

Objekten. Die AFM-Höhenbilder der 24 Stunden alten Probe zeigen auch stabförmige Objekte. In Abbildung 51 sind exemplarisch die AFM-Höhenbilder von den Proben nach acht Stunden und nach 24 Stunden dargestellt, wobei sowohl die scheibenförmigen Objekte als auch die stabförmigen Objekte eine Höhe zwischen 1.7 nm und 2.0 nm aufweisen und die stabförmigen Objekte eine variierende Länge von bis zu 700 nm (Abbildung 51). Die Gesamtlänge des Monomers von **ZnChl-*OCH₃***, ohne OEG-Ketten, beträgt in der Theorie 1.9 nm und stimmt sehr gut mit den experimentell bestimmten Durchmesser der stabförmigen Objekte überein (Abbildung 52).

Für das analoge 3^1-Methoxy-Zinkchlorin **73** mit Alkylketten in 17^2-Position an Stelle von OEG-Ketten wurden konzentrationsabhängig zwei unterschiedliche Aggregatstrukturen auf HOPG mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) gefunden.[14c] Bei der weniger konzentrierten Probe von **73** (*10^{-7} M) wurden breite Lamellen auf der Substratoberfläche mit einem Durchmesser von 2.8±0.1 nm entdeckt, die als antiparallele `*face-to-face*` π-Stapel interpretiert wurden, und bei der höher konzentrierten Probe von **73** (*10^{-5} M) schmale Lamellen mit einem Durchmesser von 1.9±0.1 nm, die als parallele `*face-to-face*` π-Stapel interpretiert wurden Bei weiteren Untersuchungen im Festkörper von **73** wurden ausschließlich antiparallele `*face-to-face*` π-Stapel gefunden.[14e] In diesem Zusammenhang ergaben theoretische Berechnungen von **73** energetisch stabile parallele π-Stapel, jedoch keine einzelnen stabilen antiparallelen π-Stapel.[13c,14e] Die Höhe der stabförmigen Objekte von **ZnChl-*OCH₃*** nach 24 Stunden dargestellt in Abbildung 51 liegt im Größenbereich der parallelen π-Stapel von **73**.

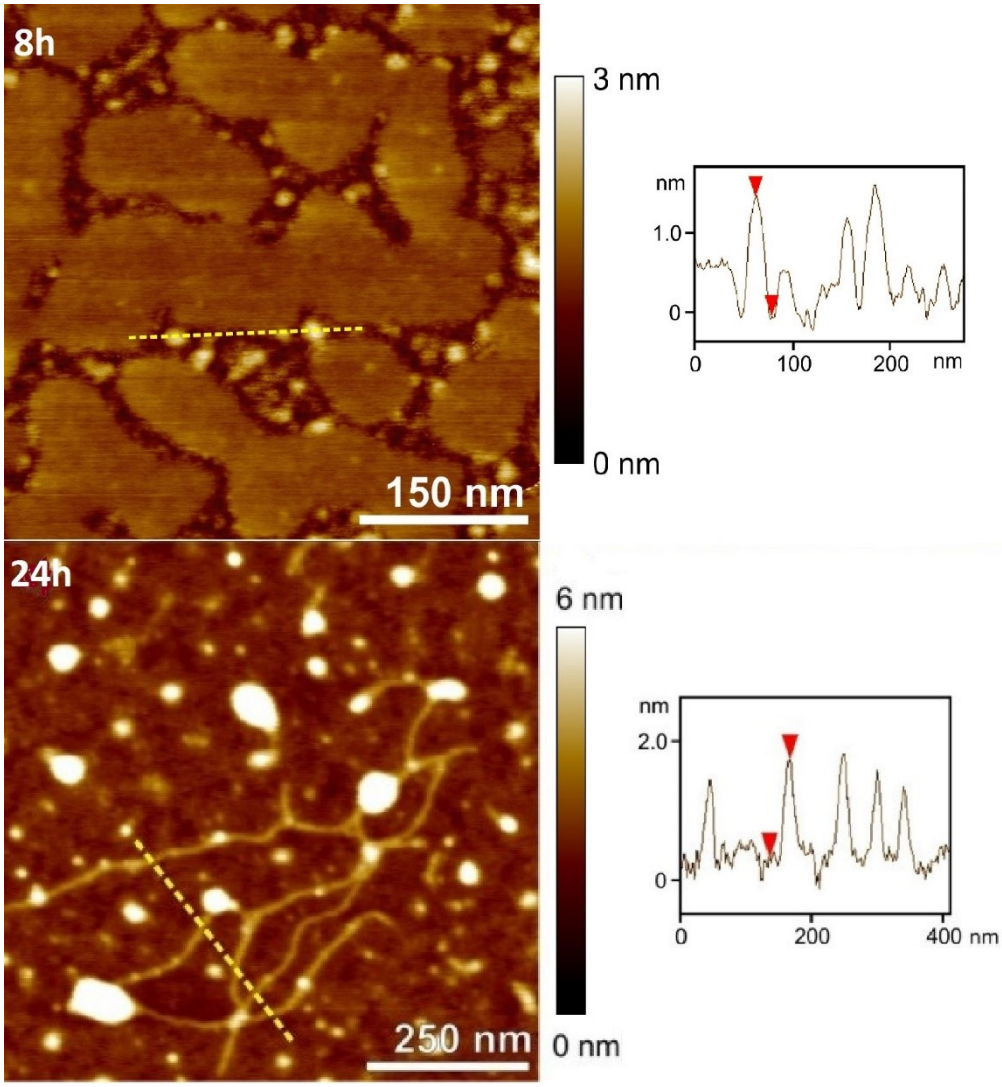


Abbildung 51. Zeitabhängige AFM-Höhenbilder von **ZnChl-*OCH₃*** auf Muskovit-Glimmer (Mica) aufgetragen mittels Rotationsbeschichtung von $1*10^{-5}$ M **ZnChl-*OCH₃*** in Wasser/Methanol 99/1 (v/v %) 8 h und nach 24Höhenskala ungefähr 3 nm bei der Probe nach 8 h und 6 nm bei der Probe nach 24 h. Die gelben Linien markieren die Lage des Höhenprofils. *rechts*: Höhenprofile.

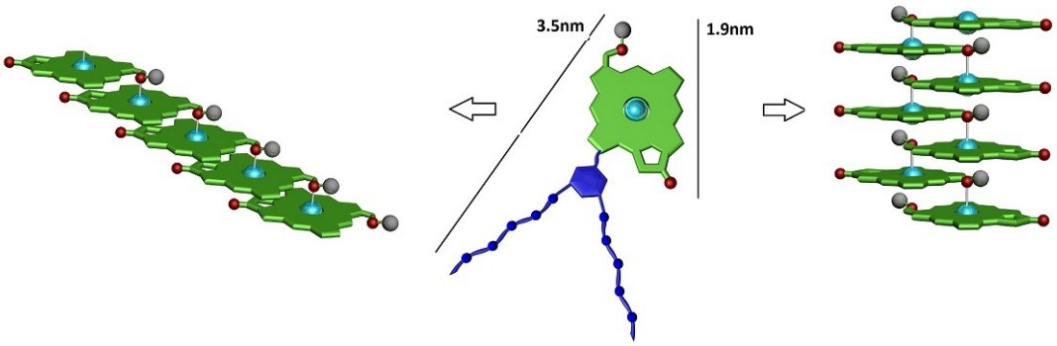


Abbildung 52. Schematisches Modell des Monomers von **ZnChl-*OCH₃*** und der parallelen Anordnung (*links*) bzw. antiparallelen Anordnung der Monomere (*rechts*) in den `*face-to-face*` π-Stapeln.

*Zeitabhängige UV/Vis-und CD-Spektroskopie von 1*10^{-5} M **ZnChl-OH** und **ZnChl-OCH$_3$** in Wasser-THF-Mischungen*

Für die zeitabhängige UV/Vis- und CD-Spektroskopie von **ZnChl-*OH*** und **ZnChl-*OCH$_3$*** wurde ein Lösungsmittelgemisch verwendet, bei dem der größte Zeitabschnitt der Aggregation mit der Konzentration von 1*10^{-5} M abgedeckt werden konnte. Die Proben wurden direkt in der Küvette präpariert wie im Folgenden beschrieben. Zuerst wurde eine Stammlösung von **ZnChl-*OH*** bzw. **ZnChl-*OCH$_3$*** in THF hergestellt. Die entsprechende Menge an Stammlösung wurde mit der benötigten Menge an THF verdünnt. Dann wurde die THF-Lösung von **ZnChl-*OH*** bzw. **ZnChl-*OCH$_3$*** vorsichtig mit Wasser unterschichtet, bis zur Homogenität handgeschüttelt und sofort spektroskopisch untersucht. Die Totzeit wurde ab dem Start der Wasserzugabe bis zum Start der Messung aufgenommen und bei allen Messungen zu dem Parameter addiert. Alle Lösungsmittelmengen wurden mit *Hamilton*-Spritzen abgemessen und werden in dieser Arbeit durchgehend in Volumenprozent (v/v %) angegeben.

Zur Untersuchung der Kinetik des Aggregationsprozesses war das beste Lösungsmittelgemisch für 1*10^{-5} M **ZnChl-*OH*** Wasser/THF 86/14. Die UV/Vis-spektroskopische optische Änderung wurde mit einem Zeitintervall von einer Minute und einer Dauer von 30 Minuten detektiert (Abbildung 53a). Das erste Absorptionsspektrum nach der Totzeit von einer Minute zeigt, dass es nicht möglich ist, mit der hier angewandten Methode den Beginn des Aggregationsprozesses zu verfolgen. Das Absorptionsmaximum bei 656 nm verliert von t^0 (=1 min) bis t^1 (30 min) an Intensität. Die Q_y-Bande des Aggregats bei 736 nm erfährt eine spektrale Verschiebung $\Delta\nu_{t0\text{-}t1}$ von 200 cm^{-1} zu 747 nm mit einer Änderung der FWHM von 891 cm^{-1} zu 417 cm^{-1}. Alle Absorptionsspektren nach vier Minuten verlaufen durch einen isosbestischen Punkt bei 732 nm. Die Betrachtung der Funktion $\varepsilon(t)$ bei 656 nm und 746 nm zeigt eine extreme Änderung der Extinktion innerhalb der ersten zehn Minuten, gefolgt von einer langsamen Sättigung in den nächsten 20 Minuten (Abbildung 53b). Somit kann hier ebenso wie in Wasser/Methanol 90/10 das Wachstum der röhrenförmigen J-Aggregate UV/Vis-spektroskopisch verfolgt werden.

Die CD-spektroskopische zeitabhängige Untersuchung wurde unter den exakt gleichen Bedingungen durchgeführt. Da **ZnChl-*OH*** schon an sich chiral ist, wurde auch für dessen Aggregat ein induzierter Effekt des Zirkulardichroismus erwartet, sowie für analoge 3^1-Hydroxy-Zinkchlorine.[14c,14d,14k,39] Tatsächlich zeigen die zeitabhängigen CD-Spektren analog

zu den UV/Vis-Spektren eine zeitabhängige Änderung des Cotton-Effekts von 1*10^{-5} M **ZnChl-*OH*** in Wasser/THF 86/14 beginnend nach einer Totzeit von einer Minuten (t^0) bis zu 30 Minuten (t^1) (Abbildung 53c). Das bisignate CD-Signal der Q_y-Bande bei t^0 zeigt einen negativen ersten Cotton-Effekt bei 744 nm und einen positiven zweiten Cotton-Effekt bei 720 nm und weist somit eine insgesamt negative Chiralität auf. Ab vier Minuten ist ein neuer positiver Cotton-Effekt bei 742 nm zu beobachten, welcher sich innerhalb der nächsten 26 Minuten stark intensiviert, begleitet von einer Verschiebung des negativen bisignaten CD-Signals in den langwelligen Bereich. Das neue CD-Signal mit einem negativen ersten Cotton-Effekt bei 755 nm und einem positiven zweiten bei 746 nm besitzt im Vergleich zum anfänglichen CD-Signal eine deutlich geringere *Davydov*-Aufspaltung Δv^{+-} (t^0: Δv^{+-}=484 cm^{-1}, t^1: Δv^{+-}=196 cm^{-1}) und einen weitaus größeren Anisotropiefaktor (t^0: g_{715}= 3.3*10^{-3}, t^1: g_{741}= 1.6*10^{-2}).[101] In dem Bereich zwischen 600 nm und 700 nm ist kein Cotton-Effekt detektiert worden. Mit der Theorie über die chirale exzitonische Kopplung der elektronischen und magnetischen Übergangsdipolmomente zwischen den Farbstoffmolekülen wird eine direkte Beziehung zwischen dem induzierten CD-Signal und der Geometrie des J-Aggregats von **ZnChl-*OH*** hergestellt.[102] Die *Davydov*-Aufspaltung bzw. die chirale exzitonische Aufspaltung zeigt, dass der Ordnungsgrad der Helizität in den J-Aggregaten innerhalb von 30 Minuten stark steigt. Zusätzlich verringert sich der Abstand zwischen den Farbstoffmolekülen, was durch den drastischen Anstieg der Amplitude des bisignaten CD-Signals zu Tage kommt. Der Unterschied zwischen den Anisotropiefaktoren spiegelt die zeitlich wachsende induzierte negative Chiralität der J-Aggregate von **ZnChl-*OH*** wieder. Die Funktion $\Delta\varepsilon(t)$ bei 742 nm in Abbildung 53d lässt erkennen, dass der Aggregationsprozess eine Induktionsphase von vier Minuten aufweist. Somit entsteht zuerst in der Totzeit t^0 von einer Minute aus den Monomeren ein Intermediat, welches sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Erst nach einer deutlichen zeitlichen Verzögerung stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht ein, wobei das anfänglich beobachtete Intermediat weniger wird und eine neue Spezies entsteht.

V. Huber *et al*. untersuchte den induzierten chiralen Effekt des analogen 3^1-Hydroxy-Zinkchlorin **69** mit Alkylketten mit Hilfe der temperaturabhängigen CD-Spektroskopie.[14a,14d] Für diese Untersuchung wurde eine Lösung von 1*10^{-5} M **69** in Heptan/Di-*n*-butylether 8/2 (v/v %) für 1.5 h äquilibriert. Es wurde ein bisignates induziertes CD-Signal mit negativem ersten Cotton-Effekt im Bereich der Q_y-Aggregatbande zwischen 700 nm und 750 nm detektiert, welches mit zunehmender Temperatur an Intensität abnimmt. Das für **ZnChl-*OH***

nach 30 Minuten entstandene bisignate induzierte CD-Signal mit negativen ersten Cotton-Effekt besitzt im Vergleich zu **69** ähnliche Gestalt, ist jedoch deutlich intensiver ausgeprägt.

Für chlorosomale BChl-Aggregate ist neben der langwellig verschobenen Q_y-Bande ein charakteristisches Merkmal das induzierte CD-Signal bestehend aus zwei Cotton-Effekten mit entgegengesetzten Vorzeichen.[103] Zahlreiche CD-Spektroskopiestudien mit natürlichen Chlorosomen und künstlichen BChl-Aggregaten zeigen drastische Unterschiede bei den CD-Spektren in Abhängigkeit von der Präparationsmethode und der verwendeten Probe, wobei K. Griebenow *et al.* einen Überblick verschafft.[104] Intensive CD-Spektroskopiestudien wurden von K. Griebenow *et al.* mit BChl-Aggregaten isoliert aus *Chloroflexus aurantiacus* veröffentlicht. Dabei wurden die beobachteten CD-Spektren in drei Typen klassifiziert, wobei Typ I einen negativen ersten und einen positiven zweiten Cotton-Effekt aufweist, Typ II einen positiven ersten und einen negativen zweiten Cotton-Effekt und Typ III einen Mischtyp darstellt.[104c] Nach dieser Klassifizierung kann das CD-Signal von **ZnChl-*OH*** dem Typ I zugeordnet werden.

Die theoretischen Studien über die linearen spektroskopischen Eigenschaften von supramolekularen chlorosomalen Aggregaten von Holzwarth und seinen Mitarbeitern basierend auf der Frenkel-Exzitonennäherung wurden mit einem Modell für die zirkularen konzentrischen Röhren aus BChl *c* mit unterschiedlichen Längen durchgeführt.[93] Dabei wurde ein größenabhängiger Effekt bei den CD-Spektren erhalten. Bis zu einer bestimmten Stapellänge wurde Typ II für CD-Signal erhalten, welcher mit steigender Stapellänge sich zu dem Mischtyp aus Typ I und Typ II entwickelt. Zusätzlich sinkt die Position des Energieniveaus mit der größten Oszillatorstärke mit zunehmender Länge der Röhre.[105] Der Größeneffekt ist ein makroskopischer Effekt, der durch den Pfad der exzitonischen Delokalisation entlang des helikalen Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerkes der Röhren hervorgerufen wird. Somit kann die Ursache der zeitlichen Änderung des CD-Signals von **ZnChl-*OH*** und ebenso die weitere spektrale Verschiebung der Q_y-Aggregatbande in Abbildung 53 durch die makroskopisch wachsende helikale Chiralität hervorgerufen werden. Jedoch stimmt das für **ZnChl-*OH*** experimentell erhaltene Typ I CD-Signal nicht mit dem aus theoretischen Untersuchungen erhaltenen Typ II CD-Signal für die zirkularen konzentrischen Röhren aus BChl *c* überein.

Nach der Exzitonenchiralitätsmethode von Harada und Nakanishi[102] kann man direkt von dem Vorzeichen des CD-Signals auf die räumliche Orientierung der Farbstoffmoleküle schließen. Das negative CD-Signal von **ZnChl-*OH*** in Abbildung 53c reflektiert somit eine negative Helizität des Aggregats. S. Ganapathy *et al.* zeigt anhand eines strukturellen Modells für röhrenförmige BChl-Aggregate, dass für chlorosomale BChl-Aggregate aufgebaut als konzentrische zirkulare Röhren eine positive Helizität (CD-Signal: Typ II) und für chlorosomale BChl-Aggregate aufgebaut als konzentrische helikale Röhren eine negative Helizität (CD-Signal: Typ I) vorliegt.

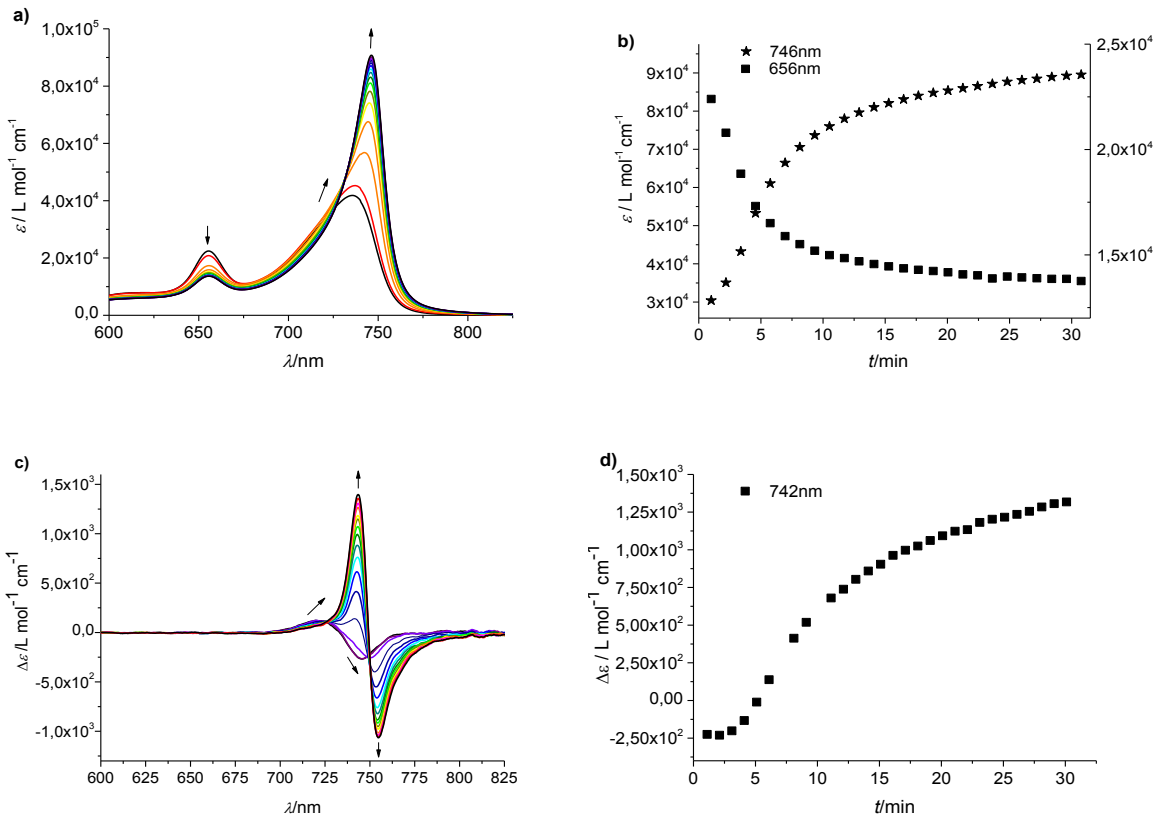


Abbildung 53. Zeitabhängige UV/Vis-Absorptions- (a) und CD-Spektren (c) von 1*10^{-5} M **ZnChl-*OH*** in Wasser/THF 86/14 (v/v %) mit einer Dauer von 30 min und einem Zeitintervall von 1 min. $\varepsilon(t)$ bei 746 nm und 656 nm (b). $\Delta\varepsilon(t)$ bei 742 nm (d).

Für die analogen Studien zur Untersuchung der Kinetik des Aggregationsprozesses war das beste Lösungsmittelgemisch für 1*10^{-5} M **ZnChl-*OCH₃*** in Wasser/THF 94/6 (v/v %). Die UV/Vis-spektroskopische optische Änderung wurde mit einem Zeitintervall von einer halben Minute und einer Dauer von 25 Minuten detektiert (Abbildung 54a). Es konnte der vollständige Aggregationsprozess detektiert werden, bei dem die Q_y-Bande der Monomeren bei 657 nm

an Intensität verliert und das neue Absorptionsmaximum der J-Aggregate bei 729 nm entsteht. Ein isosbestischer Punkt bei 685 nm ist ein Hinweis auf zwei Spezies, die als Monomer und Aggregat zu verstehen sind. Der Anteil des Monomers α_{Mon} bzw. des Aggregats α_{Agg} in Abhängigkeit von der Zeit bei 657 nm bzw. 730 nm zeigt, dass es eine zeitliche Verzögerung der Aggregation von drei Minuten gibt, gefolgt von einer rapiden Änderung zwischen drei und sieben Minuten und einer Sättigung der Absorptionsänderung bis hin zu 25 Minuten (Abbildung 54b). Die zeitliche Verzögerung und die sprunghafte Absorptionsänderung sind charakteristisch für einen Nukleation-Elongation-Mechanismus mit kinetischer Barriere für die Nukleation.[86]

Die CD-spektroskopische zeitabhängige Untersuchung von $1*10^{-5}$ M **ZnChl-*OCH₃*** in Wasser/THF 94/6 wurde unter den exakt gleichen Bedingungen durchgeführt (Abbildung 54c). Da **ZnChl-*OCH₃*** von sich aus chiral ist, wurde ein induziertes CD-Signal im Bereich der Q_y-Bande für dessen Aggregate erwartet. Nach der Totzeit von 1.5 Minuten (t^0) wurde bis zu dem Zeitpunkt von 3.5 Minuten kein CD-Signal zwischen 600 nm und 800 nm detektiert. Ab 3.5 Minuten sind ein negativer erster Cotton-Effekt bei 737 nm und ein positiver zweiter Cotton-Effekt bei 725 nm zu beobachten. Weiterhin entwickelt sich ab 5.5 Minuten ein zusätzliches bisignates CD-Signal mit einem negativen ersten Cotton-Effekt bei 705 nm und einem positiven zweiten Cotton-Effekt bei 658 nm mit einer deutlich schwächeren Amplitude (Abbildung 54c, Einsatz). Die Amplitude des Cotton-Effekts im Bereich der Q_y-Bande des J-Aggregats steigt rapide zwischen drei und acht Minuten an und besitzt nach 25 Minuten (t^1) einen Anisotropiefaktor g_{720} von $4.4*10^{-2}$ und eine chirale exzitonische Aufspaltung von 225 cm^{-1}. Da die Amplitude umgekehrt proportional zum Abstand zwischen den Farbstoffmolekülen ist, beobachtet man hier durch die chirale exzitonische Kopplung die zeitlich wachsende helikale Ordnung der linearen J-Aggregate von **ZnChl-*OCH₃***.[102-103] Die Funktion $\Delta\varepsilon(t)$ bei 725 nm veranschaulicht die zeitliche Verzögerung und den sprunghaften Anstieg des zweiten positiven Cotton-Effekts, welches die Annahme eines kooperativen Mechanismus mit einer kinetischen Barriere während der Nukleation unterstützt (Abbildung 54d).

Insgesamt betrachtet ist der supramolekulare Prozess bei **ZnChl-*OH*** schneller als bei **ZnChl-*OCH₃***, da schon nach einer Minute bei allen Lösungsmittelgemischen die Konzentration der Aggregate höher ist, als die der Monomere. Weiterhin stellt sich die Sättigung der optischen

Änderung und somit das thermodynamische Gleichgewicht des Aggregationsprozesses von **ZnChl-*OH*** deutlich langsamer ein, als die von **ZnChl-*OCH₃***. Zusätzlich zeigen im Gegensatz zu **ZnChl-*OH*** sowohl die zeitabhängigen UV/Vis-Absorptionsspektren von **ZnChl-*OCH₃*** als auch die CD-Spektren von **ZnChl-*OCH₃*** keine weitere spektrale Verschiebung der Q_y-Aggregatbande. Der Grund dafür kann der Größeneffekt von **ZnChl-*OH*** sein, der bei den einfachen linearen Aggregaten von **ZnChl-*OCH₃*** nicht auftritt.[93] Der Anisotropiefaktor g_λ der induzierten negativen Chiralität von **ZnChl-*OCH₃*** ist ungefähr um das Dreifache größer als von **ZnChl-*OH***, was durch die unterschiedliche Komplexität der J-Aggregate zustande kommen kann.[101]

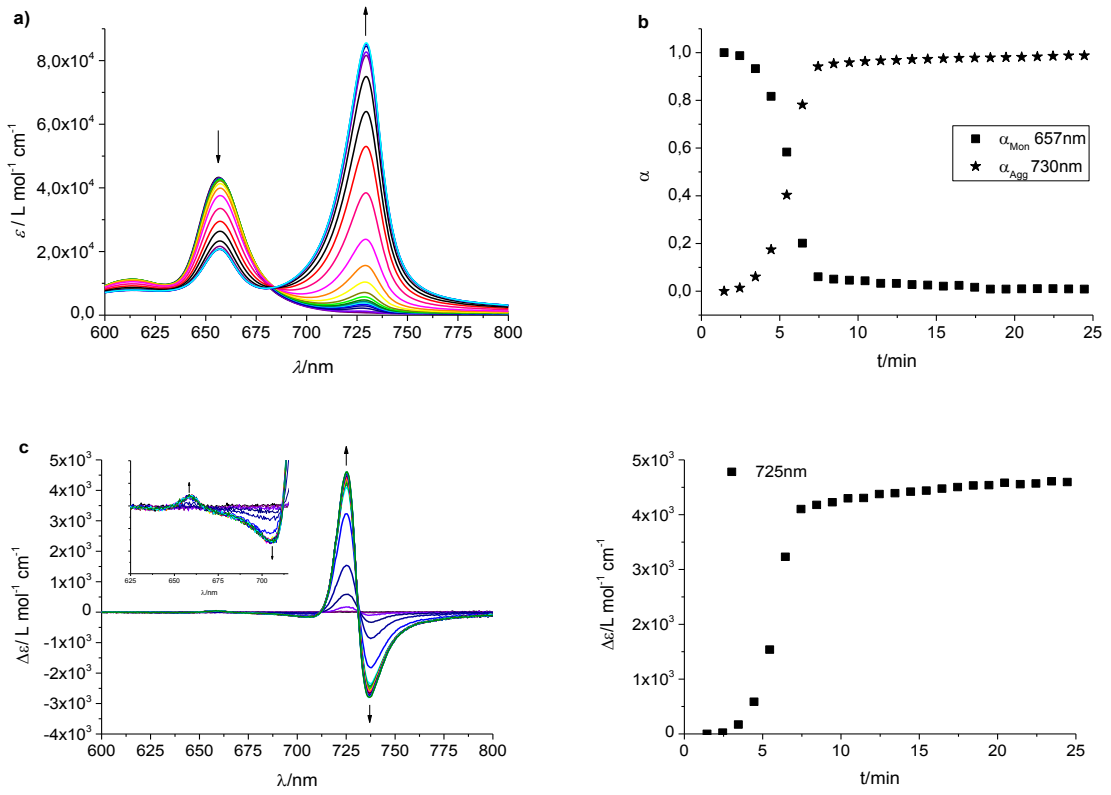


Abbildung 54. Zeitabhängige UV/Vis- (a) und CD-Spektren mit Vergrößerung bei 625 nm bis 700 nm (c) von $1.1*10^{-5}$ M **ZnChl-*OCH₃*** in Wasser/THF 94/6 (v/v %) mit einer Dauer von 25 min und einem Zeitintervall von 0.5 bzw. 1 min. $\alpha(t)$ bei 657 nm ($=\alpha_{Mon}$) und 730 nm ($=\alpha_{Agg}$) (b). $\Delta\varepsilon(t)$ bei 725 nm (d).

Das von T. Myatake *et al.* untersuchte 3^1-Methoxy-Zinkchlorin **17** mit einer OEG-Kette in 17^2-Position zeigt in Wasser/Methanol 99/1 (v/v%) ($c\approx*10^{-5}$M) ein induziertes negatives bisignates CD-Signal zwischen 700 nm und 750 nm im Bereich der Q_y-Aggregatbande.[39] Die Gestalt und Lage des induzierten CD-Signals von **ZnChl-*OCH₃*** stimmt sehr gut mit denen von **17** überein. Jedoch gibt es keine weiteren Informationen über die Präparation der Aggregatlösung von **17**.

Die temperaturabhängigen CD-Spektren des analogen 3^1-Methoxy-Zinkchlorins **73** in Cyclohexan/*n*-Hexan 1/1 (v/v %) zeigen bei tiefer Temperatur ein induziertes CD-Signal mit einem positiven ersten, einem negativen zweiten und einem positiven dritten Cotton-Effekt im Bereich der Q_y-Aggregatbande, welches auf Grund der Deaggregation mit steigender Temperatur an Intensität verliert.[14c] Auf Grund der nicht übereinstimmenden Art der induzierten CD-Signale von **73** und **ZnChl-*OCH₃*** muss eine unterschiedliche Nahordnung in den `*face-to-face*` π-Stapeln in Abhängigkeit von der Lösungsmittelumgebung vorliegen.

*Konzentrationsabhängige Studien von **ZnChl-OH***

Zur Bestimmung der Thermodynamik des supramolekularen Polymerisationsmechanismus von **ZnChl-*OH*** wurde eine Verdünnungsreihe hergestellt und nach der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Im Allgemeinen ist die temperaturabhängige UV/Vis-Spektroskopie zur Bestimmung thermodynamischer Daten besser geeignet, aber wird hier auf Grund der Präzipitation von **ZnChl-*OH*** nicht angewandt.[72] Die Verdünnungsreihe wurde aus einer Stammlösung mit einer Konzentration von $2.37*10^{-5}$ M **ZnChl-*OH*** hergestellt und unter Lichtausschluss für 20 Stunden stehen gelassen. Die Verdünnung erfolgte mit einem separat präparierten Lösungsmittelgemisch. Bei höheren Konzentrationen als $3.0*10^{-5}$ M **ZnChl-*OH*** kam es spätestens bei der Zugabe des Lösungsmittelgemisches zur Präzipitation. Für die konzentrationsabhängige Untersuchung wurde eine Wasser-Methanol-Mischung von 70/30 (v/v %) ausgewählt, um die bestmögliche thermodynamische Stabilität der Lösungen zu erhalten.

Mit konsequenter Verdünnung von $1.66*10^{-5}$ M bis zu $5.08*10^{-7}$ M **ZnChl-*OH*** wurde im Bereich der Q-Bande des J-Aggregats eine hypsochrome Verschiebung von 748 nm zu 739 nm sowie eine Dissoziation der J-Aggregate in die Monomere (657 nm) beobachtet (Abbildung 55). Im Bereich der B-Banden verschiebt sich die B_x-Bande hypsochrom von 453 nm zu 429 nm mit einem kontinuierlichen Gewinn an Farbstärke. Es wurde keine reine Monomerenlösung realisiert, da selbst bei der verdünntesten Lösung noch J-Aggregate vorlagen. Die konzentrationsabhängigen Absorptionsbanden verlaufen nicht alle durch dieselben isosbestischen Punkte, sondern lassen sich in zwei Phasen aufteilen. In der ersten Phase (Phase I), zwischen $1.66*10^{-5}$ M und $4.07*10^{-6}$ M, befinden sich die isosbestischen Punkte bei 670 nm und 433 nm, in der zweiten Phase (Phase II), zwischen $3.06*10^{-6}$ M und $5.08*10^{-7}$ M,

bei 675 nm und 440 nm. Die Funktionen $\varepsilon(c)$ bei 749 nm, 738 nm, 464 nm und 454 nm zeigen ein Plateau bei der Konzentration von $3.06*10^{-6}$ M, welche auch genau an der Grenze zwischen den beiden obig beschriebenen Phasen I und II liegt, und besitzen kein sigmoidales Verhalten (Abbildung 55b).[71] Deswegen kann der Aggregationsprozess nicht mit den isodesmischen Modell beschrieben werden. Die Bildung helikaler Strukturen ist eine *pseudo*-eindimensionale supramolekulare Polymerisation und kann mit Hilfe des kooperativen Modells mathematisch beschrieben werden.[86]

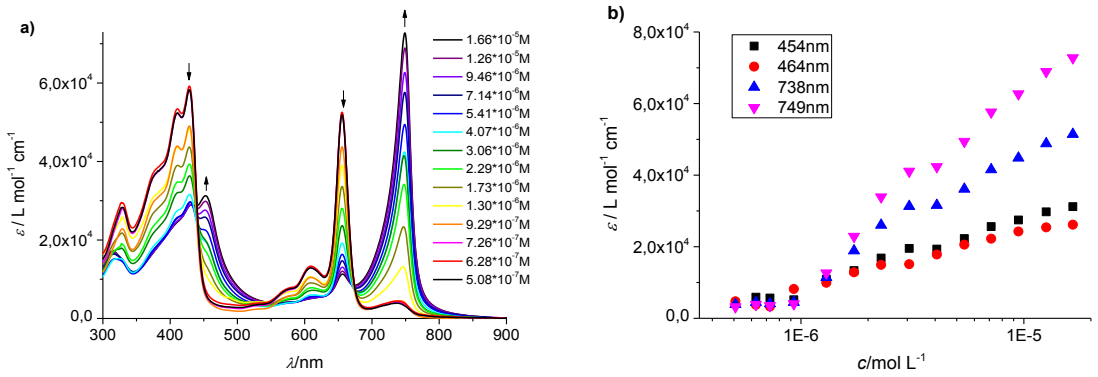


Abbildung 55. Konzentrationsabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren von $5.08*10^{-7}$ M bis $1.66*10^{-5}$ M **ZnChl-*OH*** in Wasser/Methanol 70/30 (v/v %) (a) mit $\varepsilon(c)$ bei 454 nm, 464 nm, 738 nm und 454 nm (b).

Für die nicht lineare Regressionsanalyse der konzentrationsabhängen UV/Vis-Daten gibt es ein allgemeines kooperatives Modell von *Goldstein* und *Stryer*.[106] Bei diesem Modell besteht der Aggregationsprozess aus zwei Phasen, die sich durch unterschiedliche Gleichgewichtskonstanten K_s (Phase I) und K (Phase II) auszeichnen. Ab einem bestimmten Polymerisationsgrad, welcher durch eine bestimmte Anzahl an Monomeren s (*engl.: seed*) definiert ist, ändert sich das Gleichgewicht. Das Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten K_s zu K entspricht der Kooperativität σ, welche in direkter Korrelation mit dem Unterschied der freien Energie beider Phasen steht. Bei $\sigma \sim 0$ verläuft der Prozess stark kooperativ, bei $\sigma \sim 1$ liegt keine Kooperativität vor und bei $\sigma > 1$ würde ein anti-kooperativer Prozess vorliegen. Der Fall des anti-kooperativen Prozesses wurde bei diesem Modell jedoch nicht mit integriert. Der Fit mit dem allgemeinen kooperativen Modell von *Goldstein* und *Stryer* erfolgt manuell mit folgender Stoffbilanzgleichung (4), die einen Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonzentration der Monomere c_1 und der totalen Konzentration der Moleküle c_T herstellt:

$$Kc_T = \sum_{n=1}^{s} n\sigma^{n-1}(Kc_1)^n + \sum_{n=s+1}^{\infty} n\sigma^{s-1}(Kc_1)^n$$
$$= \frac{s(Kc_1)^s\sigma^{s-1}}{1-Kc_1} + \frac{(Kc_1)^{s+1}\sigma^{s-1}}{(1-Kc_1)^2} + \frac{Kc_1(s(\sigma Kc_1)^{s-1}-1)}{\sigma Kc_1 - 1}$$
$$- \frac{\sigma(Kc_1)^2((\sigma Kc_1)^{s-1}-1)}{(\sigma Kc_1 - 1)^2} \qquad (4)$$

Der Parameter σ definiert als K_s/K reflektiert die Kooperativität des Prozesses und s entspricht der Größe des Nukleus. Der Grad der Aggregation α_{Agg} steht in Gleichung (5) beschrieben im Zusammenhang mit Kc_1 und Kc_T wie folgt:

$$\alpha_{Agg} = 1 - \alpha_{Mon} = 1 - \frac{Kc_1}{Kc_T} \qquad (5)$$

Da die konzentrationsabhängigen UV/Vis-Absorptionsspektren von **ZnChl-*OH*** zwei Phasen aufweisen, welche durch das Plateau in $\varepsilon(c)$ sichtbar ist, können die Daten nicht gemeinsam mit dem obig beschriebenen Modell analysiert werden. Deswegen wurden die Daten in Phase I und II aufgeteilt und separat ausgewertet. Die Aufteilung der Daten in zwei Phasen ist nur gerechtfertigt, wenn in Phase I eine definierte Spezies aus den Monomeren entsteht und in Phase II eine definierte Spezies aus dem Intermediat. Dass in Phase II die röhrenförmigen J-Aggregate von **ZnChl-*OH*** entstehen, ist bekannt. Für einen Einblick in Phase I wurden konzentrationsabhängige CD-Spektren zwischen $6.23*10^{-7}$ M und $9.36*10^{-6}$ M aufgenommen (Abbildung 56a). Die Probenpräparation erfolgte exakt nach dem gleichen Prozedere wie für die konzentrationsabhängigen UV/Vis-Studien (Abbildung 55). Die CD-Spektren zeigen den gleichen induzierten negativen Cotton-Effekt wie bei den zeitabhängigen CD-Spektren in Wasser/THF 86/14 (s. Abbildung 53c). Bei der höchsten Konzentration ist ein neuer bathochrom verschobener, zweiter positiver Cotton-Effekt zu beobachten, welcher der Bildung der röhrenförmigen Aggregate zugeschrieben wird. Bei niedrigeren Konzentrationen liegt die in Phase I gebildete Spezies vor. Die Probe bei der Konzentration $1.25*10^{-6}$ M wurde mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie untersucht (Abbildung 56b). Dafür wurde diese mittels Tropfbeschichtung auf Muskovit-Glimmer (Mica) aufgetragen. Die AFM-Höhenbilder zeigen scheibenförmige Objekte, die auf der Oberfläche *co*-aggregieren. Die scheibenförmigen

Objekte besitzen eine uniforme Höhe von 0.75±0.05 nm und einen Durchmesser von 5.8±0.5 nm. Die Höhe entspricht auf der Oberfläche stehenden **ZnChl** die zur Oberfläche hin geneigt sind.[99b] Der Durchmesser von 5.8 nm entspricht ungefähr dem Durchmesser der konzentrischen Röhren aus **ZnChl-*OH***.[14j] Somit entsteht bei niedrigen Konzentrationen eine definierte scheibenförmige Spezies.

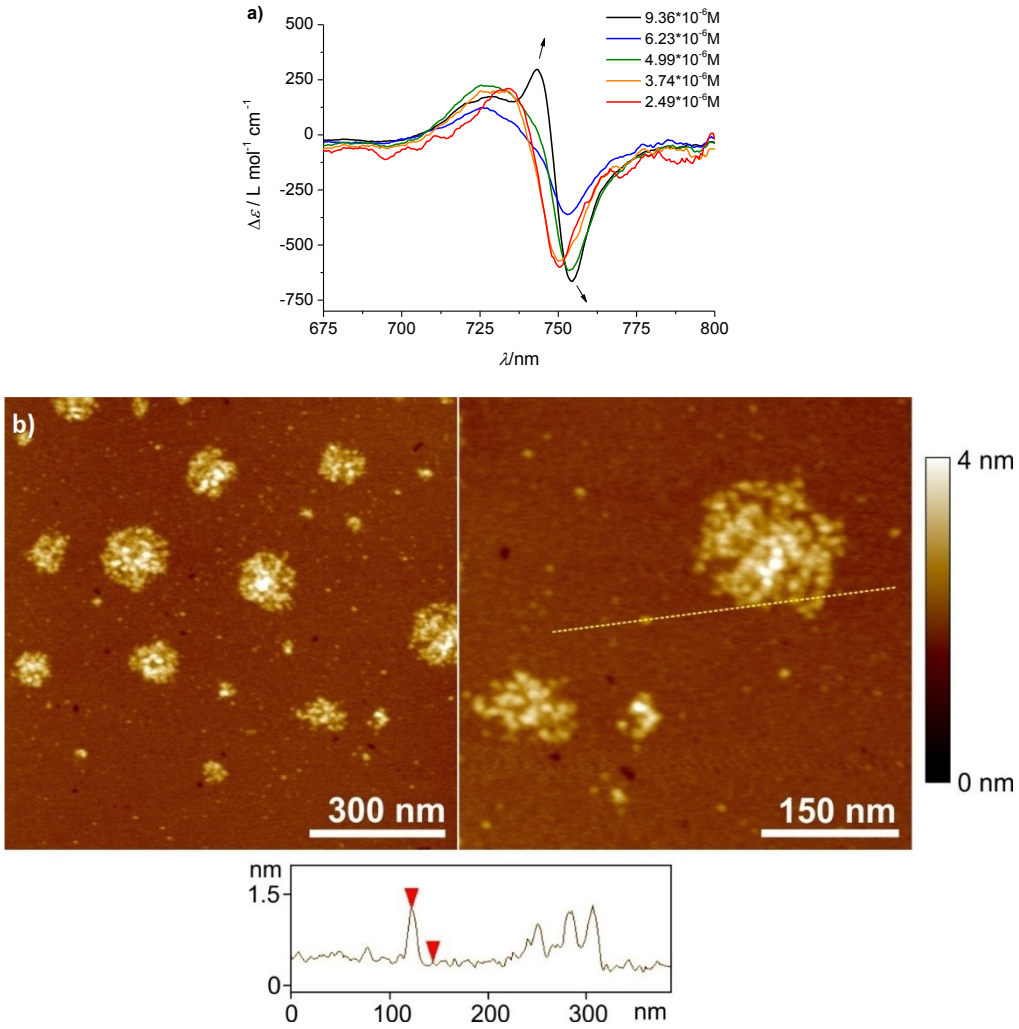


Abbildung 56. Konzentrationsabhängige CD-Spektren von $9.36*10^{-5}$ M bis $6.23*10^{-7}$ M **ZnChl-*OH*** in Wasser/Methanol 70/30, aufgenommen einen Tag nach der Probenpräparation (a). AFM-Höhenbilder von $2.49*10^{-6}$ M **ZnChl-*OH*** auf Muskovit-Glimmer (Mica), aufgetragen durch Tropfbeschichtung von $2.49*10^{-6}$ M **ZnChl-*OH*** in Wasser/Methanol 70/30 (b). Gelbe Linie entspricht der Lage des Höhenprofils. Höhenskala ungefähr 4 nm.

Zur mathematischen Analyse wurden Phase I und II zuerst als separate Aggregationsprozesse behandelt. Jedoch funktionierte der Fit mit dem *Goldstein-Stryer* Modell nicht. Somit ist die durch die Separation erzwungene Unabhängigkeit beider Phasen nicht korrekt für den Aggregationsmechanismus. Daher wurde der Grad der Aggregation α_{agg} für die gesamten

konzentrationsabhängigen Absorptionsspektren berechnet und anschließend in Phase I und II aufgeteilt. Der manuelle Fit von Phase I bei 749 nm lieferte mit einem Nukleus *s* von 2, einer Dimerisierungskonstante K_2 von $6.2*10^3$ M^{-1}, einer Elongationskonstante *K* von $6.2*10^5$ M^{-1} und mit einem Grad der Kooperativität σ von 0.01 den besten Fit (Abbildung 57a, Tabelle 10). Die Nukleusgröße und die erhaltenen Konstanten K_2 und *K* erscheinen plausibel für den ersten Teil der Aggregation von **ZnChl-*OH***, der stark kooperativ verläuft. Auf Grund des fiktiven zweiten Teils des manuellen Fits von Phase I können die thermodynamischen Daten dennoch nicht als quantitative Größen verwendet werden. Der manuelle Fit von Phase II bei 749 nm lieferte mit einem Nukleus *s* von 10, einer Nukleationskonstante K_{10} von $1.5*10^5$ M^{-1}, einer Elongationskonstante *K* von $4.5*10^5$ M^{-1} und mit einem Grad der Kooperativität σ von 0.3 den besten Fit (Abbildung 57b, Tabelle 10). Die benötigte Nukleusgröße von 10 für den manuellen Fit von Phase II verdeutlicht den Unterschied beider Phasen. Jedoch basieren die hier erhaltenen Daten auf einen fiktiven ersten Teil und können nicht als quantitative Größen betrachtet werden.

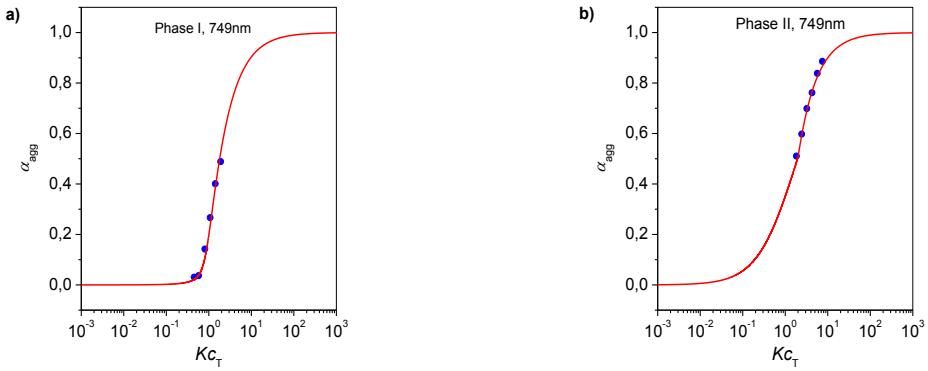


Abbildung 57. Phase I: Fraktion der aggregierten Moleküle α_{agg} gegen Kc_T für einen σ-Wert von 0.01 und einem Nukleus *s* von 2 nach dem allgemeinen kooperativen Modell. Blaue Punkte repräsentieren die experimentellen Daten von **ZnChl-*OH*** bei 749 nm (a). Phase II: Fraktion der aggregierten Moleküle α_{agg} gegen Kc_T für einen σ-Wert von 0.3 und einem Nukleus *s* von 10 nach dem allgemeinen kooperativen Modell. Blaue Punkte repräsentieren die experimentellen Daten von **ZnChl-*OH*** bei 749 nm (b).

Tabelle 10. Thermodynamische Parameter *s*, σ, K_s, und *K* aus der konzentrationsabhängigen UV/Vis-Messung von **ZnChl-*OH*** in Wasser/Methanol 70/30 (v/v %) aus dem Fit mit dem *Goldstein-Stryer*-Modell.[106a]

749nm	***s***	***σ***	K_S/M^{-1}	K/M^{-1}
PHASE I	2	0.01	$6.2*10^3$	$6.2*10^5$
PHASE II	10	0.3	$1.35*10^5$	$4.5*10^5$

Die Analyse der konzentrationsabhängigen Absorptionsspektren von **ZnChl-*OH*** in Wasser/Methanol 70/30 (v/v %) verdeutlicht die Komplexität des Aggregationsprozesses von Monomeren hin zu konzentrischen Röhren aus **ZnChl-*OH***. Die Aggregation verläuft über zwei aufeinanderfolgende, kooperative thermodynamische Gleichgewichte. Das erste Gleichgewicht besteht zwischen den Monomeren, einem Dimer als Nukleus und den scheibenförmigen Aggregaten. Das zweite Gleichgewicht besteht primär zwischen den scheibenförmigen Aggregaten und den röhrenförmigen Aggregaten. Der kooperative Effekt kann im Allgemeinen durch elektrostatische Wechselwirkungen, z. B. Wasserstoffbrückenbindungen, durch strukturelle Einflüsse, oder durch den hydrophoben Effekt in Wasser hervorgerufen werden.[58] Der kooperative Effekt bei helikalen Polymeren wird vorwiegend durch die notwendigen strukturellen Änderungen zur Bildung der jeweils aktiven Konformation für die supramolekularen Polymersiation hervorgerufen. Somit entsteht der kooperative Effekt bei **ZnChl-*OH*** durch die Wasserstoffbrückenbindungen und durch die notwendigen strukturellen Änderungen zum Wachstum der helikalen Nanoröhren.

Für 3^1-Hydroxy-Zinkchlorin **69** wurden mittels temperaturabhängiger UV/Vis-Spektroskopie in Dibutylether/n-Heptan (1/4, v/v%) bei einer Konzentration von $3*10^{-6}$ M die thermodynamischen Daten mit Hilfe des isodesmischen Modells erhalten.[13c] Die Tatsache, dass im Gegensatz zu **69** für die Aggregation von **ZnChl-*OH*** nicht das isosdesmische Modell anwendbar ist, kann verschiedene Ursachen haben. Aus theoretischer Sicht ist das isodesmische Modell für einfache eindimensionale supramolekulare Polymere bestimmt und das kooperative Modell für *quasi*-eindimensionale, wie zum Beispiel helikale einsträngige oder mehrsträngige supramolekulare Polymere und Röhren.[86]

Der Tabakmosaikvirus (TMV) ist als biosupramolekulares Polymer ein großes Vorbild aus der Natur für komplexe künstliche supramolekulare Systeme.[107] Der TMV besitzt eine Stäbchenform mit einer Länge von ungefähr 300 nm, die aus regelmäßig helikal angeordneten Proteinmolekülen aufgebaut sind, in die ein RNA-Molekül eingebettet ist. Intensive Studien offenbarten, dass die Proteinhelix durch einen kooperativen Aggregationsmechanismus entsteht. Dabei entsteht anfänglich eine Proteindoppelscheibe, die als Zwischenstufe in dem Aggregationsprozess definiert wurde. Bei der Nukleation lagert sich ein RNA-Molekül in die Proteindoppelscheibe ein, wodurch es zu einer Umlagerung der Proteindoppelscheibe in eine Doppelhelix (`Sprungring`) kommt. Die Doppelhelix ermöglicht nun die Elongation zur

helikalen Röhre. Im Hinblick auf die experimentellen Befunde für die Aggregation von **ZnChl-*OH*** können einige Ähnlichkeiten zur Aggregation des TMV gefunden werden, welche ein besseres Verständnis über den Aggregationsmechanismus liefern. Zuerst verläuft die Aggregation von **ZnChl-*OH*** kooperativ über eine definierte Zwischenstufe. Die Zwischenstufe besitzt eine scheibenförmige Struktur, welche ab einer bestimmten Konzentration von **ZnChl-*OH*** sich sprunghaft in eine neue Spezies umwandelt. Dabei besitzt die Zwischenstufe die gleiche negative Helizität wie die Endstufe.

*Konzentrationsabhängige UV/Vis-Absorptionsstudien von **ZnChl-OCH_3***

Zur Bestimmung der Thermodynamik des supramolekularen Polymerisationsmechanismus von **ZnChl-OCH_3** wurden konzentrationsabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren aufgenommen. Als Lösungsmittelgemisch wurde eine Wasser-THF-Mischung von 92/8 verwendet. Die zeitabhängigen Absorptionsspektren von $1*10^{-5}$ M **ZnChl-OCH_3** zeigen, dass nach zwanzig Minuten keine weiteren optischen Änderungen auftreten (Abbildung 58).

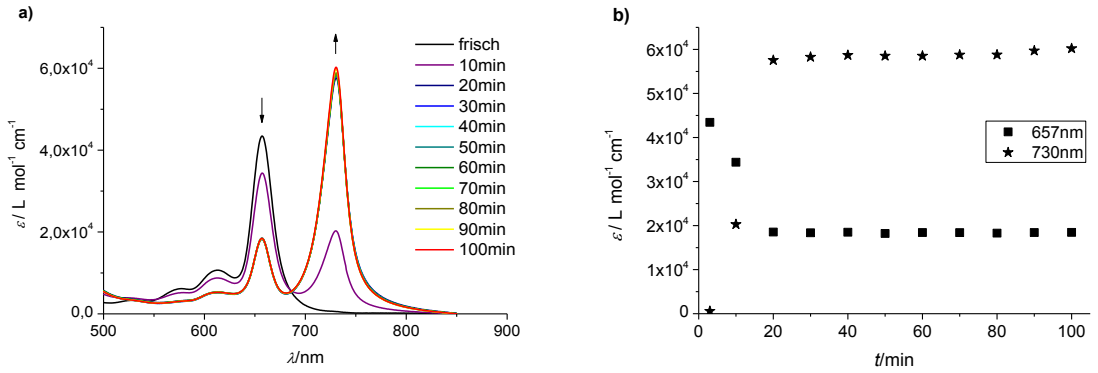


Abbildung 58. Zeitabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren von $1.14*10^{-5}$ M **ZnChl-OCH_3** in Wasser/THF 92/8 (v/v %), Dauer: 100 min, Zeitintervall: 10 min (a) mit $\varepsilon(t)$ bei 657 nm und 730 nm (b).

Die Verdünnungsreihe wurde nach folgender Methodik präpariert. Zuerst wurde eine Stammlösung von $2.33*10^{-5}$ M **ZnChl-OCH_3** in Wasser/THF 92/8 (v/v%) hergestellt. Anschließend wurde sukzessive mit einem separat präparierten Lösungsmittelgemisch verdünnt. Alle Mengenangaben beziehen sich auf Volumenprozent. Die Lösungen wurden vor der UV/Vis-Messung für mindestens eineinhalb Stunden im Dunkeln verschlossen aufbewahrt, um ein thermodynamisches Gleichgewicht zu garantieren. Die hochverdünnten Lösungen mit Monomer-Anteil sind nicht für längere Zeit stabil, was durch die Absorptionsabnahme

innerhalb von 24 Stunden zu erkennen war und auch durch die Verfärbung der Lösungen von hellgrün nach hellgelb.

Die konzentrationsabhängigen Absorptionsspektren wurden zwischen $2.33*10^{-5}$ M und $1.64*10^{-5}$ M aufgenommen (Abbildung 59a). Im Bereich der Q-Banden verliert das Absorptionsmaximum bei 729 nm kontinuierlich mit sinkender Konzentration an Farbstärke, was die Deaggregation der J-Aggregate von **ZnChl-*OCH₃*** indiziert, begleitet von dem Anstieg der Intensität der hypschrom verschobenen Q_y-Bande der Monomeren bei 657 nm. Die Schulter bei 450 nm verschwindet und die B_x-Bande (432 nm zu 429 nm) verliert an Intensität. Ein isosbestischer Punkt bei 672 nm weist auf ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen zwei definierten Spezies hin. Die Funktionen $\varepsilon(c)$ bei 729 nm, 720 nm, 460 nm und 450 nm weisen kein sigmoidales Verhalten auf (Abbildung 59b). Der sprunghafte Anstieg bei der Konzentration von $2.93*10^{-6}$ M **ZnChl-*OCH₃*** ist charakteristisch für einen kooperativen Aggregationsmechanismus.[71]

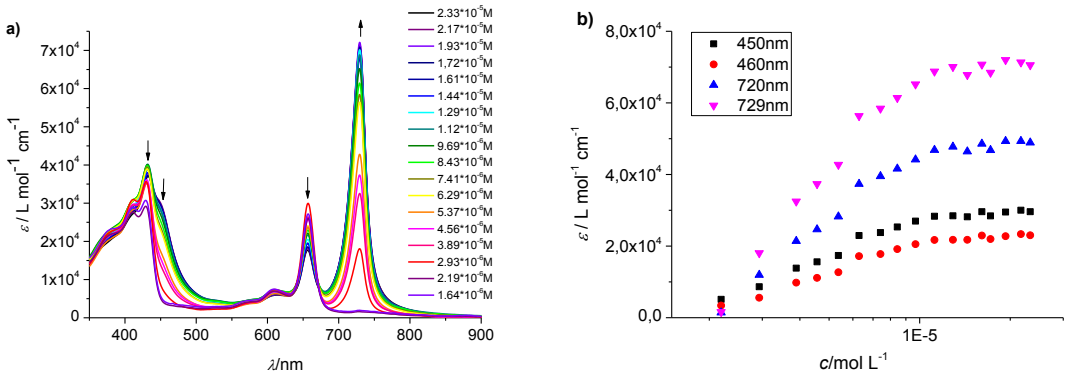


Abbildung 59. Konzentrationsabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren von $1.64*10^{-6}$ M bis $2.33*10^{-5}$ M **ZnChl-OCH₃** in Wasser/THF 92/8 (v/v %) (a) mit Funktionen $\varepsilon(c)$ bei 450 nm, 460 nm, 720 nm und 729 nm (b).

Die Auswertung der Funktionen $\varepsilon(c)$ erfolgte mit dem allgemeinen kooperativen Modell von *Goldstein* und *Stryer*[72,106a] (Abbildung 60, Tabelle 11). Für die mathematische Analyse wurden nicht die Wellenlängen, die hauptsächlich den Monomeren zugeordnet werden können, verwendet. Die nichtlineare Regressionsanalyse erfolgte mit dem gleichen manuellen Fit, der für **ZnChl-*OH*** angewandt wurde (*s.* Gleichung 4 und 5).

Der manuelle Fit bei 450 nm ergab die besten Ergebnisse mit einem Nukleus *s* von 2, einer Dimerisierungskonstante K_2 von 30.8 M^{-1}, einer Elongationskonstante *K* von $3.85*10^5$ M^{-1} und einem Grad der Kooperativität von $8*10^{-5}$. Der manuelle Fit bei 729 nm lieferte den besten Fit bei einem Nukleus *s* von 2, einer Dimerisierungskonstante K_2 von 21.5 M^{-1}, einer Elongationskonstante *K* von $4.30*10^5$ M^{-1} und einem Grad der Kooperativität σ von $5*10^{-5}$. Somit stimmen die erhaltenen Daten bei 450 nm und 729 nm gut miteinander überein. Der Grad der Kooperativität impliziert einen hoch kooperativen Aggregationsprozess von **ZnChl-*OCH₃***, ausgehend von einem Dimer. Der kooperative Effekt kann entweder elektrostatischer Natur sein oder struktureller Natur.[58]

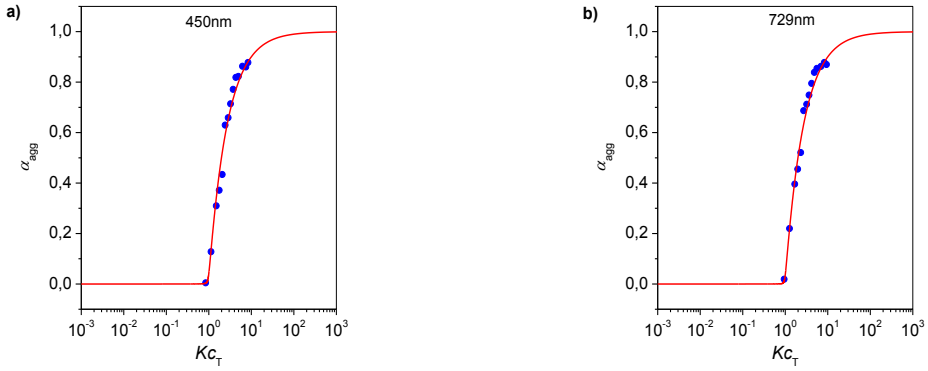


Abbildung 60. Fraktion der aggregierten Moleküle α_{agg} gegen Kc_T für einen σ-Wert von 0.00008 und einem Nukleus *s* von 2 nach dem allgemeinen kooperativen Modell von *Goldstein* und *Stryer*. Blaue Punkte repräsentieren die experimentellen Daten von ***ZnChl-OCH₃*** bei 450 nm (a). Fraktion der aggregierten Moleküle α_{agg} gegen Kc_t für einen σ-Wert von 0.00005 und einem Nukleus *s* von 2 nach dem allgemeinen kooperativen Modell von *Goldstein* und *Stryer*. Blaue Punkte repräsentieren die experimentellen Daten von ***ZnChl-OCH₃*** bei 729 nm (b).

Tabelle 11. Thermodynamische Parameter *s*, *σ*, K_s, und *K* der konzentrationsabhängigen Absorptionsspektren von ***ZnChl-OCH₃*** in Wasser/THF 92/8 (v/v %) auf der Basis des *Goldstein-Stryer*-Modells.[106a]

***λ*/nm**	***s***	***σ***	***K*$_S$/M^{-1}**	***K*/M^{-1}**
450	2	0.00008	30.8	$3.85*10^5$
729	2	0.00005	21.5	$4.30*10^5$

Die thermodynamischen Parameter des analogen 3^1-Methoxy-Zinkchlorin **73** mit Alkylketten in 17^2-Position wurden mittels temperaturabhängiger UV/Vis-Absorptionsspektren in Cyclohexan/*n*-Hexan 1/1 (v/v %) mit einer Konzentration von $2*10^{-5}$ M bestimmt.[13c] Dabei wurde das kooperative Nukleation-Elongation-Modell von Meijer und seinen Mitarbeiteren[73]

angewandt, bei dem man jedoch keine Informationen über die Nukleusgröße erhält. Somit verläuft die Aggregation sowohl von **73** in unpolarer Lösung, als auch von **ZnChl-*OCH₃*** in wässriger Lösung kooperativ.

T. Miyatake *et al.* berichtet über eine bevorzugte Bildung antiparalleler ZnChl-Dimere in wässriger Lösung, bestehend aus 3^1-Hydroxy-Zinkchlorinen **12**,**13**,**14**,**15** mit einer OEG-Kette verschiedener Länge in 17^2-Position.[37] Anfänglich zeigen die UV/Vis-Absorptionsspektren der frisch präparierten Wasser/Methanol-Lösungen (99/1, v/v %) eine Q_y-Bande bei 730 nm, welche Oligomeren zugeschrieben wird. Innerhalb von drei Tagen ändern sich die UV/Vis-Absorptionsspektren von **12**,**13**,**14**,**15** und zeigen eine Q_y-Bande bei 675 nm, die den antiparallelen ZnChl-Dimeren von **12**,**13**,**14**,**15** zugeschrieben werden. Für **ZnChl-*OCH₃*** wurde kein sichtbares Absorptionmaximum bei 675 nm in wässriger Lösung beobachtet.

Nach V. Huber *et al.* werden in den UV/Vis-Absorptionsspektren von ZnChl-Dimeren und kleinen Oligomeren die Q_y-Banden zwischen 705 nm und 711 nm erwartet.[13b,14d] Da die Q_y-Aggregatbande von **ZnChl-*OCH₃*** bei 730 nm liegt, kann die Existenz von Dimeren und kleinen Oligomeren mit Hilfe der UV/Vis-Absorptionsspektren in Abbildung 59 nicht eindeutig nachgewiesen werden.

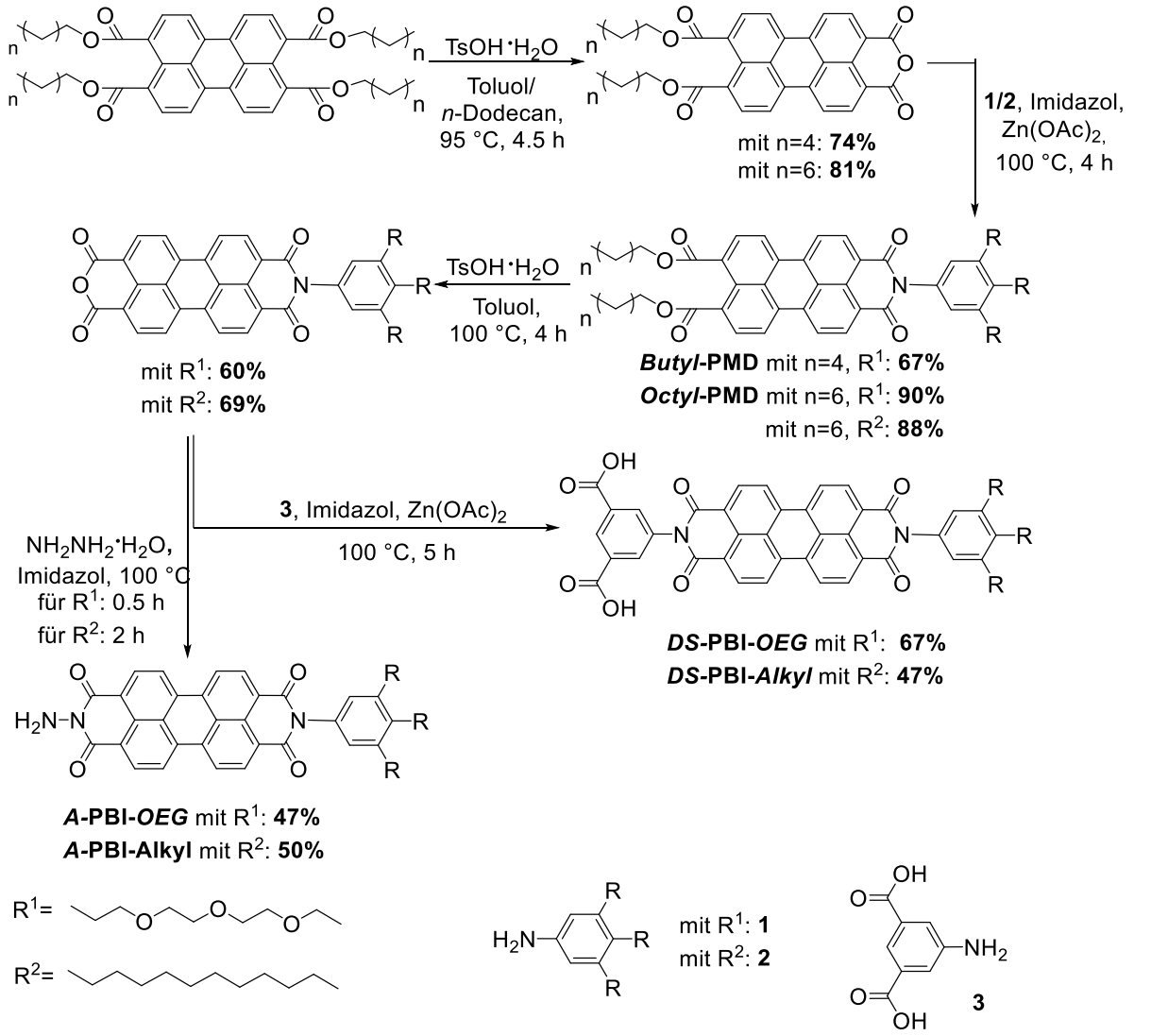
Kapitel 4

–

Zusammenfassung

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit dem Ziel, amphiphile Oligoethylenglykol-funktionalisierte Perylenmonoimiddiester und Dicarbonsäure- bzw. Amino-funktionalisierte Perylenbisimide zu synthetisieren. Weiterhin wurden die optischen Eigenschaften in Lösung und das Aggregationsverhalten der Ester-, Dicarbonsäure- und der Amino-funktionalisierten Perylenfarbstoffe untersucht.

Die Synthese der Oligoethylenglykol-funktionalisierten Perylenmonoimiddibutylester (***Butyl*-PMD**) und Perylenmonoimiddioctylester (***Octyl*-PMD**), sowie die Synthese der Dicarbonsäure- und Amino-funktionalisierten Perylenbisimide ausgestattet entweder mit einem Oligoethylenglykol- (***DS*-PBI-*OEG***, ***A*-PBI-*OEG***) oder einem Alkylgruppen-derivatisierten Imidsubstituenten (***DS*-PBI-*Alkyl***, ***A*-PBI-*Alkyl***) erfolgte nach einer für unsymmetrische Perylenbisimide entwickelten Synthesestrategie (Schema 1), die in **Kapitel 3.1.1** und **Kapitel 3.2.1** eingehend behandelt wurde. Die Synthesestrategie erwies sich als geeignet für die Darstellung von amphiphilen und unsymmetrischen Perylentetracarbonsäurederivaten. Dabei eignet sich die sukzessive Einführung der Imidsubstituenten zur Darstellung der unsymmetrischen Perylenbisimide für Amine mit sehr unterschiedlichen Reaktivitäten und senkt zusätzlich die Menge der Amine bei der Reaktion, was für synthetisch aufwendige Amine vorteilhaft ist. Alle Zwischenstufen und Zielverbindungen wurden erfolgreich isoliert und vollständig charakterisiert.



Schema 1. Syntheseroute zur Darstellung des amphiphilen Oligoethylenglykol-funktionalisierten Perylenmonoimiddibutylesters ***Butyl*-PMD** und des Perylenmonoimiddioctylesters ***Octyl*-PMD**, sowie zur Darstellung der Dicarbonsäure- und Amino-funktionalisierten Perylenbisimide ausgestattet mit entweder einem Oligoethylenglykol- (***DS*-PBI-*OEG***, ***A*-PBI-*OEG***) oder einem Alkylgruppen-derivatisierten Imidsubstituenten (***DS*-PBI-*Alkyl***, ***A*-PBI-*Alkyl***).

In **Kapitel 3.1.2** wurden die optischen Eigenschaften der Oligoethylenglykol-funktionalisierten Perylenmonoimiddiester in organischen Lösungmitteln beschrieben. Die darauffolgend präsentierten Aggregationsstudien ergaben, dass die amphiphilen Perylenmonoimiddiester polydisperse, fluoreszierende Aggregate in wässriger Lösung bilden. Die Triebkraft der Aggregation der amphiphilen Perylenmonoimiddiester in wässriger Lösung sind die hydrophoben Wechselwirkungen, die durch den größeren hydrophoben Anteil bei dem Perylenmonoimiddioctylester (***Octyl*-PMD**) deutlich stärker sind, als bei dem Perylenmonoimiddibutylester. Die Aggregate beider Perylenmonoimiddiester sind kinetisch

stabilisierte Kolloide in Lösung. Dies wurde mit Hilfe lösungsmittel-, zeit- und konzentrationsabhängiger UV/Vis-Absorptionsspektroskopie, lösungsmittelabhängiger Fluoreszenzspektroskopie und dynamischer Lichtstreuung bestimmt. Perylenmonoimiddioctylester (***Octyl*-PMD**) bildet in Wasser flexible Doppelschichten, die durch deren zweidimensionale Aggregation zusammen mit einer spontanen Krümmung vielfältige Strukturen ermöglicht. Dabei dienten die Transmissionselektronenmikroskopie und die Rastertransmissionselektronenmikroskopie zur Bestimmung der Aggregatstruktur von Perylenmonoimiddioctylester (***Octyl*-PMD**) in Wasser.

Kapitel 3.2.2 präsentierte die Untersuchungen der optischen Eigenschaften in Lösung von Dicarbonsäure-funktionalisierten Perylenbisimiden ausgestattet mit entweder einem Oligoethylenglykol- (***DS*-PBI-*OEG***) oder einem Alkylgruppen-derivatisierten Imidsubstituenten (***DS*-PBI-*Alkyl***). Die darauffolgenden Aggregationsstudien mit ***DS*-PBI-*OEG*** ergaben, dass die Dicarbonsäure-Funktion ein stark lösungsmittelabhängiges Aggregationsverhalten aufweist. In Toluol besteht ein enges Zusammenspiel zwischen den Wasserstoffbrückenbindungen und den π-π-Wechselwirkungen und es bilden sich polydisperse, fluoreszierende Aggregate. Die Rasterkraftmikroskopie zeigte Nanostäbe, die mit dem Modell einer aus ***DS*-PBI-*OEG*** gebildeten Nanoröhre übereinstimmen. In chlorierten Lösungmitteln bewirkt die Dicarbonsäure-Funktion von ***DS*-PBI-*OEG*** eine Wasserstoffbrückenbindungs-induzierte Aggregation und es entstehen polydisperse, fluoreszierende Aggregate. Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie von ***DS*-PBI-*OEG*** und ***DS*-PBI-*Alkyl*** wurde ein Einblick in die zyklischen und linearen Anordungen der Dicarbonsäure-Funktionen gegeben. In Wasser dient die Dicarbonsäure-Funktion vorwiegend als löslichkeitsfördernde Gruppe und hat dennoch einen direkten Einfluss auf das Aggregationsverhalten. ***DS*-PBI-*OEG*** ist dazu fähig, ein stabiles, dichtes dreidimensionales Netzwerk aus co-aggregierten π-Stapeln auszubilden. Zusätzlich entstanden durch eine spontane Krümmung der π-Stapel ringförmige Aggregatstrukturen.

Kapitel 3.2.3 zeigte die Untersuchungen der optischen Eigenschaften in Lösung von Amino-funktionalisierten Perylenbisimiden ausgestattet entweder mit einem Oligoethylenglykol- (***A*-PBI-*OEG***) oder einem Alkylgruppen-derivatisierten Imidsubstituenten (***A*-PBI-*Alkyl***). In diesem Beispiel trägt die Amino-Funktion von ***A*-PBI-*OEG*** nicht zur Wasserlöslichkeit bei. Die Rastertunnelmikroskopie von ***A*-PBI-*Alkyl*** bietete einen Einblick in das durch die Amino-Funktion aufgebaute zweidimensionale Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk. Die gesamten

Ergebnisse in **Kapitel 3.2.2** und in **Kapitel 3.2.3** wurden mit Hilfe der temperatur- und konzentrationsabhängigen UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie, dynamischen Lichtstreuung sowie Rasterkraft-, Rastertransmissionselektronen- und Rastertunnel-mikroskopie erhalten.

Der zweite Teil dieser Arbeit widmete sich dem Ziel, die amphiphilen Oligoethylenglykol-funktionalisierten Zinkchlorine, 3^1-Hydroxy-Zinkchlorin (**ZnChl-*OH***) und 3^1-Methoxy-Zinkchlorin (**ZnChl-*OCH₃***), herzustellen und desweiteren deren Aggregationsverhalten in wässriger Lösung vergleichend zu studieren, um den Einfluss der Lösungsmittel und des Substituenten in 3^1-Position auf die thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften und auf die Aggregatstruktur zu bestimmen.

Die Synthese von dem literaturbekannten 3^1-Hydroxy-Zinkchlorin (**ZnChl-*OH***) und dem neuen 3^1-Methoxy-Zinkchlorin (**ZnChl-*OCH₃***) wurde in **Kapitel 3.3.1** präsentiert. Die Einführung der 3^1-Methoxy-Funktion erfolgte über eine Methylierung der 3^1-Hydroxy-Funktion im Sauren. Alle Zwischenstufen und Zielverbindungen (Abbildung 1) konnten erfolgreich isoliert und charakterisiert werden.

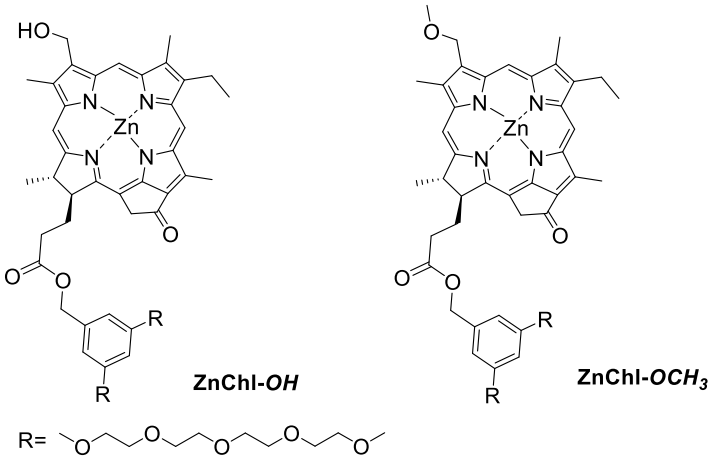


Abbildung 1. Chemische Strukturen der amphiphilen Oligoethylenglykol-funktionalisierten Zinkchlorine: 3^1-Hydroxy-Zinkchlorin (**ZnChl-*OH***) und 3^1-Methoxy-Zinkchlorin (**ZnChl-*OCH₃***).

In **Kapitel 3.3.2** wurden die optischen Eigenschaften und die Aggregationsstudien der amphiphilen Zinkchlorine dargestellt. Die lösungsmittel- und zeitabhängigen UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen ergaben, dass beide Zinkchlorine ab einem bestimmten Wassergehalt J-Aggregate bilden, wobei 3^1-Hydroxy-Zinkchlorin (**ZnChl-*OH***) die charakteristische J-Aggregatbande der Zinkchlorin-Nanoröhren aufweist und 3^1-Methoxy-

Zinkchlorin (**ZnChl-*OCH₃***) die der eindimensionalen Zinkchlorin-π-Stapel. Dabei bewirkt eine Erhöhung des Wassergehalts sowohl bei den Wasser/THF- als auch bei den Wasser/Methanol-Mischungen den Aggregationsprozess. Der Aggregationsprozess beider amphiphiler Zinkchlorine in wässriger Lösung unterliegt außerdem einer kinetischen Hemmung, deren Ausmaß von der Wahl des Wassergehalts abhängt. Somit stellt sich das thermodynamische Gleichgewicht nur bis zu einem bestimmten Wassergehalt spontan und vollständig ein. Bei höherem Wassergehalt liegen dagegen zunächst ungeordnete Aggregatstrukturen vor, die sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Die Aggregation von 3^1-Hydroxy-Zinkchlorin (**ZnChl-*OH***) ist in wässriger Lösung allgemein stärker, als die von 3^1-Methoxy-Zinkchlorin (**ZnChl-*OCH₃***).

Weitere zeitabhängige UV/Vis-Absorptions- und CD-Spektroskopie mit begleitender zeitabhängiger Mikroskopie, sowie zusätzliche konzentrationsabhängige UV/Vis-Absorptionsspektroskopie gaben in **Kapitel 3.3.2** einen tieferen Einblick in den Aggregationsprozess der amphiphilen Zinkchlorine. 3^1-Hydroxy-Zinkchlorin (**ZnChl-*OH***) bildet in wässriger Lösung konzentrische Nanoröhren mit einer linksdrehend induzierten helikalen Chiralität, was dem Modell einer Bacteriochlorophyll-Nanoröhre entspricht. Das Aggregationsverhalten von 3^1-Hydroxy-Zinkchlorin (**ZnChl-*OH***) ist kooperativ und eine scheibenförmige Zwischenstufe mit der gleichen induzierten helikalen Chiralität wie die der Endstufe wurde beobachtet. Im Gegensatz dazu bildet 3^1-Methoxy-Zinkchlorin (**ZnChl-*OCH₃***) in wässriger Lösung über einen stark kooperativen Prozess eindimensionale π-Stapel. Die schwächere Koordination der 3^1-Methoxy-Gruppe zu Zink(II) im Vergleich zur 3^1-Hydroxy-Gruppe und die fehlenden Wasserstoffbrückenbindungen schwächen deutlich die Aggregation von 3^1-Methoxy-Zinkchlorin (**ZnChl-*OCH₃***) in wässriger Lösung.

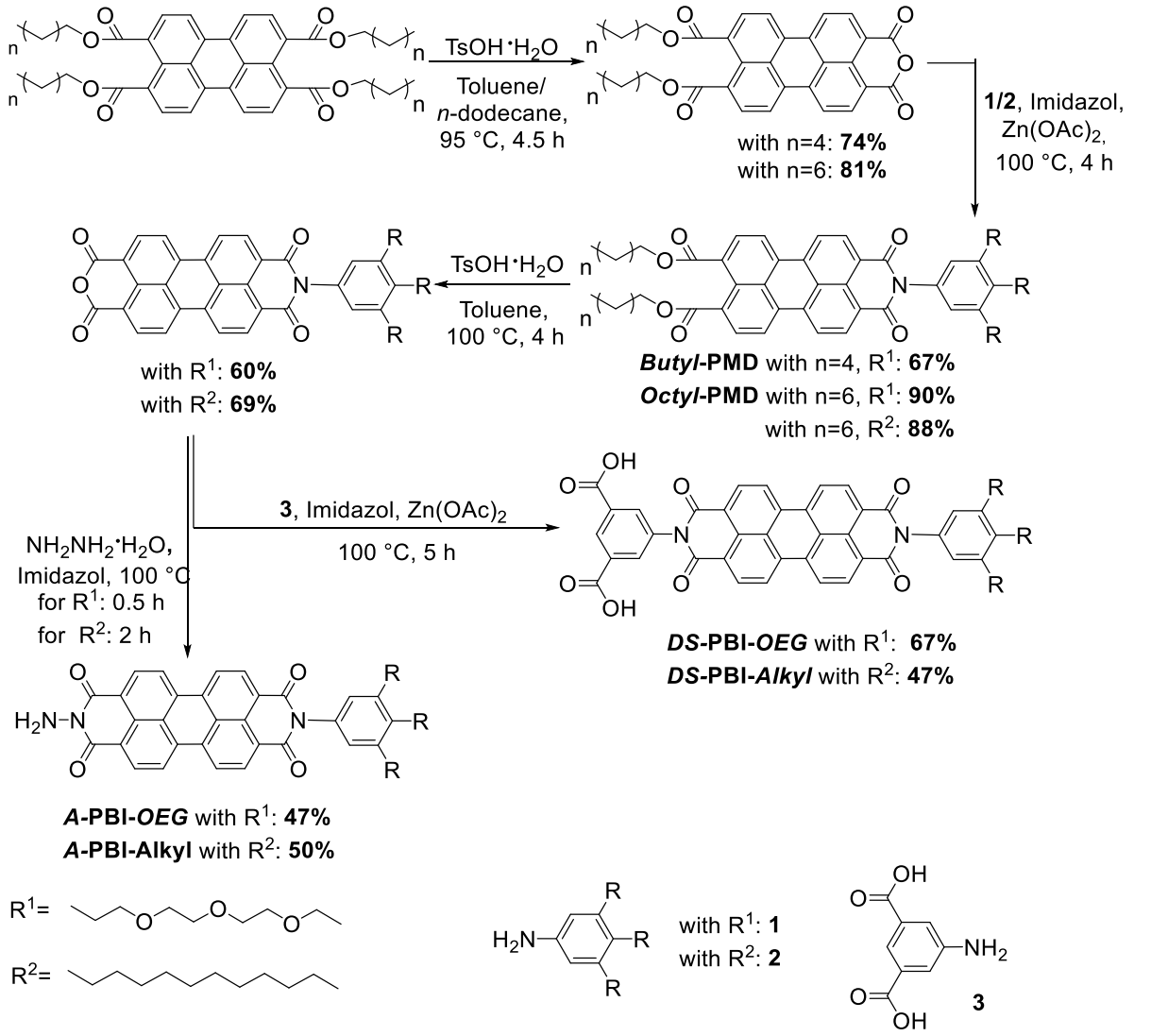
Chapter 5

–

Summary

The first part of this work was focused on the aim to synthesize amphiphilic oligoethylene glycol functionalized perylene monoimide diester as well as dicarboxylic acid and amino functionalized perylene bisimides. Furthermore, the optical properties in solution and the aggregation behavior of the ester, dicarboxylic acid and amino functionalized perylene dyes were investigated.

The synthesis of the oligoethylene glycol functionalized perylene monoimide dibutylester (***Butyl*-PMD**) and perylene monoimide dioctylester (***Octyl*-PMD**) as well as the synthesis of the dicarboxylic acid and amino functionalized perylene bisimides decorated with either an oligoethylene glycol (***DS*-PBI-*OEG***, ***A*-PBI-*OEG***) or an alkyl derivatized imide substituent (***DS*-PBI-*Alkyl***, ***A*-PBI-*Alkyl***) were carried out following a synthetic strategy developed for asymmetric perylene bisimides (Scheme 1), which was discussed in detail in **Chapter 3.1.1** and **Chapter 3.2.1**. The synthetic strategy was proven to be suitable for the accomplishment of amphiphilic and asymmetric perylene tetracarboxylic acid derivatives. Thus, the successive introduction of imide substituents for the implementation of asymmetric perylene bisimides was suited for amines especially with very different reactivities and additionally decreases the amount of the amines for the reaction, which presents an advantage for synthetically complex amines. All intermediates and target compounds shown in Scheme 1 were successfully isolated and fully characterized.



Scheme 1. Synthetic scheme for the amphiphilic oligoethylene glycol functionalized perylene monoimide dibutylester (***Butyl*-PMD**) and perylene monoimide dioctylester (***Octyl*-PMD**) as well as for the dicarboxylic acid and amino functionalized perylene bisimides decorated either with oligoethylene glycol (***DS*-PBI-*OEG*, *A*-PBI-*OEG***) or alkyl derivatized imide substituents (***DS*-PBI-*Alkyl*, *A*-PBI-*Alkyl***).

Chapter 3.1.2 described the optical properties of the oligoethylene glycol functionalized perylene monoimide diester in organic solvents. The subsequent presented aggregation studies showed that the amphiphilic perylene monoimide diesters form polydisperse fluorescent aggregates in water solution. The driving force of aggregation of the amphiphilic perylene monoimide diesters in water solution are the hydrophobic interaction, which for perylene monoimide dioctylester (***Octyl*-PMD**) are more pronounced than for perylene monoimide dibutylester (***Butyl*-PMD**) due to the larger hydrophobic segment. The aggregates of both perylene monoimide diesters are kinetic stabilized colloids in solution. These results could be determined with the applied solvent-, time- and concentration-dependent UV/Vis

absorption spectroscopy, solvent-dependent fluorescent spectroscopy and dynamic light scattering. Perylene monoimide dioctylester (***Octyl*-PMD**) builds up flexible double layers in water, which enable structural diversity caused by their two dimensional aggregation combined with a spontanous curvature. Thereby transmission electron microscopy and scanning transmission electron microscopy served for the determination of the aggregate morphology of perylene monoimide dioctylester (***Octyl*-PMD**) in water.

Chapter 3.2.2 discussed the investigations on the optical properties in solution of dicarboxylic acid and amino functionalized perylene bisimides decorated with either an oligoethylene glycol (***DS*-PBI-*OEG***) or an alkyl-derivatized imide substituent (***DS*-PBI-*Alkyl***). The subsequent aggregation studies of ***DS*-PBI-*OEG*** resulted in the observation of a strong solvent-dependent aggregation behavior provoked by the dicarboxylic acid function. In toluene takes place a close interplay between the hydrogen bonds and the π-π-interactions what leads to polydisperse fluorescent aggregates. Atomic force microscopy revealed the presents of nanorods which fit with a model of a nanotube consisting of ***DS*-PBI-*OEG***. In chlorinated solvents the dicarboxylic acid function of ***DS*-PBI-*OEG*** causes a hydrogen-bonding induced aggregation and polydisperse fluorescent aggregates are observed. Atomic force microscopy shed light for the structural elucidation of aggregates showing cyclic and linear arrangements for the dicarboxylic acid functionalized ***DS*-PBI-*OEG***, ***A*-PBI-*OEG*** respectively. In water the dicarboxylic acid function serves predominantly as a solubilizing group but has still a direct influence on the aggregation behavior of ***DS*-PBI-*OEG***. ***DS*-PBI-*OEG*** is capable to maintain a stable and dense three-dimensional network composed of co-aggregated π-stacks. Additionally, toroidal aggregates were observed caused by a spontaneous curvature.

Chapter 3.2.3 presented the investigations on the optical properties in solution of amino-functionalized perylene bisimides equipped with either an oligoethylene glycol (***A*-PBI-*OEG***) or an alkyl-derivatized imide substituents (***A*-PBI-*Alkyl***). In this example, the amino-function of ***A*-PBI-*OEG*** did not contribute to the water solubilization. The scanning tunneling microscopy studies on ***A*-PBI-*Alkyl*** shed light into the two-dimensional structural arrangement built up by the hydrogen-bonds between the amino-functions. All results of **Chapter 3.2.2** and of **Chapter 3.2.3** were supported with the study of temperature- and concentration-dependent UV/Vis-absorption- and fluorescence spectroscopy, dynamic light scattering as

well as atomic force microscopy, scanning transmission electron microscopy and scanning tunneling microscopy.

The second part of this work was focused on the aim to synthesize amphiphilic oligoethylene glycol functionalized zinc chlorins: 3^1-hydroxy-zinc chlorin (**ZnChl-*OH***) and the new 3^1-methoxy-zinc chlorin (**ZnChl-*OCH₃***). Furthermore, intensive investigations on the aggregation behavior of both 3^1-hydroxy-zinc chlorin (**ZnChl-*OH***) and 3^1-methoxy-zinc chlorin (**ZnChl-*OCH₃***) were performed in water solution for a direct comparison of the influence of the solvent und the substituent in 3^1-position on the thermodynamic and kinetic properties and on the aggregation morphology.

The synthesis of the literature-known 3^1-hydroxy-zinc chlorin (**ZnChl-*OH***) and the new 3^1-methoxy-zinc chlorin (**ZnChl-*OCH₃***) was described in **Chapter 3.3.1**. The introduction of the 3^1-methoxy-function was executed with a methylation of the 3^1-hydroxy-function in acidic media. All intermediates and target compounds (Figure 1) were successfully isolated and fully characterized.

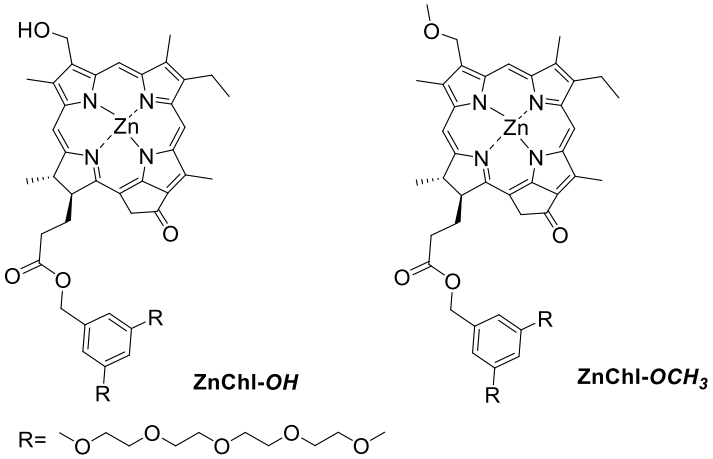


Figure 1. Chemical structures of the amphiphilic oligoethylene glycol functionalized zinc chlorins: 3^1-Hydroxy-zinc chlorin (**ZnChl-*OH***) and 3^1-methoxy-zinc chlorin (**ZnChl-*OCH₃***).

In **Chapter 3.3.2** the optical properties and aggregation studies of the amphiphilic zinc chlorins were discussed in detail. The time- and solvent-dependent UV/Vis-spectroscopical investigations showed that both zinc chlorins form J-aggregates at specific water content under which 3^1-hydroxy-zinc chlorin (**ZnChl-*OH***) exhibited the characteristic J-aggregate band of zinc chlorin nanotubes. On the other hand, 3^1-methoxy-zinc chlorin (**ZnChl-*OCH₃***) showed

the characteristic aggregation behavior for the one-dimensional zinc chlorin π-stacks. Thereby, an increase of the water content causes the aggregation process in both water/THF-mixtures and water/methanol-mixtures. The aggregation process in water solution of both zinc chlorins underlays additionally a kinetic inhibition which magnitude relies on the chosen amount of water. Hence, the thermodynamic equilibrium adjusts spontaneously and completely only until specific water content. In contrast, when the water content was increased, low ordered aggregate structures were observed, which are not thermodynamically equilibrated. The aggregation of 3^1-hydroxy-zinc chlorin (**ZnChl-*OH***) is generally in water solution stronger as of 3^1-methoxy-zinc chlorin (**ZnChl-*OCH_3***) in water solution.

Additionally, time-dependent UV/Vis-absorption- and CD-spectroscopic studies with accompanying time-dependent microscopy as well as additional concentration-dependent UV/Vis-absorption spectroscopy in **Chapter 3.3.2** delivered a deeper insight into the aggregation processes of amphiphilic zinc chlorins. Thus, 3^1-hydroxy-zinc chlorin (**ZnChl-*OH***) forms in water solution concentric nanotubular structures with a left-handed induced helical chirality. This result fits with the model of a bacterio chlorophyll nanotube. The aggregation behavior of 3^1-hydroxy-zinc chlorin (**ZnChl-*OH***) exhibit a cooperative process with a disk-shaped intermediate with the same induced chirality as the final aggregate was observed. Contrary to that, 3^1-methoxy-zinc chlorin (**ZnChl-*OCH_3***) forms in water solution one-dimensional π-stacks over a strong cooperative pathway. The less pronounced coordination of the 3^1-methoxy-group to zinc(II) in comparison to the 3^1-hydroxy-group and the absent hydrogen-bonds weakens significant the aggregation of 3^1-methoxy-zinc chlorin (**ZnChl-*OCH_3***) in water solution.

Kapitel 6

–

Experimenteller Teil

6.1 Materialien und Methoden

Säulenchromatographie

Präparative Säulenchromatographie wurde in selbstgepackten Glassäulen verschiedener Größe mit Kieselgel (Korngröße 35-70 µm, 60 Å der Firma Acros bzw. Merck) durchgeführt.

Hochleistungs-Flüssigchromatographie (engl.: High Performance Liquid Chromatographie, HPLC)

Analytische HPLC wurde an einem Pumpen-System (PU-2080 PLUS) der JASCO GmbH, Groß-Umstadt durchgeführt, das mit einem Multiwellenlängendetektor (MD-2015 PLUS), mit einer ternären Gradienteneinheit (LG-2080-02) und mit einem 3-Wege Entgaser (DG-2080-53) ausgestattet ist. Präparative *Recycling*-HPLC-Trennungen erfolgten an einem System von Japan Analytical Industry Co., Ltd. mit dem Modellnamen *LC-9105 Recycling Preparative HPLC*. Es wurden für die HPLC geeignete Lösungsmittel von VWR GmbH, Darmstadt verwendet. Als Umkehrphasen-Säulen dienten Säulen von Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Düren.

Massenspektrometrie

Hoch aufgelöste Elektronensprayionisations-(ESI) Massenspektren wurden an einem *Bruker Daltonics microTOF focus* Instrument aufgenommen. Matrix-unterstützte Laser-Desorption/-Ionisations (MALDI)-Massenspektren wurden mit einem *Bruker autoflex II* aufgenommen.

NMR-Spektroskopie

Alle NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AV 400 MHz oder DMX 600 MHz Spektrometer aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen der gemessenen Spektren δ sind in ppm-Werten angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard (δ = 0.00) bzw. auf das entsprechende Lösungsmittelsignal. Multiplizitäten sind als s(Singulett), d (Dublett), dd (Dublett von Dubletts), t (Triplett), dt (Dublett von Tripletts), tt (Triplett von Tripletts), q (Quartett), m (Multiplett) und br (breites Signal) am jeweiligen Signalschwerpunkt angegeben. Alle Kopplungskonstanten sind in *Hz* angegeben.

Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte wurden an einem Polarisationsmikroskop mit gekreuzten Polarisatoren von Olympus GmbH, Hamburg (BX-41) erhalten, das mit Heiztisch (THMS 600, Linkam, Großbritannien) ausgestattet ist, bestimmt.

UV/Vis-Absorptionsspektroskopie

UV/Vis-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer Lambda 950, einem Perkin Elmer Lambda 40, einem Perkin Elmer Lambda 35 Spektrometer oder einem Jasco-V-670-Spectrophotometer aufgenommen. Die Temperaturkontrolle erfolgte über ein Perkin Elmer PTP-1+1 Pelitier System. Für alle Messungen wurden spektroskopisch reine Lösungsmittel und herkömmliche Quarzglasküvetten mit einer Ganglänge von 10 cm, 5 cm, 2 cm, 1 cm, 5 mm, 2 mm, 1 mm, 0.1 mm und 0.01 mm verwendet.

CD-Spektroskopie

CD-Spektren wurden an einem Spektrometer von JASCO (J-810), das mit einem Peltier-Element (CDF-242) ausgestattet ist, falls nicht anders angegeben, unter Umgebungsbedingungen gemessen. Für alle Messungen wurden spektroskopisch reine Lösungsmittel und herkömmliche Quarzglasküvetten mit einer Ganglänge von 1 cm oder 5 mm verwendet.

Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenzspektren wurden mit einem PTI QM-4/2003 Spectrofluorometer gemessen. Die Fluoreszenzspektren sind gegen die Detektorsensitivität und die Lampenintensität korrigiert.

Die relativen Fluoreszenzquantenausbeuten wurden über die Hochverdünnungsmethode (OD < 0.05 bei λ_{exc}) bestimmt, wobei 2`,5`-Diisopropylphenylperylen-3,4:9,10-bisimid in Chloroform (Φ_{fl}= 0.96)[69] als Standard verwendet wurde.[49] Bei Proben mit einer hohen optischen Dichte wurde anstelle des rechtwinkligen Aufbaus, der sog. *front-face* Aufbau mit Polarisatoren verwendet.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg mit einem vario MICRO cube der Firma *elementar* durchgeführt und sind in Massenprozent angegeben.

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Dynamische Lichtstreuungsmessungen wurden mit einem Beckman Coulter N5 submicron Particle Size Analyzer und Fluoreszenzküvetten unter Verwendung spektroskopisch reiner Lösungsmittel durchgeführt.

Rasterkraftmikroskopie (engl.: Atomic Force Microscopy, AFM)

Die Proben der Rasterkraftmikroskopie wurden durch Rotationsbeschichtung (*engl.: spin-coating*) oder durch Tropfbeschichtung (*engl.: drop-casting*) der jeweiligen Aggregat-Lösung auf hoch orientierte pyrolytischen Graphit-Oberflächen (HOPG) oder auf frisch gespaltenem Muskovit-Glimmer (Mica) der Firma NanoTechnology Instruments hergestellt und mit einem Bruker XS MultiMode™ Nanoscope IV System im Kontakt-Modus untersucht. Es wurden Silicon Cantilever-Messnadeln (OMCL-AC160TS, Olympus) mit einer Resonanzfrequenz von ungefähr 300 kHz und einer Springkonstante von ungefähr 42 Nm^{-1} verwendet.

Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: Transmission Electron Microscopy, TEM)

Die Proben der Transmissionselektronenmikroskopie wurden durch Tropfbeschichtung mit der jeweiligen Aggregat-Lösung auf einem mit Kohlenstoff beschichteten Kupfergitter (300-mesh) aufgetragen. Nach zwei Minuten wurde das überstehende Wasser vorsichtig mit einer Filterpapierspitze entfernt. Das negative Anfärben erfolgte mit einem Tropfen wässriger Uranylacetat-Lösung (0.5 %). Die Proben wurden mit einem Transmissionselektronen-

mikroskop von Siemens Elmiskop 101, mit einer Beschleunigungsspannung von 80-100 kV untersucht.

Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl.: Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM)

STEM-Messungen wurden mit einem Zeiss Ultra Plus Feldelektronenmikroskop durchgeführt, ausgestattet mit einer GEMINI Elektronenstrahlsäule und einem Rastertransmissionselektronenmikroskop-Detektor. Die Proben wurden durch Tropfbeschichtung mit der jeweiligen Lösung auf einem mit Kohlenstoff beschichteten Kupfergitter (300-mesh) aufgetragen. Das überstehende Wasser wurde vorsichtig mit einer Filterpapierspitze entfernt.

Rastertunnelmikroskopie (engl.: Scanning Tunneling Microscopy, STM)

STM-Messungen wurden mit einem Bruker AXS MultiMode TM Nanoscope IV Rastersondenmikroskop mit mechanisch geschnittenen Pt/Ir (9/1) Spitzen (MakTecK GmbH, Deutschland) durchgeführt. Dafür wurde eine Lösung von **PBI** (c=xx µM) in 1-Phenyloctan auf frisch gespaltenen hoch orientierten pyrolytischen Graphit (HOPG) aufgetragen. Die Tunnelspitze wurde dann direkt in den Tropfen eingetaucht und die Probenoberfläche wurde direkt im nassen Zustand bei Raumtemperatur aufgenommen. Alle in dieser Arbeit gezeigten Bilder wurden im konstanten Stromfluss-Modus detektiert.

Reagenzien und Lösungsmittel

Bei den eingesetzten Reagenzien handelt es sich um kommerziell erhältliche Chemikalien von Merck, Acros, Aldrich und Fluka, die soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung verwendet wurden. Die Reinigung und Trocknung von Lösungsmitteln erfolgte nach den in der Literatur angegebenen Verfahren.[108] Für Aggregationsexperimente in Wasser wurde ultrareines Wasser verwendet (Wasseraufbereitungssystem Milli-Q).

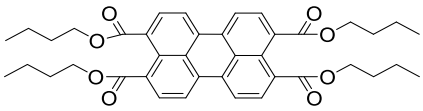
6.2 Synthese und Charakterisierung der Perylenfarbstoffe

3,4,5,-Tris-(3-(2-(2-(ethoxyethoxy)ethoxy)propyl)-anilin (**31**) wurde nach D. Görl[46], 3,4,5-Tridodecylanilin (**41**) nach F. Würthner *et al.*[62] und 5-Aminoisophthalsäure (**44**) nach M. Wang *et al.*[63] hergestellt. Alle Synthesen wurden unter Schutzgas durchgeführt.

Perylen-3,4:9,10-tetrabutylester (32)[47c]

Perylenbisimid (1.50 g, 3.82 mmol) wurde in 150 mL Wasser suspendiert. Kaliumhydroxid (1.72 g, 30.6 mmol) wurde unter Rühren bei Raumtemperatur zugegeben und das Reaktionsgemisch für drei Stunden auf 70 °C erhitzt. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat weiter umgesetzt. Anschließend wurde mit verdünnter Salzsäure der pH-Wert auf 8-9 eingestellt. Dann wurde Brombutan (4.19 g, 30.6 mmol) und Tetraoctylammoniumbromid (0.62 g, 1.13 mmol) hinzugefügt und für drei Stunden unter Rückfluss erhitzt bis sich die Reaktionsmischung vollständig entfärbte. Die Emulsion wurde dreimal mit Wasser und einer Kochsalzlösung gewaschen und mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatografisch (Kieselgel; graduell DCM; DCM:Methanol, 90:1 bis 90:2) gereinigt.

Ausbeute: 2.10 g (3.21 mmol, 84 %) eines orangenen Feststoffes (Lit.: 92 %).[47c]



32

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS):

δ = 8.21 (d, ^3J(H,H)=8.04, 4H, CH_{arom}), 8.00 (d, ^3J(H,H)=7.88, 4H, CH_{arom}), 4.34 (t, ^3J(H,H)=6.85, 8H,OCH_2), 1.83-1.75 (m, 8H, CH_2), 1.54-1.45 (m, 8H, CH_2), 1.00 (t, ^3J(H,H)=7.38, 12H, CH_3).

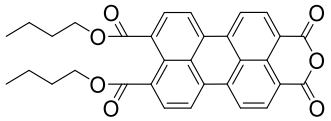
MS (MALDI, DCTB, positiv)**:** *m/z* 652.288 $[M]^+$, berechnet für $C_{40}H_{44}O_8$: 652.303.

Perylen-3,4-monoanhydrid-9,10-dibutylester (34)

Perylen-3,4:9,10-tetrabutylester (**32**) (200 mg, 306 µmol) wurde in 0.2 mL Toluol und 0.4 mL *n*-Dodecan auf 95 °C erhitzt. Dann wurde Toluolsulfonsäuremonohydrat (58.7 mg, 306 µmol)

hinzugefügt. Nach vier Stunden wurde die Reaktionsmischung säulenchromatografisch (Kieselgel; graduell DCM; DCM:Methanol:Essigsäure, 98:2:0.5) gereinigt.

Ausbeute: 118 mg (226 µmol, 74 %) eines roten Feststoffes.



34

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS):

δ = 8.65 (d, ^{3}J(H,H)=8.04, 2H, CH_{arom}), 8.54-8.50 (m, 4H, CH_{arom}), 8.14 (d, ^{3}J(H,H)=7.92, 2H, CH_{arom}), 4.36 (t, ^{3}J(H,H)=6.84, 4H, OCH_2), 1.83-1.76 (m, 4H, CH_2), 1.55-1.45 (m, 4H, CH_2), 1.00 (t, ^{3}J(H,H)=7.38, 6H, CH_3).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$, TMS):

δ = 168.2, 160.4, 137.4, 133.7, 132.9, 131.7, 130.5, 129.4, 123.6, 122.2, 118.1, 65.8, 30.7, 19.3, 13.9.

Schmelzpunkt: 324-327 °C.

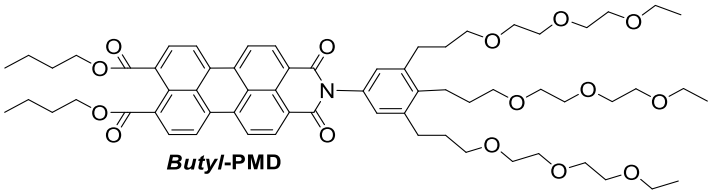
HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform)**:** *m/z* 523.17513 $[M+H]^+$, berechnet für $C_{32}H_{27}O_7$: 523.1757.

***N*-[3,4,5-Tris-(3-(2-(2-(ethoxyethoxy)ethoxy)propyl)phenyl]-perylen-3,4-dibutylester-9,10-monoimid (*Butyl*-PMD)**

Perylen-3,4-monoanhydrid-9,10-dibutylester (**34**) (50.0 mg, 95.7 µmol) wurde mit 3,4,5,-Tris-(3-(2-(2-(ethoxyethoxy)ethoxy)propyl)-anilin (**31**) (112 mg, 182 µmol), Zinkacetat (34.0 mg, 182 µmol) und 1.0 g Imidazol vermischt und für vier Stunden unter Schutzgas auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit DCM gelöst, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und mit kaltgesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatografisch (Kieselgel; graduell DCM:Methanol, 95:5 bis 92:8) gereinigt.

Weiterhin wurde der erhaltene Feststoff mittels *Recycling*-HPLC (*normal phase*; DCM:Methanol, 98:2; 6 mL/min) gereinigt.

Ausbeute: 71.8 mg (64.1 µmol, 67 %) eines roten Feststoffes.



^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS):

δ = 8.67 (d, ^{3}J(H,H)=8.04, 2H, CH_{arom}), 8.54-8.49 (m, 4H, CH_{arom}), 8.14 (d, ^{3}J(H,H)=7.92, 2H, CH_{arom}), 7.00 (s, 2H, CH_{arom}), 4.36 (t, ^{3}J(H,H)=6.80, 4H, OCH_2), 3.72-3.46 (m, 36H, OCH_2), 2.79-2.75 (m, 6H, CH_2), 1.96-1.76 (m, 10H, CH_2), 1.55-1.45 (m, 4H, CH_2), 1.22 (t, ^{3}J(H,H)=7.00, 3H, CH_3), 1.17 (t, ^{3}J(H,H)=7.00, 6H, CH_3), 1.00 (t, ^{3}J(H,H)=7.36, 6H, CH_3).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$, TMS):

δ = 168.4, 163.9, 141.5, 138.8, 135.9, 132.8, 132.4, 132.1, 130.5, 129.4, 129.31, 127.0, 126.4, 122.9, 122.6, 122.1, 71.4, 70.9, 70.8, 70.7, 70.5, 70.3, 70.1, 70.0, 66.8, 66.7, 65.7, 31.0, 30.7, 29.8, 29.4, 19.4, 15.4, 15.4, 13.9.

Schmelzpunkt: 60-62 °C.

HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform)**:** *m/z* 1120.5992 $[M+H]^+$, berechnet für $C_{65}H_{86}NO_{15}$: 1120.5997.

CHN-Analyse (%): gefunden: C, 69.90; H, 8.11; N, 1.33; berechnet für $C_{65}H_{85}NO_{15}$: C, 69.68; H, 7.65; N, 1.25.

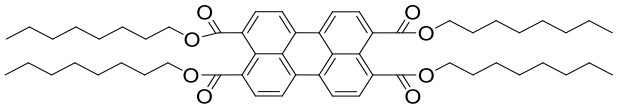
UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max}/nm (ε_{max}/L mol^{-1} cm^{-1})= 507 (48 000), 476 (38 000).

Fluoreszenz ($CHCl_3$): λ_{em}= 525 nm, Φ_{fl}= 0.96.

Perylen-3,4:9,10-tetraoctylester (33)[47c]

Perylenbisimid (2.00 g, 5.10 mmol) wurde in 200 mL Wasser suspendiert. Kaliumhydroxid (2.29 g, 40.8 mmol) wurde unter Rühren bei Raumtemperatur zugegeben und für drei Stunden auf 70 °C erhitzt. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat weiter umgesetzt. Dann wurde mit verdünnter Salzsäure der pH-Wert auf 8-9 eingestellt. Anschließend wurde Bromoctan (7.88 g, 40.8 mmol) und Tetraoctylammoniumbromid (0.82 g, 1.50 mmol) hinzugefügt und für drei Stunden unter Rückfluss erhitzt bis sich die Reaktionsmischung vollständig entfärbte. Die Emulsion wurde dreimal mit Wasser und einer Kochsalzlösung gewaschen und mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatografisch (Kieselgel; graduell DCM; DCM:Methanol, 90:1 bis 90:2) gereinigt.

Ausbeute: 4.02 g (4.59 mmol, 90 %), orangener Feststoff (Lit.: 93 %).[47c]



33

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS):

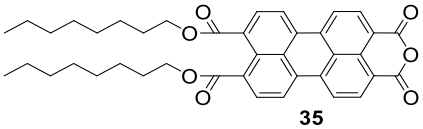
δ = 8.13 (d, ^3J(H,H)=8.08, 4H, CH_{arom}), 7.95 (d, ^3J(H,H)=7.88, 4H, CH_{arom}), 4.33 (t, ^3J(H,H)=6.92, 8H, OCH_2), 1.84-1.77 (m, 8H, CH_2), 1.50-1.28 (m, 40H, CH_2), 0.90-0.87 (m, 12H, CH_3).

MS (MALDI, DCTB, positiv)**:** *m/z* 876.550 $[M]^+$, berechnet für $C_{56}H_{76}O_8$: 876.554.

Perylen-3,4-monoanhydrid-9,10-dioctylester (35)

Perylen-3,4:9,10-tetraoctylester (**33**) (70.4 mg, 80.3 µmol) wurde in 0.2 mL Toluol und 0.5 mL *n*-Dodecan auf 95 °C erhitzt. Dann wurde Toluolsulfonsäuremonohydrat (15.2 mg, 80.3 µmol) hinzugefügt. Nach vier Stunden wurde die Reaktionsmischung säulenchromatografisch (Kieselgel; graduell DCM; DCM:Aceton, 99:1) gereinigt.

Ausbeute: 27.0 mg (42.6 µmol, 53 %), roter Feststoff.



35

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS):

δ = 8.63 (d, ^3J(H,H)=8.08, 2H, CH_{arom}), 8.49 (m, 4H, CH_{arom}), 8.13 (d, ^3J(H,H)=7.92, 2H, CH_{arom}), 4.34 (t, ^3J(H,H)=6.92, 4H, OCH_2), 1.85-1.77 (m, 4H, CH_2), 1.49-1.26 (m, 20H, CH_2), 0.89 (m, 6H, CH_3).

Schmelzpunkt: >300 °C (Zersetzung).

HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): *m/z* 635.3003 $[M+H]^+$, berechnet für $C_{40}H_{43}O_7$: 635.3009.

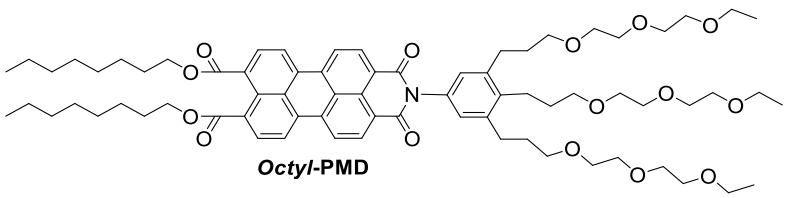
UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max}/nm (ε_{max}/L mol^{-1} cm^{-1})= 506 (38 000).

Fluoreszenz ($CHCl_3$): λ_{em}= 533 nm, Φ_{fl}= 0.82.

***N*-[3,4,5-Tris-(3-(2-(2-(ethoxyethoxy)ethoxy)propyl)phenyl]-perylen-3,4-dioctylester-9,10-monoimid (*Octyl*-PMD)**

Perylen-3,4-monoanhydrid-9,10-dioctylester (**35**) (29.0 mg, 45.6 µmol) wurde mit 3,4,5,-Tris-(3-(2-(2-(ethoxyethoxy)ethoxy)propyl)-anilin (**31**) (100 mg, 0.16 mmol), Zinkacetat (18.4 mg, 100 µmol) und 700 mg Imidazol vermischt und für vier Stunden unter Schutzgas auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit DCM gelöst, einmal mit verdünnter Salzsäure gewaschen und mit kaltgesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatografisch (Kieselgel; graduell DCM:Methanol, 95:5 bis 92:8) gereinigt. Weiterhin wurde der zähe Feststoff mittels *Recycling*-HPLC (*normal phase*; DCM:Methanol, 99:1; 7 mL/min) gereinigt.

Ausbeute: 50.5 mg (41.0 µmol, 90 %), roter Feststoff.



^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$, TMS):

δ = 8.66 (d, ^3J(H,H)=8.04, 2H, CH_{arom}), 8.53-8.48 (m, 4H, CH_{arom}), 8.13 (d, ^3J(H,H)=7.92, 2H, CH_{arom}), 7.00 (s, 2H, CH_{arom}), 4.34 (t, ^3J(H,H)=6.96, 4H, OCH_2), 3.71-3.46 (m, 36H, OCH_2), 2.78-2.75 (m, 6H, CH_2), 1.95-1.90 (m, 4H, CH_2), 1.86-1.78 (m, 6H, CH_2), 1.48-1.43 (m, 20H, CH_2), 1.22 (t, ^3J(H,H)=7.02, 3H, CH_3), 1.17 (t, ^3J(H,H)=7.02, 6H, CH_3), 0.88 (m, 6H, CH_3).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$, TMS):

δ = 168.4, 163.9, 141.5, 138.8, 136.0, 132.8, 132.4, 132.1, 131.9, 130.5, 129.8, 129.4, 129.3, 126.9, 126.4, 122.9, 122.6, 122.1, 71.3, 70.9, 70.8, 70.8, 70.7, 70.7, 70.4, 70.2, 70.0, 69.9, 66.8, 66.7, 66.0, 31.9, 30.9, 30.8, 29.4, 29.3, 28.7, 26.1, 25.2, 22.8, 15.3, 15.2, 14.2.

Schmelzpunkt: 82-84 °C.

HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): *m/z* 1232.7244 $[M+H]^+$, berechnet für $C_{73}H_{102}NO_{15}$:1232,7249.

CHN-Analyse (%): gefunden: C, 70.92; H, 8.29; N, 1.25; berechnet für $C_{73}H_{101}NO_{15}$: C, 71.13; H, 8.26; N, 1.14.

UV/Vis (Chloroform): λ_{max}/nm (ε_{max}/L mol^{-1} cm^{-1}) = 507 (57 000), 476 (40 000).

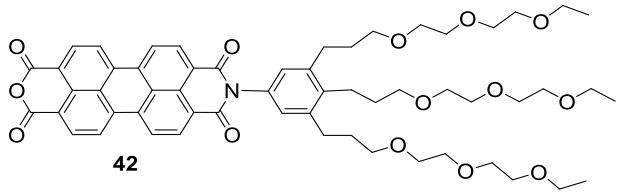
Fluoreszenz ($CHCl_3$): λ_{em}= 527 nm, Φ_{fl}= 1.00.

N-[3,4,5-Tris-(3-(2-(2-(ethoxyethoxy)ethoxy)propyl)phenyl]-perylen-3,4-monoanhydrid-9,10-monoimid (42)

N-[3,4,5-Tris-(3-(2-(2-(ethoxyethoxy)ethoxy)propyl)phenyl]-perylen-3,4-dioctylester-9,10-monoimid (***Octyl*-PMD**) (62.0 mg, 50.3 µmol) wurde in 2 mL Toluol gelöst. Bei 95 °C wurde die Lösung mit Toluolsulfonsäuremonohydrat (57.7 mg, 300 µmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für vier Stunden auf 100 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter

reduziertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatografisch (Kieselgel; DCM:Methanol:Essigsäure, 92:8:0.5) gereinigt. Der erhaltene Feststoff wurde in Dioxan gelöst und lyophilisiert.

Ausbeute: 29.9 mg (30.2 µmol, 60 %), roter Feststoff.



42

^{1}H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2, TMS):

δ = 8.74-8.69 (m, 8H, CH_{arom}), 7.02 (s, 2H, CH_{arom}), 3.65-3.42 (m, 36H, OCH_2), 2.84-2.78 (m, 6H, CH_2), 1.96-1.82 (m, 6H, CH_2), 1.19 (t, ^3J(H,H)=7.00, 3H, CH_3), 1.13 (t, ^3J(H,H)=7.00, 6H, CH_3).

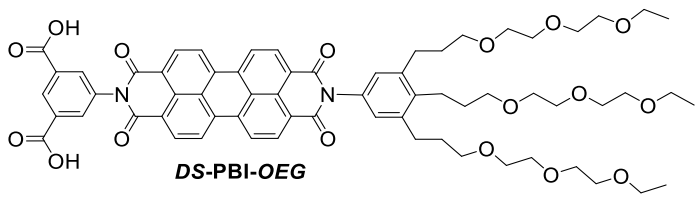
Schmelzpunkt: >300 °C (Zersetzung).

HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): *m/z* 1012.4453 $[M+Na]^+$; berechnet für $C_{57}H_{67}NNaO_{14}$: 1012.4459.

_N_-[3,4,5-Tris-(3-(2-(2-(ethoxyethoxy)ethoxy)propyl)phenyl]-_N_`-(3,5-dicarbonsäurephenyl)-perylen-3,4:9,10-bisimid (_DS_-PBI-_OEG_)

N-[3,4,5-Tris-(3-(2-(2-(ethoxyethoxy)ethoxy)propyl)phenyl]-perylen-3,4-monoanhydrid-9,10-monoimid (**42**) (82.0 mg, 82.8 µmol) wurde mit 900 mg Imidazol, 5-Aminoisophthalsäure (**40**) (59.8 mg, 330 µmol) und Zinkacetat (31.1 mg, 170 µmol) vermischt und unter Schutzgas auf 100 °C erhitzt. Nach fünf Stunden wurde die Reaktionsmischung mit Wasser versetzt und vorsichtig mit 2N Salzsäure auf einen pH-Wert von eins angesäuert, wobei ein feiner, roter Niederschlag entstand und sich die Lösung entfärbt. Der Niederschlag wurde mit Hilfe der Zentrifuge mehrmals mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen dann mit Dioxan gelöst und lyophilisiert. Der erhaltene Feststoff wurde mittels *Recycling*-HPLC (*normal phase*; DCM:Methanol:Essigsäure, 9:1:0.5; 7 mL/min) gereinigt. Der erhaltene Feststoff wurde in Dioxan gelöst und lyophilisiert.

Ausbeute: 64.0 mg (55.5 µmol, 67 %), dunkelroter Feststoff.



DS*-PBI-*OEG

^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$/MeOD/TFA-*d* (95/4.5/0.5), TMS):

δ = 8.82-8.79 (m, 1H, CH_{arom}), 8.71-8.67 (m, 8H, CH_{arom}), 8.20 (m, 2H, CH_{arom}), 7.00 (s, 2H, CH_{arom}), 3.65-3.42 (m, 36H, OCH_2), 2.72-2.69 (m, 6H, CH_2), 1.89-1.75 (m, 6H, CH_2), 1.16 (t, ^3J(H,H)=7.02, 3H, CH_3), 1.11 (t, ^3J(H,H)=7.02, 6H, CH_3).

Schmelzpunkt: >300 °C (Zersetzung).

HRMS (ESI, positiv, Methanol)**:** *m/z* 1175.47232 $[M+Na]^+$; berechnet für $C_{65}H_{72}N_2NaO_{17}$: 1175.4729.

CHN-Analyse (%): gefunden: C, 66.69; H, 6.31; N, 2.58; berechnet für $C_{65}H_{74}N_2O_{18}$: C, 66.65; H, 6.37; N, 2.39.

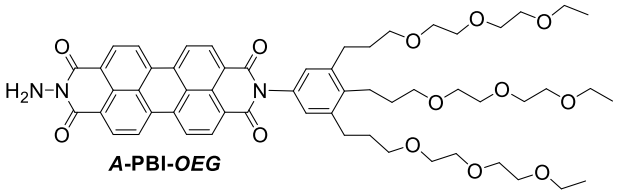
UV/Vis (THF): λ_{max}/nm (ε_{max}/L mol^{-1} cm^{-1})= 522 (88 000), 486 (54 000), 456 (20 000).

Fluoreszenz (THF): λ_{em}= 534 nm, Φ_{fl}= 0.35.

***N*-Amino-*N*`-[3,4,5-tris-(3-(2-(2-(ethoxyethoxy)ethoxy)propyl)phenyl]-perylen-3,4:9,10-bisimid (*A*-PBI-*OEG*)**

N-[3,4,5-Tris-(3-(2-(2-(ethoxyethoxy)ethoxy)propyl)phenyl]-perylen-3,4-monoanhydrid-9,10-monoimid (**42**) (93.0 mg, 93.9 µmol) wurden mit 800 mg Imidazol und Hydrazinhydrat (18.8 mg, 376 µmol) vermischt und unter Schutzgas auf 100 °C erhitzt. Nach 30 Minuten wurde die Reaktionsmischung mit Wasser und DCM versetzt und vorsichtig mit 1N Salzsäure gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase mit kaltgesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatografisch (Kieselgel; graduell DCM, DCM:Methanol, 98.5:1.5) gereinigt und in Chloroform mit Hilfe von Hexan umgefällt.

Ausbeute: 44.2 mg (44.1 µmol, 47 %), dunkelroter Feststoff.



^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS):

δ = 8.71-8.56 (m, 8H, CH_{arom}), 7.05 (s, 2H, CH_{arom}), 5.57 (br, 2H, NH_2), 3.72-3.46 (m, 36H, OCH_2), 2.80-2.76 (m, 6H, CH_2), 1.98-1.81 (m, 6H, CH_2), 1.22 (t, ^3J(H,H)=7.02, 3H, CH_3), 1.17 (t, ^3J(H,H)=7.02, 6H, CH_3).

Schmelzpunkt: 249-253 °C.

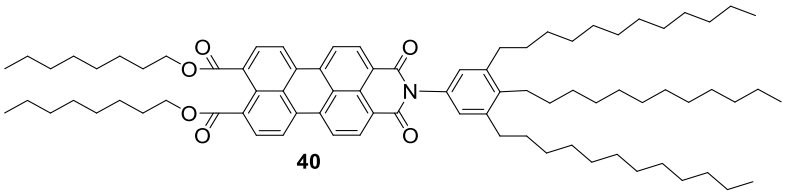
HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform)**:** *m/z* 1021.5168 $[M+NH_4]^+$; berechnet für $C_{57}H_{73}N_4O_{13}$: 1021.5174.

UV/Vis (Chloroform): λ_{max}/nm (ε_{max}/L mol^{-1} cm^{-1})= 529 (73 000), 492 (45 000), 461 (16 000).

***N*-(3,4,5-Tridodecylphenyl)-perylen-3,4-dioctylester-9,10-monoimid (40)**

Perylen-3,4-monoanhydrid-9,10-dioctylester (**35**) (100 mg, 158 mmol), 3,4,5-Tridodecylanilin (**41**) (190 mg, 318 mmol) und Zinkacetat (58.0 mg, 316 mmol) wurden mit 1.0 g Imidazol vermischt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für vier Stunden auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit DCM gelöst, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und mit kaltgesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel untre reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatografisch (Kieselgel; graduell DCM:Hexan, 1:1 zu 6:4) gereinigt.

Ausbeute: 169 mg (139 µmol, 88 %), roter Feststoff.



^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS):

δ = 8.63 (d, ^3J(H,H)=8.00, 2H, CH_{arom}), 8.42-8.47 (m, 4H, CH_{arom}), 8.11 (d, ^3J(H,H)=7.88, 2H, CH_{arom}), 6.97 (s, 2H, CH_{arom}), 4.35 (t, ^3J(H,H)=6.80, 4H, OCH_2), 2.68-2.64 (m, 6H, CH_2), 1.85-1.78 (m, 4H, CH_2), 1.68-1.25 (m, 80H, CH_2), 0.91-0.85 (m, 15H, CH_3).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$, TMS):

δ = 168.4, 164.0, 142.2, 139.3, 135.9, 132.5, 132.4, 132.1, 131.9, 130.5, 129.82, 129.4, 129.3, 126.4, 122.8, 122.6, 122.1, 66.0, 33.3, 32.1, 32.0, 31.9, 31.4, 30.9, 30.5, 30.1, 29.9, 29.8, 29.82, 29.7, 29.6, 29.5, 29.5, 29.4, 29.3, 28.9, 28.7, 26.1, 22.8, 22.8, 22.8, 14.2.

Schmelzpunkt: 80 °C.

HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform)**:** *m/z* 1214.9110 $[M+H]^+$; berechnet für $C_{82}H_{120}NO_6$: 1214.9116.

CHN-Analyse (%): gefunden: C, 81.09; H, 9.79; N, 1.16; berechnet für $C_{82}H_{119}NO_6$: C, 81.07; H, 9.87; N, 1.15.

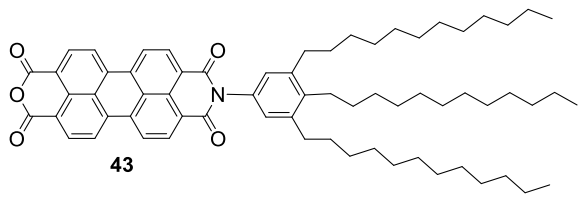
UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max}/nm (ε_{max}/L mol^{-1} cm^{-1})= 507 (50 900).

Fluoreszenz ($CHCl_3$): λ_{em}= 529 nm, Φ_{fl}= 0.83.

N-(3,4,5-Tridodecylphenyl)-perylen-3,4:9,10-monoanhydridmonoimid (43)

N-(3,4,5-Tridodecylphenyl)-perylen-3,4-dioctylester-9,10-monoimid (**40**) (20 mg, 16.5 µmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst, auf 100 °C erhitzt und mit Toluolsulfonsäuremonohydrat (4 mg, 18.1 µmol) versetzt. Nach vier Stunden wurde das Toluol entfernt und der Rückstand säulenchromatografisch (Kieselgel; graduell DCM:Hexan, DCM:Hexan:Ethylacetat, 70:30:2.5) gereinigt.

Ausbeute: 14.3 mg (14.7 µmol, 89 %), roter Feststoff.



^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS):

δ = 8.76-8.80 (m, 8H, CH_{arom}), 6.96 (s, 2H, CH_{arom}), 2.68-2.64 (m, 6H, CH_2), 1.68-1.25 (m, 60H, CH_2), 0.91-0.85 (m, 9H, CH_3).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$, TMS):

δ = 163.6, 160.0, 142.4, 139.6, 139.5, 134.2, 133.7, 132.1, 131.9, 126.3, 124.5, 124.1, 123.4, 119.3, 33.3, 32.1, 32.0, 31.4, 30.9, 30.58, 30.1, 29.8, 29.8, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.5, 29.5, 22.8, 14.2.

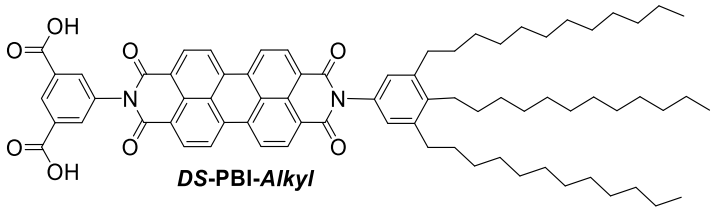
Schmelzpunkt: >300 °C.

HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform)**:** *m/z* 972.65009 $[M+H]^+$; berechnet für $C_{66}H_{86}NO_5$: 972.6506.

***N*-(3,4,5-Tridodecylphenyl)-*N*`-(3,5-dicarbonsäurephenyl)-perylen-3,4:9,10-bisimid (*DS*-PBI-*Alkyl*)**

N-(3,4,5-Tridodecylphenyl)-perylen-3,4:9,10-monoanhydridmonoimid (**43**) (78.0 mg, 80.2 µmol) wurde mit 800 mg Imidazol, 5-Aminoisophthalsäure (**44**) (27.0 mg, 148 µmol) und Zinkacetat (14.0 mg, 80.2 µmol) vermischt und unter Schutzgas auf 100 °C erhitzt. Nach fünf Stunden wurde die Reaktionsmischung mit Wasser versetzt und vorsichtig mit 1N Salzsäure und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatografisch (Kieselgel; graduell DCM, DCM:Essigsäure, 98:2) gereinigt und anschließend mit Methanol und Hexan gewaschen.

Ausbeute: 41.9 mg (37.7 µmol, 47 %), roter Feststoff.



^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$/TFA-d, TMS):

δ = 8.99 (m, 1H, CH_{arom}), 8.90-8.83 (m, 8H, CH_{arom}), 8.40 (m, 2H, CH_{arom}), 6.94 (s, 2H, CH_{arom}), 2.66-2.62 (m, 6H, CH_2), 1.61-1.25 (m, 60H, CH_2), 0.91-0.85 (m, 9H, CH_3).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$/TFA-d, TMS):

δ = 163.6, 160.0, 142.4, 139.6, 139.5, 134.2, 133.7, 132.1, 131.9, 126.3, 124.5, 124.1, 123.4, 119.3, 33.3, 32.1, 32.0, 31.4, 30.9, 30.5, 30.1, 29.8, 29.8, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.5, 29.5, 22.8, 14.2.

Schmelzpunkt: >280 °C (Zersetzung).

HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform)**:** *m/z* 1135.6769 $[M+H]^+$; berechnet für $C_{74}H_{91}N_2O_8$: 1135.6775.

CHN-Analyse (%): gefunden mit V_2O_5[1]: C, 77.05; H, 8.15; N, 2.32; berechnet für $C_{74}H_{92}N_2O_9$: C, 77.05; H, 8.04; N, 2.43.

UV/Vis (THF): λ_{max}/nm (ε_{max}/L mol^{-1} cm^{-1})= 522 (79 000), 486 (48 000), 456 (18 000).

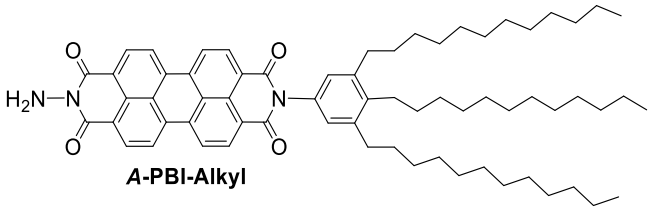
Fluoreszenz (THF): λ_{em}= 530 nm, Φ_{fl}= 0.36.

***N*-Amino-*N*`-(3,4,5-Tridodecylphenyl)-perylen-3,4:9,10-bisimid (*A*-PBI-*Alkyl*)**

N-(3,4,5-Tridodecylphenyl)-perylen-3,4:9,10-monoanhydridmonoimid (**43**) (100 mg, 102 µmol) wurde mit 900 mg Imidazol und Hydrazinhydrat (20.6 mg, 412 µmol) vermischt und unter Schutzgas auf 100 °C erhitzt. Nach zwei Stunden wurde die Reaktionsmischung mit Wasser und DCM versetzt und vorsichtig mit 1N Salzsäure gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase mit kaltgesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatografisch (Kieselgel; graduell DCM:Methanol, 99.5:0.5 zu 98.5:1.5) gereinigt und in Chloroform mit Zugabe von Methanol umgefällt.

Ausbeute: 50.3 mg (51.0 µmol, 50 %), dunkelroter Feststoff.

[1] Vanadiumpentoxid wurde als Verbrennungshilfe bei der CHN-Analyse zugesetzt.



***A*-PBI-Alkyl**

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS):

δ = 8.71-8.53 (m, 8H, CH_{arom}), 7.00 (s, 2H, CH_{arom}), 5.57 (br, 2H, NH_2), 2.68-2.64 (m, 6H, CH_2), 1.69-1.25 (m, 60H, CH_2), 0.91-0.85 (m, 9H, CH_3).

Schmelzpunkt: 274-277 °C.

HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform)**:** *m/z* 986.6769 $[M+H]^+$, berechnet für $C_{66}H_{88}N_3O_4$: 986.6775.

CHN-Analyse (%): gefunden mit V_2O_5[2]: C, 80.14; H, 9.04; N, 4.21; berechnet für $C_{66}H_{87}N_3O_4$: C, 80.36; H, 8.89; N, 4.26.

UV/Vis (Chloroform): λ_{max}/nm (ε_{max}/L mol^{-1} cm^{-1}) = 529 (91 000), 493 (56 000), 461 (21 000).

[2] Vanadiumpentoxid wurde als Verbrennungshilfe bei der CHN-Analyse zugesetzt.

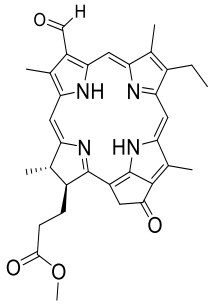
6.3 Synthese und Charakterisierung der Zinkchlorinfarbstoffe

3',5'-Bis-(2-{2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy}ethoxy))benzylalkohol (**59**) und 3^1-Hydroxy-Zinkchlorin wurden nach V. Huber *et al.*[14d] und 13^2-Demethoxycarbonylphäophorbid *a* methyl ester (Phäo *a*) nach K. M. Smith *et al.*[88] synthetisiert. Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas und Lichtauschluss durchgeführt.

3-Devinyl-3-formyl-13^2-demethoxycarbonylphäophorbid *a* methylester (57)

13^2-Demethoxycarbonylphäophorbid *a* methyl ester (Phäo *a*) (900 mg, 1.64 mmol) wurde unter Schutzgas in trockenem THF gelöst und mit 0.82 mL Essigsäure und Osmiumtetroxid (50 mg, 0.20 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden 2.05 g Natriumperiodat in 15 °mL Wasser über drei Stunden zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde weitere 18 Stunden gerührt. Anschließend wurde eine gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung zur Neutralisation zugegeben. Es wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatografisch (Kieselgel; graduell DCM:Methanol, 99.5:0.5 zu 98.5:1.5) gereinigt.

Ausbeute: 635 mg (1.15 mmol, 70 %) eines dunkelblauen Feststoffes (Lit.: 66 %).[11a]



57

^{1}H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2, TMS):

δ = 11.56 (s, 1H, CH_{arom}), 10.31 (s, 1H, CH_{arom}), 9.67 (s, 1H, CH_{arom}), 8.92 (s, 1H, CH_{arom}), 5.33 (d, ^2J(H,H)= 19.97, 1H, CH_2), 5.20 (d, ^2J(H,H)= 19.97, 1H, CH_2), 4.60 (dq, ^3J(H,H)= 7.2, ^3J(H,H)= 2.0, 1H, CH), 4.41 (td, ^3J(H,H)= 8.9, ^3J(HH)= 2.0, 1H, CH), 3.79 (s, 3H, CH_3), 3.75 (q, ^3J(H,H)= 7.8, 2H, CH_2), 3.71 (s, 3H, CH_3), 3,58 (s, 3H, CH_3), 3.33 (s, 3H, CH_3), 2.77-2.58 und 2.40-2.24 (m, 4H,

CH_2), 1.85 (d, ^3J(H,H)= 7.2, 3H, CH_3), 1.73 (t, ^3J(H,H)= 7.6, 3H, CH_3), -0.13 (s, 1H, N*H*), -2.09 (s, 1H, NH).

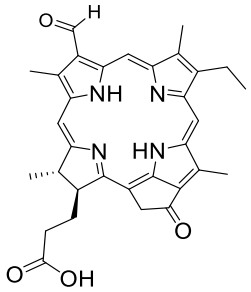
MS (MALDI, DCTB, positiv): *m/z* 550.210 $[M]^+$; berechnet für $C_{33}H_{34}N_4O_4$: 550.2580.

3-Devinyl-3-formyl-13^2-demethoxycarbonylphäophorbid *a* (58)

3-Devinyl-3-formyl-13^2-demethoxycarbonylphäophorbid *a* methylester (**57**) (134 mg, 243 µmol) wurde in 90 mL konzentrierter Salzsäure für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf Eiswasser gegeben. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde mit einer Kaliumhydrogensulfat-Lösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde aus Chloroform/*n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 101 mg (189 µmol, 78 %) eines schwarzen Feststoffes (Lit.: 83 %).[109]

MS (MALDI, DCTB, positiv): *m/z* 536.212 $[M]^+$; berechnet für $C_{32}H_{32}N_4O_4$: 536.2424.



58

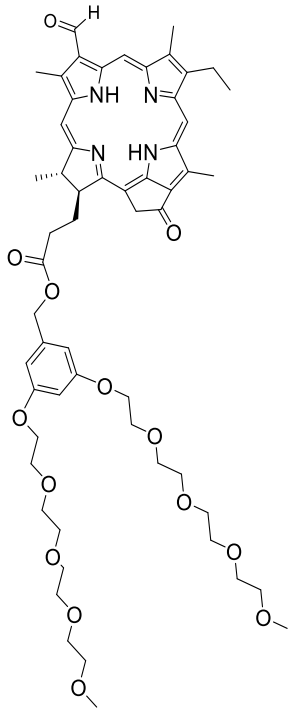
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS):

δ = 11.55 (s, 1H, CH_{arom}), 10.32 (s, 1H, CH_{arom}), 9.63 (s, 1H, CH_{arom}), 8.85 (s, 1H, CH_{arom}), 5.34 (d, ^2J(H,H)= 20.2, 1H, CH_2), 5.20 (d, ^2J(H,H)= 19.9, 1H, CH), 4.59 (dq, ^3J(H,H)= 7.2, ^3J(H,H)= 2.0, 1H, CH), 4.41 (td, ^3J(H,H) = 8.9, ^3J(HH) = 2.0, 1H, CH), 3.77 (s, 3H, CH_3), 3.74 (q, ^3J(H,H)= 7.8, 2H, CH_2), 3.72 (s, 3H, CH_3), 3.32 (s, 3H, CH_3), 2.78-2.58 und 2.40-2.24 (m, 4H, CH_2), 1.86 (d, ^3J(H,H)= 7.2, 3H, CH_3), 1.70 (t, ^3J(H,H)= 7.6, 3H, CH_3), -2.04 (s, 1H, NH).

3-Devinyl-3-formyl-13^2-demethoxycarbonylphäophorbid *α* (3`,5`-bis-(2-{2-[2-(2-methoxy-ethoxy)ethoxy]ethoxy}ethoxy))benzylester (60)

3-Devinyl-3-formyl-13^2-demethoxycarbonylphäophorbid *α* (**58**) (610 mg, 1.13 mmol) und 3',5'-Bis-(2-{2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy}ethoxy))benzylalkohol (**59**) (3.53 g, 6.78 mmol) wurden unter Schutzgas in 25 mL trockenem Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wurde DCC (1.17 g, 5.65 mmol), DMAP (276 mg, 2.26 mmol) und DPTS (667 mg, 2.26 mmol) zugegeben und für eine Stunde gerührt. Dann wurde die *Hünig*-Base (219 mg, 1.70 mmol) zu getropft und weitere 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit Wasser und einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Es wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatografisch (Kieselgel; DCM:Methanol, graduell 99:1 zu 98:2) gereinigt.

Ausbeute: 700 mg (676 µmol, 60 %) eines braunen Feststoffes (Lit.: 57 %).[14d]



60

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS):

δ = 11.57 (s, 1H, CH_{arom}), 10.33 (s, 1H, CH_{arom}), 9.63 (s, 1H, CH_{arom}), 8.84 (s, 1H, CH_{arom}), 6.38 (s, 3H, CH_{arom}), 5.32 (d, ^2J(H,H)= 19.5, 1H, CH), 5.16 (d, ^2J(H,H)= 20.0, 1H, CH), 4.99 (d, ^2J(H,H)=

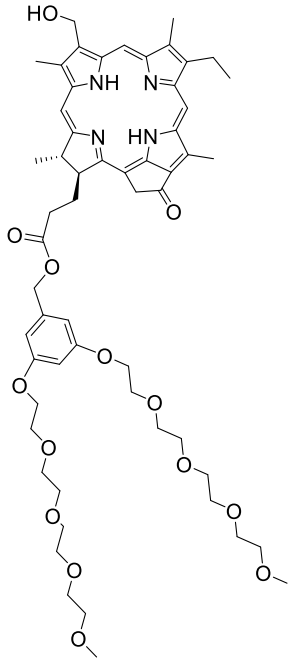
12.1, 1H, CH_2), 4.88 (d, ^2J(H,H)= 12.4, 1H, CH_2), 4.58 (dq, ^3J(H,H)= 7.1, ^3J(H,H)= 2.0, 1H, CH), 4.41 (td, ^3J(H,H)= 8.9, ^3J(H,H)= 2.2, 1H, CH), 4.09-3.98 (m, 4H, OCH_2), 3.81-3.73 (m, 20H, OCH_2), 3.59 (s, 3H, CH_3), 3.67-3.47 (m, 8H, OCH_2), 3.34 (s, 9H, CH_3), 2.73-2.61 und 2.38-2.38 (m, 4H, CH_2), 1.84 (d, ^3J(H,H)= 7.2, 3H, CH_3), 1.72 (t, ^3J(H,H)= 7.6, 3H, CH_3), -0.45 (1H, NH), -0.11 (s, 1H, NH), -2.04 (s, 1H, NH).

MS (MALDI, DCTB, positiv): *m/z* 1038.423 $[M]^+$; berechnet für $C_{57}H_{74}N_4O_{14}$: 1038.5202.

3-Devinyl-3-hydroxymethyl-13^2-demethoxycarbonylphäophorbid *a* (3`,5`-bis(2-{2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy}ethoxy))benzylester (61)

3-Devinyl-3-formyl-13^2-demethoxycarbonylphäophorbid *a* (3`,5`-bis-(2-{2-[2-(2-methoxy-ethoxy)ethoxy]ethoxy}ethoxy))benzylester (**60**) (196 mg, 188 µmol) wurde in 100 mL trockenem Dichlormethan unter Schutzgas gelöst und mit Boran-*tert*-butylamin-Komplex (165 mg, 1.88 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung und Wasser zugegeben. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatografisch (Kieselgel; graduell DCM:Methanol, 98:2 zu 96:4) gereinigt.

Ausbeute: 170 mg (163 µmol, 87 %) eines grünen Feststoffes (Lit.: 80 %).[14d]



61

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS):

δ = 9.51 (s, 1H, CH_{arom}), 9.33 (s, 1H, CH_{arom}), 8.47 (s, 1H, CH_{arom}),6.33 (t, ^4J(H,H)= 2.3, 1H, CH_{arom}), 6.29 (d, ^4J(H,H)= 2.3, 2H, CH_{arom}), 5.91 (d, ^3J(H,H) = 2.8, 2H, CH_2OH), 5.24 (d, ^2J (H,H)= 19.8, 1H, CH_2), 5.08 (d, ^2J(H,H)= 19.6, 1H, CH_2), 4.93 (d, ^2J(H,H)= 12.3, 1H, CH_2), 4.77 (d, ^2J(H,H)= 12.5, 1H, CH_2), 4.48 (dq, ^3J(H,H)= 7.2, ^3J(H,H)= 2.0, 1H, CH), 4.21 (td, ^3J(H,H) = 8.5 Hz, ^3J(H,H)= 2.8, 1H, CH), 3.94-3.80 (m, 4H, OCH_2), 3.68-3.48 (m, 28H, OCH_2), 3.51 (s, 3H, CH_3), 3.30 (s, 3H, CH_3), 3.26 (s, 6H, CH_3), 3.15 (s, 3H, CH_3), 2.65-2.43 und 2.27-2.20 (m, 4H, CH_2), 1.71 (d, ^3J(H,H)= 7.4, 3H, CH_3), 1.62 (t, ^3J(H,H)= 7.4, 3H, CH_3), 0.32 (s, 1H, NH), -1.79 (s, 1H, NH).

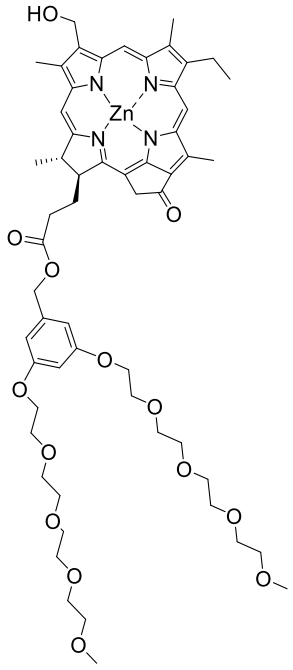
MS (MALDI, DCTB, positiv): *m/z* 1040.455 $[M]^+$; berechnet für $C_{57}H_{76}N_4O_{14}$: 1040.5358.

3-Devinyl-3-hydroxymethyl-13^2-demethoxycarbonylphäophorbid *a* (3',5'-bis(2-{2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy}ethoxy))benzylester Zinkkomplex (ZnChl-*OH*)

3-Devinyl-3-hydroxymethyl-13^2-demethoxycarbonylphäophorbid *a* (3`,5`-bis(2-{2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy}ethoxy))benzylester (**61**) (170 mg, 163 µmol) wurde in 40 mL trockenem THF gelöst und mit einer 40 mL Zinkacetat-Lösung in Methanol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan und Wasser versetzt und mit einer gesättigten Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert. Die organische Phase wurde mit

Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatografisch (Kieselgel; graduell DCM:Methanol, 99:1 zu 96:4) gereinigt. Der erhaltene Feststoff wurde weiter mit der *Recycling*-HPLC (*normal phase*; 7 mL/min; DCM/Methanol, 98:2) gereinigt.

Ausbeute: 108 mg (97.8 µmol, 60 %) eines grünen Feststoffes (Lit.: 92 %).[14d]



ZnChl-*OH*

^{1}H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2/MeOD (9/1), TMS):

δ = 9.56 (s, 1H, CH_{arom}), 9.31 (s, 1H, CH_{arom}), 8.41 (s, 1H, CH_{arom}), 6.34 (m, 3H, CH_{arom}), 5.75 (d, ^3J(H,H)= 1.44, 2H, CH_2OH), 5.16 (d, ^2J(H,H)= 19.7, 1H, CH_2), 5.01 (d, ^2J(H,H)= 19.1, 1H, CH_2), 4.88 (m, 2H, CH_2), 4.54 (dq, ^3J(H,H)= 7.3, ^3J(H,H)= 2.3, 1H, CH_2), 4.32 (td, ^3J(H,H)= 8.4, ^3J(H,H)= 2.5, 1H, CH), 3.93 (m, 4H, OCH_2), 3.76 (q, ^3J(H,H) =7.8, 2H, CH_2), 3.70-3.67 (m, 4H, OCH_2), 3.62 (s, 3H, CH_3), 3.53-3.44 (m, H, CH_2), 3.38-3.36 (m, 4H; OCH_2), 3.30 (s, 3H, CH_3), 3.27 (s, 3H, CH_3), 3.23 (s, 6H, CH_3), 2.73-2.59 und 2.37-2.27 (m, 4H, CH_2), 1.80 (d, ^3J(H,H)= 7.2, 3H, CH_3), 1.73 (t, ^3J(H,H)= 8.3, 3H, CH_3).

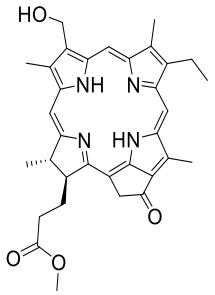
HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): *m/z* 1103.4572 $[M+H]^+$; berechnet für $C_{57}H_{75}N_4O_{14}Zn$: 1103.4571.

UV/Vis (THF): λ_{max}/nm (ε_{max}/L mol^{-1} cm^{-1})= 647 (90 000).

3-Devinyl-3-hydroxymethyl-13^2-demethoxycarbonylphäophorbid *a* methylester (62)

3-Devinyl-3-formyl-13^2-demethoxycarbonylphäophorbid *a* methylester (**57**) (463 mg, 840 µmol) wurde in 200 mL trockenem Dichlormethan unter Schutzgas gelöst und mit Boran-*tert*-butylamin-Komplex (737 mg, 8.40 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung und Wasser zugegeben. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatografisch (Kieselgel; graduell DCM:Methanol, 99:1 zu 98:2) gereinigt.

Ausbeute: 395 mg (756 µmol, 90 %), dunkelgrüner Feststoff (Lit.: 89 %).[11a]



62

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS):

δ = 9.55 (s, 1H, CH_{arom}), 9.47 (s, 1H, CH_{arom}), 8.58 (s, 1H, CH_{arom}), 5.94 (s, 2H, CH_2), 5.28 (d, ^2J(H,H)= 19.97, 1H, CH_2), 5.12 (d, ^2J(H,H)= 19.97, 1H, CH_2), 4.96 (dq, ^3J(H,H)= 7.2, ^3J(H,H)= 2.0, 1H, CH), 4.31 (td, ^3J(H,H)= 8.9, ^3J(HH)= 2.0, 1H, CH), 3.69 (s, 3H, CH_3), 3.71 (q, ^3J(H,H)= 7.8, 2H, CH_2), 3.61 (s, 3H, CH_3), 3.43 (s, 3H, CH_3), 3.28 (s, 3H, CH_3), 2.77-2.58 und 2.40-2.24 (m, 4H, CH_2), 1.82 (d, ^3J(H,H)= 7.2, 3H, CH_3), 1.72 (t, ^3J(H,H)= 7.6, 3H, CH_3), 0.35 (s, 1H, NH), -1.75 (s, 1H, NH).

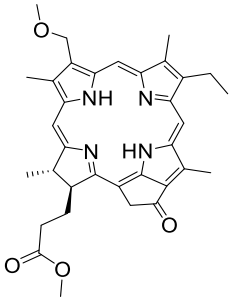
MS (MALDI, DCTB, positiv): *m/z* 552.288 $[M]^+$; berechnet für $C_{33}H_{36}N_4O_4$: 552.2737.

3-Devinyl-3-methoxymethyl-13^2-demethoxycarbonylphäophorbid *a* methylester (63)

3-Devinyl-3-hydroxymethyl-13^2-demethoxycarbonylphäophorbid *a* methylester (**62**) (464 mg, 840 µmol) wurde in 15 mL konzentrierter Schwefelsäure und 20 mL Methanol für vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit einer kaltgesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Die Lösung wurde mit

Dichlormethan extrahiert und mit Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt.

Ausbeute: 345 mg (609 µmol, 73 %), dunkellila Feststoff (Lit.: k.A. %).[11a]



63

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS):

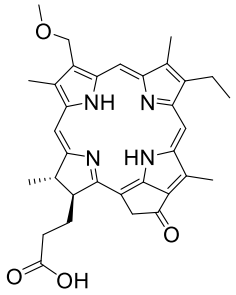
δ = 9.53 (s, 1H, CH_{arom}), 9.45 (s, 1H, CH_{arom}), 8.56 (s, 1H, CH_{arom}), 5.71 (s, 2H, CH_2), 5.28 (d, ^2J(H,H)= 19.97, 1H, CH_2), 5.12 (d, ^2J(H,H)= 19.97, 1H, CH_2), 4.49 (dq, ^3J(H,H)= 7.2, ^3J(H,H)= 2.0, 1H, CH), 4.31 (td, ^3J(H,H)= 8.9, ^{3}J(HH)= 2.0, 1H, CH), 3.68 (s, 6H, CH_3), 3.71 (q, ^3J(H,H)= 7.8, 2H, CH_2), 3.61 (s, 3H, CH_3), 3.43 (s, 3H, CH_3), 3.28 (s, 3H, CH_3), 2.77-2.58 und 2.40-2.24 (m, 4H, CH_2), 1.82 (d, ^3J(H,H)= 7.2, 3H, CH_3), 1.72 (t, ^3J(H,H)= 7.6, 3H, CH_3), 0.35 (s, 1H, NH), -1.75 (s, 1H, NH).

MS (MALDI, DCTB, positiv): *m/z* 566.229 $[M]^+$; berechnet für $C_{34}H_{38}N_4O_4$: 566.2893.

3-Devinyl-3-methoxymethyl-13^2-demethoxycarbonylphäophorbid *a* (64)

3-Devinyl-3-methoxymethyl-13^2-demethoxycarbonylphäophorbid *a* methylester (**47**) (345 mg, 609 µmol) wurde in 30 mL konzentrierter Salzsäure unter Schutzgas bei Raumtemperatur für sechs Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in Eiswasser überführt und mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wässriger 5 %iger Kaliumhydrogensulfat-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand wurde aus Chloroform/*n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 136 mg (246 µmol, 44 %), schwarzbrauner Feststoff (Lit.: k.A. %).[14h]



64

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS):

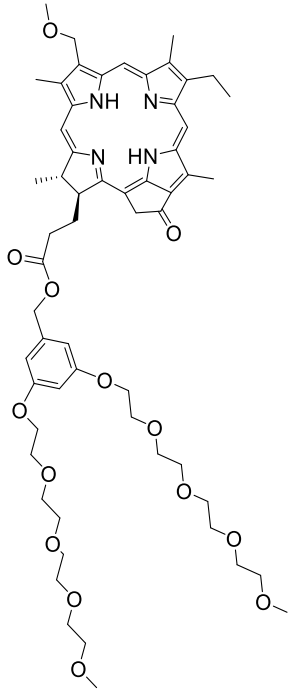
δ = 9.52 (s, 1H, CH_{arom}), 9.45 (s, 1H, CH_{arom}), 8.56 (s, 1H, CH_{arom}), 5.71 (s, 2H, CH_2), 5.28 (d, ^2J(H,H)= 19.97, 1H, CH_2), 5.12 (d, ^2J(H,H)= 19.97, 1H, CH_2), 4.49 (dq, ^3J(H,H)= 7.2, ^3J(H,H)= 2.0, 1H, CH), 4.31 (td, ^3J(H,H)= 8.9, ^3J(HH)= 2.0, 1H, CH), 3.68 (s, 3H, CH_3), 3.67 (s, 3H, CH_3), 3.71 (q, ^3J(H,H)= 7.8, 2H, CH_2), 3.61 (s, 3H, CH_3), 3.43 (s, 3H, CH_3), 3.28 (s, 3H, CH_3), 2.77-2.58 und 2.40-2.24 (m, 4H, CH_2), 1.82 (d, ^3J(H,H)= 7.2, 3H, CH_3), 1.72 (t, ^3J(H,H)= 7.6, 3H, CH_3), 0.35 (s, 1H, NH), -1.75 (s, 1H, NH).

MS (MALDI, DCTB, positiv): *m/z* 552.181 $[M]^+$; berechnet für $C_{33}H_{36}N_4O_4$: 552.2737.

3-Devinyl-3-methoxymethyl-13^2-demethoxycarbonylphäophorbid *a* (3`,5`-bis-(2-{2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy}ethoxy))benzylester (65)

3-Devinyl-3-methoxymethyl-13^2-demethoxycarbonylphäophorbid *a* (**64**) (61 mg, 110 µmol) und 3’,5’-Bis-(2-{2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy}ethoxy))benzylalkohol (**59**) (229 mg, 440 µmol) wurden unter Schutzgas in 25 mL trockenem Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wurde DCC (113 mg, 550 µmol), DMAP (45.4 mg, 226 µmol) und DPTS (64.8 mg, 226 µmol) zugegeben und für eine Stunde gerührt. Dann wurde die *Hünig*-Base (21.9 mg, 170 µmol) zu getropft und weitere 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit Wasser und einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Es wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatografisch (Kieselgel; graduell DCM:Methanol, 99:1 zu 97:3) gereinigt. Der erhaltene Feststoff wurde mittels *Recycling*-HPLC (*normal phase*; DCM:Methanol, 98:2; 7 mL/min) gereinigt.

Ausbeute: 69.6 mg (66.0 µmol, 60 %), dunkelblauer Feststoff.



65

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS):

δ = 9.53 (s, 1H, CH_{arom}), 9.46 (s, 1H, CH_{arom}), 8.56 (s, 1H, CH_{arom}), 6.42 (m, 2H, CH_{arom}), 6.39 (m, 1H, CH_{arom}), 5.71 (s, 2H, C*H*$_2$OH), 5.25 (d, ^2J(H,H)= 19.7, 1H, CH_2), 5.09 (d, ^2J(H,H)= 19.1, 1H, CH_2), 4.96 (m, 2H, CH_2), 4.49 (dq, ^3J(H,H)= 7.3, ^3J(H,H)= 2.3, 1H, CH_2), 4.31 (td, ^3J(H,H)= 8.4, ^3J(H,H)= 2.5, 1H, CH), 4.01 (m, 4H, OCH_2), 3.75-3.70 (m, 6H, OCH_2), 3.69 (s, 3H, CH_3), 3.68 (s, 3H, CH_3), 3.66-3.58 (m, 20H,OCH_2), 3.51-3.49 (m, 4H; OCH_2), 3.41 (s, 3H, CH_3), 3.34 (s, 6H, CH_3), 3.27 (s, 3H, CH_3), 2.73-2.59 und 2.37-2.27 (m, 4H, CH_2), 1.80 (d, ^3J(H,H)= 7.2, 3H, CH_3), 1.73 (t, ^3J(H,H)= 8.3, 3H, CH_3), 0.39 (s, 1H, NH), -1.72 (s, 1H, NH).

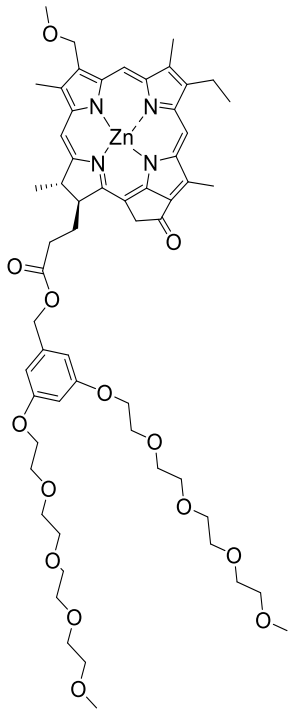
HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): *m/z* 1055.5587 $[M+H]^+$; berechnet für $C_{58}H_{79}N_4O_{14}$: 1055.5593.

CHN-Analyse (%): gefunden: C, 66.12; H, 7.40; N, 5.25; berechnet für $C_{58}H_{78}N_4O_{14}$: C, 66.01; H, 7.45; N, 5.31.

3-Devinyl-3-methoxymethyl-13^2-demethoxycarbonylphäophorbid *a* (3',5'-bis(2-{2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy}ethoxy))benzylester Zinkkomplex (ZnChl-*OCH$_3$*)

3-Devinyl-3-methoxymethyl-13^2-demethoxycarbonylphäophorbid *a* (3`,5`-bis-(2-{2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy}ethoxy))benzylester (**65**) (100 mg, 94.8 µmol) wurde in 80 mL trockenem THF gelöst und mit einer 40 mL Zinkacetat-Lösung in Methanol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für einen Tag unter Schutzgas bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan und Wasser versetzt und mit einer gesättigten Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit der *Recycling*-HPLC (*normal phase*; 8 mL/min; DCM/Methanol, 98:2) gereinigt.

Ausbeute: 73.0 mg (65.3 µmol, 98 %), dunkelblauer Feststoff.



ZnChl-*OCH$_3$*

^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$/MeOD (9/1), TMS):

δ = 9.53 (s, 1H, CH_{arom}), 9.22 (s, 1H, CH_{arom}), 8.39 (s, 1H, CH_{arom}), 6.39 (m, 2H, CH_{arom}), 6.36 (m, 1H, CH_{arom}), 5.57 (s, 2H, C*H*$_2$OH), 5.16 (d, ^2J(H,H)= 19.7, 1H, CH_2), 5.02 (d, ^2J(H,H)= 19.1, 1H, CH_2), 4.92 (m, 2H, CH_2), 4.45 (dq, ^3J(H,H)= 7.3, ^3J(H,H)= 2.3, 1H, CH_2), 4.24 (td, ^3J(H,H)= 8.4, ^3J(H,H)= 2.5, 1H, CH), 3.96 (m, 4H, OCH_2), 3.75-3.67 (m, 6H, OCH_2), 3.69 (s, 3H, CH_3), 3.60 (s,

3H, CH_3), 3.55-3.54 (m, 4H; OCH_2), 3.50-3.47 (m, 14H; OCH_2) 3.48 (s, 3H, CH_3), 3.42-3.40 (m, 4H; OCH_2), 3.27 (s, 3H, CH_3), 3.25 (s, 6H, CH_3), 3.29 (s, 3H, CH_3), 2.68-2.60 und 2.37-2.31 (m, 4H, CH_2), 1.76 (d, ^3J(H,H)= 7.2, 3H, CH_3), 1.69 (t, ^3J(H,H)= 8.3, 3H, CH_3).

^{13}C-NMR (150.9 MHz, $CDCl_3$/MeOD (9/1), TMS):

δ = 198.1, 173.6, 169.0, 161.6, 160.2, 156.3, 154.0, 151.9, 148.5, 147.7, 145.7, 144.3, 138.7, 138.5, 137.1, 134.0, 133.8, 131.4, 106.8, 106.5, 105.4, 101.2, 98.3, 92.6, 72.0, 70.8, 70.6, 70.65, 70.6, 70.4, 69.7, 67.7, 66.4, 66.0, 60.8, 58.8, 58.4, 31.1, 30.1, 23.4, 21.0, 19.6, 17.5, 14.1, 12.54, 11.3, 10.8.

HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): *m/z* 1116.45183 $[M]^+$; berechnet für $C_{58}H_{78}N_4O_{14}$: 1116.4649.

UV/Vis (THF): λ_{max}/nm (ε_{max}/L mol^{-1} cm^{-1})= 648 (90 000).

CHN-Analyse (%): gefunden: C, 62.08; H, 7.15; N, 4.97; berechnet für $C_{58}H_{76}N_4O_{14}Zn$: C, 62.27; H, 6.85; N, 5.01.

7 Literaturverzeichnis

[1] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemie*, Springer Spektrum, **2006**.

[2] a) R. E. Blankenship, J. M. Olsen, M. Müller, *Anoxygenic Photosynthetic Bacteria* Kluver Academic Publishers: Dordrecht, **1995**; b) N.-U. Frigaard, A. Chew, H. Li, J. Maresca, D. Bryant, *Photosynth. Res.* **2003**, *78*, 93-117.

[3] a) R. Bhosale, J. Misek, N. Sakai, S. Matile, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 138-149; b) D. A. Uhlenheuer, K. Petkau, L. Brunsveld, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2817-2826; c) F. Würthner, K. Meerholz, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9366-9373; d) A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **2005**, 3245-3258.

[4] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, Wiley-VCH, **1995**; b) J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, **2009**; c) D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *Science* **2002**, *295*, 2403-2407; d) G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **2002**, *295*, 2418-2421; e) J.-M. Lehn, *Science* **2002**, *295*, 2400-2403.

[5] a) F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, *0*, 1564-1579; b) M. R. Wasielewski, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1910-1921; c) Z. Chen, A. Lohr, C. R. Saha-Möller, F. Würthner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 564-584; d) C. Huang, S. Barlow, S. R. Marder, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386-2407.

[6] a) T. Seki, X. Lin, S. Yagai, *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 708-724; b) G. Golubkov, H. Weissman, E. Shirman, S. G. Wolf, I. Pinkas, B. Rybtchinski, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 944-948; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 926-930; c) T. E. Kaiser, V. Stepanenko, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6719-6732; d) F. Würthner, C.-C. You, C. R. Saha-Möller, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 133-146.

[7] D. Görl, X. Zhang, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6434-6455; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6328-6348.

[8] X. Zhang, Z. Chen, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4886-4887.

[9] X. Zhang, S. Rehm, M. M. Safont-Sempere, F. Würthner, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 623-629.

[10] X. Zhang, D. Görl, F. Würthner, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8178-8180.

[11] a) H. Tamiaki, M. Amakawa, Y. Shimono, R. Tanikaga, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Photochem. Photobiol.* **1996**, *63*, 92-99; b) T. S. Balaban, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 612-623; c) V. I. Prokhorenko, A. R. Holzwarth, M. G. Müller, K. Schaffner, T. Miyatake, H. Tamiaki, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5761-5768.

[12] a) A. Holzwarth, K. Schaffner, *Photosynth. Res.* **1994**, *41*, 225-233; b) S. Savikhin, Y. Zhu, R. E. Blankenship, W. S. Struve, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3320-3322; c) V. I. Prokhorenko, D. B. Steensgaard, A. R. Holzwarth, *Biophys. J.* **2000**, *79*, 2105-2120.

[13] a) C. Röger, Dissertation, Universität Würzburg **2007**; b) V. Huber, Dissertation, Universität Würzburg **2007**; c) S. Sengupta, Dissertation, Universität Würzburg **2011**.

[14] a) V. Huber, M. Katterle, M. Lysetska, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3208-3212; b) C. Röger, M. G. Müller, M. Lysetska, Y. Miloslavina, A. R. Holzwarth, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6542-6543; c) V. Huber, M. Lysetska, F. Würthner, *Small* **2007**, *3*, 1007-1014; d) V. Huber, S. Sengupta, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7791-7807; e) S. Ganapathy, S. Sengupta, P. K. Wawrzyniak, V. Huber, F. Buda, U. Baumeister, F. Würthner, H. J. M. de Groot, *P. Natl. Acad. Sci.* **2009**, *106*, 11472-11477; f) S. Uemura, S. Sengupta, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7965-7968; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7825-7828; g) S. Patwardhan, S. Sengupta, F. Würthner, L. D. A. Siebbeles, F. Grozema, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 20834-20842; h) S. Sengupta, S. Uemura, S. Patwardhan, V. Huber, F. C. Grozema, L. D. A. Siebbeles, U.

Baumeister, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5300-5310; i) S. Patwardhan, S. Sengupta, L. D. A. Siebbeles, F. Würthner, F. C. Grozema, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16147-16150; j) S. Sengupta, D. Ebeling, S. Patwardhan, X. Zhang, H. von Berlepsch, C. Böttcher, V. Stepanenko, S. Uemura, C. Hentschel, H. Fuchs, F. C. Grozema, L. D. A. Siebbeles, A. R. Holzwarth, L. Chi, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6484-6488; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6378-6382; k) S. Sengupta, F. Würthner, *Acc. Chem. Res.* **2013**.

[15] S. Sengupta, D. Ebeling, S. Patwardhan, X. Zhang, H. von Berlepsch, C. Böttcher, V. Stepanenko, S. Uemura, C. Hentschel, H. Fuchs, F. C. Grozema, L. D. A. Siebbeles, A. R. Holzwarth, L. Chi, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6484-6488.

[16] a) S. Cavalli, F. Albericio, A. Kros, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 241-263; b) H.-J. Kim, T. Kim, M. Lee, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *44*, 72-82; c) I. C. Reynhout, J. J. L. M. Cornelissen, R. J. M. Nolte, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 681-692; d) T. Shimizu, M. Masuda, H. Minamikawa, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1401-1444.

[17] D. K. Smith, *Supramolecular Chemistry from Molecules to Nanomaterials*, **2012**.

[18] S. J. Singer, G. L. Nicolson, *Science* **1972**, *175*, 720-731.

[19] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc. Farad. T. 2* **1976**, *72*, 1525-1568.

[20] a) T. Kunitake, Y. Okahata, M. Shimomura, S. Yasunami, K. Takarabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5401-5413; b) M. Li, W. Yang, Z. Chen, J. Qian, C. Wang, S. Fu, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2006**, *44*, 5887-5897; c) E. Lee, Y.-H. Jeong, J.-K. Kim, M. Lee, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8355-8360.

[21] J.-H. Fuhrhop, T. Wang, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2901-2938.

[22] R. C. Claussen, B. M. Rabatic, S. I. Stupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12680-12681.

[23] Y. Xia, F. Qu, A. Maggiani, K. Sengupta, C. Liu, L. Peng, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4248-4251.

[24] a) M. J. Clemente, P. Romero, J. L. Serrano, J. Fitremann, L. Oriol, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3847-3858; b) V. Percec, P. Leowanawat, H.-J. Sun, O. Kulikov, C. D. Nusbaum, T. M. Tran, A. Bertin, D. A. Wilson, M. Peterca, S. Zhang, N. P. Kamat, K. Vargo, D. Moock, E. D. Johnston, D. A. Hammer, D. J. Pochan, Y. Chen, Y. M. Chabre, T. C. Shiao, M. Bergeron-Brlek, S. André, R. Roy, H.-J. Gabius, P. A. Heiney, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9055-9077; c) G. Yu, Y. Ma, C. Han, Y. Yao, G. Tang, Z. Mao, C. Gao, F. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10310-10313.

[25] a) T. Koga, S. Kamiwatari, N. Higashi, *Langmuir* **2013**, *29*, 15477-15484; b) M. K. T. Shimizu, M. Masuda, *Nature* **1996**, *383*, 487.

[26] a) M. T. Garcia, I. Ribosa, L. Perez, A. Manresa, F. Comelles, *Langmuir* **2013**, *29*, 2536-2545; b) G. Zhang, W. Jin, T. Fukushima, A. Kosaka, N. Ishii, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *129*, 719-722; c) M. T. Fenske, W. Meyer-Zaika, H.-G. Korth, H. Vieker, A. Turchanin, C. Schmuck, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8342-8349; d) E. K. Walker, D. A. Vanden Bout, K. J. Stevenson, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2470-2475; e) A. Ghosh, J. Dey, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 6629-6635.

[27] a) L. Chen, K. S. Mali, S. R. Puniredd, M. Baumgarten, K. Parvez, W. Pisula, S. De Feyter, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13531-13537; b) A. Arnaud, J. Belleney, F. Boué, L. Bouteiller, G. Carrot, V. Wintgens, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1750-1753; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1718-1721.

[28] a) E. Lee, J.-K. Kim, M. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6375-6378; b) J. Baram, E. Shirman, N. Ben-Shitrit, A. Ustinov, H. Weissman, I. Pinkas, S. G. Wolf, B. Rybtchinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14966-14967; c) E. Krieg, E. Shirman, H. Weissman, E. Shimoni, S. G. Wolf, I. Pinkas, B. Rybtchinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14365-

14373; d) A. Ustinov, H. Weissman, E. Shirman, I. Pinkas, X. Zuo, B. Rybtchinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16201-16211; e) N. Jouault, Y. Xiang, E. Moulin, G. Fuks, N. Giuseppone, E. Buhler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5718-5728.

[29] S. Rehm, V. Stepanenko, X. Zhang, T. H. Rehm, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3372-3382.

[30] a) F. Ernst, T. Heek, A. Setaro, R. Haag, S. Reich, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *117*, 1157-1162; b) T. Heek, J. Nikolaus, R. Schwarzer, C. Fasting, P. Welker, K. Licha, A. Herrmann, R. Haag, *Bioconjugate Chem.* **2013**, *24*, 153-158; c) J.-K. Kim, E. Lee, M.-C. Kim, E. Sim, M. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17768-17770; d) P. Degen, M. Wyszogrodzka, C. Strötges, *Langmuir* **2012**, *28*, 12438-12442; e) V. Percec, D. A. Wilson, P. Leowanawat, C. J. Wilson, A. D. Hughes, M. S. Kaucher, D. A. Hammer, D. H. Levine, A. J. Kim, F. S. Bates, K. P. Davis, T. P. Lodge, M. L. Klein, R. H. DeVane, E. Aqad, B. M. Rosen, A. O. Argintaru, M. J. Sienkowska, K. Rissanen, S. Nummelin, J. Ropponen, *Science* **2010**, *328*, 1009-1014; f) F. García, F. Aparicio, M. Marenchino, R. Campos-Olivas, L. Sánchez, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4264-4267; g) T. Heek, F. Würthner, R. Haag, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10911-10921.

[31] a) Z. Huang, S.-K. Kang, M. Banno, T. Yamaguchi, D. Lee, C. Seok, E. Yashima, M. Lee, *Science* **2012**, *337*, 1521-1526; b) Y. Kim, W. Li, S. Shin, M. Lee, *Acc. Chem. Res.* **2013**; c) E. Lee, J.-K. Kim, M. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18242-18243.

[32] W. J. Yang, J. H. Ahn, Y. S. Yoo, N. K. Oh, M. Lee, *Nat. Mat.* **2005**, *4*, 399-402.

[33] Z. Huang, E. Lee, H.-J. Kim, M. Lee, *Chem. Commun.* **2009**, 6819-6821.

[34] R. Charvet, D.-L. Jiang, T. Aida, *Chem. Commun.* **2004**, 2664-2665.

[35] a) Y. Hizume, K. Tashiro, R. Charvet, Y. Yamamoto, A. Saeki, S. Seki, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6628-6629; b) R. Charvet, Y. Yamamoto, T. Sasaki, J. Kim, K. Kato, M. Takata, A. Saeki, S. Seki, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2524-2527.

[36] a) W. Jin, T. Fukushima, A. Kosaka, M. Niki, N. Ishii, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8284-8285; b) W. Jin, Y. Yamamoto, T. Fukushima, N. Ishii, J. Kim, K. Kato, M. Takata, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9434-9440; c) J. Motoyanagi, T. Fukushima, N. Ishii, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4220-4221; d) J. L. Mynar, T. Yamamoto, A. Kosaka, T. Fukushima, N. Ishii, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1530-1531; e) J. P. Hill, W. Jin, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimomura, K. Ito, T. Hashizume, N. Ishii, T. Aida, *Science* **2004**, *304*, 1481-1483.

[37] T. Miyatake, H. Tamiaki, H. Shinoda, M. Fujiwara, T. Matsushita, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 9989-10000.

[38] T. Miyatake, H. Tamiaki, *Coordin. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2593-2602.

[39] T. Miyatake, S. Tanigawa, S. Kato, H. Tamiaki, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2251-2254.

[40] M. Numata, D. Kinoshita, N. Taniguchi, H. Tamiaki, A. Ohta, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1880-1884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1844-1848.

[41] M. J. Mayoral, C. Rest, J. Schellheimer, V. Stepanenko, G. Fernández, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15607-15611.

[42] C. Rest, M. J. Mayoral, K. Fucke, J. Schellheimer, V. Stepanenko, G. Fernández, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 716-722; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 700-705.

[43] E. Rivera, M. d. P. Carreón-Castro, I. Buendía, G. Cedillo, *Dyes Pigments* **2006**, *68*, 217-226.

[44] I. O. Shklyarevskiy, P. Jonkheijm, P. C. M. Christianen, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, O. Henze, A. F. M. Kilbinger, W. J. Feast, A. Del Guerzo, J.-P. Desvergne, J. C. Maan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1112-1113.

[45] U. Hahn, S. Engmann, C. Oelsner, C. Ehli, D. M. Guldi, T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6392-6401.
[46] D. Görl, Dissertation, Universität Würzburg **2014**.
[47] a) C. Xue, R. Sun, R. Annab, D. Abadi, S. Jin, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 853-856; b) I. Seguy, P. Jolinat, P. Destruel, J. Farenc, R. Mamy, H. Bock, J. Ip, T. P. Nguyen, *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 5442-5448; c) X. Mo, M.-M. Shi, J.-C. Huang, M. Wang, H.-Z. Chen, *Dyes Pigments* **2008**, *76*, 236-242.
[48] X. Zhang, Y. Wu, J. Li, F. Li, M. Li, *Dyes Pigments* **2008**, *76*, 810-816.
[49] C. Würth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles, U. Resch-Genger, *Nat. Protoc.* **2013**, *8*, 1535-1550.
[50] a) Z. Chen, B. Fimmel, F. Würthner, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5845-5855; b) C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319-2358.
[51] M. Kasha, H. R. Rawls, M. Ahsraf El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371-392.
[52] T. E. Kaiser, I. G. Scheblykin, D. Thomsson, F. Würthner, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 15836-15842.
[53] a) Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2009**, 4332-4353; b) B. Z. Tang, Y. Geng, J. W. Y. Lam, B. Li, X. Jing, X. Wang, F. Wang, A. B. Pakhomov, X. X. Zhang, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1581-1589; c) Y. Wang, T. Liu, L. Bu, J. Li, C. Yang, X. Li, Y. Tao, W. Yang, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 15576-15583.
[54] D. F. Evans, H. Wennerström, *The Colloidal Domain*, WILEY-VCH, **1999**.
[55] a) Z. Chen, V. Stepanenko, V. Dehm, P. Prins, L. D. A. Siebbeles, J. Seibt, P. Marquetand, V. Engel, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 436-449; b) J. M. Lim, P. Kim, M.-C. Yoon, J. Sung, V. Dehm, Z. Chen, F. Würthner, D. Kim, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 388-397.
[56] L. Yang, M. Shi, M. Wang, H. Chen, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 5404-5409.
[57] F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3436-3473; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376-3410.
[58] T. F. A. De Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolffs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5687-5754.
[59] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Wiley: New York, **1976**.
[60] J.-K. Kim, E. Lee, Z. Huang, M. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14022-14023.
[61] H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 529-535.
[62] F. Würthner, Z. Chen, V. Dehm, V. Stepanenko, *Chem. Commun.* **2006**, *0*, 1188-1190.
[63] M. Wang, Y.-R. Zheng, T. R. Cook, P. J. Stang, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6107-6113.
[64] a) H. Langhals, S. Demmig, T. Potrawa, *J. Prakt. Chem.* **1991**, 733-748; b) H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, 477-500; c) H. Langhals, J. Karolin, L. B.-Å. Johansson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, 2919-2922.
[65] J. Schmidt, R. Schmidt, F. Würthner, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6355-6362.
[66] C. Reichardt, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, 3 ed., Wiley VCH Weinheim, **2002**.
[67] L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2382-2426.
[68] a) T. H. Rehm, C. Schmuck, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3597-3611; b) K.-D. Zhang, D. Ajami, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18064-18066; c) C. M. A. Leenders, L. Albertazzi, T. Mes, M. M. E. Koenigs, A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1963-1965.
[69] R. Gvishi, R. Reisfeld, Z. Burshtein, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 338-344.
[70] A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2927-2934.
[71] M. M. J. Smulders, M. M. L. Nieuwenhuizen, T. F. A. de Greef, P. van der Schoot, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 362-367.

[72] G. Fernández, M. Stolte, V. Stepanenko, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 206-217.
[73] M. M. J. Smulders, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *130*, 606-611.
[74] C. A. Hunter, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7624-7636; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7488-7499.
[75] a) P. Jonkheijm, P. van der Schoot, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Science* **2006**, *313*, 80-83; b) R. van der Weegen, P. A. Korevaar, P. Voudouris, I. K. Voets, T. F. A. de Greef, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5532-5534; c) F. Fennel, S. Wolter, Z. Xie, P.-A. Plötz, O. Kühn, F. Würthner, S. Lochbrunner, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18722-18725.
[76] G. Ercolani, L. Mandolini, P. Mencarelli, S. Roelens, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3901-3908.
[77] J. A. Zerkowski, C. T. Seto, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5473-5475.
[78] a) S. Valiyaveettil, V. Enkelmann, K. Mullen, *J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2097-2098; b) S. Valiyaveettil, K. Müllen, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 89-95; c) X. Zhang, T. Chen, Q. Chen, G.-J. Deng, Q.-H. Fan, L.-J. Wan, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9669-9673.
[79] a) J. Yang, J.-L. Marendaz, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3665-3668; b) I. Cebula, C. Shen, M. Buck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6220-6223.
[80] D. González-Rodríguez, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Mater.* **2010**, *23*, 310-325.
[81] a) Y. Liu, J. Zhuang, H. Liu, Y. Li, F. Lu, H. Gan, T. Jiu, N. Wang, X. He, D. Zhu, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1210-1215; b) F. Würthner, Z. Chen, F. J. M. Hoeben, P. Osswald, C.-C. You, P. Jonkheijm, J. v. Herrikhuyzen, A. P. H. J. Schenning, P. P. A. M. van der Schoot, E. W. Meijer, E. H. A. Beckers, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10611-10618; c) L. E. Sinks, B. Rybtchinski, M. Iimura, B. A. Jones, A. J. Goshe, X. Zuo, D. M. Tiede, X. Li, M. R. Wasielewski, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6295-6303.
[82] a) H. Fenniri, P. Mathivanan, K. L. Vidale, D. M. Sherman, K. Hallenga, K. V. Wood, J. G. Stowell, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3854-3855; b) P. Jonkheijm, A. Miura, M. Zdanowska, F. J. M. Hoeben, S. De Feyter, A. P. H. J. Schenning, F. C. De Schryver, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 76-80; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 74-78; c) B. J. Cafferty, I. Gállego, M. C. Chen, K. I. Farley, R. Eritja, N. V. Hud, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2447–2450.
[83] P. K. Sukul, D. Asthana, P. Mukhopadhyay, D. Summa, L. Muccioli, C. Zannoni, D. Beljonne, A. E. Rowan, S. Malik, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11858-11860.
[84] L. A. Estroff, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1201-1218.
[85] H. Langhals, A. Hofer, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5889-5897.
[86] D. Zhao, J. S. Moore, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 3471-3491.
[87] J. Idé, R. l. Méreau, L. Ducasse, F. d. r. Castet, Y. Olivier, N. Martinelli, J. r. m. Cornil, D. Beljonne, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 5593-5603.
[88] K. M. Smith, D. A. Goff, D. J. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4946-4954.
[89] T. Miyatake, H. Tamiaki, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Photochem. Photobiol.* **1999**, *69*, 448-456.
[90] C. Weiss, H. Kobayashi, M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc* **1965**, *16*, 415-450.
[91] a) G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1936**, *49*, 562-564; b) G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1937**, *50*, 51-52; c) E. E. Jelly, *Nature* **1936**, *138*, 1009-1010; d) E. E. Jelly, *Nature* **1937**, *139*, 631-632.
[92] F. Würthner, S. Yao, T. Debaerdemaeker, R. Wortmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9431-9447.

[93] V. I. Prokhorenko, D. B. Steensgaard, A. R. Holzwarth, *Biophys. J.* **2003**, *85*, 3173-3186.
[94] N. Takahashi, H. Tamiaki, Y. Saga, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 3638-3645.
[95] a) M. Mammen, E. E. Simanek, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12614-12623; b) J. L. Cook, C. A. Hunter, C. M. R. Low, A. Perez-Velasco, J. G. Vinter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3706-3709; c) M. M. L. Nieuwenhuizen, T. F. A. de Greef, R. L. J. van der Bruggen, J. M. J. Paulusse, W. P. J. Appel, M. M. J. Smulders, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1601-1612; d) L. Bouteiller, P. van der Schoot, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *134*, 1363-1366; e) N. Ponnuswamy, G. D. Pantoş, M. M. J. Smulders, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *134*, 566-573; f) P. A. Korevaar, C. Schaefer, T. F. A. de Greef, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13482-13491.
[96] a) P. Besenius, K. P. van den Hout, H. M. H. G. Albers, T. F. A. de Greef, L. L. C. Olijve, T. M. Hermans, B. F. M. de Waal, P. H. H. Bomans, N. A. J. M. Sommerdijk, G. Portale, A. R. A. Palmans, M. H. P. van Genderen, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5193-5203; b) P. Besenius, G. Portale, P. H. H. Bomans, H. M. Janssen, A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *P. Natl. Acad. Sci.* **2010**, *107*, 17888-17893.
[97] Y. Tidhar, H. Weissman, S. G. Wolf, A. Gulino, B. Rybtchinski, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6068-6075.
[98] D. Chandler, *Nature* **2005**, *437*, 640-647.
[99] a) G. T. Oostergetel, M. Reus, A. Gomez Maqueo Chew, D. A. Bryant, E. J. Boekema, A. R. Holzwarth, *FEBS Letters* **2007**, *581*, 5435-5439; b) S. Ganapathy, G. T. Oostergetel, P. K. Wawrzyniak, M. Reus, A. Gomez Maqueo Chew, F. Buda, E. J. Boekema, D. A. Bryant, A. R. Holzwarth, H. J. M. de Groot, *P. Natl. Acad. Sci.* **2009**, *106*, 8525-8530; c) J. Chiefari, K. Griebenow, N. Griebenow, T. S. Balaban, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1357-1365; d) J. Köhler, *Phys. J.* **2000**, *56*, 47-50.
[100] T. Deva, N. Lorenzen, B. S. Vad, S. V. Petersen, I. Thørgersen, J. J. Enghild, T. Kristensen, D. E. Otzen, *Biochim. Biophys. Acta,* **2013**, *1834*, 677-687.
[101] T. Taniguchi, T. Usuki, *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, WILEY VCH, **2012**.
[102] N. Harada, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3989-3991.
[103] N. Berova, K. Nakanishi, *Circular Dichroism: Principles and Applications* VCH New York, **2000**.
[104] a) R. Frese, U. Oberheide, I. van Stokkum, R. van Grondelle, M. Foidl, J. Oelze, H. van Amerongen, *Photosynth. Res.* **1997**, *54*, 115-126; b) J. M. Olson, *Biochim. Biophys. Acta, Rev. Bioenerg.* **1980**, *594*, 33-51; c) K. Griebenow, A. R. Holzwarth, F. v. Mourik, R. v. Grondelle, *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* **1991**, *1058*, 194-202.
[105] J. Linnanto, J. I. Korppi-Tommola, *Photosynth. Res.* **2008**, *96*, 227-245.
[106] a) R. F. Goldstein, L. Stryer, *Biophys. J.* **1986**, *50*, 583-599; b) M. J. Mayoral, C. Rest, V. Stepanenko, J. Schellheimer, R. Q. Albuquerque, G. Fernández, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2148-2151.
[107] a) A. C. H. Durham, A. Klug, *Nature New Biology* **1971**, *229*, 42-46; b) A. Klug, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *95*, 579-596; c) V. Percec, *Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1996**, 1479-1596.
[108] H. G. O. Becker, *Organikum* 22. ed., VCH Weinheim **2004**.
[109] N. Kosaka, H. Tamiaki, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004*, 2325-2330.

Danksagung

Meinem Doktorvater Herr Prof. Dr. Frank Würthner danke ich für die Überlassung des interessanten Themas, für wertvolle Anregungen und hilfreiche Diskussionen, für seine Unterstützung sowie für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen im Arbeitskreis Würthner.

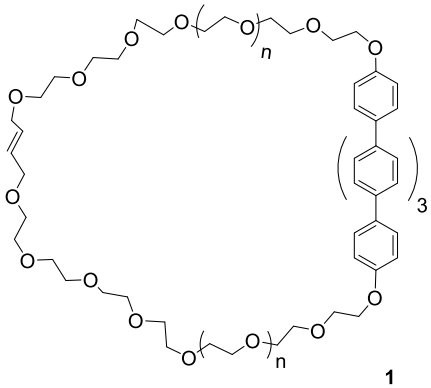
Herr Dr. Vladimir Stepanenko danke ich für die gute Zusammenarbeit, die hilfreichen Diskussionen und die Aufnahme der Rasterkraft-, Rastertransmissionselektronen- und Rastertunnelmikroskopiebilder. Herrn Dr. Xin Zhang danke ich seinen fachlichen Rat und für die Aufnahme der Transmissionselektronenmikroskopiebilder.

Frau Anette Höfner danke ich für die gute Zusammenarbeit bei der Gestaltung der Strata-Bilder. Frau Christiana Toussaint danke ich für die Hilfe in allen organisatorischen Belangen. Herrn Dr. Matthias Grüne und Frau Elfriede Ruckdeschel danke ich für die ausgezeichnete fachliche Beratung und die Aufnahme der NMR-Spektren. Herrn Dr. Michael Büchner und Herrn Fitz Dadrich danke ich für die Aufnahme der Massenspektren. Herrn Johannes Thein danke ich für die gute Zusammenarbeit im Labor und sein besonderes Durchhaltevermögen zu jeder Stunde.Herrn Joachim Bialas danke ich für seine unschätzbare Hilfe im Laboralltag in allerlei praktischen Dingen. Herrn Bernd Brunner danke ich für die Unterstützung bei allen Computerproblemen.

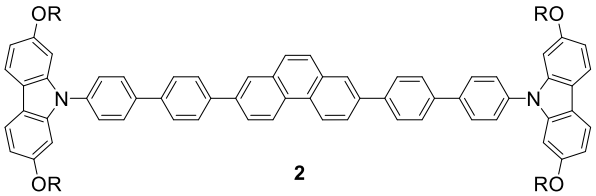
Bei allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern im Arbeitskreis Würthner insbesondere den ehemaligen Mitarbeitern des Labors 412 bedanke ich mich für die schöne Zeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Insbesonders bedanke ich mich bei Herrn Dr. Gustavo Fernández und Frau Dr. Maria Mayoral Muñoz für die zahlreichen wertvollen Diskussionen und ihre ständige Hilfsbereitschaft.

Bei Elisa, Melanie und Miriam bedanke ich mich für die wertvollen gemeinsamen Stunden und ihr Vertrauen in mich während meines Studiums. Insbesonders bedanke ich mich bei meinem Freund Angel für sein Vertrauen in mich und seinen steten Rückhalt. Ganz besonders bedanke ich mich bei meiner Schwester Maria für das Korrekturlesen meiner Arbeit und ihre immerwährende Unterstützung. Bei meinen Eltern bedanke ich mich für ihre unschätzbare Unterstützung.

Formeltafel

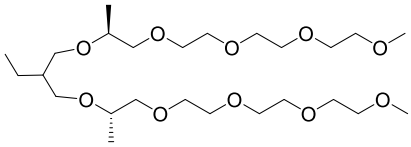


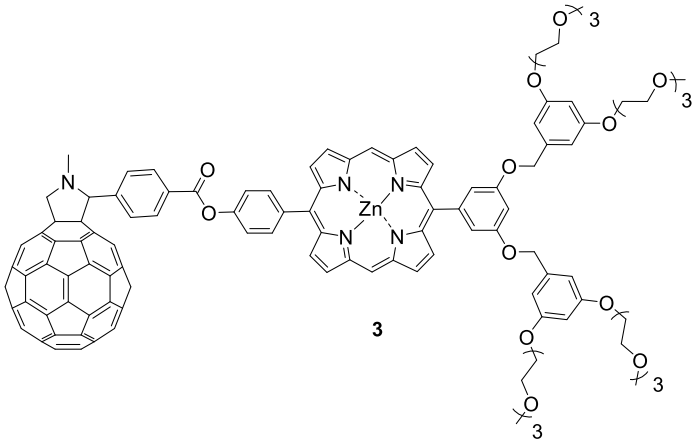
1



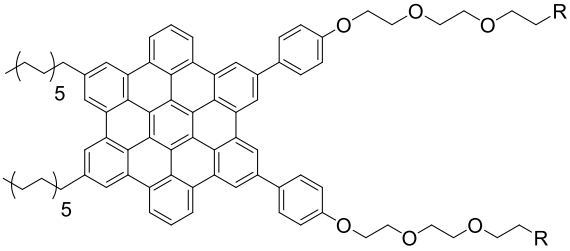
2

R=





3

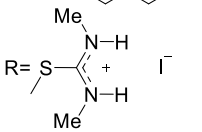


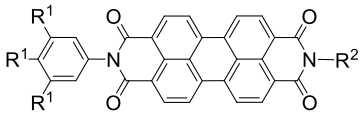
4 R= OMe

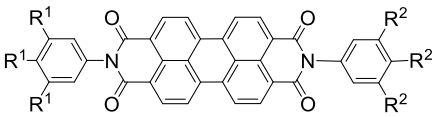
5 R=

6 R=

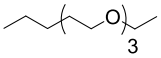
7 R=



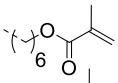




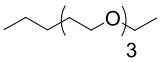
8 R^1=



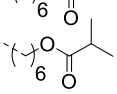
R^2=



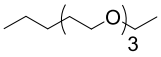
9 R^1=



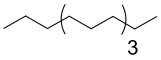
R^2=



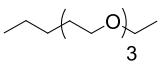
10 R^1=

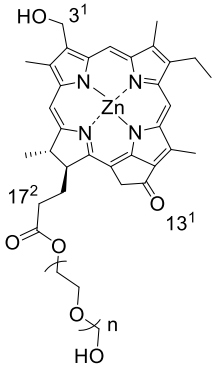


R^2=

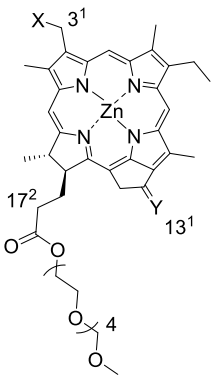


11 R^1=R^2=

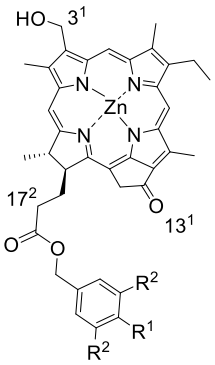




12 n=1
13 n=2
14 n=3
15 n=4

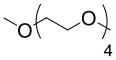


	X	Y
16	OH	O
17	OCH_3	O
18	OH	H_2
19	OCH_3	H_2
20	CH_3	O



23mit

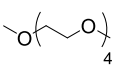
R^1, R^2=

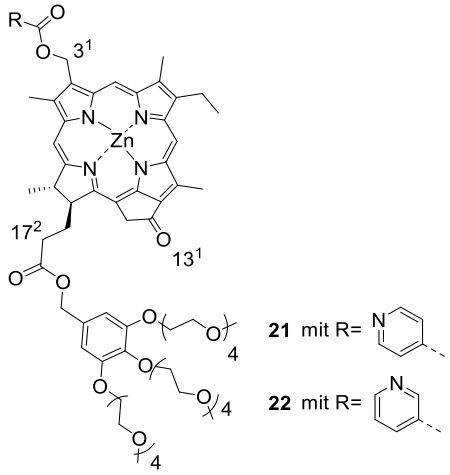


ZnChl-*OH* mit

R^1= H

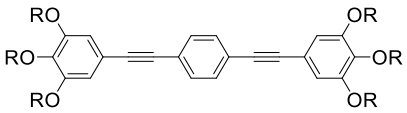
R^2 =

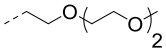


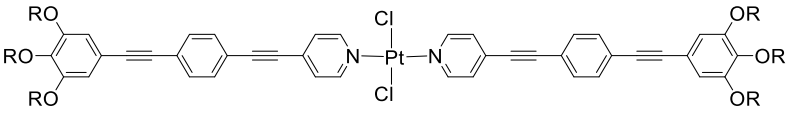


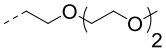
21 mit R=

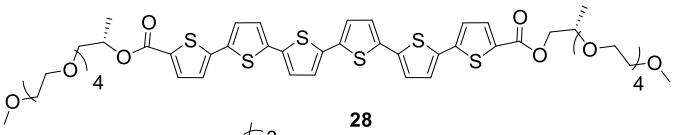
22 mit R=



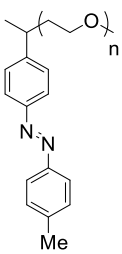
24 R= 



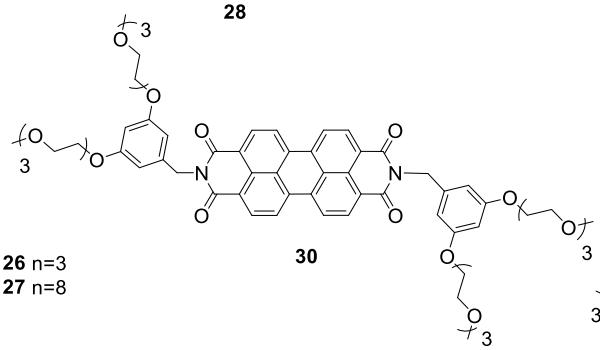
25 R= 



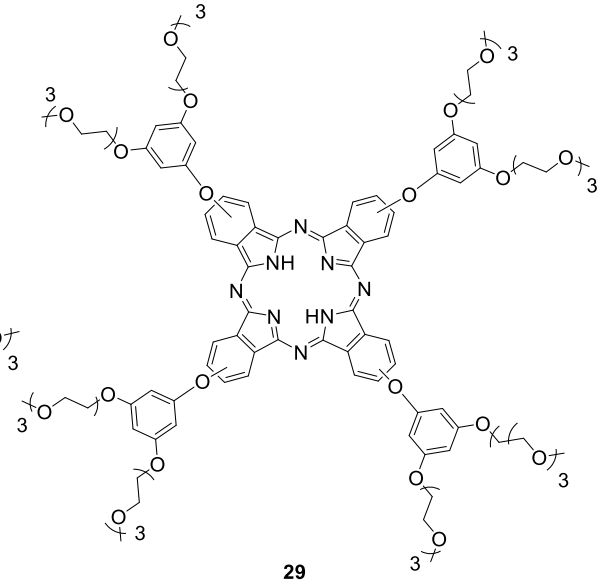
28



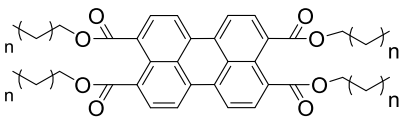
26 n=3
27 n=8



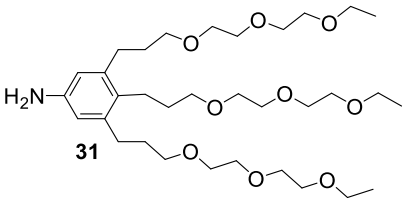
30



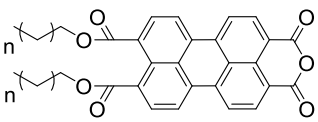
29



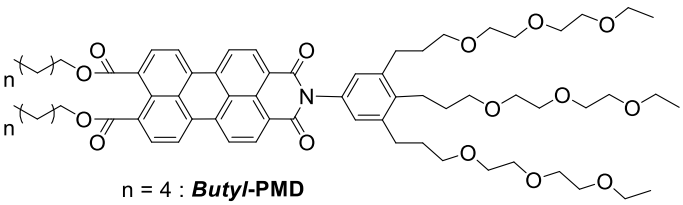
n = 2 : **32**
n = 6 : **33**



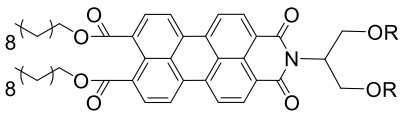
31



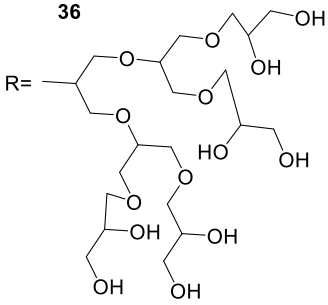
n = 2 : **34**
n = 6 : **35**

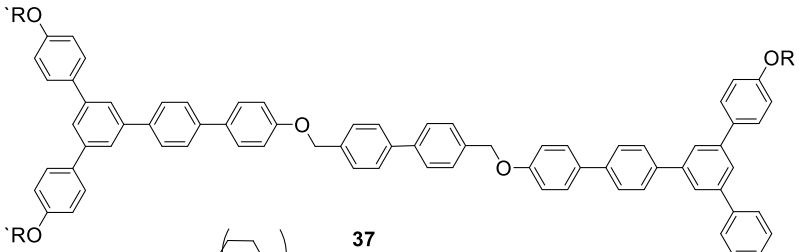


n = 4 : ***Butyl*-PMD**
n = 6 : ***Octyl*-PMD**

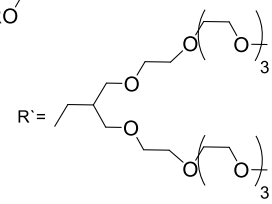


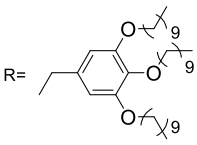
36

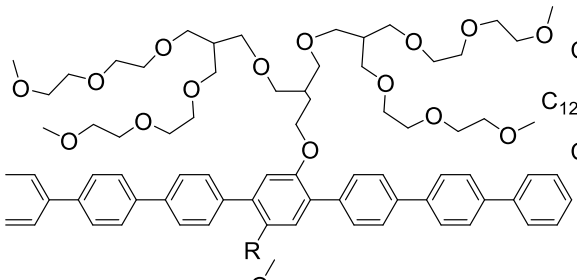


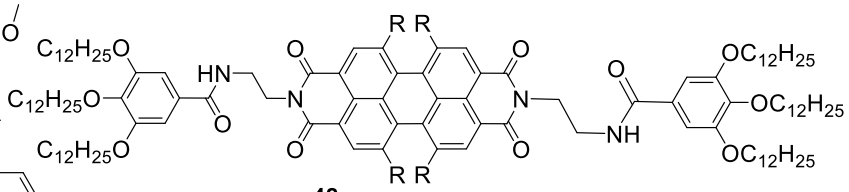


37

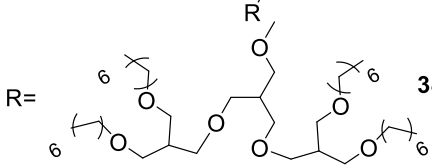






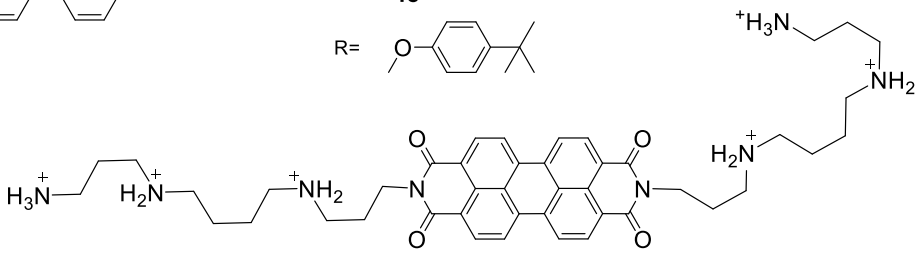


48

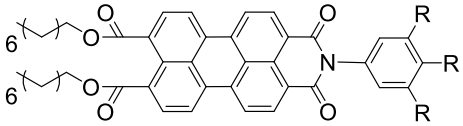


38

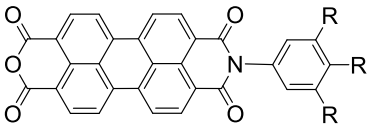
39



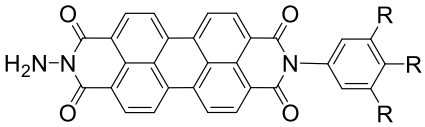
49 6TFA$^-$



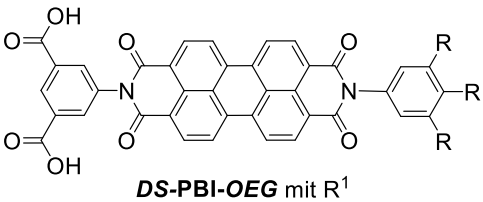
***Octyl*-PMD** mit R^1
40 mit R^2



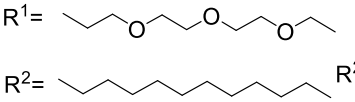
42 mit R^1
43 mit R^2

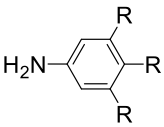


A*-PBI-*OEG mit R^1
***A*-PBI-Alkyl** mit R^2

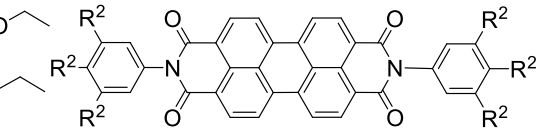


DS*-PBI-*OEG mit R^1
DS*-PBI-*Alkyl mit R^2

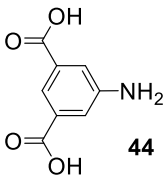




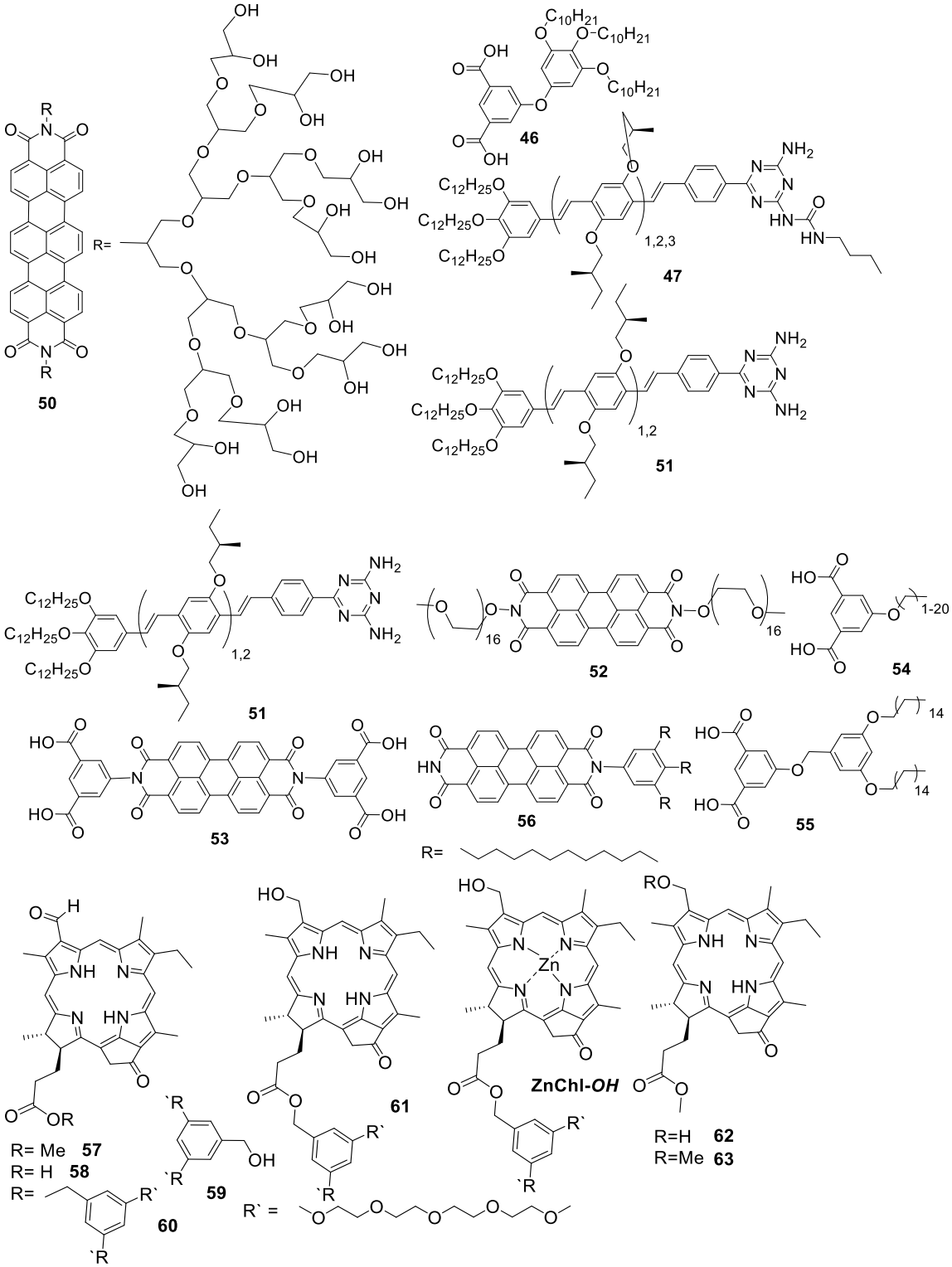
mit R^1: **31**
mit R^2: **41**

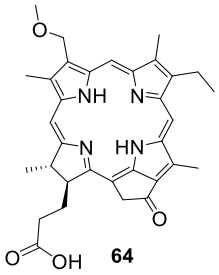


45

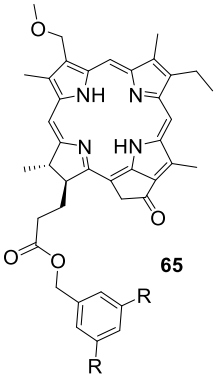


44

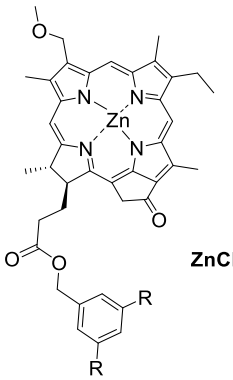

50
R=
46
47
51
52
53
54
55
56
R=
ZnChl-OH
R=H 62
R=Me 63
R= Me 57
R= H 58
R= 60
59
61
R` =



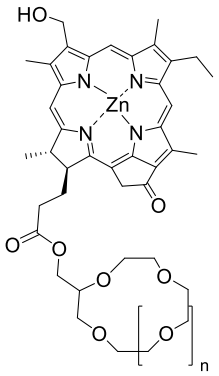
64



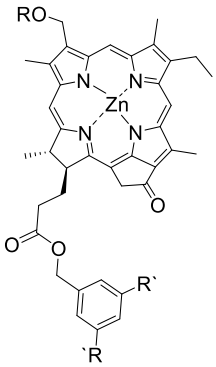
65



ZnChl-*OCH$_3$*

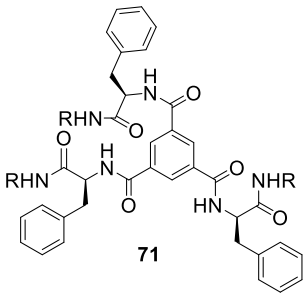


n=1: **66**
n=2: **67**
n=3: **68**

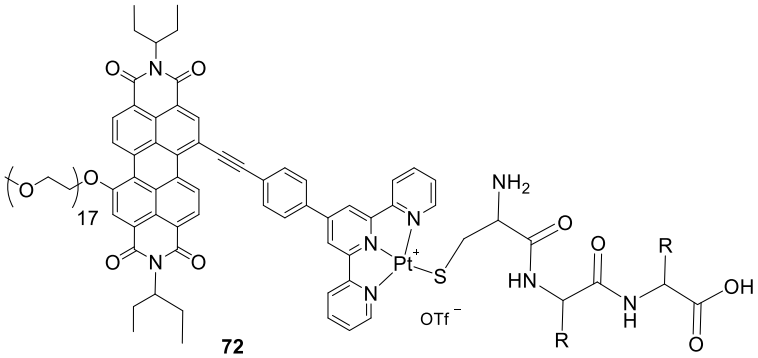


R=H: **69**
R=Me: **70,73**

R`=



71



72