

Hydrophobe Effekte bolaamphiphiler Rylenebisimide

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

vorgelegt von
Daniel Görl
aus Eschau

Würzburg 2015



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am:

16.10.2015

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Frank Würthner
2. Gutachter: Prof. Dr. Ingo Fischer

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Frank Würthner
2. Prüfer: Prof. Dr. Ingo Fischer
3. Prüfer: Prof. Dr. Robert Luxenhofer

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:

11.12.2015

Doktorurkunde ausgehändigt am:

für Amelie
und
Isabel

Danksagung

Mein Dank gilt in erster Linie meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Frank Würthner für die Überlassung der sehr interessanten Themenstellung, sowie für die gewährten wissenschaftlichen Freiheiten und die exzellenten Arbeitsbedingungen, die mich mit Begeisterung den hydrophoben Effekt erforschen ließen und somit die Grundvoraussetzung für den erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit bildeten. Weiterhin danke ich ihm recht herzlich für die hilfreichen Diskussionen und offen gelegten Sichtweisen, die mir immer sehr wichtig waren, das entgegengebrachte Vertrauen sowie Geduld.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Johannes Thein für die hervorragende Zusammenarbeit im Labor und seine unschätzbare synthetische Unterstützung.

Herzlich danken möchte ich Herrn Dr. Soichiro Ogi, Herrn Dr. Matthias Stolte, Herrn Prof. Dr. Gustavo Fernández sowie im Besonderen Herrn Dr. Florian Beuerle für die vielen hilfreichen wissenschaftlichen Diskussionen. Herrn Dr. Florian Beuerle gebührt weiterhin ein spezieller Dank für die Unterstützung bei den ITC-Auswertungen und dem Korrekturlesen dieses Manuskripts.

Ein großer Dank gilt Herrn Dr. Xin Zhang, dessen imponierende Arbeiten auf dem Gebiet wasserlöslicher Perylenbisimid-Farbstoffe Ausgangspunkt meiner Studien waren. Ich danke ihm weiterhin für unsere gemeinsamen Publikationen und seine Hilfe beim Erstellen von graphischem Material.

Ich bedanke mich weiterhin sehr herzlich bei Herrn Dr. Chantu Saha-Möller für das Korrekturlesen von Anträgen und Manuskripten, für die hervorragende Zusammenarbeit beim Erstellen von Publikationen sowie für sein Interesse an meiner Arbeit und die Unterstützung dadurch.

Für die hervorragende Zusammenarbeit und für die Durchführung von AFM-Messungen, REM-Messungen sowie für die Aufnahme und Unterstützung bei Cryo-TEM-Messungen danke ich Herrn Dr. Vladimir Stepanenko von Herzen.

Frau Stefanie Höhne danke ich für die Durchführung von Röntgenbeugungsexperimenten, Frau Ana-Maria Krause für die Messung von Differenzkalorimetrie-Diagrammen und Herrn David Bialas für die Durchführung von AM1 Geometrieoptimierungen.

Herrn Dr. Matthias Grüne und Frau Elfriede Ruckdeschel danke ich für die Aufnahmen von NMR-Spektren, Herrn Dr. Michael Büchner und Herrn Fritz Daderich für die Aufnahme von Massenspektren sowie Frau Liselotte Michels für die Durchführung von Elementaranalysen.

Ich danke dem Team um Herrn Prof. Dr. Georg Krohne, insbesondere Frau Claudia Gehrig und Frau Daniela Bunsen, für die stete Hilfsbereitschaft bei der Aufnahme von TEM-Aufnahmen und für deren Entwicklung.

Beim gesamten AK Würthner möchte ich mich für das freundliche Arbeitsklima und die stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft bedanken.

Ferner möchte ich mich bei Freunden und Familie für die immer währende Unterstützung bedanken. Ich danke Herrn Dr. Jörg Herterich und Herrn Dr. Christoph Mann für willkommene Abwechslung vom Laboralltag. Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Simon Wanka für seinen steten Rückhalt.

Besonders bedanken möchte ich mich aber bei meiner Familie, meinen Eltern, bei Petra und Helmut und bei Isabel für ihren Rückhalt, ihre fortwährende Unterstützung, Geduld und Verständnis.

Abkürzungsverzeichnis

AM1	Austin-Model 1
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl.: atomic force microscopy)
Bu	Butyl
CA	Celluloseacetat
CHN	Elementaranalyse
CIE	Internationale Beleuchtungskommission (franz.: Commission internationale de l'éclairage)
CNT	Kohlenstoff-Nanoröhre
CT	Ladungstransfer (engl.: charge transfer)
DLS	Dynamische Lichtstreuung (engl.: dynamic light scattering)
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure (engl.: desoxyribonucleic acid)
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: differential scanning calorimetry)
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
FRET	Förster-Resonanz-Energietransfer
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl.: highest occupied molecular orbital)
HOPG	hochorientiertes pyrolitisches Graphit
HRMS	hochaufgelöste Massenspektrometrie (engl.: high resolution mass spectrometry)
ITC	Isotherme Titrationskalorimetrie
LCST	untere kritische Lösungstemperatur (engl.: lower critical solution temperature)
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl.: lowest unoccupied molecular orbital)
MALDI	Matrix assistierte Laser Desorptionsionisation
Me	Methyl
min	Minute
MS	Massenspektrometrie

NBI	Naphthalinbisimid
NIR	Nahinfrarot
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl.: nuclear magnetic resonance)
OD	Optische Dichte
OEG	Oligoethylenglykol
OPM	Optische Polarisationsmikroskopie
PBI	Perylenbisimid
PEG	Polyethylenglykol
PET	Photoinduzierter Elektronentransfer
Ph	Phenyl
PNIPAAm	Poly-(<i>N</i> -isopropylacrylamid)
PPO	Polypropylenoxid
Pr	Propyl
RNA	Ribonukleinsäure
rpm	Umdrehung pro Minute (engl.: rounds per minute)
SWCNT	einwandige Kohlenstoff-Nanoröhre (engl.: single-wall carbon nanotube)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
TLN	Thermolysin
TOF	Flugzeit (engl.: time of flight)
UV	ultraviolett
Vis	sichtbar (engl.: visible)
Vol	Volumen
WAXS	Weitwinkelröntgenbeugung (engl.: wide-angle X-ray scattering)
wt	Gewichtsanteil (engl.: weight)

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1 – Einleitung und Ziel der Arbeit	1
Kapitel 2 – Kenntnisstand.....	7
2.1 Der hydrophobe Effekt	7
2.1.1 Hydratation kleiner hydrophober Moleküle	8
2.1.2 Hydratation ausgedehnter hydrophober Flächen	12
2.1.3 Errungenschaften der supramolekularen Chemie.....	16
2.1.4 Schlussfolgerungen.....	22
2.2 Molekülverbände π - π -gestapelter PBIs in Wasser	23
2.2.1 Synthesestrategien für wasserlösliche PBIs	24
2.2.2 Grundlegende Aspekte der π - π -Stapelung von PBIs in Wasser	26
2.2.3 Micellen, Vesikel und Membranen durch Selbstassemblierung von PBIs	33
2.2.4 π - π -Stapelung von PBIs in und mit DNA.....	41
2.2.5 π - π -Stapelung zwischen PBIs und Kohlenstoff-Funktionsmaterialien	51
2.2.6 Schlussfolgerungen.....	53
Kapitel 3 – Ergebnisse und Diskussion	55
3.1 Synthesen und Moleküldesign.....	55
3.1.1 Synthese der Imidsubstituenten	56
3.1.2 Synthese bolaamphiphiler Perylenbisimide und Naphthalinbisimide	59
3.2 Molekulareigenschaften in Lösung und LCST bolaamphiphiler Perylen- und Naphthalinbisimide.....	60
3.2.1 Optische Eigenschaften molekular gelöster bolaamphiphiler Perylen- und Naphthalinbisimide	61
3.2.2 Untere kritische Lösungstemperatur bolaamphiphiler PBIs und NBIs	63
3.2.3 Thermodynamische Kontrolle der supramolekularen Polymerisation	74
3.3 Konzentrationsabhängige UV/Vis-Studien	76
3.3.1 Konzentrationsabhängige UV/Vis-Studien an PBI 1	76
3.3.2 Konzentrationsabhängige UV/Vis-Studien weiterer Pinsel-substituierter PBIs	87
3.3.3 Konzentrationsabhängige UV/Vis-Studien Schwalbenschwanz-substituierter PBIs	94
3.3.4 Konzentrationsabhängige UV/Vis-Studien an bolaamphiphilen NBIs	100

3.3.5 Diskussion.....	104
3.4 Thermodynamische Untersuchungen zur Selbstassemblierung bolaamphiphiler PBIs und NBIs	106
3.4.1 Temperaturabhängige spektroskopische Studien Pinsel-substituierter PBIs in H ₂ O	106
3.4.2 Temperaturabhängige spektroskopische Studien Pinsel-substituierter NBIs in H ₂ O	110
3.4.3 Temperaturabhängige spektroskopische Studien Schwalbenschwanz-substituierter PBIs in H ₂ O	111
3.4.4 Die Inversion der Temperaturabhängigkeit in H ₂ O/THF	112
3.4.5 ITC-Verdünnungsexperimente	116
3.5 Diskussion: Der Ursprung der entropischen Triebkraft der Aggregatbildung Pinsel-substituierter PBIs und NBIs.....	126
3.6 Die LCST als Werkzeug zur Untersuchung von Aggregationsdynamiken	137
3.6.1 Thermosensorische Eigenschaften von PBI 1 in Wasser	137
3.6.2 Der Vergleich von PBI 1 und PBI 3 in Wasser.....	147
3.6.3 Co-Aggregation basierend auf Mischungen anderer Rylenebisimide in H ₂ O.....	153
3.6.4 Schlussfolgerungen	160
Kapitel 4 – Zusammenfassung	163
Kapitel 5 – Summary	171
Kapitel 6 – Experimentalteil	177
6.1 Verwendete Materialien und Methoden.....	177
6.2 Synthesen	182
Anhang	205
Literatur.....	213
Publikationsverzeichnis	224
Übersicht der synthetisierten Zielverbindungen	225

Kapitel 1



Einleitung und Ziel der Arbeit

Die Selbstorganisation organischer Materialien zu supramolekularen Molekülverbänden ist Gegenstand intensiver Forschung.^[1] Prominente Beispiele aus der Natur wie die DNA-Doppelhelix^[2] oder Lichtsammelsysteme der Photosyntheseapparate^[3] machen deutlich, dass eine definierte Anordnung von Einzelmolekülen Zugang zu vielfältigen Funktionen bietet, die komplexe Erkennungsprozesse, Informationsspeicherung, Energie- und Ladungstransport umfassen.

Von besonderem Interesse sind Farbstoffaggregate, synthetische Molekülverbände organischer Farbstoffe, die auf nicht-kovalenten Wechselwirkungen der Einzelbausteine durch Wasserstoffbrückenbindungen, Metall-Ligand-Wechselwirkungen oder π - π -Stapelung beruhen, und von denen gemäß ihrer biologischen Vorbilder besondere Energie- und Elektronentransfereigenschaften auf Grundlage vielversprechender optischer und elektronischer Eigenschaften erhofft werden.^[4]

Wichtigstes strukturbildendes Element ist dabei die π - π -Stapelung, unter der elektrostatische Wechselwirkungen, Dispersionswechselwirkungen sowie anziehende und abstoßende Orbitalwechselwirkungen zusammengefasst werden. Die Einzelbeiträge sind stark lösungsmittelabhängig, wodurch sich ein komplexes Zusammenspiel attraktiver und repulsiver Beiträge ergibt, die maßgeblichen Einfluss auf Anordnung und Dimension der Farbstoffaggregate nehmen. Um die Auswirkungen der eingesetzten π - π -Wechselwirkungen auf die photophysikalischen Eigenschaften der makroskopischen Molekülverbände und deren Anwendungen zu verstehen, wurden bereits zahllose zwei- und dreidimensionale Aggregatstrukturen untersucht, die tatsächlich zu einem Grundverständnis beitragen.^[5] Allerdings kann eine generelle Vorhersagbarkeit von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen nicht einfach hergeleitet werden.

Aufgrund einer einfacheren Handhabung wurden diese Arbeiten zunächst überwiegend in organischen Lösungsmitteln durchgeführt. Mittlerweile gibt es aber auch eine beträchtliche Anzahl an Publikationen, die sich mit Aggregatstrukturen amphiphiler Farbstoffe in wässrigem Medium befassen.^[6] Dieser Schritt von organischen Lösungsmitteln zu Wasser ist deshalb bemerkenswert, weil dadurch das Anwendungsgebiet hin zu biologisch einsetzbaren Systemen beträchtlich erweitert wird. Darüber hinaus bietet Wasser als Lösungsmittel Chancen und Vorteile gegenüber organischen Lösungsmitteln, weil hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren zu einer signifikanten Verstärkung der π - π -Wechselwirkung führen und so (mitunter auch durch kinetische Kontrolle) verschiedene Morphologien ein- bis dreidimensionaler Aggregatstrukturen zugänglich werden.

Die zentrale Rolle des hydrophoben Effekts für Faltungs-, Erkennungs-, Segregations- oder Assemblierungsprozesse ist schon lange bekannt.^[7] Hydrophobe Wechselwirkungen sind zum Beispiel essentiell für die Struktur und Funktionalität von Proteinen oder für den Aufbau biologisch aktiver Membranen, wie Lipiddoppelschichten oder Vesikel. Dennoch stellen hydrophobe Wechselwirkungen womöglich die intermolekulare Wechselwirkung dar, die bislang am wenigsten verstanden ist.

Obwohl in den vergangenen Jahrzehnten detailliertes Wissen über den hydrophoben Effekt in Bezug auf relativ einfache Moleküle wie kleine Kohlenwasserstoffe erworben wurde, ist sein Wirken in komplexen supramolekularen Systemen, insbesondere in der Selbstorganisation von π -konjugierten Systemen, weitgehend unverstanden.

Die vorliegende Arbeit befasst sich daher mit der Frage, wie sich der hydrophobe Effekt auf die Selbstassemblierung von amphiphilen π -konjugierten Systemen in Wasser auswirkt. Perylenbisimide (PBIs), eine Farbstoffklasse, die sich vor allem durch eine ausgeprägte chemische Robustheit, Photostabilität und exzellente optoelektronische Eigenschaften auszeichnet,^[8] scheinen hierfür bestens geeignet, da sie dank des ausgedehnten quadrupolaren π -Grundgerüsts der Chromophoreinheit unter den gängigen Farbstoffklassen die stärksten intermolekularen Wechselwirkungen ausbilden^[5] und besonders in Wasser eine ausgeprägte Selbstorganisation erwarten lassen. Da sich PBIs zudem chemisch leicht modifizieren lassen und dadurch eine strukturelle Vielfalt erzeugt werden kann, zählen sie zu den populärsten Strukturmotiven in der supramolekularen Farbstoffchemie und besitzen dank ihrer faszinierenden photophysikalischen Eigenschaften wie zum Beispiel hohe Fluoreszenzquantenausbeuten oder der ausgeprägte elektronenarme Charakter des π -Systems ein breit gefächertes Anwendungsprofil, das von der Integrierung in künstliche

Lichtsammelsysteme^[9] bis zum Einsatz als *n*-Halbleiter^[10] oder als flüssig-kristalline Materialien für opto-elektronische Bauteile^[11] in der organischen Elektronik reicht.

Der Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit basiert auf Untersuchungen der Gruppe von Frank Würthner bezüglich der Korrelation von Aggregationskonstanten des Bolaamphiphils **PBI 1** (Abbildung 1a) mit Lösungsmittelpolaritäten, in der bereits ein starker solvophober Einfluss des Lösungsmittels Wasser auf die Aggregation von **PBI 1** ausgemacht wurde.^[5, 12] Abbildung 1b zeigt die freie Standardenthalpie $-\Delta G^\circ$ der Aggregation von **PBI 1** in verschiedenen Lösungsmitteln, die anhand des isodesmischen Aggregationsmodels ermittelt wurden. Während eine nahezu lineare Abhängigkeit des $-\Delta G^\circ$ -Wertes von der Lösungsmittelpolarität für polare, protische Lösungsmittel gefunden wurde, lässt der starke Anstieg der Aggregation in Wasser auf einen ausgeprägten hydrophoben Effekt schließen. Der Wert für Wasser repräsentiert dabei lediglich einen unteren Schätzwert, der UV/Vis-Absorptionsspektren entnommen wurde, die zeigten, dass **PBI 1** in Wasser selbst in nanomolaren Konzentrationen ($c = 10^{-8}$ M) vollständig aggregiert vorliegt. Kürzlich konnte außerdem gezeigt werden, dass **PBI 1** einem hierarchischen Aggregationsprozess in Wasser unterliegt, bei dem eindimensionale Nanofäden miteinander zu breiteren lamellaren Strukturen fusionieren (Abbildung 1c,d), was mit einem Anstieg der Excimeremission dieser Aggregate einhergeht.^[13]

Dieses Beispiel verdeutlicht das Potential von Wasser in der supramolekularen Chemie, da es zum Aufbau hochgeordneter Strukturen beiträgt, die mikroskopische Dimensionen erreichen und durch starke kohäsive Kräfte stabilisiert werden, wodurch neuartige Funktionen generiert werden können. Das stetig wachsende Interesse an derartigen Systemen und der supramolekularen Chemie in Wasser im Allgemeinen erfordert allerdings zunächst ein grundlegendes Verständnis des hydrophoben Effekts auf molekularer Ebene und der Frage, welche fundamentalen chemisch-physikalischen Grundprinzipien im wässrigen Medium beachtet werden müssen. Dies soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit anhand einer detaillierten thermodynamischen Analyse der Selbstassemblierung wasserlöslicher PBIs thematisiert werden.

Zu diesem Zweck sollten bolaamphiphile PBI Farbstoffe, die von **PBI 1** abgeleitet sind, synthetisiert werden und ihr Aggregationsverhalten, einschließlich das von **PBI 1**, in wässrigem Medium untersucht werden. Ein Vergleich mit bolaamphiphilen Naphthalinbisimid (NBI)-Analoga soll darüber hinaus klären, welchen Einfluss die Größe des π -Systems auf die Aggregation in Wasser hat. Als UV/Vis-aktive Substanzen bieten diese Substanzen den Vorteil, dass ihre Aggregation mittels optischer Spektroskopie leicht verfolgt werden kann,

wodurch sie sich auch bezüglich der Messmethode von bisher verwendeten Systemen für die Untersuchung des hydrophoben Effekts unterscheiden und deshalb neue Erkenntnisse erwarten lassen.

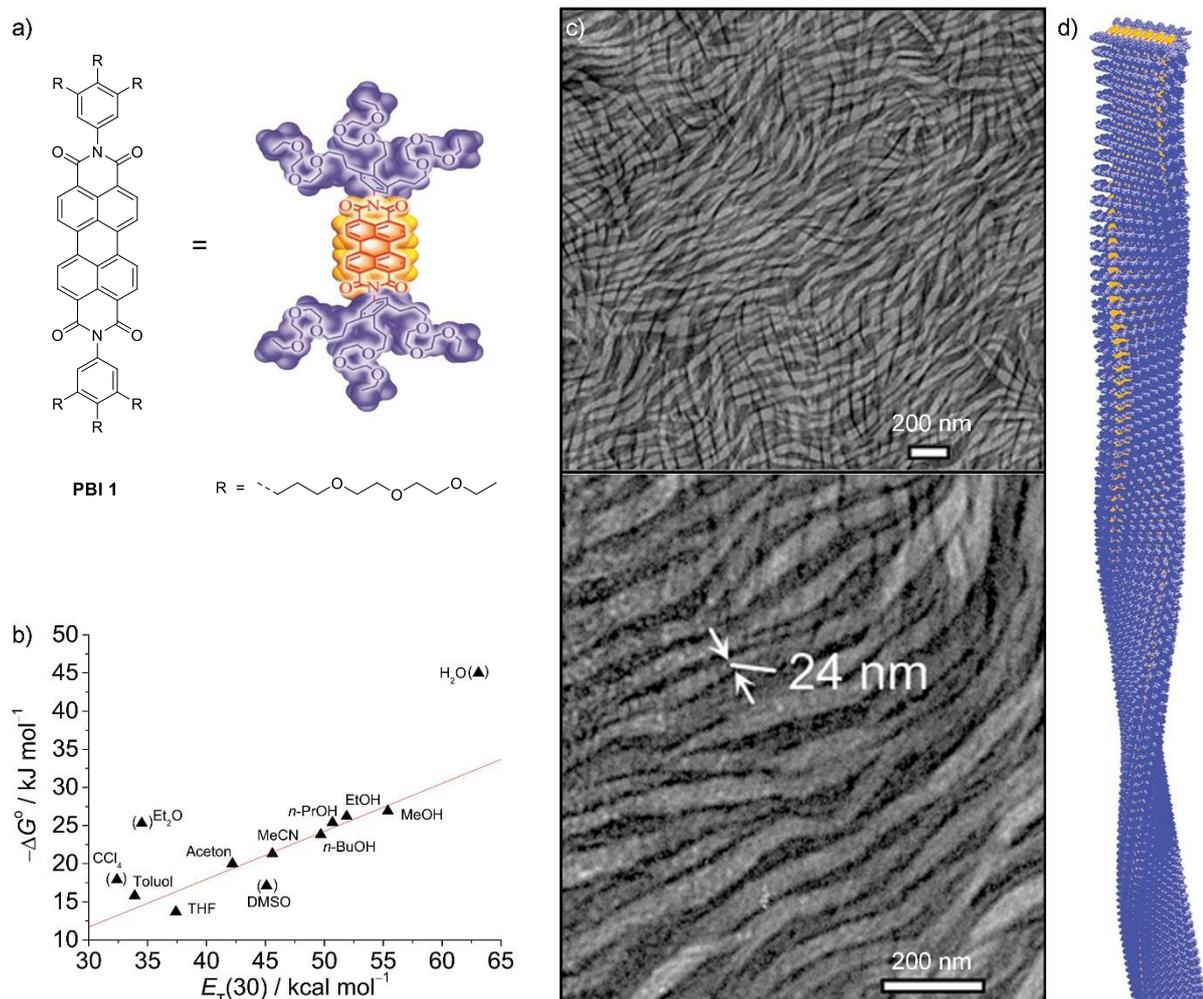


Abbildung 1. a) Chemische Struktur und Kalottenmodell (CPK) von **PBI 1**. b) Auftragung der freien Standard-Gibbs-Energie $-\Delta G^\circ$ für die isodesmische Aggregation von **PBI 1** gegen die Lösungsmittelpolarität $E_T(30)$. Die eingeklammerten Datenpunkte (meist für leichter polarisierbare Lösungsmittel, welche stärkere Dispersionswechselwirkungen mit π -Flächen eingehen) wurden nicht in die lineare Regressionsanalyse einbezogen. Der Wert für Wasser basiert auf einer Abschätzung. Wiedergabe mit Genehmigung von [12]. Copyright (2012) RSC Publishing. c) Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahmen von **PBI 1** in H_2O , $[\text{PBI 1}] = 1.0 \text{ mg/mL}$. d) Schematische Darstellung (CPK-Modell) lamellenartiger Aggregate von **PBI 1** in H_2O . Wiedergabe mit Genehmigung von [13]. Copyright (2014) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Kapitel 2 fasst dabei zunächst grundlegende Aspekte des hydrophoben Effekts zusammen, wodurch aufgezeigt werden soll, dass wesentliche Kenntnisse über die Hydratation, d.h. die Solvation in Wasser, Grundvoraussetzung für das Verständnis hydrophober Wechselwirkungen sind. Es schließt sich ein Überblick über auf π - π -Wechselwirkungen beruhende Molekülverbände von PBIs in Wasser an, der Synthesestrategien für wasserlösliche

PBIs, den Einfluss des Lösungsmittels Wasser auf deren π - π -Stapelung sowie daraus resultierende Anwendungen erläutern soll.

Kapitel 3 dokumentiert die erzielten Ergebnisse der eigenen experimentellen Arbeiten. Dabei wird zuerst auf die Synthese der verwendeten Verbindungen eingegangen. Im Zusammenhang mit der Untersuchung der Hydratation dieser Verbindungen wird anschließend die untere kritische Lösungstemperatur (LCST) supramolekularer Polymere in Wasser vorgestellt. Thermodynamische Kenndaten der Aggregation in wässrigem Medium werden sodann anhand optisch-spektroskopischer Daten und titrationskalorimetrischer Analysen erlangt und interpretiert. Die entropische Triebkraft der Selbstassemblierung wird erläutert und abschließend daraus resultierende Anwendungen vorgestellt, wobei der Einfluss der LCST auf die Aggregationsmorphologie eingehend diskutiert wird und die LCST als nützliches Instrument zur Untersuchung von Dynamiken von PBI- oder NBI-Co-Aggregaten in Wasser eingeführt wird.

Kapitel 4 und **Kapitel 5** sind Zusammenfassungen der vorgestellten Ergebnisse in deutscher und in englischer Sprache.

Kapitel 6 beschreibt detailliert Synthese, Charakterisierung, verwendete Materialien sowie experimentelle Methoden.

Kapitel 2



Kenntnisstand¹

2.1 Der hydrophobe Effekt

Wasser ist essentiell! Seine einzigartigen Eigenschaften machen es unabdingbar für das Leben. Als Lösungsmittel der Natur dient es nicht nur als Umgebung für die wichtigsten Lebensvorgänge, es nimmt auch an unzähligen biochemischen Reaktionen teil.^[15] Um seiner biologischen Bedeutung gerecht zu werden, wird es deshalb auch als „Molekül des Lebens“, „Matrix des Lebens“ oder mit ähnlichen Begriffen bezeichnet.^[16] Wasser grenzt sich von anderen Flüssigkeiten durch sein anomales Verhalten bezüglich vieler physikalischer Eigenschaften ab, dessen Ursprung durch den molekularen Aufbau des Wassers bedingt ist. Als dipolares Molekül geht es bevorzugt Wasserstoffbrückenbindungen mit weiteren Wassermolekülen ein, wobei das zentrale Sauerstoffatom sp^3 -hybridisiert vorliegt. Aufgrund dieser tetraedrischen Koordinationsgeometrie bildet Wasser ein endloses, verzweigtes Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen.^[15, 17] Da Wasserstoffbrückenbindungen hochgradig gerichtet sind und für einen optimalen Orbitalüberlapp eine lineare Anordnung zwischen H-Brückendonator und -akzeptor erforderlich ist,^[18] sind die Wassermoleküle im flüssigen Zustand nicht dicht gepackt, wie es etwa für organische Lösungsmittel üblich ist, sondern werden stattdessen gezwungen, zueinander bestimmte räumliche Orientierungen einzunehmen. Obwohl die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen nicht beständig sind, werden sie unverzüglich wieder gebildet, sobald sie gebrochen wurden. Dies

¹ Wesentliche Teile der in diesem Kapitel beschriebenen Übersicht wurden publiziert:

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

verleiht Wasser eine gewisse strukturelle Flexibilität, weshalb flüssiges Wasser als dynamische eisartige Struktur mit kurzlebigen Defekten interpretiert werden kann.^[15, 19]

Für die supramolekulare Chemie ergeben sich daraus zwei wichtige Konsequenzen, die nicht-kovalente Wechselwirkungen in diesem strukturierten Lösungsmittel betreffen. Wasserstoffbrückenbindungen als strukturbildendes Element werden zum einen insbesondere in hydrophober Mikroumgebung ausgebildet, wenn sie von einer Wechselwirkung mit dem wässrigen Medium abgeschirmt sind, und spielen eine wichtige Rolle für die Faltung von Biomakromolekülen (z.B. Proteine, DNA) und für biologische Selbstorganisation.^[18a, 18b] Dem gegenüber beschreibt der sogenannte hydrophobe Effekt die ungewöhnlich starke Anziehung zwischen hydrophoben Molekülen und Oberflächen in Wasser, was Grundlage für Prozesse wie die Nichtmischbarkeit von Öl und Wasser,^[20] aber auch für die Bildung biologischer Strukturen wie Membranen^[15, 21] oder die Proteinfaltung^[22] ist.

Trotz seiner außerordentlichen Relevanz für die fundamentalen Prozesse und Gegebenheiten der Natur und dem damit verbundenen Bemühen, die energetischen Beiträge zur hydrophoben Wechselwirkung zu enträtseln, gilt der hydrophobe Effekt aus thermodynamischer Sicht auch heute noch nicht als komplett verstanden. Dies ist dem komplexen Zusammenspiel zwischen enthalpischen (ΔH_{Hyd}°) und entropischen Beiträgen (ΔS_{Hyd}°) zur Änderung der freien Standardenthalpie ($\Delta G_{Hyd}^\circ = \Delta H_{Hyd}^\circ - T\Delta S_{Hyd}^\circ$) bei der Hydratisierung von hydrophoben Substanzen in Wasser geschuldet, da die energetischen Beiträge von Temperatur und Druck, aber auch von der Größe der hydrophoben Fläche und der Konzentration des zu lösenden Stoffes abhängig sind.^[23] Dies kann mitunter zu völlig unterschiedlichen thermodynamischen Signaturen für hydrophobe Wechselwirkungen führen, die eine Unterteilung hydrophober Wechselwirkungen in zwei Kategorien erlauben. Dem klassischen hydrophoben Effekt entsprechen dabei Vorgänge, die durch einen Entropiegewinn getrieben sind, während nichtklassische Effekte enthalpiegetriebene Assoziationsvorgänge in Wasser beschreiben.^[24]

2.1.1 Hydratation kleiner hydrophober Moleküle

Wesentliche Kenntnisse über den hydrophoben Effekt im Allgemeinen konnten für die Hydratation von relativ simplen hydrophoben Molekülen, wie z.B. Methan, in Wasser erlangt werden,^[25] was auf einer hinreichenden Anzahl theoretischer^[26] und experimenteller^[27] Publikationen fundiert. Demnach liegt der Ursprung des hydrophoben Effekts in der wesentlich stärkeren Wechselwirkung der Wassermoleküle untereinander im Vergleich zur Wechselwirkung zwischen Wasser und gelöster Substanz, obwohl letztere auch eine

begünstigende ist. Dieses Manifest des hydrophoben Effekts wurde von Lazaridis und Mitarbeitern adressiert, deren computergestützte Berechnungen zeigten, dass starke Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittelmolekülen tatsächlich der Grund für die Entmischung von Methan und Wasser sind, was in Lösungsmitteln mit relativ schwachen intermolekularen Wechselwirkungen nicht der Fall ist.^[28]

Tabelle 1 zeigt thermodynamische Kenndaten für den Transfer Ethans von der Gasphase in verschiedene Lösungsmittel. Während sich die Daten für die organischen Lösungsmittel ähneln, stechen die für Wasser deutlich heraus. Aufgrund einsetzender Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen ist der enthalpische Beitrag zur Ausbildung einer Solvathülle für alle Lösungsmittel negativ und somit begünstigend. Für Wasser mit einem permanenten Dipolmoment ist dieser Beitrag sogar wesentlich negativer als für die organischen Lösungsmittel. Im Gegensatz zu letzteren wird er aber durch einen nicht begünstigenden entropischen Term ($-T\Delta S_{Hyd}^{\circ} > 0$) derart überkompensiert, dass die freie Gibbs'sche Standardenergie der Solvation positiv ist und die Solvation unter Standardbedingungen nicht spontan abläuft.

Tabelle 1. Thermodynamische Funktionen für die Solvation von Ethan in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25 °C.^[25]

Lösungsmittel	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	$-T\Delta S^{\circ}$ (kJ mol ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔC_p (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Wasser	-17.46 ^[27e]	25.14 ^[27e]	7.68	272.6 ^[27c]
CCl ₄	-9.82	5.66	-4.16	10.5
Benzol	-7.85	4.33	-3.52	12
Aceton	-7.34	4.44	-2.90	-17.7
Methylacetat	-7.05	4.13	-2.92	-19.9

Analog ist die Ausbildung einer Lösung, also die Mischung einer Reinsubstanz mit einem Lösungsmittel, bei der zunächst die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den zu lösenden Molekülen gebrochen werden müssen, für Wasser und organische Lösungsmittel unterschiedlich.^[22b] Im Falle sphärischer Partikel, die nur zu Dispersionswechselwirkungen befähigt sind, wird letztere in der Regel durch einen begünstigenden entropischen Beitrag getrieben, weil die Mischung von Substanz und Lösungsmittel zu einer größeren Anzahl möglicher räumlicher Anordnungen der beteiligten Komponenten führt, als dies für die entsprechenden Einkomponentensysteme der Fall wäre. Dem wirkt aber meist ein Enthalpieverlust entgegen, der von schwächeren Substanz-Lösungsmittel-Wechselwirkungen im Vergleich zu den Wechselwirkungen der Einzelkomponenten untereinander herrührt. Ob sich eine Substanz löst, hängt daher schlicht davon ab, ob der Entropiegewinn über diesen

Enthalpieverlust dominiert, was vor allem bei ähnlichen Molekülen der Fall ist, wenn nur geringe enthalpische Verluste auftreten, was gleichsam die These, dass sich Gleiches in Gleichem löst, begründet.

Die Auflösung hydrophober Moleküle in Wasser unterscheidet sich dem gegenüber dadurch, dass sie entropisch nicht bevorzugt ist, d. h. dass die die Hydratation begünstigende Mischentropie durch einen weiteren entropischen Beitrag überkompensiert wird, der mit einer geordneten Solvathülle assoziiert wird, in der die Wassermoleküle eingeschränkte räumliche Orientierungen aufweisen, weil sie nur so effektiv Wasserstoffbrücken untereinander ausbilden, was beispielsweise in Computersimulationen gezeigt wurde.^[29]

Diese entropisch benachteiligte Hydratation ist allerdings nur für ein bestimmtes Temperaturintervall gültig, das meist die Raumtemperatur mit einschließt. Die Nichtmischbarkeit mit Wasser wird bei hohen Temperaturen von enthalpischen Faktoren bestimmt, weil dann andere intermolekulare Wechselwirkungen als Wasserstoffbrückenbindungen eine dominierende Rolle einnehmen.^[25] Dennoch ist dies nicht einer gewöhnlichen Solvation gleichzusetzen, da ein zweites wichtiges Merkmal den Transfer hydrophober Moleküle von der Gasphase in Wasser über den kompletten Temperaturbereich hinweg begleitet, nämlich eine auffällig große positive Änderung der Wärmekapazität bei konstantem Druck, ΔC_p (Tabelle 1), die eine große Temperaturabhängigkeit von Enthalpie und Entropie impliziert, wie es in einem Übersichtsartikel von Dill anschaulich beschrieben ist.^[22b] Computersimulationen konnten zeigen, dass ΔC_p proportional zur Größe der dem Wasser ausgesetzten hydrophoben Oberfläche und damit zur Anzahl der Wassermoleküle^[30] sowie zur Anzahl der gebildeten Wasserstoffbrücken zwischen den Wassermolekülen in der Hydrathülle^[31] ist, deren Ursache wiederum den besonders starken Wechselwirkungen der Wassermoleküle untereinander zugeordnet werden kann.^[32] Auf molekularer Ebene wird also das Wasserstoffbrückennetzwerk durch Einbringen einer hydrophoben Oberfläche empfindlich gestört und dabei Parameter wie Bindungslänge und -winkel der Wasserstoffbrücken beeinflusst.^[31, 33] Die Wassermoleküle der Hydrathülle werden daher gezwungen, bestimmte räumliche Orientierungen einzunehmen, um das Wasserstoffbrückennetzwerk in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche weiterhin aufrecht zu erhalten. Bei steigender Temperatur führt diese Situation dazu, dass Energie in Form von Streck- und Biegeschwingungen der Solvathülle gespeichert wird, was in der hohen Wärmekapazität Ausdruck findet. Für eine gewöhnliche Solvation in organischen Lösungsmitteln treten dagegen nur geringe Änderungen der Wärmekapazität auf, so dass Enthalpie- und Entropieänderungen weitgehend temperaturunabhängig sind. Aufgrund der

unterschiedlichen Vorzeichen des Entropieterms, der die Temperaturabhängigkeit der freien Gibbs-Energie in organischen Lösungsmitteln deshalb nahezu vollends bestimmt und in Wasser zumindest für ein bestimmtes Temperaturintervall, das die Raumtemperatur oft mit einschließt, wird die Hydratation hydrophober Moleküle im Gegensatz zur gewöhnlichen Solvation bei Umgebungsbedingungen durch eine gänzlich verschiedene Temperaturabhängigkeit begleitet.

Die Hydratation kleiner Moleküle wird exergonisch, wenn polare Gruppen eingeführt werden. Tabelle 2 zeigt einen Vergleich zweier Gruppen von isoelektronischen Molekülen mit und ohne polarer Gruppe. Es ist auffällig, dass sich die Entropieänderungen für den Transfer der Moleküle von der Gasphase in Wasser nur unwesentlich unterscheiden, die polaren Gruppen die Hydratation aber enthalpisch begünstigen und infolgedessen auch die Änderungen der Wärmekapazitäten abnehmen. Also besitzen die Wassermoleküle der Hydrathülle auch in Anwesenheit polarer Gruppen eingeschränkte Orientierungen, sind dabei aber anders ausgerichtet.^[25]

Tabelle 2. Thermodynamische Funktionen für die Hydratation von polaren und unpolaren Molekülen bei 25 °C.^[25]

Substanz	ΔH°_{Hyd} (kJ mol ⁻¹) ^[27e]	$-T\Delta S^{\circ}_{Hyd}$ (kJ mol ⁻¹) ^[27e]	ΔG°_{Hyd} (kJ mol ⁻¹)	ΔC_p (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
CH ₃ -CH ₃	-17.46	25.14	7.68	251, ^[27a] 272.6 ^[27c]
CH ₃ -OH	-42.89	21.58	-21.31	114, ^[27a] 158.3 ^[27f]
CH ₃ -NH ₂	-42.97	23.85	-19.12	105 ^[27a]
CH ₃ -CH ₃ -CH ₃	-20.19	28.39	8.20	295, ^[27a] 319 ^[27c]
CH ₃ -CH ₃ -OH	-50.42	29.32	-21.10	195 ^[27a]
CH ₃ -CH ₃ -NH ₂	-52.31	33.46	-18.85	

Die Hydratation kleiner hydrophober Moleküle verläuft also aufgrund entropischer Faktoren nicht ab. Daher ist ein entsprechender Assemblierungsvorgang entropiegetrieben, der im Fall rein hydrophober Substanzen als Umkehrprozess der Hydratation angesehen werden kann und schließlich in einer gänzlichen Separation von Lösungsmittel und Substanz resultiert, da dies die Freisetzung von Wassermolekülen aus der Hydrathülle zur Folge hat, sodass die Entropie des Gesamtsystems erhöht wird.

Dies ist allerdings ein Kriterium, das nur auf kleine unpolare Moleküle zutrifft. Der Facettenreichtum des hydrophoben Effekts spiegelt sich unter anderem darin wider, dass sich die Hydratation großer hydrophober Oberflächen merklich von der für kleine Moleküle unterscheidet,^[23b] wie es für idealisierte hydrophobe Partikel theoretisch hergeleitet sowie durch Simulationen bestätigt wurde und im Folgenden beschrieben werden soll.

2.1.2 Hydratation ausgedehnter hydrophober Flächen

Der physikochemische Hintergrund für die Größenabhängigkeit des hydrophoben Effekts liegt darin, dass kleine Moleküle solvatisiert werden können, ohne dass Wasserstoffbrücken des Netzwerks gebrochen werden, sondern sich die umgebenden Wassermoleküle lediglich neu orientieren. Anders ausgedrückt ist die Wahrscheinlichkeit, dass Wasserstoffbrücken zwischen den Wassermolekülen der Hydrathülle gebrochen werden, ähnlich groß wie für Moleküle des umgebenden Fernwassers. Im Falle großer hydrophober Oberflächen kann das Wasserstoffbrückennetzwerk dagegen unter keinen Umständen aufrechterhalten werden.^[34] Es konnte gezeigt werden, dass die Wassermoleküle in unmittelbarer Nähe zu einer genügend großen hydrophoben Oberfläche im Durchschnitt eine Wasserstoffbrückenbindung weniger eingehen.^[35] Man vermutet, dass die freien Hydroxylgruppen in die hydrophobe Ebene zeigen, so dass die übrigen Koordinationsstellen des Wassermoleküls besser mit dem umgebenden Wassernetzwerk interagieren können, eine Situation, die der für die Grenzfläche zwischen flüssigem Wasser und seinem Dampf ähnelt.

Die Assoziation solcher Oberflächen ist demnach enthalpisch dominiert, weil sie den Verlust an Wasserstoffbrückenbindungen minimiert. Bei hohen Temperaturen verliert sich aber dieser Effekt, weil die Anzahl an gebrochenen Wasserstoffbrückenbindungen im Gesamtsystem zunimmt und daher die enthalpische Triebkraft zur Ausbildung einer Grenzfläche zwischen Wasser und hydrophober Substanz abnimmt.

Für sphärische Partikel mit Radius R ist die freie Gibbs Energie der Hydratation, ΔG_{Hyd} , bei Standardbedingungen für große R proportional zur hydrophoben Oberfläche (Gleichung 1),^[34]

$$\Delta G_{Hyd} \approx 4\pi R^2 \gamma \quad (1)$$

mit γ als der Oberflächenspannung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase des Wassers, während sie für kleine R proportional zum Partikelvolumen ist.^[34, 36] Unter Standardbedingungen findet der Übergang des Verhaltens von kleinen zu großen Substanzen bei etwa 1 nm Partikelgröße statt.^[37] Er kann aber maßgeblich durch Änderung von Druck und Temperatur oder der Zugabe von Additiven beeinflusst werden.^[38] Abbildung 2 veranschaulicht, dass ΔG_{Hyd} zunächst für kleine hydrophobe Kavitäten linear mit dem Partikelvolumen ansteigt, während sie sich für größere Kavitäten dem in Gleichung 1 angegebenen Grenzwert nähert und daher zunehmend von grenzflächenphysikalischen Phänomenen bestimmt wird, wie etwa einer Oberflächenspannung, die der zwischen flüssigem und gasförmigem Wasser ähnelt. Die größenabhängige Änderung der Signatur der Hydratation

ist auch die Triebkraft für die Zusammenlagerung von kleinen Partikeln zu signifikant größeren Clustern, wenn dabei die Größe von 1 nm deutlich überschritten wird.^[34] Während ΔG_{Hyd} sich additiv für jedes Teilchen aus der Volumenabhängigkeit zusammensetzt, solange die Clustergröße klein ist, wird ΔG_{Hyd} auf Grund der Abhängigkeit von der Oberfläche minimiert, wenn sich ein entsprechend großer Cluster bildet. In diesem Fall ergibt sich also ein Zusammenspiel aus der entropisch dominierten Solvation kleiner Partikel und der enthalpischen Hydratation großer hydrophober Oberflächen, die bei hohen Temperaturen in einer größeren Triebkraft zur Zusammenlagerung resultiert.

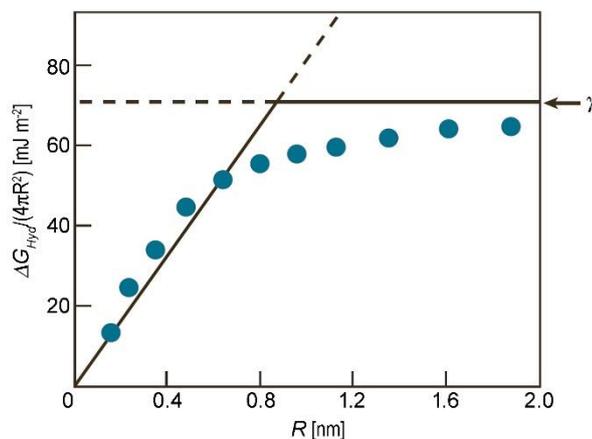


Abbildung 2. Auftragung der auf die hydrophobe Oberfläche $4\pi R^2$ normalisierten freien Gibbs Energie der Hydratation für ein sphärisches Partikel gegen dessen Größe. Wiedergabe mit Genehmigung von [34]. Copyright (2005) Nature Publishing Group.

Experimentell konnte anhand ^{14}C -markierter Carbonsäurederivate linearer Alkane mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen gezeigt werden, dass ΔG_{Hyd} linear mit der Kettenlänge anwächst,^[39] was eine lineare Abhängigkeit von deren Volumina impliziert.^[34] Sie verhalten sich daher wie kleine hydrophobe Partikel, obwohl die länger-kettigen Derivate in einer kollabierten Konformation den Grenzwert von 1 nm überschreiten würden. Offensichtlich bewirken Entropieeffekte, dass die Ketten aber in einer eher ausgestreckten Konformation vorliegen. Ein experimenteller Befund für die Dimension, bei dem sich die Signatur der Hydratation ändert, konnte dagegen unlängst von Li und Walker erbracht werden, die in aufwendiger Weise temperaturabhängige Rasterkraftmikroskopie (AFM)-Experimente an drei linearen hydrophoben Polymeren mit unterschiedlich großen Monomerbausteinen durchführten.^[40] Aufgebracht auf eine Oberfläche liegen diese Polymere in Anwesenheit von Wasser in einer kollabierten globulären Konformation vor. Die Wechselwirkung der Polymerkette mit der AFM-Spitze bewirkt nun einen Übergang zur linearen Konformation, weshalb die dazu nötige Kraft mit der freien Gibbs Energie der Hydratation korreliert. Das Polymer mit der kleinsten

Monomereinheit, Polystyrol, zeigte dabei aufgrund dominierender entropischer Beiträge eine Zunahme von ΔG_{Hyd} im experimentell zugänglichen Temperaturintervall 25–80 °C, weil die Hydratation ähnlich der Situation für kleine hydrophobe Substanzen entropiedominiert ist. Größere hydrophobe Polymere zeigten dagegen ein Maximum von ΔG_{Hyd} innerhalb dieses Temperaturbereichs, an dem die Entropieänderung der Hydratation invertiert und positive Werte annimmt. Dass sich mit zunehmender Polymergröße das Maximum von ΔG_{Hyd} hin zu kleineren Temperaturen verschiebt, zeigt, dass mit zunehmender Größe des hydrophoben Partikels enthalpische Beiträge die Hydratation dominieren und grenzflächenphysikalische Phänomene an Bedeutung gewinnen. Li und Walker konnten daher nicht nur zeigen, dass die Hydratation hydrophober Polymere von der Dimension der Monomereinheit bestimmt wird, sondern auch, dass die Inversion der Entropie bei Raumtemperatur tatsächlich für Partikel der Größenordnung von 1 nm stattfindet.

Dass bei Raumtemperatur die Energiedifferenz zwischen den Zuständen für flüssiges und gasförmiges Wasser in der Tat relativ gering ist, nahe einer Koexistenz beider Phasen, ist Grundlage für die Berechnungen der Dichtefluktuations der Wassermoleküle in der Hydrathülle, die auf einem statistischen Ansatz beruht. Theoretische Modelle^[41] wurden dazu für idealisierte hydrophobe Partikel entwickelt, d.h. Partikel, die keine attraktiven Wechselwirkungen mit dem umgebenden Wasser ausbilden, wobei ein für kleine und große Substanzen allgemeingültiger Ansatz von Lum, Chandler und Weeks^[42] der wohl prominenteste ist. Ihre Errungenschaft war die semiempirische Erweiterung einer Modellvorstellung für kleine Systeme durch Berücksichtigung der veränderten Signatur der Hydratation für größere hydrophobe Kavitäten. Diese Theorie bestätigte, dass mit zunehmender Molekülgröße die Dichte von Wassermolekülen in unmittelbarer Nähe zur Moleküloberfläche abnimmt, d.h. dass sich die Grenzfläche entnetzt, und dass dieses Phänomen mit makroskopischen Größen, wie der Oberflächenspannung, korreliert.^[43] Man glaubt, dass die Entnetzung entscheidend für grenzflächenphysikalische Phänomene stark hydrophober Substanzen in Wasser ist, was gleichsam ein hohes Forschungsinteresse auf diesem Gebiet begründet.^[44] Für mehr realitätsnahe Systeme hängt die Entnetzung stark von der Natur und der Größe der Wechselwirkung zwischen Wasser und Substanz ab.^[45] Schon geringe van der Waals-Wechselwirkungen, wie sie in biologischen Systemen zu erwarten sind, bewirken einen engen Kontakt zwischen Wasser und hydrophober Grenzfläche. Tatsächlich scheint die Entnetzung für die Faltung von Proteinen zum Beispiel keine Rolle zu spielen.^[46] Eine entscheidende Größe für die theoretische Ausführung von Lum, Chandler und Weeks ist die spontane Dichtefluktuations der Wassermoleküle in der Hydrathülle,^[23b] die durch schwache

Wechselwirkungen zwischen Substanz und Lösungsmittel dagegen kaum beeinflusst wird.^[47] Sie weist für die Phasengrenze flüssig-gasförmig des Wassers aber auch für Wassermoleküle in unmittelbarer Nähe zu einer hydrophoben Oberfläche hohe Werte auf, nimmt bei hydrophilen Kontaktflächen dagegen Werte ähnlich des gewöhnlichen Fernwassers an.^[48] Für kleine hydrophobe Moleküle spiegelt sie sich in einer Gauß'schen Verteilungsfunktion wider, so dass ΔG_{Hyd} leicht berechnet werden kann und tatsächlich überzeugende Werte für die Solvation solcher Moleküle in Wasser liefert.^[36, 49] Für große Moleküle weicht die spontane Dichtefluktuaton aufgrund der Entnetzung deutlich von dieser Statistik ab.^[38, 42] Der Hintergrund liegt darin, dass das Hydratwasser im Falle kleiner zu lösenden Substanzen dem umgebendem Wasser ähnelt, weil das Wasserstoffbrückennetzwerk unter Reorientierung der Wassermoleküle leicht aufrecht erhalten werden kann, was bei ausgedehnten hydrophoben Oberflächen nicht mehr gewährleistet ist.

Die Entnetzung scheint eine bedeutende Rolle für die Zusammenlagerung großer hydrophober Oberflächen zu spielen, denn sie tritt unterhalb eines kritischen Abstandes beider Oberflächen auf, vorausgesetzt, es treten keine attraktiven Wechselwirkungen mit den umgebenden Wassermolekülen auf.^[42, 50] Es ist durchaus bemerkenswert, dass sie mit makroskopischen Größen wie der Oberflächenspannung oder der Kompressibilität zusammenhängt, was den fundamentalen Unterschied zur Solvation kleiner hydrophober Substanzen in Wasser aufzeigt. Mit steigender Hydrophilie der Oberfläche wird die Entnetzung aufgrund zunehmender attraktiver Wechselwirkungen der Oberfläche mit dem Wasser unterdrückt, d.h. die Hydratation wird immer weniger von den Merkmalen einer flüssig-gasförmigen Grenzfläche bestimmt.^[51] Gleichsam nimmt die Dichtefluktuaton des Wassers an der Grenzfläche ab, weil die Wassermoleküle aufgrund der entstehenden Wechselwirkung in ihrer Beweglichkeit zunehmend eingeschränkt werden. Obwohl das Wirken der Entnetzung in der biologischen Selbstorganisation kontrovers diskutiert wird, scheint zumindest die spontane Dichtefluktuaton der Wassermoleküle in der Hydrathülle eine allgemeingültige Größe zu sein, um hydrophobe Wechselwirkungen zu charakterisieren.^[23b, 52]

Bislang wurden grundlegende Aspekte der Solvation hydrophober Substanzen in Wasser besprochen. Es sei allerdings angemerkt, dass selbst für die hier beschriebenen Modellsysteme die hydrophobe Wechselwirkung von vielen Kriterien abhängt, beispielsweise von der Beschaffenheit der hydrophoben Oberfläche, also der Oberflächengeometrie, ihrer Topographie oder dem Verteilungsgrad hydrophiler Bereiche im Falle heterogener Grenzflächen.^[44b] Darüber hinaus scheint sich die thermodynamische Signatur der hydrophoben Wechselwirkung gegenüber der in reinem Wasser völlig zu verändern, wenn sie

direkt benachbart an ausgedehnten hydrophilen oder hydrophoben Flächen stattfindet.^[53] Generell haben Additive enormen Einfluss auf die hydrophobe Wechselwirkung, entweder durch die direkte Interaktion mit der hydrophoben Substanz oder durch Veränderungen der Dichtefluktuatation in der Hydrathülle mit weitreichenden Folgen für ΔG_{Hyd} .^[23b]

2.1.3 Errungenschaften der supramolekularen Chemie

Die oben beschriebenen Ergebnisse bezüglich der Solvatation idealisierter hydrophober Partikel in Wasser beruhen größtenteils auf theoretischen Überlegungen und Computersimulationen. Auch ohne umfangreiche experimentelle Studien trugen diese zu einem Verständnis des hydrophoben Effekts bei, genauer zu einem Verständnis, wie sich Wasser benachbart zu einer hydrophoben Oberfläche verhält. Die faszinierenden Beispiele für biologische Selbstorganisation unterscheiden sich dagegen von solchen Partikeln durch das Vorhandensein von hydrophilen Segmenten in den Molekülbausteinen. Aus supramolekular-chemischer Sicht sind es deshalb amphiphile Moleküle mit räumlich getrennten hydrophoben und hydrophilen Gruppierungen, deren intermolekulare Wechselwirkungen im wässrigen Medium und somit ihre hydrophoben Effekte es zu verstehen gilt. Die Selbstorganisation amphiphiler Moleküle erscheint gegenüber den oben beschriebenen Beispielen als wesentlich komplexer, weil nun ein zusätzlicher Beitrag zur freien Gibbs Energie der Hydratation berücksichtigt werden muss, der von einer begünstigenden Wechselwirkung des hydrophilen Segments mit den Wassermolekülen herrührt. Dieser Term bewirkt, dass sich Amphiphile in Wasser mitunter nicht bis zur gänzlichen Phasenseparation aneinander lagern oder dass molekulare Käfige mit hydrophoben Bindungstaschen hydratisiert vorliegen.

Für die theoretische Herangehensweise genügt es, die Solvatationsenergie für hydrophile und hydrophobe Segmente getrennt zu analysieren. Für micellare Systeme etwa kann zuerst die hydrophobe Kavität analog den unter 2.1.2 erläuterten Aspekten untersucht werden, um dann anschließend die hydrophilen Gruppen an der Grenzfläche unter Beibehaltung kovalenter Bindungen zu platzieren. Gerade letzterer Schritt bildet die Enthalpie-dominierte Triebkraft zur Ausbildung einer Hydrathülle, er geht aber auch mit einer Entropieabnahme einher, die umso größer ist, je größer das Aggregat ist.^[54]

Die Morphologie von Zusammenschlüssen amphiphiler Moleküle ist jedoch besonders stark von der Verteilung der hydrophoben und hydrophilen Gruppen abhängig. Sie findet zum Beispiel Ausdruck im kritischen Packungsparameter, mit dem sich im Falle flexibler hydrophober Reste sogar Morphologien vorhersagen lassen.^[55] Allein aufgrund dieser

Tatsache und der daraus resultierenden Fülle an publizierten Strukturmotiven erscheint eine systematische Aufarbeitung hydrophober Effekte bezüglich der Selbstorganisation von amphiphilen Molekülen den Rahmen dieser Arbeit bei Weitem zu sprengen. Stattdessen soll im Folgenden an ausgewählten supramolekularen Systemen in Wasser erörtert werden, welche Auswirkungen das Wechselspiel zwischen gelöstem Objekt und dem ihm umgebenden Wasser hat und wie wichtig es daher ist, solche Wechselwirkungen für ein Verständnis des Gesamtsystems in Betracht zu ziehen. Tatsächlich konnten bedeutende Fortschritte in der supramolekularen Chemie in den vergangenen Jahren gemacht werden, was wohl unter anderem auf eine stete Erweiterung und Verbesserung von Methoden und Instrumenten zurückzuführen ist.

In einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel von Biedermann, Nau und Schneider^[56] wurde thematisiert, dass die Freisetzung von Wassermolekülen nicht nur gemäß der klassischen Betrachtung eine entropische Triebkraft zur hydrophoben Wechselwirkung liefert, sondern vielmehr eine enthalpische, wenn die Wassermoleküle im Umgebungswasser mehr Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden als es vor ihrer Freisetzung der Fall war. Vor allem für supramolekulare Käfigverbindungen (Cyclodextrine, Cyclophane, Calixarene, Resorcinarene, Curcubiturile) und deren Komplexe ist dieser nichtklassische hydrophobe Effekt von besonderer Relevanz, er wird im Besonderen aber auch für Kohlenstoff-Funktionsmaterialien wie Fullerene^[57] oder Nanoröhren^[58] erwartet.^[56] Wassermoleküle füllen aufgrund entropischer Faktoren den Hohlraum solcher Verbindungen, um ein Vakuum zu vermeiden. Ist dieser Hohlraum klein genug, so können sich die darin befindlichen Wassermoleküle nicht mehr an vier Wasserstoffbrückenbindungen gleichzeitig beteiligen, so dass ihre Verdrängung unter Bindung eines hydrophoben Gastmoleküls unter Umständen einen hohen enthalpischen Energiegewinn freisetzt, weil die Wassermoleküle so starke kohäsive Wechselwirkungen untereinander ausbilden können. Voraussetzung dafür ist, dass der Wirt die Wassermoleküle nur unzureichend stabilisiert und selbst einem konformationellen Kollaps, der das Kavitätswasser freisetzen würde, widersteht. Die Wassermoleküle können sich selbst stabilisieren und ihre Koordinationsstellen absättigen, wenn der hydrophobe Hohlraum zu groß wird, was den enthalpischen Gewinn trotz einer potentiell größeren Anzahl an freizusetzenden Wassermolekülen reduziert.^[56] Besonders deutlich tritt dieser nichtklassische hydrophobe Effekt daher bei Curcubiturilen zu Tage. Kürzlich wurde für die Komplexierung eines wasserlöslichen Diamantderivats durch Curcubit[7]uril mit $7 \times 10^{17} \text{ M}^{-1}$ eine der höchsten Bindungskonstanten in Wasser überhaupt publiziert.^[59] Wie von ähnlichen Komplexen abgeleitet wurde, wird hinter dieser hohen Bindungskonstante eine überwiegend enthalpische

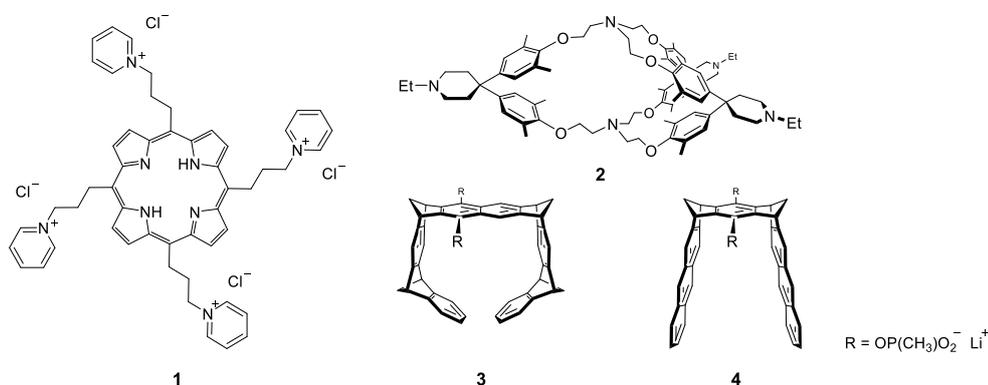
Triebkraft vermutet,^[56] die sich unter anderem aus einer idealen Komplementarität zwischen Wirt und Gast^[59] und der damit verbundenen quantitativen Verdrängung des Kavitätswassers ergibt.

Sicherlich spielen auch weitere Kräfte eine wichtige Rolle für das Zustandekommen dieser außergewöhnlich hohen Bindungskonstante, etwa ionische Wechselwirkungen,^[60] für die eine entropische Triebkraft charakteristisch ist,^[61] weil eine große Anzahl an vormalig solvatisierenden Wassermolekülen in das Fernwasser freigesetzt wird. Für die kaum polarisierbaren Curcubiturile zwar weniger von Relevanz, nehmen insbesondere Dispersionswechselwirkungen zu, wenn die Polarität des Lösungsmittels zunimmt, so dass sie gerade in Wasser dominante Einflüsse auf Assemblierungsvorgänge nehmen.^[61] Weil Dispersionswechselwirkungen indirekt proportional zur sechsten Potenz des Abstandes sind, werden sie in Erkennungsprozessen bei einer optimalen Ausfüllung von Hohlräumen besonders verstärkt. Die Dimerisierung kationischer Porphyrine wie z.B. **1** (Schema 1) in Wasser ist zwar ebenfalls stark enthalpisch getrieben, sie ist aber eine Konsequenz der leichten Polarisierbarkeit der π -Fläche und der verstärkten π - π -Wechselwirkung in diesem Lösungsmittel.^[62] Unter Einfluss eines spezifischen Ioneneffekts^[63] wurde die hydrophobe Wechselwirkung signifikant verstärkt, was an einer deutlichen Zunahme der Entropie bei nahezu gleichbleibender Enthalpieänderung liegt.

Besonders geprägt wurde der Begriff des nichtklassischen hydrophoben Effekts von Diederich und Mitarbeitern,^[24, 60] die ihn in einer Reihe von Cyclophankomplexen mit parasubstituierten Benzolderivaten ausmachten.^[64] Für den Einschluss von Pyren in die Kavität **2** (Schema 1) legte eine detaillierte thermodynamische Analyse der Pyrenbindung in verschiedenen Lösungsmitteln einen linearen Zusammenhang zwischen freier Gibbs Energie und den entsprechenden $E_T(30)$ -Werten offen.^[65] Dass auch Wasser dieser Linearität folgt, ist aber ein bemerkenswerter Unterschied zu den in Kapitel 1 angerissenen und in 2.2.2 näher beschriebenen Ergebnissen für das bolaamphiphile Perylenbisimid **PBI 1**. In allen Lösungsmitteln wurde eine enthalpische Triebkraft beobachtet, die mit steigender Lösungsmittelpolarität umso offensichtlicher wurde.^[66] Tatsächlich ist es aber nicht die direkte Wechselwirkung zwischen Wirt und Gast, die den starken Bindungsanstieg zu verantworten hat, sondern die Freisetzung von Lösungsmittelmolekülen aus der Hydrathülle des Pyrens.^[67] In Wasser ist daher der Enthalpiegewinn aufgrund der wesentlich stärkeren kohäsiven Wechselwirkung der Lösungsmittelmoleküle am meisten ausgeprägt. Für π -Systeme im Allgemeinen stammt der dominante Beitrag in Bindungsprozessen also von den wesentlich stärkeren Wasser-Wasser-Wechselwirkungen gegenüber denen zwischen Lösungsmittel und

π -System, so dass Wasserfreisetzung häufig in einem enthalpisch dominierten hydrophoben Effekt resultiert.^[68]

Ein nichtklassischer hydrophober Effekt wurde auch für auf Naphthalin und Anthracen basierenden Pinzetten **3** und **4** (Schema 1) postuliert, die entweder selbstassemblierte Dimere bilden oder in Anwesenheit eines *N*-Methylnicotinamidsalzes stabilere Gast-Wirt-Komplexe.^[69] Es ist jedoch anzunehmen, dass neben der Freisetzung von Kavitätswasser besonders Dispersionswechselwirkungen der Grund für die enthalpische Triebkraft zu deren Darstellung sind, was darüber hinaus auch die beobachtete, außerordentlich geringe Änderung der Wärmekapazität bei konstantem Druck erklären könnte.



Schema 1. Chemische Strukturen des kationischen Porphyrins **1**, der Käfigverbindung **2** und der Pinzetten **3** und **4**, für die enthalpisch getriebene Bindungsprozesse in Wasser beobachtet wurden.

Die durch Desolvatation verstärkten Dispersionswechselwirkungen sind also von einem hydrophoben Effekt oftmals nicht klar abgrenzbar, was sich am Beispiel der Cyclodextrine verdeutlichen lässt. Während die Bindung von Benzol durch γ -Cyclodextrin die Merkmale eines klassischen hydrophoben Effekts aufweist, nämlich große Änderungen von ΔC_p und eine große Entropiezunahme, nimmt der enthalpische Beitrag zur Gastbindung zu, wenn die Kavität des Wirtes verringert wird.^[70] Für das deutlich kleinere α -Cyclodextrin gewinnen daher entsprechend eines geringeren Abstands zwischen Wirt und Gast offensichtlich Dispersionswechselwirkungen zunehmend an Bedeutung, was zusätzlich durch die Tatsache bestärkt wird, dass sich für leichter polarisierbare Gastmoleküle noch stärker enthalpisch getriebene Bindungsvorgänge beobachten lassen,^[71] für schwach polarisierbare Aminosäuren dagegen entropisch dominierte.^[72] Im Falle der Benzolbindung ist zumindest ein Beitrag durch die Freisetzung von ungenügend stabilisiertem Kavitätswasser zu erwarten. Da für Cyclodextrine aber auch polare Wechselwirkungen zu beachten sind,^[56, 73] könnte in letzterem Fall eine entropisch begünstigte Freisetzung von Wassermolekülen aus der Hydrathülle der

Gastmoleküle oder des Wirtes selbst der Freisetzung von Wassermolekülen aus der hydrophoben Wirkkavität entgegenwirken.

Synthetische Rezeptormoleküle wie die Cyclodextrine können als Modellsysteme für biologische Erkennungsprozesse herangezogen werden. Im Vergleich mit den hochkomplexen Bindungstaschen biologischer Rezeptoren sind sie dennoch als relativ einfach zu betrachten, weil ihnen typischerweise zusätzliche spezifische Wechselwirkungen zwischen Ligand, Rezeptor und Lösungsmittel fehlen. Für die Auswirkung des hydrophoben Effekts auf die Gastkomplexierung in Proteinbindungstaschen ist es ebenfalls essentiell, die strukturelle Anordnung von Wassermolekülen, die oftmals tief in das Innere von Bindungstaschen reichen, zu verstehen. Eine besonders eindrucksvolle Studie der Gruppe um Klebe, welche die Bindung des Modellenzym Thermolysin (TLN) mit synthetischen, hydrophoben Inhibitormolekülen anhand einer kombinatorischen Analyse aus hochaufgelösten Kristallstrukturdaten und Isothermaler Titrationskalorimetrie (ITC) untersuchte, demonstrierte, dass schon geringfügige Änderungen in der strukturellen Anordnung der Wassermoleküle entscheidenden Einfluss auf die thermodynamische Signatur der hydrophoben Wechselwirkung in biologischen Systemen haben (Abbildung 3).^[74] Das aktive Zentrum von TLN besitzt drei überwiegend hydrophobe Bindungstaschen, in der ein Zn^{2+} -Kation wesentlich für die enzymatische Aktivität des Proteins ist. Die S_1 -Tasche ragt am weitesten in das Proteininnere und bindet hydrophobe Reste relativ unspezifisch. Die benachbarte S_1' -Tasche bindet bevorzugt Seitenketten der hydrophoben Aminosäuren Valin, Leucin, Isoleucin oder Phenylalanin, während die dritte Tasche, S_2' , besonders zugänglich für Wassermoleküle ist, die dort ein Wasserstoffbrückennetzwerk ausbilden, welches röntgenkristallographisch erfasst werden kann. Durch systematische Variation eines optimierten Liganden an der Position, die in die S_2' -Tasche ragt, konnten Klebe und Mitarbeiter daher die Auswirkungen verschiedener Molekülgruppen, die eine Zunahme der Hydrophobizität implizieren, auf dieses Wassernetzwerk untersuchen, sowie die Störung dieses Netzwerks anhand von ITC-Daten mit der thermodynamischen Signatur der hydrophoben Wechselwirkung korrelieren. Während für alle untersuchten Komplexe eine konservierte Wasserkette aus sieben Molekülen die Wechselwirkung zwischen der Cbz-Carbonyl-, der Carboxylatgruppe und bestimmten Proteinresten vermittelt, ändert sich die Anordnung der Wassermoleküle in der S_2' -Tasche signifikant abhängig vom Substitutionsmuster (Abbildung 3a). Im Vergleich zum Glycinderivat (**5a**) führt beispielsweise die Einführung einer Methylgruppe (**5b**) zu einer Verdrängung zweier vormals vorhandener Wassermoleküle (Abbildung 3b, cyan umrundet) aus sterischen Gründen. Stattdessen wurden zwei weitere Wassermoleküle (Abbildung 3c, gelb

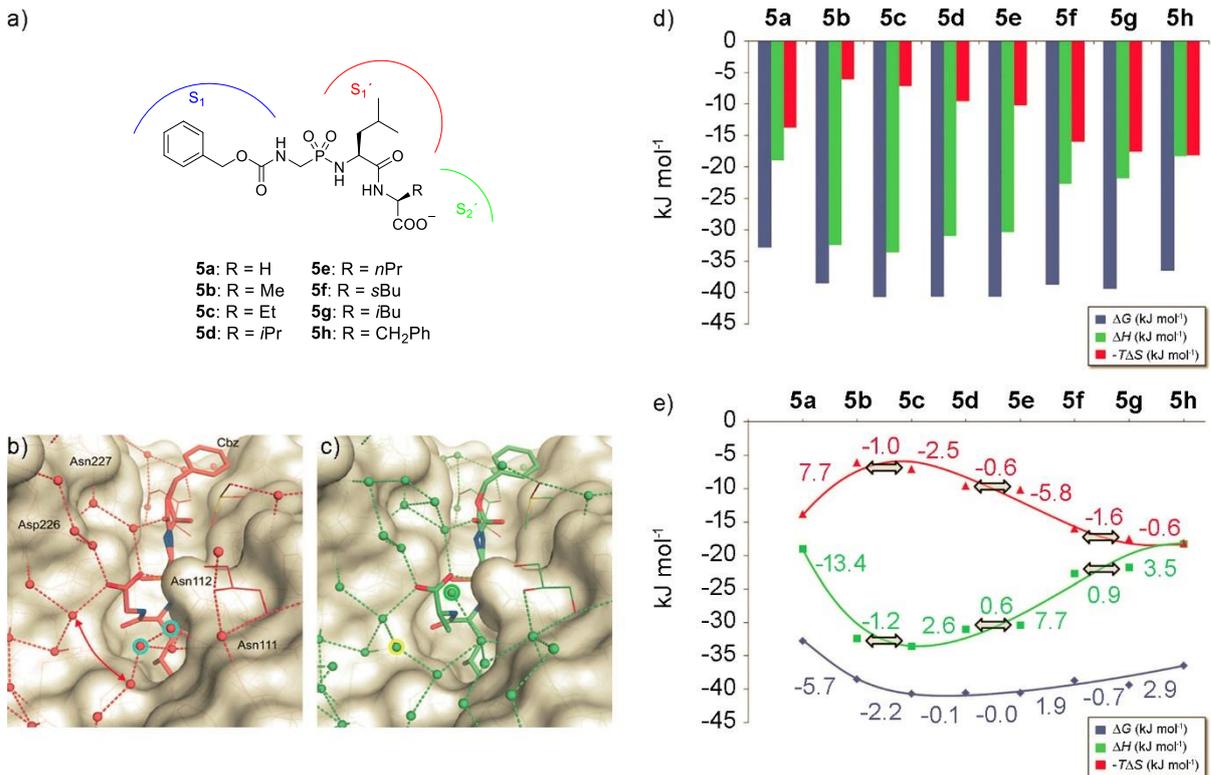


Abbildung 3. a) Chemische Struktur der TLN-Liganden **5a-h** mit angedeuteter Präferenz für die Bindungstaschen S_1 , S_1' und S_2' . b, c) Kristallstruktur der TLN-Komplexe von **5a** (b) und **5b** (c). d) Aus ITC-Daten entnommene thermodynamische Größen für die Komplexbildung von TLN mit den Liganden **5a-h**, sowie e) ihre graphische Auftragung zur Veranschaulichung der Enthalpie-Entropie-Kompensation. Wiedergabe mit Genehmigung von [74]. Copyright (2013) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

und grün umrandet) gefunden, die zusätzliche van der Waals-Wechselwirkungen mit der Methylgruppe eingehen und so das Wassernetzwerk um das Inhibitormolekül ausweiten. Infolgedessen ist die Bindung von **5b** stärker als von **5a**, was an einer enthalpischen Triebkraft liegt, die nur teilweise von einer nicht begünstigenden Entropieänderung kompensiert wird. Im Fall von **5b** ist das Wassernetzwerk also stärker um den Protein-Ligand-Komplex fixiert, was den nichtklassischen hydrophoben Effekt für diese Substitution begründet. Während sich **5c** mit einem Ethylrest nicht wesentlich von **5b** unterscheidet, bewirkte eine weitere Zunahme der Größe des Substituenten schließlich eine Zunahme des Entropieterms und eine Abnahme von ΔH , analog eines klassischen hydrophoben Effektes (Abbildung 3d), der durch eine ähnliche Betrachtungsweise der an der Bindung beteiligten Wassermoleküle erklärt wurde, zu deren genauer Erläuterung aber auf die Originalpublikation^[74] verwiesen sei. Klassische hydrophobe Effekte und signifikante Abweichungen davon wurden in einer verwandten Studie derselben Arbeitsgruppe für methyl-, ethyl-, propyl- und butylsubstituierte TLN-Inhibitoren beobachtet, was zeigt, dass schon kleine Strukturänderungen, wie die An- oder Abwesenheit einer Methylgruppe, das umgebende Wassernetzwerk und damit die thermodynamische Signatur der hydrophoben Wechselwirkung drastisch zu ändern vermögen.^[75] Eine Konsequenz daraus ist,

dass funktionelle Gruppen bezüglich ihrer Beiträge zur hydrophoben Wechselwirkung keiner Additivität gehorchen, so dass eine veränderte Reihenfolge ihrer Einführung in ein Molekül unterschiedliche Änderungen in der Bindungsstärke zur Folge hat.^[76]

Die Autoren schlussfolgerten, dass es keine universellen Gründe für einen klassischen oder nichtklassischen hydrophoben Effekt gibt, weil schon kleine strukturelle Änderungen in dem an der Bindung beteiligten Wassernetzwerk entscheiden, ob die hydrophobe Wechselwirkung enthalpisch oder entropisch dominiert ist.^[74] Im Einklang damit können daher auch Teilschritte eines Gesamtprozesses, der über Intermediate erfassbar ist, sequentielle Unterschiede in der thermodynamischen Signatur aufweisen.^[77]

Abbildung 3e verdeutlicht darüber hinaus, dass die teils dramatischen Änderungen der Einzelbeiträge sich vergleichsweise wenig auf die resultierende freie Gibbs-Energie des Bindungsvorgangs auswirken, weil sich Enthalpie- und Entropieänderungen stets entgegenwirken. Dieses als Enthalpie-Entropie-Kompensation^[78] bekannte Phänomen findet seine Begründung unter anderem darin, dass eine verstärkte enthalpische Triebkraft meist mit einer Reduzierung von Freiheitsgraden der Bindungspartner, welche auch Lösungsmittelmoleküle einschließen, einhergeht, und umgekehrt. Weitere Faktoren, die zu einer entgegengesetzten Änderung der enthalpischen und entropischen Beiträge eines Prozesses führen, sind Reorganisation von Lösungsmittelmolekülen oder eine veränderte konformationelle Flexibilität des Rezeptors,^[79] die dieses Phänomen allgegenwärtig erscheinen lassen. Vor allem im chemischen Wirkstoffdesign gilt es solche Kompensationseffekte zu überwinden, um starke Affinitäten zu erzielen.^[80] Eine gezielte Freisetzung von koordinativ nicht abgesättigten Wassermolekülen, die hydrophobe Kavitäten auskleiden, scheint sich daher zu einem wichtigen Werkzeug zu entwickeln, um die molekularen Erkennungsprozesse von Interesse zu optimieren.^[60]

2.1.4 Schlussfolgerungen

Der hydrophobe Effekt spielt eine entscheidende Rolle für viele wichtige Phänomene, wie etwa die molekulare Selbstorganisation, die Entstehung von Micellen und biologischen Membranen sowie bei der Proteinfaltung. Sein Ursprung ist in den starken Wechselwirkungen der Wassermoleküle untereinander begründet. Dabei gilt es zu verstehen, dass Wasser keineswegs als inertes Lösungsmittel betrachtet werden kann, sondern es eine aktive Komponente^[15] mit maßgeblichen Einfluss auf die thermodynamische Signatur der hydrophoben Wechselwirkung darstellt. Anhand idealisierter Modellsysteme wurde aufgezeigt, dass das Hydratwasser von

hydrophilen Oberflächen in vielerlei Hinsicht dem Umgebungswasser ähnelt, während Wasser nahe einer genügend großen hydrophoben Fläche Eigenschaften aufweist, die für den Phasenübergang von flüssigem zu gasförmigem Wasser bekannt sind. Eine Besonderheit ist daher die Größenabhängigkeit des hydrophoben Effekts, die sich anhand einer Betrachtung der freien Hydratationsenergie plausibel erklären lässt.

Für supramolekulare Systeme, denen Amphiphilie zugrunde liegt, ist die Hydratation dagegen weitaus komplexer. In Wasser lassen sich supramolekulare Strukturen deshalb nicht einfach vorhersagen, wie es in organischen Medien der Fall sein kann. Für die supramolekulare Chemie bietet Wasser als Lösungsmittel dennoch Chancen und Vorteile gegenüber organischen Medien. Einerseits führt der hydrophobe Effekt zu einer Verstärkung von vor allem Dispersionswechselwirkungen zwischen hydrophoben π -Flächen, z.B. bei aromatischen Verbindungen, oftmals in einem nichtklassischen hydrophoben Effekt resultierend, so dass bereits in verdünnten Lösungen interessante Erkennungsprozesse mit Bindungskonstanten bis in den attomolaren Bereich^[59] oder Selbstorganisationsprozesse zu großen supramolekularen Architekturen erfolgen können. Andererseits ergeben sich enorme Chancen aus der Wechselwirkung dieser Strukturen mit biologischer Materie in Wasser.

Eine bemerkenswerte Studie von Protein-Ligand-Wechselwirkungen^[74] gewährte eindrucksvoll Einblick, dass Wasser sehr unterschiedlich auf eine Störung seines Wasserstoffbrückennetzwerkes reagieren kann. Die Herausforderung in der Analyse des hydrophoben Effekts besteht also darin zu verstehen, wie Wasser mit einem Objekt wechselwirkt und so dessen Erkennung oder Selbstorganisation vermittelt.

2.2 Molekülverbände π - π -gestapelter PBIs in Wasser

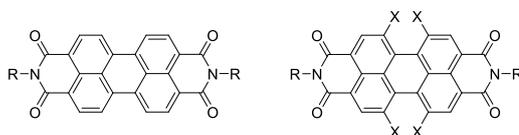
Supramolekulare Systeme in Wasser erlangen zunehmend an Bedeutung, zum einen weil der hydrophobe Effekt zu hohen Bindungskonstanten führt, zum anderen Türen für biologische Anwendungen geöffnet werden. Besonders im Fokus des Interesses stehen dabei Aggregate π -konjugierter Farbstoffmoleküle. Inspiriert durch supramolekulare Strukturen der Natur, wie z.B. die DNA-Doppelhelix oder (Bacterio-)Chlorophyllanordnungen der Photosyntheseapparate, wurden zahlreiche, funktionelle Architekturen, vor allem basierend auf π -konjugierten Farbstoffen, durch nicht-kovalente Wechselwirkungen, insbesondere π - π -Wechselwirkungen, dargestellt. Dadurch konnten supramolekulare Architekturen mit vielversprechenden optischen und elektronischen Eigenschaften generiert werden, die die Einzelmoleküle als solche nicht besitzen, um somit beispielsweise effizient Energie- oder

Elektronentransfer^[4a, 81] zu ermöglichen. Solche Materialien finden in der organischen Elektronik^[82] oder in der artifiziellen Photosynthese^[4c, 9, 83] Anwendung. Die zur Selbstassemblierung eingesetzten π - π -Wechselwirkungen zwischen den Einzelbausteinen spiegeln die Summe nicht-kovalenter Wechselwirkungen wider und beinhalten elektrostatische Wechselwirkungen, Dispersionswechselwirkungen, sowie anziehende (Charge-transfer (CT)) und abstoßende Orbitalwechselwirkungen.^[84] Da die einzelnen Beiträge stark lösungsmittelabhängig sind, kann dies insbesondere in Wasser zu großen Bindungskonstanten führen, weil der hydrophobe Effekt den Hauptanteil zur freien Standardenthalpie für die Aggregatbildung liefert.

Als besondere Herausforderung erwies es sich, solche Molekülverbände auch in wässrigem Medium zu etablieren. Dies erfordert die Einführung einer hinreichenden Anzahl an polaren, Wasserlöslichkeit vermittelnden Resten. Dies gelang bereits im Falle eindimensional ausgedehnter π -konjugierter Oligomere wie den *p*-Phenylenen,^[85] *p*-Oligophenylenvinylenen,^[86] Oligophenylenthinylenen,^[87] sowie zweidimensional ausgedehnter polycyclischer Aromaten wie den Triphenylenen^[88] und Hexabenzocoronenen.^[89]

2.2.1 Synthesestrategien für wasserlösliche PBIs

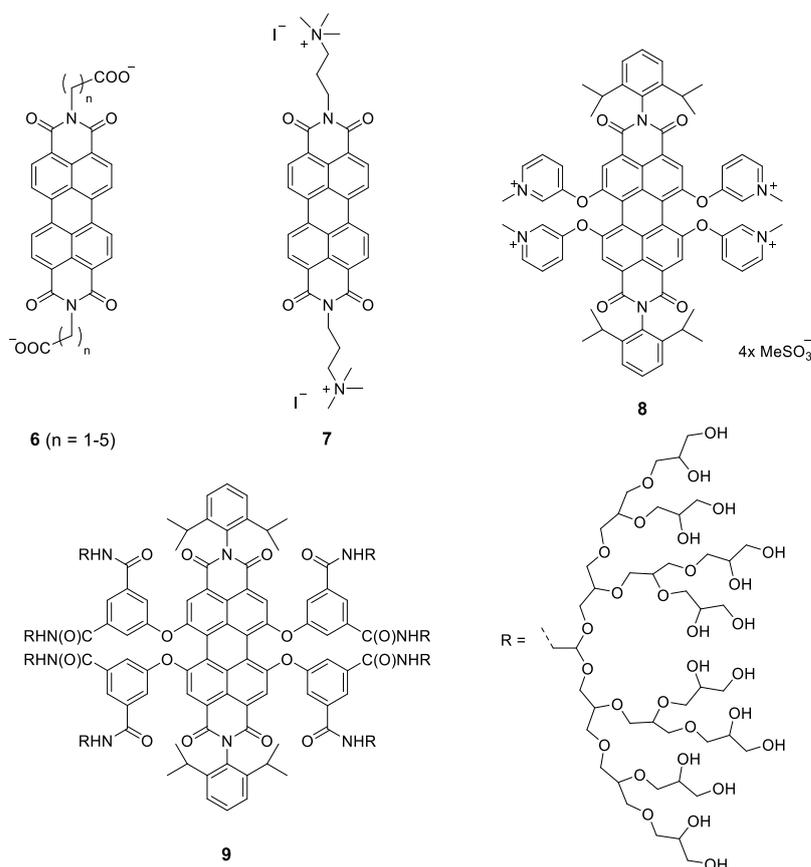
Für die Farbstoffklasse der Perylenbisimide^[8, 90] (Schema 2) wurde der Schritt hin zu supramolekularen Aggregaten in wässrigem Medium bemerkenswerterweise erst relativ spät gewagt. Der gezielte Aufbau π - π -gestapelter Strukturen war zunächst dem Medium organischer Lösungsmittel vorbehalten.^[8]



Schema 2. Allgemeine Strukturen von Perylenbisimiden (PBIs) ohne (links) und mit (rechts) Substituenten in den Buchtpositionen.

Wasserlösliche PBIs mit ionischen Substituenten in den Imidpositionen und intensiver Fluoreszenz in Wasser, wie **6** oder **7** (Schema 3), waren bereits in den 1980er und 1990er Jahren bekannt.^[91] Auch konnte Ford zeigen, dass das mit zwei Glycinresten substituierte PBI **6a** ($n = 1$) in basischer wässriger Lösung Aggregate bildet, deren Fluoreszenz gegenüber der des Monomers (Fluoreszenzquantenausbeute $\Phi_f \sim 100\%$) nahezu vollständig gelöscht ist.^[91b] Müllen und Mitarbeiter erweiterten das Potential wasserlöslicher PBIs beträchtlich, indem sie

ionische Gruppen in die Buchtpositionen einführt, die durch elektrostatische Abschirmung und sterische Hinderung eine Aggregation selbst in Wasser effektiv verhindern konnten. Als Folge konnten für PBIs wie **8** gute Fluoreszenzquantenausbeuten in Wasser erzielt werden.^[92] Eine noch effektivere Abschirmung durch Dendrone resultiert in stark emittierenden PBIs wie **9**.^[93]



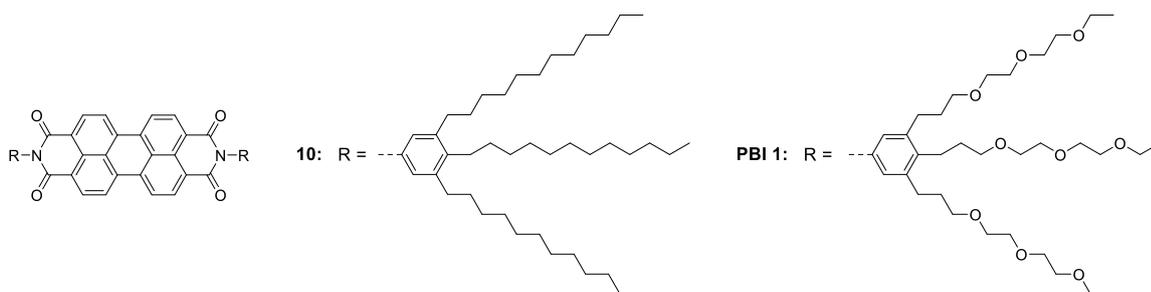
Schema 3. Chemische Strukturen wasserlöslicher PBIs **6-9**.

Diese und ähnliche Moleküle, sowie ihre Anwendungen im Bereich der Proteinmarkierung oder der Einzelmolekül-Spektroskopie stehen jedoch nicht im Vordergrund dieses Überblicks und es sei an dieser Stelle auf einen exzellenten, jüngst erschienenen Übersichtsartikel über das Thema von T. Weil *et al.* verwiesen.^[94] Diese Übersicht befasst sich dagegen mit π -gestapelten supramolekularen Strukturen von Perylenbisimiden in Wasser. Dies ist noch ein relativ junges Gebiet, was ein wenig überraschend wirken mag, scheinen Perylenbisimide doch durchaus geeignet für vielfältige Anwendungen in wässrigen Medien. Betrachtet man den Grundkörper des Perylenbisimids, so kann man annehmen, dass die Carbonyl-Akzeptoren der Imidgruppe durch Wasserstoffbrückenbindungen die Wasserlöslichkeit begünstigen, was insbesondere in π - π -Aggregaten aufgrund der peripheren Lage der Carbonylgruppen im

Kontakt zum wässrigen Medium zum Tragen kommen sollte. Weiterhin sollte das hohe Quadrupolmoment des PBI-Gerüsts einen positiven Einfluss auf die Wasserlöslichkeit haben. Tatsächlich lassen sich Perylenbisimide mit ganz ähnlichen Konzepten, wie für organische Medien bekannt,^[5, 12, 95] für den gerichteten Aufbau supramolekularer Aggregate in Wasser derivatisieren. So können durch einfache Einführung hydrophiler Seitengruppen an den Imidresten PBI-Derivate erhalten werden, die mit Bindungskonstanten größer als 10^8 M^{-1} bereits in hochverdünnter Lösung aggregiert vorliegen und die dennoch bis zu hohen Konzentrationen eine hervorragende Löslichkeit aufweisen.^[5, 12] Grundlegende Arbeiten und daraus resultierende Anwendungen werden nun im Folgenden beschrieben.

2.2.2 Grundlegende Aspekte der π - π -Stapelung von PBIs in Wasser

Wie wirkt sich nun Wasser auf die Wechselwirkung der PBI-Moleküle aus bzw. wie groß ist dessen Einfluss auf Struktur und Stabilität der PBI-Aggregate? Zur Beantwortung dieser Frage ist ein besseres Verständnis der Lösungsmiteleinflüsse auf die π - π -Aggregation von PBIs notwendig. Der Lösungsmiteleinfluss auf die Bindungskonstanten der π - π -Aggregation von Perylenbisimidinen wurde von Würthner und Mitarbeitern detailliert für isodesmisch (d.h. durch eine einzige Bindungskonstante K beschreibbar)^[5] in kolumnare Stapel assemblierende Kern-unsubstituierte PBIs untersucht. Dabei wurden die erhaltenen freien Standardenthalpien $-\Delta G^\circ$ für die π - π -Stapelung mit der Solvens-Permittivität sowie mit empirischen Solvenspolaritätsskalen korreliert.^[12] Quantenchemische Rechnungen zeigten, dass die π - π -Wechselwirkung von PBI-Farbstoffen von verschiedenen Kräften beeinflusst wird, unter denen elektrostatische und Dispersionswechselwirkungen die größten Beiträge liefern.^[96] Rasterkraft- und Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM)-Aufnahmen belegen den eindimensionalen kolumnaren Aufbau der Aggregate der PBIs **10** und **PBI 1** (Schema 4) sowohl in organischer^[97] (**10**) als auch in wässriger^[98] (**PBI 1**) Umgebung.



Schema 4. Chemische Strukturen von PBIs **10** und **PBI 1**.

Aus den experimentellen Daten für die PBIs **10** und **PBI 1**, die aufgrund ihrer hydrophoben bzw. hydrophilen Imidsubstituenten komplementäre Lösungsmittelpolaritätsbereiche abdecken, lässt sich ein biphasiges Aggregationsverhalten ablesen (Abbildung 4a).^[12] So nehmen die Aggregationskonstanten und die damit verbundenen freien Standardenthalpien $-\Delta G^\circ$ von **10**, dessen hydrophobe Imidsubstituenten eine gute Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln bewirken, mit steigender Lösungsmittelpolarität ab, wohingegen die Aggregationskonstanten und freien Standardenthalpien $-\Delta G^\circ$ von **PBI 1** in den nun aufgrund der hydrophilen Imidsubstituenten zugänglichen polaren Lösungsmitteln mit zunehmender Lösungsmittelpolarität wieder ansteigen.^[12] Ein besonderer Effekt durch die Alkyl- bzw. Oligoethylglykoseitenketten scheint nicht gegeben zu sein, da in mehreren Lösungsmitteln nahezu identische Werte für **10** und **PBI 1** bestimmt werden konnten. Aus den Ergebnissen für **10** geht hervor, dass neben Dispersionskräften insbesondere auch elektrostatische Wechselwirkungen in unpolaren Lösungsmitteln einen bedeutenden Beitrag zur Bindungsstärke zwischen den PBIs liefern, während ihr Beitrag in polaren Medien eher gering zu sein scheint. Hier spielen neben Dispersionswechselwirkungen insbesondere Wasserstoffbrücken eine besondere Rolle, die sich in der Reihung der Alkohole manifestiert. Bemerkenswerterweise findet der Anstieg von $-\Delta G^\circ$ beim Übergang zu polaren Lösungsmitteln aber nicht erst in den strukturierten alkoholischen Lösungsmitteln statt, sondern bereits für die dipolar-aprotischen Lösungsmittel THF, Aceton und Acetonitril.

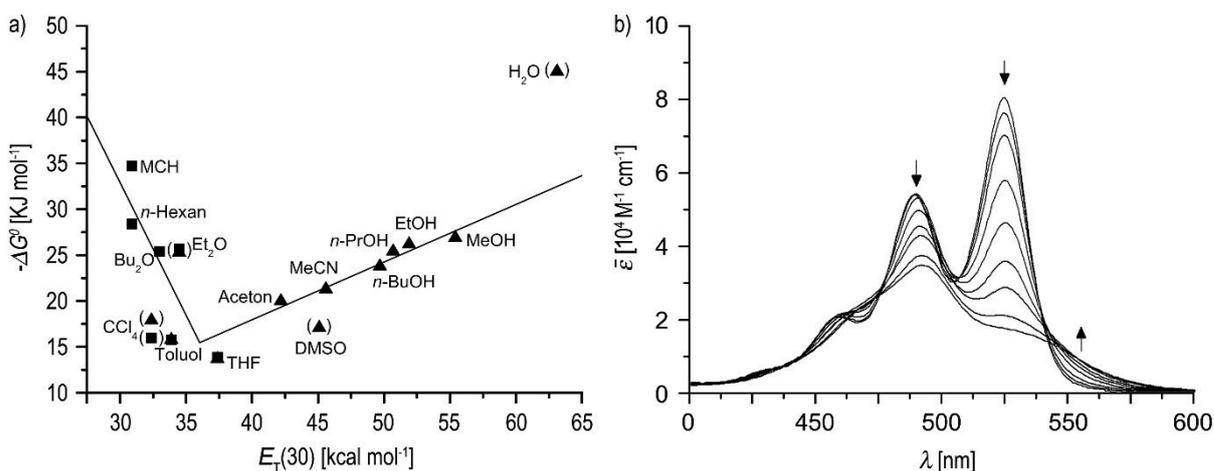


Abbildung 4. a) Auftragung der freien Standardenthalpie $-\Delta G^\circ$ für die isodesmische Aggregation gegen die Lösungsmittelpolarität $E_T(30)$ für **10** (Quadrate, $r = 0.98$) und **PBI 1** (Dreiecke, $r = 0.97$). Die eingeklammerten Datenpunkte (meist für leichter polarisierbare Lösungsmittel, welche stärkere Dispersionswechselwirkungen mit π -Flächen eingehen) wurden nicht in die lineare Regressionsanalyse einbezogen. b) Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren von **PBI 1** in MeOH ($6.1 \times 10^{-7} \text{ M}$ bis $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$) bei 25 °C. Die Pfeile kennzeichnen die spektralen Veränderungen durch Konzentrationserhöhung. Wiedergabe mit Genehmigung von [14]. Copyright (2012) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Der signifikant erhöhte Wert für $-\Delta G^\circ$ in Wasser bedarf weiterer Studien. Erstens, weil dieser Wert nur als unterer Grenzwert angegeben wurde,^[12] zweitens weil er auf einen sehr ausgeprägten hydrophoben Effekt schließen lässt. In der Tat ist die Tendenz zur π - π -Stapelung für **PBI 1** in Wasser so stark ausgeprägt, dass selbst im nanomolaren Konzentrationsbereich eine praktisch vollständige Aggregation mit einer Bindungskonstante $K > 10^8 \text{ M}^{-1}$ und einer Änderung der freien Standardenthalpie $-\Delta G^\circ > 45 \text{ kJ mol}^{-1}$ beobachtet wird. Diese substantielle Erhöhung gegenüber allen anderen in Abbildung 4a gezeigten Werten ist ein Beleg für einen großen solvophoben Beitrag des Lösungsmittels Wasser. Es sei an dieser Stelle nochmals auf den Unterschied zum Einschluss von Pyren in die hydrophobe Kavität **2**^[65-67] hingewiesen, wo auf Grundlage lösungsmittelabhängiger Bindungskonstanten eine lineare Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität auch das Lösungsmittel Wasser mit einschloss. Auch für die π - π -Stapelung zwischen 1,5-Dialkoxynaphthalinen und Naphthalinbisimidin^[99] konnte kein signifikanter hydrophober Effekt gefunden werden.

Die Aggregationsprozesse von **10** und **PBI 1** in den in Abbildung 4a gezeigten Lösungsmitteln lassen sich anhand der spektralen Veränderungen (Abbildung 4b) für den Übergang von molekular gelöster zu aggregierter Spezies bei steigender Konzentration verfolgen. Bei nicht-aggregiertem PBI ist stets deutlich die vibronische Feinstruktur des elektronischen Übergangs vom S_0 - zum S_1 -Zustand zu sehen. Während des Aggregationsprozesses geht diese Information auf Grund der starken excitonischen Wechselwirkungen zwischen den PBI-Chromophoren verloren^[100] und das Verhältnis der beiden intensivsten Absorptionsbanden kehrt sich um. Das Spektrum erscheint insgesamt breiter und strukturlos mit einem reduzierten Extinktionskoeffizienten. Wegen der hypsochromen Verschiebung der dominierenden Absorptionsbande kann von H-Aggregaten (H steht für hypsochrom) gesprochen werden. Interessanterweise bilden also PBIs mit hydrophilen Imidsubstituenten ähnlich aufgebaute Aggregatstrukturen in Wasser bzw. Methanol aus wie mit unpolaren Resten substituierte PBIs in organischen Lösungsmitteln. Auf der Grundlage der thermodynamischen Daten (isodesmische Aggregation), der Änderung der Absorptionsspektren bei der Aggregatbildung sowie quantenchemischer Rechnungen wurde das in Abbildung 5 gezeigte Strukturmodell entwickelt, in dem die einzelnen PBIs im π - π -Stapel um ca. 30° gegeneinander verdrillt vorliegen.^[8, 97] Ein weiteres Charakteristikum dieser Anordnung ist das Auftreten einer langlebigen, stark rotverschobenen Emission,^[97] welche auf eine Änderung der supramolekularen Anordnung im elektronisch angeregten Zustand zurückzuführen ist.^[96b] Bei diesem Relaxationsprozess bildet sich im Farbstoffstapel ein angeregtes Dimer (Excimer),^[101]

welches aus zwei nahezu parallel angeordneten PBI-Bausteinen besteht und dessen langlebige Emission ihre Ursache in einem nahezu verbotenen optischen Übergang hat (H-Aggregat).^[102]

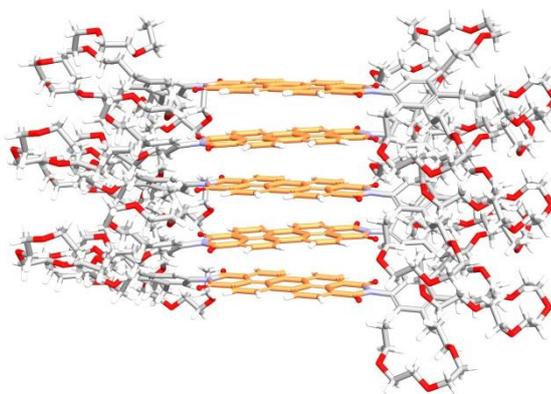


Abbildung 5. Schematisches Modell für die kolumnare π - π -Stapelung von PBIs, bei der sowohl alternierende als auch helikale Segmente auftreten können. Die mittlere Länge des π -Stapels ergibt sich aus den thermodynamischen Größen ΔH° , ΔS° sowie Temperatur und Konzentration. Wiedergabe mit Genehmigung von [14]. Copyright (2012) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Untersuchungen zur Aggregationsneigung von Dendron-funktionalisierten Perylenbisimiden in Wasser lieferten Informationen über den Übergang von molekular gelöster zu aggregierter Spezies und die damit verbundenen Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften.^[103] Zu diesem Zweck wurden hydrophile Polyglycerol-Dendrone der Generation 1 bis 4 kovalent in Imidposition mit dem PBI-Kern verknüpft (Abbildung 6a) und ihre spektroskopischen Eigenschaften und das Aggregationsverhalten in Wasser untersucht. UV/Vis-Studien zeigten, dass das Dendrimer-Konjugat der 1. Generation (**11a**) im gesamten zugänglichen Konzentrationsbereich aggregiert vorliegt (Abbildung 6b), weil die Imid-Substituenten zu klein sind, um den Kern sterisch abzuschirmen und somit die Aggregation zu unterbinden.

Für die 2. Generation (**11b**) lässt sich dagegen der Übergang von aggregierter zu molekular gelöster Spezies beobachten (Abbildung 6c), wenn die Lösung verdünnt wird. Die Substituenten der 3. und 4. Generation sind dann groß genug für eine effektive Abschirmung der π -Fläche, so dass die Absorptionsspektren über den gesamten Konzentrationsbereich von PBI-Monomeren bestimmt werden (Abbildung 6d,e). Der Grad dieser Abschirmung spiegelt sich auch in den Fluoreszenzquantenausbeuten der einzelnen PBI-Derivate wider. Mit wachsender Dendrongröße steigt die Fluoreszenzquantenausbeute der PBIs von 33 % für die 1. Generation bis fast 100 % für die 4. Generation an (Abbildung 6f). Wenn die Aggregation also effizient verhindert wird, dann können PBIs in Wasser ähnlich hohe Fluoreszenzquantenausbeuten wie in organischen Medien erreichen. Aufgrund der sehr starken π - π -Aggregationskräfte ist in diesem Lösungsmittel allerdings ein beträchtlicher Aufwand zur

sterischen Abschirmung des Chromophors vonnöten. UV/Vis-Studien an mit Oligoethylenglykol-Dendronen substituierten PBIs kommen zum selben Ergebnis.^[104]

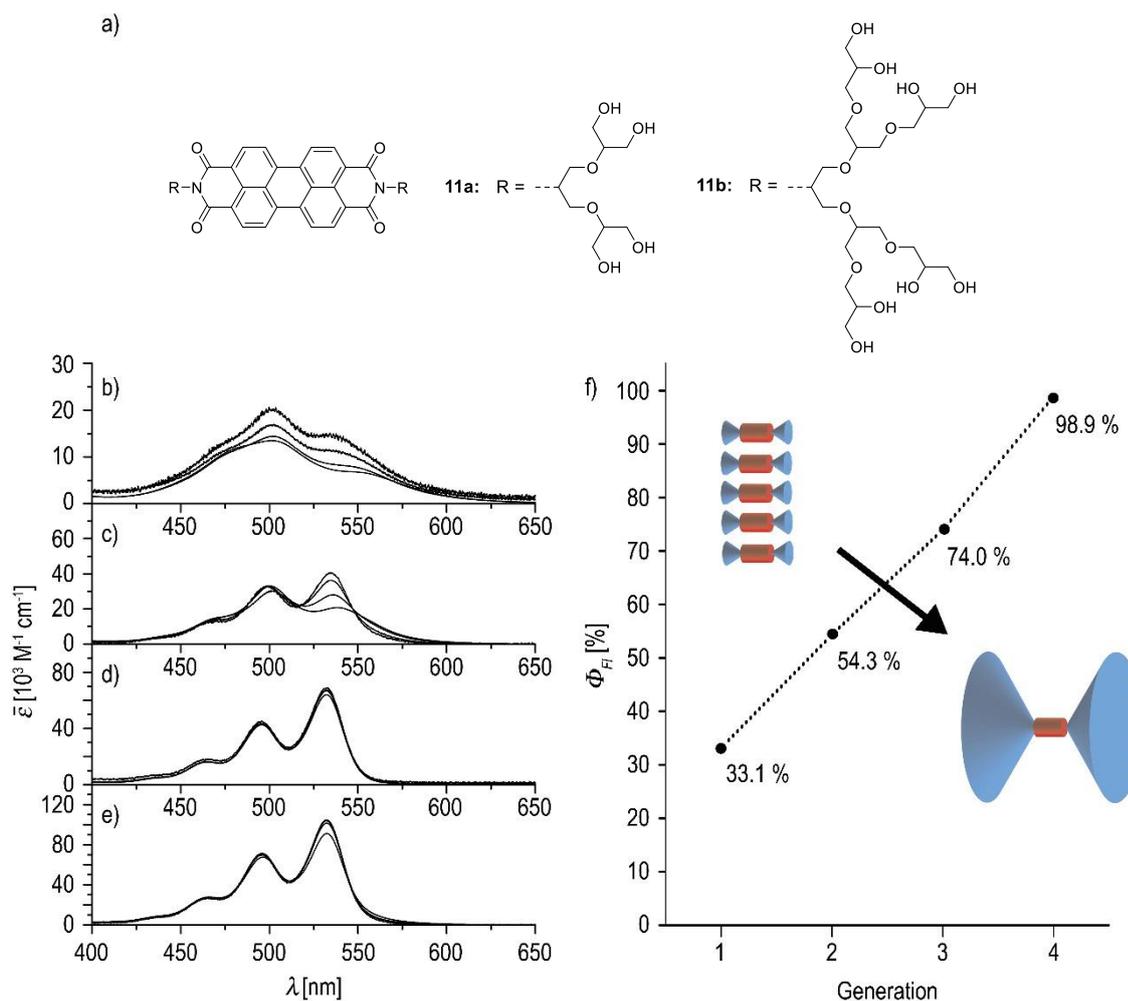


Abbildung 6. a) Chemische Strukturen von **11a,b**. b-e) UV/Vis-Absorptionsspektren wässriger Lösungen von Polyglycerol-Dendron-substituierten PBIs der 1. (b), 2. (c), 3. (d) und 4. Generation (e) im Konzentrationsbereich von 10^{-4} bis 10^{-6} M. f) Effekt der Dendronsubstituenten auf die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{Fl} der PBI-Chromophore bei größtmöglicher Verdünnung ($\sim 10^{-7}$ M). Wiedergabe mit Genehmigung von [103]. Copyright (2010) RSC Publishing.

Die Aggregation der PBIs kann aber auch mit einfacheren Maßnahmen, wie der Einführung mehrfach geladener ionischer Seitenketten, verhindert werden, was durch Untersuchungen an Spermin-funktionalisierten PBIs (**12**, **13**) gezeigt werden konnte (Abbildung 7).^[105] So liegt das Bolaamphiphil **12** in wässriger Lösung bei niedriger Konzentration molekular gelöst bei nahezu neutralem pH-Wert vor. In der hier weitgehend protonierten Form verhindern offensichtlich die positiv geladenen Seitenketten aufgrund elektrostatischer Abstoßung die π - π -Stapelung. Die Fluoreszenzquantenausbeute erreicht daher beachtliche 90% für **12**. Bei steigender Konzentration von Bolaamphiphil **12** in Wasser setzt jedoch eine Aggregation ein, welche allerdings auch mit einem pH-Anstieg auf 4 einhergeht. Dies erklärt sich dadurch, dass im Aggregat Protonen der Seitenketten an das umgebende Wasser abgegeben werden, um die

elektrostatische Abstoßung zu minimieren. Zum anderen können H-Brücken zwischen positiv geladenen Ammoniumgruppen und neutralen Amingruppen der Seitenketten unterstützend auf die π - π -Stapelung der PBIs wirken. Vergrößert man den Abstand zwischen den protonierten Amingruppen und dem PBI-Kern durch Einführung aliphatischer Spacereinheiten (**13a-c**), so erhöht sich die Aggregationstendenz verbunden mit einer Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute. Aufgrund hydrophober Wechselwirkungen dieser Spacereinheiten untereinander werden die π - π -Stapel zusätzlich stabilisiert und damit die Aggregation begünstigt. AFM- und TEM-Studien zeigten, dass die Moleküle sich zu langen stäbchenförmigen Verbänden ordnen, die in ihrer Länge und in ihrem Durchmesser mit der Spacerlänge wachsen (Abbildung 7).

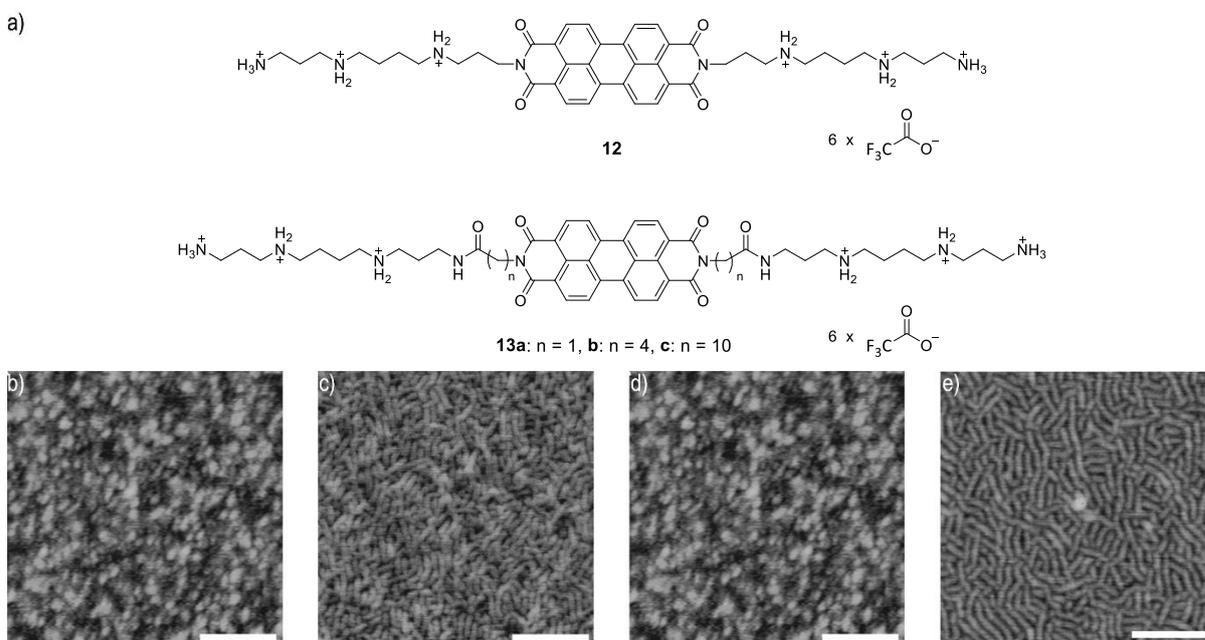
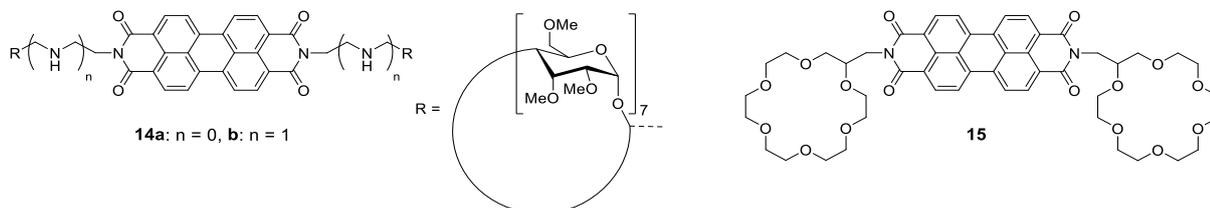


Abbildung 7. Chemische Strukturen der Spermin-funktionalisierten Bolaamphiphile **12** und **13** (a), sowie AFM-Aufnahmen von wässrigen Lösungen ($c = 10^{-3}$ M) von **12** (b) und **13a** (c), **13b** (d), **13c** (e), die auf Mica durch Rotationsbeschichtung aufgetragen wurden. Die Maßstabskala entspricht 50 nm. Wiedergabe mit Genehmigung von [105]. Copyright (2010) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

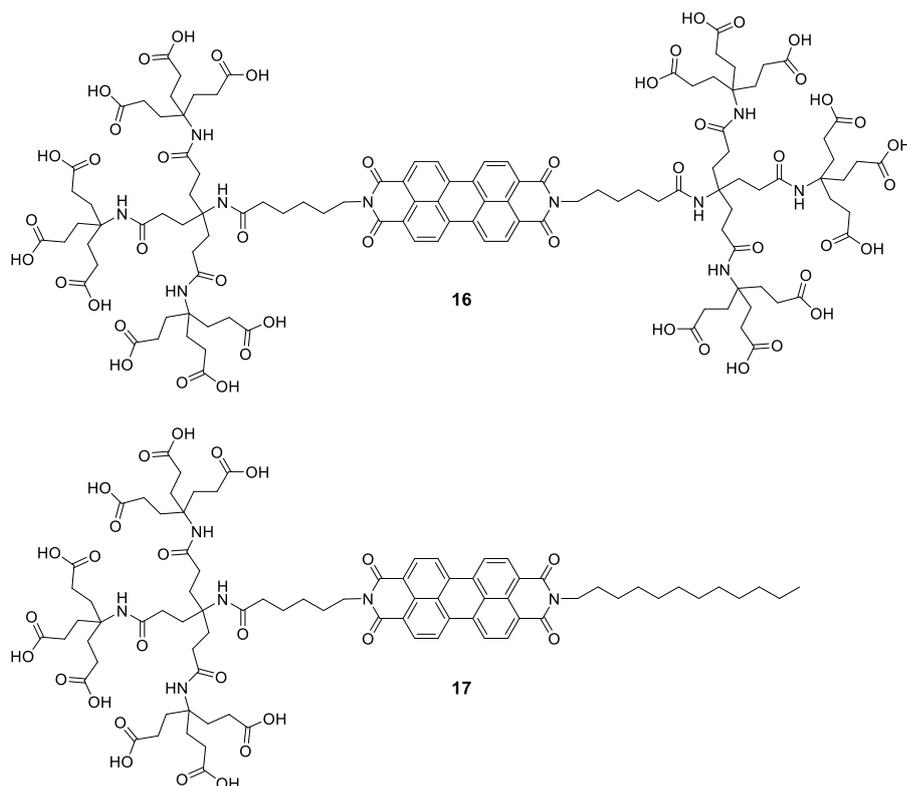
Ähnliche fluoreszierende stäbchenartige Nanostrukturen bilden sich auch bei der Selbstorganisation des β -Cyclodextrin-substituierten PBI **14a** (Schema 5) in Wasser aus.^[106] Die Einführung einer protonierbaren Aminogruppe in unmittelbarer Nähe zum PBI-Kern ermöglicht eine interessante pH-abhängige Kontrolle des Aggregationsvermögens. Während für die protonierte Form von **14b** lediglich kleine Aggregate entstanden, bildet die deprotonierte Form größere, schuppenförmige Strukturen.^[107] Größere partikuläre Aggregate wurden auch für das Kronenether-funktionalisierte PBI **15** beschrieben.^[108] Diese lassen sich

in einfacher Weise mittels D4 Glasfiltern abtrennen, scheinen aber dennoch langzeitstabile Dispersionen in Wasser auszubilden.



Schema 5. Chemische Strukturen β -Cyclodextrin-funktionalisierter PBIs **14a,b** und eines Kronenether-substituierten PBIs **15**.

Eine weitere Klasse interessanter, wasserlöslicher PBIs wurde von Hirsch und Mitarbeitern eingeführt. Newkome-Dendrone bewirken hier als hydrophile Substituenten in Imidpositionen sowohl eine ausreichende Wasserlöslichkeit als auch über ihre Größe und ihren anionischen Charakter einen aggregationshemmenden Effekt.^[109] Das mit Dendronen der ersten Generation versehene Bolaamphiphil zeigt dabei wiederum die typischen Merkmale aggregierter PBIs, ein breites Absorptionsspektrum mit hypsochrom verschobenem Absorptionsmaximum und schwache Fluoreszenz. Beim symmetrischen PBI mit den Dendronsubstituenten der zweiten Generation (**16**) (Schema 6) wird dagegen der aromatische Kern bereits effektiv abgeschirmt und in niedriger Konzentration liegt es daher molekular gelöst vor, was sich in einer verstärkten Emission widerspiegelt. Dies scheint nicht nur eine Konsequenz des wachsenden sterischen Anspruchs der Dendrimer-Einheit zu sein, sondern auch einer elektrostatischen Abstoßung, da die 18 Carboxylgruppen bei neutralem pH-Wert größtenteils deprotoniert vorliegen. Anhand von TEM-Aufnahmen konnte veranschaulicht werden, dass das Bolaamphiphil mit Newkome-Dendronen der ersten Generation stärker zur Aggregation neigt als das mit Dendronen der zweiten Generation und deshalb größere Aggregate ausbildet. Die Aggregate sind dabei ungleichförmig. Interessanterweise lassen sich aber definierte Aggregate erhalten, wenn ein Dendronsubstituent durch eine Dodecylkette, wie in PBI **17**, ersetzt wird. Das resultierende Amphiphil lagert sich dann in Wasser zu sphärischen Micellen zusammen, bei denen die hydrophilen Newkome-Dendrone dem umgebenden, wässrigen Medium zugewandt sind und die Alkylketten den hydrophoben inneren Kern bilden. In weiterführenden Studien wurden zur Erhöhung der molekularen Ordnung in Aggregaten chirale Alanin- und Lysinreste zwischen PBI und Newkome-Dendrongerüst eingebaut, um so eine diastereoselektive Selbstassemblierung zu erzielen.^[110]



Schema 6. Chemische Strukturen von mit Newkome-Dendronen substituierten PBIs **16**, **17**.

2.2.3 Micellen, Vesikel und Membranen durch Selbstassemblierung von PBIs

Eine Voraussage der durch π - π -Stapelung entstehenden supramolekularen Architekturen ist schwierig, insbesondere für amphiphile Bausteine in Wasser, wo der hydrophobe Effekt einen maßgeblichen Einfluss nimmt. Die Ausbildung unterschiedlicher Aggregatformen sowie deren Größe hängt von zahlreichen Faktoren, wie z.B. Temperatur,^[111] Konzentration,^[112] der Zusammensetzung des Lösungsmittels,^[113] der molekularen Struktur und Form der Bausteine,^[85a, 98] sterischen Wechselwirkungen einzelner Molekülteile und der Anwesenheit bestimmter Additive,^[114] sowie dem relativen Verhältnis von hydrophoben und hydrophilen Molekülteilen^[55] ab. Im Falle amphiphiler Block-Copolymere kann zudem die Größe dieser supramolekularen Strukturen durch das Molekulargewicht des Polymers beeinflusst werden.^[115]

Wie im vorherigen Kapitel besprochen, üben Substituenten durch ihre Größe oder Ladung einen entscheidenden Einfluss auf die Aggregationsstärke von PBIs in Wasser aus. Der Einfluss von Formfaktoren hingegen sowie die Möglichkeiten, welche sich durch Mischungen verschiedener PBIs ergeben, wurde von der Würthner-Gruppe erstmals vor wenigen Jahren untersucht.^[98] Anhand der amphiphilen, unsymmetrisch substituierten PBIs **18** und **19** konnte

demonstriert werden, dass auf Basis des Verhältnisses der hydrophilen und hydrophoben Packungsparameter^[55a] der beteiligten Moleküle die Morphologie der entstehenden Aggregate vorhergesagt werden kann (Abbildung 8).

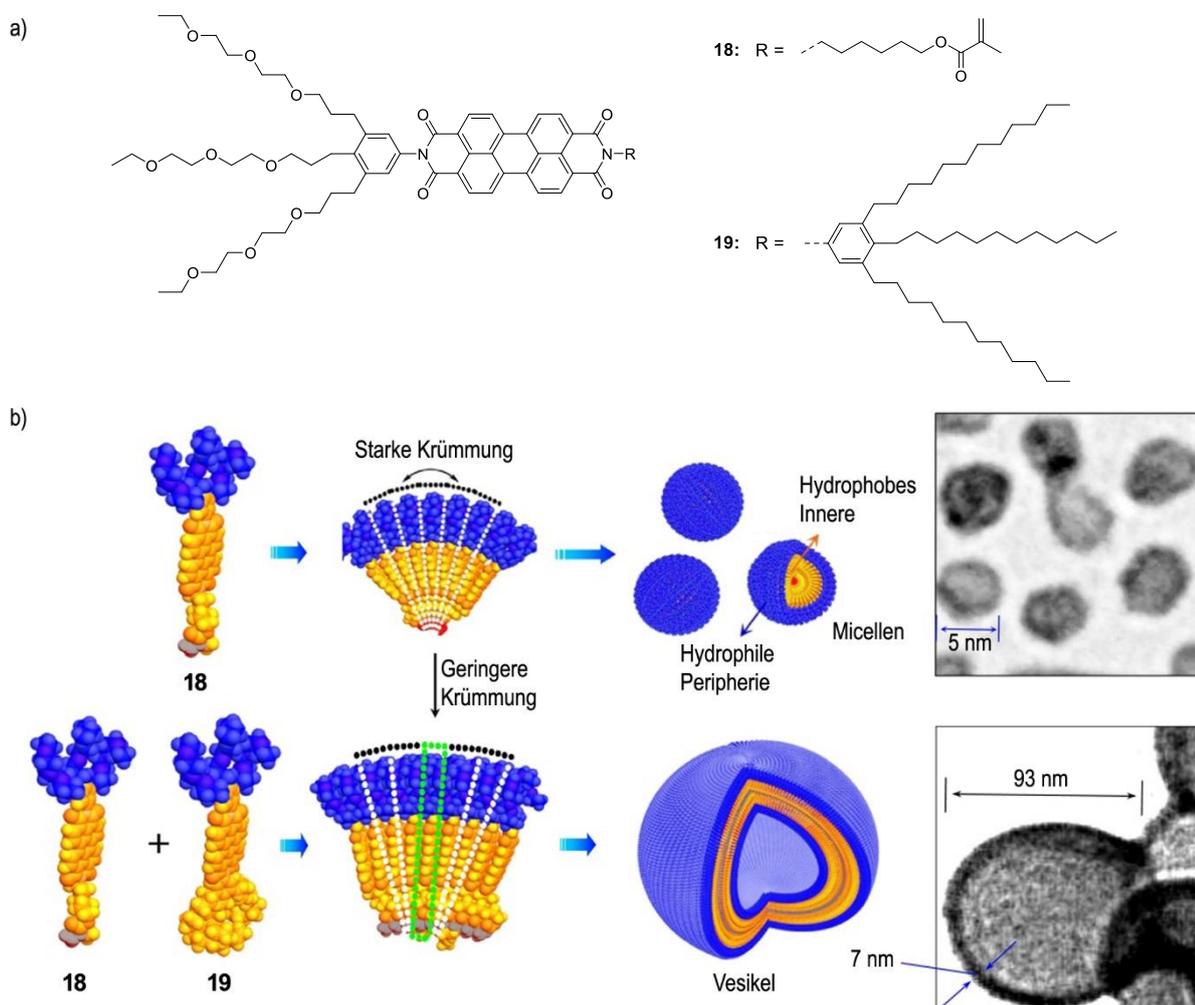


Abbildung 8. a) Chemische Strukturen der amphiphilen PBIs **18** und **19**. b) Schematische Darstellung der Bildung von Micellen durch Selbstassemblierung von PBI **18** und Vesikel durch Co-Assemblierung von PBI **18** und PBI **19**. Wiedergabe mit Genehmigung von [14]. Copyright (2012) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Das Amphiphil **18** mit einer hydrophoben Hexylesterkette am einen Ende und hydrophilen Triethylglykol-Ketten am anderen lagert sich aufgrund seiner keilförmigen Geometrie zu Micellen mit einem Durchmesser von 4–6 nm zusammen, bei denen der hydrophobe Teil den inneren Kern bildet und die hydrophilen Ketten mit dem umgebenden wässrigen Medium wechselwirken. Lässt man jedoch **18** mit dem hantelförmigen PBI **19** co-aggregieren, so bilden sich Vesikel mit einer Doppelschichtmembran. Eine Mischung von **18** und **19** im Molverhältnis 8:1 in einem H₂O/THF (2%)-Gemisch führt zur Bildung von sphärischen Strukturen mit einem Durchmesser von knapp 100 nm und einer Membrandicke von 7–8 nm. Letzterer Wert entspricht in etwa der doppelten Länge der PBI-Monomere und ist somit ein Indiz für eine

Doppelschichtmembran. Wurde der Anteil von **19** erhöht, so bildeten sich Vesikel mit größerem Durchmesser, wurde er erniedrigt, so bildeten sich Vesikel mit kleinerem Durchmesser.^[98] Durch den höheren Anteil an **19** vergrößert sich der hydrophobe Anteil im Aggregat, der insgesamt zu einer Verringerung der Oberflächenkrümmung und somit zu einer Vergrößerung des Vesikels führt. Bei der Selbstassemblierung von **18** ist die Krümmung im Aggregat dagegen maximal und die Bildung der wesentlich kleineren Micellen wird möglich. Die Strukturen konnten mittels TEM, dynamischer Lichtstreuung (DLS) sowie aufgrund ihrer intensiven Fluoreszenz auch mittels konfokaler Fluoreszenzmikroskopie charakterisiert werden.^[98] Um die supramolekulare Struktur der erhaltenen Vesikel zu stabilisieren, lassen sie sich durch Photopolymerisation der Doppelbindung am Ende der hydrophoben Seitenkette fixieren. Die kovalente Verknüpfung erfasst somit die aktuelle Aggregatstruktur und -größe und erhöht deren morphologische Stabilität gegenüber äußeren Einflüssen.

Mit der Herstellung von Vesikeln aus amphiphilen Perylenbisimidinen wurde ein durch eine photoaktive Membran abgetrennter Reaktionsraum in einem wässrigen Medium generiert. In weiteren Arbeiten wurden dann diese Vesikel mit wasserlöslichen, protonierbaren Bispyrenderivaten beladen, die unter basischem pH nach optischer Anregung mit UV-Licht einen Förster-Resonanz-Energietransfer (FRET) auf die als Akzeptor fungierende PBI-Membran bewirken können (Abbildung 9).^[116] In saurer Lösung erfolgt dieser FRET-Prozess dagegen nicht, so dass die PBI-Membran hier nicht angeregt wird. Der Grund liegt im Protonierungsgrad der Stickstoffatome des Bispyrens, welches in saurer Lösung in einer gestreckten Konformation und im Basischen in einer gestapelten Konformation vorliegt. Während die gestapelte Konformation eine grüne Excimer-Emission bei 460-540 nm aufweist, emittiert die nicht-gestapelte Konformation blaues Licht zwischen 370 und 420 nm. Je nach pH-Wert variiert also die Emission des Bispyrens. Unter stark basischen Bedingungen (pH-Werte 11 – 13) überlappt das Emissionsspektrum des Pyrenexcimers nahezu komplett mit dem Absorptionsspektrum der Perylenbisimid-Doppelschichtmembran, d.h. hier findet der effizienteste Energietransfer vom Pyren auf die PBI-Membran statt. Infolge dieses Energietransfers fluoresziert die Membran bei einer optischen Anregung der Pyrene. Die spektrale Lage und die Bandenform der von der Membran ausgehenden PBI-Emission stehen in Einklang mit der zuvor für einfache PBI-Stapel (Abbildung 5) diskutierten strukturellen Relaxation angeregter PBIs unter Population excimerartiger angeregter Zustände. Der spektrale Überlapp von Donor und Akzeptor resultiert insgesamt in einer pH-abhängigen Fluoreszenz, welche bei pH 9 den diagnostisch besonders interessanten Weißlicht-Punkt durchläuft (Abbildung 9).

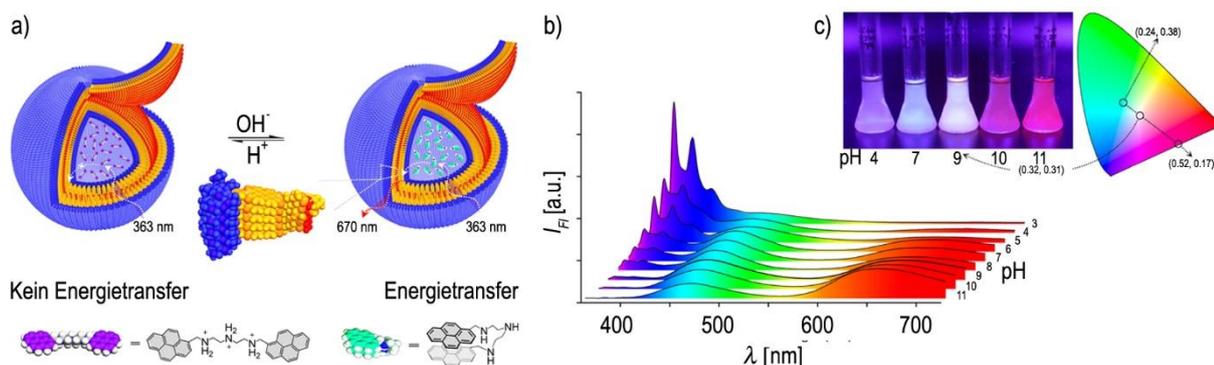


Abbildung 9. a) Schematische Darstellung des pH-abhängigen Förster-Resonanz-Energietransfers in Pyrenonor-beladenen PBI-Vesikeln. b) Fluoreszenz-Spektren sowie c) eine Abbildung von Donor-beladenen Vesikeln in wässriger Lösung bei verschiedenen pH-Werten unter UV-Licht (366 nm) mit einem CIE 1931 Chromatizitätsdiagramm. Wiedergabe mit Genehmigung von [116]. Copyright (2009) Nature Publishing Group.

Ein weiteres amphiphiles PBI mit einer Galactosyleinheit als hydrophile Gruppe (**20**) wurde von Faul und Mitarbeitern beschrieben. Dieses bildet in einem 1:1-Gemisch aus Wasser und THF rechtsgängige superhelikale Strukturen von 100 nm Durchmesser aus (Abbildung 10).^[117] Diese bestehen aus Bündeln einzelner helikaler Fasern, bei denen die Galactoseeinheiten durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Zuckereinheiten für hochgeordnete Strukturen sorgen.

Liu und Mitarbeiter untersuchten das Aggregationsverhalten des amphiphilen Cyclodextrin-PBI-Konjugats **21**.^[113a] Im Vergleich zum zuvor diskutierten Bolaamphiphil **14** weist PBI **21** ein stärkeres Aggregationsvermögen auf, weil das Fehlen einer Cyclodextrin-Einheit die π - π -Stapelung der PBIs weniger beeinträchtigt, die zudem aufgrund hydrophober Wechselwirkungen der Alkylketten verstärkt wird. Die Morphologie dieser PBI-Aggregate wird maßgeblich durch die Solvenszusammensetzung beeinflusst.^[113a] So belegten TEM- und SEM-Aufnahmen die Bildung von Nanoröhren in reinem Methanol, in denen die PBIs sich in rotierender Weise^[97] aufeinanderstapeln und die hydrophilen und hydrophoben Reste eher zufällig nach außen weisen. In wasserhaltigen Lösungen kommt der amphiphile Charakter des Moleküls dann verstärkt zum Tragen. In einer H₂O/MeOH-Mischung (4:6) konnte die Bildung von kompakteren Aggregaten beobachtet werden, in denen die hydrophoben Alkylketten sich der Solvensumgebung entziehen und die Cyclodextrinreste nach außen zeigen. Definiert wird die Anordnung der Moleküle bei höherem Wasseranteil (H₂O:MeOH = 9:1) und in diesem Fall wurde von vesikulären Strukturen berichtet. Diese Vesikel wurden in einer Poly(vinylidenfluorid)-Membran eingebettet und für den auf Fluoreszenzlöschung beruhenden Nachweis organischer Amine in der Gasphase verwendet. Diese Analyten können von der Cyclodextrineinheit gebunden werden, was eine Verringerung der excimerartigen Fluoreszenz zur Folge hat, die aus Sicht der Autoren auf zwei Faktoren beruht: Zum einen findet ein

photoinduzierter Elektronentransfer des Analyts auf das elektronenarme PBI statt, zum anderen bewirkt die Einlagerung des Analyts eine Störung der wohl geordneten Aggregatstruktur und damit auch der Excitonenwanderung im Aggregat. Dies erklärt auch, warum PBI **21** für diese Anwendung besser geeignet ist als das Bolaamphiphil **14**. Letzteres aggregiert nicht so stark und bildet deshalb auch keine hoch geordneten, ausgedehnten Strukturen aus.

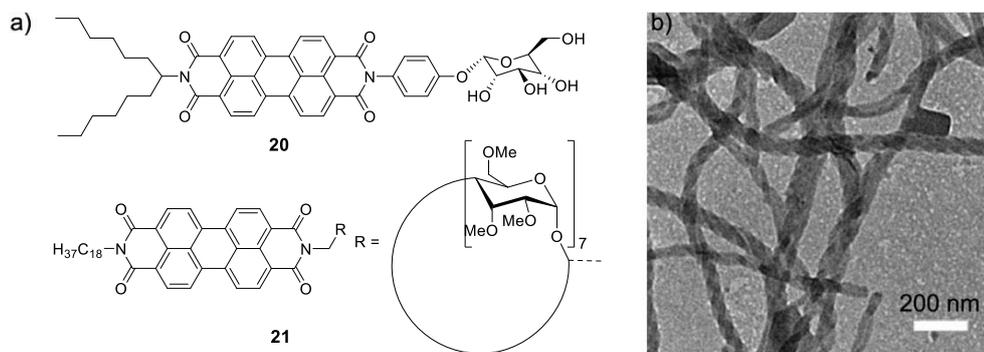


Abbildung 10. a) Chemische Strukturen amphiphiler PBIs **20** und **21**. b) Helikale Nanostrukturen in einer TEM-Aufnahme von **20** aus einem 1:1-Gemisch aus THF und Wasser. Wiedergabe mit Genehmigung von [117]. Copyright (2011) RSC Publishing.

Ebenfalls für die Anwendung als Sensor für Amine wurde das in Imidposition mit Trimethylammoniumgruppen symmetrisch substituierte PBI **22a** vorgestellt (Abbildung 11a), das als Gegenionen Iodid enthält. Es bildet eindimensionale Nanoröhren aus, wenn es in wässriger Lösung vorliegend auf Silicium aufgebracht wird und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur langsam verdunstet. Aus einer Lösung in Methanol bilden sich dagegen Nanostäbchen aus, die innen nicht hohl sind. Die Verwendung der unterschiedlichen Lösungsmittel hat hier offensichtlich auch ungleiche Kristallisationsprozesse zur Folge, zumal **22a** in Wasser stark aggregiert vorliegt und in Methanol überwiegend monomer. Beide Nanostrukturen wurden für den auf Messung der elektrischen Leitfähigkeit beruhenden Nachweis organischer Amine angewendet und zeigten besonders gegenüber Reduktionsmittel mit Elektronendonorguppen wie Hydrazin oder Phenylhydrazin hohe Sensitivität. Aufgrund der größeren Oberfläche sind dabei die aus der wässrigen Lösung erhaltenen hohlen Nanoröhren effektiver als die stäbchenförmigen Aggregate, die aus der Methanol-Lösung erhalten wurden.^[118] Des Weiteren fand dieses positiv geladene PBI durch elektrostatische Selbstassemblierung mit negativ geladenen Polyelektrolyten in Dünnschichten Anwendung.^[119]

S.-W. Tam-Chang *et al.* untersuchten in einer interessanten Arbeit strukturelevante Effekte dieses (**22b,c**) und ähnlicher ionischer PBIs (**23**, **24**) auf deren lyotrop-flüssigkristalline Eigenschaften.^[120] Trotz unterschiedlicher Ammonium-Seitenketten und Gegenionen zeigten

diese PBIs ein ähnliches Aggregationsverhalten und ähnliche optische Eigenschaften in Wasser. Sie bilden chromonische flüssigkristalline Phasen, die sich bei Konzentrationserhöhung durch den Übergang von einer isotropen in eine nematische Phase (N) und schließlich in eine hexagonale Phase (M) auszeichnen.^[121] Dem entsprechend bilden sowohl **22b** als auch **23a** zunächst eine nematische Phase, während sie in hohen Konzentrationen eine hexagonale Phase einnehmen (Abbildung 11b, c). Protonierung oder Methylierung der terminalen Aminogruppe dieser PBIs haben somit nur einen geringen Einfluss auf die Phaseneigenschaften, während der Einfluss des Gegenions größer ist. Für **24** wurde im Vergleich zu **22b** und **23a** der Übergang von der isotropen in die nematische Phase erst bei wesentlich höheren Konzentrationen beobachtet. Eine weitere Konzentrationserhöhung resultierte dann in der Bildung von Kristallen und nicht in einer hexagonalen Phase (Abbildung 11d, e). Die beiden Methylgruppen zwischen PBI-Kern und Ammoniumgruppe in **24** ermöglichen somit ein anderes Packungsverhalten, welches den flüssigkristallinen Phasenbereich reduziert.

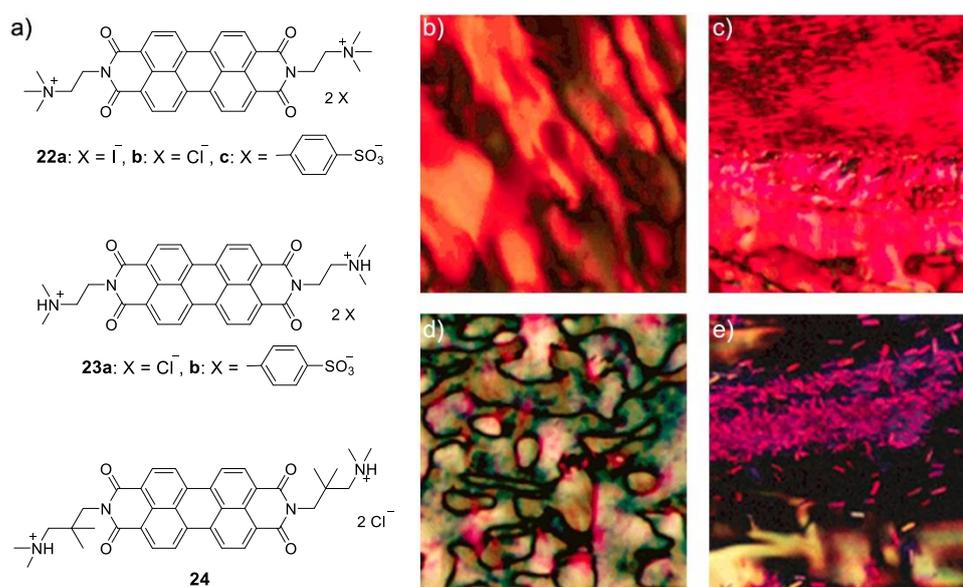
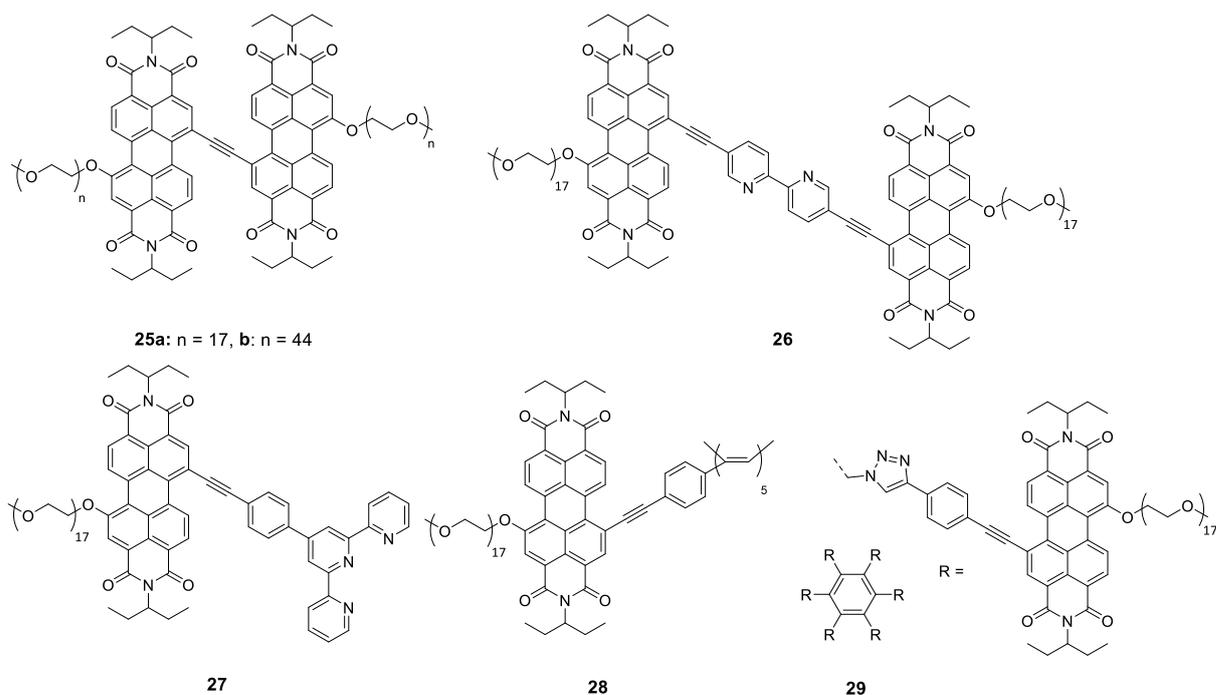


Abbildung 11. a) Chemische Strukturen ionischer PBIs **22**, **23**, **24**. b-e) Repräsentative optische Texturen, die für verschiedene chromonische flüssigkristalline Phasen der PBIs **22b** und **24** in Wasser beobachtet wurden. b) N Phase von **22b** (6.8 wt %); c) körnige M Phase von **22b**; c) Schlieren Textur für die N Phase von **24** (18.8 wt %); d) Kristalle nach dem Verdampfen des Lösungsmittels einer Lösung von **24** aus der N Phase. Wiedergabe mit Genehmigung von [120a]. Copyright (2008) American Chemical Society.

Rybchinski und Mitarbeiter synthetisierten eine Serie amphiphiler PBIs, welche Polyethylenglycol (PEG)-Ketten an einer Buchtposition aufweisen (Schema 7), und untersuchten detailliert deren Aggregationseigenschaften in wässrigem Medium, auch unter dem Einfluss bestimmter Additive.^[122] Verbindung **25a**, die aus zwei PBI-Einheiten besteht,

bildet in einer 4:1-Mischung aus Wasser und THF mehrere Mikrometer lange Nanofasern aus.^[123] Unter Zusatz des Reduktionsmittels Natriumdithionit wurde eine dramatische Farbveränderung der Aggregatlösung im H₂O/THF (4:1)-Gemisch von grün zu rot sowie ein drastischer Abfall der Viskosität beobachtet. Es wird vermutet, dass **25a** bis zum Trianion reduziert wird und daher im wässrigen Medium wesentlich besser löslich wird. Infolge dessen lösen sich die Nanofasern auf und Micellen sind nun die vorherrschende Aggregatform. Dieser Prozess ist reversibel. Setzt man die Probe dem Luftsauerstoff aus, erfolgt eine Reoxidation und die faserartigen Aggregate werden zurückgebildet. Kürzlich veröffentlichte Berechnungen haben in der Tat gezeigt, dass das Dianion eines einfachen Perylenbisimids aufgrund seiner Aromatizität auch in Wasser ungewöhnlich stabil ist.^[124] Diese Befunde stehen in Einklang mit der Tatsache, dass Perylenbisimide zunächst nicht für ihren heute wichtigsten Einsatz als Rotpigmente, sondern als Küpenfarbstoffe entwickelt wurden.^[125]



Schema 7. Chemische Strukturen der in Buchtposition PEG-substituierten PBIs **25 – 29**.

Das **25a** zugrunde liegende PBI-Grundgerüst wird dagegen auch in Wasser löslich, wenn längere OEG-Ketten verwendet werden (**25b**). Interessanterweise zeigen beide strukturverwandten PBIs ein völlig verschiedenes Aggregationsverhalten. Für **25b** wurde erst kürzlich publiziert, dass es in reinem Wasser abhängig vom Präparationsweg in zwei isomeren supramolekularen Polymeren resultiert.^[126] Beide Isomere unterscheiden sich in den optischen und elektronischen Eigenschaften, wobei sich das ungewöhnlich stabile kinetische Isomer in

das thermodynamische durch THF-Zugabe überführen lässt. Die Autoren argumentieren, dass THF in diesem Fall die hydrophobe Wechselwirkung derart abzuschwächen scheint, dass sich die Chromophoreinheiten reorganisieren können.

Im Unterschied zu **25a,b** sind in **26** die beiden PBI-Einheiten über eine Bipyridylbrücke verknüpft. Auch dieses Molekül bildet in wässrigem Medium einheitliche, faserförmige Strukturen, die aber in einem dreidimensionalen supramolekularen Netzwerk ein ungewöhnlich stabiles Hydrogel bilden, das ohne sichtbare Änderung mindestens für eine Stunde auf 70 °C erhitzt werden kann (Abbildung 12a,b).^[127] Unter reduktiven Bedingungen geht dieses Gel in eine fluide Lösung über. Da auch dieser Prozess reversibel ist, kann das Gel durch Luftsauerstoff zurückgebildet werden. Interessanterweise kann das Lösungsmittel quantitativ entfernt werden, ohne dass dies die Struktur der geordneten PBI-Fasern beeinflusst. Trotz der lediglich nicht-kovalenten Bindung zwischen den PBIs widersteht das robuste Netzwerk äußeren mechanischen Einflüssen. Indem sie die Aggregatlösung filtrierten, gelang den Autoren die Isolierung einer porösen, supramolekularen Schicht, die als Membran fungieren kann (Abbildung 12c-e).^[128]

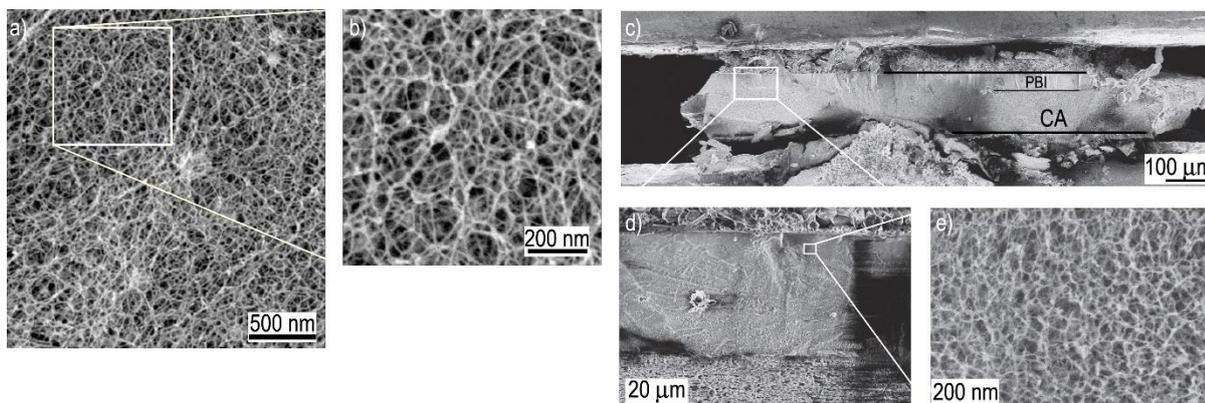


Abbildung 12. a) Cryo-REM Bild einer Probe aus einer Lösung von aggregiertem **26** (10^{-4} M) in einer 4:1-Mischung aus Wasser und THF. b) Eine Vergrößerung des umrandeten Bereichs aus (a). Wiedergabe mit Genehmigung von [127]. Copyright (2009) American Chemical Society. c) Querschnitt einer 1 x 1 mm Fläche der supramolekularen Membran (0.65 mg **26** pro cm^2) auf Celluloseacetat (CA). d) Vergrößerung aus (c), die die Abgrenzung zwischen grober CA-Schicht und der feineren PBI-Membran kennzeichnet. e) Hochaufgelöste Vergrößerung der PBI-Membran. Wiedergabe mit Genehmigung von [128]. Copyright (2011) Nature Publishing Group.

Dies wurde an wässrigen Lösungen von Goldnanopartikeln demonstriert, die nach ihrer Größe aufgetrennt werden konnten. Kleine Goldnanopartikel, maximal 5 nm groß, konnten die Membran passieren, während größere zurück blieben. Diese Membran lässt sich recyceln, indem man sie in organischen Lösungsmitteln auflöst und durch Zugabe von Wasser den Selbstorganisationsprozess erneut initiiert.

PBI **27** besitzt mit einer in Buchtposition angebrachten Terpyridineinheit eine Ankerfunktionalität, die insbesondere weiche Übergangsmetallkationen binden kann. In Anwesenheit verschiedener Kationen ordnet sich das Molekül daher auch unterschiedlich an und verschiedene Morphologien konnten beobachtet werden.^[129] PBI **27** alleine bildet in wässrigem Medium lange fadenartige Strukturen, die aus einer Aneinanderreihung einzelner Segmente bestehen, in denen wiederum nur die PEG-Ketten dem Wasser zugewandt sind. Bindet dieses PBI das Metallkation Pd^{2+} , so bilden sich ebenfalls lange, faserartige Strukturen aus, die allerdings einen röhrenartigen Aufbau aufweisen. Den inneren Hohlraum umschließen die Rezeptoreinheiten, deren kationische Pd-Zentren die Oberfläche bilden. Bei der Bindung von Ag^+ bildet **27** bevorzugt ein zweidimensionales Aggregat.

In Gegenwart von Platinkationen bildet PBI **27** überwiegend vesikuläre Aggregate mit einer Doppelschichtmembran, zu deren Entstehung womöglich Pt-Pt-Wechselwirkungen zwischen zwei benachbarten Komplexen beitragen.^[129] Über die Thiolgruppe von Cysteinresten, die an das koordinierte Platin binden, ließen sich außerdem Tripeptidgerüste mit dem PBI verknüpfen.^[130] Bei der Selbstassemblierung dieser Komplexe im wässrigen Medium konnten kinetische Zwischenstufen spektroskopisch und elektronenmikroskopisch erfasst werden. Unter dem Einfluss starker hydrophober Wechselwirkungen von PBIs in Wasser erfolgt die Ausbildung äquilibrierter supramolekularer Strukturen somit nur verzögert. Das hier beschriebene Strukturmotiv konnte auch in PBI-Oligomere eingebaut werden. Das PBI-Pentamer **28** bildet in wässriger Lösung ein zweidimensionales Netzwerk,^[131] während sich das PBI-Hexamer **29** in einer Wasser/THF-Mischung (7:3) zu röhrenartigen Strukturen zusammenlagert, die begrenzte Excitonenwanderung und somit lokalisierte Emission aufweisen. Für die Aggregation von **29** wurde darüber hinaus eine hohe Bindungskonstante von etwa 10^9 M^{-1} berichtet, welche in Einklang mit den in 2.2.2 beschriebenen thermodynamischen Daten für **PBI 1** steht.^[132]

2.2.4 π - π -Stapelung von PBIs in und mit DNA

Die herausragenden Fluoreszenz- und Elektronenakzeptor-Eigenschaften von PBIs erscheinen besonders interessant im Hinblick auf einen diagnostischen Einsatz bei Interkalation in Ribonucleinsäuren (RNA) oder Desoxyribonucleinsäuren (DNA). Diesem Thema wird daher ein eigenes Kapitel gewidmet, weil es das Potential von PBIs aufzeigt, Biomakromoleküle sowie ihre physiologische Funktion anhand veränderter Absorptionseigenschaften, eines veränderten Fluoreszenz-Signals oder Änderungen der elektronischen Eigenschaften zu

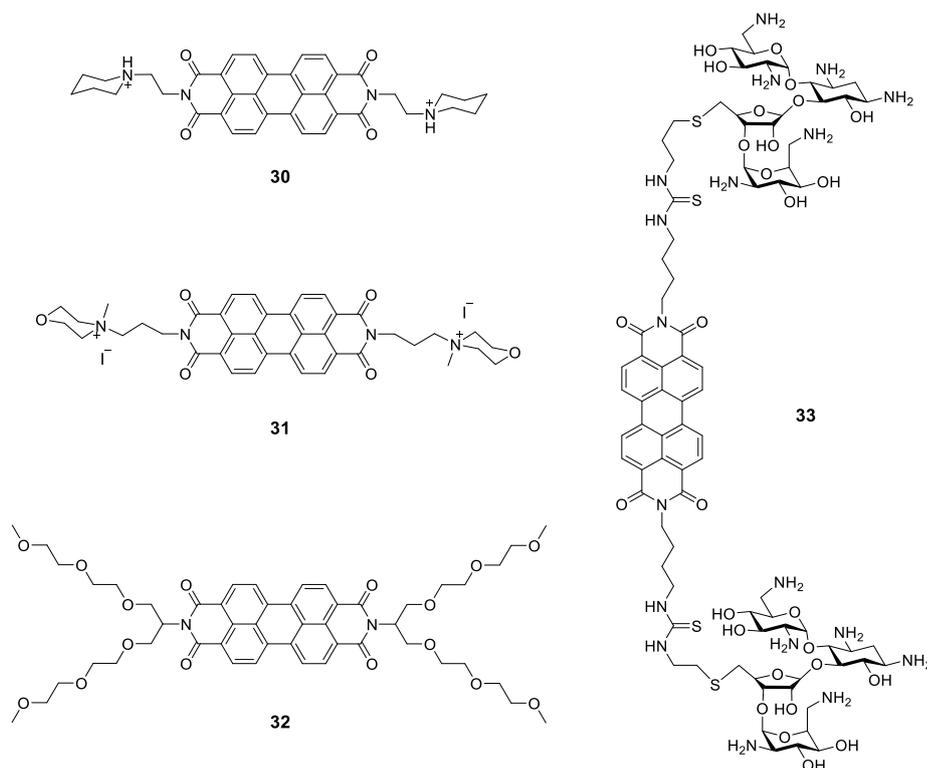
studieren. Grundsätzlich gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten, wie PBIs mit DNA wechselwirken können. Zum einen können diese Chromophore Teil eines PBI-DNA-Konjugates sein, wenn Oligonucleotide kovalent mit ihnen verknüpft wurden. Zum anderen besteht die Möglichkeit der nicht-kovalenten π - π -Wechselwirkung zwischen DNA-Basen und Perylenbisimidinen (Interkalation).

Seit langem ist bekannt, dass wasserlösliche PBIs mit DNA-Basen π -Stapel-Wechselwirkungen einzugehen vermögen. Insbesondere zeigten kationische PBI-Derivate ein enormes Potential in der Stabilisierung von DNA-G-Quartetten, eine guaninreiche Sekundärstruktur der DNA, die vor allem am Ende der Chromosomen, den Telomeren, zu finden ist und eine wichtige Rolle im Prozess der Zellteilung und DNA-Replikation spielt.^[133]

Die Telomere bestehen aus einer Aneinanderreihung der G-reichen Sequenz TTAGGG, die bis zu 25000 Basen umfassen kann. Diese Hexanucleotid-Sequenz am Ende der linearen Chromosomen garantiert die komplette Replikation der Chromosomen-DNA und schützt sie vor Fusion und Abbau. Obwohl der größte Teil der Telomer-DNA doppelsträngig vorliegt, existieren auch nicht-kanonische Basenpaare, wie die viersträngigen G-Quadruplexe, in denen die vier Guaninbasen über Hoogsteen-Wechselwirkungen^[134] eine planare Ebene bilden. Weil die Telomere mit der Zeit altern und mit jeder Zellteilung kürzer werden, entwickelte sich ein Enzymsystem, das diese Telomere biokatalytisch verlängert. Das entscheidende Enzym, die Telomerase, ist eine reverse Transkriptase, die zunächst diese G-Quartett-Strukturen entwinden muss, um die Telomere anschließend zu verlängern. Weil die Telomerase gerade in Krebszellen hohe Aktivität zeigt und überexprimiert vorliegt, wurden viele Versuche zur Inhibierung dieses Enzyms unternommen, um einen Ansatz für Krebstherapien zu entwickeln. Es zeigte sich, dass ausgedehnte π -konjugierte Moleküle G-Quartette durch Komplexbildung derart stabilisieren können, dass sie nicht mehr entwunden werden können und die Telomeraseaktivität daher gehemmt wird.^[135]

Im Hinblick auf G-Quartett-PBI-Wechselwirkungen ist das wohl am besten untersuchte PBI-Derivat das Molekül **30** (Schema 8), das zwei Piperidin-Substituenten enthält und in der Literatur daher allgemein als PIPER bezeichnet wird.^[136] Die Protonierung der Amin-Stickstoffe unter neutralen Bedingungen garantiert die Wasserlöslichkeit und stärkt die ansonsten über π - π -Wechselwirkungen zwischen dem Chromophor und einer tetramer vorliegenden, parallelen G-Quadruplex-DNA erfolgende Bindung durch elektrostatische Wechselwirkungen der positiv geladenen Ammoniumseitenketten mit dem negativ geladenen Phosphatgrundgerüst der DNA.^[136a] Zudem forciert **30** die Bildung von G-Quartetten aus DNA-Oligomeren, die zwei aufeinander folgende TTAGGG-Sequenzen

besitzen, was ohne PBI nicht möglich ist.^[136b] PBI **30** kann auch den Übergang von über Watson-Crick-Wasserstoffbrücken gepaarte Duplex-DNA in G-Quadruplex-DNA bewirken.^[136c] Studien mit einem Enzym, der Helikase Sgs1, die bevorzugt G-Quadruplex-DNA entwindet, aber in geringerem Maße auch Duplex-DNA, belegten eindrucksvoll die Selektivität der Bindung von PBI **30** an DNA.^[136d] Es konnte gezeigt werden, dass die nahezu ausschließliche Bindung von **30** an Quadruplex-DNA deren Entwindung durch dieses Enzym verhindert, während Duplex-DNA aufgrund einer fehlenden Stabilisierung durch **30** nach wie vor enzymatisch entwunden wird. Im gleichen Maße wie die Tendenz zur Aggregation von **30** vom Sauren zum Basischen zunimmt – die Protonierung im Sauren wirkt der Aggregation entgegen (siehe oben) – so nimmt auch die Bindungs-Selektivität zu. Beispielsweise ist die Selektivität von **30** für G-Quadruplex-DNA gegenüber Duplex-DNA bei pH 8.5 höher als bei neutralem pH-Wert.^[137]



Schema 8. Chemische Strukturen G-Quartett-bindender PBIs **30-33**.

Aufgrund dieser interessanten Eigenschaften ist es nicht verwunderlich, dass eine Vielzahl verschiedener in Imidposition substituierter PBIs mittlerweile in Bezug auf ihre Wechselwirkung mit G-Quartetten untersucht wurden. Schema 8 zeigt eine kleine Auswahl solcher PBIs, die im Folgenden etwas näher diskutiert werden soll. PBIs mit basischen Resten bzw. kationischen Seitenketten (**30**, **31**) erwiesen sich als am geeignetsten.^[138] Auch

ungeladene PBIs, wie **32**, stabilisieren G-Quartette, allerdings mit vergleichsweise geringer Affinität,^[139] während negativ geladene PBIs kaum binden,^[138b] was den gewichtigen Einfluss der ionischen Wechselwirkung mit dem DNA-Rückgrat verdeutlicht. Weiterhin kann die Affinität erhöht werden, wenn das PBI spezielle DNA-furchenbindende Einheiten als Substituenten enthält, wie z.B. in PBI **33**.^[140] Auch in den Buchtpositionen substituierte PBIs wurden erfolgreich getestet, wodurch sich die optischen Eigenschaften des gebildeten Komplexes variieren lassen.^[141] G-Quartette können sich auch dann ausbilden, wenn das PBI in der Imidposition mit einem guaninreichen DNA-Strang endständig verknüpft ist. Die starken π - π -Wechselwirkungen zwischen den terminalen PBIs und den DNA-Basen lenken die Zusammenlagerung der Guaninstränge, so dass bevorzugt ein tetramolekulares, paralleles G-Quartett gebildet wird.^[142] Weil nicht alle Aspekte dieses Themas, wie z. B. die Selektivität von PBIs für bestimmte Topologien von G-Quartetten und Selektivität im Vergleich zu Duplex-DNA, im Rahmen dieses Aufsatzes vertieft werden sollen, sei an dieser Stelle auf weiterführende Literatur verwiesen.^[135d, 135e]

Es ist auch seit langem bekannt, dass als Linkereinheit in DNA-Haarnadel-Konstrukte eingebaute PBIs des Weiteren auch eher ungewöhnliche DNA-Sekundärstrukturen wie DNA-Triplices durch hydrophobe Wechselwirkungen mit benachbarten DNA-Basen stabilisieren können. So wurde gezeigt, dass ein zu erfassender DNA-Einzelstrang von zwei durch einen PBI-Linker verknüpften, zum Einzelstrang komplementären DNA-Strängen gebunden werden kann unter Ausbildung einer Haarnadel-Triplex-Struktur.^[143] Watson-Crick-Basenpaarung zum einen Strang und Hoogsteen-Basenpaarung^[134] zum anderen Strang tragen zur Stabilisierung bei. Wie wirkt sich nun aber tatsächlich der kovalente Einbau des PBI-Chromophors in DNA-Sequenzen aus? Zahlreiche DNA-PBI-Konjugate, in denen PBIs mit Oligonucleotiden kovalent verknüpft sind, wurden in den letzten Jahren synthetisiert und deren Eigenschaften untersucht. Diese Arbeiten werden im Folgenden diskutiert.

Schon bald konnte aufgezeigt werden, dass DNA-PBI-Konjugate, in denen einzelsträngige DNA-Sequenzen in den Imidpositionen angebracht sind, mit komplementären DNA-PBI-Analoga hybridisieren können,^[144] wobei die daraus resultierende Duplex-DNA erhöhte Stabilität aufweist, weil dazu neben den Wasserstoffbrückenbindungen der DNA-Basen auch die π - π -Wechselwirkungen zwischen den in der Duplex-DNA gegenüber liegenden PBIs beitragen.^[144a] Wie sich aber der Einbau eines solchen PBIs in einzelsträngiger DNA auf die Aggregation auswirkt, wurde zunächst anhand eines DNA-PBI-Oligomers, in dem sich die PBI-Chromophore temperaturabhängig stapeln, untersucht.^[145] Bei Raumtemperatur werden zwischen den PBI-Einheiten des in Abbildung 13 gezeigten Polynucleotids (DNA **1**) keine

Wechselwirkungen beobachtet, weil die DNA-Sequenzen aufgrund ihrer sterischen und anionischen Eigenschaften diese offenbar verhindern. Beim Erhitzen dieses Konjugates beobachtet man dann jedoch eine π - π -Stapelung der Perylenbisimide, die zu einer Faltung dieses Polynucleotids führt. Da dieser Faltungsprozess aufgrund eines Verlustes an Konformationsentropie bei höheren Temperaturen grundsätzlich benachteiligt sein sollte, muss offenbar ein ausgeprägter entropiegetriebener hydrophober Effekt vorliegen, der die Aggregation bei höheren Temperaturen bewirkt.

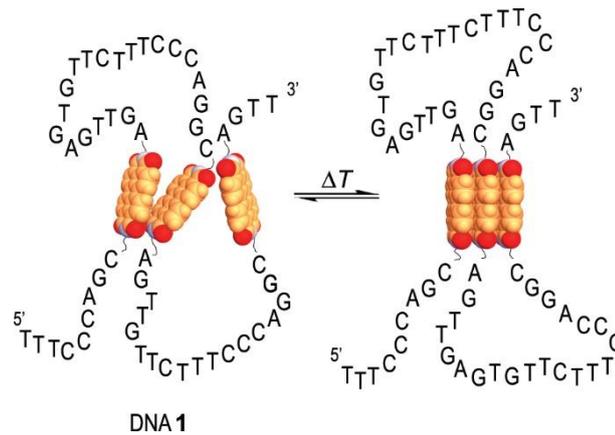


Abbildung 13. Thermophile Eigenschaften des DNA-PBI-Trimers DNA 1. Wiedergabe mit Genehmigung von [14]. Copyright (2012) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

In einer sehr viel größeren Zahl an Arbeiten konnten PBIs in doppelsträngige DNA eingebaut werden und ihre Funktion als Basenpaar-Surrogat erforscht werden. Wesentlich für diese Anwendung dürfte die Tatsache sein, dass die Molekülgröße eines PBIs in etwa derjenigen eines Basenpaares entspricht und dass es somit auch eine ähnlich starke π - π -Wechselwirkung zu benachbarten Basenpaaren in DNA aufweisen dürfte. Abbildung 14 zeigt ein Modell wie ein PBI-Chromophor am 5'-Terminus mit einem DNA-Doppelstrang π -stapeln kann. Damit dies auch in einer internen Position möglich ist, muss an entsprechender Stelle im Gegenstrang ein basenfreies 2'-Desoxyribofuranosid-Derivat eingebaut sein (X in DNA 2). In diesem Fall emittiert das PBI aufgrund von π - π -Wechselwirkungen oder photoinduzierten Elektronentransferprozessen mit den benachbarten DNA-Basen nur schwach. Temperaturabhängige Fluoreszenzspektren zeigten, dass die Emission aber auch nach Dehybridisierung nur in bescheidenem Umfang ansteigt (Abbildung 15) und die PBI-Absorptionsspektren nur eine leichte hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums bei der Dehybridisierung erfahren.^[146] Die generell nur schwache Emission spricht für eine Fluoreszenzlöschung durch Elektronentransfer-Prozesse von den elektronenreichen Basen auf das elektronenarme PBI.^[147]

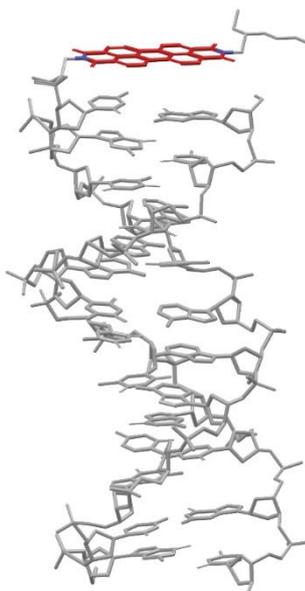


Abbildung 14. Modell der π - π -Stapelung eines an Duplex-DNA endständig angebrachten PBI-Chromophors (rot) mit benachbarten DNA-Basen. Wiedergabe mit Genehmigung von [14]. Copyright (2012) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Intensiv fluoreszierende DNA-PBI-Konjugate lassen sich allerdings konstruieren, wenn die PBI-Wechselwirkung mit sich selbst oder den benachbarten Basenpaaren unterdrückt wird. Dies gelang durch den Einbau von „Isolator“-Molekülen, die keine π -Elektronen aufweisen und daher das Chromophor vor benachbarten π -Systemen abschirmen.^[148] Ein zweiter Ansatz basiert auf der Einführung elektronenschiebender Substituenten in die PBI-Buchtpositionen. Als Folge des elektronenreicheren aromatischen Kerns tritt im Falle von *N*-Pyrrolidinyl-Substituenten kein Löschungseffekt durch benachbarte Guaninreste mehr auf.^[149]

Ist das PBI wie zum Beispiel in DNA **3** terminal an Duplex-DNA angebracht (Abbildung 15), so wird eine Excimeremission beobachtet, welche für eine Dimerisierung zweier PBI-DNA-Stränge durch Aggregation der endständigen PBIs spricht.^[150] Interessanterweise ist diese PBI-Dimeraggregatbildung nach Dehybridisierung nicht mehr möglich, was sich in monomerähnlicher PBI-Fluoreszenz bekundet. Eine vollständig intakte Sekundärstruktur ist also für die Excimerbildung Voraussetzung. In folgenden Arbeiten wurde dieses Motiv dann zum Aufbau supramolekularer DNA-Strukturen genutzt, die sich durch die starken π - π -Wechselwirkungen zwischen endständig angebrachten PBIs definiert anordnen. Das dreiarmlige Duplex-DNA-PBI-Konjugat DNA **4** (Abbildung 16) aggregiert deshalb spontan oberhalb einer kritischen Konzentration.^[151]

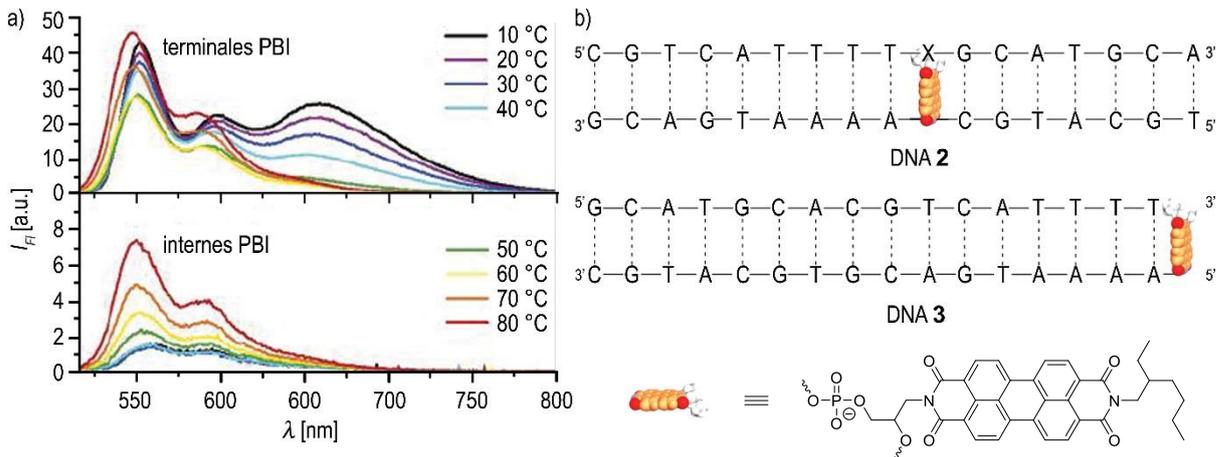


Abbildung 15. a) Temperaturabhängige Fluoreszenzspektren (2.5 μ M DNA in 10 mM Natriumphosphat-Puffer, pH 7, $\lambda_{\text{ex}} = 505$ nm) von PBI-DNA-Konjugaten mit internem PBI-Chromophor und einem Basensurrogat S (DNA 2) und terminalem PBI-Chromophor (DNA 3) sowie b) ihre schematische Darstellung. Wiedergabe mit Genehmigung von [146]. Copyright (2006) American Chemical Society.

Eine PBI-Stapelung ist auch dann möglich, wenn das Chromophor als eine Linkereinheit in einer DNA-Haarnadel-Struktur (z.B. DNA 5) oder in einem hantelförmigen DNA-Konstrukt (z.B. DNA 7) fungiert (Abbildung 16, oben rechts). Lewis und Mitarbeiter konnten eine Serie solcher PBI-DNA-Haarnadeln darstellen^[144a, 152] und zeigen, dass die PBI-Einheiten in gepufferter, wässriger Lösung nicht miteinander wechselwirken, dafür aber mit dem benachbarten Basenpaar stabile π - π -Stapel ausbilden (DNA 5). Die Wechselwirkung mit benachbarten AT-Basenpaaren führt zum Löschen der Fluoreszenz, weshalb in diesen Konjugaten die PBIs nur sehr schwach fluoreszieren. Wenn ein Überschuss an Natriumchlorid vorhanden ist, dann bilden solche DNA-Haarnadeln durch PBI-PBI-Wechselwirkungen assoziierte Dimere (DNA 6). Dieser Effekt beruht unter anderem darauf, dass die erhöhte Salzkonzentration den hydrophoben Effekt auf die π -Flächen der PBIs verstärkt und damit die Stapelung veranlasst. Die PBI-PBI-Wechselwirkung ist dann so stark, dass sie bei Temperaturerhöhung erst mit dem Schmelzen der doppelsträngigen DNA gelöst wird. Im Vergleich dazu findet bei niedrigeren Salzkonzentrationen die Dimer-Dissoziation vor der Dehybridisierung statt. Die Autoren schlussfolgerten, dass die bei genügend hoher Salzkonzentration gegebene intakte Sekundärstruktur eine Voraussetzung für ein stabiles Dimer aus zwei PBI-DNA-Haarnadeln darstellt.^[152a] Ein ähnliches Verhalten wurde für das hantelförmige PBI-DNA-Konjugat DNA 7 beobachtet, in dem die PBIs in gepufferter wässriger Lösung zunächst ein monomeres PBI-Absorptionsspektrum aufweisen, bei genügend hoher Salzkonzentration aber erneut das Auftreten von PBI-Dimeraggregaten beobachtet wird, welche die Bildung von supramolekularen Polymeren nahelegt.

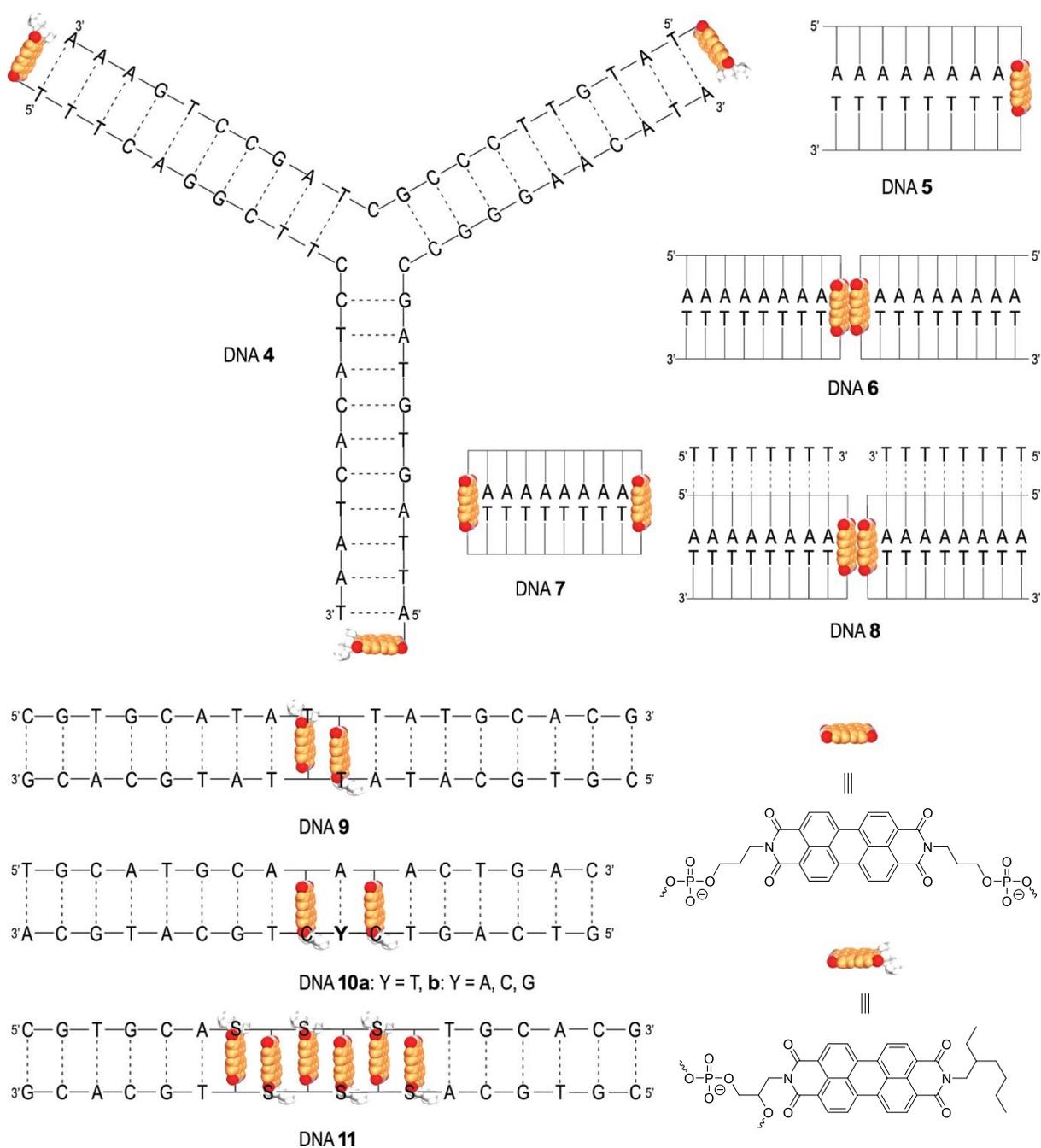


Abbildung 16. Schematische Darstellung verschiedener PBI-DNA-Konjugate (DNA 4-11). Wiedergabe mit Genehmigung von [14]. Copyright (2012) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

In der Tat konnten AFM- und TEM-Aufnahmen die Bildung verzweigter Fasern aufzeigen, die aus sieben hexagonal angeordneten DNA-Doppelstrang-Polymeren bestehen.^[153] Wenn diese DNA-Strukturen jedoch dehybridisiert werden, so stapeln sich die PBI-Einheiten intramolekular, womit dann strukturell definierte ausgedehnte Aggregatstrukturen nicht mehr zugänglich sind.^[154] Mit DNA-Haarnadeln, in denen ein GC-Basenpaar eingeführt wurde und dessen Abstand zum PBI-Linker systematisch vergrößert wurde, wurden Untersuchungen bezüglich angeregtem Zustand, Ladungstransport und Spindynamik durchgeführt.^[155]

Basierend auf diesen Haarnadel-Strukturen gelang zudem die Stabilisierung von DNA-Triplices (DNA **8**). So gelang die Darstellung verschiedener Triplices durch Bindung von Poly-(dT)-Einzelsträngen an PBI-Haarnadel-Strukturen aus Poly-(dT) und Poly-(dA).^[156]

π - π -Wechselwirkungen zwischen PBIs, die eine interne Position in doppelsträngiger DNA einnehmen, können dann beobachtet werden, wenn die PBIs in unmittelbarer Nachbarschaft am selben Einzelstrang angeordnet sind oder in der Doppelhelix gegenüberliegend positioniert sind (Abbildung 16). In letzterem Fall (DNA **9**) weisen die PBIs eine starke elektronische Wechselwirkung mit Excimerfluoreszenz auf, die bei der Dehybridisierung der Doppelhelix in die komplementären DNA-Einzelstränge in eine monomertypische Fluoreszenz übergeht.^[150]

Erst kürzlich konnte dieses Verhalten in einer DNA-Sonde genutzt werden, in der zwei PBIs in einer Haarnadel gegenüberliegend positioniert sind und daher miteinander koppeln. Durch Zugabe eines komplementären DNA-Zielstranges wird das PBI-Dimer getrennt, so dass die Hybridisierung mit dem Zielstrang durch Erscheinen monomerartiger Fluoreszenz des PBI-Chromophors nachgewiesen werden konnte.^[157] Höhere Schmelztemperaturen der DNA-PBI-Konjugate im Vergleich zu den Analoga ohne PBIs zeigen, dass die hydrophoben PBI-Wechselwirkungen im Doppelstrang stabilisierend wirken.^[150, 158] Die Triebkraft zur stranginternen Dimerbildung ist so groß, dass sich PBIs nur dann voneinander isolieren lassen,

wenn sie durch ein komplementäres DNA-Basenpaar, z.B. AT in DNA **10a**, getrennt sind. Schon bei nicht-komplementärer Basenpaarung, z.B. AA in DNA **10b**, und der daraus resultierenden schwächeren Wechselwirkung der Basen wird das Basenpaar von beiden PBIs aus dem Strang verdrängt und es tritt wiederum Excimerfluoreszenz auf.^[150] Es konnte gezeigt werden, dass solche PBI-DNA-Stränge eindeutig zwischen komplementärem und nicht-komplementärem Gegenstrang unterscheiden können. Selbst in Mischungen beider Gegenstränge ließ sich darauf basierend die Menge des vorliegenden komplementären Gegenstrangs angeben.^[150] Befindet sich ein Basenpaar zwischen zwei PBI-Chromophoren, die an gegenüberliegenden Strängen positioniert sind, kann dieses auch wegen der starken PBI-Wechselwirkungen aus dem Strang verdrängt werden. Ein AT-Basenpaar, das nur zwei Wasserstoffbrücken ausbildet, wird schon bei Raumtemperatur getrennt, während dies bei einem GC-Basenpaar mit drei Wasserstoffbrücken erst bei höherer Temperatur der Fall ist.^[159]

Durch den Einbau mehrerer miteinander stapelnder PBI-Einheiten in Duplex-DNA wird jedoch keine weitere Stabilisierung der DNA erzielt. Wie Wagenknecht und Mitarbeiter feststellten, toleriert die DNA-Doppelhelix zwar die Bildung eines Dimers, verliert jedoch an Stabilität bei mehreren miteinander wechselwirkenden PBIs, was anhand der DNA mit sechs diagonal interagierenden PBIs (DNA **11**) gezeigt werden konnte.^[158] In diesem Fall sind die

PBIs wie in einem Reißverschluss abwechselnd gestapelt angeordnet. Hier kann die Excimerfluoreszenz durch Schmelzen der DNA allerdings nicht in monomerartige überführt werden, weil nach wie vor eine starke π - π -Wechselwirkung der drei direkt benachbarten PBIs im Einzelstrang vorliegt.

Ein anderer Detektionsansatz für einzelsträngige DNA wurde von Häner und Mitarbeitern entwickelt, indem sie elektronenreiche Pyren-Chromophore in Duplex-DNA mit PBI-Chromophoren in Wechselwirkung brachten und dadurch einen stabilen Donor-Akzeptor-Komplex erzeugten.^[160] Infolge dieser Wechselwirkung wird die Fluoreszenz von PBI und Pyren nahezu komplett gelöscht.^[161] Mit beiden Chromophoren als Teil einer DNA-Haarnadel (DNA 12) liegt nun eine sehr stabile Aggregatstruktur mit einer Pyren-PBI-Pyren-PBI-Sequenz vor. Erfolgt nun aber als Folge der Hybridisierung mit einem DNA-Gegenstrang die Trennung der PBIs und der Pyrene voneinander, so bewirkt die Excimerbildung zwischen den beiden Pyrenen eine intensive Fluoreszenz, über die die Bindung zum Gegenstrang detektiert werden kann (Abbildung 17).

In diesem Kapitel haben wir diskutiert, wie an Nucleinsäurestränge gebundene PBIs über π - π -Wechselwirkungen mit sich selbst oder mit (Pseudo-)Basenpaaren in der DNA wechselwirken. Für einen allgemeinen Überblick über die Anordnung von Chromophoren in DNA-Farbstoff-Konjugaten wird auf einen kürzlich von Häner und Mitarbeitern publizierten Übersichtsartikel verwiesen.^[162]

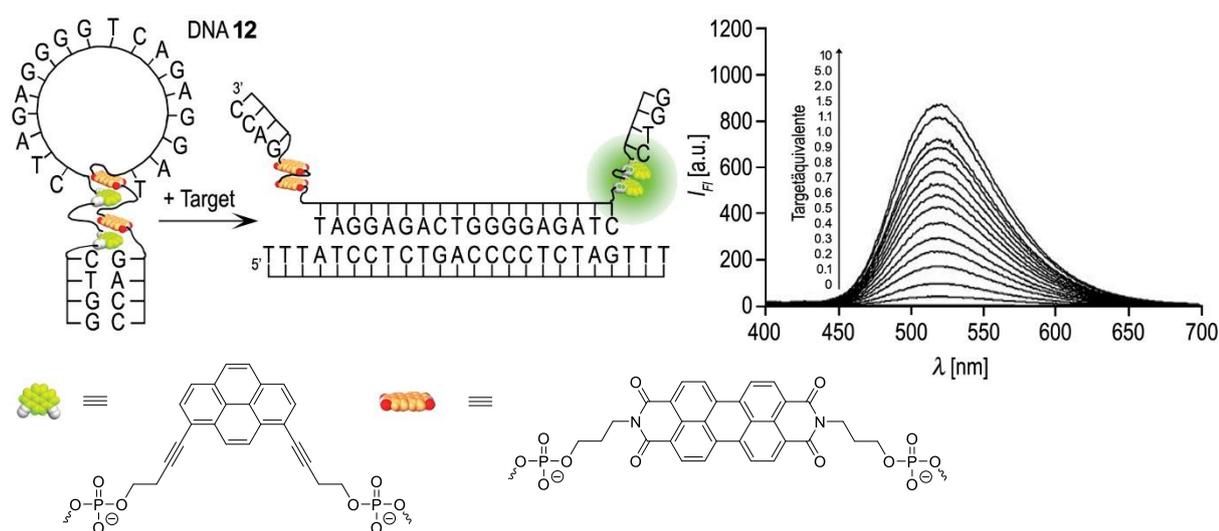
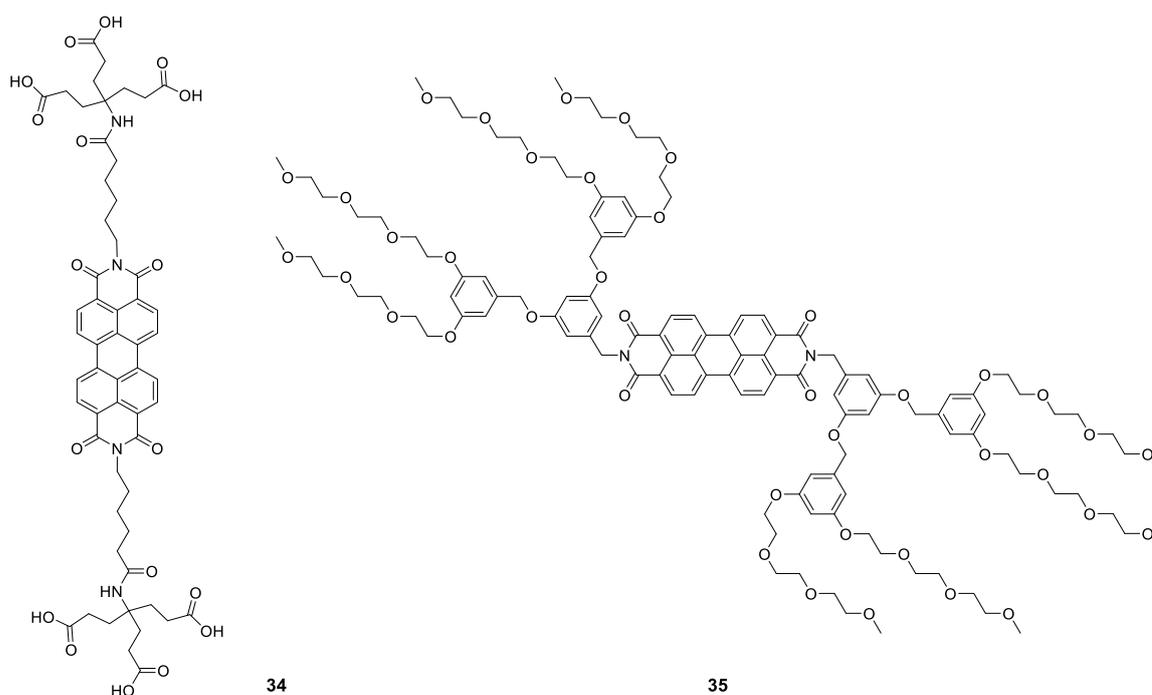


Abbildung 17. Links: Schematische Darstellung der Funktionsweise einer PBI-Pyren-funktionalisierten Haarnadel als DNA-Sonde. Hybridisierung mit der Ziel-DNA separiert die PBI- und Pyren-Einheiten aus ihrem nicht-fluoreszenten Donor-Akzeptor-Komplex unter Ausbildung eines emittierenden Pyren-Excimers. Rechts: Fluoreszenz-Auslesen bei der Hybridisierung von DNA 12 mit komplementärer Ziel-DNA ($\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm, 10 mM Phosphatpuffer, pH 7.0, 100 mM NaCl, 37 °C). Wiedergabe mit Genehmigung von [160b]. Copyright (2010) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

2.2.5 π - π -Stapelung zwischen PBIs und Kohlenstoff-Funktionsmaterialien

Neben der Wechselwirkung von PBI-Fluorophoren mit DNA und den daraus resultierenden interessanten Anwendungsmöglichkeiten, vor allem im medizinischen Bereich, sollten wasserlösliche PBIs aufgrund der eingangs diskutierten Eigenschaften auch π -Stapelwechselwirkungen mit anderen π -Systemen in Wasser eingehen können. Ein besonders schönes Beispiel für diese Fähigkeit wurde tatsächlich kürzlich von Hirsch und Mitarbeitern unter Nutzung der von ihnen entwickelten Newkome-Dendron-substituierten PBIs (Schema 9) gegeben.^[163] Diese eignen sich hervorragend, um ausgedehnte und schwerlösliche π -konjugierte Kohlenstoffmaterialien zu dispergieren, wie z. B. einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren (SWCNTs) oder Graphen. Grundlage ist die starke π - π -Wechselwirkung zwischen dem elektronenarmen PBI-Derivat und der π -Oberfläche der Kohlenstoffmaterialien. Durch die Wechselwirkung von SWCNTs mit dem wasserlöslichen PBI-Amphiphil **16** konnten Dispersionen der Kohlenstoff-Nanoröhren in wässrigem Medium realisiert werden, in denen einzelne Nanoröhren sogar isoliert vorliegen. Aufgrund der Adsorption des PBIs auf der Röhrenoberfläche wird dessen Fluoreszenz gelöscht. Aus spektroskopischen Untersuchungen geht hervor, dass zwischen Kohlenstoffröhre und PBI eine ausgeprägte elektronische Kopplung besteht, die photoinduzierte Ladungstransferprozesse erwarten lässt.^[163-164]



Schema 9. Chemische Strukturen von Newkome- (**34**) und OEG-dendronisierten (**35**) PBIs, die für die Dispersion von Kohlenstoff-Funktionsmaterialien Einsatz fanden.

Die Dispersion und Isolierung einzelner Kohlenstoffnanoröhren, die sich bereits ab einer PBI-Konzentration von etwa 0.004 Gewichtsprozent wahrnehmen lässt,^[163] kann anhand der Fluoreszenz der Röhren verfolgt werden, die allerdings wegen der Wechselwirkung mit dem PBI geringer ausfällt als im Falle der Verwendung von herkömmlichen Detergentien wie Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS) anstelle von PBI. Untersuchungen mit dem PBI-Bolaamphiphil der ersten Generation (PBI **34**) zeigten, dass die Kohlenstoffnanoröhren durch die Wechselwirkung mit dem starken PBI-Elektronenakzeptor die ungewohnte Rolle eines Elektronendonors einnehmen und sich als Folge eines photoinduzierten Elektronentransfers ein Radikal-Ionenpaar ausbildet.^[164] Dass verschiedene PBIs unterschiedlich mit den Nanoröhren wechselwirken, konnte durch den Vergleich der Nahinfrarot (NIR)-Fluoreszenz der Nanoröhren verdeutlicht werden. Während PBI **16** in der Lage ist, die NIR-Fluoreszenz der Nanoröhren komplett zu löschen, ist diese bei der Wechselwirkung mit PBI **17** noch deutlich vorhanden. Dies zeigt, dass die Wechselwirkung der PBIs mit den SWCNTs von der Struktur der PBIs abhängig ist und vermutlich mit dessen Selbstassemblierungsneigung (siehe Kapitel 2.2.2) in Zusammenhang steht. Auch der pH-Wert der eingesetzten Pufferlösung hat einen gewichtigen Einfluss auf die Fähigkeit des PBIs **16** zur Dispergierung der Nanoröhren. Diese ist bei höherem pH-Wert größer als Folge einer Coulombschen Abstoßung zwischen den negativ geladenen Carboxylatgruppen des PBIs (Abbildung 18).^[165] Es soll auch erwähnt werden, dass PBI **16** in der Dispergierung von einzelnen Graphenschichten erfolgreich eingesetzt wurde, was das Potential wasserlöslicher PBIs als Tenside zur Dispergierung von Kohlenstoffmaterialien unterstreicht. Dabei konnten auch Stapel, die mehrere Schichten enthielten, von Graphit abgetrennt werden.^[166]

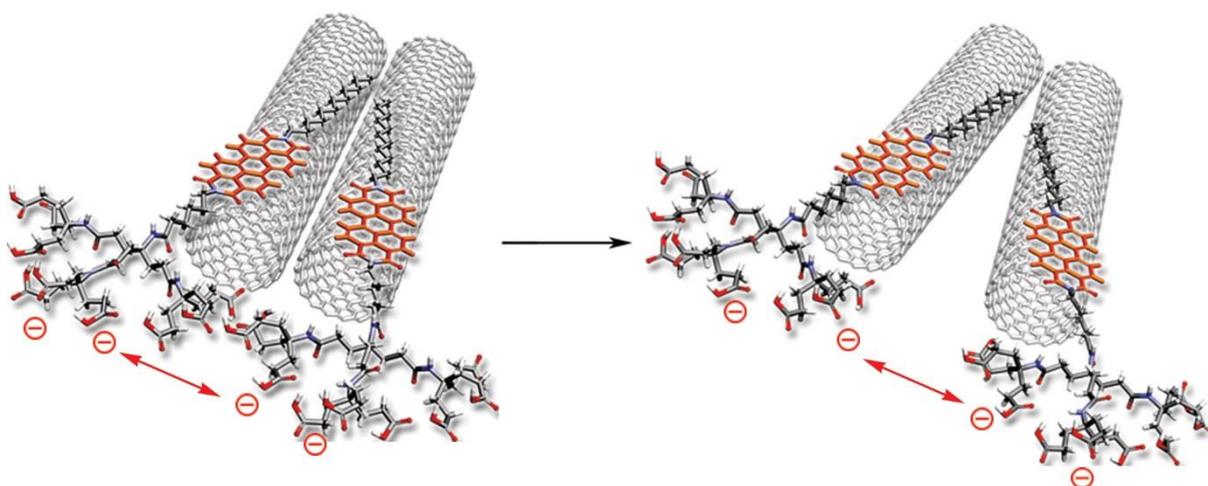


Abbildung 18. Schematische Darstellung der Trennung einzelner Kohlenstoffnanoröhren durch PBI-Adsorption. Wiedergabe mit Genehmigung von [14]. Copyright (2012) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Mit der Verwendung von OEG-Dendronen (wie in PBI **35**) anstelle der Newkome-Dendrone konnten auch SWCNT-Dispersionen in organischem Medium erhalten werden. Die Stabilität der PBI/SWCNT-Hybride wird allerdings mit zunehmender Größe der Dendrons substituenten kleiner, weil dadurch der sterische Anspruch und die Hydrophilie der PBIs zunimmt.^[167]

Die nicht-kovalente Modifikation von SWCNTs bietet verschiedene Vorteile. Zum einen bleibt dadurch die molekulare Struktur der Nanoröhre erhalten wie auch eine Vielzahl ihrer intrinsischen Eigenschaften. Zum anderen erschließt sich aus der Dispergierung von Nanoröhren ein Weg zu deren Aufreinigung. SWCNTs, wie synthetisiert, liegen nicht homogen und definiert vor, sondern als Mischungen metallischer und halbleitender Röhren, deren Länge und Durchmesser ebenso variieren kann. Nach Dispergierung mit wasserlöslichen PBIs gelang bereits deren Aufreinigung und Auftrennung durch Ultrazentrifugation.^[168]

Die hier diskutierten Beispiele haben eindrucksvoll demonstriert, dass die π - π -Wechselwirkungen der PBIs in Wasser zu supramolekularen Strukturen führen, die ein großes Anwendungspotential auf zahlreichen Gebieten von den Materialwissenschaften bis hin zu Medizin aufweisen.

2.2.6 Schlussfolgerungen

Perylenbisimide (PBIs) sind für ihre vielfältigen Anwendungen als Farbpigmente,^[125] Fluoreszenzfarbstoffe^[90] und *n*-Halbleitermaterialien für die organische Elektronik^[10, 169] bekannt. Daher konzentrierten sich in den letzten Jahren große Forschungsaktivitäten darauf, in organischen Solventien besser lösliche und damit einfacher zu reinigende und besser prozessierbare PBIs zu entwickeln, sowie eine Kontrolle ihrer Anordnung im Festkörper und supramolekularen Molekülverband^[8] zu erreichen. Während sich PBIs als eine herausragende Klasse von Funktionsmaterialien in diesen Gebieten etablierten, drängte sich ihr Einsatz im wässrigen Medium zunächst kaum auf. Dieses Kapitel sollte daher verdeutlichen, dass Wasser als Lösungsmittel für diese Farbstoffklasse sehr wohl geeignet ist und viele Chancen bietet, gerade im Hinblick auf selbstorganisierte Molekülverbände, deren Entstehung im Falle von PBIs durch besonders starke hydrophobe Wechselwirkungen getrieben wird.

Die hier diskutierten Konzepte und supramolekularen Synthesestrategien zeigten, dass PBIs durch Einführung hydrophiler Substituenten ziemlich einfach dem Medium Wasser zugänglich gemacht werden können. PBIs lassen sich sowohl in Imid- als auch in Buchtposition mit Wasserlöslichkeit vermittelnden Substituenten versehen, woraus sich vielfältige Variationsmöglichkeiten ergeben, welche bislang bestenfalls ansatzweise erschlossen wurden.

Die dadurch zugänglichen wasserlöslichen Farbstoffe weisen dann stark hydrophobe π -Flächen auf, welche mit sich selbst oder mit anderen π -Systemen in Wechselwirkung treten können. Durch ersteren Prozess entstehen reizvolle makroskopische Molekülverbände wie Micellen, Vesikel oder Nanofasern mit vielfältigen Anwendungsperspektiven für die Materialforschung bis hin zur artifiziellen Photosynthese.^[9, 170] Dass bereits wohl-definierte PBI-Farbstoffaggregate und -doppelschichtmembranen in Wasser erhalten werden konnten, ist vielversprechend, denn gerade die Lichtsammelsysteme der Natur verdeutlichen eindrucksvoll die Funktion und den Nutzen hochorganisierter membrangebundener Farbstoffanordnungen. Unter den Wechselwirkungen mit anderen π -Systemen stechen dagegen die Dispergierung der Kohlenstoffnanoröhren und von Graphen hervor, sowie diejenige mit DNA. Die in diesem Aufsatz diskutierten Beispiele haben weiterhin eindrucksvoll demonstriert, dass die π - π -Wechselwirkung zwischen PBIs und ausgedehnten π -Flächen von CNTs und Graphen in Wasser zu supramolekularen Strukturen führen, die ein großes Potential für materialwissenschaftliche bis hin zu photokatalytischen Anwendungen^[171] haben. Die Themen in diesem Kapitel repräsentieren hochaktuelle Forschungsschwerpunkte, die weitere interessante Arbeiten auf dem Gebiet wasserlöslicher π -konjugierter Chromophore im Allgemeinen und von Perylenbisimidin im Besonderen erwarten lassen. Für solche Arbeiten ist jedoch ein grundlegendes Verständnis der thermodynamischen Triebkräfte essentiell, welche die Aggregation amphiphiler π -Systeme auf Basis von Perylenbisimidin bestimmen. Dieser Thematik widmeten sich die im Folgenden beschriebenen Forschungsarbeiten.

Kapitel 3

Ergebnisse und Diskussion²

3.1 Synthesen und Moleküldesign

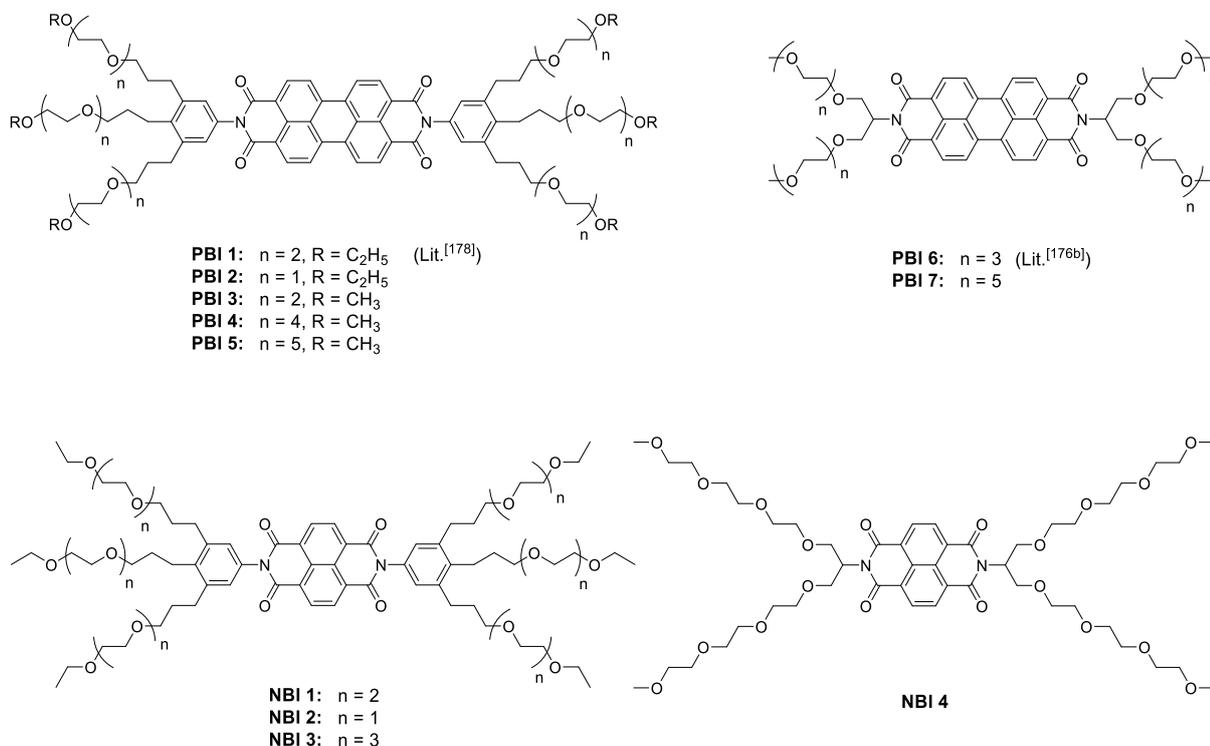
Aufgrund ihres ausgeprägten Selbstorganisationsvermögens wurden Bucht-unsubstituierte Perylenbisimide als Verbindungsklasse ausgewählt, um hydrophobe Effekte bezüglich der Selbstorganisation von π -konjugierten Systemen zu untersuchen. Als Vergleichsverbindungen mit einem kleineren π -System sollten Naphthalinbisimid-Analoga dienen. Zur Vermittlung der Löslichkeit wurde auf Oligoethylglykol-Substituenten zurückgegriffen, weil diese einerseits eine hohe Wasserlöslichkeit gewährleisten, andererseits eine ungeladene Gruppe repräsentieren. Größtenteils wurde dabei ein auf 3,4,5-trisubstituiertem Benzol beruhender Substituent^[98] verwendet, dessen OEG-Kettenlänge oder OEG-Terminus variiert wurde und der in dieser Arbeit gemeinhin als „Pinsel“ bezeichnet wird. **PBI 1** diene diesbezüglich als Leitstruktur. Als zweite Substituentenart wurde darüber hinaus aber auch der sogenannte OEG-Schwalbenschwanz verwendet,^[139] dessen Kettenlänge ebenfalls variiert wurde. Ein bolaamphiphiler Molekülaufbau wurde zur Anbringung dieser Substituenten bevorzugt, weil symmetrische PBIs synthetisch wesentlich einfacher zugänglich sind und weil die erhöhte Symmetrie solcher Amphiphile (Punktgruppe D_{2h}) mit weniger komplexen Selbstassemblierungsprozessen einhergehen sollte (Schema 10).

Wie in Kapitel 2.1 verdeutlicht, kann Wasser als Matrix betrachtet werden, in der intermolekulare Wechselwirkungen besonders stark sind, was vor allem auf Dispersionswechselwirkungen zutrifft, welche zwischen π -Systemen in Medien mit geringem Brechungsindex besonders stark sind. Die im Schema 10 gezeigte Übersicht der synthetisierten Moleküle verdeutlicht daher, dass das dieser Arbeit zugrunde liegende Moleküldesign

² Die in diesem Kapitel gezeigten Daten für **PBI 1** wurden teilweise publiziert:

[172] D. Görl, X. Zhang, V. Stepanenko, F. Würthner, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7009.

näherungsweise erlaubt, die dominanten intermolekularen Wechselwirkungen als π - π -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Gerüsten und als Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den ausschließlich als H-Brückenakzeptoren fungierenden OEG-Substituenten und dem Lösungsmittel Wasser zu klassifizieren.



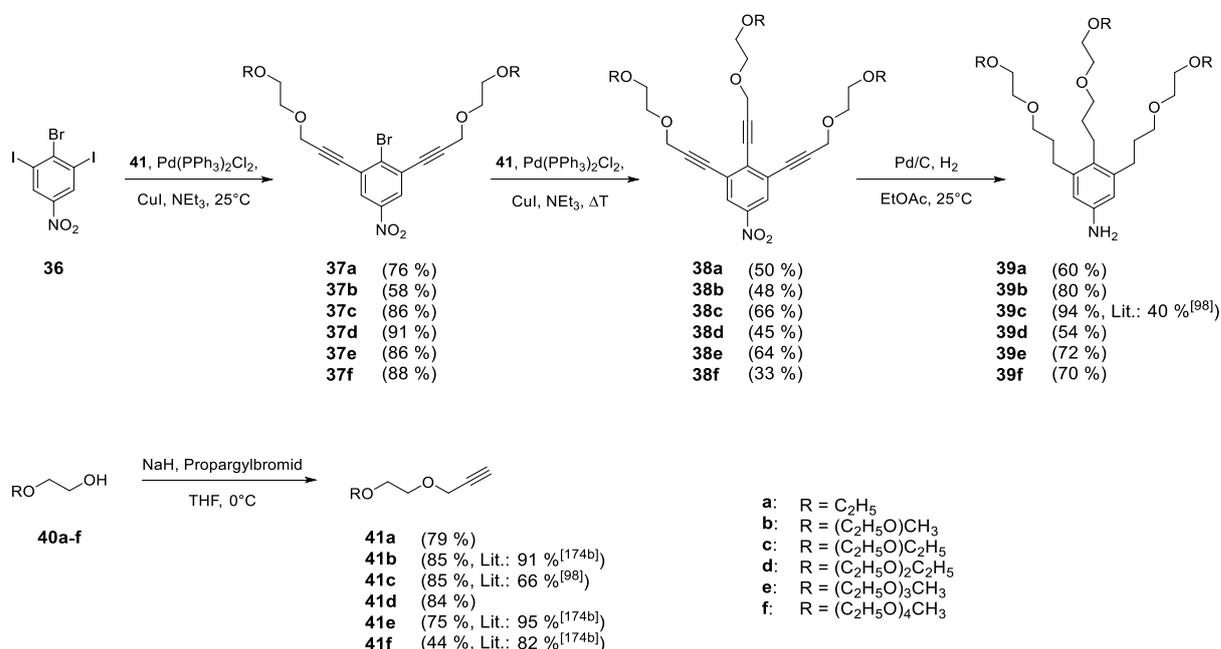
Schema 10. Übersicht der synthetisierten Zielmoleküle, deren Imidsubstituenten entweder auf OEG-Pinsel (links) oder OEG-Schwabenschwanz (rechts) beruhen.

3.1.1 Synthese der Imidsubstituenten

Die Synthesen der unmittelbaren Vorstufen der Zielverbindungen mit Pinsel-Substituenten, **39a-f**, beruhen auf der literaturbekannten von **39c**,^[98] die hierin optimiert werden konnte, was Voraussetzung für die Synthese der Analoga mit längeren OEG-Ketten war (Schema 11).

Kommerziell erhältliches para-Bromonitrobenzol lässt sich dabei zunächst analog der Literatur^[173] iodieren (**36**) und anschließend zwei Mal in einer Sonogashira-Kupplung mit OEG-funktionalisierten Alkinen (**41**) umsetzen. Dieser Weg beinhaltet ebenso viele Reaktionsschritte (eine Halogenierung, zwei Sonogashira-Kupplungen) wie der literaturbekannte (eine Halogenierung, eine Sandmeyer-Reaktion, eine Sonogashira-Kupplung). Der Vorteil liegt in der Darstellung der Zwischenstufen **37a-f**, die durch die Substitution der Iodatome schon bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten erhältlich sind und die leicht über Säulenchromatographie gereinigt werden können. Davon ausgehend lassen sich

38a-f ebenfalls in guter Ausbeute und in zufriedenstellender Reinheit darstellen. Im Vergleich zur Vorstufe ist allerdings eine deutlich höhere Reaktionstemperatur erforderlich, um das Bromatom zu substituieren, zumal dessen Reaktivität durch den –M-Effekt der Nitrogruppe zusätzlich abgeschwächt wird. In Folge der relativ hohen Temperaturen scheint es wichtig zu sein, nicht zu lange Reaktionszeiten zu wählen, da sich Zersetzungsprodukte nach wenigen Stunden dünnschichtchromatographisch nachweisen ließen, so dass eine Balance zwischen unvollständiger Umsetzung und Produktzerstörung gefunden werden muss. Für die zweite Sonogashira-Kupplung wurden daher lediglich moderate Ausbeuten erzielt. Ein Ersatz des Lösungsmittels Triethylamin durch Diisopropylamin zeigte dabei keine nennenswerten Unterschiede.



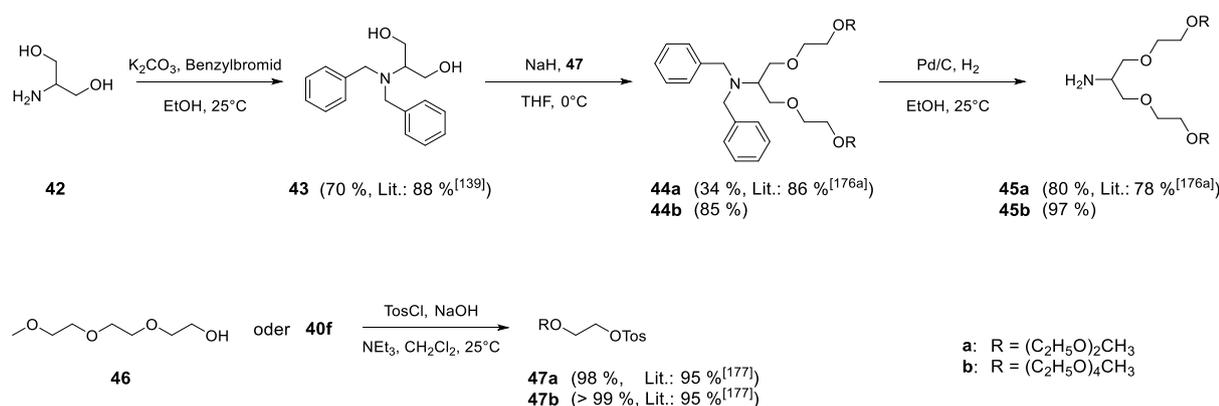
Schema 11. Synthese der Wasserlöslichkeit vermittelnden Imidsubstituenten **39a-f** basierend auf dem Pinselstrukturmotiv.

Wird **38c** dagegen, wie in der Literatur beschrieben,^[98] direkt ausgehend vom Triiodo-Analogon von **36** synthetisiert, fällt der Aufreinigungsschritt via Säulenchromatographie wesentlich komplizierter aus. Eine zufriedenstellende Reinheit ist kaum zu realisieren, stattdessen werden typischerweise nur geringe Ausbeuten erhalten. Gerade die Reinheit ist aber essentiell für den folgenden Schritt, die literaturbekannte^[98] Pd-katalysierte Hydrogenierung zu **39c**, bei der sowohl Nitrogruppe als auch Dreifachverbindungen reduziert werden. Es ist bei dieser Umsetzung darauf zu achten, dass eine ausreichend lange Reaktionszeit gewählt wird, da sonst die zentrale Dreifachverbindung nicht vollständig, sondern lediglich zur Zweifachbindung reduziert wird. Das so entstandene Nebenprodukt, das im Gegensatz zum Produkt unter UV-Bestrahlung fluoresziert und sich daher leicht von diesem unterscheiden

lässt, lässt sich säulenchromatographisch nicht von **39c** trennen. Bei einer Reaktion im Autoklaven empfiehlt sich daher ein H₂-Atmosphärendruck von mindestens vier bar bei einer Reaktionszeit von zwei Tagen. Dabei scheint auch die Güte des verwendeten Pd-Katalysators eine wichtige Rolle zu spielen. Selbige Kriterien gelten prinzipiell auch für die Derivate mit längeren OEG-Ketten. Für die zweite Sonogashira-Kupplung empfiehlt sich die Zugabe von THF zur Reaktionsmischung, um genügend gute Löslichkeit der Reaktionspartner zu garantieren.

Die zum Pinselaufbau verwendeten OEG-Alkine (**41**) lassen sich durch direkte Umsetzung der kommerziell erhältlichen Alkohole **40a-f** mit Propargylbromid darstellen (Schema 11).^[98, 174] Einzig für **41d** scheint keine Substanzcharakterisierung publik zu sein, obwohl seine Darstellung in einigen Patenten erwähnt wurde,^[175] so dass diese im Experimentalteil (Kapitel 6) erbracht wird. Nach quantitativer Deprotonierung der Alkohole mit Natriumhydrid, NaH, und erfolgter S_N2-Substitution am Propargylbromid ist eine säulenchromatographische Reinigung der längerkettigen Produkte nötig. Das kürzeste Derivat **41a** kann allerdings auch unter vermindertem Druck destilliert werden.

Ein prominenter Substituent in der PBI-Chemie ist der sogenannte Schwalbenschwanz,^[139, 176] der besonders gute Löslichkeit garantiert, auch in Wasser. Neben dem bereits bekannten Substituent mit vier Sauerstoffatomen pro Kette (**45a**)^[176a] wurde in dieser Arbeit auch das Analogon mit sechs Sauerstoffatomen pro Kette (**45b**) synthetisiert (Schema 12).



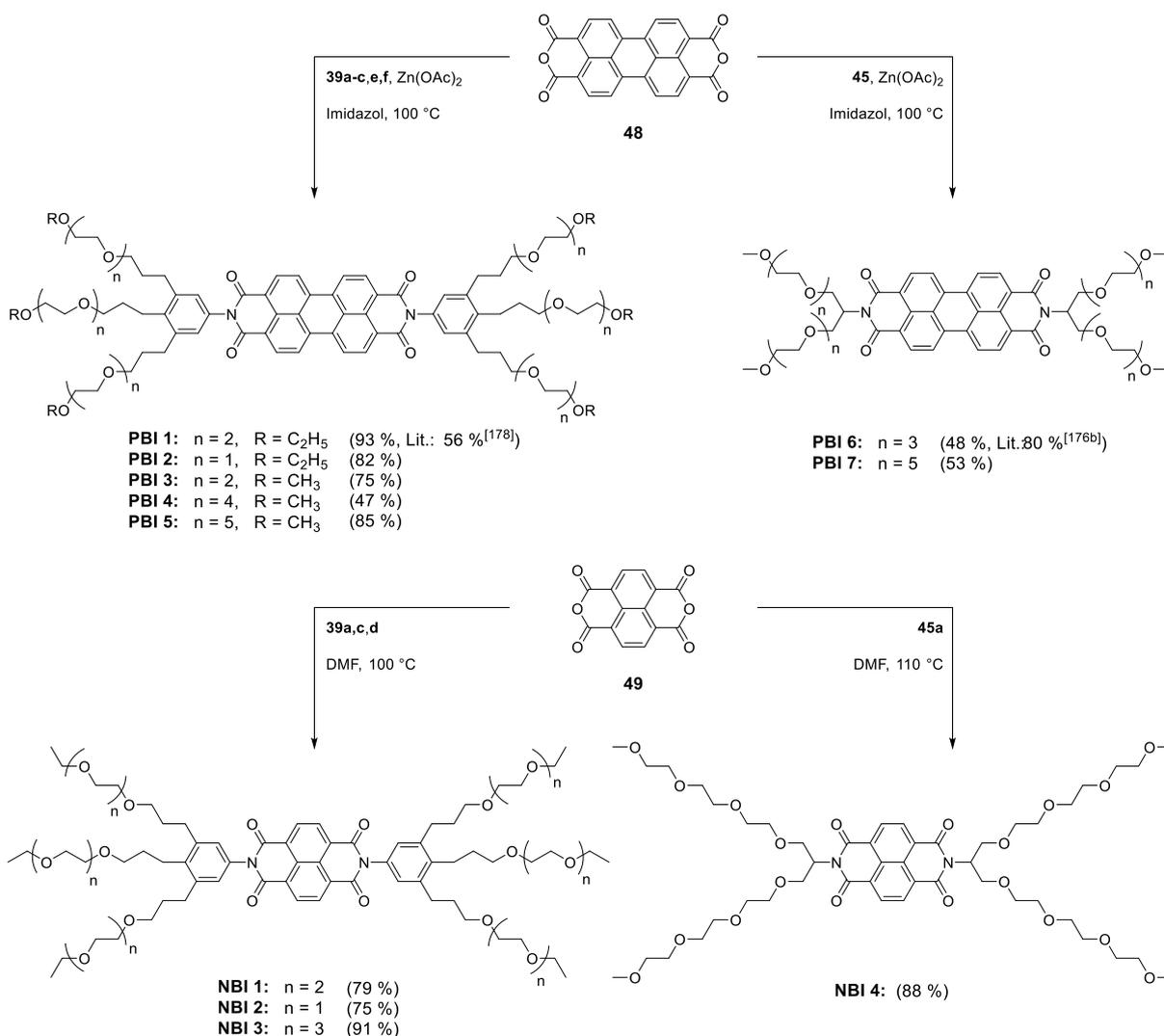
Schema 12. Synthese der Wasserlöslichkeit vermittelnden Substituenten **45a,b** basierend auf dem Schwalbenschwanz-Motiv.

Ausgehend von Serinol (**42**) wurde dazu dessen Aminofunktion zunächst benzylgeschützt (**43**),^[139] um anschließend die freien OH-Gruppen mit NaH zu deprotonieren und zur Reaktion mit der tosylierten OEG-Kette **47**^[177] zu bringen (**44**).^[176a] Für die abschließende Pd-katalysierte Entschützung empfiehlt sich die Verwendung eines Autoklaven. Ein H₂-Atmosphärendruck von vier bar garantiert einen nahezu quantitativen Reaktionsumsatz

innerhalb weniger Stunden, so dass zur Aufreinigung von **45** lediglich eine Filtration und das anschließende Entfernen von Lösungsmittel notwendig ist.

3.1.2 Synthese bolaamphiphiler Perylenbisimide und Naphthalinbisimide

Die bolaamphiphilen PBI-Zielverbindungen wurden nach herkömmlichen Standardbedingungen ausgehend von Perylentetracarbonsäurebis-anhydrid (**48**) synthetisiert. Für gewöhnliche Imidisierungsreaktionen wird häufig geschmolzenes Imidazol als Lösungsmittel verwendet, oft in Kombination mit einer Lewisäure als Katalysator, um eine Reaktion von schwach nukleophilen Aminen wie **39a-f** zu gewährleisten.^[90c] Obwohl für die primären Amine **45a,b** aufgrund fehlender Mesomeriestabilisierung eine höhere Reaktivität der Aminogruppe zu erwarten ist, wurden auch für deren Imidisierung die vertrauten Bedingungen mit Imidazol und Zinkacetat als Lewisäure gewählt (Schema 13).



Schema 13. Synthese der bolaamphiphilen PBI- und NBI-Zielverbindungen basierend auf Pinsel- und Schwabenschwanz-Substitution.

PBI 1 wurde ähnlich einer Beschreibung in der Doktorarbeit von Z. Chen^[178] hergestellt und mittels mehrerer säulenchromatographischer Reinigungsschritte sowie Umfällungen aus Dichlormethan mit *n*-Hexan gereinigt. Die erhaltenen Ausbeuten hingen dabei stark von der Qualität der eingesetzten Edukte ab. Generell ist im Falle der Pinsel-substituierten PBIs (**PBI 1-5**) auf eine genügend hohe Reinheit der eingesetzten Amine zu achten, um die finale säulenchromatographische Aufreinigung zu erleichtern, da das Wiederholen säulenchromatographischer Trennungsschritte in der Regel zu Lasten einer besseren Ausbeute geht. Bemerkenswerterweise wurden die besten Ausbeuten für diese Endstufen bei für die Imidisierungsreaktionen eher untypischen Reaktionstemperaturen um etwa nur 100 °C erzielt. Da zu lange Reaktionstemperaturen ebenfalls in relativ geringen Ausbeuten resultierten, kann man davon ausgehen, dass die Amine unter den Imidisierungsbedingungen nur begrenzte Stabilität aufweisen. Bei Reaktionszeiten, die einen halben Tag nicht überschritten, wurden daher passable Ausbeuten erzielt.

Für die Schwalbenschwanz-substituierten PBIs (**PBI 6,7**) konnten dagegen nur moderate Ausbeuten erzielt werden. Da die primären Amine **45a,b** beständiger gegen Reduktion sind als die Anilinderivate **39a-f**, könnten in diesem Fall bei einer längeren Reaktionszeit oder höheren Temperaturen bessere Ausbeuten erzielt werden.

Im Vergleich zum Perylentetracarbonsäurebisanhydrid (**48**) weist das Bisanhydridanalogon des Naphthalins, **49**, aufgrund weniger starker Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Kernen gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf. Zur Darstellung der bolaamphiphilen NBI-Verbindungen wurden daher **49** und das entsprechende Amin in DMF erhitzt. Nach erfolgter Reaktion, Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung wurden die Zielverbindungen in guten Ausbeuten isoliert (Schema 13).

3.2 Molekulare Eigenschaften in Lösung und LCST bolaamphiphiler Perylen- und Naphthalinbisimide

Wie in der Einleitung bereits beschrieben, scheint **PBI 1** eine außergewöhnlich hohe Aggregationskonstante in Wasser zu besitzen. Um diese experimentell zugänglich zu machen und eine Brücke zwischen den thermodynamischen Studien im Arbeitskreis Würthner von Z. Chen (Dissertation 2006)^[12] und den morphologischen Untersuchungen von X. Zhang (Postdoktorand 2006-2013)^[13] zu bilden, sollten Aggregationskonstanten in verschiedenen THF/Wasser-Mischungen mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie bestimmt werden, wobei

der Wasseranteil sukzessive erhöht werden sollte. THF wurde gewählt, weil es einerseits mit Wasser in beliebigem Verhältnis mischbar ist und andererseits **PBI 1** so gut solvatisiert, dass dessen Aggregation in diesem Solvens nahezu unterdrückt wird (Abbildung 4a). Die erhaltenen Daten werden mit denen der strukturverwandten PBIs und NBIs verglichen, so dass zunächst die molekularen Eigenschaften der zu untersuchenden Zielverbindungen diskutiert werden können (Kapitel 3.2.1). Im Literaturüberblick wurde bereits verdeutlicht, dass Kenntnisse über die Hydratation wesentlich für das Verständnis hydrophober Effekte sind. Um eine Einschätzung der Löslichkeit zu erhalten, wird daher im Anschluss auf die untere kritische Lösungstemperatur (LCST) der Zielverbindungen eingegangen (Kapitel 3.2.2).

3.2.1 Optische Eigenschaften molekular gelöster bolaamphiphiler Perylen- und Naphthalinbisimide

In THF gelöst liegen die zu untersuchenden Moleküle bei Konzentrationen kleiner als 10^{-5} M als Monomere vor. Wie es typisch für nicht-aggregierte PBIs ist, ist in UV/Vis-Absorptionsspektren daher deutlich die vibronische Feinstruktur des elektronischen Übergangs vom S_0 - zum S_1 -Zustand zu sehen, wie es exemplarisch für **PBI 1** in Abbildung 19a gezeigt ist. Der Einfluss des Imidsubstituenten auf die optischen Eigenschaften von PBIs ist vernachlässigbar gering, weil die Imidstickstoffatome in beiden Grenzorbitalen, HOMO und LUMO, Knotenpunkte darstellen, so dass die Substituenten vom aromatischen Kern elektronisch entkoppelt sind.^[8]

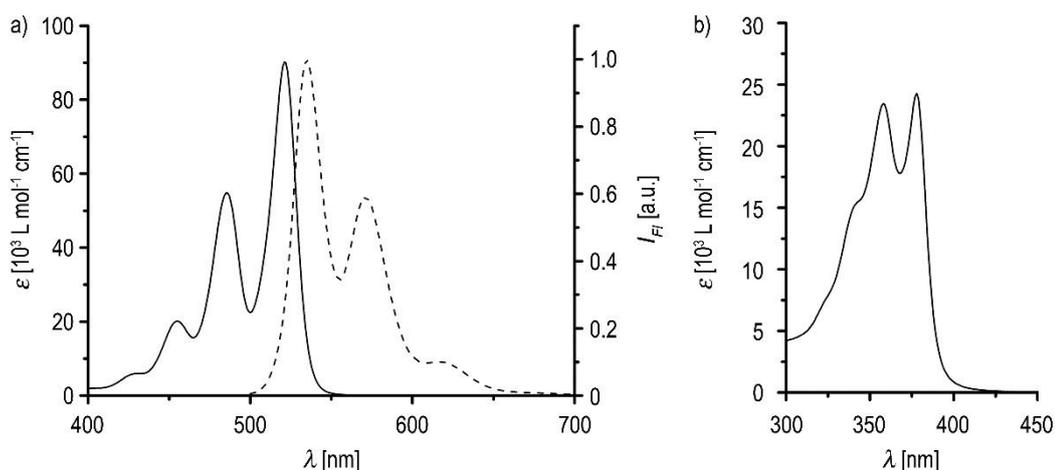


Abbildung 19. a) Absorptions- (durchgehende Linie) und Fluoreszenzspektrum (gestrichelte Linie) von **PBI 1** in THF ($c = 2 \times 10^{-6}$ M). $\lambda_{ex} = 480$ nm. b) Absorptionsspektrum von **NBI 1** in THF ($c = 1 \times 10^{-5}$ M).

Die in Tabelle 3 gegenüber gestellten Absorptionseigenschaften der PBIs unterscheiden sich daher trotz der Kettenlängenvariation oder dem Wechsel vom pinselartigen Substituentenmotiv zum Schwalbenschwanz kaum. Auch die Fluoreszenzspektren, exemplarisch für **PBI 1** in Abbildung 19a gezeigt, weisen nahezu identische Bandenformen mit deutlich erkennbarer vibronischer Feinstruktur auf. Während die Schwalbenschwanz-substituierten PBIs aber eine Fluoreszenzquantenausbeute, Φ_{em} , von 100% besitzen, beträgt sie für alle Pinsel-substituierten PBIs signifikant geringere Werte zwischen 42% und 45%. Der Grund hierfür dürfte in einem photoinduzierten Elektronentransferprozess (PET) vom Phenylring auf das PBI-Grundgerüst liegen.^[179] Aufgrund des elektronenschiebenden Einflusses der drei C₃-verbrückenden Alkyleinheiten zwischen dem Phenylring und der OEG-Funktion kann der Pinsel-Substituent als elektronenreich betrachtet werden, der via PET, einem Konkurrenzprozess zur Emission, nach optischer Anregung des Chromophors partiell Elektronen auf dieses transferiert. Dies steht damit im Einklang, dass das mit vier *tert*-Butylphenoxygruppen Bucht-substituierte Analogon zu **PBI 1** wiederum eine sehr hohe Quantenausbeute von 97% aufweist,^[172] weil der PET auf das nun elektronenreichere aromatische Grundgerüst nicht mehr erfolgen kann. In den Schwalbenschwanz-substituierten PBIs fehlt ein solcher elektronenreicher Substituent, so dass keine Fluoreszenzlöschung durch PET auftritt. Dies zeigt aber auch, dass offensichtlich die OEG-Ketten sowie die in ihnen enthaltenen Sauerstoffatome keinerlei Einfluss auf die optischen Eigenschaften der PBIs besitzen.

Tabelle 3. Optische Eigenschaften der bolaamphiphilen PBIs **PBI 1-7** und der NBIs **NBI 1-4**.

Substanz ^a	λ_{max_1} (nm)	ϵ_{max_1} (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{max_2} (nm)	ϵ_{max_2} (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{em}^b (nm)	Φ_{Fl}^b (%)
PBI 1	521	9.0 x 10 ⁴	486	5.5 x 10 ⁴	529	42
PBI 2	522	8.8 x 10 ⁴	486	5.4 x 10 ⁴	530	45
PBI 3	521	9.2 x 10 ⁴	486	5.6 x 10 ⁴	530	43
PBI 4	522	9.3 x 10 ⁴	486	5.6 x 10 ⁴	529	44
PBI 5^c	522	7.6 x 10 ⁴	486	4.7 x 10 ⁴	530	43
PBI 6	522	8.8 x 10 ⁴	486	5.3 x 10 ⁴	530	100
PBI 7^c	522	7.8 x 10 ⁴	486	4.7 x 10 ⁴	531	100
NBI 1	378	2.4 x 10 ⁴	358	2.3 x 10 ⁴	---	---
NBI 2	378	2.5 x 10 ⁴	358	2.4 x 10 ⁴	---	---
NBI 3	379	2.4 x 10 ⁴	359	2.4 x 10 ⁴	---	---
NBI 4	379	2.5 x 10 ⁴	359	2.1 x 10 ⁴	---	---

^a $c(\text{PBI}) = 2 \times 10^{-6}$ M, $c(\text{NBI}) = 1 \times 10^{-5}$ M. ^b $\text{OD}(\text{PBI}) < 0.05$. $\lambda_{ex} = 480$ nm. ^c **PBI 5** und **PBI 7** lagen partiell aggregiert vor und wiesen deshalb geringere Extinktionswerte auf, was auf ein stark hygroskopisches Verhalten zurückgeführt werden könnte.

Ähnliche Kriterien treffen auch auf die Naphthalinbisimide **NBI 1-4** zu. Wie für **NBI 1** in Abbildung 19b gezeigt, weisen auch die als Monomere vorliegenden Moleküle in THF eine vibronische Feinstruktur der Absorptionsbande auf. Aufgrund des kleineren π -Gerüsts ist die Absorptionsbande im Vergleich zu den PBI-Analoga weit in den Bereich kleinerer Wellenlängen verschoben. Auch NBIs weisen Knotenpunkte an den Stickstoffatomen in den HOMO- und LUMO-Grenzorbitalen auf,^[180] so dass die Imidsubstituenten keinen Einfluss auf die Absorptionseigenschaften besitzen und die hier untersuchten NBIs keine nennenswerten Unterschiede diesbezüglich aufweisen (Tabelle 3). Für Kern-unsubstituierte NBIs ist üblicherweise eine Fluoreszenz detektierbar, obwohl sie als nur sehr schwach emittierend eingestuft werden.^[181] Für **NBI 4** wurde nur sehr schwache Fluoreszenz detektiert, die deutlich von der Ramanbande in THF überlagert wird. Die Fluoreszenzquantenausbeute dieser Substanz ist daher deutlich kleiner als 1%. Die Pinsel-substituierten NBIs zeigten keine Fluoreszenz, was wiederum auf einen PET vom Pinsel-Substituenten auf das elektronenarme NBI-Grundgerüst zurückgeführt werden kann.

3.2.2 Untere kritische Lösungstemperatur bolaamphiphiler PBIs und NBIs

Um den hydrophoben Effekt auf die Selbstassemblierung bolaamphiphiler Rylenbisimide sowie die Einschränkungen zu verstehen, denen die in den folgenden Unterkapiteln gezeigten Experimente unterliegen, ist es zunächst nötig auf generelle Aspekte der Solvation in wässrigem Medium einzugehen und die Wechselwirkung zwischen Wasser und gelöster Substanz genauer zu durchleuchten. In diesem Zusammenhang soll ein Phänomen aufgegriffen werden, dem neutrale Amphiphile in Wasser unterliegen können, die sogenannte untere kritische Lösungstemperatur (LCST). Mit ihrer Hilfe können wir die unterschiedliche Löslichkeit der zu untersuchenden Moleküle, die diesbezüglich starke Temperaturabhängigkeiten aufweisen, erklären. Diese charakteristische Temperatur ist vor allem aus der Chemie kovalenter, meist wasserlöslicher Polymere wie Poly-(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAAm)^[182] bekannt und gilt unter anderem auch für PEG-basierte Systeme^[183] als gut verstanden. Sie kennzeichnet den entropiegetriebenen Phasenübergang eines zumindest binären Systems, der sich bei einer bestimmten Temperatur vollzieht. Unterhalb dieser Temperatur bildet die gelöste Substanz mit den umgebenden Wassermolekülen H-Brücken, was sich begünstigend auf den enthalpischen Beitrag zur freien Gibb's Energie dieses Mischungsvorgangs auswirkt. Eine effiziente Ausbildung der direktionalen H-Brücken ist jedoch gleichzeitig mit einem höheren Ordnungsgrad verbunden,

weshalb der entropische Beitrag der Mischbarkeit entgegen wirkt. Ab der LCST dominiert dann der entropische Term und es kommt zur Entmischung, weil die H-Brücken gebrochen werden, was mit einer Konformationsänderung der solubilisierenden Ketten zu einem ungeordneteren globulären Zustand einhergeht.^[184] Tatsächlich bestimmen negative Entropien die Löslichkeit von PEG-Polymeren in Wasser^[185], die durch eine wohl definierte Hydrathülle erklärt werden können.^[186] Dies steht im Einklang mit Neutronenbeugungs-Experimenten, die belegen, dass Wasser in unmittelbarer Nähe des Polymers einen kleineren Diffusionskoeffizienten aufweist als ferne Wassermoleküle.^[187]

Die ebensolche Relevanz der LCST für nicht-kovalente Systeme π -konjugierter Moleküle wurde bereits von den Gruppen um M. Lee^[188] und K. Matsuda^[189] erkannt. Eine systematische Untersuchung für supramolekulare Polymere wurde bislang jedoch nicht erbracht. Die LCST von kovalenten und, wie im Folgenden gezeigt wird, von supramolekularen Polymeren wird von vielen Faktoren bestimmt, auf die im Einzelnen nun näher eingegangen wird. Die gezeigten Daten wurden dabei spektroskopisch durch temperaturabhängige Transmissionsmessungen bei einer eingestrahnten Wellenlänge von 800 nm bestimmt. Während die Moleküle in Lösung bei dieser Wellenlänge nicht absorbieren, sorgen Streulichteffekte für einen Transmissionsverlust, sobald der Phasenübergang zum Zweiphasensystem erfolgt. Bei einer Heizrate von 0.1 °C/min wiesen die Moleküle wohldefinierte Phasenübergänge auf. In den meisten Fällen erfolgte er innerhalb eines Temperaturintervalls kleiner als 1 °C. Der Phasenübergang wurde anhand des sogenannten *cloud point* charakterisiert, welcher der Temperatur bei einer normalisierten Transmission von 90% entspricht. Der Phasenübergang ist ein reversibler Prozess, so dass das Zweiphasensystem bei Abkühlen wieder eine homogene Lösung formt. Der Kühlvorgang weist dabei eine Hysterese auf, die wohl darauf zurückgeführt werden kann, dass die Zurückbildung der Wasserstoffbrückenbindung langsamer abläuft als das Aufbrechen ebendieser. Kühlkurven wurden von den zu untersuchenden Verbindungen allerdings nicht aufgenommen, da die Transmissionsmessungen hierzu ausgehend vom Zweiphasensystem gestartet werden und mitunter durch die Sedimentation der nicht-wässrigen Phase verfälscht werden können. Demgegenüber sind die Aufheizkurven leicht reproduzierbar, so dass fundierte Ergebnisse anhand dieser erzielt werden konnten.

Ein wesentlicher Faktor für die LCST von amphiphilen Polymeren ist die molekulare Hydrophilie, das Verhältnis von hydrophilen zu hydrophoben Molekülteilen, die die LCST erhöht, je ausgeprägter sie ist. Deshalb besitzen PEG-basierte Polymere zum Beispiel eine höhere LCST als Poly(propylenoxid) (PPO),^[190] wie auch die LCST von PPO/PEG-

Copolymeren mit zunehmendem PEG-Anteil steigt.^[191] Gleichsam spielen aber auch strukturelle Eigenschaften eine wichtige Rolle. PEG-Ketten besitzen ideale O-O-Abstände für die Wechselwirkung mit Wasser,^[186c] die denen der untereinander wechselwirkenden Wassermoleküle sehr nahe kommen, mitunter ein anzunehmender Grund für die exzellente Wasserlöslichkeit dieser Substanzklasse.^[192] Es ist wohl gerade dieser strukturelle Aspekt, der zu besonders effizienter Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit den umgebenen Wassermolekülen führt und die so erfolgreiche Anwendung von OEG-Ketten in der supramolekularen Chemie begründet. Dagegen wird in zu kleinen O-O-Abständen für das PEG-Konstitutionsisomer Polyacetaldehyd und dem kleineren Homolog Polymethylenoxid der Grund für deren Unlöslichkeit in Wasser bei Raumtemperatur vermutet,^[190, 193] obwohl ersteres gleiche Hydrophilie aufweist und letzteres sogar vermeintlich hydrophiler als PEG ist. Dies unterstreicht die Eignung von Oligoethylenoxid als Wasserlöslichkeit vermittelndes Strukturelement nachhaltig.

Aufgrund struktureller Ähnlichkeiten und vergleichbarer spektroskopischer Eigenschaften der untersuchten Moleküle mit dem Leitmolekül **PBI 1**, das supramolekulare Polymere in Wasser bildet,^[13] ist ein Vergleich mit den umfassend untersuchten LCST-Eigenschaften kovalenter Polymere zum Verständnis ihrer Löslichkeit im wässrigen Medium angebracht. Die Hydrophilie wurde als das Verhältnis der Anzahl der Sauerstoffatome im Imidsubstituent zur Anzahl der Kohlenstoffatome des hydrophoben π -Grundgerüsts definiert, im Falle der Pinsel-Derivate einschließlich der C-Atome der Benzolringe und Propylspacer. Gemäß dieser Klassifizierung lässt es sich auf die hier vorgestellten Systeme übertragen, dass die LCST mit steigender Hydrophilie zunimmt, was ein Vergleich der Moleküle bei gleicher Konzentration in Wasser zeigt (Tabelle 4). Für diesen Vergleich sei der Einfluss des Aggregationsgrades auf die LCST, der weiter unten beschrieben wird, noch vernachlässigt.

Die Reihe **PBI 3**, **PBI 4**, **PBI 5** unterscheidet sich lediglich in der Anzahl der Ethoxygruppen in den OEG-Seitenketten. Während **PBI 3** mit ca. 50.6 °C eine vergleichsweise niedrige LCST besitzt, konnte für **PBI 4** eine von 69.3 °C bestimmt werden. Hier wird der Einfluss der längeren Ketten in **PBI 4** offensichtlich, der den enthalpischen Beitrag zum Mischungsvorgang mit Wasser zusätzlich begünstigt, weil mehr Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Wasser pro Farbstoffmolekül ausgebildet werden können. Folglich konnte für **PBI 5** mit 84 °C eine noch höhere LCST bestimmt werden (Abbildung 20b,c,d). Der gleiche Trend wurde für NBIs beobachtet. Mit steigender Hydrophilie nimmt die LCST von 29 °C für **NBI 1** bis 46 °C für **NBI 3** zu (Abbildung 20e,f). Für das NBI mit den kleinsten OEG-Ketten, **NBI 2**, konnte die LCST aufgrund mangelnder Löslichkeit über den gesamten Temperaturbereich von flüssigem

Wasser nicht spektroskopisch bestimmt werden. Mit bloßem Auge konnte aber festgestellt werden, dass dessen LCST aufgrund weniger H-Brückenakzeptoren und deshalb relativ geringem enthalpischen Beitrag zur Wechselwirkung mit Wasser bei -4 °C in unterkühltem Wasser liegt.

Tabelle 4. LCSTs für bolaamphiphile PBIs und NBIs in Wasser ($c = 4.9 \times 10^{-4}\text{ M}$). Heizrate: 0.1 °C/min .

Substanz	Anzahl O-Atome in Imidsubstituenten	Anzahl C-Atome des hydrophoben Gerüsts	Hydrophilie	Endgruppe	LCST (°C)
PBI 1	18	54	0.33	Et	25.7
PBI 2	12	54	0.22	Et	^a
PBI 3	18	54	0.33	Me	50.6
PBI 4	30	54	0.56	Me	69.3
PBI 5	36	54	0.67	Me	84
PBI 6	16	24	0.67	Me	^b
PBI 7	24	24	1.00	Me	^b
NBI 2	12	44	0.27	Et	-4^c
NBI 1	18	44	0.41	Et	29.0
NBI 3	24	44	0.55	Et	46.1
NBI 4	16	14	1.14	Me	^b

^a keine Löslichkeit in Wasser.

^b keine LCST bis zum Siedepunkt des Wassers detektierbar.

^c nicht durch Transmissionsmessung bestimmt.

Je hydrophiler eine Substanz ist, desto weiter erstreckt sich der Phasenübergang über ein bestimmtes Temperaturintervall, was besonders anschaulich anhand der PBIs demonstriert wird. Für die kurzkettigen Derivate sind scharfe Phasenübergänge zu sehen (Abbildung 20a,b), die sich innerhalb weniger Zehntelgrade vollziehen, wenn eine Heizrate von 0.1 °C/min angewandt wird. Für die länger-kettigen Derivate erscheint der Phasenübergang dagegen merklich breiter. Auffallend ist auch, dass die Transmission nach erfolgtem Phasenübergang umso größer ist, je hydrophiler die Substanz ist. Dies liegt daran, dass die länger-kettigen Derivate deutlich kleinere Aggregate ausbilden, die aufgrund ihrer geringen Größe selbst nach erfolgtem Phasenübergang weniger stark mit dem Licht der Wellenlänge 800 nm interferieren können. Der bei der in Tabelle 4 angegebenen Konzentration unterschiedliche Aggregationsgrad der untersuchten Moleküle, auf den in den Folgekapiteln detailliert eingegangen wird, verhindert deshalb auch das Erstellen eines definierten Trends, wie sich die LCST mit zunehmender OEG-Kettenlänge entwickelt.

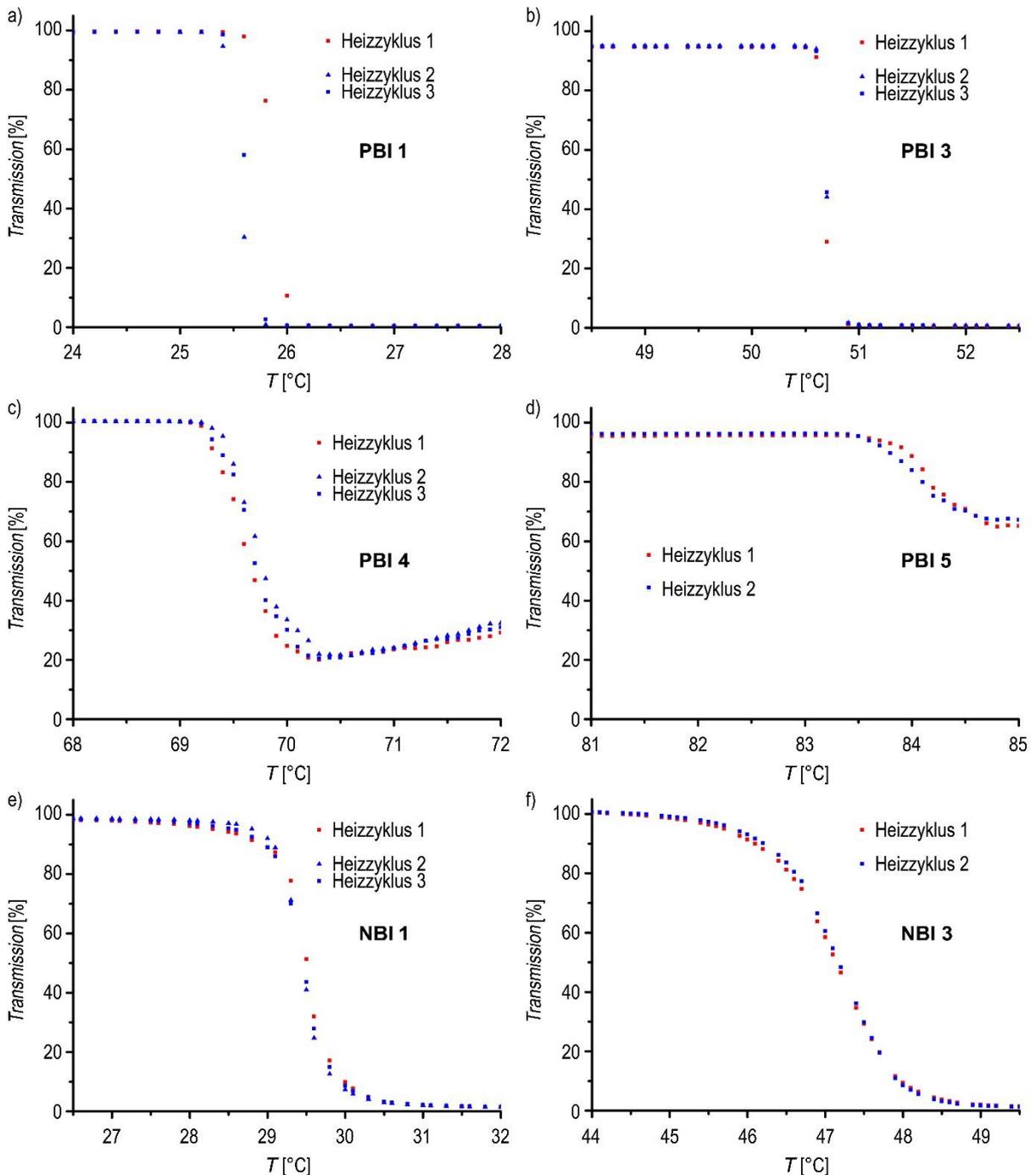


Abbildung 20. LCST-Bestimmung durch Messung der Transmission bei 800 nm in Abhängigkeit von der Temperatur für a) **PBI 1**, b) **PBI 3**, c) **PBI 4**, d) **PBI 5**, e) **NBI 1** und f) **NBI 3** in Wasser ($c = 4.9 \times 10^{-4}$ M). Heizrate: 0.1 °C/min.

Ein bemerkenswerter Unterschied hinsichtlich ihrer LCST wurde für **PBI 1** und **PBI 3** beobachtet, die sich lediglich in ihrem OEG-Terminus unterscheiden (Abbildung 20a,b). Alleine der Austausch von endständigen Methylgruppen durch Ethylgruppen führt zu einer drastischen Reduzierung der LCST, die für das hydrophobere **PBI 1** mit Ethylgruppen bei etwa 26 °C liegt. Dennoch weist **PBI 1** hervorragende Löslichkeit bei Raumtemperatur auf, so dass die eingangs erwähnten morphologischen Untersuchungen in reinem Wasser unter

Umgebungsbedingungen möglich waren.^[13] Wie später gezeigt wird (Kapitel 3.6.1), scheint **PBI 1** mit Wasser sogar in jedem beliebigem Verhältnis mischbar zu sein, solange diese kritische Temperatur nicht erreicht wird. Dass sich vermeintlich marginale Änderungen im Substitutionsmuster der Molekülperipherie so drastisch auf die LCST auswirken und endständige Methylgruppen im Vergleich zu Ethylgruppen diese deutlich heraufsetzen, fand tatsächlich bislang kaum Beachtung.^[194] Für die länger-kettigen PBI-Derivate wurden gerade deshalb Methylendgruppen gewählt, weil sie so einem deutlich größeren Temperaturbereich für die in den Folgekapiteln beschriebenen Experimente zugänglich gemacht werden. Ein detaillierterer Vergleich von **PBI 1** und **PBI 3** ist darüber hinaus noch Gegenstand in Kapitel 3.6.2.

Die PBI- und NBI-Schwabenschwanz-Derivate zeichnen sich indes durch besonders gute Wasserlöslichkeit aus. Eine LCST konnte für sie bis zum Siedepunkt des Wassers nicht beobachtet werden, obwohl **PBI 6** beispielsweise von ähnlicher Hydrophilie zu sein scheint wie **PBI 5** (Tabelle 4). Ein Hauptgrund für das unterschiedliche Verhalten dürfte in den Tripropylphenyleinheiten liegen, welche als Imidsubstituenten eine deutliche Erweiterung des hydrophoben PBI-Kernes bewirken, welcher vom Wasser als Solvens nur unzureichend solubilisiert werden kann. Zum anderen ist aus Untersuchungen der flüssigkristallinen Eigenschaften von **PBI 6** bekannt, dass der Schwabenschwanz-Substituent intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen CH-aciden Protonen der Seitenkette und den Carbonylgruppen des Perylenbisimidkerns ausbilden kann und dadurch eine die Aggregation einschränkende Konformation begünstigt,^[176a] ein Effekt der gleichsam die Löslichkeit fördert. Neben der Hydrophilie ein zweiter Aspekt, der die LCST beeinflusst, ist die Anwesenheit von Additiven. Besonders solche, die die Wasserstruktur in der Hydrathülle merklich verändern, wie Salze oder Cosolventien, können sich stark auf das Löslichkeitsverhalten in Wasser auswirken.^[182a] Gerade im Hinblick auf die in den Folgekapiteln beschriebenen Untersuchungen in Wasser/THF-Mischungen ist es essentiell zu wissen, wie sich die Anwesenheit eines organischen Co-Lösungsmittels auf die LCST auswirkt. Wie für PNIPAAm berichtet, sinkt die LCST zunächst, wenn ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel wie z.B. THF hinzugefügt wird.^[195] Aufgrund hervorragender Löslichkeit des Polymers sowohl in reinem Wasser als auch in reinem THF wird dieses Verhalten als *Conosolvency*-Effekt bezeichnet. Berichte über dieses Phänomen für PEG-basierte Systeme sind zwar rar,^[196] wie im Folgenden gezeigt wird, ist es aber von besonderer Relevanz für die Pinsel-substituierten Rylenbisimide. Die Gründe für den *Conosolvency*-Effekt werden kontrovers diskutiert. Sicherlich tritt im Falle von THF aber das organische Lösungsmittel mit

der gelösten Substanz in Konkurrenz um die Ausbildung von H-Brücken mit den Wassermolekülen.^[197] Nach einem simplen Erklärungsansatz würde demnach der enthalpische Beitrag zur Mischung mit Wasser kleiner und die LCST folglich reduziert. Mit zunehmendem THF-Anteil nimmt dagegen der Einfluss des organischen Co-Lösungsmittels zu, das dann die Löslichkeit ab einer bestimmten Lösungsmittelzusammensetzung maßgeblich bestimmt, bei der das LCST-Verhalten nicht mehr existent ist und die Solvataion in die für organische Lösungsmittel gewöhnliche, von Van der Waals-Wechselwirkungen dominierte Solvataion übergeht.

Abbildung 21 zeigt, wie sich die LCST der Pinsel-substituierten Rylendisimid-Derivate mit drei Sauerstoffpro OEG-Seitenkette in H₂O/THF-Mischungen bei steigendem THF-Anteil entwickelt. Alle drei Derivate unterliegen einem *Cononsolvency*-Effekt. Für **PBI 1**, das in reinem Wasser hervorragende Löslichkeit bei Raumtemperatur aufweist, führt dieser Effekt zu einer kontinuierlichen Abnahme der LCST, wenn THF hinzugefügt wird. Die entsprechenden Heizkurven für zwei verschiedene Konzentrationen sind in Abbildung 22 und Abbildung 23 dargestellt. Bei einer Konzentration von 2.5×10^{-4} M ist diese Abnahme sehr stark ausgeprägt und resultiert in einem LCST-Minimum von 9.5 °C für das Lösungsmittelgemisch H₂O/THF, 7:3 (Abbildung 21a, blaue Datenpunkte). Folglich ist **PBI 1** unter ambienten Umgebungsbedingungen (20-25 °C) nicht mehr löslich und weist eine Löslichkeitslücke in H₂O-reichen H₂O/THF-Mischungen auf. Bei weiter zunehmendem THF-Anteil steigt die LCST wieder, weil die Löslichkeit zunehmend vom organischen Lösungsmittel bestimmt wird, so dass sich das LCST-Phänomen in THF-reichen Mischungen verliert. Dieser Trend wird dabei von einem immer breiteren Phasenübergang begleitet. Während die Phasenübergänge in reinem Wasser scharf abgebildet sind, erscheinen sie mit zunehmendem THF-Anteil immer breiter (Abbildung 22, 23). Die Wechselwirkung der Substanz mit THF scheint das Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen zumindest partiell kompensieren zu können.

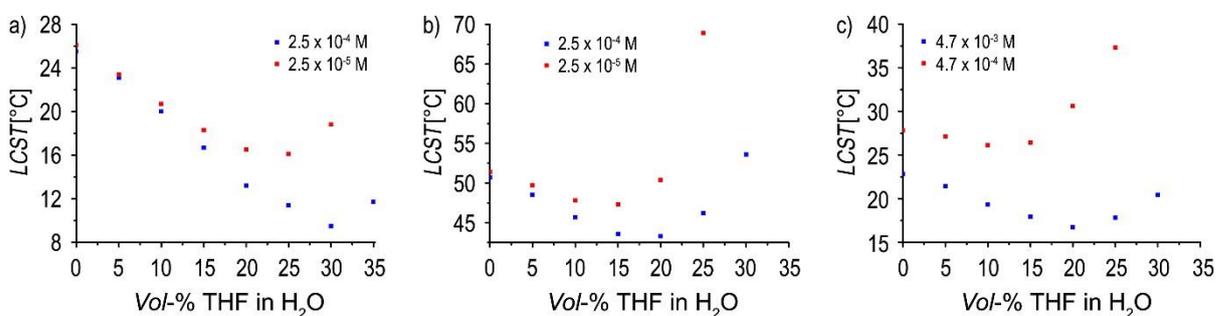


Abbildung 21. Auftragung der LCST für zwei Konzentrationen von a) **PBI 1**, b) **PBI 3**, c) **NBI 1** in H₂O/THF-Mischungen gegen die Lösungsmittelzusammensetzung.

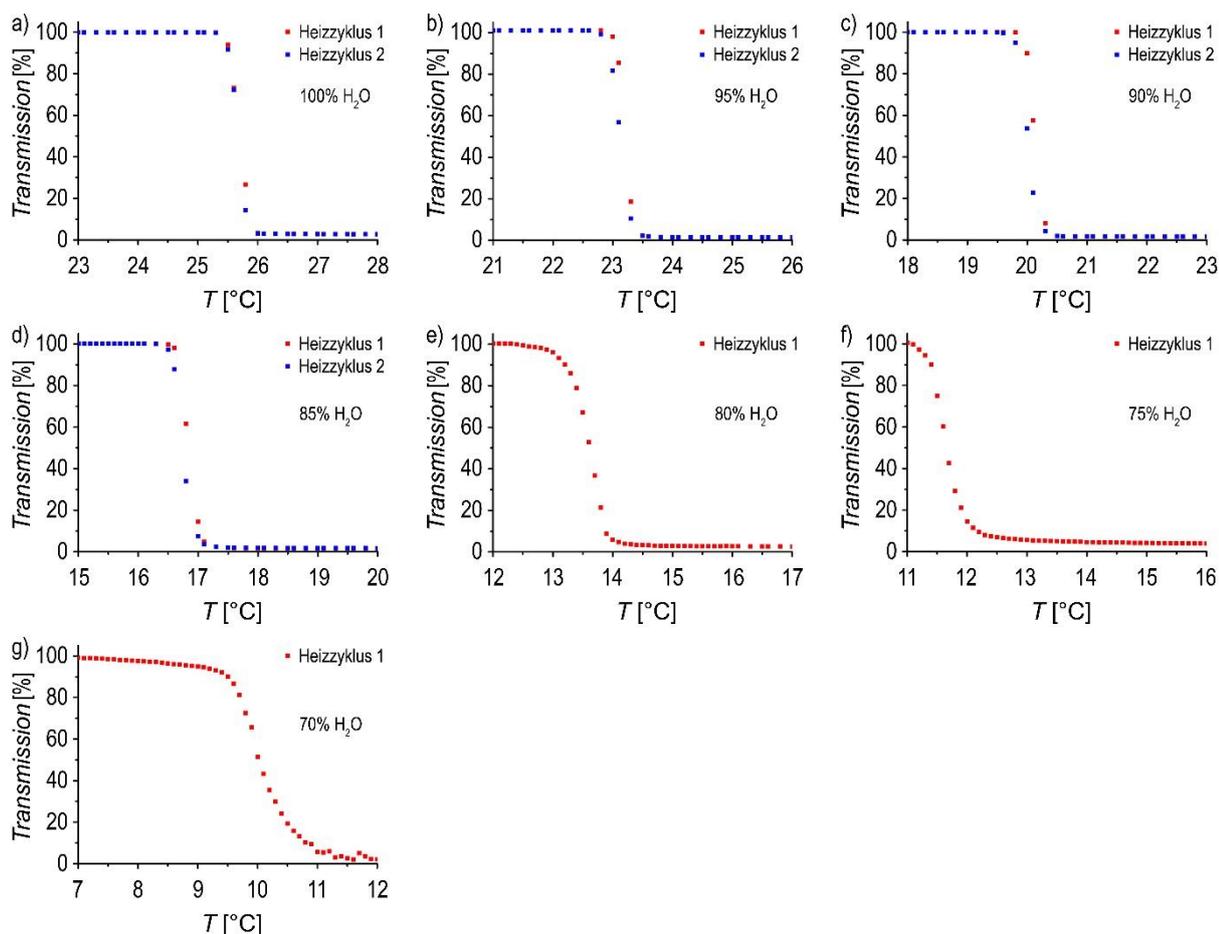


Abbildung 22. LCST-Bestimmung durch Messung der Transmission bei 800 nm in Abhängigkeit von der Temperatur für **PBI 1** in a) H₂O, b) H₂O/THF, 95:5, c) H₂O/THF, 90:10, d) H₂O/THF, 85:15, e) H₂O/THF, 80:20, f) H₂O/THF, 75:25, g) H₂O/THF, 70:30 ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M). Heizrate: 0.1 °C/min.

Für das mit Methylendgruppen substituierte Analogon, **PBI 3**, sinkt auch die LCST unter Zugabe von THF gemäß des *Cononsolvency*-Effekts (Abbildung 21b). Im Gegensatz zu **PBI 1** weist es aufgrund der deutlich höher liegenden LCST bei Raumtemperatur gute Löslichkeit in allen H₂O/THF-Mischungen auf. Außerdem ist dessen LCST-Minimum zu Mischungen mit höherem Wasseranteil verschoben. Für das längerkettige **PBI 4** ist dieser Effekt dagegen kaum messbar. Im Vergleich zu reinem Wasser sinkt die LCST so zum Beispiel nur geringfügig um 0.3 °C für die Lösungsmittelmischung H₂O/THF, 95:5.

Auch **NBI 1** unterliegt einem *Cononsolvency*-Effekt (Abbildung 21c). Auf dem ersten Blick scheint er nicht so ausgeprägt wie im Falle des PBI-Analogon **PBI 1** zu sein. Bei einer Konzentration von 4.7×10^{-3} M sinkt die LCST um ca. 6 °C von 22.8 °C in reinem H₂O auf 16.7 °C in H₂O/THF, 8:2. Ein Vergleich mit **PBI 1** zeigt aber Unterschiede auf, die auf einen dritten Aspekt mit Einfluss auf die LCST hinweisen. Generell scheint die LCST von supramolekularen Polymeren formenden Substanzen stark von deren Konzentration

abzuhängen. Eine kleinere Konzentration führt mitunter zu einer signifikanten Erhöhung der LCST (Abbildung 21, rote Datenpunkte).

Besonders deutlich verändert sich die LCST aller hier untersuchten Substanzen für die kleinere Konzentration in H₂O/THF-Mischungen. Während in reinem Wasser für **PBI 1** und **PBI 3** aber nur marginale konzentrationsabhängige Änderungen zu beobachten waren, konnte im Gegensatz dazu eine Erhöhung der LCST in reinem Wasser für **NBI 1** um ca. 5 °C festgestellt werden, wenn die Konzentration auf 4.9×10^{-4} M verringert wurde. Es ist erstaunlich, dass das **NBI** trotz des deutlich kleineren aromatischen Kerns bei hohen Konzentrationen eine niedrigere LCST aufweist als das **PBI**-Analogon, mit der Konsequenz, dass sich **NBI 1** bei Raumtemperatur nicht in jedem beliebigem Molverhältnis mit Wasser mischen lässt. Auf diesen substanziellen Unterschied zu **PBI 1** wird in Kapitel 3.6.1 nochmals eingegangen. Generell liegt **NBI 1** in H₂O-reichen H₂O/THF-Mischungen unter Umgebungsbedingungen bei zu hoher Konzentration nicht vollständig gelöst vor und weist deshalb eine ähnliche Löslichkeitslücke wie **PBI 1** auf.

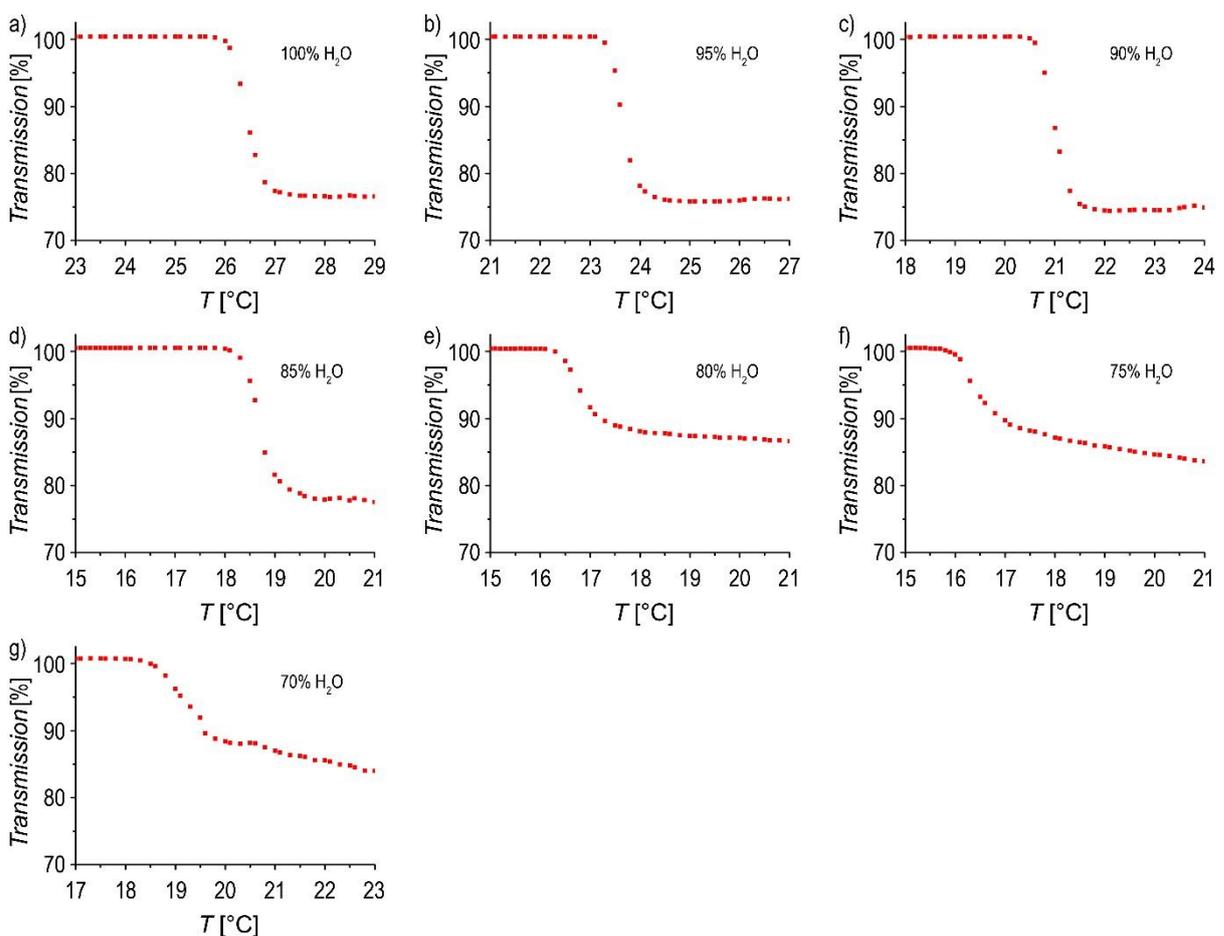


Abbildung 23. LCST-Bestimmung durch Messung der Transmission bei 800 nm in Abhängigkeit von der Temperatur für **PBI 1** in a) H₂O, b) H₂O/THF, 95:5, c) H₂O/THF, 90:10, d) H₂O/THF, 85:15, e) H₂O/THF, 80:20, f) H₂O/THF, 75:25, g) H₂O/THF, 70:30 ($c = 2.5 \times 10^{-5}$ M). Heizrate: 0.1 °C/min.

Wie später gezeigt wird, besitzen die drei Rylenbisimide eine unterschiedliche Aggregationsstärke. Während **PBI 1** in reinem Wasser vollständig aggregiert vorliegt und lange, ausgedehnte Aggregatstrukturen ausbildet,^[13] ist die Bindungskonstante für das NBI-Homologe um mehrere Größenordnungen geringer, so dass nur relativ kleine Aggregate geformt werden. Die Konzentrationsabhängigkeit der LCST spiegelt sich tatsächlich in einem unterschiedlichen Aggregationsgrad wider. **PBI 1** bildet beispielsweise ausgedehnte Aggregatstrukturen in reinem Wasser, deren Größenordnung durch eine Konzentrationsänderung aus mikroskopischer Sicht kaum beeinflusst wird. Deshalb wirkt sich eine Konzentrationsänderung nur geringfügig auf die LCST aus. Die Zugabe von THF reduziert die Bindungsstärke des PBI aber signifikant, so dass die Größenverteilung der Aggregate besonders stark mit der Konzentration variiert und somit auch die LCST. Im Gegensatz zu **PBI 1** liegt **NBI 1** in reinem Wasser bei den in Abbildung 21 verwendeten Konzentrationen nicht vollständig aggregiert vor, die Größenverteilung der Aggregate hängt stark von der Konzentration ab, so dass deutliche konzentrationsabhängige Änderungen der LCST auftreten. Bei gleicher Konzentration besitzen **PBI 1** und **NBI 1** also eine deutlich unterschiedliche LCST (Tabelle 4). Weil der hydrophile Teil für beide Moleküle identisch ist, besitzen beide Substanzen eine ähnliche LCST, wenn ein ähnlicher Aggregationsgrad vorliegt. Anhand einer ähnlichen Einbeziehung des Aggregationsgrades lässt sich erklären, warum sich das LCST-Minimum zu H₂O-reichen H₂O/THF-Mischungen verschiebt, wenn die Konzentration verringert wird. Die Zunahme des THF-Gehalts wirkt zwar gemäß des *Cononsolvency*-Effekts der Löslichkeit entgegen, gleichzeitig nimmt aber die Stärke der intermolekularen PBI-Wechselwirkungen ab und die Größenverteilung der Aggregate verschiebt sich bei Konzentrationserniedrigung Richtung monomerer Spezies. Das Zusammenspiel aus *Cononsolvency*-Effekt und Aggregatgröße bestimmt also die Lage des LCST-Minimums in H₂O/THF-Mischungen. Eine kleinere Bindungskonstante im Falle von **PBI 3** (siehe Kapitel 3.6.2) ist daher vermutlich auch der Grund, dass dessen LCST-Minimum im Vergleich zu **PBI 1** ebenfalls zu H₂O-reicheren H₂O/THF-Mischungen verschoben ist.

Während intrinsische Hydrophilie einer Substanz und *Cononsolvency*-Effekt die LCST sowohl von kovalenten als auch von supramolekularen Polymeren bestimmen, ist die starke Abhängigkeit der LCST von der Konzentration ein Alleinstellungsmerkmal supramolekularer Polymere. Sie findet allerdings Entsprechung im Molekulargewicht kovalenter Polymere. Während die LCST supramolekularer Polymere mit deren Größe abnimmt, sinkt die LCST von PEG beispielsweise mit zunehmendem Molekulargewicht.^[185, 198] Obwohl diese Erkenntnis in der Literatur ungenügend erklärt wird, ist ein plausibler Erklärungsansatz, dass Van der Waals-

Wechselwirkungen zwischen den Polymeren dominieren, wenn die LCST überschritten wird. Über der LCST kann PEG nicht mehr als hydrophil angesehen werden, weil eine Triebkraft zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit den umgebenden Lösungsmitteln nicht mehr gegeben ist. Dies begründet den konformationellen Kollaps des Polymers, wodurch die Kontaktfläche mit dem umgebenden Wasser minimiert wird. Aufgrund stärkerer Van der Waals-Wechselwirkungen ist dieser Zustand für hochmolekulare Polymere gegenüber niedermolekularen begünstigt, so dass der Phasenübergang bei geringeren Temperaturen stattfindet. Für supramolekulare Polymere ist diese Argumentation allerdings nicht zutreffend. Offensichtlich liegen andere mechanistische Prinzipien der Abhängigkeit der LCST von der Aggregatgröße zugrunde, auf die in der Diskussion der Ergebnisse (Kapitel 3.5) eingegangen wird.

Zusammengefasst ist die LCST von OEG-basierten, supramolekularen Polymeren, wie sie von den in dieser Arbeit untersuchten bolaamphiphilen Rylenebisimiden gebildet werden, vor allem abhängig von drei Faktoren. Erstens verstärken längere hydrophile Seitenketten hauptsächlich aufgrund enthalpischer Faktoren die Wechselwirkung mit Wasser. Zweitens resultiert die Zugabe eines organischen Lösungsmittels, wie THF, in einem *Conosolvency*-Effekt, der für die kurzkettigen Derivate **PBI 1** und **NBI 1** zu einer Löslichkeitslücke bei Umgebungsbedingungen führt. Drittens ändert sich die LCST stark mit der Konzentration für nicht vollständig aggregierte Moleküle, was auf eine Abhängigkeit von der Aggregatgröße zurückgeführt wird.

Die hierin präsentierte Auswahl charakteristischer LCST-Eigenschaften soll nur einen grundsätzlichen Einblick in Systeme geben, die auf Wechselwirkungen durch Wasserstoffbrückenbindungen beruhen. Das LCST-Phänomen supramolekularer Polymere wird daher im Rahmen dieser Arbeit sicherlich nicht in seiner komplexen Gesamtheit erfasst. Es sei weiterhin angemerkt, dass die LCST nicht nur auf Wasserstoffbrückenbindungen beruhen kann, sondern auch andere intermolekulare Wechselwirkungen die Mischbarkeit eines Systems bestimmen können^[199] und Wasser sicherlich diesbezüglich das prominenteste Lösungsmittel darstellt, ein LCST-Verhalten abhängig von den auftretenden zwischenmolekularen Wechselwirkungen praktisch aber in jedem Lösungsmittel vorkommen kann, wenn die Solvation durch einen Zustand höherer Ordnung gekennzeichnet ist. Darüber hinaus besitzen auch strukturelle Faktoren einen gewichtigen Einfluss auf die LCST, was besonders anschaulich durch den Vergleich der einander sehr ähnlichen PBIs **PBI 1** und **PBI 3** demonstriert wird.

3.2.3 Thermodynamische Kontrolle der supramolekularen Polymerisation

Die Selbstassemblierung zu supramolekularen Polymeren wird von thermodynamischen Gleichgewichten begleitet, die den Mechanismus ihrer Bildung reflektieren und eine Einteilung des Aggregatwachstums als kooperativ, antikooperativ oder isodesmisch erlauben.^[200] Ein bedeutendes Kriterium ist dabei die Zeitspanne, der die Ausbildung der intermolekularen Wechselwirkungen unterliegt. Die Bildung supramolekularer Polymere unter äquilibrierten Bedingungen liefert Zugang zu dynamischen Systemen, in denen Aggregation und Deaggregation mit ähnlich schnellen Ratenkonstanten relativ zur experimentellen Zeitspanne ablaufen.^[201] Dagegen kristallisierte sich jüngst die kinetische Kontrolle der supramolekularen Polymerisation als vielversprechendes Element zur Darstellung monodisperser Strukturen heraus.^[202]

Gerade in Wasser, wo der hydrophobe Effekt zu besonders starken Wechselwirkungen beiträgt, müssen kinetische Phänomene in Betracht gezogen werden, da es einer relativ hohen thermischen Energie bedarf, um die Einstellung eines Gleichgewichts zu gewährleisten.^[203] Dies gilt insbesondere für die Selbstassemblierung von Molekülen mit großen hydrophoben π -Flächen. So weist die Potentialfläche für die Dimerisierung des Perylenbisimidkerns mehrere Energieminima mit unterschiedlicher Orientierung der Chromophore zueinander auf.^[96b] Für PBI-Aggregate, die auf reinen π - π -Wechselwirkungen der Chromophoreinheiten untereinander beruhen, sind kinetische Studien zwar rar, sie lassen aber vermuten, dass starke intermolekulare Wechselwirkungen tatsächlich die Reversibilität eines Aggregationsprozesses bei Raumtemperatur einzuschränken vermögen. Kürzlich konnte die Würthner-Gruppe etwa von der kinetischen Stabilisierung eines Dimers einer Bis-PBI-Dyade in Chloroform berichten,^[204] während Rybtchinski und Mitarbeitern die Darstellung eines kinetischen Aggregats in Wasser gelang, das auch auf einem Bis-PBI-Derivat beruht und das sich selbst bei 100 °C nicht in das ebenfalls identifizierte thermodynamische Assemblierungsprodukt umwandeln ließ.^[126] In dieser Arbeit sowie in vorangehenden machte die Rybtchinski-Gruppe weiterhin darauf aufmerksam, dass die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen PBIs durch die Zugabe eines organischen Co-Lösungsmittels, wie beispielsweise THF, abgeschwächt werden und damit einhergehend die Kinetiken eines Assemblierungsvorgangs geändert werden.^[130] Eine Abschätzung, ob die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle thermodynamische oder kinetische Aggregate ausbilden, kann ebenfalls anhand der LCST-Untersuchungen vorgenommen werden. **PBI 1** unterliegt einem sehr langsamen Solvatationsprozess in Wasser, der sich etwa über zwei Tage erstreckt. Offensichtlich nimmt die Ausrichtung der OEG-Ketten

bei gleichzeitiger Reorientierung der Chromophoreinheiten diese Zeit in Anspruch, was einen thermodynamisch stabilen Zustand impliziert. Diese Annahme wird dadurch belegt, dass sich die eingangs gezeigten lamellaren Strukturen (Abbildung 1c) unabhängig von der Präparationsmethode erhalten lassen. Dieselben Strukturen wie für die Auflösung in reinem Wasser wurden somit beobachtet, wenn eine Lösung von **PBI 1** in THF mit Wasser unterschichtet wurde und das organische Lösungsmittel anschließend langsam verdunsten gelassen wurde.^[172] In Analogie dazu lassen sich die LCST-Phasenübergänge hervorragend reproduzieren. Abbildung 22 zeigt zwei aufeinanderfolgende Heizzyklen (rote und blaue Datenpunkte) für **PBI 1** in reinem Wasser und H₂O-reiche H₂O/THF-Mischungen, die nahezu identische Phasenübergänge repräsentieren. Die in diesen Mischungen ursprünglich vorhandenen Aggregate werden also nach erfolgtem Heizzyklus in identischer Weise wieder zurückgebildet, was sich in der Reversibilität des LCST-Phasenübergangs widerspiegelt. Für THF-reichere H₂O/THF-Mischungen konnte der LCST-Übergang nicht perfekt reproduziert werden. Dies mag aber in erster Linie an geringfügigen Änderungen der Lösungsmittelzusammensetzung während des langsamen Heizvorgangs liegen. Ein kinetischer Effekt in diesen Mischungen ist tatsächlich auszuschließen, da keinerlei zeitabhängige Phänomene während den in den Folgekapiteln gezeigten konzentrationsabhängigen Experimenten beobachtet wurden und sich die temperaturabhängigen Experimente durch Reversibilität auszeichneten. Für die geringere Konzentration (Abbildung 23) konnte die LCST-Temperatur durch den zweiten Heizzyklus zwar sehr gut reproduziert werden, die Transmission nach erfolgtem Phasenübergang unterschied sich aber oft, was auf eine erhöhte Messungengenauigkeit aufgrund nur geringer Transmissionsunterschiede zurückgeführt wurde, so dass die entsprechenden zweiten Heizkurven nicht gezeigt sind.

Dass sich die LCST von **PBI 3** und **NBI 1** in reinem Wasser und H₂O/THF-Lösungsmittelgemischen in aufeinanderfolgenden Heizzyklen reproduzieren lassen, zeigen Abbildung A1, Abbildung A2, Abbildung A3 und Abbildung A4 (siehe Anhang). Auch diese Substanzen gehen nur sehr langsam in Lösung, weshalb anzunehmen ist, dass die in dieser Arbeit präsentierten Aggregatstrukturen stets unter thermodynamischer Kontrolle vorliegen, was eine Konsequenz aus der hohen Molekülsymmetrie sein dürfte. Die länger-kettigen Pinsel- sowie die Schwalbenschwanz-Derivate lösen sich hingegen unverzüglich, bilden aber auch Aggregate unter wohl-äquilibrierten Bedingungen. Weitere Belege hierfür wurden in den konzentrations- und temperaturabhängigen UV/Vis- sowie in den ITC-Experimenten (*vide infra*) gefunden und werden an gegebener Stelle diskutiert. Dies ist ein wichtiges Erkenntnis, erlaubt diese Tatsache doch einen Vergleich der thermodynamischen Kenngrößen für die

Aggregation in den Lösungsmittelgemischen unterschiedlicher Zusammensetzung sowie einen generellen Vergleich der bolaamphiphilen Rylenebisimide untereinander.

3.3 Konzentrationsabhängige UV/Vis-Studien

3.3.1 Konzentrationsabhängige UV/Vis-Studien an PBI 1

Es ist bekannt, dass **PBI 1** ein isodesmisches Aggregationsverhalten in den gängigen organischen Lösungsmitteln aufweist.^[12] Um den Aggregationsprozess in H₂O/THF-Mischungen zu untersuchen, wurden konzentrationsabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren aufgenommen. Obwohl bereits literaturbekannt, wurde dieser Prozess zunächst in THF untersucht. Die erhaltenen Daten sollen hier zunächst stellvertretend für die weiteren Spektren eingehender diskutiert werden.

Unter Konzentrationserhöhung weisen die Absorptionsspektren in THF den spektralen Übergang von monomerer zu aggregierter Spezies auf, was mit einem Verlust der vibronischen Feinstruktur einhergeht (Abbildung 24a). Die Bandenform wird aufgrund der excitonischen Kopplung^[102] der Chromophore im Aggregat auch breiter und die Intensitätsverteilung der vibronisch-excitonischen Feinstruktur verlagert sich zu einem hypsochrom verschobenen Absorptionsmaximum. Das Vorliegen isobestischer Punkte ($\lambda = 430$ nm, 442 nm, 457 nm, 473 nm, 504 nm, 533 nm) lässt dabei auf ein thermodynamisches Gleichgewicht zweier Spezies, in diesem Fall Monomer und Aggregat, schließen, was Voraussetzung einer thermodynamischen Analyse zur Bestimmung der Aggregationskonstante nach dem isodesmischen Modell sein wird.

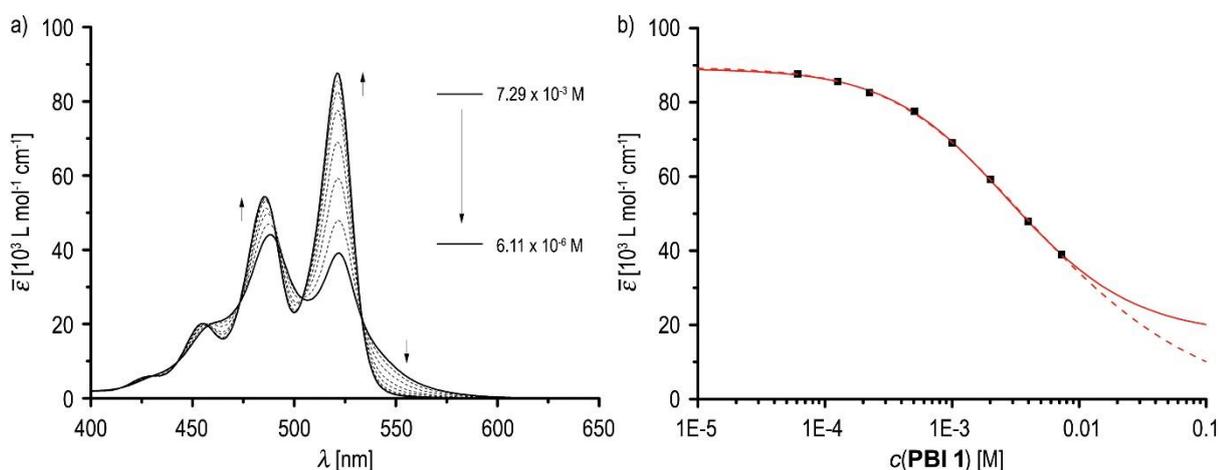


Abbildung 24. a) Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren von **PBI 1** in THF bei 22 °C ($c = 7.29 \times 10^{-3}$ M – 6.11×10^{-6} M). Die Pfeile zeigen die spektrale Veränderung während der Verdünnung an. b) Anpassung an die Auftragung der zugehörigen apparenten Extinktionswerte im monomeren Extinktionsmaximum (521 nm) gegen die Konzentration von **PBI 1** in THF gemäß des isodesmischen Aggregationsmodells (durchgehende Linie, $R^2 = 0.9997$) und des Dimerisierungsmodells (gestrichelte Linie, $R^2 = 0.9995$).

Das einfachste Modell zur Beschreibung des Aggregationsprozesses ist das isodesmische Modell,^[205] bei dem man davon ausgeht, dass sich alle beteiligten Moleküle mit derselben Bindungskonstante in einem eindimensionalen Wachstumsprozess aneinanderreihen.

Im Detail besitzt die Ausbildung eines Dimers die gleiche Gleichgewichtskonstante wie die weitere Anlagerung eines Monomers daran zu einem Trimer usw. Der Anteil aggregierter Spezies α_{agg} kann dabei in folgender Gleichung (2) zum Ausdruck gebracht werden,^[5]

$$\alpha_{agg} = 1 - \frac{2Kc_T + 1 - \sqrt{4Kc_T + 1}}{2K^2c_T^2} \quad (2)$$

mit K als Aggregationskonstante und c_T als totaler Konzentration der Farbstoffmoleküle. Mit der Beziehung (2) lässt sich α_{agg} in Relation zum spektroskopisch zugänglichen molaren Extinktionskoeffizienten ε setzen,

$$\alpha_{agg} = 1 - \frac{\varepsilon(c_T) - \varepsilon_{agg}}{\varepsilon_{mon} - \varepsilon_{agg}} \quad (3)$$

wobei $\varepsilon(c_T)$ der Extinktionskoeffizient bei der Konzentration c_T ist, ε_{agg} der Extinktionskoeffizient der aggregierten Spezies und ε_{mon} der Extinktionskoeffizient der monomeren Spezies. Für den den Absorptionsspektren entnehmbaren apparenten molaren Extinktionskoeffizient $\varepsilon(c_T)$ ergibt sich demnach:

$$\varepsilon(c_T) = \varepsilon_{agg} + (\varepsilon_{mon} - \varepsilon_{agg}) \frac{2Kc_T + 1 - \sqrt{4Kc_T + 1}}{2K^2c_T^2} \quad (4)$$

Die Anpassung von Gleichung (4) an die Datenpunkte, die man durch Auftragung des apparenten molaren Extinktionskoeffizient $\varepsilon(c_T)$ bei einer bestimmten Wellenlänge gegen die Konzentration c_T erhält, liefert die Aggregationskonstante K . Im vorliegenden Fall wurde dies stets für das Absorptionsmaximum des Monomers durchgeführt, weil hier während der Konzentrationserhöhung größtenteils das Verschwinden der monomeren Spezies detektiert wird (Abbildung 24b). In THF ergab sich so eine Bindungskonstante von $\log K = 2.31$ in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert^[12] ($\log K = 2.40$). Es ist anzumerken, dass die Grenzsituation, in der nur Monomere vorliegen, gut realisiert werden konnte, während dies für die zweite Grenzsituation, in der nur Aggregatstrukturen vorliegen, nicht gilt. Dies liegt daran, dass die Bindungskonstante zu gering ist und deshalb sehr hohe Konzentrationen nötig wären, um eine annähernd vollständige Aggregation zu gewährleisten. Dies stößt an experimentelle Grenzen, weil so hochkonzentrierte Lösungen nicht mehr UV/Vis-spektroskopisch erfasst werden können.

Bei einer so geringen Bindungskonstante, wie sie **PBI 1** in THF aufweist, ist es UV/Vis-spektroskopisch in der Tat nicht möglich, ein isodesmisches Aggregatwachstum von einer Dimerisierung zu unterscheiden,^[200] zumal selbst im isodesmischen Fall die Verteilung der Aggregatgröße bei hohen Konzentrationen überwiegend von Dimeren dominiert wird. Entsprechend liefert eine Anpassung von Gleichung (6), die aus dem Ausdruck für den Aggregationsgrad gemäß des Dimermodells (Gleichung (5) mit K_D als Dimerisierungskonstante) hervorgeht,^[5] an die in Abbildung 24b gezeigten Datenpunkte (gestrichelte Linie) eine ähnliche Aggregationskonstante ($\log K_D = 2.24$), wie sie mit Hilfe des isodesmischen Modells ermittelt wurde. Zur Unterscheidung beider Aggregationsmechanismen wären Datenpunkte nötig, die den kompletten Übergang von monomerer zu aggregierter Spezies abdecken. Da die Anpassung gemäß des Dimermodells für hohe Konzentrationen allerdings für einige Wellenlängen negative Extinktionswerte liefert, ist sie physikalisch implausibel und beschreibt die Aggregation von **PBI 1** nicht korrekt.

$$\alpha_{agg} = \frac{4K_D c_T + 1 - \sqrt{8K_D c_T + 1}}{4K_D c_T} \quad (5)$$

$$\varepsilon(c_T) = \varepsilon_{agg} + (\varepsilon_{mon} - \varepsilon_{agg}) \frac{\sqrt{8K_D c_T + 1} - 1}{4K_D c_T} \quad (6)$$

Erwartungsgemäß erhöht sich durch Wasserzugabe die Bindungskonstante. Für das Lösungsmittelgemisch H₂O/THF, 1:9 erhält man analog eine ähnliche konzentrationsabhängige Veränderung der Absorptionsspektren (Abbildung 25a). Das Absorptionsmaximum der Monomerspezies (523 nm) sowie die isosbestischen Punkte (432 nm, 443 nm, 458 nm, 475 nm, 506 nm, 536 nm) sind aufgrund erhöhter Lösungsmittelpolarität leicht bathochrom verschoben. Die Analyse dieser Spektren gemäß des isodesmischen Modells ergab eine Aggregationskonstante von $\log K = 2.73$ (Tabelle 5). Dies wirkt sich dann auch darin aus, dass eine größere Verdünnung nötig ist, um eine vollständige Transformation in Monomere zu erreichen.

Die weitere sukzessive Erhöhung des Wasseranteils liefert Spektren (Abbildung 25b-g), die dem Trend einer zunehmenden Bindungskonstante und bathochrom verschobener spektraler Charakteristika wie das Absorptionsmaximum der Monomerbande oder die isosbestischen Punkte (in Tabelle 5 stellvertretend für den isosbestischen Punkt mit der höchsten Extinktion gezeigt) folgten. In den Mischungen mit $\geq 30\%$ igem Wasseranteil kann der Übergang von Monomer zu Aggregat zwar nicht komplett, aber am besten erfasst werden, weil aufgrund einer höheren Bindungskonstante der Aggregationsprozess bei steigender Konzentration früher einsetzt und man somit nicht mehr an das experimentelle Limit stößt. Ab 50%igem

Wasseranteil nimmt jedoch die Löslichkeit von **PBI 1** deutlich ab, so dass die aggregierte Spezies erneut nicht gänzlich zugänglich wird. Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, liegt der Grund dafür in dem einsetzenden LCST-Verhalten (*Cononsolvency*-Effekt), sodass bei Raumtemperatur die Löslichkeit von **PBI 1** vor allem bei hohen Konzentrationen deutlich herabgesetzt wird. Konzentrationsabhängige Spektren ließen sich daher nur noch für Mischungen bis 65%igem Wasseranteil erhalten. Wegen der zu geringen Löslichkeit ließen sich die Spektren bei höherem Wasseranteil nicht mehr über einen genügend großen Konzentrationsbereich aufnehmen, um sinnvolle Datensätze zu erhalten.

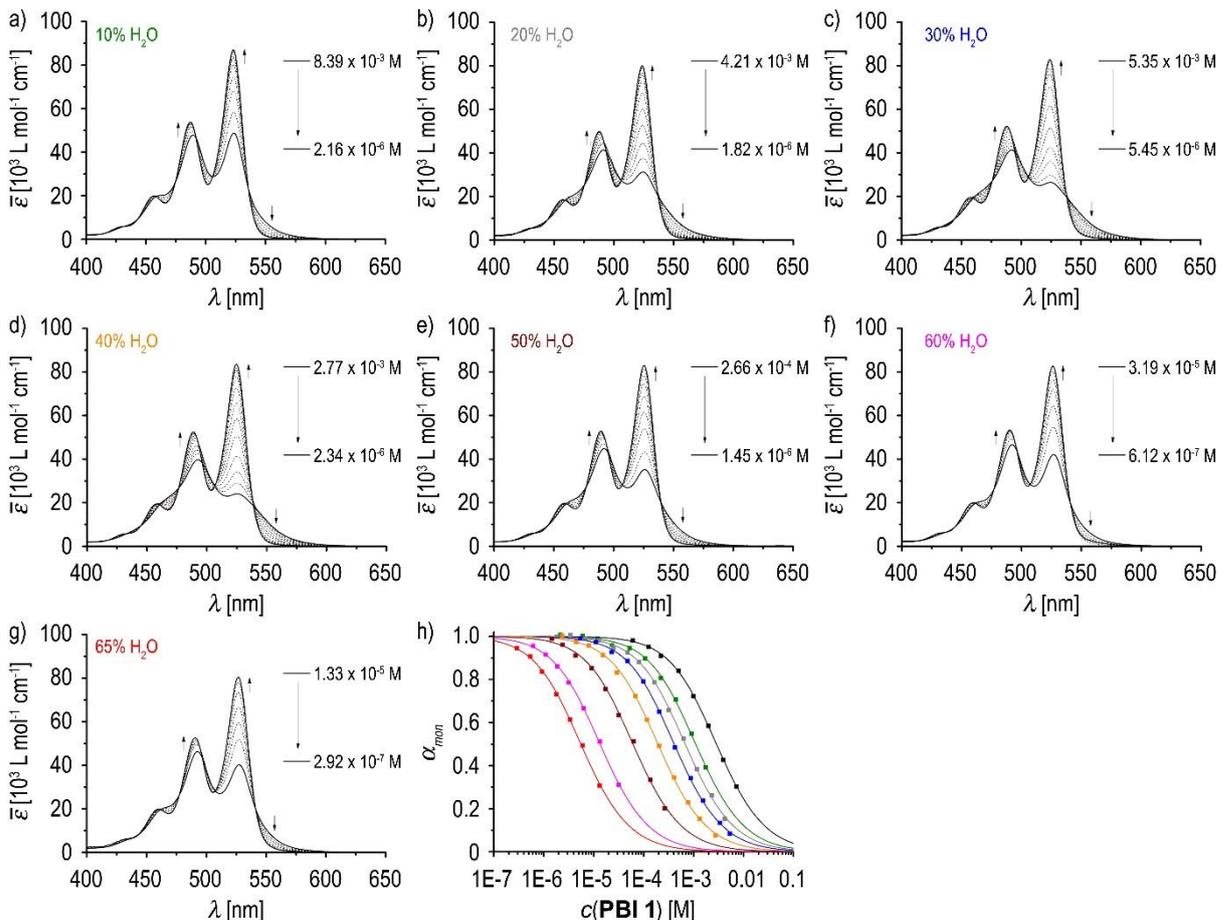


Abbildung 25. Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren von **PBI 1** bei 22 °C in a) H₂O/THF, 1:9, b) H₂O/THF, 2:8, c) H₂O/THF, 3:7, d) H₂O/THF, 4:6, e) H₂O/THF, 5:5, f) H₂O/THF, 6:4, g) H₂O/THF, 65:35. h) Auftragung des molaren Anteils an monomerer Spezies in Lösung, α_{mon} , als Funktion der Konzentration von **PBI 1**, berechnet aus UV/Vis-Daten bei einer bestimmten Wellenlänge, und die Anpassung der Datenpunkte der entsprechenden Aggregationsprozesse nach dem isodesmischen Modell für THF (521 nm; schwarz), H₂O/THF, 1:9 (523 nm; grün), H₂O/THF, 2:8 (524 nm; grau), H₂O/THF, 3:7 (524 nm; blau), H₂O/THF, 4:6 (525 nm; orange), H₂O/THF, 5:5 (525 nm; braun), H₂O/THF, 6:4 (526 nm; magenta), H₂O/THF, 65:35 (527 nm; rot).

Tabelle 5 fasst neben den spektralen Charakteristika auch die für die jeweiligen Mischungen erhaltenen thermodynamischen Daten zusammen. Die beste Anpassung wurde stets mit dem isodesmischen Modell erhalten, dessen Anwendung mit dem Erscheinen wohl-definierter

isosbestischer Punkte begründet ist (Abbildung 25h). Während negative Extinktionen durch die Anpassung an das Dimermodell zwar nicht mehr erhalten wurden, lieferte es dennoch ϵ_{agg} -Werte unter $1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, die, wie später gezeigt wird, nicht realistisch sind. Wie im Falle von reinem THF unterschieden sich die nach beiden Aggregationsmodellen ermittelten Bindungskonstanten aber kaum.

Die durchweg gute Anpassung der experimentellen Daten mit dem isodesmischen Modell lässt die Schlussfolgerung zu, dass auch bei zunehmendem Wasseranteil beide π -Flächen der PBI-Monomere gleiche Bindungsaffinitäten aufweisen, wie man es für ein Wachstum der Aggregate entlang einer kolumnaren Achse erwartet. Da sich in allen Lösungsmittelmischungen die Transformationen von Monomer in aggregierte Spezies ähneln, ist weiterhin anzunehmen, dass über die komplette Lösungsmittelzusammensetzung Aggregate gleicher Struktur (H-Aggregate) gebildet werden.

Tabelle 5. Spektrale Charakteristika der in Abbildung 25 gezeigten konzentrationsabhängigen UV/Vis-Spektren von **PBI 1** in verschiedenen H₂O/THF-Mischungen bei 22 °C sowie Ergebnisse ihrer Analyse gemäß des isodesmischen Aggregationsmodells.

H ₂ O/THF	Spektrale Charakteristika			Isodesmische Anpassung	
	$\lambda_{isosbestisch}$ (nm)	$\epsilon_{isosbestisch}$ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{max_mon} (nm)	logK	-ΔG (kJ mol ⁻¹)
0:10	504	2.7 x 10 ⁴	521	2.31 ± 0.02	13.1
1:9	505	2.9 x 10 ⁴	523	2.73 ± 0.04	15.4
2:8	506	2.8 x 10 ⁴	524	2.93 ± 0.02	16.4
3:7	506	2.9 x 10 ⁴	524	3.16 ± 0.01	17.8
4:6	507	2.7 x 10 ⁴	525	3.48 ± 0.02	19.7
5:5	507	2.8 x 10 ⁴	525	3.98 ± 0.04	22.5
6:4	507	2.8 x 10 ⁴	526	4.64 ± 0.03	26.2
65:35	508	2.8 x 10 ⁴	527	5.02 ± 0.05	28.4

Um herauszufinden, ob dasselbe Verhalten auch für Mischungen organischer Lösungsmittel gilt, wurden Aggregationskonstanten in MeOH/THF-Mischungen ermittelt. Abbildung 26 zeigt konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren von **PBI 1** in verschiedenen MeOH/THF-Mischungen bei 22 °C sowie deren Auswertungen gemäß des isodesmischen Modells. Im Wesentlichen ähneln die Spektren dieser Mischungen den für H₂O/THF gezeigten, weil die Transformation von monomerem **PBI 1** in dessen Aggregat auch hier von den ähnlichen, wohldefinierten isosbestischen Punkten begleitet wird.

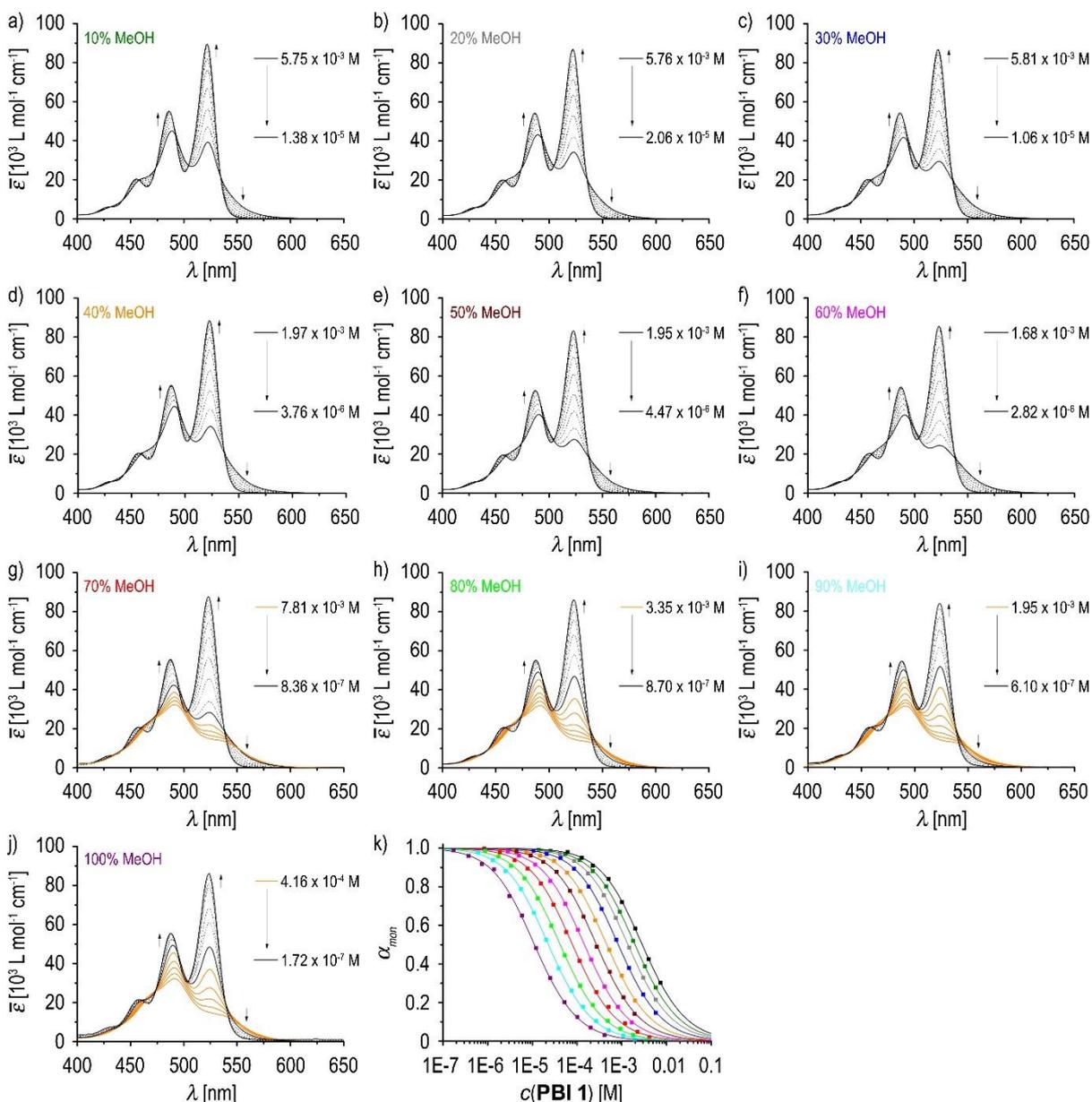


Abbildung 26. Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren von **PBI 1** bei 22 °C in a) MeOH/THF, 1:9, b) MeOH/THF, 2:8, c) MeOH/THF, 3:7, d) MeOH/THF, 4:6, e) MeOH/THF, 5:5, f) MeOH/THF, 6:4, g) MeOH/THF, 7:3, h) MeOH/THF, 8:2, i) MeOH/THF, 9:1, j) MeOH. k) Auftragung des molaren Anteils an monomerer Spezies in Lösung, α_{mon} , als Funktion der Konzentration von **PBI 1**, berechnet aus UV/Vis-Daten bei einer bestimmten Wellenlänge, und die Anpassung der Datenpunkte der entsprechenden Aggregationsprozesse nach dem isodesmischen Modell für THF (521 nm; schwarz), MeOH/THF, 1:9 (522 nm; grün), MeOH/THF, 2:8 (522 nm; grau), MeOH/THF, 3:7 (522 nm; blau), MeOH/THF, 4:6 (523 nm; orange), MeOH/THF, 5:5 (523 nm; braun), MeOH/THF, 6:4 (523 nm; magenta), MeOH/THF, 7:3 (523 nm; rot), MeOH/THF, 8:2 (523 nm; hellgrün), MeOH/THF, 9:1 (523; cyan), MeOH (524; lila).

Die Ausbildung von Aggregaten erfolgt dabei mit zunehmendem MeOH-Anteil, wobei sich die spektralen Charakteristika marginal bathochrom verschieben (Tabelle 6). Die für die jeweiligen MeOH/THF-Mischungen erhaltenen thermodynamischen Daten sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Eine Auswertung nach dem Dimermodell lieferte vergleichbare Aggregationskonstanten, wobei auch hier das Dimermodell nicht in der Lage war, die Extinktion bei hohen Konzentrationen korrekt zu beschreiben. Da in den MeOH/THF-

Mischungen kein LCST-Verhalten beobachtet wurde und es daher keinerlei Probleme mit Präzipitation gab, konnte der gesamte Bereich von 100% THF bis 100% MeOH untersucht werden. Im Vergleich zu den H₂O/THF-Mischungen konnten darüber hinaus aber auch wesentlich höhere Konzentrationen für die THF-armen Mischungen untersucht werden. Für Mischungen bis 60%igem MeOH-Anteil wurde über alle UV/Vis-spektroskopisch zugänglichen **PBI 1**-Konzentrationen hinweg stets ein Aggregationsprozess beobachtet, der vom Erscheinen definierter isosbestischer Punkte begleitet wurde (Abbildung 26a-f). Für die Mischungen mit höherem MeOH-Anteil waren diese charakteristischen Punkte dagegen nur bis zu bestimmten Konzentrationen von **PBI 1** zu beobachten. In Abbildung 26g-j beinhalten die konzentrationsabhängigen UV/Vis-Studien in MeOH/THF, 7:3, MeOH/THF, 8:2, MeOH/THF, 9:1 und in reinem MeOH auch Absorptionsspektren von höheren **PBI 1**-Konzentrationen, die nicht durch die isosbestischen Punkte verlaufen (orange Spektren), was einen weiteren Aggregationsprozess offenlegt, der sich dem durch die isosbestischen Punkte charakterisierten anschließt.

Tabelle 6. Spektrale Charakteristika der in Abbildung 26 gezeigten konzentrationsabhängigen UV/Vis-Spektren von **PBI 1** in verschiedenen MeOH/THF-Mischungen bei 22°C sowie Ergebnisse ihrer Analyse gemäß des isodesmischen Aggregationsmodells.

MeOH/THF	Spektrale Charakteristika			Isodesmische Anpassung	
	$\lambda_{isosbestisch}$ (nm)	$\epsilon_{isosbestisch}$ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{max_mon} (nm)	logK	-ΔG (kJ mol ⁻¹)
0:10	504	2.7 x 10 ⁴	521	2.31 ± 0.02	13.1
1:9	504	2.8 x 10 ⁴	522	2.47 ± 0.01	14.0
2:8	505	2.7 x 10 ⁴	522	2.63 ± 0.01	14.9
3:7	504	2.8 x 10 ⁴	522	2.85 ± 0.01	16.1
4:6	505	2.9 x 10 ⁴	523	3.10 ± 0.01	17.5
5:5	504	2.7 x 10 ⁴	523	3.33 ± 0.01	18.8
6:4	505	2.9 x 10 ⁴	523	3.60 ± 0.01	20.4
7:3	504	2.9 x 10 ⁴	523	3.87 ± 0.01	22.1
8:2	505	3.0 x 10 ⁴	523	4.15 ± 0.01	23.7
9:1	505	3.0 x 10 ⁴	523	4.41 ± 0.01	25.1
10:0	504	3.1 x 10 ⁴	524	4.72 ± 0.02	26.9

Die Spektren der MeOH-reichen Mischungen bei hohen Konzentrationen werden von einem ausgeprägten hypochromen Effekt begleitet, der für einen Verlust an Extinktionsstärke steht. Dieser Effekt ist von außerordentlicher Relevanz für Farbstoffaggregate und ist schon lange aus der Wechselwirkung der DNA-Basen in doppelsträngiger DNA bekannt.^[206] Es existieren verschiedene Theorien für den hypochromen Effekt, wobei die Orientierung der Chromophore

zueinander von entscheidender Bedeutung ist.^[207] Nach einer frühen Theorie, die auf Licht-induzierten Wechselwirkungen der Chromophore beruht, wird der hypochrome Effekt erwartet, wenn sich die Farbstoffe übereinander mit parallelen Übergangsdipolmomenten ordnen, wie es für ideale H-Aggregate der Fall ist, während eine Anordnung der Chromophore mit kollinearen Übergangsdipolmomenten wie im Falle idealer J-Aggregate dagegen den umgekehrten Effekt, den hyperchromen Effekt, der zu einer Farbverstärkung führt, erwarten lassen.^[206] Systematische experimentelle Untersuchungen dieses Phänomens sind bislang kaum erbracht. In einer bemerkenswerten Studie an Purinophanen wurde jedoch verdeutlicht, dass ein kleiner Abstand zwischen den Chromophoren essentiell für das Erscheinen des hypochromen Effekts ist. Außerdem können verschiedene Konformationen diesen Effekt kaschieren, z.B. nicht-aggregierte oder solche, die einen hyperchromen Effekt hervorrufen.^[208] N. L. Vekshin lieferte mit einem als *Screening*-Hypochromie bezeichneten Modell eine plausible Erklärung für den Verlust der Farbstärke in Farbstoffaggregaten von moderater Größe.^[207, 209] Dieser Ansatz beruht auf einer optoelektronischen Abschirmung von identischen Chromophoren in einem molekularen Stapel. Anschaulich erklärt, konkurrieren demnach die Farbstoffmoleküle im Aggregat um Photonen mit einer Wellenlänge, die deutlich größer als die Aggregatgröße ist. Diese Abschirmung der Chromophore im Stapelinneren ist am größten, wenn das Licht entlang der Achse des π -Stapels einfällt, was der Undurchlässigkeit des Querschnitts eines Chromophors für Photonen geschuldet ist.

Die Aggregation von **PBI 1** in MeOH/THF-Mischungen lässt sich also in zwei unterschiedliche Teilprozesse untergliedern. Zunächst bildet sich unter Konzentrationserhöhung eine Spezies, deren Bildung von isosbestischen Punkten begleitet wird. Dass sich die entsprechenden Daten sowohl mit dem isodesmischen Modell als auch dem Dimermodell beschreiben lassen und deren Anwendung vergleichbare Bindungskonstanten liefert, ist ein Indiz, dass es sich bei diesem Prozess hauptsächlich um eine Dimerisierung von **PBI 1** handelt. Es ist zwar davon auszugehen, dass der Prozess nicht auf der Stufe des Dimers stehen bleibt, weil dem System andere Gleichgewichtspfade wie z.B. die Bildung eines Trimers offenstehen, tatsächlich können aber die entsprechenden UV/Vis-Spektren bei den angewandten Konzentrationen näherungsweise als nur von Dimeren bestimmt angesehen werden. Wie das oben erwähnte Beispiel der Purinophane^[208] zeigt, kann auch die Ausbildung von Dimeren von einem ausgeprägten hypochromen Effekt begleitet werden. Aus einem anderen Blickwinkel als dem der excitonischen Aufspaltung nach Kasha betrachtet, die den hypochromen Effekt nicht beschreiben kann, ist für **PBI 1** offensichtlich eine geometrische Anordnung der Chromophore im Dimer gegeben, die den hypochromen Effekt nur bei

Wellenlängen um das Monomerabsorptionsmaximum offenbart und ein Resultat der intermolekularen Wechselwirkung der Chromophore mit einer H-artigen Anordnung ihrer Übergangsdipolmomente ist. Gleichzeitig tritt im rotverschobenen Spektralbereich zusätzlich die Ausbildung einer neuen J-artigen Bande zu Tage.

Wird nun die Konzentration weiter erhöht, schreitet der Aggregationsprozess ausgehend von der Dimerspezies fort. Die erhaltenen Spektren zeigen einen hypochromen Effekt, der sich über die komplette Absorptionsbande erstreckt. Der größte Extinktionsverlust wurde im Absorptionsmaximum beobachtet, wobei sich die Extinktion nicht hin zu neuen Banden verlagert. Dies sind Merkmale der *Screening*-Hypochromie,^[207] die sich also deutlich von den spektralen Änderungen während der Dimerisierung unterscheidet. Weil sich die Bandenform dabei nicht mehr drastisch ändert, kann die folgende supramolekulare Polymerisation sogar als Aneinanderreihung von Dimeren interpretiert werden. Die durchweg gute Anpassung des Gesamtprozesses an das isodesmische Modell lässt auch hier auf ein eindimensionales Aggregatwachstum schließen, in dem die π -Flächen wiederum gleiche Bindungsaffinitäten aufweisen.

In Abbildung 27a sind die entsprechenden freien Gibbs Energien des Aggregationsprozesses gegen die Lösungsmittelzusammensetzung aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass die Bindungstendenz von **PBI 1** bei zunehmendem Volumenanteil des Wassers überproportional ansteigt, während in MeOH/THF-Mischungen ein linearer Anstieg beobachtet wurde. In beiden Fällen lässt sich der Anstieg der Aggregationstendenz auf zunehmend stärkere Lösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkungen zurückführen.

Da ein Aggregationsprozess mit der Freisetzung von Lösungsmittelmolekülen einhergeht, verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen gut solvatisierten Monomeren und aggregierter Spezies hin zu letzterer, wenn die Wechselwirkung zwischen den Lösungsmittelmolekülen zunimmt. Im Falle von Wasser ist daher der Anstieg stärker als in den entsprechenden MeOH/THF-Mischungen. Der nicht-lineare Anstieg in den H₂O/THF-Mischungen ist ein Indiz für eine spezifische Solvation, d.h. dass **PBI 1** bevorzugt von einem der beiden Lösungsmittel umgeben ist, nämlich THF. Das ist plausibel, steht es doch im Einklang mit dem wohl wichtigsten Aspekt des hydrophoben Effekts, dass die Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen viel stärker sind, als die zwischen den Wassermolekülen und der zu lösenden Substanz. Diese Situation wird mit steigendem Wassergehalt zunehmend unwahrscheinlicher, was den nicht-linearen Anstieg der Bindungstendenz verursacht. In MeOH/THF findet dagegen keine bevorzugte Solvation statt, so dass MeOH und THF gleichermaßen zur Solvation beitragen.

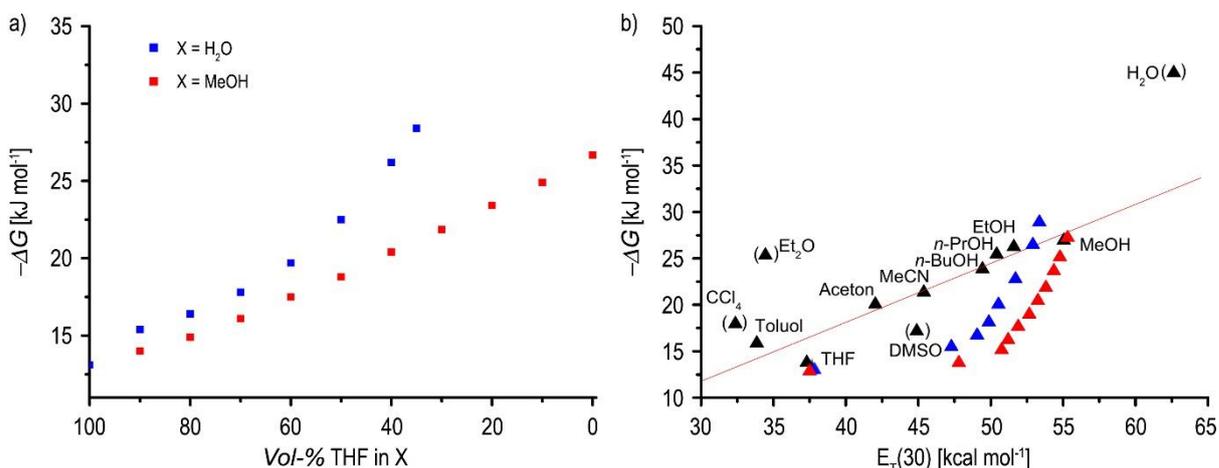


Abbildung 27. a) Auftragung der freien Gibbs-Energie $-\Delta G^\circ$ für die Selbstassemblierung von **PBI 1** in $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ - (blau) und MeOH/THF -Mischungen (rot) bei 22°C gegen die Lösungsmittelzusammensetzung. b) Implementierung der Datenpunkte aus a) in das $E_T(30)$ -Energiediagramm aus Abbildung 1.

Die Linearität in MeOH/THF -Mischungen mag überraschen, da sich Lösungsmittelmischungen häufig komplex verhalten, was sich in einer nicht-linearen Abhängigkeit physikalischer Kenngrößen widerspiegelt, wie zum Beispiel Mischungsvolumen, Dichte oder Permittivität. Eine Möglichkeit, um die Solvatation eines Moleküls durch Lösungsmittelmischungen erfassen zu können, basiert auf der Verwendung von Farbstoffsonden.^[210] Zur Erfassung der mikroskopischen Polarität eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches besonders bewährt hat sich Reichardt's Farbstoff (**50**, Abbildung 28c). Dieser Farbstoff weist eine starke negative Solvatochromie auf, weil der stark dipolare elektronische Grundzustand mit zwitterionischem Charakter von polaren Lösungsmitteln wesentlich stärker stabilisiert wird als der weniger dipolare angeregte Zustand. Somit kann man die Absorptionsmaxima in Wellenzahlen als sogenannte $E_T(30)$ -Werte, empirische Polaritätswerte, für die jeweiligen Lösungsmittel verwenden. Obwohl diese Werte für zahlreiche binäre Mischungen bekannt sind,^[211] gilt das nicht für THF/MeOH -Mischungen. Das Absorptionsmaximum λ_{max} des kommerziell erhältlichen Farbstoffs **50** wurde daher für die Mischungen bestimmt (Abbildung 28). Der $E_T(30)$ -Wert lässt sich dann nach Gleichung (7) berechnen, die auf der Übergangsenergie für die langwelligste Absorption (intramolekularer CT-Charakter) beruht,

$$E_T(30) = hc\tilde{\nu}N_A = \frac{28591.5}{\lambda_{max}} \quad (7)$$

wobei h die Planck-Konstante ist, c die Lichtgeschwindigkeit, $\tilde{\nu}$ die Wellenzahl des optischen Übergangs und N_A die Avogadrokonstante. Die ermittelten Werte sind in der Tabelle 7 zusammengefasst.

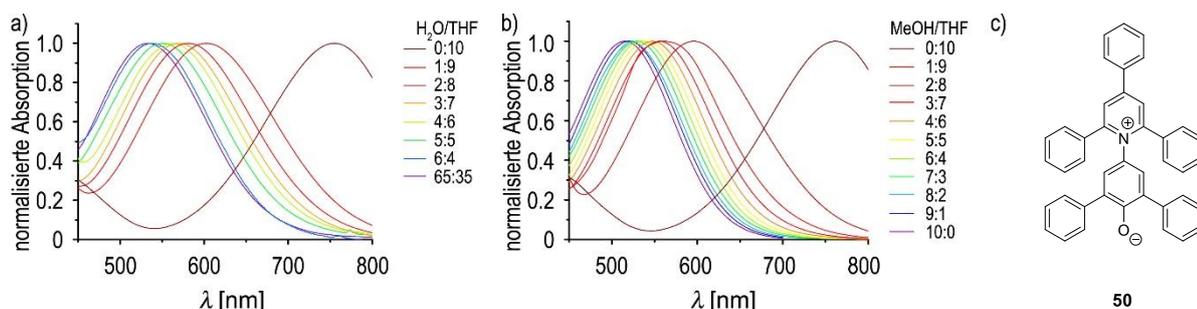


Abbildung 28. Normalisierte UV/Vis-Absorptionsspektren von **50** in a) H₂O/THF und b) MeOH/THF bei 22 °C. c) Chemische Struktur von **50**.

Tabelle 7. E_T(30)-Werte verschiedener H₂O/THF- und MeOH/THF-Mischungen.

THF-Anteil [%]	E _T (30) [kcal mol ⁻¹]	
	in H ₂ O	in MeOH
100	37.87	37.84
90	47.45	47.97
80	49.25	50.96
70	50.07	51.42
60	50.74	52.12
50	51.93	52.90
40	53.14	53.49
35	53.59	---
30	---	54.05
20	---	54.61
10	---	55.03
0	---	55.57

Mit den nunmehr vorhandenen E_T(30)-Werten der eingesetzten Lösungsmittelmischungen lassen sich die für diese Mischungen bestimmten Gibbs-Aggregationsenergien in das in der Einleitung gezeigte E_T(30)-Energiediagramm implementieren (Abbildung 27b). Es ist ersichtlich, dass keine lineare Abhängigkeit zwischen Aggregationskonstante und Lösungsmittelpolarität vorliegt. Die geeignetere Auftragung zur Verdeutlichung des hydrophoben Effekts ist also das Volumenverhältnis gegen die Aggregationskonstante, respektive freier Gibbs Energie der Aggregation. Offenbar unterliegt Farbstoff **50** in den untersuchten Lösungsmittelmischungen selbst einer starken Nichtlinearität, welche von einer spezifischen Solvation herrührt. Es ist anzunehmen, dass dabei das zu Wasserstoffbrückenbindungen befähigte Lösungsmittel in der Umgebung von **50** angereichert wird, um mit der zwitterionischen Struktur von **50** in Wechselwirkung zu treten. Die Werte sind in den MeOH/THF-Mischungen höher als in den entsprechenden H₂O/THF-Mischungen,

weil Wasser aufgrund der starken Wechselwirkung der Wassermoleküle untereinander mit **50** weniger stark wechselwirkt.

3.3.2 Konzentrationsabhängige UV/Vis-Studien weiterer Pinsel-substituierter PBIs

Aufgrund der ausgeprägten Löslichkeitslücke von **PBI 1** konnten keine konzentrationsabhängigen UV/Vis-Studien in den H₂O-reichen Mischungen durchgeführt werden. Aus diesem Grund wurde **PBI 4** synthetisiert, das fünf Sauerstoffe pro Kette enthält anstelle von drei. Wie bereits gezeigt wurde, führt dies zu einer deutlichen Erhöhung der LCST und somit zu einer guten Löslichkeit bei Raumtemperatur. In Analogie zu **PBI 1** wurden konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren von **PBI 4** in H₂O/THF-Mischungen aufgenommen (Abbildung 29). Für THF-reiche Mischungen ähneln die Spektren im Wesentlichen denen von **PBI 1** (Abbildung 29a-g). Die Transformation von monomerer Spezies in aggregierte wird zunächst von einem Erscheinen wohl-definierter isosbestischer Punkte begleitet, ein Prozess, der sich wiederum gut an das isodesmische Modell anpassen ließ (Abbildung 29k). Während die Aggregation von **PBI 4** in den THF-reichen Mischungen näherungsweise als reine Dimerisierung betrachtet werden kann, schließt sich für **PBI 4** in H₂O-reichen Mischungen ein weiterer Aggregationsprozess an, der vom hypochromen *Screening*-Effekt bestimmt ist und daher die Ausbildung ausgedehnter Aggregate bei Konzentrationserhöhung vermuten lässt (Abbildung 29, orange Spektren). Für die Mischung von H₂O/THF, 7:3 wurde dieser Übergang deutlich erfasst. In den Mischungen mit höherem Wasseranteil ist dann offenbar die Aggregationstendenz so stark, dass die konzentrationsabhängigen Spektren von der Ausbildung ausgedehnter Aggregate und dem dadurch hervorgerufenen hypochromen Effekt geprägt sind. Im experimentell zugänglichen Konzentrationsbereich war deshalb eine Generierung reiner Monomere nicht mehr möglich (Abbildung 29i, j). Im Gegensatz zu **PBI 1** wichen die diesen Spektren entnommenen Datenpunkte allerdings deutlich vom isodesmischen Modell ab. Wie später gezeigt wird, ist die Bindungskonstante für die Ausbildung größerer Aggregate von **PBI 4** tatsächlich deutlich geringer als für die vorangehende Dimerisierung, sodass ein antikooperativer Aggregationsprozess vorliegt.

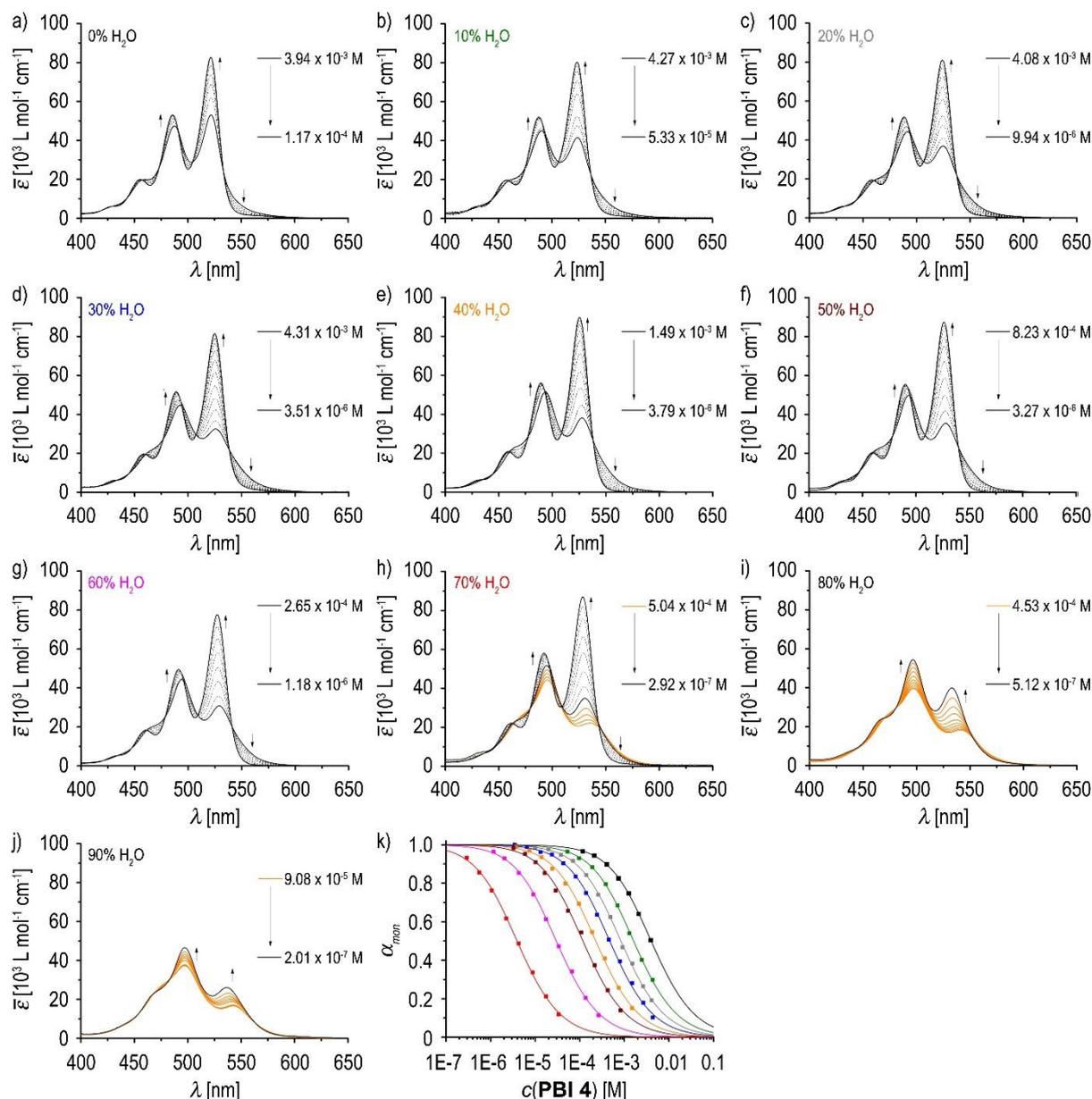


Abbildung 29. Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren von **PBI 4** bei 22 °C in a) THF, b) H₂O/THF, 1:9, c) H₂O/THF, 2:8, d) H₂O/THF, 3:7, e) H₂O/THF, 4:6, f) H₂O/THF, 5:5, g) H₂O/THF, 6:4, h) H₂O/THF, 7:3, i) H₂O/THF, 8:2, j) H₂O/THF, 9:1. k) Auftragung des molaren Anteils an monomerer Spezies in Lösung, α_{mon} , als Funktion der Konzentration von **PBI 4**, berechnet aus UV/Vis-Daten bei einer bestimmten Wellenlänge, und die Anpassung der Datenpunkte der entsprechenden durch die isosbestischen Punkte charakterisierten Aggregationsprozesse nach dem isodesmischen Modell für THF (521 nm; $\log K = 2.17$; schwarz), H₂O/THF, 1:9 (522 nm; $\log K = 2.56$; grün), H₂O/THF, 2:8 (522 nm; $\log K = 2.84$; grau), H₂O/THF, 3:7 (522 nm; $\log K = 3.10$; blau), H₂O/THF, 4:6 (523 nm; $\log K = 3.41$; orange), H₂O/THF, 5:5 (523 nm; $\log K = 3.70$; braun), H₂O/THF, 6:4 (523 nm; $\log K = 4.29$; magenta), H₂O/THF, 7:3 (523 nm; $\log K = 5.17$; rot).

Das einfachste Modell zur Beschreibung von Antikooperativität ist das Goldstein-Stryer-Modell.^[212] In diesem Modell sind zwei aufeinanderfolgende Assemblierungsprozesse vereint, nämlich die Bildung eines Nukleus der Größe s und das weitere Aggregationswachstum hin zu ausgedehnten Strukturen. Beide Teilprozesse werden als isodesmisch angesehen und lassen sich jeweils durch eine Bindungskonstante beschreiben (hier als K_s für die Nukleusbildung und als K_e für die sich anschließende Elongation bezeichnet). Der Kooperativitätsfaktor σ ist dabei

als das Verhältnis von K_s zu K_e definiert. Für $\sigma > 1$ ist der Gesamtprozess antikooperativ, für $\sigma < 1$ kooperativ. Für $\sigma = 1$ erscheint der Prozess durchgehend isodesmisch. Das Goldstein-Stryer-Modell findet allgemeinen mathematischen Ausdruck in Gleichung (8), die die monomere Konzentration c_l im Gleichgewicht und die totale Konzentration gelöster Moleküle c_T in Relation setzt.^[213]

$$K_e c_T = \sum_{n=1}^s n \sigma^{n-1} (K_e c_l)^n + \sum_{s-1}^{\infty} n \sigma^{s-1} (K_e c_l)^n = \frac{s(K_e c_l)^s \sigma^{s-1}}{1 - K_e c_l} + \frac{(K_e c_l)^{s+1} \sigma^{s-1}}{(1 - K_e c_l)^2} + \frac{K_e c_l (s(\sigma K_e c_l)^{s-1} - 1)}{\sigma K_e c_l - 1} - \frac{s(K_e c_l)^2 \sigma^{s-1} ((\sigma K_e c_l)^{s-1} - 1)}{(\sigma K_e c_l - 1)^2} \quad (8)$$

Der molare Anteil an monomerer Spezies in Lösung, α_{mon} , ergibt sich aus dem Verhältnis der dimensionslosen Größen $K_e c_l$ und $K_e c_T$ (Gleichung 9).

$$\alpha_{agg} = 1 - \alpha_{mon} = 1 - \frac{K_e c_l}{K_e c_T} \quad (9)$$

Der aus den konzentrationsabhängigen UV/Vis-Spektren nach Gleichung (3) ermittelte Anteil an monomerer Spezies, α_{mon} , lässt sich durch manuelle Variation der Nukleusgröße s , des Kooperativitätsfaktors σ und der die Elongation beschreibenden Bindungskonstante K_e an das Goldstein-Stryer-Modell anpassen. Zur Anwendung dieses Modells auf die in Abbildung 29h-j gezeigten Spektren war es deshalb nötig, die Extinktionen der Monomer- und der Aggregatspezies zu definieren. Für die Monomerextinktion wurde ein Wert von $8.1 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ angenommen, der auf einer Mittelung der zuvor in den THF-reichen Mischungen erhaltenen Monomerextinktionen beruht, während der apparente Extinktionskoeffizient des vollständigen Aggregats mit $1.6 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt wurde, der dem Extinktionswert in reinem Wasser entspricht (*vide infra*).

Passable Anpassungen an das Goldstein-Stryer-Modell wurden für **PBI 4** in den H₂O-reichen Mischungen erhalten, wenn für die Nukleusgröße ein Dimer angenommen wurde (Abbildung 30). Für die Anpassung in H₂O/THF, 7:3 wurden dabei $\sigma = 250$ und $K_e = 6.5 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ gewählt. Es ist allerdings anzumerken, dass σ und K_e nicht exakt bestimmt werden können, ebenso wie sich σ nicht unabhängig von der Nukleusgröße s bestimmen lässt, weil die Parameter stark voneinander abhängig sind.^[200] Lediglich das Produkt aus σ und K_e , das im vorliegenden Fall einer Dimerisierungskonstante K_D entspricht, kann zweifelsfrei bestimmt werden. Die gute Übereinstimmung zwischen der nach dem isodesmischen Modell ermittelten Bindungskonstante ($K = 1.5 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$) und der nach dem Goldstein-Stryer-Modell ($K_D = 1.6 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$) rechtfertigt allerdings die Anwendung von letzterem. Dass die entsprechenden Daten der Mischungen mit 80%igem ($\sigma = 150$ und $K_e = 1.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$) und

90%igem Wasseranteil ($\sigma = 1000$ und $K_e = 8.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$) ebenfalls am besten mit einer Nukleusgröße von 2 angepasst werden konnten, belegt, dass sich Dimerisierung und anschließendes Aggregatwachstum der hier vorgestellten PBIs UV/Vis-spektroskopisch unterscheiden lassen.

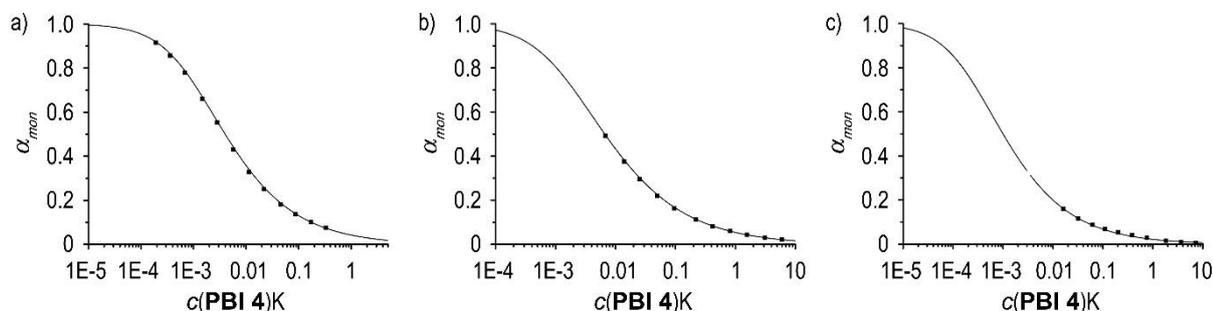


Abbildung 30. Auftragung des molaren Anteils an monomerer Spezies in Lösung, α_{mon} , als Funktion der Konzentration von **PBI 4** (rechts), berechnet aus UV/Vis-Daten bei 22 °C für eine bestimmte Wellenlänge, und die Anpassung der Datenpunkte der entsprechenden Aggregationsprozesse nach dem Goldstein-Stryer-Modell für a) H₂O/THF, 7:3 (529 nm, $\log K_D = 5.20$, $n = 2$), b) H₂O/THF, 8:2 (533 nm, $\log K_D = 6.30$, $n = 2$), c) H₂O/THF, 9:1 (537 nm, $\log K_D = 7.48$, $n = 2$).

Abbildung 31 vergleicht die für die **PBI 4**-Aggregation erhaltenen freien Gibbs-Energien mit den bereits vorgestellten von **PBI 1**. Aufgrund der Abwesenheit einer Löslichkeitslücke bei Raumtemperatur konnten Bindungskonstanten von **PBI 4** in Mischungen mit bis zu 90%igem H₂O-Anteil bestimmt werden. Obwohl die ermittelten Bindungskonstanten in H₂O/THF, 8:2 und H₂O/THF, 9:1 wegen des Fehlens von Datenpunkten aufgrund der experimentellen Grenzen vergleichsweise fehlerbehaftet sind, spiegeln sie dennoch den Trend einer mit zunehmendem Wassergehalt monoton ansteigenden Aggregationstendenz wider.

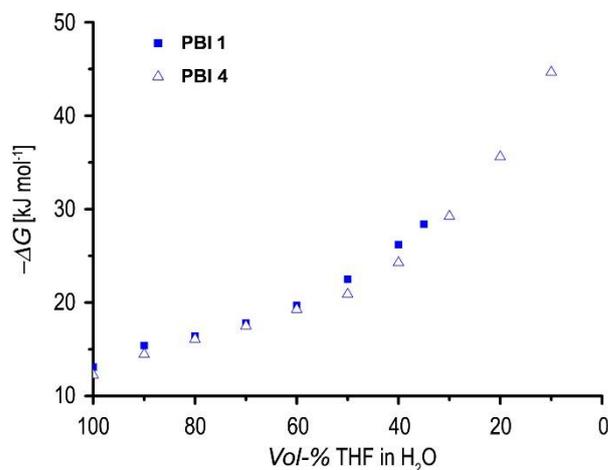


Abbildung 31. Auftragung der freien Gibbs-Energie $-\Delta G$ für die Selbstassemblierung von **PBI 1** (quadratische Datenpunkte) und **PBI 4** (offene dreieckige Datenpunkte) in H₂O/THF-Mischungen bei 22 °C gegen die Lösungsmittelzusammensetzung.

Wie bei **PBI 1** nimmt die Aggregationstendenz bei zunehmendem H₂O-Anteil in einer nichtlinearen Weise zu, die erneut einer spezifischen Solvataion zugeschrieben werden kann und von einer bevorzugten Solvataion von **PBI 4** durch THF zeugt. Der Kurvenverlauf legt weiterhin nahe, dass **PBI 4** in allen Lösungsmittelgemischen geringere Bindungskonstanten aufweist als sein Homologes mit kürzeren Seitenketten, **PBI 1**. Dies ist auch in reinem Wasser zu beobachten. Während **PBI 1** lange ausgestreckte Aggregate bei jeder Konzentration in Wasser ausbildet und keine konzentrationsabhängigen spektralen Veränderungen aufweist (Abbildung 32a), unterliegt **PBI 4** einem Aggregationsprozess, der nicht in dieser Art fortgeschritten ist und aufgrund der Hypochromie ähnliche deutliche konzentrationsabhängige Änderungen offenbart wie in der Mischung mit 10%igem THF-Gehalt. In den normalisierten Absorptionsspektren wird der hypochrome Effekt zwar nicht aufgezeigt, aber eine Veränderung der Bandenform von **PBI 4** ist offensichtlich (Abbildung 32b).

Trotz des gleichen Chromophorgrundgerüsts weisen die beiden PBIs also deutliche Unterschiede hinsichtlich ihrer Aggregation auf. Für **PBI 4** fällt die Aggregationstendenz geringer aus als für **PBI 1**. Um diesen Effekt der Seitenkettenlänge zu verdeutlichen, wurde **PBI 5**, das sechs Sauerstoffatome pro OEG-Kette aufweist, als weitere Referenzsubstanz synthetisiert. Obwohl für dieses PBI keine intensiven konzentrationsabhängigen UV/Vis-Studien in H₂O/THF-Mischungen durchgeführt wurden, bestätigen dessen konzentrationsabhängigen UV/Vis-Spektren in H₂O (Abbildung 32c) die für **PBI 4** gemachten Beobachtungen, nämlich eine geringere Bindungstendenz im Vergleich zu **PBI 1**.

Um den Vergleich zwischen **PBI 4** und **PBI 1** zu komplettieren, wurden konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren von **PBI 4** in reinem MeOH aufgenommen. Für **PBI 1** konnte in diesem Lösungsmittel der Übergang von monomerer Spezies zu aggregierter Spezies sehr gut abgedeckt werden und einem isodesmischen Aggregationsprozess zugeordnet werden (Abbildung 26j,k).

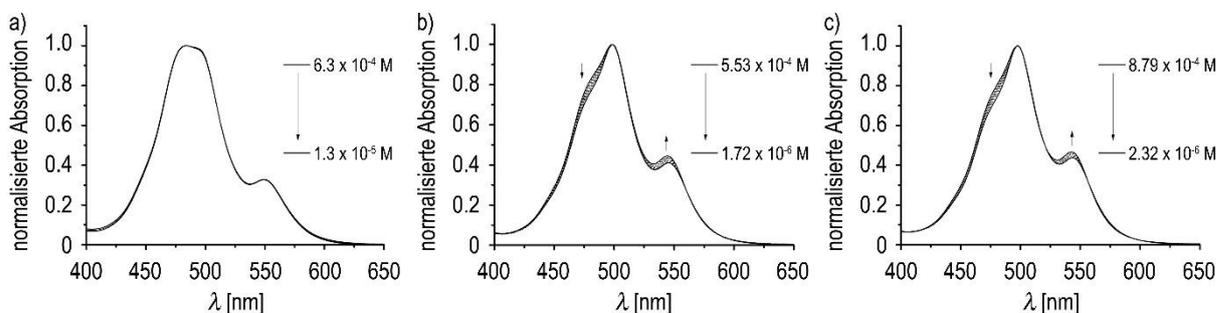


Abbildung 32. Konzentrationsabhängige normalisierte UV/Vis-Spektren in H₂O bei 22 °C von a) **PBI 1** (Wiedergabe mit Genehmigung von [13]. Copyright (2014) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.), b) **PBI 4** und c) **PBI 5**.

Da auch in reinem MeOH für **PBI 4** unter Konzentrationserhöhung der Übergang von monomerer Spezies zu hinreichend aggregierter Spezies annehmbar abgedeckt wurde (Abbildung 33), sollte daher die Untersuchung in diesem Lösungsmittel Aufschluss geben, ob ein antikooperatives Aggregatwachstum wie in reinem Wasser vorliegt. Erneut wurden ausgehend von der Monomerspezies zunächst Spektren beobachtet, die durch isosbestische Punkte charakterisiert sind (schwarze Absorptionsspektren) und einer reinen Dimerisierung zugeordnet werden können, während eine weitere Konzentrationserhöhung mit Hypochromie einherging (orange Absorptionsspektren) und folglich einen an die Dimerisierung anknüpfenden Aggregationsprozess beschreibt.

Die so erhaltenen Daten lassen sich durchaus an das isodesmische Modell anpassen ($\log K = 4.59$), jedoch weichen die Datenpunkte bei hohen Konzentrationen vom Kurvenverlauf ab (Abbildung A5). Eine bessere Anpassung gelang mit dem Goldstein-Stryer-Modell, erneut unter der Annahme der Bildung eines Dimers als Nukleus und isodesmischer Aggregatelongation.

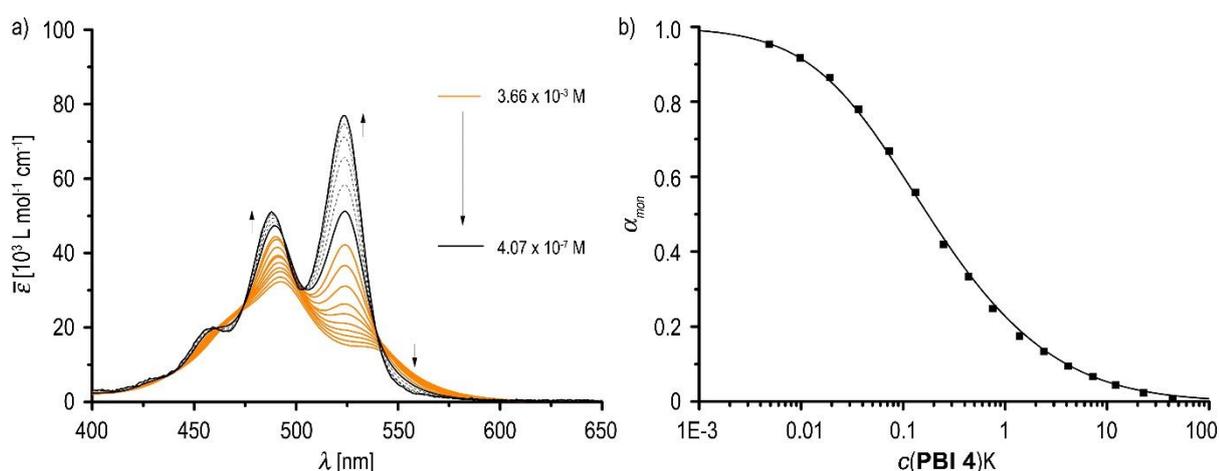


Abbildung 33. a) Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren von **PBI 4** bei 22 °C in MeOH und b) Auftragung des molaren Anteils an monomerer Spezies in Lösung, α_{mon} , als Funktion der Konzentration von **PBI 4** (rechts), berechnet aus UV/Vis-Daten bei 22 °C für 524 nm, und die Anpassung der Datenpunkte des entsprechenden Aggregationsprozesses nach dem Goldstein-Stryer-Modell ($\log K_D = 4.78$, $n = 2$).

Mit $\sigma = 5$ und $K_e = 1.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ wurde die in Abbildung 33b gezeigte Anpassung erzielt. Wie bereits erwähnt, muss der Wert für σ zwar als unsicher betrachtet werden, aber die erzielten Ergebnisse deuten darauf hin, dass **PBI 4** auch in MeOH antikooperativ aggregiert, wobei dieser Effekt aber schwach ausgeprägt ist.

Obwohl **PBI 1** und **PBI 4** das gleiche π -Grundgerüst besitzen und im Allgemeinen von struktureller Ähnlichkeit sind, weisen sie demnach deutliche Unterschiede hinsichtlich ihrer Aggregation auf. Da diese Unterschiede mit der unterschiedlichen Kettenlänge

zusammenhängen müssen, sollte ein weiteres PBI-Derivat die Beobachtung bestätigen, dass eine isodesmische Aggregation im Falle kurzketziger Derivate vorherrscht. Zu diesem Zweck wurde **PBI 2** synthetisiert, das nur noch zwei Sauerstoffatome pro Kette aufweist. Wie es aus dem Vergleich von **PBI 1** mit **PBI 4** zu erwarten ist, besitzt **PBI 2** aufgrund seiner kleineren Löslichkeit vermittelnden Seitenketten eine größere Aggregationstendenz, auch in THF, wo eine Bindungskonstante von $\log K(\mathbf{PBI\ 2}) = 2.45$ bestimmt wurde, die damit dem Trend einer zunehmenden Bindungskonstante bei abnehmender Länge der Seitenketten entspricht ($\log K(\mathbf{PBI\ 1}) = 2.31$, $\log K(\mathbf{PBI\ 4}) = 2.17$). Da die konzentrationsabhängigen UV/Vis-Spektren von wohl-definierten isosbestischen Punkten begleitet werden (Abbildung 34a), ist aber davon auszugehen, dass auch im Falle von **PBI 2** in THF primär eine reine Dimerisierung zu beobachten ist. Erneut liefern sowohl isodesmisches Modell als auch Dimermodell gleichwertige Bindungskonstanten, wobei letzteres bei hohen Konzentrationen negative Extinktionen wiedergibt und seine Anwendung daher als unpassend erscheint (Abbildung 34b).

In Methanol konnte dagegen für **PBI 2** im experimentell zugänglichen Konzentrationsbereich die zweite Grenzsituation, die von ausgedehnten Aggregaten dominiert wird, sehr gut realisiert werden (Abbildung 34c), und der Aggregationsprozess hervorragend an das isodesmische Modell angepasst werden (Abbildung 34d). Auch in MeOH wurde der Trend einer abnehmenden Bindungskonstante bei zunehmender Seitenkettenlänge beobachtet ($\log K(\mathbf{PBI\ 2}) = 4.93$, $\log K(\mathbf{PBI\ 1}) = 4.81$). Die Studie an **PBI 2** illustriert dabei erneut sehr schön, dass sich ein ausgedehntes Aggregatwachstum der hier untersuchten PBIs UV/Vis-spektroskopisch von der vorangehenden Dimerisierung unterscheidet. Darüberhinaus belegt sie, dass sich die Seitenkettenlänge merklich auf die Aggregation der bolaamphiphilen PBIs auswirkt, indem sie nicht nur Bindungskonstanten beeinflusst, sondern auch den Grad der Antikooperativität bestimmt, die sich bei einer Reduzierung der Seitenkettenlänge verliert. Eine so gute Übereinstimmung mit dem isodesmischen Modell wie im Falle von **PBI 2** konnte deshalb für die Aggregation von **PBI 4** in MeOH nicht erzielt werden, deren Auswertung gemäß des Goldstein-Stryer-Modells stattdessen auf einen zumindest schwach antikooperativen Einfluss von dessen Seitenketten hinweist. In Wasser scheint dann dieser Effekt besonders ausgeprägt zu sein, da eine Analyse der konzentrationsabhängigen UV/Vis-Spektren nach dem Goldstein-Stryer-Modell nur unter der Annahme einer Nukleusgröße von zwei und nur mit Kooperativitätsfaktoren gelang, die deutlich größer als 1 waren. Weitere Indizien für die antikooperative Aggregation von **PBI 4** werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit an gegebener Stelle diskutiert.

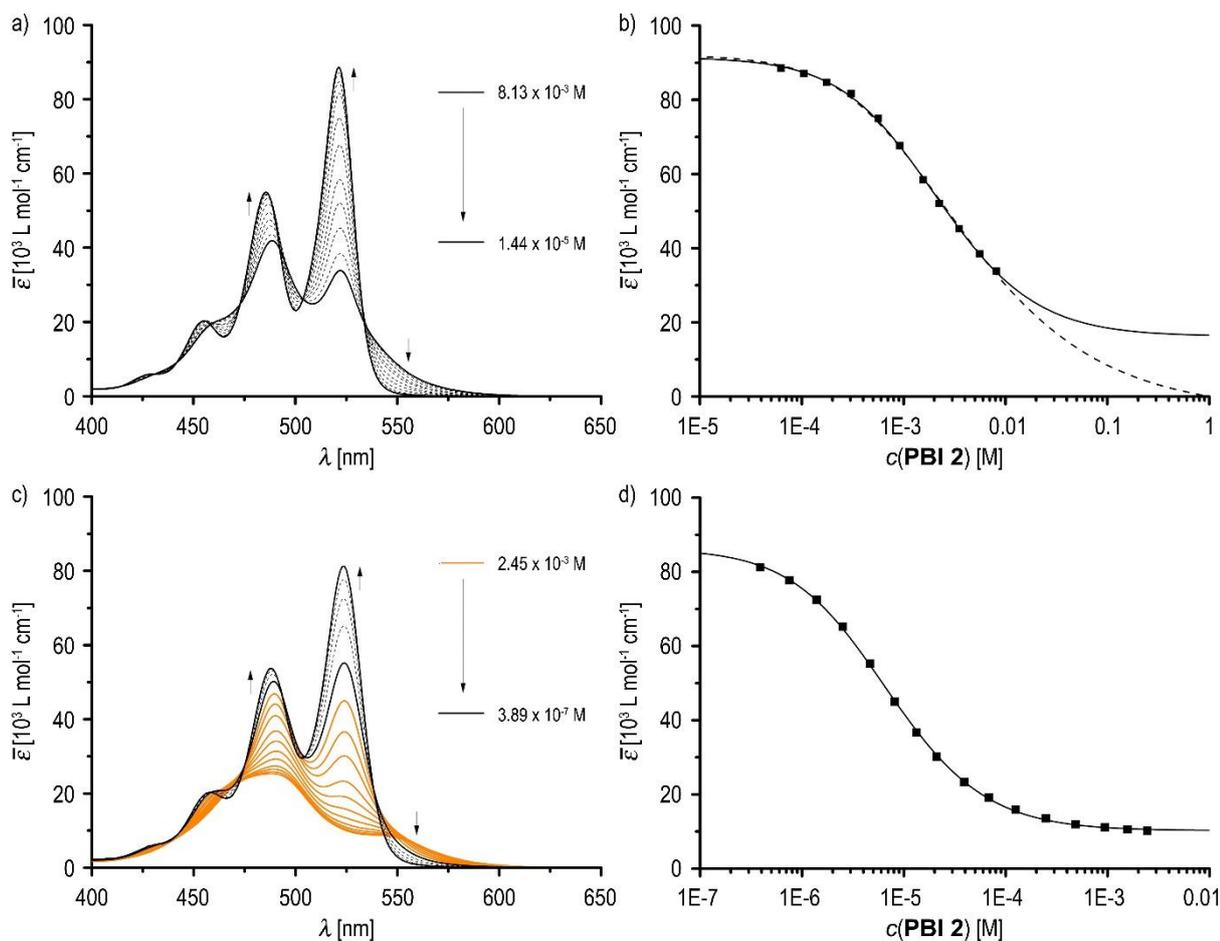


Abbildung 34. a) Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren von **PBI 2** bei 22 °C in THF. b) Auftragung der Extinktionen bei 521.5 nm von **PBI 2** in THF als Funktion der Konzentration von **PBI 2** und ein Vergleich der Anpassungen der Datenpunkte des entsprechenden Aggregationsprozesses nach dem isodesmischen (durchgehende Linie, $R^2 = 0.9993$) und dem Dimermodell (gestrichelte Linie, $R^2 = 0.9982$). c) Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren von **PBI 2** bei 22 °C in MeOH und d) Anpassung an die Auftragung der zugehörigen apparenten Extinktionswerte bei 524 nm gegen die Konzentration von **PBI 2** in MeOH gemäß des isodesmischen Aggregationsmodells ($\log K = 4.93$).

3.3.3 Konzentrationsabhängige UV/Vis-Studien Schwalbenschwanz-substituierter PBIs

Wie bereits erwähnt, weisen Schwalbenschwanz-substituierte PBIs eine deutlich geringere Tendenz zur Aggregation auf. Gerade in H_2O -reichen $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ -Mischungen sollte eine Studie ihrer Selbstassemblierung mehr Erkenntnisse über die Aggregationsneigung von OEG-substituierten PBIs erbringen. Wie die Pinsel-substituierten Analoga bildet auch das Schwalbenschwanz-Derivat **PBI 6** H-artige Aggregate in $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ - (Abbildung 35) und MeOH/THF -Mischungen (Abbildung 36) aus, die denen der Pinsel-substituierten PBIs zwar ähneln, aber nicht identisch sind. So erscheint beispielsweise die einem J-artigen Übergang zuzuordnende Bande im rotwelligen Spektralbereich breiter. Auch ist die hypsochrome Verschiebung des Maximums während der Aggregatformierung mit 30 nm etwas kleiner als die der Pinsel-substituierten PBIs (33 nm).

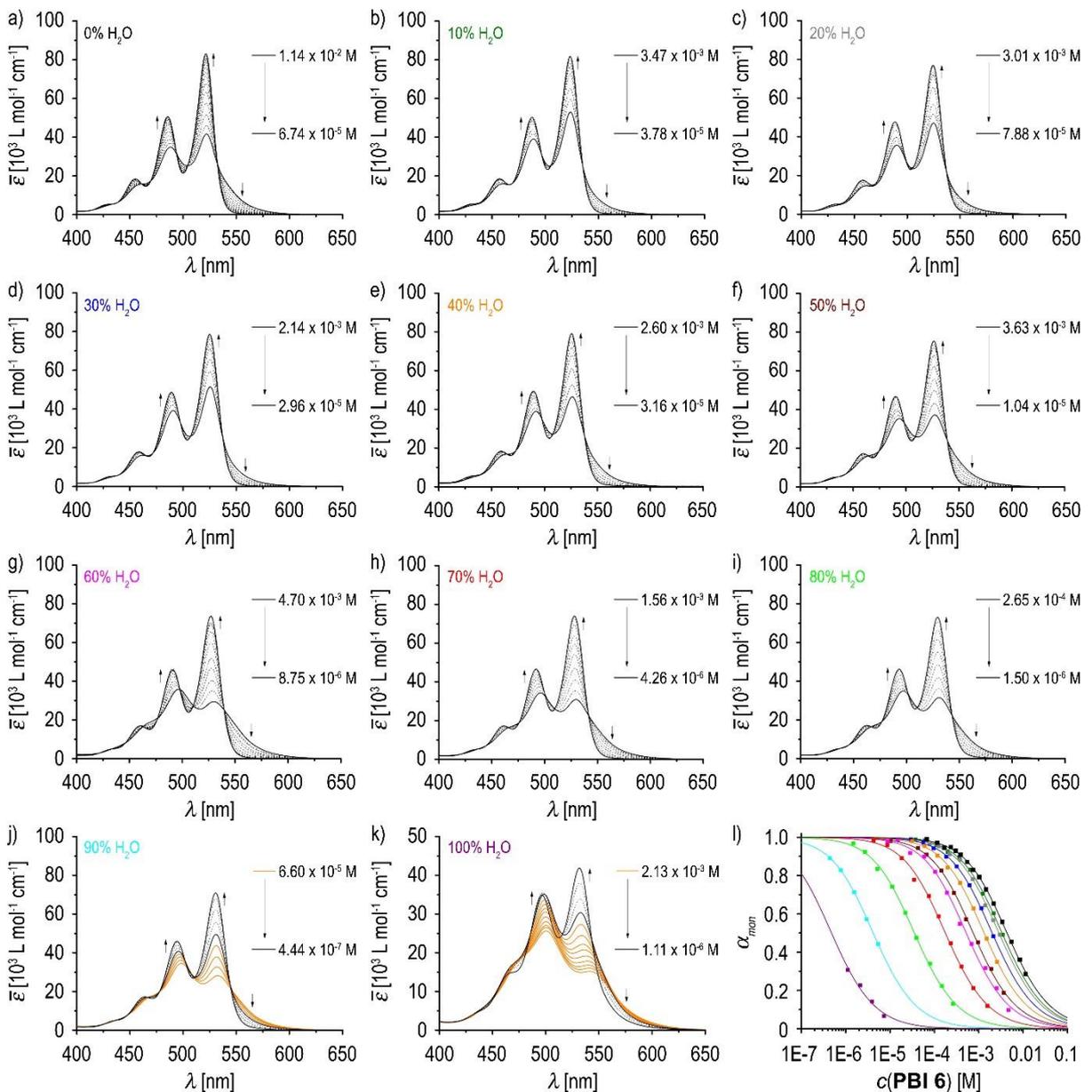


Abbildung 35. Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren von **PBI 6** bei 22 °C in a) THF, b) H₂O/THF, 1:9, c) H₂O/THF, 2:8, d) H₂O/THF, 3:7, e) H₂O/THF, 4:6, f) H₂O/THF, 5:5, g) H₂O/THF, 6:4, h) H₂O/THF, 7:3, i) H₂O/THF, 8:2, j) H₂O/THF, 9:1, k) H₂O. l) Auftragung des molaren Anteils an monomerer Spezies in Lösung, α_{mon} , als Funktion der Konzentration von **PBI 6**, berechnet aus UV/Vis-Daten bei einer bestimmten Wellenlänge, und die Anpassung der Datenpunkte der entsprechenden Aggregationsprozesse nach dem isodesmischen Modell für THF (521 nm; $\log K = 2.13$; schwarz), H₂O/THF, 1:9 (523 nm; $\log K = 2.24$; grün), H₂O/THF, 2:8 (524 nm; $\log K = 2.31$; grau), H₂O/THF, 3:7 (525 nm; $\log K = 2.46$; blau), H₂O/THF, 4:6 (526 nm; $\log K = 2.65$; orange), H₂O/THF, 5:5 (526 nm; $\log K = 2.89$; braun), H₂O/THF, 6:4 (527 nm; $\log K = 3.05$; magenta), H₂O/THF, 7:3 (528 nm; $\log K = 3.52$; rot), H₂O/THF, 8:2 (529 nm; $\log K = 4.22$; hellgrün), H₂O/THF, 9:1 (531 nm; $\log K = 5.15$; cyan), H₂O (532 nm; $\log K = 6.09$; lila).

PBI 6 selbstassembliert also in einer geringfügig anderen geometrischen Anordnung der Chromophore als die bislang hier vorgestellten Pinsel-substituierten PBI-Derivate, was im Einklang mit Festphasenuntersuchungen von **PBI 6** steht, nach denen die π -Stapelung nahezu mit rechtwinkliger Anordnung der Chromophore erfolgt.^[176c] Sterische Aspekte mögen hierbei eine Rolle spielen, während die Anordnung in den Aggregaten der Pinsel-substituierten PBIs

insbesondere auch durch attraktive Wechselwirkungen zwischen den Benzolringen des Imidsubstituenten Unterstützung findet. Der immense strukturgebende Einfluss von solchen Benzolringen, die nicht dem π -System zugeordnet werden, wurde bereits in den eindrucksvollen Arbeiten von Aida und Mitarbeitern über die Selbstassemblierung von Hexabenzocoronon aufgezeigt.^[214]

Die konzentrationsabhängigen UV/Vis-Spektren wiesen erneut deutlich identifizierbare isosbestische Punkte im experimentell zugänglichen Konzentrationsbereich für die THF-reichen Mischungen auf. Erst ab einer Mischung von H₂O/THF, 9:1 (Abbildung 35i) konnte in Analogie zu den Pinsel-substituierten Derivaten ein sich anschließender Assemblierungsprozess beobachtet werden, der sich aufgrund des hypochromen Effekts offenbart (orange Spektren). Die erhaltenen Daten konnten für die Spektren gemäß isodesmischem Modell ausgewertet werden (Abbildung 35l). Die kompletten Datensätze in H₂O/THF, 9:1 und in reinem Wasser ließen sich allerdings nicht durch das isodesmische Modell beschreiben. Es konnten aber die Spektren an das isodesmische Modell angepasst werden, die durch die isosbestischen Punkte verlaufen, wobei die Monomerextinktion basierend auf den Werten, die in THF-reichen Mischungen erhalten wurden, vorgegeben und nicht variiert wurde. Die signifikante Abweichung vom isodesmischen Modell in den H₂O-reichen Mischungen ist auch hier ein Indiz, dass ein antikooperatives Aggregatwachstum vorliegt, wie es für das langkettige Pinsel-Derivat **PBI 4** bereits postuliert wurde. Auf eine detaillierte Analyse mit dem Goldstein-Stryer-Modell wurde verzichtet, weil die Parameter wie Kooperativitätsfaktor σ , die Bindungskonstante des Folgeprozesses K_e , die Nukleusgröße s und die Extinktion der final aggregierten Spezies nur ungenügend erfasst werden konnten.

Die konzentrationsabhängigen Spektren von **PBI 6** in MeOH/THF (Abbildung 36) zeigen sehr ähnliche Übergänge vom Monomer in aggregierte Spezies unter Konzentrationserhöhung. Die spektralen Charakteristika wie isosbestische Punkte und Absorptionsmaxima verschieben sich allerdings nur marginal mit steigendem MeOH-Gehalt.

Während die Spektren in THF-reichen Mischungen erneut sehr definierte isosbestische Punkte aufwiesen, wurde insbesondere in MeOH/THF, 9:1 und in reinem MeOH die sich anschließende Aggregatelongation (orange Spektren) beobachtet, die dem hypochromen Effekt unterliegt. Im Gegensatz zu den H₂O/THF-Mischungen schloss die durchweg überzeugende Anpassung an das isodesmische Modell die Datenpunkte dieser Spektren mit ein. Antikooperativität scheint deshalb in Wasser ausgeprägt zu sein, während sie sich in organischen Medien verliert.

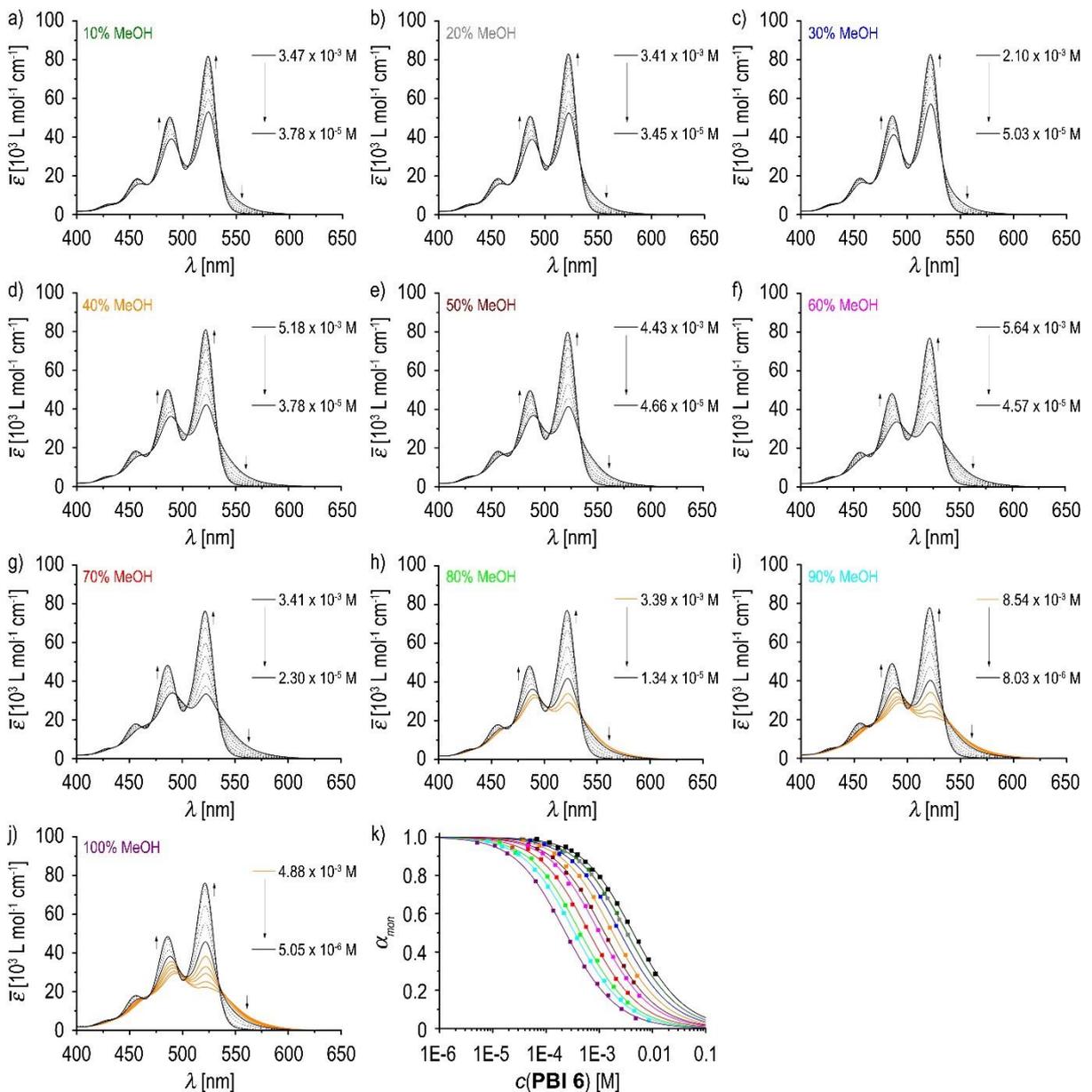


Abbildung 36. Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren von **PBI 6** bei 22 °C in a) MeOH/THF, 1:9, b) MeOH/THF, 2:8, c) MeOH/THF, 3:7, d) MeOH/THF, 4:6, e) MeOH/THF, 5:5, f) MeOH/THF, 6:4, g) MeOH/THF, 7:3, h) MeOH/THF, 8:2, i) MeOH/THF, 9:1, j) MeOH. k) Auftragung des molaren Anteils an monomerer Spezies in Lösung, α_{mon} , als Funktion der Konzentration von **PBI 6**, berechnet aus UV/Vis-Daten bei einer bestimmten Wellenlänge, und die Anpassung der Datenpunkte der entsprechenden Aggregationsprozesse nach dem isodesmischen Modell für THF (521 nm; $\log K = 2.13$; schwarz), MeOH/THF, 1:9 (522 nm; $\log K = 2.24$; grün), MeOH/THF, 2:8 (522 nm; $\log K = 2.26$; grau), MeOH/THF, 3:7 (522 nm; $\log K = 2.37$; blau), MeOH/THF, 4:6 (522 nm; $\log K = 2.51$; orange), MeOH/THF, 5:5 (522 nm; $\log K = 2.67$; braun), MeOH/THF, 6:4 (522 nm; $\log K = 2.76$; magenta), MeOH/THF, 7:3 (522 nm; $\log K = 2.96$; rot), MeOH/THF, 8:2 (521 nm; $\log K = 3.12$; hellgrün), MeOH/THF, 9:1 (521 nm; $\log K = 3.23$; cyan), MeOH (521 nm; $\log K = 3.40$; lila).

Abbildung 37 zeigt die Auftragung der entsprechenden freien Gibbs-Energien für die Selbstassemblierung von **PBI 6** gegen die Lösungsmittelzusammensetzung. Während die Bindungstendenz in MeOH/THF-Mischungen wie im Falle von **PBI 1** linear mit zunehmendem MeOH-Anteil ansteigt, weist der Trend in den analogen H₂O/THF-Mischungen eine deutlich nichtlineare Abweichung von diesem Trend auf, die erneut einer spezifischen

Solvatation zugeordnet werden kann, weil **PBI 6** bevorzugt von THF umgeben wird, was auf eine besonders bevorzugte Ausbildung von Wechselwirkungen der Wassermoleküle untereinander zurückzuführen ist. Diese Situation wird mit zunehmendem Wasseranteil unwahrscheinlicher, so dass daraus der nichtlineare Bindungsanstieg resultiert. Es ist bemerkenswert, dass dieser Trend unabhängig von der Art des Imidsubstituenten beobachtet wurde. Die spezifische Solvatation scheint daher im Falle OEG-substituierter PBIs allgemeingültig vorzuliegen. Diese Konsequenz des hydrophoben Effekts wird daher besonders anschaulich für **PBI 6** illustriert, da **PBI 6** eine deutlich geringere Aggregationstendenz aufweist und somit Bindungskonstanten bestimmt werden konnten, die die komplette Lösungsmittelzusammensetzung von reinem THF bis zu reinem H₂O, respektive MeOH, abdecken.

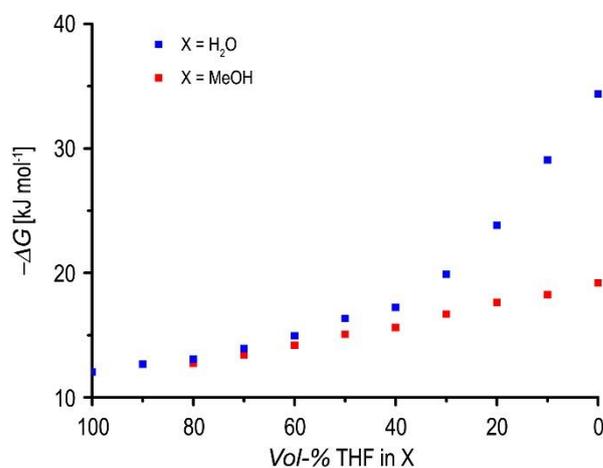


Abbildung 37. Auftragung der freien Gibbs-Energie $-\Delta G$ für die Selbstassemblierung von **PBI 6** in H₂O/THF- (blau) und MeOH/THF-Mischungen (rot) bei 22 °C gegen die Lösungsmittelzusammensetzung.

Für die Pinsel-substituierten PBIs wurde festgestellt, dass mit zunehmender Länge der Seitenkette die Dimerisierungskonstante abnimmt. Ein Vergleich von **PBI 6** mit seinem längerkettigen Homologen, **PBI 7**, das sechs anstelle von vier Sauerstoffatomen pro OEG-Seitenkette besitzt, sollte aufzeigen, ob dies auch auf die Schwalbenschwanz-Derivate zutrifft. **PBI 7** bildet auch H-Aggregate in H₂O/THF-Mischungen aus (Abbildung 38). Entsprechend weisen die spektralen Übergänge nahezu identische spektrale Charakteristika auf wie die von **PBI 6**. In den THF-reichen Mischungen, in denen überwiegend Dimerisierung beobachtet wurde, ist der Übergang von Monomer zu aggregierter Spezies vom Auftreten isosbestischer Punkte begleitet. Die entsprechenden Daten wurden analog zu den oben bereits beschriebenen Verbindungen gemäß des isodesmischen Modells angepasst, das aber wiederum die in den H₂O-reichen Mischungen auftretende Aggregatelongation (orange Spektren) nicht beschreiben konnte (Abbildung 38l).

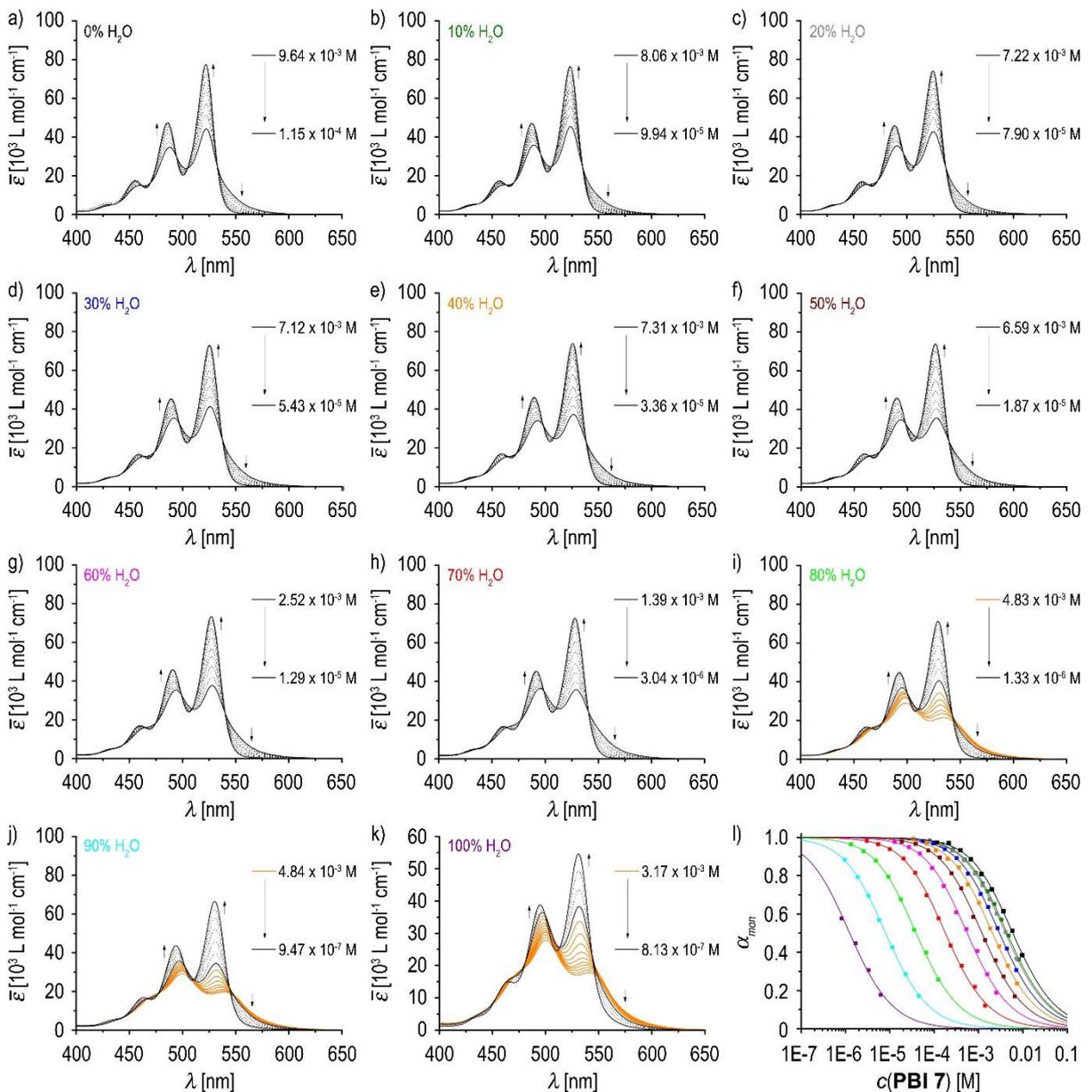


Abbildung 38. Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren von **PBI 7** bei 22 °C in a) THF, b) H₂O/THF, 1:9, c) H₂O/THF, 2:8, d) H₂O/THF, 3:7, e) H₂O/THF, 4:6, f) H₂O/THF, 5:5, g) H₂O/THF, 6:4, h) H₂O/THF, 7:3, i) H₂O/THF, 8:2, j) H₂O/THF, 9:1, k) H₂O. l) Auftragung des molaren Anteils an monomerer Spezies in Lösung, α_{mon} , als Funktion der Konzentration von **PBI 7**, berechnet aus UV/Vis-Daten bei einer bestimmten Wellenlänge, und die Anpassung der Datenpunkte der entsprechenden Aggregationsprozesse nach dem isodesmischen Modell für THF (522 nm; $\log K = 2.00$; schwarz), H₂O/THF, 1:9 (523 nm; $\log K = 2.13$; grün), H₂O/THF, 2:8 (524 nm; $\log K = 2.16$; grau), H₂O/THF, 3:7 (525 nm; $\log K = 2.30$; blau), H₂O/THF, 4:6 (526 nm; $\log K = 2.45$; orange), H₂O/THF, 5:5 (526 nm; $\log K = 2.69$; braun), H₂O/THF, 6:4 (527 nm; $\log K = 3.02$; magenta), H₂O/THF, 7:3 (528 nm; $\log K = 3.52$; rot), H₂O/THF, 8:2 (529 nm; $\log K = 4.18$; gelb), H₂O/THF, 9:1 (530 nm; $\log K = 4.86$; cyan), H₂O (531 nm; $\log K = 5.67$; lila).

Dennoch konnten anhand des isodesmischen Modells sinnvolle Bindungskonstanten erhalten werden, wenn nur die Spektren für die Auswertung berücksichtigt wurden, die durch die isosbestischen Punkte verlaufen (schwarze Spektren), auch wenn die Bindungskonstante im Fall von reinem Wasser aufgrund nur weniger Datenpunkte sicherlich stark fehlerbehaftet ist. Wie für **PBI 6** schon berichtet, wurde auf eine Analyse nach dem Goldstein-Stryer-Modell

verzichtet, weil die Parameter der Anpassung, insbesondere die Nukleusgröße, zu variabel für eine vernünftige Auswertung erschienen.

Auch für **PBI 7** steigt die Bindungstendenz nicht-linear mit zunehmendem Wassergehalt an. Abbildung 39 zeigt, dass die Bindungskonstante von **PBI 7** in allen THF/H₂O-Mischungen kleiner ist als von **PBI 6**, wenn auch dieser Unterschied nicht in allen untersuchten Mischungen deutlich zum Vorschein kommt.

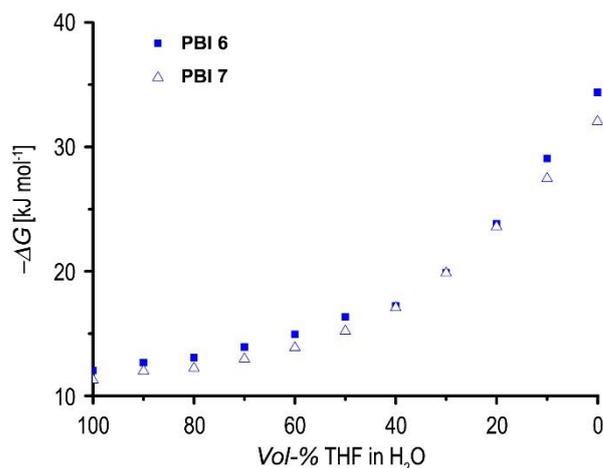


Abbildung 39. Auftragung der freien Gibbs-Energie $-\Delta G$ für die Selbstassemblierung von **PBI 6** (quadratische Datenpunkte) und **PBI 7** (dreieckige Datenpunkte) in H₂O/THF-Mischungen bei 22 °C gegen die Lösungsmittelzusammensetzung.

3.3.4 Konzentrationsabhängige UV/Vis-Studien an bolaamphiphilen NBIs

Alleine basierend auf π - π -Wechselwirkungen selbstassemblieren NBIs, die keine Kernsubstituenten aufweisen, im Vergleich zu PBIs kaum in verdünnter Lösung, weil sie nur vergleichsweise schwache π - π -Wechselwirkungen eingehen können. Tatsächlich scheint lediglich der solvophobe Beitrag zur π -Stapelung Selbstassemblierungsphänomene unsubstituierter NBIs zu ermöglichen, weshalb über NBI-Aggregate vorwiegend im wässrigen Medium berichtet wurde.^[181b, 181c, 215] Ghosh und Mitarbeiter zeigten dies erst kürzlich für auf OEG basierende NBIs, die sehr strukturverwandt zu den in dieser Arbeit vorgestellten Pinsel-substituierten NBIs sind.^[216]

Die konzentrationsabhängigen UV/Vis-Spektren von **NBI 1**, dem Analogon zu **PBI 1**, weisen erst bei hohem Wasseranteil deutliche spektrale Änderungen auf, die einer Selbstassemblierung zugeordnet werden können (Abbildung 40a-d). Im Gegensatz zu den PBIs unterliegen die spektralen Änderungen schon vom Monomer ausgehend einem sehr dominanten hypochromen Effekt. In reinem Wasser, in dem die NBI-Aggregation am stärksten ausgeprägt ist (Abbildung 40d), verschiebt sich das Absorptionsmaximum unter

Konzentrationserhöhung von 384 nm zu 363 nm hypsochrom, wobei die vibronische Feinstruktur der Monomerbande verloren geht. Trotz des Verlusts an Absorptionsstärke über einen breiten Bereich des Absorptionsspektrums ist der Übergang durch zwei isosbestische Punkte gekennzeichnet (324 nm, 394 nm), was ein Gleichgewicht zwischen monomerer und aggregierter Spezies impliziert. Wie für PBIs spiegelt sich die NBI-Aggregation daher auch in einem breiteren und strukturlosen Spektrum wider.

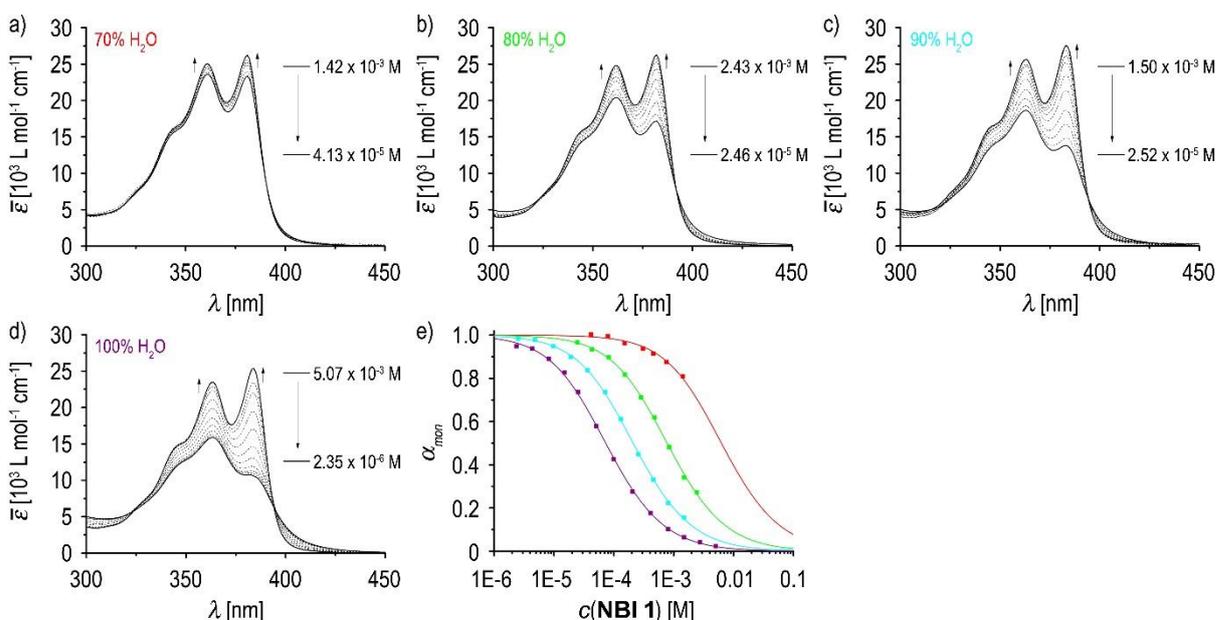


Abbildung 40. Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren von **NBI 1** bei 22 °C in a) H₂O/THF, 7:3, b) H₂O/THF, 8:2, c) H₂O/THF, 9:1, d) H₂O. e) Auftragung des molaren Anteils an monomerer Spezies in Lösung, α_{mon} , als Funktion der Konzentration von **NBI 1**, berechnet aus UV/Vis-Daten bei einer bestimmten Wellenlänge, und die Anpassung der Datenpunkte der entsprechenden Aggregationsprozesse nach dem isodesmischen Modell für H₂O/THF, 7:3 (381 nm; $\log K = 1.97$; rot), H₂O/THF, 8:2 (382 nm; $\log K = 2.88$; hellgrün), H₂O/THF, 9:1 (383 nm; $\log K = 3.45$; cyan), H₂O (384 nm; $\log K = 3.90$; lila).

Allerdings ließ sich UV/Vis-spektroskopisch nicht beobachten, dass sich die NBI-Aggregation wie bei den PBIs in Teilprozesse untergliedern lässt, da offensichtlich schon die NBI-Dimerisierung mit einem ausgeprägtem Extinktionsverlust einhergeht, der kaum durch das Erscheinen einer Absorptionsbande im längerwelligen Bereich des S₀-S₁-Übergangs kompensiert wird. In den H₂O/THF-Mischungen sind ähnliche Übergänge zu beobachten, deren spektrale Charakteristika mit zunehmendem THF-Gehalt marginal hypsochrom verschoben sind. Komplette Übergänge konnten aber aufgrund zu kleiner Bindungskonstanten und den damit verbundenen experimentellen Grenzen nicht aufgenommen werden. Gerade in den Mischungen mit 70%igem und 80%igem Wassergehalt konnte aufgrund des Fehlens von Datenpunkten nicht zwischen Dimermodell und isodesmischem Modell unterschieden werden. Die sehr kleine Bindungskonstante beweist, dass in diesen Mischungen im erfassbaren Konzentrationsbereich praktisch nur Dimerbildung zu beobachten ist, weshalb beide

Aggregationsmodelle ähnliche Bindungskonstanten liefern. In reinem Wasser und in H₂O/THF, 9:1 konnten die entsprechenden Datenpunkte nicht zufriedenstellend an das Dimermodell angepasst werden, dafür aber an das isodesmische Modell (Abbildung 40e), so dass **NBI 1** einer isodesmischen Aggregation gehorcht, in Wasser mit einer moderaten Bindungskonstante von $8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ verbunden.

Auch bezüglich der Pinsel-substituierten NBIs sollte die Auswirkung der Kettenlängenvariation auf die Aggregation in H₂O/THF-Mischungen untersucht werden. Zu diesem Zwecke wurde **NBI 3** synthetisiert, das vier Sauerstoffe pro Kette enthält. Wie für das kürzere **NBI 1** konnte eine Aggregation von **NBI 3** im UV/Vis-spektroskopisch zugänglichen Konzentrationsbereich erst ab einer H₂O/THF-Mischung mit 70%igem Wassergehalt beobachtet werden (Abbildung 41a-d).

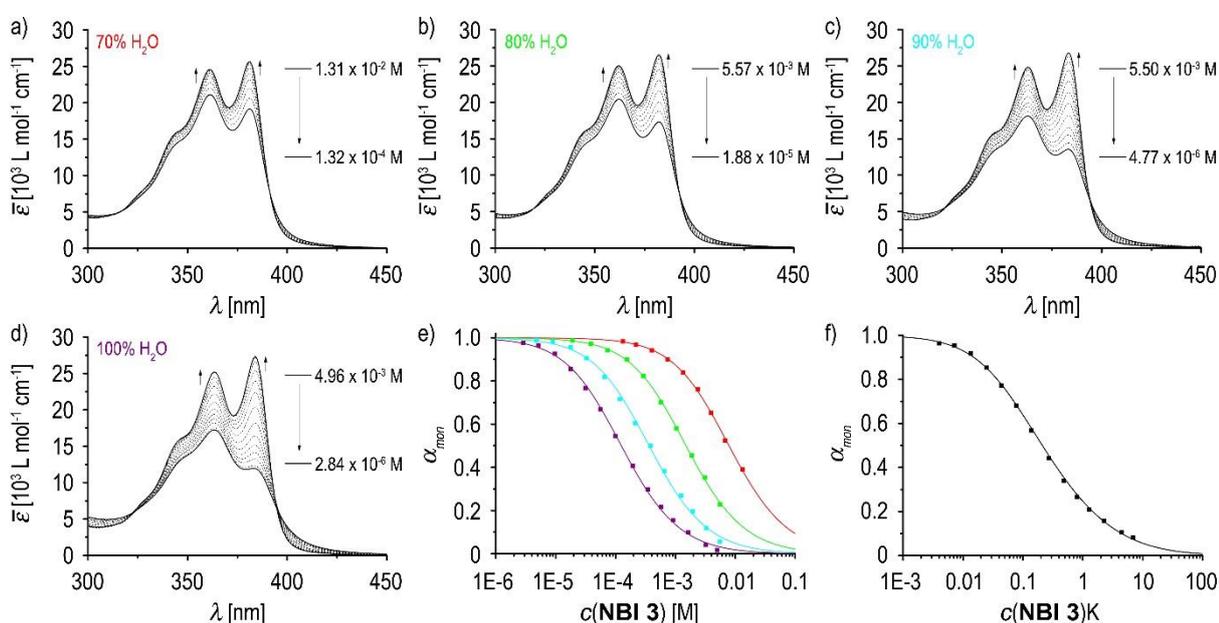


Abbildung 41. Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren von **NBI 3** bei 22 °C in a) H₂O/THF, 7:3, b) H₂O/THF, 8:2, c) H₂O/THF, 9:1, d) H₂O. e) Auftragung des molaren Anteils an monomerer Spezies in Lösung, α_{mon} , als Funktion der Konzentration von **NBI 3**, berechnet aus UV/Vis-Daten bei einer bestimmten Wellenlänge, und die Anpassung der Datenpunkte der entsprechenden Aggregationsprozesse nach dem isodesmischen Modell für H₂O/THF, 7:3 (381 nm; $\log K = 1.87$; rot), H₂O/THF, 8:2 (382 nm; $\log K = 2.59$; gelb), H₂O/THF, 9:1 (384 nm; $\log K = 3.21$; cyan), H₂O (384 nm; $\log K = 3.67$; lila). f) Auftragung des molaren Anteils an monomerer Spezies in Lösung, α_{mon} , als Funktion der Konzentration von **NBI 3** in H₂O, berechnet aus UV/Vis-Daten bei 22 °C für 384 nm, und die Anpassung der Datenpunkte des entsprechenden Aggregationsprozesses nach dem Goldstein-Stryer-Modell ($\log K_D = 3.75$, $n = 2$).

Dabei bildet **NBI 3** gleiche Aggregate wie **NBI 1**, die vor allem ab einem Wassergehalt von 90% bei hohen Konzentrationen gut realisiert werden konnten. Die entsprechenden Daten des spektralen Übergangs von monomerer zu aggregierter Spezies konnten zwar nicht in vollkommener Übereinstimmung mit dem isodesmischen Modell angepasst werden, weil bei hohen Konzentrationen signifikante Abweichungen auftraten (Abbildung 41e), dennoch beschreibt das isodesmische Modell die Aggregation von **NBI 3** in H₂O/THF

zufriedenstellend. Eine bessere Anpassung gelang mit dem Goldstein-Stryer-Modell unter der Annahme einer Nukleusgröße von 2. Das augenscheinlich beste Ergebnis zeigte dabei eine offenbar schwach antikooperative Selbstassemblierung von **NBI 3** in H₂O auf ($K_D = 5.6 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$, $n = 2$). Für die in Abbildung 41f gezeigte Anpassung wurde ein Kooperativitätsfaktor von vier verwendet. Wie im Falle der Pinsel-substituierten PBIs scheint daher ein antikooperatives Aggregatwachstum zunehmend dominanter zu werden, wenn die Kettenlänge der Löslichkeit vermittelnden Reste vergrößert wird. Dieser fundamentale Unterschied des Aggregationsmechanismus wird im Zuge der ITC-Studien (Kapitel 3.4.5) nochmals aufgegriffen.

Abbildung 42 zeigt die Auftragung der nach dem isodesmischen Modell ermittelten Bindungskonstanten für die Selbstassemblierung von **NBI 1** und **NBI 3** in H₂O/THF. Erneut besitzt das Derivat mit den kürzeren Ketten in allen untersuchten Lösungsmittelmischungen eine größere Aggregationstendenz. Im Gegensatz zu den bislang vorgestellten PBI-Derivaten bleibt ein dramatischer Anstieg der Aggregationstendenz bei zunehmendem Wassergehalt im Falle der Pinsel-substituierten NBIs aus. Es ist bemerkenswert, dass die NBI-Assemblierung der Pinsel-substituierten NBIs nur durch das Lösungsmittel Wasser erwirkt werden konnte. In reinem Methanol ist die Aggregationstendenz vernachlässigbar gering, so dass nur marginale spektrale Änderungen auftraten und daher die NBIs im UV/Vis-spektroskopisch zugänglichen Konzentrationsbereich überwiegend als Monomer vorlagen. Diese Konsequenz des hydrophoben Effekts wird in den Folgekapiteln erörtert. Für das Schwalbenschwanz-substituierte **NBI 4** (vier Sauerstoffatome pro Seitenkette) konnte dagegen keine Aggregation in reinem Wasser festgestellt werden, weil der Substituent eine Aggregation beruhend auf π - π - Wechselwirkung der NBI-Moleküle untereinander nahezu vollständig unterdrückt.

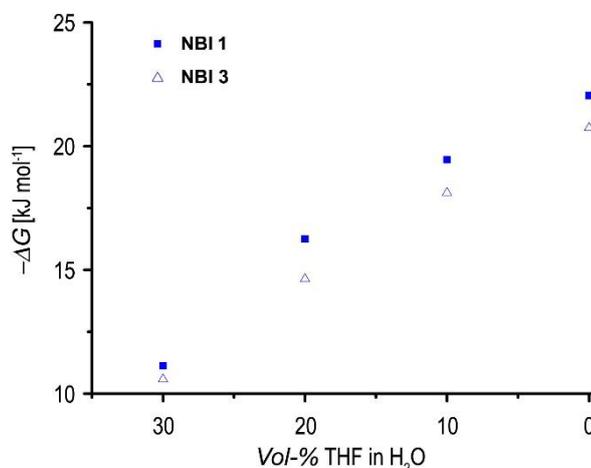


Abbildung 42. Auftragung der freien Gibbs-Energie $-\Delta G$ für die Selbstassemblierung von **NBI 1** (quadratische Datenpunkte) und **NBI 3** (dreieckige Datenpunkte) in H₂O/THF-Mischungen bei 22 °C als Funktion der Lösungsmittelzusammensetzung.

3.3.5 Diskussion

Anhand konzentrationsabhängiger UV/Vis-Studien konnte aufgezeigt werden, dass auf OEG basierende bolaamphiphile PBIs H-Aggregate vom selben Typ sowohl in H₂O/THF- als auch in MeOH/THF-Mischungen bilden. In den THF-reichen Mischungen konnte im zugänglichen Konzentrationsbereich lediglich die Dimerisierung der Chromophore beobachtet werden, die durch das Auftreten isobestischer Punkte charakterisiert wurde. Erst bei hohem H₂O-respektive MeOH-Anteil konnte aufgrund gesteigerter Bindungsaffinitäten ein sich an die Dimerisierung anschließender Folgeprozess beobachtet werden, der durch das Erscheinen von Hypochromie gekennzeichnet ist und als Elongation des Aggregatwachstums interpretiert wurde. Eine Analyse der entsprechenden Daten mit dem isodesmischen Aggregationsmodell oder dem Nukleations-Elongations-Modell nach Goldstein und Stryer konnte erstaunliche Unterschiede bezüglich der Selbstassemblierung der strukturell sehr ähnlichen PBIs im wässrigen Medium aufzeigen.

Unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel sinkt die Bindungstendenz, wenn die Seitenkette verlängert wird, eine Beobachtung, die sowohl auf das Pinsel-Strukturmotiv zutrifft als auch auf die Schwalbenschwanz-Derivate. Ein plausibler Erklärungsansatz ist, dass konformationelle Freiheitsgrade in den flexiblen Seitenketten der individuellen Moleküle eingeschränkt werden, wenn Aggregation erfolgt. Es erscheint demnach logisch, dass sich dieser entropische Nachteil besonders im Falle der längerkettigen Derivate auswirkt. Darüber hinaus ist es wahrscheinlich, dass die Freisetzung von Lösungsmittelmolekülen eine entscheidende Rolle spielt, wie später aufgezeigt wird.

Desweiteren legen augenfällige Abweichungen vom isodesmischen Aggregationsmodell für die Selbstassemblierung der langkettigen Derivate (**PBI 4**, **PBI 5**, **PBI 6**, **PBI 7**) nahe, dass eine antikooperative Selbstassemblierung insbesondere in H₂O-reichen Mischungen vorliegt. Für organische Lösungsmittel scheint dieser Effekt weniger stark ausgeprägt zu sein, lässt sich aber zumindest für **PBI 4** in MeOH erahnen. Generell ist es nur bei hohen Konzentrationen möglich ein antikooperatives Aggregatwachstum von einem isodesmischen zu unterscheiden, was womöglich ein Grund ist, weshalb Berichte über antikooperative Selbstassemblierung vergleichsweise rar sind. Dennoch stehen die hier beschriebenen Ergebnisse mit einer Studie über einen ebenfalls auf OEG basierenden bolaamphiphilen Perylentetraester im Einklang, für den Antikooperativität in H₂O mit Hilfe einer kombinatorischen Analyse aus ¹H-NMR- und Fluoreszenzspektroskopie hergeleitet wurde.^[217] Die Autoren spekulierten, dass elektronische oder sterische Effekte Grund für die Antikooperativität sein könnten. Auch die Meijer-Gruppe

konnte kürzlich von einer antikooperativen Bildung supramolekularer Polymere berichten, deren Ursprung sie in sterischer Hinderung bei der Zusammenlagerung von zuvor gebildeten Dimereinheiten sah.^[218] Letzteres Beispiel wurde allerdings in MCH erzielt und nicht im wässrigen Medium.

Ein Vergleich verschiedener PBI-Derivate in MeOH konnte zeigen, dass sich die Antikooperativität verliert, wenn die Seitenkettenlänge reduziert wird, was den immensen Einfluss der Seitenketten auf die Selbstassemblierung aufzeigt, wofür Unterschiede in den konformationellen Freiheitsgraden der flexiblen Seitenketten der individuellen Moleküle verantwortlich sein könnten. Eine durch Aggregation erwirkte Einschränkung dieser Freiheitsgrade könnte für die langkettigen Derivate aufgrund eines größeren Raumanpruchs der hydrophilen Gruppen im Dimerfall weniger stark ausgeprägt sein, was dessen Bildung gegenüber der Bildung längerer Aggregate bevorzugen würde.

Diese Beobachtungen sind nicht nur unabhängig vom verwendeten OEG-Substituenten, sondern auch vom hydrophoben Grundgerüst, wurden sie doch sowohl für PBIs als auch für NBIs gemacht. Letztere wiesen allerdings eine deutlich schwächere Aggregation auf, was auf das deutlich kleinere π -System zurückgeführt werden kann. Um den hydrophoben Effekt effektiv hinsichtlich ausgedehnter supramolekularer Polymerstrukturen auszunutzen, spielt also nicht nur die Wahl des hydrophoben Kerngerüsts eine wichtige Rolle, sondern auch die Wahl des hydrophilen Molekülteils. Die bisherigen Ergebnisse zeigten, dass durch die Wahl der Kettenlänge eine Balance zwischen genügend großer Löslichkeit und dem Aggregatwachstum entgegengesetzten Effekten, nämlich Antikooperativität und eine geringere Bindungskonstante im Allgemeinen, gefunden werden muss, um solch ausgedehnte Aggregatstrukturen bei einer bestimmten Temperatur zu erhalten, wie sie für **PBI 1** einleitend gezeigt wurden. Für dessen längerkettiges Analogon **PBI 4**, aber auch für die Schwalbenschwanz-Derivate konnten daher morphologische Untersuchungen nicht in dem Umfang durchgeführt werden wie für **PBI 1**, da sie sich aufgrund zu guter Löslichkeit in Wasser nicht auf den für TEM-Untersuchungen verwendeten Kohlenstoff-beschichteten Oberflächen abscheiden ließen. Auch mit Hilfe der cryo-Technik konnten keine ausgedehnten Aggregate im TEM festgestellt werden, weil die angesprochenen Derivate wesentlich kleinere Bindungskonstanten aufwiesen und Antikooperativität der Bildung ausgedehnter Aggregate entgegenwirkt. Tatsächlich sind die Bindungskonstanten von **PBI 4**, **PBI 5**, **PBI 6** und **PBI 7** in reinem Wasser so niedrig, dass sogar das Vorliegen monomerer Spezies nachgewiesen werden kann, während die kurz-kettigen Derivate **PBI 1** und **PBI 3**, die bei Raumtemperatur Löslichkeit in H₂O aufweisen, vollständig aggregiert vorliegen. Dies ist aus den

konzentrationsabhängigen UV/Vis-Spektren nicht unmittelbar ersichtlich, wird aber im Folgekapitel thematisiert.

3.4 Thermodynamische Untersuchungen zur Selbstassemblierung bolaamphiphiler PBIs und NBIs

3.4.1 Temperaturabhängige spektroskopische Studien Pinsel-substituierter PBIs in H₂O

Um einen detaillierten Einblick in die Selbstassemblierung bolaamphiphiler PBIs und NBIs zu erhalten, sollten temperaturabhängige Experimente durchgeführt werden. Die experimentell zugänglichen Temperaturintervalle wurden dabei, insofern vorhanden, durch das LCST-Verhalten der zu untersuchenden Verbindungen eingeschränkt.

Für **PBI 1**, das einen LCST-Phasenübergang bei 26 °C aufweist, konnten temperaturabhängige Experimente in Lösung nur bis zur LCST durchgeführt werden, dabei aber eine interessante Temperaturabhängigkeit beobachtet werden. Abbildung 43 zeigt die temperaturabhängigen UV/Vis- und Fluoreszenzspektren von **PBI 1** in reinem H₂O. Die UV/Vis-Spektren zeigten dabei marginale spektrale Änderungen, die allerdings einen Verlust an Farbstärke mit steigender Temperatur implizieren. Dieser Verlust an Farbstärke kann wie im Falle der konzentrationsabhängigen Spektren einem hypochromen *Screening*-Effekt zugeordnet werden. Für **PBI 1** bedeutet das, dass bei höheren Temperaturen größere Aggregate vorliegen.

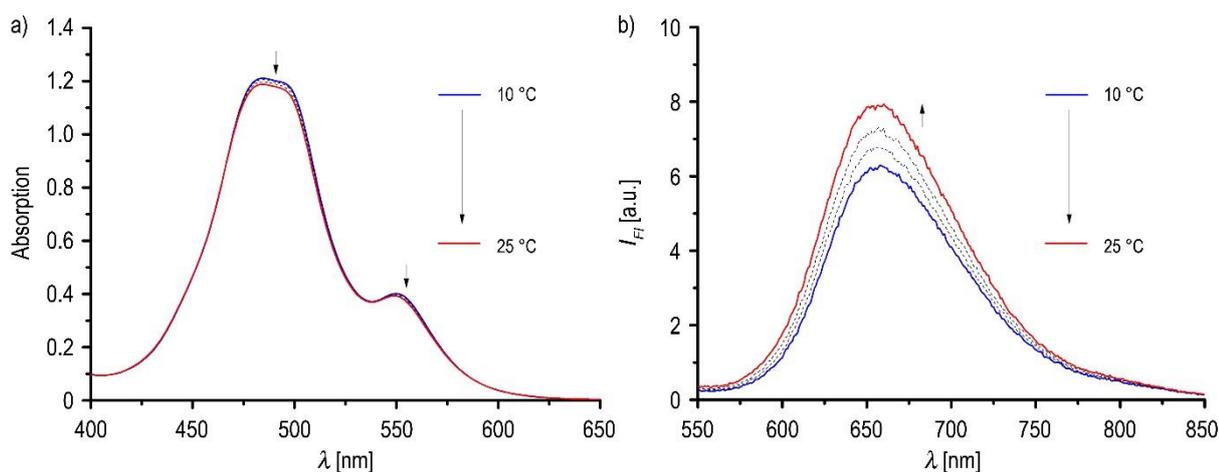


Abbildung 43. a) Temperaturabhängige UV/Vis-Spektren und b) entsprechende Fluoreszenzspektren von **PBI 1** in H₂O ($c = 8.1 \times 10^{-5}$ M). $\lambda_{ex} = 480$ nm, Magischer Winkel-Setup.

Da **PBI 1** außerordentlich lange Aggregate bildet, ist der damit verbundene hypochrome Effekt aus spektroskopischer Sicht nur unwesentlich wahrnehmbar. Dennoch ist diese

Temperaturabhängigkeit erstaunlich, resultiert eine Temperaturerhöhung doch typischerweise in einem Aufbrechen von Aggregaten, also in einem exakt gegenteiligen Prozess wie hier beobachtet. Damit im Einklang steht, dass die Excimer-artige Fluoreszenz, die für diese Art von Aggregaten typisch ist,^[219] mit steigender Temperatur an Intensität gewinnt, was ein weiteres Indiz dafür ist, dass **PBI 1**-Aggregate durch Temperaturerhöhung keineswegs gebrochen werden, sondern vielmehr stabilisiert und vermutlich strukturell fixiert werden.

Aufgrund hoch liegender LCSTs konnte ein relativ breites Temperaturintervall darüber hinaus für die Pinsel-substituierten Derivate mit längeren Ketten, **PBI 4** (5 O-Atome pro Kette) und **PBI 5** (6 O-Atome pro Kette), angewendet werden. Beide Farbstoffe zeigten eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie **PBI 1**. Weil beide langkettigen Derivate aber offensichtlich eine deutlich geringere Bindungskonstante in H₂O aufweisen, tritt der hypochrome Effekt, der unter Temperaturerhöhung beobachtet wird, für beide Moleküle deutlich hervor (Abbildung 44a,d).

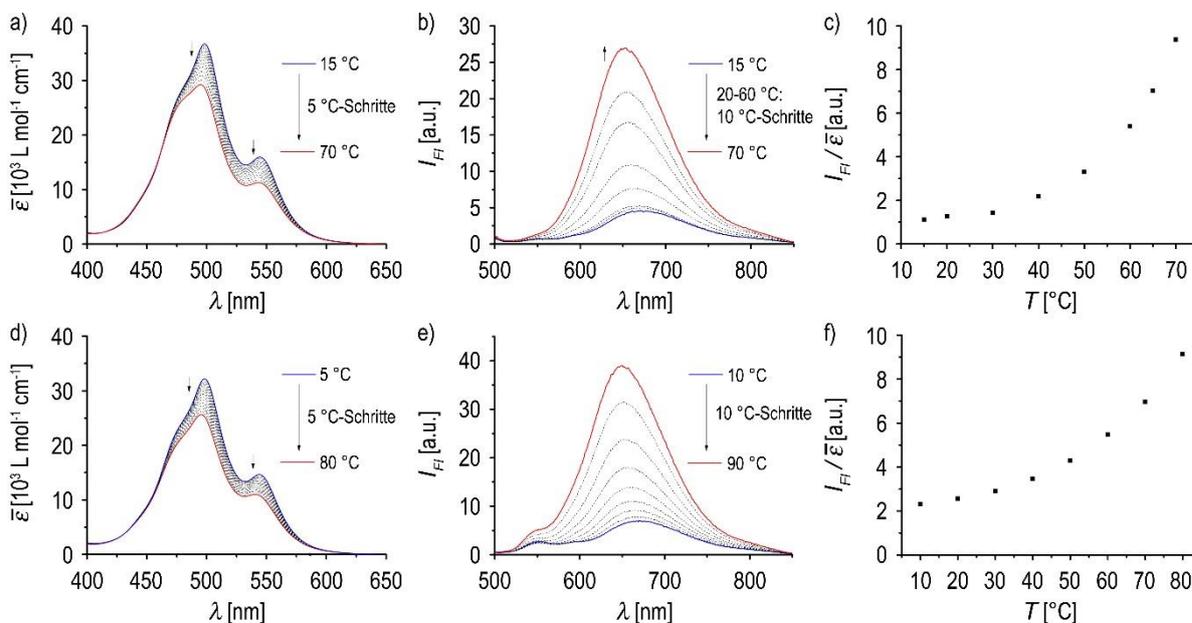


Abbildung 44. a) Temperaturabhängige UV/Vis-Spektren (Dichte-korrigiert) und b) entsprechende Fluoreszenzspektren von **PBI 4** in H₂O ($c = 3.3 \times 10^{-5}$ M). c) Auftragung der Fluoreszenzintensität von **PBI 4** im Maximum (652 nm) dividiert durch die entsprechende Extinktion in der Anregungswellenlänge gegen die Temperatur. d) Temperaturabhängige UV/Vis-Spektren (Dichte-korrigiert) und e) entsprechende Fluoreszenzspektren von **PBI 5** in H₂O ($c = 3.1 \times 10^{-5}$ M). f) Auftragung der Fluoreszenzintensität von **PBI 5** im Maximum (654 nm) dividiert durch die entsprechende Extinktion in der Anregungswellenlänge gegen die Temperatur. $\lambda_{ex} = 480$ nm, Magischer Winkel-Setup.

Wie bei **PBI 1** steigt dabei die Excimer-artige Fluoreszenz erstaunlicherweise signifikant an (Abbildung 44b,e). Eine Auftragung der jeweiligen Fluoreszenzintensitäten im Maximum dividiert durch die entsprechenden apparenten Extinktionswerte in der Anregungswellenlänge gegen die Temperatur (Abbildung 44c,f) zeigt, dass dieser Fluoreszenzanstieg überproportional ist. Da diese Auftragung den temperaturabhängigen Trend der

Fluoreszenzquantenausbeute widerspiegelt, nimmt folglich die Fluoreszenzquantenausbeute von **PBI 4** um den Faktor 8.4 zu, wenn die Temperatur von 15 °C auf 70 °C erhöht wird, und die von **PBI 5** um den Faktor 3.9 im Temperaturintervall zwischen 10 °C und 80 °C. Tatsächlich erscheint der nicht-lineare Fluoreszenzanstieg für **PBI 4** steiler zu verlaufen. Es sei hier angemerkt, dass die Fluoreszenz beider Substanzen dennoch sehr schwach ist und die Fluoreszenzquantenausbeute einen Wert deutlich unter 1% aufweist. Damit zeigen beide Substanzen eine geringere als **PBI 1**, für das eine Fluoreszenzquantenausbeute bis zu 6.8% abhängig von der Morphologie berichtet wurde.^[13]

Obleich die Excimer-artige Fluoreszenz für **PBI 4** und **PBI 5** der von **PBI 1** sehr ähnelt, weisen die temperaturabhängigen Fluoreszenzspektren einen interessanten Unterschied auf. Während die Fluoreszenz von **PBI 1** alleine auf der breiten und strukturlosen Excimer-Emission beruht, tritt im Falle von **PBI 4** und **PBI 5** eine zusätzliche Schulter bei etwa 550 nm zu Tage. Für letzteres ist dies deutlich in Abbildung 44e zu sehen. Um den Ursprung dieser Schulter zu ergründen, wurden temperaturabhängige Fluoreszenzspektren von **PBI 5** bei 10-facher Verdünnung aufgenommen (Abbildung A6 im Anhang). Dabei entwickelte sich diese Schulter klar ersichtlich zu einer Bande, die die für PBI-Monomere typische vibronische Feinstruktur aufwies und folglich als Monomerbande deklariert werden kann. Was aus den konzentrations- und temperaturabhängigen UV/Vis-Spektren also nicht entnommen werden konnte, wurde daher in den temperaturabhängigen Fluoreszenzmessungen deutlich, nämlich, dass **PBI 5** aufgrund seiner noch längeren Seitenketten eine kleinere Bindungskonstante in Wasser aufweist als **PBI 4** und somit die Monomeremission, die allerdings nur einen geringen Anteil an der Gesamtemission besitzt, deutlicher zum Vorschein kommt. Für **PBI 1** konnte dagegen eine solche Bande bei Konzentrationen bis in den nanomolaren Bereich nicht festgestellt werden und das Vorliegen monomerer Spezies daher ausgeschlossen werden.

Weiterhin sei angemerkt, dass sich die temperaturabhängigen Experimente sehr gut reproduzieren ließen und dabei unter Temperaturerhöhung bzw. -abkühlung identische Ergebnisse lieferten, was wiederum zeigt, dass die hier untersuchten Moleküle wohl-äquilibrierte Aggregate in H₂O bilden.

Um nähere Informationen über den Fluoreszenzanstieg im Falle von **PBI 4** und **PBI 5** zu erhalten, wurden temperaturabhängige Fluoreszenzabklingkurven für beide PBIs aufgenommen (Abbildung 45). Für beide PBIs konnten ähnliche Trends beobachtet werden, da die Fluoreszenzabklingzeiten in beiden Fällen mit der Temperatur stiegen, was besonders anschaulich für **PBI 5** demonstriert werden konnte. Während sich die Daten von **PBI 4** an einen biexponentiellen Fluoreszenzabfall anpassen ließen, erwies sich eine Anpassung der

entsprechenden Daten von **PBI 5** an einen triexponentiellen Abfall als geeigneter. Dies könnte einem höheren Anteil von Monomeremission zuzuordnen sein, der zwar für **PBI 4** vernachlässigt werden kann, aber weniger für **PBI 5**. Basierend auf dieser Annahme würden die Aggregate von beiden PBIs in Wasser wie die bereits publizierten von **PBI 1**^[13] auf einer dualen Fluoreszenz mit zwei unterschiedlichen Lebenszeiten beruhen. Während sich aber die Lebenszeit von **PBI 1** bei Raumtemperatur aus zwei langlebigen Zuständen zusammensetzt (11 ns und 20 ns), sind die Lebenszeiten von **PBI 4** und **PBI 5** erstaunlich gering (Tabelle 8). Die dominante Lebenszeit betrug für beide etwa 2 ns, was für eine Excimer-artige Fluoreszenz zu gering erscheint. Dennoch könnten diese geringen Lebensdauern der Grund für die Fluoreszenzquantenausbeuten unter einem Prozent sein und als eine Konsequenz von dominanten strahlungslosen Desaktivierungsprozessen gedeutet werden. Im Falle von **PBI 5** konnte dann eine Zunahme der Lebenszeit bei steigender Temperatur beobachtet werden. Es erscheint also, dass sich die duale Fluoreszenz bei steigender Temperatur zunehmend der von **PBI 1** annähert, weil strahlungslose Desaktivierungsprozesse zunehmend eingeschränkt werden, wenn die Aggregationstendenz verstärkt wird.

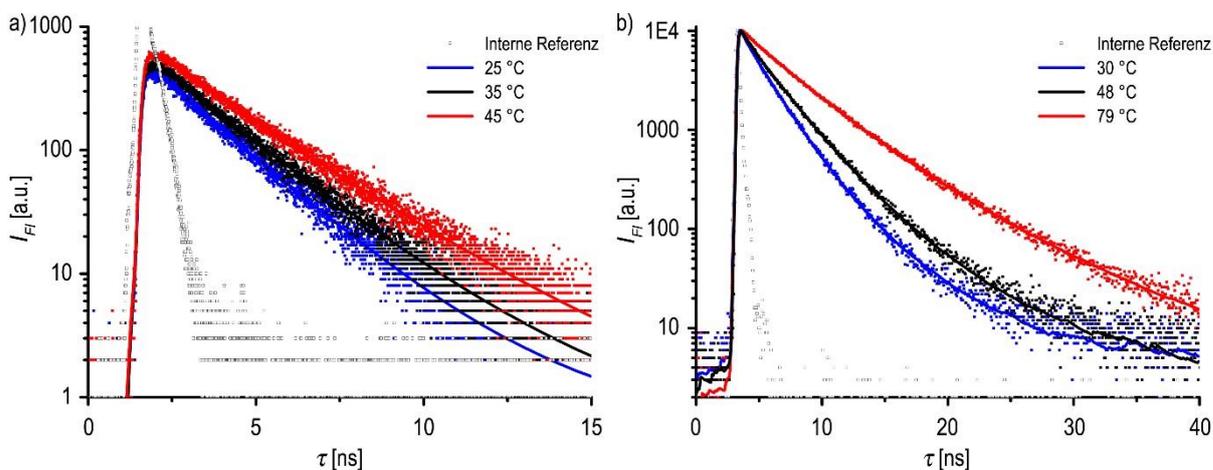


Abbildung 45. Temperaturabhängige Fluoreszenzabklingkurven von a) **PBI 4** ($c = 3.3 \times 10^{-5}$ M) und b) **PBI 5** ($c = 3.1 \times 10^{-5}$ M). Anregungswellenlänge betrug 472 nm, detektiert wurde bei 650 nm.

Tabelle 8. Zeitaufgelöste Fluoreszenzdaten für **PBI 4**- und **PBI 5**-Aggregate in H₂O bei drei verschiedenen Temperaturen.

T [°C]	PBI 4		T [°C]	PBI 5		
	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]		τ_1 [ns]	τ_2 [ns]	τ_3 [ns]
25	0.38 (41%)	2.24 (59%)	30	0.20 (7%)	1.99 (79%)	4.59 (15%)
35	0.31 (30%)	2.17 (70%)	48	0.32 (6%)	2.49 (80%)	5.51 (15%)
45	0.13 (2%)	2.01 (98%)	79	0.36 (3%)	3.71 (73%)	7.49 (25%)

3.4.2 Temperaturabhängige spektroskopische Studien Pinsel-substituierter NBIs in H₂O

Die ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit der Aggregate, die von den Pinsel-substituierten PBI-Derivaten gebildet werden, veranlasste nun die Untersuchung, ob ähnliche Effekte auch auf die NBI-Analoga zutreffen. Wie bereits beschrieben, beruhen die Aggregate von **NBI 1** (3 O-Atome pro Kette) und **NBI 3** (4 O-Atome pro Kette) in Wasser auf einer vergleichsweise moderaten Bindungskonstante. In den temperaturabhängigen UV/Vis-Spektren wurden während der Temperaturerhöhung spektrale Änderungen festgestellt, die den spektralen Änderungen während einer Konzentrationserhöhung entsprachen und in identischer Weise von einem dominanten hypochromen Effekt zeugten, dessen Erscheinen ein zunehmendes Aggregatwachstum impliziert (Abbildung 46). Dies belegt eindrucksvoll die bemerkenswerte Tatsache, dass auch die Aggregate von **NBI 1** und **NBI 3** in Wasser bevorzugt bei hohen Temperaturen ausgebildet werden. Da **NBI 3** allerdings eine kleinere Bindungskonstante als **NBI 1** aufweist, musste es in einer höheren Konzentration vorgelegt werden, um Aggregatstrukturen zu realisieren. Weil es darüber hinaus eine höhere LCST besitzt, konnte für **NBI 3** ein größeres Temperaturintervall für die Messung angewendet werden. Da die LCST der bolaamphiphilen NBIs stark abhängig vom Aggregationsgrad ist und signifikant mit steigender Konzentration abnimmt (siehe Abschnitt 3.2.2), wurde für **NBI 1** eine Konzentration gewählt, in der die aggregierte Spezies zwar nicht sehr zum Vorschein kommt, dafür aber eine temperaturabhängige Messung bis 30 °C möglich ist.

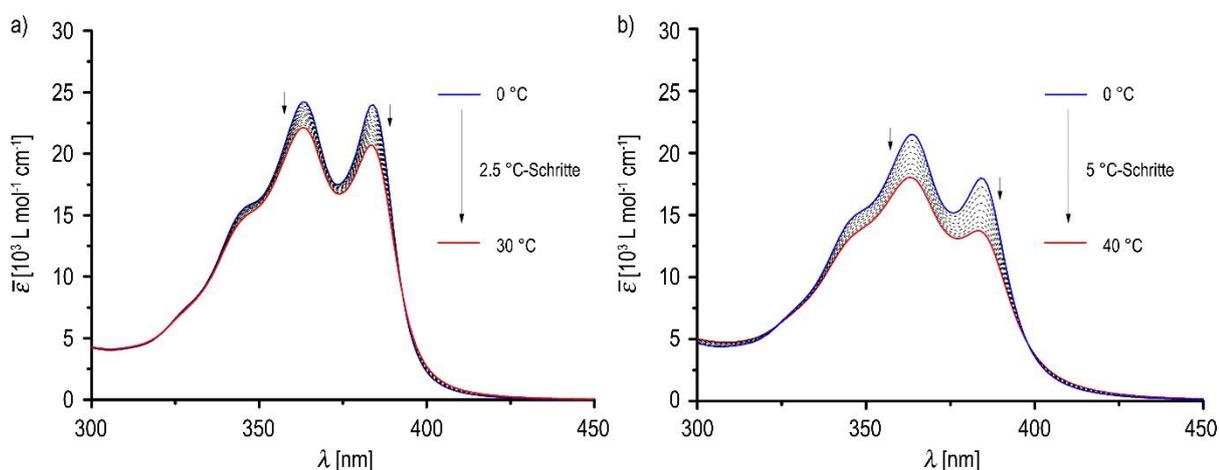


Abbildung 46. Temperaturabhängige UV/Vis-Spektren (Dichte-korrigiert) von a) **NBI 1** ($c = 4.3 \times 10^{-5}$ M) und b) **NBI 3** ($c = 5.8 \times 10^{-4}$ M) in H₂O.

Die bislang vorgestellten Ergebnisse zeigen also, dass sowohl bolaamphiphile PBIs als auch NBIs mit dem Pinsel-Substituent in Imidposition einem ungewöhnlichen Aggregatwachstum in Wasser unterliegen, das mit zunehmender Temperatur gestärkt wird anstelle aufgebrochen zu werden.

3.4.3 Temperaturabhängige spektroskopische Studien Schwalbenschwanz-substituierter PBIs in H₂O

Temperaturabhängige Untersuchungen wurden für die Schwalbenschwanz-Derivate nur für **PBI 6** und **PBI 7** durchgeführt, da das NBI-Analogon **NBI 4** in Wasser eine unwesentliche Tendenz zur Aggregatbildung aufweist.

Beide Schwalbenschwanz-substituierten PBIs zeigten ein ähnliches temperaturabhängiges Verhalten (Abbildung 47), das nun eine völlig andere Signatur aufwies als im Falle der Pinsel-substituierten PBIs. Für beide PBIs zeigen die temperaturabhängigen UV/Vis-Spektren (Abbildung 47a,d) ein Aufbrechen der Aggregate unter Temperaturerhöhung, so dass die vibronische Feinstruktur der Monomerbande deutlich in Erscheinung tritt. Dabei wurden Konzentrationen benutzt, bei denen PBI-Monomere bereits merklich vorlagen. Es ist daher interessant, dass es sowohl für **PBI 6** als auch für **PBI 7** trotz einer Temperaturerhöhung um 75 °C bzw. 70 °C nicht gelang, die vormals partiell vorhandenen Aggregatstrukturen komplett in Monomere dissoziieren zu lassen. Deshalb ließen sich die entsprechenden Spektren auch nicht anhand von Aggregationsmodellen, die auf einer Auswertung temperaturabhängiger Experimente beruhen, analysieren, weil die Datenpunkte nur einen ungenügenden Teil der Bindungskurve abdecken.

Die analog durchgeführten temperaturabhängigen Fluoreszenzmessungen (Abbildung 47b,e) zeigen, dass die Intensität der Monomerfluoreszenz während einer Temperaturerhöhung zunahm, resultierend aus dem Aufbrechen der Aggregate. In diesem Fall überlagert die Monomeremission die Exzimer-artige Fluoreszenz, die erst im millimolaren Konzentrationsbereich erkennbar wird. Die Auftragung der jeweiligen Fluoreszenzintensitäten dividiert durch die entsprechenden Extinktionen in der Anregungswellenlänge gegen die Temperatur (Abbildung 47c,f) verdeutlichen abermals, dass der Zustand mit ausschließlich monomerer Spezies nicht erreicht werden kann. Ein solcher Zustand würde sich durch eine plateauähnliche Annäherung an den Grenzwert höchster Fluoreszenzintensität beschreiben lassen.

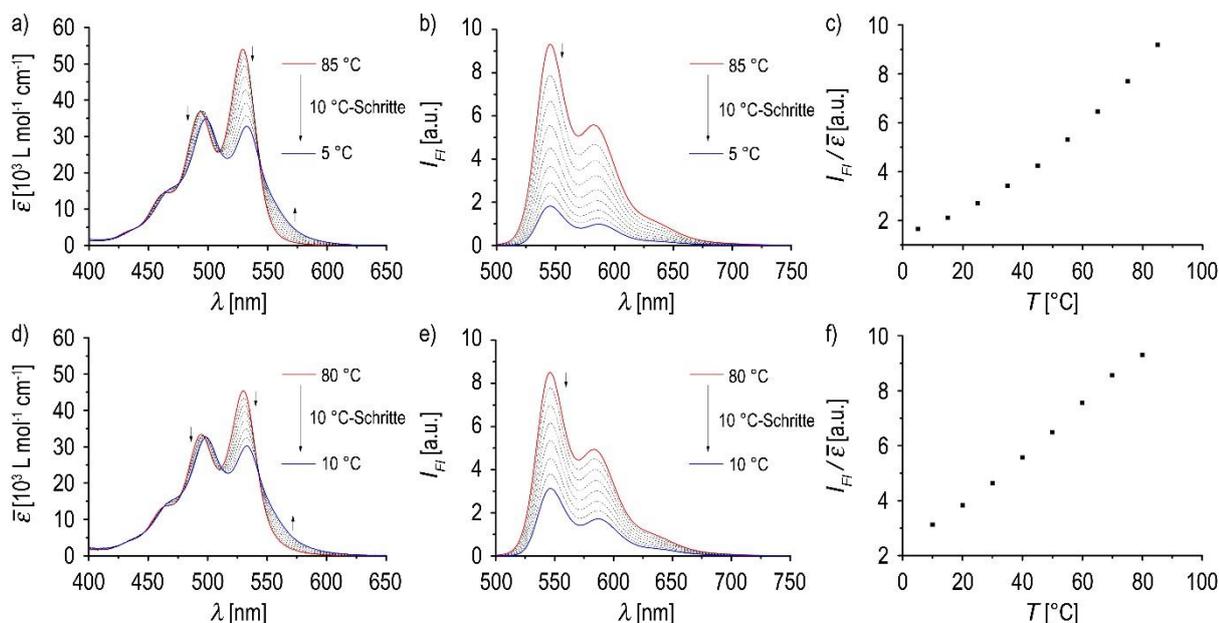


Abbildung 47. a) Temperaturabhängige UV/Vis-Spektren (Dichte-korrigiert) und b) entsprechende Fluoreszenzspektren von **PBI 6** in H₂O ($c = 2.0 \times 10^{-6}$ M). c) Auftragung der Fluoreszenzintensität von **PBI 6** im Maximum (654 nm) dividiert durch die entsprechende Extinktion in der Anregungswellenlänge gegen die Temperatur. d) Temperaturabhängige UV/Vis-Spektren (Dichte-korrigiert) und e) entsprechende Fluoreszenzspektren von **PBI 7** in H₂O ($c = 8.4 \times 10^{-6}$ M). f) Auftragung der Fluoreszenzintensität von **PBI 7** im Maximum (654 nm) dividiert durch die entsprechende Extinktion in der Anregungswellenlänge gegen die Temperatur. $\lambda_{ex} = 470$ nm, Magischer Winkel-Setup.

3.4.4 Die Inversion der Temperaturabhängigkeit in H₂O/THF

Dass also die Pinsel-substituierten PBIs eine gänzlich verschiedene Temperaturabhängigkeit zeigten als die Schwabenschwanz-substituierten PBIs, ist ein starkes Indiz, dass die Wahl des Substituenten entscheidenden Einfluss auf die thermodynamische Signatur eines Selbstassemblierungsprozesses besitzt. Die Schwabenschwanz-substituierten PBIs unterliegen also eher einem gewöhnlichen Aggregationsprozess, in dem ihre Aggregate durch einen Temperatureintrag gebrochen werden. Sie zeigen daher ein ähnliches Verhalten wie es aus organischen Lösungsmitteln bekannt ist. Im Gegensatz dazu aggregieren die Pinsel-substituierten PBIs verstärkt bei zunehmender Temperatur. Eine solche Beobachtung wurde bereits von Li und Mitarbeitern bezüglich eines PBI-Oligonucleotid-Foldamers gemacht und korrekt einem endothermen Assemblierungsvorgang zugeordnet, allerdings ohne detaillierte Erläuterungen für den Ursprung dieses Phänomens zu liefern.^[145] Da der Entropieterm die Temperaturabhängigkeit der freien Gibbs-Energie in der Gibbs-Helmholts-Gleichung bestimmt, sind entropiegetriebene Assoziationsvorgänge bei hohen Temperaturen ausgeprägter. Es ist daher wahrscheinlich, dass auch die Pinsel-substituierten PBIs und NBIs auf Grundlage eines entropiegetriebenen Prozesses selbstassemblieren. Ein solches Verhalten

ist für die Selbstassemblierung von Rylendisimiden außergewöhnlich, weil dieser Befund gänzlich verschieden von den Beobachtungen aus organischen Lösungsmitteln ist.

Die sukzessive Zugabe eines organischen Lösungsmittels zu einer wässrigen Lösung der Pinsel-substituierten PBIs sollte demnach in einer Inversion dieser ungewöhnlichen Temperaturabhängigkeit resultieren. Im Folgenden wird daher gezeigt, wie sich die Zugabe von THF auf die Selbstassemblierung bolaamphiphiler PBIs und NBIs im wässrigen Medium auswirkt. Auch hierbei musste das LCST-Verhalten stets beachtet werden, weil es das experimentelle Limit der Temperaturerhöhung festlegt. Den *Cononsolvency*-Effekt berücksichtigend galt es wie in reinem Wasser auch eine Balance zwischen genügend fortgeschrittener Aggregation und genügend guter Löslichkeit der jeweiligen Substanz zu finden.

Repräsentativ für die Pinsel-substituierten PBIs wurden temperaturabhängige UV/Vis-Studien in H₂O/THF-Mischungen mit den langkettigen Derivaten **PBI 4** (5 O-Atome pro Kette) und **PBI 5** (6 O-Atome pro Kette) durchgeführt, weil beide eine ausreichend hohe LCST aufweisen und basierend auf den Untersuchungen in reinem Wasser erwarten lassen, dass die spektralen Änderungen vergleichsweise deutlich zu Tage treten. Tatsächlich konnte eine Inversion der Temperaturabhängigkeit für die Selbstassemblierung von **PBI 4** und **PBI 5** festgestellt werden (Abbildung 48). Diese findet bereits in relativ H₂O-reichen Mischungen statt. Wie bereits gezeigt wurde, wird in reinem Wasser der hypochrome Effekt, der mit einem Aggregatwachstum assoziiert wird, beobachtet, wenn die Temperatur erhöht wird. Während deshalb in reinem Wasser die spektralen Veränderungen auffallend sind, konnten in der Mischung H₂O/THF, 9:1 nur marginale Änderungen beobachtet werden (Abbildung 48b,e). Die unter Temperaturerhöhung festgestellten spektralen Änderungen von **PBI 4** konnten zwar immer noch einem hypochromen Effekt zugeordnet werden, es ist aber erstaunlich, dass sich die relativ kleinen Änderungen in einem Temperaturintervall von 45 °C vollzogen. Auch für **PBI 5** wurden innerhalb eines breiten Temperaturintervalls von 60 °C vergleichsweise geringe spektrale Änderungen beobachtet. Welchem Trend diese Änderungen gehorchen, ist aber unklar. In beiden Fällen impliziert dies jedoch, dass die Entropieänderung während der Selbstassemblierung zwar wie in reinem Wasser positiv ist, d.h. den Aggregationsvorgang begünstigt, aber sich vergleichsweise geringfügig auf die Temperaturabhängigkeit der Aggregation auswirkt. Dies bedeutet nicht zwangsläufig, dass ihr Betrag klein ist. Wie im Literaturüberblick angemerkt, werden hydrophobe Effekte durch außerordentlich große Änderungen der Wärmekapazität charakterisiert, so dass Enthalpie- und Entropieänderungen selbst stark temperaturabhängig sein sollten.

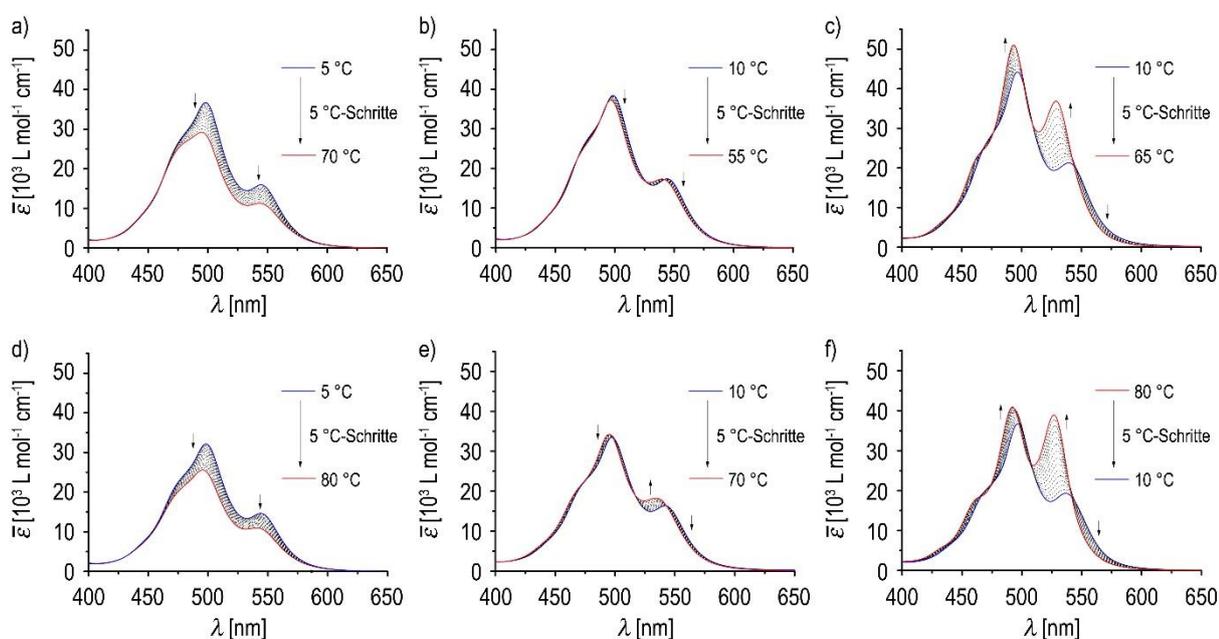


Abbildung 48. Temperaturabhängige UV/Vis-Spektren (Dichte-korrigiert) von **PBI 4** in a) H_2O ($c = 3.3 \times 10^{-5} \text{ M}$), b) $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$, 9:1 ($c = 2.3 \times 10^{-5} \text{ M}$), c) $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$, 8:2 ($c = 2.2 \times 10^{-5} \text{ M}$) und von **PBI 5** in d) H_2O ($c = 3.1 \times 10^{-5} \text{ M}$), b) $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$, 9:1 ($c = 2.3 \times 10^{-5} \text{ M}$), c) $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$, 8:2 ($c = 2.3 \times 10^{-5} \text{ M}$).

In der Mischung $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$, 8:2 konnte demgegenüber für beide PBIs bereits der invertierte Fall beobachtet werden (Abbildung 48c,f). Nun werden die Aggregate unter Temperaturerhöhung aufgebrochen, was das Erscheinen der Bande bei 529 nm beweist, die der Monomerabsorption zugeordnet werden kann. Die Addition von THF wirkt sich also dramatisch auf das temperaturabhängige Verhalten der Selbstassemblierung aus, so dass sich die ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit in reinem Wasser hin zu der gewöhnlichen in organischen Solventien entwickelt.

Für die Pinsel-substituierten NBIs wurde ebenso eine Inversion der Temperaturabhängigkeit in relativ H_2O -reichen $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ -Mischungen beobachtet. Anhand von temperaturabhängigen UV/Vis-Spektren von **NBI 1** (3 O-Atome pro Kette) und **NBI 3** (4 O-Atome pro Kette) wurde sehr schön illustriert, wie einschneidend der *Cononsolvency*-Effekt dabei den experimentell anwendbaren Temperaturbereich einschränkt (Abbildung 49). Wie weiter oben schon gezeigt, konnten für **NBI 1** in reinem Wasser anschauliche spektrale Änderungen erhalten werden (Abbildung 49a), die bei steigender Temperatur den hypochromen Effekt und somit Aggregatwachstum offenbarten. In den $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ -Mischungen mit 10%igem oder 20%igem THF-Gehalt (Abbildung 49b,c) konnten dagegen kaum ersichtliche spektrale Änderungen detektiert werden, weil eine Temperatur von lediglich 25°C nicht überschritten werden konnte. Für letztere Mischung zeichnet sich bei 25°C vielmehr schon der Beginn des LCST-Phasenübergangs ab, so dass die Absorption im langwelligen Spektralbereich leicht ansteigt.

Für **NBI 1** kann aus UV/Vis-spektroskopischer Sicht deshalb die Inversion der Temperaturabhängigkeit bestenfalls angedeutet werden.

Zu dessen Veranschaulichung eignet sich daher besser **NBI 3**, das aufgrund seiner längeren Seitenketten eine höher liegende LCST besitzt und daher im Besonderen in den H₂O/THF-Mischungen spektrale Änderungen beobachtet werden konnten, die tatsächlich eine sich ändernde Temperaturabhängigkeit offenlegten. Wie bei **PBI 4** kommt der hypochrome Effekt in der Mischung mit 10%igem THF-Gehalt nach wie vor zur Geltung, aber die spektralen Änderungen scheinen nicht mehr so ausgeprägt, obwohl immerhin ein Temperaturintervall von 35 °C durchlaufen wurde (Abbildung 49e). Es ist daher anzunehmen, dass in dieser Mischung die Entropieänderung, die mit der Selbstassemblierung von **NBI 3** einhergeht, wie in reinem Wasser positiv ist, aber einen merklich geringeren Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der Gibbs-Energie des Aggregationsprozesses besitzt.

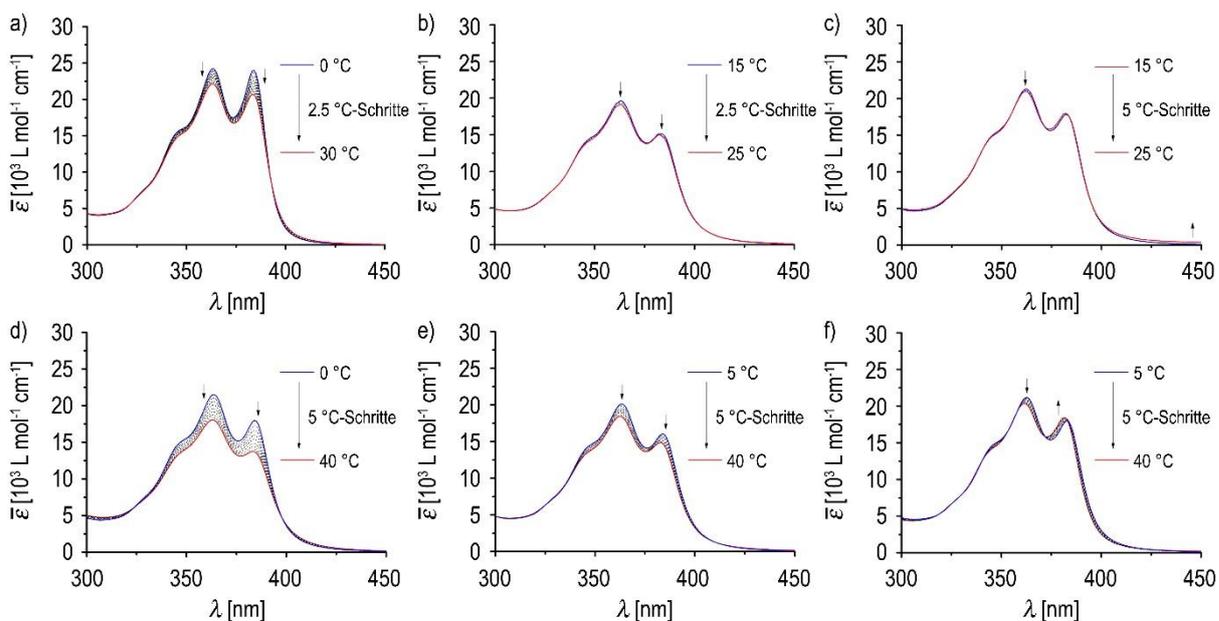


Abbildung 49. Temperaturabhängige UV/Vis-Spektren (Dichte-korrigiert) von **NBI 1** in a) H₂O ($c = 4.3 \times 10^{-5}$ M), b) H₂O/THF, 9:1 ($c = 8.1 \times 10^{-4}$ M), c) H₂O/THF, 8:2 ($c = 1.5 \times 10^{-3}$ M) und von **NBI 3** in d) H₂O ($c = 5.8 \times 10^{-4}$ M), b) H₂O/THF, 9:1 ($c = 2.0 \times 10^{-3}$ M), c) H₂O/THF, 8:2 ($c = 3.1 \times 10^{-3}$ M).

In der Mischung mit 20%igem THF-Gehalt wurde dann beobachtet, dass die rotverschobene Bande an Intensität gewinnt, wenn die Temperatur erhöht wird (Abbildung 49f). Ob tatsächlich in diesem Fall das Aggregat durch den Temperatureintrag aufgebrochen wird, kann darauf basierend nur schwerlich abgeschätzt werden, da diese marginale Änderung immerhin in einem Temperaturintervall von 35 °C beobachtet wurde. Die Temperaturabhängigkeit scheint demnach der für eine bestimmte Lösungsmittelmischung zu erwartenden Inversion sehr nahe zu sein. Mit weiter zunehmendem THF-Anteil würde deshalb erwartet werden, dass sich die

thermodynamische Signatur so ändert, dass Aggregate zunehmend leichter aufgebrochen werden können. Es sei allerdings angemerkt, dass die Bindungskonstanten für beide Pinsel-substituierten NBIs bei höherem THF-Gehalt derart gering sind, dass ihre Aggregate UV/Vis-spektroskopisch nicht zu erfassen waren.

3.4.5 ITC-Verdünnungsexperimente

Informationen über die Größe von Enthalpie- und Entropieänderungen in Selbstassemblierungsprozessen lassen sich durch temperaturabhängige Experimente erhalten,^[220] wenn dabei ein Übergang von Monomer in Aggregat erreicht wird. Wie aber oben gezeigt, lassen sich die temperaturabhängigen UV/Vis-Experimente an den hierin untersuchten bolaamphiphilen Verbindungen in H₂O und H₂O-reichen Mischungen mit THF nur qualitativ diskutieren. Eine quantitative Auswertung fällt schwer, weil der Wert der Entropieänderung für den jeweils betrachteten Aggregationsvorgang derart ungünstig ist, dass selbst im Falle breiter Temperaturintervalle die Übergänge nicht gut genug dargestellt werden konnten. Um daher detaillierte Informationen über die thermodynamische Signatur des Selbstassemblierungsprozesses zu erhalten, wurden ITC-Verdünnungsexperimente durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde eine hochkonzentrierte Lösung der zu untersuchenden Verbindung, bei der das Vorliegen von Aggregaten garantiert ist, in reines Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch titriert. Durch die Verdünnung werden die Aggregate aufgebrochen und die freigesetzte Wärme während dieses Dissoziationsvorgangs detektiert.

Die ITC-Verdünnung bietet den Vorteil, dass Enthalpie- und Entropieänderung bei einer bestimmten Temperatur mit demselben Experiment erhalten werden können. Zur thermodynamischen Quantifizierung der Bildung supramolekularer Polymere gewinnt daher diese Art von Experiment seit ihrer ersten Anwendung^[221] vor allem dank der Beiträge von Bouteiller und Mitarbeitern zunehmend an Bedeutung.^[222]

Während der Verdünnung ändert sich die Größenverteilung der Aggregate, die von der Gesamtkonzentration der Moleküle in der Kalorimeterzelle abhängig ist. Die erste Injektion in reines Lösungsmittel produziert daher den größten Wärmefluss, während nachfolgende Injektionen aufgrund der sich annähernden Konzentration in Zelle und Spritze weniger Moleküle zur Dissoziation veranlassen. Für supramolekulare Polymere π -konjugierter Moleküle beruht der Wärmefluss in ITC-Verdünnungsexperimenten normalerweise auf dem Aufbrechen von π - π -Wechselwirkungen. Entscheidend dafür ist die Gesamtkonzentration an zugänglichen π -Flächen, c_π , eine Größe, die je nach zugrundeliegendem Aggregationsmodell

variiert. Ihre Herleitung wurde kürzlich für verschiedene Aggregationsmodelle von Turcu und Mic veröffentlicht.^[223]

Im Allgemeinen beruht der Beitrag zum Wärmefluss q_j nach dem Titrationschritt j dabei auf zwei Beiträgen (Gleichung 10),

$$q_j = \Delta H \left\{ \left[c_\pi^{(j)} - c_\pi^{(j-1)} \right] V - \left[c_{\pi 0} - c_\pi^{(j-1)} \right] v \right\};$$

$$c_\pi^{(0)} = 0 \quad (10)$$

mit der Enthalpieänderung ΔH , dem Volumen der Kalorimeterzelle V , dem Injektionsvolumen v und der Konzentration zugänglicher π -Flächen in der Injektionsspritze $c_{\pi 0}$. Der erste Term in Gleichung 10 beschreibt dabei den Wärmefluss, der durch die Dissoziation der Aggregate entsteht, während der zweite Term ein Korrekturterm für das in das Überlaufreservoir der Kammer verdrängte Volumen jedes Titrationschrittes ist.

Die Herausforderung in der Auswertung von ITC-Verdünnungsexperimenten besteht also in der Berechnung von frei zugänglichen π -Flächen oder anders ausgedrückt, in der Berechnung der Konzentration jeder im betrachteten Gleichgewicht vorliegenden Aggregatgröße. Für c_π ergibt sich nach dem Dimermodell der in Gleichung 11 und nach dem isodesmischen Modell der in Gleichung 12 beschriebene Zusammenhang mit der Totalkonzentration an Molekülen in der Kalorimeterkammer c_t ,

$$c_\pi = \frac{16c_t K + 1 - \sqrt{16c_t K + 1}}{32K} \quad (11)$$

$$c_\pi = \frac{8c_t K + 1 - \sqrt{8c_t K + 1}}{8K} \quad (12)$$

mit der Gleichgewichtskonstante K . Für die Herleitung sei auf die Publikation von Turcu und Mic verwiesen.^[223] Aus Gleichung 11 und 12 ist ersichtlich, dass sich beide Aggregationsmodelle nur unwesentlich unterscheiden, weil sich die grundlegenden mathematischen Funktionen algebraisch sehr ähneln und die nach beiden Modellen ermittelten Bindungskonstanten sich näherungsweise für große K lediglich um den Faktor 2 unterscheiden würden. Der Vorteil beider Modelle beruht in ihrer vergleichsweise einfachen Anwendung, weil sich die entsprechenden Konzentrationen und die in Gleichung 10 aufgezeigte Relation mit dem Wärmefluss analytisch lösen lassen. Für komplexere Aggregationsmodelle ist dies nicht möglich, so dass hierfür eine numerische Lösung von Differentialgleichungen erster Ordnung mit c_t als unabhängiger und der Konzentration von freien Monomeren als abhängige Variable in Frage kommt.

Wie die temperaturabhängigen Experimente vermuten lassen, ist die thermodynamische Signatur der Selbstassemblierung der Pinsel-substituierten PBIs und NBIs in Wasser eine gänzlich andere als in organischen Lösungsmitteln. Im Folgenden sind dabei ITC-Verdünnungsexperimente dieser Substanzen in reinem H₂O und in den Mischungen mit 10%igem und 20%igem THF-Gehalt beschrieben.

Während für **PBI 1** die Aggregation in reinem Wasser zu stark für die Detektion eines Wärmefflusses während der Verdünnung ist und bei Raumtemperatur aufgrund des *Cononsolvency*-Effekts keine ITC-Verdünnungsexperimente in H₂O/THF-Mischungen durchgeführt werden konnten, offenbarten die ITC-Ergebnisse für die längerkettigen Derivate **PBI 4** und **PBI 5** eine erstaunliche thermodynamische Signatur der Selbstassemblierung (Abbildung 50). In beiden Fällen verursachte die durch Verdünnung hervorgerufene Dissoziation einen Wärmeffluss, der einem exothermen Vorgang zugeordnet werden kann. Dies bedeutet, dass die Umkehrung der Dissoziation, nämlich die Selbstassemblierung ein endothermer, d.h. enthalpisch nicht begünstigter Prozess ist. Demnach muss die Bildung supramolekularer Polymere von PBIs basierend auf dem Pinsel-Strukturmotiv entropisch getrieben sein. Diese Erkenntnis ist durchaus überraschend, da die starken π - π -Wechselwirkungen, die typischerweise zwischen den flachen aromatischen PBI-Kernen ausgebildet werden, offensichtlich nicht ausreichen, um eine exotherme Selbstassemblierung zu verursachen. Wie oben schon erwähnt, wurde eine endotherme Zusammenlagerung von PBI-Chromophoren in Wasser bereits von Li und Mitarbeitern beobachtet.^[145] Welche Triebkraft nun aber tatsächlich für dieses Verhalten verantwortlich ist, wird im anschließenden Unterkapitel diskutiert.

Die für **PBI 4** und **PBI 5** aufgenommenen Thermogramme besitzen den für solche Experimente typischen hyperbolischen Verlauf. Nur für stark kooperative Prozesse wird ein sigmoidaler Kurvenverlauf beobachtbar,^[221] wenn die ersten Titrationsschritte eine komplette Dissoziation der Aggregate verursachen und gleichbleibende Wärmefflüsse detektiert werden. Der Datenpunkt für die erste Injektion wurde stets ignoriert, weil er aufgrund von Diffusionsprozessen von der Spritze in die Kalorimeterkammer und umgekehrt verfälscht ist. Für die im Folgenden gezeigten Auswertungen wurde stets das isodesmische Modell verwendet, an das die Datenpunkte sehr gut angepasst werden konnten. Die beobachteten Wärmefflüsse konnten für **PBI 4** und **PBI 5** sehr gut mit den in Abbildung 50 angegebenen Werten für K und ΔH simuliert werden, weshalb die Anpassung korrekt einen entropiegetriebenen Assoziationsprozess beschreibt. Es ist dabei aber augenscheinlich, dass die ermittelte Bindungskonstante um Größenordnungen geringer ist, als nach den mittels

konzentrationsabhängigen UV/Vis-Spektren ermittelten Bindungskonstanten zu erwarten wäre. Was also größtenteils detektiert wird, ist nicht der Zerfall der PBI-Aggregate in ihre monomeren Bausteine, sondern in Aggregatfragmente. Diesem Prozess obliegt dann offensichtlich eine moderate Bindungskonstante, was für das Vorliegen eines antikooperativen Aggregatwachstums spricht.

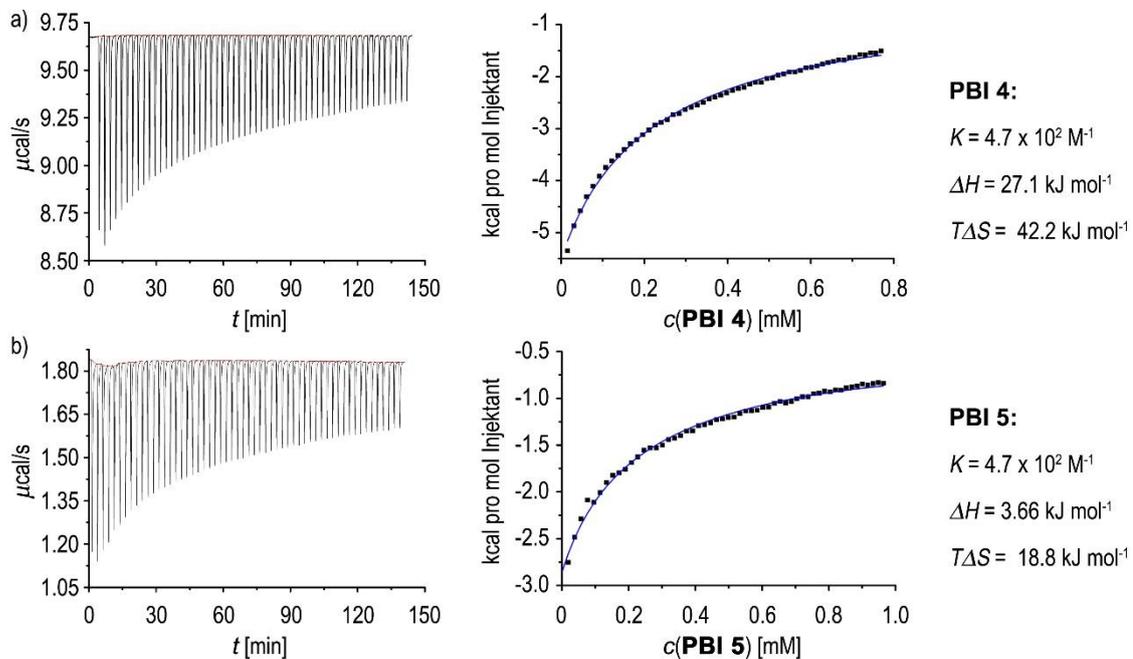


Abbildung 50. Zeitliche Entwicklung der Wärmewirkung pro Injektion einer wässrigen Lösung von a) **PBI 4** ($c = 5.14 \times 10^{-3} \text{ M}$) und b) **PBI 5** ($c = 5.57 \times 10^{-3} \text{ M}$) in H_2O in reines Wasser bei $22 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie zugehörige Enthalpieprogramme und deren Anpassung an das isodesmische Modell (blaue Kurve).

Dies zeigt auch den fundamentalen Unterschied auf, in dem sich die Auswertung der ITC-Daten von der Auswertung der konzentrationsabhängigen UV/Vis-Spektren unterscheidet. Letztere fundiert auf dem Verschwinden einer Observablen für den monomeren Zustand, während die Analyse der ITC-Verdünnungsexperimente auf dem Aufbrechen von Aggregatstrukturen beruht und es dabei unerheblich ist, ob dabei der monomere Zustand erreicht wird. Die für **PBI 4** und **PBI 5** ermittelten thermodynamischen Parameter sind deshalb kritisch zu betrachten, weil die Konzentrationen der vorliegenden Aggregatgrößen basierend auf der Totalkonzentrationen der PBI-Moleküle in der Zellkammer fundiert, so dass dabei ein signifikanter Beitrag für die Dissoziation in die Monomerspezies angenommen wird. Wie bereits gezeigt wurde, ist der tatsächliche Anteil an Monomer für beide PBIs unter den gegebenen Bedingungen verschwindend gering. Für eine angemessenere Auswertung wären Informationen über die exakte Aggregatverteilung nötig, um die Konzentrationen der Spezies genau bestimmen zu können, in die die ursprünglich vorhandenen Aggregate zerfallen und die

zum tatsächlich beobachteten Wärmefluss beitragen. Die in Abbildung 50 gezeigten thermodynamischen Parameter spiegeln deshalb höchstens die Größenordnung wider. Auf die Anpassung der im weiteren Verlauf gezeigten ITC-Verdünnungsexperimente, die mit PBIs durchgeführt wurden, wurde deshalb verzichtet.

Eine weitere Informationen, die dem Verdünnungsexperiment entnommen werden kann, ist, dass es sich bei der Dissoziation um einen durchaus zügigen Prozess handelt, weil die beobachteten Wärmeflüsse jeder Injektion bereits nach wenigen Sekunden abklingen. Die ITC-Verdünnung unterstreicht daher ebenso wie die Reversibilität der temperaturabhängigen Spektren das in den vorangegangenen Unterkapiteln postulierte Vorliegen wohl-äquibrierter Aggregate, die unter thermodynamischer Kontrolle gebildet werden.

Eine entropiegetriebene Aggregation von PBIs, die zudem enthalpisch benachteiligt ist, ist ein Befund, der sich von den bekannten Untersuchungen in organischen Lösungsmitteln grundlegend unterscheidet und in der eine komplett entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit begründet ist, wie sie normalerweise in organischen Lösungsmitteln gefunden wird. Da die Triebkraft in den organischen Lösungsmitteln eine enthalpische ist, resultierend aus den π - π -Wechselwirkungen zwischen den PBIs, ist also nicht nur eine Inversion der Temperaturabhängigkeit, sondern auch eine der Enthalpieänderung zu erwarten, wenn ein organisches Co-Lösungsmittel wie THF sukzessiv zu reinem Wasser gegeben wird. ITC-Verdünnungsexperimente wurden daher auch in den H₂O-reichen H₂O/THF-Mischungen durchgeführt, in denen die Inversion der Temperaturabhängigkeit zuvor in UV/Vis-Experimenten festgestellt wurde.

Abbildung 51 zeigt die ITC-Verdünnungsexperimente von **PBI 4** und **PBI 5** in der Lösungsmittelmischung H₂O/THF, 8:2. Im Vergleich zu reinem Wasser ist tatsächlich eine Inversion der thermodynamischen Signatur der Selbstassemblierung ersichtlich, die insbesondere für **PBI 5** (Abbildung 51b) überzeugend illustriert ist. Die mit der Verdünnung einhergehende Dissoziation der PBI-Aggregate resultiert in dieser Lösungsmittelmischung in einem endothermen Wärmefluss. Die Aggregatbildung ist folglich exotherm, was eine Inversion der Entropieänderung während der graduellen THF-Zugabe zu Wasser beweist.

Für die Mischungen mit 10%igem THF-Gehalt wurden keine brauchbaren Enthalpogramme erhalten, weil in dieser Mischung ein Wärmefluss kaum stattfindet. Eine Interpretation dieses Befundes gestaltet sich aber deshalb schwierig, weil die Verdünnung nicht in nur einem einzigen Dissoziationsprodukt resultiert und es nicht ausgeschlossen werden kann, dass sich die Enthalpiebeiträge für die sequentiellen Selbstassemblierungsschritte unterscheiden. Der Grund für die nicht detektierbare Wärme in dieser Mischung könnte also entweder darauf

beruhen, dass die Enthalpieänderung generell einen geringen Wert besitzt oder dass sich die individuellen Enthalpieänderungen für die Bildung der verschiedenen Aggregatspezies kompensieren.

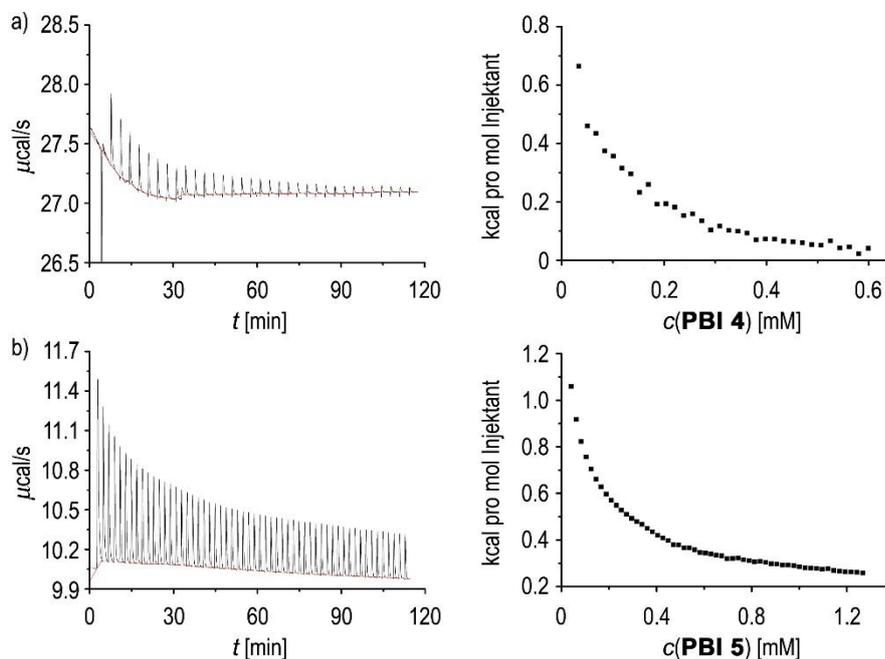


Abbildung 51. Zeitliche Entwicklung der Wärmewirkung pro Injektion einer Lösung von a) **PBI 4** ($c = 4.78 \times 10^{-3}$ M) in $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$, 8:2 und b) **PBI 5** ($c = 5.21 \times 10^{-3}$ M) in $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$, 8:2 in reines Lösungsmittelgemisch bei 22°C sowie zugehörige Enthalpogramme.

Auch die Pinsel-substituierten NBIs, **NBI 1** und **NBI 3**, unterliegen einer entropisch getriebenen Aggregation. Entsprechend produzieren beide Moleküle in reinem Wasser einen exothermen Wärmefluss, wenn sie verdünnt werden und ihre Aggregate dadurch dissoziieren (Abbildung 52). Die Bildung ihrer Aggregate ist daher wie im Falle ihrer PBI-Analoga enthalpisch ungünstig. In beiden Fällen konnten die Thermogramme dabei sehr gut an das isodesmische Aggregationsmodell angepasst werden. Im Vergleich zu den PBIs erscheint hier dessen Anwendung unkritisch, weil die Dissoziation der NBI-Aggregate überwiegend ins Monomer erfolgt und somit die für die Auswertung zu verwendende Gesamtkonzentration an Molekülen in der Kalorimeterzelle gerechtfertigt. Es konnte allerdings nur für **NBI 1** eine Bindungskonstante ermittelt werden, die sich nahezu mit der aus den konzentrationsabhängigen UV/Vis-Spektren ($K = 8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$) deckt. Die thermodynamischen Kenndaten der **NBI 1**-Assemblierung konnten daher gut aufgeschlüsselt werden. Die ermittelten Werte, eine moderate Bindungskonstante $K = 9.1 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$, die Enthalpieänderung $\Delta H = 47 \text{ kJ mol}^{-1}$ und die Entropieänderung $\Delta S = 2.4 \times 10^2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (für $T = 22^\circ\text{C}$), bestätigen

daher nicht nur eine isodesmische Aggregation in Wasser sondern auch, dass dahinter eine entropische Triebkraft steckt, der die Enthalpieänderung entgegenwirkt.

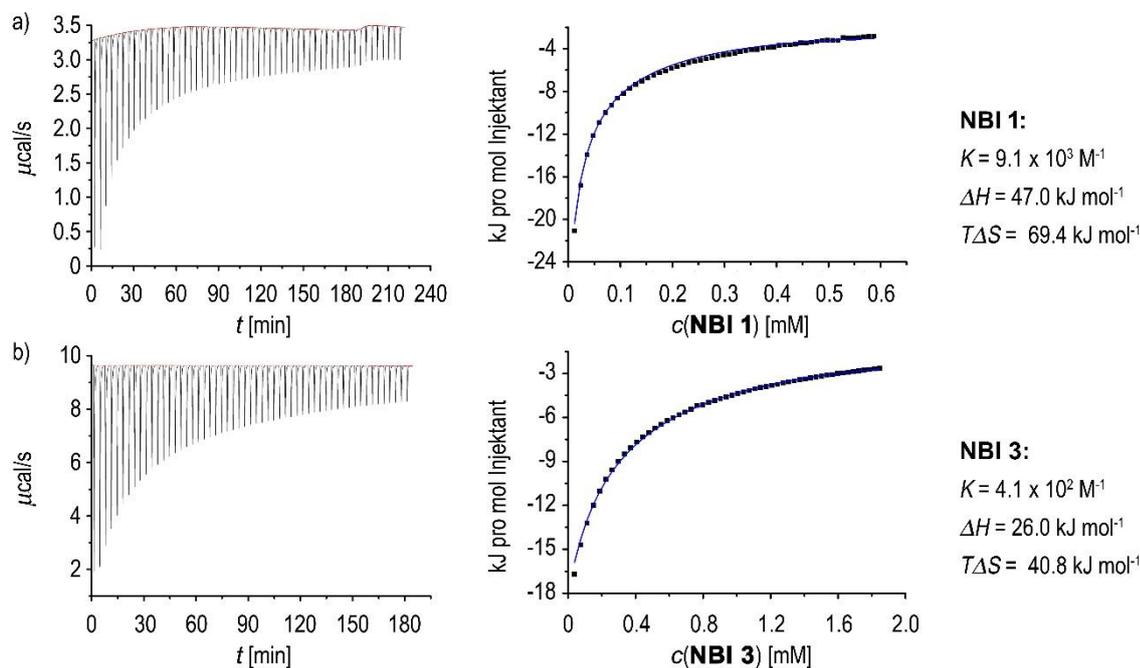


Abbildung 52. Zeitliche Entwicklung der Wärmewirkung pro Injektion einer wässrigen Lösung von a) **NBI 1** ($c = 4.75 \times 10^{-3} \text{ M}$) und b) **NBI 3** ($c = 1.09 \times 10^{-2} \text{ M}$) in H_2O bei $22 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie zugehörige Enthalpogramme und deren Anpassung an das isodesmische Modell (blaue Kurve).

Für **NBI 3** lieferte die Anpassung der Datenpunkte aus dem Thermogramm an das isodesmische Modell eine kleinere Bindungskonstante ($K = 4.1 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$, $\Delta H = 26 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T\Delta S = 41 \text{ kJ mol}^{-1}$), was im Einklang damit steht, dass eine verlängerte Seitenkettenlänge die Bindungskonstante reduziert (siehe Kapitel 3.3). Ersichtlich ist dies aufgrund einer geringeren Krümmung des Kurvenverlaufs im Thermogramm. Dass die durch die ITC-Daten bestimmte Bindungskonstante dennoch um eine Größenordnung von der durch die UV/Vis-Daten erhaltene ($K = 5.6 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$) abweicht, wird einer signifikanten Abweichung von der isodesmischen Aggregation zugeschrieben. Gemäß der UV/Vis-Daten nimmt die Antikooperativität zu, wenn die Seitenketten verlängert werden, was besonders im Lösungsmittel Wasser deutlich wurde. Das isodesmische Aggregationsmodell scheint demnach weniger gut für die Anpassung geeignet zu sein.

Alle hierin untersuchten Verbindungen mit dem Pinsel-Substituenten unterliegen einer entropiegetriebenen Aggregation. Für die NBIs sollte daher auch festgestellt werden, wann sich dieses Charakteristikum unter THF-Zugabe invertiert. Für das kurzketttige Analogon **NBI 1** konnten zwar keine weiteren ITC-Verdünnungsexperimente durchgeführt werden, weil durch den *Cononsolvency*-Effekt die Löslichkeit deutlich unter die für die Untersuchung

angewandte Temperatur von 22 °C herabgesetzt wird, die Inversion konnte aber sehr schön für **NBI 3** aufgezeigt werden (Abbildung 53). In der Lösungsmittelmischung H₂O/THF, 9:1 weisen die Wärmesignale, die während der Verdünnung beobachtet wurden, eine exotherme Signatur auf, d.h. die Selbstassemblierung von **NBI 3** in dieser Mischung ist wie in reinem Wasser entropiegetrieben und enthalpisch ungünstig. Dieses Experiment steht also im Einklang mit den temperaturabhängigen UV/Vis-Spektren, nach denen sich die Aggregation bei steigender Temperatur verstärkte. Dass eine geringere Bindungskonstante im Vergleich zu reinem Wasser vorliegt, wird darüber hinaus aus der geringeren Krümmung des Enthalpogramms ersichtlich. Für die Mischung mit 20%igem THF-Gehalt wurde dagegen der invertierte Fall beobachtet. Nun produziert eine Aggregatdissoziation endotherme Signale, so dass der Umkehrprozess, die Selbstassemblierung exotherm und enthalpiegetrieben sein muss. Auch für die NBIs vollzieht sich die Inversion der thermodynamischen Signatur der Selbstassemblierung bereits in relativ H₂O-reichen Mischungen. Zur Quantifizierung thermodynamischer Parameter wurde das isodesmische Modell angewandt, an das sich die Datenpunkte gut anpassen ließen. Die Anwendung fand Begründung in der Tatsache, dass die Dissoziation der Aggregate überwiegend in die Monomere erfolgt. Jedoch nur im Fall des Lösungsmittelgemisches H₂O/THF, 8:2 konnte eine Bindungskonstante bestimmt werden, die der Größenordnung derjenigen entspricht, die mittels konzentrationsabhängiger UV/Vis-Spektren ermittelt wurde.

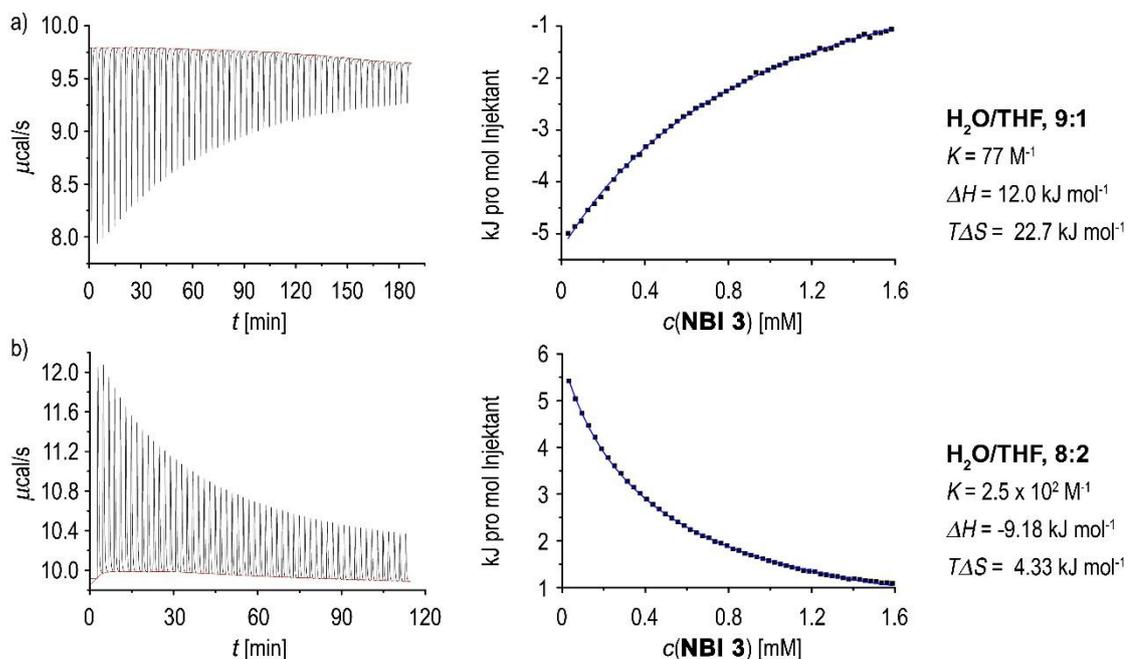


Abbildung 53. Zeitliche Entwicklung der Wärmewirkung pro Injektion einer Lösung von **NBI 3** in a) H₂O/THF, 9:1 ($c = 9.14 \times 10^{-3} \text{ M}$) und b) in H₂O/THF, 8:2 ($c = 9.18 \times 10^{-3} \text{ M}$) in das jeweils verwendete Lösungsmittelgemisch bei 22 °C sowie zugehörige Enthalpogramme und deren Anpassung an das isodesmische Modell (blaue Kurve).

Obwohl die Schwalbenschwanz-substituierten PBIs keine entropiegetriebene, sondern eine enthalpiegetriebene Aggregation aufweisen und eine Inversion der energetischen Beiträge daher nicht erwartet wird, obliegt ihnen die Besonderheit, dass sich ihre Aggregate trotz großem Temperatureintrags nur partiell aufbrechen ließen, was auf den relativ geringen Einfluss des Entropieterms auf die freie Gibbs-Energie des Aggregationsprozesses zurückgeführt wurde. Um die thermodynamische Signatur dieser Verbindungen aufzuschlüsseln, wurden daher in Analogie ITC-Verdünnungsexperimente in reinem Wasser und den H₂O/THF-Mischungen mit 10%igem und 20%igem THF-Gehalt durchgeführt. **PBI 6**, das vier Sauerstoffatome pro Kette besitzt, zeigt in allen Lösungsmitteln, dass die Triebkraft seiner Aggregation von enthalpischer Natur ist (Abbildung 54). In reinem Wasser konnte nur ein geringer Wärmefluss während der Dissoziation detektiert werden. Wie aus konzentrationsabhängigen UV/Vis-Spektren ersichtlich war, erfolgt während der Verdünnung eine Dissoziation in monomere Einheiten. Die Bindungskonstante dafür ist allerdings so groß, dass nur die ersten Injektionen eine Dissoziation ermöglichen, die eine messbare Wärmeabgabe erlauben. Entsprechend rasch, d.h. nach einer geringen Anzahl an Injektionen, nähern sich die detektierten Wärmesignale dem asymptotischen Grenzwert an, weil der Konzentrationsunterschied zwischen Spritze und Probenkammer für die nachfolgenden Injektionen nicht mehr groß genug ist, um eine genügende Anzahl an Molekülen dissoziieren zu lassen.

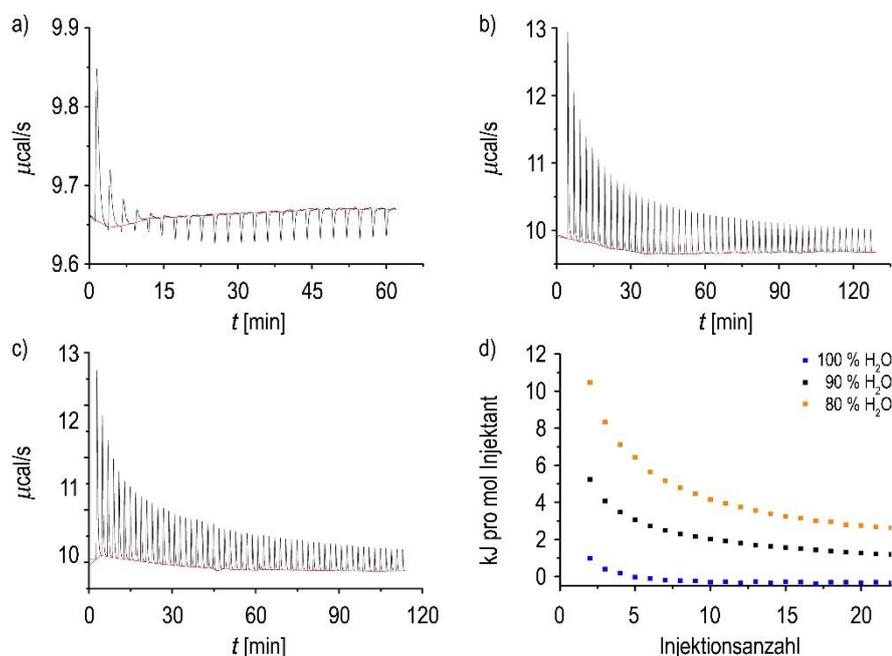


Abbildung 54. Zeitliche Entwicklung der Wärmewirkung pro Injektion einer Lösung von **PBI 6** in a) H₂O (c = 1.26 x 10⁻³ M), b) H₂O/THF, 9:1 (c = 8.84 x 10⁻³ M) und c) H₂O/THF, 8:2 (c = 1.29 x 10⁻² M) in das jeweils verwendete Lösungsmittelgemisch bei 22 °C sowie d) zugehörige Enthalpogramme.

Ein zweiter Aspekt, der dem Thermogramm entnommen werden kann, ist der, dass der detektierte Wärmefluss so gering war, dass er in der Größenordnung der Signale lag, die von der Injektion des Lösungsmittels in das Lösungsmittel verursacht wurden. Mit steigendem THF-Gehalt fiel der detektierte Wärmefluss dagegen zunehmend intensiver aus, so dass den Verdünnungsexperimenten in H₂O/THF, 9:1 und H₂O/THF, 8:2 ein deutlich besseres Signal-Rausch-Verhältnis zugrunde lag. Abbildung 54d zeigt daher anschaulich, dass der Wärmefluss für die Aggregation von **PBI 6** zunimmt, wenn der Anteil des organischen Lösungsmittels erhöht wird. Dies könnte einerseits in der signifikanten Abnahme der Bindungskonstante von **PBI 6** während der THF-Zugabe liegen, was mehr Molekülen die Dissoziation und damit einhergehend einen Beitrag zum Wärmefluss erlaubt. Andererseits könnte die Enthalpieänderung ΔH in Wasser generell einen geringen Wert aufweisen und mit zunehmendem THF-Anteil größer werden. Gemäß letzterem Fall würden dann für das Schwalbenschwanz-substituierte **PBI 6** ähnliche Prinzipien wie für die Pinsel-substituierten PBIs gelten, für die die Dominanz des Enthalpieterms ab einer bestimmten Lösungsmittelzusammensetzung ebenfalls zunahm. **PBI 6** scheint sich mit zunehmendem Wassergehalt daher ebenfalls einer Inversion des Enthalpieterms anzunähern, erreicht diese im Gegensatz zu den Pinsel-substituierten Derivaten aber nicht.

Für das längerkettige **PBI 7** mit sechs O-Atomen pro Seitenkette wurde ein identischer Trend beobachtet (Abbildung A7). Auch hier ist die Wärmeauskopplung während der Aggregatdissoziation in Wasser sehr gering. Erst die Zugabe von THF ermöglicht intensivere Signale, die auch in diesem Fall einem zunehmenden Enthalpiegewinn zugeordnet werden könnten. Demnach wirkt auch bei den Schwalbenschwanz-substituierten PBIs ein enthalpischer Term der Aggregation entgegen, der allerdings im Gegensatz zu den Pinsel-substituierten Analoga nicht ausreicht, um den Beitrag von den starken π - π -Wechselwirkungen zu übertreffen, so dass die Gesamtenthalpie die Aggregation begünstigt. Basierend auf den vorgestellten Ergebnissen scheint nur dann eine entropiegetriebene Assoziation vorliegen, wenn gleichzeitig die Enthalpieänderung positiv ist. Aufgrund der Inversion beider energetischen Beiträge erinnert diese Situation sehr an das Prinzip der Entropie-Enthalpie-Kompensation: ein Enthalpiegewinn resultiert in gleichzeitigem Entropieverlust und umgekehrt, hier im Falle der Pinsel-substituierten PBIs sogar mit einer Inversion beider Beiträge verbunden.

3.5 Diskussion: Der Ursprung der entropischen Triebkraft der Aggregatbildung Pinsel-substituierter PBIs und NBIs

Die bislang beschriebenen Ergebnisse bezüglich der Selbstassemblierung bolaamphiphiler PBIs und NBIs im wässrigen Medium zeigten, dass bolaamphiphile Moleküle mit identischem π -Kern deutliche Unterschiede hinsichtlich der thermodynamischen Kenndaten, die den Aggregationsprozess beschreiben, aufwiesen, obwohl auch die hydrophilen Molekülteile als strukturell ähnlich anzusehen sind.

In der vorliegenden Arbeit wurde auf zwei Substituentenarten zurückgegriffen, die auf OEG-Einheiten basieren. Als hydrophobes Grundgerüst wurden dabei Bucht-unsubstituierte PBIs und NBIs mit einem flachen π -System verwendet. Zur Erforschung hydrophober Effekte bezüglich dieser Moleküle wurden zunächst konzentrationsabhängige UV/Vis-Studien durchgeführt, wobei THF als organisches Co-Lösungsmittel verwendet wurde. Seine Verwendung ermöglichte eine detaillierte Untersuchung, wie sich thermodynamische Kenngrößen der Aggregation ausgehend vom organischen Lösungsmittel hin zum reinen wässrigen Medium entwickeln.

Die konzentrationsabhängigen UV/Vis-Studien zeigten zunächst einen grundlegenden Unterschied in der Aggregationstendenz von PBIs und NBIs auf. Wie aufgrund der größeren π -Fläche zu erwarten war, aggregieren PBIs merklich stärker als ihre NBI-Analoga. Hauptverantwortlich dafür dürften die wesentlich stärkeren Dispersionswechselwirkungen zwischen den π -Flächen der leichter polarisierbaren PBIs sein. Dabei können auch solvophobe Effekte eine Rolle spielen, die aufgrund der starken H₂O-H₂O-Wechselwirkungen in diesem strukturierten Medium besonders stark ausfallen. Beide Beiträge zur Aggregation voneinander zu unterscheiden ist generell sehr schwierig,^[61] im Falle der NBIs sind sie aber so gering, dass ihre Wechselwirkungen um Größenordnungen geringer sind als im Falle der PBIs.

Trotz der Verwendung von zwei verschiedenen Substituentenarten wiesen die konzentrationsabhängigen UV/Vis-Spektren der PBIs stets sehr ähnliche Charakteristika auf. Dabei wurde gezeigt, dass in THF-reichen Mischungen vergleichsweise kleine Aggregate unter Konzentrationserhöhung gebildet werden, die über die Stufe eines Dimers kaum hinauswachsen. Erst in H₂O-reichen Mischungen ab 80%igem H₂O-Gehalt konnte spektroskopisch eine Elongation des Aggregatwachstums nachgewiesen werden, weil die so ausgebildeten Aggregate besonders ausgeprägte Hypochromie aufwiesen. Besonders deutlich wurde dieser Effekt für die Pinsel-substituierten PBIs, die ausgedehnte Aggregate in Wasser bilden. Die Schwalbenschwanz-Derivate bildeten dagegen deutlich kleinere Aggregate. Selbst

monomere Spezies konnte in Wasser bei allen Konzentrationen nachgewiesen werden. Die größere Aggregationsneigung der Pinsel-substituierten PBIs wird dabei auch auf den aggregationsunterstützenden Effekt des Benzolrings im Imidsubstituenten zurückgeführt, der als Erweiterung des hydrophoben Molekülteils angesehen werden kann.

Obgleich der unterschiedlichen Aggregationstendenz der Schwalbenschwanz- und Pinsel-PBIs unterliegen beide einer vergleichbaren Solvation in H₂O/THF-Mischungen. Der Trend der ermittelten Aggregationskonstanten zeigte, dass die Moleküle aufgrund einer spezifischen Solvation bevorzugt von THF umgeben sind, eine Konsequenz des hydrophoben Effekts, nach dem H₂O-H₂O-Wechselwirkungen wesentlich stärker sind als die Wechselwirkung zwischen H₂O und der gelösten Substanz. Da diese Situation mit steigendem Wasseranteil unwahrscheinlicher wird, konnte ein überproportionaler Anstieg der Bindungskonstante festgestellt werden. In der Kontrolle mit MeOH/THF-Mischungen wurde dagegen die Abwesenheit einer solchen spezifischen Solvation festgestellt. Da diese Beobachtung unabhängig von der Art des Löslichkeit vermittelnden Imidsubstituenten gemacht wurde, wird dies als allgemeine Charakterisierung der Solvation bolaamphiphiler PBIs, die auf OEG beruhen, gewertet. Für die NBI-Derivate konnte ein überproportionaler Anstieg der Bindungsneigung nicht festgestellt werden, ein Unterschied, der womöglich auf die geringere Größe des π -Systems zurückzuführen ist, das sich leichter in das Wasserstoffbrückennetzwerk des umgebenden Mediums integriert. Damit im Einklang steht, dass eine Erweiterung des hydrophoben PBI-Kerns von **PBI 1** durch Anbringen von vier *tert*-Butylphenoxy-substituenten in Buchtposition zu einem noch steileren Anstieg der Bindungskonstante in H₂O/THF bei zunehmendem Wassergehalt führt.^[172]

Ein sehr offensichtlicher Unterschied zwischen Pinsel- und Schwalbenschwanz-Derivaten ist der, dass erstere einem LCST-Verhalten unterlagen, letztere dagegen bis 100 °C keinen Phasenübergang in Wasser aufwiesen und daher als besonders gut löslich eingestuft wurden. Das LCST-Phänomen nahm einschneidenden Einfluss auf die experimentellen Bedingungen, unter denen die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente durchgeführt werden konnten. Beispielsweise wurde für **PBI 1** eine Löslichkeitslücke in H₂O-reichen H₂O/THF-Mischungen unter Umgebungsbedingungen ermittelt, so dass Bindungskonstanten bei Raumtemperatur für **PBI 1** nicht zuverlässig bestimmt werden konnten. Repräsentativ für supramolekulare Polymere im Allgemeinen wurde eine detaillierte Untersuchung des LCST-Phänomens mit Hilfe der Pinsel-substituierten PBIs durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass die LCST neben anderen Einflüssen, die auch auf wasserlösliche und auf OEG basierende kovalente Polymersysteme zutreffen, insbesondere von der Aggregatgröße abhängt und mit steigendem

Aggregationsgrad herabgesetzt wird. Aus molekularstruktureller Sicht kann die LCST durch das Einbringen weiterer Ethylenoxideinheiten heraufgesetzt werden, um beispielsweise experimentelle Grenzen zu erweitern.

Die vorliegende Arbeit zeigte aber weiterhin auf, dass damit einhergehend die Aggregationsstärke herabgesetzt wird. Besonders dramatisch ist der Verlust an Bindungsstärke in Wasser, während er sich weniger ausgeprägt in den THF-reichen Lösungsmittelmischungen zeigte, in denen allerdings auch nur kleine Aggregatstrukturen vorlagen. Daher konnten solch beeindruckende ausgedehnte Aggregatstrukturen, wie sie für **PBI 1** (drei Sauerstoffatome pro Kette) publiziert wurden,^[13] für **PBI 4**, das fünf Sauerstoffatome pro Kette enthält, nicht nachgewiesen werden. Stattdessen offenbarten fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen, dass **PBI 4** sogar partiell als Monomer in reinem Wasser vorliegt. Die in dieser Arbeit durchgeführte Kettenlängenvariation zeigte daher, dass zum Darstellen von ausgedehnten, funktionellen supramolekularen Polymeren ein Kompromiss zwischen Löslichkeit vermittelnden Eigenschaften und der Aggregation entgegen wirkenden Effekten wie eine reduzierte Bindungskonstante im Falle längerer Kettenlängen nötig ist. Für **PBI 1** wurde eine solche Balance derart bewerkstelligt, dass seine Löslichkeit unter ambienten Umgebungsbedingungen gerade noch gewährleistet ist.

Ein zweiter Effekt, der dem Aggregatwachstum entgegen wirkt und der vor allem für die langkettigen Derivate von Relevanz ist, ist ein antikooperativer Aggregationsmechanismus, der die Bildung dimerer Spezies gegenüber längeren Aggregatstrukturen energetisch favorisiert. Für **PBI 4** und **PBI 5** zeigten die ITC-Verdünnungsexperimente, dass die Bildung größerer Aggregatstrukturen tatsächlich von um Größenordnungen kleineren Bindungskonstanten begleitet wird, als man es nach den UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen erwartet hätte. Auch die Schwalbenschwanz-Derivate **PBI 6** und **PBI 7** scheinen in Wasser antikooperativ zu aggregieren, da eine Beschreibung ihrer Aggregatelongation in den konzentrationsabhängigen UV/Vis-Spektren mit dem isodesmischen Modell nicht gelang. In organischen Lösungsmitteln scheint dieser Effekt jedoch nicht mehr stark ausgeprägt zu sein, da das isodesmische Modell die Aggregation aller untersuchten Moleküle in MeOH zufriedenstellend wiedergab und dabei der Übergang zwischen den Grenzsituationen, reines Monomer und vollständiges Aggregat, hinreichend abgedeckt wurde. Lediglich für **PBI 4** konnte eine schwache Antikooperativität in MeOH aufgezeigt werden. Für das PBI mit den kürzesten Ketten, **PBI 2** (2 O-Atome pro Kette), wurde dagegen eine isodesmische Selbstassemblierung in MeOH derart überzeugend nachgewiesen, dass dies den Schluss nahelegt, dass das antikooperative Aggregatwachstum verschwindet,

wenn die Seitenkettenlänge reduziert wird. Damit konsistent wurde auch für das kurzkettige **NBI 1** (3 O-Atome pro Kette) ein isodesmisches Aggregatwachstum in H₂O gefunden, während **NBI 3** (4 O-Atome pro Kette) schwach antikooperativ aggregiert. Ein Unterschied in der Bindungskonstante und Antikooperativität wurden also unabhängig vom aromatischen Grundgerüst und vom Typ des Imidsubstituenten beobachtet. Dafür könnte vor allem ein Unterschied im konfigurrellen Raumbedarf der unterschiedlich großen Löslichkeit vermittelnden Reste verantwortlich sein (*vide infra*), was besonders im Fall der langkettigen Derivate zu einer bevorzugten Bildung kleiner Aggregate gegenüber größeren führt.^[218]

Eine Eigenschaft, die dagegen ganz wesentlich von der Art des Substituenten abhängt, ist die Temperaturabhängigkeit der Selbstassemblierung. Nur für die wasserlöslichen Pinsel-Derivate wurde eine Verstärkung der Aggregation beobachtet, wenn die Temperatur erhöht wurde. Eine kombinierte Analyse aus temperaturabhängigen UV/Vis- und ITC-Verdünnungsexperimenten konnte aufzeigen, dass es sich dabei um eine entropiegetriebene Selbstassemblierung handelt, die sogar endotherm, d.h. enthalpisch ungünstig ist. Gerade letzterer Fakt mag sehr überraschen, weisen PBIs doch in ihren Aggregaten besonders starke π - π -Wechselwirkungen auf.^[5] Um den hydrophoben Effekt bezüglich der Selbstassemblierung dieser Moleküle zu verstehen, ist es nötig, ihre Solvationseigenschaften in die Überlegung einzubeziehen. In Wasser sind die PBI-Derivate von einer Hydrathülle umgeben, die im Wesentlichen auf zahlreichen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den OEG-Seitenketten und den umgebenden Wassermolekülen beruht. Wie während der Beschreibung des LCST-Phänomens bereits vermerkt, geht eine effiziente Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen mit einer wohl-definierten Anordnung der lediglich als H-Brückenakzeptoren fungierenden OEG-Ketten und der Wassermoleküle einher. Es ist bekannt, dass die OEG-Ketten dabei eine nahezu lineare Konformation einnehmen,^[183a] weil sich die Wassermoleküle der Hydrathülle so am besten in das Wasserstoffbrückennetzwerk des Fernwassers integrieren können. Die Wassermoleküle besitzen dabei eingeschränkte Orientierung, ein Zustand hoher Ordnung, der entropisch derart ungünstig ist, dass ein Temperaturanstieg eine bestimmte Temperatur offenbart, bei dem der Entropieterm des Mischvorgangs zwischen Substanz und Wasser über den begünstigenden Enthalpieterm dominiert. Überhalb dieser kritischen Temperatur (LCST) ist keine Triebkraft zur Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen gegeben, so dass sich Wasser und Substanz trennen.

Im Allgemeinen ist es den Molekülen möglich, diesen entropischen Nachteil auszugleichen, indem sie eine intermolekulare Wechselwirkung mit sich selbst eingehen. Es ist leicht nachzuvollziehen, dass eine Annäherung der wohl-solvatisierten Moleküle dabei eine

Freisetzung von Wassermolekülen zur Folge hat (Abbildung 55). Die Freisetzung der Wassermoleküle aus der Hydrathülle der sich annähernden Moleküle ist nun ein Prozess, der entropisch stark begünstigt ist. Die damit verbundene Enthalpieänderung ist aber positiv, weil dabei Wasserstoffbrückenbindungen gebrochen werden, die stärker als die sich neu bildenden im Fernwasser sind, weshalb die OEG-Ketten als bessere H-Brückenakzeptoren im Vergleich zu H₂O anzusehen sind. Es ist deshalb dieser endotherme Beitrag, der aus dem Aufbrechen von Wasserstoffbrückenbindungen in der Hydrathülle resultiert, der den Enthalpiegewinn aus der starken Wechselwirkung der aromatischen π -Flächen überkompensiert und Ursache der entropiegetriebenen, enthalpisch nicht begünstigten Aggregation der Pinsel-substituierten PBIs in reinem Wasser ist.

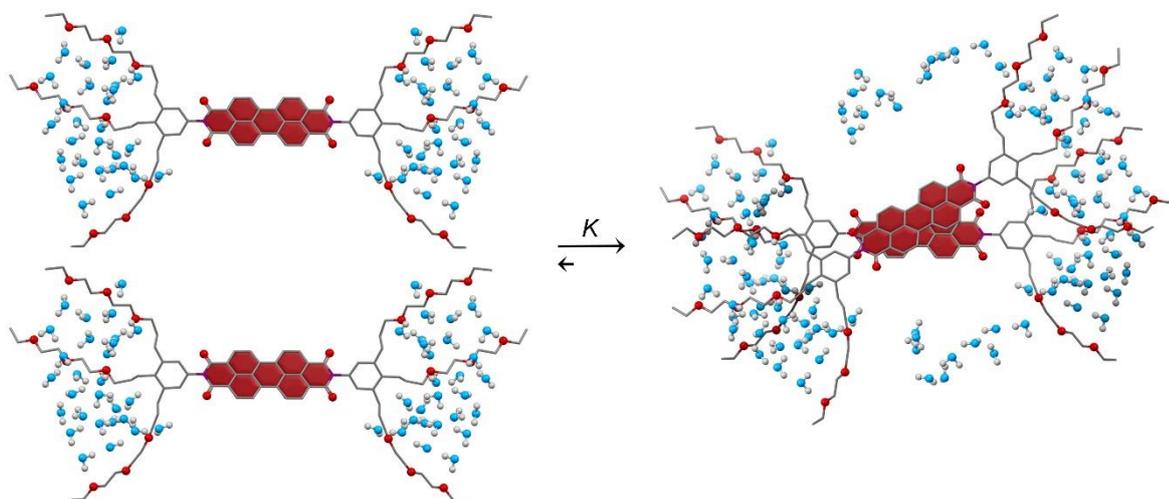


Abbildung 55. Schematische Darstellung der Freisetzung von Wassermolekülen während der Selbstassemblierung von **PBI 1** aus dem bei Raumtemperatur hypothetischen Zustand monomerer Spezies zum Dimer.

Dies hat eine erstaunliche Konsequenz für die Temperaturabhängigkeit der Selbstassemblierung. Mit zunehmender Temperatur wird Aggregation gefördert, was der Situation in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln widerspricht. Eine Betrachtung von Solvatationseigenschaften bietet hierfür einen überzeugenden Ansatz zur Erklärung der thermodynamischen Signatur der Selbstassemblierung in Wasser.

Eine vereinfachte Betrachtung des komplexen Zusammenspiels der attraktiven und repulsiven Kräfte, die die Zusammenlagerung amphiphiler Moleküle in Wasser begleiten, kann durch Berücksichtigung der Verteilung hydrophober und hydrophiler Segmente erhalten werden.^[55a]

Die erfolgreiche Anwendung von Israelachvilis Packungsparameter in der Vorhersage von Morphologien, die auf der Geometrie von amphiphilem und hydrophobem Molekülteil basiert, legt eine Berücksichtigung strukture geometrischer Aspekte bezüglich der Selbstassemblierung

der in dieser Arbeit untersuchten amphiphilen Rylenebisimide nahe, gerade weil die hydrophile OEG-Kopfgruppe die von Israelachvili aufgestellte Prämisse erfüllt, keine spezifischen Wechselwirkungen wie ionische Wechselwirkungen einzugehen.

Gut solvatisiert bilden die hydrophilen OEG-Seitenketten eine wohl-definierte Hydrathülle, deren Raumannspruch als repulsive Kraft das Aggregationsverhalten der Moleküle maßgeblich beeinflusst. Ein Temperaturanstieg veranlasst nun eine Reduzierung der Bindungsstärke der Wasserstoffbrückenbindungen, so dass die Hydrathülle zunehmend schwächer an die zu lösende Substanz gebunden wird. Damit einhergehend nehmen der Raumannspruch der hydrophilen Kopfgruppen ab und die Triebkraft zur Aggregation im Allgemeinen zu (Abbildung 56). Für **PBI 1** wurde eine Geometrieoptimierung (AM1) stellvertretend für die Grenzsituation einer vollständig solvatisierten Kopfgruppe durchgeführt, indem 26 H₂O-Moleküle wahllos in der Nähe der OEG-Ketten eines Imidsubstituenten platziert wurden. Nach der Optimierung kam die lineare Ausrichtung der einzelnen OEG-Ketten deutlich zum Vorschein (Abbildung 56, links). Dass sich die Wassermoleküle dabei bevorzugt zwischen den OEG-Ketten anordneten, führt tatsächlich zu einer Aufweitung der Ketten und folglich zu einem hohen Raumbedarf. Dagegen zeigt die analoge Strukturoptimierung im wasserfreien Zustand (Abbildung 56, rechts), dass die OEG-Ketten merklich in Kontakt miteinander treten, was im Gegensatz zu dem oft beschriebenen konformationellen Kollaps solcher Ketten steht.^[183a] Ein Temperaturanstieg erhöht also die Wahrscheinlichkeit von Konformationen mit vergleichsweise geringem Platzbedarf, der minimal im solvensfreien Zustand ist.

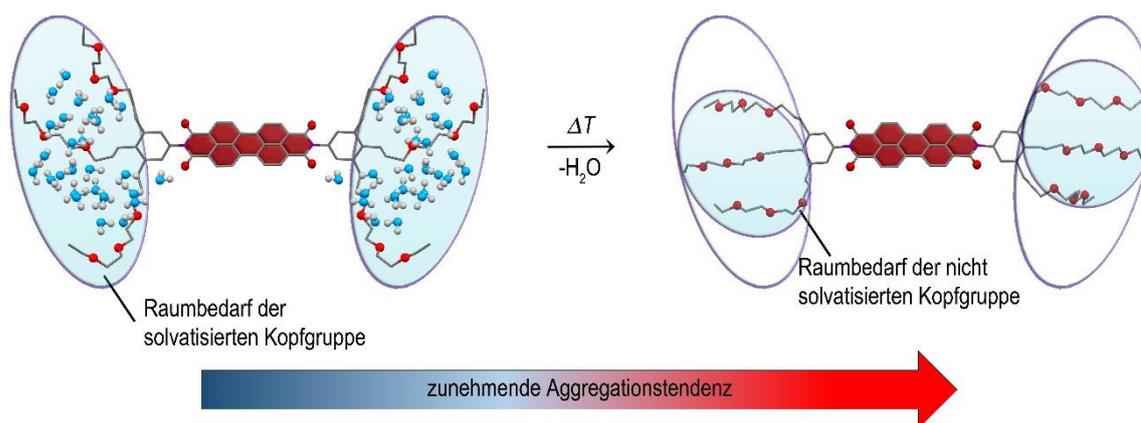


Abbildung 56. Schematische Illustration der Auswirkung des durch Temperaturerhöhung reduzierten Raumbedarfs des OEG-Pinsel-Substituenten auf die Selbstassemblierung von **PBI 1** in Wasser. Die Strukturen basieren auf einer Geometrieoptimierung (AM1).

Das Phänomen der entropiegetriebenen Aggregation hängt also eng mit dem Erscheinen eines LCST-Phänomens zusammen, wobei die LCST die Temperatur widerspiegelt, bei dem die intermolekulare Wechselwirkung zwischen den PBIs sprunghaft ansteigt und so stark wird,

dass eine gänzliche Phasenseparation von vormalig gelöster Substanz und Wassermolekülen erfolgt. Die Freisetzung von Wassermolekülen erklärt deshalb, warum die LCST besonders stark von der Aggregatgröße abhängt. Da während der Aggregation Lösungsmittelmoleküle freigesetzt werden, nehmen weniger Wassermoleküle an der Wechselwirkung pro gelöstem Molekül teil, was insbesondere den Enthalpiebeitrag zum Mischvorgang zwischen Wasser und Substanz herabsetzt und damit einhergehend auch die LCST. In dieser Überlegung ist die Änderung der Entropie allerdings vernachlässigt. Umgekehrt ist die Wechselwirkung zwischen den PBIs umso stärker, je niedriger die LCST liegt, weshalb nur für **PBI 1** ausgedehnte Aggregatstrukturen in Wasser beobachtet werden konnten. Für länger-kettige Derivate ist dagegen die Aggregationskonstante geringer, weil ihre hydrophilen Gruppen ein entsprechend größeres Volumen beanspruchen.

Die in Abbildung 56 dargestellte Geometrieoptimierung, die die bevorzugte Besetzung des Kettenzwischenraums durch die Wassermoleküle aufzeigt, legt den Schluss nahe, dass ein chelatisierender Effekt in der Bindung der Wassermoleküle durch die OEG-Ketten vorliegt und zu enthalpisch besonders starken Wasserstoffbrückenbindungen führt. Die im Pinsel-Substituent besondere geometrische Anbringung der OEG-Ketten an den Benzolring im 60°-Winkel ermöglicht nicht nur den Wassermolekülen deshalb eine verbrückende Funktion einzunehmen, sondern trägt auch basierend auf einer räumlich nahen Anordnung zu einer Verstärkung der Wechselwirkung zwischen den OEG-Ketten bei, die ansonsten aufgrund der hohen Flexibilität dieser Ketten als schwach einzustufen ist. Beide Faktoren wirken sich entgegen, so dass ihr Zusammenspiel zu dem interessanten Phänomen einer mit steigender Temperatur verstärkten Aggregation führt. Die Freisetzung dieser in ihren Freiheitsgraden stark eingeschränkten Wassermoleküle setzt deshalb einen Wärmebeitrag frei, der den der π - π -Wechselwirkung übertrifft.

Es ist interessant, dass die entropiegetriebene Selbstassemblierung völlig unabhängig von der Größe des π -Systems beobachtet wurde. Die Freisetzung von Wassermolekülen durch Temperaturerhöhung war auch Triebkraft der Zusammenlagerung der Pinsel-substituierten NBIs. Auch hier übertraf die den Assoziationsvorgang begleitende Entropieänderung die Enthalpieänderung. Weil der Enthalpiebeitrag durch die π - π -Wechselwirkung und die Bindungskonstante im Vergleich zu den PBI-Analoga gering ausfällt, muss folglich der mit der Wasserfreisetzung verbundene Entropiegewinn ebenfalls kleiner als im Fall der PBIs sein. Ein Vergleich zwischen den Pinsel-substituierten NBIs mit einem von Ghosh kürzlich publizierten NBI-Derivat ist dabei bemerkenswert.^[216] Für das Analogon von **NBI 3** (4 O-Atome), bei dem die O-Atome direkt an den Benzolring angebracht sind, eine C₃-verbrückende

Einheit also fehlt, konnte ein LCST-Phasenübergang bis 95 °C nicht festgestellt werden. Dass das Ghosh-Derivat endständige Methylgruppen statt Ethylgruppen besitzt, spielt dabei sicherlich auch eine gewichtige Rolle. Aufgrund einer hoch liegenden LCST konnte für das Ghosh-Derivat daher keine so ausgeprägte Aggregation wie für **NBI 3** festgestellt werden. Seine Aggregation scheint außerdem nicht entropiegetrieben zu sein, da temperaturabhängige UV/Vis-Messungen nur marginale spektrale Änderungen innerhalb eines Temperaturintervalls von 70 °C zeigten, eine Situation, die also vielmehr der von **NBI 3** im Lösungsmittelgemisch H₂O/THF, 9:1 ähnelt. Dies zeigt, dass sich vermeintlich geringe strukturelle Änderungen mitunter dramatisch auf die Selbstorganisation in Wasser auswirken und selbst die C₃-verbrückende Einheit essentiell für die entropiegetriebene Selbstassemblierung der hier vorgestellten Moleküle ist. Die Wechselwirkung der räumlich sich nahe stehenden Propyleinheiten lässt sich zusätzlich als unterstützender Effekt interpretieren, der die Wechselwirkung zwischen den OEG-Seitenketten und somit die Freisetzung von Wasser fördert. Im Gegensatz dazu dürfte die Verknüpfung der OEG-Ketten an den Benzolring über Sauerstoffatome die konformationelle Flexibilität der Ketten im Ghosh-Derivat erhöhen.

Wie lässt sich nun die Inversion der entropiegetriebenen Aggregation hin zu einer enthalpiedominierten erklären, wenn ein organisches Lösungsmittel wie THF graduell zugegeben wird? Das Vorliegen eines LCST-Verhaltens ist ein eindeutiger Beweis für eine wohl-definierte und hochgeordnete Hydrathülle, in denen die Wassermoleküle eingeschränkte Orientierungen besitzen. Die Zugabe von THF führt nun zu einer Situation, in der die THF-Moleküle mit den OEG-basierten Molekülen um die Wechselwirkung mit den Wassermolekülen konkurrieren. Zweifellos wird dadurch die Ordnung in der Hydrathülle gestört, mit weitreichenden Konsequenzen für Enthalpie- und Entropieänderungen bezüglich der Selbstassemblierung. Die entropische Triebkraft verliert durch die Zugabe von THF also zunehmend an Dominanz, bis sie für eine bestimmte Lösungsmittelmischung gänzlich verschwindet. Gleichzeitig invertiert daher auch die Enthalpieänderung der Aggregation, weil die Freisetzung von Lösungsmittelmolekülen den Beitrag der π - π -Wechselwirkungen nicht mehr überkompensiert. Es wurde festgestellt, dass diese Inversion bereits in relativ H₂O-reichen Mischungen stattfindet. Die Besonderheit einer entropiegetriebenen Aggregation bolaamphiphiler π -konjugierter Moleküle lässt sich also am besten in reinem Wasser beobachten. Es sei angemerkt, dass sich trotz der Inversion beider energetischen Beiträge zum Assemblierungsvorgang Entropie- und Enthalpieänderung nie auslöschen. Im Gegenteil konnte gezeigt werden, dass die Aggregationstendenz stets monoton mit steigendem Wasseranteil zunimmt. Dabei dominieren allerdings die Entropieeffekte in reinem Wasser,

während enthalpische Faktoren in THF-reicheren H₂O/THF-Mischungen sowie in organischen Medien im Allgemeinen die Zusammenlagerung der Moleküle bestimmen.

Basierend auf den Daten, die für **NBI 3** erhalten wurden, konnte eine Entwicklung der thermodynamischen Kenngrößen für die Selbstassemblierung in H₂O und den Lösungsmittelgemischen H₂O/THF, 9:1 und H₂O/THF, 8:2 aufgezeigt werden (Abbildung 57). Um dabei einer abnehmenden Bindungskonstante gerecht zu werden, wurden die freien Gibbs-Energien den konzentrationsabhängigen UV/Vis-Studien entnommen, während Enthalpiewerte der Anpassung der ITC-Daten nach dem isodesmischen Modell entnommen wurden, und der entropische Term anhand beider Kenndaten berechnet wurde. Weil insbesondere die ITC-Analyse die Bindungskonstante nicht korrekt wiederzugeben vermochte, dennoch aber ein klarer Trend bezüglich der Intensität der beobachteten Wärmesignale erkennbar war, basiert diese Darstellung auf der Annahme einer korrekt wiedergegebenen Enthalpieänderung. Die in Abbildung 57 dargestellten Größen sollen daher nicht als quantitative Werte verstanden werden, sondern vielmehr die Tendenz aufzeigen, wie sich die energetischen Einzelbeiträge während der Zugabe von THF verändern. Es wird dabei kenntlich gemacht, dass mit einer monoton abnehmenden Aggregationsneigung eine in reinem Wasser zunächst positive Enthalpieänderung invertiert, um im organischen Lösungsmittelmedium die alleinige Triebkraft der Selbstassemblierung darzustellen. Dabei nimmt die Entropieänderung, die in Wasser über die Enthalpieänderung dominiert, ab. Für **NBI 3** konnte dabei lediglich der Trend hin zur Inversion dargestellt werden, die allerdings nicht vollständig erreicht wird. Die Lösungsmittelmischung H₂O/THF, 8:2 fällt daher in das kleine Fenster der Lösungsmittelzusammensetzung, in dem ΔH und ΔS entgegengesetzte Vorzeichen besitzen und beide energetischen Beiträge die Aggregatbildung bevorzugen.

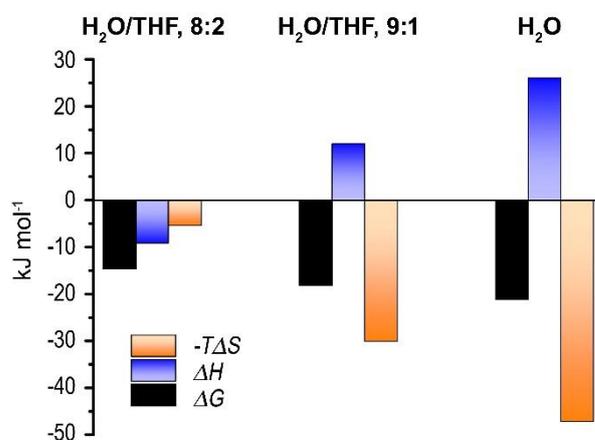


Abbildung 57. Lösungsmittelabhängige Entwicklung der thermodynamischen Kenngrößen für die Selbstassemblierung von **NBI 3** bei 22 °C. Die freien Gibbs-Energien wurden den konzentrationsabhängigen UV/Vis-Studien entnommen, die Enthalpieänderung der ITC-Anpassung und Entropieänderungen wurden darauf basierend berechnet.

Es wurde bislang aufgezeigt, dass die hydrophilen Substituenten einen immensen Einfluss auf die Thermodynamik der Selbstassemblierung π -konjugierter Moleküle besitzen. Wie weitreichend dieser Einfluss ist, verdeutlicht der Vergleich zwischen Pinsel- und Schwalbenschwanz-Derivaten. Während die Pinsel-substituierten PBIs beispielsweise gemäß eines klassischen hydrophoben Effekts, also eines entropiegetriebenen Prozesses, aggregieren, ist die Triebkraft für die Aggregation der Schwalbenschwanz-Derivate von enthalpischer Natur und daher einem nichtklassischen hydrophoben Effekt zuzuordnen. Je nach Substituentenart konnte eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit festgestellt werden. Trotz identischer Chromophore und bisweilen ähnlicher Hydrophilie, wie sie für **PBI 5** und **PBI 6** basierend auf einer einfachen Abschätzung (Tabelle 4) hergeleitet wurde, besitzen die jeweils gebildeten Aggregate also eine gänzlich verschiedene Funktionalität.

Dennoch zeugen insbesondere die temperaturabhängigen Messungen sowie die ITC-Verdünnungsexperimente von sehr ähnlichen Prinzipien, die der Selbstassemblierung zugrunde liegen. Obwohl für die Schwalbenschwanz-Derivate kein LCST-Phasenübergang bis zum Siedepunkt des Wassers festgestellt werden konnte, ist es anzunehmen, dass auch sie als OEG-basierte Systeme eine wohl-geordnete Hydrathülle besitzen, deren Wasserstoffbrückenbindungen mit zunehmender Temperatur geschwächt werden. Der Phasenübergang sollte sich demnach theoretisch bei einer Temperatur über 100 °C vollziehen. Tatsächlich scheint auch hier die entropiegetriebene Freisetzung von Lösungsmittelmolekülen merklich zum Aggregationsverhalten beizutragen, zum einen besonders einleuchtend, weil eine Temperaturerhöhung über ein breites Intervall nur partielle Deaggregation veranlasste, der Übergang von monomerer Spezies zu aggregierter also einen breiten Temperaturbereich abdeckte, zum anderen wurden nur geringe Wärmeflüsse während der durch Verdünnung verursachten Aggregatdissoziation beobachtet. Da die Freisetzung von Wassermolekülen im Falle der Schwalbenschwanz-Derivate aber nicht ausreicht, um eine insgesamt endotherme Aggregation zu verursachen, überwiegen diesbezüglich die starken π - π -Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren. Die Situation für die Schwalbenschwanz-Derivate in reinem Wasser ist also in etwa mit der der Pinsel-Derivate im Lösungsmittelgemisch mit ausreichendem THF-Anteil zu vergleichen, bei dem eine Inversion der thermodynamischen Signatur von einem entropiegetriebenen zu einem enthalpiegetriebenen Prozess bereits stattgefunden hat (z.B. in H₂O/THF, 8:2).

Es lassen sich somit kumulative Effekte, die eine Interaktion der Seitenketten miteinander fördern, als Ursache der entropiegetriebenen Selbstassemblierung ausmachen. Zusammengefasst zählt dazu eine besondere geometrische Anbringung der hydrophilen

Seitenketten an das hydrophobe Grundgerüst, die im Pinsel-Substituent in der Ausrichtung der OEG-Ketten im 60° -Winkel Ausdruck findet. In den Schwalbenschwanz-Derivaten stehen die Seitenketten dagegen im tetraedrischen Winkel zueinander, so dass für ihre intramolekulare Wechselwirkung mehr Freiheitsgrade überwunden werden müssen. Das Vorhandensein von nur zwei Ketten reduziert die Wahrscheinlichkeit einer Wechselwirkung ebendieser im Vergleich zu den Pinsel-Derivaten zusätzlich. Zweitens richtet die Wechselwirkung der unmittelbar am Benzolring angebrachten Propylspacer die deutlich flexibleren OEG-Ketten^[176b, 224] zusätzlich aus, so dass ihr konformationeller Spielraum eingeschränkt wird und sie zur Wechselwirkung gedrängt werden. In ähnlicher Weise wird dies durch eine Erweiterung der Alkylfunktion im OEG-Terminus erreicht. Die erstaunliche Reduzierung der LCST um ca. 25°C , die durch den Austausch von endständigen Methylgruppen in **PBI 3** durch Ethylgruppen in **PBI 1** erhalten wird, erklärt sich daher durch stärkere Wechselwirkungen der Seitenketten in **PBI 1**, dessen Phasenseparation, die als infinites Aggregatwachstum angesehen werden kann, folglich bei geringeren Temperaturen erfolgt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Entropieänderung der PBI-Aggregation größer ist als im Falle der entsprechenden NBI-Verbindung, weil Aggregation die Wechselwirkung der Seitenketten fördert und damit einhergehend die Freisetzung von Wassermolekülen aus der Hydrathülle der OEG-Ketten. Dazu könnten einerseits zusätzliche intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Seitenketten von im π -Stapel benachbarten Molekülen führen, andererseits schränkt die Anwesenheit eines weiteren Moleküls die Flexibilität der OEG-Ketten weiter ein.

Diese Ergebnisse zeichnen also ein völlig neues Bild hydrophober Effekte, vor allem in Bezug auf die Selbstassemblierung amphiphiler π -konjugierter Moleküle. Während der Facettenreichtum des hydrophoben Effekts unter anderem dadurch begründet ist, dass sich die Hydratation von kleinen unpolaren Molekülen merklich von der Hydratation großer hydrophober Oberflächen unterscheidet, konnte diese Arbeit aufzeigen, dass andere thermodynamische Gedankengänge im Falle amphiphiler Moleküle anzuwenden sind. Für dieselbe Molekülklasse wurden durch Variation der Geometrie und der Anzahl der hydrophilen Seitenketten Assoziationsvorgänge beobachtet, die sowohl einem klassischen als auch einem nichtklassischen hydrophoben Effekt entsprechen. Der Einfluss des hydrophilen Substituenten auf die Aggregation ist dabei immens und bestimmt im Wesentlichen die thermodynamische Signatur der Aggregation. Die Besonderheit einer entropiegetriebenen Selbstassemblierung amphiphiler π -konjugierter Moleküle wurde durch das Ausschalten konformationeller Faktoren in den OEG-Ketten erreicht, die deren Wechselwirkung untereinander begünstigen und eine Freisetzung von Wassermolekülen aus der Hydrathülle zur Folge haben.

Inwieweit diese Erkenntnisse auf andere Löslichkeit vermittelnde Reste übertragbar sind, ist im Moment noch spekulativ. Berücksichtigt man aber die Mannigfaltigkeit hydrophiler Substituenten, die geladen oder ungeladen sein können, auf gänzlich verschiedenen Motiven im Vergleich zu OEG basieren können und von völlig verschiedener Geometrie sein können, sind auch weiterhin spannende Entdeckungen bezüglich der Selbstassemblierung π -konjugierter Moleküle in Wasser zu erwarten, wobei diese Arbeit als Richtlinie betrachtet werden kann, weil sie neben Methoden und Herangehensweisen an die Thematik eine Beschreibung der grundlegenden physikochemischen Phänomene, die die Selbstassemblierung OEG-basierter Rylenbisimide im wässrigen Medium, bereitstellt.

3.6 Die LCST als Werkzeug zur Untersuchung von Aggregationsdynamiken

Nachdem nun die Freisetzung von Lösungsmittelmolekülen aus der Hydrathülle hydrophiler Molekülsegmente als entscheidendes Kriterium für die thermodynamische Signatur der Selbstassemblierung bolaamphiphiler Rylenbisimide erkannt wurde, soll im nun folgenden Abschnitt das Anwendungsprofil solcher Materialien unter Zuhilfenahme der bislang beschriebenen Ergebnisse erweitert werden.

3.6.1 Thermosensorische Eigenschaften von **PBI 1** in Wasser

In den vorangehenden Kapiteln wurde gezeigt, dass die Löslichkeit amphiphiler Rylenbisimide stark von deren Aggregationsgrad abhängt, weil davon abhängig eine unterschiedliche Anzahl an Wassermolekülen pro Rylenbisimidmolekül an der Wechselwirkung mit ebensolchem beteiligt ist. Für **PBI 1**, das selbst im nanomolaren Konzentrationsbereich ausgedehnte Aggregate bildet, konnten allerdings keine größeren konzentrationsabhängigen Änderungen der LCST festgestellt werden. Bei jeder Konzentration liegt die LCST von **PBI 1** bei etwa 26 °C. Dass sein kleineres Homologes mit demselben hydrophilen Imidsubstituent, **NBI 1**, bei Raumtemperatur nur bis zu einer bestimmten Konzentration uneingeschränkte Löslichkeit aufweist und sich die LCST während der Konzentrationserhöhung signifikant ändert, zeigt also einen bemerkenswerten Unterschied beider Substanzen auf. Um zu erklären, warum die Wechselwirkung der **NBI 1**-Moleküle ab einer bestimmten Konzentrationen also in einer gänzlichen Phasenseparation resultiert, nicht aber die von **PBI 1**, obwohl letzteres in Wasser um mehrere Größenordnungen stärker mit sich selbst wechselwirkt, sollten zunächst höher konzentrierte Lösungen von **PBI 1** untersucht werden, als sie für die bereits publizierten

morphologischen Untersuchungen verwendet wurden. Dabei wurde festgestellt, dass sich **PBI 1** unter Umgebungsbedingungen in jedem beliebigem Verhältnis mit Wasser mischen lässt und sich dabei auch hochviskose Proben darstellen lassen, wenn die Konzentration von **PBI 1** mehrere Massengewichtsprozent beträgt. Eine solche Probe ist für eine Konzentration von 25 % (*m/m*) in Abbildung 58 gezeigt. Aufgrund der hohen Konzentration zeigt die Probe gelartige Eigenschaften,^[225] weil die Wassermoleküle vollständig in die Wechselwirkung mit **PBI 1** einbezogen sind. Auch bei dieser ungewöhnlich hohen Konzentration zeigt **PBI 1** einen Phasenübergang bei 26 °C, der sich somit leicht durch Fingerberührung und dem dadurch erfolgtem Wärmeeintrag induzieren lässt. Interessanterweise ist dieser Phasenübergang mit einer bemerkenswerten Farbänderung verbunden, so dass die LCST mit bloßem Auge erkannt werden kann.

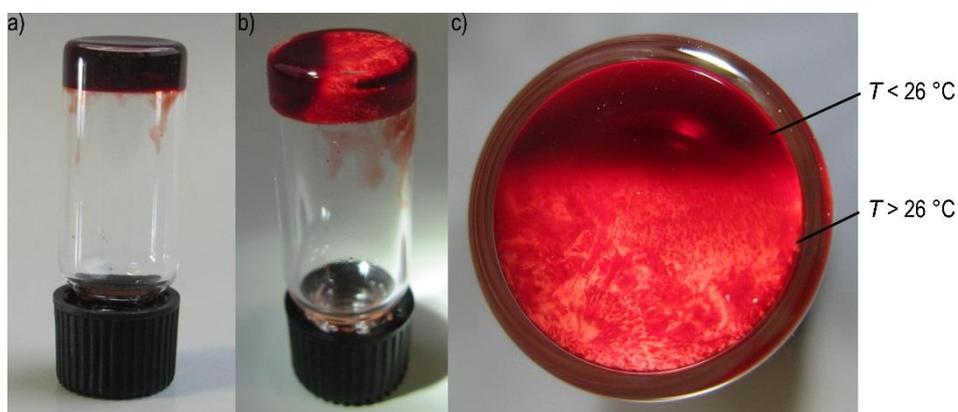


Abbildung 58. a) Aufnahme einer hochviskosen Lösung von **PBI 1** in H₂O [*c* = 25 % (*m/m*)] bei Umgebungsbedingungen. b) Illustration des Farbumschlags derselben Probe nach partiell erfolgtem Phasenübergang, der durch Fingerberührung induziert wurde. c) Ansicht derselben Probe aus b) von oben.

Um den Ursprung dieses Farbumschlags zu ergründen, wurde die gelartige Probe auf Quartzglas als Objektträger aufgebracht und die Fluoreszenz temperaturabhängig an der Oberfläche mittels konfokaler Fluoreszenzmikroskopie detektiert (Abbildung 59a). Tatsächlich wurde ein überraschend deutlicher Fluoreszenzanstieg beobachtet, wenn sich der Phasenübergang vollzogen hat. Die erhaltenen Spektren wiesen dabei eine ähnliche Form auf, wie die von **PBI 1** in verdünnten Lösungen, sie sind aber deutlich von Reabsorption betroffen, so dass im blauwelligen Bereich des Spektrums ein wesentlicher Teil der Fluoreszenz nicht detektiert wurde. Im gelartigen Zustand ist die Fluoreszenz also nach wie vor durch eine Excimer-artige Emission gekennzeichnet, deren Intensität sprunghaft während des LCST-Übergangs ansteigt. Diese Eigenschaft weist **PBI 1** auch in den fluiden, niederviskosen Lösungen auf. Für eine um Größenordnungen geringere Konzentration konnte ein sehr ähnliches Verhalten beobachtet werden (Abbildung 59b). Während die Excimer-artige

Fluoreszenz von **PBI 1** in Lösung zwar merklich, aber vergleichsweise geringfügig ansteigt (vergleiche Abbildung 43b), wurde ein ebenso sprunghafter Anstieg der Emission beobachtet, wenn sich der Phasenübergang vollzogen hat. Nach den erhaltenen Fluoreszenzspektren zu urteilen, stieg die Intensität sowohl für die hochkonzentrierte Lösung als auch für die moderate Konzentration um einen Faktor von etwa 7 an.

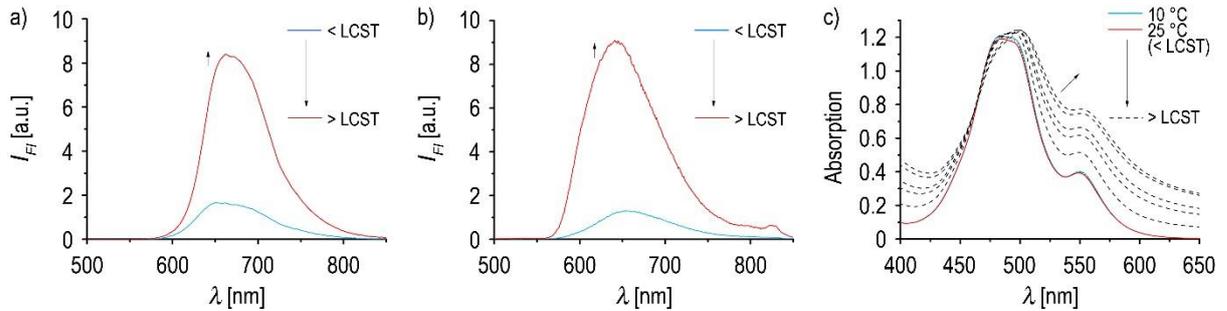


Abbildung 59. Spektrale Änderungen von **PBI 1** in H_2O vor und nach dem LCST-Phasenübergang. a) Mit dem konfokalen Fluoreszenzmikroskop erhaltene Fluoreszenzspektren [$c = 25\%$ (m/m)] bei 21 °C (blau) und bei 40 °C (rot). b) Fluoreszenzspektren ($c = 6 \times 10^{-4}$ M) bei 21 °C (blau) und bei 35 °C (rot). c) Absorptionsspektren ($c = 8.1 \times 10^{-5}$ M) im gelösten Zustand (blau bis rot) und während des Phasenübergangs (schwarze, gestrichelte Linien, gemessen bei 27–30 °C).

Weiterhin wurde untersucht, inwieweit der Phasenübergang sich auf Absorptionseigenschaften der Chromophore auswirkt. Im gelösten Zustand zeigt **PBI 1** nur sehr geringe temperaturabhängige spektrale Änderungen, die dennoch einem hypochromen Effekt zugeordnet werden konnten, weil ein Verlust an Extinktion mit zunehmender Temperatur beobachtet wurde. Abbildung 59c zeigt zusätzlich die spektralen Änderungen auf, wenn die LCST überschritten wird. Während sich die Bandenform der Aggregate kaum zu ändern scheint, ist ein starker Streulichteffekt deutlich zu sehen. Dieser Effekt beschreibt ein ganz wesentliches Charakteristikum des Phasenübergangs. Da die **PBI 1**-Aggregate im langwelligeren Spektralbereich nicht absorbieren, bilden sie in Lösung bei moderater Konzentration Aggregate, die deutlich kleiner sind als es die in der Einleitung gezeigten TEM-Aufnahmen implizieren. Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, steigt jedoch die Aggregationstendenz mit zunehmender Temperatur, weil die Aggregation entropiegetrieben ist. Ab der LCST wird diese Aggregation dann so stark, dass sprunghaft eine gänzliche Phasenseparation erfolgt und dabei deutlich größere Aggregatstrukturen gebildet werden, die aufgrund ihrer Größe nun tatsächlich in der Lage sind, mit langwelligem Licht zu interferieren und Streulichtprozesse zu verursachen. Darauf beruht letztlich auch die Bestimmung der LCST (siehe Kapitel 3.2.2).

Im Vergleich zum Zustand in Lösung repräsentiert die Situation nach erfolgter Phasenseparation einen eher statischen Zustand. Es ist daher anzunehmen, dass die Einschränkung strahlungsloser Desaktivierungsprozesse nicht nur der Grund für den Anstieg der Excimerfluoreszenz in Lösung ist, wie es bereits in dieser Arbeit für die entropiegetriebenen Aggregationsprozesse postuliert wurde, sondern insbesondere auch für den sprunghaften Anstieg der Emission nach erfolgtem Phasenübergang, weshalb sich dieses Beispiel zu dem in den letzten Jahren populär gewordenen Phänomen der Aggregations-induzierten Emission einstufen lässt.^[226]

Die Phasenseparation beschreibt dabei den Zustand maximal möglicher Excimerfluoreszenz für die Aggregate der Pinsel-substituierten PBIs in Wasser, so dass der in Abbildung 58 gezeigte Farbumschlag für **PBI 1** mit bloßem Auge wahrgenommen werden konnte. Basierend auf den Untersuchungen der optischen Eigenschaften vor und nach dem LCST-Phasenübergang ist also dieser Farbumschlag sowohl auf einen deutlichen Anstieg der Fluoreszenz zurückzuführen als auch auf Streulichteffekte, die die Farbwahrnehmung sicherlich zusätzlich beeinflussen.

Der sprunghafte Anstieg der Excimer-artigen Fluoreszenz während des LCST-Phasenübergangs ist kein Alleinstellungsmerkmal von **PBI 1**, sondern wurde auch für die übrigen in dieser Arbeit untersuchten Pinsel-substituierten PBIs (**PBI 3**, **PBI 4**, **PBI 5**) gefunden (Abbildung 60). Die gezeigten Spektren zeigen zwar einen unterschiedlichen Faktor, mit dem die Fluoreszenzintensität nach erfolgtem Phasenübergang ansteigt. Dieser scheint aber nicht aussagekräftig zu sein, da die Fluoreszenz im Wesentlichen an der Oberfläche einer trüben Probe detektiert wird und Streulichteffekte, die ebenso die Fluoreszenzeigenschaften betreffen, sehr offensichtlich für diesen Zustand sind. Im gelösten Zustand, also bei einer Temperatur unterhalb der LCST, durchdringt der Anregungsstrahl dagegen die komplette Lösung. Dies führte zu einem generell schwer reproduzierbaren Faktor für die Intensitätserhöhung. Die in Abbildung 60 gezeigten Fluoreszenzanstiege nach erfolgtem LCST-Phasenübergang sollen daher nur als qualitatives Ergebnis verstanden werden. Obwohl für Fluoreszenzmessungen dabei relativ konzentrierte Proben untersucht wurden, ist dabei auszugehen, dass Reabsorptionsprobleme auf Grund der breiten Stokes-Verschiebung vermieden wurden, so dass die Fluoreszenz der Lösung und ihre temperaturabhängige Entwicklung exakt wiedergegeben sind. Basis für diese interessante Beobachtung ist in allen Fällen eine entropiegetriebene Aggregation, die mit zunehmender Temperatur verstärkt wird und ab der LCST in Phasenseparation resultiert.

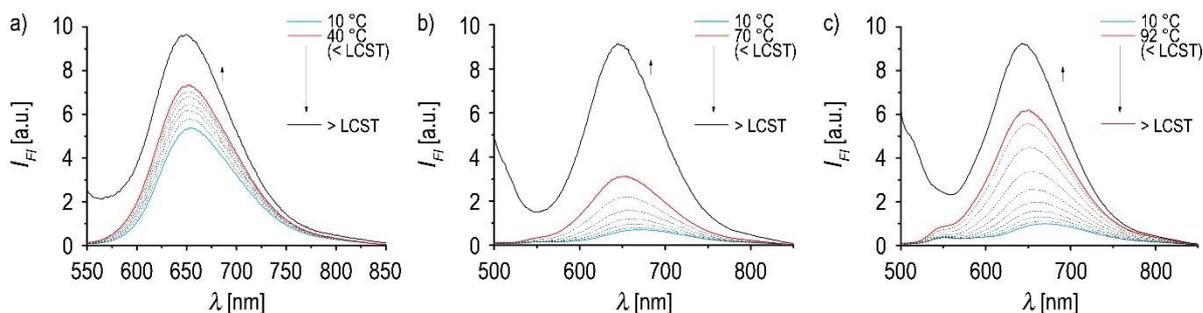


Abbildung 60. Temperaturabhängige Fluoreszenzspektren vor (blau bis rot) und nach (schwarze, durchgehende Linie) dem LCST-Phasenübergang für a) **PBI 3** ($c = 3.3 \times 10^{-5}$ M), b) **PBI 4** ($c = 3.3 \times 10^{-5}$ M) und c) **PBI 5** ($c = 3.2 \times 10^{-5}$ M). $\lambda_{ex} = 470/480$ nm, Magischer-Winkel-Setup.

Die spektroskopischen Untersuchungen lassen also vermuten, dass sich die Chromophore während des Phasenübergangs nicht neu ausrichten, sondern dass lediglich ihre Freiheitsgrade und somit strahlungslose Fluoreszenzdesaktivierung eingeschränkt werden. Diese Einschränkung ist dabei wohl auf den konformationellen Kollaps der OEG-Seitenketten zurückzuführen. Die beeindruckenden Arbeiten der Lee-Gruppe an OEG-substituierten Oligophenylenen zeigten aber, dass der LCST-Phasenübergang die Morphologie selbst-assemblierter π -Systeme dramatisch beeinflusst.^[114a] Weitere Untersuchungen sollten daher zeigen, wie sich dieser Kollaps auf die Aggregatmorphologie von zunächst moderaten **PBI 1**-Konzentrationen in Wasser auswirkt. AFM-Messungen eigneten sich dabei hervorragend, um die unterschiedliche Hydrophilie der Aggregate vor und nach dem Phasenübergang auszunutzen und auf Trägermaterialien aufzubringen. Da **PBI 1** über der LCST nicht mehr als hydrophil betrachtet werden kann, sondern als hydrophob, ließ sich der **PBI 1**-Niederschlag sehr gut durch Rotationsbeschichtung auf hochorientiertes pyrolitisches Graphit (HOPG) auftragen, während sich **PBI 1** darauf nicht abscheiden ließ, wenn es bei einer Temperatur niedriger als die LCST aufgetragen wird. In letzterem Fall gelang die Aufbringung von **PBI 1** auf muskovitem Glimmer (Mica), ein wesentlich hydrophileres Substrat. Wie bereits publiziert, bildet **PBI 1** bei einer Konzentration von 6.3×10^{-4} M in wässriger Lösung nanolamellare Strukturen, wenn sie auf Trägermaterialien für TEM- bzw. AFM-Messungen (Abbildung 61a,b) aufgebracht werden.^[13] Insbesondere TEM-Aufnahmen konnten eindrucksvoll zeigen, dass diese Aggregate aus eindimensionalen Nanostäbchen bestehen, welche bei höheren Konzentrationen zu Lamellen fusionieren. Dagegen unterscheiden sich die vorliegenden Aggregate deutlich, wenn sie nach der Phasenseparation von Wasser bei einer Temperatur über der LCST auf HOPG aufgebracht wurden (Abbildung 61c,d). Statt zweidimensionaler Strukturen lagen klar ersichtlich hochgeordnete eindimensionale Strukturen vor. Zur Kontrolle wurden die **PBI 1**-Aggregate auch auf Mica aufgetragen, wo sie

aber kaum mit der hydrophilen Substratoberfläche wechselwirkten und daher keine Strukturen beobachtet wurden. Dies ist ein weiterer starker Beleg für den Aufbau der **PBI 1**-Aggregate aus eindimensionalen Strukturen. Offensichtlich bewirkt der Phasenübergang eine Trennung der vormals zu Lamellen fusionierten Nanostäbchen, was an der Freisetzung von verbrückenden Wassermolekülen, die die Wechselwirkung der eindimensionalen Aggregatstränge vermitteln, aus den Kettenzwischenräumen liegen könnte. Demnach würde Interkalation mit benachbarten PBI-Strängen eingeschränkt werden, so dass die Quervernetzung der Nanostäbchen destabilisiert wird. Abbildung 61e zeigt eine schematische Skizzierung dieser Morphologieänderung während der LCST-Phasenseparation.

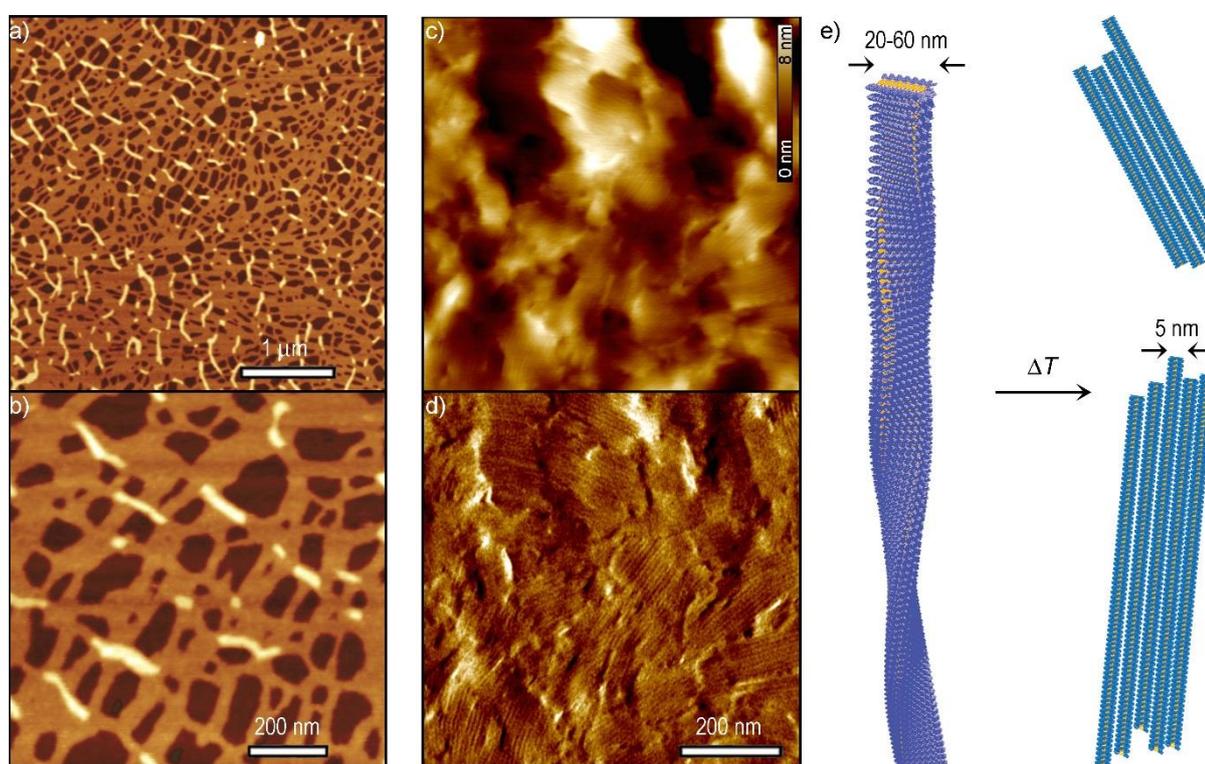


Abbildung 61. a, b) AFM-Höhenaufnahmen von **PBI 1** in H_2O ($c = 6.30 \times 10^{-4} \text{ M}$) durch Rotationsbeschichtung (4000 rpm) auf Mica bei Raumtemperatur. Wiedergabe mit Genehmigung von [13]. Copyright (2014) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. c) AFM-Höhen- und d) Phasenaufnahme von **PBI 1** bei 30°C nach erfolgtem Phasenübergang aus derselben Lösung durch Rotationsbeschichtung auf HOPG. Der Durchmesser der eindimensionalen Aggregatstrukturen beträgt $5.0 \text{ nm} \pm 0.3 \text{ nm}$. e) Schematische Darstellung (CPK-Modell) der Morphologieänderung von lamellenartigen **PBI 1**-Aggregaten in H_2O -Lösung in eine hochgeordnete Anordnung ihrer eindimensionalen Bestandteile nach erfolgtem LCST-Phasenübergang.

Ob ähnliche morphologische Aspekte auch für den gelartigen Zustand gelten, wurde daraufhin ebenfalls untersucht. Zur Erfassung von Aggregatstrukturen wurde dabei die Rasterelektronenmikroskopie (REM) verwendet (Abbildung 62). Da die Probe dabei dem Hochvakuum ausgesetzt wird, wurde sie vor der eigentlichen Messung mittels Cryo-Technik in flüssigem Stickstoff schockgefroren, um ein Entweichen des Wassers zu verhindern. Die

Aufnahmen bestätigen, dass **PBI 1** unter Umgebungsbedingungen ein poröses Netzwerk ausbildet mit eher zufälligen dreidimensionalen Verzweigungen (Abbildung 62a,b). Dem bereits publizierten hierarchischen Aggregationsprozess^[13] folgt bei solch hohen Konzentrationen also noch eine weitere Stufe, in der die Aggregatstränge eine dreidimensionale Vernetzung eingehen.

Wurde das Hydrogel vor dem Eintauchen in die mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlfalle über die LCST erwärmt, konnten dagegen deutliche Unterschiede in der Aggregatmorphologie festgestellt werden, die in der Tat einen höheren Ordnungsgrad nach erfolgtem Phasenübergang nahe legen. Statt aus zufälligen Verzweigungen setzte sich das Gel dann aus Aggregatsträngen ohne poröse Öffnungen zusammen (Abbildung 62c,d).

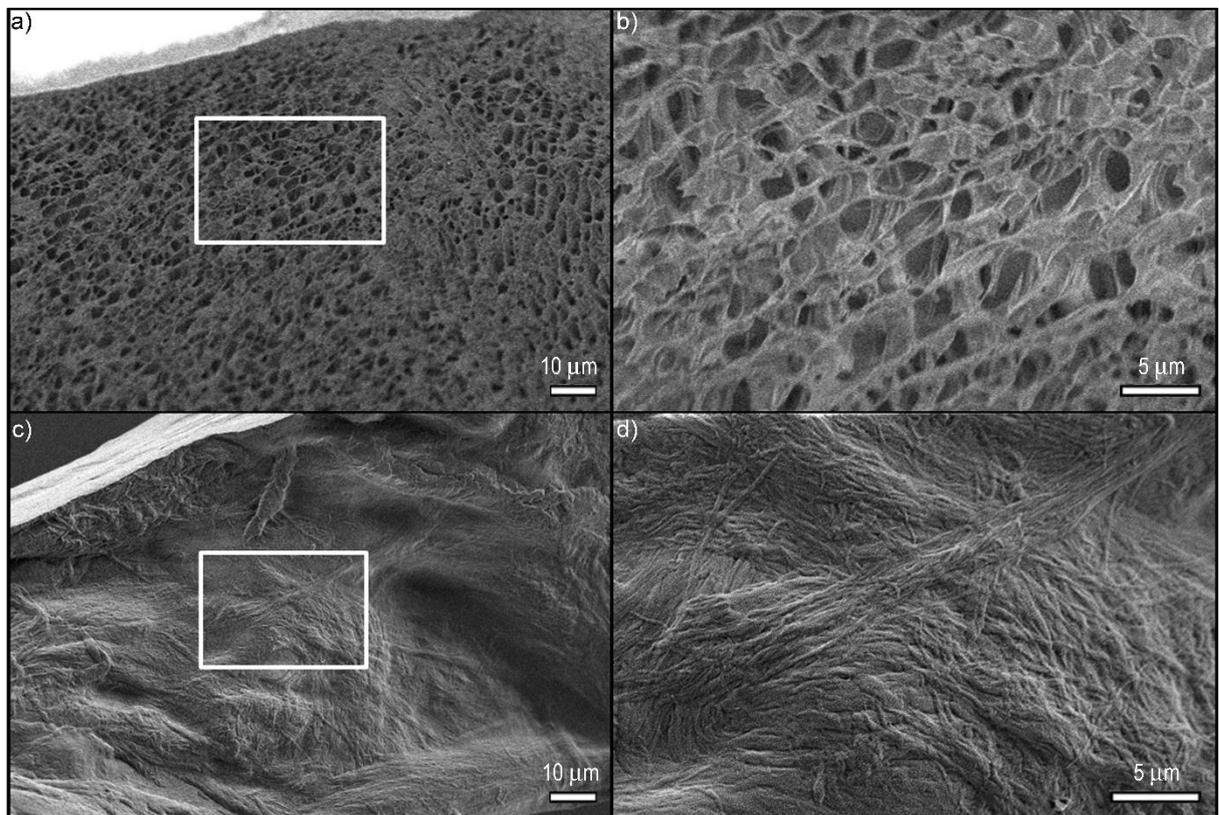


Abbildung 62. a) Cryo-REM-Aufnahmen von **PBI 1** in H₂O [$c = 15 \%$ (m/m)], präpariert unter Umgebungsbedingungen. b) Vergrößerung der rechteckigen Umrandung aus a). c) Cryo-REM-Aufnahme derselben Probe nach erfolgtem Phasenübergang, präpariert bei 30 °C. d) Vergrößerung der rechteckigen Umrandung aus c).

Die Situation nach erfolgtem Phasenübergang ähnelt dabei in etwa den Aufnahmen, die erhalten wurden, die für das Gel erhalten wurden, wenn auf die Cryo-Technik verzichtet wurde. In diesem Fall ist die Abwesenheit des Wassers wahrscheinlich, weil im Hochvakuum gearbeitet wurde. Der Vorteil dieser Messung lag darin, dass eine höhere Beschleunigungsspannung angewendet werden konnte und somit eine höhere Auflösung erzielt werden konnte

(Abbildung 63). Die Aufnahmen beschreiben wiederum einen hochgeordneten Zustand für den wasserfreien Zustand von **PBI 1**. Breite Bündel, die aus in sich verdrehte faserartige Strukturen bestehen wurden identifiziert (Abbildung 63d). Diese Fasern besitzen eine ähnliche Breite wie die eingangs erwähnten nanolamellaren Strukturen. Im Vergleich zu den niedermolaren Lösungen konnte eine Separation in einzelmoleküldünne Strukturen also nicht beobachtet werden. Dass der LCST-Phasenübergang zu einer Erhöhung des intrinsischen Ordnungsgrades der PBI-Chromophore führt, konnte aber sowohl für die fluiden Lösungen als auch für den gelartigen Zustand gezeigt werden.

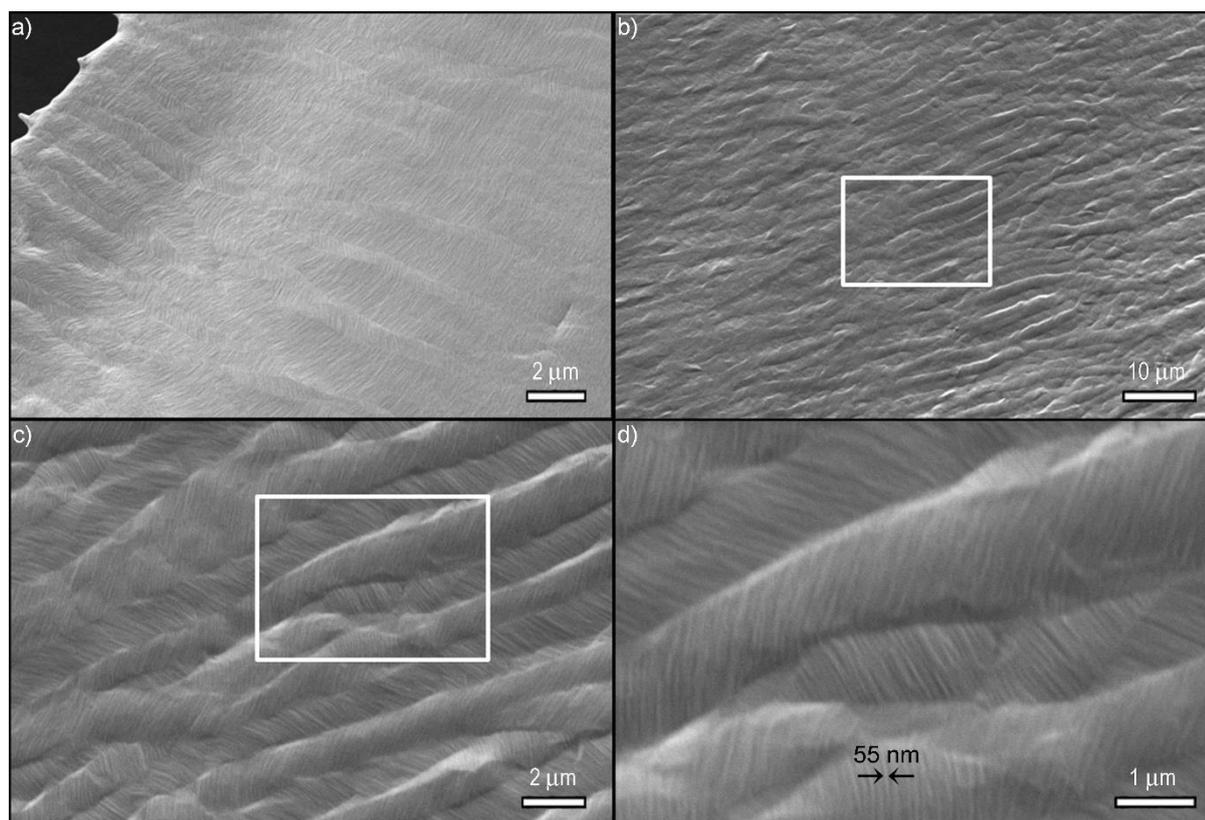


Abbildung 63. a, b) REM-Aufnahmen von **PBI 1** in H₂O [$c = 25 \% (m/m)$], präpariert unter Umgebungsbedingungen. c) Vergrößerung der rechteckigen Umrandung aus b). d) Vergrößerung der rechteckigen Umrandung aus c). Ein wasserfreier Zustand wird für diese Probe angenommen.

Es wurde bereits geschlussfolgert, dass bei moderaten Konzentrationen sich der LCST-Phasenübergang nicht auf die Orientierung der Chromophore auswirkt. Ob dies auch für das hochviskose Hydrogel gilt, konnte aufgrund zu hoher Absorptionen UV/Vis-spektroskopisch nicht geklärt werden. Stattdessen sollten Röntgenstreuungsexperimente Aufschluss darüber geben, wie sich die **PBI 1**-Moleküle vor und nach erfolgtem Phasenübergang anordnen. Dabei konnte zu Nutzen gemacht werden, dass **PBI 1** in Wasser eine lyotrop flüssigkristalline Mesophase ausbildet. Da lyotrope flüssigkristalline und thermotrope flüssigkristalline Eigenschaften auf denselben fundamentalen Prinzipien der

Nanosegregation fundieren,^[227] wurden zunächst thermotrop flüssigkristalline Eigenschaften von **PBI 1** untersucht, das daher amphotropen Charakter besitzt.

Es ist bekannt, dass PBIs mit geeigneten Substituenten thermotrop flüssigkristalline Eigenschaften besitzen. Für symmetrisch substituierte PBIs, die keine Buchtsubstituenten besitzen, wurden diesbezüglich beispielsweise einige Moleküle eingehend untersucht, wobei stets von einer kolumnaren hexagonalen Packung der Chromophore berichtet wurde.^[95, 176, 228] Der Einsatz von OEG-Substituenten wirkt sich dabei vorteilhaft auf die Ausbildung flüssigkristalliner Mesophasen aus.^[229] Es ist daher nicht verwunderlich, dass **PBI 1** über einen breiten Temperaturbereich, der die Raumtemperatur ebenfalls abdeckt, flüssigkristalline Eigenschaften aufweist (Abbildung 64).

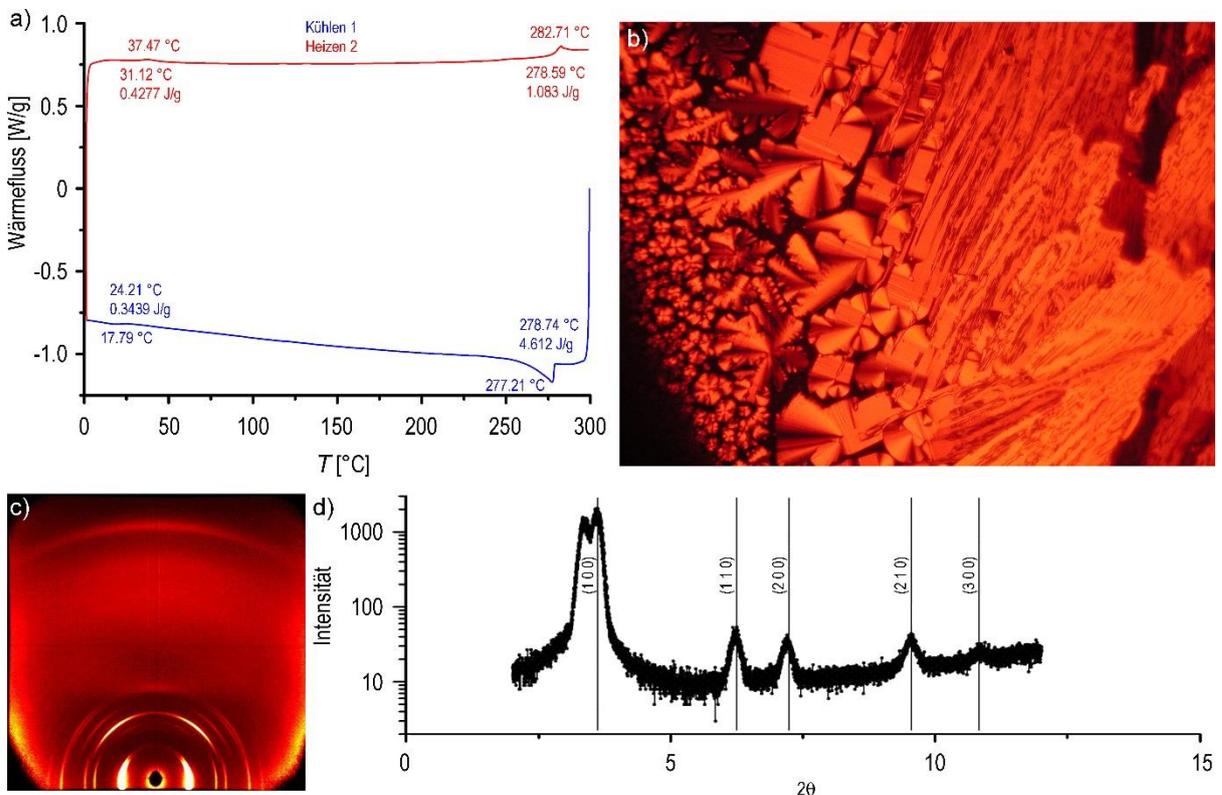


Abbildung 64. a) DSC-Thermogramm von **PBI 1**. Heizrate: 10 °C/min. b) OPM-Aufnahme von **PBI 1** bei 24 °C nach Abkühlen (0,2 °C/min) aus der isotropen Phase. c) Weitwinkel-Röntgendiffraktogramm bei 260 °C von durch Extrusion vororientiertem **PBI 1** im liegenden Zustand bei senkrecht einfallendem Röntgenstrahl. d) Entsprechender Plot der logarithmierten Intensität gegen 2θ . Die Peaks wurden an eine hexagonale Elementarzelle mit den Zellparametern $a = b = 2,83 \text{ nm}$, $\gamma = 120^\circ$ angepasst.

Das durch Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) erhaltene Thermogramm zeigt das Erscheinen der isotropen Phase erst bei 282,7 °C ($\Delta H = 1,08 \text{ J g}^{-1} \equiv 1,72 \text{ kJ mol}^{-1}$), wobei ein zweiter Phasenübergang knapp über Raumtemperatur angedeutet ist, bei dem es sich um einen Glasübergang handeln könnte. Die im Weitwinkel-Diffraktogramm entlang des Meridians

beobachteten Reflexionen (Abbildung 64c) entsprechen den Gitternetzlinien einer kolumnar hexagonalen Packung (Abbildung 64c), wobei die Reflexionen, die zusätzlich zwischen Meridian und Äquator zu sehen sind, eine dreidimensionale Anordnung der Kolumnen charakterisieren. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit den unter dem Polarisationsmikroskop gefundenen Texturen, die aus der isotropen Schmelze von **PBI 1** durch langsames Abkühlen erhalten wurden und die einer kolumnar hexagonalen Phase zugeordnet werden können.^[230]

Die Untersuchung der lyotropen Eigenschaften des **PBI 1**-Hydrogels ist demgegenüber wesentlich komplizierter, da sich eine solche Probe kaum vororientieren lässt und dabei auch stets der Temperaturbereich, in dem die Probe präpariert wird, durch die LCST bei 26 °C eingeschränkt wird. Eine gewisse Vororientierung wurde daher lediglich erreicht, indem die Probe auf eine vertikal stehende, an beiden Seiten offene Kapillare aufgebracht wurde, in die das Gel langsam einsickern konnte. Nach mehreren Stunden wurde die Kapillare an beiden Enden luftdicht abgeschmolzen, wenn das Gel weit genug in die Kapillare eingedrungen war. Wie die Messung der Reinsubstanz wurde das Hydrogel auch im liegenden Zustand bei senkrecht einfallendem Röntgenstrahl gemessen.

Abbildung 65d,e zeigt, dass die beobachteten Reflexe im Röntgendiffraktogramm des **PBI 1**-Hydrogels unterhalb der LCST weitaus weniger definiert sind als die, die für die Reinsubstanz beobachtet wurden, und stattdessen diffus und breit erscheinen. Dennoch konnte der Reflex, der den π - π -Abstand charakterisiert, identifiziert werden und basierend auf der Bragg-Gleichung zu 3.4 Å bestimmt werden. Aufgrund der wenigen und kaum definierten Reflexe ist ein Zustand relativ geringer Ordnung wahrscheinlich. Eine eindeutige Zuordnung kann anhand der beobachteten Signale allerdings nicht getroffen werden. Weiterhin konnten keine klar zuzuordnenden Texturen im OPM beobachtet werden. Obwohl die Probe eindeutig doppelbrechend ist, entspricht die Textur zumindest nicht den gewöhnlichen Texturen, die für nematische Phasen beobachtet werden,^[230] also die Phase, die den geringsten Ordnungsgrad aufweist.

Nach erfolgtem Phasenübergang, der durch Temperaturerhöhung induziert wurde, konnten dagegen mehrere definierte Reflexe beobachtet werden (Abbildung 65d). Die Reflexe ließen sich ebenfalls sehr gut an die Gitternetzlinien einer kolumnar hexagonalen Mesophase anpassen (Abbildung 65e). Dies beweist, dass die Anordnung der Chromophore nach erfolgtem Phasenübergang einem höher geordneten Zustand entspricht, wobei sich die flüssigkristallinen Eigenschaften von **PBI 1** aufgrund der Phasenseparation wieder den thermotropen Eigenschaften der Reinsubstanz annähern, wobei ein unveränderter π - π -Abstand von 3.4 Å

vorlag. In gleicher Weise ist dies eine einleuchtende Erklärung für den starken Fluoreszenzanstieg während des Phasenübergangs, der im Wesentlichen den visuellen Farbumschlag im **PBI 1**-Hydrogel ausmacht. Die Freiheitsgrade der Moleküle sind schlichtweg deutlich eingeschränkt, so dass strahlungslose Desaktivierungsprozesse an Bedeutung verlieren und die Fluoreszenzquantenausbeute der Probe steigt.

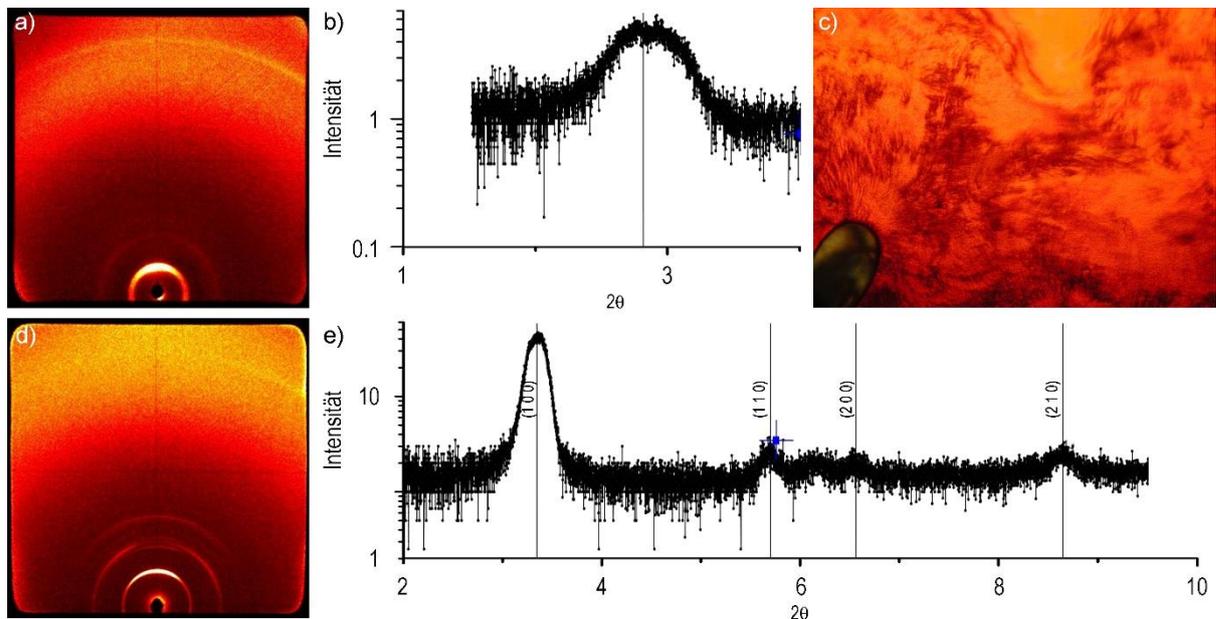


Abbildung 65. a) Weitwinkel-Röntgendiffraktogramm bei 15 °C der in einer Kapillare eingeschlossenen Probe von **PBI 1** in H₂O [$c = 21 \%$ (m/m)] im liegenden Zustand bei senkrecht einfallendem Röntgenstrahl. b) Entsprechender Plot der logarithmierten Intensität entlang des Meridians gegen 2θ . c) OPM-Aufnahme von **PBI 1** in H₂O [$c = 21 \%$ (m/m)]. d) Weitwinkel-Röntgendiffraktogramm von **PBI 1** in H₂O nach erfolgter Phasenseparation, aufgenommen bei 55 °C im liegenden Zustand bei senkrecht einfallendem Röntgenstrahl, und e) zugehöriger Plot der logarithmierten Intensität entlang des Meridians gegen 2θ . Die Peaks wurden an eine hexagonale Elementarzelle mit den Zellparametern $a = b = 2.98 \text{ nm}$, $\gamma = 120^\circ$ angepasst.

3.6.2 Der Vergleich von **PBI 1** und **PBI 3** in Wasser

Es wurde bereits erwähnt, dass **PBI 1** und **PBI 3**, die sich lediglich durch den OEG-Terminus unterscheiden, trotz ihrer strukturellen Ähnlichkeit eine deutlich unterschiedliche LCST aufweisen. In Wasser liegt die LCST von letzterem bei 51 °C. Aufgrund dieses bemerkenswerten Unterschieds wurde ein detaillierter Vergleich von optischen sowie Aggregationseigenschaften beider Moleküle vorgenommen. Wie **PBI 1** bildet auch **PBI 3** bei hohen Konzentrationen ein Hydrogel, dessen LCST sich nicht von der LCST geringerer Konzentrationen unterscheidet. Der damit verbundene Farbumschlag lässt sich in identischer Weise wahrnehmen, wie für **PBI 1** bereits gezeigt, findet aber erst bei 51 °C statt. Die Temperatur, bei der das auf bolaamphiphilen PBIs beruhende Hydrogel thermosensorisch aktiv

wird, lässt sich also aufgrund struktureller Eigenschaften einstellen. Beispielsweise wäre zu erwarten, dass eine sukzessive Substitution der sechs OEG-Termini in **PBI 1** durch Methylgruppen zu einer stetig ansteigenden LCST führt, und dabei eine Temperatur von 26 °C bis 51 °C durchlaufen würde. Da das LCST-Phänomen gerade im biomedizinischen Bereich hohes Forschungsinteresse begründet, dürfte diese Tatsache insbesondere für biologische Anwendungen interessant sein, da dieses Temperaturintervall auch die menschliche Körpertemperatur mit einschließt.

Die LCST verkörpert also eine Eigenschaft, anhand der es möglich ist, beide Moleküle voneinander zu unterscheiden. Damit öffnen sich nun völlig neue Fragestellungen, beispielsweise wie sich Mischungen von beiden PBIs verhalten. Eine solche Fragestellung lässt sich nicht mit Hilfe der gewöhnlichen spektroskopischen Methoden angehen, wie Abbildung 66 zu entnehmen ist.

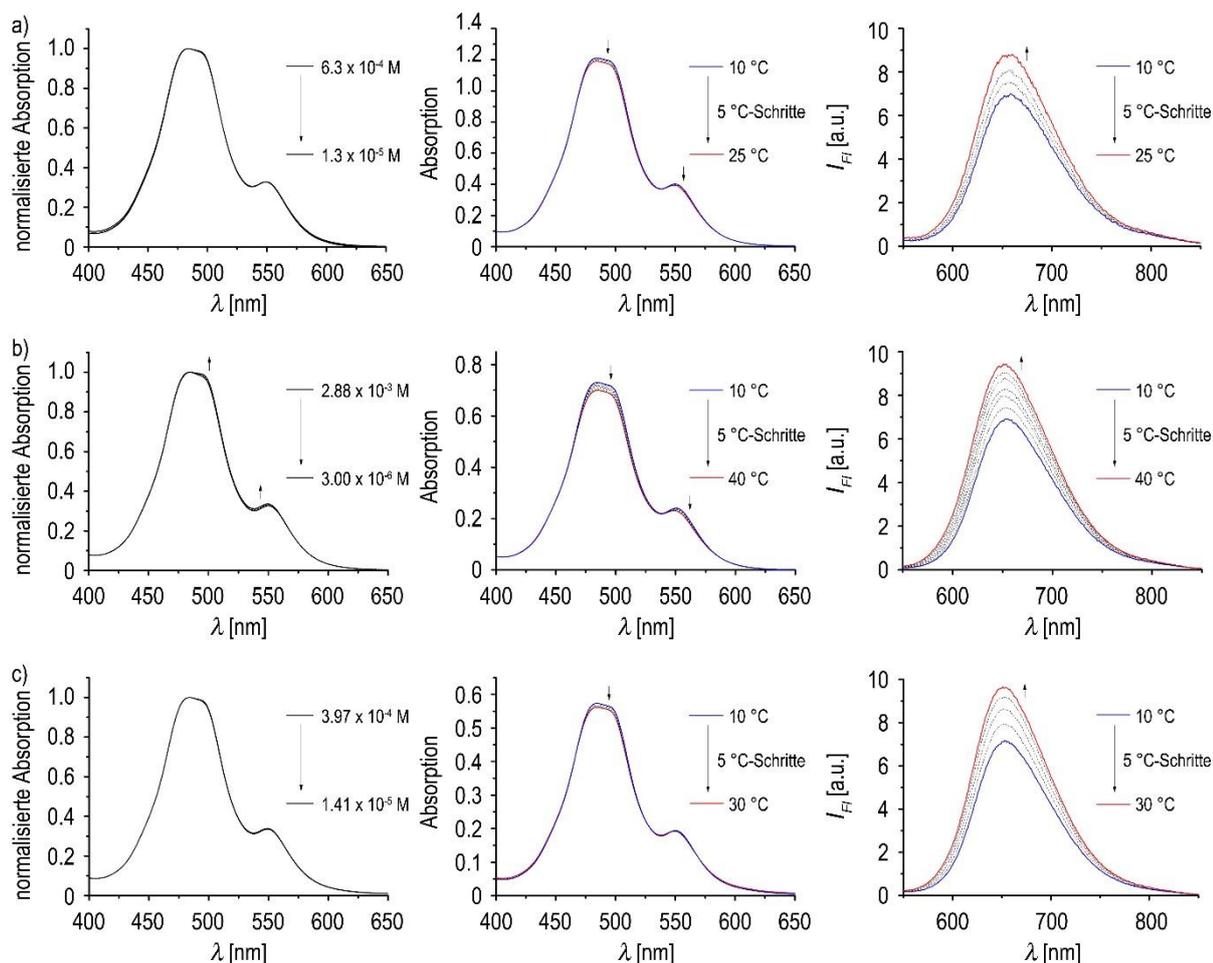


Abbildung 66. Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren bei 22 °C (links), temperaturabhängige UV/Vis-Spektren (Mitte) und temperaturabhängige Fluoreszenzspektren (rechts) von a) **PBI 1** in H₂O ($c = 8.1 \times 10^{-5}$ M⁻¹), b) **PBI 3** in H₂O ($c = 8.1 \times 10^{-5}$ M⁻¹) und c) einer 1:1-Mischung von **PBI 1** und **PBI 3** in H₂O ($c(\text{PBI}) = 2.5 \times 10^{-5}$ M⁻¹).

Die Einzelsubstanzen besitzen in reinem Wasser nahezu identische optische Eigenschaften. Konzentrationsabhängig lassen sich beispielsweise kaum Änderungen wahrnehmen, weil sowohl **PBI 1** als auch **PBI 3** ausgedehnte Aggregate bei den verwendeten Konzentrationen bilden. Dass für **PBI 3** subtile Änderungen ausgemacht werden können, beweist, dass **PBI 3** weniger stark aggregiert wie **PBI 1**. Dieser Umstand wird auf die höher liegende LCST zurückgeführt, die eine stärker gebundene Hydrathülle impliziert, so dass die mit der Aggregation verbundene Freisetzung von Lösungsmittelmolekülen im Vergleich zu **PBI 1** erschwert ist, was wiederum auf einen Unterschied der attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Ketten in beiden PBIs zurückgeführt werden kann. Dennoch wirkt sich dieser Aspekt nur geringfügig auf die optischen Eigenschaften aus, weshalb im Folgenden nicht mehr darauf eingegangen wird.

Beide PBIs aggregieren gemäß eines entropisch getriebenen Prozesses, wie aus den temperaturabhängigen Experimenten ersichtlich wird. Während die temperaturabhängigen UV/Vis-Spektren einen geringen, dennoch aber wahrnehmbaren hypochromen Effekt offenbaren, steigt die Excimerfluoreszenz beider PBIs mit zunehmender Temperatur.

Auch Mischungen beider PBIs zeigen bezüglich Aggregation und optischen Eigenschaften kein unterschiedliches Verhalten. Dieselben spektralen Charakteristika wurden exemplarisch für eine 1:1-Mischung beider PBIs beobachtet (Abbildung 66c).

Da sich beide PBIs anhand ihrer LCST auseinanderhalten lassen, stellte sich die Frage, welche LCST eine Mischung beider PBIs besitzt. Dabei sind insbesondere zwei Szenarien denkbar. Es tritt erstens nur ein Phasenübergang auf, wenn sich beide PBIs perfekt miteinander mischen. Zweitens, würde man zwei Phasenübergänge erwarten, die denen der Einzelkomponenten sehr ähneln, wenn sich beide PBIs nicht miteinander mischen, sondern in narzisstisch geordneten Assemblierungsprodukten verharren.^[172] Für eine 1:1-Mischung beider PBIs wurde aber tatsächlich ersterer Fall beobachtet, nur ein Phasenübergang, der bei etwa 35 °C einsetzt und somit zwischen den LCSTs der individuellen Komponenten steht (Abbildung 67). Obwohl dieser Phasenübergang etwas breiter erscheint als die scharfen Phasenübergänge der Einzelkomponenten, ist er dennoch sehr gut reproduzierbar.

Darauf aufbauend wurden weitere Mischungsverhältnisse beider Farbstoffe untersucht und für diese die LCST bei zwei verschiedenen Konzentrationen bestimmt (Abbildung A8 und Abbildung A9). In jedem Fall wurde nur ein einzelner Phasenübergang detektiert, der je nach Mischungsverhältnis zwischen 26 °C und 51 °C stattfand und nur unwesentlich konzentrationsabhängig war, was insbesondere der Plot der ermittelten LCSTs gegen das

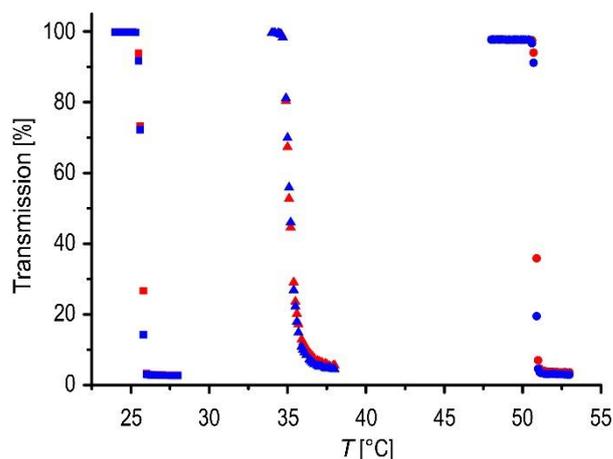


Abbildung 67. LCST-Bestimmung für zwei aufeinanderfolgende Heizzyklen (Zyklus 1: rote Datenpunkte; Zyklus 2: blaue Datenpunkte) durch Messung der Transmission bei 800 nm in Abhängigkeit von der Temperatur für **PBI 1** in H₂O ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M, quadratische Datenpunkte), eine 1:1-Mischung von **PBI 1** und **PBI 3** in H₂O ($c(\text{PBI}) = 2.5 \times 10^{-4}$ M, dreieckige Datenpunkte) und **PBI 3** in H₂O ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M, kreisförmige Datenpunkte). Heizrate: 0.1 °C/min.

Mischungsverhältnis zeigt (Abbildung 68). Der Verlauf der LCST ist dabei nicht exakt linear, sondern leicht zu der LCST der Einzelkomponente mit der höheren Aggregationstendenz, **PBI 1**, verschoben. Dies zeigt, dass sich beide PBIs perfekt miteinander mischen und ihre Aggregate daher als supramolekulare Copolymere angesehen werden können.

Wurden beide Substanzen vorab separat in Wasser gelöst und anschließend erst vermengt, konnten die erhaltenen Datenpunkte dennoch unmittelbar nach dem Mischvorgang erhalten werden. Selbst wenn die maximal einstellbare Heizrate von 1 °C/min angewendet wurde, konnte nur ein Phasenübergang beobachtet werden, was zeigt, dass sich die PBIs innerhalb dieser experimentellen Zeitdauer, die dann nur wenige Minuten betrug, zu einem Mischaggregat anordneten. Trotz ihrer enorm großen Bindungskonstante besitzen die Chromophore also eine ausreichende dynamische Flexibilität, die es ihnen erlaubt Positionen auszutauschen. Dieses Ergebnis ist durchaus überraschend, da es in scheinbarem Widerspruch zu den eingangs gezeigten TEM-Abbildungen der Aggregatstrukturen von **PBI 1** steht, die eine gewisse Starrheit implizieren. Die Realität in Lösung wird aber stattdessen durch ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht beschrieben.

Darüber hinaus ist es bemerkenswert, dass die erhaltenen Datenpunkte unabhängig von der Präparationsmethode erhalten werden konnten, also nicht nur durch Mischen bereits vorhandener Lösungen der Einzelkomponenten. Alternativ wurden beide PBIs in einer DCM-Lösung vermischt und anschließend das Lösungsmittel entfernt, um einen gemischten Feststoff zu erhalten, der überwiegend amorphe Eigenschaften besitzt. Die Zugabe von Wasser zu diesem gemischten Feststoff resultierte ebenso in einem langwierigen Solvationsprozess wie für reines **PBI 1** schon berichtet,^[172] nach dessen Vollendung identische LCSTs und

Transmissionskurven erhalten wurden wie durch die vorweg beschriebene Mischung bereits hergestellter Aggregatlösungen. Dies unterstreicht nachhaltig, dass die supramolekularen Polymere, die auf den in dieser Arbeit vorgestellten bolaamphiphilen Rylenebisimiden beruhen, als im Gleichgewicht befindliche Strukturen anzusehen sind.

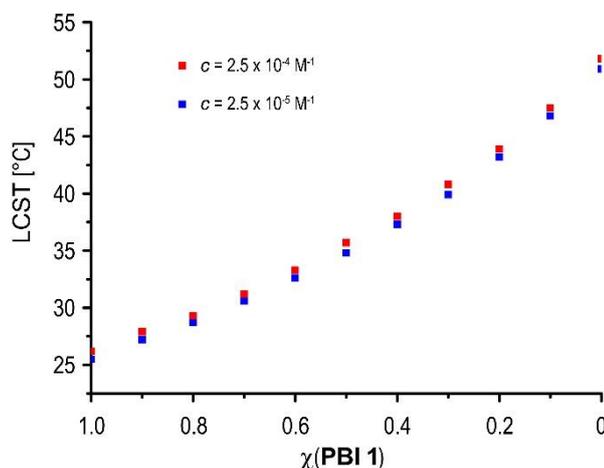


Abbildung 68. Abhängigkeit der LCST vom Mischungsverhältnis zwischen **PBI 1** und **PBI 3** in H_2O für zwei verschiedene PBI-Gesamtkonzentrationen.

Auf die Morphologie scheint der Austausch von terminalen Ethylgruppen durch Methylgruppen dagegen kaum Einfluss zu haben. **PBI 3** bildete als Hydrogel ebenso ein poröses dreidimensionales Geflecht wie **PBI 1**. Nach erfolgtem Phasenübergang konnten die lochartigen Strukturen wiederum nicht mehr beobachtet werden, die sich stattdessen vielmehr geschlossen zu haben schienen, so dass die vorhandene Struktur von parallel ausgerichteten Aggregatsträngen geprägt ist (Abbildung A10). Im Fall der verdünnten Lösungen konnte für **PBI 3** ebenso ein dünner Netzwerk bildender Film auf Mica beobachtet werden, der eine Höhe von $2.0 \pm 0.2 \text{ nm}$ aufwies, wenn die Lösung unterhalb der LCST aufgebracht wurde (Abbildung 69a), während im Kontrollexperiment **PBI 3**, gelöst in H_2O , keine Strukturen auf dem hydrophoberen Substrat HOPG aufgrund ungenügender Wechselwirkungen mit der Substratoberfläche ausbildete. Wurde die Probe über die LCST erwärmt, konnte der entstandene Niederschlag dagegen sehr gut auf HOPG aufgetragen werden, in dem der Durchmesser der dünnsten Strukturen mit 5.7 nm bestimmt wurde (Abbildung 69b,c). Dass sich eine hochgeordnete Anordnung der Einzelstränge im Vergleich zu **PBI 1** nicht realisieren ließ, mag auf die für das Experiment deutlich höhere Temperatur zurückgeführt werden.

Auch die Mischung **PBI 1/PBI 3**, 1:1 in H_2O wurde zunächst auf Mica unterhalb der LCST untersucht. Ein ebenso dünnes Netzwerk mit einer Höhe von ca. $1.8 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$ wurde beobachtet, wobei mit dem in Abbildung 69e gezeigten Phasenbild eine eindrucksvolle

Aufnahme gelang, die die postulierte Konstitution der Nanolamellen aus eindimensionalen Nanofäden mit einem Durchmesser von 2.2 nm auf dieser Oberfläche belegt. Da der Abstand zwischen den beiden terminalen C-Atomen der Benzolringe im Imidsubstituent nach Strukturoptimierung mit der semiempirischen Methode PM7 zu 1.98 nm berechnet wurde, kann der beobachtete Durchmesser mit der Interkalation der OEG-Ketten von gegenüberliegenden Aggregatsträngen ineinander interpretiert werden, die daher im Falle der Pinsel-Substitution maßgeblich zur Stabilisierung der Nanolamellen in Wasser beiträgt. Eine wichtige Rolle könnte hierbei verbrückenden Wassermolekülen zukommen, die bevorzugt die Räume zwischen diesen Ketten besetzen (Kapitel 3.5). Diese Strukturen ließen sich erwartungsgemäß nicht auf HOPG abscheiden, das stattdessen als Substrat für die Beschichtung mit den nach dem Phasenübergang erhaltenen Strukturen zum Einsatz kam. Ähnlich den für **PBI 3** gefundenen Strukturen wurde der Durchmesser der dünnsten gefundenen Strukturen zu 5.3 nm bestimmt (Abbildung 69f), wobei eine solch klare Anordnung wie im Falle von **PBI 1** nicht beobachtet werden konnte.

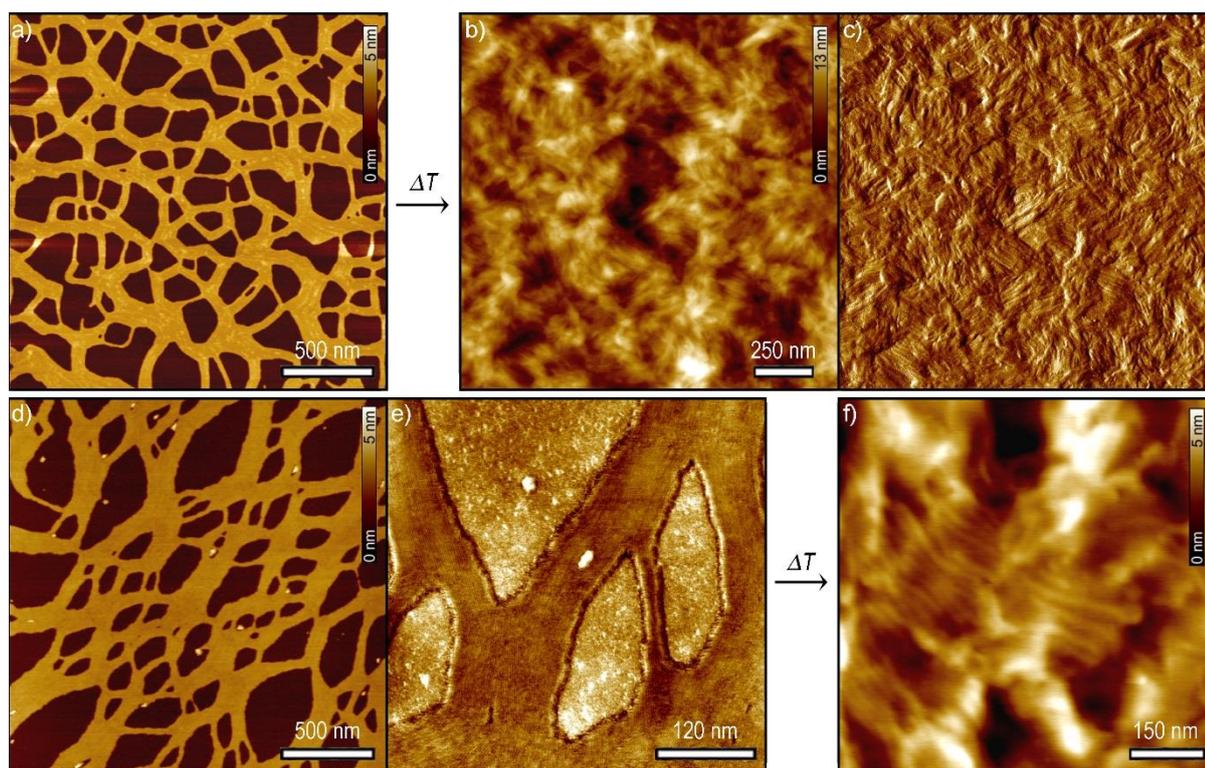


Abbildung 69. a) AFM-Höhenaufnahmen von **PBI 3** in H_2O ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M) durch Rotationsbeschichtung (4000 rpm) auf Mica bei Raumtemperatur. b) AFM-Höhen- und c) entsprechende Phasenaufnahme nach erfolgtem Phasenübergang durch Erwärmen auf 55 °C derselben Lösung, präpariert mittels Rotationsbeschichtung auf HOPG. d) AFM-Höhen- und e) Phasenaufnahme einer 1:1-Mischung von **PBI 1** und **PBI 3** in H_2O ($c(\text{PBI}) = 2.5 \times 10^{-4}$ M), präpariert durch Rotationsbeschichtung auf Mica bei Raumtemperatur. f) AFM-Höhenaufnahme nach erfolgtem Phasenübergang durch Erwärmen der Mischung bei 40 °C, präpariert mittels Rotationsbeschichtung auf HOPG.

3.6.3 Co-Aggregation basierend auf Mischungen anderer Rylenbisimide in H₂O

Ob sich auch andere Rylenbisimide miteinander spontan mischen, sollte anhand der auf Pinsel-Substituenten basierenden Moleküle untersucht werden, weil sie eine unterschiedliche LCST aufweisen.

Ein ähnliches Verhalten wie Mischungen von **PBI 1** und **PBI 3** zeigten Mischungen von **PBI 3** mit dem längerkettigen Analogon **PBI 4** (5 O-Atome pro Kette), die stets nur einen Phasenübergang aufzeigten, der zwischen den Phasenübergängen der Einzelkomponenten lag (Abbildung 70a). Entsprechend kann die LCST für das System **PBI 3/PBI 4** in Wasser je nach Mischungsverhältnis zwischen 51 °C und 72 °C eingestellt werden (Abbildung 70b). Auch in diesem Fall ist kein exakt linearer Zusammenhang zwischen LCST-Anstieg und Mischungsverhältnis gegeben. Die LCSTs der Mischungen sind etwas zur LCST des längerkettigen Derivats (**PBI 4**) verschoben.

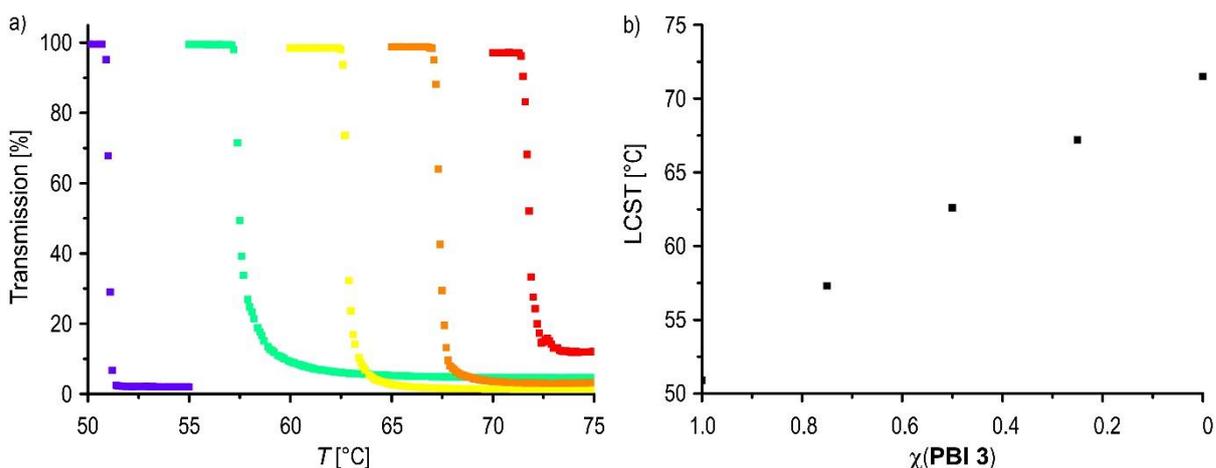


Abbildung 70. a) LCST-Bestimmung durch Messung der Transmission bei 800 nm in Abhängigkeit von der Temperatur für Mischungen von **PBI 3** und **PBI 4** in H₂O ($c(\text{PBI}) = 2.5 \times 10^{-4}$ M) mit einem molaren **PBI 3**-Anteil von 100% (blau), 75% (grün), 50% (gelb), 25% (orange) und 0% (rot). Heizrate: 0.1 °C/min. b) Abhängigkeit der entsprechend ermittelten LCST vom Mischungsverhältnis zwischen **PBI 3** und **PBI 4** in H₂O.

Das System **PBI 1/PBI 4** unterscheidet sich gegenüber dem vorangehenden Beispiel durch zwei weit auseinanderliegende LCSTs der individuellen Komponenten (26 °C für **PBI 1** und 72 °C für **PBI 4**). Überraschenderweise wurden für dieses System zwei Phasenübergänge für die untersuchten Mischverhältnisse 3:1, 1:1 und 1:3 beobachtet (Abbildung 71). Der durch die roten Datenpunkte gekennzeichnete Phasenübergang zeigte dabei eine starke Verschiebung zu höheren Temperaturen auf, wenn der Anteil des langkettigen Derivats erhöht wurde. Die Lage des zweiten Phasenübergangs (blaue Datenpunkte) schien dagegen weniger von der Zusammensetzung abzuhängen. Es sei angemerkt, dass eine klare Unterscheidung beider

Phasenübergänge für die Mischung **PBI 1/PBI 4**, 1:3 nur schwerlich mit einer Heizrate von 0.1 °C/min . gelang, weil der Transmissionsverlust während des ersten Phasenübergangs relativ gering ist. Zur besseren Kenntlichmachung wurde daher in diesem Falle eine Heizrate von 0.5 °C/min angewendet.

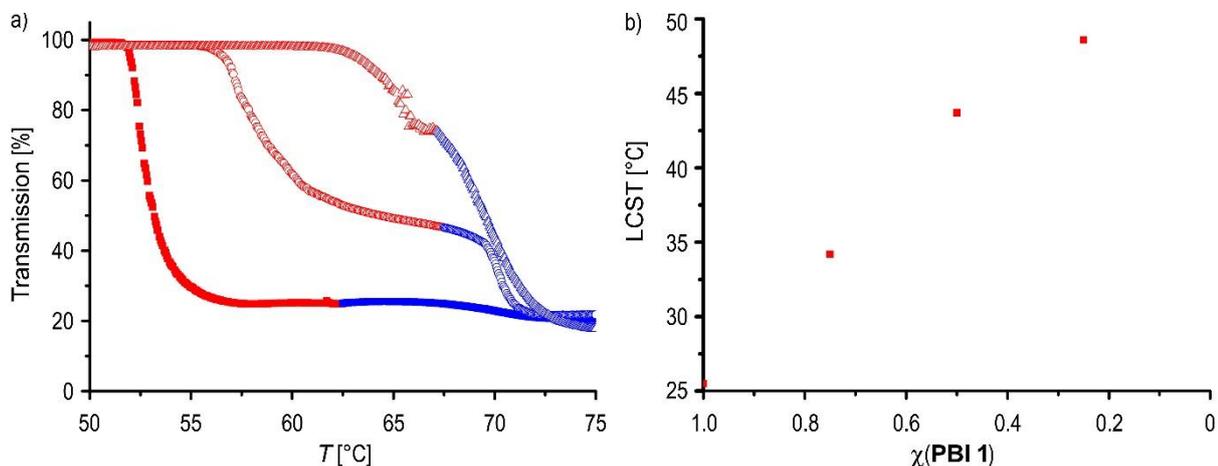


Abbildung 71. a) LCST-Bestimmung durch Messung der Transmission bei 800 nm in Abhängigkeit von der Temperatur für Mischungen von **PBI 1** und **PBI 4** in H_2O ($c(\text{PBI}) = 2.5 \times 10^{-4}\text{ M}$) mit einem molaren **PBI 1**-Anteil von 75% (quadratische Datenpunkte, Heizrate: 0.1 °C/min), 50% (offene Kreissymbole, Heizrate: 0.1 °C/min) und 25% (offene dreieckige Symbole, Heizrate: 0.5 °C/min). Rote Datenpunkte zeigen den ersten Phasenübergang, blaue Datenpunkte den zweiten. b) Abhängigkeit der entsprechend für den ersten Phasenübergang ermittelten LCST vom Mischungsverhältnis zwischen **PBI 1** und **PBI 4** in H_2O .

Es ist anzunehmen, dass der erste Phasenübergang vor allem **PBI 1** zugeordnet werden kann, das aufgrund seiner deutlich geringeren LCST weniger gut hydratisiert vorliegt. Dies wird dadurch belegt, dass der Transmissionsverlust, der durch den Phasenübergang verursacht wird, abnimmt, wenn der Anteil von **PBI 1** bei gleichbleibender PBI-Gesamtkonzentration verringert wird. Aus demselben Grund kann der zweite Phasenübergang als eine Dehydratation des zweiten Moleküls, **PBI 4**, verstanden werden. Dass sich der erste Phasenübergang aber durchaus dramatisch zu höheren Temperaturen verschiebt, ist ein starkes Indiz, dass sich beide Moleküle dennoch miteinander mischen lassen. Wie bei den vorangestellten Systemen herrscht auch hier ein sich schnell einstellendes Gleichgewicht vor, das beide Moleküle veranlasst, nicht in narzisstisch sortierten Aggregaten zu bleiben. Stattdessen besteht eindeutig eine Triebkraft zur Ausbildung von Heteroaggregaten. Dies hat die bemerkenswerte Konsequenz, dass sich die Löslichkeit von **PBI 1** durch die Anwesenheit eines zweiten bolaamphiphilen PBIs deutlich erhöhen lässt. Für die hier untersuchte Mischung **PBI 1/PBI 4**, 1:3 betrug die Konzentration von **PBI 1** beispielsweise $6.3 \times 10^{-5}\text{ M}$. Bei einer Konzentration von **PBI 4** von $1.9 \times 10^{-4}\text{ M}$ liegt **PBI 1** bis ca. 50 °C vollständig gelöst vor (Abbildung 71b) und wird damit weitaus besser löslich als in Abwesenheit von **PBI 4**, was durch die LCST bei 26 °C gekennzeichnet ist. **PBI 4**

besitzt also bemerkenswerte Löslichkeits-unterstützende Eigenschaften, die darauf beruhen, dass es bereitwillig Co-Aggregate mit **PBI 1** ausbildet, wobei es dabei selbst kaum Einbußen bezüglich seiner eigenen Löslichkeit hinnimmt, da sich der zweite Phasenübergang in etwa stets bei 70 °C abspielte. Prinzipiell lassen sich so also wasserunlösliche Substanzen dem wässrigen Medium zugänglich machen, indem sie ein Heteroaggregat mit einem gut solvatisierten Partner ausbilden.^[172]

Aufgrund des Vorliegens von zwei verschiedenen Phasenübergängen im selben System wurden weitere Untersuchungen angestrebt, wobei sich im Folgenden auf die 1:1-Mischung beider PBIs fokussiert werden soll. Abbildung 72 zeigt exemplarisch anhand der temperaturabhängigen UV/Vis-Spektren einen Vergleich der optischen Eigenschaften dieser Mischung mit denen der Einzelkomponenten in Wasser. Die Absorptionsspektren der 1:1-Mischung beschreiben einen Übergang vom stark aggregierten **PBI 1** hin zu **PBI 4**, das nur kleine Aggregate in Wasser ausbilden kann (siehe oben). Der hypochrome Effekt, der in jeder Lösung während Temperaturerhöhung auszumachen ist, zeigt, dass auch die Co-Aggregation eine entropische Triebkraft besitzt. In Analogie nimmt daher die Excimer-artige Fluoreszenz mit steigender Temperatur zu (nicht gezeigt).

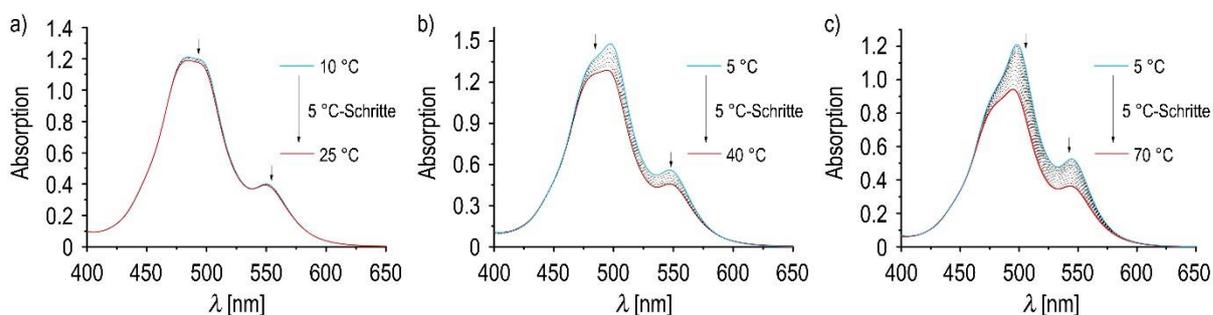


Abbildung 72. Temperaturabhängige UV/Vis-Spektren (nicht Dichte-korrigiert) von a) **PBI 1** in H₂O ($c = 8.1 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}$), b) **PBI 1/PBI 4**, 1:1 in H₂O ($c(\text{PBI}) = 2.5 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}$) und c) **PBI 4** in H₂O ($c = 3.3 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}$).

Dies zeigt, dass ganz ähnliche Mechanismen die Aggregation solcher Mischungen begleiten, wie im Falle der Reinsubstanzen in Wasser. Die Freisetzung von Lösungsmittelmolekülen spielt eine wichtige Rolle in der augenblicklichen Zusammenlagerung der bolaamphiphilen PBIs zu Co-Aggregaten und bildet dabei, wie weiter unten diskutiert wird, sogar die Triebkraft. Es ist auffallend, dass die Phasenübergänge der Mischungen stets breiter sind als die scharfen Übergänge der Einzelkomponenten. Ganz besonders deutlich ist dies in der untersuchten 1:1-Mischung von **PBI 1** und **PBI 4**, in der der erste Phasenübergang überhaupt kein Plateau erreicht und sich über mehrere Grad hinweg vollzieht. Ob dies das Resultat kinetischer Phänomene ist, sollten zeitabhängige Transmissionsmessungen herausfinden. Abbildung A11

zeigt die zeitabhängige Entwicklung der Transmission für die 1:1-Mischung von **PBI 1** und **PBI 4** in H₂O bei drei verschiedenen Temperaturen, die nach Beginn des ersten Phasenübergangs liegen, aber noch vor dem Einsetzen des zweiten Phasenübergangs. Dazu wurde der Probenhalter auf die gewünschte Temperatur vorgeheizt und die zeitabhängige Messung unmittelbar nach Platzieren der Probe gestartet. Nach einer gewissen Totzeit, die dem Erwärmen der Probe geschuldet ist, setzte der Phasenübergang ein. Tatsächlich beansprucht die Einstellung des diese Phasenseparation begleitenden Gleichgewichts mehrere Minuten, wobei dies für die höheren Temperaturen schneller geschieht, wie den größeren Steigungen zu entnehmen ist. Bei einer langsamen Heizrate von 0.1 °C/min kann dennoch davon ausgegangen werden, dass die erhaltenen Datenpunkte im eingestellten Gleichgewicht erhalten wurden und die Phasenübergänge der Mischungen tatsächlich von der definierten Schärfe der Einzelkomponenten abkommen.

Schließlich wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, um die Zusammensetzung der Probe nach dem ersten Phasenübergang zu ermitteln. Dazu wurde im Falle der 1:1-Mischung die Probe auf 65 °C erwärmt und nach einiger Zeit der aufgrund des ersten Phasenübergangs gebildete Niederschlag durch Filtration aufgefangen. Um Reinigungsprozeduren zu vermeiden, die das während des Phasenübergangs eingestellte Gleichgewicht beeinflussen könnten, wie etwa das Trocknen oder Waschen des Niederschlags, wurde im weiteren Verlauf mit dem Filtrat weiter verfahren. Das Wasser des Filtrats wurde entfernt und der verbliebene Rest in CDCl₃ aufgenommen. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Termini lassen sich **PBI 1** und **PBI 4** NMR-spektroskopisch gut unterscheiden, da die endständigen Methylgruppen in **PBI 4** gegenüber den CH₃-Signalen der endständigen Ethylgruppen von **PBI 1** deutlich Tieffeld verschoben sind (Abbildung 73).

Die Integration über ebendiese Protonensignale gibt daher Aufschluss über das molare Verhältnis beider PBIs. Im vorliegenden Fall bestätigte die gute Reproduzierbarkeit dieses Experiments, das dreimal durchgeführt wurde, das Vorliegen einer 1:1-Mischung beider PBIs nach erfolgten ersten Phasenübergang. Der erste Phasenübergang wird also nicht von einer ausschließlichen Dehydratation von **PBI 1** verursacht, denn die Tatsache, dass sich **PBI 1** und **PBI 4** perfekt miteinander mischen, sowie die Zusammensetzung der Mischaggregate ändert sich keineswegs, so dass beide zu beobachtbaren Phasenübergänge von einer 1:1-Zusammensetzung verursacht werden.

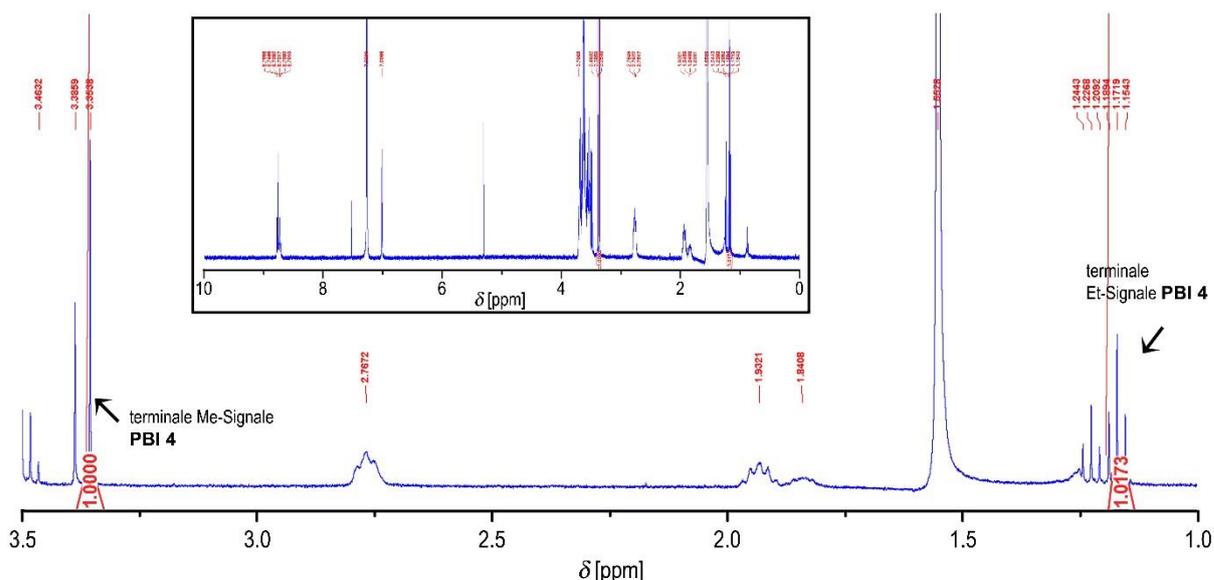


Abbildung 73. Ausschnitt des NMR-Spektrums, das nach erfolgtem erstem Phasenübergang einer 1:1-Mischung von **PBI 1** und **PBI 4** in H_2O ($c(\text{PBI}) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$) durch Filtration bei 65°C und anschließendem Entfernen des Wassers sowie CDCl_3 -Zugabe aus dem Filtrat erhalten wurde. Integration der differenzierbaren Protonensignale für **PBI 1** und **PBI 4** beweist das Vorliegen einer 1:1-Mischung nach erfolgtem Phasenübergang. Der Einsatz zeigt eine Übersicht über das vollständige NMR-Spektrum.

Ein solches Verhalten zweier unterschiedlicher Phasenübergänge ist äußerst selten, wurde aber von Schubert und Mitarbeitern an kovalenten Copolymeren in $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ -Mischungen beobachtet.^[231] Die Autoren berichteten dabei von intermediär gebildeten micellaren Strukturen nach dem ersten Phasenübergang, deren komplette Dehydratation den zweiten Phasenübergang verursachte. Morphologische Untersuchungen am System **PBI 1/PBI 4**, 1:1 in H_2O wurden wiederum mit Hilfe von AFM-Messungen durchgeführt (Abbildung 74).

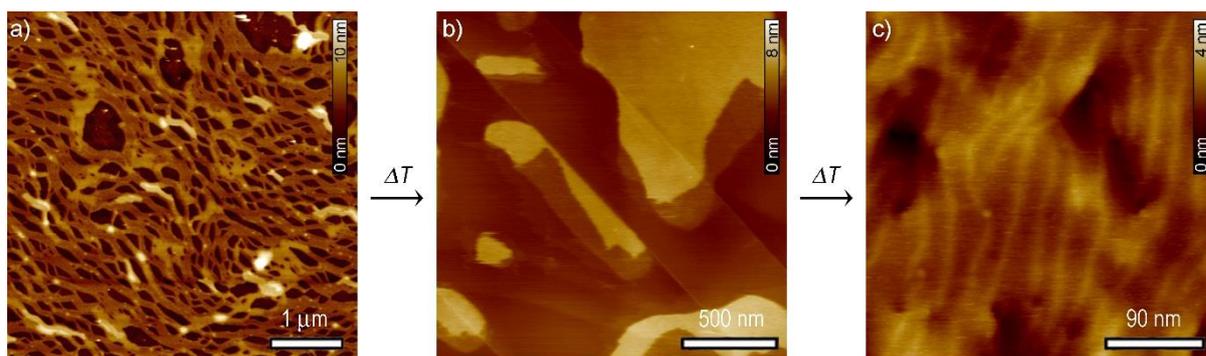


Abbildung 74. AFM-Höhenaufnahmen von **PBI 1/PBI 4**, 1:1 in H_2O ($c(\text{PBI}) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$) durch Rotationsbeschichtung (7000 rpm) auf Mica bei Raumtemperatur, b) durch Rotationsbeschichtung bei 65°C (2000 rpm) auf HOPG nach dem ersten Phasenübergang und c) durch Rotationsbeschichtung bei 85°C (2000 rpm) auf HOPG nach dem zweiten Phasenübergang.

Erwartungsgemäß bildete auch diese Mischung einen netzwerkartigen Film mit einer Höhe von $2.6 \text{ nm} \pm 0.2 \text{ nm}$ auf Mica aus, wenn sie vollständig gelöst aufgebracht wurde (Abbildung 74a). Nachdem die Probe auf 65°C erwärmt wurde und sich der erste Phasenübergang

größtenteils vollzogen hat, konnte die Probe auf HOPG aufgebracht werden, wobei Fragmente eines stärker zusammenhängenden Films mit einer Höhe von $0.65 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$ ausgemacht wurden (Abbildung 74b). Für den Fall kompletter Dehydratation wurde die Probe auf $85 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und der entstandene Niederschlag wiederum auf HOPG aufgebracht. Nach dem zweiten Phasenübergang wurden dann faserartige Strukturen mit einem Durchmesser von 4.8 nm bis 5.3 nm entdeckt (Abbildung 74c). Dass beide PBIs perfekt miteinander interagieren, ist basierend auf den UV/Vis-spektroskopischen Ergebnissen nicht zu erwarten gewesen. **PBI 1** besitzt eine Bindungskonstante, die um Größenordnungen die von **PBI 4** übertrifft. Für letzteres konnte beispielsweise die Existenz von monomer Spezies nachgewiesen werden (Kapitel 3.4.1), so dass man ausschließlich Wechselwirkungen unter gleichen Molekülen erwarten würde, d.h. eine narzisstische Selbstassemblierung in PBI-Homoaggregate. Dass sich beide PBIs miteinander mischen, kann daher nicht exklusiv auf eine vorteilhafte Mischentropie zurückgeführt werden. Eine schlüssige Erklärung hierfür ist, dass die Freisetzung von Wassermolekülen im Heteroaggregat zu einer energetisch günstigeren Anordnung führt, als dies für die Bildung der entsprechenden Homoaggregate der Fall wäre. Unterstützend wirkt dann dabei wohl, dass der signifikante energetische Beitrag der Dispersionswechselwirkungen aufgrund der identischen hydrophoben Kerne nahezu gleichbleibend für Homo- und Heteroaggregat ist.

Damit im Einklang steht, dass sich PBIs mit den NBI-Analoga in Wasser nicht mischen, sondern Homoaggregate gebildet werden. Exemplarisch ist dies für die Mischung von **PBI 1** (3 O-Atome pro Kette) mit **NBI 3** (4 O-Atome pro Kette) gezeigt, deren LCSTs leicht auseinanderzuhalten sind (Abbildung 75).

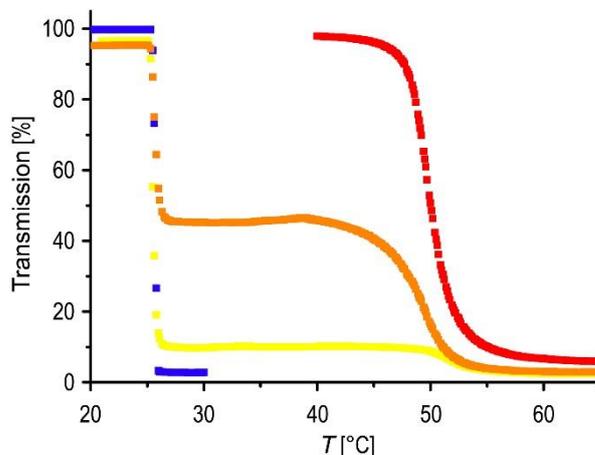


Abbildung 75. LCST-Bestimmung durch Messung der Transmission bei 800 nm in Abhängigkeit von der Temperatur für Mischungen von **PBI 1** und **NBI 3** in H_2O ($c(\text{PBI}+\text{NBI}) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$) mit einem molaren **PBI 1**-Anteil von 100% (blau), 50% (gelb), 25% (orange) und 0% (rot). Heizrate: $0.1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Für dieses System ist für jedes Mischungsverhältnis der Fall zweier Phasenübergänge ersichtlich, die sich nicht von denen der individuellen Komponenten unterscheiden. Hier ist es offensichtlich ein zu gravierender Unterschied im Beitrag der Dispersionswechselwirkungen, der beide Moleküle nicht miteinander wechselwirken lässt, so dass die Wechselwirkung der Einzelkomponenten mit sich selbst den thermodynamisch stabilen Zustand beschreibt.

Die Pinsel-substituierten NBIs **NBI 1** (3 O-Atome pro Kette) und **NBI 3** (4 O-Atome pro Kette) interagieren dagegen wiederum bereitwillig miteinander. Die Lage der LCST variiert kontinuierlich mit dem Mischungsverhältnis (Abbildung 76a). Wie im Falle der PBIs ist der Phasenübergang für die Mischungen über einen deutlich breiteren Temperaturbereich erstreckt. Für das System **NBI 1/NBI 3**, 1:3 wurden deshalb exemplarisch zeitabhängige Transmissionsmessungen durchgeführt, die zeigen, dass sich das Gleichgewicht nach 5 Minuten nahezu vollständig eingestellt hat (Abbildung 76b). Unter Berücksichtigung der Heizrate von 0.1 °C/min können die in Abbildung 76a gezeigten Datenpunkte daher im Gleichgewicht befindenden Systemen zugeschrieben werden. Da beide Moleküle gleiche Dispersionswechselwirkungen eingehen, wird die Triebkraft zur Bildung von Heteroaggregaten diesbezüglich ebenso in der Freisetzung von Lösungsmittelmolekülen vermutet.

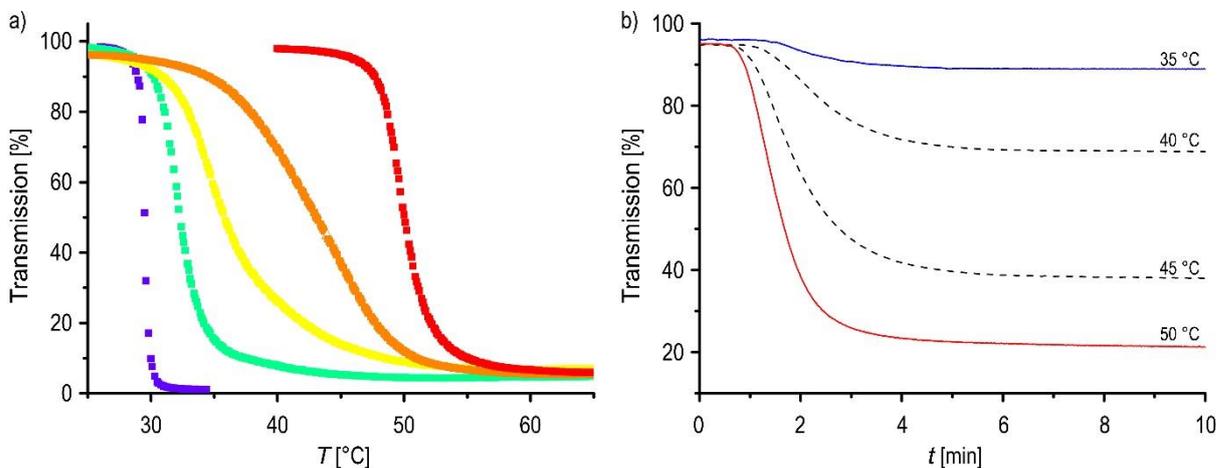


Abbildung 76. a) LCST-Bestimmung durch Messung der Transmission bei 800 nm in Abhängigkeit von der Temperatur für Mischungen von **NBI 1** und **NBI 3** in H_2O ($c(\text{NBI}) = 2.5 \times 10^{-4}\text{ M}$) mit einem molaren **NBI 1**-Anteil von 100% (blau), 75% (grün), 50% (gelb), 25% (orange) und 0% (rot). Heizrate: 0.1 °C/min . b) Zeitabhängige Transmission bei 800 nm einer 1:3-Mischung von **NBI 1** und **NBI 3** in H_2O ($c(\text{NBI}) = 2.5 \times 10^{-4}\text{ M}$) bei vier verschiedenen Temperaturen.

3.6.4 Schlussfolgerungen

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse dokumentieren, welchen Einfluss die Freisetzung von Lösungsmittelmolekülen auf die Aggregation von π -konjugierten Molekülen hat. Zunächst wurde die ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit der Aggregation der Pinsel-substituierten PBIs in Wasser zur Darstellung eines thermosensorischen Hydrogels ausgenutzt. Die sensorische Aktivität des Gels beruhte dabei auf einem reversiblen sprunghaften Anstieg der Excimerfluoreszenz, weil sich die PBI-Aggregate und das Wasser überhalb der LCST entmischten und dabei ein Zustand höherer intrinsischer Ordnung erreicht wurde. Sowohl für **PBI 1** als auch für **PBI 3**, die sich lediglich im OEG-Terminus unterscheiden, konnte darauf basierend derselbe Farbumschlag beobachtet werden. Für letzteres vollzog er sich aber 25 °C über dem von **PBI 1**. Das „Anschalten“ der Fluoreszenz des Hydrogels kann deshalb leicht durch Mischen beider PBIs an beliebige Temperaturen innerhalb dieses Temperaturintervalls angepasst werden. Eine potentielle Anwendung hierfür könnte die Kenntlichmachung von Temperaturen in Lebensmittelverpackungen sein. Ganz wesentlich für diese Erscheinung ist wiederum die entropiegetriebene Freisetzung von Lösungsmittelmolekülen, die nicht nur zu einer verstärkten Aggregation unter Temperaturzunahme führt, sondern auch zu einer bereitwilligen Mischbarkeit beider PBIs. Die Funktion des thermoresponsiven Hydrogels fundiert deshalb auf völlig neuartigen Prinzipien. Im Gegensatz zu herkömmlichen temperatursensorischen Hydrogelen, die auf einem Aufbrechen von intermolekularen Wechselwirkungen unter Temperaturerhöhung beruhen, spielt hier die Zunahme von Ordnung verbunden mit Rigidisierung der PBI-Aggregate die entscheidende Rolle.

Weil die LCST der Pinsel-substituierten Rylenbisimide im experimentell zugänglichen Temperaturbereich zwischen 0 °C und 100 °C liegt, konnten weitere Mischungen dieser Substanzen untersucht werden. Es konnte gezeigt werden, dass zwei verschiedene Moleküle besonders dann miteinander mischen, wenn ein identisches hydrophobes Grundgerüst gegeben ist. Dabei werden sogar deutliche Unterschiede bezüglich der Selbstassemblierungskonstanten beider Moleküle überwunden, was anhand des Systems **PBI 1/PBI 4** demonstriert wurde. Nur **PBI 1** ist dazu in der Lage, bereits in moderaten Konzentrationen ein ausgedehntes Aggregatwachstum einzugehen, was für **PBI 4** nicht der Fall ist. Dass beide Moleküle dennoch instantan Heteroaggregate ausbilden, zeigt, dass es in Wasser ein Leichtes ist, die Moleküle in komplexeren Anordnungen zu binden. Hilfreich dabei war sicherlich die Tatsache, dass sich die gebildeten Aggregatstrukturen stets im thermodynamischen Gleichgewicht befanden, das sich rasch einstellte.

Ein interessanter Aspekt dieser Mischung ist, dass **PBI 4** Löslichkeit fördernd auf **PBI 1** einwirkt, ohne dabei selbst an Löslichkeit einzubüßen. **PBI 1** eröffnet sich so beispielsweise der physiologisch bedeutende Temperaturbereich bis 40 °C. Im Prinzip könnten daher Substanzen dem wässrigen Medium zugänglich gemacht werden, die als Reinsubstanz überhaupt nicht löslich sind, indem sie eine LCST unter 0 °C aufweisen.

Trotz ähnlicher physikochemischer Prinzipien, die die Bildung von Homo- als auch Heteroaggregaten begleiten, bleibt die Vorhersagbarkeit von Morphologien eine schwierige Angelegenheit. Für **PBI 1/PBI 4** ist die Bildung eines supramolekularen Copolymers beispielsweise nur bis zu einer bestimmten Temperatur möglich, ab der eine Morphologieänderung eintritt. Diese wird durch partielle Dehydratation des kleineren Homologen und den damit einhergehenden verstärkten Wechselwirkungen der Chromophore induziert.

Die Aggregation der NBIs in Wasser wird dagegen durch moderate Bindungskonstanten beschrieben, weshalb sie lediglich kleine Aggregate bilden. Obwohl auch für die Pinsel-substituierten NBIs die Aggregation bei steigender Temperatur zunimmt, konnten selbst nach dem LCST-Phasenübergang keine ausgedehnten Aggregate beobachtet werden. Stattdessen zeigten die AFM-Aufnahmen von **NBI 1** das Vorliegen micellenartiger Gebilde (Abbildung A12). Die wesentlich größeren Dispersionswechselwirkungen im Falle von **PBI 1** begünstigen daher dessen imposantes Aggregatwachstum.

Die verschiedenen energetischen Beiträge bestimmen also Art und Dimension eines Aggregats. Bezüglich der Aggregation in Wasser der hier vorgestellten bolaamphiphilen Rylenbisimide sind im Wesentlichen starke Dispersionswechselwirkungen zwischen den π -Kernen zu berücksichtigen sowie die Freisetzung von Wassermolekülen aus der Hydrathülle um die hydrophilen Segmente. Während erstere die Wechselwirkung der hydrophoben π -Flächen widerspiegeln und für die hier vorgestellten Heteroaggregate und Homoaggregate ähnlich groß sind, ist es vermutlich die Freisetzung von Wassermolekülen, die die Ausbildung von Heteroaggregaten gegenüber Homoaggregaten begünstigt, wenn die Dispersionswechselwirkungen für beide Aggregattypen gleich sind. Dies könnte zum Beispiel an einer vorteilhaften Sterik liegen, wenn insbesondere lange OEG-Ketten durch eine alternierende Stapelung mit kurzkettigen Derivaten besser zugänglich für Wassermoleküle werden.

Kapitel 4

—

Zusammenfassung

Die Selbstorganisation von amphiphilen Molekülen zählt zu den am intensivsten bearbeiteten Forschungsgebieten der Supramolekularen Chemie. Die faszinierenden supramolekularen Architekturen der Natur zeigen eindrucksvoll, wie neuartige Funktionen durch das Zusammenspiel wohl-definierter Molekülensembles in einer wässrigen Umgebung entstehen. Es ist bekannt, dass der hydrophobe Effekt dabei eine entscheidende Rolle in der Selbstorganisation spielt und somit die Funktion eines Systems wesentlich bestimmt. Obwohl die Komplexität der bekannten Beispiele aus der Natur unerreicht ist, wurden in den letzten Jahren unzählige künstliche supramolekulare Architekturen basierend auf amphiphilen Molekülen erschaffen, mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten an der Schnittstelle von Chemie, Biologie und Physik.

Darunter eröffnen insbesondere amphiphile π -konjugierte Systeme einen einfachen Zugang zu vielfältigen Strukturen, da im wässrigen Medium starke π - π -Wechselwirkungen als strukturbildendes Element ausgenutzt werden können. Vor allem wegen vielversprechender Anwendungsmöglichkeiten spiegelt sich die Selbstorganisation solcher Systeme in einem hohen Forschungsinteresse wider. Dennoch ist das Wirken des hydrophoben Effekts in der Selbstassemblierung amphiphiler π -konjugierter Moleküle weitgehend unverstanden.

Die vorliegende Arbeit befasste sich daher mit der Frage, welche physikochemischen Grundprinzipien die Bildung von supramolekularen Polymeren basierend auf amphiphilen π -konjugierten Molekülen in Wasser steuern und wie der hydrophobe Effekt die Funktionalität solcher Strukturen beeinflusst. Bolaamphiphile Perylen- und Naphthalinbisimide erwiesen sich dabei für das Moleküldesign als besonders geeignet, weil sie vergleichsweise einfach dargestellt werden können, ihre hohe Symmetrie weniger komplexe Assoziationsprozesse begründet und die Untersuchung ihrer Selbstassemblierung im wässrigen Medium weiterhin einen Vergleich erlaubt, wie sich der hydrophobe Effekt bezüglich unterschiedlich großen π -Systemen auswirkt.

In **Kapitel 2** wurden zunächst die Grundzüge des hydrophoben Effekts erläutert. Vor allem theoretische Studien und Computersimulationen an idealisierten hydrophoben Partikeln trugen zu einem Grundverständnis der hydrophoben Wechselwirkung bei. In den letzten Jahren konnten aber vermehrt experimentelle Arbeiten wichtigen Einblick in das Wirken des hydrophoben Effekts von realitätsnahen Systemen gewähren. Es wurde dabei aufgezeigt, dass Kenntnisse über die Hydratation von Molekülen unabdingbar für das Verstehen von hydrophoben Wechselwirkungen sind.

Im Anschluss wurde eine Übersicht über die Selbstassemblierung amphiphiler Perylenbisimide in Wasser gegeben, wodurch das große Potential dieser Verbindungsklasse für den gerichteten Aufbau von supramolekularen Architekturen in Wasser und daraus resultierende Anwendungsmöglichkeiten aufgezeigt wurden.

Darauf aufbauend wurden in **Kapitel 3** die Ergebnisse der dieser Arbeit zugrunde liegenden experimentellen Arbeiten vorgestellt. Zunächst wurde in Kapitel 3.1 auf die Synthese der PBI- und NBI-Zielverbindungen eingegangen. Für diese wurde stets ein bolaamphiphiler Aufbau gewählt, in dem OEG-Ketten als Wasserlöslichkeit förderndes Element in Imidposition angebracht wurden. Mit dem Pinsel- oder Schwalbenschwanz-artigen Aufbau der hydrophilen Reste wurden dabei zwei strukturell unterschiedliche Struktur motive verwendet, deren OEG-Kettenlänge zusätzlich variiert wurde.

In Kapitel 3.2 folgte eine Diskussion der optischen Eigenschaften der monomer gelöst vorliegenden Zielverbindungen in THF, nach der eine Beeinflussung optischer Eigenschaften durch die Substituentenvariation ausgeschlossen werden konnte. Anschließend wurde das LCST-Verhalten der Pinsel-substituierten Verbindungen in H₂O und H₂O/THF-Mischungen vorgestellt, weil dieses Phänomen die experimentellen Grenzen der im weiteren Verlauf beschriebenen Experimente maßgeblich beeinflusste. Ein Vergleich zum LCST-Verhalten kovalenter Polymere wurde vorgenommen und die Konzentrationsabhängigkeit der LCST vom Aggregationsgrad als Besonderheit für supramolekulare Polymere eingestuft. Anhand der Pinsel-Derivate konnte daher demonstriert werden, dass die Löslichkeit von OEG-funktionalisierten π -konjugierten Molekülen in Wasser in der Kälte gewährleistet ist und Erhitzen ab der LCST in der Ausbildung eines Zweiphasensystems resultiert.

Zur Quantifizierung thermodynamischer Kenngrößen der Selbstassemblierung dieser Verbindungen wurde in Kapitel 3.3 die Durchführung und Auswertung konzentrationsabhängiger UV/Vis-Studien in H₂O/THF-Mischungen beschrieben, anhand derer Aggregationskonstanten für die individuellen Komponenten bestimmt wurden. Erwartungsgemäß stiegen in jedem Fall die Bindungskonstanten mit zunehmendem

Wasseranteil, wobei für PBIs ein nichtlinearer Trend verzeichnet wurde, der mit einer spezifischen Solvation in H₂O/THF-Mischungen interpretiert wurde. Trotz identischer Chromophoreinheiten und identischem Substitutionsmuster in Imidposition konnten dabei allerdings deutliche Unterschiede zwischen den Molekülen festgestellt werden, wenn die OEG-Kettenlänge verändert wurde. Es wurde dabei aufgezeigt, dass eine Verlängerung der Kettenlänge stets mit einer Reduzierung der Aggregationskonstante einhergeht, zusätzlich aber auch ein antikooperatives Aggregationswachstum gefördert wird. Beide Effekte wirken der Ausbildung ausgedehnter Aggregatstrukturen entgegen, so dass in Wasser ein Kompromiss zwischen ausreichender Löslichkeit und diesen Effekten gefunden werden muss, um ausgedehnte supramolekulare Polymerstrukturen zu erhalten. Dies gilt allerdings nur für rein auf π - π -Wechselwirkungen basierende Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht, wie es auf die in dieser Arbeit vorgestellten Rylenisimide zutrifft.

Zur Untersuchung hydrophober Wechselwirkungen wurden daraufhin temperaturabhängige Experimente durchgeführt, die in Kapitel 3.4 beschrieben wurden. Eine sehr interessante Temperaturabhängigkeit konnte unabhängig vom Aggregationsgrad für die Pinsel-substituierten PBIs und NBIs beobachtet werden, deren Aggregationsneigung unter Temperaturerhöhung zunahm, eine Eigenschaft, die sich deutlich von den typischen Beobachtungen in organischen Lösungsmitteln unterscheidet, nach denen sich Aggregate durch einen Temperatureintrag aufbrechen lassen. Tatsächlich konnte eine Inversion der Temperaturabhängigkeit erzwungen werden, wenn das organische Co-Lösungsmittel THF sukzessive zugegeben wurde. ITC-Verdünnungsexperimente konnten beweisen, dass es sich bei der Aggregation in reinem Wasser um einen entropiegetriebenen Assoziationsprozess handelt, der endotherm verläuft und der sich in H₂O/THF-Mischungen ab einer bestimmten Lösungsmittelzusammensetzung in einen exergonischen Prozess invertiert. Sowohl die Inversion der Temperaturabhängigkeit als auch die Inversion der Enthalpieänderung des Aggregationsprozesses erfolgte in relativ H₂O-reichen Mischungen (ca. 80-90% Wassergehalt). Ein solches Verhalten konnte für die Schwalbenschwanz-substituierten PBIs nicht festgestellt werden. Hier lag selbst in reinem Wasser eine enthalpisch getriebene Aggregation vor, allerdings mit der Besonderheit, dass eine vergleichsweise große Temperaturerhöhung lediglich in partieller Deaggregation resultierte.

In der in Kapitel 3.5 geführten Diskussion wurde erläutert, dass die Freisetzung von Lösungsmittelmolekülen einen signifikanten Beitrag zur Selbstassemblierung der OEG-basierten Moleküle leistet, der im wässrigen Medium die thermodynamische Signatur der Selbstassemblierung bestimmt. Basierend auf den LCST-Untersuchungen konnte

geschlussfolgert werden, dass die Freisetzung von Lösungsmittelmolekülen aus der Hydrathülle ein entropiegetriebener Prozess ist, der die Zusammenlagerung der Pinsel-Derivate begünstigt. Weil dabei eine nicht unwesentliche Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen gebrochen wird, ist dieser Prozess enthalpisch ungünstig, was sogar den Beitrag übertrifft, der aus den starken π - π -Wechselwirkungen zwischen den PBI-Chromophoren resultiert, so dass der Assoziationsprozess insgesamt endotherm wird. Auch für die Schwalbenschwanz-substituierten PBIs wurde ein starker solvophober Beitrag angenommen, der der Aggregation enthalpisch entgegenwirkt, die starken Dispersionswechselwirkungen zwischen den π -Flächen in diesem Fall aber nicht überkompensiert. Die Aggregation der Schwalbenschwanz-PBIs lässt sich demnach einem nichtklassischen hydrophoben Effekt zuordnen, während die Pinsel-Derivate auf Grundlage eines klassischen hydrophoben Effekts selbstassemblieren, obwohl dieselben fundamentalen Wechselwirkungen für beide Substituententypen zugrunde liegen, nämlich die Ausbildung einer wohl-definierten Hydrathülle durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den OEG-Seitenketten und umliegenden Wassermolekülen, sowie starke Dispersionswechselwirkungen zwischen den aromatischen π -Flächen. Strukturgeometrische Faktoren wurden zur Erklärung dieses Verhaltens herangezogen. Die besondere geometrische Beschaffenheit des Pinsel-Substituenten bringt die OEG-Ketten leicht miteinander in Kontakt und fördert deren Wechselwirkung miteinander, die nicht nur intramolekular sondern auch intermolekular (Interkalation) erfolgt. Dies wirkt sich begünstigend auf die Freisetzung der Wassermoleküle aus, wozu zusätzlich Effekte beitragen, die die konformationelle Flexibilität dieser Ketten einschränken, wie z.B. das Vorhandensein von C_3 -verbrückenden Einheiten oder eine Verlängerung der Alkylfunktion im OEG-Terminus. Im Falle des Schwalbenschwanz-Substituenten sind die OEG-Ketten im tetraedrischen Winkel angebracht, so dass eine Wechselwirkung der Ketten entropisch viel stärker benachteiligt ist und deshalb ein die Freisetzung von Wassermolekülen unterstützender Effekt hier nicht vorliegt.

Die Freisetzung der Wassermoleküle wird dabei umso mehr verstärkt, je stärker die Chromophore miteinander wechselwirken. Im Falle der Pinsel-substituierten Derivate ist die Entropieänderung während der PBI-Aggregation wesentlich größer als im Falle der NBIs. Sie übertrifft aber in beiden Fällen den Wert der Enthalpieänderung und resultiert in einem entropiegetriebenen Aggregationsprozess. Die Größe des π -Systems scheint sich daher nicht auf die thermodynamische Signatur auszuwirken, weil stärkere Dispersionswechselwirkungen demnach die Freisetzung der Wassermoleküle zusätzlich unterstützen und damit einhergehend

eine größere Entropieänderung bedingen, was dem Phänomen der Entropie-Enthalpie-Kompensation zugeordnet werden kann.

In Kapitel 3.6 wurde beschrieben, inwiefern eine solche entropiegetriebene Aggregation zur Darstellung neuartiger Funktionen ausgenutzt werden kann. Für **PBI 1**, das die stärkste Aggregationstendenz in Wasser bei Raumtemperatur aufwies, konnte bei hohen Konzentrationen ein Hydrogel präpariert werden, das einen LCST-Phasenübergang wie die verdünnten Lösungen bei etwa 26 °C aufwies. Dieser Phasenübergang ließ sich durch einen gut sichtbaren Farbumschlag verfolgen, weshalb das Hydrogel als thermoresponsiver Sensor eingesetzt werden könnte. Der Farbumschlag basierte dabei auf einer entropiegetriebenen Aggregation und einer sich mit der Temperatur verstärkenden Aggregationsneigung, eine Konsequenz der Freisetzung von hochenergetischen Wassermolekülen aus der Hydrathülle. Morphologische Untersuchungen sowie Röntgenbeugungsexperimente konnten zeigen, dass sich die intrinsische Ordnung des Aggregatstranges während des LCST-Phasenüberganges deutlich erhöht und damit einhergehend strahlungslose Desaktivierungsprozesse des angeregten Zustandes eingeschränkt werden, so dass die Intensität der Excimer-artigen Fluoreszenz anstieg und für den Farbumschlag verantwortlich gemacht werden konnte.

Die Temperatur, bei der sich der Farbumschlag vollzieht, konnte dabei variiert werden, wenn **PBI 1** mit dem strukturell sehr ähnlichen **PBI 3** gemischt wurde. **PBI 1** besitzt endständige Ethylgruppen, während **PBI 3** endständige Methylgruppen beinhaltet und aufgrund des veränderten OEG-Terminus eine LCST besitzt, die 25 °C über der von **PBI 1** liegt. Abhängig vom Mischungsverhältnis beider PBIs konnte also ein Hydrogel präpariert werden, das den LCST-Phasenübergang innerhalb dieses Temperaturintervalls vollzog.

Die unterschiedliche LCST beider Moleküle wurde darauf basierend ausgenutzt, um solche Mischungen detailliert zu untersuchen, eine Studie, die mit gewöhnlichen spektroskopischen Methoden nicht möglich ist, wie desweiteren auch morphologische Untersuchungen keine Unterschiede hinsichtlich der Aggregatstrukturen feststellen konnten. Alleine basierend auf den LCST-Daten konnte daher gezeigt werden, dass sich beide PBIs instantan miteinander mischen und Heteroaggregate anstelle von narzisstisch geordneten Homoaggregaten ausbilden und dabei ein steter dynamischer Austausch von Chromophoren in den PBI Aggregaten vorherrscht. Heteroaggregate wurden insbesondere dann ausgebildet, wenn das hydrophobe Grundgerüst identisch ist, wobei durchaus komplexe Phasenübergänge beobachtet werden können, die nicht immer einer kompletten Entmischung mit der wässrigen Phase zugeordnet werden können, sondern sequentiellen Morphologieänderungen, wie am System **PBI 1/PBI 4** verdeutlicht wurde. Die Freisetzung von Wassermolekülen bestimmt dabei in solchen

Mischungen nicht nur die thermodynamische Signatur der gemischtmolekularen Wechselwirkung. In ihr wird vielmehr die Triebkraft zur Ausbildung der Heteroaggregate vermutet.

Zusammenfassend konnte die vorliegende Arbeit eine neue Sichtweise auf den hydrophoben Effekt offenlegen, insbesondere bezüglich der Selbstassemblierung amphiphiler π -konjugierter Moleküle. OEG-basierte Rylenbisimide können unter bestimmten strukturellen Voraussetzungen eine entropiegetriebene Aggregation aufweisen, wenn die Freisetzung von Wassermolekülen aus einer wohl-definierten Hydrathülle ausreicht, um den Enthalpiegewinn aus den im wässrigen Medium verstärkten Dispersionswechselwirkungen zwischen den π -Flächen zu übertreffen. Im vorliegenden Fall wurde dies durch das Pinsel-Strukturmotiv der symmetrisch angebrachten Imidsubstituenten erreicht, für die sich damit einhergehend eine gänzlich andere Temperaturabhängigkeit beobachten ließ und somit eine gänzlich andere Funktionalität, als man sie aus organischen Lösungsmitteln kennt. Wasser als Lösungsmittel führt also nicht nur zu einer signifikanten Bindungsverstärkung, sondern öffnet Zugang zu supramolekularen Systemen mit neuartigen Funktionen (Abbildung 77). Die entropiegetriebene Freisetzung von Wassermolekülen konnte daher im Rahmen dieser Arbeit ausgenutzt werden, um gleichzeitig die intrinsische Ordnung im π -Stapel von PBIs zu erhöhen, was anhand eines temperatursensorischen Hydrogels anschaulich demonstriert wurde. Die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel für organische Elektronikmaterialien fand bislang kaum Beachtung, könnte aber ein durchaus vielversprechender Ansatz sein, um eine für derartige Anwendungen wünschenswerte hochgeordnete Anordnung von π -konjugierten Molekülen zu erreichen. Darüber hinaus stellte sich heraus, dass Wasser ein geeignetes Lösungsmittel zur Darstellung supramolekularer Kompositmaterialien ist. Wie anhand sich instantan bildender Co-Aggregate gezeigt wurde, ist die entropiegetriebene Assemblierung der entscheidende Faktor zur Darstellung von komplexeren supramolekularen Strukturen. Dass sich damit einhergehend Löslichkeitseigenschaften dramatisch verbessern lassen, könnte solche gemischtmolekularen Systeme zunehmend interessant machen, etwa im Bereich des Wirkstoffdesigns. Überdies stellen solche Systeme auch einen Schritt hin zu den hochkomplexen multimolekularen Anordnungen der Natur dar. Weil das Freisetzen von Wassermolekülen auch in der biologischen Selbstorganisation dominante Einflüsse hat, könnten die hier vorgestellten Heteroaggregate als Modellsysteme diesbezüglich betrachtet werden.

Die vielversprechenden Anwendungsmöglichkeiten amphiphiler π -konjugierter Moleküle erfordern auch in Zukunft ein Verständnis ihrer hydrophoben Effekte. Die unbegrenzten

Möglichkeiten in der molekularen Synthese lassen deshalb weiterhin spannende Entdeckungen in der Selbstorganisation amphiphiler Moleküle im Allgemeinen und π -konjugierter Systeme im Besonderen erwarten. Um die darin involvierten hydrophoben Effekte zu verstehen, wird es allerdings nicht genügen, die thermodynamische Aufschlüsselung der Entropie- und Enthalpiebeiträge für den betrachteten Assoziationsprozess anzugeben. Vielmehr sollten Anstrengungen unternommen werden, um die Temperaturabhängigkeit dieser energetischen Beiträge zu ergründen. Für die supramolekulare Polymerisation in Wasser könnte demnach die Änderung der Wärmekapazität während der Selbstorganisation eine wichtige Rolle einnehmen, da sie die thermodynamische Kenngröße darstellt, die die hydrophoben Wechselwirkungen am besten zu charakterisieren vermag.

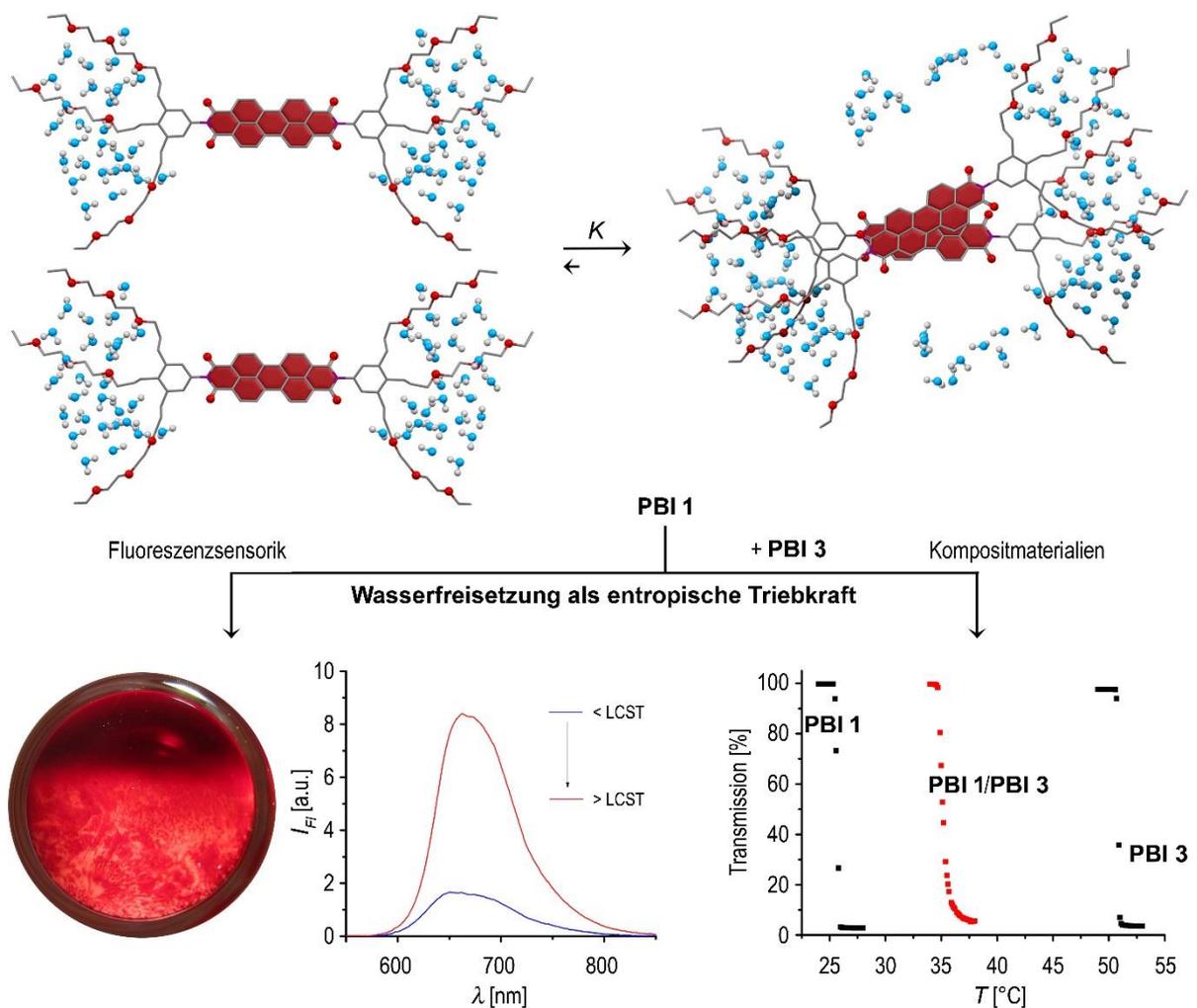


Abbildung 77. Schematische Darstellung der physikochemischen Grundlage der Selbstassemblierung von **PBI 1** in Wasser, nämlich die Freisetzung von Wassermolekülen aus der Hydrathülle sowie Dispersionwechselwirkungen zwischen den aromatischen π -Flächen, für dessen Funktion als thermoresponsives Hydrogel und für die spontane Ausbildung gemischtassemblierter Kompositmaterialien.

Kapitel 5

—

Summary

The self-assembly of amphiphilic molecules is one of the most intensively studied research area of supramolecular chemistry. The fascinating supramolecular architectures of nature impressively show how novel functions arise through the interplay of well-defined molecular ensembles in an aqueous environment. It is known that the hydrophobic effect plays a crucial role in the self-organization, and thus significantly determines the function of a system. Although the complexity of the known examples from nature is unmatched, numerous artificial supramolecular architectures based on amphiphilic molecules have been created in recent years with various applications at the interface of chemistry, biology and physics.

Particularly, amphiphilic π -conjugated systems disclose an easy access to a variety of structures, since strong π - π interactions in the aqueous medium can be utilized as a structure determining element. Primarily due to promising applications, the self-organization of such systems is reflected in a high research interest. However, the way how hydrophobic effects operate in the self-assembly of amphiphilic π -conjugated molecules is poorly understood.

Therefore, the present work deals with the question of which physicochemical principles govern the formation of supramolecular polymers based on amphiphilic π -conjugated molecules in water and how the hydrophobic effect influences the functionality of such structures. Bolaamphiphilic perylene and naphthalene bisimides proved to be particularly useful regarding the molecular design because they can be easily synthesized, their high symmetry accounts for less complex association processes and the study of their self-assembly in aqueous medium enables a comparison of the impact of hydrophobic effects on π -systems of different sizes.

In **chapter 2** the basic principles of the hydrophobic effect are discussed. Especially, theoretical studies and computer simulations of idealized hydrophobic particles contributed to the basic understanding of the hydrophobic interaction. In recent years, however, experimental studies could increasingly provide important insight into the operating features of the

hydrophobic effect on the basis of more realistic systems. Thus, it has been demonstrated that knowledge of the hydration of molecules is essential for an understanding of hydrophobic interactions.

Subsequently, an overview on the self-assembly of amphiphilic perylene bisimides in water is provided, which demonstrates the great potential of this class of compounds for the directional construction of supramolecular architectures in water and thereof resulting potential applications.

Based on this the experimental results of this work are presented in **Chapter 3**. First of all, the syntheses of PBI and NBI target compounds are described in Section 3.1. For those a bolaamphiphilic structure was chosen bearing OEG chains in the imide position to provide water solubility. By using brush- or swallowtail-like hydrophilic residues two different structural motifs were applied, whose OEG chain length was also varied.

In Section 3.2, the optical properties of the monomerically dissolved target compounds in THF are discussed, which precludes an influence of the substituent variation on the optical properties. Subsequently, the LCST behavior of brush-substituted compounds in H₂O and H₂O/THF mixtures has been introduced because this phenomenon significantly determines the experimental limits of the investigations described in the following sections. Based on a comparison with the LCST behavior of covalent polymers, the concentration dependence of the LCST on the degree of aggregation has been identified as a special feature of supramolecular polymers. With the help of the brush derivatives it could therefore be demonstrated that the solubility of OEG-functionalized π -conjugated molecules in water is assured in the cold, while heating results in the formation of a two-phase system above LCST. To quantify the thermodynamic characteristics of self-assembly of these compounds, the performed experiments and analysis of concentration-dependent UV/Vis studies in H₂O/THF mixtures are described in Section 3.3, and based on these studies the aggregation constants for the individual components are determined. As expected, in each case the binding constants are increased with increasing water content, along with a non-linear trend in the case of PBIs due to a specific solvation in H₂O/THF mixtures. Despite same chromophoric units and an identical substitution pattern in the imide position, significant differences between the molecules have been obtained upon variation of the OEG chain length. It could be shown that an extension of the chain length is always accompanied by a reduction of the aggregation constant and, moreover, promotes an anti-cooperative aggregation mechanism. Both effects counteract the formation of extended aggregate structures, so that a consensus between sufficient solubility and these effects must be found in order to obtain large supramolecular polymer structures in

water. This only holds true for thermodynamically equilibrated systems purely based on π - π interactions, as it applied to the herein presented rylene bisimides.

Temperature-dependent experiments were conducted to study the hydrophobic interactions as described in Section 3.4. Regardless of the degree of aggregation a very interesting temperature dependence has been observed for the brush-substituted PBIs and NBIs, whose aggregation tendency increased upon heating, a property that significantly differs from the typical observations in organic solvents, where disassembly of aggregates occurs by increasing the temperature. Indeed, an inversion of the temperature dependence could be enforced when the organic co-solvent THF was successively added. ITC-dilution experiments revealed that the aggregation in pure water is an entropically driven self-association process, which is even endothermic and inverted to an exergonic process in H₂O/THF mixtures at a specific solvent composition. Both the inversion of the temperature dependence and the inversion of the enthalpy change of the aggregation process take place in comparatively water-rich solvent mixtures (ca. 80-90% water content). Such behavior could not be found for the swallowtail-substituted PBIs, which are subject to an exothermic aggregation even in pure water, but with the anomaly that a large increase in temperature resulted in only partial disassembly.

In the discussion part (Section 3.5), it was explained that in the case of OEG-based molecules the release of solvent molecules significantly contributes to the self-assembly process, which determines the thermodynamic signature of self-assembly in aqueous medium. Based on the LCST investigations, it has been concluded that the release of solvent molecules from the hydration shell is an entropically driven process that favors the aggregation of the brush derivatives. Because a certain number of hydrogen bonds are broken, this process is enthalpically disfavored, which even surpasses the contribution resulting from the strong π - π -interactions between the PBI chromophores, so that the overall association process is endothermic. Also for the swallowtail-substituted PBIs a strong solvophobic contribution is assumed, which enthalpically countervails aggregation, however, without overcompensating the strong dispersion interaction forces between the π -surfaces. Thus, the aggregation of the swallowtail-substituted PBIs can be assigned to a nonclassical hydrophobic effect, while the brush derivatives self-assemble based on a classical hydrophobic effect, although the same fundamental interactions are valid for both types of substituents, namely the formation of a well-defined hydration shell through hydrogen bonds between the OEG side chains and surrounding water molecules as well as strong dispersion interactions between the aromatic π -surfaces. Geometrical aspects concerning the molecular structure have been considered to explain this behavior. The specific geometrical constitution of the brush substituent easily

brings OEG chains in close contact, thus fostering their interactions with each other both intra- and intermolecularly (intercalation). This promotes release of water molecules, which is additionally supported by effects that restrict the conformational flexibility of such chains such as the existence of C₃-spacer units or the extension of the alkyl function at the OEG terminus. In the case of swallow-tail substituents, the OEG chains are attached in a tetrahedral angle, thus an interaction between the chains is entropically much less favored and hence a supporting effect for the release of water molecules is not existent.

The release of water molecules is more enhanced with stronger interaction between the chromophores. In case of the brush-substituted derivatives the entropic change during PBI aggregation is significantly higher than in the case of NBIs. However, in both cases entropy change overwhelms enthalpic changes, thus resulting in an entropically driven aggregation process. The size of the π -system apparently does not affect the thermodynamic signature because stronger dispersion interactions additionally foster release of water molecules, thus accounting for a higher accompanying entropic change, which can be attributed to the phenomenon of entropy-enthalpy compensation.

Section 3.6 describes how such an entropically driven aggregation can be utilized in order to create novel functional properties. For **PBI 1**, which exhibits the strongest aggregation tendency in water at room temperature, a hydrogel could be prepared at high concentrations, which still was subject to LCST phase transition at about 26 °C, similar to dilute solutions. This phase transition could be followed by a clearly visible color change, thus this hydrogel might be used as a thermoresponsive sensor. The color change is based on an entropically driven aggregation, and accordingly on an increased aggregation tendency at higher temperatures which being a consequence of the release of water molecules from the hydration shell. Morphological studies and X-ray diffraction experiments have shown that the intrinsic order of the aggregate strands is significantly increased during the LCST phase transition and, consequently, radiationless deactivation pathways of the excited state are restricted, so that the intensity of the excimer-type fluorescence increased, thus leading to the color change.

The temperature, at which the color change takes place, could be varied if **PBI 1** was mixed with the structurally very similar **PBI 3**. **PBI 1** contains terminal ethyl groups, while **PBI 3** possesses terminal methyl groups. Consequently, the LCST of the latter is 25 °C above that of **PBI 1**. Depending on the molar ratio of both dyes, the LCST of the hydrogel could be adjusted to any temperature in between this temperature interval.

Furthermore, the different LCST of both molecules has been used for a detailed investigation of such mixtures, which is not possible with the common spectroscopic methods. Likewise,

morphological studies could not detect any difference in the aggregate structures. Simply based on the LCST data it could be shown that both PBIs instantaneously mix up with each other to form heteroaggregates instead of narcissistic self-sorted homoaggregates. Thus, dynamic exchange of chromophores in the PBI aggregates prevails. Heteroaggregates are particularly formed when the hydrophobic backbone is identical. However, quite complex phase transitions can be observed in the case of the mixed dye aggregates, which can not be assigned to a complete phase separation of water and PBIs, but rather constitute an intermediate morphology change as it has been exemplarily illustrated on the system **PBI 1/PBI 4**. In such mixtures, the release of water molecules determines not only the thermodynamic signature of intermolecular interaction between the different molecules but supposedly constitutes the driving force for the formation of heteroaggregates.

In summary, the present work could disclose a new perspective on the hydrophobic effect, in particular with respect to the self-assembly of amphiphilic π -conjugated molecules. OEG-based rylene bisimides may be subject to an entropically driven aggregation depending on certain geometrical structural features, when the release of water molecules from a well-defined hydration shell overwhelms the enthalpy gain of the dispersion interaction forces between the π -surfaces. In the present study, this was achieved by the brush-like structural motif of the symmetrically introduced imide substituents, for which thus an entirely different temperature dependence and functionality as well have been observed compared to those known for organic solvents. Water as solvent leads not only to a significant increase of the binding strength, but opens access to supramolecular systems with novel functions (Figure 77). The entropically driven release of water molecules could be utilized in this work in order to simultaneously increase the intrinsic order in π -stacks of PBIs, which has been demonstrated by means of a temperature sensoric hydrogel. Water as a solvent for organic electronics materials has hardly been applied. However, its use could be a promising approach to achieve a highly ordered arrangement of π -conjugated molecules which is desired for such applications. Moreover, water is a suitable solvent for the preparation of supramolecular composite materials. The instantaneously formed co-aggregates have shown that the entropically driven assembly is a decisive factor for the creation of more complex supramolecular structures. Importantly, solubility properties are dramatically improved for such mixed molecular systems, thus they might be of interest for various applications, i.e. in the field of drug design. Furthermore, such mixed systems constitute a step towards the highly complex multi-molecular assemblies of nature. Because the release of water molecules should have dominant

influences in the biological self-organization as well, the herein presented heteroaggregates can be considered as model systems in this regard.

The promising applications of amphiphilic π -conjugated molecules still require an understanding of their hydrophobic effects. The broad scope of molecular synthesis might lead to further exciting discoveries in the self-assembly of amphiphilic molecules in general and π -conjugated systems in particular. To understand the involved hydrophobic effects, however, it will not be enough to obtain a thermodynamic quantification of entropic and enthalpic contributions for the considered association process. Efforts should rather be spent on investigations of the temperature dependence of these energetic contributions. Thus, for the supramolecular polymerization in water the change in heat capacity during the self-assembly may play a major role as the heat capacity change represents the thermodynamic parameter that characterizes best the hydrophobic interactions.

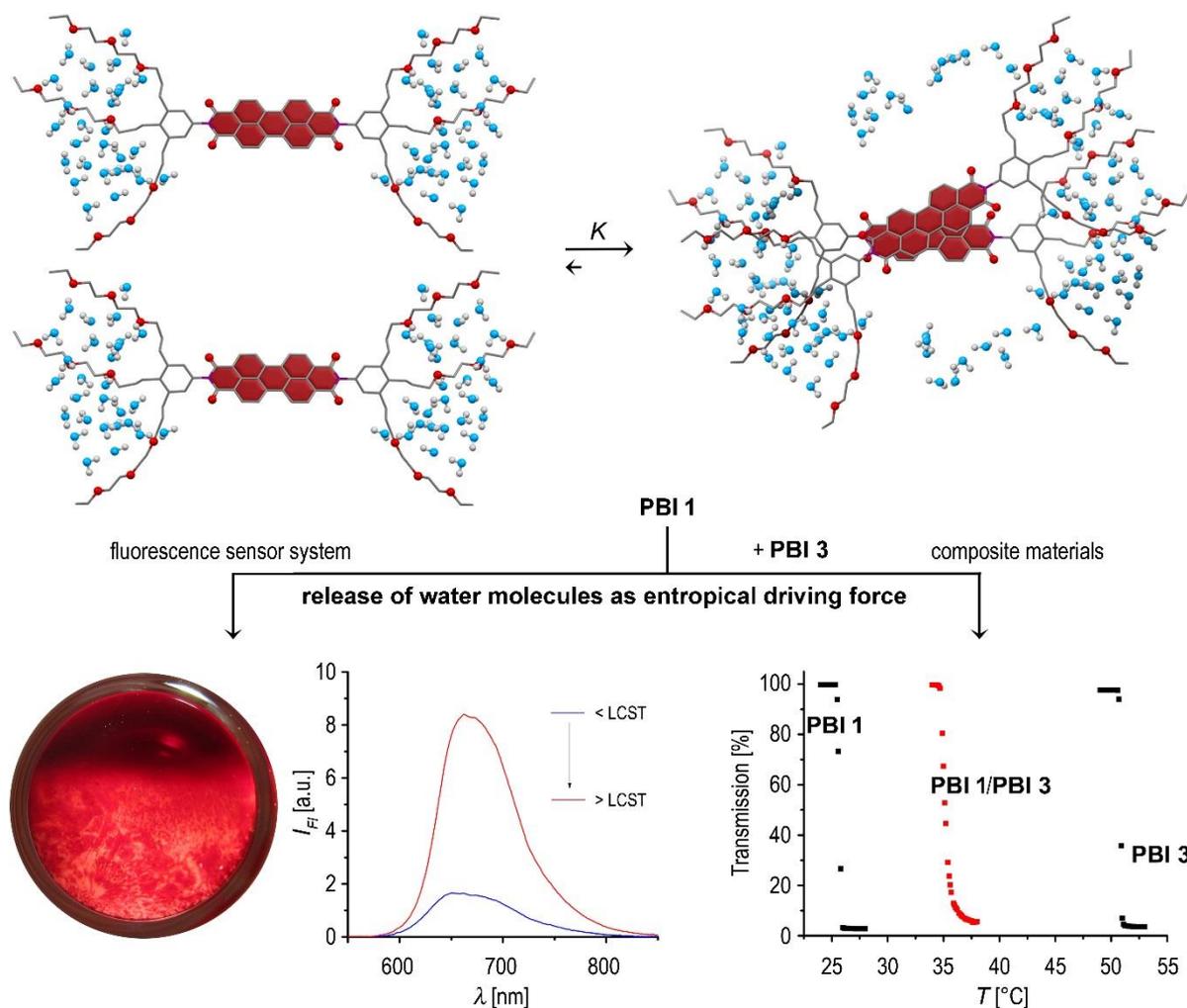


Figure 77. Schematic illustration of the physicochemical background of the self-assembly of **PBI 1** in water, namely release of water molecules from the hydration shell as well as dispersion interaction forces between the aromatic π -surfaces, for its function as thermoresponsive hydrogel and for the spontaneous formation of co-assembled composite materials.

Kapitel 6

—

Experimententeil

6.1 Verwendete Materialien und Methoden

UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Absorptionsspektren wurden an einem Lambda 35 UV/Vis, 40P UV/Vis oder 950 UV/Vis/NIR Spektrophotometer (Perkin Elmer, USA) durchgeführt. Herkömmliche Quartzglasküvetten (Hellma Analytics, Deutschland) mit Durchgangslängen von 0.05 mm, 0.2 mm, 1 mm, 2 mm, 5 mm, 10 mm und 50 mm wurden benutzt. Organische Lösungsmittel waren von spektroskopischer Reinheit, Wasser wurde vor Gebrauch über eine PURELAB classic (ELGA, Frankreich) Wasserreinigungsanlage deionisiert (Widerstand: 18.2 M Ω). Lösungsmittelmischungen wurden rechtzeitig angesetzt, um ein Abklingen der Mischwärme und die Abscheidung von Luftblasen vor Einsatz des Gemisches zu erreichen. Verdünnungsfaktoren bei der Durchführung konzentrationsabhängiger UV/Vis-Experimente wurden gravimetrisch bestimmt.

Bei temperaturabhängigen UV/Vis-Messungen wurden Dichtekorrekturen durchgeführt, falls nicht anders angegeben. Die bekannten Dichtewerte bei 28 °C, 38 °C, 48 °C für H₂O/THF, 9:1 und H₂O/THF, 8:2 wurden der Literatur entnommen^[232] und darauf basierend die unbekanntes Dichtewerte unter Annahme einer linearen Temperaturabhängigkeit^[233] berechnet. Die Temperatur wurde durch ein Perkin Elmer PTP-1+1 Peltier System bzw. ein NCP-706 Thermostat kontrolliert.

Extinktionskoeffizienten wurden gemäß des Lambert-Beer'schen Gesetzes berechnet.

Die Bestimmung der LCSTs erfolgte in 10 mm Quartzglasküvetten durch die Detektion der Transmission bei 800 nm bei einer Heizrate von 0.1 °C/min, falls nicht anders angegeben. *Cloud points* entsprechen der Temperatur, bei der die auf den kompletten Übergang normalisierte Transmission 90% betrug.

Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenzspektren wurden an einem PTI QM-4/2003 Fluoreszenzspektrometer gemessen und gegen den Photomultiplier und die Lampenintensität korrigiert. Die Fluoreszenz von Proben geringer optischer Dichte wurde unter einem rechten Winkel detektiert, bei Proben von hoher optischer Dichte wurde ein *front-face*-Aufbau (60°) verwendet. Die Spaltenbreite der beiden Monochromatoren betrug zwischen 2 und 15 nm. Im Falle monomerer Spezies wurden Polarisatoren mit horizontaler Anordnung zueinander verwendet, im Falle aggregierter Spezies wurde mit Polarisatoren, die im magischen Winkel zueinander standen, gemessen.^[234]

Fluoreszenzquantenausbeuten wurden bei einer optischen Dichte von etwa 0.05 in 10 mm Quartzglasküvetten relativ zu *N,N'*-(2,6-Diisopropylphenyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid ($\Phi_{\text{Fl}} = 1.00$ in Chloroform)^[235] als Standard bestimmt und sind als Mittelwerte für die Messung bei vier unterschiedlichen Anregungswellenlängen angegeben.

Temperaturabhängige Fluoreszenzabklingzeiten wurden mit einem FLS980 Fluoreszenzspektrometer unter Verwendung eines Picosekunden gepulsten Diodenlasers (Edinburg Instrumets, Vereinigtes Königreich) bestimmt. Die Anregungswellenlänge betrug 472.6 nm. Die Fluoreszenzintensität wurde bei 648 nm ausgelesen.

Konfokale Fluoreszenzspektren wurden mit Hilfe eines ECLIPSE LV100 POL Polarisationsmikroskop (Nikon, Japan) im Skopemodus bei zehnfacher Vergrößerung und 2 Sekunden Belichtungszeit aufgenommen. Als externe Lichtquelle diente eine Intenslight C-HGFI Quecksilberdampflampe (Nikon, Japan). Die Spektren sind aus zehn Messungen gemittelt. Der Anregungswellenlängenbereich war 380-420 nm.

Isotherme Titrationskalorimetrie

ITC-Messungen wurden an einem MicroCal VP-ITC (GE Healthcare, USA) bei 22 °C durchgeführt. Es wurde mit 307 rpm gerührt, ein Injektionsvolumen von 5 µL sowie ein Abstand zwischen den einzelnen Injektionen von 2 Minuten verwendet. Wasser als Lösungsmittel wurde vor Gebrauch mit einem MicroCal ThermoVac (GE Healthcare, USA) auf 22 °C temperiert und durch Anlegen eines Vakuums für 5 Minuten entgast. Im Falle von Lösungsmittelmischungen wurde auf das Entgasen verzichtet und stattdessen nach Herstellen der Mischung einige Stunden gewartet, um Luftblasen entstehen zu lassen. Anschließend wurde die Lösungsmittelmischung ebenfalls auf 22 °C temperiert, bevor sie zum Lösen der zu untersuchenden Moleküle verwendet wurde. Die Lösungen wurden ebenfalls auf 22 °C temperiert, bevor sie in die Injektionsspritze aufgezogen wurden.

Transmissionselektronenmikroskopie

TEM Messungen wurden an einem Siemens Elmiskop 101 Elektronenmikroskop mit einer Beschleunigungsspannung von 80 kV durchgeführt. Dazu wurde die Substanz auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetz mit 300 Maschen aufgebracht, indem eine Lösung der zu untersuchenden Probe auf das Netz pipettiert wurde und die überstehende Lösung nach einer Einwirkzeit (zwei bis zehn Minuten) mit Hilfe von Filterpapier wieder entfernt wurde. Dieser Schritt wurde wiederholt, bevor eine 0.5%ige Uranylacetatlösung zur Kontrastierung der Probe in gleicher Weise aufgebracht wurde.

Für cryo-TEM Messungen wurde das Kupfernetz (Quantifoil, Deutschland) zunächst für 120 s in einem Argonplasma (70 W Leistung, PlasmaFlecto 10 Plasmaanlage von plasma technology GmbH, Deutschland) hydrophilisiert. Unmittelbar nach Pipettieren der Probenlösung auf das hydrophilisierte Kupfernetz wurde dieses in ein CryoPlunge 3 Gerät (Gatan, USA) bei mindestens 70% Luftfeuchtigkeit eingebracht, um die Probe in flüssigem Ethan bei etwa -180 °C schlagartig zu glasieren. Die so präparierten Proben wurden in flüssigem Stickstoff aufbewahrt, bevor sie an einem FEI Titan 80-300 Transmissionselektronenmikroskop (FEI, Niederlande) bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV untersucht wurden. Ein cryo-Probenhalter (Model 626, Gatan, USA) war dazu erforderlich.

Rasterkraftelektronenmikroskopie

AFM Messungen wurden im intermittierenden Modus (*tapping*-Modus) unter Umgebungsbedingungen mit einem Rasterkraftmikroskop (Bruker AXS Multimode Nanoscope IV) durchgeführt. Silicium-Cantilever (OMCL-AC160TS) mit einer Resonanzfrequenz von 300 kHz wurden benutzt. Die Aggregatproben wurden auf muskoviten Glimmer (Mica) durch Rotationsbeschichtung aufgebracht, wenn sie vollständig gelöst vorlagen. Bei einer Temperatur der Probe oberhalb ihrer LCST wurde hochgeordnetes pyrolytisches Graphit (HOPG) als Trägersubstanz verwendet.

Rasterelektronenmikroskopie

REM Messungen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (Zeiss Ultra Plus Field Emission SEM), das mit einem GEMINI Elektronenstrahler ausgestattet war, bei einer Beschleunigungsspannung von 2-5 kV aufgenommen. Die Proben wurden auf Silicium Wafer durch *Drop-Casting* aufgetragen. Im Falle der cryo-REM-Messung wurde die Probe in flüssigem Stickstoff schockgefroren und durch mechanisches Einwirken angekratzt.

DSC

DSC-Messungen wurden an einem DSC Q1000 (TA Instruments, Deutschland) durchgeführt.

Polarisationsmikroskopie

Flüssigkristalline Texturen wurden unter einem Olympus Bx41 Polarisationsmikroskop (Olympus GmbH, Deutschland) mit einer heizbaren Probenhalterung (THMS 600, Linkam, Großbritannien) beobachtet.

Weitwinkel-Röntgenbeugung (WAXS)

Temperaturabhängige WAXS-Messungen wurden an einem Nanostar Diffraktometer (Bruker, Deutschland) mit einem VÅNTEC-2000-Detektor und einer Mikrofokusröntgenquelle (Microfocus copper anode X-ray tube Incoatec) durchgeführt. Thermotrope Proben wurden durch Faserextrusion mit einem Miniextruder präpariert und senkrecht zum einfallenden Röntgenstrahl in Mark Kapillaren (Hildenberg) gemessen. Lyotrope Proben wurden auf eine durchgängige Kapillare aufgebracht. Nach Durchlaufen der Kapillare durch die Probe wurde sie an beiden Enden abgeschmolzen und senkrecht zum einfallenden Röntgenstrahl gemessen. Alle Daten wurden mit der *Datasqueeze* Software prozessiert und ausgewertet. Silberbehenat wurde zur Kalibrierung der WAXS-Messung benutzt.

NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AV 400 (400.13 MHz für ^1H -NMR) oder an einem Bruker Avance DMX 600 (600.13 MHz für ^1H -NMR, 150.9 MHz für ^{13}C -NMR) gemessen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm-Werten angegeben und beziehen sich auf das Protonensignal des verwendeten Lösungsmittels (CDCl_3 , d^6 -THF) als internem Standard. Die Signalmultiplizitäten werden durch die Abkürzungen s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett) und m (Multipllett) wiedergegeben.

Massenspektrometrie

Hochaufgelöste ESI-TOF-Massenspektren wurden mit einem micrOTOF focus (Bruker Daltonik GmbH, Deutschland) aufgenommen.

Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden mit einem vario MICRO cube (elementar, Deutschland) gemessen.

Chromatographie

Präparative Säulenchromatographie wurde in selbstgepackten Glassäulen verschiedener Größe mit Kieselgel (Korngröße 0.035-0.070 mm, Merck) als stationäre Phase durchgeführt. Zur säulenchromatographischen Reinigung der Zielverbindungen wurden die als Laufmittel eingesetzten Lösungsmittel vor Gebrauch destilliert.

Dünnschichtchromatographie wurde auf Kieselgelplatten (60 F₂₅₄, Merck) durchgeführt.

Chemikalien

Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (TCI)

para-Bromnitrobenzol (Sigma-Aldrich)

Deuteriochloroform (Deutero GmbH)

Diethylenglycolmonoethylether (Sigma-Aldrich)

Diethylenglycolmonomethylether (Alfa Aesar)

2-Ethoxyethanol (Alfa Aesar)

Imidazol (BASF)

Naphthalintetracarbonsäurebisanhydrid (TCI)

Triethylenglycolmonomethylether (Merck)

Palladium auf Aktivkohle (Sigma-Aldrich)

Pentaethylenglycolmonomethylether (TCI)

Perylentetracarbonsäurebisanhydrid (BASF)

Propargylbromid (Acros Organics)

Reichardts Farbstoff (Sigma-Aldrich)

Serinol (Sigma-Aldrich)

Tetraethylenglycolmonomethylether (TCI)

Triethylenglycolmonoethylether (Sigma-Aldrich)

N,N'-(2,6-Diisopropylphenyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid war im Arbeitskreis vorhanden. Alle weiteren Chemikalien wurden über die Hochschullieferung bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Verwendete Lösungsmittel wurden, falls notwendig, nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet.

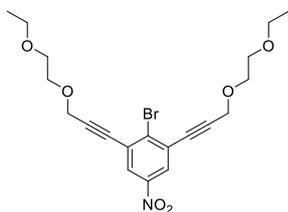
Die in dieser Arbeit untersuchten Zielverbindungen wurden stets nach säulenchromatographischer Reinigung in Dichlormethan aufgenommen, durch Zugabe von *n*-Hexan umgefällt und mittels Zentrifugation isoliert. Die Substanzen wurden zur Trocknung über ihre jeweilige LCST, insofern vorhanden, im Ölpumpenvakuum erhitzt. Die

Schwabenschwanz-Derivate, für die keine LCST detektiert wurde, wurden bei etwa 120 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Reinheit wurde stets NMR-spektroskopisch überprüft, bevor die Zielverbindungen für die in Kapitel 3 erwähnten Experimente eingesetzt wurden. Nach Gebrauch einer Zielsubstanz wurde sie erneut aufgereinigt, bevor sie wiederverwendet wurde.

6.2 Synthesen

Verbindungen 2-Bromo-1,3-diiodo-5-nitrobenzol (**36**),^[173] 3-(2-Ethoxyethoxy)prop-1-in (**41a**),^[174a] 3-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)prop-1-in (**41b**),^[174b] 3-(2-(2-Ethoxyethoxy)ethoxy)prop-1-in (**41c**),^[98] 2,5,8,11,14-Pentaoxaheptadec-16-in (**41e**),^[174b] 2,5,8,11,14,17-Hexaoxaicos-19-in (**41f**),^[174b] 2-(Dibenzylamino)propan-1,3-diol (**43**),^[139] *N,N*-Dibenzyl-2,5,8,11,15,18,21,24-octaoxapentacosan-13-amin (**44a**),^[176a] 2,5,8,11,15,18,21,24-Octaoxapentacosan-13-amin (**45a**),^[176a] 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl-4-methylbenzolsulfonat (**47a**),^[177] 2,5,8,11,14-Pentaoxahexadecan-16-yl-4-methylbenzolsulfonat (**47b**)^[177] und *N,N'*-[13-(2,5,8,11,15,18,21,24-octaoxapentacosanyl)]perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**PBI 6**)^[176a] wurden analog publizierter Vorschriften synthetisiert.

Synthese von 2-Bromo-1,3-bis(3-(2-ethoxyethoxy)prop-1-in-1-yl)-5-nitrobenzol (**37a**):
500 mg (1.10 mmol) 2-Bromo-1,3-diiodo-5-nitrobenzol (**36**) wurden mit 39 mg (55 µmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 10 mg (55 µmol) CuI in 10 mL NEt₃ unter Argonatmosphäre vorgelegt und die Lösung entgast. 339 mg (2.64 mmol) 3-(2-Ethoxyethoxy)prop-1-in (**41a**) wurden unter Rühren der Lösung langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt, bevor das Lösungsmittel entfernt wurde und der Rückstand säulenchromatographisch mit Ethylacetat/n-Hexan, 3:7 gereinigt wurde.



C₂₀H₂₄BrNO₆ (453.08)

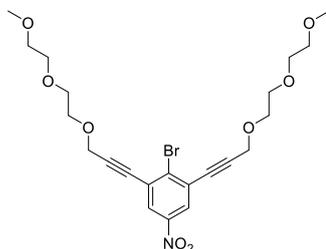
Ausbeute: 382 mg (0.84 mmol, 76 %), braunes Öl.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 8.20 (s, 2H), 4.51 (s, 4H), 3.80 (m, 4H), 3.66 (m, 4H), 3.55 (q, ³J = 7.0 Hz, 4H), 1.23 (t, ³J = 7.0 Hz, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, δ): 146.5, 135.5, 127.5,

127.1, 93.4, 83.3, 69.8, 69.8, 66.9, 59.2, 15.3. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): m/z 471.1124 $[M+NH_4]^+$, berechnet für $C_{20}H_{28}BrN_2O_6$: 471.1125.

Synthese von 2-Bromo-1,3-bis(3-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)prop-1-in-1-yl)-5-nitrobenzol (**37b**):

500 mg (0.33 mmol) 2-Bromo-1,3-diiodo-5-nitrobenzol (**36**) wurden mit 39 mg (55 μ mol) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, 21 mg (0.11 mmol) CuI in 10 mL NEt_3 unter Argonatmosphäre vorgelegt und die Lösung entgast. 435 mg (2.75 mmol) 3-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)prop-1-in (**41b**) wurden unter Rühren der Lösung langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor das Lösungsmittel entfernt wurde und der Rückstand säulenchromatographisch mit Ethylacetat/n-Hexan, 7:3 gereinigt wurde.



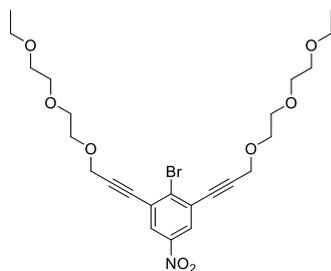
$C_{22}H_{28}BrNO_8$ (513.10)

Ausbeute: 330 mg (0.64 mmol, 58 %), braunes Öl.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.21 (s, 2H), 4.50 (s, 4H), 3.83–3.72 (m, 8H), 3.69–3.56 (m, 8H), 3.39 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ): 146.5, 135.6, 127.5, 127.1, 93.4, 83.3, 72.1, 70.8, 70.7, 69.7, 59.3, 59.2. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): m/z 536.0880 $[M+Na]^+$, berechnet für $C_{22}H_{28}BrNO_8Na$: 536.0891.

Synthese von 2-Bromo-1,3-bis(3-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)prop-1-in-1-yl)-5-nitrobenzol (**37c**):

8.65 g (19.1 mmol) 2-Bromo-1,3-diiodo-5-nitrobenzol (**36**) wurden mit 670 mg (0.95 mmol) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, 360 mg (1.89 mmol) CuI in 600 mL NEt_3 unter Argonatmosphäre vorgelegt und die Lösung entgast. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf 75 °C wurden 8.21 g (47.7 mmol) 3-(2-(2-Ethoxyethoxy)-ethoxy)prop-1-in (**41c**) unter Rühren der Lösung langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde bei 75 °C für 2 Stunden gerührt, bevor filtriert wurde, das Lösungsmittel des Filtrats entfernt wurde und der Rückstand säulenchromatographisch mit Ethylacetat/n-Hexan, 4:6 gereinigt wurde.



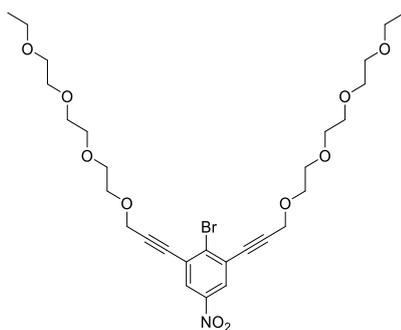
$C_{24}H_{32}BrNO_8$ (541.13)

Ausbeute: 9.38 g (17.3 mmol, 91 %), braunes Öl.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 8.21 (s, 2H), 4.51 (s, 4H), 3.83–3.72 (m, 8H), 3.68–3.60 (m, 8H), 3.54 (q, ³J = 7.0 Hz, 4H), 1.21 (t, ³J = 7.0 Hz, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, δ): 146.5, 135.6, 127.5, 127.1, 93.4, 83.3, 71.0, 70.7, 70.0, 69.8, 66.9, 59.2, 15.4. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): *m/z* 564.1200 [*M*+Na]⁺, berechnet für C₂₄H₃₂BrNO₈Na: 564.1204.

Synthese von 15,15'-((2-Bromo-5-nitro-1,3-phenylen)bis(3,6,9,12-tetraoxapentadec-14-in) (**(37d)**):

600 mg (1.32 mmol) 2-Bromo-1,3-diiodo-5-nitrobenzol (**(36)**) wurden mit 46 mg (66 μmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 25 mg (0.13 mmol) CuI in 30 mL NEt₃ unter Argonatmosphäre vorgelegt und die Lösung entgast. 630 mg (2.91 mmol) 3,6,9,12-Tetraoxapentadec-14-in (**(41d)**) wurden unter Rühren der Lösung langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor das Lösungsmittel entfernt wurde und der Rückstand säulenchromatographisch mit Ethylacetat/n-Hexan, 9:1 gereinigt wurde.



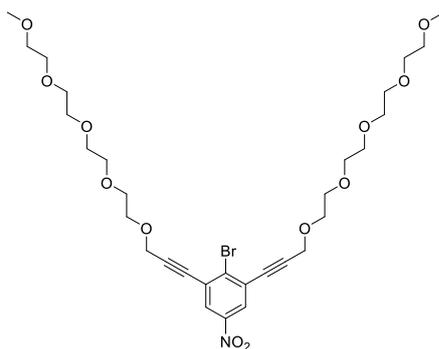
$C_{28}H_{40}BrNO_{10}$ (629.18)

Ausbeute: 759 mg (1.20 mmol, 91 %), braunes Öl.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 8.15 (s, 2H), 4.46 (s, 4H), 3.78–3.67 (m, 8H), 3.65–3.53 (m, 16H), 3.47 (q, ³J = 7.0 Hz, 4H), 1.15 (t, ³J = 7.0 Hz, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, δ): 146.4, 135.4, 127.3, 126.9, 93.3, 83.1, 70.7, 70.7, 70.6, 70.5, 69.9, 69.6, 66.7, 59.0, 15.2. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): *m/z* 647.2173 [*M*+NH₄]⁺, berechnet für C₂₈H₄₄BrN₂O₁₀: 647.2174.

Synthese von 17,17'-*(*2-Bromo-5-nitro-1,3-phenylen*)bis*(2,5,8,11,14-pentaoxaheptadec-16-in) (**37e**):

400 mg (0.98 mmol) 2-Bromo-1,3-diiodo-5-nitrobenzol (**36**) wurden mit 37 mg (53 μ mol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 10 mg (53 μ mol) CuI in 10 mL NEt₃ unter Argonatmosphäre vorgelegt und die Lösung entgast. 434 mg (1.76 mmol) 2,5,8,11,14-Pentaoxaheptadec-16-in (**41e**) wurden unter Rühren der Lösung langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 2.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor das Lösungsmittel entfernt wurde und der Rückstand säulenchromatographisch mit Dichlormethan/Methanol, 98:2 gereinigt wurde.



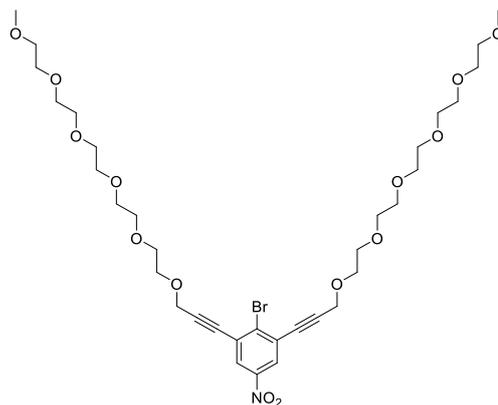
C₃₀H₄₄BrNO₁₂ (689.20)

Ausbeute: 525 mg (0.76 mmol, 86 %), braunes Öl.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 8.21 (s, 2H), 4.50 (s, 4H), 3.82–3.71 (m, 8H), 3.68–3.53 (m, 24H), 3.37 (s, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, δ): 146.5, 135.6, 127.5, 127.1, 93.4, 83.3, 72.1, 70.9, 70.8, 70.8, 70.7, 70.6, 69.7, 59.2, 59.2. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): *m/z* 712.1941 [*M*+*Na*]⁺, berechnet für C₃₀H₄₄BrNO₁₂Na: 712.1939.

Synthese von 20,20'-*(*2-Bromo-5-nitro-1,3-phenylen*)bis*(2,5,8,11,14,17-hexaoxaicos-19-in) (**37f**):

500 mg (1.10 mmol) 2-Bromo-1,3-diiodo-5-nitrobenzol (**36**) wurden mit 46 mg (66 μ mol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 12 mg (66 μ mol) CuI in 10 mL NEt₃ unter Argonatmosphäre vorgelegt und die Lösung entgast. 788 mg (2.20 mmol) 2,5,8,11,14,17-Hexaoxaicos-19-in (**41f**) wurden unter Rühren der Lösung langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 22 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor das Lösungsmittel entfernt wurde und der Rückstand säulenchromatographisch mit Dichlormethan/Methanol, 97:3 gereinigt wurde.



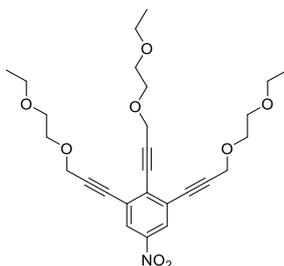
$C_{34}H_{52}BrNO_{14}$ (777.26)

Ausbeute: 752 mg (0.97 mmol, 88 %), braunes Öl.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.21 (s, 2H), 4.50 (s, 4H), 3.82–3.71 (m, 8H), 3.68–3.53 (m, 32H), 3.37 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ): 146.5, 135.5, 127.5, 127.1, 93.4, 83.2, 72.1, 70.8, 70.8, 70.8, 70.8, 70.7, 70.7, 70.6, 69.7, 59.2, 59.2. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): m/z 795.2915 [$M+NH_4$] $^+$, berechnet für $C_{34}H_{56}BrN_2O_{14}$: 795.2909.

Synthese von 1,2,3-Tris(3-(2-ethoxyethoxy)prop-1-yn-1-yl)-5-nitrobenzol (**38a**):

185 mg (0.41 mmol) 2-Bromo-1,3-bis(3-(2-ethoxyethoxy)prop-1-yn-1-yl)-5-nitrobenzol (**37a**) wurden mit 14 mg (19 μ mol) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ und 4 mg (22 μ mol) CuI in 7 mL NEt_3 unter Argonatmosphäre vorgelegt und die Lösung entgast. Die Lösung wurde dann auf 60°C erwärmt, bevor 105 mg (0.82 mmol) 3-(2-Ethoxyethoxy)prop-1-yn (**41a**) langsam zugegeben wurden. Die Reaktionsmischung wurde dann für 45 Minuten bei 80°C gerührt, anschließend das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Ethylacetat/n-Hexan, 1:1 gereinigt.



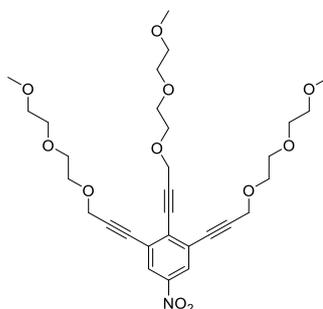
$C_{27}H_{35}NO_8$ (501.24)

Ausbeute: 101 mg (0.20 mmol, 50 %), braunes Öl.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.21 (s, 2H), 4.55 (s, 2H), 4.49 (s, 4H), 3.82–3.63 (m, 12H), 3.55 (q, $^3J = 7.0$ Hz, 6H), 3.54 (q, $^3J = 7.0$ Hz, 3H), 1.23 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6H), 1.23 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ): 146.3, 135.3, 127.5, 127.2, 126.3, 98.9, 92.4, 82.9,

82.9, 69.8, 69.6, 69.4, 66.9, 59.2, 59.1, 15.3. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): m/z 524.2253 $[M+Na]^+$, berechnet für $C_{27}H_{35}NO_8Na$: 524.2255.

Synthese von 1,2,3-Tris(3-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)prop-1-in-1-yl)-5-nitrobenzol (**38b**): 330 mg (0.64 mmol) 2-Bromo-1,3-bis(3-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)prop-1-in-1-yl)-5-nitrobenzol (**37b**) wurden mit 23 mg (32 μ mol) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ und 12 mg (66 μ mol) CuI in 10 mL NEt_3 und 5 mL THF unter Argonatmosphäre vorgelegt und die Lösung entgast. Die Lösung wurde dann auf 60°C erwärmt, bevor 132 mg (0.83 mmol) 3-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)prop-1-in (**41b**) langsam zugetropft wurden. Die Reaktionsmischung wurde dann für 2 Stunden bei 60°C gerührt, anschließend das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Dichlormethan/Methanol, 97:3 gereinigt.



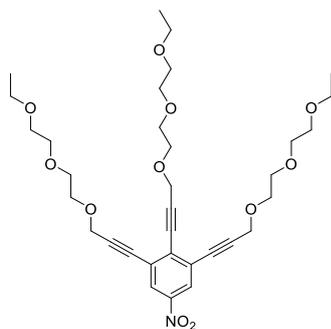
$C_{30}H_{41}NO_{11}$ (591.27)

Ausbeute: 180 mg (0.30 mmol, 48 %), braunes Öl.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.21 (s, 2H), 4.54 (s, 2H), 4.48 (s, 4H), 3.83–3.54 (m, 24H), 3.38 (s, 6H), 3.37 (s, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ): 146.5, 133.3, 127.3, 126.4, 99.0, 92.4, 83.0, 82.9, 72.1, 70.8, 70.8, 70.6, 70.6, 69.6, 69.5, 59.3, 59.2, 59.2, 59.2. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): m/z 614.2559 $[M+Na]^+$, berechnet für $C_{30}H_{41}NO_{11}Na$: 614.2572.

Synthese von 1,2,3-Tris(3-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)prop-1-in-1-yl)-5-nitrobenzol (**38c**) (analog Ref.^[98]):

420 mg (0.77 mmol) 2-Bromo-1,3-bis(3-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)prop-1-in-1-yl)-5-nitrobenzol (**37c**) wurden mit 19 mg (0.11 mmol) CuI und 168 mg (0.98 mmol) 3-(2-(2-Ethoxyethoxy)-ethoxy)prop-1-in (**41c**) in 25 mL iPr_2NH unter Argonatmosphäre vorgelegt und die Lösung entgast. Die Lösung wurde dann auf 75°C erwärmt, bevor 31 mg (43 μ mol) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ zugegeben wurden. Die Reaktionsmischung wurde dann für 3 Stunden bei 75°C gerührt, anschließend das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Ethylacetat/n-Hexan, 95:5 gereinigt.

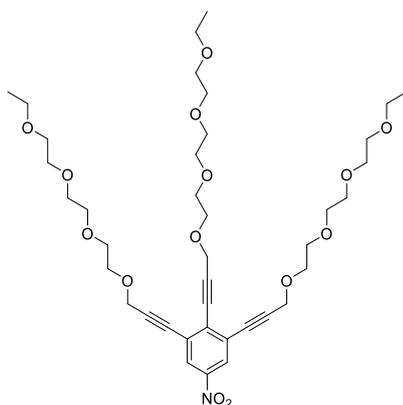


$C_{33}H_{47}NO_{11}$ (633.31)

Ausbeute: 327 mg (0.52 mmol, 66 %), braunes Öl.

Synthese von 15,15',15''-(5-Nitrobenzol-1,2,3-triyl)tris(3,6,9,12-tetraoxapentadec-14-in) (**38d**):

759 mg (1.20 mmol) 15,15'-(2-Bromo-5-nitro-1,3-phenylen)bis(3,6,9,12-tetraoxapentadec-14-in) (**37d**) wurden mit 45 mg (84 μ mol) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ und 23 mg (0.12 mmol) CuI in 10 mL NEt_3 und 5 mL THF unter Argonatmosphäre vorgelegt und die Lösung entgast. Die Lösung wurde dann auf 75°C erwärmt, bevor 364 mg (1.69 mmol) 3,6,9,12-Tetraoxapentadec-14-in (**41d**) langsam zugetropft wurden. Die Reaktionsmischung wurde dann für 2 Stunden bei 75°C gerührt, anschließend das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Dichlormethan/Methanol, 98.5:1.5 gereinigt.



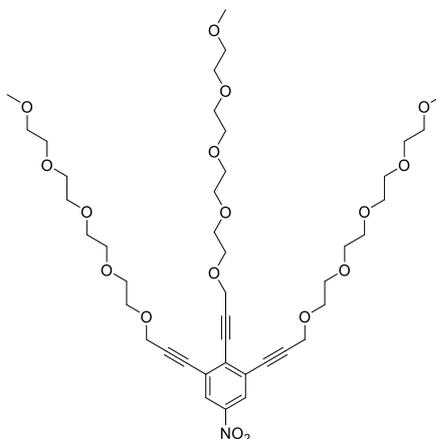
$C_{39}H_{59}NO_{14}$ (765.39)

Ausbeute: 410 mg (0.54 mmol, 45 %), braunes Öl.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.19 (s, 2H), 4.52 (s, 2H), 4.46 (s, 4H), 3.81–3.55 (m, 36H), 3.50 (q, $^3J = 7.0$ Hz, 4H), 3.50 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 2H), 1.19 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6H), 1.19 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ): 146.4, 133.3, 127.3, 126.3, 98.9, 92.4, 82.9, 82.9, 70.8, 70.7, 70.7, 70.6, 70.5, 70.0, 69.6, 69.4, 66.8, 59.2, 59.1, 15.3. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): m/z 783.4279 [$M+NH_4$] $^+$, berechnet für $C_{39}H_{63}N_2O_{14}$: 783.4274.

Synthese von 17,17',17''-(5-Nitrobenzol-1,2,3-triyl)tris(2,5,8,11,14-pentaoxaheptadec-16-in) (**38e**):

280 mg (0.41 mmol) 17,17'-(2-Bromo-5-nitro-1,3-phenylen)bis(2,5,8,11,14-pentaoxaheptadec-16-in) (**37e**) wurden mit 15 mg (20 μ mol) Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 8 mg (41 μ mol) CuI in 10 mL NEt₃ unter Argonatmosphäre vorgelegt und die Lösung entgast. Die Lösung wurde dann auf 75°C erwärmt, bevor 130 mg (0.53 mmol) 2,5,8,11,14-Pentaoxaheptadec-16-in (**41e**) langsam zugegeben wurden. Die Reaktionsmischung wurde dann für 1.5 Stunden bei 75°C gerührt, anschließend das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Dichlormethan/Methanol, 96:4 gereinigt.



C₄₂H₆₅NO₁₇ (855.43)

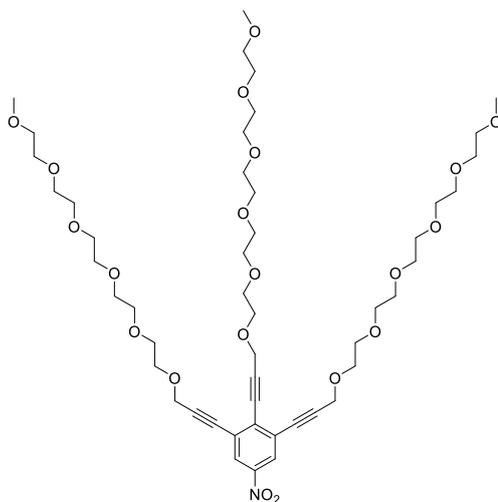
Ausbeute: 220 mg (0.26 mmol, 64 %), braunes Öl.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 8.21 (s, 2H), 4.53 (s, 4H), 4.48 (s, 4H), 3.82–3.53 (m, 48H), 3.38 (s, 3H), 3.37 (s, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, δ): 146.5, 133.3, 127.3, 126.4, 99.0, 92.5, 82.9, 82.9, 72.1, 70.9, 70.8, 70.8, 70.8, 70.7, 70.7, 70.6, 70.6, 69.6, 69.5, 59.3, 59.2, 59.2. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): *m/z* 878.4145 [*M*+Na]⁺, berechnet für C₄₂H₆₅NO₁₇Na: 878.4145.

Synthese von 20,20',20''-(5-Nitrobenzol-1,2,3-triyl)tris(2,5,8,11,14,17-hexaoxaicos-19-in) (**38f**):

700 mg (0.90 mmol) 20,20'-(2-Bromo-5-nitro-1,3-phenylen)bis(2,5,8,11,14,17-hexaoxaicos-19-in) (**37f**) wurden mit 32 mg (45 μ mol) Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 17 mg (90 μ mol) CuI in 20 mL NEt₃ und 5 mL THF unter Argonatmosphäre vorgelegt und die Lösung entgast. Die Lösung wurde dann auf 70°C erwärmt, bevor 340 mg (1.17 mmol) 2,5,8,11,14,17-Hexaoxaicos-19-in (**41f**) langsam zugegeben wurden. Die Reaktionsmischung wurde dann für 2.5 Stunden bei

70°C gerührt, anschließend das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Dichlormethan/Methanol, 96:4 gereinigt.



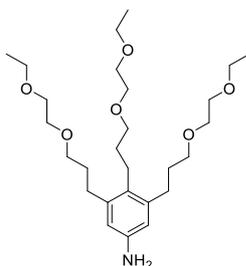
$C_{48}H_{77}NO_{20}$ (987.50)

Ausbeute: 321 mg (0.32 mmol, 33 %), braunes Öl.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.20 (s, 2H), 4.53 (s, 4H), 4.47 (s, 4H), 3.81–3.52 (m, 60H), 3.37 (2 x s, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ): 146.5, 133.3, 127.3, 126.4, 99.0, 92.5, 82.9, 82.9, 72.1, 70.8, 70.8, 70.8, 70.7, 70.7, 70.7, 70.6, 70.6, 69.6, 69.4, 59.2, 59.2, 59.2. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): m/z 1005.5382 [$M+NH_4$] $^+$, berechnet für $C_{48}H_{81}N_2O_{20}$: 1005.5377.

Synthese von 3,4,5-Tris(3-(2-ethoxyethoxy)propyl)anilin (**39a**):

300 mg (0.60 mmol) 1,2,3-Tris(3-(2-ethoxyethoxy)prop-1-in-1-yl)-5-nitrobenzol (**38a**) wurden in 20 mL einer entgasten Mischung aus Ethylacetat und Ethanol (5:1) mit 250 mg Pd/C im Autoklaven unter H_2 -Atmosphäre (10 bar) für zwei Tage gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend über Celite filtriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Ethylacetat aufgereinigt.



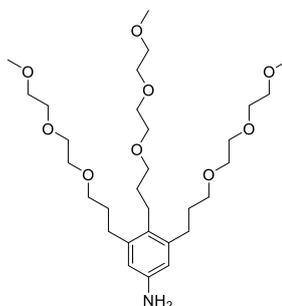
$C_{27}H_{49}NO_6$ (483.36)

Ausbeute: 175 mg (0.36 mmol, 60 %), gelbbraunes Öl.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 6.40 (s, 2H), 3.59–3.47 (m, 24H), 2.57 (m, 6H), 1.84 (m, 4H), 1.70 (m, 2H), 1.21 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6H), 1.20 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , δ): 143.9, 141.4, 128.6, 114.5, 71.4, 71.0, 70.4, 70.3, 70.0, 70.0, 66.8, 66.8, 31.4, 31.3, 29.4, 24.4, 15.3. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): m/z 483.3556 $[M]^+$, berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{49}\text{NO}_6$: 483.3554.

Synthese von 3,4,5-Tris(3-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)propyl)anilin (**39b**):

180 mg (0.30 mmol) 1,2,3-Tris(3-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)prop-1-in-1-yl)-5-nitrobenzol (**38b**) wurden in 20 mL entgastem Ethylacetat mit 100 mg Pd/C im Autoklaven unter H_2 -Atmosphäre (10 bar) für drei Tage gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend über Celite filtriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Dichlormethan/Methanol, 97:3 aufgereinigt.



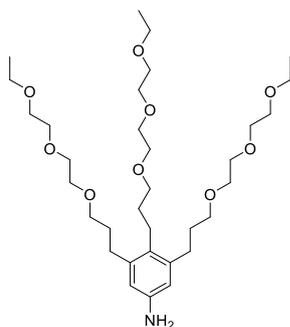
$\text{C}_{30}\text{H}_{55}\text{NO}_9$ (573.39)

Ausbeute: 137 mg (0.24 mmol, 80 %), braunes Öl.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 6.46 (s, 2H), 3.68–3.46 (m, 30H), 3.38 (s, 6H), 3.38 (s, 3H), 2.57 (m, 6H), 1.83 (m, 4H), 1.70 (m, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , δ): 143.1, 141.4, 129.1, 115.1, 72.1, 71.4, 70.9, 70.8, 70.8, 70.7, 70.4, 70.3, 59.2, 59.2, 31.5, 31.2, 29.4, 24.5. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): m/z 574.3952 $[M+H]^+$, berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{NO}_9$: 574.3950.

Synthese von 3,4,5-Tris(3-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)propyl)anilin (**39c**) (analog Ref.^[98]):

1.00 g (1.58 mmol) 1,2,3-Tris(3-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)prop-1-in-1-yl)-5-nitrobenzol (**38c**) wurden in 20 mL entgastem Ethylacetat mit 800 mg Pd/C im Autoklaven unter H_2 -Atmosphäre (9 bar) für drei Tage gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend über Celite filtriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Dichlormethan/Methanol, 97:3 aufgereinigt.



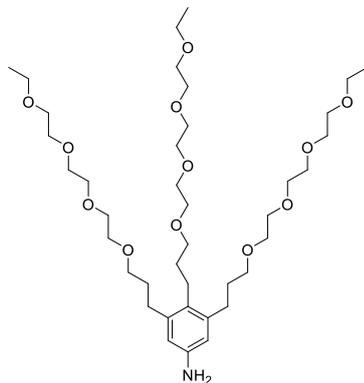
$C_{33}H_{61}NO_9$ (615.43)

Ausbeute: 910 mg (1.48 mmol, 94 %), gelbbraunes Öl.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ):

Synthese von 3,4,5-Tri(3,6,9,12-tetraoxapentadecan-15-yl)anilin (**39d**):

218 mg (0.28 mmol) 15,15',15''-(5-Nitrobenzol-1,2,3-triyl)tris(3,6,9,12-tetraoxapentadec-14-in) (**38d**) wurden in 20 mL einer entgasten Mischung aus Ethylacetat und Ethanol (3:1) mit 100 mg Pd/C im Autoklaven unter H_2 -Atmosphäre (10 bar) für drei Tage gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend über Celite filtriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Dichlormethan/Methanol, 96:4 aufgereinigt.



$C_{39}H_{73}NO_{12}$ (747.51)

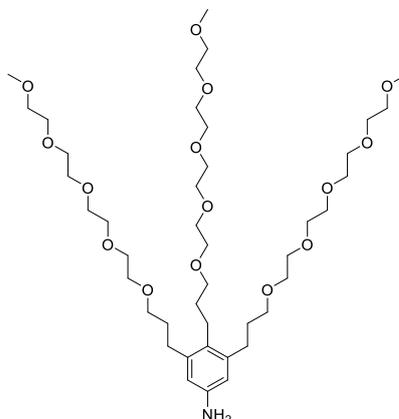
Ausbeute: 112 mg (0.15 mmol, 54 %), braunes Öl.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 6.49 (s, 2H), 3.67–3.43 (m, 48H), 2.56 (m, 6H), 1.82 (m, 4H), 1.69 (m, 2H), 1.19 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3H), 1.18 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ): 142.3, 141.3, 129.5, 115.5, 71.3, 70.8, 70.8, 70.8, 70.7, 70.3, 70.2, 69.9, 66.8, 66.8, 31.5, 31.1, 29.4, 24.5, 15.3, 15.3. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): m/z 748.5199 $[M+H]^+$, berechnet für $C_{39}H_{74}NO_{12}$: 748.5206.

Synthese von 3,4,5-Tri(2,5,8,11,14-pentaoxaheptadecan-17-yl)anilin (**39e**):

210 mg (0.25 mmol) 17,17',17''-(5-Nitrobenzol-1,2,3-triyl)tris(2,5,8,11,14-pentaoxaheptadec-16-in) (**38e**) wurden in 20 mL entgastem Ethylacetat mit 100 mg Pd/C im

Autoklaven unter H₂-Atmosphäre (10 bar) für vier Tage gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend über Celite filtriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Dichlormethan/Methanol, 95:5 aufgereinigt.



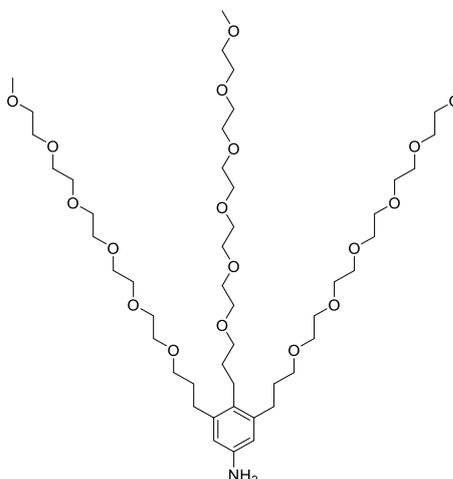
C₄₂H₇₉NO₁₅ (837.54)

Ausbeute: 150 mg (0.18 mmol, 72 %), braunes Öl.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 6.39 (s, 2H), 3.67–3.45 (m, 54H), 3.36 (s, 6H), 3.36 (s, 3H), 2.55 (m, 6H), 1.82 (m, 4H), 1.69 (m, 2H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, δ): 144.1, 141.3, 128.2, 114.5, 72.1, 71.4, 70.9, 70.8, 70.8, 70.7, 70.7, 70.7, 70.6, 70.3, 70.2, 59.2, 31.5, 31.2, 29.4, 24.4. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): *m/z* 838.5524 [*M+H*]⁺, berechnet für C₄₂H₈₀NO₁₅: 838.5523.

Synthese von 3,4,5-Tri(2,5,8,11,14,17-hexaoxaicosan-20-yl)anilin (**39f**):

162 mg (0.16 mmol) 20,20',20''-(5-Nitrobenzol-1,2,3-triyl)tris(2,5,8,11,14,17-hexaoxaicos-19-in) (**38f**) wurden in 21 mL entgastem Lösungsmittelgemisch Ethylacetat/Ethanol, 2:1 mit 50 mg Pd/C im Autoklaven unter H₂-Atmosphäre (10 bar) für drei Tage gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend über Celite filtriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Dichlormethan/Methanol, 94:6 aufgereinigt.



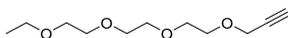
$C_{48}H_{91}NO_{18}$ (969.62)

Ausbeute: 112 mg (0.12 mmol, 75 %), braunes Öl.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 6.39 (s, 2H), 3.73–3.46 (m, 66H), 3.37 (s, 9H), 2.55 (m, 6H), 1.82 (m, 4H), 1.69 (m, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ): 144.2, 141.3, 128.3, 114.6, 72.8, 72.1, 72.1, 71.4, 70.9, 70.8, 70.8, 70.8, 70.8, 70.8, 70.7, 70.7, 70.7, 70.7, 70.7, 70.5, 70.3, 70.3, 59.2, 31.5, 31.3, 29.5, 24.4. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): m/z 970.6316 $[M+H]^+$, berechnet für $C_{48}H_{92}NO_{18}$: 970.6309.

Synthese von 3,6,9,12-Tetraoxapentadec-14-in (**41d**) (analog Ref.^[174]):

5.00 g (28.0 mmol) Triethylenglycolmonomethylether (**40d**) wurden in 100 mL trockenem THF gelöst und auf 0°C abgekühlt. 2.24 g einer 60%igen NaH-Suspension in Toluol (27.9 mmol) wurden langsam zugegeben und die Mischung für eine Stunde bei 0°C gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr ersichtlich war. Anschließend wurden 4.00 g (33.6 mmol, 3.00 mL) Propargylbromid langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde eine Stunde bei 0°C gerührt und weitere vier Stunden bei Raumtemperatur. Nicht abreagiertes Natriumhydrid wurde durch Zugabe von Isopropanol und Methanol zur Reaktion gebracht, bevor die Reaktionsmischung abfiltriert wurde und der Rückstand mit THF gewaschen wurde. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Ethylacetat/n-Hexan, 6:4 aufgereinigt.



$C_{11}H_{20}O_4$ (216.14)

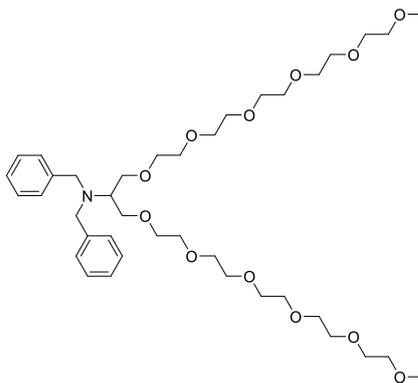
Ausbeute: 5.11 g (23.6 mmol, 84 %), farbloses Öl.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 4.21 (d, $^4J = 2.4$ Hz, 2H), 3.72–3.58 (m, 12H), 3.53 (q, $^3J = 7.0$ Hz, 2H), 2.42 (t, $^4J = 2.4$ Hz, 1H), 1.21 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ): 77.4, 74.7, 70.9, 70.8, 70.8, 70.6, 70.0, 69.3, 66.8, 58.6, 15.4. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): m/z 239.1263 $[M+Na]^+$, berechnet für $C_{11}H_{20}O_4Na$: 239.1254.

Synthese von *N,N*-Dibenzyl-2,5,8,11,14,17,21,24,27,30,33,36-dodecaoxaheptatriacontan-19-amin (**44b**) (analog Ref.^[176a]):

485 mg (1.79 mmol) 2-(Dibenzylamino)propan-1,3-diol (**43**) wurden in 10 mL trockenem THF bei 0°C unter Argonatmosphäre vorgelegt. 716 mg einer 60%igen NaH-Suspension in Toluol (8.93 mmol) wurden portionsweise zugegeben und die Mischung solange bei 0°C gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr ersichtlich war. Dann wurden 1.60 g (3.93 mmol) 2,5,8,11,14-Pentaoxahexadecan-16-yl-4-methylbenzolsulfonat (**47b**) langsam zugetropft. Nach beendeter

Zugabe wurde die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nicht abreagiertes Natriumhydrid wurde durch Zugabe von Methanol zur Reaktion gebracht. Zur Reaktionsmischung wurde schließlich Wasser und Dichlormethan gegeben und die beiden Phasen im Scheidetrichter getrennt. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde schließlich entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Ethylacetat/Methanol, 97:5 gereinigt.



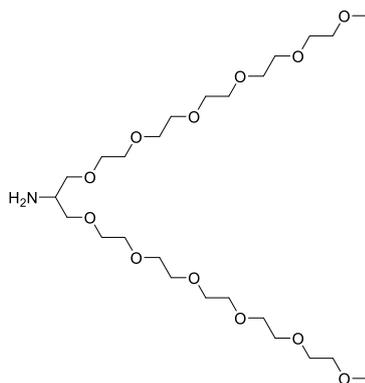
$C_{39}H_{65}NO_{12}$ (739.45)

Ausbeute: 1.13 g (1.53 mmol, 85 %), farbloses Öl.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 7.36 (m, 4H), 7.25 (m, 4H), 7.17 (m, 2H), 3.77 (s, 4H), 3.66–3.51 (m, 44H), 3.35 (s, 6H), 3.07 (m, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ): 140.9, 128.8, 128.2, 126.8, 72.0, 70.7, 70.7, 70.7, 70.7, 70.6, 70.6, 70.5, 59.1, 56.4, 55.3. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): m/z 740.4582 [$M+H$] $^+$, berechnet für $C_{39}H_{66}NO_{12}$: 740.4580.

Synthese von 2,5,8,11,14,17,21,24,27,30,33,36-Dodecaoxaheptatriacontan-19-amin (**45b**) (analog Ref.^[176a]):

520 mg (0.70 mmol) *N,N*-Dibenzyl-2,5,8,11,14,17,21,24,27,30,33,36-dodecaoxaheptatriacontan-19-amin (**44b**) wurden in 10 mL entgastem MeOH mit 100 mg Pd/C im Autoklaven unter H_2 -Atmosphäre (7 bar) für 20 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend über Celite filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Zur Beseitigung von Celiteresten wurde der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, filtriert und abschließend das Lösungsmittel wieder entfernt.



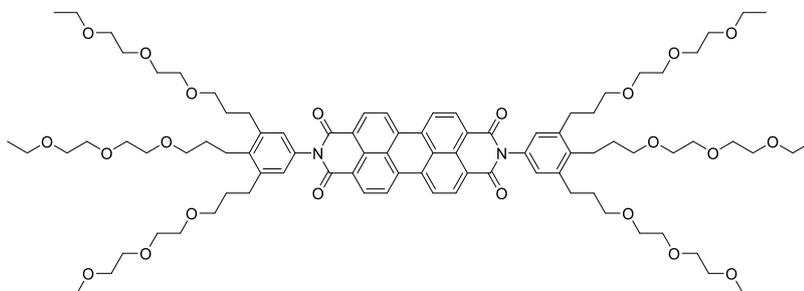
$C_{25}H_{53}NO_{12}$ (559.36)

Ausbeute: 378 mg (0.68 mmol, 97 %), farbloses Öl.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 3.64–3.58 (m, 36H), 3.53–3.49 (m, 8H), 3.35 (s, 6H), 3.21 (m, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ): 73.0, 72.0, 70.7, 70.7, 70.7, 70.7, 70.6, 70.6, 70.5, 59.1, 51.0. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): m/z 560.3640 [$M+H$] $^+$, berechnet für $C_{25}H_{54}NO_{12}$: 560.3641.

Synthese von *N,N'*-[3,4,5-Tris(3-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)propyl)phenyl]-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**PBI 1**) (analog Ref.^[178]):

114 mg (0.29 mmol) 3,4:9,10-Perylentetracarbonsäurebisimid (**48**), 430 mg (0.70 mmol) 3,4,5-Tris(3-(2-(2-Ethoxyethoxy)ethoxy)propyl)anilin (**39c**), 213 mg (1.16 mmol) $Zn(OAc)_2$ und 2 g Imidazol wurden unter Stickstoffatmosphäre auf 100 °C erhitzt und über Nacht gerührt. Nach Zugabe von wenig Methanol wurde die Reaktionsmischung in 1 N HCl aufgenommen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde anschließend mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Das organische Lösungsmittel wurde schließlich entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Dichlormethan/Methanol, 97:3 gereinigt und **PBI 1** wie auf den Seiten 181 und 182 allgemein beschrieben isoliert.



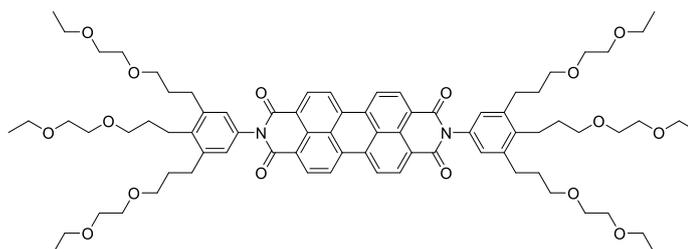
$C_{90}H_{126}N_2O_{22}$ (1586.88)

Ausbeute: 425 mg (0.27 mmol, 93 %), roter, wachsartiger Feststoff.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8.75 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 4H), 8.70 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 4H), 7.01 (s, 4H), 3.71–3.46 (m, 72H), 2.77 (m, 12H), 1.93 (m, 8H), 1.84 (m, 4H), 1.23 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6H), 1.17 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 12H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , δ): 163.8, 141.7, 139.1, 135.2, 132.7, 132.0, 130.0, 127.0, 126.9, 123.9, 123.5, 71.4, 71.0, 70.9, 70.9, 70.8, 70.8, 70.5, 70.3, 70.1, 70.0, 66.8, 66.8, 31.0, 30.9, 29.4, 25.3, 15.4, 15.3.

Synthese von *N,N'*-[3,4,5-Tris(3-(2-ethoxyethoxy)propyl)phenyl]-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**PBI 2**):

68 mg (0.17 mmol) 3,4:9,10-Perylentetracarbonsäurebisimid (**48**), 170 mg (0.35 mmol) (3,4,5-Tris(3-(2-ethoxyethoxy)propyl)anilin (**39a**), 250 mg (1.36 mmol) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ und 2 g Imidazol wurden unter Stickstoffatmosphäre auf 100 °C erhitzt und für vier Stunden gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde wenig Methanol zur noch heißen Reaktionsmischung gegeben, um das Auskristallisieren des Imidazols zu verhindern, so dass die Reaktionsmischung nach Abkühlen auf Raumtemperatur säulenchromatographisch mit Dichlormethan/Methanol, 97:3 gereinigt werden konnte. **PBI 2** wurde wie auf den Seiten 181 und 182 allgemein beschrieben isoliert.



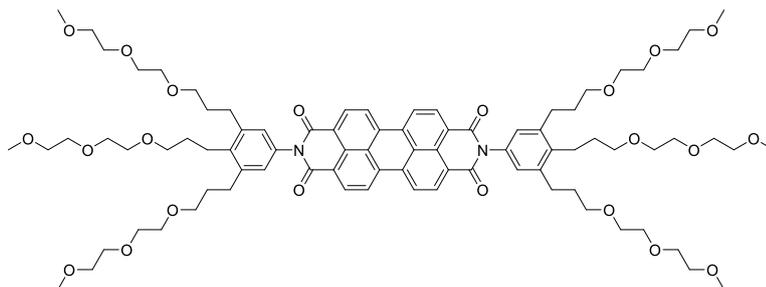
$\text{C}_{78}\text{H}_{102}\text{N}_2\text{O}_{16}$ (1322.72)

Ausbeute: 182 mg (0.14 mmol, 82 %), roter, wachsartiger Feststoff.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8.74 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 4H), 8.69 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 4H), 7.02 (s, 4H), 3.65–3.48 (m, 48H), 2.78 (m, 12H), 1.94 (m, 8H), 1.85 (m, 4H), 1.24 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6H), 1.17 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 12H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , δ): 163.8, 141.7, 139.1, 135.1, 132.7, 132.0, 130.0, 127.0, 126.9, 123.9, 123.5, 71.4, 70.8, 70.5, 70.3, 70.1, 70.0, 66.9, 66.8, 31.0, 30.8, 29.4, 25.3, 15.4, 15.4. CHN (%): berechnet für $\text{C}_{78}\text{H}_{102}\text{N}_2\text{O}_{16}$: C, 70.78; H, 7.77; N, 2.12; gefunden: C, 70.85; H, 7.77; N, 2.07. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): m/z 1323.7313 [$M+H$] $^+$, berechnet für $\text{C}_{78}\text{H}_{103}\text{N}_2\text{O}_{16}$: 1323.7302.

Synthese von *N,N'*-[3,4,5-Tris(3-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)propyl)phenyl]-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**PBI 3**):

77 mg (0.20 mmol) 3,4:9,10-Perylentetracarbonsäurebisanhydrid (**48**), 250 mg (0.44 mmol) 3,4,5-Tris(3-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)propyl)anilin (**39b**), 143 mg (0.79 mmol) Zn(OAc)₂ und 3 g Imidazol wurden unter Stickstoffatmosphäre auf 100 °C erhitzt und für sechs Stunden gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde wenig Methanol zur noch heißen Reaktionsmischung gegeben, um das Auskristallisieren des Imidazols zu verhindern, so dass die Reaktionsmischung nach Abkühlen auf Raumtemperatur säulenchromatographisch mit Dichlormethan/Methanol, 97:3 gereinigt werden konnte. **PBI 3** wurde wie auf den Seiten 181 und 182 allgemein beschrieben isoliert.



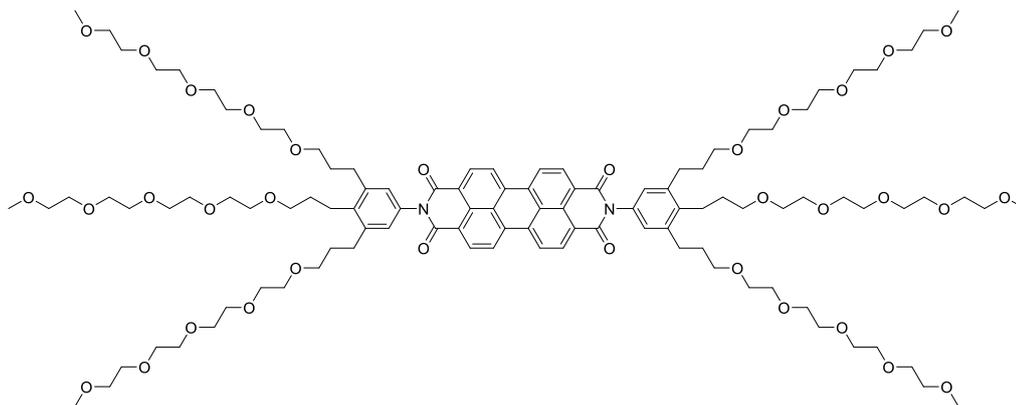
C₈₄H₁₁₄N₂O₂₂ (1502.79)

Ausbeute: 231 mg (0.15 mmol, 75 %), roter, wachsartiger Feststoff.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 8.75 (d, ³J = 8.0 Hz, 4H), 8.70 (d, ³J = 8.2 Hz, 4H), 7.01 (s, 4H), 3.72–3.50 (m, 60H), 3.40 (s, 6H), 3.34 (s, 12H), 2.77 (m, 12H), 1.93 (m, 8H), 1.84 (m, 4H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, δ): 163.8, 141.7, 139.0, 135.1, 132.7, 132.0, 130.0, 126.9, 126.9, 123.8, 123.5, 72.2, 72.1, 71.4, 70.9, 70.8, 70.8, 70.7, 70.5, 70.3, 59.3, 59.2, 31.0, 30.8, 29.4, 25.3. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): *m/z* 1503.7933 [*M+H*]⁺, berechnet für C₈₄H₁₁₅N₂O₂₂: 1503.7936.

Synthese von *N,N'*-[3,4,5-Tri(2,5,8,11,14-pentaoxaheptadecan-17-yl)phenyl]-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**PBI 4**):

32 mg (89 μmol) 3,4:9,10-Perylentetracarbonsäurebisanhydrid (**48**), 150 mg (0.18 mmol) 3,4,5-Tri(2,5,8,11,14-pentaoxaheptadecan-17-yl)anilin (**39e**), 66 mg (0.36 mmol) Zn(OAc)₂ und 2 g Imidazol wurden unter Stickstoffatmosphäre auf 100 °C erhitzt und für 14 Stunden gerührt. Nach Zugabe von wenig Methanol wurde die Reaktionsmischung in 1 N HCl aufgenommen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde anschließend mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Das organische Lösungsmittel wurde schließlich entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Dichlormethan/Methanol, 95:5 gereinigt, wobei der Methanolanteil sukzessive erhöht wurde. **PBI 4** wurde wie auf den Seiten 181 und 182 allgemein beschrieben isoliert.



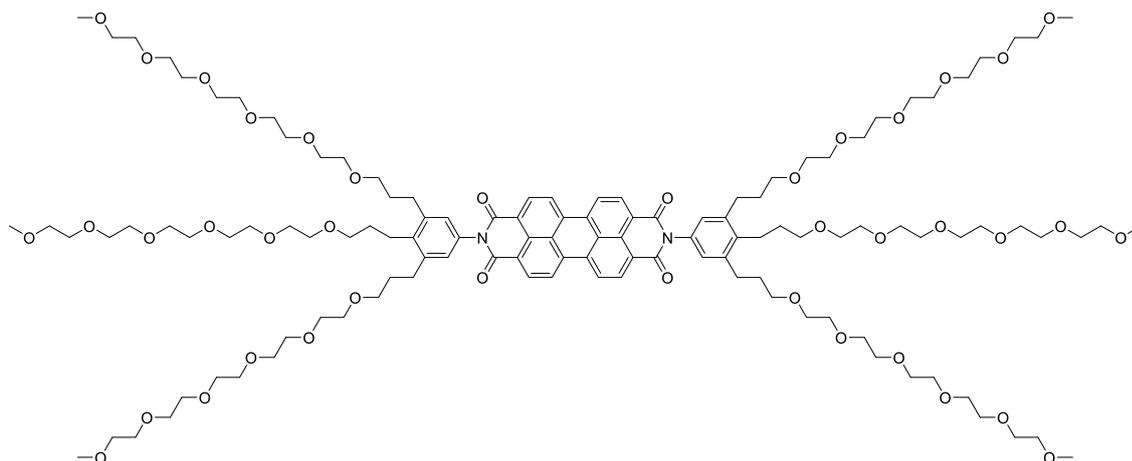
$C_{108}H_{162}N_2O_{34}$ (2031.10)

Ausbeute: 85 mg (42 μ mol, 47 %), roter, wachsartiger Feststoff.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.75 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 4H), 8.71 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 4H), 7.01 (s, 4H), 3.70–3.51 (m, 108H), 3.38 (s, 6H), 3.35 (s, 12H), 2.77 (m, 12H), 1.93 (m, 8H), 1.84 (m, 4H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ): 163.8, 141.7, 139.0, 135.2, 132.7, 132.0, 130.0, 127.0, 126.9, 123.9, 123.5, 72.2, 72.1, 70.9, 70.8, 70.8, 70.8, 70.8, 70.7, 70.7, 70.4, 70.3, 59.2, 59.2, 31.0, 30.9, 29.4, 25.3. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): m/z 2032.1102 [$M+H$] $^+$, berechnet für $C_{108}H_{163}N_2O_{34}$: 2032.1082. CHN (%): berechnet für $C_{108}H_{163}N_2O_{34}$: C, 63.82; H, 8.03; N, 1.38; gefunden: C, 63.60; H, 7.79; N, 1.59.

Synthese von *N,N'*-[3,4,5-Tri(2,5,8,11,14,17-hexaoxaicosan-20-yl)phenyl]-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**PBI 5**):

23.6 mg (60 μ mol) 3,4:9,10-Perylentetracarbonsäurebisimid (**48**), 123 mg (0.13 mmol) 3,4,5-Tri(2,5,8,11,14,17-hexaoxaicosan-20-yl)anilin (**39f**), 44 mg (0.24 mmol) $Zn(OAc)_2$ und 1 g Imidazol wurden unter Stickstoffatmosphäre auf 100 °C erhitzt und für 5 Stunden gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde wenig Methanol zur noch heißen Reaktionsmischung gegeben, um das Auskristallisieren des Imidazols zu verhindern, so dass die Reaktionsmischung nach Abkühlen auf Raumtemperatur säulenchromatographisch mit Dichlormethan/Methanol, 94:6 gereinigt werden konnte. **PBI 5** wurde wie auf den Seiten 181 und 182 allgemein beschrieben isoliert.



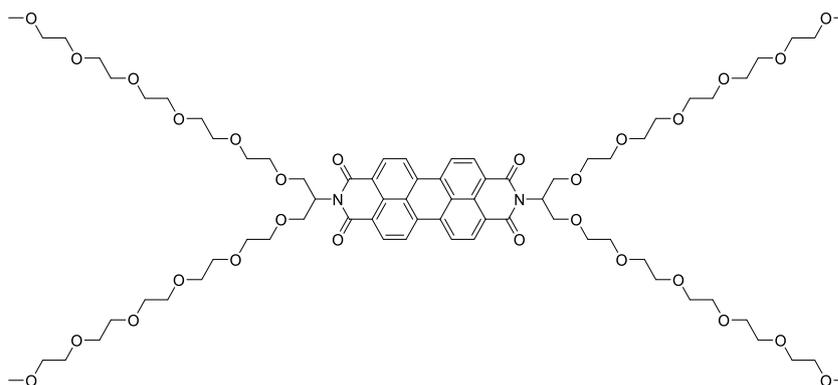
$C_{120}H_{186}N_2O_{40}$ (2295.26)

Ausbeute: 116 mg (51 μ mol, 85 %), roter, wachsartiger Feststoff.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.75 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 4H), 8.72 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 4H), 7.01 (s, 4H), 3.73–3.52 (m, 132H), 3.36 (s, 6H), 3.35 (s, 12H), 2.77 (m, 12H), 1.93 (m, 8H), 1.83 (m, 4H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ): 163.8, 141.7, 139.0, 135.1, 132.7, 132.0, 130.0, 126.9, 126.9, 123.8, 123.5, 72.1, 72.1, 70.8, 70.8, 70.7, 70.7, 70.7, 70.7, 70.6, 70.4, 70.2, 59.2, 59.2, 30.9, 30.8, 29.4, 25.3. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): m/z 2296.2659 [$M+H$] $^+$, berechnet für $C_{120}H_{187}N_2O_{40}$: 2296.2655.

Synthese von *N,N'*-Di-[19-(2,5,8,11,14,17,21,24,27,30,33,36-dodecaoxaheptatriacontanyl)]-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**PBI 7**) (analog Ref.^[176a]):

64 mg (0.16 mmol) 3,4:9,10-Perylentetracarbonsäurebisimid (**48**), 200 mg (0.36 mmol), 2,5,8,11,14,17,21,24,27,30,33,36-Dodecaoxaheptatriacontan-19-amin (**45b**), 120 mg (0.65 mmol) $Zn(OAc)_2$ und 1.7 g Imidazol wurden unter Stickstoffatmosphäre auf 100 °C erhitzt und für 17 Stunden gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde wenig Ethanol zur noch heißen Reaktionsmischung gegeben, um das Auskristallisieren des Imidazols zu verhindern, so dass die Reaktionsmischung nach Abkühlen auf Raumtemperatur säulenchromatographisch mit Dichlormethan/Methanol, 97:3 gereinigt werden konnte. **PBI 7** wurde wie auf den Seiten 181 und 182 allgemein beschrieben isoliert.



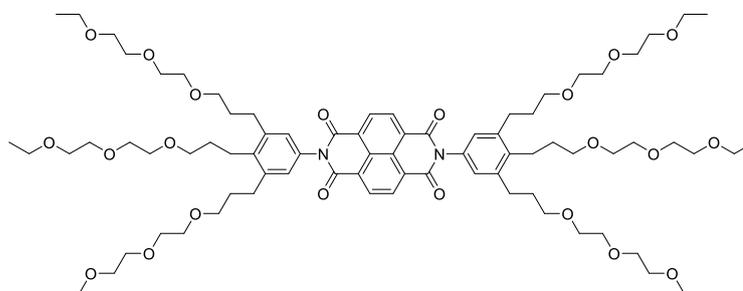
$C_{74}H_{110}N_2O_{28}$ (1474.72)

Ausbeute: 125 mg (85 μ mol, 53 %), roter, wachsartiger Feststoff.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.64 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 4H), 8.61 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 4H), 5.69 (tt, $^3J = 6.0$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz, 2H), 4.18 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^2J = 10.6$ Hz, 4H), 3.97 (dd, $^3J = 5.9$ Hz, $^2J = 10.6$ Hz, 4H), 3.73–3.51 (m, 80H), 3.36 (s, 12H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ): 164.1, 134.8, 129.8, 126.6, 123.6, 123.4, 72.1, 70.8, 70.7, 70.7, 70.7, 70.6, 70.5, 69.5, 59.2, 52.3. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): m/z 1492.7590 [$M+NH_4$] $^+$, berechnet für $C_{74}H_{114}N_3O_{28}$: 1492.7583.

Synthese von *N,N'*-[3,4,5-Tris(3-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)propyl)phenyl]-naphthalin-1,4:5,8-tetracarbonsäurediimid (**NBI 1**):

In einer ausgeheizten Apparatur wurden 75.6 mg (0.28 mmol) Naphthalin-1,4:5,8-tetracarbonsäuredianhydrid (**49**) und 382 mg (0.62 mmol) 3,4,5-Tris(3-(2-(2-Ethoxyethoxy)ethoxy)propyl)anilin (**39c**) unter Stickstoffatmosphäre in 2 mL trockenem DMF bei 100°C für 20 Stunden gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel an der Ölpumpe entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Ethylacetat/Methanol, 97:3 aufgereinigt. **NBI 1** wurde wie auf den Seiten 181 und 182 allgemein beschrieben isoliert.



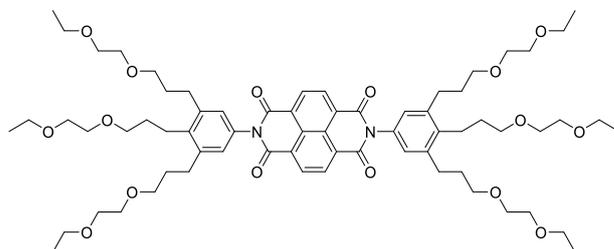
$C_{80}H_{122}N_2O_{22}$ (1462.85)

Ausbeute: 319 mg (0.22 mmol, 79 %), gelbliches Öl.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8.82 (s, 4H), 6.99 (s, 4H), 3.71–3.47 (m, 72H), 2.77 (m, 12H), 1.92 (m, 8H), 1.84 (m, 4H), 1.22 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6H), 1.18 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 12H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , δ): 163.2, 141.9, 139.4, 132.2, 131.5, 127.3, 127.3, 126.8, 71.4, 71.0, 70.9, 70.9, 70.8, 70.7, 70.5, 70.3, 70.1, 70.0, 66.8, 66.8, 31.0, 30.8, 29.4, 25.3, 15.4, 15.3. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): m/z 1480.8823 [$M+\text{NH}_4$] $^+$, berechnet für $\text{C}_{80}\text{H}_{126}\text{N}_3\text{O}_{22}$: 1480.8828. CHN (%): berechnet für $\text{C}_{80}\text{H}_{122}\text{N}_2\text{O}_{22}$: C, 65.64; H, 8.40; N, 1.91; gefunden: C, 65.27; H, 8.40; N, 1.85.

Synthese von *N,N'*-[3,4,5-Tris(3-(2-ethoxyethoxy)propyl)phenyl]-naphthalin-1,4:5,8-tetracarbonsäurediimid (**NBI 2**):

In einer ausgeheizten Apparatur wurden 44.2 mg (0.16 mmol) Naphthalin-1,4:5,8-tetracarbonsäuredianhydrid (**49**) und 175 mg (0.36 mmol) (3,4,5-Tris(3-(2-ethoxyethoxy)propyl)anilin (**39a**) unter Stickstoffatmosphäre in 5 mL trockenem DMF bei 100°C für 5 Stunden gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel an der Ölpumpe entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Ethylacetat aufgereinigt. **NBI 2** wurde wie auf den Seiten 181 und 182 allgemein beschrieben isoliert.



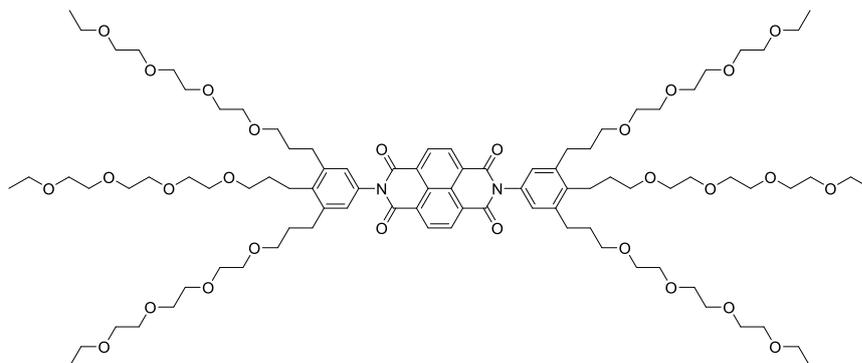
$\text{C}_{68}\text{H}_{98}\text{N}_2\text{O}_{16}$ (1198.69)

Ausbeute: 148 mg (0.12 mmol, 75 %), gelbliches Öl.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8.82 (s, 4H), 7.00 (s, 4H), 3.64–3.49 (m, 48H), 2.78 (m, 12H), 1.94 (m, 8H), 1.85 (m, 4H), 1.24 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6H), 1.16 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 12H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , δ): 163.2, 141.9, 139.5, 132.2, 131.5, 127.3, 127.3, 126.8, 71.4, 70.7, 70.5, 70.3, 70.1, 70.0, 66.9, 66.8, 30.9, 30.8, 29.4, 25.3, 15.4, 15.3. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): m/z 1216.7259 [$M+\text{NH}_4$] $^+$, berechnet für $\text{C}_{68}\text{H}_{102}\text{N}_3\text{O}_{16}$: 1216.7255. CHN (%): berechnet für $\text{C}_{68}\text{H}_{98}\text{N}_2\text{O}_{16}$: C, 68.09; H, 8.23; N, 2.34; gefunden: C, 67.79; H, 8.23; N, 2.45.

Synthese von *N,N'*-[3,4,5-Tri(3,6,9,12-tetraoxapentadecan-15-yl)phenyl]-naphthalin-1,4:5,8-tetracarbonsäurediimid (**NBI 3**):

In einer ausgeheizten Apparatur wurden 18.2 mg (68 μmol) Naphthalin-1,4:5,8-tetracarbonsäuredianhydrid (**49**) und 107 mg (0.14 mmol) 3,4,5-Tri(3,6,9,12-tetraoxapentadecan-15-yl)anilin (**39d**) unter Stickstoffatmosphäre in 0.75 mL trockenem DMF bei 100°C für 24 Stunden gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel an der Ölpumpe entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Dichlormethan/Methanol, 97:3 aufgereinigt. **NBI 3** wurde wie auf den Seiten 181 und 182 allgemein beschrieben isoliert.



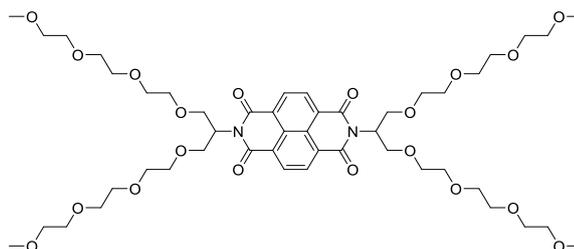
$\text{C}_{92}\text{H}_{146}\text{N}_2\text{O}_{28}$ (1727.01)

Ausbeute: 108 mg (62 μmol , 91 %), gelbliches Öl.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8.81 (s, 4H), 6.99 (s, 4H), 3.70–3.47 (m, 96H), 2.76 (m, 12H), 1.92 (m, 8H), 1.83 (m, 4H), 1.21 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6H), 1.18 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 12H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , δ): 163.2, 141.8, 139.4, 132.2, 131.5, 127.3, 127.3, 126.8, 71.3, 70.9, 70.8, 70.8, 70.7, 70.4, 70.3, 70.0, 70.0, 66.8, 31.0, 30.8, 29.4, 25.3, 15.3, 15.3. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): m/z 1728.0124 [$M+H$] $^+$, berechnet für $\text{C}_{92}\text{H}_{147}\text{N}_2\text{O}_{28}$: 1728.0135.

Synthese von *N,N'*-[13-2,5,8,11,15,18,21,24-Octaoxapentacosanyl]phenyl]-naphthalin-1,4:5,8-tetracarbonsäurediimid (**NBI 4**):

In einer ausgeheizten Apparatur wurden 67 mg (0.25 mmol) Naphthalin-1,4:5,8-tetracarbonsäuredianhydrid (**49**) und 210 mg (0.55 mmol) 2,5,8,11,15,18,21,24-Octaoxapentacosan-13-amin (**45a**) unter Stickstoffatmosphäre in 1 mL trockenem DMF bei 110°C für 15 Stunden gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel an der Ölpumpe entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Ethylacetat/Methanol, 92:8 aufgereinigt. **NBI 4** wurde wie auf den Seiten 181 und 182 allgemein beschrieben isoliert.



$C_{48}H_{74}N_2O_{20}$ (998.48)

Ausbeute: 216 mg (0.22 mmol, 88 %), gelbliches Öl.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.71 (s, 4H), 5.56 (tt, $^3J = 5.7$ Hz, $^3J = 7.8$ Hz, 2H), 4.14 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^2J = 10.6$ Hz, 4H), 3.93 (dd, $^3J = 5.9$ Hz, $^2J = 10.6$ Hz, 4H), 3.70 – 3.49 (m, 48H), 3.35 (s, 12H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ): 163.5, 131.1, 127.0, 126.9, 72.1, 70.7, 70.6, 70.6, 70.5, 69.2, 59.2, 52.7. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): m/z 1016.5179 $[M+NH_4]^+$, berechnet für $C_{48}H_{78}N_3O_{20}$: 1016.5173.

Anhang

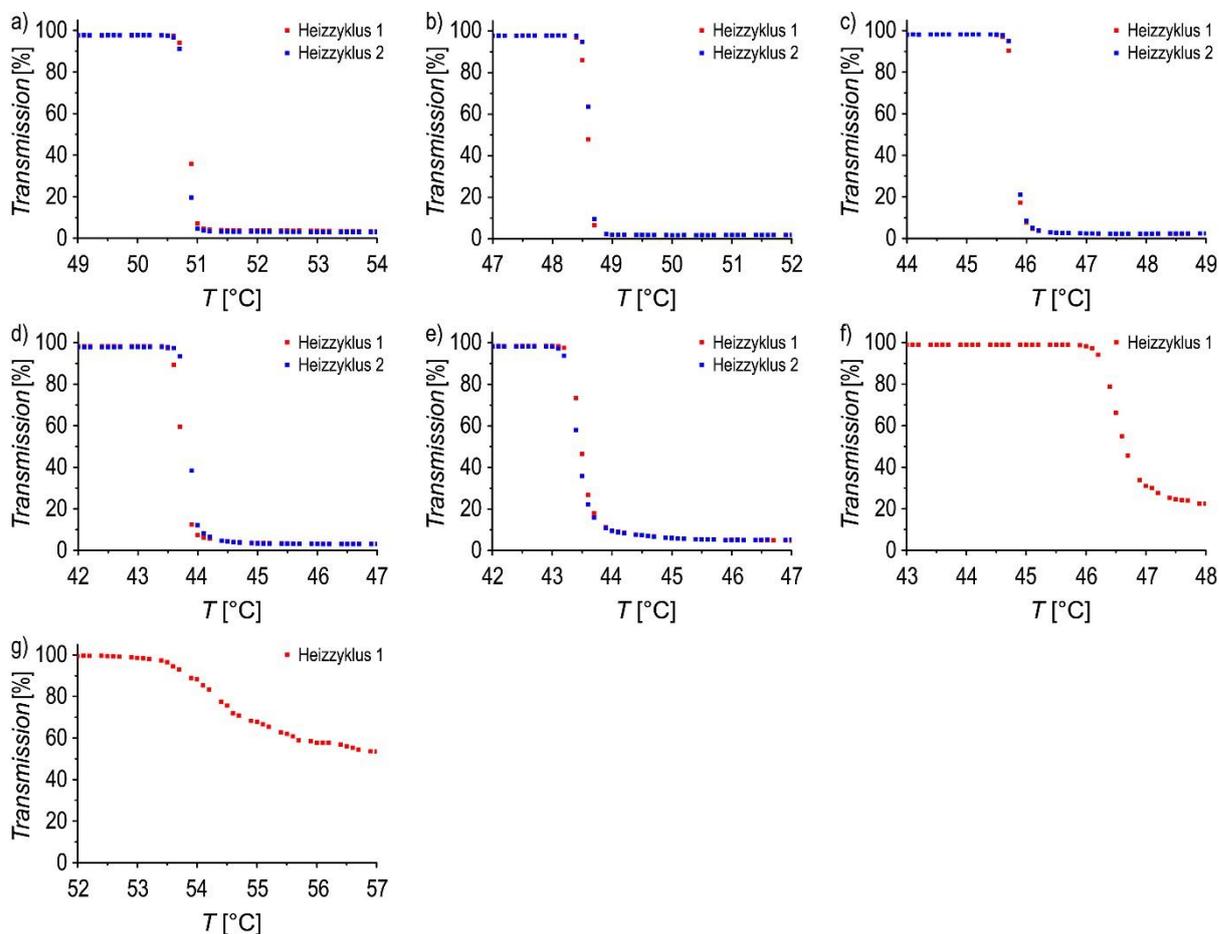


Abbildung A1. LCST-Bestimmung durch Messung der Transmission bei 800 nm in Abhängigkeit von der Temperatur für **PBI 3** in a) H₂O, b) H₂O/THF, 95:5, c) H₂O/THF, 90:10, d) H₂O/THF, 85:15, e) H₂O/THF, 80:20, f) H₂O/THF, 75:25, g) H₂O/THF, 70:30 ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M). Heizrate: 0.1 °C/min.

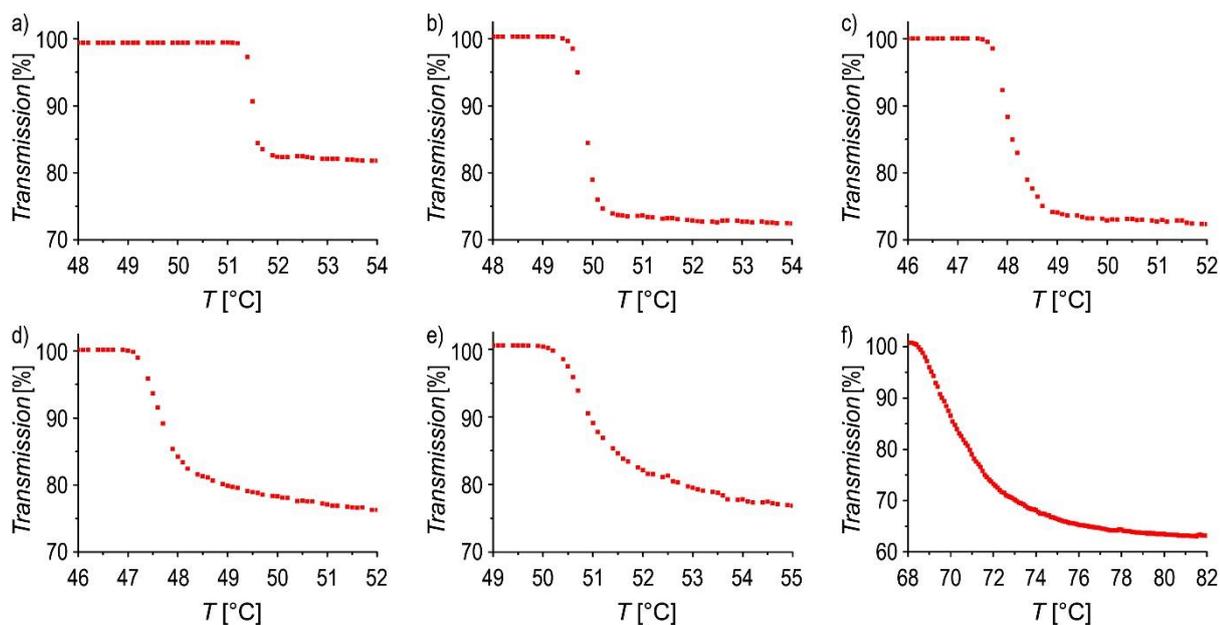


Abbildung A2. LCST-Bestimmung durch Messung der Transmission bei 800 nm in Abhängigkeit von der Temperatur für **PBI 3** in a) H₂O, b) H₂O/THF, 95:5, c) H₂O/THF, 90:10, d) H₂O/THF, 85:15, e) H₂O/THF, 80:20, f) H₂O/THF, 75:25 ($c = 2.5 \times 10^{-5}$ M). Heizrate: 0.1 °C/min.

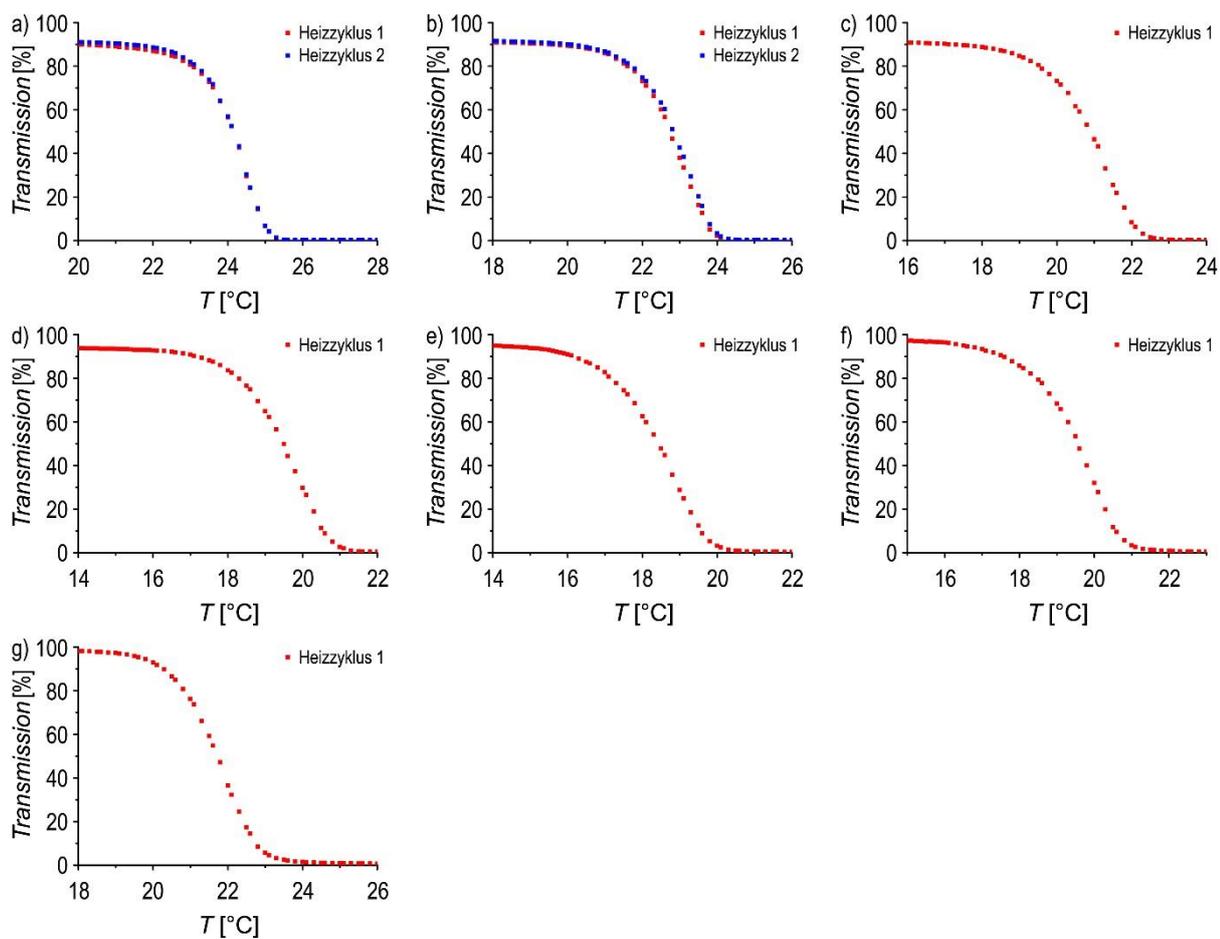


Abbildung A3. LCST-Bestimmung durch Messung der Transmission bei 800 nm in Abhängigkeit von der Temperatur für **NBI 1** in a) H₂O, b) H₂O/THF, 95:5, c) H₂O/THF, 90:10, d) H₂O/THF, 85:15, e) H₂O/THF, 80:20, f) H₂O/THF, 75:25, g) H₂O/THF, 70:30 ($c = 4.7 \times 10^{-3}$ M). Heizrate: 0.1 °C/min.

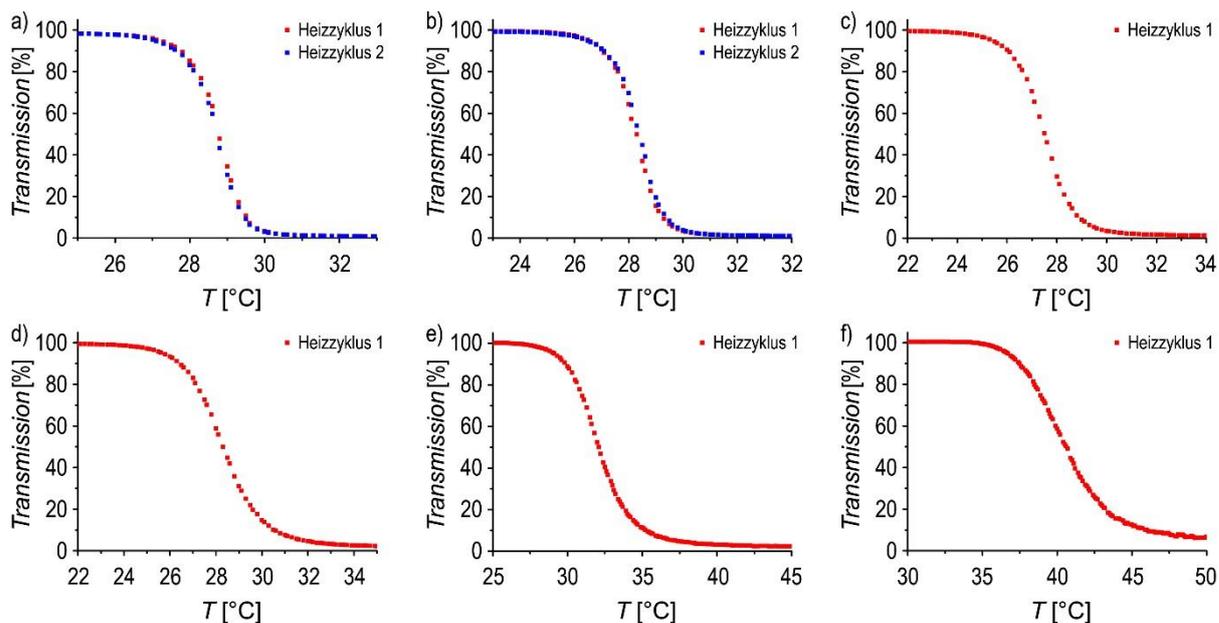


Abbildung A4. LCST-Bestimmung durch Messung der Transmission bei 800 nm in Abhängigkeit von der Temperatur für **NBI 1** in a) H₂O, b) H₂O/THF, 95:5, c) H₂O/THF, 90:10, d) H₂O/THF, 85:15, e) H₂O/THF, 80:20, f) H₂O/THF, 75:25 ($c = 4.7 \times 10^{-4}$ M). Heizrate: 0.1 °C/min.

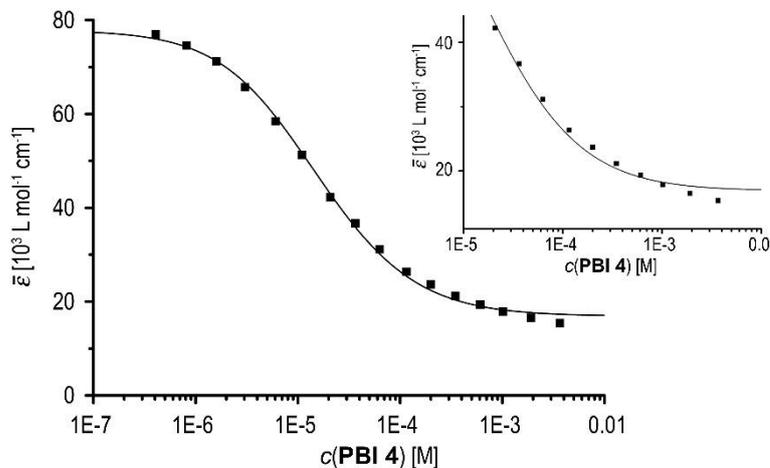


Abbildung A5. Anpassung an die Auftragung der aus Abbildung 33 entnommenen apparenten Extinktionswerte im monomeren Extinktionsmaximum (524 nm) gegen die Konzentration von **PBI 4** in MeOH gemäß des isodesmischen Aggregationsmodells ($\log K = 4.59$) und eine vergrößerte Ansicht für den Verlauf der Anpassung bei hohen Konzentrationen von **PBI 4**.

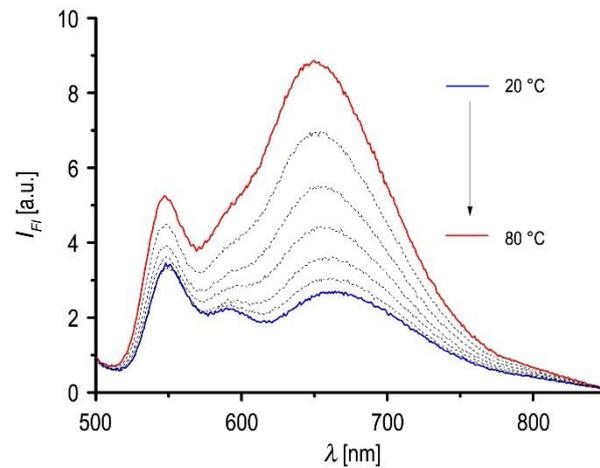


Abbildung A6. Temperaturabhängige Fluoreszenzspektren von **PBI 5** in H_2O ($c = 3.1 \times 10^{-5} \text{ M}$). $\lambda_{\text{ex}} = 480 \text{ nm}$, Magischer Winkel-Setup.

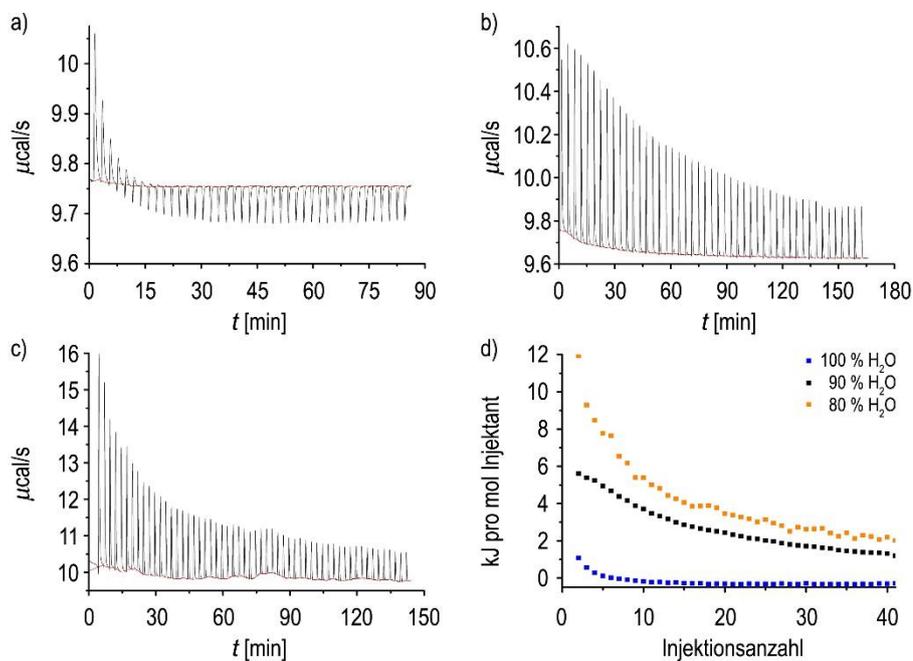


Abbildung A7. Zeitliche Entwicklung der Wärmewirkung pro Injektion einer Lösung von **PBI 7** in a) H_2O ($c = 4.33 \times 10^{-3} \text{ M}$), b) $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$, 9:1 ($c = 4.02 \times 10^{-3} \text{ M}$) und c) $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$, 8:2 ($c = 5.97 \times 10^{-3} \text{ M}$) in das jeweils verwendete Lösungsmittelgemisch bei $22 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie d) zugehörige Enthalpogramme.

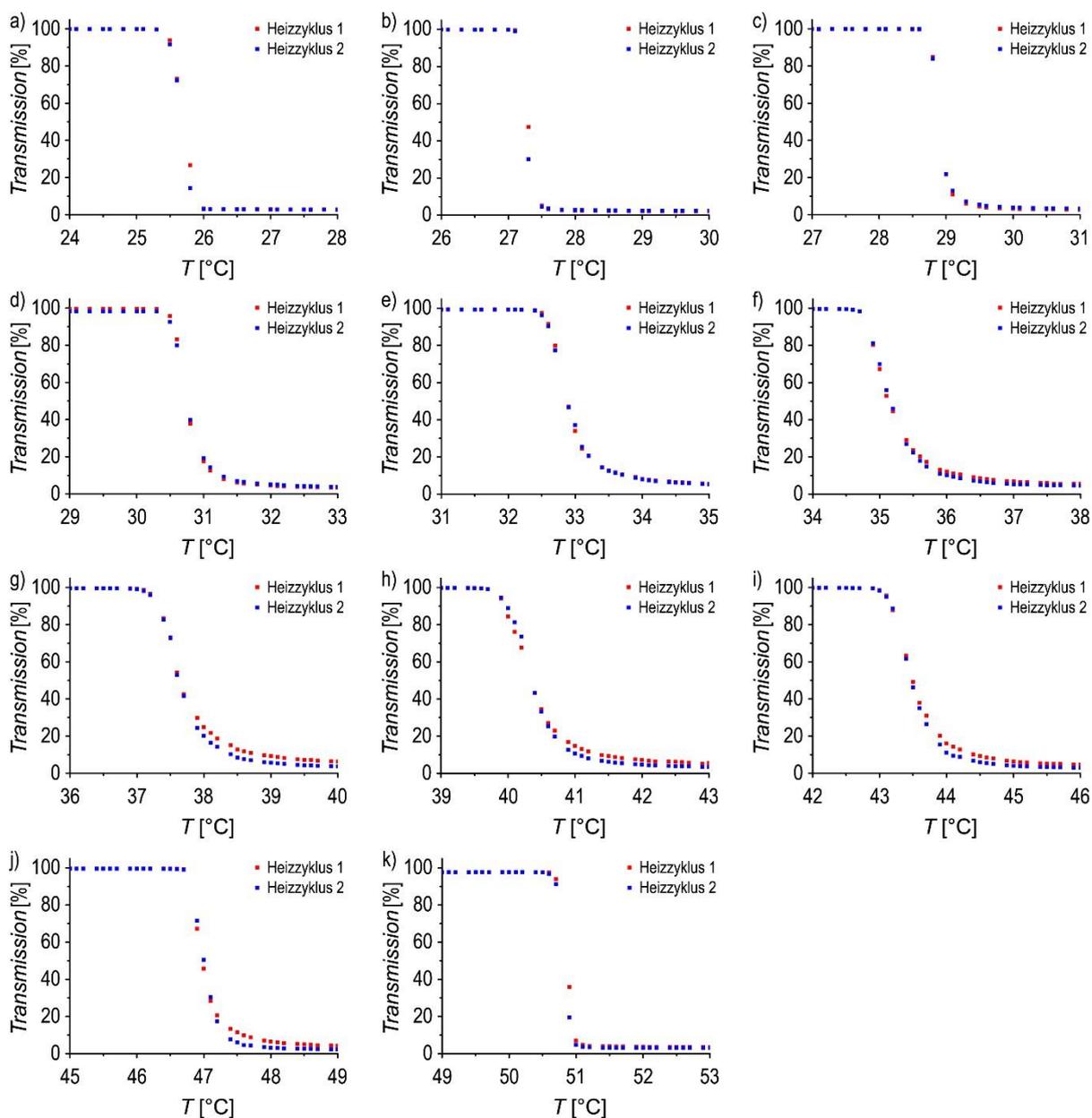


Abbildung A8. LCST-Bestimmung durch Messung der Transmission bei 800 nm in Abhängigkeit von der Temperatur für Mischungen von **PBI 1** und **PBI 3** in H_2O mit einem molaren **PBI 1**-Anteil von a) 100%, b) 90%, c) 80%, d) 70%, e) 60%, f) 50%, g) 40%, h) 30%, i) 20%, j) 10%, k) 0% ($c(\text{PBI}) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$). Heizrate: 0.1 $^\circ\text{C}/\text{min}$.

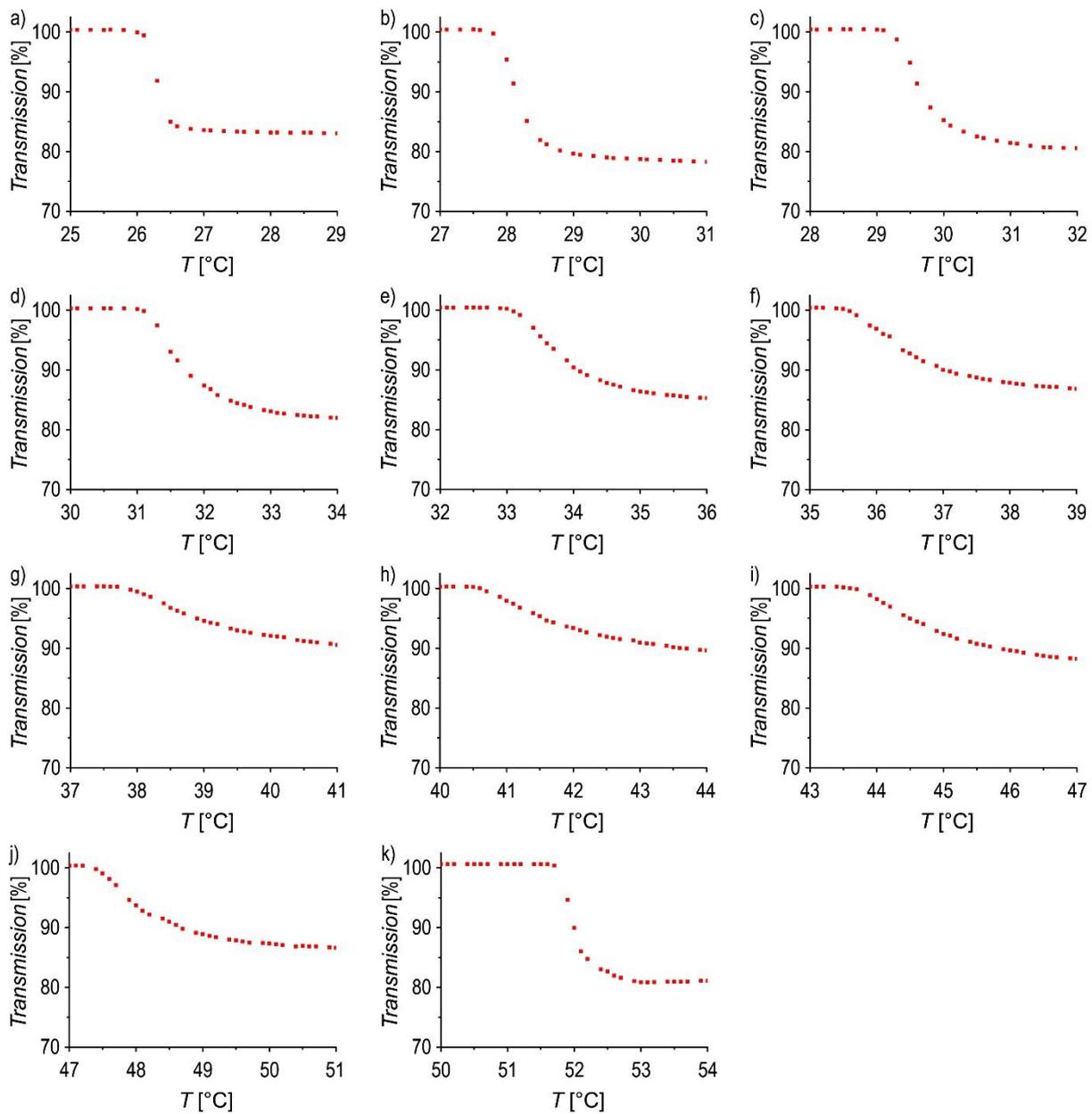


Abbildung A9. LCST-Bestimmung durch Messung der Transmission bei 800 nm in Abhängigkeit von der Temperatur für Mischungen von **PBI 1** und **PBI 3** in H_2O mit einem molaren **PBI 1**-Anteil von a) 100%, b) 90%, c) 80%, d) 70%, e) 60%, f) 50%, g) 40%, h) 30%, i) 20%, j) 10%, k) 0% ($c(\text{PBI}) = 2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$). Heizrate: $0.1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

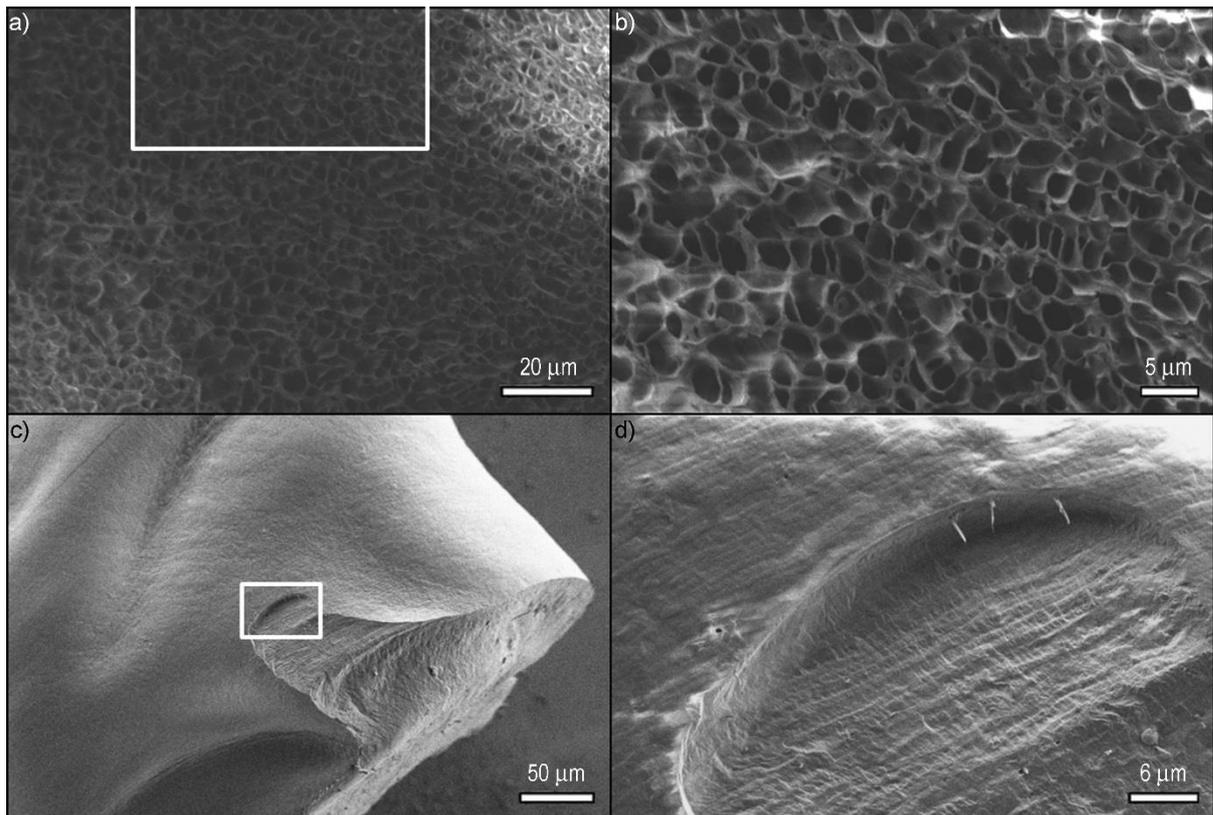


Abbildung A10. a) Cryo-REM-Aufnahmen von **PBI 3** in H₂O [$c = 24 \text{ % (m/m)}$], präpariert unter Umgebungsbedingungen. b) Vergrößerung der rechteckigen Umrandung aus a). c) Cryo-SEM-Aufnahme derselben Probe nach erfolgtem Phasenübergang, präpariert bei 60 °C . d) Vergrößerung der rechteckigen Umrandung aus c).

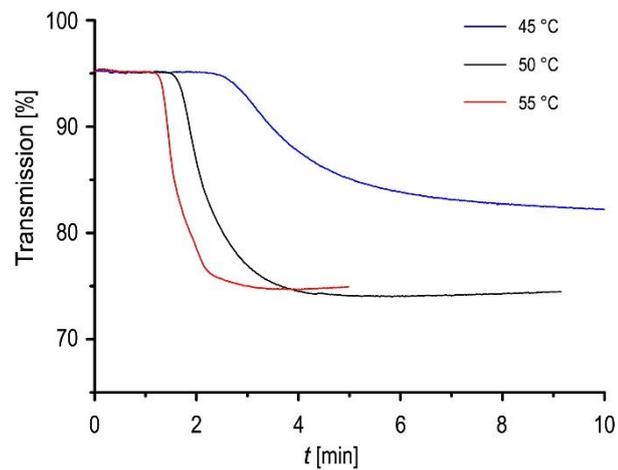


Abbildung A11. Zeitabhängige Transmission bei 800 nm einer 1:1-Mischung von **PBI 1** und **PBI 3** in H₂O ($c(\text{PBI}) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$).

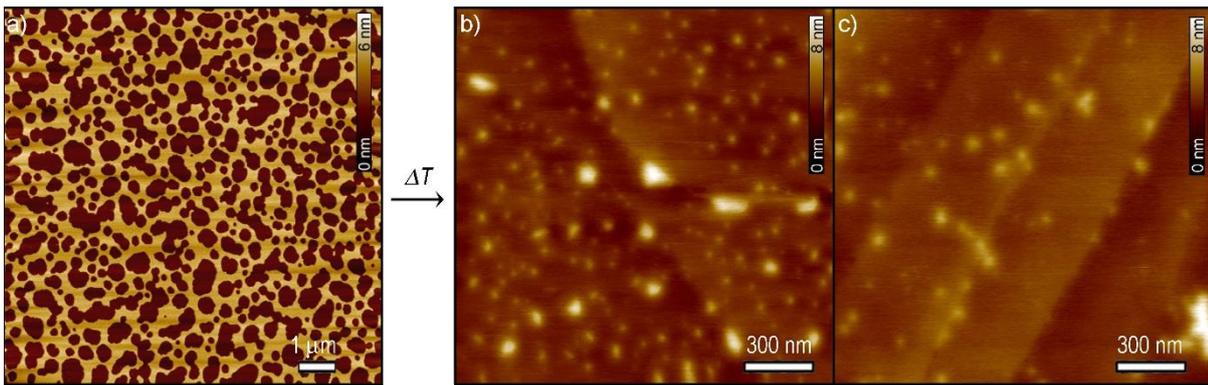


Abbildung A12. AFM-Höhenaufnahmen von **NBI 1** in H_2O ($c = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$) durch Rotationsbeschichtung (4000 rpm) auf Mica bei Raumtemperatur. Die Höhe des Films beträgt $2.2 \text{ nm} \pm 0.2 \text{ nm}$. b, c) AFM-Höhenaufnahme von **NBI 1** in H_2O ($c = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$) nach erfolgtem Phasenübergang, präpariert mittels Rotationsbeschichtung auf HOPG bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Durchmesser der Partikel variiert zwischen 20 und 30 nm.

Literatur

- [1] a) L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4071 - 4097; b) M. M. Safont-Sempere, G. Fernández, F. Würthner, *Chem. Rev.* **2011**.
- [2] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemie*, 6. Aufl. ed., Elsevier GmbH, München, **2007**.
- [3] a) K. N. Ferreira, T. M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber, S. Iwata, *Science* **2004**, *303*, 1831 - 1838; b) S. Scheuring, J. N. Sturgis, V. Prima, A. Bernadac, D. Lévy, J.-L. Rigaud, *PNAS* **2004**, *101*, 11293 - 11297; c) A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Photosynth. Res.* **1994**, *41*, 225 - 233; d) R. Croce, H. van Amerongen, *Nat. Chem. Biol.* **2014**, *10*, 492 - 501.
- [4] a) F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376 - 3410; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3436 - 3473; b) P. D. Frischmann, K. Mahata, F. Würthner, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1847 - 1870; c) N. Aratani, D. Kim, A. Osuka, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1922 - 1934; d) *Topics in Current Chemistry*, Vol. 258, Springer-Verlag, Heidelberg, **2005**.
- [5] Z. Chen, A. Lohr, C. R. Saha-Möller, F. Würthner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 564 - 584.
- [6] M. R. Molla, S. Ghosh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 26672 - 26683.
- [7] W. Blokzijl, J. B. F. N. Engberts, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1545 - 1579; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1610 - 1648.
- [8] F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, 1564 - 1579.
- [9] M. R. Wasielewski, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1910 - 1921.
- [10] F. Würthner, M. Stolte, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5109 - 5115.
- [11] a) S. Sergeev, W. Pisula, Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1902 - 1929; b) B. L. Kaafarani, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 378 - 396.
- [12] Z. Chen, B. Fimmel, F. Würthner, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5845 - 5855.
- [13] X. Zhang, D. Görl, V. Stepanenko, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1270 - 1274; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1294 - 1298.
- [14] D. Görl, X. Zhang, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6328 - 6348; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6434 - 6455.
- [15] P. Ball, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 74 - 108.
- [16] T. H. Lilley, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B* **2004**, *359*, 1321 - 1322.
- [17] T. D. Kühne, R. Z. Khaliullin, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1450 - 1456.
- [18] a) L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2382 - 2426; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2446 - 2492; b) P. Schuster, P. Wolschann, *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, 947 - 960; c) T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48 - 76; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50 - 80.
- [19] Y. Zubavicus, M. Grunze, *Science* **2004**, *304*, 974 - 976.
- [20] D. Chandler, *Nature* **2002**, *417*, 491.
- [21] C. Tanford, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, Wiley, New York, **1980**.
- [22] a) M. M. Lin, A. H. Zewail, *Ann. Phys.* **2012**, *524*, 379 - 391; b) K. A. Dill, *Biochem.* **1990**, *29*, 7133 - 7155; c) Y. Levy, J. N. Onuchic, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **2006**, *35*, 389 - 415.

- [23] a) S. Garde, A. J. Patel, *PNAS* **2011**, *108*, 16491 - 16492; b) S. N. Jamadagni, R. Godawat, S. Garde, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2011**, *2*, 147 - 171.
- [24] E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1210 - 1250; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1244 - 1287.
- [25] T. Lazaridis, in *eLS*, John Wiley & Sons, **2013**.
- [26] a) J. C. Owicki, H. A. Scheraga, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7413 - 7418; b) W. L. Jorgensen, J. Gao, C. Ravimohan, *J. Phys. Chem. B* **1985**, *89*, 3470 - 3473; c) T. Lazaridis, M. E. Paulaitis, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3847 - 3855.
- [27] a) S. Cabani, P. Gianni, V. Mollica, L. Lepori, *J. Sol. Chem.* **1981**, *10*, 563 - 595; b) H. Naghibi, S. F. Dec, S. J. Gill, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4621 - 4623; c) H. Naghibi, S. F. Dec, S. J. Gill, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 245 - 248; d) A. Ben-Naim, Y. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 2016 - 2027; e) A. Ben-Naim, Y. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 2016 - 2027; f) G. I. Makhatadze, P. L. Privalov, *J. Mol. Biol.* **1990**, *213*, 375 - 384.
- [28] T. Lazaridis, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 931 - 937.
- [29] a) A. Geiger, A. Rahman, F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 263 - 276; b) C. Pangali, M. Rao, B. J. Berne, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 2982 - 2990; c) G. Ravishanker, M. Mezei, D. L. Beveridge, *Faraday Symp. Chem. Soc.* **1982**, *17*, 79 - 91.
- [30] S. J. Gill, S. F. Dec, G. Olofsson, I. Wadsö, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3758 - 3761.
- [31] B. Madan, K. Sharp, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 11237 - 11242.
- [32] S. Shimizu, H. S. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2083 - 2084.
- [33] K. A. Sharp, B. Madan, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4343 - 4348.
- [34] D. Chandler, *Nature* **2005**, *437*, 640 - 647.
- [35] C. Y. Lee, J. A. McCammon, P. J. Rossky, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4448 - 4455.
- [36] S. Garde, G. Hummer, A. E. García, M. E. Paulaitis, L. R. Pratt, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 4966 - 4968.
- [37] D. M. Huang, P. L. Geissler, D. Chandler, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6704 - 6709.
- [38] S. Rajamani, T. M. Truskett, S. Garde, *PNAS* **2005**, *102*, 9475 - 9480.
- [39] R. Smith, C. Tanford, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1973**, *70*, 289-293.
- [40] a) I. T. S. Li, G. C. Walker, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 16527-16532; b) S. Garde, A. J. Patel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 16491 - 16492; c) I. T. S. Li, G. C. Walker, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 2011 - 2021.
- [41] a) L. R. Pratt, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2002**, *53*, 409 - 436; b) J. D. Weeks, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2002**, *53*, 533 - 562.
- [42] K. Lum, D. Chandler, J. D. Weeks, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4570 - 4577.
- [43] F. H. Stillinger, *J. Sol. Chem.* **1973**, *2*, 141 - 158.
- [44] a) B. J. Berne, J. D. Weeks, R. Zhou, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2009**, *60*, 85 - 103; b) N. Giovambattista, P. J. Rossky, P. G. Debenedetti, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *63*, 179 - 200.
- [45] a) N. Choudhury, B. M. Pettitt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3556 - 3567; b) H. S. Ashbaugh, M. E. Paulaitis, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10721 - 10728.
- [46] R. Zhou, X. Huang, C. J. Margulis, B. J. Berne, *Science* **2004**, *305*, 1605 - 1609.
- [47] R. C. Remsing, A. J. Patel, *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 024502/024501 - 024502/024510.
- [48] A. J. Patel, P. Varilly, D. Chandler, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 1632 - 1637.
- [49] a) G. Hummer, S. Garde, A. E. García, M. E. Paulaitis, L. R. Pratt, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10469 - 10482; b) G. Hummer, S. Garde, A. E. García, L. R. Pratt, *Chem. Phys.* **2000**, *258*, 349 - 370; c) G. Hummer, S. Garde, A. E. García, A. Pohorille, L. R. Pratt, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 8951 - 8955.
- [50] C. A. Cerdeirina, P. G. Debenedetti, P. J. Rossky, N. Giovambattista, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1000 - 1003.
- [51] A. P. Willard, D. Chandler, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 18C519.

- [52] a) C. Eun, M. L. Berkowitz, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 13410 - 13414; b) R. Godawat, S. N. Jamadagni, S. Garde, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 15119 - 15124; c) S. Sarupria, S. Garde, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 037803/037801 - 037803/037804.
- [53] S. Yagai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 28-58.
- [54] L. Maibaum, A. R. Dinner, D. Chandler, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 6778 - 6781.
- [55] a) J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd ed., Academic Press, San Diego, **2011**; b) T. Shimizu, M. Masuda, H. Minamikawa, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1401 - 1443.
- [56] F. Biedermann, W. M. Nau, H.-J. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11158 - 11171; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11338 - 11352.
- [57] S. Vaitheeswaran, H. Yin, J. C. Rasaiah, G. Hummer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 17002 - 17005.
- [58] a) G. Hummer, J. C. Rasaiah, J. P. Noworyta, *Nature* **2001**, *414*, 188 - 190; b) T. Ohba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8032 - 8036; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8170 - 8174.
- [59] L. Cao, M. Sekutor, P. Y. Zavalij, K. Mlinaric-Majerski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 988 - 993; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1006 - 1011.
- [60] E. Persch, O. Dumele, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3290 - 3327; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3341 - 3382.
- [61] H.-J. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3924 - 3977; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3982 - 4036.
- [62] K. Kano, K. Fukuda, H. Wakami, R. Nishiyabu, R. F. Pasternack, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7494 - 7502.
- [63] P. Lo Nostro, B. W. Ninham, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2286 - 2322.
- [64] a) S. B. Ferguson, E. M. Sanford, E. M. Seward, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5410 - 5419; b) S. B. Ferguson, E. M. Seward, F. Diederich, E. M. Sanford, A. Chou, P. Inocencio-Szweda, C. B. Knobler, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5593 - 5595.
- [65] D. B. Smithrud, E. M. Sanford, I. Chao, S. B. Ferguson, D. R. Carcanague, J. D. Evanseck, K. N. Houk, F. Diederich, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 2227 - 2236.
- [66] D. B. Smithrud, T. B. Wyman, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5420 - 5426.
- [67] T. Z. Mordasini Denti, W. F. van Gunsteren, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6044 - 6051.
- [68] C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191 - 2201.
- [69] F.-G. Klärner, B. Kahlert, A. Nellesen, J. Zienau, C. Ochsenfeld, T. Schrader, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4831 - 4841.
- [70] E. E. Tucker, S. D. Christian, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1942 - 1945.
- [71] V. Rüdiger, A. Eliseev, S. Simova, H.-J. Schneider, M. J. Blandamer, P. M. Cullis, A. J. Meyer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 2119 - 2123.
- [72] H.-J. Buschmann, E. Schollmeyer, L. Mutihac, *Thermochim. Acta* **2003**, *399*, 203 - 208.
- [73] M. V. Rekharsky, Y. Inoue, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1875 - 1917.
- [74] A. Biela, N. N. Nasief, M. Betz, A. Heine, D. Hangauer, G. Klebe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1822 - 1828; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1868 - 1876.
- [75] S. G. Krimmer, M. Betz, A. Heine, G. Klebe, *ChemMedChem* **2014**, *9*, 833 - 846.
- [76] A. Biela, M. Betz, A. Heine, G. Klebe, *ChemMedChem* **2012**, *7*, 1423 - 1434.
- [77] A. Grego, A. Müller, I. A. Weinstock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8358 - 8362; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8516 - 8520.
- [78] a) L. Liu, Q.-X. Guo, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 673 - 695; b) K. Sharp, *Protein Sci.* **2001**, *10*, 661 - 667; c) J. D. Dunitz, *Chem. Biol.* **1995**, *2*, 709 - 712.
- [79] J. D. Chodera, D. L. Mobley, *Annu. Rev. Biophys.* **2013**, *42*, 121 - 142.
- [80] T. S. G. Olsson, J. E. Ladbury, W. R. Pitt, M. A. Williams, *Protein Sci.* **2011**, *20*, 1607 - 1618.

- [81] a) D. González-Rodríguez, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 310 - 325; b) D. M. Bassani, L. Jonusauskaitė, A. Lavie-Cambot, N. D. McClenaghan, J.-L. Pozzo, D. Ray, G. Vives, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2429 - 2445.
- [82] a) T. M. Figueira-Duarte, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7260 - 7314; b) W. Pisula, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 554 - 567; c) J. E. Anthony, A. Facchetti, M. Heeney, S. R. Marder, X. Zhan, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3876 - 3892; d) Z. Bao, J. Locklin, *Organic Field-Effect Transistors*, CRC, Boca Raton, **2007**; e) H. Klauk, *Organic Electronics*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; f) M. Schwoerer, H. C. Wolf, *Organische Molekulare Festkörper*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [83] a) R. Bhosale, J. Misek, N. Sakai, S. Matile, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 138 - 149; b) T. Hasobe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 44 - 57.
- [84] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525 - 5534.
- [85] a) J.-H. Ryu, D.-J. Hong, M. Lee, *Chem. Commun.* **2008**, 1043 - 1054; b) Y.-b. Lim, M. Lee, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 401 - 405; c) B.-S. Kim, W.-Y. Yang, J.-H. Ryu, Y.-S. Yoo, M. Lee, *Chem. Commun.* **2005**, 2035 - 2037; d) B.-S. Kim, D.-J. Hong, J. Bae, M. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16333 - 16337.
- [86] a) F. J. M. Hoeben, I. O. Shklyarevskiy, M. J. Pouderoijen, H. Engelkamp, A. P. H. J. Schenning, P. C. M. Christianen, J. C. Maan, E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1232 - 1236; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1254 - 1258; b) M. Wolffs, F. J. M. Hoeben, E. H. A. Beckers, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13484 - 13485.
- [87] a) F. García, L. Sánchez, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3138 - 3146; b) F. García, G. Fernández, L. Sánchez, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6740 - 6747.
- [88] a) R. E. Hughes, S. P. Hart, D. A. Smith, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6638 - 6645; b) T. Bast, R. Hentschke, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12162 - 12171; c) N. Boden, R. J. Bushby, M. V. Jesudason, B. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1342 - 1343.
- [89] a) G. Zhang, W. Jin, T. Fukushima, A. Kosaka, N. Ishii, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 719 - 722; b) J. Wu, J. Li, U. Kolb, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2006**, 48 - 50; c) 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.
- [90] a) C. Huang, S. Barlow, S. R. Marder, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386 - 2407; b) H. Langhals, *Helvetica Chimica Acta* **2005**, *88*, 1309 - 1343; c) H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, *40*, 477 - 500.
- [91] a) W. E. Ford, *J. Photochem.* **1986**, *34*, 43 - 54; b) W. E. Ford, *J. Photochem.* **1987**, *37*, 189 - 204; c) H. Langhals, *Vol. DE 3703513* (Ed.: D. Patentanmeldung), **1987**; d) G. Schnurpfeil, J. Stark, D. Wöhrle, *Dyes Pigm.* **1995**, *27*, 339 - 350.
- [92] a) T. Tang, A. Herrmann, K. Peneva, K. Müllen, S. E. Webber, *Langmuir* **2007**, *23*, 4623 - 4628; b) C. Kohl, T. Weil, J. Qu, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5297 - 5310; c) J. Qu, C. Kohl, M. Pottek, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1528 - 1531; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1554 - 1557.
- [93] S. K. Yang, X. Shi, S. Park, S. Doganay, T. Ha, S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9964 - 9967.
- [94] T. Weil, T. Vosch, J. Hofkens, K. Peneva, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9068 - 9093; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9252 - 9278.
- [95] V. Percec, M. Peterca, T. Tadjiev, X. Zeng, G. Ungar, P. Leowanawat, E. Aqad, M. R. Imam, B. M. Rosen, U. Akbey, R. Graf, S. Sekharan, D. Sebastiani, H. W. Spiess, P. A. Heiney, S. D. Hudson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12197 - 12219.
- [96] a) H.-M. Zhao, J. Pfister, V. Settels, M. Renz, M. Kaupp, V. C. Dehm, F. Würthner, R. F. Fink, B. Engels, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15660 - 15668; b) R. F. Fink, J. Seibt,

- V. Engel, M. Renz, M. Kaupp, S. Lochbrunner, H.-M. Zhao, J. Pfister, F. Würthner, B. Engels, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12858 - 12859.
- [97] 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.
- [98] X. Zhang, Z. Chen, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4886 - 4887.
- [99] A. J. Zych, B. L. Iverson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8898 - 8909.
- [100] a) J. Seibt, T. Winkler, K. Renziehausen, V. Dehm, F. Würthner, H.-D. Meyer, V. Engel, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 13475 - 13482; b) H. Langhals, R. Ismael, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1915 - 1917; c) J. M. Giaimo, A. V. Gusev, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8530 - 8531; d) B. Rybtchinski, L. E. Sinks, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7497 - 7505; e) C. Hippus, I. H. M. van Stokkum, E. Zangrando, R. M. Williams, M. Wykes, D. Beljonne, F. Würthner, *J. Phys. Chem. C* **2008**.
- [101] J. B. Birks, *Rep. Prog. Phys.* **1975**, *38*, 903 - 974.
- [102] M. Kasha, R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371 - 392.
- [103] T. Heek, C. Fasting, C. Rest, X. Zhang, F. Würthner, R. Haag, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1884 - 1886.
- [104] B. Gao, H. Li, H. Liu, L. Zhang, Q. Bai, X. Ba, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3894 - 3896.
- [105] S. Rehm, V. Stepanenko, X. Zhang, T. H. Rehm, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3372 - 3382.
- [106] Y. Liu, K.-R. Wang, D.-S. Guo, B.-P. Jiang, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2230 - 2235.
- [107] K.-R. Wang, D.-S. Guo, B.-P. Jiang, Z.-H. Sun, Y. Liu, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 101 - 106.
- [108] H. Langhals, W. Jona, F. Einsiedl, S. Wohnlich, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1022 - 1024.
- [109] C. D. Schmidt, C. Böttcher, A. Hirsch, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5497 - 5505.
- [110] C. D. Schmidt, C. Böttcher, A. Hirsch, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 5337 - 5349.
- [111] a) H. Yin, Z. Zhou, J. Huang, R. Zheng, Y. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2188 - 2191; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2238 - 2241; b) P. Lesieur, M. A. Kiselev, L. I. Barsukov, D. Lombardo, *J. Appl. Cryst.* **2000**, *33*, 623 - 627.
- [112] J. Leng, S. U. Egelhaaf, M. E. Cates, *Biophys. J.* **2003**, *85*, 1624 - 1646.
- [113] a) B.-P. Jiang, D.-S. Guo, Y. Liu, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7258 - 7264; b) L. Zhang, A. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3168 - 3181.
- [114] a) H.-J. Kim, T. Kim, M. Lee, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 72 - 82; b) J.-H. Ryu, H.-J. Kim, Z. Huang, E. Lee, M. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5304 - 5307; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5430 - 5433; c) J. Bae, J.-H. Choi, Y.-S. Yoo, N.-K. Oh, B.-S. Kim, M. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9668 - 9669.
- [115] O. Uzun, A. Sanyal, H. Nakade, R. J. Thibault, V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14773 - 14777.
- [116] X. Zhang, S. Rehm, M. M. Safont-Sempere, F. Würthner, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 623 - 629.
- [117] Y. Huang, J. Hu, W. Kuang, Z. Wei, C. F. J. Faul, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5554 - 5556.
- [118] Y. Huang, B. Quan, Z. Wei, G. Liu, L. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3929 - 3933.
- [119] C. R. Weitzel, T. A. Everett, D. A. Higgins, *Langmuir* **2009**, *25*, 1188 - 1195.
- [120] a) S.-W. Tam-Chang, J. Helbley, I. K. Iverson, *Langmuir* **2008**, *24*, 2133 - 2139; b) S.-W. Tam-Chang, I. K. Iverson, J. Helbley, *Langmuir* **2004**, *20*, 342 - 347.
- [121] a) J. Lydon, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10071 - 10099; b) S.-W. Tam-Chang, L. Huang, *Chem. Commun.* **2008**, 1957 - 1967.
- [122] B. Rybtchinski, *ACS Nano* **2011**, *5*, 6791 - 6818.
- [123] 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.

- [124] a) M. A. Iron, R. Cohen, B. Rybtchinski, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 2047 - 2056; b) E. Shirman, A. Ustinov, N. Ben-Shitrit, H. Weissman, M. A. Iron, R. Cohen, B. Rybtchinski, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 8855 - 8858.
- [125] W. Herbst, K. Hunger, *Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications*, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [126] J. Baram, H. Weissman, Y. Tidhar, I. Pinkas, B. Rybtchinski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4123 - 4126; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4207 - 4210.
- [127] E. Krieg, E. Shirman, H. Weissman, E. Shimoni, S. G. Wolf, I. Pinkas, B. Rybtchinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14365 - 14373.
- [128] E. Krieg, H. Weissman, E. Shirman, E. Shimoni, B. Rybtchinski, *Nature Nanotechn.* **2011**, *6*, 141 - 146.
- [129] G. Golubkov, H. Weissman, E. Shirman, S. G. Wolf, I. Pinkas, B. Rybtchinski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 926 - 930; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 944 - 948.
- [130] Y. Tidhar, H. Weissman, S. G. Wolf, A. Gulino, B. Rybtchinski, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6068 - 6075.
- [131] H. Weissman, A. Ustinov, E. Shimoni, S. R. Cohen, B. Rybtchinski, *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22*, 133 - 138.
- [132] A. Ustinov, H. Weissman, E. Shirman, I. Pinkas, X. Zuo, B. Rybtchinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16201 - 16211.
- [133] a) V. Urquidi, D. Tarin, S. Goodison, *Ann. Rev. Med.* **2000**, *51*, 65 - 79; b) C. H. C. M. Buys, *New Eng. J. Med.* **2000**, *342*, 1282 - 1283; c) V. A. Zakian, *Science*, *270*, 1601 - 1607.
- [134] C. Giovannangeli, T. Montenay-Garestier, M. Rougée, M. Chassignol, N. T. Thuong, C. Hélène, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7775 - 7777.
- [135] a) D. Monchaud, M.-P. Teulade-Fichou, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 627 - 636; b) A. Arola, R. Vilar, *Curr. Top. Med. Chem.* **2008**, *8*, 1405 - 1415; c) S. M. Kerwin, *Curr. Pharm. Design* **2000**, *6*, 441 - 471; d) M. Franceschin, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2225 - 2238; e) B. Tuesuwan, J. T. Kern, P. W. Thomas, M. Rodriguez, J. Li, W. M. David, S. M. Kerwin, *Biochem.* **2008**, *47*, 1896 - 1909.
- [136] a) O. Y. Fedoroff, M. Salazar, H. Han, V. V. Chemeris, S. M. Kerwin, L. H. Hurley, *Biochem.* **1998**, *37*, 12367 - 12374; b) H. Han, C. L. Cliff, L. H. Hurley, *Biochem.* **1999**, *38*, 6981 - 6986; c) A. Rangan, O. Y. Fedoroff, L. H. Hurley, *J. Biol. Chem.* **2001**, *276*, 4640 - 4646; d) H. Han, R. J. Bennett, L. H. Hurley, *Biochem.* **2000**, *39*, 9311 - 9316.
- [137] a) W. Tuntiwechapikul, T. Taka, M. Béthencourt, L. Makonkawkeyoon, T. R. Lee, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 4120 - 4126; b) J. T. Kern, P. W. Thomas, S. M. Kerwin, *Biochem.* **2002**, *41*, 11379 - 11389; c) S. M. Kerwin, G. Chen, J. T. Kern, P. W. Thomas, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 447 - 450.
- [138] a) L. Rossetti, M. Franceschin, S. Schirripa, A. Bianco, G. Ortaggi, M. Savino, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 413 - 420; b) J. T. Kern, S. M. Kerwin, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 3395 - 3398; c) L. Rossetti, M. Franceschin, A. Bianco, G. Ortaggi, M. Savino, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 2527 - 2533.
- [139] R. Samudrala, X. Zhang, R. M. Wadkins, D. L. Mattern, *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 186 - 193.
- [140] L. Xue, N. Ranjan, D. P. Arya, *Biochem.* **2011**, *50*, 2838 - 2849.
- [141] a) M. Franceschin, E. Pascucci, A. Alvino, D. D'Ambrosio, A. Bianco, G. Ortaggi, M. Savino, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 2515 - 2522; b) C. L. Mazzitelli, J. S. Brodbelt, J. T. Kern, M. Rodriguez, S. M. Kerwin, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2006**, *17*, 593 - 604.
- [142] a) M. Franceschin, N. Borbone, G. Oliviero, V. Casagrande, M. Scutto, T. Coppola, S. Borioni, L. Mayol, G. Ortaggi, A. Bianco, J. Amato, M. Varra, *Bioconjugate Chem.*

- 2011, 22, 1309 - 1319; b) S. Saha, J. Cai, D. Eiler, A. D. Hamilton, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1685 - 1687.
- [143] a) S. Bevers, S. Schutte, L. W. McLaughlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5905 - 5915; b) S. Bevers, T. P. O'Dea, L. W. McLaughlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11004 - 11005.
- [144] a) Y. Zheng, H. Long, G. C. Schatz, F. D. Lewis, *Chem. Commun.* **2005**, 4795 - 4797; b) M. A. Abdalla, J. Bayer, J. O. Rädler, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3967 - 3970; *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4057 - 4060.
- [145] W. Wang, W. Wan, H.-H. Zhou, S. Niu, A. D. Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5248 - 5249.
- [146] C. Wagner, H.-A. Wagenknecht, *Org. Lett.* **2006**, 8, 4191 - 4194.
- [147] T. A. Zeidan, R. Carmieli, R. F. Kelley, T. M. Wilson, F. D. Lewis, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13945 - 13955.
- [148] H. Kashida, K. Sekiguchi, H. Asanuma, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 11554 - 11557.
- [149] F. Menacher, H.-A. Wagenknecht, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 4564 - 4570.
- [150] D. Baumstark, H.-W. Wagenknecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2612 - 2614; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 2652 - 2654.
- [151] F. Menacher, V. Stepanenko, F. Würthner, H.-A. Wagenknecht, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 6683 - 6688.
- [152] a) M. Hariharan, Y. Zheng, H. Long, T. A. Zeidan, G. C. Schatz, J. Vura-Weis, M. R. Wasielewski, X. Zuo, D. M. Tiede, F. D. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5920 - 5929; b) F. D. Lewis, L. Zhang, R. F. Kelley, D. McCamant, M. R. Wasielewski, *Tetrahedron* **2007**, 63, 3457 - 3464.
- [153] P. P. Neelakandan, Z. Pan, M. Hariharan, Y. Zheng, H. Weissman, B. Rybtchinski, F. D. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15808 - 15813.
- [154] M. Hariharan, K. Siegmund, Y. Zheng, H. Long, G. C. Schatz, F. D. Lewis, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 20466 - 20471.
- [155] R. Carmieli, T. A. Zeidan, R. F. Kelley, Q. Mi, F. D. Lewis, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 4691 - 4700.
- [156] Y. Zheng, H. Long, G. C. Schatz, F. D. Lewis, *Chem. Commun.* **2006**, 3830 - 3832.
- [157] F. Menacher, H.-A. Wagenknecht, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, 10, 1275 - 1278.
- [158] a) R. Varghese, H.-A. Wagenknecht, *Chem. Commun.* **2009**, 2615 - 2624; b) D. Baumstark, H.-A. Wagenknecht, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 6640 - 6645.
- [159] T. A. Zeidan, M. Hariharan, K. Siegmund, F. D. Lewis, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, 9, 916 - 922.
- [160] a) S. M. Biner, D. Kummer, V. L. Malinovskii, R. Häner, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 2628 - 2633; b) R. Häner, S. M. Biner, S. M. Langenegger, T. Meng, V. L. Malinovskii, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1227 - 1230; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 1249 - 1252.
- [161] N. Bouquin, V. L. Malinovskii, R. Häner, *Chem. Commun.* **2008**, 1974 - 1976.
- [162] V. L. Malinovskii, D. Wenger, R. Häner, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 410 - 422.
- [163] C. Backes, C. D. Schmidt, F. Hauke, C. Böttcher, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2172 - 2184.
- [164] a) C. Ehli, C. Oelsner, D. M. Guldi, A. Mateo-Alonso, M. Prato, C. Schmidt, C. Backes, F. Hauke, A. Hirsch, *Nature Chem.* **2009**, 1, 243 - 249; b) C. Oelsner, C. Schmidt, F. Hauke, M. Prato, A. Hirsch, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4580 - 4586.
- [165] a) C. Backes, F. Hauke, A. Hirsch, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2588 - 2601; b) C. Backes, C. D. Schmidt, K. Rosenlehner, F. Hauke, J. N. Coleman, A. Hirsch, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 788 - 802.
- [166] J. M. Englert, J. Röhl, C. D. Schmidt, R. Graupner, M. Hundhausen, F. Hauke, A. Hirsch, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 4265 - 4269.

- [167] U. Hahn, S. Engmann, C. Oelsner, C. Ehli, D. M. Guldi, T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6392 - 6401.
- [168] a) C. D. Schmidt, A. Hirsch, in *Ideas in Chemistry and Molecular Sciences: Advances in Synthetic Chemistry* (Ed.: B. Pignataro), WILEY-VCH, Weinheim, **2010**, pp. 283 - 304; b) C. Backes, F. Hauke, C. D. Schmidt, A. Hirsch, *Chem. Commun.* **2009**, 2643 - 2645.
- [169] X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 268 - 284.
- [170] D. A. Doval, J. Areephong, E.-K. Bang, L. Bertone, P. Charbonnaz, A. Fin, N.-T. Lin, M. Lista, S. Matile, J. Montenegro, E. Orentas, N. Sakai, D.-H. Tran, A. V. Jentzsch, *Langmuir* **2011**, *27*, 9696 - 9705.
- [171] D. M. Guldi, V. Sgobba, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 606 - 610.
- [172] D. Görl, X. Zhang, V. Stepanenko, F. Würthner, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7009.
- [173] W. Tao, S. Nesbitt, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 63 - 69.
- [174] a) A. Makoto, L. D. Arnold, J. Dinges, R. W. Dixon, S. W. Djuric, A. M. Ericsson, K. Fischer, A. F. Gasielki, V. J. Gracias, J. H. Holms, M. R. Michaelides, M. A. Muckey, P. Rafferty, D. H. Steinman, C. K. Wada, Z. Xia, I. Akritopoulou-Zanze, H. Q. Zhang, in *PCT, Vol. WO 2005/095387 A1*, Abbott Laboratories, **2005**; b) B. A. Scates, B. L. Lashbrook, B. C. Chastain, K. Tominaga, B. T. Elliott, N. J. Theising, T. A. Baker, R. W. Fitch, *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16*, 10295 - 10300.
- [175] a) K. Fujii, K. Hatano, A. Oka, H. Umeyama, in *Jpn. Kokai Tokkyo Koho, Vol. JP 2000355505*, **2000**; b) T. Kawada, in *Jpn. Kokai Tokkyo Koho, Vol. JP 2002270190*, **2002**.
- [176] a) M. R. Hansen, T. Schnitzler, W. Pisula, R. Graf, K. Müllen, H. W. Spiess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4621 - 4624; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4691 - 4695; b) A. Wicklein, A. Lang, M. Muth, M. Thelakkat, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14442 - 14453; c) F. May, V. Marcon, M. R. Hansen, F. Grozema, D. Andrienko, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 9538 - 9545.
- [177] M. Ouchi, Y. Inoue, Y. Liu, S. Nagamune, S. Nakamura, K. Wada, T. Hakushi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 1260 - 1262.
- [178] Z. Chen, doctoral thesis, Julius-Maximilians-Universität (Würzburg), **2006**.
- [179] B. Fimmel, M. Son, Y. M. Sung, M. Grüne, B. Engels, D. Kim, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 615 - 630.
- [180] a) F. Würthner, S. Ahmed, C. Thalacker, T. Debaerdemaeker, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4742 - 4750; b) S.-L. Suraru, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7558 - 7578; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7558 - 7578.
- [181] a) S. Alp, S. Erten, C. Karapire, B. Köz, A. O. Doroshenko, S. Icli, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2000**, *135*, 103 - 110; b) T. C. Barros, S. Brochsztain, V. G. Toscano, P. Berci Filho, M. J. Politi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, *111*, 97 - 104; c) M. Kumar, S. J. George, *Nanoscale* **2011**, *3*, 2310 - 2133.
- [182] a) D. Schmaljohann, *Adv. Drug Delivery Rev.* **2006**, *58*, 1655 - 1670; b) E. S. Gil, S. M. Hudson, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 1173 - 1222.
- [183] a) C. Weber, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 686 - 714; b) G. D. Smith, D. Bedrov, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3095 - 3097; c) E. E. Dormidontova, *Macromolecules* **2002**, *35*, 987 - 1001.
- [184] C. Pietsch, U. S. Schubert, R. Hoogenboom, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8750 - 8765.
- [185] G. N. Malcolm, J. S. Rowlinson, *Trans. Faraday Soc.* **1957**, *53*, 921 - 931.
- [186] a) G. Maisano, D. Majolino, P. Migliardo, S. Venuto, F. Aliotta, S. Magazú, *Mol. Phys.* **1993**, *78*, 421 - 435; b) C. Branca, S. Magazú, G. Maisano, P. Migliardo, V. Villari, *J. Phys.: Condens. Matter* **1998**, *10*, 10141 - 10157; c) R. Kjellander, E. Florin, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1981**, *77*, 2053 - 2077.

- [187] A. Maconnachie, P. Vasudevan, G. Allen, *Polymer* **1978**, *19*, 33 - 38.
- [188] a) E. Lee, J.-K. Kim, M. Lee, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 975 - 979; b) J.-K. Kim, E. Lee, M.-C. Kim, E. Sim, M. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17768 - 17770; c) E. Lee, Y.-H. Jeong, J.-K. Kim, M. Lee, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8355 - 8360; d) J.-K. Kim, E. Lee, Y.-b. Lim, M. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4662 - 4666; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4740 - 4744.
- [189] a) T. Hirose, K. Matsuda, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 873 - 880; b) T. Hirose, M. Irie, K. Matsuda, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2137 - 2141; c) T. Hirose, K. Matsuda, M. Irie, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7499 - 7508.
- [190] F. E. Bailey, R. W. Callard, *J. Appl. Polym. Sci.* **1959**, *1*, 56 - 62.
- [191] a) J. Persson, A. Kaul, F. Tjerneld, *J. Chromatogr. B* **2000**, *743*; b) A. Louai, D. Sarazin, G. Pollet, J. Francois, F. Moreaux, *Polymer* **1991**, *32*, 703 - 712.
- [192] T. W. N. Bieze, A. C. Barnes, C. J. M. Huige, J. E. Enderby, J. C. Leyte, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6568 - 6576.
- [193] a) A. Benkhira, E. Franta, J. Francois, *Macromolecules* **1992**, *25*, 5697 - 5704; b) A. Benkhira, L. Reibel, J. Francois, M. Bagassi, *Polymer* **1997**, *38*, 2665 - 2675.
- [194] a) S. Aoshima, H. Oda, E. Kobayashi, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1992**, *30*, 2407 - 2413; b) T. Ishizone, A. Seki, M. Hagiwara, S. Han, *Macromolecules* **2008**, *41*, 2963 - 2967; c) W. Li, A. Zhang, A. D. Schlüter, *Chem. Commun.* **2008**, 5523 - 5525.
- [195] a) H. G. Schild, M. Muthukumar, D. A. Tirrell, *Macromolecules* **1991**, *24*, 948 - 952; b) F. M. Winnik, M. F. Ottaviani, S. H. Boßmann, W. Pan, M. Garcia-Garibay, N. J. Turro, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4577 - 4585; c) R. O. R. Costa, R. F. S. Freitas, *Polymer* **2002**, *43*, 5879 - 5885.
- [196] a) V. Michailova, I. Berlinova, P. Iliev, L. Ivanov, S. Titeva, G. Momekov, I. Dimitrov, *Int. J. Pharm.* **2010**, *384*, 154 - 164; b) P. J. Roth, M. Collin, C. Boyer, *Soft Matter* **2013**, *9*, 1825 - 1834.
- [197] J. Hao, H. Cheng, P. Butler, L. Zhang, C. C. Han, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154902/154901 - 154902/154909.
- [198] a) Y. C. Bae, J. J. Shim, D. S. Soane, J. M. Prausnitz, *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *47*, 1193 - 1206; b) S. Saeki, N. Kuwahara, M. Nakata, M. Kaneko, *Polymer* **1976**, *17*, 685 - 689.
- [199] S. Amemori, K. Kokado, K. Sada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4174 - 4178; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4268 - 4272.
- [200] 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.
- [201] D. Zhao, J. S. Moore, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 3471 - 3491.
- [202] L. Yang, X. Tan, Z. Wang, X. Zhang, *Chem. Rev.* **2015**.
- [203] H. Weissman, B. Rybtchinski, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2012**, *17*, 330 - 342.
- [204] C. Shao, M. Stolte, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7482 - 7486; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10657 - 10661.
- [205] R. B. Martin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3043 - 3064.
- [206] I. Tinoco, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4785 - 4790.
- [207] N. L. Vekshin, *J. Biol. Phys.* **1999**, *25*, 339 - 354.
- [208] F. Seyama, K. Akahori, Y. Sakata, S. Misumi, M. Aida, C. Nagata, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2192 - 2201.
- [209] N. L. Vekshin, *J. Photochem. Photobiol. B* **1989**, *3*, 625 - 630.
- [210] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [211] E. B. Tada, L. P. Novaki, O. A. E. Seoud, *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 679 - 687.
- [212] R. F. Goldstein, L. Stryer, *Biophys. J.* **1986**, *50*, 583 - 599.

- [213] M. J. Mayoral, C. Rest, V. Stepanenko, J. Schellheimer, R. Q. Albuquerque, G. Fernández, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2148 - 2151.
- [214] W. Jin, Y. Yamamoto, T. Fukushima, N. Ishii, J. Kim, K. Kato, M. Takata, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9434 - 9440.
- [215] a) T. D. M. Bell, S. V. Bhosale, C. M. Forsyth, D. Hayne, K. P. Ghiggino, J. A. Hutchison, C. H. Jani, S. J. Langford, M. A.-P. Lee, C. P. Woodward, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4881 - 4883; b) M. A. Rodrigues, D. B. Tada, M. J. Politi, S. Brochsztain, M. S. Baptista, *J. Non-Cryst. Solids* **2002**, *304*, 116 - 125; c) M. B. Avinash, T. Govindaraju, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3875 - 3882; d) H. Shao, J. Seifert, N. C. Romano, M. Gao, J. J. Helmus, C. P. Jaroniec, D. A. Modarelli, J. R. Parquette, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7688 - 7691; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7854 - 7857.
- [216] P. Rajdev, M. R. Molla, S. Ghosh, *Langmuir* **2014**, *30*, 1969 - 1976.
- [217] A. Arnaud, J. Belleney, F. Boué, L. Bouteiller, G. Carrot, V. Wintgens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1718 - 1721; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1750 - 1753.
- [218] 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.
- [219] G. Yu, K. Jie, F. Huang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7240 - 7303.
- [220] 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.
- [221] A. Arnaud, L. Bouteiller, *Langmuir* **2004**, *20*, 6858 - 6863.
- [222] a) E. Obert, M. Bellot, L. Bouteiller, F. Andrioletti, C. Lehen-Ferrenbach, F. Boué, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15601 - 15605; b) N. J. Buurma, I. Haq, *J. Mol. Biol.* **2008**, *381*, 607 - 621; c) M.-V. Salvia, F. Addison, H. Y. Alniss, N. J. Buurma, A. I. Khalaf, S. P. Mackay, N. G. Anthony, C. J. Suckling, M. P. Evstigneev, A. Hernandez Santiago, R. D. Waigh, J. A. Parkinson, *Biophys. Chem.* **2013**, *179*, 1 - 11; d) A. Desmarchelier, M. Raynal, P. Brocorens, N. Vanthuynne, L. Bouteiller, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7397 - 7400; e) I. Giannicchi, B. Jouvelet, B. Isare, M. Linares, A. Dalla Cort, L. Bouteiller, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 611 - 613; f) S. Catrouillet, C. Fonteneau, L. Bouteiller, N. Delorme, E. Nicol, T. Nicolai, S. Pensec, O. Colombani, *Macromolecules* **2013**, *46*, 7911 - 7919; g) F. Aparicio, F. García, L. Sánchez, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3239 - 3248; h) F. Ouhib, M. Raynal, B. Jouvelet, B. Isare, L. Bouteiller, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10683 - 10685; i) M. Bellot, L. Bouteiller, *Langmuir* **2008**, *24*, 14176 - 14182; j) L. Bouteiller, O. Colombani, F. Lortie, P. Terech, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8893 - 8898.
- [223] I. Turcu, M. Mic, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 9083 - 9093.
- [224] S. Torabi, F. Jahani, I. Van Severen, C. Kanimozhi, S. Patil, R. W. A. Havenith, R. C. Chiechi, L. Lutsen, D. J. M. Vanderzande, T. J. Cleij, J. C. Hummelen, L. J. A. Koster, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 150 - 157.
- [225] S. Santhosh Babu, V. K. Praveen, A. Ajayaghosh, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1973 - 2129.
- [226] J. Mei, Y. Hong, J. W. Y. Lam, A. Qin, Y. Tang, B. Zhong Tang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5429 - 5479.
- [227] a) C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2647 - 2671; b) C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8828 - 8878; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8992 - 9047.
- [228] a) F. Würthner, C. Thalacker, S. Diele, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2245 - 2253; b) B. Jancy, S. K. Asha, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20937 - 20947; c) F. Nolde, W. Pisula, S. Müller, C. Kohl, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3715 - 3725; d) M. Funahashi, A. Sonoda, *Org. Electronics* **2012**, *13*, 1633 - 1640.
- [229] M.-A. Muth, G. Gupta, A. Wicklein, M. Carrasco-Orozco, T. Thurn-Albrecht, M. Thelakkat, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 92 - 102.
- [230] I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, WILEY-VCH, Weinheim, **2003**.

-
- [231] R. Hoogenboom, H. M. L. Thijs, D. Wouters, S. Hoepfener, U. S. Schubert, *Soft Matter* **2008**, *4*, 103 - 107.
- [232] J. N. Nayak, M. I. Aralaguppi, B. V. K. Naidu, T. M. Aminabhavi, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 468 - 474.
- [233] A. Schedemann, E. C. Ihmels, J. Gmehling, *Fluid Phase Equilibria* **2010**, *295*, 201 - 207.
- [234] a) J. R. Lackowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2nd ed., New York, **1999**;
b) D. Fixler, Y. Namer, Y. Yishay, M. Deutsch, *IEEE T. Biomed. Eng.* **2006**, *53*, 1141 - 1152.
- [235] G. Seybold, G. Wagenblast, *Dyes Pigm.* **1989**, *11*, 303-317.

Publikationsverzeichnis

- [14] D. Görl, X. Zhang, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6328 – 6348; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6434 – 6455.
- [236] X. Zhang, D. Görl, F. Würthner, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8178 – 8180.
- [13] X. Zhang, D. Görl, V. Stepanenko, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1270 – 1274; *Angew. Chem.* **2012**, *126*, 1294 – 1298.
- [172] D. Görl, X. Zhang, V. Stepanenko, F. Würthner, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7009.

Übersicht der synthetisierten Zielverbindungen

