

**Intra- und Intermolekularer Elektronentransfer
bei
4,5-Dimethoxyphthalimiden und
Perylen-3,4,9,10-tetracarboxydiimiden :
Fluoreszenz und Photochemie**

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Stefan Schieffer

aus Köln

Köln 2002

Berichtersteller:

Prof. Dr. A. G. Griesbeck

Prof. Dr. B. Goldfuß

Tag der mündlichen Prüfung:

06.Dezember 2002

Erläuterungen

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juli 1999 bis zum September 2002 angefertigt.

Die Literaturhinweise werden in eckigen, hochgestellten Klammern, chemische Verbindungen durch fettgedruckte arabische Ziffern gekennzeichnet. Abbildungen, Spektren und Tabellen werden durch zwei, durch einen Punkt getrennte Zahlen angegeben. Die erste Zahl bezieht sich immer auf das jeweilige Kapitel (z.B. 1 = „Kenntnisstand“), die zweite Zahl stellt eine fortlaufende Nummerierung für das jeweilige Kapitel dar. Mathematische oder physikalische Gleichungen wurden durch fettgedruckte arabische Ziffern in geschweiften Klammern gekennzeichnet. Die im Ergebnisteil angegebenen Versuche (*Versuch...*) sind unter dieser Nummerierung im Experimententeil wiederzufinden. Im Experimententeil befinden sich auch Hinweise auf das entsprechende Laborjournal. Dabei wurden folgende Abkürzungen verwendet:

BF (Björn Fischer), CN (Carola Neffgen), TS (Thorsten Sklarz), VH (Vu Hancoc) und StS (Stefan Schieffer).

Aminosäuren wurden gemäß der Aminosäurenchemie im Dreibuchstabencode abgekürzt. Die Nomenklatur der chemischen Verbindungen erfolgte mit Hilfe des Programmes AutoNom 2.2.

Folgende Abkürzungen wurden verwendet:

$^1\text{H-NMR}$	Protonen Kernresonanzspektrum
4,5-DMPI	4,5-Dimethoxyphthalimid
$^{13}\text{C-NMR}$	Kohlenstoff 13 Kernresonanzspektrum
A	Akzeptor
A*	angeregter Akzeptor
Abb.	Abbildung
Abs.	Absorption
Ac	Acetyl
BBS	Benzoylbenzoesäure
ber.	berechnet
br.	breit
Bu	Butyl
c	Konzentration

Δc	Konzentrationsänderung
D	Donor
D*	angeregter Donor
d	Duplett (Signal im NMR-Spektrum)
dd	Duplett vom Duplett (Signal im NMR-Spektrum)
dt	Duplett vom Triplet (Signal im NMR-Spektrum)
DC	Dünnschichtchromatographie
DMF	Dimethylformamid
DMS	Dimethylsulfid
DMSO	Dimethylsulfoxid
E_{0-0}^*	Anregungsenergie
E_{Coul}	Coulomb-Energie
$E_{\text{Ox.}}$	Oxidationspotential
$E_{\text{Red.}}$	Reduktionspotential
$E_{\text{Ox.}}^1$	Potential der einfach oxidierten Form ??
$E_{\text{Red.}}^1$	Potential der einfach reduzierten Form ??
$E_{\text{Red.}}^2$	Potential der zweifach reduzierten Form ??
E_{S}	Energieniveau des Singulett-Zustandes
E_{T}	Energieniveau des Triplet-Zustandes
EE	Essigsäureethylester
EI	Elektronenstoßionisation
eq.	Äquivalent
ESI	Elektronensprayionisation
ERT	Elektronenrücktransfer
ET	Elektronentransfer
Et	Ethylgruppe
$F, F(\lambda)$	Fluoreszenzintensität
F_0	Ausgangsfluoreszenzintensität
F_{max}	maximale Fluoreszenzintensität
F_{min}	minimale Fluoreszenzintensität
FE	Fluoreszenzsteigerung, Fluorescence Enhancement
FRET	Fluoreszenz-Resonanz-Energie-Transfer
ΔG_{ET}	Freie Reaktionsenthalpie eines Elektronentransferprozesses
ΔG_{Solv}	Solvatationsenergie

Erläuterungen

gef.	gefunden
h	Stunde
HE	n-Hexan
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
ICT	Interner Ladungstransfer, Internal Charge Transfer
IR	Infrarot
ISC	Interkombination, Intersystem Crossing
J	Kopplungskonstante
$J(\lambda)$	Überlappungsintegral von λ bis $\lambda + \Delta\lambda$
konz.	konzentriert
korr.	korrigiert
K_Q, K_D	Stern-Volmer Löschkonstante
k_q	bimolekulare Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenzlöschung
k_{nr}	Rate nicht strahlender Prozesse
$L(\lambda)$	Lampenemission
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
M	Molarität
Me	Methylgruppe
min	Minute
N	Normalität
n	Brechungsindex
OAc	Acetat
OD	Optische Dichte
Ox.	Oxidation
PBFI	Kaliumbindendes Benzofuranisophthalat (potassium-binding-benzofuranisophthalate)
PDC	Photodecarboxylierung
PET	Photoinduzierter Elektronentransfer
Ph	Phenyl
ppm	chemische Verschiebung
PTCDI	Perylen-3,4,9,10-tetracarboxydiimid
Q	Quencher
rel.	relativ
RET	Resonanz-Energie-Transfer

RT	Raumtemperatur
s	Sekunde, Singulett (Signal im NMR-Spektrum)
S ₁	erster angeregter Singulett-Zustand
S _n	Singulett-Zustand unbestimmten Niveaus
SC	Spinkonversion
Sens.	Sensibilisator
Smp.	Schmelzpunkt (°C)
SOMO	oberstes einfach besetztes Molekülorbital
Spek.	Spektrum
S(λ)	Sensitivitätsfaktor
T ₁	erster angeregter Triplett-Zustand
t	Triplett (Signal im NMR-Spektrum)
td	Triplett vom Duplett (Signal im NMR-Spektrum)
tt	Triplett vom Triplett (Signal im NMR-Spektrum)
UV	Ultraviolettes Licht
VIS	sichtbares Spektrum des Lichts
Z	Benzyloxycarbonyl
ZCl	Chlorameisensäurebenzylester
Γ	Emissionsrate
ε	molarer Extinktionskoeffizient
Φ _F	Fluoreszenzquantenausbeute
λ _{Ex}	Anregungswellenlänge
λ _{Em}	Emissionswellenlänge
μ	micro (10 ⁻⁶)
τ	Lebensdauer
*	angeregter Zustand
[]	Konzentration, Dimensionsklammern

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung

Abstract

Zusammenfassung I

Summary VII

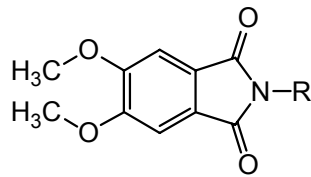
1	Kenntnisstand	1
1.1	Photolumineszenz.....	1
1.1.1	Phosphoreszenz	3
1.1.2	Fluoreszenz.....	3
1.2	Elektronentransfer	10
1.2.1	Das Prinzip des photoinduzierten Elektronentransfers (PET).....	11
1.3	Fluoreszenzsensoren.....	15
1.3.1	Aufbau eines fluoreszierenden PET-Sensors	15
1.3.2	Ionensensitive Fluorophore	17
1.3.3	Protonensensitive Fluorophore.....	18
1.4	Perylene als fluoreszierende PET-Sensoren.....	20
1.4.1	Perylenfarbstoffe	20
1.4.2	Perylen-Fluoreszenzfarbstoffe	20
1.4.3	Physikalische Daten von Perylentetracarboxydiimiden.....	20
1.4.4	Perylencarbodiimide als fluoreszierende PET-pH-Sensoren	22
1.5	Synthese von 4,5-Dimethoxyphthalimiden	23
1.5.1	Natürliches Vorkommen und Anwendungen von Dimethoxyphthalimiden.....	24
1.5.2	Photochemie von 4,5-Dimethoxyphthalimiden.....	25
1.5.3	Physikalische Daten von 4,5-Dimethoxyphthalimiden	25
1.6	Photodecarboxylierung (PDC)	26
1.6.1	Mechanismus.....	27
1.6.2	Homolytische Spaltung	27

1.6.3	Heterolytische Spaltung	27
1.6.4	Photosensibilisierte Decarboxylierung.....	27
2	Problemstellung	29
3	Ergebnisteil.....	31
3.1	Synthese der Ausgangsverbindungen.....	31
3.1.1	Synthese von Rezeptor- und Chromophorvorstufen	31
3.1.2	Synthese von Perylen-3,4,9,10-tetracarboxydiimiden (PTCDI)	35
3.1.3	Synthese von 4,5-Dimethoxyphthalimiden (4,5-DMPI)	40
3.2	Optische Eigenschaften der untersuchten Verbindungen.....	50
3.2.1	Bestimmung des Korrekturfaktors für die Emissionsspektren.....	50
3.2.2	Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute	51
3.2.3	Optische Eigenschaften der dargestellten Perylencarbodiimid-Farbstoffe	53
3.2.4	Optische Eigenschaften der untersuchten 4,5-Dimethoxyphthalimide	55
3.3	Fluoreszenzspektren	56
3.3.1	Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenz wasserlöslicher Perylentetra- carboxydiimide	56
3.3.2	Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenz von 4,5-Dimethoxyphthalimiden	58
3.3.3	Ionenabhängigkeit der Fluoreszenz wasserlöslicher Perylentetra- carboxydiimide	60
3.3.4	Ionenproduktabhängigkeit der Fluoreszenz von 4,5-Dimethoxyphthalimiden	63
3.3.5	Fluoreszenzverhalten bei veränderlichem pH-Wert.....	64
3.3.6	Fluoreszenzverhalten von Verbindungen mit Sulfanylgruppen.....	76
3.3.7	Intermolekulare Wechselwirkungen	82
3.3.8	Intermolekulare Wechselwirkung mit Cu ²⁺ -Ionen.....	94
3.4	Belichtungen von 4,5-Dimethoxyphthalimiden	102
3.4.1	Belichtung von (5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisoindol-2-yl)- essigsäure	102
3.4.2	Belichtung anderer aliphatischer (5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydro- isoindol-2-yl)-carbonsäuren	103
3.4.3	Belichtung von 5,6-Dimethoxy-2-(3-methylsulfanylpropyl)-isoindol-1,3-dion (17)	105
3.4.4	Belichtung von 2-(2-Diethylaminoethyl)-5,6-dimethoxyisoindol-1,3-dion (18)	108

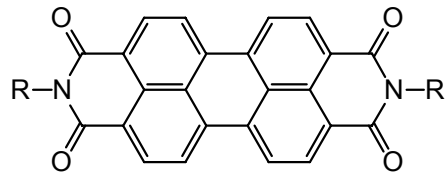
4	Diskussion.....	109
4.1	Synthese der Ausgangsverbindungen.....	109
4.2	Optische Eigenschaften der Ausgangsverbindungen und Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenz	109
4.2.1	Beeinflussung der Fluoreszenz durch die Imidseitenkette.....	109
4.2.2	Beeinflussung der Fluoreszenz durch die Polarität des Lösungsmittels	110
4.2.3	Niedrige Fluoreszenzquantenausbeute bei aromatisch substituierten 4,5-Dimethoxyphthalimiden.....	114
4.3	Intramolekularer Elektronentransfer	115
4.3.1	Elektronentransfer über Schwefel oder Stickstoff als Elektronendonator	115
4.3.2	Carboxylatanion als Elektronendonator.....	118
4.3.3	Amino- und säuresubstituierte 4,5-Dimethoxyphthalimide als fluoreszierende pH-Sensoren.....	119
4.3.4	Fluoreszenzlöschung der carbonsäuresubstituierten PTCDI bei saurem pH	126
4.4	Intermolekularer Elektronentransfer	136
4.4.1	Intermolekulare Wechselwirkung mit Dimethylsulfid.....	136
4.4.2	Intermolekulare Wechselwirkung mit Aminen	141
4.4.3	Intermolekulare Wechselwirkung mit Carbonsäuren.....	148
4.4.4	Intermolekulare Wechselwirkung mit Aminosäuren	149
4.5	Resonanz-Energie-Transfer.....	152
4.5.1	Resonanz-Energie-Transfer bei N,N'-Bis[(5-Dimethylamino-naphthalin-1-sulfonyl)-aminoethyl]-perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimid (6).....	152
4.6	Komplexbildung mit Cu ²⁺ -Ionen	157
4.6.1	Wechselwirkung von Cu ²⁺ -Ionen mit 2-Amino-5-(5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisoindol-2-yl)hexansäure-Hydrobromid (23)	157
4.6.2	Wechselwirkung von Cu ²⁺ -Ionen mit N,N'-Bis[(5-Dimethylamino-naphthalin-1-sulfonyl)-aminoethyl]-perylene,3,4,9,10-tetracarboxydiimid (6).....	158
4.6.3	Wechselwirkung von Cu ²⁺ -Ionen mit 5-Dimethylaminonaphthalin-1-sulfonsäure[2-(5,6-dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisoindol-2-yl)-ethyl]-amid (19)	161
4.7	Photoreaktion von 4,5-Dimethoxyphthalimiden	165
4.7.1	Photoreaktion von säuresubstituierten 4,5-Dimethoxyphthalimiden.....	165

4.7.2	Photoreaktion von 5,6-Dimethoxy-2-(3-Methylsulfanylpropyl)-isoindol-1,3-dion (17).....	168
4.7.3	Photochemie von (2-Diethylamino-ethyl)-5,6-dimethoxy-isoindol-1,3-dion (18).....	169
4.8	Auswirkungen auf Fluoreszenz und Absorption durch Veränderung des 4,5-DMPI-Chromophorsystems	171
5	Ausblick	172
6	Experimentalteil.....	175
6.1	Allgemeines.....	175
6.1.1	Spektroskopische und analytische Methoden	175
6.1.2	Chromatographische Methoden	177
6.1.3	Präparative Methoden	177
6.2	Allgemeine Arbeitsvorschriften	179
6.3	Synthese der zu untersuchenden Verbindungen.....	182
6.3.1	Darstellung von Verbindungen zur Imidseitenkettendarstellung.....	182
6.3.2	Darstellung von Perylen-3,4,9,10-tetracarboxydiimiden (PTCDI).....	185
6.3.3	Darstellung von 5,6-Dimethoxyphthalimiden.....	196
6.3.4	Fluoreszenzspektroskopische Messungen	216
6.3.5	Belichtungsexperimente von 4,5-Dimethoxyphthalimiden.....	217
7	Literaturverzeichnis	224

Durch Synthese mittels thermischer Kondensation konnte eine Reihe von 4,5-Dimethoxyphthalimiden und symmetrischen Perylen-3,4,9,10-tetracarboxydiimiden dargestellt werden.



4,5-Dimethoxyphthalimid
(4,5-DMPI)



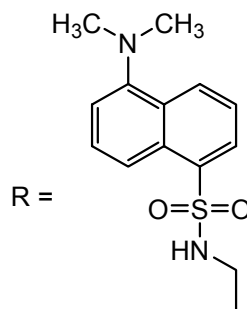
Perylen-3,4,9,10-tetracarboxydiimid
(PTCDI)

Beide Chromophore zeichnen sich durch eine starke bis sehr starke Fluoreszenz aus und eignen sich gut als Fluoreszenzsensor.

Mittels fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen konnte ein intramolekularer photoinduzierter Elektronentransfer (ET) für sulfanylsubstituierte PTCDI und 4,5-DMPI nachgewiesen werden und für die Perylentetracarboxydiimide die Elektronentransferrate bestimmt werden.

Intramolekularer Elektronentransfer fand sich ebenso bei säure- und aminsubstituierten DMPI in Abhängigkeit des jeweiligen pH-Wertes der Lösung und macht diese zu geeigneten pH-Sensoren.

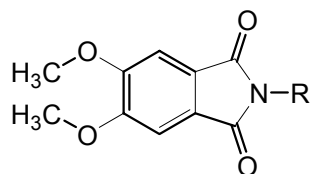
Intermolekularer Elektronentransfer wurde bei der Wechselwirkung von wasserlöslichen sulfonsäuresubstituierten PTCDI und dem N-Methyl-4,5-Dimethoxyphthalimid mit organischen Sulfiden festgestellt, sowie bei Aminen, Carbonsäuren und Aminosäuren in Abhängigkeit des pH-Wertes.



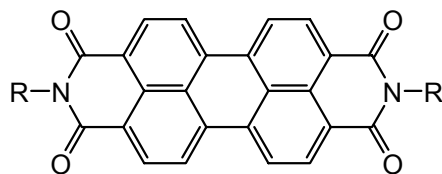
Dansylsubstituierte DMPI und PTCDI eignen sich durch Komplexbildung als Sensor für Cu^{2+} -Ionen.

Obwohl photoinduzierter intramolekularer Elektronentransfer stattfindet, waren die 4,5-Dimethoxyphthalimide nur in sehr geringem Maße photoreaktiv.

Thermal condensation serves as an easy access to a variety of 4,5-dimethoxyphthalimides and symmetric perylen-3,4,9,10-tetracarboxydiimides.



4,5-dimethoxyphthalimide
(DMPI)



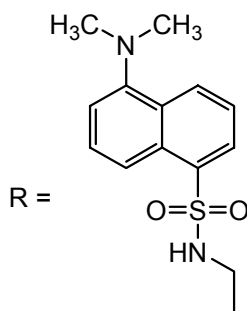
perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimide
(PTCDI)

Both chromophors have strong to very strong fluorescence and are potential fluorescence sensors.

For the sulfanyl-substituted PTCDI and DMPI intramolecular photoinduced electron transfer was proven by fluorescence spectroscopy. For the sulfanyl-substituted PTCDI the electron transfer rates were determined.

There is also photoinduced electron transfer for the amine and carboxylic acid substituted DMPI. This electron transfer is pH dependend and make these DMPI potential pH-sensors.

Intermolecular electron transfer was determined for the interaction of water soluble PTCDI and also for the N-methyl-4,5-dimethoxyphthalimide with organic sulfides, amines, carboxylic acids, and amino acids. For all but the sulfides the electron transfer was pH dependend.



Dansyl substituted PTCDI and DMPI are potential Cu^{2+} -senors because of complexation of the PTCDI and DMPI and modification of the absorbance and the fluorescence.

For the carboxylic acid substituted 4,5-dimethoxyphthalimides there was only very weak photoreactivity althought intramolecular electron transfer was detected.

Durch Synthese mittels thermischer Kondensation konnte eine Reihe von 4,5-Dimethoxyphthalimiden und symmetrischen Perylen-3,4,9,10-tetracarboxydiimiden dargestellt werden.

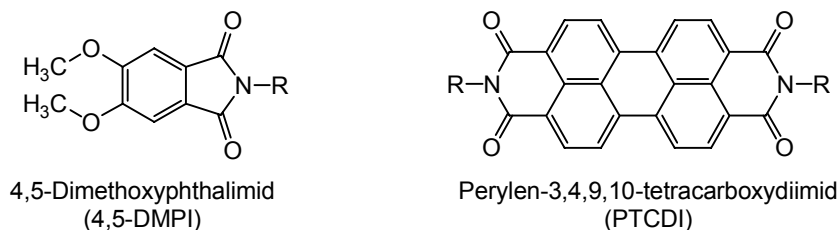


Abbildung I

Als Seitenkette dienen dabei Carbonsäuren, Carbonsäureester, Amine, Sulfide, Methyl, Phenyl, Aminosäuren, Sulfonsäuren und Dansylsulfonamid.

Chromophor	R
4,5-Dimethoxyphthalimid	$(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$ (n = 1,2,3,5), $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$, $(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, $(\text{CH}_2)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{CH}_2)_3\text{SCH}_3$, $(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$, CH_3 , $(\text{CH}_3)\text{NC}_{10}\text{H}_6\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)$
Perylen-3,4,9,10-tetracarboxydiimid	$(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$, $(\text{CH}_2)_2\text{SCH}_3$, $(\text{CH}_2)_3\text{SCH}_3$, $(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, C_6H_5 , $(\text{CH}_3)\text{NC}_{10}\text{H}_6\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)$

Tabelle I

Für eine Reihe von literaturunbekannten Verbindungen konnte die Fluoreszenzquantenausbeute bestimmt werden. Alle untersuchten Verbindungen zeigten bis auf wenige Ausnahmen eine starke bis sehr starke Fluoreszenz.

Mittels fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen konnte für sulfanylsubstituierte PTCDI und 4,5-DMPI ein intramolekularer photoinduzierter Elektronentransfer (ET) über den Schwefel zum Chromophor nachgewiesen werden und für die Perylentetracarboxydiimide die Elektronentransferrate bestimmt werden. Ebenso konnte durch Fluoreszenzspektroskopie das Fortschreiten der Oxidation des Schwefels in der Imidseitenkette zum Sulfoxid über die Zeit beobachtet werden.

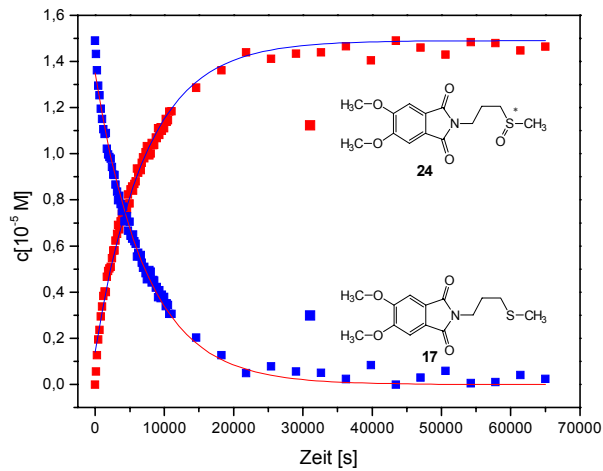


Abbildung II: Konzentrationen der Ausgangsverbindung und des Produktes im Verlaufe der Oxidation von 5,6-Dimethoxy-2-(3-methylsulfanylpropyl)-isoindol-1,3-dion

Intramolekularer Elektronentransfer fand sich ebenso bei Carbonsäure- und aminsubstituierten DMPI in Abhängigkeit des jeweiligen pH-Wertes der Lösung und macht diese zu geeigneten pH-Sensoren. Durch sigmoidale Näherung des Verlaufes der Fluoreszenzintensitäten konnte der pK_S -Wert der Carbonsäure-substituierten 4,5-Dimethoxyphthalimide bestimmt werden.

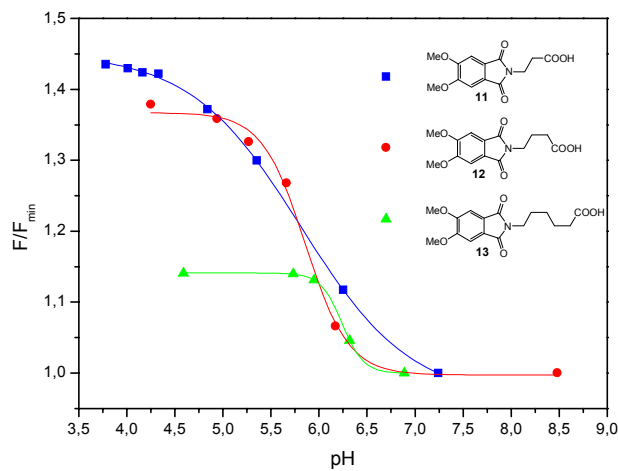


Abbildung III: Verlauf der Fluoreszenzintensität verschiedener Carbonsäure-substituierter 4,5-Dimethoxyphthalimide in Abhängigkeit des pH-Wertes.

Zu einer diffusionskontrollierte Löschung der Fluoreszenz durch Elektronentransfer kam es bei Sulfonsäure-substituierten Perylentetracarboxydiimiden und N-Methyl-4,5-Dimethoxyphthalimid in Wechselwirkung mit Dimethylsulfid und Triethylamin.

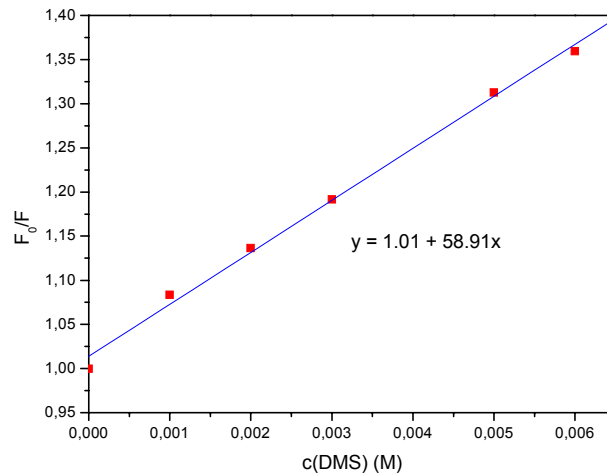


Abbildung IV: Stern-Volmer-Plot der Fluoreszenzintensität von N-Methyl-4,5-Dimethoxyphthalimid in Abhängigkeit der Dimethylsulfid-Konzentration

Ebenfalls zu einer intermolekularen Wechselwirkung kam es in Abhängigkeit des pH-Wertes zwischen N-Methyl-4,5-Dimethoxyphthalimid und Carbonsäuren oder Aminosäurederivaten.

Für das bichromophore System des dansylierten Perylentetracarboxydiimides konnte ein Resonanz-Energie-Transfer mit einer Effektivität nahe 1 vom Dansylchromophor als Donor, hin zum Perylentetracarboxydiimidchromophor als Akzeptor bestimmt werden. Die hohe Effektivität des Energie-Transfers ist bedingt durch den geringen Donor-Akzeptor-Abstand und das große spektrale Überlappungsintegral.

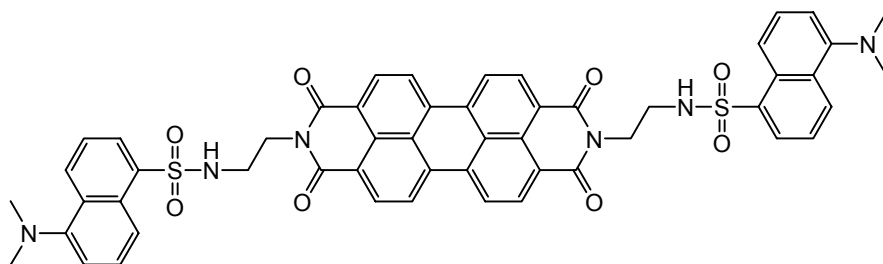
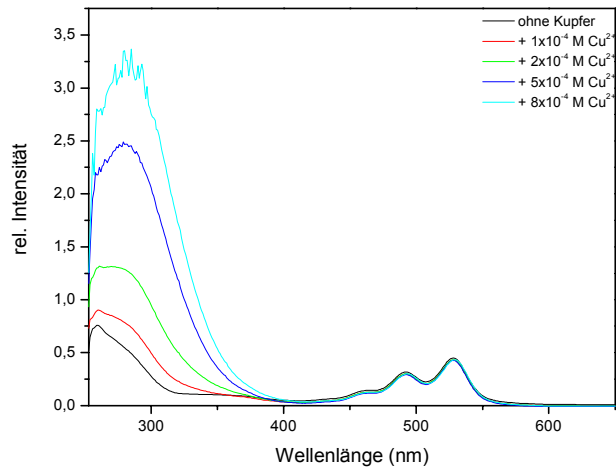
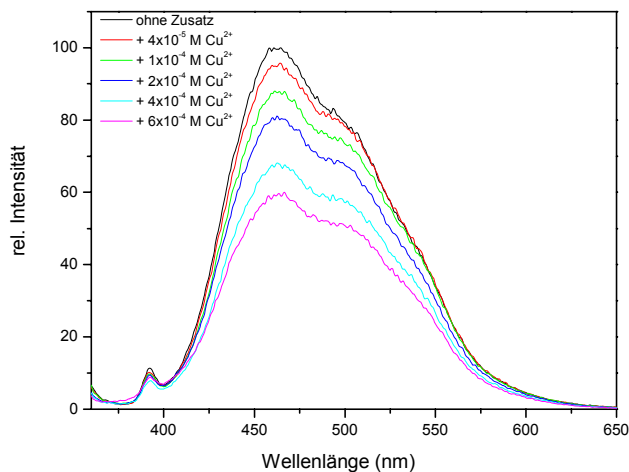


Abbildung V: Dansyliertes Perylentetracarboxydiimid

Die bichromophoren Systeme des dansylierten Perylentetracarboxydiimides und 4,5-Dimethoxyphthalimides zeigten eine Cu^{2+} -Sensitivität sowohl in ihrem Absorptions-, wie auch in ihrem Emissionsverhalten, was sie zu möglichen Cu^{2+} -Sensoren macht.



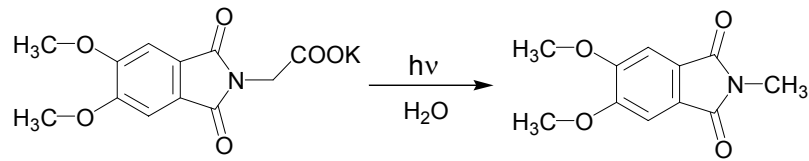
Spektrum I: Absorption des dansylierten Perylentetracarboxydiimides in Abhängigkeit der Cu^{2+} -Ionen- Konzentration



Spektrum II: Fluoreszenz des dansylierten 4,5-DMPI in Abhängigkeit der Cu^{2+} -Ionen- Konzentration

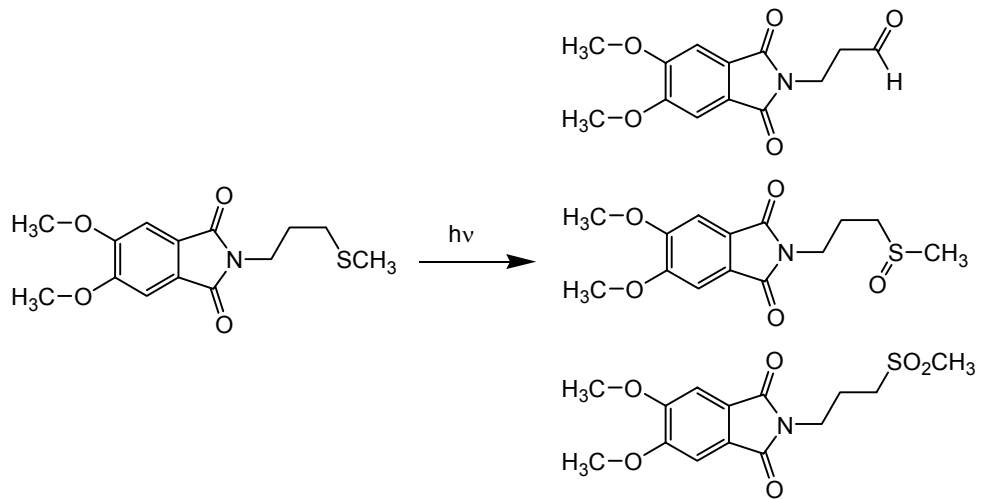
Obwohl photoinduzierter intramolekularer Elektronentransfer stattfindet, waren die Carbonsäure-substituierten 4,5-Dimethoxyphthalimide nur in sehr geringem Maße photoreaktiv, was auf eine hohe Elektronenrücktransferate zurückgeführt wurde.

Lediglich das Kaliumsalz der (5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisoindol-2-yl)essigsäure zeigte bei Belichtung einen 100%igen Umsatz, wobei in 48%iger Ausbeute das Decarboxylierungsprodukt isoliert werden konnte.



Schema I

Belichtung des 5,6-Dimethoxy-2-(3-methylsulfanylpropyl)-isoindol-1,3-dion, auch unter Stickstoffatmosphäre ergab nur die Oxidationsprodukte.



Schema II

Bei der Belichtung des 2-(2-Diethylaminoethyl)-5,6-dimethoxyisoindol-1,3-dion entstanden, neben einer Vielzahl von Produkten, belegt durch NMR-spektroskopische Daten, zwei Cyclisierungsprodukte.

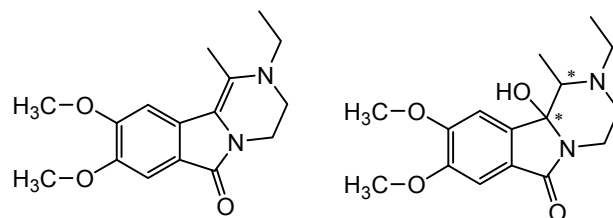


Abbildung VI

Die Veränderung des 4,5-Dimethoxyphthalimid-Chromophors mittels Demethylierung und Substitution durch eine lange Alkylkette führte nur zu geringen Änderungen im Absorptions- und Emissionsverhalten, unter Beibehaltung einer starken Fluoreszenz.

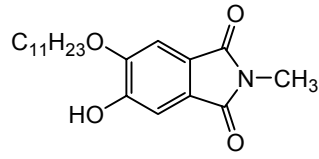


Abbildung VII

Thermal condensation serves as an easy access to a variety of 4,5-dimethoxyphthalimides and symmetric perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimides.

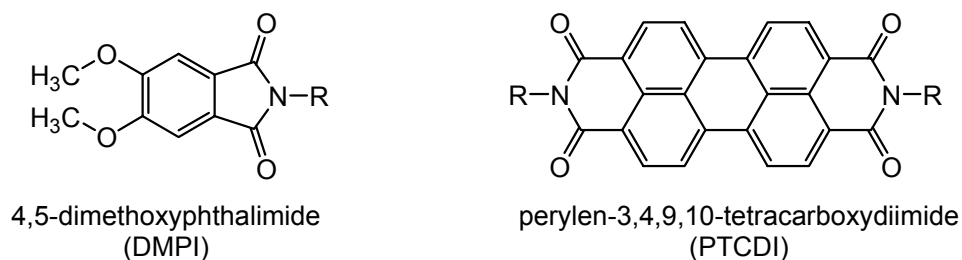


Figure I

Carboxylic acids, esters, amines, sulfides, methyl, phenyl, amino acids, sulfonic acids and dansylsulfonamides were used as sidechains.

Chromophore	R
4,5-dimethoxyphthalimide	(CH ₂) _n CO ₂ H (n = 1,2,3,5), C ₆ H ₄ CO ₂ H, (CH ₂) ₂ CO ₂ CH ₃ , C ₆ H ₄ CO ₂ C ₂ H ₅ , (CH ₂)N(C ₂ H ₅) ₂ , (CH ₂) ₃ SCH ₃ , (CH ₂) ₄ CH(NH ₂)CO ₂ H, CH ₃ , (CH ₃)NC ₁₀ H ₆ SO ₂ NH(CH ₂)
perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimide	(CH ₂) ₃ CO ₂ H, C ₆ H ₄ CO ₂ H, (CH ₂) ₂ SCH ₃ , (CH ₂) ₃ SCH ₃ , (CH ₂) ₂ SO ₃ H, C ₆ H ₄ SO ₃ H, C ₆ H ₅ , (CH ₃)NC ₁₀ H ₆ SO ₂ NH(CH ₂)

Table I

For a variety of the not literature known compounds it was possible to measure the fluorescence quantum yield. Almost everyone of the measured compounds showed strong to very strong fluorescence.

For the sulfanyl-substituted PTCDI and DMPI intramolecular photoinduced electron transfer was proven by fluorescence spectroscopy. For the sulfanyl-substituted PTCDI the electron transfer rates were determined. For the oxidation of the sulfur by hydrogen peroxide it was also possible to track the concentrations of the starting compound and the product compound by fluorescence spectroscopy.

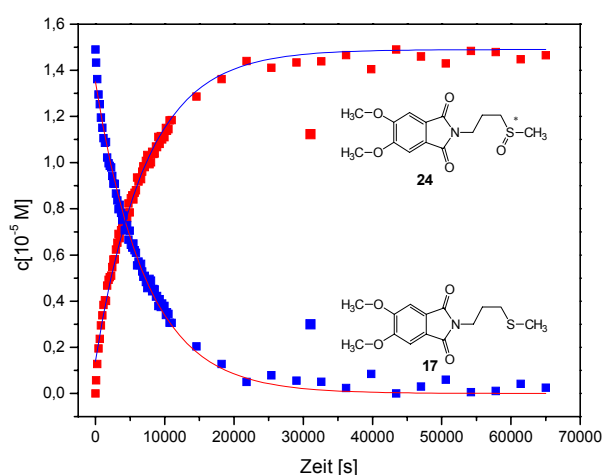


Figure II

Intramolecular electron transfer was also measured for the carboxylic acid and amino substituted 4,5-dimethoxyphthalimides. pH-dependence of the fluorescence make these compounds potential pH-sensors. Through sigmoidal approximation of the fluorescence-intensity versus the pH-value the pK_s -value of these compounds could be determined.

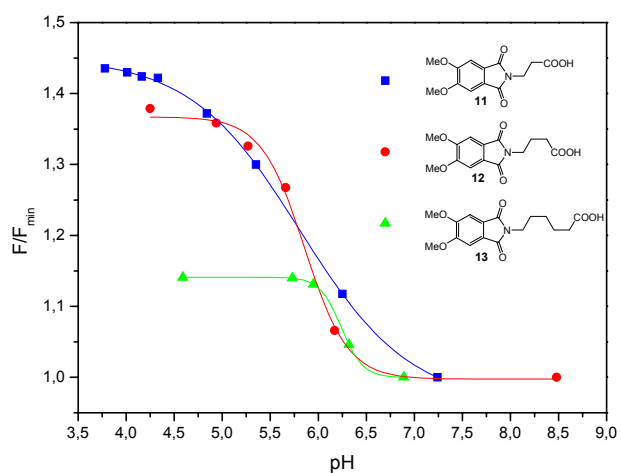


Figure III

Diffusion controlled quenching by electron transfer was measured for the intermolecular interaction of dimethylsulfide or triethylamine and sulfonic acid substituted PTCDI respectively N-methyl-4,5-dimethoxyphthalimide. The bimolecular quenching constants could be calculated by the Stern-Volmer equation.

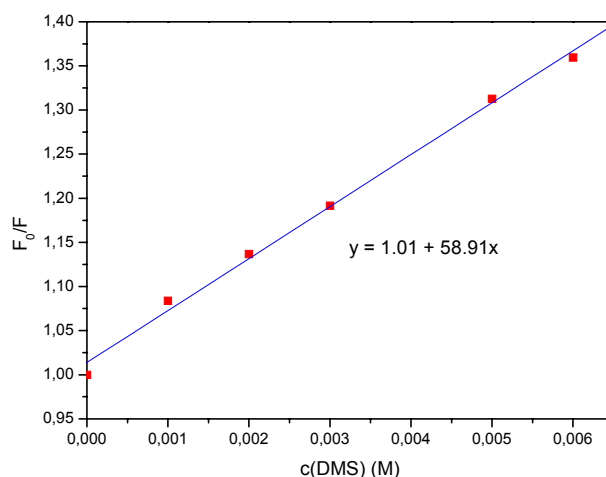


Figure IV

Also intermolecular interaction was measured between carboxylic acid respectively amino acids and N-methyl-4,5-dimethoxyphthalimide.

For the bichromophorical system of the dansylated perylenetetracarboxydiimide resonance-energy-transfer with an effecitvity near unity was measured. The high effectivity is caused by the great spectral overlap and the small distance between donor and acceptor.

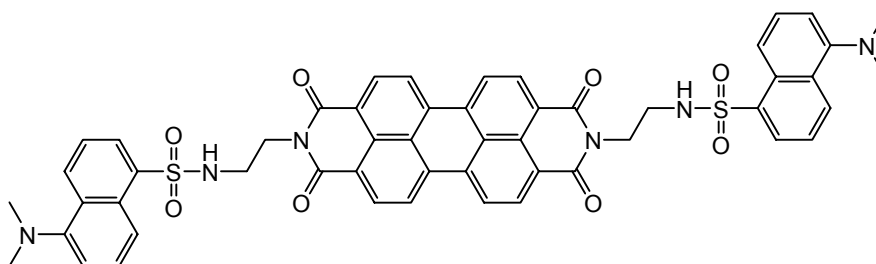
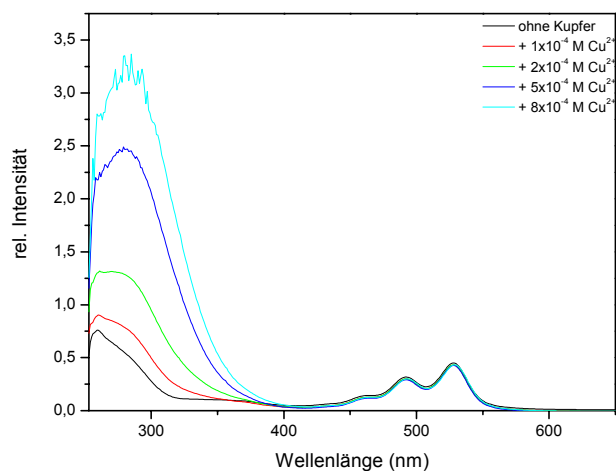
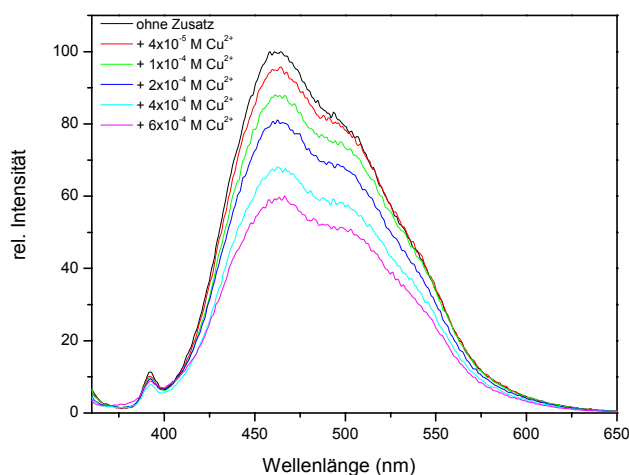


Figure V

Both of the bichromophorical compounds of the dansylated perylenetetracarboxydiimide and the dansylated 4,5-dimethoxyphthalimide showed Cu^{2+} -sensitivity in their absorbance and emission behaviour.



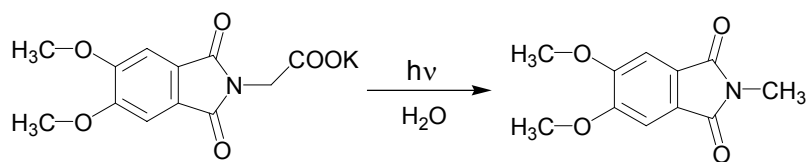
Spectrum I: Absorbance of the dansylated PTCDI with different concentrations of Cu^{2+}



Spectrum II: Emission of the dansylated 4,5-DMPI with different concentrations of Cu^{2+}

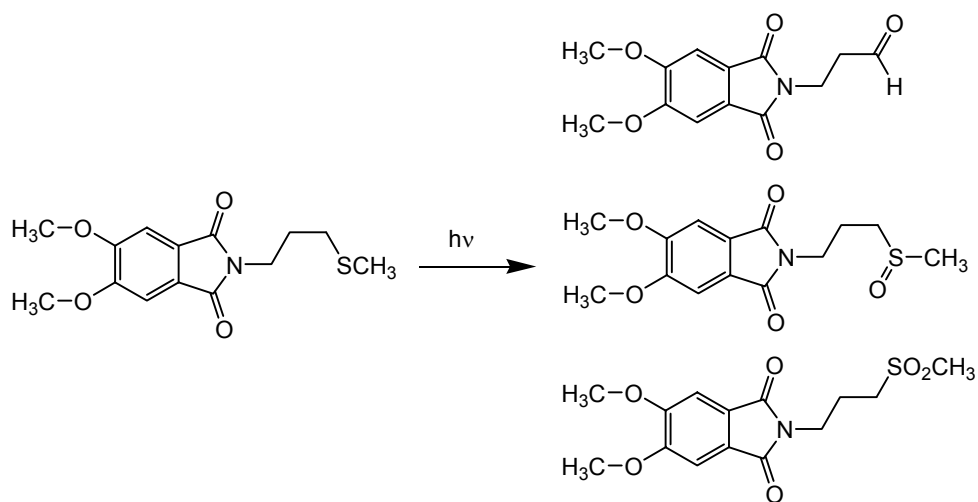
Although there is photoinduced electron transfer between the carboxylat anion and the 4,5-dimethoxyphthalimid chromophor all but one arboxylic acid substituted 4,5-dimethoxyphthalimies showed less photoreactivity, this was refered to a high back electron transfer rate.

Only the potassium salt of (5,6-dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydro-isoindole-2-yl)-acetic acid showed 100% conversion at irradiation. The decarboxylated product (yield 48%) was the only one isolated.



Scheme I

Irradiation of the 5,6-dimethoxy-2-(3-methylsulfanyl-propyl)-isoindole-1,3-dione lead, also under nitrogen atmosphere, only to the oxidation products.



Scheme II

Upon irradiation of 2-(2-diethylamino-ethyl)-5,6-dimethoxy-isoindole-1,3-dione a variety of photoproducts were formed. There was NMR-spectroscopic proof of two photocyclised compounds.

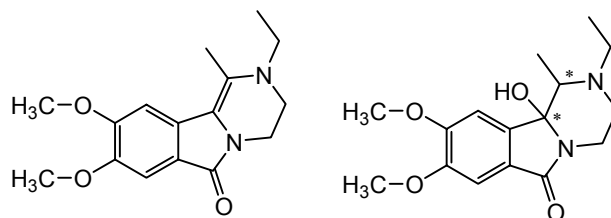


Figure VI

Modification of the 4,5-dimethoxyphthalimide chromophor through demethylation and substitution with a long alkyl chain led only to small difference of the absorbance and emission behaviour.

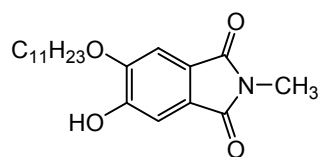


Figure VII

1 Kenntnisstand

1.1 Photolumineszenz

Der Begriff Lumineszenz beschreibt die Emission von Licht durch eine Substanz. Die Art und Weise der Anregung führt zur Unterteilung von Lumineszenz in verschiedene Kategorien^[1]. Im Folgenden wird nur die Photolumineszenz behandelt, deren Anregung durch die Absorption von Photonen erfolgt. Die Emission des Lichtes findet hierbei aus einem elektronisch angeregten Zustand statt. Die Anregung eines Elektrons in einen Zustand S_1 oder S_2 läuft sehr schnell ($<10^{-15}$ s) ab.

Formal wird die Photolumineszenz abhängig von der Natur des angeregten Zustandes in zwei Kategorien unterteilt: die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz.

Die allgemein übliche Darstellung dieser Prozesse mit Hilfe eines Energiediagramms nennt man nach dem polnischen Physiker Alexander Jablonski ein Jablonski-Diagramm.

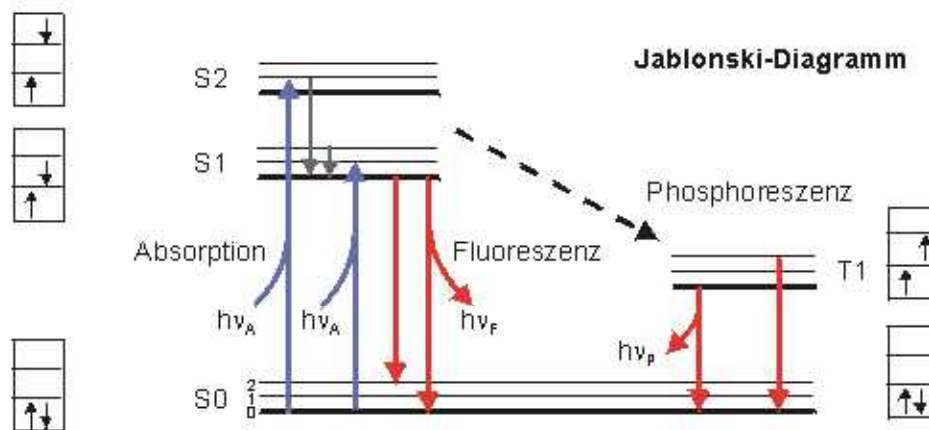


Abb. 1.0: Eine Form des Jablonski-Diagramms^[2]

Die blauen Linien in dem Diagramm zeigen an, dass Elektronen in einen elektronisch angeregten Zustand S_n angehoben werden. Vertikale Linien bedeuten dabei, dass dieser Sprung fast ohne Zeitverlust stattfindet (10^{-15} s). Diese Zeitspanne ist so kurz, dass sich die Positionen der Atome nicht signifikant verschieben können, dies nennt man das Franck-Condon-Prinzip. Den direkt nach der elektronischen Anregung erreichten Zustand den Franck-Condon-Zustand (siehe **Abbildung 1.1**).

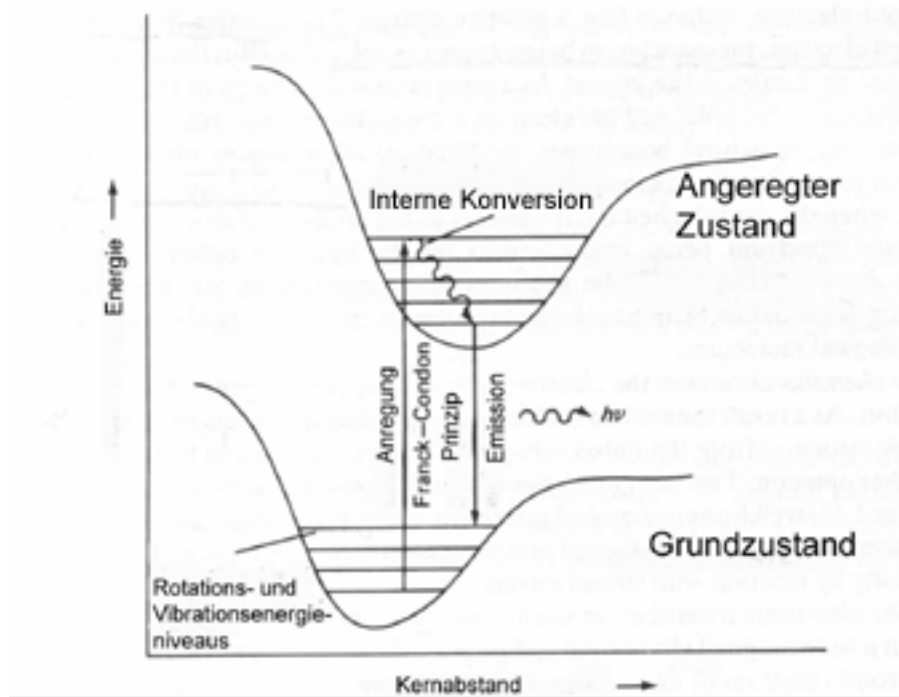


Abb. 1.1: Potentialenergieoberflächen (PES) bei einfacher Lumineszenz für den Grundzustand und den ersten elektronisch angeregten Zustand eines zweiatomigen Moleküls^[1]

Nach der Lichtabsorption können verschiedene Prozesse stattfinden:

Die Relaxation von angeregten Zuständen S_n ($n > 1$) nach S_1 findet innerhalb von 10^{-12} s oder weniger statt. Da die Fluoreszenzlebensdauer sich meist um die 10^{-8} s bewegt, ist diese „Interne Konversion“ (internal conversion, IC) abgeschlossen, bevor es zur Emission kommt.

Die strahlungslose Deaktivierung durch den Übergang von S_1 nach S_0 erfolgt mit einer Geschwindigkeit von etwa 10^5 s^{-1} , so dass sie mit der um zwei bis vier Größenordnungen schnelleren, strahlenden Deaktivierung zumeist nicht konkurrieren kann.

Die Emission findet meist aus dem S_1 -Zustand mit der geringsten Vibrationsenergie statt (S_{1-0}). Die Rückkehr in den Grundzustand findet in einen Zustand mit höherer Vibrationsenergie statt, welcher dann wieder innerhalb von 10^{-12} s den thermischen Grundzustand (S_{0-0}) erreicht. Moleküle im S_1 -Zustand können aber auch eine Spinkonversion (spinconversion, SC) zum ersten Triplett-Zustand (T_1) durchlaufen. Die Emission aus diesem T_1 -Zustand wird Phosphoreszenz genannt und ist zu längeren Wellenlängen hin verschoben.

Die Umwandlung von S_1 nach T_1 nennt man auch Intersystem Crossing oder Interkombination (ISC). ISC-Geschwindigkeiten liegen um 10^6 - 10^7 s⁻¹[3,4].

Aus dem oben dargestellten Jablonski-Diagramm ist zu entnehmen, dass sowohl bei der Phosphoreszenz als auch bei der Fluoreszenz die Energie des emittierten Photons ($h\nu_F$ bzw. $h\nu_P$) immer kleiner ist, als die des absorbierten Photons ($h\nu_A$). Daher ist die emittierte Wellenlänge immer größer als die Wellenlänge des Anregungslichtes (Stokes'sche Regel)^[4].

1.1.1 Phosphoreszenz

Phosphoreszenz bezeichnet die Emission von Licht aus dem angeregten Triplett-Zustand. Im Triplett-Zustand haben das angeregte Elektron und das Elektron im einfach besetzten und niedriger liegenden SOMO parallelen Spin (siehe **Abbildung 1.0**).

Der Übergang in den Grundzustand ist spinverboten, es muss erst eine Spinumkehr stattfinden. Folglich sind die Emissionsraten relativ klein ($10^3 - 10^0$ s⁻¹)^[4], dadurch liegt die Lebensdauer der Triplett-Zustände typischerweise im Millisekunden- bis Sekunden-Bereich. Bei Leuchtziffern oder Spielzeug, das im Dunkeln nachleuchtet, wird sogar eine Lebensdauer von mehreren Minuten beobachtet.

In Lösung kann jedoch die Phosphoreszenz bei Raumtemperatur üblicherweise nicht spektroskopisch analysiert werden. Dies liegt an den zahlreichen Deaktivierungsprozessen, die in diesen Systemen mit der Emission in Konkurrenz treten, wie z.B. der nichtstrahlende Zerfall und verschiedene „Quenching“-Prozesse.

1.1.2 Fluoreszenz

Fluoreszenz ist die Emission von Licht aus dem angeregten Singulett-Zustand, wobei das angeregte Elektron mit antiparallelem Spin zu einem zweiten Elektron im einfach besetzten und niedriger liegenden SOMO vorliegt. Dadurch ist die Rückkehr in den Grundzustand spinerlaubt und erfolgt relativ schnell durch Emission eines Photons (siehe **Abbildung 1.0**).

Überführt man ein organisches Molekül durch Einstrahlung von Licht geeigneter Energie in einen angeregten Singulett-Anregungszustand S_n ($n > 1$), so wird nur in Ausnahmefällen Fluoreszenz aus diesem Anregungszustand, sondern vielmehr (in der Regel), aus dem niedrigsten Singulett-Anregungszustand S_1 beobachtet (Vavilov Gesetz)^[3].

Die Emissionsraten der Fluoreszenz bewegen sich typischerweise um die 10^8 s^{-1} , so dass die Fluoreszenzlebensdauer im Allgemeinen um die 10 ns liegt^[4]. Es gibt aber auch verschiedene Beispiele bei Fluorophoren für eine Lebensdauer im Picosekundenbereich.

Aufgrund dieser kurzen Lebensdauer der Fluoreszenz ist ein relativ hoher Aufwand an optischen und elektronischen Geräten notwendig, um Fluoreszenz spektral zu messen.

Es ist jedoch nicht immer einfach, die Grenze zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz klar zu ziehen. Angeregte Übergangsmetall-Liganden-Charge-Transfer-Komplexe (MLCT), welche ein Metallatom/-ion und einen oder mehrere organische Liganden enthalten, zeigen gemischte Singulett-Triplett-Zustände und haben eine Lebensdauer von 400 ns bis zu mehreren Mikrosekunden^[4].

1.1.2.1 Historisches: Der erste Fluorophor und die ersten Spektrometer

Ein schon seit langem bekanntes und oft benutztes fluoreszierendes Molekül sind das Chinin und dessen Derivate. Wässrige Lösungen von Chinin zeigen schon bei Einstrahlen von Sonnenlicht eine bläuliche Fluoreszenz..

Die erste Beobachtung von Fluoreszenz bei Chinin, dessen stereoselektive Totalsynthese erstaunlicherweise erstmals im Jahre 2001 gelungen ist^[5], wurde 1845^[4,6] von Sir John Frederick William Herschel veröffentlicht.

Die Fluoreszenzeigenschaften von Chinin führten in den 1950er Jahren zur Entwicklung der ersten Fluoreszenzspektrometer, nachdem während des zweiten Weltkrieges das Militär an einem Verfahren zur Analytik von Antimalariaverbindungen interessiert war, zu welchen auch Chinin gehört.

Diese frühe Versuchsreihe zur Herstellung von Medikamenten führte zu einem Programm des NIH (National Institute of Health), innerhalb dessen das erste praktische Fluoreszenzspektrometer entwickelt wurde^[4,7].

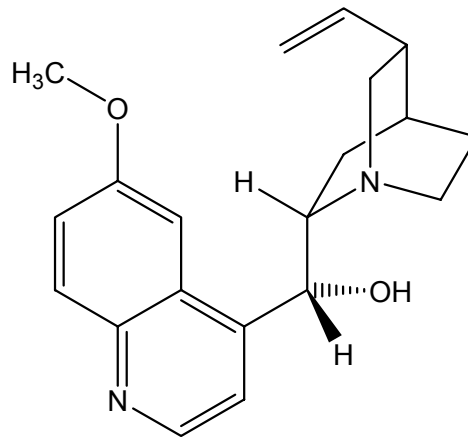


Abb. 1.2: Struktur von (8S,9R)-Chinin^[5]

1.1.2.2 Charakteristika eines Fluoreszenzspektrums^[3]

Wie schon erwähnt, geht aus dem Jablonski-Diagramm (siehe **Abbildung 1.0**) hervor, dass die Energie des emittierten Photons ($h\nu_F$) immer kleiner ist, als die des absorbierten Photons ($h\nu_A$). Dieses Phänomen wurde erstmals 1852 von Sir G. G. Stokes^[4,8] wieder am Beispiel von Chinin beobachtet. Daher nennt man diese Verschiebung auch die *Stokes'sche Verschiebung*.

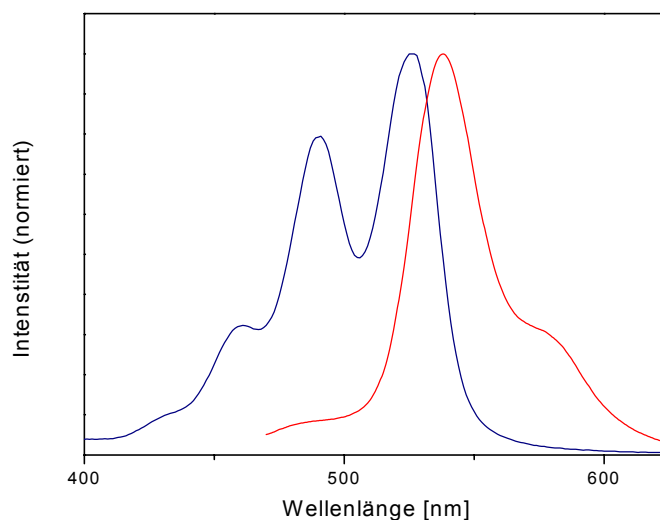


Abb. 1.3: Normiertes Absorptions- und Emissionsspektrum eines Perylentetra-carboxydiimides

Eine weitere allgemeine und wichtige Eigenschaft von Fluoreszenzspektren ist ihre Unabhängigkeit von der Anregungswellenlänge. Dies nennt man die Kasha Regel^[9]. Im Jahre 1926 berichtete Vavilov außerdem, dass auch die Quantenausbeute generell unabhängig von der Anregungswellenlänge ist (Vavilov-Regel)^[10].

Erfolgt die Anregung in höhere vibronische Zustände, so wird die überschüssige Energie schnell abgegeben und der Fluorophor erreicht das unterste vibronische Niveau des S_1 -Zustandes. Die Relaxation erfolgt innerhalb von 10^{-12} s und ist das Resultat von vielfacher Überlappung eng beieinander liegender Energiezustände. Wegen dieser schnellen Relaxation sind Emissionsspektren unabhängig von der Anregungsenergie. Ausnahmen bestehen natürlich auch hier:

Eine Ausnahme sind z.B. Moleküle, die aus dem S_2 -Zustand emittieren. Diese Spezies sind jedoch selten und bei biologisch relevanten Molekülen sogar gänzlich unbekannt. Daher zeigen die meisten Absorptions- und Emissionsspektren eine Art spiegelbildliches Verhalten. Dies ist für die meisten Fluorophore zutreffend, wenn man sich auf den $S_1 \rightarrow S_0$ Übergang bezieht. Das Emissionsspektrum ist also spiegelbildlich zum $S_0 \rightarrow S_1$ Absorptionsspektrum.

1.1.2.3 Chemische Struktur und Fluoreszenz

Fluoreszenz wird bei aliphatischen und acyclischen Verbindungen nur in einzelnen Fällen beobachtet, da bei niedrigen Extinktionskoeffizienten und Absorptionsmaxima im energiereichen kurzwelligen UV-Bereich (um 200 nm) leicht photochemische Zersetzungsprozesse auftreten. Ein weiteres Phänomen, welches Fluoreszenz verhindert, ist die „Prädissoziation“: Das Molekül absorbiert zunächst und erreicht so einen angeregten Zustand. Die absorbierte Energie wird dann aber nicht in Form von Licht abgegeben, sondern zum Bruch von Bindungen verbraucht.

Beispiele für dieses Phänomen liefern aliphatische Verbindungen, die Nitro- und Jodgruppen besitzen und nicht fluoreszieren, obwohl sie in einem relativ langwelligen Bereich absorbieren. Aliphatische Ketone und Aldehyde weisen zwar wegen ihres höheren Extinktionskoeffizienten und der im Vergleich zu den anderen Aliphaten energieärmeren Anregungsstrahlung eine Fluoreszenz auf, diese ist aber aufgrund der geringen Fluoreszenzquantenausbeute nicht von analytischer Bedeutung^[11].

Aromatische Kohlenwasserstoffe zeigen dagegen intensive Fluoreszenz nach Anregung im ultravioletten oder sichtbaren Bereich.

Mit zunehmender Konjugation nimmt in den meisten Fällen auch die Fluoreszenzintensität zu, ebenso ist eine bathochrome Verschiebung der Anregungs- und Emissionsspektren zu beobachten^[11]. Wird das aromatische Ringsystem linear verlängert (lineare Anellierung), dann ist die Fluoreszenzzunahme stärker als bei einer nichtlinearen Verlängerung des Ringsystems (angulare Anellierung).

Auch Substituenten an den Aromaten haben einen Einfluss auf das Fluoreszenzverhalten. Ortho- und para-dirigierende Substituenten 1.Ordnung (z.B. $-\text{OCH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) führen im Allgemeinen zu einer Zunahme der Fluoreszenz, wohingegen meta-dirigierende Substituenten diese verringern. Nitrogruppen können sogar zu einer vollständigen Löschung der Fluoreszenz führen.

Bei Heterocyclen ist eine Vorhersage des Fluoreszenzverhaltens schwierig. Beinhaltet das Molekül Heteroatome, so erhöht sich die Wahrscheinlichkeit für Phosphoreszenz, einige ungesättigte Heterocyclen mit Stickstoff fluoreszieren gar nicht^[11].

1.1.2.4 Fluoreszenzlöschung

Die Fluoreszenz kann durch eine Vielzahl von Prozessen geschwächt werden. Diese Abschwächung oder Löschung nennt man dann auch Quenching. Einige dieser Prozesse sind :

- 1.) Quenching durch Kollision
- 2.) Bildung eines nichtfluoreszierenden Komplexes (statisches Quenchen), findet im Grundzustand statt
- 3.) Das eingestrahlte Licht wird durch den Fluorophor selber oder eine andere absorbierende Spezies innerhalb der Lösung geschwächt

Die beiden oberen Fälle können auch eintreten wenn die Konzentration des Fluorophors, oder die optische Dichte der Lösung zu hoch ist.

- 4.) Quenching durch Elektronentransfer (ET);
- 5.) Quenching durch Resonanz-Energie-Transfer (RET).

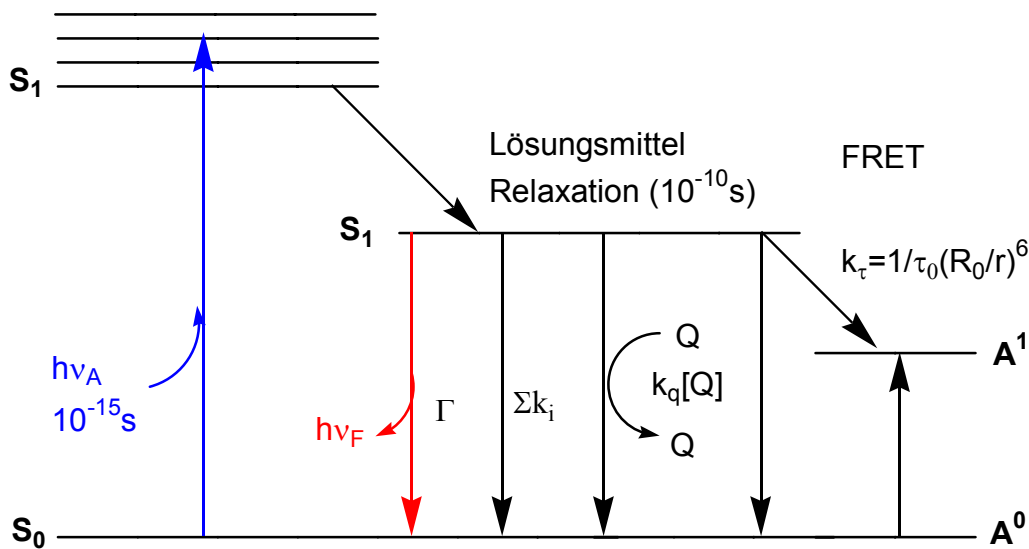


Abb. 1.4: Jablonski-Diagramm mit eingezeichnetem Quenching über Kollision ($k_q[Q]$), nicht strahlender Deaktivierung (Σk_i) und Fluoreszenz-Resonanz-Elektronen-Transfer (FRET)^[4]

1.1.2.4.1 Löschung durch Kollision

Der Fluorophor im angeregten Zustand wird durch ein anderes Molekül deaktiviert. Dieses Molekül nennt man den Quencher. Bei der Löschung durch Kollision erfolgt die Deaktivierung durch einen Diffusionskontakt mit dem Quencher, man nennt diese Fluoreszenzlöschung daher auch „dynamische Löschung“. Beide Moleküle bleiben dabei chemisch unverändert. Für Fluoreszenzlöschung durch Kollision kann die Abnahme der Intensität durch die Stern-Volmer-Gleichung beschrieben werden:

$$F_0/F = 1 + k[Q] = 1 + k_q\tau_0[Q] \quad \{1\}$$

k_q : bimolekulare Quenchingkonstante

k : Stern-Volmer Quenchingkonstante

τ_0 : Lebensdauer des angeregten Zustandes

$[Q]$: Konzentration des Quenchers

1.1.2.4.2 Fluoreszenzlöschung durch Resonanz-Energie-Transfer (RET)

Resonanz-Elektronen-Transfer findet dann bevorzugt statt, wenn das Emissionsspektrum des Fluorophors (Elektronendonator) mit dem Absorptionsspektrum eines anderen Moleküls (Akzeptor) überlappt.

RET beinhaltet jedoch keine Lichtemission des Donors, es handelt sich also nicht um einen „trivialen“ Prozess, bei dem der Donor Licht emittiert und der Akzeptor dieses Licht absorbiert^[4]. Solche Reabsorptionsprozesse sind abhängig von der Konzentration des Akzeptors und nicht-molekularen Faktoren, wie z.B. dem Probendurchmesser. Daher sind die Reabsorptionsprozesse meist von geringem analytischen Interesse.

Beim RET sind Donor und Akzeptor über eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung miteinander gekoppelt. Der dabei stattfindende Energietransfer hängt vom Abstand des Donors und Akzeptors und vom Ausmaß der Überlappung ab^[3].

$$k_T(r) = 1/\tau_D(R_0/r)^6 \{2\}$$

R_0 : Förster-Distanz = Entfernung, bei der Resonanz-Elektronen-Transfer zu 50% effizient ist; meist 20-60Å)

r : Abstand zwischen Donor-Akzeptor

τ_D : Lebensdauer des ungequenchten Donors

1.1.2.4.3 Statische Fluoreszenzlöschung

Quencher können auch im Grundzustand mit dem Fluorophor wechselwirken. Dies kann z.B. durch Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes zu einer nicht fluoreszierenden Spezies geschehen und würde in einer Minderung der Fluoreszenzquantenausbeute resultieren. Diese Art von Löschung nennt man dann eine „statische Löschung“.

Sie unterscheidet sich von der „dynamischen Fluoreszenzlöschung“ dergestalt, dass der Quencher im gleichen Maße Quantenausbeute und Lebensdauer des Fluorophors verändert^[2].

1.2 Elektronentransfer

Elektronentransferprozesse spielen heute in einer Vielzahl physikalischer, biologischer und chemischer Vorgänge eine große Rolle ^[12, 13, 14, 15, 16, 17]. Seit den fünfziger Jahren des 20. Jahrhunderts wurden zu Elektronentransferprozessen eine Vielzahl von Theorien entwickelt. Jedem Elektronentransferprozess gemeinsam ist, dass ein Elektronendonator (D) ein Elektron auf einen Elektronenakzeptor (A) überträgt.

Einige Beispiele für Elektronentransferprozesse sind :

Elektrochemischer Elektronentransfer (ECET)

Protonengekoppelter Elektronentransfer (PCET)

PCET spielt bei der Photosynthese^[18] und dem Atmungsprozess^[19, 20] eine Rolle, er stellt eine Kombination von Protonenwanderung und Elektronentransfer dar, z.B. bei der Wanderung von Protonen durch eine biologische Membran.

Angeregte Elektronenübertragungen bilden eine weitere Gruppe von Elektronentransferprozessen, hierzu gehört auch der photoinduzierte Elektronentransfer (PET). Nicht zu vergessen sind die Charge-Transfer-Prozesse, die z.B. bei metallorganischen Verbindungen eine große Rolle spielen.

Intramolekulare Charge-Transfer-Prozesse werden dabei bezeichnet als “Donor to Acceptor Charge Transfer” (DACT), “Metal to Ligand CT” (MLCT), “Ligand to Metal CT” (LMCT) und “Ligand to Ligand CT” (LLCT).

Als intermolekulare CT-Prozesse können „Ionenpaar-CT“ (IPCT) und ein „Lösungsmittel-CT“ (CTTS) (TS = to solvent) aufgefasst werden.

Die Reaktionsordnung von Elektronentransferprozessen hängt von den Positionen des Elektronendonors und des Elektronenakzeptors ab:

Sind Elektronenakzeptor und Elektronendonator in Lösung durch einen Linker relativ zueinander fixiert, so gehorcht der Elektronentransfer einem Geschwindigkeitsgesetz der ersten Ordnung. Müssen Akzeptor und Donor erst in eine entsprechend günstige Position zueinander diffundieren, ist diese Reaktion zweiter Ordnung ^[11, 21, 22].

1.2.1 Das Prinzip des photoinduzierten Elektronentransfers (PET)

Photoinduzierter Elektronentransfer (PET) ^[23, 24, 25, 26] findet zwischen Elektronendonator und Akzeptormolekülen statt, und führt zur Bildung von Exciplexen in unpolaren Lösungsmitteln oder zu Radikationenpaaren in polaren Lösungsmitteln. Grundlage für einen Elektronentransfer ist die photochemische Anregung von Donor oder Akzeptor. Elektronisch angeregte Moleküle haben gegenüber ihrem Grundzustand einen höheren Energieinhalt und eine andere Elektronenstruktur, und sind in allen Fällen sowohl bessere Oxidations- als auch Reduktionsmittel.

Dementsprechend verändern sich die physikalisch-chemischen Eigenschaften wie Dipolmoment, Assoziationsfähigkeit, Säure-Basenstärke, Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität. Elektronentransferreaktionen aus dem Grundzustand sind häufig stark endergonisch, während die gleichen Reaktionen aus dem angeregten Zustand, insbesondere in polaren Medien, in denen die Bildung von Radikationen durch Solvatation begünstigt wird, exergonisch verlaufen können. **Abbildung 1.5** verdeutlicht, dass durch die elektronische Anregung des Akzeptors dessen Elektronenaffinität vergrößert wird und dadurch der Elektronentransfer erst stattfinden kann.^[27]

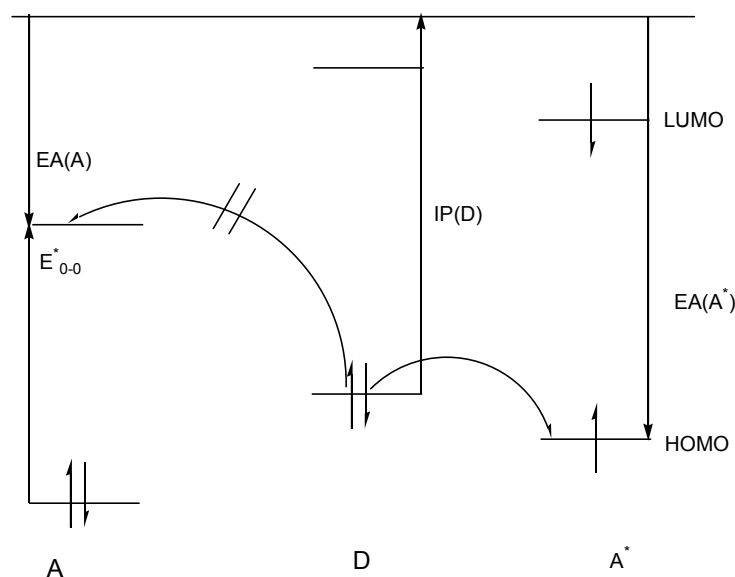


Abb. 1.5: Vereinfachtes Orbitaldiagramm für einen Elektronentransfer

Die Gesamtenergie eines Elektronentransfers im Vakuum zwischen einem Akzeptor (A) und einem Donor (D) wird grundsätzlich durch drei Faktoren bestimmt^[22,26,28,29].

1. Dem Ionisierungspotential des Donors [IP(D)].
2. Der Elektronenaffinität des Akzeptors [EA(A)].
3. Der Coulomb-Energie (E_{Coul}).

Bei der Berechnung der freien Reaktionsenthalpie eines Elektronentransfers im Vakuum zwischen einem angeregten Akzeptor und einem Donor muss die Anregungsenergie E^*_{0-0} mitberücksichtigt werden.

$$\Delta G_{\text{ET}} = \text{IP(D)} - \text{EA(A)} - E^*_{0-0} + E_{\text{Coul}} \quad \{3\}$$

Wird der Elektronentransfer in Lösung durchgeführt, so werden die gebildeten Radikationen durch Solvation stabilisiert. Gleichung {3} muss also um die Solvatationsenergie der Radikationen ΔG_{Solv} erweitert werden.

$$\Delta G_{\text{ET}} = \text{IP(D)} - \text{EA(A)} - E^*_{0-0} + E_{\text{Coul}} + \Delta G_{\text{Solv}} \quad \{4\}$$

Durch die Verknüpfung der Ionisierungsenergie mit dem Oxidationspotential des Donors und der Elektronenaffinität mit dem Reaktionspotential des Akzeptors erhält man aus Gleichung {2} nach Umformungen die Rehm-Weller-Gleichung:

$$\text{Rehm-Weller-Gleichung : } \Delta G_{\text{CIP}}^0 \text{ (eV)} = E_{\text{ox}}(\text{D}) - E_{\text{red}}(\text{A}) - E_{0-0}^* + E_{\text{Coul}} \text{ {5}}$$

Die Terme der Rehm-Weller-Gleichung sind experimentell recht leicht zu bestimmen. Mit dieser Gleichung bietet sich nun die Möglichkeit einer Abschätzung, ob ein Elektronentransfer unter Bildung von solvensseparierten Ionenpaaren thermodynamisch möglich ist. In der Praxis werden die Oxidations- bzw. Reduktionspotentiale cyclovoltammetrisch, die Anregungsenergie UV-spektroskopisch bestimmt. Die Coulomb-Energie wird unter der Annahme berechnet, dass die Radikationen als Punktladungen beschrieben werden können. Sind die Radien der Ionen klein im Vergleich zu deren Kern-Kern-Abstand, so ist dieses Verfahren sinnvoll. Die Coulomb-Energie ist abhängig von der Polarität des Lösungsmittels. In Acetonitril, einem polaren Solvens mit einer Dielektrizitätskonstante von $\epsilon = 37$, und bei einem angenommenen Kernabstand von 0.7 nm ist die Coulomb-Energie mit $E_{\text{Coul}} = 0.03$ eV vernachlässigbar klein. Im Gegensatz dazu steigt für unpolare Solventien (z.B. Diethylether mit $\epsilon = 4$, ergibt sich ein E_{Coul} von 0.3 eV) die Coulomb-Energie beträchtlich^[23].

1.2.1.1 Fluoreszenzlöschung durch photoinduzierten Elektronentransfer

Damit es überhaupt zu PET kommen kann, muss das HOMO des Rezeptors (Donors) energetisch über dem HOMO des Fluorophors liegen, oder falls der Fluorophor als Donor fungiert, das LUMO des Fluorophors über dem LUMO des Rezeptors^[30].

Wird nun das HOMO des Fluorophors durch ET voll besetzt, ist ein Zurückfallen des angeregten Elektrons nicht mehr möglich und es kommt deshalb nicht mehr zur Fluoreszenz^[31] (**Abbildung 1.6**).

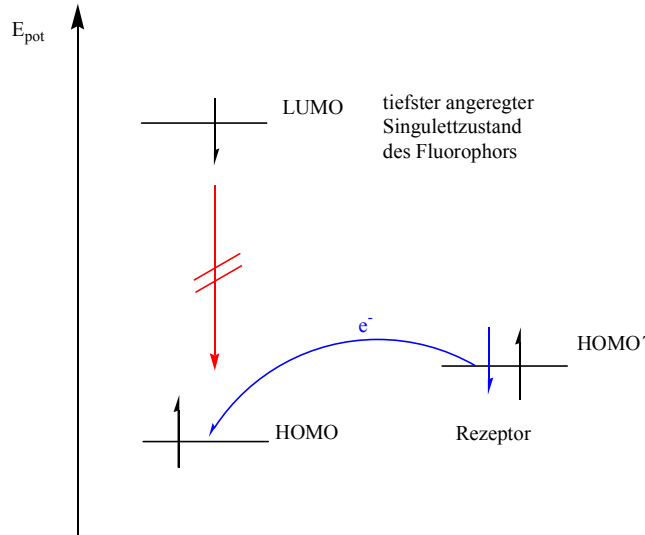


Abb. 1.6: Quenchen der Fluoreszenz durch PET^[31]

Wird das Rezeptor-HOMO energetisch abgesenkt, z.B. durch das Binden eines Kations, kann aus dem HOMO' kein Elektron in das HOMO des Fluorophors transferiert werden und es somit wieder zur Fluoreszenz kommen (**Abbildung 1.7**).

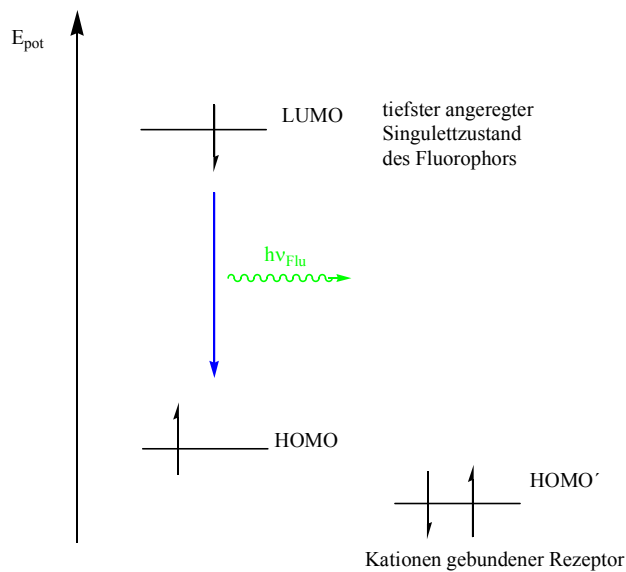


Abb. 1.7: Gebundener Rezeptor löscht nicht mehr die Fluoreszenz

1.3 Fluoreszenzsensoren^[4]

Der Einsatz von Sensoren für die Ermittlung thermodynamischer oder kinetischer Größen oder Detektion von Zielmolekülen war in der Vergangenheit ein reizvolles Ziel für die Synthese von sensitiven und selektiven molekularen Sensorsystemen.

Fluoreszierende Chemosensoren sind im besonderen von Interesse aufgrund ihrer hohen Sensibilität und Selektivität^[32], sowohl für den Nachweis von Metallkationen^[33, 34] und Anionen^[35], als auch für den Nachweis von organischen bzw. bioaktiven Molekülen^[36, 37].

1.3.1 Aufbau eines fluoreszierenden PET-Sensors

Ein fluoreszierender PET-Sensor ist ein molekulares System, in dem Fluoreszenz und PET als zwei Hauptwege der Deaktivierung des angeregten Zustandes in Konkurrenz zueinander treten. Diese Konkurrenz wird beeinflusst, sobald sich ein Ion oder eine andere aktivierende Spezies an das Molekül bindet.

Ein fluoreszierender Sensor muss also folglich eine funktionelle Gruppe (Rezeptor) besitzen, an die sich das „Gastmolekül“ anlagern kann und ebenso eine fluorophore Gruppe.

Zwischen dem Fluorophor und dem Rezeptor befindet sich zumeist ein sogenannter „Spacer“. Die Aufgabe dieses Spacers ist es, Fluorophor und Rezeptor räumlich zu trennen, da es sonst zu einer direkten Wechselwirkung und einem Zusammenbruch der Fluoreszenz kommen könnte.

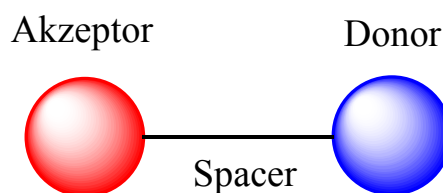


Abb. 1.8: Molekularer Aufbau eines fluoreszierenden PET-Sensors^[31]

Der Spacer eines Sensors muss jedoch auch in der Lage sein, eine elektronische Änderung des Rezeptors weiterzuleiten, wodurch sich die photophysikalischen Eigenschaften des Fluorophors ändern. PET ist eine Interaktion mit der nötigen Reichweite und führt zu Sensorverhalten indem er in Konkurrenz zur Fluoreszenz, dem Hauptweg der Deaktivierung tritt^[31].

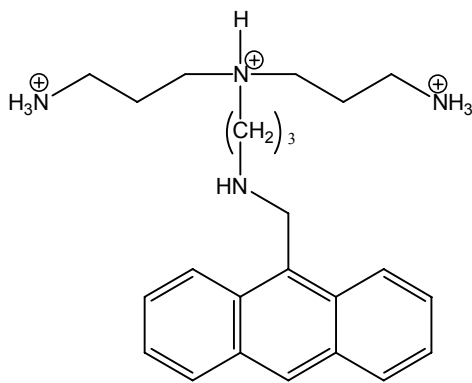
Wendet man die Rehm-Weller-Gleichung **{5}** auf einen fluoreszierenden PET-Sensor an, so ergibt sich ^[38]:

$$\Delta G_{\text{PET}} = -E_{\text{S1.Fluorophor}} - E_{\text{red.Fluorophor}} + E_{\text{ox. Rezeptor}} - E_{\text{Coul}} \quad \mathbf{\{6\}}$$

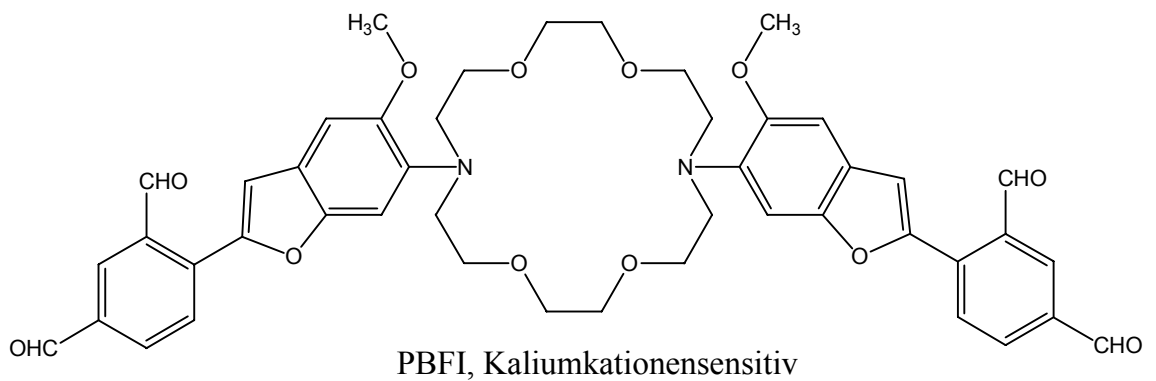
1.3.2 Ionensensitive Fluorophore

Es gibt sowohl für Kationen als auch für Anionen spezifische sensitive Fluorophore. Das Funktionsprinzip ist dabei eine funktionalisierte Seitenkette, die mit dem zu detektierenden Ion interagiert und mit dem eigentlichen Fluorophor, meist einem Aromatensystem, verbunden ist.

Ist das Anion an den Fluorophor gebunden, kann es sowohl zu einer Verstärkung als auch zu einer Löschung der Fluoreszenz kommen. Ist die Veränderung für eine möglichst kleine Gruppe von Ionen spezifisch und ausreichend deutlich, so kann man den Fluorophor als Sensor einsetzen.



Alkyaminoanthracenderivat, Anionensensitiv



PBFI, Kaliumkationensensitiv

Abb. 1.9: Beispiele für ionensensitive Fluorophore^[3]

1.3.3 Protonensensitive Fluorophore

Ist ein Fluorophor protonensensitiv, so eignet er sich als Sensor für die pH-Analytik einer wässrigen Lösung.

Die meisten PET-Sensoren für Protonen besitzen eine stickstoffhaltige Gruppe als Rezeptormodul. Ein Grund für diese Bevorzugung liegt in der strukturellen Vielfalt dieser Verbindungsklasse und in dem Vorliegen einer Vielzahl physikochemischer Daten^[39].

Amine sind jedoch im protonierten Zustand keine PET-Donoren mehr, da ihr freies Elektronenpaar nicht mehr zur Verfügung steht^[31]. Nutzt man Heterocyclen als Fluorophore, kann es durch den dipolaren Charakter des angeregten Zustandes zu einer elektrostatischen Wechselwirkung mit ICT („internal charge transfer“) kommen. Der Partner hierbei ist der protonengebundene Rezeptor.

Das Auftreten von ICT kann man am bathochromen Shift der Absorptionsspektren bei verschiedenen pH-Werten erkennen^[31].

1.3.3.1 Die Carbonsäure als Protonenrezeptor

Generell ist jede Gruppe, die Protonen binden kann, als Rezeptor geeignet. Schon in einigen frühen Versuchen zeigte sich, dass Fluorophore, welche durch einen Spacer mit (aliphatischen) Carbonsäuren verbunden waren, eine klare pH-Abhängigkeit ihres Fluoreszenzverhaltens aufwiesen. Es zeigte sich Fluoreszenzlöschung, sobald die Carboxylgruppe protoniert wurde^[31].

Bei einigen Molekülen (siehe **Abbildung 1.10**) führt man die Fluoreszenzlöschung auf das Ausbilden einer Wasserstoffbrückenbindung zurück. Im Falle des gewählten Beispiels wird eine Wasserstoffbrücke von der Carbonsäuregruppe zum nahegelegenen Indolfluorophor angenommen. Der Effekt der Fluoreszenzlöschung tritt jedoch auch bei Benzoesäure selbst auf, wo eine Wasserstoffbrückenbindung nicht verantwortlich gemacht werden kann^[31].

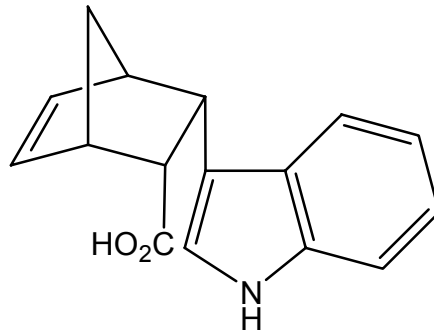


Abb. 1.10: Frühes Beispiel eines Sensors mit Carbonsäurerezeptor

Der PET-Sensor in **Abbildung 1.11** zeigt ein zu den Sensoren mit Aminrezeptoren ähnliches Verhalten, allerdings mit dem Unterschied, dass die pH-Abhängigkeit der Fluoreszenz, sich aufgrund der Säuregruppe gerade umkehrt.

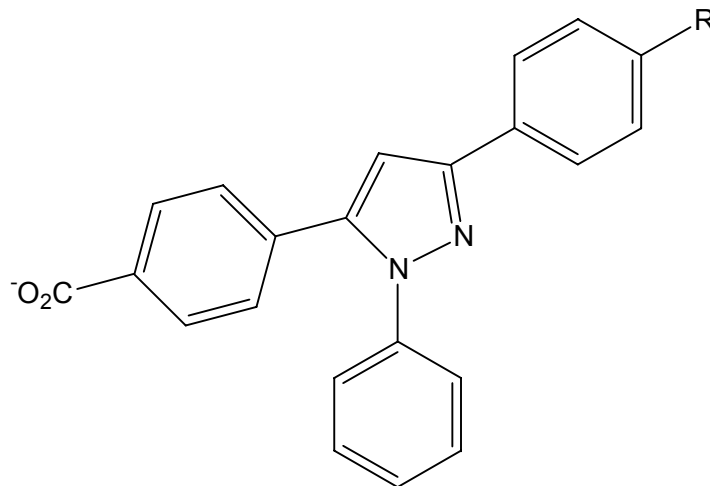


Abb. 1.11: Fluoreszierender PET-Sensor mit Carbonsäurerezeptor

1.4 Perylene als fluoreszierende PET-Sensoren

1.4.1 Perylenfarbstoffe

Perylenfarbstoffe wurden 1913 erstmals von *Kardos* in einem Patent^[40], und ihre Synthese wenige Jahre später von *Friedlaender* in der Literatur beschrieben^[41]. Es dauerte jedoch bis 1959, bis ihr hohes Fluoreszenzpotential entdeckt wurde^[42]. Moderne Arbeiten und Untersuchungen über Perylene als elektronisch und optisch aktive Moleküle begannen sogar erst mit der Arbeit von *Graser* und *Haedicke* 1973 über lösliche fluoreszierende Farbstoffe^[43,44].

1.4.2 Perylen-Fluoreszenzfarbstoffe

Perylen-Fluoreszenzfarbstoffe zeichnen sich durch ihre hohe chemische, thermische und photochemische Beständigkeit und ihre hohen Fluoreszenzquantenausbeuten aus^[45,46,47,48,,49,50]. Dank dieser Eigenschaften finden sie heute in vielen Gebieten Anwendung, wie z.B. bei photoreprographischen Prozessen^[51], in der Solarzellentechnik^[52], in der Photo-voltaik^[53] und in Farbstofflasern^[43, 54].

Ebenso können Perylene in der Analytik benutzt werden, sie zeigen Sensorverhalten bei Temperaturänderung^[55], Anwesenheit von Sauerstoff^[56, 57], Stickstoffdioxid^[58] sowie verschiedene Lanthanoidionen^[59], Aldehyde und Ketone^[60].

1.4.3 Physikalische Daten von Perylentetracarboxydiimiden

Aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften als Fluorophor sind die Perylentetracarboxydiimide in der Vergangenheit schon mehrfach auf ihre physikalischen Eigenschaften wie Oxidations- bzw. Reduktionspotential und Fluoreszenzlebensdauer untersucht worden.

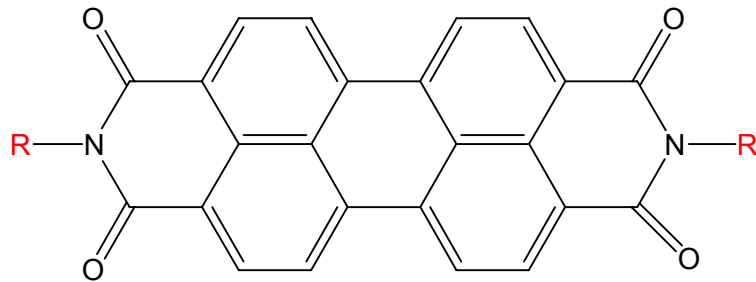


Abb. 1.12: Grundgerüst eines Perylendiimid-Fluoreszenzfarbstoffes

Die in der folgenden Tabelle angegebenen organischen Reste beziehen sich alle auf das in **Abbildung 1.12** dargestellte Perylentetracarboxydiimid-Grundgerüst.

Physikalische Daten über Perylentetracarboxydiimide:

R	E_{Ox}^1 (vs SCE)	E_{Red}^1 (vs SCE)	E_{Red}^2 (vs SCE)	E_s [eV]	E_T [eV]	$\tau(^1N^*)^d$ [ns] ^[63]	$\tau(^2R^*)^e$ [ns] ^[63]	τ_T [μs] ^[62]
	1.56 V ^{a)}	-0.55 V ^{a)}	-0.75 V ^{a)}					
	1.65 V ^{a)}	-0.53 V ^{a)}	-0.75 V ^{a)}					
	1.67 V ^{a)} 1.10 V ^{b)}	-0.50 V ^{a)} -0.73 V ^{b)} -0.43 V ^{c)}	-0.73 V ^{a)} -0.96 V ^{b)} -0.70 V ^{c)}	2.3 ^{b)}	1.19 ^{b)}	3.8±0.1	0.145± 0.015	140-280

Tabelle 1.1

^{a)}Halbwellenpotential in CHCl₃/MeCN^[61] ^{b)}Peakpotential in CHCl₂ (N₂-gesättigt)^[62] ^{c)}Halbwellenpotential in DMF + Bu₄NPF₆^[63] ^{d)}Angeregter Zustand des neutralen Moleküls ^{e)}Angeregter Zustand des Radikalanions

Die angegebenen Potentiale gelten für das Radikalkation (Oxidation), das Radikalanion (1. Reduktion) und das Dianion (2. Reduktion).

1.4.4 Perylencarbodiimide als fluoreszierende PET-pH-Sensoren

Die Darstellung von Perylencarbodiimiden ist relativ einfach und flexibel und ermöglicht den Zugang zu einer Reihe von fluoreszierenden PET-pH-Sensoren^[38].

Die in **Abbildung 1.12** gezeigten Perylen-3,4:9,10-tetracarboxydiimide sind gute Elektronenakzeptoren und daher besonders als Fluorophore von PET-Sensoren geeignet.

Von *da Silva* und *Wolfbeis*^[38] wurden insbesondere Perylencarbodiimide mit Amins substituenten (**Abbildung 1.13**) als Rezeptoren untersucht. Dabei konnte eine starke pH-Abhängigkeit des Fluoreszenzverhaltens nachgewiesen werden. Mit zunehmendem pH-Wert nimmt die Fluoreszenz ab, dieses Phänomen wird über einen Photoelektronentransfer aus dem freien Elektronenpaar am Stickstoff des Amins erklärt. Dieser PET kann bei der protonierten Form des Amins, also bei niedrigen pH-Werten, nicht erfolgen und die Fluoreszenz wird nicht mehr gelöscht.

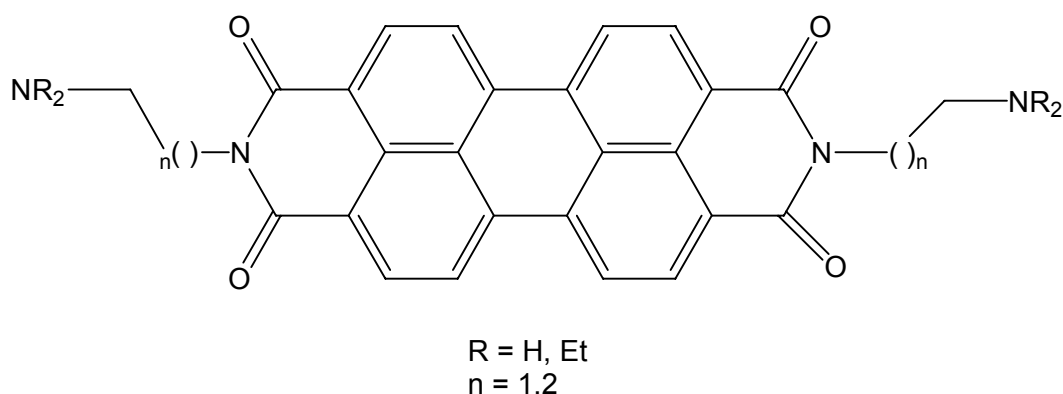


Abb. 1.13: Von *da Silva* und *Wolfbeis* untersuchte Systeme^[38]

Zur Berechnung der Energien wurde die Rehm-Weller-Gleichung **{6}** benutzt und folgende Werte eingesetzt^[38]:

$$E_{S.\text{Fluorophor}} = 2.3 \text{ eV (Anregungsenergie des N,N'-Bis(2',5'-tert-butylphenyl)-Derivat)}^{[62]}$$

$$E_{\text{red. Fluorophor}} = -0,7 \text{ eV (Potential des N,N'-Bis(2',5'-tert-butylphenyl)-Derivat)}^{[62]}$$

$$E_{\text{ox. Rezeptor}} = 1 \text{ eV (Potential des Triethylamin)}$$

$$E_{\text{Coul}} = 0,1 \text{ eV}$$

Damit ergab sich als freie Reaktionsenthalpie für den Photoelektronentransfer ein ΔG_{PET} von $-0.7 \text{ eV}^{[38]}$.

1.5 Synthese von 4,5-Dimethoxyphthalimiden

4,5-Dimethoxyphthalimide sind fluoreszierende Derivate der, u.a. als Weichmacher für Polymere, industriell bedeutenden Phthalsäure. Die vollständige Synthese des Imides wurde erstmals 1959 von *Arthur* und *Ng*^[64] beschrieben. Die Synthese der Vorstufe des *m*-Meconin wurde schon 1925 von *Edwards*, *Perkin* und *Stoyle*^[65] beschrieben.

Heutzutage setzt die Synthese zumeist bei der Veratrumsäure ein, welche kommerziell erhältlich ist. Früher musste die Veratrumsäure aus Lignin synthetisiert werden.

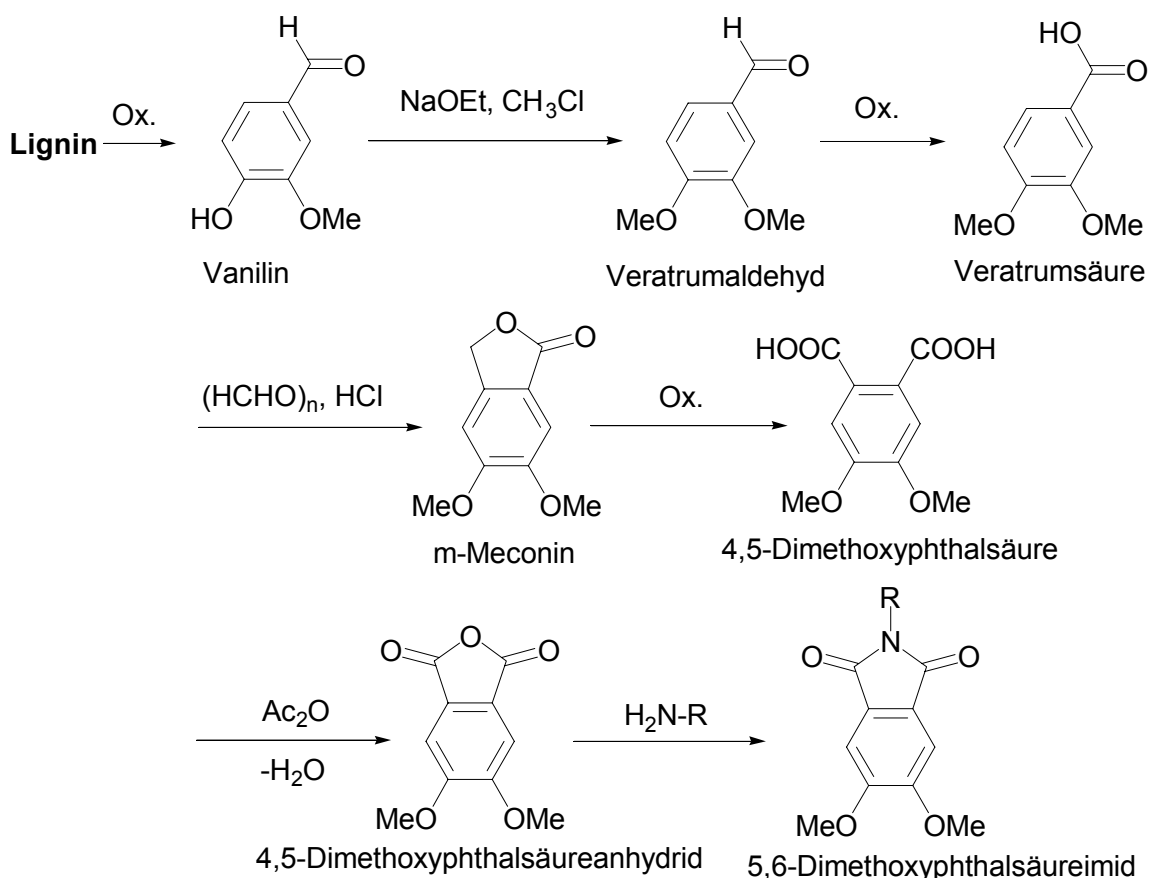


Abb. 1.14: Synthese von 4,5-Dimethoxyphthalimiden

1.5.1 Natürliches Vorkommen und Anwendungen von Dimethoxyphthalimiden

5,6-Dimethoxy-N-methylphthalimid konnte als Alkaloid aus der Rinde der Pflanze *Hernandia nymphaefolia* isoliert werden^[66]. In jüngerer Zeit wurden verschiedene Dimethoxyphthalimide auf ihre pharmakologische Wirkung hin geprüft und dienen als wichtige Zwischenverbindung in der Naturstoff- oder Wirkstoffsynthese. Von Interesse war dabei die Synthese eines Thalidomid-Analogons und der Dihydroxythalidomid-Metaboliten zur Untersuchung ihrer pharmakologischen Wirkung^[67, 68], sowie die Synthese von 5,6-Dimethoxyphthalimiden als Zwischenverbindung zur Synthese von Dihydroxy-phthalimid-Systemen^[69] oder komplexeren Systemen wie *Protoberin-Alkaloiden*^[70].

Mehrfach methoxysubstituierte Moleküle wurden auf ihre Wirkung bei Herzinsuffizienz oder Herzkrankheiten^[71,72, 73] und in der Tumor-Therapie^[74] hin untersucht.

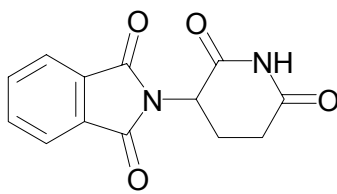


Abb. 1.15: Thalidomid

1.5.2 Photochemie von 4,5-Dimethoxyphthalimiden

Der photochemische Schritt bei der Synthese von Protoberin-Alkaloiden ist gleichzeitig die einzige literaturbekannte photochemische Reaktion von 4,5-Dimethoxyphthalimiden. Belichtet wird mit einer Quecksilber-Mitteldruck-Lampe durch einen Pyrex-Filter in Benzol, dabei kommt es nach δ -Wasserstoffabstraktion zum Ringschluß^[69].

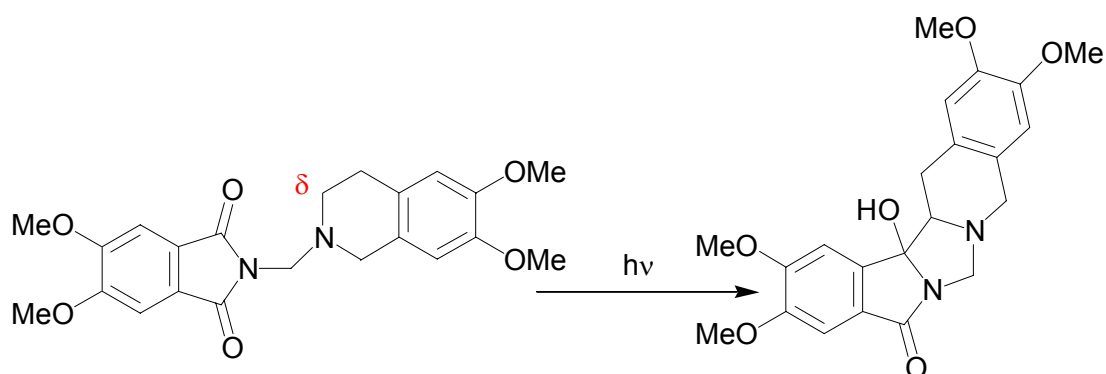


Abb. 1.16 : Beispiel einer photochemischen Reaktion eines 4,5-Dimethoxyphthalimides

1.5.3 Physikalische Daten von 4,5-Dimethoxyphthalimiden

Obwohl Dimethoxyphthalimide schon längere Zeit bekannt sind, gibt es nur wenige photophysikalische Daten. Elektrochemische Potentiale sind bisher nicht veröffentlicht worden, und auch Fluoreszenzlebensdauern sind nicht literaturbekannt.

Fluoreszenz von 4,5-Dimethoxy-N-methylphthalimid^[75]:

	λ_{Fmax} [nm] in CH ₃ CN	E_S [eV]
	455	3.1

Tabelle 1.2

UV-Absorption von 4,5-Dimethoxyphthalsäure und einigen Derivaten^[75, 76]:

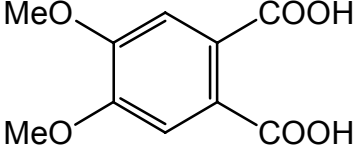
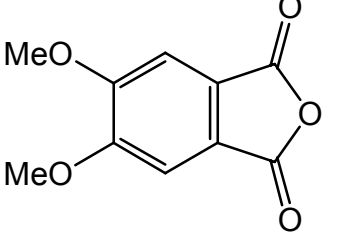
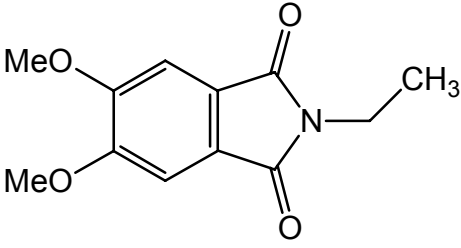
	UV-Absorption $\lambda_{(\max)}$ [nm]/(ϵ) in Dioxan	UV-Absorption $\lambda_{(\max)}$ [nm]/(ϵ) in Ethanol
	229 (14500) 267 (8400) 284 (6200)	225 (22900) 270 (8100)
	238 (29500) 245 (36300) 311 (6300) 318 (6200) 324 (5400) 329 (3550)	220 (15500) 246 (22900) 266 (4990) 293 (4100) 323 (3150)
	241 (18000) 254 (17400) 291 (1860) 296 (2100) 311 (1550) 344 (2000)	247 (51000) 296 (1800) 348 (1800)

Tabelle 1.3

1.6 Photodecarboxylierung (PDC)

Die photochemisch induzierte Kohlendioxid-Abspaltung wurde erstmals 1932 von *Farkas* und *Wansbrough-Jones*^[77] in der Literatur beschrieben. In dieser Arbeit wird von der Zersetzung organischer Säuren im wässrigen Milieu bei Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe berichtet. Die untersuchten Carbonsäuren waren Essigsäure, Propionsäure und Bernsteinsäure, als Photolyseprodukte wurden jeweils Kohlendioxid und das entsprechende Alkan gebildet.

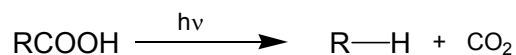


Abb. 1.17

Die Photodecarboxylierung gilt heute als mechanistisch gut verstanden und findet in vielen Bereichen Anwendung.

1.6.1 Mechanismus

Der Mechanismus der Photodecarboxylierung (PDC) hängt von zwei Hauptfaktoren ab, der Substratstruktur und dem Lösungsmittel. Andere Faktoren wie Elektronentransfer oder intramolekularer Wasserstofftransfer können ebenfalls eine Rolle spielen.

Die PDC von Carbonsäuren findet immer dann statt, wenn die C-C-Bindung, welche α -ständig zur Carbonsäure ist, effizient gespalten werden kann. Dem Prozess vorgelagert oder simultan dazu, muss ein Proton oder ein Wasserstoffatom der Carboxylgruppe abgespalten werden.

1.6.2 Homolytische Spaltung

Man spricht von einer homolytischen Bindungsspaltung, wenn die daran beteiligten Bindungselektronen auf die beiden entstehenden Fragmente verteilt werden. Es werden also Radikalpaare gebildet^[78]. Dieser Mechanismus wird für den Verlauf der meisten Photoreaktionen angenommen.

1.6.3 Heterolytische Spaltung

Bilden sich bei der Bindungsspaltung ein Anion und ein Kation, werden die beteiligten Bindungselektronen also ungleichmäßig verteilt, dann spricht man von einer heterolytischen Bindungsspaltung^[78]. Diesen Reaktionstyp findet man im Vergleich zu der homolytischen Spaltung bei Photoreaktionen selten.

1.6.4 Photosensibilisierte Decarboxylierung

Phenoxyessigsäure, Phenylthioessigsäure und N-Phenylglycin können durch verschiedene Sensibilisatoren, wie z.B. aromatische Ketone und Chinone^[79,80], elektronisch angeregt werden. Die Anregung erfolgt über einen Charge-Transfer-Komplex zwischen der im Grundzustand befindlichen Säure und dem angeregten Sensibilisator.

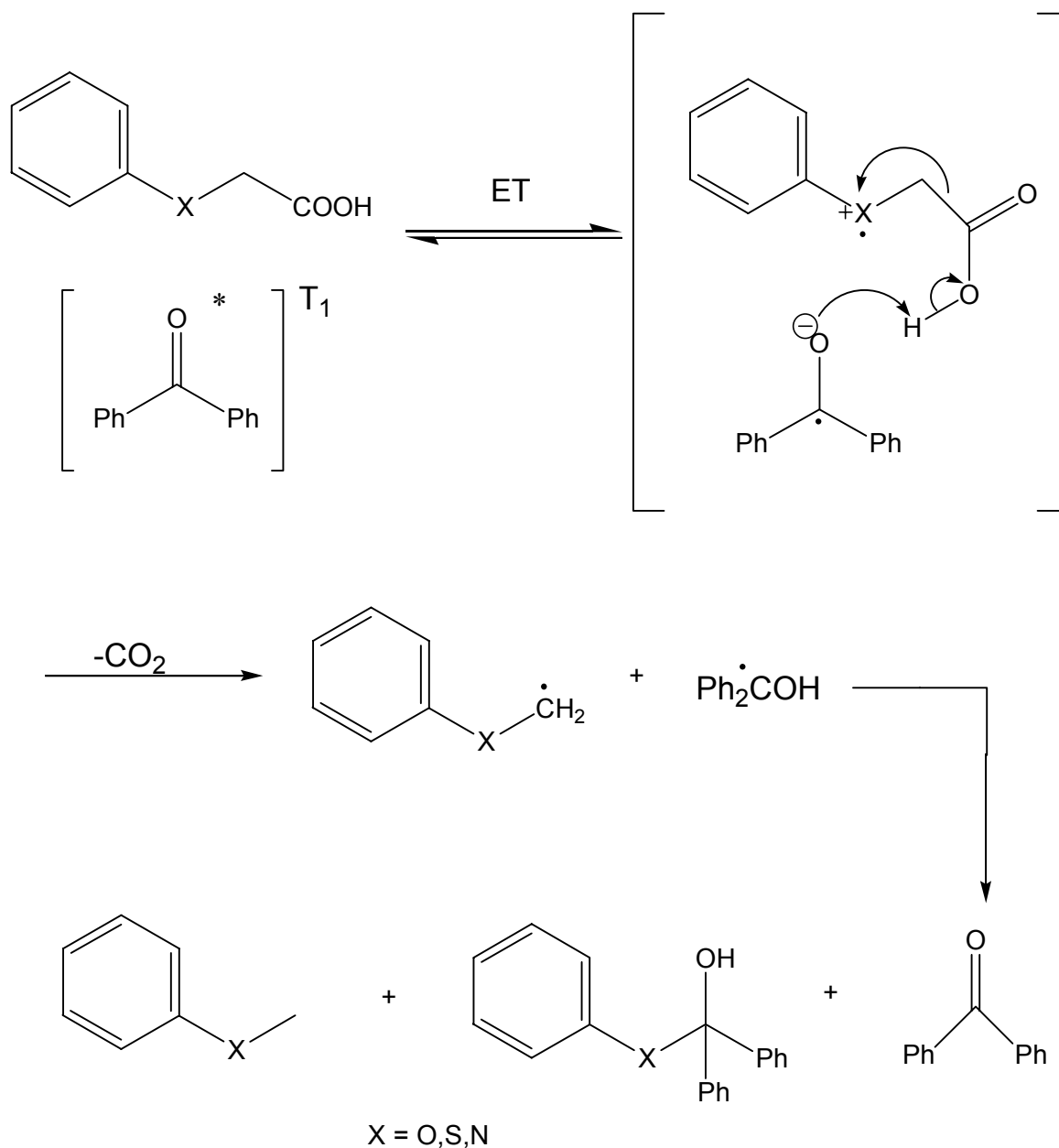


Abb. 1.18: Beispiel einer photosensibilisierten Decarboxylierung

Als erstes erfolgt ein Elektronentransfer vom Donor (Säure) auf den Akzeptor (Sensibilisator), so dass ein Radikationenpaar entsteht. Dieses Radikationenpaar kann durch Elektronenrücktransfer wieder deaktiviert werden und in die Ausgangsverbindung zerfallen, oder durch eine Decarboxylierung in zwei Radikationen zerfallen, die zu den Photoprodukten abreagieren^[79-81]. **Abbildung 1.18** zeigt eine von *Davidson* und Mitarbeitern untersuchte Reaktion.

2 Problemstellung

Zielsetzung dieser Arbeit war es, mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie festzustellen, ob intra- bzw. intermolekularer Elektronentransfer bei neuen und schon bekannten Perylen-3,4,9,10-tetracarboxydiimiden (PTCDI) und 4,5-Dimethoxyphthalimiden (4,5-DMPI) stattfindet, und ob diese für die Synthese neuer Verbindungen mittels Photoreaktion oder aber für den Einsatz als neue Fluoreszenzsensoren geeignet sind.

Aufgabenfelder der Sensoren sollten in der pH-Sensorik, dem Nachweis von Metallionen, oder aber potentieller organischer Elektronendonorguppen wie Aminen, Sulfiden und Carbonsäuren liegen.

PTCDI sind schon seit längere Zeit bekannt für ihre sehr starke Fluoreszenz und ihre hohe Photostabilität. Ihr Absorptionsmaximum liegt mit etwa 525 nm jenseits des Bereiches, in dem eine Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und den meisten Lösungsmittelmolekülen auftritt. Daher eignen sie sich sehr gut als Fluoreszenzsensoren. Lebensdauer und Energie der angeregten Zustände sowie die elektrischen Potentiale sind ebenfalls literaturbekannt und ermöglichen, über die Rehm-Weller-Gleichung im Vorfeld eine Abschätzung der Energetik eines Elektronentransfers. Schwerpunkt bei den PTCDI sollten Untersuchungen zum intermolekularen Elektronentransfer sein, die sich den Untersuchung zum intramolekularen Elektronentransfer in der Literatur und meiner Diplomarbeit anschließen.

Obwohl schon seit längerer Zeit bekannt, sind die 4,5-Dimethoxyphthalimide nur wenig auf ihre Eignung als Fluoreszenzsensoren untersucht worden. Die 4,5-Dimethoxyphthalimide sind aufgrund ihrer starken Verwandtschaft mit denen in unserem Arbeitskreis ausgiebig untersuchten unsubstituierten Phthalimiden auch photochemisch von Interesse, zum einen durch ihr Vorkommen als Struktureinheit in Naturstoffen, deren Synthese sich durch eine mögliche Photocyclisierung erschließen würde, zum anderen aus mechanistischen Gründen, da es durch ihre photophysikalischen Eigenschaften (Quenchen von Fluoreszenz durch Elektronentransfer) direkt möglich wäre festzustellen, ob ablaufende Photoreaktionen über einen photoinduzierter Elektronentransfer ablaufen.

Auf dem Gebiet der Metallsensoren sollten sowohl bis-dansylierte PTCDI als auch 4,5-DMPI speziell auf ihre Sensorenempfindlichkeit auf Kupfer(II)-Ionen untersucht werden.

Bekannt ist, dass Dansylsulfonamide Kupfer über einen Komplex binden, und somit über eine bathochrome Verschiebung der Absorption oder die Veränderung ihres Fluoreszenzverhaltens als Sensoren eingesetzt werden können.

Die Emissionsbande der Dansylsulfonamide liegt im Bereich der Absorptionsbanden der PTCDI, so dass hier Resonanz-Energie-Transfer möglich ist. Auch liegen ihre Absorptionsmaxima so weit auseinander, dass sie unabhängig voneinander angeregt werden können. Dadurch sind Untersuchungen dazu möglich, welcher Chromophorteil hier stärker mit Kupfer(II) wechselwirkt.

Bei dem dansylierten 4,5-DMPI verhält es sich eher so, dass sowohl Absorption als auch Emission der nun verbundenen Chromophorsysteme im gleichen Bereich liegen. Auch hier ist zu prüfen, ob und wie sich Kupfer(II)-Ionen auf das Emissions- oder Absorptionsverhalten auswirken.

3 Ergebnisteil

3.1 Synthese der Ausgangsverbindungen

3.1.1 Synthese von Rezeptor- und Chromophorvorstufen

3.1.1.1 Synthese von 5-Dimethylaminonaphtalin-1-sulfonsäure-(2-aminoethyl)-amid (I) (Versuch 1)

Die Synthese von Verbindung **I** erfolgte nach einer Vorschrift von *Corradini et. al.*^[82] aus Dansylchlorid und 1,2-Ethylendiamin. Verbindung **I** ist ein orange-gelber Feststoff und wurde mit 78% Ausbeute isoliert.

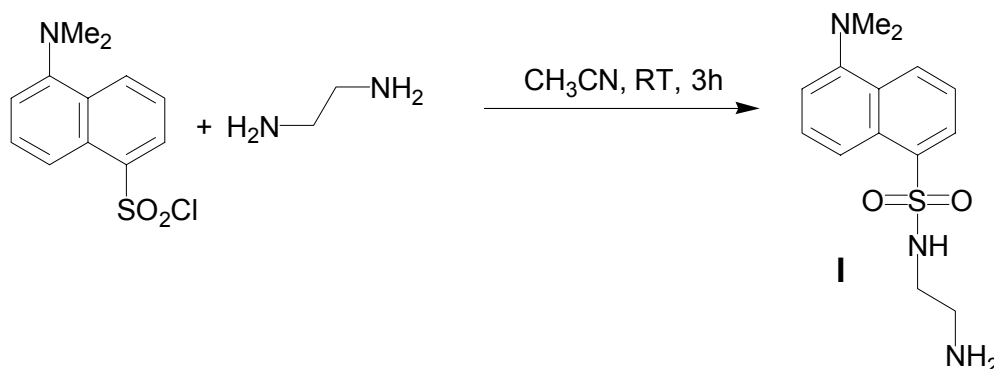


Abb. 3.1

Charakteristische Daten und Ausbeute von Verbindung **1**:

	Schmelzpunkt [°C]	¹ H-NMR [ppm]*	Ausbeute[%]
Literaturdaten ^[82]	135-137	m, 2H, 2.88	73
I	128-130	m, 2H, 2.91	78

Tabelle 3.1 *chemische Verschiebung der NHCH₂-Gruppe

3.1.1.2 Synthese von 5-Dimethylaminonaphtalin-1-sulfonsäure-[2-(2-amino-ethylamino)-ethyl]-amid (II) (Versuch 2)

Verbindung **II** wurde nach einer Vorschrift von *Corradini et. al.*^[83] aus Dansylchlorid und N¹-(2-Aminoethyl)-ethylen-1,2diamin mit einer Ausbeute von 56% als orange-roter Feststoff dargestellt. Die Substanz wurde über das NMR-Spektrum identifiziert.

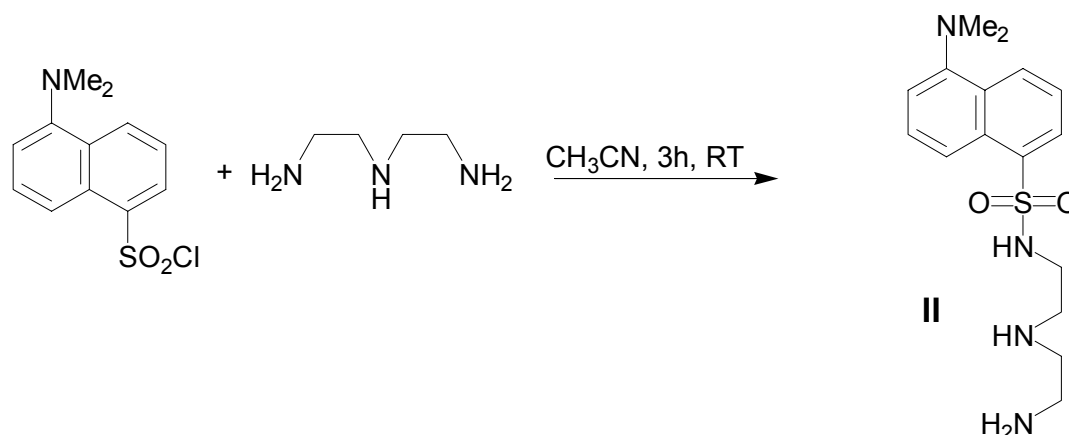


Abb. 3.2

Charakteristische Daten und Ausbeute von Verbindung **II**:

	Schmelzpunkt [°C]	¹ H-NMR [ppm]*	Ausbeute[%]
Literaturdaten ^[83]	117-119 ^[83] / 68-70 ^[84]	t, 2.93, J = 5.5 Hz	61
II	109-112	t, 2.89, J = 4.9 Hz	56

Tabelle 3.2 *chemische Verschiebung der SO₂NHCH₂-Gruppe

3.1.1.3 Synthese von N^α-Z-(L)-Lysin (**IIIb**) (Versuch 3)

N^α-Z-Lysin wurde nach einer Vorschrift von *Brzas* und *Zervas*^[85] aus L-Lysin-monohydrochlorid, Benzaldehyd und Chlorameisensäurebenzylester (ZCl) in einer dreistufigen Synthese als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 62% dargestellt.

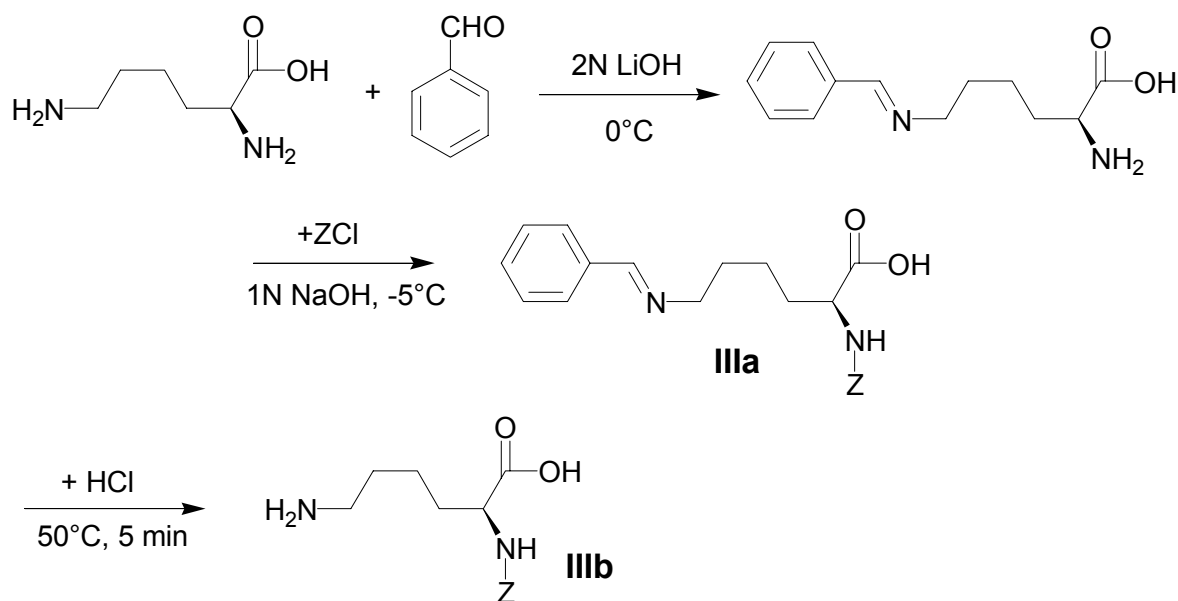


Abb. 3.3

Charakteristische Daten und Ausbeute von Verbindung **IIIb**:

	Schmelzpunkt [°C]	Ausbeute[%]
Literaturdaten ^[85]	235-237	71
IIIb	240-242	62

Tabelle 3.3

3.1.1.4 Synthese von 4,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrid (VI) Versuch (4)

Die Darstellung des 4,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrids (**VI**) erfolgte nach einer Vorschrift von *Arthur* und *Ng*^[64] in drei Stufen aus Veratrumsäure und Paraformaldehyd. Verbindung **VI** wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 32 % (auf den Einsatz von Veratrumsäure bezogen) dargestellt.

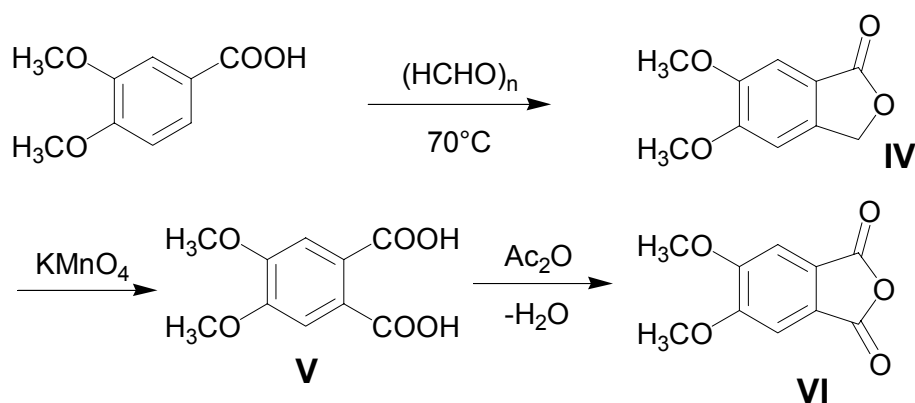


Abb. 3.4

Charakteristische Daten von Verbindung **VI**:

Verbindung	Schmelzpunkt [°C]	¹ H-NMR* [ppm]
Literatur	165-171 ^[86]	-
VI	169-171	s, 7.33

Tabelle 3.4 * chemische Verschiebung der aromatischen Wasserstoffe

3.1.2 Synthese von Perylen-3,4,9,10-tetracarboxydiimiden (PTCDI)

3.1.2.1 Synthese von N,N'-Bis(methylsulfanylalkyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimiden (Versuche 5,6)

Die Synthese der N,N'-Bis(methylsulfanylalkyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimide **1** und **2** erfolgte nach der Vorschrift von *Rademacher, Märkle und Langhals*^[48]. Hierbei wurden aus Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid und den entsprechenden S-methylierten Aminosäuren unter Kondensation und gleichzeitiger Decarboxylierung der α -ständigen Säuregruppe kristalline, rote Produkte mit Ausbeuten um 36% gewonnen^[87].

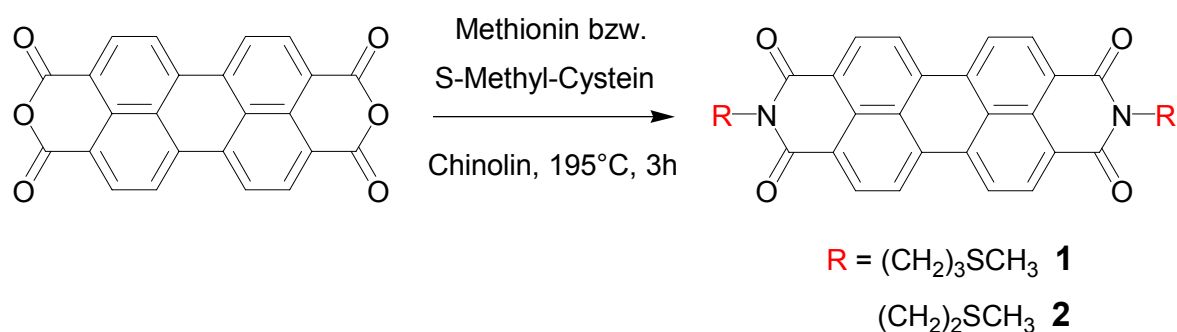


Abb. 3.5

Charakteristische Daten und Ausbeuten der Verbindungen **1** und **2**:

Verbindung	¹³ C-NMR [ppm]*	¹ H-NMR [ppm]*	Smp [°C]	Ausbeute [%]
1	40.6	4.34; t, J = 7.16 Hz	>290	34
2	39.8	4.50; t, J = 6.91 Hz	>290	36

Tabelle 3.5* chemische Verschiebungen der NCH₂-Gruppe

CHN-Analyse der Verbindungen **1** und **2**:

Verbindung	Berechnet	Gefunden
1	C 67.83 H 4.63 N 4.95	C 67.69 H 4.67 N 4.92
2	C 66.90 H 4.12 N 5.20	C 66.40 H 4.15 N 5.24

Tabelle 3.6

3.1.2.2 Synthese von N,N'-Bisphenylperylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimid (3) (Versuch 7)

Die schon literaturbekannte^[48] Verbindung **3** wurde aus Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid und Anilin nach der oben erwähnten Vorschrift von *Rademacher, Märkle* und *Langhals*^[48] als kristalline, rote Verbindung mit 94%iger Ausbeute dargestellt.

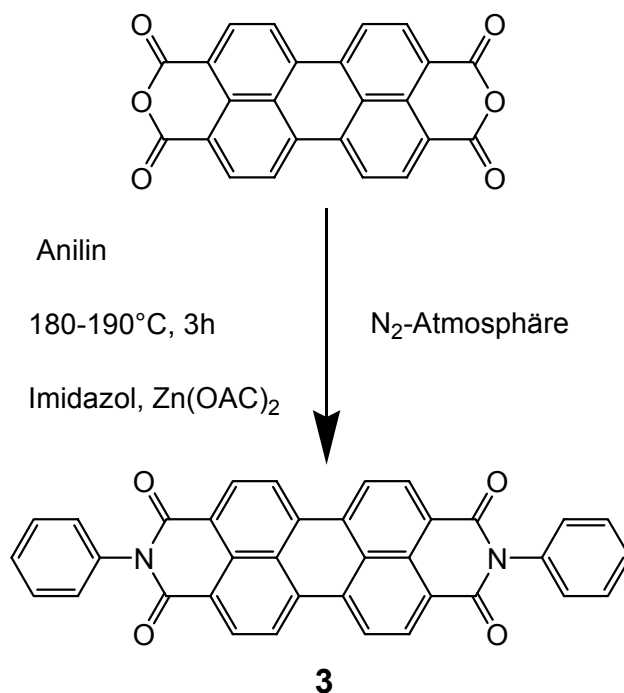


Abb. 3.6

Charakteristische Daten und Ausbeute der Verbindung **3**:

Verbindung	¹³ C-NMR [ppm]*	¹ H-NMR [ppm]*	Smp [°C]	Ausbeute [%]
Literatur ^[48]	-	-	-	98
3	-	7.3; m	>290	94

Tabelle 3.7* chemische Verschiebungen der NCCH-Gruppen

CHN-Analyse der Verbindung **3**:

Verbindung	Berechnet	Gefunden
3	C 79.70 H 3.34 N 5.16	C 79.94 H 3.33 N 5.14

Tabelle 3.8

3.1.2.3 Synthese von N,N'-Bis(ethylsulfonsäure)- (4), N,N'-Bis(4-phenyl-1-sulfonsäure)-perylen-3,4,9,10-tetracarboxydimiden (5) (Versuche 8 und 9)

Die Synthese der Verbindungen **4** und **5** erfolgte nach einer Vorschrift von *Rademacher, Märkle* und *Langhals*^[48]. Hierbei wurden aus Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid und den entsprechenden Sulfonsäureaminen jeweils rote kristalline Produkte in Ausbeuten von 66-68% gewonnen, wobei der Reinheitsgrad jedoch gering war.

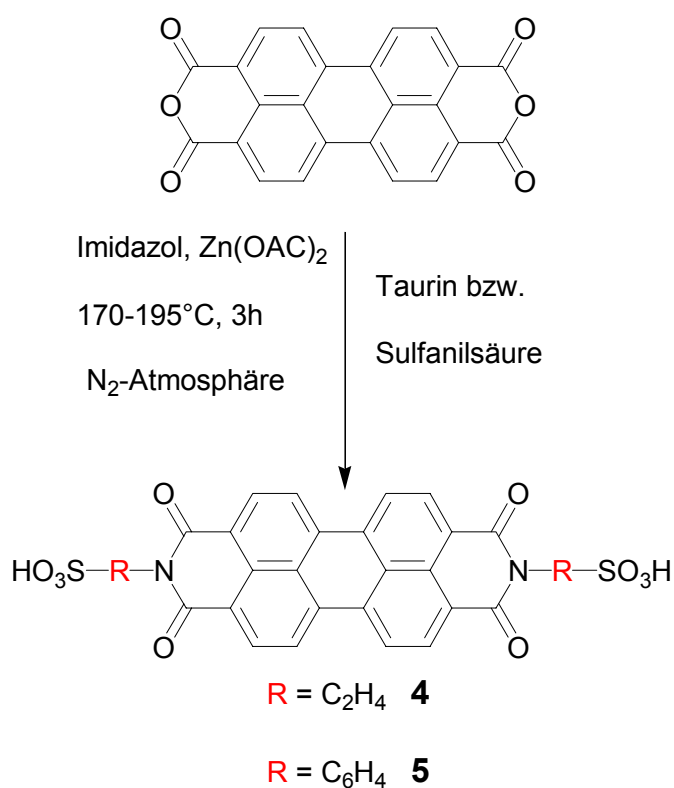


Abb. 3.7

Charakteristische Daten und Ausbeuten der Verbindungen **4** und **5**:

Verbindung	¹ H-NMR [ppm]	Smp [°C]	Ausbeute [%]
4	^{a)} t, (breit) 3.93	>290	68
5	^{b)} d, 7.34-7.32, J = 5.1 Hz d, 7.59-7.57, J = 4.8 Hz	>290	66

Tabelle 3.9 ^{a)}chemische Verschiebung der NCH₂-Gruppe; ^{b)}Signale des Aromaten in der Imidseitenkette

CHN-Analyse der Verbindungen 4 und 5:

Verbindung	Berechnet	Gefunden
4	C 55.44, H 2.99, N 4.62	C 48.79 H 4.05 N 5.06
5	C 61.53, H 2.58, N 3.99	C 59.59 H 4.05 N 8.02

Tabelle 3.10

3.1.2.4 Synthese von N,N'-Bis[(5-Dimethylamino-naphthalin-1-sulfonyl)-aminoethyl]-perylen-3,4,9,10-tetracarboxydiimid (6) (Versuch 10)

Die Verbindung 6 wurde aus Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid und 5-Dimethylaminonaphthalin-1-sulfonsäure-(2-aminoethyl)amid (I), analog einer Vorschrift von Rademacher, Märkle und Langhals^[48], als tief-violetter Feststoff dargestellt.

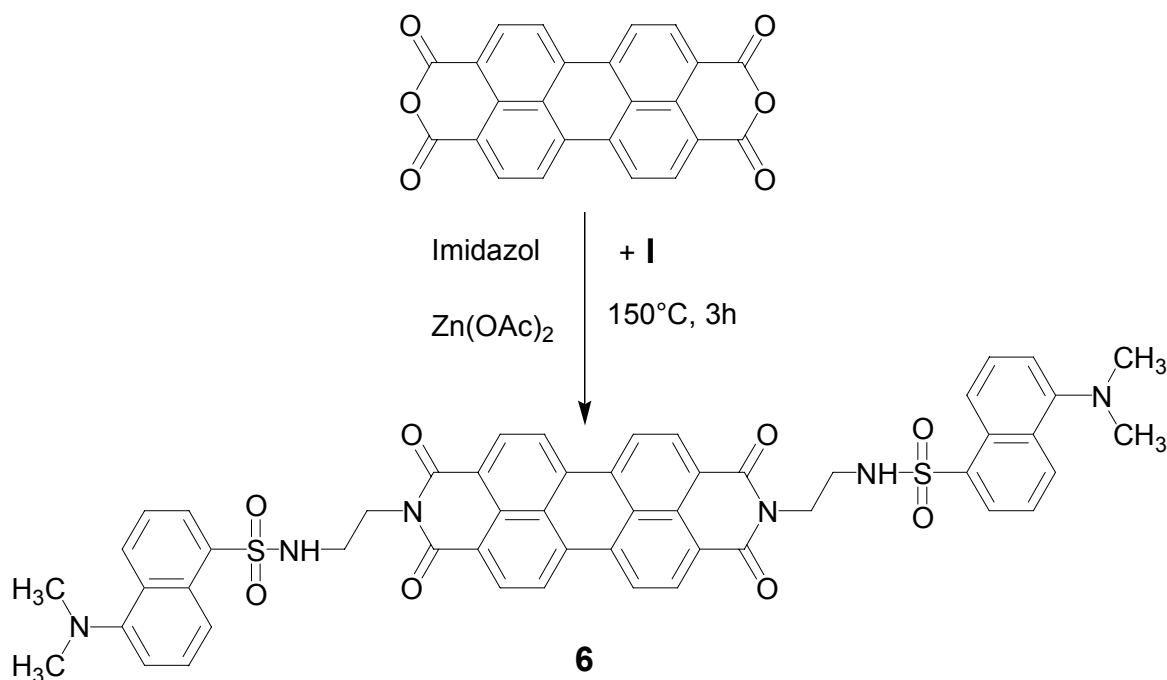


Abb. 3.8

Charakteristische Daten von Verbindung 6:

Verbindung	¹ H-NMR [ppm]*	Schmelzpunkt [°C]	Ausbeute [%]
6	breit, 3.33	> 290	56

Tabelle 3.11 * chemische Verschiebung der Imid-NCH₂-Gruppe

Elementaranalyse von Verbindung **6**:

Verbindung	Berechnet	Gefunden
6	C 66.23 H 4.49 N 8.91	C 65.44 H 3.97 N 8.43

Tabelle 3.12

3.1.2.5 Synthese von N,N'-Bis(3-Carboxypropyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimid (7) und N,N'-Bis(4-phenyl-1-carbonsäure)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimid (8) (Versuch 11 und 12)

Die Verbindungen **7** und **8** wurden nach einer Vorschrift von *Rademacher, Märkle und Langhals*^[48] aus Perylentetracarbonsäureanhydrid und 4-Aminobuttersäure bzw. 4-Aminobenzoesäure als roter Feststoff dargestellt. Bei den Verbindungen **7** und **8** handelt es sich um rote Feststoffe.

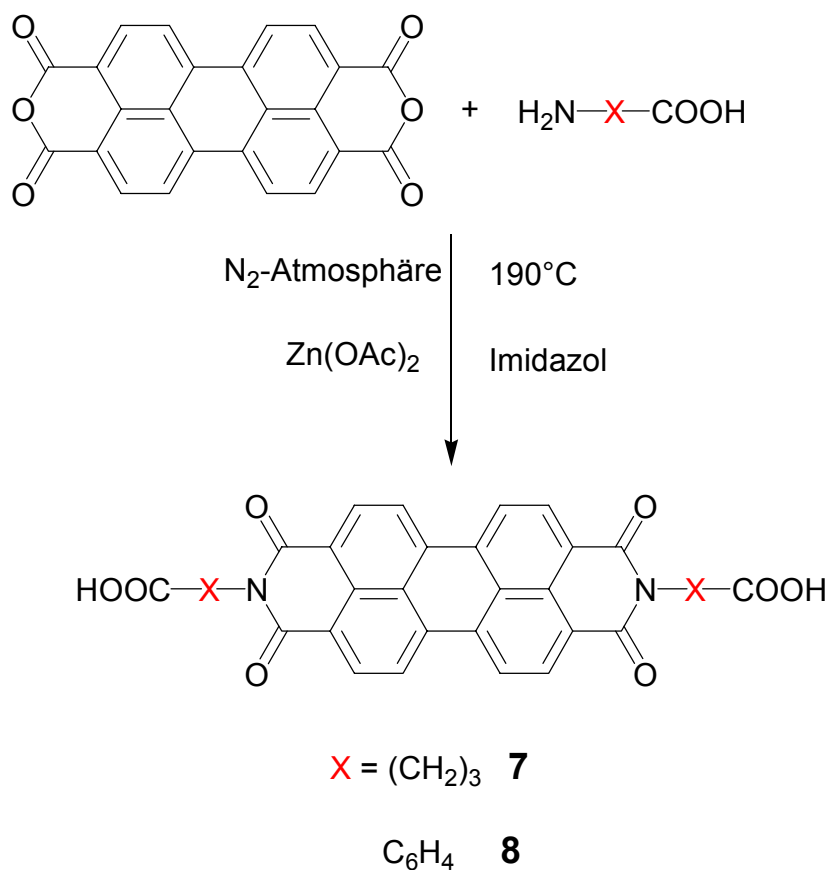


Abb. 3.9

Charakteristische Daten und Ausbeute von Verbindung 7, 8:

Verbindung	^{13}C -NMR [ppm]	Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]	Ausbeute [%]
7 ^[87]	^{a)} 40.5	> 290	68
8 ^[88]	^{b)} 148.6	> 290	44

Tabelle 3.13 ^{a)}Verschiebung der NCH₂-Gruppe ^{b)}Verschiebung des C₄-Atoms in der N-Arylgruppe

CHN-Analyse der Verbindung 7, 8:

Verbindung	Berechnet	Gefunden
7	C 68.31 H 3.94 N 4.98	C 67.93 H 4.09 N 4.26
8	C 72.38 H 2.88 N 4.44	C 72.28 H 3.15 N 5.37

Tabelle 3.14

3.1.3 Synthese von 4,5-Dimethoxyphthalimiden (4,5-DMPI)

3.1.3.1 Synthese von 5,6-Dimethoxy-2-methylisoindol-1,3-dion (9) (Versuch 13)

Die Synthese von Verbindung 9 erfolgte nach einer Vorschrift von *Schindlbauer*^[89]. Verbindung 9 konnte in 98%iger Ausbeute aus 4,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrid und N-Methylformamid als farbloser kristalliner Feststoff dargestellt werden.

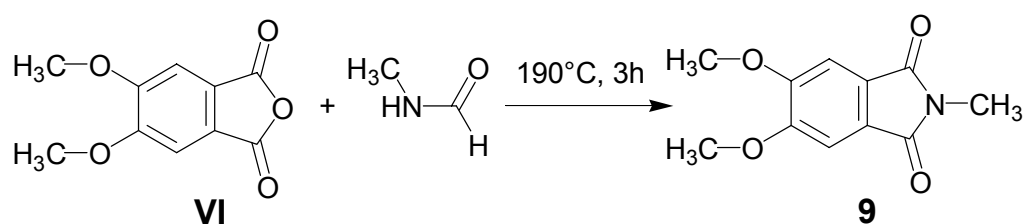


Abb. 3.10

Charakteristische Daten der Verbindung 9:

Verbindung	Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]	^1H -NMR* [ppm]
Literatur	256-258 ^[64]	-
9	259-261	2.18

Tabelle 3.15 * chemische Verschiebung der NCH₃-Gruppe

3.1.3.2 Synthese von (5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)-alkylcarbonsäuren und -alkylcarbonsäureestern (Versuche 14-18)

Durch thermische Kondensation von 4,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrid (**VI**) und der entsprechenden aliphatischen Aminosäure nach *King* und *Kidd*^[90] konnten verschiedene (5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)-alkylcarbonsäuren dargestellt werden. Der Methylester von Verbindung **11** wurde durch Veresterung in Methanol unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure dargestellt.

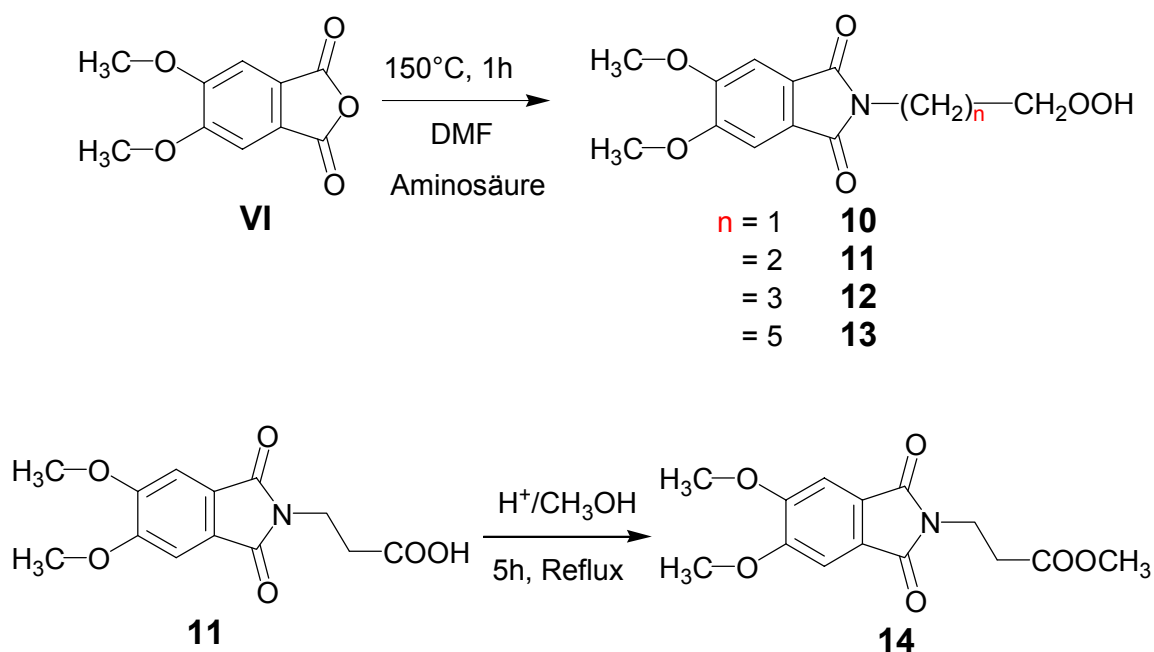


Abb. 3.11

Die Verbindungen **10** bis **14** konnten alle mittels NMR-Spektrum und CHN-Analyse identifiziert werden.

Charakteristische Daten und Ausbeuten der Verbindungen **10** bis **14**:

Verbindung	¹ H-NMR* [ppm]	Schmelzpunkt [°C]	Ausbeute [%]
10	s, 4.53	282	85
11	t, 3.99, J = 7.0 Hz	222	72
12	t, 3.78, J = 6.9 Hz	221	80
13	t, 3.65, J = 7.1 Hz	182-185	56
14	t, 3.93, J = 7.2 Hz	160-163	84

Tabelle 3.16 *chemische Verschiebung der NCH₂-Gruppe in CDCl₃/TFA-d

CHN-Analysen der Verbindungen **10** bis **14**:

Verbindung	Berechnet	Gefunden
10	C 54.33 H 4.18 N 5.28	C 54.38 H 4.34 N 5.46
11	C 55.91 H 4.69 N 5.02	C 55.83 H 4.74 N 4.96
12	C 57.32 H 5.16 N 4.78	C 57.27 H 5.26 N 4.84
13	C 59.80 H 5.96 N 4.36	C 59.64 H 5.97 N 4.43
14	C 57.34 H 5.96 N 4.78	C 57.06 H 5.24 N 4.81

Tabelle 3.17

3.1.3.3 Synthese von 4-(5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)-benzoesäure (15) und 4-(5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)-benzoesäureethylester (16) (Versuche 19 und 20)

Durch thermische Kondensation von 4,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrid (**VII**) und 4-Aminobenzoesäure bzw. 4-Aminobenzoesäureethylester nach *King* und *Kidd* ^[90] konnten die entsprechenden Benzoesäure- (**15**) und Benzoesäureethylesterderivate (**16**) dargestellt werden.

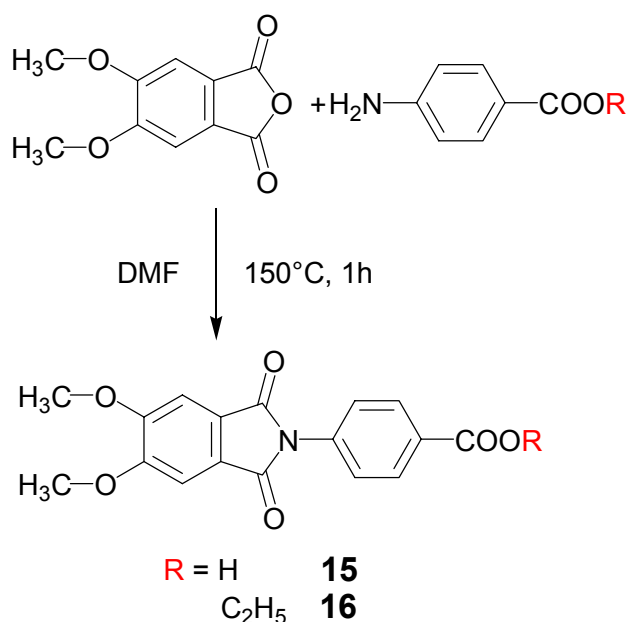


Abb. 3.12

Charakteristische Daten und Ausbeuten der Verbindungen **15** und **16**:

Verbindung	¹³ C-NMR* [ppm]	Schmelzpunkt [°C]	Ausbeute [%]
15	136.5	> 290	88
16	136.1	231	79

Tabelle 3.18 *chemische Verschiebung der NC-Gruppe in (CDCl₃/TFA-d)

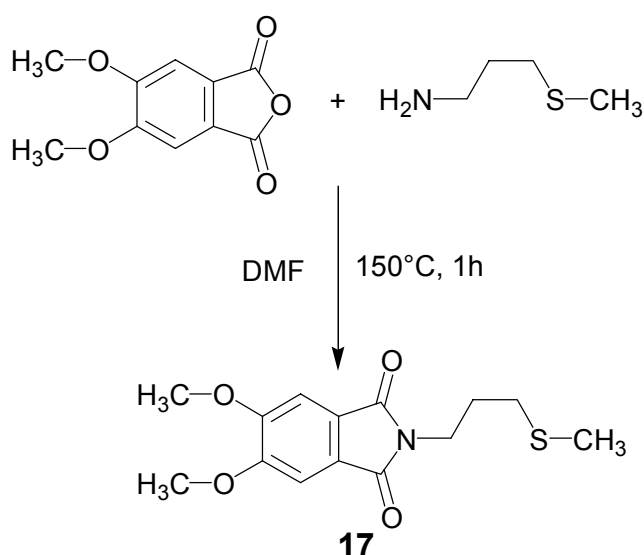
CHN-Analyse:

Verbindung	Berechnet	Gefunden
15	^{a)} C 60.71 H 4.20 N 4.17	^{a)} C 60.80 H 4.45 N 4.13
16	C 64.22 H 4.82 N 3.94	C 64.14 H 4.92 N 4.04

Tabelle 3.19 ^{a)}berechnet mit 0.5 eq. Kristallwasser

3.1.3.4 Synthese von 5,6-Dimethoxy-2-(3-Methylsulfanylpropyl)-isoindol-1,3-dion (**17**) (Versuch 21)

Aus 4,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrid (**VII**) und Thiomethylpropylamin konnte nach einer Vorschrift von *King* und *Kidd*^[90], 5,6-Dimethoxy-2-(3-Methylsulfanylpropyl)-isoindol-1,3-dion als farbloser Feststoff dargestellt werden.

**Abb. 3.13**

Charakteristische Daten und Ausbeute von Verbindung **17**:

Verbindung	¹ H-NMR [ppm] ^{a)}	Schmelzpunkt [°C]	Ausbeute
17	t, 3.71, J = 7.0 Hz	178-179	61

Tabelle 3.20 ^{a)}chemische Verschiebung der NCH₂-Gruppe

CHN-Analyse der Verbindung **17**:

Verbindung	Berechnet	Gefunden
17	C 56.93 H 5.80 N 4.74	C 56.67 H 5.80 N 4.76

Tabelle 3.21

3.1.3.5 Synthese von 2-(2-Diethylaminoethyl)-5,6-dimethoxyisoindol-1,3-dion (**18**) (Versuch 22)

Durch thermische Kondensation von 4,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrid (**VII**) und N¹,N¹-Diethyl-ethylen-1,2-diamin nach *King* und *Kidd*^[90] konnte 2-(2-Diethylamino-ethyl)-5,6-dimethoxy-isoindol-1,3-dion (**18**) in 78%iger Ausbeute als farbloser Feststoff dargestellt werden.

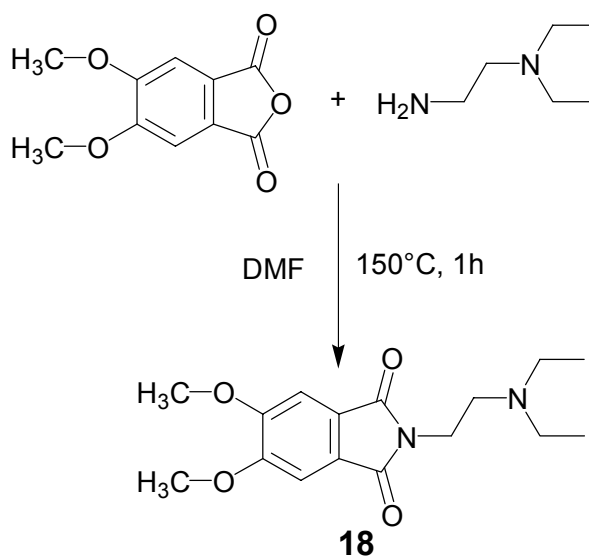


Abb 3.14

Charakteristische Daten und Ausbeute von Verbindung **18**:

Verbindung	¹ H-NMR [ppm] ^{a)}	Schmelzpunkt [°C]	Ausbeute [%]
Literatur ^[91]	-	146-147	-
18	t, 3.72, J = 6.8 Hz	145-147	78

Tabelle 3.22 ^{a)}chemische Verschiebung der β-CH₂-Gruppe

CHN-Analyse der Verbindung **18**:

Verbindung	Berechnet	Gefunden
18	C 62.73 H 7.24 N 9.14	C 62.57 H 7.18 N 9.08

Tabelle 3.23

3.1.3.6 Synthese von 5-Dimethylaminonaphthalin-1-sulfonsäure[2-(5,6-dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)-ethyl]-amid (**19**) (Versuch 23)

Aus 4,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrid (**VII**) und 5-Dimethylaminonaphthalin-1-sulfonsäure-(2-aminoethyl)-amid (**I**) wurde Verbindung **19** nach einer Vorschrift von *King* und *Kidd*^[90] als gelber Feststoff in 45%iger Ausbeute dargestellt.

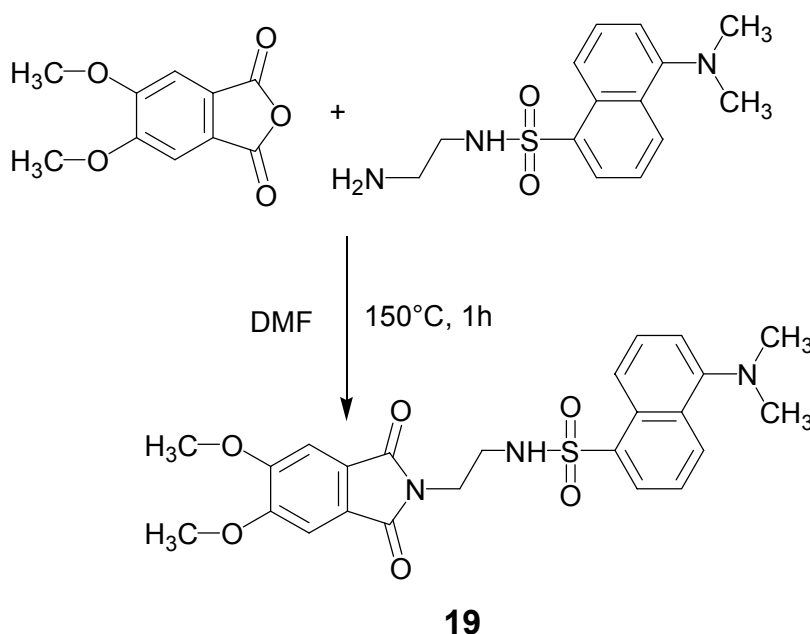


Abb. 3.15

Charakteristische Daten und Ausbeute von Verbindung **19**:

Verbindung	¹ H-NMR [ppm]	Schmelzpunkt [°C]	Ausbeute [%]
19	t, 3.65, J = 5.5 Hz	159-165	45

Tabelle 3.24 *)chemische Verschiebung der NCH₂-Gruppe

CHN-Analyse:

Verbindung	Berechnet	Gefunden
19	C 59.61 H 5.21 N 8.69	C 59.22 H 5.72 N 7.81

Tabelle 3.25

3.1.3.7 Synthese von 5,6-Dihydroxy-2-methylisoindol-1,3-dion (20) und 5-Hydroxy-2-methyl-6-undecyloxyisoindol-1,3-dion (21) (Versuche 24 und 25)

Durch Demethylierung von Verbindung **9** mit BBr_3 nach einer Vorschrift von *Baudart* und *Hennequin*^[92], konnte 5,6-Dihydroxy-2-methylisoindol-1,3-dion (**20**) als gelber Feststoff gewonnen werden. Durch Umsatz von Verbindung **20** mit Bromundecan nach einer Vorschrift von *Allen* und *Gates*^[93], wurde 5-Hydroxy-2-methyl-6-undecyloxyisoindol-1,3-dion (**21**) in 74%iger Ausbeute als farbloser Feststoff dargestellt.

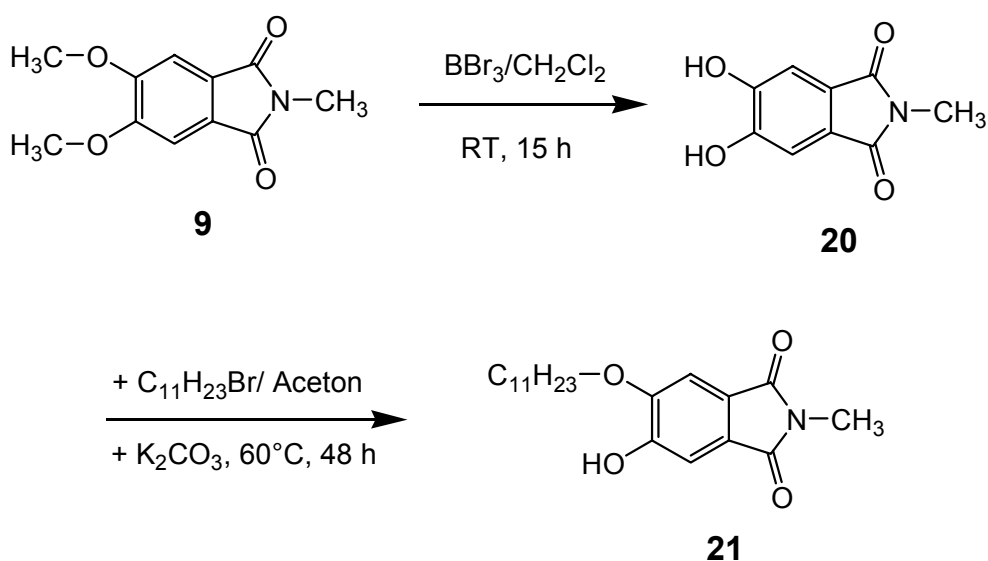


Abb. 3.16

Charakteristische Daten und Ausbeuten der Verbindungen **20** und **21**:

Verbindung	¹ H-NMR [ppm]*	Schmelzpunkt [°C]	Ausbeute [%]
20	s, 2.91	279-283 (Zers.)	88
21	s, 3.11	108-110	74

Tabelle 3.26 *chemische Verschiebung der NCH_3 -Gruppe

Elementaranalyse von Verbindung **21**:

Verbindung	Berechnet	Gefunden
21	C 69.14 H 8.41 N 4.03	C 69.34 H 8.44 N 3.97

Tabelle 3.27

3.1.3.8 Synthese von 1-Carboxy-5-(5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisoindol-2-yl)-pentylammonium-bromid (23) (Versuch 26)

Durch thermische Kondensation von 4,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrid (**VI**) und N^α-Z-Lysin (**IIIb**) nach *King* und *Kidd* ^[90] und anschließendes Entfernen der Z-Schutzgruppe mit 17%iger HBr/Eisessig-Lösung, konnte 2-Amino-6-(5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisoindol-2-yl)-hexansäurehydrobromid (**23**) als farbloser Feststoff in 53% Ausbeute dargestellt werden.

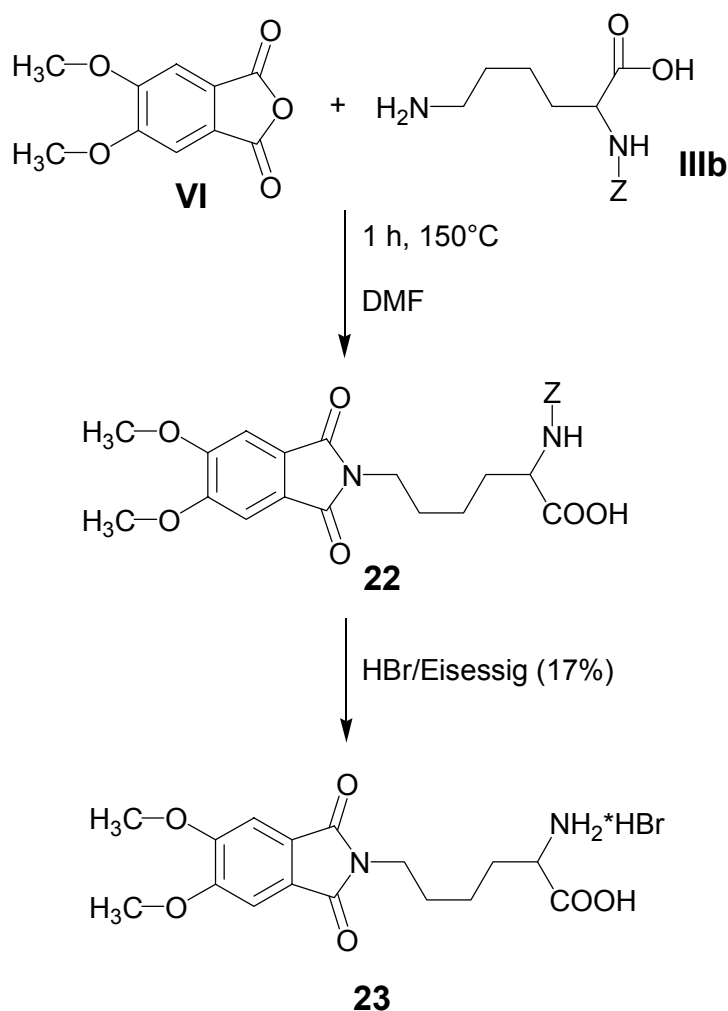


Abb. 3.17

Charakteristische Daten und Ausbeute von Verbindung **23**:

Verbindung	¹ H-NMR [ppm]*	Schmelzpunkt [°C]	Ausbeute [%]**
23	breites Signal, 3.18	235 (Zers.)	52.5

Tabelle 3.28 *chemische Verschiebung der NCH₂-Gruppe **Auf den Einsatz von **VI** bezogen

Elementaranalyse von Verbindung **23**:

Verbindung	Berechnet*	Gefunden*
23	C 38.58 H 4.45 N 5.62	C 38.64 H 4.81 N 5.89

Tabelle 3.29 *Als Bis(Hydrobromid)

3.2 Optische Eigenschaften der untersuchten Verbindungen

3.2.1 Bestimmung des Korrekturfaktors für die Emissionsspektren

Der Korrekturfaktor für alle Emissionsspektren wurde mittels Vergleich mit einem schon bekannten korrigierten Spektrum ermittelt. Als Korrekturstandard diente eine Chininsulfat-Dihydrat-Lösung in 0.1 N Schwefelsäure. Das korrigierte Spektrum wurde aus der Literatur übernommen^[4].

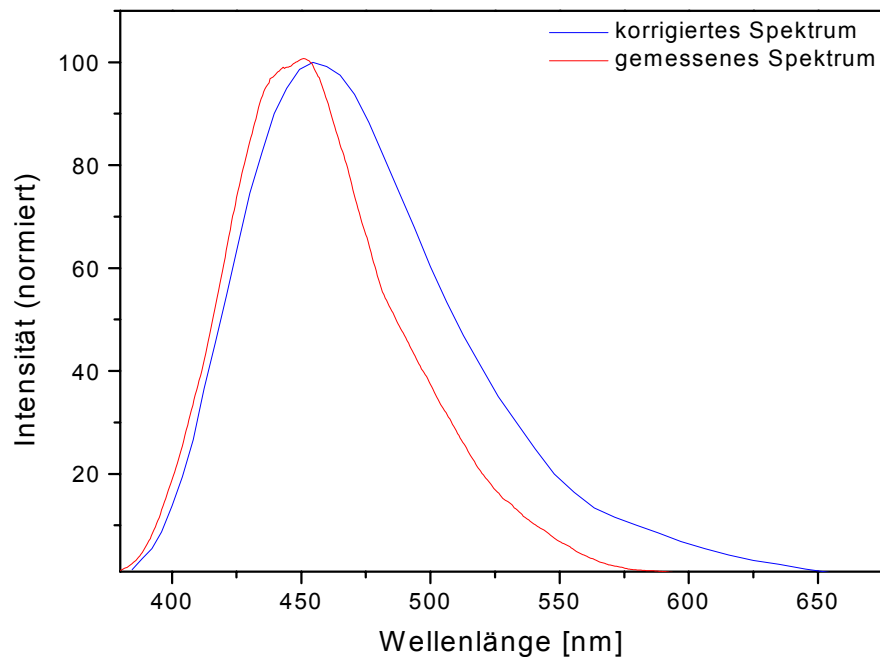
Das Literaturspektrum wurde mittels eines Sensitivitätsfaktors und der korrekten Umrechnung zwischen Wellenzahl und Wellenlänge korrigiert. Der Sensitivitätsfaktor $S(\lambda)$ ergibt sich z. B. aus dem Vergleich des Emissionsspektrums der Gerätelampe mit einer Standardlampe:

$$S(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{L(\lambda)}$$

$I(\lambda)$ = Intensität der Standardlampe gegen die Wellenlänge

$L(\lambda)$ = Bekannte Emission der Gerätelampe

Bei der Umrechnung von Wellenzahl ($\bar{\nu}$) in Wellenlänge (λ) kann es durch die Bandbreite der Wellenfunktion zu Fehlern kommen. Daher ist die Umrechnung von Wellenzahl in Wellenlänge nicht einfach $\lambda = 1/\bar{\nu}$, sondern: $I(\bar{\nu}) = \lambda^2 I(\lambda)$.



Spek. 3.1: Korrigiertes und gemessenes Fluoreszenzspektrum von Chininsulfat-Dihydrat in 0.1 N Schwefelsäure

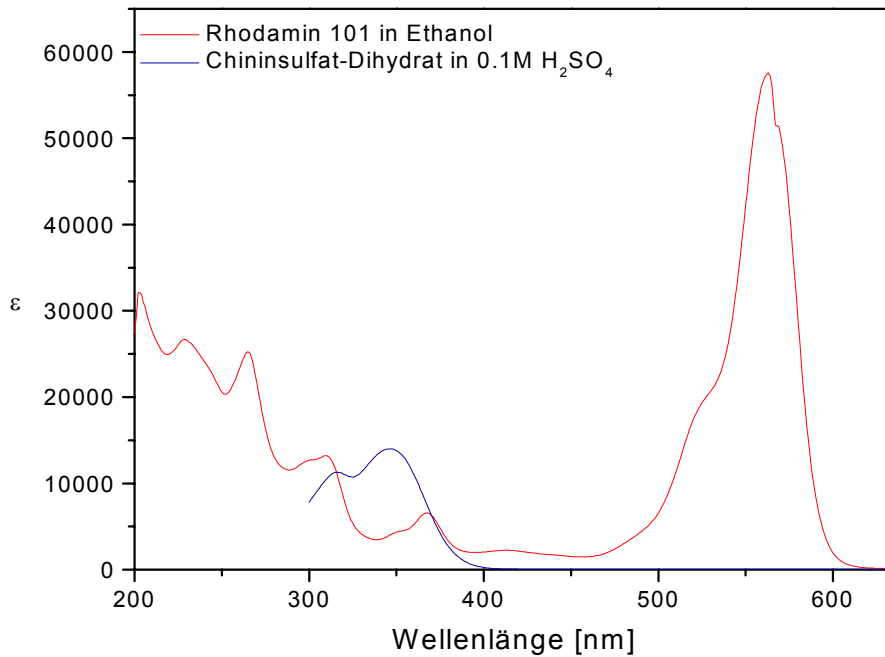
Ein Vergleich des gemessenen Spektrums mit den korrigierten Werten ergibt für das Maximum einen Unterschied von ca. + 3,5 nm. Es fällt auf, dass die Flanken des gemessenen Spektrums steiler sind und die Fluoreszenz schon bei etwa 575 nm aufhört, während sie bei dem korrigierten Spektrum noch bis 650 nm anhält.

Aus dieser Tatsache ließ sich jedoch kein Korrekturfaktor für das gesamte Spektrum ableiten.

3.2.2 Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute

Die Fluoreszenzquantenausbeute wurde mittels zweier Standards ermittelt. Sowohl die Referenzspektren als auch die Substanzspektren wurden auf einem Perkin-Elmer LS 50B Lumineszenzspektrometer aufgenommen, bei jeweils gleicher Spaltbreite und Anregungswellenlänge. Es wurde ebenso dieselbe Küvette verwendet.

Das Absorptionsspektrum wurde auf einem DU800-UV/VIS-Spektrometer der Firma Beckman-Coulter aufgenommen.

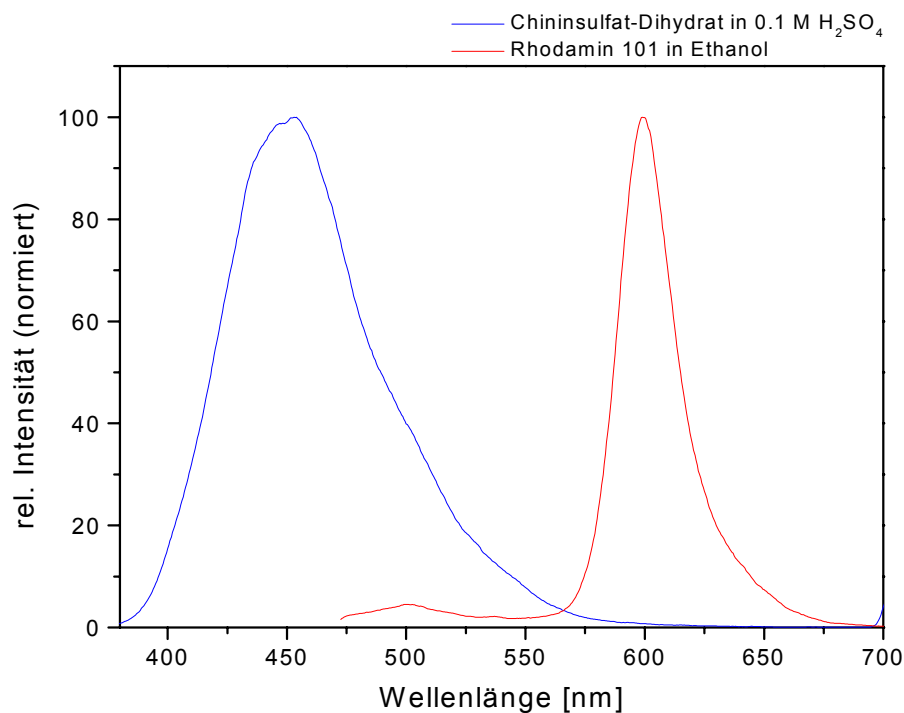


Spek. 3.2: Absorptionsspektren von Chininsulfat-Dihydrat und Rhodamin 101

Als Standard für die Perylencarbodiimid-Farbstoffe diente Rhodamin 101 in Ethanol. Anregungswellenlänge war 450 nm. Die Quantenausbeute von Rhodamin 101 in Ethanol liegt bei einer Anregungswellenlänge von 450-465 nm und 25°C bei 1.00^[94].

Für die 4,5-Dimethoxyphthalimide wurde als Referenz Chininsulfat-Dihydrat in 0.1 M Schwefelsäure benutzt und bei 350 nm angeregt. Die Quantenausbeute von Chininsulfat-Dihydrat in 0.1 M Schwefelsäure beträgt, bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm und 22°C, 0.577^[95].

Die Lage der Emissionsmaxima ist dem **Spektrum 3.3** zu entnehmen.



Spek. 3.3: Korrigierte Fluoreszenzspektren von Chininsulfat-Dihydrat und Rhodamin 101 mit normierter Intensität

Extinktionskoeffizienten der Standardverbindung:

Verbindung	Wellenlänge [nm]	log(ϵ)
Rhodamin 101	450	3.18
Chininsulfat-Dihydrat	350	4.14

Tabelle 3.30

3.2.3 Optische Eigenschaften der dargestellten Perylencarbodiimid-Farbstoffe

Die angegebenen Absorptionsbanden vernachlässigen die starken aromatischen Absorptionsbanden im Bereich von ca. 260 nm, die alle Perylenverbindungen ohne Unterschied aufwiesen.

Die Anregungswellenlänge für die Fluoreszenz lag bei 450 nm für alle Verbindungen mit Ausnahme der Verbindung **6**. Bei dieser Verbindung wurde zusätzlich bei 342 nm eingestrahlt, um gezielt den Dansylrest in der Seitenkette anzuregen.

Optische Eigenschaften der Perylen-Verbindungen **1** bis **8**:

Verbindung	UV/VIS $\lambda_{\max}/\log(\epsilon)$	Fluoreszenz* λ_{\max}	Φ_F
1 ^[87]	457(4.21); 487.8(4.65); 524.4(4.85)	540; 577	0.625
2 ^[87]	456.8(4.01); 487.6(4.43); 524.4(4.64)	541; 579	0.638
3 ^[87, 48]	457(4.05); 489 (4.48); 525(4.70)	542; 580	0.93
4	461; 490; 525	541; 577	-
5	462, 490, 528	546.5; 579	-
6	342(3.89); 462(4.06); 491(4.45); 527(4.63)	($\lambda_{\text{EX}} = 342 \text{ nm}$) : 437; 543.5; 577 ($\lambda_{\text{EX}} = 450 \text{ nm}$) : 543.5; 575	-
7	336.8 (3.48); 489.6 (3.78); 524.8 (3.81)	541; 577	-
8	460; 489; 527.5	541.5; 577	-

Tabelle 3.31 *Anregungswellenlänge 450 nm

3.2.4 Optische Eigenschaften der untersuchten 4,5-Dimethoxyphthalimide

Soweit nicht anders angegeben, wurden alle UV/VIS-Absorptionsspektren in Methylenchlorid aufgenommen. Die Fluoreszenzspektren wurden, falls nicht anders angegeben, in Aceton/Wasser (v:v (1:1)) oder Methylenchlorid bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm gemessen.

Optische Eigenschaften der Dimethoxyphthalimidverbindungen **9** bis **19**, **21**, **23**:

Verbindung	UV/VIS $\lambda_{\max}/\log(\epsilon)$	Fluoreszenz* λ_{\max} (CH ₂ Cl ₂ /Wasser-Aceton)	Φ_F ^{a)}
9	296 (3.11); 345 (3.12)	449/507.5	1
10	245 (4.49); 296 (3.23); 342 (3.34)	444/503.5	0.600
11	249 (4.58); 296 (3.31); 343 (3.28)	454.5/506	0.596
12	248 (4.61); 296.4 (3.12); 349 (3.26)	452,5/507.5	0.739
13	245 (4.54); 296 (3.28); 345 (3.25)	455.5/506.5	0.779
14	296 (3.22); 347 (3.25)	445.5/508.5*	0.793
15	263 (4.88); 347.5 (3.46)	457.5/500.5	0.031
16	262 (4.88); 348 (3.47)	457.5/	0.046
17	246 (4.69); 296 (3.34); 345 (3.23)	446.5/	0.036
18	297 (3.34); 343 (3.22)	450/507	0.025
19	266; 299; 344**	456**	-
21	253, 296, 337	450.5/-	-
23	298 (3.20); 356 (3.17)	-/506	-

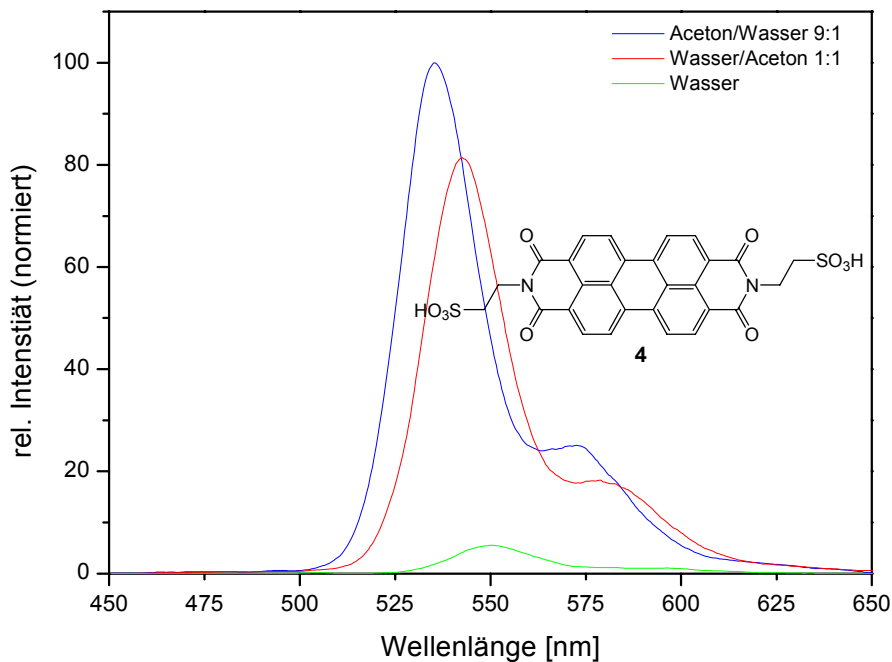
Tabelle 3.32 *Anregungswellenlänge 350 nm (korrigiertes Emissionsspektrum) ^{a)}Fehlergrenze nicht berechnet. Alle Quantenausbeuten in CH₂Cl₂ bestimmt. ** In DMSO

3.3 Fluoreszenzspektren

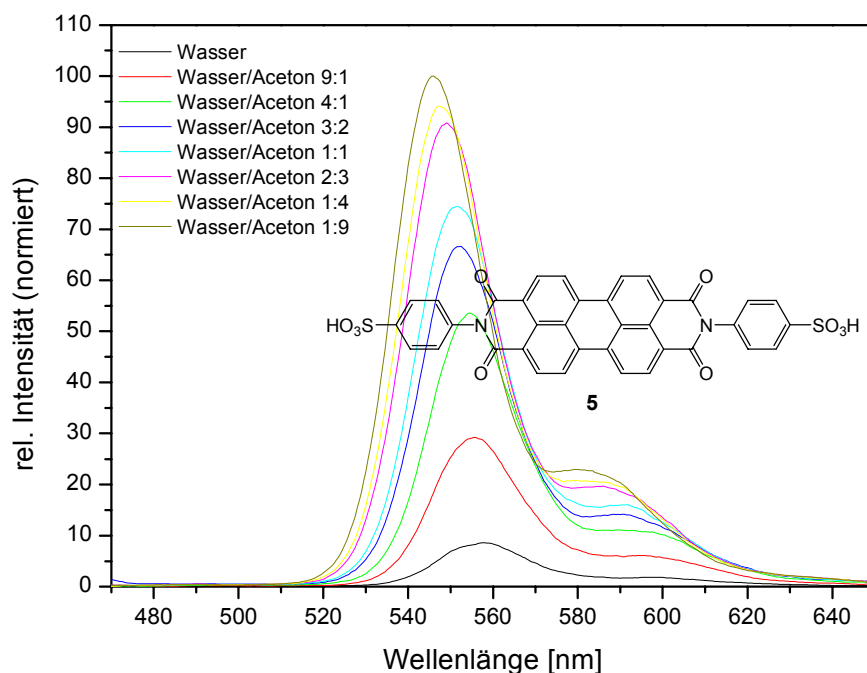
Alle Fluoreszenzspektren wurden mit einem Perkin-Elmer Lumineszenz Spektrometer LS 50 B aufgenommen und sind unkorrigiert. Als Küvette diente eine Quarzglas Küvette der Firma Hellma mit einer Schichtdicke von 1 cm. Bei jeder Messung stand die Küvette mit der Umgebungsluft im Gleichgewicht.

Die optische Dichte der Lösungen wurde unterhalb 0.05 gehalten, um innere Filtereffekte zu vermeiden. Jedes Spektrum wurde auf den Wert 100 für die maximale Emission normiert.

3.3.1 Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenz wasserlöslicher Perylentetracarboxydiimide (Versuch 28)



Spek. 3.4: Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenz von Verbindung 4



Spek. 3.5: Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenz von Verbindung 5

Sowohl Verbindung 4 als auch Verbindung 5 zeigen eine starke Lösungsmittelabhängigkeit in ihrer Fluoreszenz. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittelgemisches ist ein bathochromer Shift und eine starke Abnahme der Fluoreszenz zu beobachten.

Dieser Effekt war auch bei Ethanol/Wasser- und Methanol/Wasser-Gemischen als Lösungsmittel im selben Ausmaß zu beobachten.

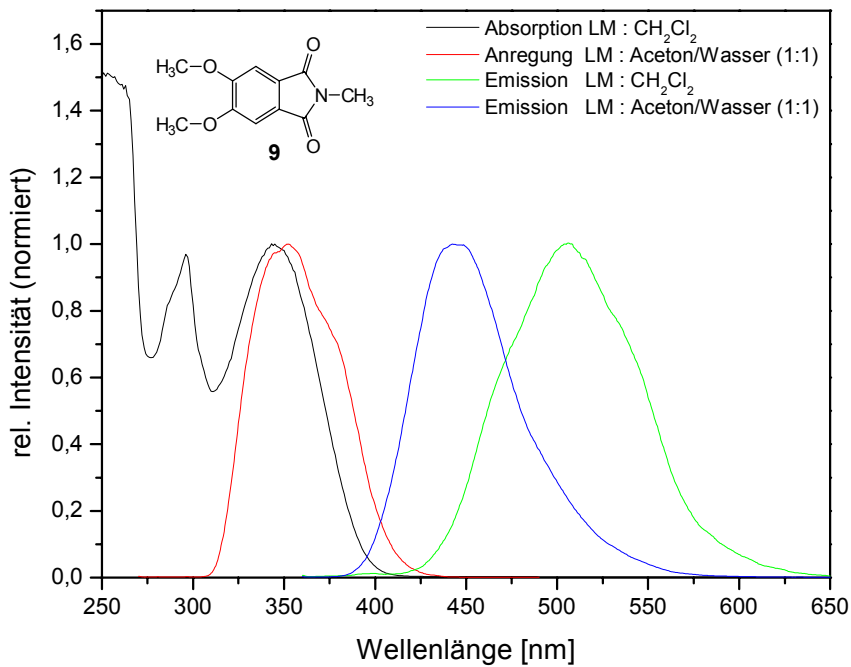
Auswirkung des Lösungsmittels auf die Fluoreszenz der Verbindungen 4 und 5:

Verbindung	Shift [nm]*	Löschung der Fluoreszenz [%]*
4	15	94
5	12	91

Tabelle 3.32 *Unterschied zwischen dem Aceton/Wasser (9:1) und dem Wasserspektrum

3.3.2 Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenz von 4,5-Dimethoxyphthalimiden (Versuch 29)

Alle 4,5-Dimethoxyphthalimide absorbieren bei einer Wellenlänge um 350 nm unabhängig vom untersuchten Lösungsmittel. Die Fluoreszenz in Wasser/Aceton (1:1) oder Wasser/Alkohol (1:1) [Alkohol = Methanol, Ethanol] zeigt jedoch gegenüber der Fluoreszenz in Methylenchlorid einen starken bathochromen Shift.



Spek. 3.6: Anregungs- bzw. Absorptionsspektren und Fluoreszenzspektren von Verbindung **9** in Methylenchlorid und Aceton/Wasser (1:1)

Lösungsmittelabhängigkeiten der Fluoreszenz der 4,5-Dimethoxyphthalimide (in CH₂Cl₂ oder Wasser-Aceton):

Verbindung	Absorption [nm]	Fluoreszenz* [nm]	Stokes-Shift
	CH ₂ Cl ₂ /Wasser-Aceton	CH ₂ Cl ₂ /Wasser-Aceton	[nm]
9	345/352	449/507.5	104/155.5
10	342/353	444/503.5	102/150,5
11	343/351	454,5/506	111.5/155
12	345/353	452.5/507.5	107.5/154.5
13	345/352	455.5/506.5	110.5/154.5
14	347/354	445.5/508.5**	98.5/154.5
15	347/350	457.5/500.5	110,5/150.5
16	348/351	457.5/502.5	109.5/151.5
17	345/352	446.5/500.5	101.5/148.5
18	343/354	450/507	107/153
19	344***	456***	112
21	337/-	450.5/-	112.5/-
23	-/356	-/506	-/150

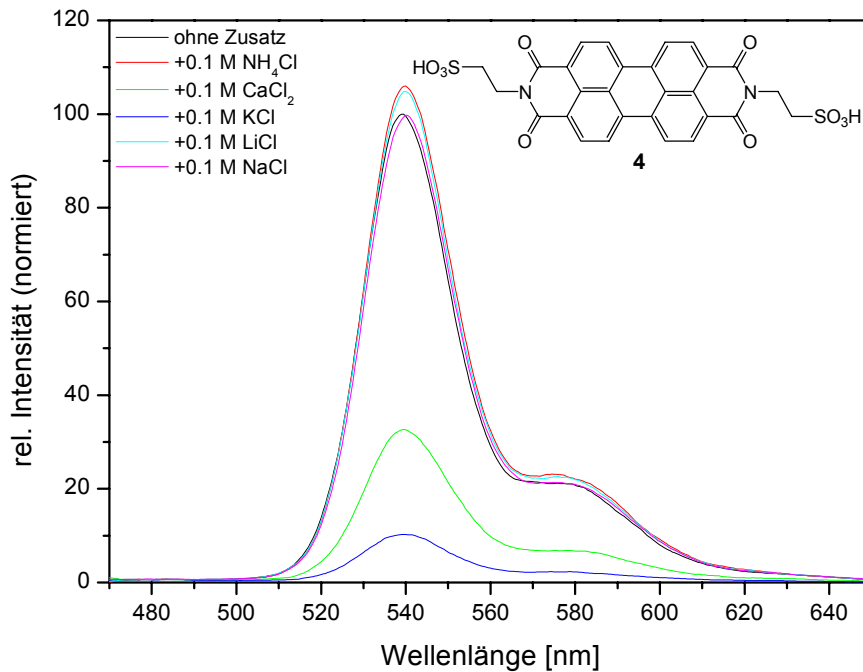
Tabelle 3.33 *Emissionswerte sind korrigiert **Wasser/Methanol (1:1) *** In DMSO

Sowohl in Methylenchlorid als auch in Aceton/Wasser (1:1) zeigen alle 4,5-Dimethoxyphthalimide einen Stokes-Shift von ca. 100-110 nm bzw. 150-155 nm.

Die Fluoreszenz aller 4,5-Dimethoxyphthalimide ist in Methylenchlorid wesentlich ausgeprägter als in Wasser/Aceton.

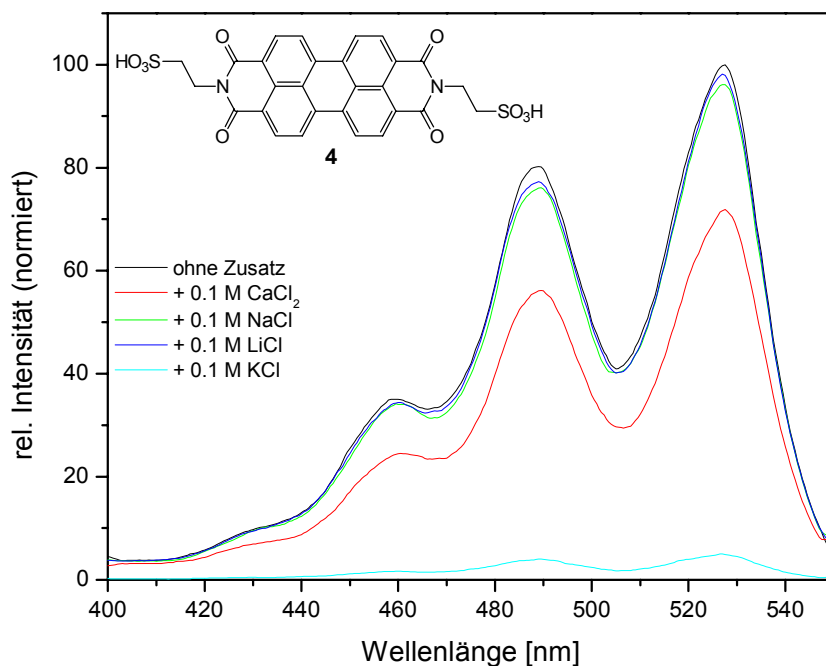
Ebenfalls auffällig ist das Ausbilden einer kleinen Schulter sowohl im Anregungs als auch im Emissionsspektrum bei etwa 375 nm im Aceton/Wasser-Gemisch.

3.3.3 Ionenabhängigkeit der Fluoreszenz wasserlöslicher Perylentetra-carboxydiimide (Versuch 30)



Spek. 3.7: Auswirkungen verschiedener Metallionen auf die Fluoreszenz von Verbindung 4

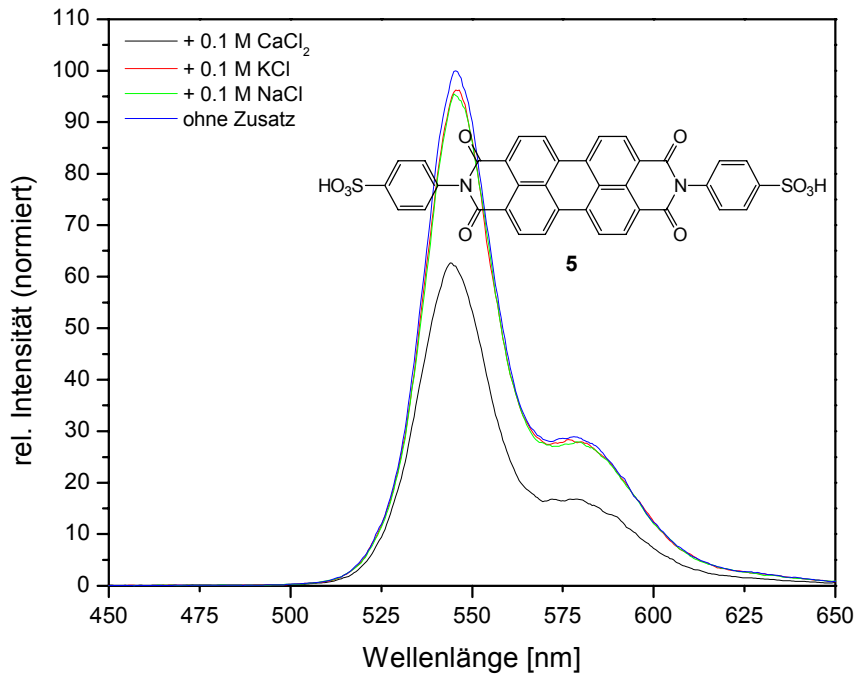
Eine Zugabe von Ammonium-, Lithium- und Natriumionen hat keine oder nur eine sehr gering fluoreszenzmodifizierende Wirkung auf Verbindung 4. Die Zugabe von Calcium- und Kaliumionen führt dagegen zu einer starken und im Falle des Kalium fast totalen Löschung der Fluoreszenz. Die Absorption nimmt im gleichen Maße ab. Ein Shift der Maxima wird bei keinem Ionenzusatz beobachtet.



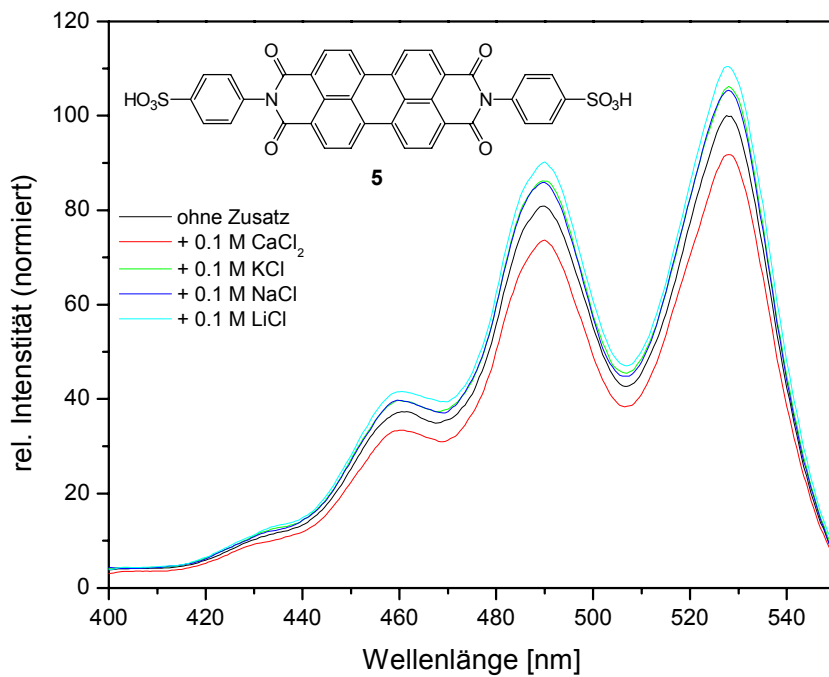
Spek. 3.8: Anregungsspektren von Verbindung 4 nach Zusatz von Metallionen

Bei Verbindung 5 zeigt von den untersuchten Metallionen lediglich Calcium eine Fluoreszenzlöschung. Bei Zusatz von Lithiumionen zeigt sowohl die Fluoreszenz als auch die Absorption eine leichte Zunahme. Eine Verschiebung der Maxima konnte in keinem Fall festgestellt werden.

Die Löschung der Fluoreszenz durch Kalium- bzw. Calciumionenzusatz tritt bei beiden Verbindungen nicht sofort ein. Erst im Laufe von etwa 30 Minuten hat die Löschung ihr Maximum und auch ihr Endstadium erreicht (**Abbildung 3.18**).



Spek 3.9: Auswirkungen verschiedener Metallionen auf die Fluoreszenz von Verbindung **5**



Spek. 3.10: Anregungsspektren von Verbindung **5** nach Zusatz von Metallionen

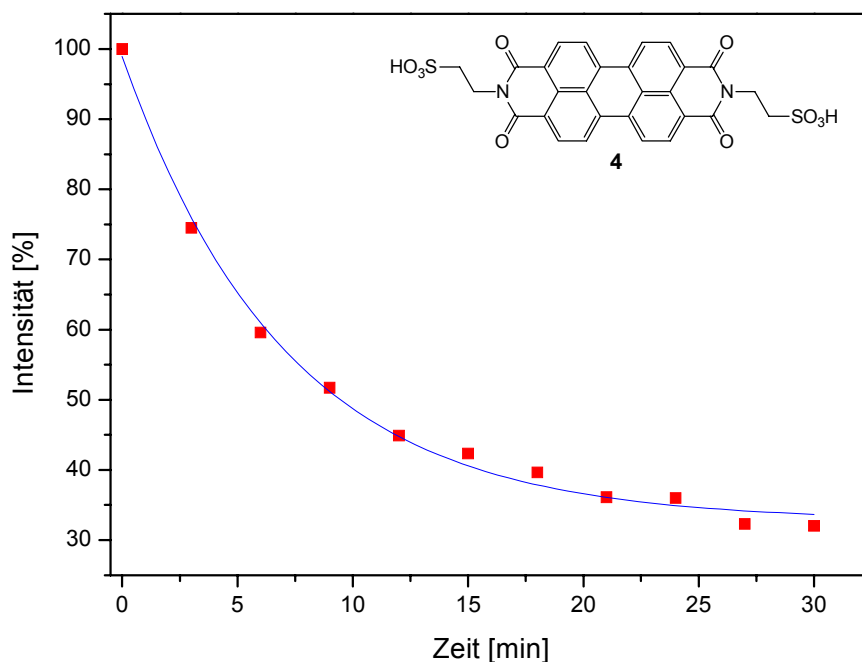


Abb. 3.18: Löschung der Fluoreszenz von Verbindung **4** nach Zugabe von Kaliumchlorid in Abhängigkeit der Zeit

Um die Zeitabhängigkeit zu demonstrieren, wurden 100 ml einer 1.5×10^{-6} M Lösung von Verbindung **4** 0.1 ml 3 M KCl-Lösung zugesetzt ($n = 3 \times 10^{-4}$ mol) und alle drei Minuten die Fluoreszenz gemessen.

3.3.4 Ionenproduktabhängigkeit der Fluoreszenz von 4,5-Dimethoxyphthalimiden (Versuch 31)

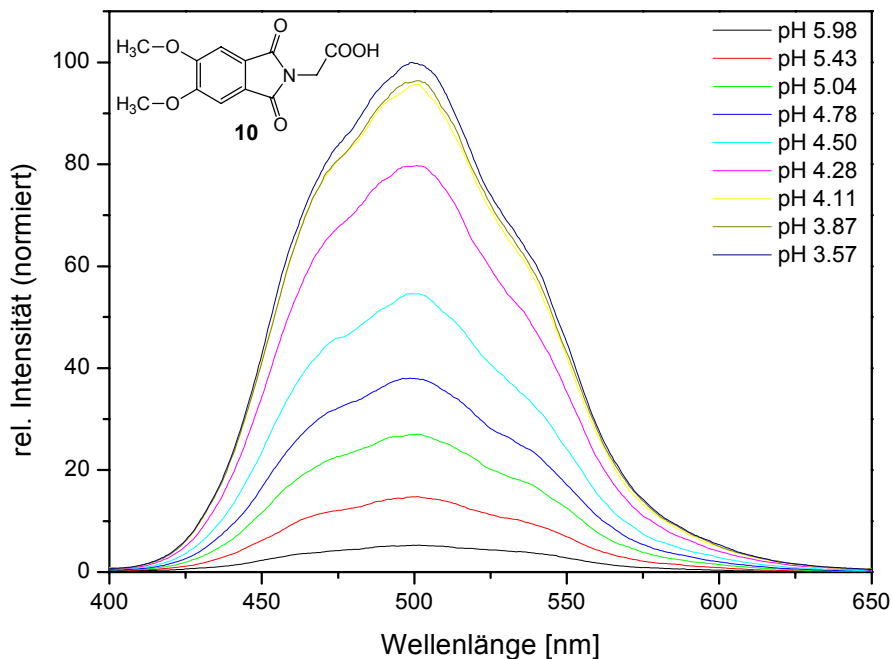
Keines der untersuchten 4,5-Dimethoxyphthalimide zeigt eine Fluoreszenzänderung bei Zugabe von Lithium-, Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Ammonium-Ionen, solange die Konzentration unter 0.3 M bleibt. Erhöht man die Ionen-Konzentration weiter kommt es zur Trübung des Aceton/Wasser-Gemisches und es kommt zu vermehrter Streustrahlung bzw. die Fluoreszenzintensität sinkt ab.

3.3.5 Fluoreszenzverhalten bei veränderlichem pH-Wert

3.3.5.1 Fluoreszenzspektren von 4,5-Dimethoxyphthalimiden bei veränderlichem pH (Versuch 31)

Es wurden 4,5-Dimethoxyphthalsäureimide mit N-Carboxylalkyl- oder N-Aminoalkylsubstituenten bei veränderlichem pH-Wert untersucht. Das Lösungsmittelgemisch war dabei in allen Fällen Aceton/Wasser (1:1), einzige Ausnahme sind die Messungen von Verbindung **16** (Benzoessäureethylester) und **14** (Propionsäuremethylester), welche in Ethanol/Wasser (1:1) bzw. Methanol/Wasser (1:1) durchgeführt wurden.

Anregungswellenlänge war in allen Fällen 350 nm, die Spaltbreite sowohl bei Anregung als auch der Emission betrug 2.5 nm, wenn nicht anders angegeben.



Spek. 3.11: Fluoreszenzverhalten von 2-(5,6-Dimethoxyisoindol-1,3-dion-2-yl)-essigsäure (**10**) bei pH 3.57-5.98

Bei Verbindung **10** ist mit steigendem pH-Wert ein Abnehmen der Fluoreszenzstärke zu beobachten.

Auffallend ist jedoch auch, dass die Fluoreszenzstärke ab einem pH-Wert um 2.4 wieder sinkt. Um Verdünnungseffekte weitgehend auszuschließen, wurde im Bereich von pH 1-3 einmal von pH 2 ausgehend und einmal von pH 3 ausgehend gemessen.

In der Auftragung des pH-Wertes gegen F/F_{\max} , wobei F_{\max} in jeder Messreihe neu bestimmt wurde, sieht man deutlich das Maximum in der Fluoreszenzstärke.

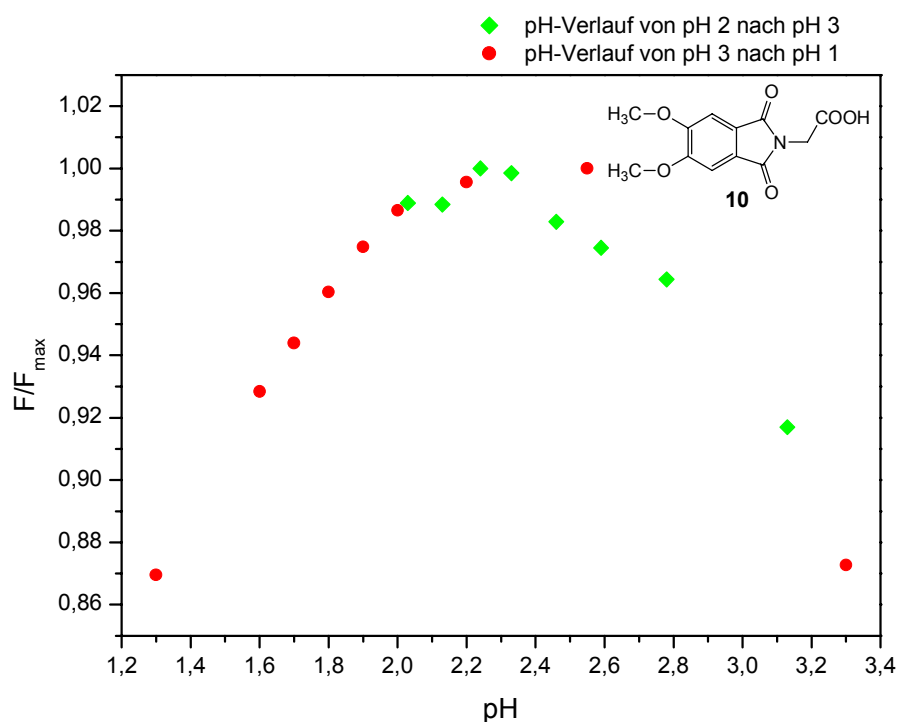
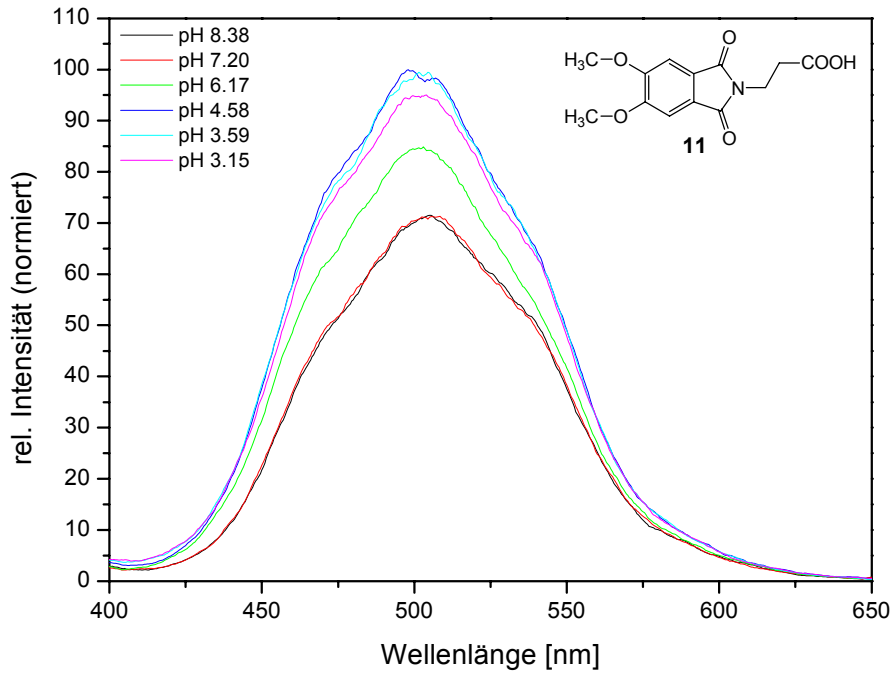


Abb. 3.19: Verlauf der Fluoreszenzstärke F/F_{\max} von 2-(5,6-Dimethoxyisoindol-1,3-dion-2-yl)-essigsäure (**10**) bei pH 1.3-3.3

Verbindung **11** zeigt ebenfalls bei steigendem pH-Wert ein Absinken der Fluoreszenzstärke und im sauren pH-Bereich ein absolutes Maximum der Fluoreszenzstärke.



Spek. 3.12: Fluoreszenzverhalten von 3-(5,6-Dimethoxyisoindol-1,3-dion-2-yl)-propionsäure (**11**) bei pH 3-8

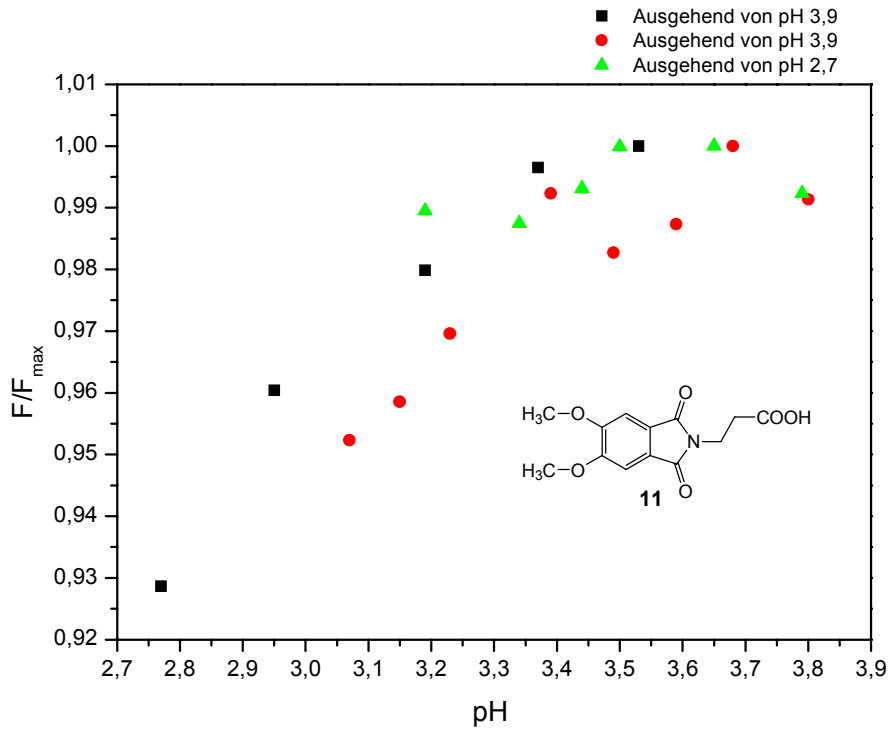


Abb. 3.20: Verlauf der Fluoreszenzstärke F/F_{\max} von 3-(5,6-Dimethoxyisoindol-1,3-dion-2-yl)-propionsäure (**11**) bei pH 2.7-3.9

Das Fluoreszenzverhalten von 4-(5,6-Dimethoxyisoindol-1,3-dion-2-yl)-buttersäure (**12**) bei veränderlichem pH war bereits Gegenstand früherer Untersuchungen, dabei wurde auch hier eine nicht lineare pH-Wert-Abhängigkeit festgestellt. Messungen in saurem Milieu zeigten ebenfalls ein absolutes Fluoreszenzmaximum.

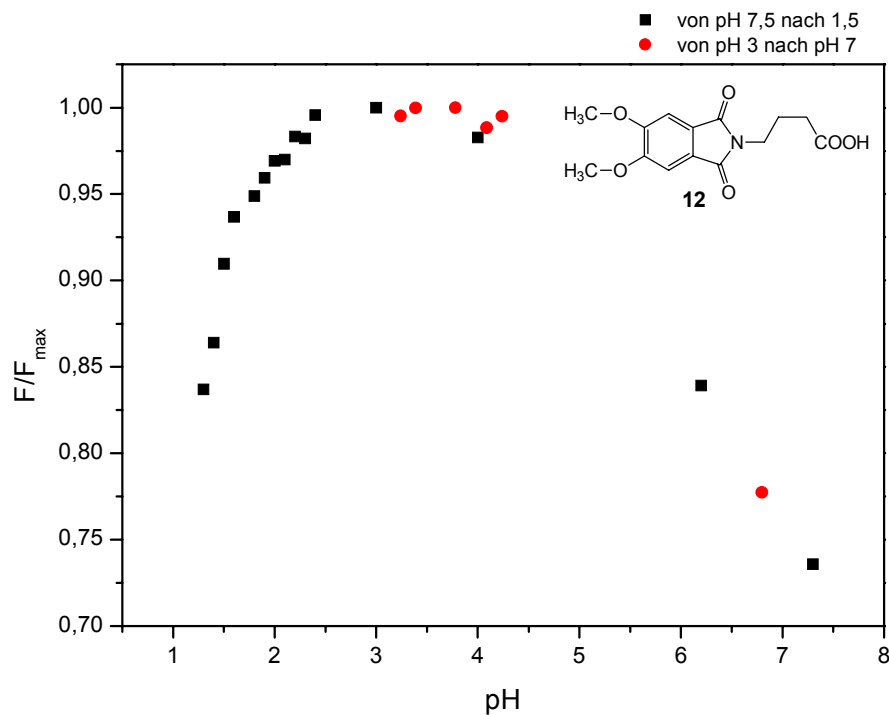
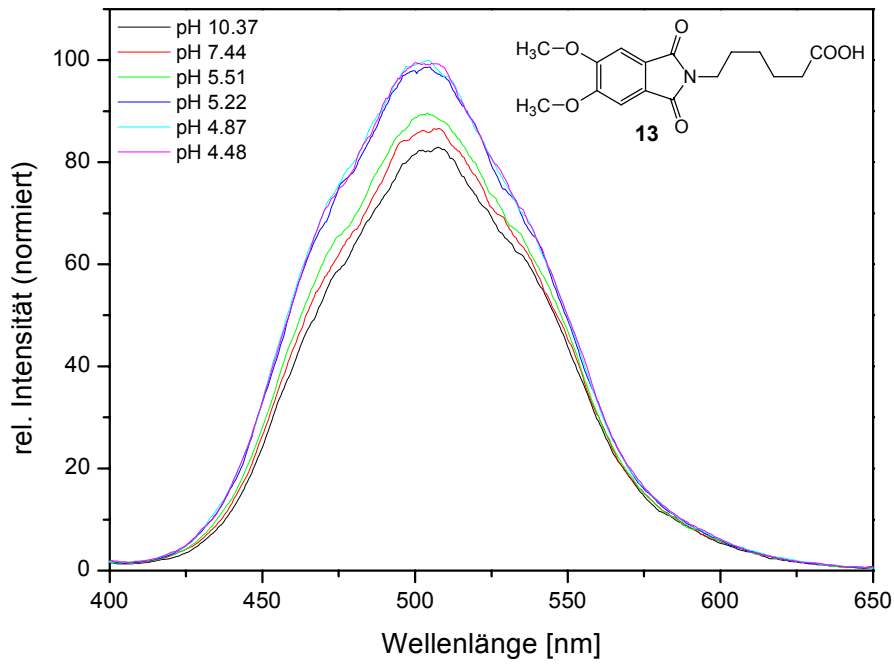


Abb. 3.21: Verlauf der Fluoreszenzstärke F/F_{\max} von 4-(5,6-Dimethoxyisoindol-1,3-dion-2-yl)-buttersäure (**12**) bei pH 1-8



Spek. 3.13: Fluoreszenzverhalten von 6-(5,6-Dimethoxyisoindol-1,3-dion-2-yl)-hexansäure (**13**) bei pH 4.5-10.4

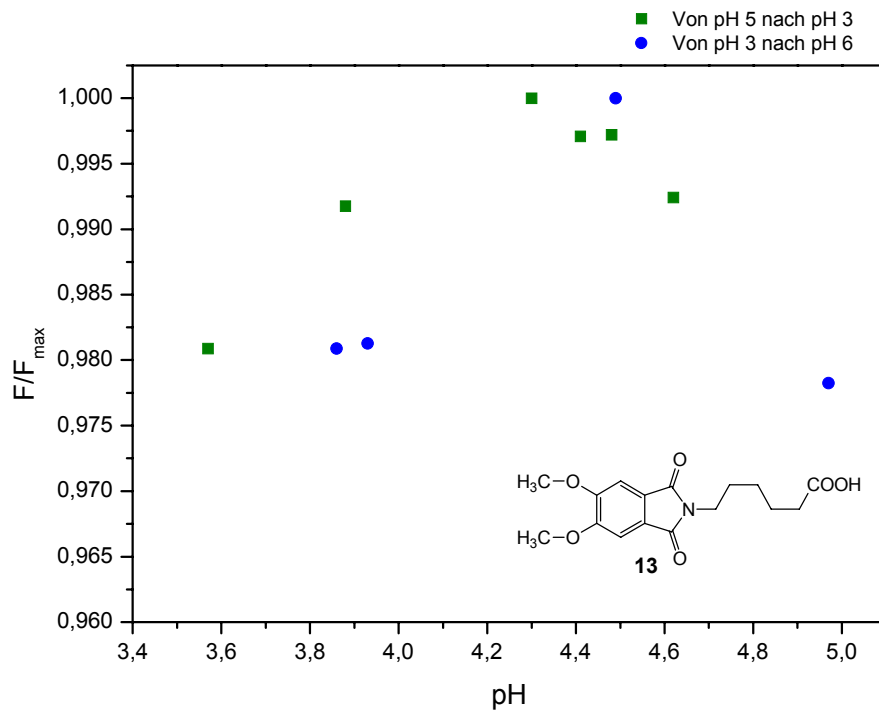
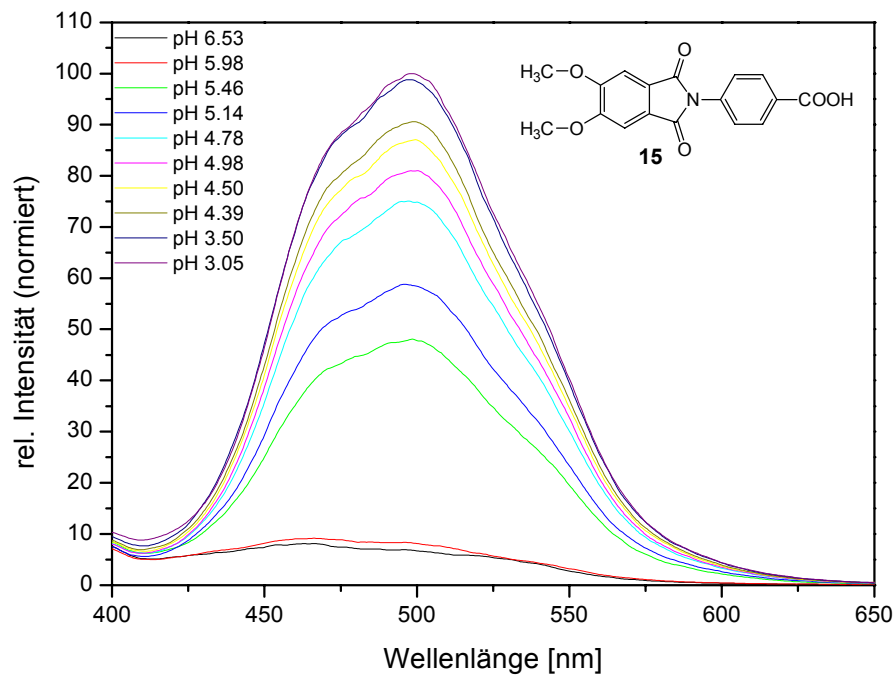


Abb. 3.22: Verlauf der Fluoreszenzstärke F/F_{\max} von 6-(5,6-Dimethoxyisoindol-1,3-dion-2-yl)-hexansäure (**13**) bei pH 3.4-5.2



Spek. 3.15: Fluoreszenzverhalten von 4-(5,6-Dimethoxyisoindol-1,3-dion-2-yl)-benzoesäure (**15**) bei pH 3-6.5

Die Spektren von Verbindung **15** wurden aufgrund der schwachen Fluoreszenz der Verbindung mit einer größeren Spaltbreite (5 nm) als üblich aufgenommen. Dies führte zu einem leichten Anstieg der Emission bei ca. 425 nm.

Verbindung **15** zeigt eine Fluoreszenzzunahme mit fallenden pH-Werten. Die Fluoreszenz von Verbindung **15** ist, wie an der Quantenausbeute zu erkennen (siehe **Tabelle 3.32**), nur sehr schwach ausgeprägt, daher fallen geringe Fluoreszenzbanden von Verunreinigungen in der Messprobe ($\lambda = 425$ nm) stärker auf.

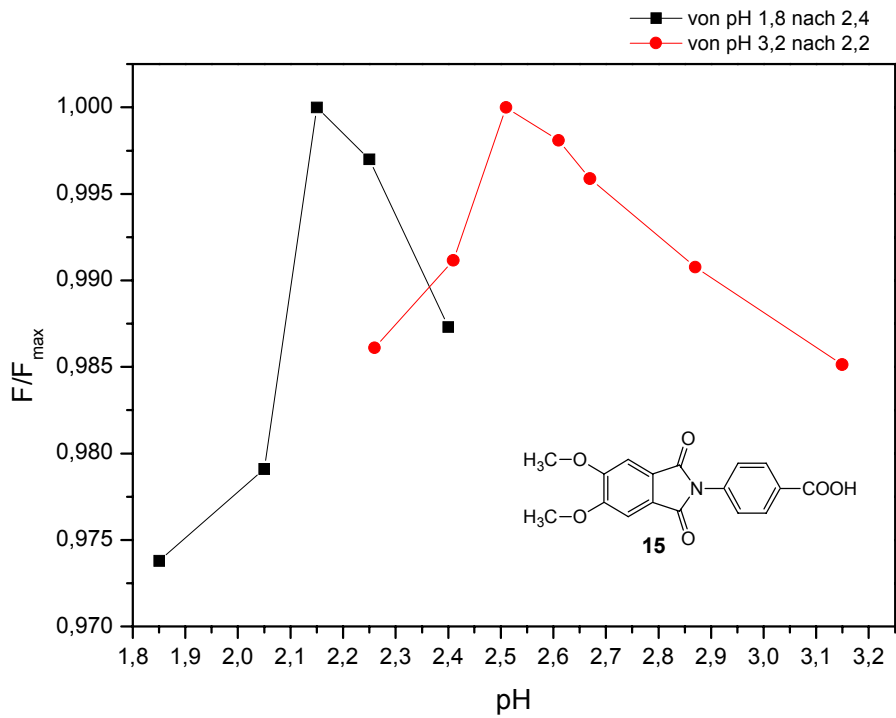


Abb. 3.23: Verlauf der Fluoreszenzstärke F/F_{\max} von 4-(5,6-Dimethoxyisoindol-1,3-dion-2-yl)-benzoesäure (**15**) bei pH 1.8-3.2

Auch bei Verbindung **15** gibt es ein absolutes Fluoreszenzmaximum im sauren Bereich, jedoch konnte es bei verschiedenen Messungen nicht eindeutig bestimmt werden. Das Maximum lag bei den Messungen zwischen pH 2.1 und pH 2.6.

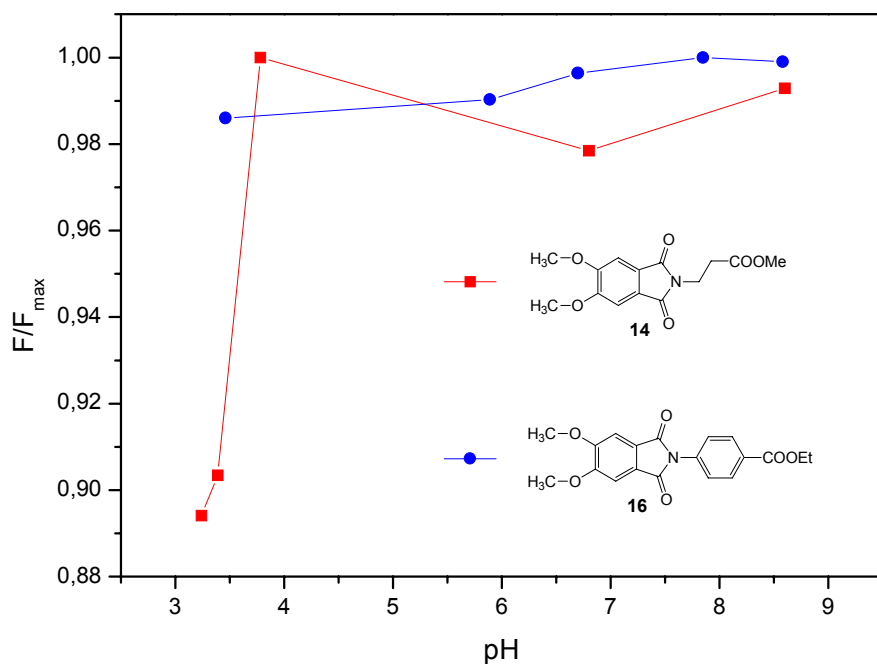
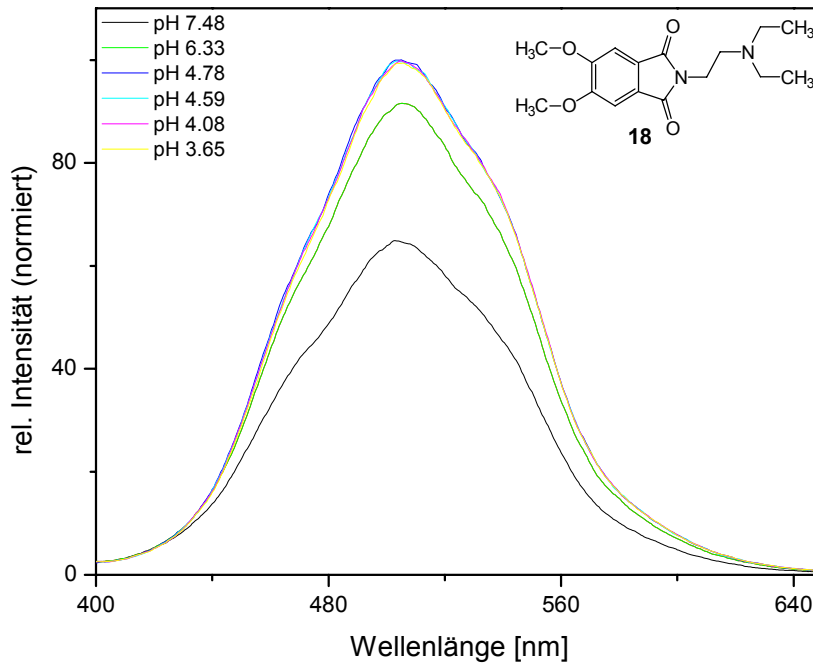


Abb. 3.24: Fluoreszenzverhalten von 3-(5,6-Dimethoxyisindol-1,3-dion-2-yl)-propionsäuremethylester (**14**) bei pH 3-9

Der Methylester der 3-(5,6-Dimethoxyisindol-1,3-dion-2-yl)-propionsäure (**14**) ist, wie zu erwarten, in seinem Fluoreszenzverhalten nahezu unabhängig vom pH-Wert der Lösung. Bei pH-Werten unter 4 sinkt jedoch die Fluoreszenz, während sie bei schwach bis mittel basischen pH-Werten konstant bleibt. Auf die Messung in stark saurem oder stark basischem Milieu wurde verzichtet, da dort mit einer Hydrolyse des Esters zu rechnen war.

Der Ethylester der 4-(5,6-Dimethoxyisindol-1,3-dion-2-yl)-benzoesäure (**16**) zeigt ebenfalls kein pH-abhängiges Fluoreszenzverhalten. Der starke Anstieg der Fluoreszenz bei fallendem pH bleibt aus, ebenso ein Abfallen im basischen Bereich.



Spek. 3.16: Fluoreszenzverhalten von 2-(2-Diethylaminoethyl)-5,6-dimethoxyisoindol-1,3-dion (**18**) bei veränderlichem pH.

Aufgrund der schwachen Fluoreszenz von Verbindung **18** wurden die Emissionsspektren mit einer Spaltbreite von 3.5 nm aufgenommen.

Mit fallendem pH-Wert steigt die Fluoreszenz von Verbindung **18**. Messungen bei einem pH-Wert über 8.5 erwiesen sich aufgrund einer hohen Hydrolyseanfälligkeit der Verbindung als wenig aussagekräftig.

Dass Verbindung **18** schon im neutralen bis schwach basischen Bereich hydrolysiert wird und dadurch die Fluoreszenz gelöscht wird, sollte durch Experimente belegt werden. Dazu wurde eine $4,75 \times 10^{-5}$ M Lösung von Verbindung **18** mit Stickstoff gesättigt, um Photo-Oxidation zu vermeiden. Anschließend wurde bei pH 4 bzw. pH 8 die Fluoreszenz über einen Zeitraum von etwas mehr als 2 Stunden beobachtet.

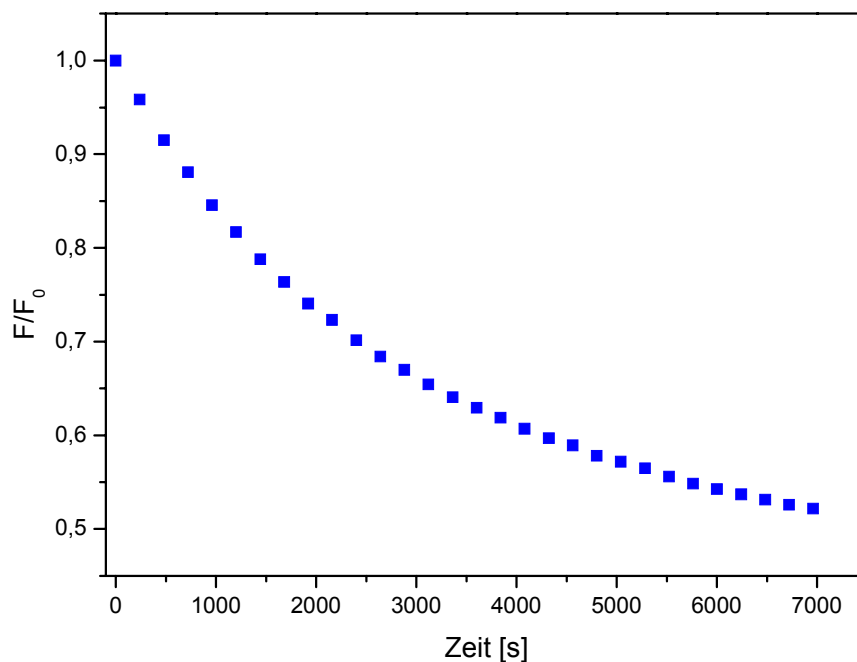
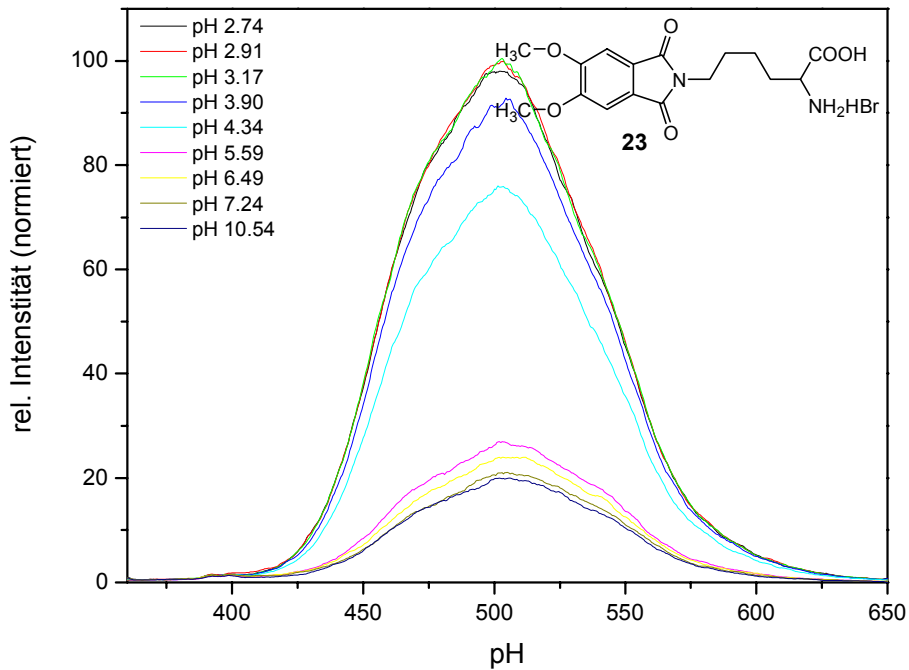


Abb. 3.25: Zeitabhängigkeit der Löschung der Fluoreszenz von Verbindung **18** bei pH 8 über einen Zeitraum von 2 Stunden

Während bei pH 8 die Fluoreszenz kontinuierlich abnahm (siehe **Abbildung 3.25**), blieb sie bei einem pH-Wert 4 über 3 h konstant.

Verbindung **23** mit einer α -Aminosäure als potentieller Donorgruppe verhält sich bei ihrer Fluoreszenz wie die anderen organischen Säuren. Die Fluoreszenz wird bei höherem pH-Wert gelöscht.

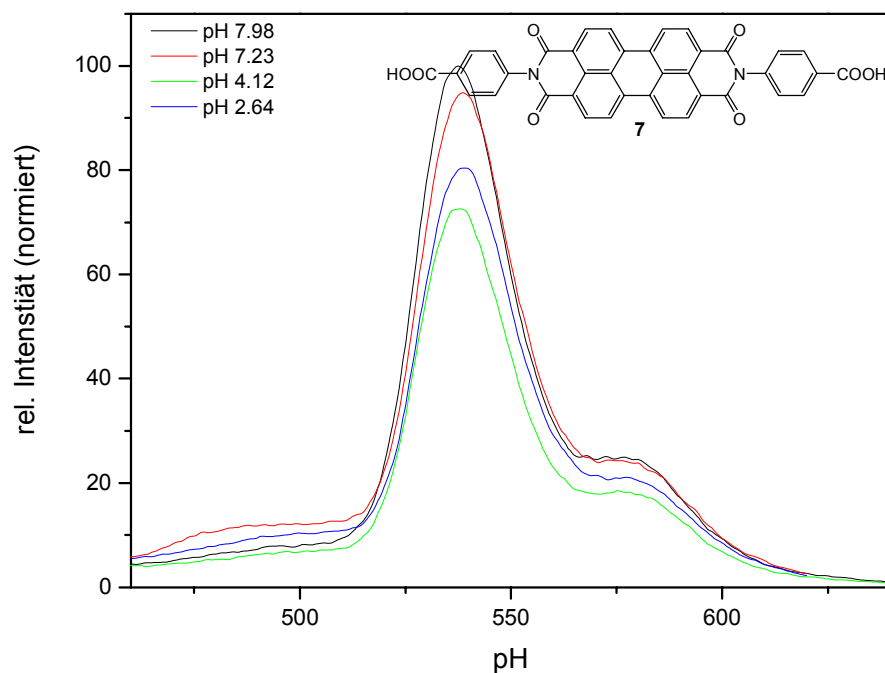


Spek. 3.17: Fluoreszenzverhalten von Verbindung **23** bei veränderlichem pH

Ob es auch hier ein absolutes Maximum der Fluoreszenz im sauren Bereich gibt, wurde nicht untersucht.

3.3.5.2 Fluoreszenzverhalten von Carbonsäure-substituierten PTCDI bei veränderlichem pH (Versuch 32)

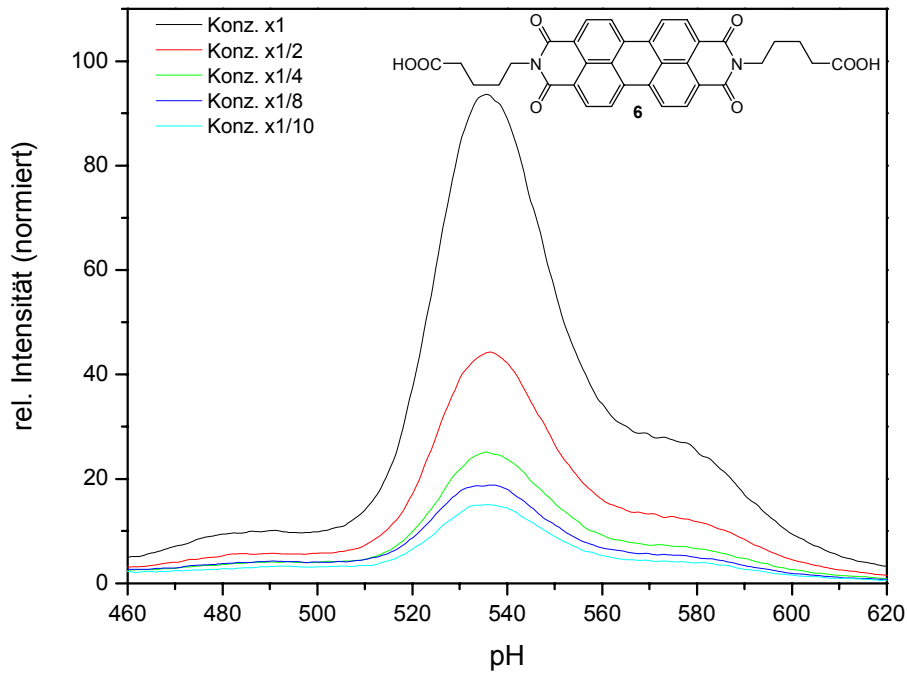
Eine 3.2×10^{-6} M Lösung von Verbindung **7** wurde mit 0.1 M NaCl zur Ionenproduktkontrolle versetzt und die Fluoreszenz in Abhängigkeit des pH-Wertes gemessen.



Spek. 3.18: Fluoreszenzverhalten von Verbindung **8** bei variablem pH

Wie bei den schon untersuchten aliphatischen Carboxylsäuren der Perylen-tetracarboxydiimide^[87] fällt auch bei dem starren System der Benzoesäure-substituierten Verbindung die Fluoreszenz im sauren pH-Bereich ab.

Eine 2.8×10^{-6} M Lösung in Aceton/Wasser (1:1) von Verbindung **6** wurde mittels Citronensäure-Natriumcitrat-Puffer auf pH 4 eingestellt und anschließend auf 0.5, 0.25, 0.125 und 0.1 der Anfangskonzentration verdünnt. Dabei ist kein linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und Fluoreszenzintensität festzustellen.



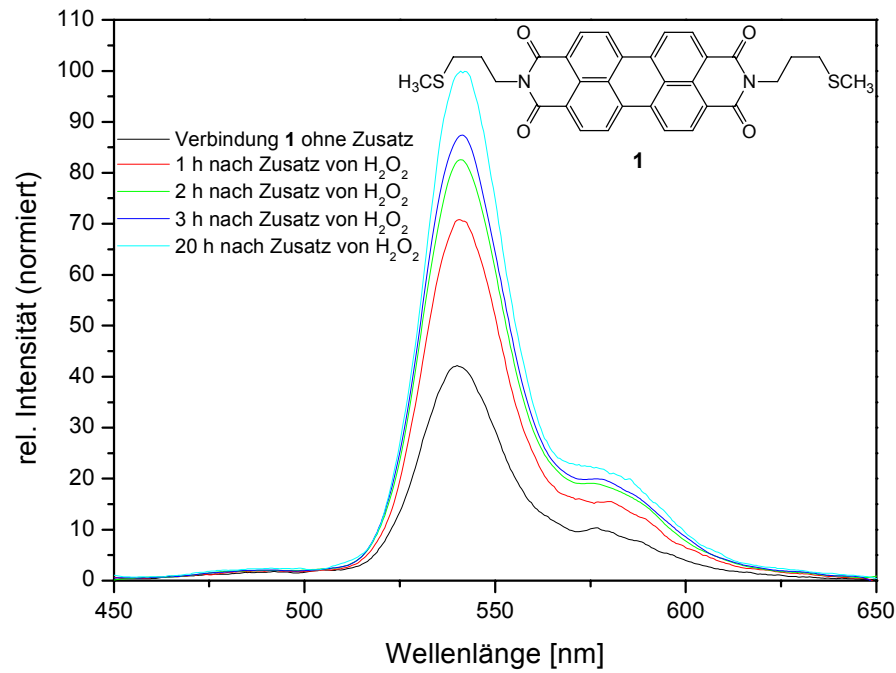
Spek. 3.19: Fluoreszenz von Verbindung **6** bei pH 4 in Abhängigkeit der Konzentration

3.3.6 Fluoreszenzverhalten von Verbindungen mit Sulfanylgruppen

Alle Verbindungen mit einer Sulfanylgruppe in der Seitenkette wurden in Aceton/Wasser (1:1) aufgenommen.

3.3.6.1 Fluoreszenzverhalten von N,N'-Bis(Methylsulfanylpropyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimid **1** nach Zugabe von Wasserstoffperoxid (Versuch 33)

200 ml einer 4.4×10^{-6} M Lösung von Verbindung **1** wurden mit 4 ml 30%iger Wasserstoffperoxid-Lösung (3.5×10^{-5} M) versetzt.

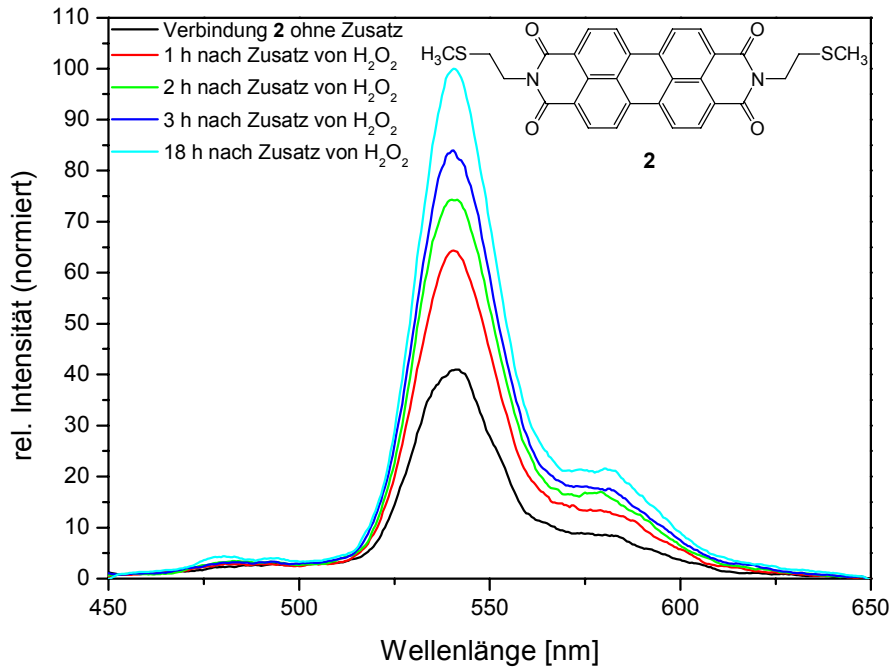


Spek. 3.20: Veränderung der Fluoreszenz von Verbindung **1** nach Zugabe von Wasserstoffperoxid

Die Fluoreszenz von Verbindung **1** nimmt deutlich zu. Am Ende der Messung nach 20 Stunden ist die Fluoreszenz auf das 2.4fache gestiegen.

3.3.6.2 Fluoreszenzverhalten von N,N'-Bis(Methylsulfanyl-ethyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarboxydiimid **2** nach Zugabe von Wasserstoffperoxid (Versuch 34)

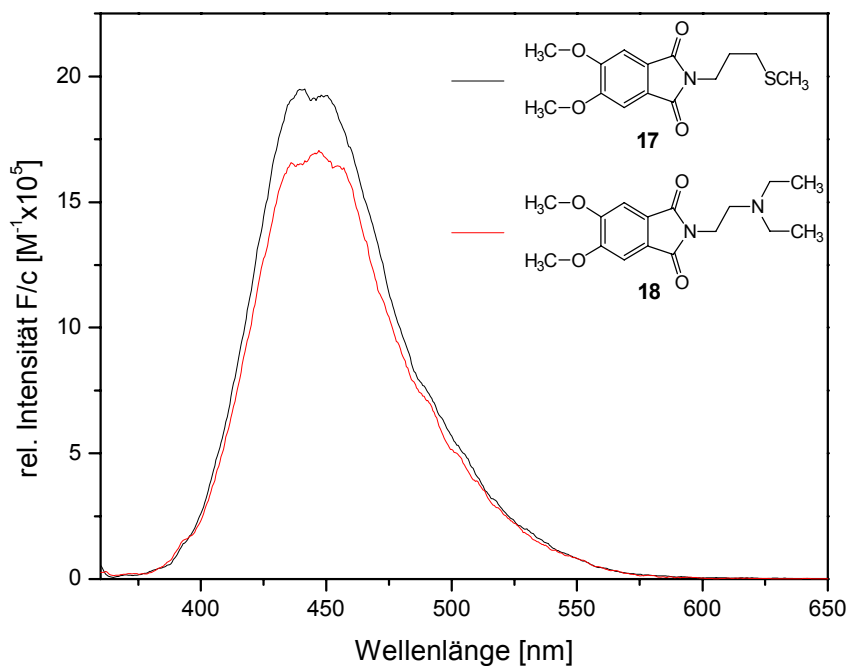
Zu 200 ml einer 3.7×10^{-6} M Lösung von Verbindung **2** wurden 4 ml 30%ige Wasserstoffperoxid-Lösung gegeben (3.5×10^{-5} M).



Spek. 3.21: Veränderung der Fluoreszenz von Verbindung **2** nach Zugabe von Wasserstoffperoxid

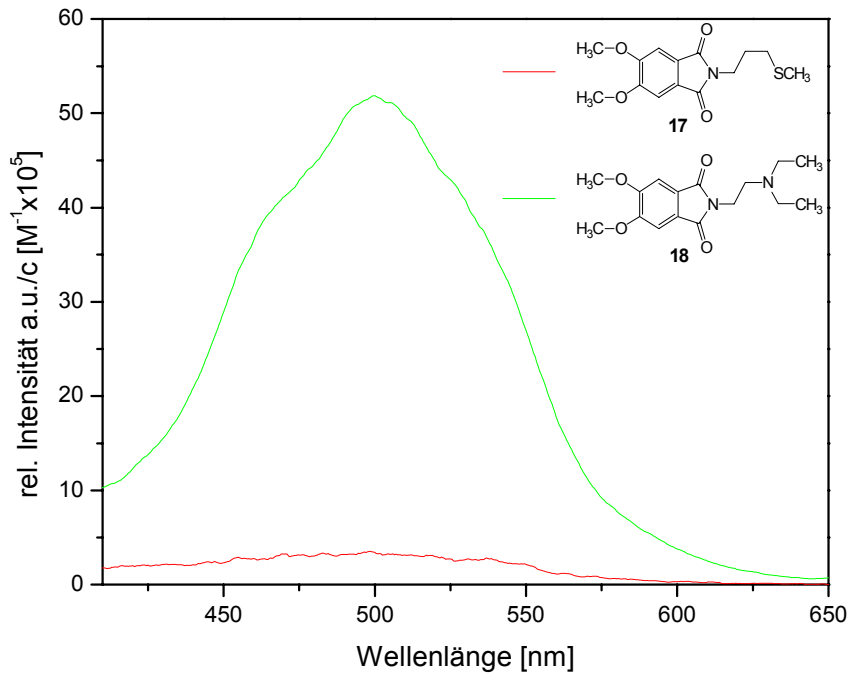
Die Fluoreszenz von Verbindung **2** nimmt deutlich zu. Am Ende der Messung nach 18 h ist die Fluoreszenz auf das 2.4fache angestiegen.

3.3.6.3 Fluoreszenzverhalten von 5,6-Dimethoxy-2-(3-methylsulfanylpropyl)-isoindol-1,3-dion (**17**) und 2-(2-Diethylaminoethyl)-5,6-dimethoxyisoindol-1,3-dion (**18**)



Spek. 3.22: Fluoreszenzspektrum von 5,6-Dimethoxy-2-(3-methylsulfanylpropyl)-isoindol-1,3-dion (**17**) bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm im Vergleich zum 2-(2-Diethylaminoethyl)-5,6-dimethoxyisoindol-1,3-dion (**18**) in Methylenchlorid

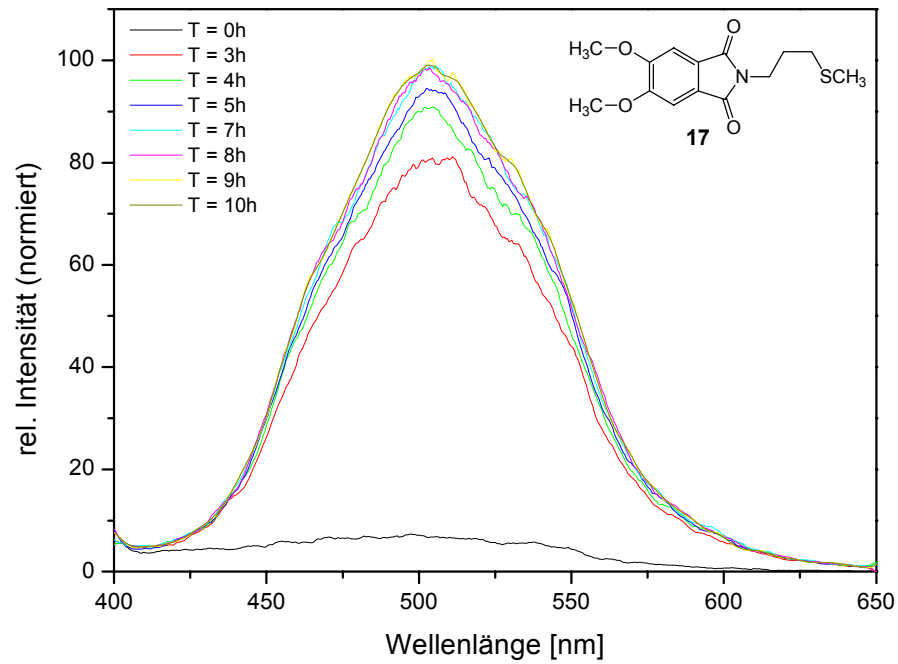
In Methylenchlorid ist die Fluoreszenz von Verbindung **17** etwas stärker als die von Verbindung **18** (siehe **Spektrum 3.22**). In Wasser/Aceton fluoresziert Verbindung **18** sehr viel stärker als Verbindung **17** (siehe **Spektrum 3.23**).



Spek. 3.23: Fluoreszenzspektrum von 5,6-Dimethoxy-2-(3-methylsulfanylpropyl)-isoindol-1,3-dion (**17**) bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm im Vergleich zum 2-(2-Diethylaminoethyl)-5,6-dimethoxyisoindol-1,3-dion (**18**) in Wasser/Aceton (1:1)

3.3.6.4 Fluoreszenzverhalten von 5,6-Dimethoxy-2-(3-methylsulfanylpropyl)-isoindol-1,3-dion nach Zugabe von Wasserstoffperoxid (Versuch 35)

Zu 100 ml einer 1.5×10^{-5} M Lösung von Verbindung **9** in Aceton/Wasser 1:1 wurden 2 ml 30% Wasserstoffperoxid hinzugegeben (1.8×10^{-5} M), um eine etwa äquimolare Menge an Wasserstoffperoxid zu erreichen. In den folgenden 3 Stunden wurde alle 3 Minuten ein Fluoreszenzspektrum aufgenommen, danach wurde stündlich ein Spektrum aufgenommen.



Spek. 3.24: Fluoreszenzspektrum von Verbindung **17** vor der Zugabe von Wasserstoffperoxid und 3-10 h danach

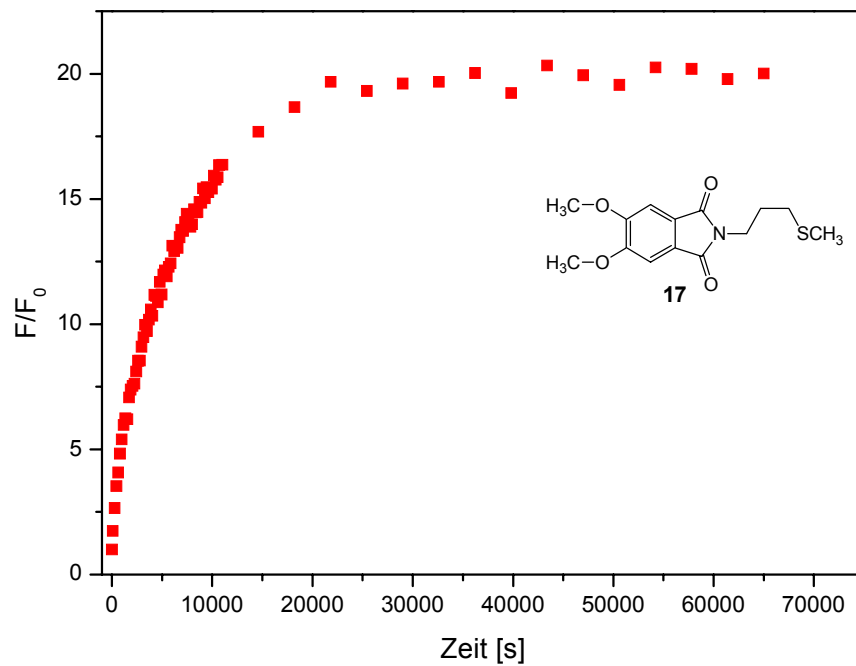


Abb. 3.26: Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzintensität während der Oxidation von Verbindung **17**

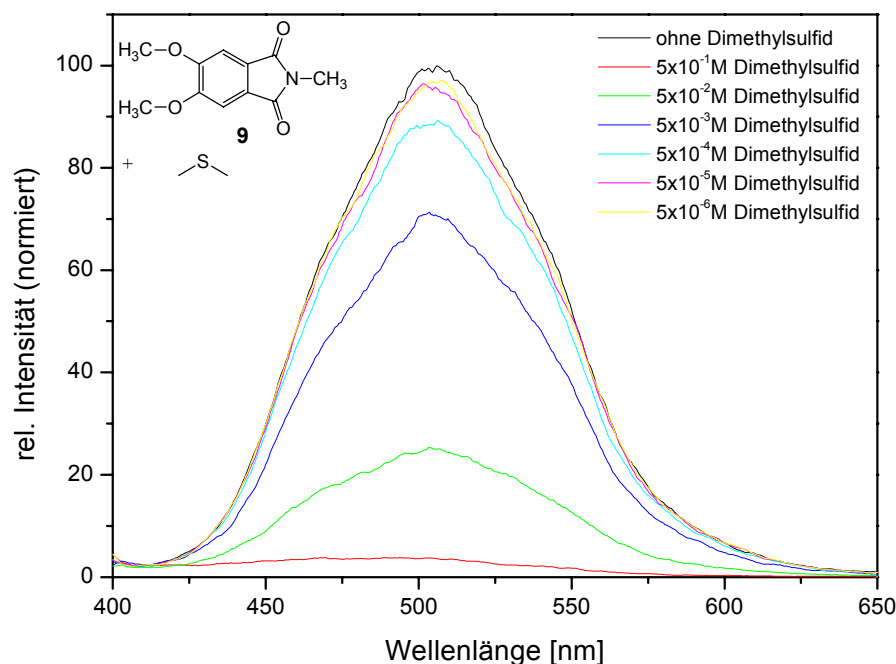
Die Fluoreszenz von Verbindung **17** nimmt im Verlauf der Oxidation auf etwa das 20fache zu. Nach etwa 6 Stunden ist der Anstieg der Fluoreszenz beendet.

3.3.7 Intermolekulare Wechselwirkungen

Es wurden PTCDI **5** und 4,5-DMPI **9** mit nicht-sensitivem Imidrest auf ihre Wechselwirkung mit anderen potentiellen Elektronendonormolekülen getestet. Die Konzentration an allen zugesetzten Salzen wurde nach Untersuchungen auf 0.05 M limitiert, um eine Beeinflussung der Fluoreszenz durch ein zu hohes Ionenprodukt zu vermeiden. Wurde in Abhängigkeit des pH-Wertes gemessen, diente ein Zusatz von 0.1 M NaCl als Kontrolle des Ionenproduktes.

3.3.7.1 Wechselwirkung von 4,5-Dimethoxy-N-methyl-phthalimid **9** mit Dimethylsulfid (Versuch 36)

Verschiedenen Proben einer 2.1×10^{-5} M Lösung von 4,5-Dimethoxy-N-methyl-phthalimid **9** wurden unterschiedliche Konzentrationen an Dimethylsulfid als potentieller Elektronendonorverbindung zugesetzt.

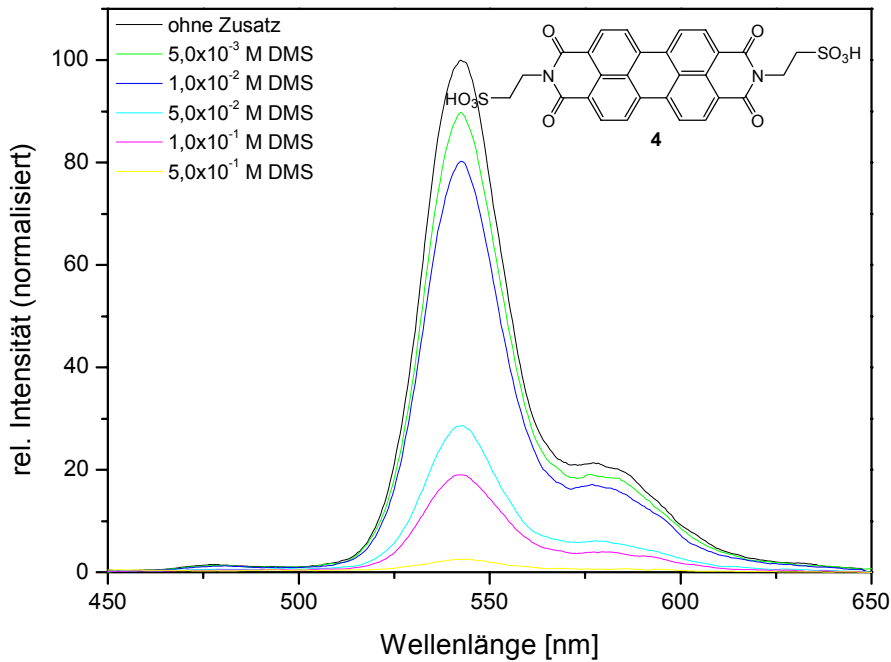


Spek. 3.25: Fluoreszenzspektren einer 2.1×10^{-5} M Lösung von Verbindung **9** mit unterschiedlichen Konzentrationen an zugesetztem Dimethylsulfid

Die Fluoreszenz von Verbindung **9** wird stark durch den Zusatz von Dimethylsulfid gelöscht. So ist eine Abnahme der Fluoreszenz, wenn auch nur schwach, schon bei einer Konzentration von $5 \mu\text{M}$ Dimethylsulfid zu erkennen. Bei einer Konzentration von 5 mM Dimethylsulfid beträgt die Fluoreszenzquantenausbeute nur noch etwa 70% des ursprünglichen Wertes. Dimethylsulfidkonzentrationen von 0.1 M oder mehr löschen die Fluoreszenz vollständig.

3.3.7.2 Wechselwirkung von PTCDI **4** mit Dimethylsulfid (Versuch 37)

Einer 1.7×10^{-6} M Lösung von PTCDI **4** wurden verschiedene Konzentrationen an Dimethylsulfid zugesetzt und die Fluoreszenz gemessen.

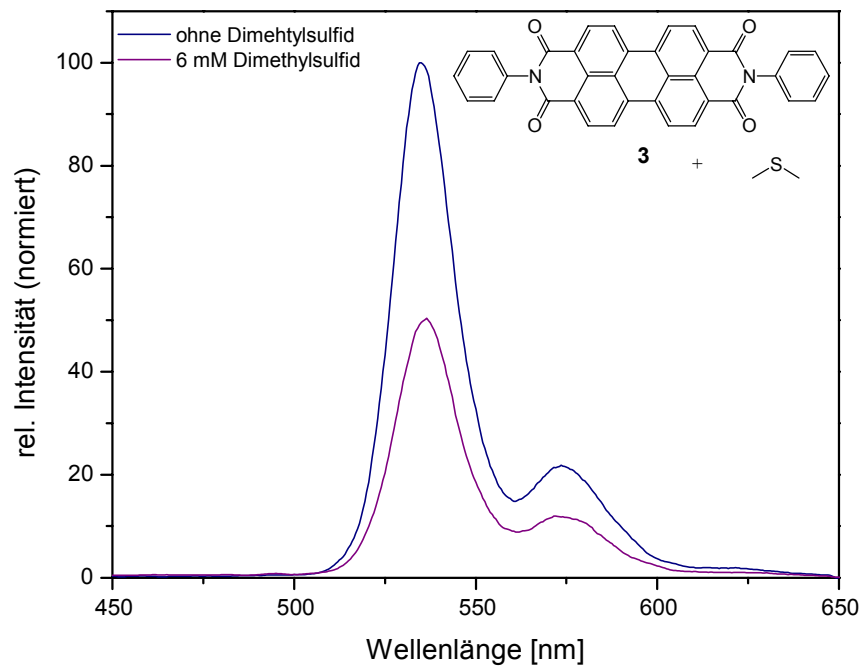


Spek 3.26: Fluoreszenzspektren einer 1.7×10^{-6} M Lösung von Verbindung **4** mit unterschiedlichen Konzentrationen an zugesetztem Dimethylsulfid (DMS)

Schon im millimolaren Bereich bewirkt Dimethylsulfid eine Fluoreszenzlösung, bei Dimethylsulfid-Konzentrationen > 0.5 M ist die Fluoreszenz von Verbindung **4** vollständig gelöscht.

3.3.7.3 Wechselwirkung von N,N'-Bis(phenyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimid (**3**) mit Dimethylsulfid (Versuch 38)

Die Fluoreszenz einer 5.5×10^{-6} M Lösung von Verbindung **3** in Methylenchlorid wurde zuerst ohne Dimethylsulfid-Zusatz und anschließend nach Zusatz von 6 mM Dimethylsulfid in Methylenchlorid gemessen.

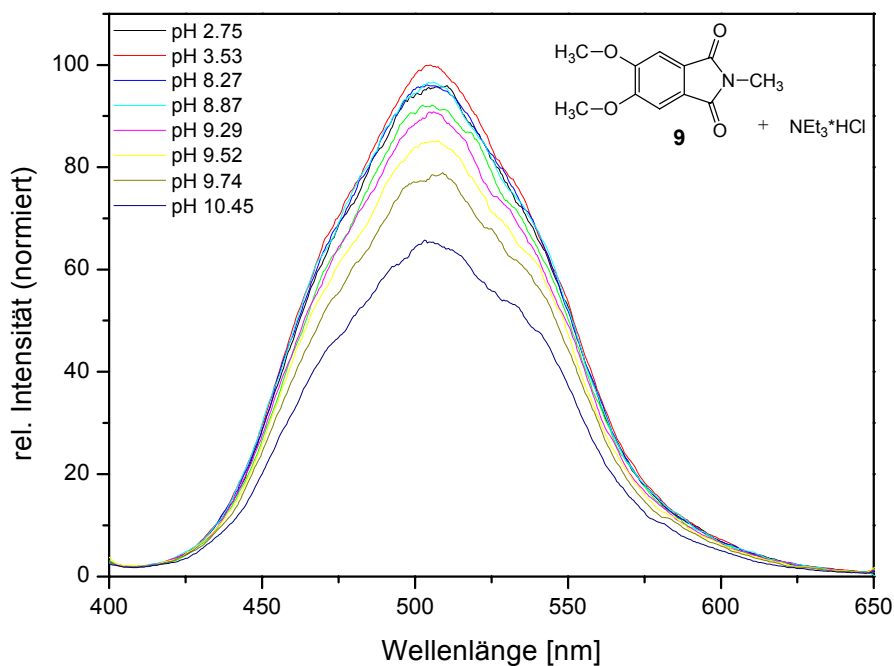


Spek. 3.27: Löschung der Fluoreszenz von Verbindung 3 durch Dimethylsulfid

Auch die Fluoreszenz von Verbindung 3 als nicht-funktionalisiertem PTCDI wird durch Zugabe von Dimethylsulfid stark gelöscht. Die Fluoreszenzintensität beträgt nach Zugabe von 6 mM Dimethylsulfid nur noch etwa 50% der reinen Farbstofflösung.

3.3.7.4 Wechselwirkung von 4,5-Dimethoxy-N-methyl-phthalimid **9** mit Triethylamin-Hydrochlorid (Versuch 39)

Einer 2.44×10^{-5} M Lösung von Verbindung **9** wurden 0.05 M Triethylamin-Hydrochlorid als potentieller Elektronendonator zugesetzt und die Fluoreszenz in Abhängigkeit des pH-Wertes gemessen.

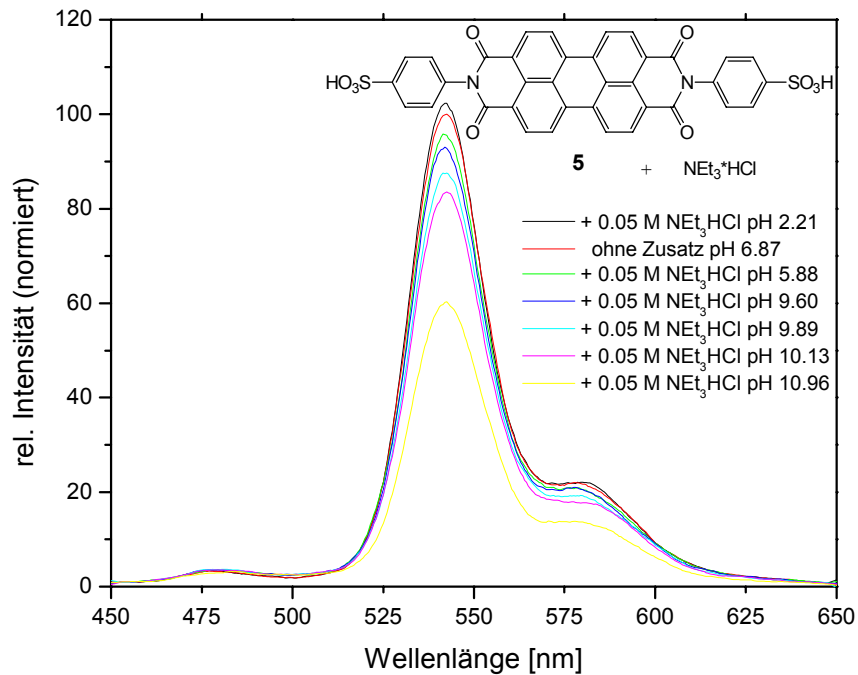


Spek. 3.28: Auswirkung von Triethylamin-Hydrochlorid auf die Fluoreszenz von Verbindung **9** bei veränderlichem pH-Wert

Die ansonsten in ihrem Fluoreszenzverhalten pH-Wert-unabhängige Verbindung **9** wird bei Anwesenheit von Triethylamin-Hydrochlorid und steigendem pH-Wert gequencht.

3.3.7.5 Wechselwirkung von PTCDI **5** mit Triethylamin-Hydrochlorid (Versuch 40)

Einer 1.7×10^{-6} M Lösung von Verbindung **5** wurden 0.05 M $\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$ zugesetzt und die Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit des pH-Wertes gemessen.

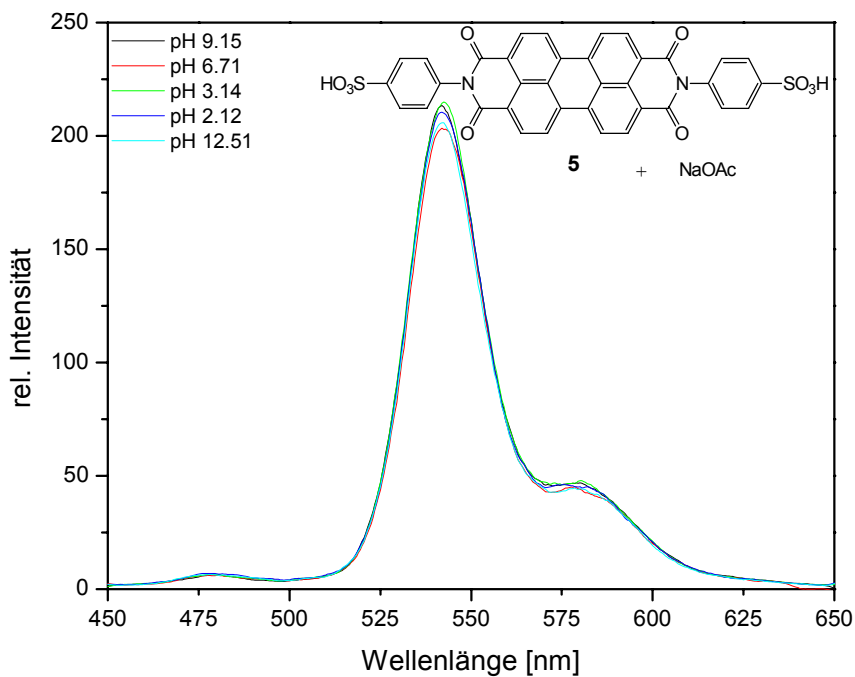


Spek. 3.29: Auswirkung von Triethylamin-Hydrochlorid auf die Fluoreszenz von Verbindung **5** bei veränderlichem pH-Wert

Der Zusatz von Triethylamin-Hydrochlorid löscht die Fluoreszenz von Verbindung **5** leicht, wie der Vergleich mit dem Spektrum ohne Zusatz zeigt. Bei steigenden pH-Werten wird diese Fluoreszenzlöschung stärker.

3.3.7.6 Wechselwirkung von PTCDI **5** mit Essigsäure/Natriumacetat in Abhängigkeit des pH-Wertes (Versuch 41)

Einer 1.7×10^{-6} M Lösung von Verbindung **5** wurden 0.05 M Natriumacetat zugegeben und die Fluoreszenz in Abhängigkeit des pH-Wertes gemessen.



Spek. 3.30: Fluoreszenz von Verbindung **5** unter Zugabe von 0.05 M NaOAc bei veränderlichem pH-Wert

Die Anwesenheit von Acetatanionen bzw. freier Essigsäure hat keinen Einfluss auf die Fluoreszenz von Verbindung **5**. Die Fluoreszenzintensität und auch die Absorptions- und Emissionsbandenlagen sind bei allen gemessenen pH-Werten nahezu konstant.

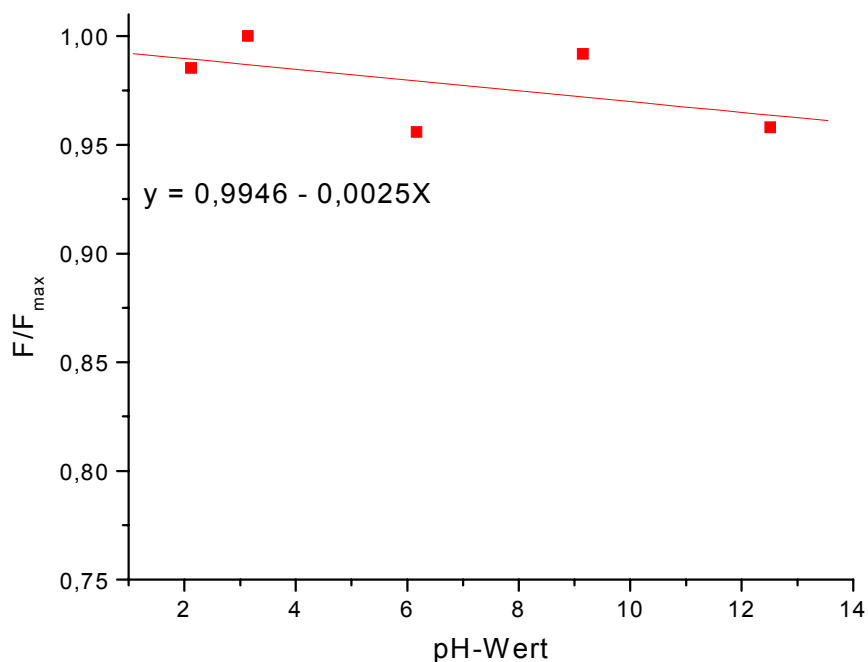


Abb. 3.27: Fluoreszenzintensitäten von Verbindung **5** und 0.05 M NaOAc bei veränderlichem pH-Wert.

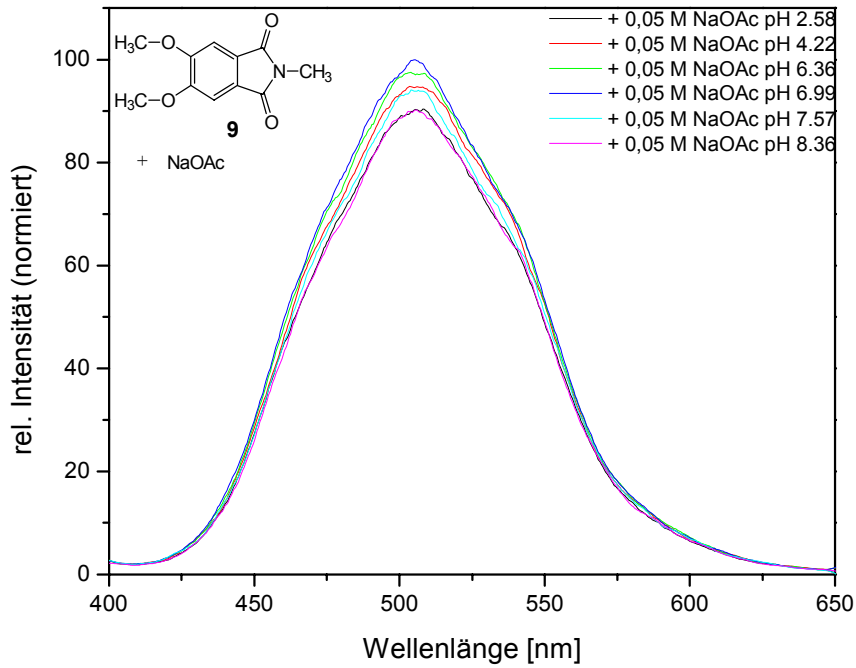
Beim Vergleich der F/F_{\max} -Werte bewegen sich alle Werte innerhalb von 0.96-1. Eine lineare Regressionsgerade zeigt einen leicht abnehmenden Trend bei den Fluoreszenzintensitäten für höhere pH-Werte.

3.3.7.7 Wechselwirkung von 5,6-Dimethoxy-2-methylisoindol-1,3-dion (9) mit Essigsäure/Natriumacetat in Abhängigkeit des pH-Wertes (Versuch 42)

Einer 2.4×10^{-5} M Lösung von Verbindung **9** wurden 0.05 M Natriumacetat als potentieller Elektronendonator zugesetzt und die Fluoreszenz in Abhängigkeit des pH-Wertes gemessen.

Bei einer Natriumacetatkonzentration von 0.05 M konnte lediglich eine sehr schwache Beeinflussung der Fluoreszenz, auch bei höheren pH-Werten, festgestellt werden. Einen kontinuierlichen Trend wie bei Verbindung **5** kann man nicht feststellen.

Es gibt aber, ähnlich wie bei den intramolekularen Wechselwirkungen zwischen Carboxylgruppe und 4,5-Dimethoxyphthalimidchromophor, ein absolutes Maximum der Fluoreszenz im sauren pH-Bereich (siehe **Abbildung 3.28**).



Spek. 3.31: Fluoreszenzverhalten von Verbindung 9 bei veränderlichem pH, nach Zugabe von 0.05 M NaOAc

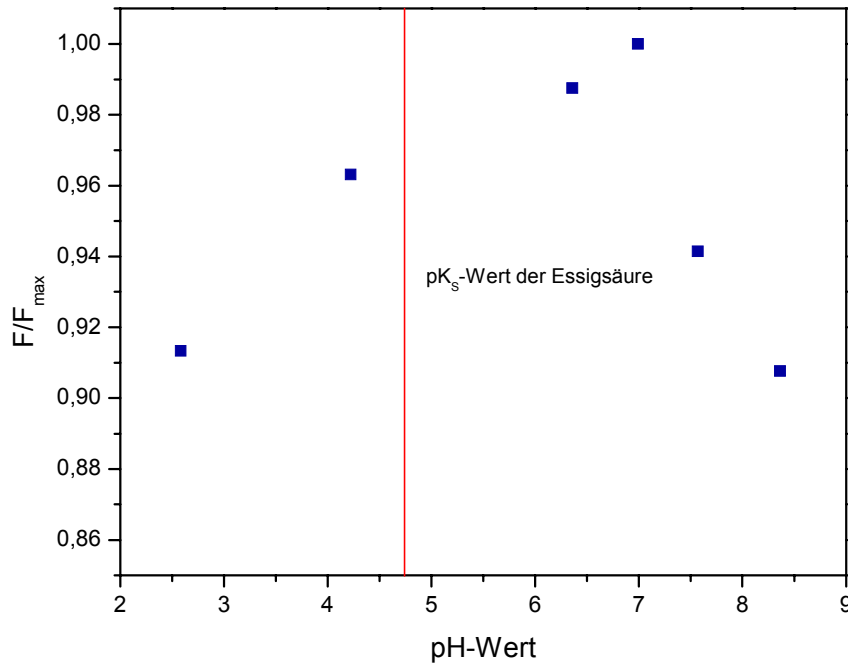
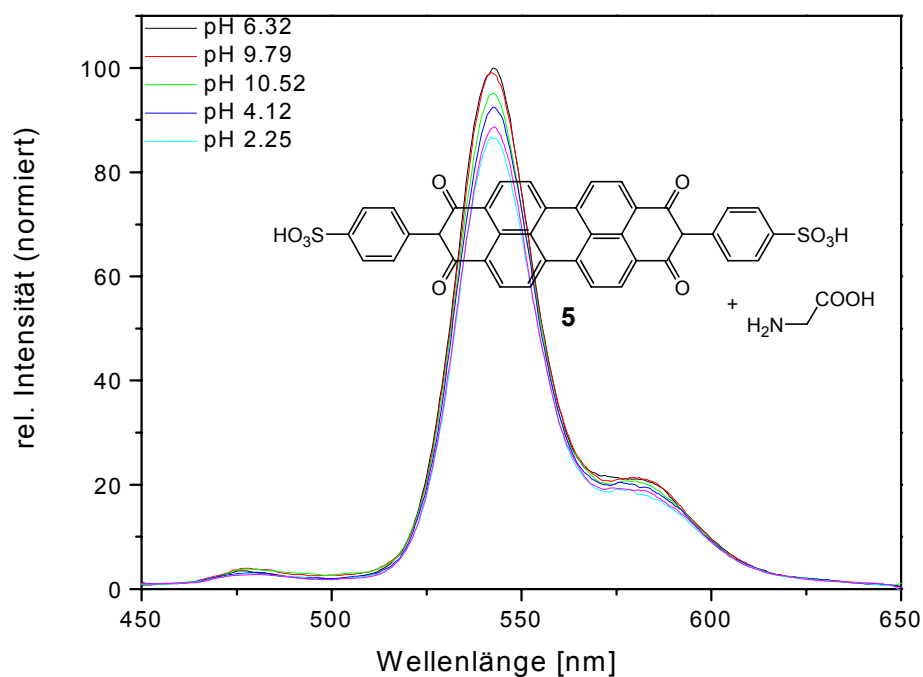


Abb. 3.28: Entwicklung der Fluoreszenz von Verbindung 9 unter Zusatz von 0,05 M NaOAc bei verschiedenen pH-Werten

3.3.7.8 Wechselwirkung von Verbindung **5** mit Glycin bei veränderlichem pH (Versuch 44)

Einer 1.7×10^{-6} M Lösung von Verbindung **5** wurde 0.05 M Glycin zugesetzt und die pH-Abhängigkeit der Fluoreszenz gemessen.



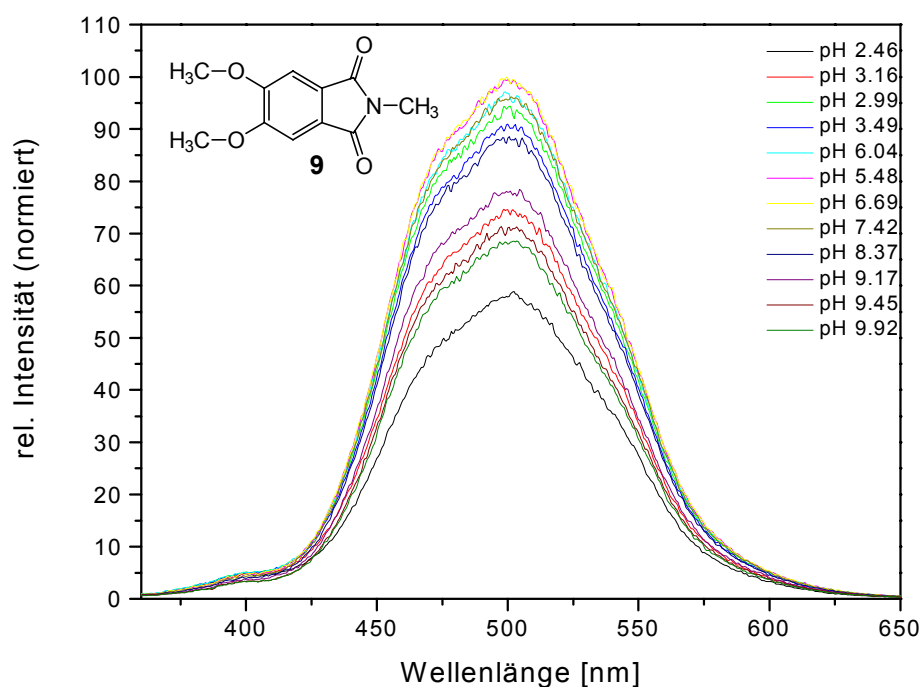
Spek. 3.32: pH-Abhängigkeit der Fluoreszenz von Verbindung **5** nach Zugabe von 0.05 M Glycin

Die ansonsten pH-unabhängig fluoreszierende Verbindung **5** zeigt eine leichte Löschung der Fluoreszenz bei höheren, als auch bei niedrigen pH-Werten. Ein Maximum wird bei etwa neutralem pH (6.32) durchlaufen.

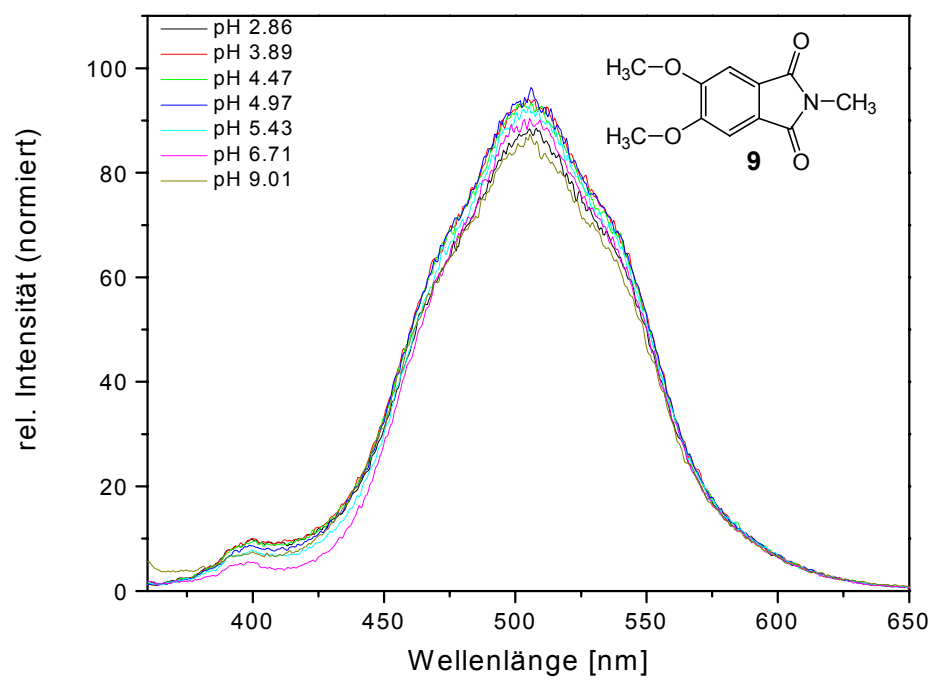
3.3.7.9 Wechselwirkung von Verbindung **9** mit Sarcosin und Sarcosinmethylester

Einer 1.4×10^{-5} M Lösung von Verbindung **9** wurde 0.1 M NaCl zur Ionenproduktkontrolle hinzugefügt und nach Zugabe von 0.05M Sarcosin bzw. Sarcosinmethylester-Hydrochlorid die pH-Wert-Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität gemessen.

Beide Messungen ergaben ein absolutes Fluoreszenzmaximum, nach Zusatz von Sarcosin bei ca. pH 4.5 und nach Zugabe von Sarcosinmethylester bei ca. pH 6.2.



Spek. 3.33: Fluoreszenzintensität von Verbindung **9** nach Zugabe von 0.05M Sarcosinmethylester-Hydrochlorid bei veränderlichem pH

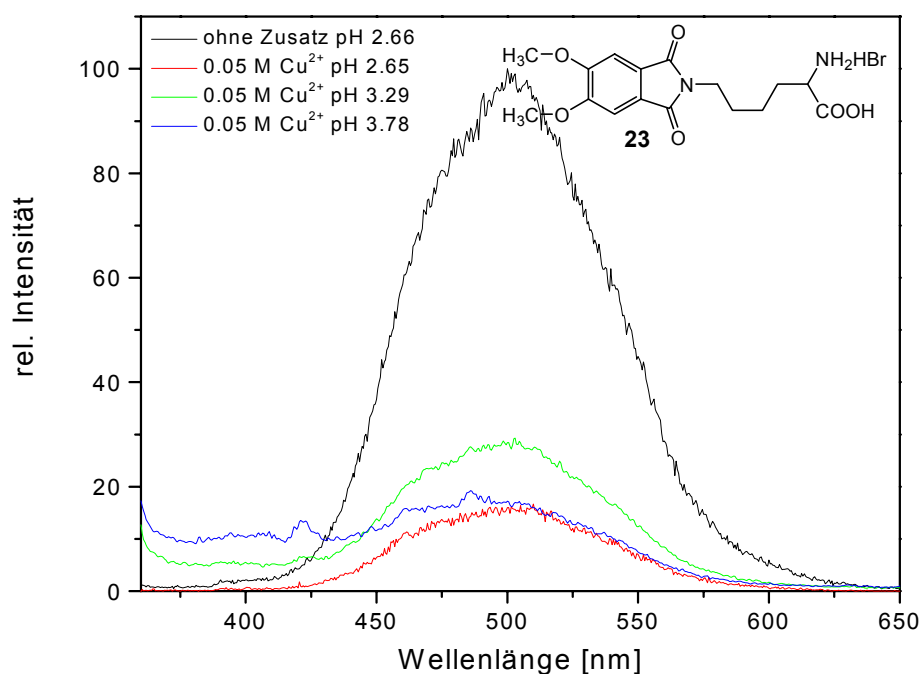


Spek. 3.34: Fluoreszenzintensität von Verbindung **9** nach Zugabe von 0.05M Sarcosin bei veränderlichem pH

3.3.8 Intermolekulare Wechselwirkung mit Cu^{2+} -Ionen

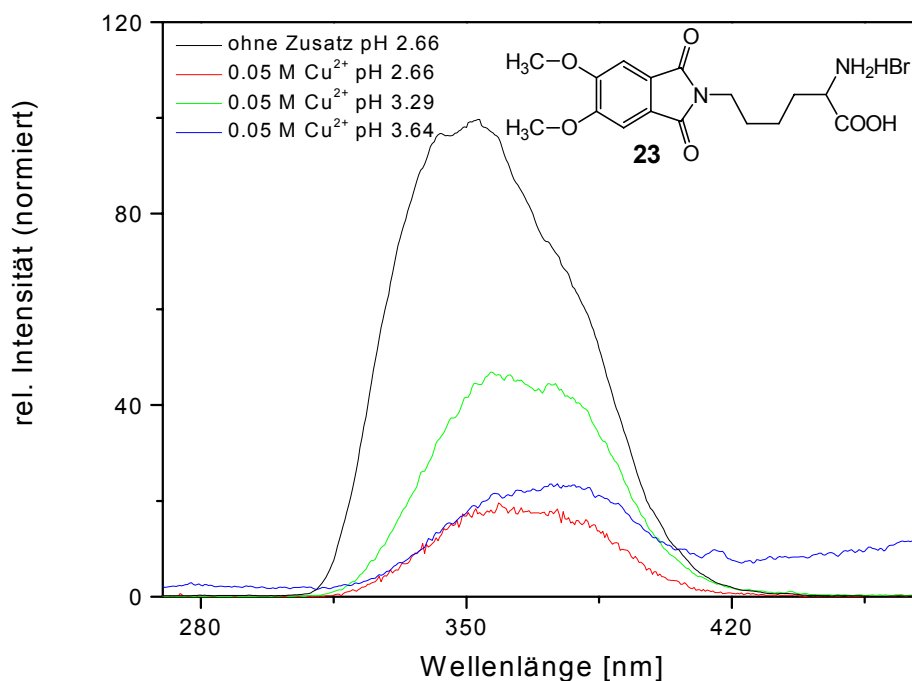
3.3.8.1 Wechselwirkung von Verbindung **23** mit Cu^{2+} -Ionen bei veränderlichem pH (Versuch 49)

Zu einer 3×10^{-5} M Lösung von Verbindung **23** mit dem pH-Wert 2.66 wurden 0.05 M Cu^{2+} -Ionen und 0.1 M NaCl zur Kontrolle des Ionenproduktes hinzugefügt und anschließend der pH schrittweise erhöht.



Spek. 3.33: Fluoreszenzverhalten von Verbindung **23** bei variablem pH, vor und nach der Zugabe von 0.05 M Cu^{2+} -Ionen

Die Fluoreszenz von Verbindung **23** wird nach Zugabe von 0.05 M CuCl_2 -Lösung stark gelöscht. Ferner war die Bildung eines sehr feinen farblosen Niederschlages ab pH 3.29 zu beobachten, was zu einer verstärkten Streustrahlung und höheren Intensitäten im unteren Skalenbereich des Spektrums führte.



Spek. 3.34: Anregungsspektrum von Verbindung **23** pH, vor und nach dem Zufügen von 0.05 M Cu^{2+} -Ionen

Die Zugabe von 0.05 M CuCl_2 führt zu einer bathochromen Verschiebung der Bande um 350 nm und zu einem starken Absinken dieser Bande.

3.3.8.2 Wechselwirkung von Verbindung 6 mit Cu^{2+} -Ionen (Versuch 50)

Verbindung **6** war nur in Lösungsmittelgemischen mit genügend hohem DMSO-Anteil löslich (ca. 10%) und zeigte bei zu hoher Wasserkonzentration nur noch schwache Fluoreszenz. Das Fluoreszenzverhalten bei variabler Cu^{2+} -Ionenkonzentration wurde daher in DMSO/Wasser (9:1) untersucht.

Einer 0.95×10^{-5} M Lösung von Verbindung **6** wurden verschiedenen Konzentrationen an Cu^{2+} -Ionen durch Zugabe von wässriger CuCl_2 -Lösung, die Erhöhung des Wasseranteils spielte bei diesen niedrigen Konzentrationen keine Rolle.

Aufgrund der unterschiedlichen Absorptionsmaxima des Dansylchromophors und des Perylenchromophors wurde sowohl bei 342 nm als auch bei 450 nm angeregt.

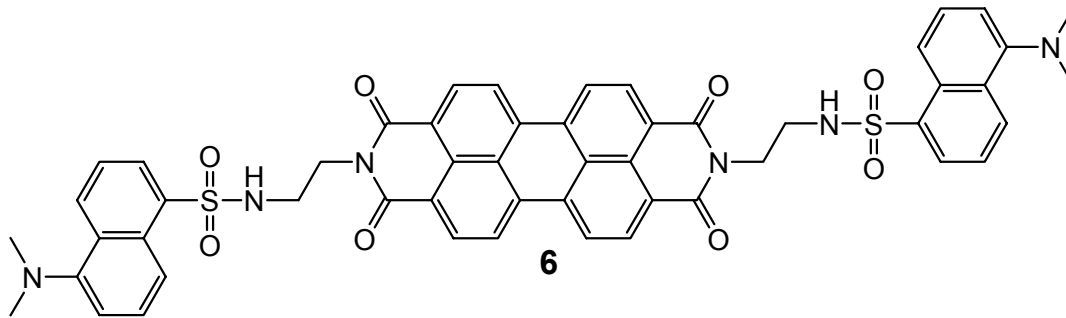
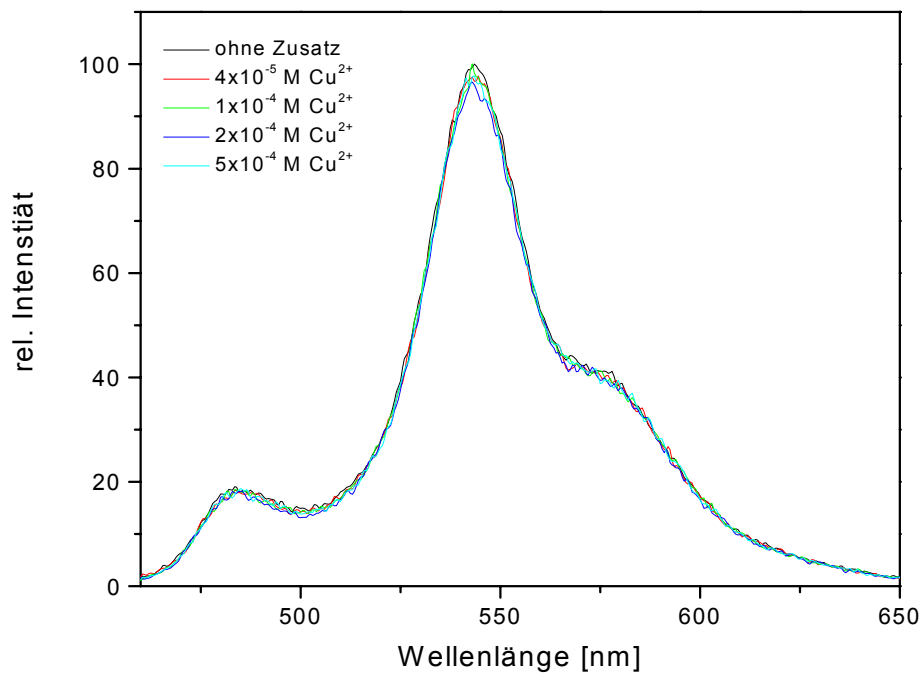
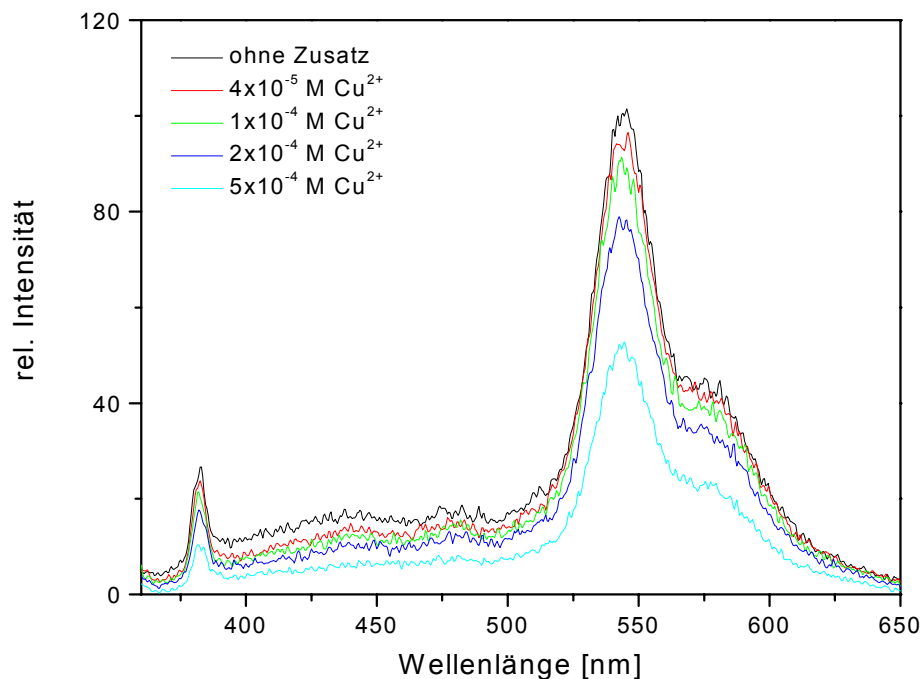


Abb. 3.29



Spek. 3.35: Fluoreszenzverhalten von Verbindung **6** bei unterschiedlicher Cu^{2+} -Ionenkonzentration und einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{Ex}} = 450 \text{ nm}$

Bei einer Anregungswellenlänge von 450 nm bleiben die Fluoreszenzintensität und auch die Lage des Fluoreszenzmaximums konstant.

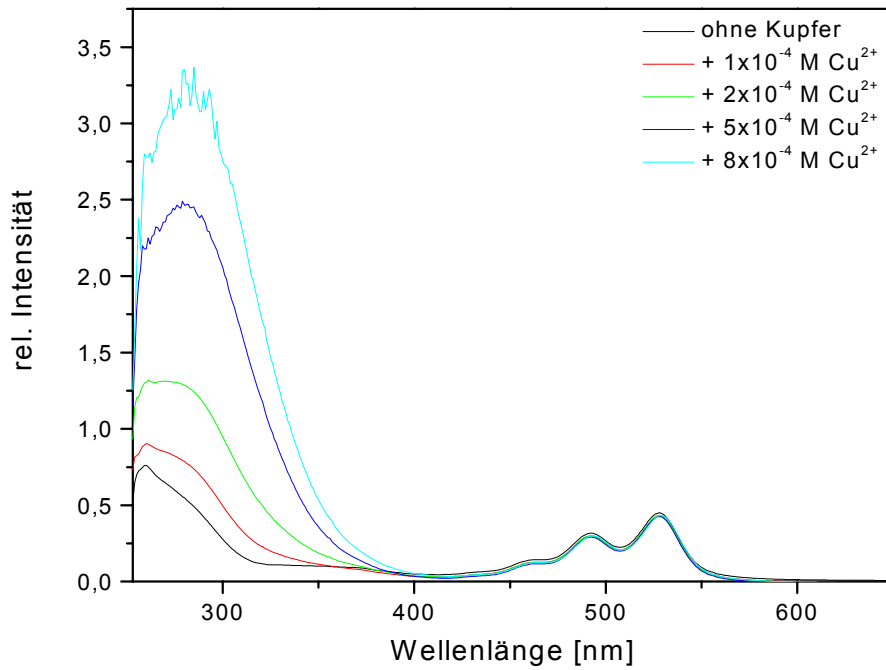


Spek. 3.36: Fluoreszenzverhalten von Verbindung **6** bei einer Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{Ex}} = 342 \text{ nm}$ und unterschiedlichen Cu^{2+} -Ionenkonzentrationen

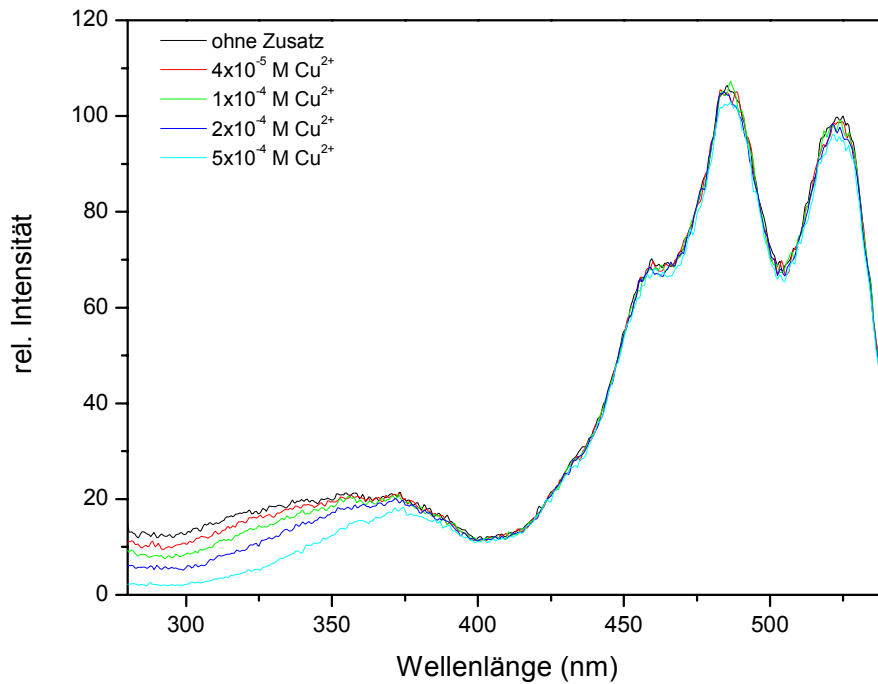
Regt man bei 342 nm an, so nimmt die Fluoreszenz mit zunehmender Cu^{2+} -Ionenkonzentration ab.

Betrachtet man die Absorption bei unterschiedlicher Kupferionenkonzentration fällt ein starker Anstieg der Absorptionsbande um 280 nm auf, die schon bei einer Konzentration von 0.2 mM die Absorptionsbande bei 342 nm überlagert. Die Absorption im Bereich 450 nm bis 550 nm, welche dem Perylenchromophor zu zuschreiben ist verändert sich nur gering in ihrer Intensität.

Im Anregungsspektrum (**Spektrum 3.38**) ist eine bathochrome Verschiebung des Maximums bei 355 nm zu beobachten, wiederum sind für die Banden zwischen 450 nm und 540 nm keine Veränderungen festzustellen.



Spek. 3.37: Absorptionsspektrum von Verbindung 6 bei verschiedenen Kupfer(II)-Konzentrationen

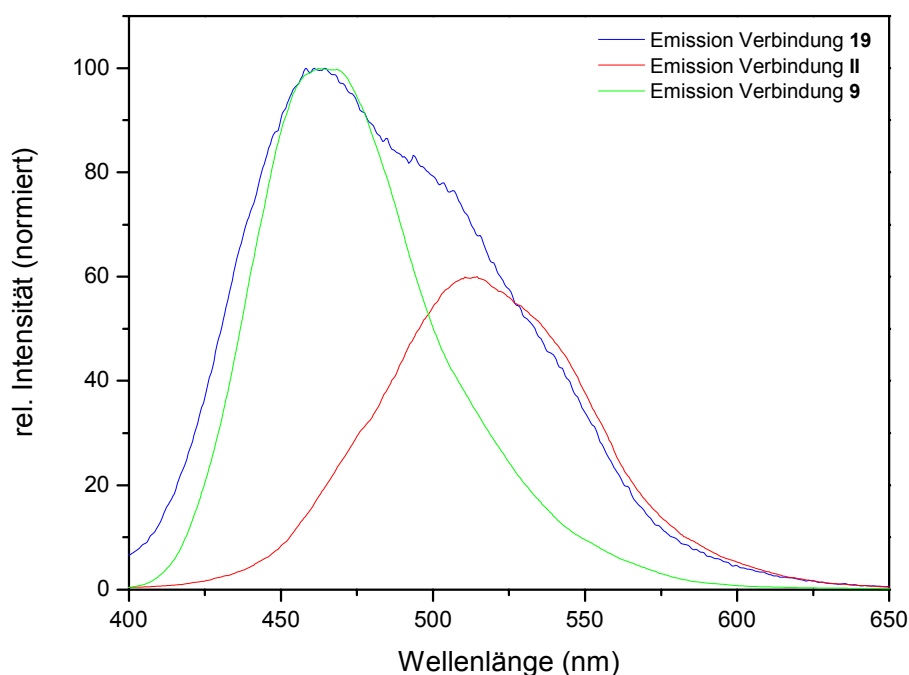


Spek. 3.38: Anregungsspektrum von Verbindung 6 ($\lambda_{\text{Em}} = 550$ nm)

3.3.8.3 Wechselwirkung von Verbindung **19** mit Cu^{2+} -Ionen (Versuch 51)

Aus Gründen der Löslichkeit und der Fluoreszenz wurde für diesen Versuch ein Lösungsmittelgemisch von DMSO/Wasser (9:1), gewählt, bei höheren Wasseranteilen nimmt die Fluoreszenz der Verbindung sehr stark ab.

Bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm absorbieren sowohl der 4,5-Dimethoxyphthalimid-Chromophor, als auch der Dansylsulfonamid-Chromophor, daraus resultiert für Verbindung **19** ein Emissionsspektrum, das sich aus den Spektren der beiden Chromophore zusammensetzt.



Spek. 3.39: Vergleich der Bandenlänge der Emission von Verbindung **19** mit denen der Chromophore **II** und **9** in DMSO

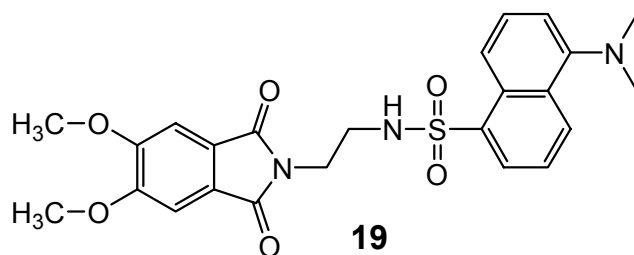
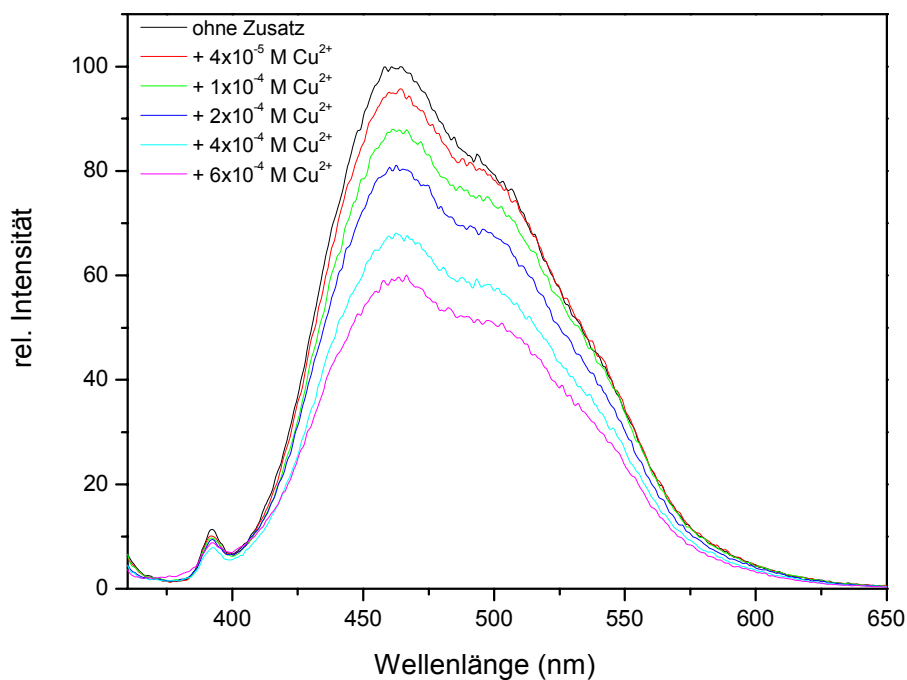


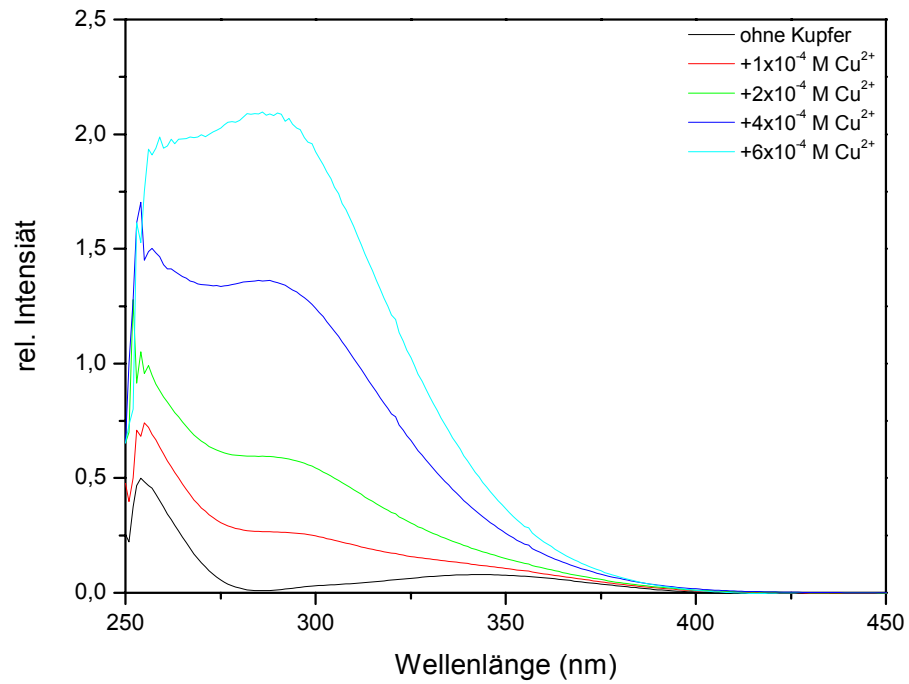
Abb. 3.30

Einer 1.6×10^{-5} M Lösung von Verbindung **19** in DMSO/Wasser (9:1) wurde mit der Zeit ein steigender Anteil an Cu^{2+} -Ionen in Form von wässriger CuCl_2 -Lösung zugeführt. Die Veränderungen am Lösungsmittelverhältnis DMSO/Wasser sind dabei zu vernachlässigen. Beide Chromophore absorbieren bei der Anregungswellenlänge von 350 nm.

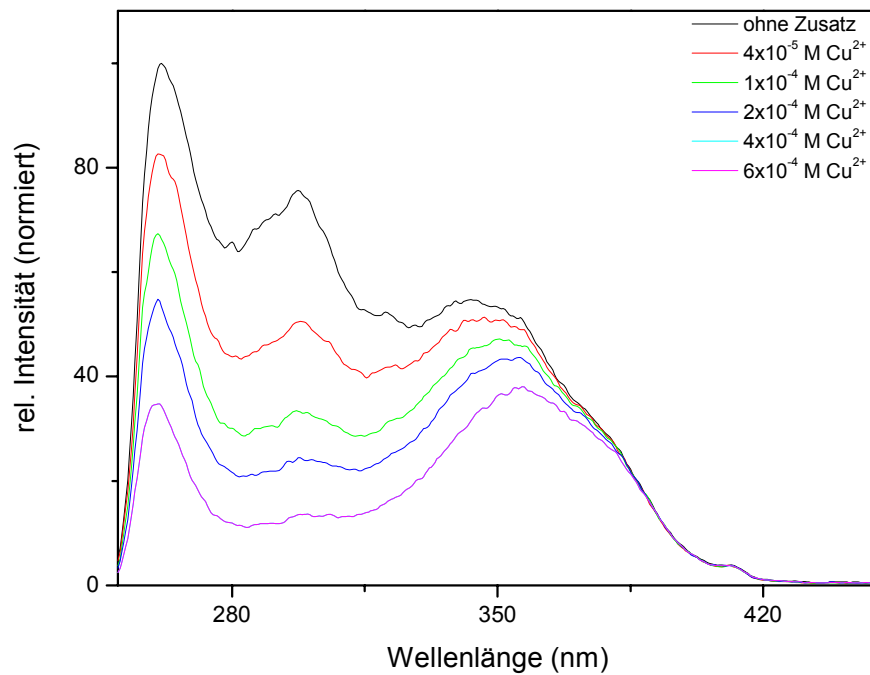
Spek. 3.40: Fluoreszenzverhalten von **19** bei verschiedenen Cu^{2+} -Konzentrationen

Bei steigender Cu^{2+} -Ionenkonzentration nimmt die Fluoreszenzintensität ab, im Anregungsspektrum kann man einen starken Abfall der Bande um 300 nm beobachten, während die Bande um 350 nm bathochrom verschoben wird.

Im Gegensatz zum Anregungsspektrum steigt die Bande um 285 nm im Absorptionsspektrum mit steigender Kupfer(II)-Konzentration stark an, ohne jedoch verschoben zu werden.

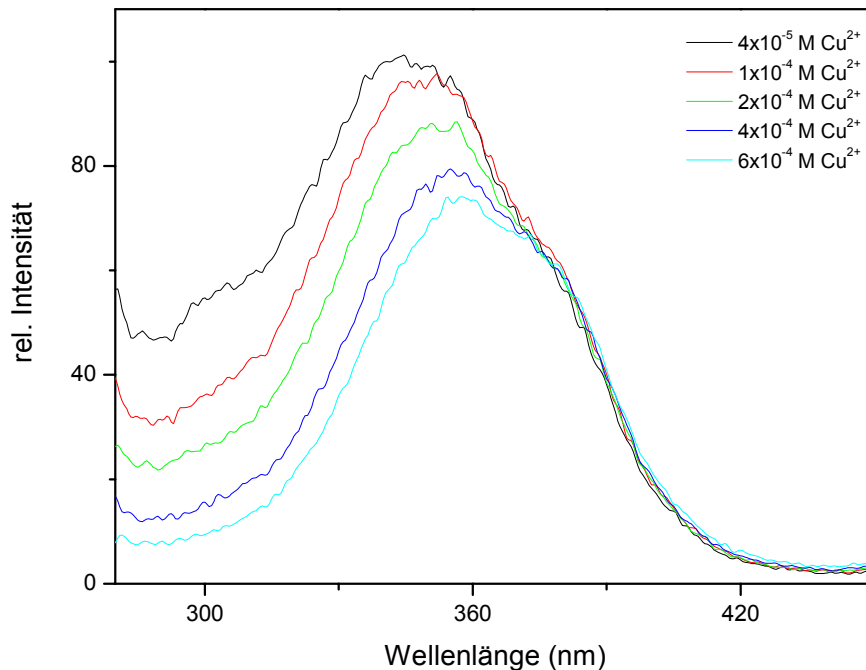


Spek. 3.41: Absorptionsspektrum von **19** bei verschiedenen Cu^{2+} -Konzentrationen in DMSO/Wasser (9:1)



Spek. 3.42: Anregungsspektrum von $\lambda_{\text{Em}} = 550 \text{ nm}$ bei verschiedenen Cu^{2+} -Ionenkonzentrationen

Auch das Anregungsspektrum von $\lambda_{Em} = 470$ nm zeigt eine bathochrome Verschiebung, der Bande bei 350 nm. Die Struktur der Bande bei 350 nm und die Stärke der Verschiebung sind in beiden Anregungsspektren in etwa gleich.



Spek. 3.43: Anregungsspektrum von Verbindung **19** mit $\lambda_{Em} = 470$ nm bei verschiedenen Cu^{2+} -Ionenkonzentrationen

3.4 Belichtungen von 4,5-Dimethoxyphthalimiden

Alle Belichtungen wurden in Pyrex[®]-Glasgefäßen bei 300 bzw. 350 nm durchgeführt. Wenn nicht anders beschrieben, erfolgte die Belichtung unter Stickstoffatmosphäre.

3.4.1 Belichtung von (5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)-essigsäure (Versuch 52)

Verbindung **10** wurde unter Zugabe von 0.5 Äquivalenten K_2CO_3 in Wasser bei 350 nm belichtet.

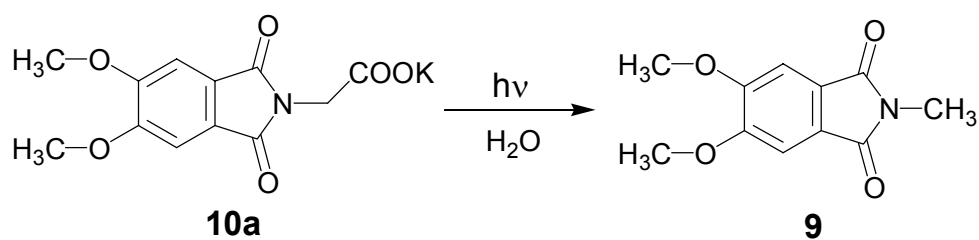


Abb. 3.31: Photodecarboxylierung von Verbindung **10a**

Nach 24 Stunden Belichtung und Aufarbeiten konnte in 48% Ausbeute das Decarboxylierungsprodukt von Verbindung **10a** isoliert werden. Weder die Ausgangsverbindung noch andere Belichtungsprodukte konnten isoliert werden.

Die analytischen Daten des isolierten Produktes stimmten mit denen von Verbindung **9** überein.

3.4.2 Belichtung anderer aliphatischer (5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisoindol-2-yl)-carbonsäuren (Versuch 53)

Aufgrund der besseren Löslichkeit wurden die Verbindungen **11-13** in Aceton/Wasser (2:1) unter Zugabe von 0.5 Äquivalenten K_2CO_3 belichtet. Bei unterschiedlichen Belichtungszeiten und Wellenlängen konnte die Ausgangsverbindung nach der jeder Reaktion zu etwa 80 % wiedergewonnen werden.

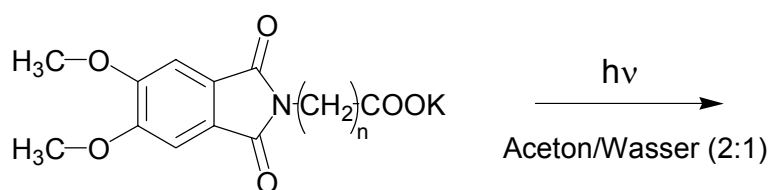


Abb. 3.32: Belichtung von Verbindung **11-13**

Isolierte Ausgangsverbindungen nach der Belichtung der aliphatischen (5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisoindol-2-yl)-carbonsäuren:

n	Belichtungszeit (300 nm)	Isolierte Ausgangsverbindung	Belichtungszeit (350 nm)	Isolierte Ausgangsverbindung
2	23 h	84 %	24 h	82 %
3	16 h	83 %	22 h	84 %
3	-	-	50 h	79 %
5	-	-	12 h	78 %

Tabelle 3.34

Dünnschichtchromatographie mit Essigester/n-Hexan (3.5:1) zeigte in den restlichen 16-20% der Reaktionsprodukte die Existenz von mindestens drei weiteren Photoprodukten an. Es gelang nicht genügend Substanz für eine sichere Analyse zu isolieren.

NMR-Spektroskopische Untersuchungen erhärten die Vermutung das es sich bei einem der Reaktionsprodukte um das Decarboxylierungsprodukt handelt.

3.4.2.1 Belichtung von 4-(5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisoindol-2-yl)buttersäure (12) mit Triplett-Sensibilisator (Versuch 54)

Verbindung **12** wurde in Aceton/Wasser (1:1) bei 350 nm, unter Zugabe von 10 % Benzoylbenzoesäure (BBS) als Triplettensensibilisator, für 18 h unter Stickstoffstrom belichtet. Die dünnschichtchromatographische Analyse zeigte neben der re-isolierten Ausgangsverbindung und dem eingesetzten Sensibilisator kein Produkt an.

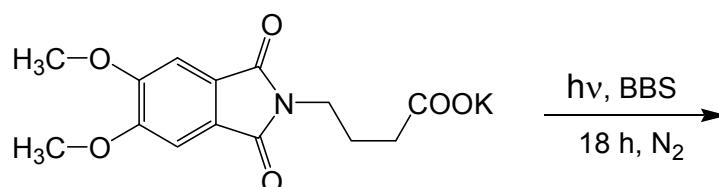


Abb. 3.33

Es gelang die Ausgangsverbindung zu 93% zurückzugewinnen.

3.4.3 Belichtung von 5,6-Dimethoxy-2-(3-methylsulfanylpropyl)-isoindol-1,3-dion (17)

5,6-Dimethoxy-2-(3-methylsulfanylpropyl)-isoindol-1,3-dion (17) wurde sowohl unter N_2 -Atmosphäre als auch ohne Schutzgas belichtet. Beide Male wurde bei 300 nm in einem Pyrex®-Belichtungsrohr belichtet.

3.4.3.1 Belichtung von Verbindung 17 in Chloroform im Gleichgewicht mit der Umgebungsluft (Versuch 55)

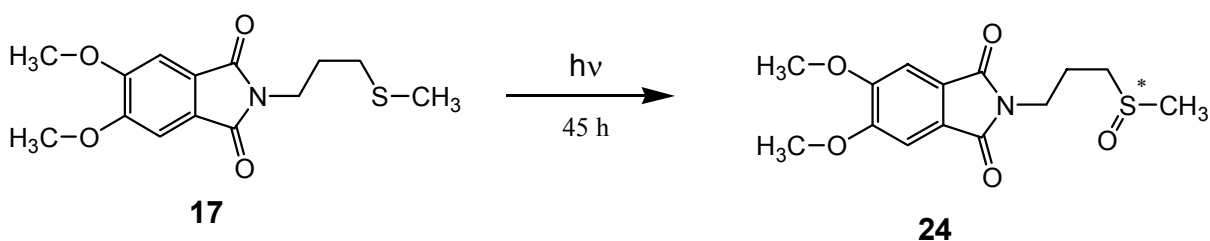
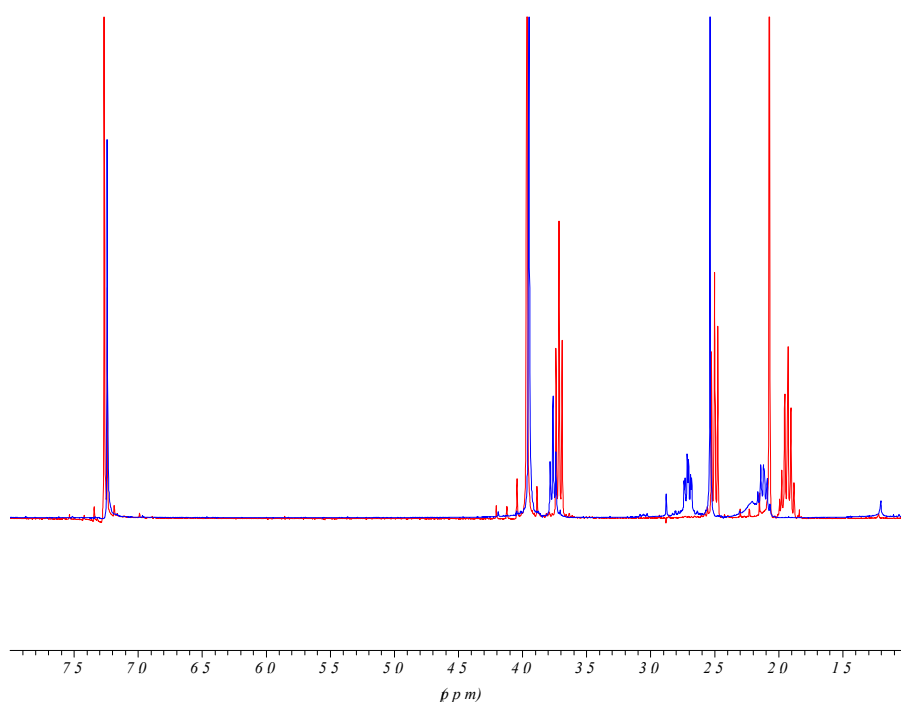


Abb. 3.34: Belichtung von Verbindung 17 ohne N_2 -Schutzgas

Nach 45 Stunden Belichtung in Chloroform erhält man in 95% Ausbeute ein einziges Photooxidationsprodukt. Sowohl das NMR-Spektrum als auch das Massenspektrum zeigen an, dass nur das einfach oxidierte Sulfoxid gebildet wird. Eine weitere Oxidation zum 2-(3-Methansulfonylpropyl)-5,6-dimethoxy-isoindol-1,3-dion fand nicht statt.



Spek. 3.44: Vergleich der NMR-Spektren zu **Beginn** und **nach 45 h** der Belichtung von Verbindung **17**

3.4.3.2 Belichtung von Verbindung 17 in Benzol unter N₂-Atmosphäre (Versuch 56)

Nach 43 Stunden Belichtung bei 300 nm in Benzol und unter N₂-Schutzgas erhielt man neben nicht umgesetzter Ausgangsverbindung, drei weitere durch Dünnschicht-Chromatographie unterscheidbare Produkte.

Die Produkte wurden über Kieselgel mit Essigester/Hexan (3:1) säulenchromatographisch getrennt.

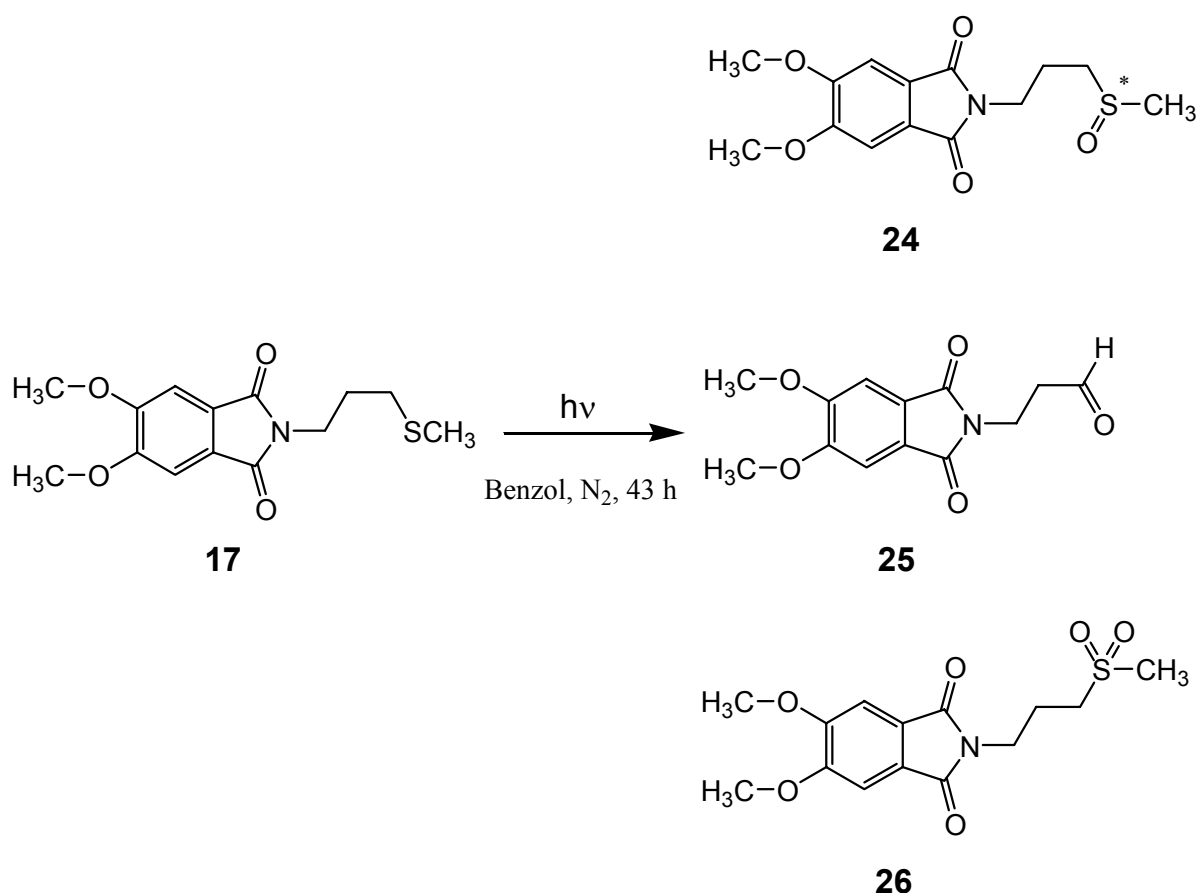


Abb. 3.35: Belichtung von Verbindung 17 unter Stickstoffatmosphäre in Benzol

Obwohl die Reaktionslösung zuerst für 30 min mit Stickstoff durchflutet wurde und während der Reaktion ein schwacher Stickstoffstrom hindurchgeleitet wurde, konnten nur Produkte einer Photooxidation isoliert werden. Hinweise auf andere Reaktionsprodukte gab es keine.

Ausbeuten und charakteristische NMR-Daten der Reaktionsprodukte:

Verbindung	NMR-Signal [ppm]	Ausbeute [%]
24	^{a)} s, 2.43	53
25	^{b)} t, 9.73, J = 1.3 Hz	28
26	^{c)} s, 2.85	5

Tabelle 3.35 ^{a)}Signal der SCH₃-Gruppe in CDCl₃/MeOD; ^{b)}Signal des Aldehydprotons in CDCl₃; ^{c)} Signal der SCH₃-Gruppe in CDCl₃

3.4.4 Belichtung von 2-(2-Diethylaminoethyl)-5,6-dimethoxyisoindol-1,3-dion (18) (Versuch 57)

Nach einer Vorschrift von *Bryant, Coyle, Challiner, und Haws*^[70] wurde Verbindung **18** in Benzol unter Stickstoff bei 300 nm für 50 Stunden belichtet. Mittels Dünnschichtchromatographie wurde das Entstehen von mindestens 11 Photoprodukten nachgewiesen, deren vollständige Trennung nicht möglich war. Aus dem ¹³C-NMR-Rohspektrum kann abgeleitet werden das zumindest zwei Photocyclisierungsprodukte entstehen.

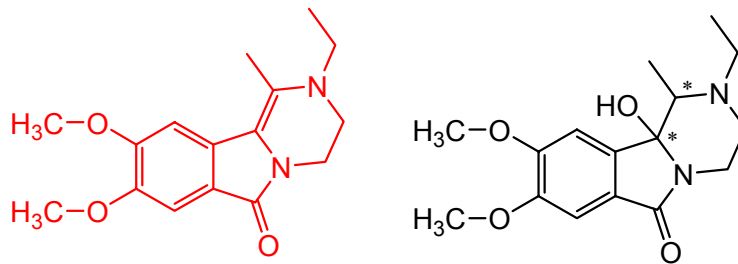
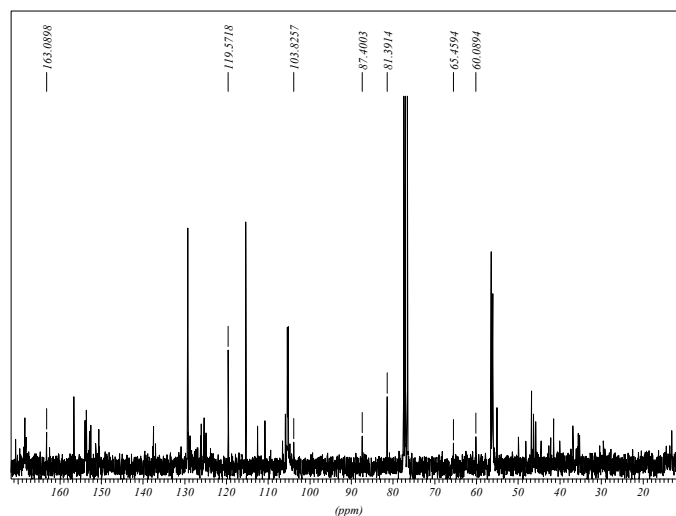


Abb. 3.36: Angenommene Struktur der Photocyclisierungsprodukte

Charakteristische ¹³C-NMR-Peaks der Photocyclisierungsprodukte:

Verbindung	¹³ C-NMR
Alken	^{a)} 163.1; 119.6; 103.4
Hydroxyamid	^{b)} 87.4; 65.5

Tabelle 3.36 ^{a)}chemische Verschiebung der Kohlenstoffe der Carbonylgruppe und der neugebildeten Doppelbindung ^{b)}chemische Verschiebung der COH-Kohlenstoffes und des CH-Kohlenstoffes



Spek. 3.45: Roh-¹³C-NMR-Spektrum nach der Belichtung von Verbindung **18**

4 Diskussion

4.1 Synthese der Ausgangsverbindungen

Die Darstellung der Ausgangsverbindungen stellte sich in der gewünschten Reinheit als komplizierter heraus, als zu Anfang angenommen. Insbesondere bei den Säurefunktionalisierten Perylentetracarboxydiimiden war eine Reinigung schwierig, da eine basische Aufarbeitung, wie sie in der Literatur beschrieben ist, nicht möglich war.

Eine genaue Analyse war wegen der sehr schlechten Löslichkeit der Perylentetracarboxydiimide erschwert. Bei allen zu Fluoreszenzexperimenten benutzten Verbindungen konnte davon ausgegangen werden (NMR-, IR-, Masse, UV/VIS, Fluoreszenz und CHN-Analyse), dass sie ausreichend rein sind oder eventuelle Verunreinigungen in so geringen Mengen vorliegen, dass sie keine Auswirkungen auf das Fluoreszenzverhalten hatten.

Alle Synthesen wurden nicht ausbeuteoptimiert, im Vordergrund stand immer die Reinheit der Verbindung.

4.2 Optische Eigenschaften der Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel-Abhängigkeit der Fluoreszenz

Verbindungen, von denen die Fluoreszenzquantenausbeuten bestimmt wurden, waren elementaranalysenrein.

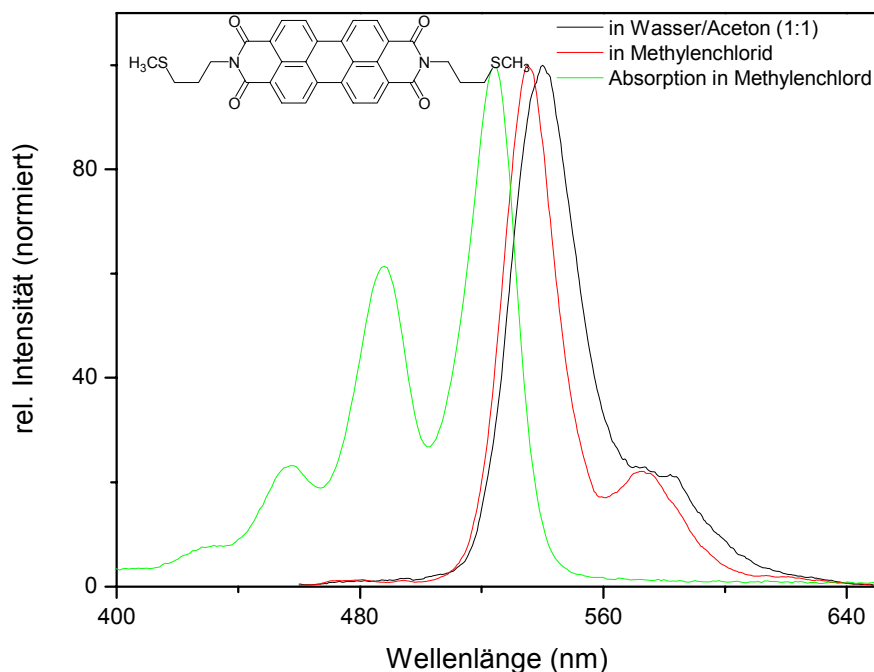
4.2.1 Beeinflussung der Fluoreszenz durch die Imidseitenkette

Bei den untersuchten Perylen-3,4,9,10-tetracarboxydiimiden (PTCDI) und 4,5-Dimethoxyphthalimiden (DMPI) waren die Strukturen der Absorptions- und Emissionsspektren ebenso wie die Lage der Absorptionsmaxima annähernd unabhängig von der Art der Imidseitenketten.

Alle Maxima lagen in einem Bereich von ca. 7 nm bei den 4,5-Dimethoxyphthalimiden und ca. 4 nm bei den Perylentetracarboxydiimiden. Die Imidseitenketten hatten auch keinen erkennbaren Einfluss auf die Stärke der Absorption.

4.2.2 Beeinflussung der Fluoreszenz durch die Polarität des Lösungsmittels

Im Gegensatz zu den Substituenten in der Imidseitenkette, hatte die Wahl des Lösungsmittels einen deutlichen Einfluss auf die Lage des Fluoreszenzmaximums. So beträgt die bathochrome Verschiebung des Fluoreszenzmaximums bei einem unpolaren PTCDI wie Verbindung **1**, 5 nm beim Wechsel von Methylenchlorid zu Wasser/Aceton (1:1).



Spek. 4.0: Lage und Aussehen von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von N,N'-Bis-(Methylsulfanylpropyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarboxydiimid (**1**) in CH₂Cl₂ und Aceton/Wasser

Bei den Verbindungen **4** und **5** beträgt diese bathochrome Verschiebung des Fluoreszenzmaximums bei steigender Polarität des Lösungsmittels (von Wasser/Aceton 1:9 zu Wasser) jeweils über 10 nm.

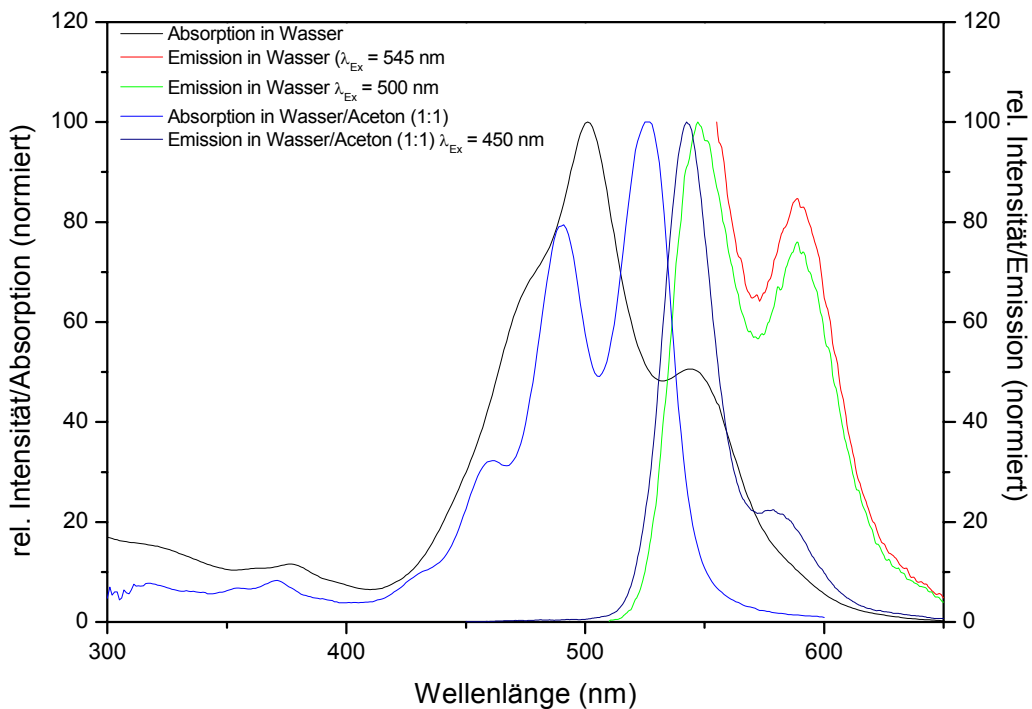
Bathochromer Shift bei Verbindung 4 und 5:

Verbindung	bathochrome Verschiebung [nm]
4	15
5	12

Tabelle 4.1

Die Ausbildung von Aggregaten in polaren Lösungsmitteln ist ein bekanntes Phänomen und wurde schon des öfteren für verschiedene Farbstoffe beschrieben^[96, 97, 98].

Auch für die Perylentetracarboxydiimide gibt es Untersuchungen, die von einer Aggregatbildung ausgehen und die Bildung eines Dimers beschreiben^[99, 100].



Spek. 4.1: Absorptions- und Emissionspektren von Verbindung 4 in Wasser und Aceton/Wasser ((v:v) 1:1)

Wie dem Beispiel aus **Spektrum 4.1** zu entnehmen, entwickelt sich im polaren Lösungsmittel Wasser eine bathochrom verschobene Absorptionsbande bei ca. 550 nm. Eine solche Bande wird bei *Meijer* dem gebildeten Dimer zugeschrieben^[99].

Auch bei *Ford*^[100] wird das Phänomen einer Dimerisierung bei einem Perylen-3,4,9,10-tetracarboxydiimid-Farbstoff beschrieben. In diesem Falle handelt es sich um ein Carbonsäure-substituiertes Derivat.

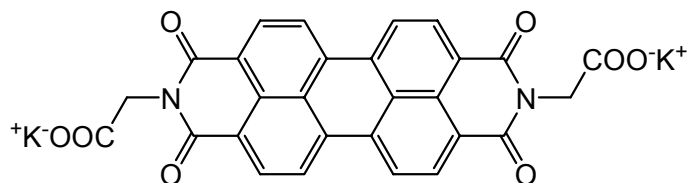
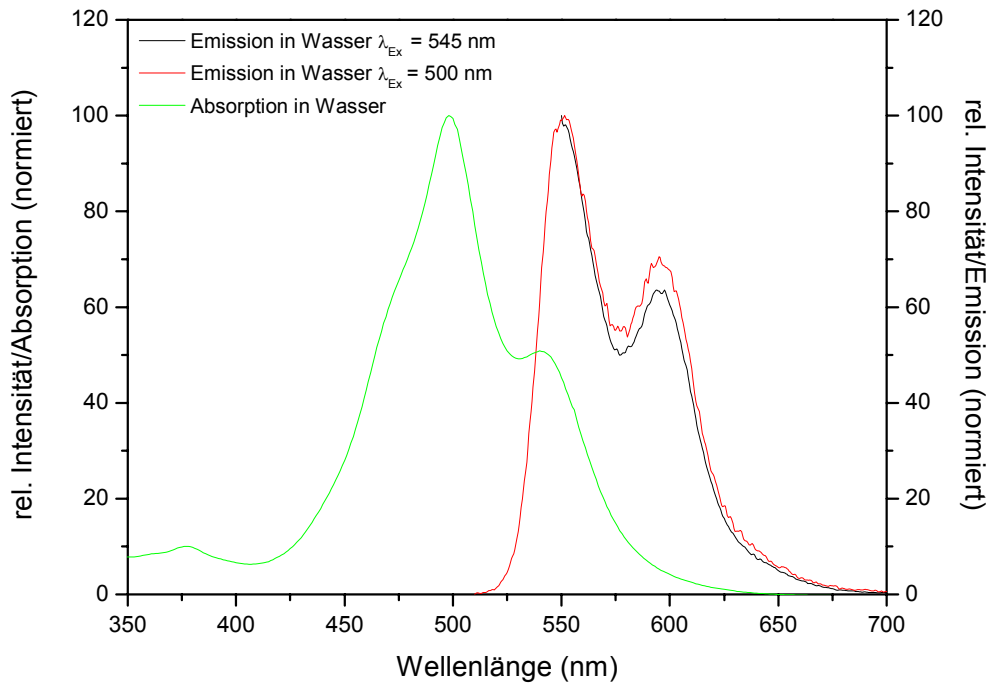


Abb. 4.0 Von *Ford*^[99] untersuchter PTCDI-Farbstoff

Ford belegt in seiner Arbeit anhand von UV- und fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen, dass lediglich das Monomer der abgebildeten Verbindung (**Abbildung 4.0**) fluoresziert, für das Dimer errechnet er eine Fluoreszenzquantenausbeute von unter 0.02. Die Ähnlichkeit der Strukturen der Fluoreszenzspektren in Wasser oder Aceton/Wasser (1:1) zu den entsprechenden Absorptionsspektren, während die Struktur des Absorptionsspektrums in Wasser erhebliche Unterschiede zu dem in Aceton/Wasser (1:1) gemessenen aufweist sind Indizien für ein ähnliches Verhalten von Verbindung 4. In seiner Struktur entspricht das in Wasser gemessene Absorptionsspektrum von Verbindung 4 dem von *Ford* extrapolierten Spektrum des Dimers der Verbindung in **Abbildung 4.0**.

Die Absorptionsbanden von Verbindung 5 in Wasser weisen dieselbe Struktur auf wie die von Verbindung 4, daher wird auch hier davon ausgegangen, dass sich in Lösung mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels ein Aggregat bildet.



Spek. 4.2 Absorption und Fluoreszenz von Verbindung **5** in Wasser

Sowohl *Syamakumari, Schenning und Meijer*^[98], als auch *Würthner, Thalacker, Diele und Tschierske*^[101] postulieren in ihren Publikationen in Übereinstimmung mit ihren experimentellen Daten, dass die PTCDI-Farbstoffe bei Dimerisierung eine Art Sandwich bilden, wobei die beiden flachen aromatischen Perylensysteme, leicht gegeneinander verschoben, übereinander angeordnet sind.

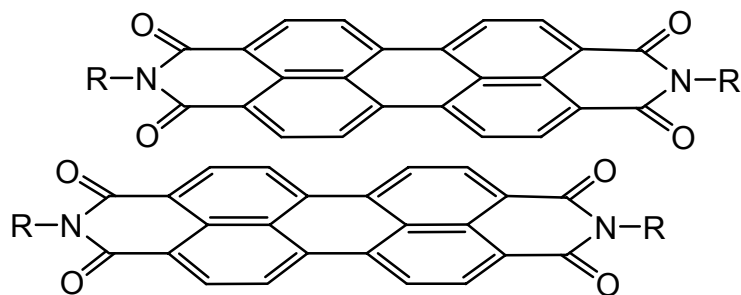
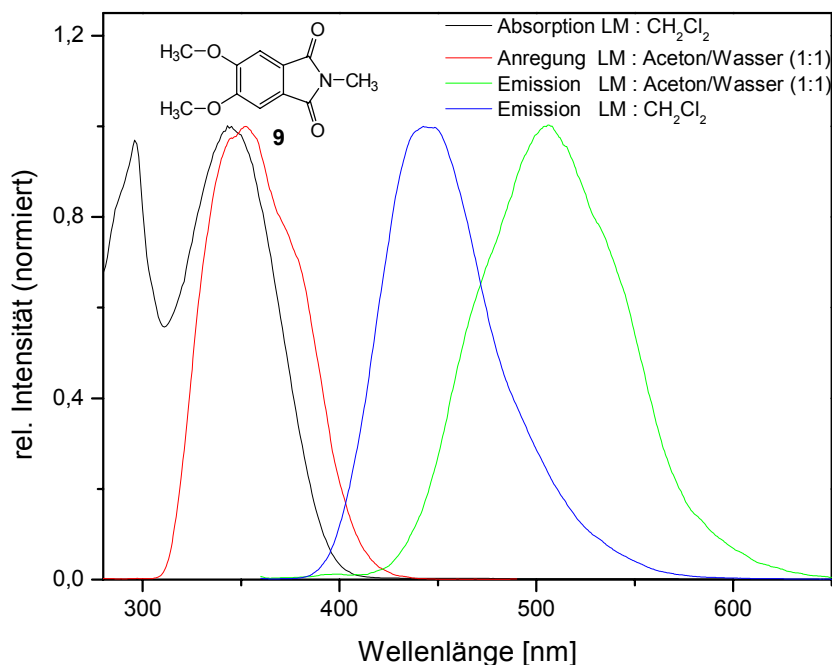


Abb. 4.1

Das Anregungsspektrum von Verbindung **9** zeigt eine leichte Schulter bei höheren Wellenlängen, und auch das Fluoreszenzspektrum hat eine leicht andere Form in Wasser/Aceton (1:1) im Gegensatz zu dem in Methylenchlorid.

Dies könnte ein Hinweis auf die Bildung eines Aggregates sein. Zu einer endgültigen Aussage sind aber noch weitere spektroskopische Untersuchungen nötig.



Spek. 4.3: Lage und Aussehen von Absorptions-, Anregungs- und Fluoreszenzspektren von 5,6-Dimethoxy-2-methylisindol-1,3-dion (**9**) in CH₂Cl₂ bzw. Aceton/Wasser

4.2.3 Niedrige Fluoreszenzquantenausbeute bei aromatisch substituierten 4,5-Dimethoxyphthalimiden

Während die Fluoreszenzquantenausbeuten der anderen untersuchten Carbonsäuresubstituierten 4,5-Dimethoxyphthalimide mit Werten um 0.6.-0.75 sehr ähnlich waren, ist die Fluoreszenzquantenausbeute von Verbindung **15** und **16** in Methylenchlorid mit 0.031 und 0.046 etwa nur ein Zwanzigstel so stark.

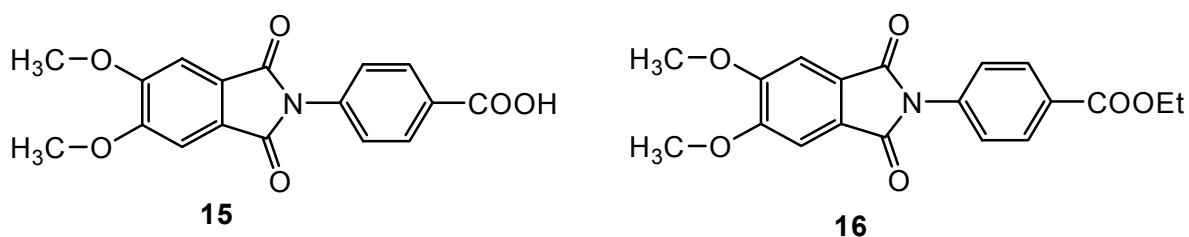


Abb. 4.2

Dies hängt mit der Nähe des Chromophors zum aromatischen System der Benzoesäure bzw. deren Ethylester zusammen. Das Löschen der Fluoreszenz durch Benzoesäure wurde schon von *Cooke* und *Solomon*^[102] mit verschiedenen Naphthalinen als Chromophor beschrieben und über einen Elektronentransfermechanismus erklärt, wobei die Benzoesäure der Akzeptor ist. Bei Verbindung **15** und **16** sind die π -Elektronen der Benzoesäurearomaten konjugiert zu den Carbonylgruppen des 4,5-Dimethoxyphthalimid-Chromophors und es kann leichter zu einem Elektronentransfer kommen.

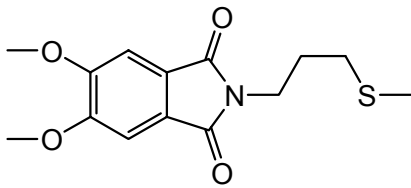
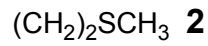
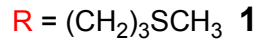
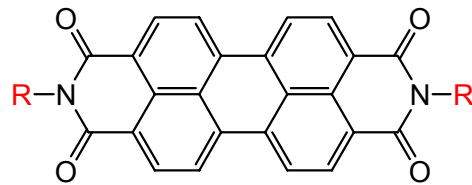
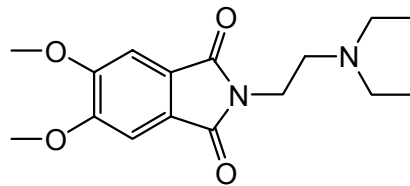
4.3 Intramolekularer Elektronentransfer

4.3.1 Elektronentransfer über Schwefel oder Stickstoff als Elektronendonator

Auffällig bei den Messergebnissen der Fluoreszenz von Perylentetracarboxydiimiden und Dimethoxyphthalimiden mit Sulfanyl- oder Aminogruppen in der Imidseitenkette war ihre doch erheblich schwächere Fluoreszenz gegenüber nicht funktionalisierten Vergleichssubstanzen.

Die sulfanylgruppenhaltigen PTCDI haben für Perylentetracarboxydiimide eine relativ geringe Fluoreszenzquantenausbeute mit $\Phi_F = 0.62-0.64$.

Die Fluoreszenzquantenausbeute der Sulfanyl- oder Aminofunktionalisierten 4,5-Dimethoxyphthalimide liegt nur bei einem Bruchteil der Fluoreszenz des nichtfunktionalisierten DMPI **9** ($\Phi_F = 1$).

**17****18****Abb. 4.3**

Fluoreszenzquantenausbeute von Sufanyl- und Amingruppenhaltigen PTCDI und DMPI:

Verbindung	Fluoreszenzquantenausbeute [ϕ]
1	0.625
2	0.638
17	0.036
18	0.025

Tabelle 4.2

Die Rehm-Weller-Gleichung gibt Auskunft über die Thermodynamik eines Elektronentransfers zwischen dem Donor (dem Schwefel bzw. dem Stickstoffatom) und dem Akzeptor (Perylentetracarboxydiimid- bzw. Dimethoxyphthalimid-Chromophor).

Rehm-Weller-Gleichung: $\Delta G_{PET} = -E_{S.Fluorophor} - E_{red.Fluorophor} + E_{ox. Rezeptor} - E_{Coul}$ {6}

Aus der Literatur sind folgende Werte bekannt (siehe **Kenntnisstand 1.2.1**):

Für Perylen-3,4,9,10-tetracarboxydiimide :

$$E_{S.Fluorophor} = 2.3 \text{ eV (N,N'-bis(2',5'-tert-butylphenyl)-Derivat)}^{[38]}$$

$$E_{red.Fluorophor} = -0.7 \text{ eV (N,N'-bis(2',5'-tert-butylphenyl)-Derivat)}$$

Für die 4,5-Dimethoxyphthalimide :

$$E_{S,Fluorophor} = 3.14 \text{ eV} (E_{0-0}^* \text{ von Verbindung } \mathbf{9} \text{ in Methylenchlorid})$$

$$E_{red,Fluorophor} = -1.59 \text{ eV} (E_{red} \text{ des N-Methyl-4,5-Dimethoxyphthalimid})^{[103]}$$

Für die Substituenten in der Imidseitenkette:

$$\text{Amingruppe : } E_{ox,Rezeptor} = 1 \text{ eV (Triethylamin)}^{[38]}$$

$$\text{Sulfanylgruppe (R}_2\text{S): } E_{ox,Rezeptor} = 1.2 \text{ eV}^{[25]}$$

Lösungsmittel

$$E_{Coul} = 0.13 \text{ eV (Methylenchlorid } \epsilon = 8.93)$$

ΔG_{PET} für die Verbindungen **1**, **2**, **17**, **18** in Methylenchlorid:

Verbindung	ΔG_{PET} [eV]
1	-0.6
2	-0.6
17	-0.48
18	-0.68

Tabelle 4.3

In Wasser/Aceton (1:1) ist E_{0-0}^* der Perylentetracarboxydiimide nur geringfügig geringer als in Methylenchlorid, so dass das Energieniveau des Singulett-Zustandes als konstant angesehen werden kann.

Bei 5,6-Dimethoxy-2-methylisindol-1,3-dion ist, in Wasser/Aceton (1:1), E_{0-0}^* um 27 nm bathochrom verschoben, was ein um 0.2 eV niedrigeres Energieniveau für den Singulett-Zustand bedeutet.

In wässrigem Milieu kann, aufgrund der hohen Dielektrizitätskonstante von Wasser, der Coulomb-Term vernachlässigt werden.

ΔG_{PET} für die Verbindungen **1**, **2**, **17**, **18** in Wasser/Aceton (1:1):

Verbindung	ΔG_{PET} [eV]
1	-0.47
2	-0.47
17	-0.35
18	-0.55

Tabelle 4.4

Die Absorptionsmaxima der untersuchten Verbindungen zeigen im Vergleich zu den nicht funktionalisierten Vergleichsverbindungen keinen bathochromen Shift, so dass ICT (Internal Charge Transfer) als Konkurrenzmechanismus für die Löschung der Fluoreszenz in allen gewählten Lösungsmitteln ausgeschlossen werden kann.

Ist $\Delta G \leq -0.3$ eV so kann Elektronentransfer stattfinden^[25]. Dies ist bei Verbindung **1** und **2** sowohl in Methylenechlorid als auch in Wasser/Aceton (1:1) der Fall. Die Reduktionspotentiale für 4,5-Dimethoxyphthalimide sind nicht bekannt, daher kann für diesen Fall nur eine Abschätzung vorgenommen werden. Da Stickstoff und Schwefel bekanntermaßen gute Elektronendonoren sind, wird hier Elektronentransfer als Lösungsgrund vermutet.

4.3.1.1 Geringere Fluoreszenzquantenausbeute bei N,N'-Bis(Sulfanylalkyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimiden aufgrund von Elektronentransfer

Über die Fluoreszenzquantenausbeute und die Lebensdauer des angeregten Singulett-Zustandes von N,N'-Bis(Sulfanylalkyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimiden kann die Rate des Elektronentransfers abgeschätzt werden.

Die Sulfanylgruppe als Elektronendonator und der Perylenchromophor sind durch eine Alkylkette miteinander verbunden und in ihren Positionen zueinander fixiert. Daher ist der Elektronentransferprozess ein Prozess der ersten Ordnung.

Die Lebensdauer des Singulett-Zustandes beträgt 3.8 ± 0.1 ns^[63] für das Bis(3,6-Di-tert.-butylphenyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimid.

Aufgrund der Ähnlichkeiten aller Perylentetracarboxydiimide wird dieser Wert auch als Lebensdauer der N,N'-Bis(Sulfanylalkyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimide angenommen.

Es gilt:
$$\Phi_F = \Gamma / (\Gamma + k_{nr}) \{7\}^{[4]}$$

mit: Γ = Emissionsrate

k_{nr} = Rate der nichtstrahlenden Prozesse

Für eine Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi_F = 1$, wie es bei dem Bis(3,6-Di-tert-butylphenyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimid der Fall ist, sind die Raten der nicht strahlenden Prozesse sehr gering im Vergleich zu den Emissionsraten des Fluorophors.

Eine durchschnittliche Lebensdauer von 3.8 ns entspricht somit einer Emissionsrate von $2.6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ und diese einer Fluoreszenzquantenausbeute von 1. Setzt man nun voraus, dass die Emissionsraten bei Verbindung **1** und **2** die gleichen sind, so ergibt sich mit ihrer niedrigeren Fluoreszenzquantenausbeute folgender Ausdruck (für Verbindung **1**):

$$0.625 = \Gamma / (\Gamma + k_{nr})$$

Diese Gleichung kann man nun nach k_{nr} auflösen und erhält:

$$k_{nr} = 1.6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$$

Für Verbindung **2** ergibt sich nach der selben Rechnung für k_{nr} :

$$k_{nr} = 1.5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$$

Haben sich die photophysikalischen Eigenschaften des Perylen-Chromophors nicht geändert, so ist der Elektronentransfer über den Schwefel in der Imidseitenkette der für die niedrigere Fluoreszenzquantenausbeute verantwortliche Prozess und k_{nr} kann gleich k_{ET} gesetzt werden.

Für Verbindung **17** steht nur fest, dass die Fluoreszenz durch die Sulfanylgruppe gegenüber dem N-Methyl-4,5-Dimethoxyphthalimid (**9**) auf etwa 1/30 gemindert wird, und dass das Verhältnis von Elektronendonator und Fluorophor 1:1 beträgt.

Eine genauere Berechnung war zur Zeit dieser Untersuchungen nicht möglich, da keine Daten über die durchschnittliche Lebensdauer des Singulett-Zustandes des 4,5-Dimethoxyphthalimid-Chromophors vorlagen.

Elektronentransferrate in Verbindung **1** und **2**:

Verbindung	k_{nr} [10^8 s^{-1}]
1	1.6
2	1.5

Tabelle 4.5

4.3.1.2 Oxidation der Sulfanylgruppe zur Sulfinylgruppe

Oxidiert man die Sulfanylgruppe zur Sulfinylgruppe, so besitzt der Schwefel keine freien Elektronen mehr, die über Elektronentransfer zum Chromophor transferiert werden können.

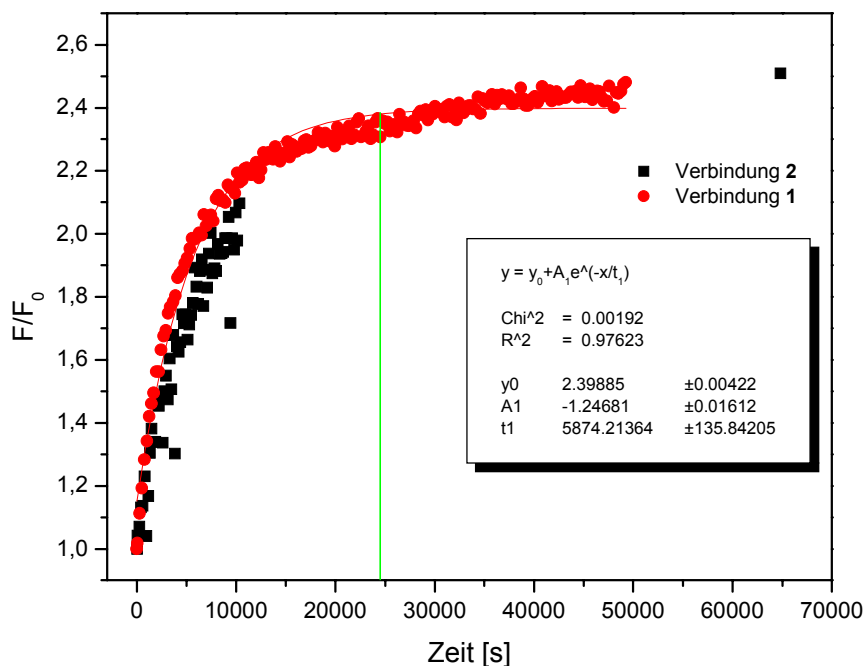


Abb. 4.4: Anstieg der Fluoreszenz bei Oxidation von Verbindung 1 und 2 durch Wasserstoffperoxid

Eine Berechnung der Konzentrationen von Oxidationsprodukt und Ausgangsverbindung ist schwierig, da beide PTCDI nur bedingt in Wasser/Aceton (1:1) löslich waren und die Konzentration der jeweiligen Lösung nicht mit der nötigen Genauigkeit bestimmt werden konnte. Wie erwartet verlaufen die Kurven bei der Oxidation von Verbindung 1 und Verbindung 2 in etwa gleich, bis auf eine Fluoreszenzintensität die etwa 2.5 mal so hoch liegt, wie die zu Beginn der Reaktion.

Eine rechnerische Näherung des Kurvenverlaufes als exponentieller Verfall erster Ordnung ergab eine Asymptote für 2.399 ± 0.004 , was der Steigerung der Fluoreszenz im Verlauf der Reaktion entspricht.

Auffällig ist, dass nach etwa 24400 s (6 h 48 min), durch eine grüne Linie markiert, der asymptotische Verlauf unterbrochen wird und die Fluoreszenz wieder stärker ansteigt. Eine schrittweise Oxidation der beiden Sulfanylgruppen zum Sulfoxid kann ausgeschlossen werden. Der erneute Anstieg könnte von einer Oxidation der Sulfoxidgruppe zur Sulfdioxidgruppe durch das im Überschuss zugegebene Wasserstoffperoxid hervorgerufen werden, deren Anteil an der Steigerung der Fluoreszenzintensität nicht bestimmt werden kann.

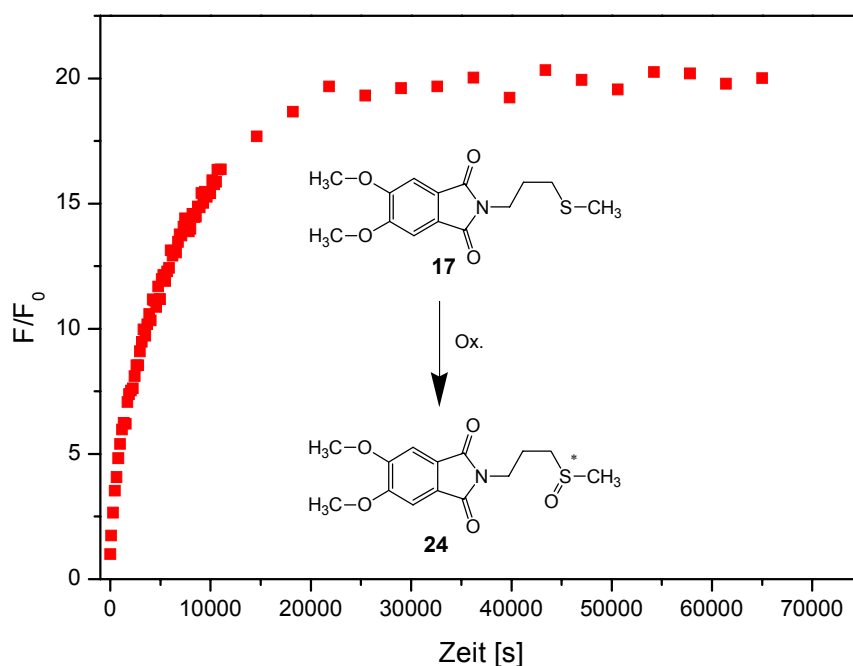


Abb. 4.5: Anstieg der Fluoreszenz bei Oxidation von Verbindung 17 mit Wasserstoffperoxid

Bei Verbindung **17** ist die Steigerung noch deutlicher, hier erreicht die Fluoreszenzintensität in etwa das Zwanzigfache ihres ursprünglichen Wertes. Die Oxidation ist nach ca. 7 Stunden (25000 s) abgeschlossen.

Daraus lässt sich schließen, dass die Thioethergruppe die Fluoreszenz des 4,5-DMPI in Aceton/Wasser (1:1) wesentlich besser löscht, als dies bei den Perylentetracarboxydiimiden der Fall ist. Da es jedoch keine verlässlichen Daten darüber gibt, ob allein der Elektronentransfer des Schwefels zum Chromophor eine Fluoreszenzlöschung verursacht, oder welche Rolle die Aggregatbildung der Chromophore in polarem Lösungsmittel spielt, lassen sich hieraus nur bedingt Schlüsse auf das Verhältnis der ΔG_{PET} ziehen.

Parallel mit der Fluoreszenzsteigerung bildet sich das Oxidationsprodukt. Daraus folgt, dass umgekehrt proportional dazu die Konzentration an der Ausgangsverbindung fällt. Setzt man nun $F_0 = 1.49 \times 10^{-5}$ M (Konzentration von Verbindung **17** vor der Oxidation) und $F_{\text{max}} = 0$ M (Konzentration von Verbindung **17** nach vollständiger Oxidation), so entspricht ΔF auch gleichzeitig Δc des Oxidationsproduktes bzw. der Ausgangsverbindung.

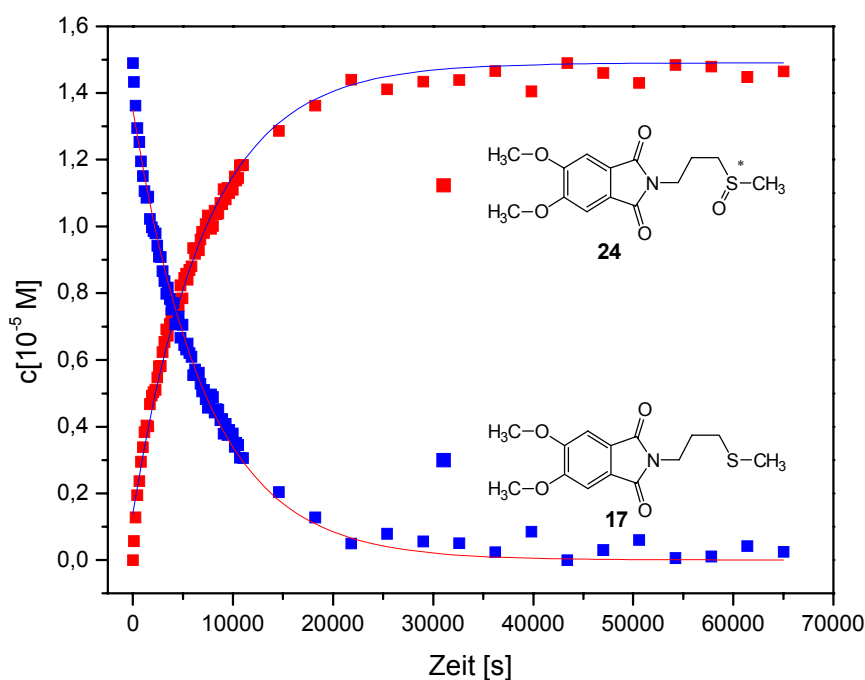


Abb. 4.6: Konzentrationsverlauf der Ausgangsverbindung und des Oxidationsproduktes bei der Oxidation von Verbindung **17** mit Wasserstoffperoxid

Beide Kurven genügen einem exponentialen Zerfall erster Ordnung : $y = y_0 + A_1 \exp^{(-x/t)}$.

Für die Abnahme der Konzentration von Verbindung **17** gilt :

$$y_0 = 0; A_1 = 1.3501 \pm 0.0116; t = 7.2 \times 10^4 \pm 113$$

4.3.1.3 Vergleich des Fluoreszenzverhalten von aminfunktionalisierten und sulfanyl-funktionalisierten 4,5-Dimethoxyphthalimiden

In Methylenchlorid zeigt Verbindung **18** im Vergleich mit Verbindung **17** eine leicht schwächere Fluoreszenz. In Aceton/Wasser fluoresziert die sulfanylfunktionalisierte Verbindung **17** intensitätsschwächer.

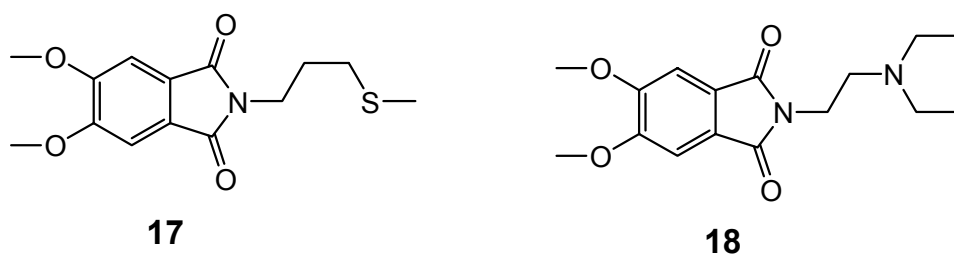


Abb. 4.7

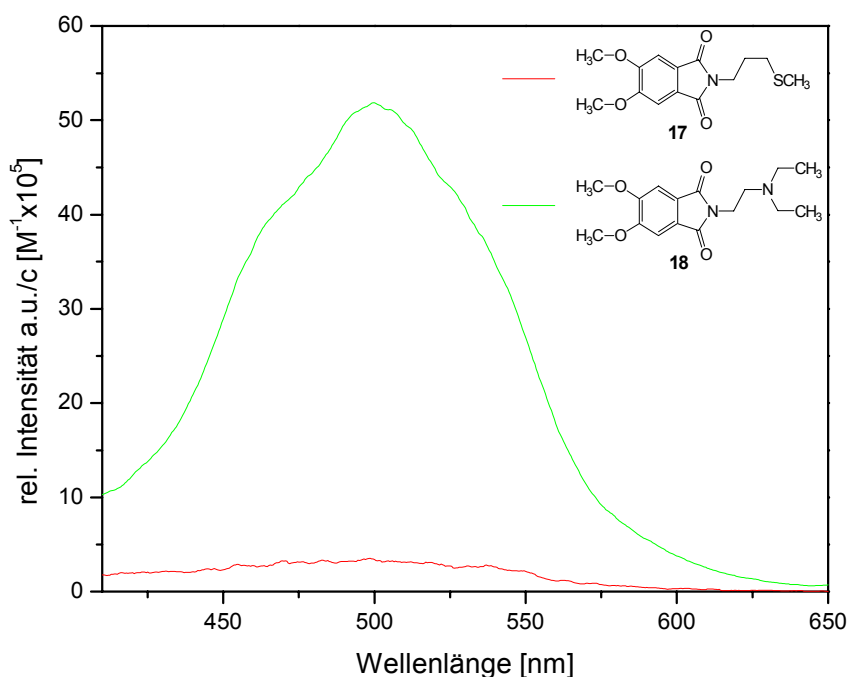
Die in Methylenchlorid schwächere Fluoreszenz erklärt sich über das negativere ΔG_{PET} für Verbindung **18**, welches eine höhere Elektronentransferrate und somit eine stärkere Fluoreszenzlöschung nach sich ziehen könnte.

ΔG_{PET} in Methylenchlorid:

Verbindung	Φ_f	ΔG_{PET} [eV]
17	0.036	-0.48
18	0.025	-0.68

Tabelle 4.6

Ein Vergleich zeigt, dass in einem protischen und polaren Lösungsmittel die Fluoreszenzlöschung bei Verbindung **17** stärker ist.



Spek 4.3: Vergleich der Fluoreszenz von Verbindung **17** und **18** (konzentrationsbereinigt)

Auch in Aceton/Wasser (1:1) ist nach der Rehm-Weller-Gleichung der Elektronentransfer vom Amin zum Chromophor exergoner. In Aceton/Wasser (1:1) hatten die Lösungen einen pH-Wert zwischen 6 und 7. Dieser pH-Wert reicht aus, damit das Wasser die tertiäre Aminogruppe zum größten Teil protonieren kann und somit einen Elektronentransfer von der Aminogruppe zum Chromophor verhindert. Die Sulfanylgruppe ist keine Brønsted-Base und ist daher vom Wasser nicht protonierbar. Der Schwefel besitzt also auch in Wasser/Aceton (1:1) freie Elektronenpaare und kann durch Elektronentransfer die Fluoreszenz löschen.

4.3.2 Das Carboxylatanion als Elektronendonator

Alle untersuchten säuresubstituierten 4,5-Dimethoxyphthalimide waren in ihrem Fluoreszenzverhalten pH-abhängig. Die pH-Abhängigkeit bestand darin, dass die Fluoreszenz bei höherem pH gelöscht und bei niedrigerem pH verstärkt wurde.

Die säuresubstituierten 4,5-Dimethoxyphthalimide zeigten dabei in Abhängigkeit des pK_S -Wertes der Säuregruppe ein unterschiedlich starkes pH-sensibles Verhalten. Erneut ergibt sich aus der Rehm-Weller-Gleichung **{6}** die Triebkraft (ΔG_{ET}) des Elektronentransfers.

Für den Fall einer Carbonsäure gilt :

$$E_{S.Fluorophor} = 3.14 \text{ eV}$$

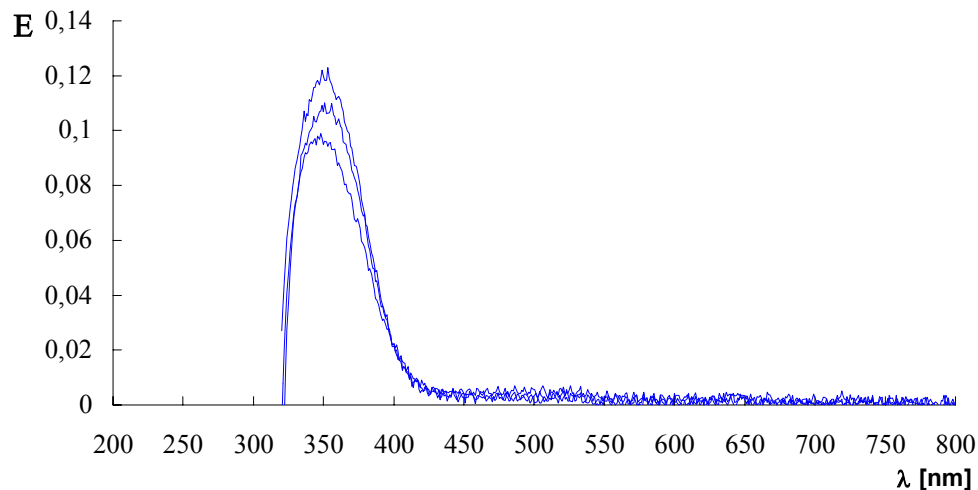
$$E_{red.Fluorophor} = -1.59 \text{ eV}$$

$$E_{Ox.Donor} = 1.1 - 1.4 \text{ eV}^{[104]}$$

In wässrigem Milieu kann aufgrund der hohen Dielektrizitätskonstante von Wasser der Coulomb-Term vernachlässigt werden.

Daraus ergibt sich für die 4,5-Dimethoxyphthalimide : $\Delta G_{PET} = -0.15 - (-0.45) \text{ eV}$

Bei der Fluoreszenzlöschung durch das Carboxylatanion wird kein bathochromer Shift im Fluoreszenzmaximum oder im Absorptionsmaximum festgestellt, daher ist auch hier ICT als Konkurrenzmechanismus für die Löschung ausgeschlossen. Zu höherem pH ist bei Verbindung **12** ein leichter hypsochromer Shift zu sehen, zu niedrigerem pH hin ein schwacher bathochromer Shift. Bei den anderen Carbonsäure-substituierten 4,5-DMPI konnte diese Beobachtung jedoch nicht gemacht werden. Diese Verschiebung des Absorptionsmaximums im Säuren könnte auf ein gebildetes Aggregat hindeuten.



Spek. 4.4: Absorptionsspektrum von Verbindung **12** bei pH 6.19, 3.20, 8.98 (von oben nach unten)

4.3.3 Amino- und säuresubstituierte 4,5-Dimethoxyphthalimide als fluoreszierende pH-Sensoren

Alle untersuchten amino- und säuresubstituierten 4,5-Dimethoxyphthalimide zeigen eine pH-abhängige Fluoreszenz. Da keine Verschiebung der Fluoreszenz und nur geringe Verschiebungen der Absorptionsmaxima beobachtet wurden, wird ICT nur in geringem Umfang und wenn, dann nur im sauren Bereich als Lösungsmechanismus in Frage kommen. Die Stärke der Löschung, im Gegensatz zur der nur sehr geringen Verschiebung, zeigt an, dass hauptsächlich ein photoinduzierter Elektronentransfer vom Carboxylatanion zum Dimethoxyphthalimidchromophor für die Löschung der Fluoreszenz verantwortlich ist. Dies wird durch die Tatsache untermauert, dass sowohl die Fluoreszenz der amino-, wie auch der säuresubstituierten DMPI bei steigenden pH-Werten stärker gelöscht werden und alle Lösprozesse über die Veränderung des pH-Wertes reversibel sind.

Die pK_S -Werte der Verbindungen konnten über fluoreszenzspektroskopische Messungen bestimmt werden. Die sigmoidale Annäherung nach Boltzmann gibt bei der Auftragung F/F_{\min} gegen pH mit dem Wendepunkt x_0 auch gleichzeitig den pK_S -Wert an.

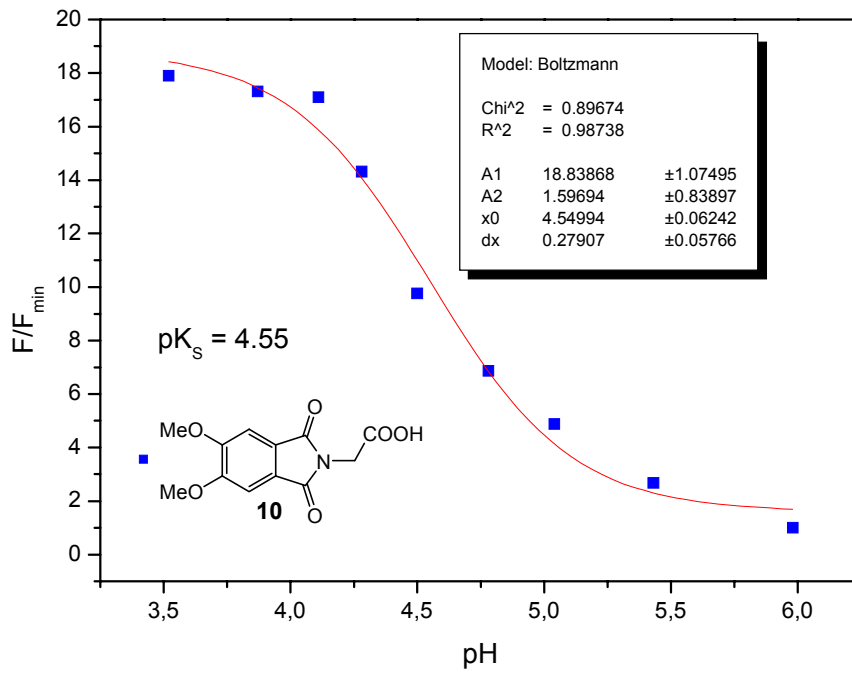


Abb. 4.8: Fluoreszenzintensität von Verbindung **10** in Abhängigkeit des pH-Wertes

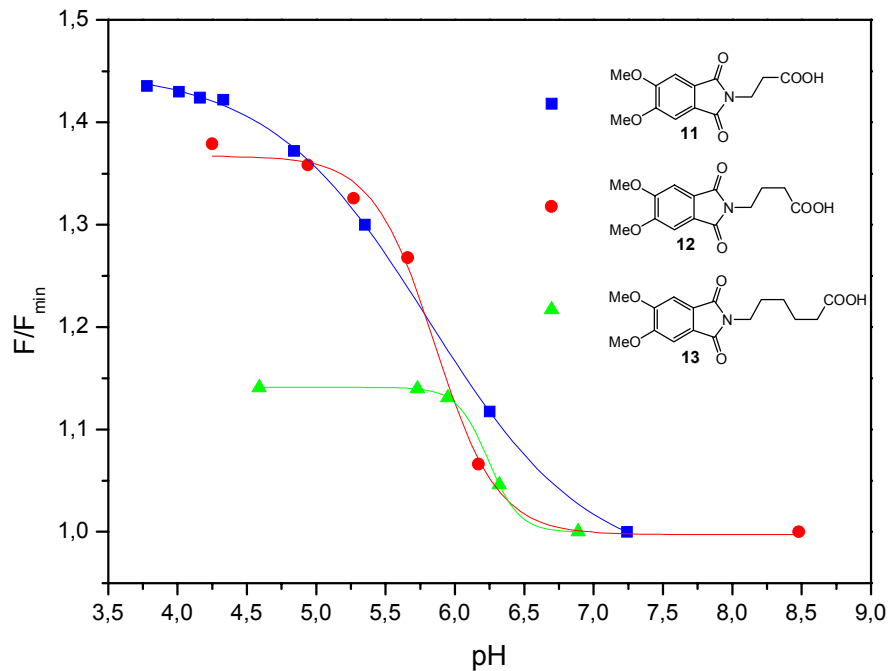


Abb. 4.9: Fluoreszenzintensitäten der Verbindungen **11** bis **13** in Abhängigkeit des pH-Wertes

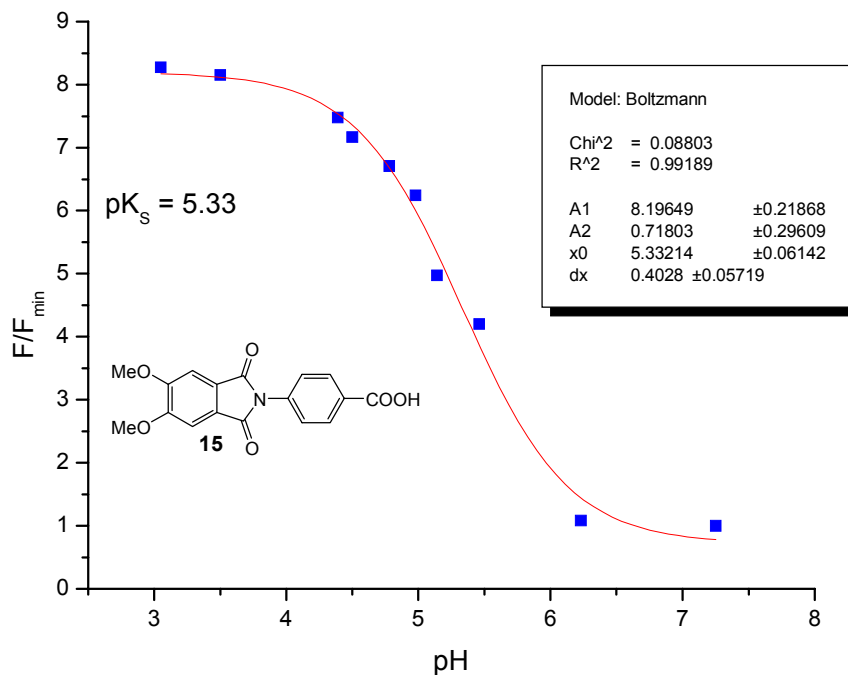


Abb. 4.10: Fluoreszenzintensitäten von Verbindung **15** bei veränderlichem pH

Alle durch Rechnung oder sigmoidale Näherung erhaltenen pK_S -Werte sind pK_S -Werte des Grundzustandes, da bei 350 nm das Rezeptormolekül, sprich der Säurerest, nicht angeregt wird. Bei den aliphatischen Säuren nimmt der pK_S -Wert mit der Kettenlänge der Imidseitenkette zu, ebenso wird der Unterschied zwischen F_{\max} und F_{\min} mit längerer Imidseitenkette kleiner.

Befindet sich in α -Position zur Säuregruppe eine Aminogruppe, so wird der pK_S -Wert aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der Aminogruppe niedriger (siehe **Abbildung 4.11**). Der pK_S -Wert der Aminogruppe konnte nicht bestimmt werden, primäre Amine jedoch zeigen im Gegensatz zu tertiären Aminen nur eine sehr schwache pH-Sensitivität^[105, 106]. Erwartet worden wäre ein pK_S -Wert zwischen 9 und 10, wie es für eine primäre Aminogruppe üblich ist.

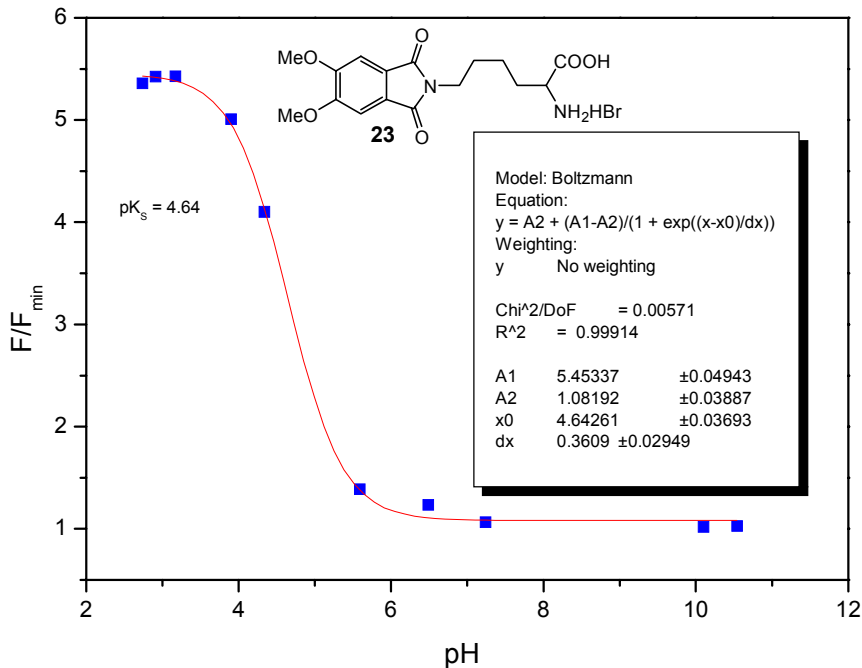


Abb. 4.11: pH-Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von Verbindung **23**

Die Bestimmung des pK_s -Wertes von Verbindung **18** über eine sigmoidale Näherung von F/F_{\min} gegen pH gestaltete sich schwierig, da nicht sicher davon ausgegangen werden konnte, dass Anteile der Fluoreszenzlöschung nicht von der Zerstörung des Chromophores herrühren, wie er in stärker basischem Milieu ($pH > 8$) beobachtet wurde.

Der durch sigmoidale Näherung erhaltene pK_s -Wert erscheint mit 7.89 zu niedrig, auch wenn die Näherung nur einen Fehler von ± 0.08 ergibt. Ein FE wurde nicht bestimmt, da bei $pH 9.5$ kein Minimum der Fluoreszenzintensität erreicht wurde und ebenso nicht festzustellen war, inwieweit eine Zerstörung des Chromophors durch Hydrolyse an der Löschung der Fluoreszenzintensität beteiligt ist.

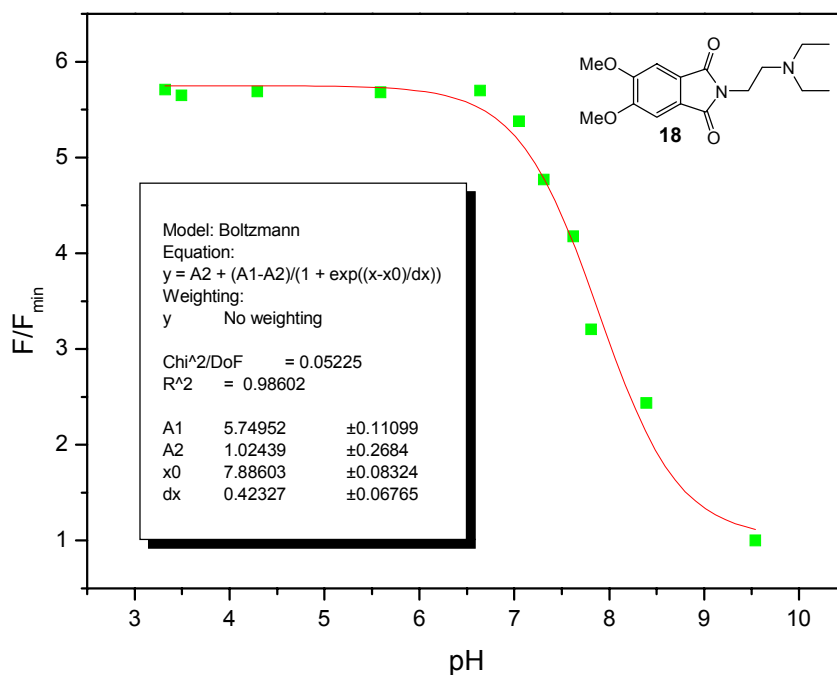


Abb. 4.12 Verlauf der Fluoreszenzintensität von Verbindung **18** in Abhängigkeit des pH-Wertes

Rechnerisch kann der pK_S -Wert über folgende Formel bestimmt werden^[31, 107]:

$$\log[(F_{\max}-F)/(F-F_{\min})] = \text{pH} - pK'_s \quad \{\mathbf{8}\}$$

pK_S - und pK'_s -Werte sowie die Fluoreszenzsteigerung (FE) der untersuchten amino- und säuresubstituierten DMPI:

Verbindung	pK_S	pK'_s ^{a)}	FE [F_{\max}/F_{\min}]
10	4.55±0.06	4.78	11.80
11	5.81±0.02	5.77	1.51
12	5.86±0.05	5.95	1.37
13	6.239±0.001	6.97	1.14
15	5.33±0.06	5.31	11.42
18	7.89±0.08	7.65	-
23	4.64±0.04	5.06	5.04

Tabelle 4.7 ^{a)}Durchschnittswert aus allen jeweils für das Molekül bestimmten pK'_s -Werten

Es ergeben sich zum Teil doch erhebliche Unterschiede zwischen pK_S und pK'_S . Da die berechneten Werte für die jeweiligen maximalen und minimalen Intensitäten wegfallen, und somit den sigmoidal genäherten Werten mehr Datenpunkte zu Grunde liegen (insbesondere bei Verbindung **13**), ist diesem Wert mehr Vertrauen zu schenken. Je mehr Datenpunkte dem Durchschnittswert pK'_S zugrunde liegen, desto näher liegt er am sigmoidal genäherten Wert.

Die Reihenfolge der pK_S -Werte der untersuchten DMPI entspricht den Erwartungen :

(sauer) **10 < 23 < 15 < 11 < 12 < 13 < 18** (basisch)

Je länger der Alkylspacer zwischen Carbonsäuregruppe und Dimethoxyphthalimid-Chromophor, desto geringer der Unterschied von F_{max} und F_{min} und somit FE (Fluorescence Enhancement). Dies liegt an der Verzögerung des PET durch die längere Alkylseitenkette im deprotonierten Zustand^[38].

4.3.3.1 Absolutes Maximum der Fluoreszenz bei carbonsäuresubstituierten 4,5-Dimethoxyphthalimiden

Alle untersuchten säuresubstituierten 4,5-Dimethoxyphthalimide besaßen ein absolutes Maximum ihrer Fluoreszenz im sauren Bereich. Dieses Maximum korrelierte mit dem pK_S -Wert der Säuregruppe der nicht phthaloylierten Aminosäure, welche in der Synthese mit dem 4,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrid zum 4,5-Dimethoxyphthalimid reagierte.

Abbildung 4.13 zeigt am Beispiel des 5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl-essigsäure (**10**) das im niedrigen pH-Bereich liegende absolute Maximum der Fluoreszenzintensität. An den absoluten Werten gemessen, ist die Abnahme nach dem Maximum nur sehr gering.

Zwei mögliche Gründe für diese Protonen-induzierte Löschung scheinen wahrscheinlich: Entweder das Ausfallen des nun vollständig protonierten Moleküls aufgrund schlechter Löslichkeit in Aceton/Wasser (1:1) bei zu niedrigem pH oder aber eine Fluoreszenzlöschung durch ICT, aufgrund einer Wasserstoffbrückenbindung.

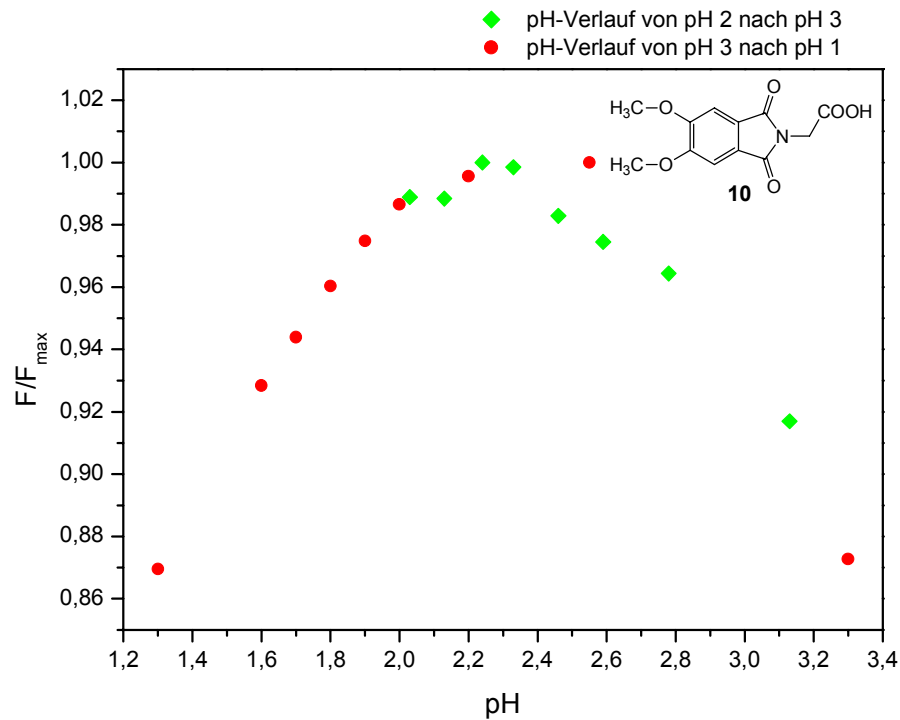


Abb. 4.13 Fluoreszenzverlauf von Verbindung **10** zwischen pH 1.3 und 3.3

Gegen das Ausfallen des 4,5-Dimethoxyphthalimides spricht, dass die Fluoreszenzlösung sich schnell einstellte und nicht mit der Zeit weiter zunahm, was ein Zeichen für das langsame Ausfallen des protonierten Moleküls wäre. Weiterhin wurde auch bei höheren Konzentrationen und längerer Wartezeit ($10^{-4} \text{ M} > c < 10^{-3} \text{ M}$) kein Niederschlag entdeckt.

Für eine Wasserstoffbrücke würde eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums sprechen, diese konnte jedoch nur bei Verbindung **12** festgestellt werden.

Bereich des Maximums im Vergleich mit dem pK_S -Wert der nicht phthaloylierten Aminosäure :

Verbindung	Bereich von $F_{\max,abs}$	Aminosäure	pK_S ^[108]
10	2.25-2.6	Glycin	2.34
11	3.4-3.7	β -Alanin	3.51
12	3.5-4.0	γ -Aminobuttersäure	4.02
13	4.2-4.6	6-Aminocapronsäure	4.37-4.5 ^[109, 110]
15*	2.15-2.7	4-Aminobenzoesäure	2.5

Tabelle 4.8 *Maximum nicht genau zu bestimmen

4.3.4 Fluoreszenzlöschung der carbonsäuresubstituierten PTCDI bei niedrigem pH

In früheren Untersuchungen^[87] zeigte sich, dass bei Carbonsäure-substituierten PTCDI wahrscheinlich kein Elektronentransfer zwischen Carboxylatanion und Perylenchromophor stattfindet.

In diesem Falle ergibt die Rehm-Weller-Gleichung {5} ein ΔG_{PET} von -0.2 bis -0.3 eV, der ΔG_{PET} -Wert befindet sich also gerade an der von Ebersson^[25] beschriebenen Schwelle für Elektronentransferreaktionen. Aber nicht im Basischen, sondern vielmehr im Sauren (ab ca. pH 4) beginnt die Fluoreszenz der PTCDI zu sinken, was einer Theorie des Elektronentransfers widerspricht.

Bei gering konzentrierten Lösungen ($c \leq 10^{-6}$ M) konnte weder im Absorptions- noch im Emissionsspektrum eine bathochrome Verschiebung gefunden werden, die auf die Bildung eines Aggregates oder eine Wasserstoffbrückenbindung hindeuten würde.

Um intramolekulare Brückenbindungen zwischen der protonierten Carbonsäure und der Carbonylfunktion des Perylenchromophors auszuschließen, wurde das „starre“ System eines benzoessäuresubstituierten PTCDI (Verbindung 7) untersucht. Auch hier fiel die Fluoreszenz im sauren Milieu ab, so dass eine intramolekulare Wasserstoffbrücke nicht in Frage kommt, sondern vielmehr eine intermolekulare Wechselwirkung.

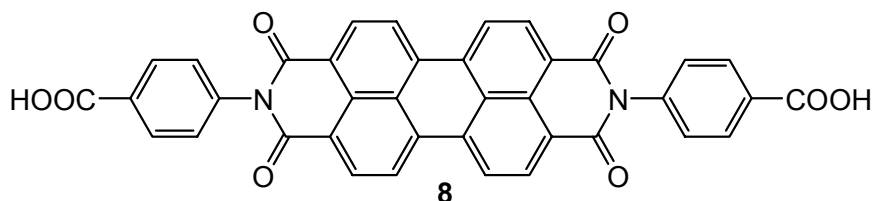


Abb. 4.13

Verdünnungsexperimente mit Verbindung 7 ($c = 3.4 \times 10^{-6}$ M) bei pH 3 zeigten bei größeren Verdünnungen einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen Konzentration und Fluoreszenzintensität. Ab einer Verdünnung von 1:3 sind die Fluoreszenzintensitäten im Verhältnis zu hoch, was für die Bildung von Aggregaten sprechen würde, die sich bei hoher Verdünnung nicht mehr bilden können und somit mehr einzelne Moleküle fluoreszieren können. Bei einer Verdünnung von 1:9 die relative Intensität nicht 0.1 sondern mit ca. 0.2 doppelt so hoch.

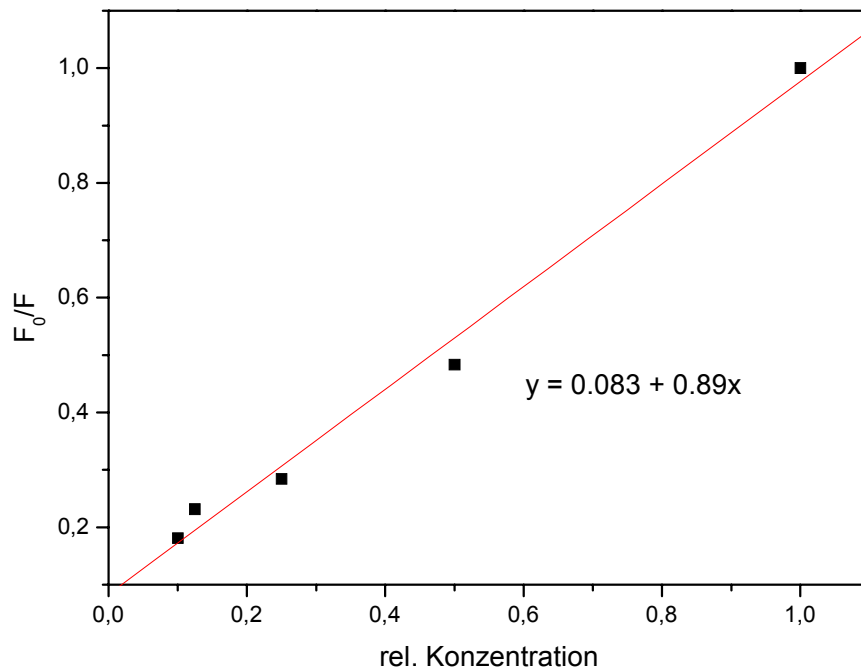


Abb. 4.14 Fluoreszenzintensität von Verbindung 7 bei verschiedenen Verdünnungen.

Die Fehlergrenzen der linearen Regressionsgerade: $y = 0.083 + 0.89x$, sind für die Parameter $A = 0.08 \pm 0.03$ und für $B = 0.89 \pm 0.05$.

4.4 Intermolekularer Elektronentransfer

4.4.1 Intermolekulare Wechselwirkung mit Dimethylsulfid

Aus den intramolekularen Untersuchungen ist bekannt, dass zwischen organischen Sulfiden und den PTCDI- oder 4,5-DMPI-Chromophoren Elektronentransfer stattfindet. ΔG_{PET} bleibt für den intermolekularen Fall gleich.

Beide Chromophore zeigten bei geringer Konzentration von Dimethylsulfid Fluoreszenzlöschung. Der PTCDI **4** zeigte schon im niedrigen millimolaren Bereich an Dimethylsulfidkonzentration eine deutliche Löschung und die Fluoreszenz von Verbindung **9** wurde schon bei 5 μM Dimethylsulfid gequenchet.

Die Wechselwirkung zwischen Sulfid und Chromophor ist in beiden Fällen zweiter Ordnung. Aus dem Stern-Volmer-Plot kann man die bimolekulare Quenchingkonstante (k_q) ermitteln, sofern man die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes des Chromophores kennt. Da diese mittlere Lebensdauer für Verbindung **9**, wie für alle 4,5-Dimethoxyphthalimide, unbekannt ist kann man hier nur die sogenannte Stern-Volmer-Konstante (K_D) bestimmen. Die Stern-Volmer-Gleichung lautet :

$$F_0/F = 1 + K_D[Q] = 1 + k_q\tau_0[Q] \quad \{1\}$$

k_q : bimolekulare Quenchingkonstante

K_D : Stern-Volmer-Quenchingkonstante

τ_0 : Lebensdauer des angeregten Zustandes

[Q] : Konzentration des Quenchers

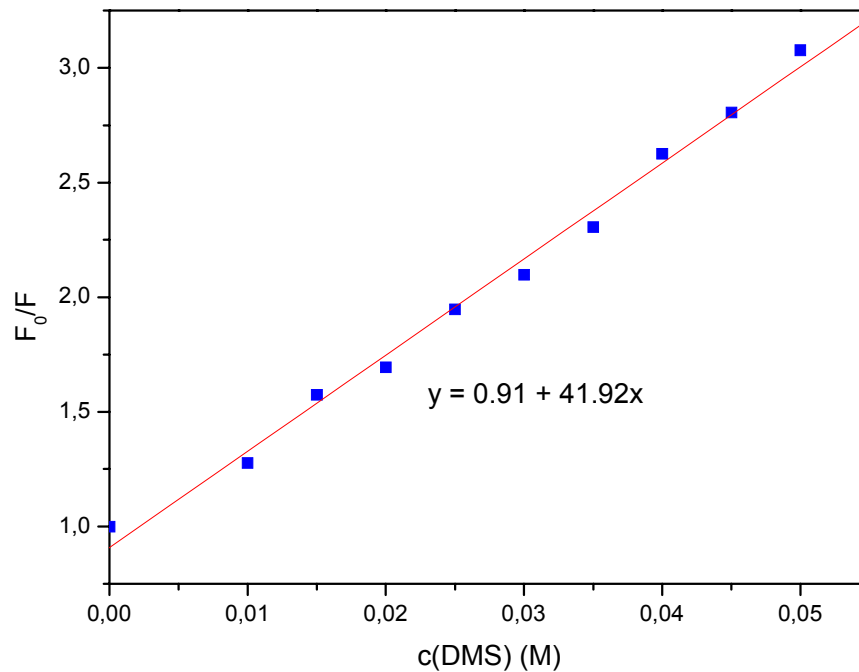


Abb. 4.15: Stern-Volmer-Plot für die Fluoreszenz von Verbindung **4** in Abhängigkeit der Dimethylsulfidkonzentration (DMS)

Als lineare Regressionsgerade ergibt sich : $y = 0.91 + 41.92x$

Die Standardabweichung beträgt: 6.3%

Als Fehlergrenzen der einzelnen Parameter ergeben sich: $A = 0.91 \pm 0.04$

$$K_D = 41.92 \pm 1.31 \text{ M}^{-1}$$

Für die Perylentetracarboxydiimide ist die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes bekannt mit $\tau_0 = 3.8 \text{ ns}$.

Aus $K_D = \tau_0 * k_q$ ergibt sich dann für k_q : $k_q = 1.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Mit $1.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ist die bimolekulare Quenchingkonstante im typischen Bereich für eine diffusionskontrollierte Löschung der Fluoreszenz.

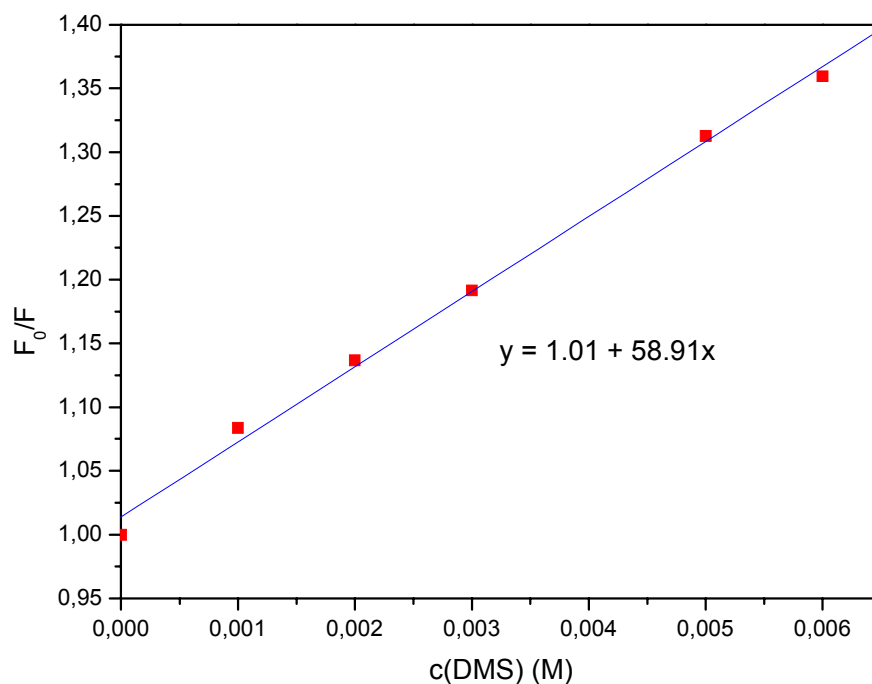


Abb. 4.16: Stern-Volmer-Plot für die Fluoreszenz von Verbindung **9** in Abhängigkeit der Dimethylsulfidkonzentration (DMS)

Für den Stern-Volmer-Plot von Verbindung **9** ergibt sich $y = 1.01 + 58.91x$ mit einer Standardabweichung von 1%.

Als Fehlergrenzen ergeben sich: $A = 1.01 \pm 0.006$
 $K_D = 58.91 \pm 1.98 \text{ M}^{-1}$

Da die Lebensdauer des angeregten Zustandes nicht bekannt ist, kann die bimolekulare Quenchingkonstante für diesen Fall nicht berechnet werden. Es gibt jedoch keinen Grund zu vermuten, dass es sich in diesem Fall nicht um eine diffusionskontrollierte Fluoreszenzlöschung handelt.

Nimmt man dies zur Grundlage und setzt $k_q = 1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, so ergäbe sich eine mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes von 5.9 ns, dieser Wert ist jedoch sicherlich mit einem großen Fehler behaftet.

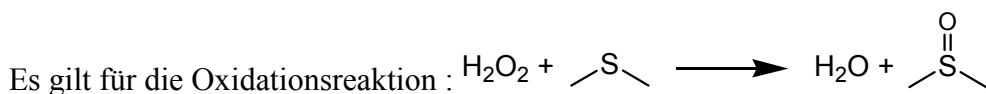
Stern-Volmer- und bimolekulare Lösungskonstanten:

Verbindung	$K_D [\text{M}^{-1}]$	$\tau_0 [\text{ns}]$	$k_q [\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}]$
4	41.92	3.8	1.1×10^{10}
9	58.9	-	-

Tabelle 4.9

4.4.1.1 Oxidation von Dimethylsulfid durch Wasserstoffperoxid in Anwesenheit eines fluoreszierenden Sensors

Aufgrund der guten Fluoreszenzlöschung der Verbindungen **4** und **9** durch Dimethylsulfid kann man anhand der Stern-Volmer-Gleichung die Konzentration von Dimethylsulfid im Laufe dieser Reaktion fluoreszenzspektroskopisch verfolgen.



$$[Q] = [\text{DMS}] = ((F_0/F) - 1)/K_D$$

Trägt man nun $(F_0/F) - 1)/K_D$ gegen die Zeit auf, so erhält man ein zeitabhängiges Profil der Dimethylsulfidkonzentration während der Oxidation.

Im ersten Versuch wurde von Verbindung **9** eine Konzentration von $2.1 \times 10^{-5} \text{ M}$ vorgelegt, anschließend wurden 0.05 M Dimethylsulfid hinzugefügt und folgend 0.17 M Wasserstoffperoxid.

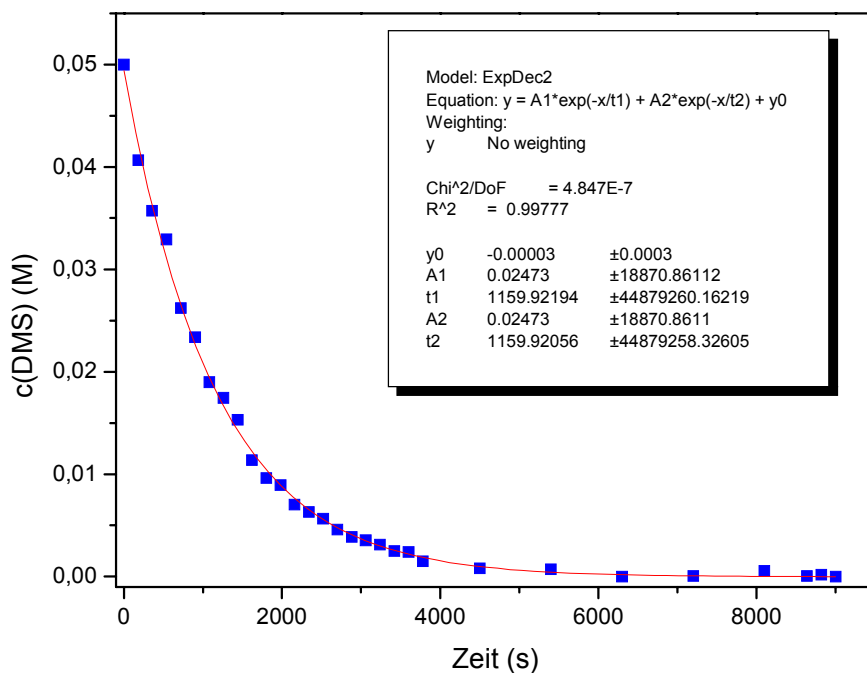


Abb. 4.17: Dimethylsulfidkonzentration während der Oxidation mit Wasserstoffperoxid

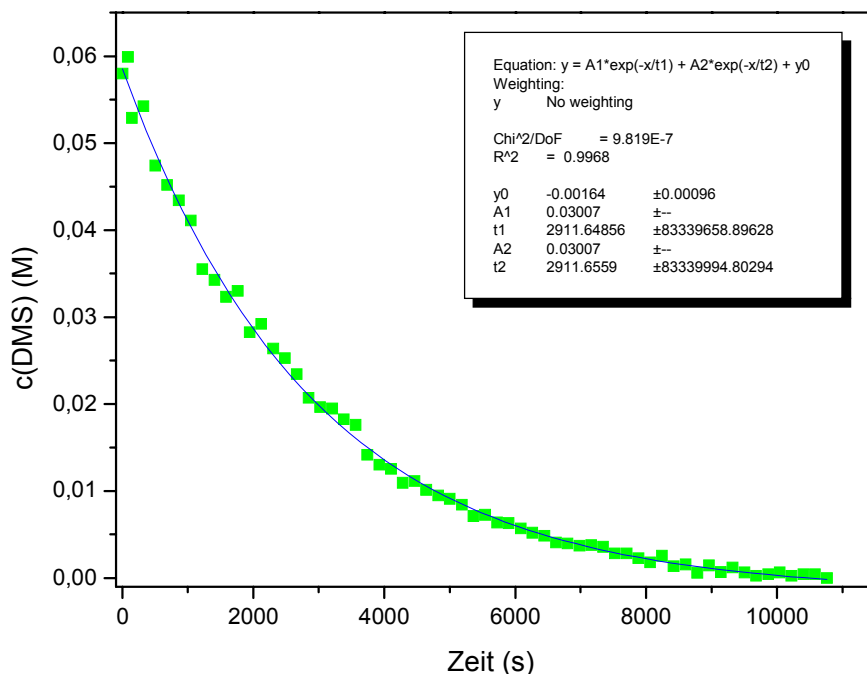


Abb. 4.18: Dimethylsulfidkonzentration im Verlaufe der Oxidation mit Wasserstoffperoxid

Derselbe Versuchsaufbau wurde mit 1.7×10^{-6} M Verbindung **4** als Fluoreszenzsensor wiederholt. Die Anfangskonzentrationen von Dimethylsulfid ($c = 0.06$ M) und Wasserstoffperoxid ($c = 0.15$ M) wurden jedoch anders gewählt.

Bei Raumtemperatur und einem Überschuss an Wasserstoffperoxid kann es zu einer „Überoxidation“ zum Sulfon kommen^[111]. Sowohl das Sulfoxid als auch das Sulfon beeinflussen die Fluoreszenz der Verbindungen **4** und **9** in keiner Weise, daher können über die Fluoreszenzintensitäten nur Schlüsse auf die Konzentration des Dimethylsulfids gezogen werden. Weder die Konzentration der Oxidationsprodukte, noch die Konzentration des Wasserstoffperoxides lassen sich in diesem Fall durch die Fluoreszenzspektroskopie ermitteln.

4.4.2 Intermolekulare Wechselwirkung mit Aminen

Ebenso, wie die Thioether sind auch die Amine gute Elektronendonoren, mit dem Unterschied, dass die Amine nicht im protonierten Zustand vorliegen dürfen.

Somit sind ebenso wie im intramolekularen Fall, als auch die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen dem Amin und dem Fluorophor pH-Wert abhängig. Allgemein war bei den Aminen festzustellen, dass mit zunehmenden Substitutionsgrad desamins auch die Elektronendonoreigenschaften^[101, 102] zunehmen.

Auch bei den intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Aminen und den fluoreszierenden Verbindungen **5** und **9** wurde dieser Trend bestätigt. Während Triethylamin ab einem pH-Wert von 9.5 die Fluoreszenz gut erkennbar löscht, war dies schon bei Dimethylamin kaum noch wahrzunehmen und bei Taurin als primärem Amin war keine Löschung festzustellen.

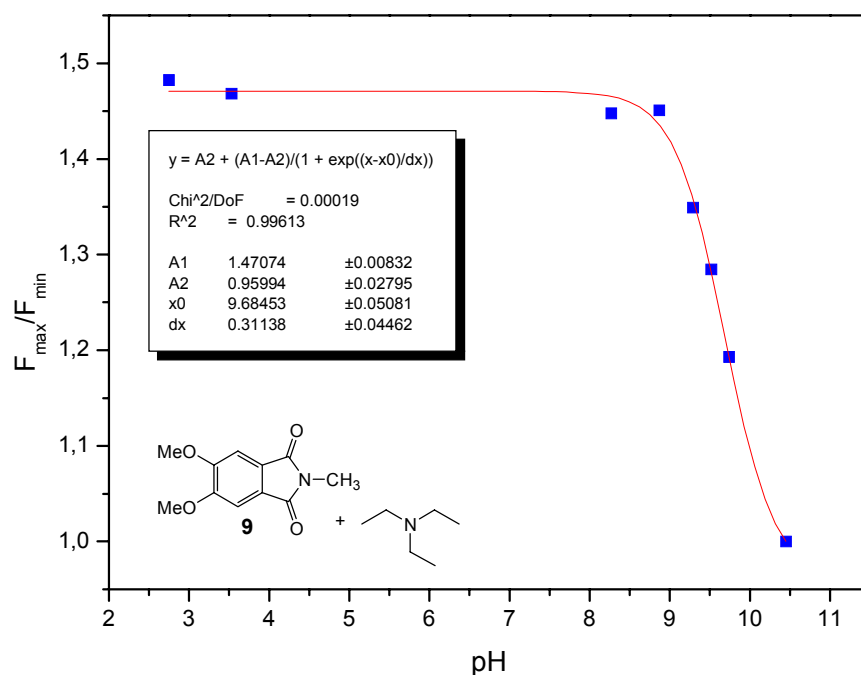


Abb. 4.19: Fluoreszenzintensitäten von Verbindung **9** in Anwesenheit von 0.05M Triethylamin-Hydrochlorid bei variablem pH-Wert

Aus der sigmoidalen Näherung ergibt sich ein Wendepunkt bei $\text{pH } 9.68 \pm 0.05$. Der Literatur- pK_S -Wert von Triethylamin ist jedoch mit 10.75 um etwa einen pH höher. Ab einem pH von 11 ist mit der Hydrolyse des Fluorophors zu rechnen, so dass eine Bestimmung der zu einer genauen sigmoidalen Näherung nötigen Punkte jenseits von pH 11 nicht möglich war.

Die Näherung über den Fluoreszenzverlauf von PTCDI **5** in Anwesenheit von Triethylamin-Hydrochlorid ergab einen pK_S -Wert von 10.58 ± 0.59 , jedoch ist der Fehler bei dieser Bestimmung um ein Vielfaches höher. Auch hier setzte bei $\text{pH} > 11$ die Hydrolyse des Fluorophors ein.

Über Fluoreszenz bestimmte pK_S -Werte des Triethylamins:

Benutzter Fluoreszensensor	pK_S -Wert für Triethylamin
Literatur ^[104]	10.75
5	10.58 ± 0.59
9	9.68 ± 0.05

Tabelle 4.10

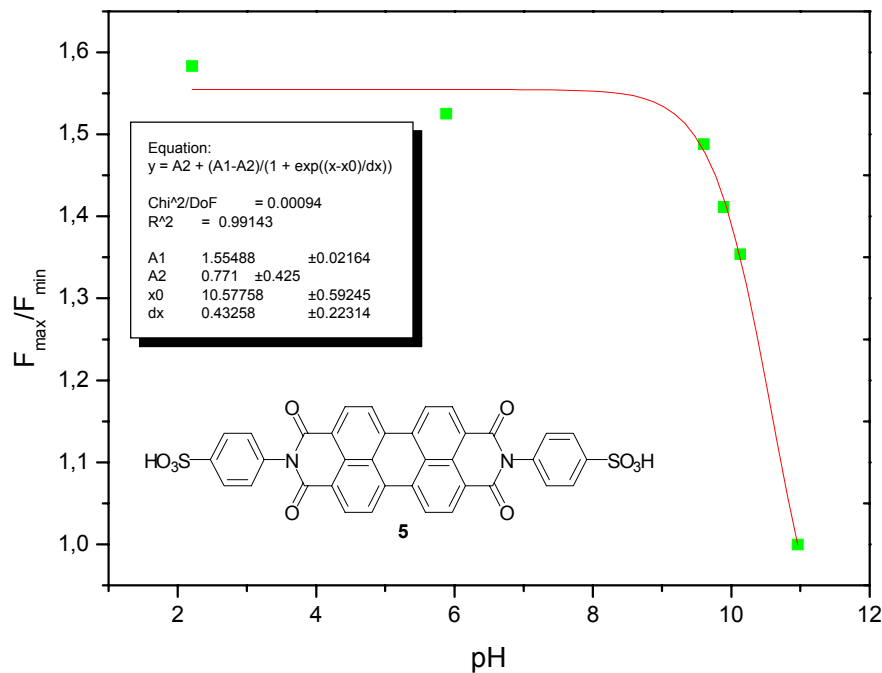


Abb. 4.20: Fluoreszenzverlauf von Verbindung **5** bei Anwesenheit von 0.05M Triethylamin-Hydrochlorid und veränderlichem pH

Sowohl für den PTCDI-Chromophor als auch für den 4,5-DMPI-Chromophor wurde die Fluoreszenzintensität nach Stern-Volmer gegen die Konzentration von Triethylamin aufgetragen.

Die Lösung des Perylentetracarboxydiimid-Chromophors wurde mit einem Borax-Salzsäure-Puffer auf pH 9 eingestellt, während die Lösung des 4,5-DMPI-Chromophors mit einem Borax-Natriumhydroxid-Puffer auf pH 10 eingestellt wurde. In beiden Fällen war die Fluoreszenzintensität gegenüber der ungepufferten Lösung gemindert.

Bei beiden pH-Werten liegt Triethylamin nicht vollständig in der deprotonierten Form vor, sondern ebenso als Triethylammonium-Kation, welches kein Quencher ist. So ist das Verhältnis von Triethylamin zu Triethylammonium bei pH 9 ca. 1:7.6 und bei pH 10 immer noch ca. 1:2.4. Messungen bei pH-Werten bei denen kein Triethylammonium mehr vorliegt waren aufgrund der Hydrolyse der Chromophore nicht möglich.

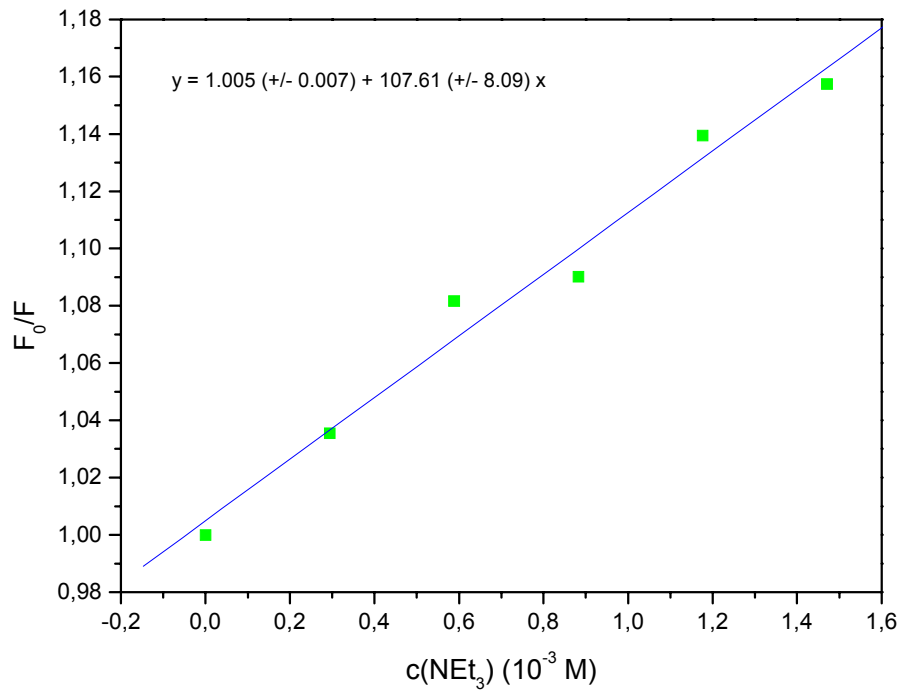


Abb. 4.21: Stern-Volmer-Plot der Fluoreszenzintensität von Verbindung **9** bei pH 10 gegen die Triethylaminkonzentration

Die lineare Regression ergibt ein K_D von $107.61 \pm 8.09 \text{ M}^{-1}$.

Mit der geschätzten mittleren Lebensdauer von $\tau_0 = 5.9 \text{ ns}$ für den angeregten Zustand der Verbindung **9** ergibt sich eine bimolekulare Löschkonstante k_q von $1.8 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Der Wert für k_q liegt damit auch für die Löschung durch Triethylamin im Bereich einer diffusionskontrollierten Löschung.

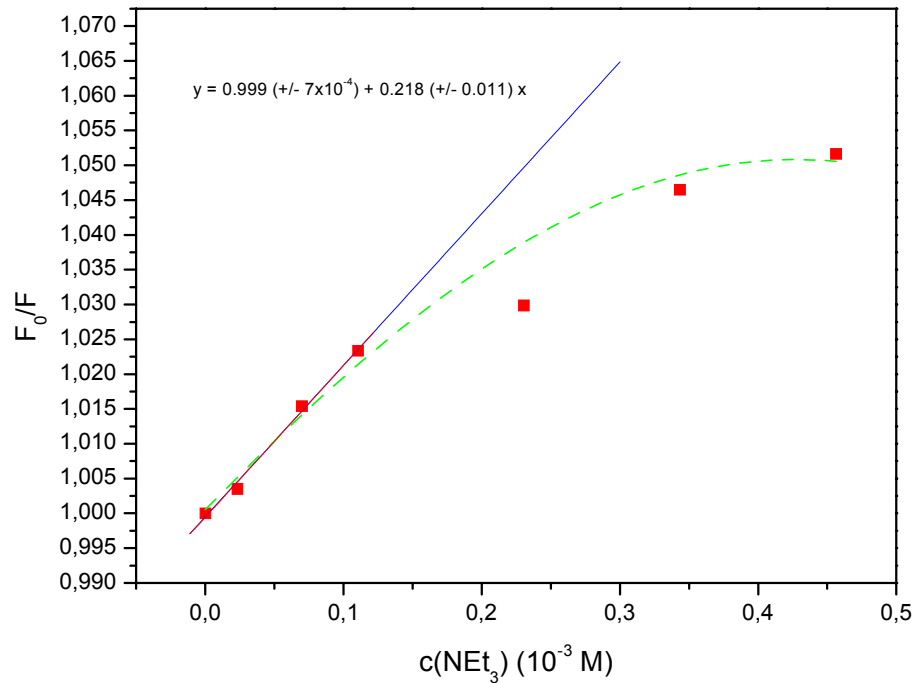


Abb. 4.22: Stern-Volmer-Plot der Fluoreszenzintensität von Verbindung **5** bei pH 9 gegen die Triethylaminkonzentration

Die Fluoreszenzlöschung von Verbindung **5** durch Triethylamin bei pH 9 ist nicht linear zur Konzentration des Quenchers, mit höher werdenden Triethylamin-Konzentrationen verstärkt sich die Löschung überproportional.

Lediglich bis zu einer Quencherkonzentration von 1×10^{-4} M besteht ein linearer Zusammenhang. Der abfallende Kurvenverlauf ist ein Zeichen dafür, dass nur ein Teil des Fluorophors für den Quencher zugänglich ist. Die Gründe für diese Abschirmung des Fluorophors konnten jedoch nicht näher bestimmt werden.

Für die lineare Näherung der ersten vier Datenpunkte ergibt sich ein K von $218 \pm 11 \text{ M}^{-1}$.

Über Gleichung {9} kann man den Anteil des „erreichbaren“ Fluorophors an der Gesamtfluoreszenz und die Stern-Volmer-Konstante für die Löschung des „erreichbaren“ Fluorophors graphisch ermitteln, in dem man $F_0/\Delta F$ gegen $1/[Q]$ aufträgt.

$$F_0/\Delta F = 1/f_a + 1/f_a K_a [Q] \quad \{9\}$$

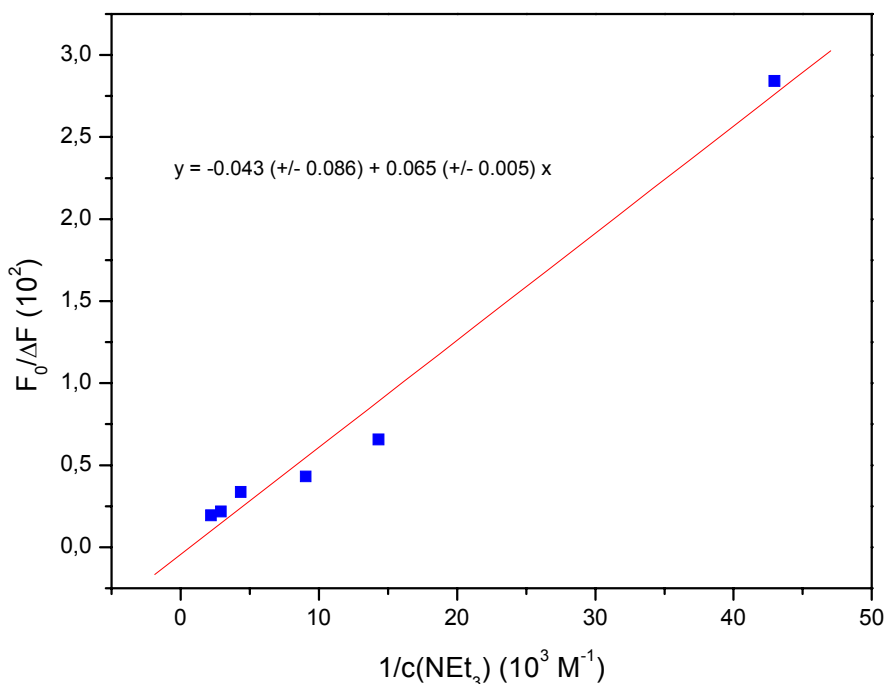


Abb. 4.23: Löschung der Fluoreszenz von Verbindung **5** durch Triethylamin (Modifizierter Stern-Volmer-Plot)

Auch aus dem modifizierten Stern-Volmer-Plot geht keine eindeutig lineare Beziehung zwischen $F_0/\Delta F$ und $1/[Q]$ hervor, was nahe legt, dass eine Abschirmung des Fluorophors nicht der einzige Grund für den unerwarteten Verlauf der Fluoreszenzintensität ist.

Der Achsenabschnitt stellt f_a^{-1} dar, also den Anteil des dem Quencher zugänglichen Fluorophors an F_0 , da der Wert einen Fehler von über 200% aufweist ist eine genaue Bestimmung nicht möglich. f_a^{-1} muss jedoch ein positiver Wert sein, da ein negativer Anteil an der Ausgangsfluoreszenz (F_0) sinnlos wäre ($0 < f_a^{-1} > 0.043$).

Die Steigung der Geraden mit $b = 65 \times 10^{-5} \pm 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ist gleich $(f_a K_a)^{-1}$. Ohne einen genauen f_a -Wert ist jedoch auch hier die Stern-Volmer-Konstante nicht verlässlich zu bestimmen. Bei einem maximalen Wert von $f_a^{-1} = 0.043$ ergibt sich für K_a :

$$K_a = 65.2 \text{ M}^{-1}$$

4.4.3 Intermolekulare Wechselwirkung mit Carbonsäuren

Bei den Carbonsäuren konnte für Verbindung **5** keine Fluoreszenzänderung und somit auch kein Elektronentransfer festgestellt werden. Dies bestätigt die Vermutung, dass ΔG_{PET} im Falle eines Carboxylatanions als Elektronendonator nicht groß genug ist, damit Elektronentransfer stattfindet. Lediglich ein schwacher Trend zu niedriger Fluoreszenzintensität bei steigendem pH wurde beobachtet (siehe **Abbildung 3.27**).

Die Fluoreszenz von Verbindung **9** verhielt sich jedoch nach Zusatz von Essigsäure bzw. Natriumacetat in einer Konzentration von 0.05 M ähnlich den säuresubstituierten 4,5-DMPI. Um den pK_{S} -Wert der Essigsäure ($\text{pK}_{\text{S}} = 4.76^{[104]}$) herum durchläuft die Fluoreszenz ein Maximum. Die Unterschiede in den einzelnen Fluoreszenzintensitäten sind aber auch hier nur sehr gering.

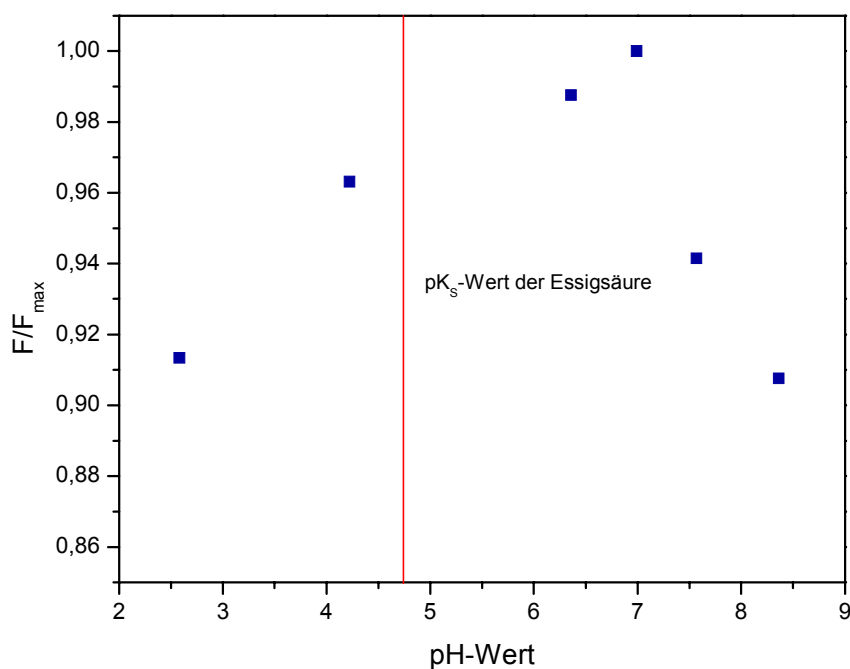


Abb. 4.24: Verlauf der Fluoreszenzintensität von Verbindung **9** nach Zugabe von 0.05 M NaOAc bei veränderlichem pH

Bei pH-Werten größer als dem pK_S -Wert von Essigsäure, ist eine Löschung über Elektronentransfer vom Acetatanion wahrscheinlich. Die Löschung bei pH-Werten kleiner als dem pK_S -Wert, könnten von einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Essigsäure und der Carbonylgruppe des Fluorophors herrühren.

4.4.4 Intermolekulare Wechselwirkung mit Aminosäuren

Sowohl der PTCDI- wie auch der 4,5-DMPI-Chromophor wurden auf eine Wechselwirkung mit Glycin oder einem Glycinderivat untersucht. Für den PTCDI-Chromophor ergab sich für die Wechselwirkung mit 0.05 M Glycin bei veränderlichem pH kein durchgehender Trend für die Fluoreszenzentwicklung.

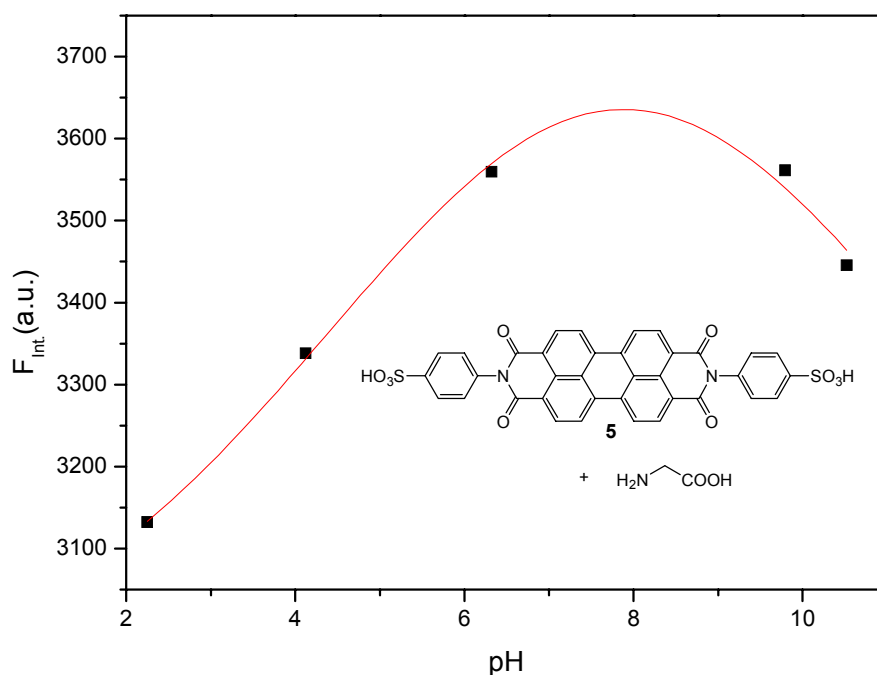


Abb. 4.25: Fluoreszenzintensitäten von Verbindung **5** bei verschiedenen pH-Werten nach Zugabe von 0.05 M Glycin

Das Maximum der Fluoreszenz von Verbindung **5** liegt zwischen pH 7 und pH 8.5, also im leicht- bis mittel-basischen Bereich.

Ebenso entwickelt sich die Fluoreszenzintensität von Verbindung **9** bei veränderlichem pH nach der Zugabe von Sarcosin oder Sarcosinmethylester-Hydrochlorid.

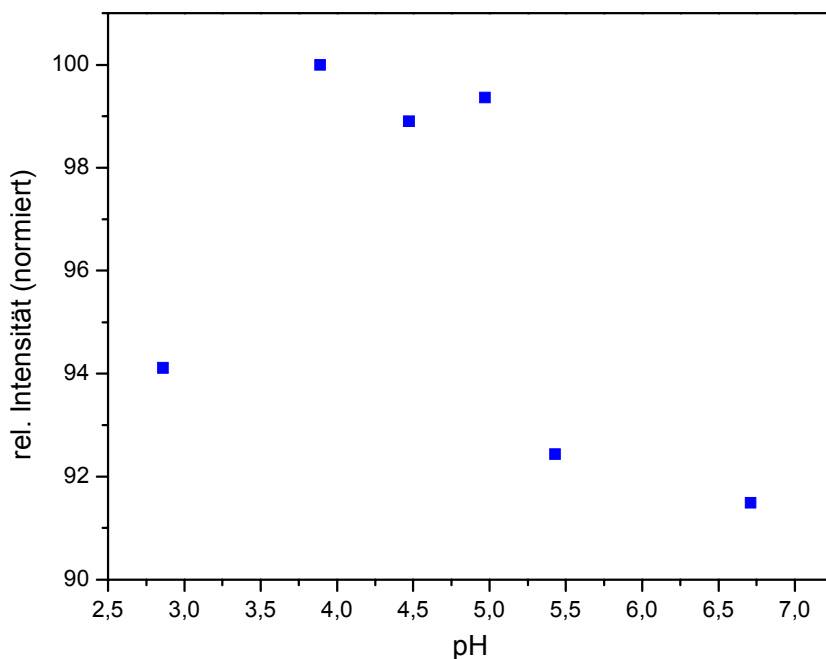


Abb. 4.26: Entwicklung der Fluoreszenzintensität von Verbindung **9** nach Zugabe von 0.05 M Sarcosin bei veränderlichem pH

Nach Zugabe von Sarcosin hat die Fluoreszenzintensität von Verbindung **9**, geht man von einem gleichmäßigen Verlauf aus, bei ca. pH 4.5 ein Maximum. Während die Löschung der Fluoreszenz bei steigendem pH-Wert durch Elektronentransfer sowohl der Aminogruppe, als auch des sich bildenden Carboxylatanions erklärt werden kann, gibt es für die Löschung im sauren Bereich unter pH 4 keine gesicherte Erklärung. Eine Möglichkeit ist eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Sarcosin und dem Chromophor, bathochrome Verschiebungen im Absorptionsspektrum, die darauf hinweisen würden, wurden jedoch nicht gemessen.

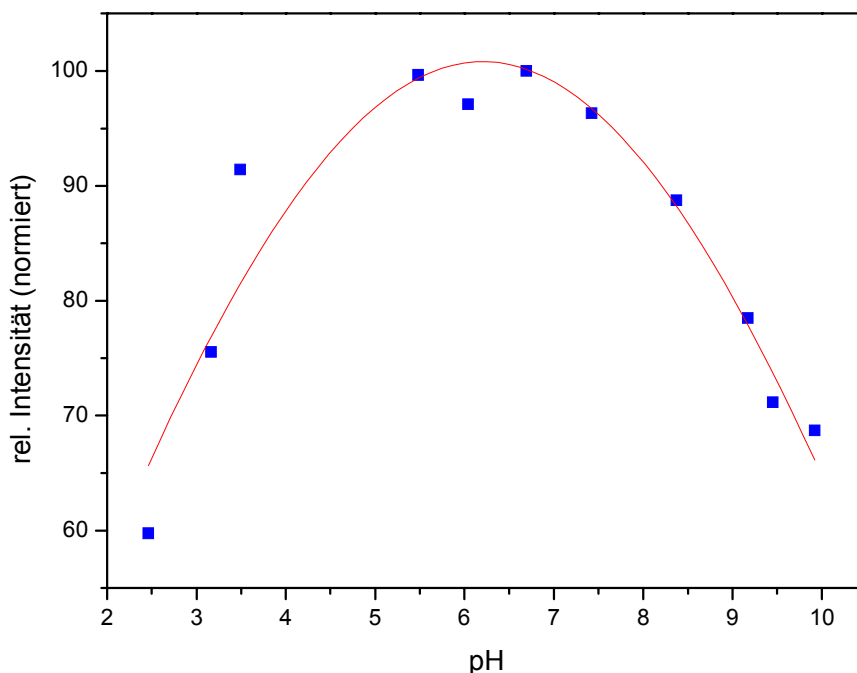


Abb. 4.27: Verlauf der Fluoreszenzintensität von Verbindung **9** nach Zugabe von 0.1 M Sarcosinmethylester-Hydrochlorid bei veränderlichem pH

Auch gibt es ein deutliches Maximum der Fluoreszenz, diesmal jedoch bei ca. pH 6.2, also gut 2 pH-Schritte basischer gegenüber der Messung mit Sarcosin. Der Löscheffekt ist wesentlich stärker als beim Sarcosin, jedoch wurde auch die doppelte Konzentration an Sarcosinmethylester hinzugefügt.

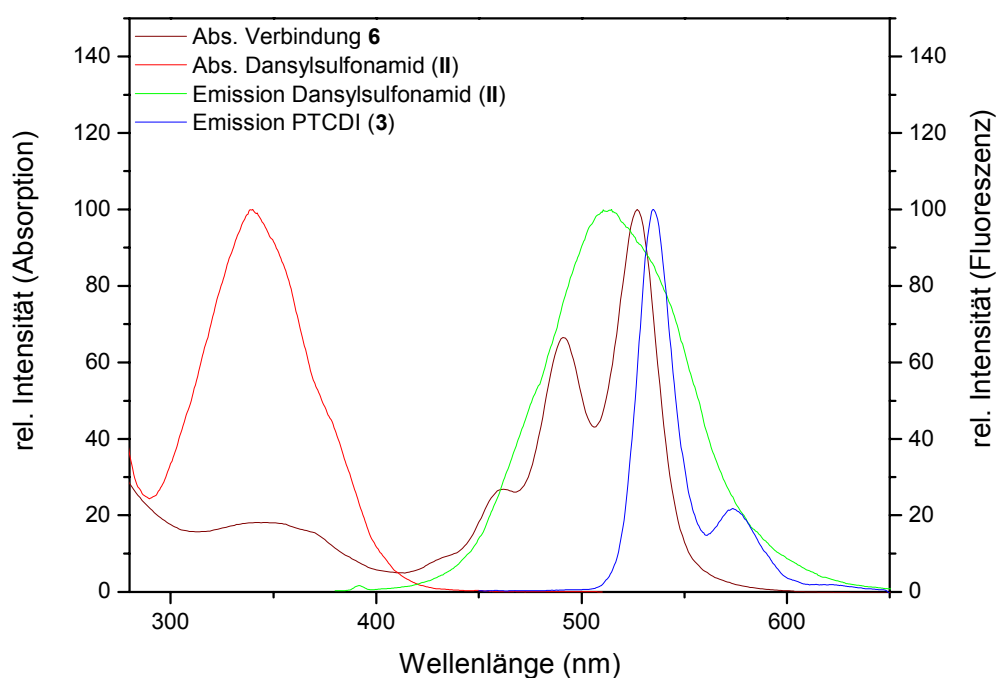
Der höhere pH-Wert des Maximums geht einher mit der Veresterung der Säuregruppe des Sarcosins, die in dieser Messung beobachtete Löschung kann also nur von einer Wechselwirkung mit dem sekundären Amin des Sarcosinmethylesters herrühren. Da eine intermolekulare Wechselwirkung (ET) des PTCDI-Chromophors mit einer Carbonsäure bei Versuchen mit Essigsäure nicht festgestellt werden konnte, sollte die Änderung der Fluoreszenzintensität nach Zugabe von Glycin ebenfalls nur von der Wechselwirkung mit der Aminogruppe herrühren, was mit dem hohen pH-Wert (ca. pH 8) des Maximums übereinstimmt. Wasserstoffbrücken konnten auch hier nicht nachgewiesen werden.

4.5 Resonanz-Energie-Transfer

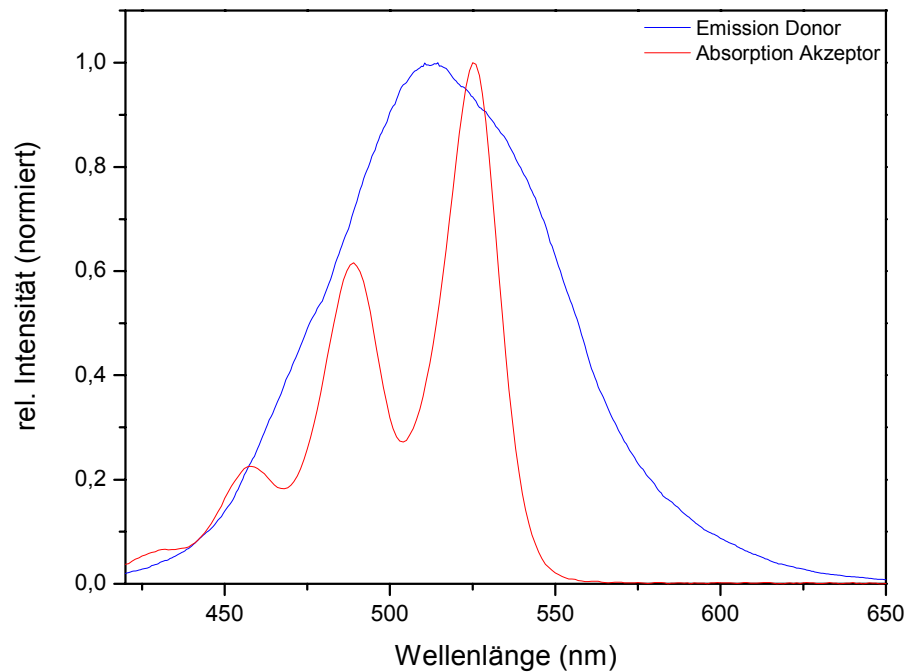
4.5.1 Resonanz-Energie-Transfer bei N,N'-Bis[(5-Dimethylamino-naphthalin-1-sulfonyl)-aminoethyl]-perylen-3,4,9,10-tetracarboxydiimid (**6**)

Resonanz-Energie-Transfer (RET) im angeregten Zustand geschieht immer, wenn das Emissionsspektrum eines Fluorophors, genannt Donor, mit dem Absorptionsspektrum eines anderen Moleküls, genannt Akzeptor, überlappt^[4].

In Verbindung **6** wäre es der Dansylchromophor, der die Donorfunktion und der Perylentetracarboxydiimidchromophor, der die Akzeptorfunktion übernimmt.



Spek. 4.5: Absorptions- und Emissionsspektren der einzelnen Chromophore von Verbindung **6**, sowie das Absorptionsspektrum von Verbindung **6**



Spek. 4.6: Normierte Absorption des PTCDI-Chromophors und normierte Emission des Dansyl-Chromophors

Das spektrale Überlappungsintegral ergibt sich aus Gleichung^[4] **{10}**:

$$J(\lambda) = \int F_{(D)}(\lambda)\varepsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda \quad \mathbf{\{10\}}$$

mit:

$F_{(D)}$: korrigierte Fluoreszenzintensität des Donors von λ bis $\lambda + \Delta\lambda$

$\varepsilon_A(\lambda)$: Absorption des Akzeptors bei λ

λ : Wellenlänge des Absorptionsmaximums

Für $F_{(D)} = 0.48$, $\varepsilon_A = 59700$ und $\lambda = 525$ nm ergibt sich ein großes spektrales Überlappungsintegral von $J(\lambda) = 2.2 \times 10^{15} \text{ nm}^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Zur Berechnung der Energietransferrate benötigt man den Förster-Abstand. Zur Berechnung des Förster-Abstandes in Angström (Å) setzt man nun $J(\lambda)$ in folgende Gleichung ein:

$$R_0 = 0.211[\kappa^2 n^{-4} Q_D J(\lambda)]^{1/6} \quad \{11\}$$

Q_D : Fluoreszenzquantenausbeute des Donors

$$Q_D (1,5\text{-Dansylsulfonamid}) = 0.61 \text{ in DMSO}^{[112]}$$

n : Brechungsindex der Lösung $n = 1.479$

κ^2 : Orientierungsfaktor

Für den Orientierungsfaktor κ^2 wird $2/3$ als Näherung eingesetzt, da die Orientierung der Emissions-Orientierungs-Dipole als zueinander frei rotierbar angesehen wird. Durch diese Näherung hat R_0 einen maximalen Fehler von 36%, es sei denn, die Dipole haben eine zueinander orthogonale Ausrichtung. In diesem Falle wäre $\kappa^2 = 0$, und der errechnete Wert wäre sinnlos. Eine Näherung der Dipolorientierung über Fluoreszenzanisotropie-Messungen konnte jedoch nicht durchgeführt werden.

Mit den angegebenen Werten ergibt sich für den Förster-Abstand: $R_0 = 50.4 \text{ \AA}$

Mit Gleichung {2} kann nun die Energietransferrate berechnet werden:

$$k_T(r) = 1/\tau_D * (R_0/r)^6 \quad \{2\}$$

τ_D : Lebensdauer des Donors ($\tau_D = 10 \text{ ns}^{[113]}$)

r : Donor-Akzeptor-Abstand innerhalb des Moleküls

Den ungefähren Abstand zwischen Dansylrest und PTCDI-Chromophor erhält man aus einer, mittels der AM1-Methode, geometrieoptimierten Struktur mit 6.6 \AA .

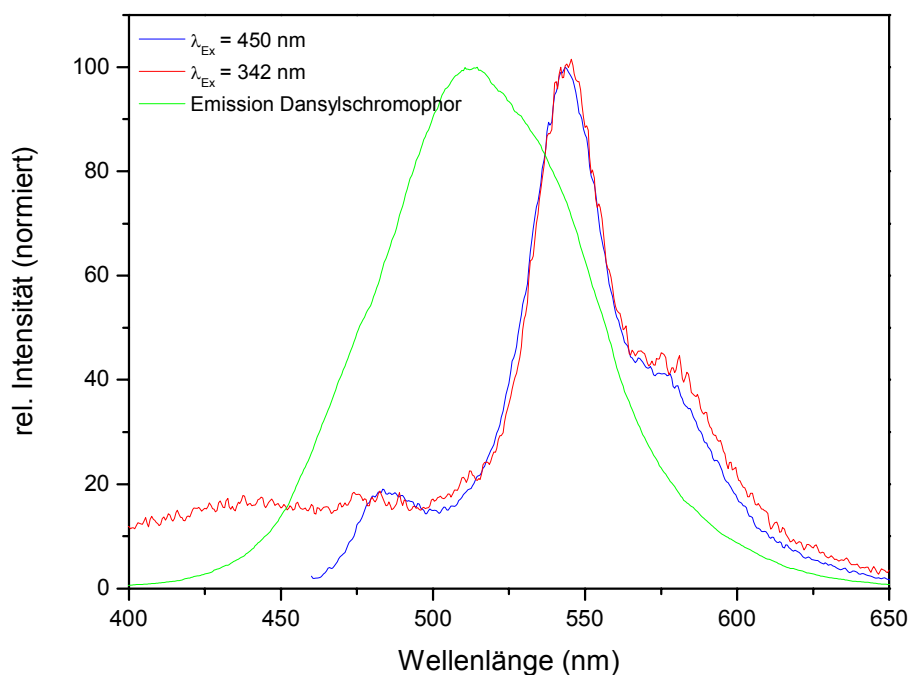
Damit ergibt sich eine Energietransferrate $k_T(r)$ von $1.98 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, welche wesentlich höher ist, als die Emissionsrate des Dansyldonors mit $1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$.

Die Effizienz des Energietransfers (E) ist der Anteil der vom Donor absorbierten Photonen, welche zum Akzeptor transferiert werden, und kann über Gleichung {12} berechnet werden.

$$E = k_T / \tau_D^{-1} + k_T \quad \{12\}$$

Für E ergibt sich somit 0.99999. Dieser Effizienzwert nahe 1 erklärt sich aus der im Vergleich zum Förster-Abstand (R_0) geringen Entfernung (r) zwischen Donor und Akzeptor im Molekül.

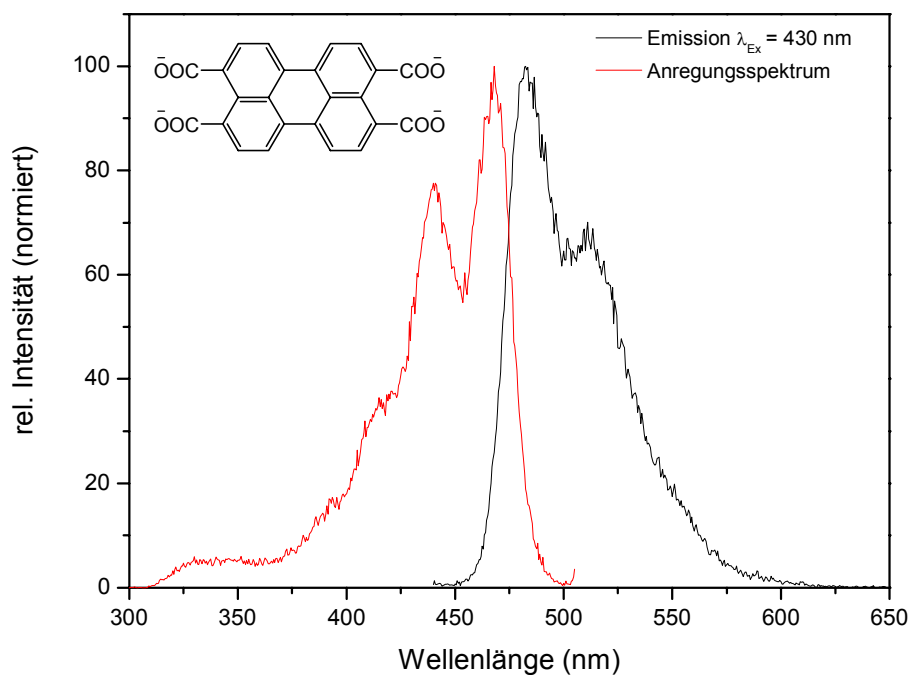
Die hohe Effizienz des Energietransfers wird experimentell durch das Fehlen einer Emissionsbande des Dansyl-Donor-Chromophors bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{Ex}} = 342$ nm bestätigt.



Spek. 4.7: Emission des Dansylchromophors ($\lambda_{\text{Ex}} = 350$ nm) in DMSO und von Verbindung **6** bei $\lambda_{\text{Ex}} = 342$ nm und $\lambda_{\text{Ex}} = 450$ nm in DMSO/Wasser (9:1)

Bis auf eine leicht erhöhte Emission im Bereich 400-460 nm gibt es auch bei $\lambda_{\text{Ex}} = 342$ nm keinen Unterschied zwischen der Fluoreszenzbande von Verbindung **6** und der Emissionsbande eines reinen PTCDI-Chromophors. Die Emissionsbande des Dansyl-Chromophors ist fast vollständig gelöscht.

Die Fluoreszenzbande bei etwa 470 nm bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{Ex}} = 450$ nm, stammt von Resten der Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure, welche noch als Rückstand der basischen Aufarbeitung im Farbstoff enthalten war.



Spek. 4.8: Anregungs- und Emissionsspektrum des Perylentetracarboxylates in Wasser

Resonanz-Energie-Transfer innerhalb Verbindung **6**:

Verbindung	τ_D [ns]	Abstand D-A [Å]	R_0 [Å]	$J(\lambda)$ [nm ⁴ M ⁻¹ cm ⁻¹]	k_T	E
6	10	6.6	50.4	2.2×10^{15}	1.98×10^{13}	0.99999

Tabelle 4.11

4.6 Komplexbildung mit Cu²⁺-Ionen

4.6.1 Wechselwirkung von Cu²⁺-Ionen mit 2-Amino-5-(5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)hexansäure-Hydrobromid (23)

Es ist bekannt, dass Kupfer(II)-Ionen und Lysin bei höheren pH-Werten einen unlöslichen Komplex bilden^[114,115], bei dem das Kupfer(II) über die Betaingruppen zweier Lysinmoleküle gebunden ist.

Auch bei Verbindung **23** ist schon bei pH > 3.5 eine Niederschlagsbildung zu erkennen, die eine genaue fluoreszenzspektroskopische Analyse unmöglich macht. Durch die Niederschlagsbildung kommt es zu Streustrahlung welche, die gemessenen Emissionswerte verfälscht. Dennoch konnten auch bei pH < 3.5 eine Fluoreszenzminderung und eine bathochrome Verschiebung des Maximums im Anregungsspektrum nachgewiesen werden.

Die Niederschlagsbildung und die Rotverschiebung des Maximums im Anregungsspektrum, sprechen beide für die Ausbildung eines Kupferkomplexes. In Anlehnung an andere, schon bekannte Lysin-Kupfer-Komplexe, ist auch hier ein Komplex mit einem Cu²⁺-Ion als Zentralmetall und zwei 4,5-DMPI als Liganden, die über die Betainstruktur der Imidseitenkette an das Kupfer(II)ion gebunden sind, wahrscheinlich.

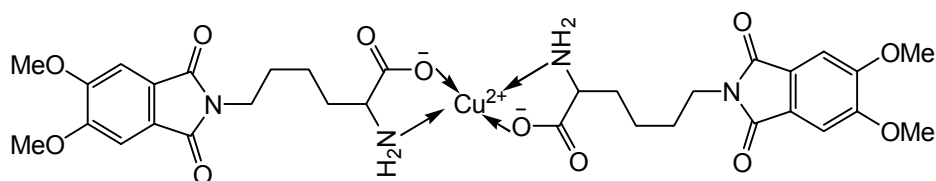


Abb. 4.28

Wechselwirkung mit Cu²⁺ bei veränderlichem pH (pH 2.66-3.24):

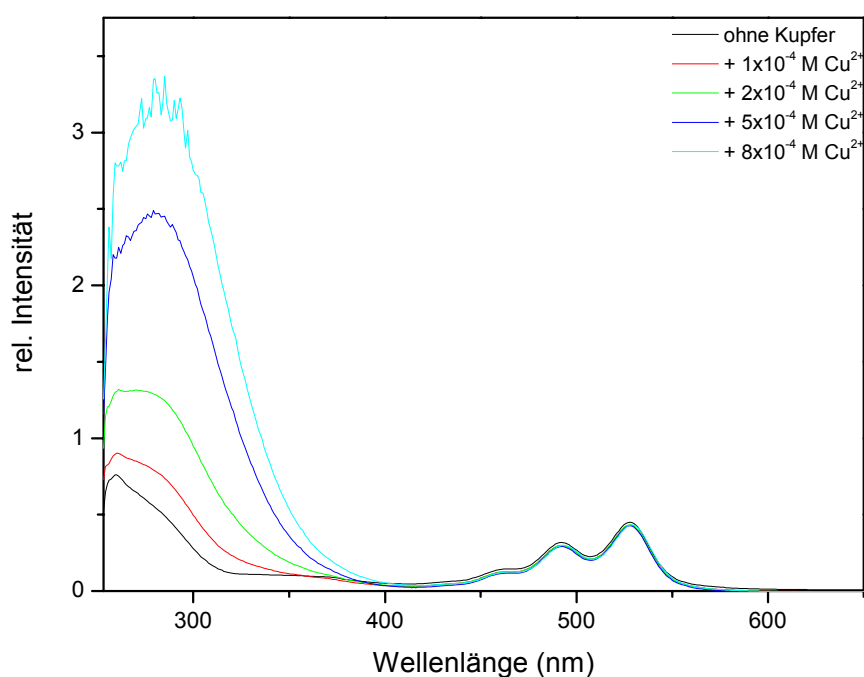
Verbindung	Lösung nach Zugabe von 0.05 M CuCl ₂ (pH 2.66)	Shift des Anregungsmaximums
19	74 %	+12 nm

Tabelle 4.12

4.6.2 Wechselwirkung von Cu^{2+} -Ionen mit N,N'-Bis[(5-Dimethylamino-naphthalin-1-sulfonyl)-aminoethyl]-perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimid (**6**)

Zugegebene Cu^{2+} -Ionen wechselwirken nur mit dem Dansylchromophor in Verbindung **6**. Sowohl die Emission als auch die Absorption des PTCDI-Chromophors bleiben unbeeinflusst von der Cu^{2+} -Ionenkonzentration.

Die Absorption des Dansylchromophors bei ca. 340 nm wird bei Wechselwirkung mit Cu^{2+} -Ionen hypsochrom auf ca. 300 nm verschoben und steigt deutlich an. Dies wird durch Absorptionsmessungen von *Prodi*^[113], sowie *Kimura* und *Koike*^[116] an zwei unterschiedlichen und von Verbindung **6** verschiedenen Dansylchromophoren bestätigt.



Spek. 4.9: Absorption von Verbindung **6** in Abhängigkeit der Cu^{2+} -Konzentration

Vergleicht man die relativen Intensitäten der Absorptionsbanden miteinander, so hat die Bande bei etwa 300 nm ein ϵ von über $200000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die wachsende Bande bei 300 nm überlagert die Absorption des Dansylchromophors bei 342 nm, so dass eine Veränderung dieser Bande nicht beobachtet werden konnte.

Im Anregungsspektrum (**Spektrum 3.37**) sieht man jedoch eine bathochrome Verschiebung des Maximums bei 342 nm, auch hier verändert sich die Lage der Banden des PTCDI-Chromophors nicht.

Bathochrome Verschiebung der Anregungsmaxima von Verbindung **6**:

Emissionswellenlänge [nm]	Verschiebung des Maximums [nm]
550	18

Tabelle 4.13

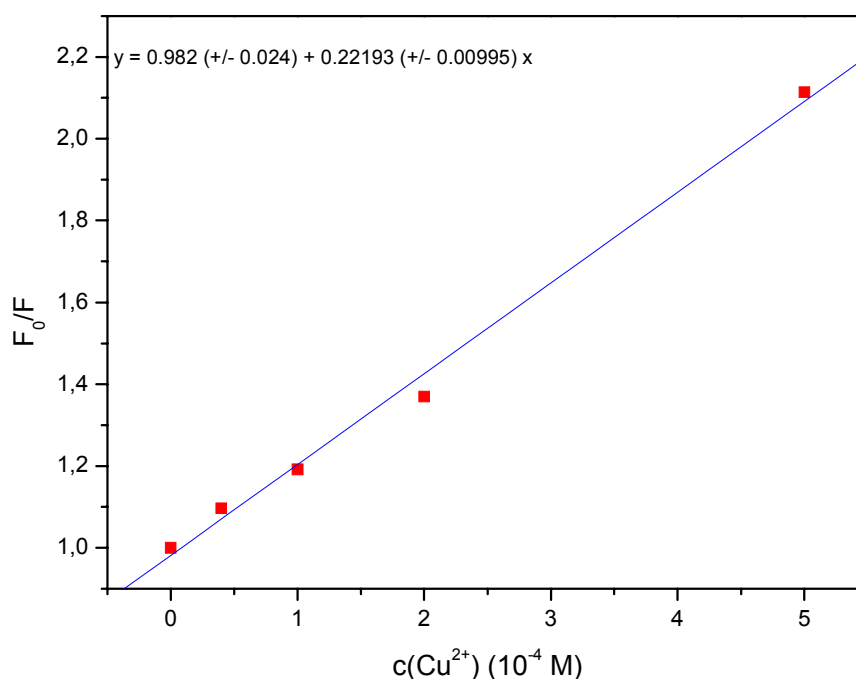


Abb. 4.29: Stern-Volmer-Plot der Löschung der Fluoreszenz von Verbindung **6** in Abhängigkeit der Cu²⁺-Ionenkonzentration

Aus dem Stern-Volmer-Plot ergibt sich eine Löschkonstante K_Q von 2219.3 M^{-1} . Im Vergleich zu der Löschkonstante, welche sich bei der Löschung durch Dimethylsulfid ergab ($K_D = 41.92$) ist sie etwa 50 mal höher.

Es nimmt zwar die Fluoreszenz des ganzen Moleküls ab, aufgrund des sehr effektiven Resonanz-Energie-Transfers vom Dansyl-Chromophor zum PTCDI-Chromophor und der oben erwähnten Unabhängigkeit der PTCDI-Absorption und Emission von der Cu^{2+} -Konzentration erfolgt die Löschung der Fluoreszenz jedoch wahrscheinlich nur durch Depopulation des angeregten Zustandes des Dansyl-Chromophors.

Berechnet man nun k_q nach Gleichung {1} und setzt für τ_0 die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes des Dansylchromophors ein, so ergibt sich:

$$k_q = 2.2 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Die hohen Werte für K und k_q , lassen darauf schließen, dass nicht diffusionskontrollierte Löschung, sondern vielmehr statische Löschung durch Bildung eines Komplexes die Ursache für die Fluoreszenzabnahme ist. Die Annahme der Bildung eines nichtfluoreszierenden Komplexes von Verbindung **6** mit Cu^{2+} wird auch durch die vorangegangenen Messergebnisse gestützt, ebenso wie durch die Literatur über das Komplexieren von Kupfer(II) und Dansylliganden^[34, 82, 83, 113, 116].

Bei Dansylsulfonamidkomplexen koordiniert das Kupfer(II) sich über die freien Elektronenpaare von Stickstoffatomen in der Sulfonamidkette, der Stickstoff in der Sulfonamidgruppe ist in jedem der erwähnten Fälle^[34, 82, 83, 113, 116] an der Komplexbindung beteiligt.

Löschungskonstante von **6** bei Wechselwirkung mit Cu^{2+} :

Verbindung	K_Q
6	2219.3 M^{-1}

Tabelle 4.14

Über Anordnung und Liganden-Metall-Verhältnis kann keine Aussage getroffen werden. Das Molekülgerüst von Verbindung **6** besitzt sechs Stickstoffatome mit freien Elektronenpaaren. Eine Wechselwirkung zwischen dem Stickstoff der Imidgruppe und dem Kupfer(II) kann ausgeschlossen werden, da dies sowohl Fluoreszenz als auch Absorption des PTCDI-Chromophors beeinflussen würde.

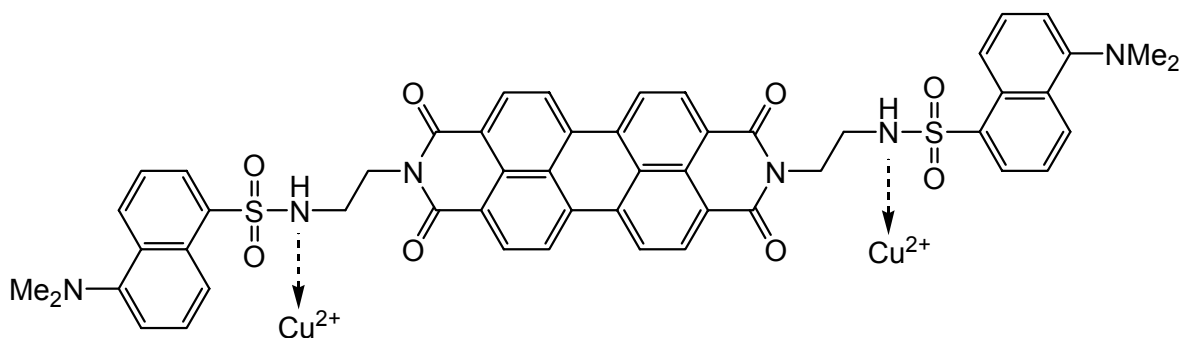


Abb. 4.30: Mögliche koordinative Bindungen eines Liganden **6** zu Kupfer(II)-Ionen

Eine Wechselwirkung zwischen den Dimethylaminogruppen der Dansylchromophore ist ebenfalls sehr unwahrscheinlich, kommt sie doch bei den bisher bekannten Veröffentlichungen über Kupfer-Dansylsulfonamid-Komplexe nicht in Betracht.

Einzig das freie Elektronenpaar des Sulfonamid-Stickstoffs käme für eine Bindung zum Kupfer(II)ion in Frage, was auch durch die Struktur und Lage des Absorptionsspektrums unterstützt wird. Mögliche Wechselwirkungen zwischen den Carbonylgruppen des PTCDI-Chromophors und dem Kupfer(II) können ebenfalls aufgrund der Absorptions- und Emissionsmessdaten ausgeschlossen werden.

Die beiden Sulfonamidgruppen der Verbindung **6** liegen soweit auseinander, dass eine Koordination an dasselbe Kupfer(II)ion unwahrscheinlich ist, viel wahrscheinlicher ist, dass Bindungen zu zwei Kupfer(II)-Ionen ausgebildet werden. Genaue Angaben über das Verhältnis Ligand-Kupfer(II) in dem angenommenen Komplex können jedoch nicht gemacht werden.

4.6.3 Wechselwirkung von Cu²⁺-Ionen mit 5-Dimethylaminonaphthalin-1-sulfonsäure[2-(5,6-dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)-ethyl]-amid (**19**)

Die Löschung der Fluoreszenz von Verbindung **19** beginnt bei einer Cu²⁺-Ionenkonzentration von ca. 40 μM und verläuft linear zur Kupfer(II)-Konzentration. Aus dem Stern-Volmer-Plot ergibt sich ein K_Q von 942.8 M⁻¹ (± 26.9).

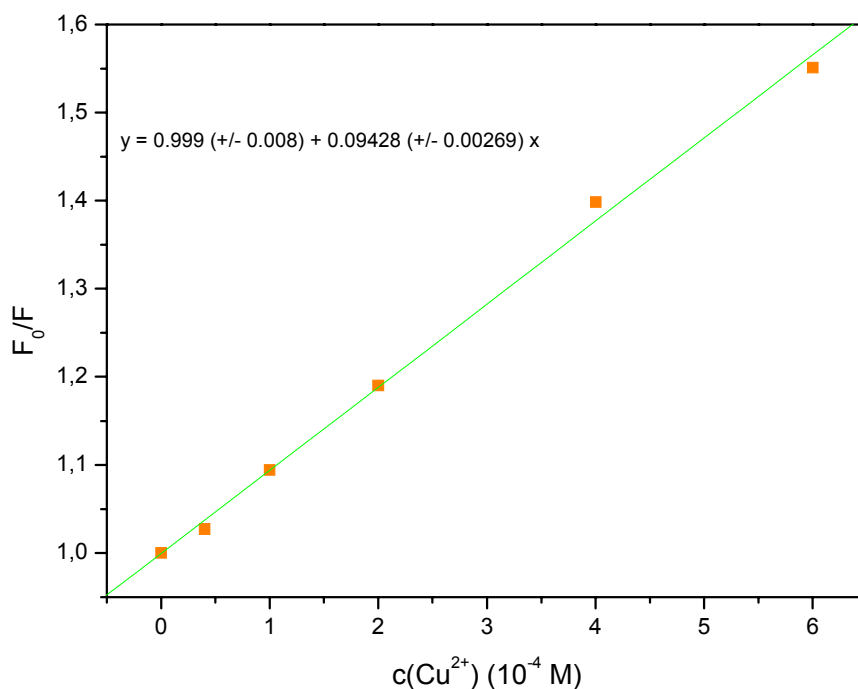


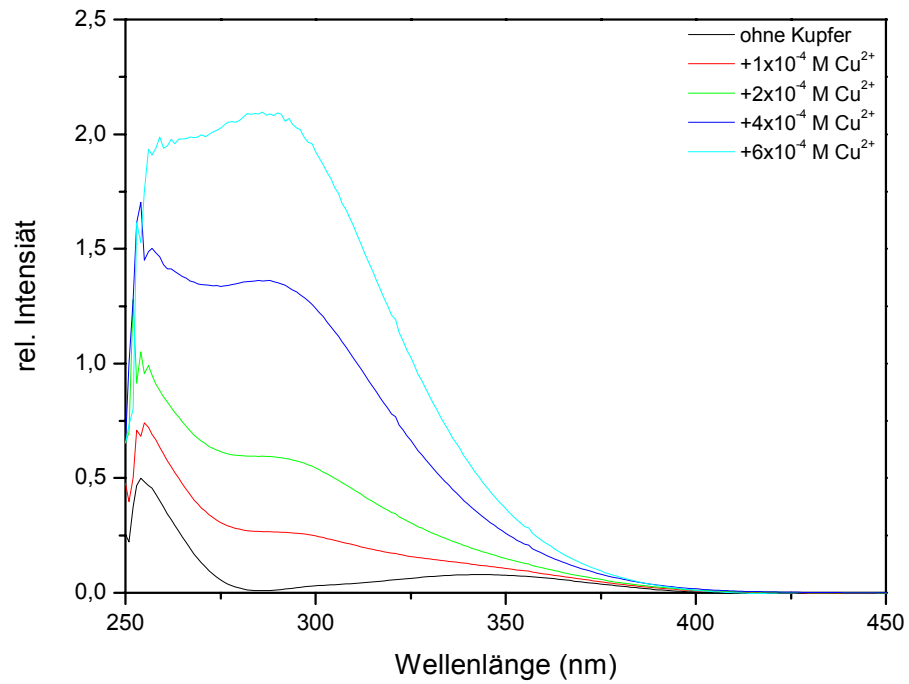
Abb. 4.31: Stern-Volmer-Plot der Fluoreszenz von Verbindung **19** in Abhängigkeit der Cu^{2+} -Konzentration

Löschungskonstante bei Wechselwirkung mit Cu^{2+} :

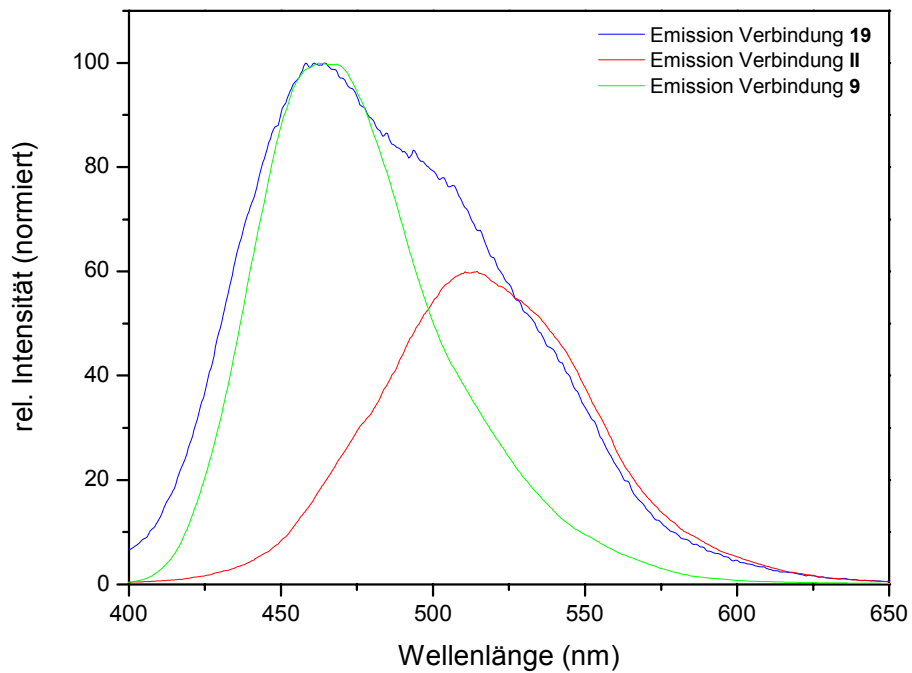
Verbindung	K_Q
19	942.8 M^{-1}

Tabelle 4.15

Damit ergibt sich ähnlich K_Q für Verbindung **6** (**Abschnitt 4.6.2**) ein in etwa 20fach höherer Wert für die Löschungskonstante als bei der diffusionskontrollierten Löschung von Verbindung **9** durch Dimethylsulfid. Ein statischer Lösungsmechanismus der Fluoreszenz durch Kupfer(II) ist also auch bei Verbindung **19** wahrscheinlich. Die für die Wechselwirkung von Dansylsulfonamid und Cu^{2+} -Ionen charakteristische starke Absorptionsbande bei ca. 300 nm kann auch hier beobachtet werden. Die Bande ist jedoch so stark, dass sie eventuelle Veränderungen der Absorptionsbande bei 350 nm verdeckt.



Spek. 4.10: Absorptionsspektrum von Verbindung **19** in Abhängigkeit der Kupfer(II)-Konzentration



Spek. 4.11: Emissionsspektrum von Verbindung **19** im Vergleich zu den Spektren der Chromophore **II** und **9**

Aufgrund der Struktur des Emissionsspektrums können die Chromophore des Moleküls nicht komplett einzeln angeregt bzw. ihr Anregungsspektrum gemessen werden. Für das vorwiegend dem Dansylchromophor entsprechende Anregungsspektrum (**Abbildung 3.41**, $\lambda_{Em} = 550$ nm) erkennt man eine deutliche Abnahme der Bande um 300 nm und eine bathochrome Verschiebung der Bande um 350 nm. Das Anregungsspektrum bei $\lambda_{Em} = 470$ nm (**Abbildung 3.42**) stammt nach der Verteilung der Emissionsbanden in der Hauptsache vom 4,5-DMPI-Chromophor, und auch hier ist eine bathochrome Verschiebung zu beobachten.

Verschiebung des Maximums bei ca. 350 nm im Anregungsspektrum von Verbindung **19**:

$\lambda_{Em} = 470$ nm	$\lambda_{Em} = 550$ nm
Verschiebung von 345 nm auf 357 nm +12 nm	Verschiebung von 344 nm auf 355 nm + 11 nm

Tabelle 4.16

Dieselbe Bandenlage und auch die gleiche Verschiebung dieser Bande im Anregungsspektrum lassen vermuten, dass es sich hierbei um die Wechselwirkung desselben Chromophores mit dem Kupfer(II)-Ion handelt.

Wie bei Verbindung **6** ist auch hier eine Koordination über das freie Elektronenpaar des Sulfonamidstickstoffes wahrscheinlich, eine Wechselwirkung des 4,5-DMPI-Chromophors kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

4.7 Photoreaktion von 4,5-Dimethoxyphthalimiden

4.7.1 Photoreaktion von säuresubstituierten 4,5-Dimethoxyphthalimiden

Mit Ausnahme von Verbindung **10** konnten alle belichteten Carbonsäure-substituierten 4,5-DMPI zu etwa 80% nach der Belichtung reisoliert werden. Dabei war die Menge an reisolierter Ausgangsverbindung beinahe unabhängig von der Belichtungsdauer oder der Frequenz des eingestrahlteten Lichtes.

Isolierte Ausgangsverbindungen nach der Belichtung der aliphatischen (5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)carbonsäuren :

n	Belichtungszeit (300 nm)	Isolierte Ausgangsverbindung	Belichtungszeit (350 nm)	Isolierte Ausgangsverbindung
2	23 h	84 %	24 h	82 %
3	16 h	83 %	22 h	84 %
3	-	-	50 h	79 %
5	-	-	12 h	78 %

Tabelle 4.17

Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen ergaben, dass ein photoinduzierter Elektronentransfer zwischen der deprotonierten Carboxylgruppe und dem 4,5-Dimethoxyphthalimid-Chromophor stattfindet, mögliche PET-Produkte wären das Decarboxylierungsprodukt und das Cyclisierungsprodukt.

Dünnschichtchromatographische Analysen ergaben für jede Reaktion neben der Ausgangsverbindung drei Reaktionsprodukte. Die Trennung der Ausgangsverbindung von den restlichen Reaktionsprodukten war durch Ausschütteln mit Essigester bei verschiedenen pH-Werten (erst basisch, dann sauer) möglich.

Die Trennung der drei weiteren Reaktionsprodukte war in den meisten Fällen möglich, eine genaue Analyse scheiterte jedoch an den zu geringen Mengen.

NMR-Spektroskopische Analysen der noch nicht vollständig getrennten Reaktionsprodukte lassen für eines der drei Produkte das Decarboxylierungsprodukt vermuten.

4.7.1.1 Belichtungsexperiment von 4-(5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)buttersäure (12) mit Triplett-Sensibilisator

Nach Belichtung von Verbindung **12** in Aceton/Wasser (1:1) mit Zusatz von Benzoylbenzoesäure als Triplettensensibilisator gelang mit 93% eine fast vollständige Rückgewinnung der Ausgangsverbindung.

Anders als bei den Versuchen ohne Triplettensensibilisator konnten durch DC-Analyse kein weiteres Reaktionsprodukt nachgewiesen werden.

4.7.1.2 Vermutlicher Reaktionsmechanismus bei der Belichtung von 4,5-Dimethoxyphthalimiden

Untersuchungen bei Phthalimiden haben gezeigt, dass die Decarboxylierung und die Cyclisierung der Carbonsäure-substituierten Derivate über ein Triplett-Biradikal ablaufen^[117]. In Anbetracht der relativ hohen Quantenausbeuten bei den Carbonsäure-substituierten 4,5-Dimethoxyphthalimiden und einer fehlenden bathochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima bei Fluoreszenzlöschung haben die untersuchten 4,5-Dimethoxyphthalimide nur relativ geringe ISC-Raten.

Die fast vollständige Rückgewinnung der Ausgangsverbindung nach Belichtung mit einem Triplett-Sensibilisator, sowie das Fehlen analytischer Hinweise auf andere Reaktionsprodukte lassen den Schluss zu, dass die 4,5-Dimethoxyphthalimide, anders als die oben erwähnten Phthalimide, ausschließlich über den angeregten Singulett-Zustand reagieren.

Die geringen Umsatzraten, trotz sehr starker Löschung der Fluoreszenz der deprotonierten Form durch PET, lassen auf einen schnellen Elektronenrücktransfer (ERT) schließen.

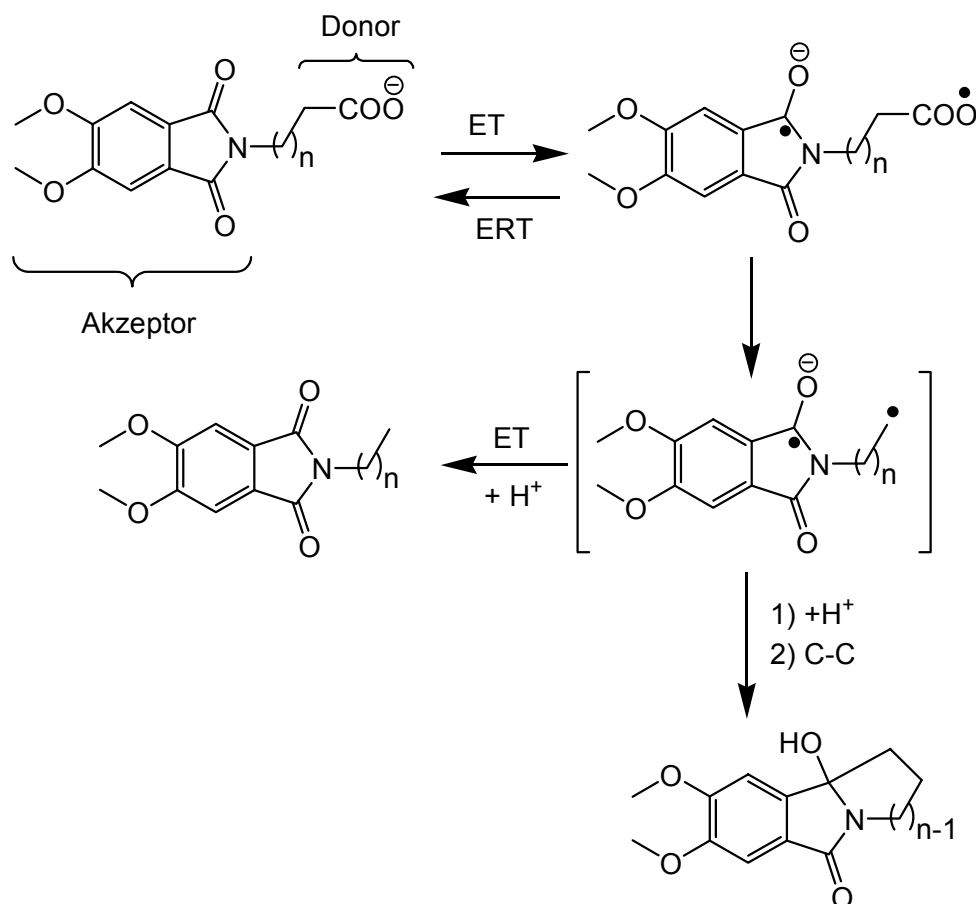


Abb. 4.32: Mögliche Reaktionswege eines angeregten 4,5-Dimethoxyphthalimids

4.7.1.3 Photodecarboxylierung von Verbindung 10a in Aceton/Wasser

Im Unterschied zu den anderen untersuchten Carbonsäure-substituierten 4,5-DMPI hat Verbindung **10** einen 100%igen Umsatz nach 22 Stunden Belichtung bei 350 nm.

Als einziges Produkt konnte das Decarboxylierungsprodukt in 48%iger Ausbeute isoliert werden, andere Produkte waren nicht näher bestimmbar. Vermutlich handelt es sich bei ihnen um Photolyseprodukte.

Die PET induzierte Photodecarboxylierung ist für die Phthalimidchromophore schon längere Zeit bekannt^[118,119], dabei nimmt die Decarboxylierung von α -ständigen Carbonsäuren eine Sonderrolle ein:

Sie läuft schneller ab als Decarboxylierungen von β -ständigen oder noch weiter von der Carbonylgruppe des Imides entfernten Carbonsäuregruppen, und läuft vermutlich über den Singulett-Zustand ab^[120], während die Decarboxylierung der anderen Carbonsäuren bei den Phthalimiden über den Triplett-Zustand ablaufen.

Geringe Spuren von PDC-Produkten bei den längerkettigen Carbonsäure-substituierten 4,5-DMPI, werden aufgrund des Triplettexperimentes einer Reaktion über den angeregten Singulett-Zustand zugeschrieben. Entscheidend scheint bei der α -Decarboxylierung der wesentlich schnellere Reaktionsablauf zu sein.

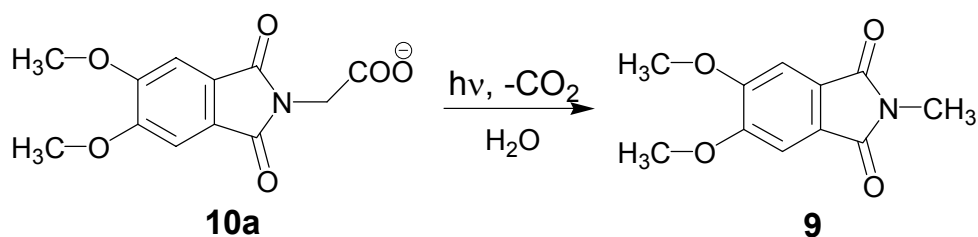


Abb. 4.33

4.7.2 Photoreaktion von 5,6-Dimethoxy-2-(3-Methylsulfanylpropylen)-isoindol-1,3-dion (17)

Das Konzept der elektronentransfer-initiierten Makrocyclisierung wurde für Thioalkyl-substituierte Phthalimide von *Kanaoka*^[121a-d] und seinen Mitarbeitern entwickelt, und beschreibt eine Wasserstoffabstraktion am dem Schwefel benachbarten Kohlenstoff mit nachfolgender Zyklisierung.

Wie schon bei den Carbonsäure-substituierten 4,5-DMPI entstand auch bei der Belichtung der Thioalkyl-substituierten Verbindung **17** kein Cyclisierungsprodukt, sondern es ergaben sich sowohl unter Schutzgas, als auch im Gleichgewicht mit der Umgebungsluft nur Oxidationsprodukte.

Bei Belichtung in Chloroform und im Gleichgewicht mit der Umgebungsluft bildete sich nach 20 Stunden in 95%iger Ausbeute die Sulfoxid-Form der Ausgangsverbindung. In Benzol und unter Stickstoffstrom bildeten sich drei verschiedene Oxidationsprodukte, diese konnten mittels NMR-Spektroskopie als ein Sulfoxid-, Sulfdioxid- und ein Aldehydderivat des 4,5-Dimethoxyphthalimides identifiziert werden.

Ausbeute und Schmelzpunkte der isolierten Reaktionsprodukte:

Verbindung	Schutzgas	Smp. [°C]	Ausbeute [%]
24	-	188-190	95
24	Stickstoff	189-192	53
25	Stickstoff	179-182	28
26	Stickstoff	198-203	5

Tabelle 4.18

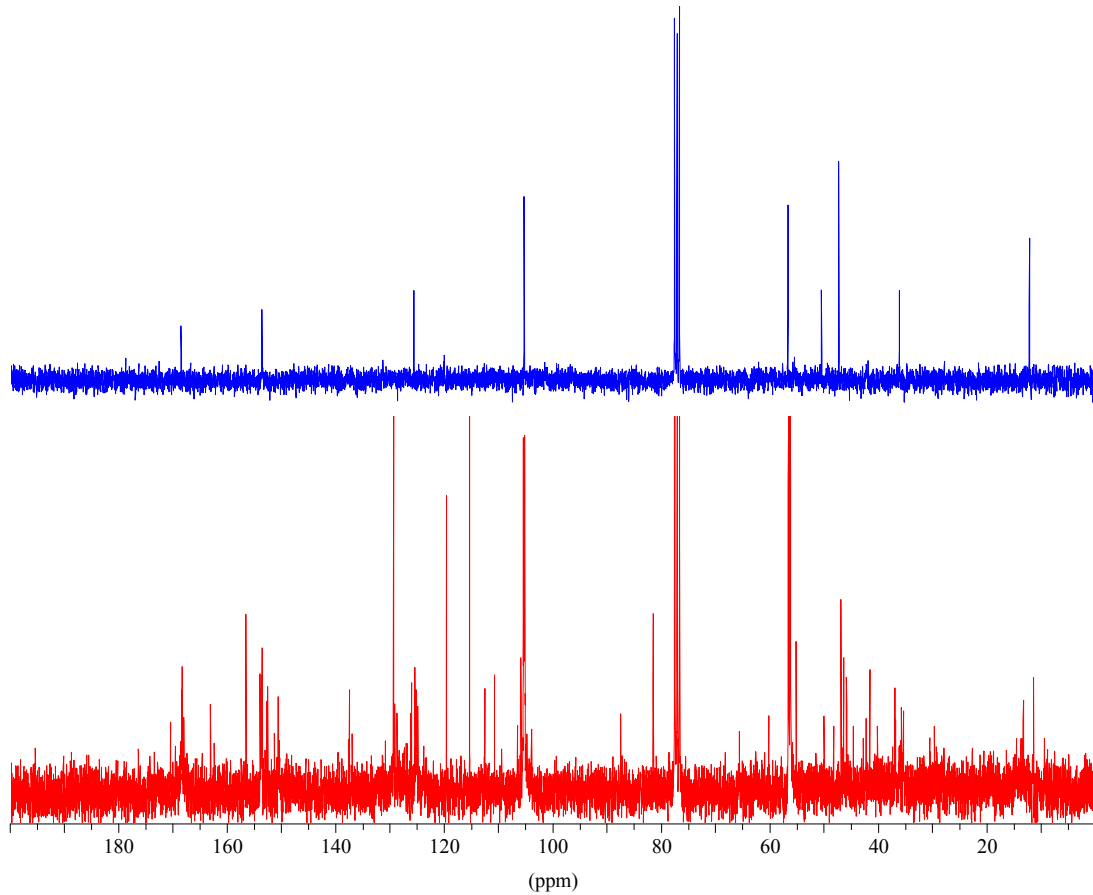
Warum es bei der Belichtung in Benzol und unter Schutzgas zu einer stärkeren Oxidierung des thioalkyl-substituierten 4,5-Dimethoxyphthalimides gekommen ist, konnte nicht geklärt werden.

4.7.3 Photochemie von (2-Diethylamino-ethyl)-5,6-dimethoxy-isoindol-1,3-dion (18)

Wie von *Coyle*^[70] und Mitarbeitern für ein dem (2-Diethylamino-ethyl)-5,6-dimethoxy-isoindol-1,3-dion (**18**) ähnlichen 4,5-Dimethoxyphthalimid veröffentlicht, kommt es auch bei Verbindung **17** wahrscheinlich zu einer Cyclisierung. Durch das aliphatische System der Imdiseitenkette kann es jedoch anders als bei dem von *Coyle* untersuchten System zu einer Reihe von photo-reduktiven oder -oxidativen Prozessen kommen, was sich auch in der Vielzahl von Reaktionsprodukten zeigt.

Die Anzahl der Produkte und ihre geringen Mengenanteile verhinderten eine Trennung und genaue Analyse, daher stützen sich alle Ergebnisse auf die Interpretation des Roh-¹³C-NMR-Spektrums im Vergleich mit berechneten chemischen Verschiebungen einiger angenommener Reaktionsprodukte.

Ein Vergleich des ¹³C-NMR-Spektrums der Ausgangsverbindung zeigt das Entstehen neuer Signale im Bereich von 80 –105 ppm, welche typisch für Cyclisierungsprodukte sind und eine gute Übereinstimmung mit den erwarteten Signalen für die in **Abbildung 4.34** dargestellten Verbindung zeigten.



Spek. 4.12: Vergleich des ^{13}C -NMR-Spektrums vor und nach der Belichtung

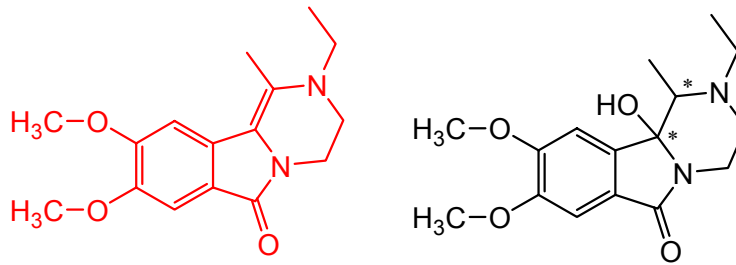


Abb. 4.34: Angenommene Struktur der Photocyclisierungsprodukte

Charakteristische ^{13}C -NMR-Peaks der Photocyclisierungsprodukte:

Verbindung	^{13}C -NMR
Alken	^{a)} 163.1; 119.6; 103.4
Hydroxyamid	^{b)} 87.4; 65.5

Tabelle 4.19 ^{a)}chemische Verschiebung der Kohlenstoffe der Carbonylgruppe und der neugebildeten Doppelbindung ^{b)}chemische Verschiebung des COH-Kohlenstoffes und des CH-Kohlenstoffes

4.8 Auswirkungen auf Fluoreszenz und Absorption durch Veränderung des 4,5-DMPI-Chromophorsystems

Im Hinblick auf die Darstellung von Dialkoxyphthalimiden als Sensoren in heterogenen Systemen wurde die Auswirkung der Kettenverlängerung der Alkylketten an den Ethergruppen untersucht.

Über das „sanfte“ Demethylieren der Methoxygruppen mit BBr_3 und eine erneute Etherdarstellung mittels einer Williams'schen Ethersynthese nach *Allen* und *Gates*^[93] gibt es einen relativ einfachen Weg den Chromophor an andere Moleküle zu binden.

In der Vorschrift von *Allen* und *Gates* erfolgt direkt die Umsetzung mit 2 eq. Alkylhalogeniden zur Dialkoxyverbindung. Bei der Veretherung des 4,5-Dihydroxyphthalimids verlief die Bildung der ersten Ethergruppe reibungslos und es konnte Verbindung **21** in guter Ausbeute elementaranalysenrein dargestellt werden. Die Substitution der zweiten Hydroxygruppe durch eine Alkoxygruppe konnte jedoch nicht analysenrein vollzogen werden, auch wenn es NMR-spektroskopische Anhaltspunkte gibt, dass die Dialkoxyverbindung (**27**) gebildet wurde.

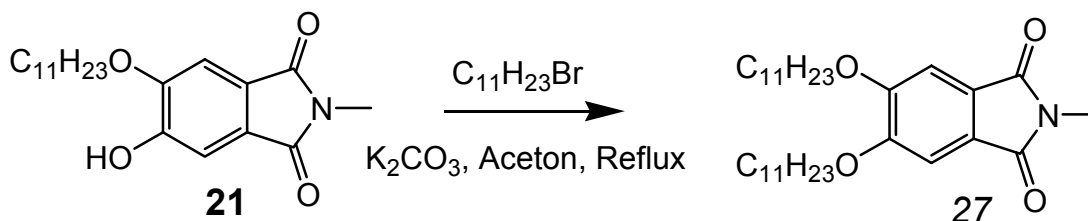


Abb. 4.35:

Verbindung **21** ist stark fluoreszierend und sehr gut löslich in unpolarem Lösungsmittel, die für die 4,5-Dimethoxyphthalimid charakteristische Absorptionsbande bei ca. 350 nm ist hypsochrom verschoben auf 337 nm, das Fluoreszenzmaximum in Methylenchlorid liegt mit etwa 450 nm im gleichen Bereich wie das von Verbindung **9**.

Vergleich der Absorption und Emission von Verbindung **21** und **9** in CH_2Cl_2 :

Verbindung	Absorptionsmaximum [nm]	Emissionsmaximum [nm]
9	345	449
21	337	450.5

Tabelle 4.20

5 Ausblick

Alle in dieser Arbeit untersuchten Carbonsäure-substituierten 4,5-Dimethoxyphthalimide sind aufgrund ihrer starken Fluoreszenz und ihres pH-Wert-abhängigen Fluoreszenzverhaltens sowie des großen Stokes' Shifts geeignete pH-Sensoren. Die Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften des Chromophors ändern sich mit Verlängerung der Alkylkette der Ethergruppen nur geringfügig.

Bindet man den Chromophor über die Ethergruppen an ein Polymer, steht ein heterogenes Sensorsystem zur Verfügung, dessen Fluoreszenz nicht durch unterschiedliche Löslichkeiten im umgebenden Medium beeinflusst wird. Bei der Wahl des Polymergerüsts sollte jedoch darauf geachtet werden, dass potentielle Elektronendonoren nicht zu nahe am Chromophor liegen, da sonst der Verlust der Fluoreszenzeigenschaften möglich ist.

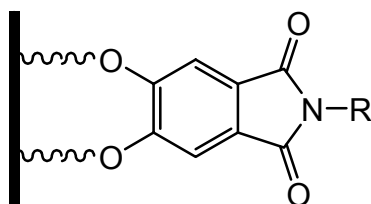


Abb. 5.0

Gibt es auch bei den festphasengebundenen 4,5-Dialkoxypthalimiden eine Fluoreszenzlöschung in einem pH-Bereich, der mit dem pK_S -Wert der unphthaloylierten Aminosäure korreliert, kann eine verschlechterte Löslichkeit als Lösungsgrund genauso ausgeschlossen werden wie eine Aggregatbildung, vielmehr wäre eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung oder die Protonierung der Carbonylfunktion des Chromophors wahrscheinlich. Möglicherweise steht so ein fluoreszenzspektroskopischer Weg zur pK_S -Wert-Bestimmung von Aminosäuren offen.

Nach Aufklärung photophysikalischer Daten wie Reduktionspotential und mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes, können eine Reihe thermodynamischer und kinetischer Messdaten genauer interpretiert und ausgewertet werden, wie z.B. die bimolekulare Löschkonstante bei intermolekularer Wechselwirkung mit Elektronendonoren (Sulfiden, Aminen usw.).

Für die Photochemie der 4,5-Dimethoxyphthalimide gibt es eine Vielzahl von Modifikationsmöglichkeiten des Chromophorsystems, so ist bisher nur die Photoreaktivität aliphatisch substituierter 4,5-Dimethoxyphthalimide untersucht worden, bei der ein schneller Elektronenrücktransfer die Cyclisierung vollständig und die Decarboxylierung beinahe vollständig verhindert.

Das belichtete Aminosubstituierte 4,5-DMPI erwies sich als zu photolabil und es entstanden zu viele Nebenprodukte. *Coyle*^[70] wählte deshalb ein Amin, welches sich in einen Ring eingebunden konjugiert zu einem aromatischen System befand. In einem dimethoxyphthaloylierten Anthranilsäureamid wäre die Aminogruppe vielleicht genügend photostabil und auch dem Chromophor räumlich nahe genug, um zu cyclisieren.

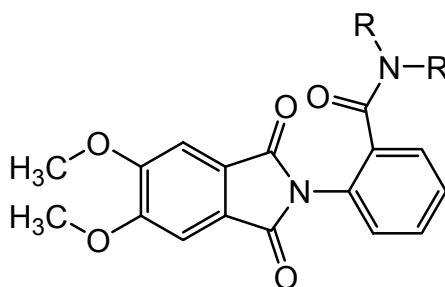


Abb. 5.1

Auch andere Imidseitenketten wie Thioester könnten sich aufgrund des Schwefelatoms photoreaktiver zeigen und so die Synthese neuer Verbindungen ermöglichen.

Ebenso unbekannt ist der Einfluss des Metallkations auf die Photoreaktivität bei 4,5-Dimethoxyphthalimiden. Das Kaliumkation wurde gewählt, weil es bei den Photoreaktionen der unsubstituierten Phthalimide zu den bisher besten Ausbeuten an Photocyclisierungsprodukten führte, es gibt jedoch keine Gründe anzunehmen das sich dies bei den Dimethoxyphthalimiden genauso verhält.

Perylen-3,4,9,10-tetracarboxydiimide sind eine vielseitig einsetzbare und in ihren photophysikalischen Eigenschaften gut erforschte Verbindungsklasse. Ein großer Nachteil der meisten Perylen-3,4,9,10-tetracarboxydiimide ist ihre schlechte Löslichkeit. Langkettige Aliphate als Imidseitenkette erhöhen die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln und mit den Sulfonsäure-substituierten PTCDI gibt es Verbindungen, die sehr gut wasserlöslich sind. Gelingt es sie hochrein herzustellen, so steht mit ihnen ein leistungsfähiges Fluoreszenzsensorsystem zur Verfügung, welches möglicherweise in physiologischer Umgebung eingesetzt werden kann, wobei das Ausbilden von Aggregaten in Wasser jedoch ein Problem darstellt.

Durch die Möglichkeit das Perylen-3,4,9,10-tetracarboxydiimid asymmetrisch zu substituieren, ist es auch hier möglich festphasengebundene Sensorsysteme darzustellen.

Mit dem Dansylchromophor und dem PTCDI-Chromophor besitzt das bisdansylierte Perylen-3,4,9,10-tetracarboxydiimid ein Absorptionsvermögen von ca. 280 nm bis etwa 540 nm. Die Absorption und das hohe Überlappungsintegral macht es zu einem möglichen Baustein sogenannter „light harvesting“-Systeme, welche Anwendung in der Photonik und Solarzellenherstellung finden. Über ein asymmetrisch substituiertes Perylentetracarboxydiimid wäre die Bindung zu einem weiteren Chromophor möglich^[124, 125, 126] um das Absorptionsspektrum über den Bereich des sichtbaren Lichts zu erweitern.

Die Sensitivität auf andere Metallionen wie Zink und Cobalt ist ein weiterer interessanter Aspekt. Ist die Wechselwirkung mit Cu^{2+} -Ionen vielleicht selektiv? Oder wechselwirkt eines der anderen Metalle nicht mit Dansylchromophor sondern mit dem PTCDI-Chromophor?

Aufgrund der Bindung des Kupfers über den Stickstoff des Sulfonamids ist die Bindungsstärke wahrscheinlich pH-Wert-abhängig und somit auch das Absorptions- und Fluoreszenzverhalten des Moleküls.

6 Experimentalteil

6.1 Allgemeines

6.1.1 Spektroskopische und analytische Methoden

Für die spektroskopischen Untersuchungen wurden folgende Geräte verwendet :

¹H-NMR Spektroskopie:

300 MHz : Bruker AC 300 F, Bruker DPX 300

Bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen diene TMS ($\delta = 0$ ppm) oder das Restprotonensignal des verwendeten Lösungsmittels als interner Standard. Als Lock-Substanz diene das Deuteriumsignal des Lösungsmittels (interner Hetero-Lock).

Als Lösungsmittel benutzt wurden CDCl₃ ($\delta = 7.24$ ppm), D₂O ($\delta = 4.65$ ppm), DMSO-d₆ ($\delta = 2.49$ ppm), Methanol-d ($\delta = 3.35, 4.78$ ppm) und Aceton-d₆ ($\delta = 2.04$ ppm). In einigen Fällen musste TFA-d zugesetzt werden, um die Löslichkeit der Analysensubstanz zu erhöhen.

¹³C-NMR-Spektroskopie:

75 MHz : Bruker AC 300 F, Bruker DPX 300

Als interner Standard diene TMS ($\delta = 0$ ppm) oder das Lösungsmittelsignal. Als Lösungsmittel benutzt wurden CDCl₃ ($\delta = 77$ ppm), DMSO-d₆ ($\delta = 39.7$ ppm), Methanol-d ($\delta = 49.2$) und Aceton-d₆ ($\delta = 29.8, 206.3$ ppm). In einigen Fällen musste TFA-d zugesetzt werden, um die Löslichkeit der Analysensubstanz zu erhöhen.

Massenspektroskopie:

Direkteinlass-Massenspektren (Elektronenstoß 20-70 eV) wurden am Finnigan MAT IncoS 50 Massenspektrometer aufgenommen. Alle Elektronen-Spray-Ionisations-Massenspektren wurden an einem Finnigan MAT 900 S gemessen.

GC/MS-Kopplung:

Die GC/MS-Kopplung (Elektronenstoß, 20-70 eV) wurden an einem Finnigan MAT Inco 50 in Verbindung mit einem Varian 3400 Gaschromatographen mit Split/Splitless Injektor und einem Elektronen-Vervielfältiger mit einer angelegten Spannung von 1200 V (EI) durchgeführt. Die GC/MS-Daten wurden mit einem Data General DG-20 erhalten. Als Kapillarsäule wurde eine SE-54-Säule (25 m Länge, 0.25 mm Innendurchmesser, 0.25 µm Filmdicke), als Trägergas He (55 kPa) verwendet.

Alternativ dazu wurde die GC/MS-Kopplung am Hewlett-Packard 5973 Mass Selective Detektor in Verbindung mit einem Hewlett-Packard 6890 Series GC System Gaschromatographen aufgenommen. Als Kapillarsäule wurde eine HP-5 MS (30 m Länge, 0.25 mm Innendurchmesser, 0.25 µm Filmdicke), als Trägergas He (55 kPa) verwendet.

IR-Spektroskopie:

Alle IR-Spektren wurden als CsI-Presslinge mit einem FT-IR Series 1600 Fourier-Transform IR-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer aufgenommen.

UV/VIS-Spektroskopie:

Die UV/VIS-Spektren wurden am Lambda 7 UV/VIS-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer oder am UV-DU800 der Firma Beckman-Coulter aufgenommen. Als Lösungsmittel diente u.a. Aceton/Wasser (1:1), Dichlormethan (Fluka, puriss. p.a.) oder Dimethylsulfoxid (Merck, p.a.).

Fluoreszenzspektroskopie:

Die Fluoreszenzspektren wurden am Perkin Elmer LS 50B aufgenommen, im Regelfall mit einer Spaltbreite von 2,5 nm bei beiden Spaltblenden. Ausnahmen werden angegeben. Als Lösemittel dienten Aceton/Wasser-Gemische (Aceton Fluka, puriss p.a.), Ethanol/Wasser-Gemische (Ethanol, Spectranal, Riedel de Häen) sowie in Einzelfällen verschiedene organische Lösemittel, die für diese Messungen angegeben werden. Zur computergestützten Auswertung der Messdaten wurde das Programm FL Winlab 3.00 benutzt.

Verwendete Messlösungen wurden durch Verdünnen einer konzentrierten Stammlösung gewonnen, um Einwägefehler möglichst gering zu halten.

pH-Wert-Messung:

Alle pH-Werte wurden mit dem WTW pH-Meter pH 538 und er WTW-Sentix-41-Meßkette gemessen. Die Pufferlösungen zur Eichung des pH-Meßgerätes stammen von der Firma Fluka.

CHN-Elementaranalysen:

Die CHN-Elementaranalysen wurden mit dem Elementar Vario EL durchgeführt.

Schmelzpunkte:

Die Schmelzpunkte wurden in einer offenen Glaskapillare mit der Ölumlaufapparatur Typ B- 535 der Firma Büchi AG bestimmt. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

6.1.2 Chromatographische Methoden

Alle als fluide Phase benutzten Lösungsmittel wurden vor der Verwendung durch Destillation gereinigt.

Dünnschichtchromatographie:

Als stationäre Phase dienten Polygram SIL G/UV₂₅₄ Fertigfolien der Firma Machery & Nagel bzw. Kieselgel 60 F₂₅₄ der Firma Merck. Alle dargestellten Verbindungen konnten mit einer UV-Lampe (254 bzw. 366 nm) sichtbar gemacht werden.

Säulenchromatographie:

Als stationäre Phase diente Kieselgel 60 M (0.04-0.063 mm, 230-400 Mesh ASTM) der Firma Machery & Nagel.

6.1.3 Präparative Methoden**Photolysen:**

Für die Bestrahlungen wurden Quarzglas- oder Pyrex[®]-Belichtungsapparaturen der Firma Normag eingesetzt. Verwendet man Pyrex[®]-Glas, so wird der Wellenbereich unter 300 nm nahezu vollständig herausgefiltert.

Die Belichtungen wurden in einem Rayonet Photochemical Reaktor RPR 208/110V (RPR-3000 Å Lampen : 8*3000 Å, ca. 800 W, λ 300±10 nm bzw. RPR-3500 Å Lampen: 8*3500 Å, ca. 800W, λ 350±10 nm^[121]) der Firma Southern New England UV Company durchgeführt.

Alternativ dazu wurden 2 Halogenstrahler der Firma Scatto mit Powerstar HQI 70W Lampen im sichtbaren Bereich ($\lambda > 400$ nm) eingesetzt.

Gase:

Als Schutzgas bei der Synthese und der Photolyse fanden Stickstoff (Linde 4.6, 5.0) und Argon (Linde) Verwendung.

Lösungsmittel und Reagenzien:

Die verwendeten Lösungsmittel wurden, wenn angegeben, nach den üblichen Verfahren gereinigt und absolutiert. Für die Belichtungen wurden ausschließlich Lösungsmittel in puriss. p.a.-Qualität der Firma Fluka eingesetzt.

Die kommerziell erhältlichen Reagenzien wurden, wenn nicht anders erwähnt, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Literaturbekannte Verbindungen wurden, falls ihre Synthese nicht beschrieben wurde, nach den angegebenen Literaturvorschriften hergestellt oder freundlicherweise von Mitarbeitern zur Verfügung gestellt.

Umsatz, Ausbeute und Fehlergrenzen:

Rohausbeuten und Umsatz bei den Belichtungsexperimenten wurden ¹H-NMR-spektroskopisch aus den Peakflächen charakteristischer Signale ermittelt. Der Fehler bei diesen Angaben liegt im Rahmen der NMR-Meßgenauigkeit bei ± 5%.

Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die NMR-reinen Verbindungen, welche durch die entsprechende Aufarbeitung erhalten wurden.

6.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von N,N'-Bis(Carboxy-alkyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimiden (AAV1)^[42,48]

In einem Rundkolben werden Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid und ein vierfacher Überschuss der Aminosäure sowie 5-10 g Imidazol zusammengegeben. Nach Zugabe einer katalytischen Menge Zn(OAc)₂ wird das Gemisch unter N₂-Atmosphäre und unter kräftigem Rühren auf 170-180°C erhitzt^[48]. Nach vier Stunden kühlt die dunkelrote Suspension auf etwa 50°C ab und wird mit 100 ml eines Wasser/Aceton oder Wasser/Ethanol-Gemisches (2:1) aufgegossen und über Nacht stehen gelassen.

Folgend wird die Suspension zweimal mit je 150 ml Wasser (pH < 4) gewaschen. Der ausgefallene rote Feststoff wird abfiltriert und für eine Stunde mit 250 ml 1% NaHCO₃-Lösung ausgekocht. Anschließend wird erneut abfiltriert und mit 200 ml eines sauren Wasser/Ethanol-Gemisches (5:1) ein letztes Mal gewaschen. Der rote Feststoff wird abfiltriert und neutral gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von N,N'-Bis(Aryl)- und N,N'-Bis(Dansylsulfonamid)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimiden (AAV2)^[48]

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid wird unter N₂-Schutzgasatmosphäre unter Zusatz einer etwa äquimolaren Menge getrockneten Zinkacetats und 5-10g Imidazol 1-2 h bei 180°C mit dem vierfachen Überschuss eines primären Amins umgesetzt. Das Kondensationsprodukt wird zur Entfernung von unumgesetzten Ausgangsverbindungen mehrfach mit 250 ml 2%iger NaHCO₃-Lösung ausgekocht. Wenn nötig erfolgte die weitere Reinigung durch Umkristallisation aus Toluol.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von N,N'-bis(Methylsulfanyl-alkyl)-perylen-3,4,9,10-tetracarboxy-diimiden (AAV3)^[48]

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid und ein vierfacher Überschuss an S-Methyl-Aminosäure wird in 15-25 ml Chinolin, unter Zusatz einer äquimolaren Menge getrocknetem Zinkacetat, suspendiert und unter N₂-Atmosphäre für 4 h auf 165-180°C erhitzt.

Die tiefrote Suspension wird mit 100 ml Wasser aufgegossen und über Nacht stehen gelassen. Anschließend wird zweimal mit je 250 ml eines angesäuerten Wasser/Ethanol-Gemisches (1:1) ausgeschüttelt. Der rote Feststoff wird abfiltriert und immer wieder in CHCl₃ aufgenommen, bis sich nichts mehr löst. Die Lösung wird filtriert über MgSO₄ getrocknet und am R.V. abdestilliert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zum Entschützen von Z-geschützten Aminosäuren, die als Perylen-3,4,9,10-tetracarboxydiimid vorliegen (AAV4)

Die Z-geschützte Aminosäure wird in 25 ml/g_(Aminosäure) 17%iger HBr-Eisessig-Lösung aufgenommen und kurz umgerührt. Dann werden einige wenige Tropfen TFA hinzugesetzt und die Suspension für eine halbe Stunde ruhen gelassen.

Der rote Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser mehrmals gewaschen, erneut abfiltriert und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet[122].

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von hydrolysestabilen 5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisoindol-2-yl-Verbindungen (AAV5)^[90]

4,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrid und 1 eq. des gewünschtenamins werden zusammengegeben und mit wenig DMF bei etwa 150°C zusammengeschmolzen. Der Schmelzkuchen wird nach dem Abkühlen auf ca. 50°C in Aceton oder Essigsäureethylester aufgenommen. Anschließend wird die gleiche Menge angesäuertes Wasser (pH 1) hinzugegeben und der ausfallende Feststoff wird sofort abfiltriert.

Ist eine weitere Reinigung nötig, so wird aus Aceton oder Essigsäureethylester umkristallisiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von hydrolyseempfindlichen 5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl-Verbindungen (AAV6)^[90]

4,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrid und 1 eq. der gewünschten Aminverbindung werden zusammengegeben und mit wenig DMF bei etwa 150°C zusammengeschmolzen. Der Schmelzkuchen wird nach dem Abkühlen auf ca. 50°C in wenig Aceton oder Essigsäureethylester aufgenommen. Die organische Phase wird nun zweimal mit je 15 ml Wasser (pH 1, HCl) ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer abgetrennt. Wenn nötig wird aus Aceton oder Essigsäureethylester umkristallisiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Photolyse von Carbonsäure substituierten 4,5-Dimethoxyphthalimiden (AAV6)

Das Carbonsäure-substituierte 4,5-Dimethoxyphthalimide wird in einem Wasser/Aceton-Lösungsmittelgemisch unter Zugabe von 0.5 eq. K_2CO_3 gelöst und unter Stickstoffatmosphäre bei 300 nm bzw. 350 nm belichtet.

Nach beendeter Belichtung wird zweimal mit je 100 ml Essigester bei pH 7-8.5 ausgeschüttelt, die organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer abdestilliert.

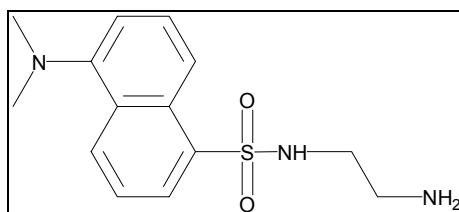
Die restliche wässrige Phase wird auf pH 1-3 angesäuert und erneut mit zweimal je 100 ml Essigester ausgeschüttelt. Beide organischen Phasen werden vereinigt und über $MgSO_4$ getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

6.3 Synthese der zu untersuchenden Verbindungen

6.3.1 Darstellung von Verbindungen zur Imidseitenkettendarstellung

Versuch 1

5-Dimethylamino-naphthalen-1-sulfonsäure-(2-amino-methyl)-amid (**I**) (StS 112)



3.67 g (13.6 mmol) Dansylchlorid wurden in 360 ml CH₃CN gelöst und auf 0°C gekühlt. Unter Rühren wurde eine 0°C kalte Lösung von 9.1 ml Ethyldiamin in 21 ml CH₃CN zugetropft. Die Mischung wird bei RT 3h gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf pH 4 angesäuert und 2 mal mit je 100 ml Diethylether ausgeschüttelt, anschließend wird mit NaOH auf pH 9 eingestellt und 2 mal mit je 100 ml Essigsäureethylester ausgeschüttelt. Die vereinigten Essigsäureethylester-Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer abdestilliert. 3.45 g (11.8 mmol) 5-Dimethylamino-naphthalen-1-sulfonsäure-(2-amino-methyl)-amid wurde als orange-gelber Feststoff dargestellt.

Ausbeute [86.7%] Literatur [73%]^[82] Smp.: 128 -130°C Lit.: 135-137 °C

¹H (CDCl₃)

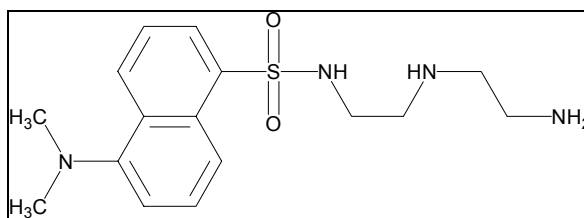
δ = 8.51 (d, 1H, J = 8.5 Hz); 8.28 (d, 1H, J = 8.7 Hz); 8.22 (d, 1H, J₁ = 7.4 Hz); 7.56-7.46 (m, 2H); 7.16 (d, 1H, J = 7.4 Hz); 2.89 (t, 2H, NCH₂, J = 5.2 Hz); 2.86 (s, 6H, N(H₃)₂); 2.67 (t, 2H, CH₂NH₂, J = 5.9 Hz) ppm

^{13}C (CDCl_3)

$\delta = 152.0$ (1C, C(1)); 134.7 (1C, C(6)), 130.4 (1C, C(5)); 129.9 (1C, C(10)); 129.6 (1C, C(9)H); 128.4 (1C, C(8)H); 123.2 (2C, C(3,7)H); 118.7 (1C, C(4)); 115.2 (1C, C(2)); 45.4 (3C, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, NCH_2); 40.8 (1C, CH_2NH_2) ppm

Versuch 2

5-Dimethylamino-naphthalene-1-sulfonsäure-[2-(2-amino-ethylamino)-ethyl]-amid (II)
(StS 150)



2.69 g (10 mmol) Dansylchlorid gelöst in 300 ml CH_3CN wurden unter Rühren, bei einer Temperatur von 0°C , zu 10.3 g (10 mmol) N^1 -(2-Aminoethyl)-ethan-1,2-diamin 21 ml CH_3CN zugetropft. Die Mischung wird bei RT 3h gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf pH 4 angesäuert und 2 mal mit je 100 ml Diethylether ausgeschüttelt, anschließend wird mit NaOH auf pH 9 eingestellt und 2 mal mit je 100 ml Essigsäureethylester ausgeschüttelt. Die Essigsäureethylester-Phase wird über MgSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer abdestilliert. 1.9 g (5.6 mmol) 5-Dimethylamino-naphthalene-1-sulfonsäure-[2-(2-amino-ethylamino)-ethyl]-amid wurden als orange-roter Feststoff dargestellt. Ausbeute: 56 % Lit.: 67 %^[83]

Smp.: $108\text{-}112^\circ\text{C}$ Lit.: $117\text{-}119^\circ\text{C}$ ^[5]/ $68\text{-}70^\circ\text{C}$ ^[84] ^1H (300 MHz, CDCl_3)

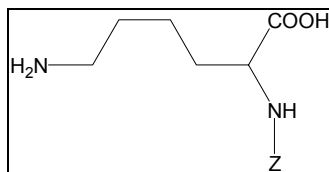
$\delta = 8.45$ (d, 1H, $J = 8.6$ Hz); 8.28 (d, 1H, $J = 8.6$ Hz); 8.17 (d, 1H, $J = 7.2$ Hz); $7.51\text{-}7.41$ (m, 2H); 7.09 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz); 3.20 (breit, 1H, CH_2NHCH_2); 2.89 (t, 2H, SO_2NHCH_2 , $J = 4.8$ Hz); 2.80 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 2.56 (t, 2H, CH_2NH , $J = 5.3$ Hz); 2.51 (t, 2H, NHCH_2 , $J = 5.3$ Hz); 2.32 (t, 2H, CH_2NH_2 , $J = 5.3$ Hz) ppm

^{13}C (75 MHz, CDCl_3)

δ = 151.8 (1C, C(1)); 134.7 (1C, C(6)); 130.1 (1C, C(5)); 129.7 (1C, C(10)); 129.5 (1C, C(9)); 129.3 (1C, C(4)); 128.2 (1C, C(8)); 123.1 (1C, C(7)); 118.8 (1C, C(3)); 115.0 (1C, C(2)); 50.7 (1C, NCH_2); 47.7 (1C, CH_2NH); 45.3 (2C, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 42.4 (1C, CH_2NH_2); 41.0 (1C, SO_2NHCH_2) ppm

Versuch 3

N^α -Z-Lysin (**IIIb**) (StS 57, 58)



36.4 g (0.2 mol) Lysin-Monohydrochlorid wurden in 100ml 2N LiOH-Lösung gelöst und auf -5°C gekühlt. Anschließend wurden 21.2 ml Benzaldehyd hinzugegeben und nach kurzem kräftigem Schütteln die Reaktionsmischung in den Eisschrank gestellt. Nach 10 min wird der ausgefallene farblose Feststoff abfiltriert mit wenig kaltem Wasser gewaschen und im ÖV getrocknet.

Ausbeute (N^ϵ -Benzyliden-Lysinimin)(**IIIa**): 39g (0.166 mol) [83%] Lit.: 82%^[85]

39 g (166 mmol) **IIIa** wurden in 300 ml 1N NaOH gelöst und auf 0°C gekühlt. Anschließend wurden 30 ml 0°C kalter Chlorameisensäurebenzylester unter starkem Rühren innerhalb von 5 Minuten hinzuge tropft.

Die Reaktionsmischung wird 10 min bei (-5) - 0°C und anschließend 10 min bei RT gerührt. Dann werden 100 ml konzentrierte Salzsäure hinzugegeben und die Mischung für 5 min auf 50°C erwärmt. Anschließend wird die Mischung zweimal mit je 100 ml Diethylether ausgeschüttelt.

Die wässrige Phase wird auf etwa pH 6 eingestellt, eingengt und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen.

Die ausgefallenen farblosen Kristalle werden abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und im ÖV getrocknet.

Ausbeute : 26.3 g (98.9 mmol) [59.6%] Lit.: 71%

Smp.: 240-242°C >Lit.: 235-237°C^[85]

¹H (300 MHz, CDCl₃/TFA)

δ = 7.38-7.30 (m, 5H, Benzylring); 5.12 (s, 2H, CH₂Ph); 4.18 (breit, 1H, CHCOOH); 3.22 (breit, 2H, CH₂CH); 2.03 (breit, 2H, H₂NCH₂); 1.56 (breit, 4H, CH₂CH₂) ppm

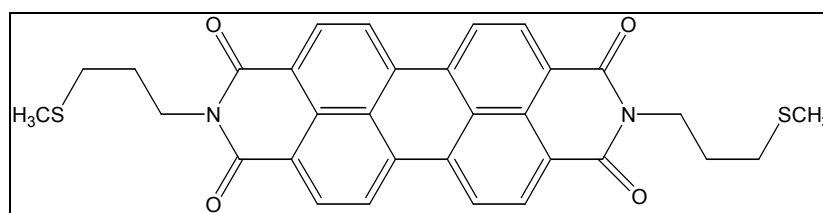
¹³C (75 MHz)

Proben zu dünn

6.3.2 Darstellung von Perylen-3,4,9,10-tetracarboxydiimiden (PTCDI)

Versuch 4

N,N'-Bis(Methylsulfanylpropyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarboxydiimid (**1**) (StS Py 13)



Aus 1g (2.5 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonyldianhydrid und 1.492 g (10 mmol) L-Methionin wurden nach **AAV3**, 448 mg (0.79 mmol) (32%) N,N'-Bis(Methylsulfanylpropyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarboxydiimid als rot-brauner Feststoff dargestellt.

Schmelzpunkt > 290°C.

^1H (300 MHz, CDCl_3/TFA)

δ = 8.71 (d, J = 8.1 Hz, 4H, Ar-H); 8.64 (d, J = 8.1 Hz, 4H, Ar-H); 4.34 (t, J = 7.2 Hz, 4H, NCH_2); 2.67 (t, J = 7.2 Hz, 4H, CH_2SCH_3); 2.17 (s, 3H, SCH_3); 2.08 (m (pseudotriplett), J = 5.5 Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm

^{13}C (75 MHz, CDCl_3/TFA)

δ = 165 (4C, NC=O); 135.5 (4C, Ar-C); 132.9 (4C, Ar-CH); 129.2 (2C, Ar-C); 126.2 (2C, Ar-C); 123.8 (4C, Ar-CH); 122.5 (4C, Ar-C); 40.6 (2C, NCH_2); 31.3 (2C, CH_2SCH_3); 26.8 (2C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 14.9 (2C, SCH_3) ppm

UV/VIS (CH_2Cl_2)

$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})(\lg \epsilon_{\text{max}})$: 524.4 (4.85); 487.8 (4.65); 457 (4.21); 369 (3.59); 259.6 (4.49)

IR (CsI-Preßling)

ν = 2916 (w, CH_2 -Valenzschwingung); 1697, 1690 (s, Imidgruppe); 1650 (s, C=O -Valenzschwingung); 1592, 1576, 1506 (m, C=C -Valenzschwingung); 1344, 1259 (s, C-O -Valenzschwingung); 810 (s, zwei benachbarte aromatische C-H, out of plane); 635 (s, S-C) cm^{-1}

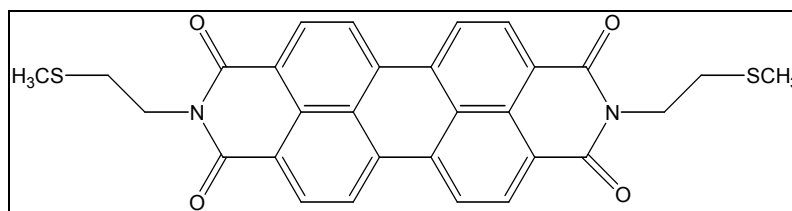
CHN-Analyse

Berechnet : C 67.83 H 4.63 N 4.95

Gefunden : C 67.69 H 4.67 N 4.92

Versuch 5

N,N'-Bis(Methylsulfanylethyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimid (**2**) (StS Py 18)



Aus 1 g (2.5 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid und 1.53 g (11.3 mmol) (S-Methyl)-cystein wurden nach **AAV3**, 484.2 mg (0.9 mmol) (36%) N,N'-Bis(Methylsulfanylethyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimid, als rot-brauner Feststoff dargestellt. Schmelzpunkt > 290°C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃/TFA)

δ = 8.70 (d, J = 8.1 Hz, 4H, Ar-H); 8.63 (d, J = 8.2 Hz, 4H, Ar-H); 4.50 (t, J = 6.9 Hz, 4H, NCH₂); 2.96 (t, J = 6.8 Hz, 4H, CH₂S); 2.28 (s, SCH₃) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃/TFA)

δ = 164.8 (4C, NC=O); 135.4 (4C, Ar-C); 132.79 (4C, Ar-CH); 129.3 (2C, Ar-C); 126.3 (2C, Ar-C); 124.1 (4C, Ar-CH); 122.3 (4C, Ar-C); 39.8 (2C, NCH₂); 31.6 (2C, CH₂S); 15.3 (2C, SCH₃) ppm

UV/VIS (CH₂Cl₂)

$\lambda_{\max}(\text{nm})(\lg \epsilon_{\max})$: 524.4 (4.64); 487.6 (4.43); 456.8 (4.01)

IR (CsI-Preßling)

ν = 1687 (s, Imidgruppe); 1649 (s, C=O-Valenzschwingung); 1591, 1577, 1507 (m, C=C-Valenzschwingung); 1336, 1026 (s, C-O-Valenzschwingung); 811 (s, zwei benachbarte aromatische C-H; out of plane); 621 (s, S-C) cm⁻¹

Masse (EI, 70eV)

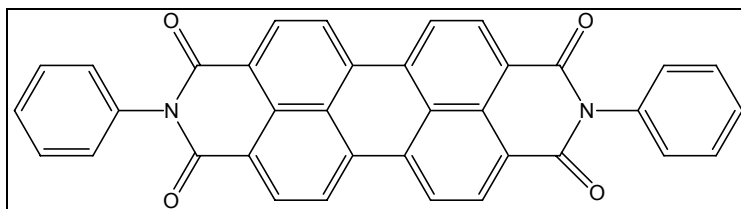
m/z = 538 [M⁺](10); 390 [Perylentetracarboxydiimid (+2H)] (100), 75 [C₂H₅SCH₃]⁺ (10)

CHN-Analyse

Berechnet : C 66.9 H 4.12 N 5.20

Gefunden : C 66.4 H 4.15 N 5.24

Versuch 6

N,N'-Diphenyl-perylen-3,4:9,10-tetracarboxydiimid (**3**) (StS Py 14)

Aus 1g (2.5 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid und 8 ml frisch destilliertem Anilin, wurden nach **AAV2**, 1.175g (2.352 mmol) N,N'-Diphenyl-3,4:9,10-tetracarboxydiimid (94%), als roter Feststoff dargestellt.

Schmelzpunkt: > 290°C.

¹H (300 MHz, CDCl₃/TFA/DMSO-d₆) δ = 8.75 (breites Signal, 8H, Ar-H(Perylen)); 7.53 (m, 4H, Ar-H(Phenyl)); 7.3 (m, 6H, Ar-H(Phenyl)) ppm**¹³C** (75 MHz)

Proben zu dünn

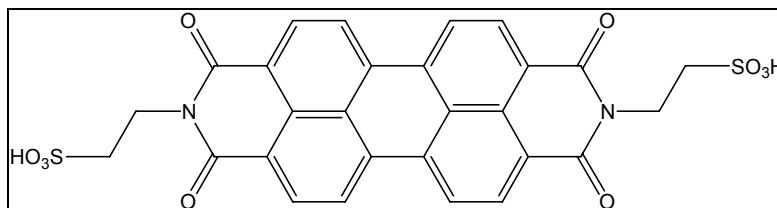
UV/VIS (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}(\text{nm})(\lg \epsilon_{\max})$: 525 (4.70); 489 (4.48); 457 (4.05)**IR** (CsI-Preßling) ν = 3065 (w, aromatische C-H-Streckschwingung); 1705, 1699 (s, Imidbanden); 1664 (s, C=O-Valenzschwingung); 1597, 1575, 1506 (m, C=C-Valenzschwingung); 1254, 1181 (s, C-O-Valenzschwingung); 812 (s, zwei benachbarte aromatische C-H, out of plane); 749, 688 (monosubstituierter 6-Ring-Aromat, C-H-Deformationschwingung, out of plane) cm⁻¹

CHN-Analyse

Berechnet : C 79.70 H 3.34 N 5.16

Gefunden : C 79.94 H 3.33 N 5.14

Versuch 7

N,N'-Bis(Sulfanyl-2-ethyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimid (**4**) (StS 59)

3 g (7.5 mmol) Perylentetracarbonsäuredianhydrid wurden mit 4 g (32 mmol) Taurin und 1 g wasserfreiem Zinkacetat in 15 g Imidazol für 3 h bei 200°C unter Stickstoff als Schutzgas gerührt. Nach Abkühlen auf 50°C wird das Reaktionsgemisch zweimal mit je 100 ml Ethanol und anschließend zweimal mit 100 ml Aceton gewaschen und abfiltriert. Der Filterkuchen wird mit kaltem angesäuertem Wasser/Ethanol-Gemisch (pH <3) kurz gespült und anschließend gründlich nochmals mit 250 ml Ethanol gewaschen. Anschließend wird erneut filtriert und der gewonnene rot-violette Feststoff im ÖV getrocknet. Ausbeute : 3.1 g (4.98 mmol) [66%]

Smp.: >290°C

¹H (300 MHz, D₂O/Aceton-d₆) δ = Ar-H (Spektrum unklar); 6.55 (breit, 2H, SO₃H); 3.93 (breit, 4H, NCH₂); 2.75 (breit, 4H, CH₂SO₃H) ppm¹³C (75 MHz, Aceton-d₆) δ = 162.3 (4C, C=O); 131.8 (4C, Perylen); 129.9 (4C, Perylen); 126.2 (2C, Perylen); 122.8 (8C, Ar-H); 120.3 (2C, Perylen); 47.9 (2C, CH₂SO₃H) ; 35.8 (2C, NCH₂) ppm

UV/VIS (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}(\text{nm})(\lg \epsilon_{\max})$: 461 ; 490 ; 525**IR** (CsI-Preßling)

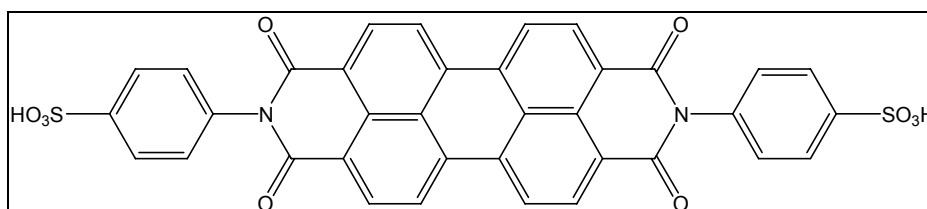
ν = 3453 OH-Brücke (breit); 1693 (s, Imidgruppe); 1658 (C=O-Valenzschw.), 1593, 1559, 1507 (C=C-Valenzschw.); 1443 (CH₂-Deformationsschw.), 1356 (OH-Deformationsschw.); 1241 (C-O-Valenzschw.); 1050 (S=O); 810 (zwei benachbarte C-H, out of plane) cm⁻¹

Masse (neg.-ESI, H₂O) m/z = 604 [M-2H] (15); 302 [M-2H]/2 (100); 248 [Taurin-Dimer-2H] (55)**CHN-Analyse**

Ber.: C 59.30 H 5.74 N 10.64

Gef.: C 48.79 H 4.05 N 5.06

Versuch 8

N,N'-Bis(4-Phenyl-1-Sulfonsäure)-perylen-3,4,9,10-tetracarboxydiimid (**5**) (StS 067)

1 g (2.5 mmol) Perylentetracarbonsäuredianhydrid und 1.74 g (10 mmol) Sulfanilsäure wurden zusammen mit 350 mg Zinkacetat 4 h bei 190°C in 5 g Imidazol als Lösungsmittel unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Nach Abkühlen auf 50 °C wird die Reaktionsmischung zweimal mit je 100 ml Ethanol gewaschen, anschließend mit wenig kaltem Wasser/Ethanol (1:1) (pH <3). Nach Filtration wird der Filterkuchen erneut zweimal mit 100 ml Aceton gewaschen und anschließen im ÖV getrocknet. Gewonnen wird Verbindung **5** als rot-violetter Feststoff. Ausbeute : 1.159 g (1,6 mmol) [65%]

Smp.: > 290°C

¹H (300 MHz, CDCl₃/TFA-d)

δ = 8.88 (breit, 4H, Ar-H(Perylen)); 8.81 (breit, 4H, Ar-H(Perylen)); 7.59-7.57 (d, 4H, Ar-H(Sulfanilsäure), J = 4.8 Hz); 7.34-7.32 (d, 4H, Ar-H(Sulfanilsäure), J = 5.1 Hz) ppm

¹³C (75 MHz, D₂O/Aceton-d₆)

δ = 162.4 (4C, C=O); 144.5 (2C, Sulfanil-C₄); 135.9 (2C, Sulfanil-C₁); 133.3 (4C, Perylen); 132.2 (4C, Perylen); 130.1 (2C, Perylen); 128.7 (4C, Sulfanil-C_{2/6}); 126.6 (4C, Sulfanil-C_{3/5}); 123.4 (2C, Perylen); 118.9 (8C, Perylen C-H) ppm.

UV/VIS (CH₂Cl₂)

λ_{max}(nm)(lgε_{max}) : 462; 490; 528

IR (CsI-Preßling)

ν = 3367 (breit, OH-Brücke), 1662 (C=O-Valenzschw.); 1596, 1576, 1507 (C=C-Valenzschw.); 1359 (OH-Deformationsschw.); 1237 (C-O-Valenzschw.); 1050 (S=O); 811 (zwei benachbarte C-H, out of plane) cm⁻¹

Masse (EI, 20 eV)

m/z = 724 [M-H+Na] (5) ; restliche Signale nicht zuordenbar, starke Fragmentierung

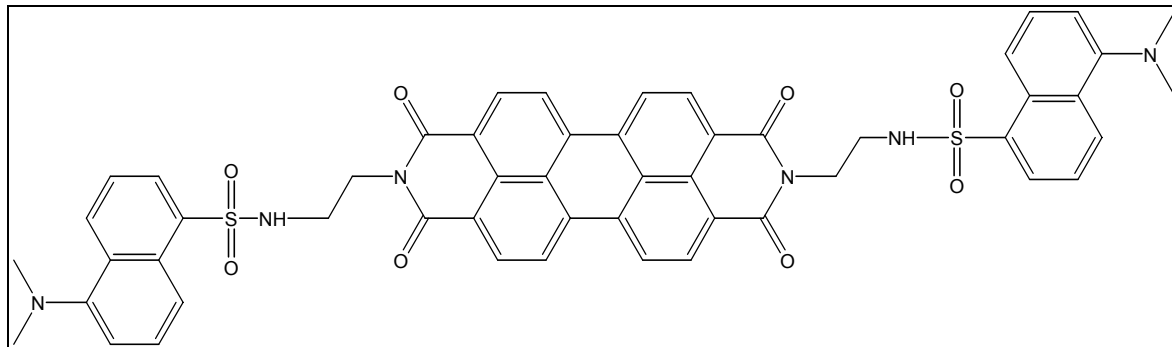
CHN-Analyse

Ber.: C 61.53 H 2.58 N 3.99

Gef.: C 59.59 H 4.05 N 8.02

Versuch 9

N,N'-Bis[(5-Dimethylaminonaphthalin-1-sulfonyl)aminoethyl]-perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimid (**6**) (StS 114)



Aus 1g (2.5 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid und 1.47 g (5 mmol) **II** wurden nach **AAV2** 1.316 g (1.4 mmol) [56%] N,N'-Bis(5-Dimethylamino-naphthalen-1-sulfonsäurepropylamid)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimid (**6**) als rot-violetter Feststoff erhalten. Smp.: >290°C

^1H (300 MHz, DMSO-d₆)

δ = 8.16-7.94 (m, 10H, (4H CH-Perylen, 8H, CH-Dns)); 7.75 (breit, 4H, CH-Perylen); 7.38-7.30 (m, 4H, CH-Dns); 6.97-6.94 (d, 2H, CH-Dns, $J = 7.4$ Hz); 3.96 (breit, 2H, SO₂NH); 3.33 (breit, 4H, NCH₂); 3.18 (breit, 4H, CH₂NHSO₂); 2.58 (s, 12H, N(CH₃)₂) ppm

^{13}C (75 MHz, DMSO-d₆)

δ = 162.1 (2C, C=O); 150.9 (2C, C(1)-Dns); 135.8 (4C, Ar-C-Perylen); 135.4 (2C, C(6)-Dns); 132.7 (4C, Ar-CH-Perylen); 129.7 (2C, CH-Dns); 129.0 (2C, C_q-Dns); 128.8 (2C, CH-Dns); 128.6 (2C, C_q-Perylen); 128.0 (2C, CH-Dns); 127.6 (2C, C_q-Dns); 127.1 (2C, CH-Dns); 124.1 (2C, C_q-Dns); 123.2 (4C, CH-Perylen); 121.3 4C, C_q-Perylen); 118.9 (2C, CH-Dns); 114.6 (2C, CH-Dns); 44.9 (4C, N(CH₃)₂); 39.1 (4C, 2xCH₂) ppm

IR (CsI-Preßling)

$\nu = 3296$ (w, aromatische C-H-Streckschwingung); 2946 (w, C-H-Valenzschwingung, CH₂, CH₃); 1696 (s, Imid, zwei Banden); 1643 (C=O_Valenzschwingung); 1597, 1577, 1507 (m, C=C-Valenzschwingung); 1442 (CH₂-Deformationsschwingung); 1347, 1235 (s, C-O-Valenzschwingung); 1302, 1106 (s, SO₂NH); 810 (s, zwei benachbarte aromatische C-H, out of plane); 788 (s, drei benachbarte aromatische C-H, out of plane); 734 (CH₂-rocking) cm⁻¹

UV/VIS (DMSO)

$\lambda_{\max}(\text{nm})(\lg \epsilon_{\max})$: 257 (4,61), 342 (3,89), 462 (4,06), 491 (4,45), 527 (4,63)

Masse (pos. ESI, DMSO/MeOH)

$m/z = \underline{387}$ [M-2 Dansylsulfonamid] (100), 962 [M+2H+H₂O] (5)

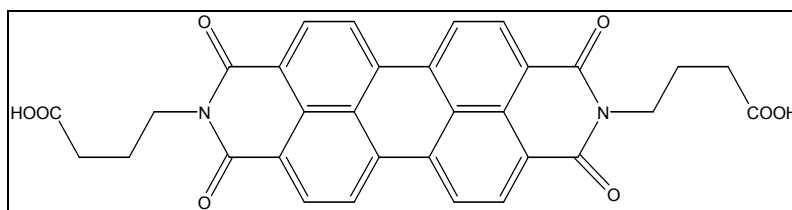
CHN-Analyse

Ber.: C 66.23 H 4.49 N 8.91

Gef.: C 65.44 H 3.97 N 8.43

Versuch 10

N,N'-bis(3-Carboxy-propyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimid (**7**) (StS Py 5)



Nach AAV1 erhielt man aus 1.16 g (2.96 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid und 1.03 g (10 mmol) 4-Aminobuttersäure, 1.148 g (2.02 mmol) 68% N,N'-Bis(butylcarbonsäure)-perylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimid als tiefroten Feststoff. Schmelzpunkt > 290°C.

^1H (300 MHz, CDCl_3/TFA)

δ = 8.74 (d, J = 8.1 Hz, 4H, Ar-H); 8.69 (d, J = 8.1 Hz, 4H, Ar-H); 4.35 (t, J = 7 Hz, 4H, N-CH₂-); 2.64 (t, J = 7.4 Hz, 4H, -CH₂-COOH); 2.18 (tt, (pseudoquintett), 4H, CH₂-CH₂-CH₂) ppm

^{13}C (75 MHz, CDCl_3/TFA)

δ = 181 (2C, COOH); 165.5 (4C, NC=O); 135.9 (4C, Ar-C); 133.2 (4C, Ar-CH); 129.4 (2C, Ar-C); 126.5 (2C, Ar-C); 124.5 (4C, Ar-CH); 122.3 (4C, Ar-C); 40.5 (2C, NCH₂); 31.3 (2C, CH₂COOH); 22.7 (2C, CH₂CH₂CH₂) ppm

UV/VIS (Aceton/H₂O (1:1))

λ_{max} (nm)(lg ϵ_{max}) : 524.8(3.81), 489.6(3.78), 336.8 (3.48)

IR (CsI-Preßlinge)

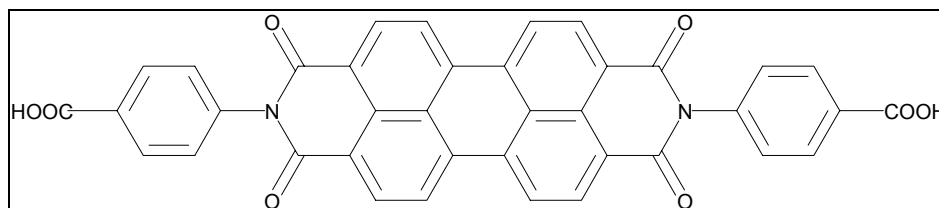
ν = 3120 (w, Aryl-H, Valenzschwingung); 1756 (m, Oberschwingung); 1730 (s, COOH); 1694 (s, Imidgruppe); 1652 (s, C=O); 1593, 1577, 1507 (m, C=C-Valenzschwingung); 1343, 1164 (m, C-O-Valenzschwingung); 810 (m, out of plane, zwei benachbarte Aryl-H) cm^{-1}

CHN-Analyse:

Berechnet : C 68.31 H 3.94 N 4.98

Gefunden : C 67.93 H 4.09 N 4.26

Versuch 11

N,N'-Bis(4-Carboxylphenyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimid (**8**) (StS 66)^[88]

Aus 1g (2,5 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonyldianhydrid und 1,37 g (10 mmol) 4-Aminobenzoesäure wurden nach **AAV2** 0,98 g (1,6 mmol) [64%] (Lit.: 56%^[88]) N,N'-Bis(4-Carboxylphenyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimid (**8**) als roter Feststoff erhalten.

Smp.: >290°C

¹H (300 MHz, CDCl₃/TFA-d)

δ = 8.89-8.81 (m, 8 H, Perylen); 7.59-7.32 (m, 10H, Ph-H) ppm

¹³C (75 MHz)

δ = Proben zu dünn

UV/VIS (Aceton/Wasser (1:1))

λ_{max}(nm)(lgε_{max}): 460; 489; 527.5

IR (CsI-Preßling)

$\nu = 3076$ (CH-Streckschw.); 1703 (2 Banden, Imid); 1654 (C=O-Valenzschw.); 1593 , 1576 , 1506 (C=C-Valenzschw.); 1404 (OH-Deformationsschw.) 1298 , 1252 (C-O-Valenzschw.) 809 (zwei benachbarte CH, out of plane) cm^{-1}

CHN-Analyse

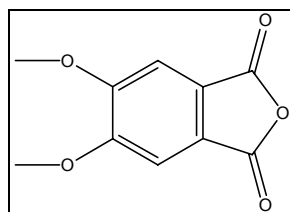
Ber.: C 72.38 H 2.88 N 4.44

Gef.: C 72.33 H 3.15 N 5.37

6.3.3 Darstellung von 5,6-Dimethoxyphthalimiden

Versuch 12

4,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrid (**VI**) (StS.60, 62.)



4,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrid wird in drei Stufen dargestellt^[75].

1. Stufe (m-Meconin (**IV**)):

15g (82 mmol) Veratrumsäure und 23 g (0.77 mol/n) Paraformaldehyd werden in 500 ml konzentrierter Salzsäure suspendiert und unter Rühren auf 80°C erhitzt. Es wird gerührt, bis die Lösung braun und klar geworden ist.

Nach Abkühlen auf RT wird solange konzentrierte Ammoniaklösung unter Eiskühlung hinzugegeben, bis ein gelblicher Brei ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Ausbeute : 14.85 g(76 mmol) [92,6%]

2. Stufe (4,5-Dimethoxyphthalsäure (**V**)):

4.88 g (25 mmol) m-Meconin (**IV**) werden mit 3.95 g KmnO_4 (25 mmol) und 2.65 g (25 mmol) Na_2CO_3 in 250 ml Wasser gelöst und bei RT über Nacht gerührt.

Noch evtl. überschüssiges Kaliumpermanganat wird mit Wasserstoffperoxid (30%) durch tropfenweise Zugabe reduziert.

Die Lösung wird durch Filtration vom ausgefallenen Braunstein befreit und zweimal mit je 150 ml Essigsäureethylester ausgeschüttelt. Anschließend wird auf pH 1-2 angesäuert und erneut zweimal mit je 150 ml Essigsäureethylester ausgeschüttelt.

Die letzten beiden organischen Phasen werden vereinigt, über MgSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer abdestilliert. Zurück bleibt 4,5-Dimethoxyphthalsäure (VI) als farbloser Feststoff.

Es wurde keine Ausbeute bestimmt. Die gesamte 4,5-Dimethoxyphthalsäure wurde im nächsten Schritt eingesetzt.

3. Stufe: 4,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrid (VI)

Die trockenen 4,5-Dimethoxyphthalsäure (V) wird mit 150 ml Essigsäureanhydrid für 3 h auf Rückfluß erhitzt. Anschließend werden das Essigsäureanhydrid und die entstandene Essigsäure mittels Vakuumdestillation entfernt.

Evtl. ist es nötig das Produkt mit Aktivkohle in Chloroform zu reinigen. Es wurden 1.795 g (8.6 mmol) 4,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrid als farbloser Feststoff gewonnen. Ausbeute auf die letzten beiden Schritte berechnet 34.4%.

Smp.: 169-171°C

Lit.: 165-171°C^[123]

^1H (300 MHz, CDCl_3)

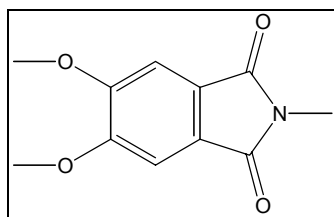
$\delta = 7.33$ (s, 2H, CH); 4.01 (s, 6H, OCH_3) ppm

^{13}C (75 MHz, CDCl_3)

$\delta = 163.0$ (2C, C=O); 155.8 (2C, COCH_3); 124.9 (2C, CC=O); 106.1 (2C, CH); 56.8 (2C, OCH_3) ppm

Versuch 13

5,6-Dimethoxy-2-methylisoindol-1,3-dion^[89] (**9**) (StS 151, BF 04)



2.09 g (10 mmol) 4,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrid wurden in 150 ml N-Methyl-Formamid für 2 h auf 190°C erhitzt. Die Lösung wurde über Nacht stehen gelassen und 2.156 g (9.7 mmol) 5,6-Dimethoxy-2-methylisoindol-1,3-dion als lange farblose Nadeln abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet

Smp. : 259-261°C Lit.: 256-258°C^[64]

¹H (300 MHz, CDCl₃/TFA-d)

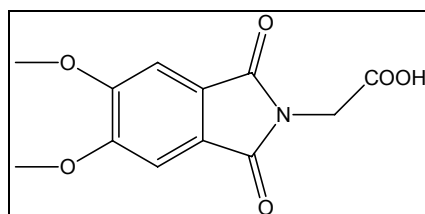
δ = 7.28 (s, 2H, Ar-H); 3.97 (s, 6H, OCH₃); 3.12 (s, 3H, NCH₃) ppm

¹³C (75 MHz, CDCl₃/TFA-d)

δ = 168.7 (2C, CON); 153.3 (2C, CH₃O \underline{C}); 125.6 (2C, \underline{C} (Ar)CO); 105.3 (2C, C(Ar)-H); 56.6 (2C, \underline{C} H₃O); 23.9 (1C, NCH₃) ppm

Versuch 14

(5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisoindol-2-yl)-essigsäure (**10**) (StS 77)



Aus 418 mg (2 mmol) 4,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrid und 150 mn (2 mmol) Glycin, wurden nach **AAV5**, 453 mg (1.7 mmol) [85%] (5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisoindol-2-yl)-essigsäure als farblose kristalline Substanz dargestellt.

Smp.: 282 °C

¹H (300 MHz, CDCl₃/TFA-d)

δ = 7.44 (s, 2H, C_{arom}-H); 4.53 (s, 2H, CH₂); 4.02 (s, 6H, OCH₃) ppm

¹³C (75 MHz, CDCl₃/TFA-d)

δ = 173.8 (1C, COOH); 169.0 (2C, C=O); 154.5 (2C, C=OCH₃); 124.9 (2C, C=C); 106.5 (2C, C_{arom}-H); 56.8 (2C, OCH₃); 38.7 (1C, CH₂) ppm

IR (CsI-Preßling)

ν = 3301 (OH-Gruppe, H-Brücken); 3069 (aromatische CH-Streckschw.); 2952 (CH₂-Valenzschw.); 1750 (C=O(OH)); 1770, 1709 (Imid); 1600 (C=C-Valenzschw.); 1506 (C=C-Valenzschw.); 1428 (CH₂-Deformationsschw.); 1394 (OH-Deformationsschw.); 1307, 1222 (C-O-Valenzschw.); 749 (CH₂-rocking) cm⁻¹

UV/VIS (CH₂Cl₂)

λ_{max}(nm)(lgε_{max}) : 245.4 (4.49); 296.2 (3.23); 341.8 (3.35)

Masse (neg. ESI, MeOH)

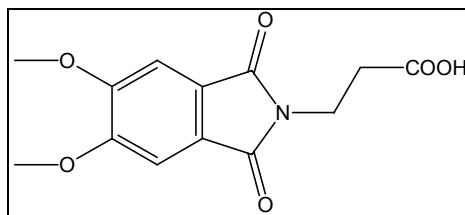
m/z = 551 [Dimer+Na] (35); 265 [M] (15); 264 [M-H] (100); 220 [-CO₂] (30); 205 [-CH₂COO] (10)

CHN-Analyse

Ber.: C 54.33 H 4.18 N 5.28

Gef.: C 54.39 H 4.22 N 5.38

Versuch 15

3-(5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-yl)-propansäure (**11**) (StS 68)

Aus 420mg (2mmol) 4,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrid und 178 mg (2mmol) β -Alanin wurden nach **AAV5** 400mg (1.43 mmol) [71.5%] 3-(5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisoindol-2-yl)-propansäure als farbloser Feststoff dargestellt.

Smp.: 222°C

^1H (CDCl₃/TFA-d)

δ = 7.40 (s, 2H, C_{arom}-H); 4.03-3.97 (s, t, 8H, OCH₃, NCH₂, J = 7 Hz); 2.84 (t, 2H, CH₂CO₂, J = 7 Hz) ppm

^{13}C (CDCl₃/TFA-d)

δ = 178.0 (1C, COOH); 169.7 (2C, C=O); 154.3 (2C, COCH₃); 124.8 (2C, CC=O); 56.7 (2C, OCH₃); 33.6 (1C, CH₂COOH); 32.6 (1C, NCH₂) ppm

IR (CsI-Preßling)

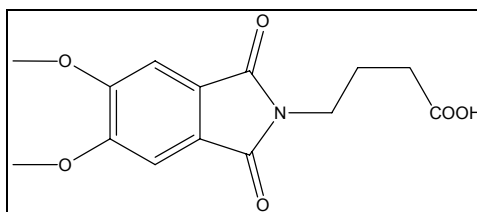
ν = 3014 (C-H-Streckschw.); 2950 (CH₂-, CH₃-Valenzschw.); 1762 (C=O(OH)); 1716 (Imid); 1599 (C=C-Valenzschw.); 1504 (C=C-Valenzschw.); 1432 (CH₂-Deformationsschw.), 1398 (OH-Deformationsschw.); 1309, 1225 (C-O-Valenzschw.); 861 (isoliertes C_{arom}-H); 744 (CH₂-rocking) cm⁻¹

UV/VIS (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}(\text{nm})(\lg \epsilon_{\max})$: 249 (4.58); 296 (3.31); 343 (3.28)**Masse** (neg. ESI, MeOH) $m/z = 579$ [Dimer+Na] (40); 279 [M] (10); 278 [M-H] (95); 206 [-(CH₂)₂COO] (100)**CHN-Analyse:**

Ber.: C 55.91 H 4.69 N 5.02

Gef.: C 55.83 H 4.74 N 4.96

Versuch 16

4-(5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisoindol-2-yl)-buttersäure (**12**) (StS Pth 8)

Aus 2.09 g (10.03 mmol) 4,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrid^{[32],[33]} und 1.13 g (11 mmol) γ -Aminobuttersäure wurden nach **AAV5** 2.35 g (7.99 mmol) [80%] 4-(5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-yl)-buttersäure als farblosen Feststoff dargestellt^{[30],[34]}. Smp.: 221°C.

¹H (300 MHz, CDCl₃/TFA) $\delta = 7.42$ (s, 2H, Ar-H); 4.01 (s, 6H, CH₃-O); 3.77 (t, J = 6.8 Hz, 2H, NCH₂); 2.52 (t, J = 7.2 Hz, 2H, CH₂COOH); 2.03 (tt, J = 7 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂) ppm**¹³C** (75 MHz, CDCl₃/TFA) $\delta = 171.9$ (1C, COOH); 162.5 (2C, NCO); 124.8 (2C, Ar-COCH₃); 118.0 (2C, Ar-C-CO); 106.5 (2C, Ar-C); 56.7 (2C, H₃CO-Ar); 37.4 (1C, NCH₂); 31.1 (1C, H₂C-COOH); 23.3 (1C, CH₂CH₂CH₂) ppm

UV/VIS (CH₂Cl₂)

$\lambda_{\max}(\text{nm})(\lg \epsilon_{\max})$: 348.8 (3.26); 296.4 (3.12); 248 (4.61)

IR (CsI-Preßling)

ν = 2948 (w, CH₂-Valenzschw.); 1764 (C=O(OH)), 1704 (w, Imidbande); 1600 (s, C=C-Valenzschw.); 1503 (s, C=C-Valenzschw.); 1398 (s, O-H-Deformationsschw.); 1309, 1225 (s, C-O-Valenzschw.); 860 (w, isoliertes aromatisches C-H, out of plane) cm⁻¹

Masse (neg. ESI, MeOH)

m/z = 585 [Dimer-H] (30); 293 [M] (22); 292 [M-H] (100); 206 [-(CH₂)₃COO] (38)

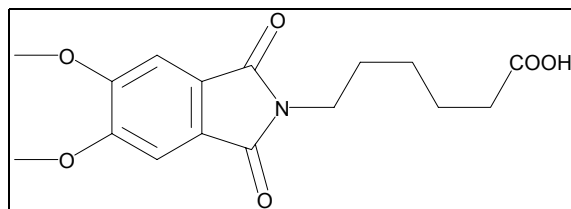
CHN-Analyse

Ber.: C 57.32 H 5.16 N 4.78

Gef.: C 57.27 H 5.26 N 4.84

Versuch 17

6-(5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)-hexansäure (**13**) (StS 71)



Aus 795 mg (4 mmol) **VII** und 581 mg (4 mmol) 6-Aminocapronsäure wurden nach **AAV5** 718 mg (2.23 mmol) [56%] 6-(5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)-hexansäure als farbloser Feststoff gewonnen.

Smp.: 182-185°C

¹H (300 MHz, CDCl₃/TFA-d)

δ = 7.38 (s, 2H, Ar-H); 3.99 (s, 6H, OCH₃); 3.65 (t, 2H, NCH₂, J = 7.1 Hz); 2.41 (t, 2H, CH₂COOH, J = 7.4); 1.74-1.63 (m, 4H, γ -, δ -CH₂); 1.41-1.36 (m, 2H, ϵ -CH₂) ppm

^{13}C (75 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{TFA-d}$)

δ = 170.3 (1C, COOH); 160.4 (2C, C=O); 154.2 (2C, $\underline{\text{C}}\text{CO}$); 106.1 (2C, $\text{C}_{\text{arom-H}}$); 56.7 (2C, OCH₃); 38.1 (1C, NCH₂); 33.6 (1C, CH₂COOH); 28.1 (1C, γ -CH₂); 26.0 (1C, δ -CH₂); 23.9 (1C, ε -CH₂) ppm

UV/VIS (CH_2Cl_2)

$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})(\lg\varepsilon_{\text{max}})$: 245 (4.54); 296 (3.28); 345 (3.25)

IR (CsI-Preßling)

ν = 2944 (CH₂-, CH₃-Valenzschw.); 1761 (C=O(OH)); 1713 (Imid); 1600 (C=C-Valenzschw.); 1559 (C=C-Valenzschw.); 1501 (C=C-Valenzschw.); 1436 (CH₂-Deformationsschw.); 1395 (OH-Deformationsschw.); 1354 (CH₃-symmetrische Deformationsschw.); 1304, 1223 (C-O-Valenzschw.); 864 (isoliertes $\text{C}_{\text{arom-H}}$, out of plane); 744 (CH₂-rocking) cm^{-1}

Masse (neg. ESI, MeOH)

m/z = 321 [M](8); 320 [M-H] (100); 206 [-(CH₂)₅COO] (5)

CHN-Analyse

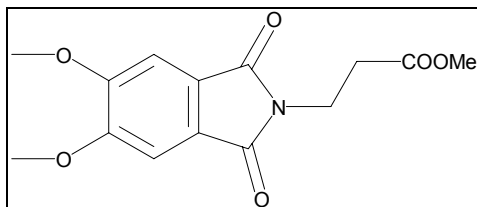
Ber.: C 59.81 H 5.96 N 4.36

Gef.: C 59.64 H 5.97 N 4.43

Versuch 18

2-(5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)-essigsäuremethylester (14)

(StS 164)



450 mg (1.61 mmol) 3-(5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)-propansäure (14) wurden in 50 ml Methanol unter Zugabe von 1 ml konzentrierter Schwefelsäure 4h im Rückfluss gehalten. Die Lösung wurde über Nacht ruhen gelassen und der ausgefallene Ester als farbloser kristalliner Feststoff abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Ausbeute : 396 mg (1.35 mmol) [84%]

Smp.:160-163

 ^1H (300 MHz, CDCl_3)

δ = 7.27 (s, 2H, Ar-H); 3.97 (s, 6H, OCH_3); 3.93 (t, 2H, NCH_2 , $J = 7.2$ Hz); 3.66 (s, 3H, COOCH_3); 2.69 (t, 2H, CH_2COO , $J = 7.2$ Hz) ppm

 ^{13}C (75 MHz, CDCl_3)

δ = 171.3 (1C, COOMe); 168.1 (2C, C=O); 153.8 (2C, COMe); 125.4 (2C, CC=O); 105.3 (2C, Ar-H); 56.6 (2C, OCH_3); 51.9 (1C, COOCH_3); 33.7 (1C, CH_2COO); 32.9 (1C, NCH_2) ppm

UV/VIS (CH_2Cl_2)

$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})(\lg \epsilon_{\text{max}})$: 296 (3.22); 347 (3.25)

IR (CsI-Preßling)

ν = 3028 (CH-Streckschw.); 2944 (CH_3 -Valenzschw.), 1763, 1707 (Imid); 1746 (COOH); 1600, 1505 (C=C -Valenzschw.); 1457 (CH_2 -DEFormationschw.); 1398 (sym. CH_3 -Deformationschw.); 1245, 1185 (C-O-Valenzschw.); 1225, 1054 (Ester); 857 (isoliertes CH, out of plane); 716 (CH_2 -rocking) cm^{-1}

Masse (pos. ESI, MeOH)

m/z = 609 [Dimer+Na] (25); 332 [M+K] (40);]; 316 [M+Na] (100); 301 [M+Li] (90); 294 [M+H] (12); 279 [M-CH₃] (5)

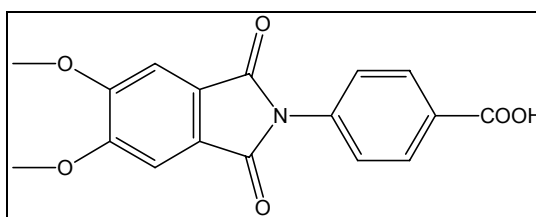
CHN-Analyse

Ber.: C 57.34 H 5.96 N 4.78

Gef.: C 57.06 H 5.24 N 4.81

Versuch 19

4-(5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)-benzoesäure (**15**) (StS 121)



Aus 994 mg (4.8 mmol) 4,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrid und 658 mg (4.8 mmol) 4-Aminobenzoesäure wurden nach **AAV5** mit einer 87.5%igen Ausbeute 1.384 g (4,2 mmol) 4-(5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)-4-benzoesäure, als farbloser Feststoff gewonnen. Smp.: >290°C

¹H (300 MHz, CDCl₃/TFA-d)

δ = 8.23 (d, 2H, ortho-Ar-H, J = 8.8 Hz); 7.55 (d, 2H., meta-Ar-H, J = 8.8 Hz); 7.52 (s, 2H, Ar-H); 4.06 (s, 6H, O-CH₃) ppm

¹³C (75 MHz, CDCl₃/TFA-d)

δ = 171.9 (1C, COOH); 169 (2C, CON), 154.9 (2C, C-OMe); 136.5 (1C, N-C(Ar)); 131.6 (2C, Ar-C(1,1')) (Benzoesäure); 128 (1C, Ar-C-COOH); 126.7 (2C, Ar-C(Phth)), 124.8 (2C, Ar-C(2,2')) (Benzoesäure); 107.8 (2C, Ar-CH (Phth)); 56.8 (2C, OCH₃) ppm

UV/VIS (CH₂Cl₂)

$\lambda_{\max}(\text{nm})(\lg \epsilon_{\max})$: 263 (4.88); 347,5 (3.46)

IR (CsI-Preßling)

ν = 3650 (OH-Brücke); 2995 ($C_{\text{arom-H}}$ -Streckschw.); 2679 (CH_3 -Valenzschw.), 1723 ($\text{C}=\text{O}(=\text{H})$); 1691 (Imid); 1609 ($\text{C}=\text{C}$ -Valenzschw.); 1505 ($\text{C}=\text{C}$ _Valenzschw.); 1378 (CH_3 -symmetrische Deformationsschw.); 1315, 1230 ($\text{C}-\text{O}$ _Valenzschw.); 853 (isoliertes $\text{C}_{\text{arom-H}}$); 761 (1,4-disubstituierter Aromat) cm^{-1}

Masse (neg. ESI, MeOH)

m/z = 326 [M-H] (100)

CHN-Analyse (mit 0.5 eq Kristallwasser)

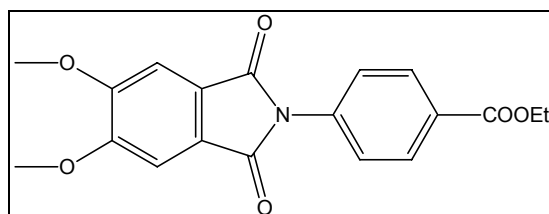
Ber.: C 60.71 H 4.20 N 4.17

Gef.: C 60.80 H 4.45 N 4.13

Versuch 20

4-(5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)-benzoesäureethylester (16)

(BF12, StS 121)



Aus 420 mg (2 mmol) 4,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrid und 270 mg (2 mmol) 4-Aminobenzoesäureethylester wurde nach AAV6 in 85%iger Ausbeute 606 mg (1.7 mmol) 4-(5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)-4-benzoesäuren als farbloser Feststoff gewonnen.

Smp.: 231°C

^1H (300 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{TFA-d}$)

δ = 8.16-8.13 (d, 2H, ortho-Ar-H, J = 9 Hz); 7.57-7.54 (d, 2H, meta-Ar-H, J = 9 Hz); 7.38 (s, 2H, Ar-H); 4.41-4.34 (q, 2H, OCH_2 , J = 7 Hz); 4.02 (s, 6H, OCH_3); 1.39 (t, 3H, CH_3 , J = 7.1 Hz) ppm

^{13}C (75 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{TFA-d}$)

δ = 166.9 (2C, C=O); 165.88 (1C, CO_2); 154.4 (2C, CH_3OC); 136.1 (1C, C_q (Benzoessäure)); 130.3 (2C, C(2,6) (Benzoessäure)); 129.3 (1C, C_1 (Benzoessäure))
 125.7 (2C, C(3,5)Benzoessäure); 125.0 (2C, C_q (Phth)); 105.7 (2C, $\text{C}_{\text{arom-H}}$ (Phth));
 61.1 (1C, OCH_2); 56.7 (2C, OCH_3); 14.3 (1C, CH_3) ppm

UV/VIS (CH_2Cl_2)

$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})(\lg \epsilon_{\text{max}})$: 348.4 (3.47); 262.4 (4.81)

IR (CsI-Preßling)

ν = 3088 (C-H arom. Streckschw.); 2982, 2941 (CH_2 -, CH_3 -Valenzschw.); 1723 (C=O(OH)); 1712, 1708 (C=O, Imid); 1600 (C=C-Valenzschw.); 1504 (C=C-Valenzschw.); 1455 (CH_2 -Deformationsschw.); 1383 (CH_3 -sym.-Deformationsschw.); 1317, 1271 (C-O-Valenzschw. (Ester)); 853 (isoliertes $\text{C}_{\text{arom-H}}$); 802 (1,4-Disubstituierter Aromat); 742 (CH_2 -rocking) cm^{-1}

Masse (pos. EI, 60-70 eV)

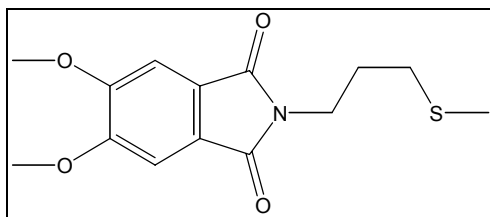
m/z = 355 [M^+] (15); 310 [$-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$] (15), 149 (Phthalsäureester) (100)

CHN-Analyse

Ber.: C 64.22 H 4.82 N 3.94

Gef.: C 64.14 H 4.92 N 4.04

Versuch 21

5,6-Dimethoxy-2-(3-Methylsulfanyl-propylen)-isoindol-1,3-dion (**17**) (StS 134)

Aus 840 mg (4.02 mmol) 4,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrid und 423 mg (4.02 mmol) (Thiomethyl)propylamin wurden nach **AAV5**, in 61%iger Ausbeute, 732 mg (2.47 mmol) 5,6-Dimethoxy-2-(3-Methylsulfanyl-propyl)-isoindol-1,3-dion als leicht gelbliche Kristalle dargestellt. Smp: 178-179°C

 ^1H (300 MHz, CDCl_3)

δ = 7.26 (s, 2H, $\text{C}_{\text{arom-H}}$); 3.96 (s, 6H, OCH_3); 3.71 (t, 2H, NCH_2 , $J = 7$ Hz); 2.50 (t, 2H, CH_2S , $J = 7$ Hz); 2.07 (s, 3H, SCH_3); 1.95 (qi (tt), 2H, $\gamma\text{-CH}_2$, $J = 7.2$ Hz) ppm

 ^{13}C (75 MHz, CDCl_3)

δ = 168.5 (2C, C=O); 153.8 (2C, COCH_3); 125.4 (2C, CC=O); 105.3 (2C, $\text{C}_{\text{arom-H}}$); 56.6 (2C, OCH_3); 37.0 (1C, NCH_2); 31.4 (1C, $\gamma\text{-CH}_2$); 28.0 (1C, CH_2S); 15.4 (1C, SCH_3) ppm

UV/VIS (CH_2Cl_2)

$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})(\text{lg}\epsilon_{\text{max}})$: 246 (4.69); 345 (3.23)

IR (CsI-Preßling):

ν = 2943 (w, C-H, Valenzschw., CH_2 oder CH_3); 1704 (w, Imid); 1601 (s, C=C-Valenzschw.); 1504 (s, C=C-Valenzschw.); 1433 (CH_2 -Deformationsschw.); 1399 (CH_3 , symmetrische Deformationsschw.); 1309, 1223 (s, C-O-Valenzschw.); 859 (s, isoliertes aromatisches C-H); 745 (CH_2 -rocking); 660 (s, S-C) cm^{-1}

Masse (EI, 70eV)

$m/z = 295 [M^+]$ (60); 248 [-SCH₃] (100); 234 [-CH₂SCH₃] (15); 220 [DMPhtN⁺=CH₂] (90)

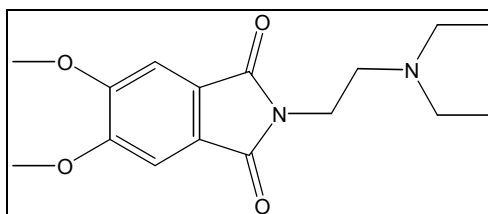
CHN-Analyse

Berechnet : C 56.93 H 5.80 N 4.74

Gefunden : C 56.67 H 5.80 N 4.76

Versuch 22

(2-Diethylamino-ethyl)-5,6-dimethoxyisoindol-1,3-dion (**18**) (StS 084, CN03)



Aus 485 mg (2.3 mmol) 4,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrid und 267 mg (2.3 mmol) 2-Diethylamino-ethylamin wurde nach **AAV6** in 78%iger Ausbeute, (2-Diethylamino-ethyl)-5,6-dimethoxy-isoindol-1,3-dion als farbloser Feststoff dargestellt.

Smp.: 145-147°C Lit.^[91]: 145-146°C

¹H (300 MHz, CDCl₃)

$\delta = 7.26$ (s, 2H, Ar-H); 3.96 (s, 6H, OCH₃); 3.72 (t, 2H, CONCH₂, J = 6.8 Hz); 2.70 (t, 2H, γ -CH₂, J = 7 Hz); 2.68-2.57 (q, 4H, NCH₂, J = 7.2 Hz); 1.00 (t, 6H, CH₃, J = 7 Hz) ppm

¹³C (75 MHz, CDCl₃)

$\delta = 168.5$ (2C, C=O); 153.7 (2C, COCH₃); 125.6 (2C, CC=O); 105.3 (2C, C_{arom}-H); 56.6 (2C, OCH₃); 50.3 (1C, CONCH₂); 47.2 (2C, NCH₂); 35.8 (1C, γ -CH₂); 11.8 (2C, CH₃) ppm

UV/VIS (CH₂Cl₂)

$\lambda_{\max}(\text{nm})(\lg \epsilon_{\max})$: 343 (3.22); 297 (3.34)

IR (CsI-Preßling)

$\nu = 2974$ (w, C-H, Valenzschw., CH₂ oder CH₃); 1696 (w, Imid), 1599 (s, C=C-Valenzschw.); 1506 (s, C=C-Valenzschw.); 1430 (CH₂-Deformationsschw.); 1396 (CH₃, sym. Deformationsschw.); 1306, 1225 (s, C-O-Valenzschw.); 885 (s, isoliertes aromatisches C-H, out of plane); 750 (CH₂-rocking) cm⁻¹

Masse (pos. ESI, MeOH)

$m/z = 307$ [M+H] (100); 234 [-N(C₂H₅)] (58); 207 [-(CH₂)₂N(C₂H₅)] (6)

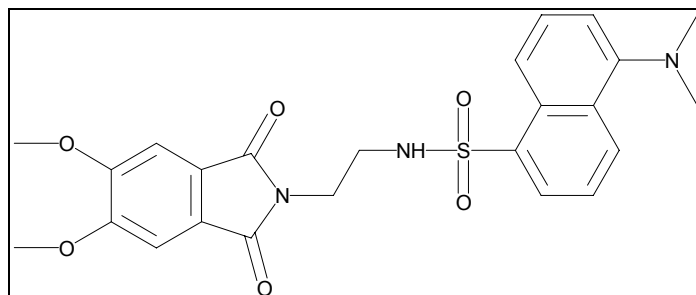
CHN-Analyse

Berechnet : C 62.73 H 7.24 N 9.14

Gefunden : C 62.57 H 7.18 N 9.08

Versuch 23

5-Dimethylamino-naphthalen-1-sulfonsäure-[2-(5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-yl)-ethyl]amid (**19**) (StS 135, 137)



Aus 380 mg (1.82 mmol) **VII** und 533 mg (1.82 mmol) **I** wurden nach **AAV5** 704 mg (1.45 mmol) [80%] 5-Dimethylamino-naphthalen-1-sulfonsäure-[2-(5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-yl)-ethyl]-amid als leicht gelblicher Feststoff gewonnen.

Smp.: 159-165 °C

¹H (300 MHz, DMSO-d₆)

δ = 8.41-8.38 (d, 1H, Dansyl, J = 8.6 Hz); 8.19-8.14 (dt, 2C, Dansyl, J_1 = 7.2 Hz, J_2 = 1.3 Hz); 7.47-7.37 (m, 2C, Dansyl); 7.08 (s, 2H, CH-Pht); 6.97-6.95 (d, 1H, Dansyl, J = 7.7 Hz); 5.28 (t, 1H, NH, J = 5.9 Hz); 3.96 (s, 6H, OCH₃); 3.65 (t, 2H, NCH₂, J = 5.5 Hz); 3.25-3.19 (dt, 2H, CH₂NH, J_1 = 5.9 Hz, J_2 = ?); 2.79 (s, 6H, N(CH₃)) ppm

¹³C (75 MHz, DMSO-d₆)

δ = 168.3 (2C, C=O); 153.7 (2C, COCH₃); 151.5 (1C, CNMe₂); 141.3 (1C, C₁-Dansyl); 134.1 (1C, Dansyl); 129.4 (2C, Dansyl); 127.2 (1C, Dansyl); 124.9 (2C, Dansyl); 124.2 (2C, CC=O); 122.0 (1C, Dansyl); 116.5 (1C, Dansyl); 106.3 (2C, CH-Pht); 55.6 (2C; OCH₃); 46.2 (2C, N(CH₃)); 42.1 (1C, NCH₂); 37.1 (CH₂NH) ppm

UV/VIS (CH₂Cl₂)

$\lambda_{\max}(\text{nm})(\lg \epsilon_{\max})$: 266; 299; 344

Masse (pos. ESI, MeOH)

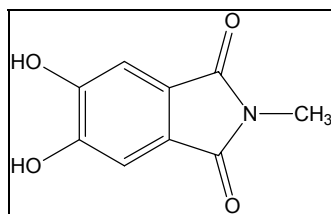
m/z = 484 [M+H] (40); 506 [M+Na] (45); 522 [M+K] (100); 967 [Dimer+H] (15), 989 [Dimer+Na] (60); 1005 [Dimer+K] (35)

CHN-Analyse

Ber.: C 59.61 H 5.21 N 8.69

Gef.: C 59.22 H 5.72 N 7.81

Versuch 24

5,6-Dihydroxy-2-methyl-isoindol-1,3-dion (**20**) (StS 162)

1 g (4.5 mmol) 4,5-Dimethoxy-N-methyl-phthalimid (**9**) wurden in 45 ml 1M BBr₃ (in CH₂Cl₂) für 15 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird anschließend vorsichtig auf 100 ml Eiswasser gegossen und der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute : 765 mg (3.94 mmol) [87.6%]

Smp.: 279-283 °C (Zers.)

¹H (300 MHz, DMSO-d₆)

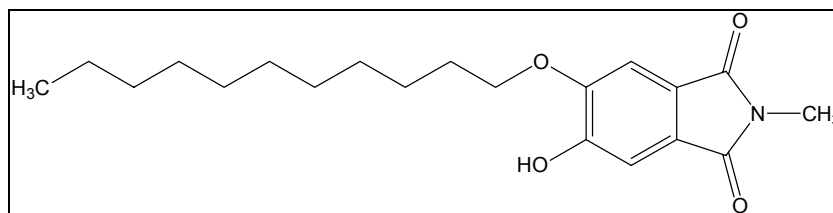
δ = 10.82 (2H, Ar-OH); 7.09 (s, 2H, Ar-H); 2.91 (s, 3H, CH₃) ppm

¹³C (75 MHz, DMSO-d₆)

δ = 167.8 (2C, C=O); 150.3 (2C, C-OH); 123.5 (2C, CC=O); 109.3 (2C, Ar-H); 23.1 (1C, NCH₃) ppm

Masse (pos. ESI, DMSO/MeOH)

m/z = 254 (100) nicht zuordenbar; 215 [M+Na] (20)

5-Hydroxy-2-methyl-6-undecyloxyisoindol-1,3-dion (**21**) (StS 167)

294 mg (1.5 mmol) 5,6-Dihydroxy-2-methyl-isoindol-1,3-dion (**20**) wurden mit 705 mg (3 mmol) Bromundecan und 207 mg (1.5 mmol) K_2CO_3 in 50 ml Aceton für 48 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Reaktionsmischung 150 ml Wasser zugefügt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Anschließend wurde zweimal mit je 30 ml Wasser gewaschen. Es wurden 326 mg (0.65 mmol) [43%] 5-Hydroxy-2-methyl-6-undecyloxyisoindol-1,3-dion (**21**) als farbloser Feststoff dargestellt. Smp.: 108-110 °C

1H (300 MHz, $CDCl_3$)

δ = 7.29 (s, 1H, Ar-H); 7.22 (s, 1H, Ar-H); 6.12 (s, 1H, OH); 4.12 (t, 2H, OCH_2 , $J = 6.6$ Hz); 3.11 (s, 3H, NCH_3); 1.85-1.78 (m, 18H, CH_2); 8.87 (t, 3H, CH_3 , $J = 6.6$ Hz) ppm

^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$)

δ = 168.9 (2C, $C=O$); 155.6 (1C, $C-OH$); 153.6 (1C, $\underline{C}COCH_3$); 125.2 (2C, C_q); 106.5 (2C, Ar-H); 69.5 (1C, OCH_2); 34.1, 32.8, 31.9, 29.5, 29.3, 28.8, 28.2, 25.9, 22.7 (1C, CH_2); 23.9 (NCH_3); 14.1 (1C, CH_3) ppm

UV/VIS (CH_2Cl_2)

$\lambda_{max}(nm)(lg\epsilon_{max})$: 253, 296, 337

IR (CsI-Preßling)

$\nu = 2955, 2927, 2853$ (CH₂-Valenzschw.); 1761, 1711 (Imid); 1653 (C=O-Valenzschw.); 1600, 1559, 1506 (C=C-Valenzschw.); 1469 (CH₂-Deformationschw.); 1384 (CH₃-sym. Deformationsschw.); 1319 (OH-Deformationsschw.); 853 (isoliertes CH, out of plane); 720 (CH₂-rocking) cm⁻¹

Masse (pos. EI, CH₂Cl₂)

$m/z = 57$ [C₄H₉] (100); 71 [C₅H₁₁] (80); 85 [C₆H₁₃] (60); 97 [C₇H₉] (55); 99 [C₇H₁₄] (20); 113 [C₈H₁₇] (16); 127 [C₉H₁₅] (8); 169 [C₁₁H₂₃] (8); 502 [M+H] (2)

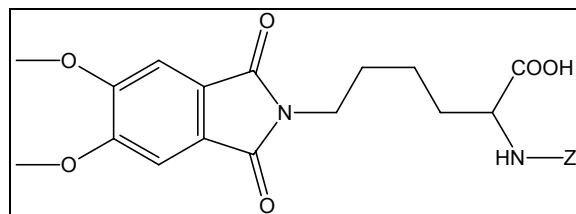
CHN-Analyse

Ber.: C 69.14 H 8.41 N 4.03

Gef.: C 69.34 H 8.44 N 3.97

Versuch 26

2-(Z-amino)-6-(5,6-dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisoindol-2-yl)-hexansäure (22)
(StS 52, 79)



Aus 500 mg (2.4 mmol) 4,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrid und 636 mg (2.4 mmol) N^α-Z-Lysin (III) wurden nach AAV6 610mg (1.26 mmol) [52.5%] 2-(Z-amino)-6-(5,6-dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-yl)-hexansäure als farbloser Feststoff dargestellt.

¹H (300 MHz, CDCl₃/TFA-d)

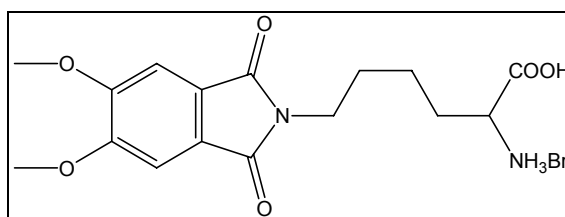
$\delta = 7.21-7.16$ (m, 5H, Phenylrest); 7.07 (s, 2H, C_{arom}-H(Phth)); 4.95 (s, 2H, CH₂Ph); 4.27-4.09 (dt, 1H, CH, J₁ = 41.5 Hz, J₂ = 5.2 Hz); 3.87 (s, 2H, NCH₂CO₂); 3.82 (s, 6H, OCH₃); 3.49 (t, 2H, NCH₂, J = 6.6 Hz); 1.78-1.52 (m, 4H, δ -CH₂, ϵ -CH₂); 1.28-1.24 (m, 2H, γ -CH₂) ppm

^{13}C (75 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{TFA-d}$)

$\delta = 1745.8$ (1C, COOH); 169.3 (1C, NCO_2); 165.1 (2C, $\text{C}=\text{O}$); 154.5 (2C, COCH_3); 135.0 (1C, $\text{C}_q\text{-Phenyl}$); 128.7 (2C, CH-Phenyl); 128.1 (2C, CH-Phenyl); 124.8 (1C, CH-Phenyl); 124.6 (2C, $\text{CC}=\text{O}$); 106.5 (2C, CH-Phth); 68.5 (1C, CH_2Ph); 56.4 (OCH_3); 54.2 (1C, CH); 51.9 (1C, NCH_2CO_2); 38.8 (1C, NCH_2); 33.4 (1C, $\epsilon\text{-CH}_2$); 28.7 ($\delta\text{-CH}_2$); 23.2 (1C, $\gamma\text{-CH}_2$) ppm

Versuch 27

1-Carboxy-5-(5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)-pentyl-ammonium-bromid (**23**) (StS 53, 80, 113)



1.15 g 2-(Z-amino)-6-(5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)-hexansäure (**23**) (2,38 mmol) wurden in 40 ml Eisessig/Bromwasserstoff (17%) gelöst und für 15 min ruhen gelassen. Die Lösung wurde mit 100ml Diethylether aufgegossen und der ausfallende schwach gelbe Feststoff abgesaugt und im ÖV getrocknet.

Ausbeute : 523 mg (1,25 mmol) [52.5%]

Smp.: 235°C (Zersetzung)

^1H (300 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{TFA-d}$)

$\delta = 7.42$ (s, 2H, Ar-H); 4.95 (t, 1H, CH, $J = 6.2$ Hz); 4.02 (s, 6H, OCH_3); 3.18 ((t) breites Signal, 2H, NCH_2); 2.28 (m, 2H, $\epsilon\text{-CH}_2$); 1.87 (m, 2H, $\gamma\text{-CH}_2$); 1.52 (m, 2H, $\delta\text{-CH}_2$) ppm

^{13}C (75 MHz/ $\text{CDCl}_3/\text{TFA-d}$)

$\delta = 170.7$ (1C, COOH); 154.3 (2C, COCH_3); 124.8 (2C, $\text{CC}=\text{O}$); 106.3 (2C, $\text{C}_{\text{arom-H}}$); 56.6 (2C, OCH_3); 53.9 (1C, CH); 37.4 (1C, NCH_2); 29.1 (1C, $\epsilon\text{-CH}_2$); 27.7 (1C, $\gamma\text{-CH}_2$); 22.0 (1C, $\delta\text{-CH}_2$) ppm

UV/VIS (H₂O/Aceton (1:1))

$\lambda_{\max}(\text{nm})(\lg \epsilon_{\max})$: 298 (3.20); 356 (3.17)

IR (CsI-Preßling)

ν = 3448 (NH₃⁺-Valenzschw.); 3023 (CH-Streckschw.); 1764 (COOH); 1701 (Imid); 1653 (C=O-Valenzschw.); 1599, 1559, 1502 (C=C-Valenzschw.); 1540 (NH₃⁺-Deformationsschw.); 1465 (CH₂-Deformationsschw.); 1402 (sym.-CH₃ Deformationsschw.); 1309 (OH-Deformationsschw.); 1085 (C-OH-Valenzschw.); 900 isoliertes CH, out of plane); 755 (CH₂-rocking) cm⁻¹

Masse (pos. ESI, H₂O)

m/z = 337 [M+H] (100); 319 [-NH₂] (5); 221 [-(CH₂)₃CHNH₂COOH] (4)

CHN-Analyse (als Bis(Hydrobromid))

Ber.: C 38.58 H 4.45 N 5.62

Gef.: C 38.64 H 4.81 N 5.89

6.4 Fluoreszenzspektroskopische Messungen (Versuch 28-51) (StSM, BF, CN, TS, VH)

Alle fluoreszenzspektroskopisch vermessene Lösungen wurden vor ihrer Verwendung gefiltert um evtl. vorhandene Feststoffe aus der Lösung zu entfernen. Zur Darstellung der Messlösung wurde eine 10fach konzentrierte Stammlösung hergestellt, welche vor der Messung verdünnt wurde.

Wurde der pH-Wert während der Messungen verändert so wurde der Lösung 0.1 M NaCl oder 0.1 M KCl als Kontrolle des Ionenproduktes hinzugefügt.

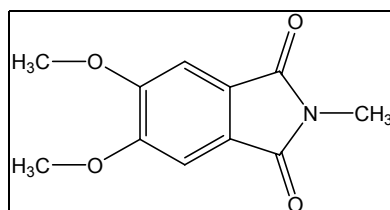
Alle Messungen fanden in einer durch PE-Stopfen geschlossenen Quarz Suprasil Küvette der Firma Hellma statt, die Lösung stand immer im Gleichgewicht mit der Umgebungsluft.

6.5 Belichtungsexperimente von 4,5-Dimethoxyphthalimiden

Versuch 52

6.5.1 Belichtung von (5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)essigsäure (StS 89)

5,6-Dimethoxy-2-methylisindol-1,3-dion (**9**)



Nach 24 h Belichtung von 300 mg (1.12 mmol) (5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)essigsäure (**10**) nach **AAV6**, in Aceton/Wasser (1:1) bei einer Wellenlänge von 350 nm, konnten 120 mg (0.54 mmol) [48%] 5,6-Dimethoxy-2-methylisindol-1,3-dion als farbloser Feststoff isoliert werden.

Alle Analysedaten stimmten mit der in Versuch 13 dargestellten Verbindung **9** überein.

6.5.2 Belichtung von verschiedenen längerkettigen Carbonsäure-substituierten 4,5-Dimethoxyphthalimiden (Versuch 53)

Belichtung von (5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)propionsäure (11)

(StS 173)

Nach 23 h Belichtung von 163 mg (0.58 mmol) von Verbindung **11** nach **AAV6** in 150 ml Aceton/Wasser (2:1) bei 300 nm konnten 136 mg (0.49 mmol) [84%] der Ausgangsverbindung wiedergewonnen werden. Andere Reaktionsprodukte konnten nicht identifiziert werden.

(StS 174)

Nach 24 h Belichtung von 171 mg (0.613 mmol) von Verbindung **11** nach **AAV6** in 150 ml Aceton/Wasser 2:1 bei 350 nm konnten 140 mg (0.50 mmol) [82%] der Ausgangsverbindung wiedergewonnen werden. Andere Reaktionsprodukte konnten nicht identifiziert werden.

Belichtung von (5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)buttersäure (12)

(VH 019, TS03)

Nach 22 h Belichtung von 266 mg (0.9 mmol) von Verbindung **12** nach **AAV6** in 200 ml Aceton/Wasser (2:1) bei 350 nm konnten 219 mg (0.74 mmol) [83%] der Ausgangsverbindung wiedergewonnen werden. Andere Reaktionsprodukte konnten nicht identifiziert werden.

(StS 161)

Nach 16 h Belichtung von 79 mg (0.28 mmol) von Verbindung **12** in 50 ml Aceton/Wasser (1:1) nach **AAV6** konnten 67 mg (0.23 mmol) der Ausgangsverbindung wiedergewonnen werden. Andere Reaktionsprodukte konnten nicht isoliert werden.

(StS 175)

Nach 50 h Belichtung von 341 mg (1.16 mmol) von Verbindung **12** nach **AAV6** in 250 ml Aceton/Wasser 1:1 bei 350 nm konnten 269 mg (0.92 mmol) [79%] der Ausgangsverbindung wiedergewonnen werden. Andere Reaktionsprodukte wurden nicht isoliert.

Belichtung von (5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)hexansäure (13)

(VH 020)

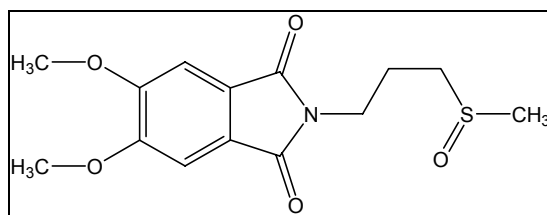
Nach 12 h Belichtung von 321 mg (1 mmol) von Verbindung **13** in xx ml Aceton/Wasser (1:1) bei 350 nm konnten 250.4 mg (0.78 mmol) [78%] der Ausgangsverbindung wiedergewonnen werden. Andere Reaktionsprodukte wurden nicht isoliert.

6.5.3 Belichtung von (5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)buttersäure (12) mit Tripletsensibilisator. (Versuch 54)

298 mg (1.01 mmol) von Verbindung **12** wurden unter Zugabe von 22.6 mg (0.1 mmol) BBS und 0.5 eq. K_2CO_3 in Wasser/Aceton (1:1) gelöst und unter Stickstoffstrom für 23 h bei 350 nm belichtet. Nach Aufarbeiten nach **AAV6** konnten 273 mg (0.92 mmol) [92%] der Ausgangsverbindung wiedergewonnen werden.

6.5.4 Belichtung von 5,6-Dimethoxy-2-(3-Methylsulfanylpropyl)isindol-1,3-dion (17) (StS 167) (Versuch 55)

(R/S)-2-(3-Methylsulfanylpropyl)-5,6-dimethoxyisindol-1,3-dion (24)



90 mg (0.32 mmol) 5,6-Dimethoxy-2-(3-Methylsulfanylpropyl)isindol-1,3-dion (17) wurden in 45 ml CHCl_3 gelöst und für 45 h bei 300 nm unter Wasserkühlung belichtet. Nach Einrotieren der Lösung und chromatographisches Reinigen über Kieselgel erhielt man 90.1 mg (0.29 mmol) von Verbindung 24 als farblosen Feststoff in einer 95%igen Ausbeute. Smp.: 188-190 °C

^1H (300 MHz, CDCl_3)

δ = 7.24 (s, 2H, Ar-H) ; 3.95 (s, 6H, OCH_3); 3.76 (t, 2H, NCH_2 , J = 6.6 Hz); 2.74-2.68 (dt, 2H, $\text{CH}_2\text{S}=\text{O}$, J_1 = 7.6 Hz, J_2 = 3.3 Hz), 2.53 (s, 3H, SOCH_3); 2.16-2.09 (m, 2H, $\gamma\text{-CH}_2$) ppm

^{13}C (75 MHz, CDCl_3)

δ = 168.4 (2C, $\text{C}=\text{O}$); 153.9 (2C, $\underline{\text{C}}\text{OCH}_3$); 125.2 (2C, $\underline{\text{C}}\text{C}=\text{O}$); 105.3 (2C, Ar-H); 56.6 (2C, OCH_3); 51.8 (1C, NCH_2); 38.5 (1C, CH_2SO); 36.7 (1C, SOCH_3); 22.3 (1C, $\gamma\text{-CH}_2$) ppm

IR (CsI-Preßling)

$\nu = 2957$ (CH₂-Valenzschw.); 1757, 1716 (Imid); 1684 (C=O-Valenzschw.), 1601, 1559, 1506 (C=C-Valenzschw.); 1436 (CH₂-Deformationsschw.), 1397 (CH₃-sym. Deformationsschw.); 1305, 1223 (C-O-Valenzschw.); 1025 (C-SO-C); 875 (isoliertes CH, out-of-plane); 745 (CH₂-rocking) cm⁻¹

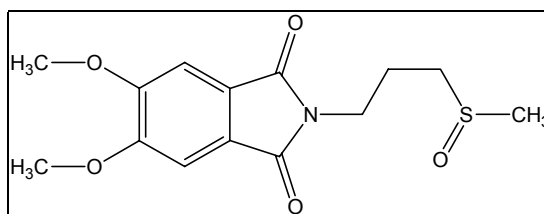
Masse (pos. ESI, MeOH)

$m/z = 334$ [M+Na] (100); 350 [entweder Oxidationsprodukt M+O+Na oder M+K] (25)

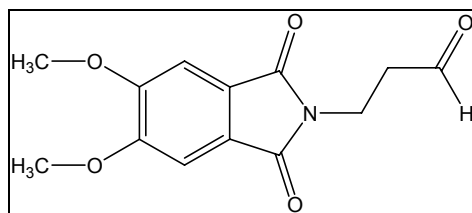
6.5.4.1 Belichtung von 5,6-Dimethoxy-2-(3-Methylsulfonyl-propylen)-isoindol-1,3-dion (17) in Benzol (StS 168) (Versuch 56)

175 mg (0.62 mmol) 5,6-Dimethoxy-2-(3-Methylsulfonyl-propylen)-isoindol-1,3-dion (**17**) wurden in 50 ml Benzol unter Stickstoffzufuhr für 43 h bei 300 nm belichtet. Die Reaktionslösung wurde einrotiert und mit Essiester/Hexan (3:1) über Kieselgel getrennt.

(R/S)-2-(3-Methansulfinylpropyl)-5,6-dimethoxyisoindol-1,3-dion (**24**)



102 mg (0.33 mmol) (R/S)-2-(3-Methansulfinylpropyl)-5,6-dimethoxyisoindol-1,3-dion (**24**) wurden in einer 58%igen Ausbeute als farbloser Feststoff dargestellt. NMR-Spektroskopische Daten stimmen mit **Abschnitt 6.5.4.** überein.

3-(5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)-propionaldehyd (**25**)

46 mg (0.18 mmol) 3-(5,6-Dimethoxy-1,3-dioxo-1,3-dihydroisindol-2-yl)-propionaldehyd (**25**) wurden als farbloser Feststoff mit 28% Ausbeute dargestellt.

Smp.: 179-182 °C

^1H (300 MHz, CDCl_3)

δ = 9.73 (t, 1H, CHO, J = 1.3 Hz); 7.19 (s, 2H, Ar-H); 3.9 (s, 6 H, OCH_3 ; t, 2H, NCH_2 , J = 7 Hz); 2.79-2.73 (dt, 2H, $\gamma\text{-CH}_2$, J_1 = 6.9 Hz, J_2 = 1.3 Hz) ppm

^{13}C (75 MHz, CDCl_3)

δ = 199.6 (1C, CHO); 168.1 (2C, C=O); 153.9 (2C, COCH_3); 125.3 (2C, $\text{C}\text{C}=\text{O}$); 105.3 (2C, $\text{C}_{(\text{Ar})}\text{-H}$); 56.6 (2C, OCH_3); 42.5 (1C, CCHO); 31.6 (1C, NCH_2) ppm

IR (CsI-Preßling)

ν = 2945 (CH_2 -Valenzschw.); 1764 (Imid, zweite Bande verdeckt); 1699 (Aldehyd); 1652 ($\text{C}=\text{O}$ -Valenzschw.); 1600, 1558, 1506 ($\text{C}=\text{C}$ -Valenzschw.); 1457 (CH_2 -Deformationsschw.); 1409 (CH_3 sym.-Deformationsschw.); 1311, 1224 ($\text{C}-\text{O}$ -Valenzschw.); 875 (isoliertes CH, out of plane); 748 (CH_2 -rocking) cm^{-1}

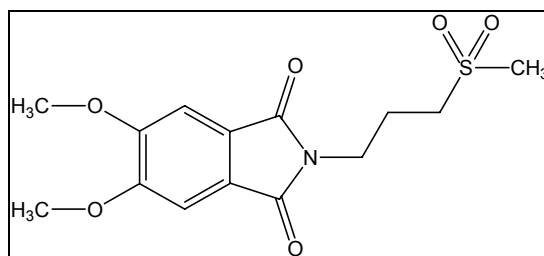
CHN-Analyse

Berechnet: C 59.31 H 4.98 N 5.32

Gefunden: C 57.10 H 5.71 N 4.54

+ 1 eq. Solvens zur Umkristallisation MeOH

Ber.: C 56.91 H 5.80 N 4.74

2-(3-Methylsulfonylpropyl)-5,6-dimethoxyisoindol-1,3-dion (**26**)

10 mg (0.03 mmol) 2-(3-Methylsulfonylpropyl)-5,6-dimethoxyisoindol-1,3-dion (**26**) wurden als farbloser Feststoff mit 5% Ausbeute dargestellt.

Smp.: 198-203 °C

^1H (300 MHz, CDCl_3)

δ = 7.19 (s, 2H, $\text{C}_{(\text{Ar})}\text{-H}$); 3.94 (s, 6H, OCH_3); 3.75 (t, 2H, NCH_2 , $J = 6.6$ Hz); 3.03 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz); 2.85 (s, 3H, SO_2CH_3); 2.21-2.12 (m, 2H, $\gamma\text{-CH}_2$) ppm

^{13}C (75 MHz, CDCl_3)

Substanzmenge reichte nicht aus.

Masse (pos. EI, CH_2Cl_2)

m/z = 207 [PhtNH^+] (8); 220 [$\text{PhtN}=\text{CH}_2^+$] (100); 221 [PhtNCH_3^+] (15); 234 [$\text{PhtC}_2\text{H}_4^+$] (45); 247 [$\text{PhtNCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$] (65)

7 Literaturverzeichnis

- [1] A. K. Campbell, *Chemiluminescence: Principles and Applications in Biology and Medicine*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [2] <http://www.zoologie-skript.de/methoden/fluor/fluor11.htm>, 14.02.2002.
- [3] M. Zander, *Fluorimetrie*, Springer Verlag, Berlin, **1981**.
- [4] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy, 2nd Ed.*, Kluwer Academic/Plenum Publisher, New York, **1999**.
- [5] G. Storck, D. Niu, A. Fujimoto, E. R. Koft, J. M. Balkovec, J. R. Tata, G. R. Dake, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3239-3242.
- [6] Sir J. F. W. Herschel, *Phil. Trans. R. Soc. London* **1845**, *135*, 143-145.
- [7] S. Undenfriend, *Protein Sci.* **1995**, *4*, 542-551.
- [8] G. G. Stokes, *Phil. Trans. R. Soc. London* **1852**, *142*, 463-562.
- [9] M. Kasha, *Disc. Farady Soc.* **1950**, *9*, 14-19.
- [10] I. B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, 2nd Ed., Academic Press, New York, **1971**.
- [11] G. Schwedt, *Fluorimetrische Analyse : Methoden und Anwendungen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1981**.
- [12] V. Balzani (Ed.), *Electron Transfer in Chemistry Vol I-V*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [13] J. Michl (Ed.), J. A. Gladysz (Ass. Ed.), *Chem. Rev.* **1992**, *92*, Issue 3 (gesamte Ausgabe)
- [14] M. D. Newton, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 767-792.
- [15] M. D. Newton, N. Sutin, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1984**, *35*, 437-480.
- [16] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta.* **1985**, *811*, 265-322.
- [17] P. F. Barbara, T. J. Meyer, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13148-13168.
- [18] G. T. Babcock, B. A. Barry, R. J. Debus, C. W. Hoganson, M. Atamian, L. McIntosh, I. Sithde, C. F. Yocum, *Biochemistry* **1989**, *28*, 9557-9565.
- [19] M. Wikstrom, *Nature* **1989**, *338*, 776-778.
- [20] B. G. Malmstrom, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 332-338.
- [21] U. M. Gösele, *Prog. React. Kinet.* **1984**, *13*, 63-161.
- [22] S. A. Rice, *Comprehensive Chemical Kinetics Vol. 25: Diffusion Limited Reactions*, Elsevier, Amsterdam, **1985**.

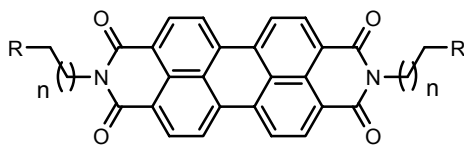
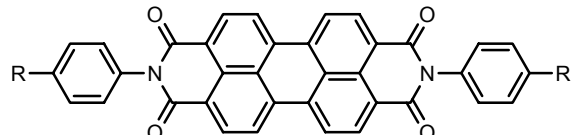
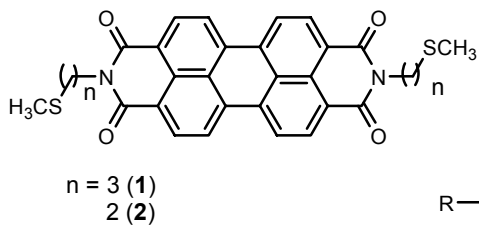
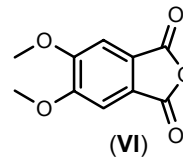
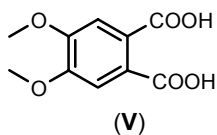
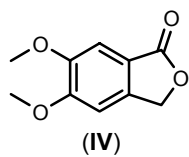
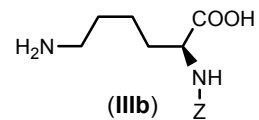
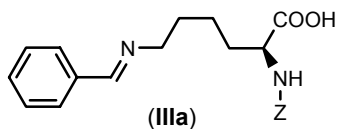
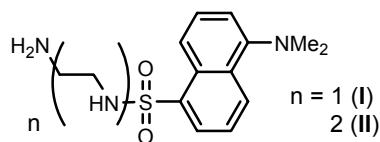
- [23] a) G. J. Karnavos, *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer*, VCH, Weinheim, **1993**. b) G. J. Karnavos, *Top. Curr. Chem.* **1990**, *156*, 21-58.
- [24] N. J. Pienta, *Photoinduced Electron Transfer* (M. A. Fox (Ed.), M. Channon), Elsevier, Amsterdam, **1998**, 421-471.
- [25] L. Ebersson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer, Berlin, **1987**.
- [26] J. Mattay, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 849-870.
- [27] H. Leonard, A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 791-795.
- [28] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259-271.
- [29] A. Z. Weller, *Phys. Chem.* **1982**, *133*, 93-98.
- [30] J. R. Lankowicz, *Topics in Fluorescence Spectroscopy Vol. 2*, Plenum, **1991**.
- [31] R. A. Bissell, A. P. da Silva, H. Q. N. Gunaratne, P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire, C. P. McCoy, K. R. A. S. Sandanayake, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *168*, 223-264.
- [32] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515-1566.
- [33] G. Grynkiewicz, M. Poenie, R. Y. Tsien, *J. Biol. Chem.* **1985**, *260*, 3440-3450.
- [34] L. Prodi, M. Montalti, M. Zaccheroni, F. Dallavalle, G. Folesani, M. Lanfranchi, R. Corradini, S. Pagliari, R. Marchelli, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 690-706.
- [35] A. W. Czarnik, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 302-308.
- [36] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, C. McVeigh, G. E. M. Maguire, P. R. S. Maxwell, E. O'Hanlon, *Chem. Commun.* **1996**, 2191-2192.
- [37] C. Chen, H. Wagner, W. C. Still, *Science* **1998**, *279*, 851-853.
- [38] A. P. de Silva, O. S. Wolfbeis, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1810-1815.
- [39] J. N. Smith, *The chemistry of the amino group*, Wiley, London, **1968**.
- [40] M. Kardos, *Deutsches Patent*, **1913**, N° 276956.
- [41] a) P. Friedlaender, *Fortschr. Teerfarbenfabr.*, **1924**, *12*, 493.
b) P. Friedlaender, *Fortschr. Teerfarbenfabr.*, **1926**, *14*, 484.
- [42] H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, *40*, 477-499.
- [43] M. Sadrai, L. Hadel, R. R. Sauers, S. Husain, K. Krogh-Jespersen, K. Westbrook, G. R. Bird, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7988-7996.
- [44] F. Graser, *Bundesrepublik Deutschland Offenlegungsschrift* **1973**, N° 2139688.
- [45] Y. Zhao, M. R. Wasilewski, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7047-7050.
- [46] F. Graser, E. Haedicke, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1994-2011.
- [47] Y. Nagao, T. Misono, *Dyes Pigm.* **1984**, *5*, 171-188.

- [48] A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2927-2934.
- [49] H. Zollinger, *Color Chemistry*, VCH, Weinheim, **1987**.
- [50] R. M. Christie, *Polym. Int.* **1994**, *34*, 351-361.
- [51] H. O. Loufty, A. M. Hor, P. Kazmaier, M. J. Tan, *Imaging Sci.* **1989**, *33*, 151-159.
- [52] H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, *28*, 716-718.
- [53] D. Schlettwein, D. Wöhrle, E. Karmann, U. Melville, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 3-6.
- [54] H. Langhals, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 62-65.
- [55] N. Chandrasekharan, L. A. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9898-9899.
- [56] A. Sharma, O. S. Wolfbeis, *Anal. Chim. Acta* **1988**, *212*, 261-265.
- [57] Y. Nishimura, M. Tonegawa, T. Masuda, K. Kitahara, S. Arai, J. Yamashita, *Tokyo Ika Daigaku Kiyo* **1999**, *25*, 1-11.
- [58] D. Y. Sasaki, S. Singh, J. D. Cox, P. I. Pohl, *Sensors and Actuators B* **2001**, *72*, 51-55.
- [59] T. A. Shakhverdov, R. Érgashev, *Optics and Spectroscopy* **2000**, *89*, 727-730.
- [60] G. J. Mohr, U. E. Spichinger, W. Jona, H. Langhals, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 1084-1087.
- [61] S. K. Lee, . Zu, A. Herrmann, Y. Geerts, K. Müllen, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3513-3520.
- [62] W. E. Ford, H. Hirattsuoka, P. V. Kamt, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6692-6696.
- [63] D. Gosztola, M. P. Niemczyk, W. Svec, A. A. Lukas, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem.* **2000**, *104*, 6545-6551.
- [64] H. R. Arthur, Y. L. Ng, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3094-3095.
- [65] G. A. Edwards, W. H. Perkin, W. Stoye, *J. Chem. Soc.* **1925**, 195-199.
- [66] J. J. Chen, I.-L. Tsai, T. Ishikawa, C.-J. Wang, I.-S. Chen, *Phytochemistry* **1996**, *42*, 1479-1484.
- [67] T. Eriksson, S. Bjorkman, B. Roth, H. Bjork, P. Hoglund, *J. Pharm. Pharmacol.* **1998**, *50*, 1409-1416.
- [68] K. Zwingenberger, S. Wendt, K. Eger, *Arch. Pharm.* **1998**, *331*, 7-12.
- [69] M. G. Baudart, L. F. Hennequin, *J. Antibiot.* **1993**, *46*, 1458-1470.
- [70] L. R. B. Bryant, J. D. Coyle, J. F. Challiner, E. J. Haws, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1087-90.
- [71] A. Bomhard, J. Heider, M. Psiorz, N. Hael, B. Narr, K. Noll, C. Lillie, W. Kobinger, W. Diedren, *Eur. Pat. Appl.* **1988**, N° 269968.

- [72] A. Bomhard, J. Heider, M. Psiorz, N. Hauer, B. Narr, K. Noll, C. Lillie, W. Kobinger, W. Diedren, *Bundesrepublik Deutschland Offenlegungsschrift* **1988**, N° 3631013
- [73] G. Baggio, S. Guarini, F. Farrari, *Riv. Farmacol. Ter.* **1977**, *8*, 261-272.
- [74] G. W. Muller, D. I. Stirling, R. S. Chen, H. Man, *PCT Int. Appl.* **1999**, N° 9946258
- [75] J. Gawrónski, K. Gawrónska, M. Brzostowska, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1191-1194.
- [76] F. Santavý, L. Hruban, V. Simánek, D. Walterová, *Coll. Czech. Commun.* **1970**, *35*, 2418-2443.
- [77] L. Farkas, O. H. Wansbrough-Jones, *Z. Phys. Chem.* **1932**, *18*, 124-125.
- [78] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, New York, 3rd Ed. **1985**.
- [79] R. S. Davidson, P. R. Steiner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1052.
- [80] R. S. Davidson, P. R. Steiner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1972**, 1357-1362.
- [81] D. R. G. Brimage, R. S. Davidson, P. R. Steiner, *J. Chem. Soc. Trans. 1* **1973**, 526-529.
- [82] R. Corradini, A. Dossena, R. Marchelli, A. Panagia, G. Sartor, M. Saviano, A. Lombardi, V. Pavone *Chem. Eur. J.*, **1996**; *2*, 373-381.
- [83] R. Corradini, A. Dossena, G. Galaverna, R. Marcheli, A. Panagia, G. Sartor, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6283-6289.
- [84] C. Ljunggren, K. J. Hoffman, P. Stenberg, U. Svensson, J. L. Nilsson, A. Hartkoorn, R. Lunden, *J. Med. Chem.* **1974**, *17*, 649-651.
- [85] B. Bezas, L. Zervas, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 719-722.
- [86] M. Barfield, R. J. Spear, S. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5160-5167.
- [87] S. Schieffer, *Diplomarbeit*, **1999**, Universität zu Köln.
- [88] S. Icli, S. Demic, B. Dindar, A. O. Doroshenko, C. Timur, *J. Photochem. and Photobiol. A* **2000**, *136*, 15-24.
- [89] H. Schindlbauer, *Monatshefte Chemie* **1973**, *104*, 848-853.
- [90] D. A. A. Kidd, F. E. King, *Nature*, **1948**, *162*, 776.
- [91] C. Casagrande, A. Galli, R. Ferrini, G. Miragoli, *Farmaco Ed. Sci.* **1972**, *27*, 445-470.
- [92] M. G. Baudart, L. F. Hennequin, *J. Antibiotic* **1993**, *46*, 1458-1470.
- [93] C. F. H. Allen, J. W. Gates, Jr., *Org. Syn. Coll. Vol 3* **1955**, 140-141.
- [94] T. Karstens, K. Kobe, *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 1871-1872.

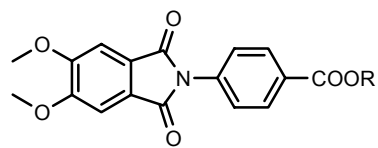
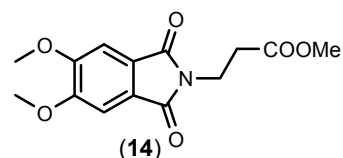
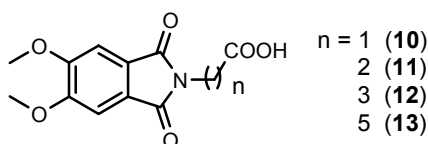
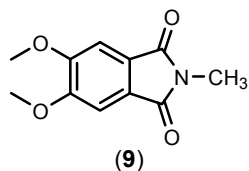
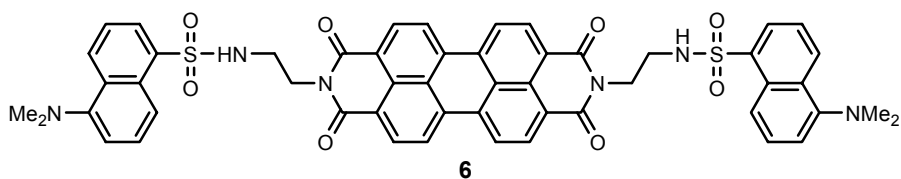
- [95] J. W. Eastman, *Photochem. Photobiol.* **1967**, *6*, 55-72.
- [96] R. E. Ballard, C. H. Park, *J. Chem. Soc.* **1970**, 1340-1343.
- [97] R. W. Chambers, T. Kajiwara, D. R. Kearns, *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 380-387.
- [98] E. Rabinowitch, L. F. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 69-78.
- [99] A. Syamakumari, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3353-3361.
- [100] W. E. Ford, *J. Photochem.* **1987**, *37*, 189-204.
- [101] F. Würthner, C. Thalacker, S. Diele, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2245-
- [102] N. H. C. Cooke, B. S. Solomon, *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 3563-3566.
- [103] B. Speiser, *unveröffentlichte Daten*, Universität Tübingen, **2002**.
- [104] A. G. Griesbeck, *persönliche Mitteilung*, Universität zu Köln, **1999**.
- [105] Q. Xuhong, Z. Zhengua, C. Kongchang, *Dyes Pigm.* **1989**, *11*, 13.
- [106] J. C. Beeson, M. A. Huston, D. A. Pollard, T. K. Venkatachlam, A. W. Czarnik, *J. Fluoresc.* **1993**, *3*, 65-68.
- [107] R. A. Bissell, A. P. da Silva, H. Q. N. Guaratne, P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire, K. R. A. S. Sandanayke, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 187-195.
- [108] D. R. Lide (Ed. in Chief), *CRC Handbook of Chemistry and Physics 81st Ed.* CRC Press, **2000**.
- [109] V. V. Mossine, G. V. Glinsky, M. S. Feather, *Carbohydr. Res.* **1994**, *262*, 257-270.
- [110] I. Brandariz, S. Fiol, R. Herrero, T. Vilarino, M. S. de Vicente, *J. Chem. Eng. Data* **1993**, *38*, 531-553.
- [111] S. Uemurea, *Comprehensive Organic Synthesis Vol. 7* (Ed. B. M. Tost, I. Fleming, S. V. Ley), Pergamon Oxford, **1991**, 762-769.
- [112] Y.-H. Li, L.-M. Chan, L. Tyler, R. T. Moody, C. M. Himmel, D. M. Hercules, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3118-3126.
- [113] L. Prodi, F. Bolletta, M. Montalti, N. Zaccheroni, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 455-460.
- [114] J. Jones, *The Chemical Synthesis of Peptides*, Oxford University Press, **1994**, 76-77.
- [115] R. Geiger, W. König, *The peptides Vol. 3 Chapter 1: Amine protecting groups* (Ed. E. Gross, J. Meienhofer), Academic Press, **1981**.
- [116] E. Kimura, T. Koike, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 179-184.
- [117] A. G. Griesbeck, A. Henz, W. Kramer, J. Lex, F. Nerowski, M. Oelgemöller, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 912-933.

- [118] A. G. Griesbeck, A. Henz, J. Hirtz, V. Ptatschek, T. Engel, D. Löffler, F. W. Schneier, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 701-714.
- [119] Y. Sato, H. Nkai, T. Mizoguchi, M. Kawanishi, Y. Hatanaka, Y. Kanaoka, *Chem. Pharm. Bull.* **1982**, *30*, 1263-1270.
- [120] A. G. Griesbeck, W. Kramer, M. Oelgemöller, *Synlett* **1999**, *7*, 1169-1178.
- [121] a) Y. Hatanaka, Y. Sato, H. Nakai, M. Wada, T. Mizoguchi, Y. Kanaoka, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 1113-1123.
b) Y. Sato, H. Nakai, M. Wada, T. Mizoguchi, Y. Hatanaka, Y. Kanaoka, *Chem. Pharm. Bull.* **1992**, *40*, 3174-3180.
c) H. Takechi, S. Tateuchi, M. Machida, Y. Nishibata, K. Aoe, Y. Sato, Y. Kanaoka, *Chem. Pharm. Bull.* **1986**, *34*, 3142-3152.
d) Y. Sato, H. Nakai, M. Wada, H. Ogiwara, T. Mizoguchi, Y. Migita, Y. Hatanaka, Y. Kanaoka, *Chem. Pharm. Bull.* **1982**, *30*, 1639-1645.
- [122] Angaben des Herstellers. Daten gelten für neue Lampen bei einer Reaktionstemperatur von 44°C
- [123] J. Jones, *Synthese von Aminosäuren und Peptiden*, Basistext Chemie, VCH, **1995**, 14-17.
- [124] O. Abon-Teim, R. B. Jansen, J. F. W. McOmie, D. H. Perry, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1980**, 1841-1846.
- [125] K. Tomizaki, R. S. Loewe, C. Kirmaier, J. K. Schwartz, J. L. Retsek, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6519-6534.
- [126] T. Weil, E. Reuther, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1900-1904.
- [127] R. Gronheid, J. Hofkens, F. Köhn, T. Weil, E. Reuther, K. Müllen, F. C. De Schryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2418-2419.

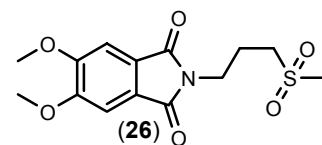
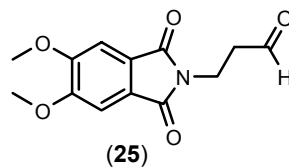
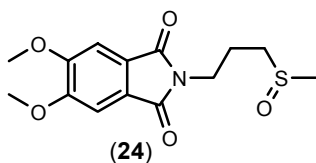
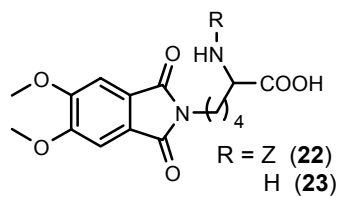
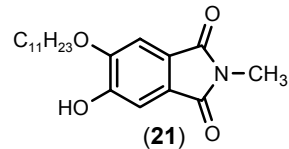
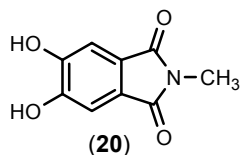
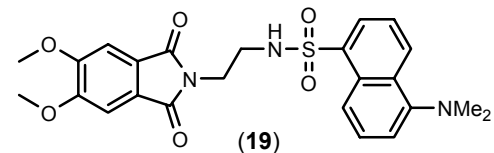
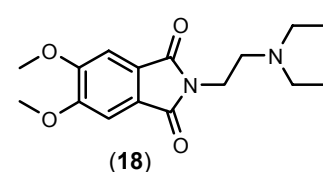
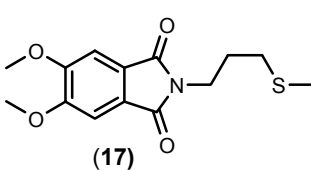


$\text{R} = \text{H}$ (3)
 SO_3H (5)
 COOH (8)

$\text{R} = \text{SO}_3\text{H}, n = 1$ (4)
 $\text{COOH}, n = 2$ (7)



$\text{R} = \text{H}$ (15)
 Et (16)



Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Spektren und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen wurden, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist, und dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt.

Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Prof. Dr. A. G. Griesbeck betreut worden.

Stefan Schieffer

Posterbeiträge:

1. "pH-Dependent Fluorescence of Various Bis(carboxyalkyl)- and Bis(thioalkyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimides and 4,5-Dimethoxyphthalimides", S. Schieffer, A. G. Griesbeck, *16. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Photochemie*, München, 11.-13. Oktober 1999.
2. „pH- and Ion Dependence Of various Bis(carboxylalkyl-), Bis(suflonylalkyl-) and Bis(thioalkyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimides and 4,5-Dimethoxyphthalimides“ S. Schieffer, A. G. Griesbeck, *The 2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2000 Conference)*, Honolulu, Hawaii (USA), 14.-19. Dezember 2000.
3. „Photochemistry meets Chirality: Photochemistry and Photophysics of Activated Proteinogenic Amino Acids“, S. Schieffer, P. Cygon, T. Heinrich, A. G. Griesbeck, *First International Symposium of asymmetric Photochemistry (Photochirogenesis 2001)*, Osaka (Japan), 04.-06. September 2001.
4. „Electron Triggered Fluorescence Probes based on functionalized Perylene Diimides and Phthalimides“ S. Schieffer, A. G. Griesbeck, *XIXth IUPAC Symposium on Photochemistry*, Budapest (Ungarn), 14.-19. July 2002.

Danksagung

An erster Stelle gilt mein herzlichster Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. A. G. Griesbeck für die Möglichkeit diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen, sowie die Einführung ins selbständige Arbeiten. Seine Tipps und Anmerkungen brachten oftmals Licht ins Dunkel eines an sich lumineszierenden Themas. Ich danke ihm auch dafür, dass er es mir ermöglichte im Laufe des Studiums auch mal Tagungen in anderen Ländern dieser Welt kennenzulernen.

Herrn Prof. Dr. B. Goldfuß gilt mein Dank für die Übernahme des Koreferates, sowie Prof. Dr. G. Hohlneicher für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

All jenen ohne die diese Arbeit nie fertig geworden wäre, ein großes Dankeschön.

Der NMR-Analytik mit Dr. Hans Schmickler, Kathrin König und Frau Ingrid Hoven für die viele Mühe mit meinen doch meist nicht löslichen roten Steinen, manchmal hat es ja zum Glück geklappt.

Christoph Schmitz für die prompten UV- und IR-Spektren sowie die CHN-Analysen, die Arbeit wäre ohne ihn sicherlich nicht möglich gewesen.

Frau Ingrid Vongerichten und Frau Monika Boyo für die Versorgung mit Schreibmaterial, die Hilfe bei bürokratischen Hürden und nicht zuletzt für die Unterstützung im „Kampf“ gegen die nie enden wollende Flut von Jungmedizinerinnen.

Meinen Kollegen vom Medizinerpraktikum (ihre Namen sind zuviel, war wohl zu lange dabei) die es immer wieder schafften das ich, trotz eines Labors voller nichtsahnender „Halbgötter“ in Weiß, Spaß an diesem Praktikum hatte.

Mein Dank gilt auch den unzähligen Onkel und Tanten Doktor die mir in diesem Praktikum begegneten, durch sie habe ich gelernt nie zu sehr die Geduld zu verlieren, auch wenn diese Aussage einiger der später genannten vielleicht überraschen mag.

Ich danke meinen Praktikanten Björn Fischer, Carola Neffgen, Thorsten Sklarz und Vu Hancoc für ihre in den meisten Fällen fruchtbare Arbeit und für das Aufräumen mit dem Vorurteil das Nicht-Chemie-Diploms-Studierende für die Laborarbeit nicht taugen.

Last but not least, will ich auch allen Mitgliedern des AK Griesbecks danken, ob sie nun lange oder kurz vor mir fertig wurden, oder es bald nach mir werden. Ich habe mich immer wohl gefühlt in diesem Arbeitskreis und kam immer gerne in mein Labor.

Den Alten Jörg Steinwascher, Michael Oelgemöller und Wolfgang Kramer danke ich für die herzliche Aufnahme in diesen Arbeitskreis in jenen Tagen als ich mein Diplom begann. Oelge-San danke ich besonders für die stetige Literaturrecherche in meinem Interesse und den tollen Lieferservice. Was wäre unser Arbeitskreis ohne unseren Stellv. AKL.

Jörg, der gelassen all meine kleinen und großen Sticheleien ertrug und sich nun oftmals vergeblich um Rache bei Unreal bemüht, danke ich für eben dieses ausgleichende Wesen, auch wenn er nicht der weise alte Mann ist nachdem es sich jetzt anhört, naja zumindest nicht w....

Dem erst kürzlich aus Visagründen nach Düsseldorf zurückgekehrten Thomas Heinrich, für sein breites Kreuz, dem ich nicht zuletzt mein Sofa verdanke, sowie drei sicherlich unvergessliche Tagungen, die ohne ihn nicht halb so gut gewesen wären. Schade, dass ich ihm nicht das Rauchen abgewöhnen konnte.

Von den noch aktuellen Mitgliedern des AKG sei meinem alten Studienweggefährten Peter Cygon zuerst gedankt. Für sein ruhiges Wesen und Unterstützung in vielen Diskussionen, sowie auch für sein Paroli in ebenso vielen Diskussion, seine „Schwiegersohnaura“ die jeden mit ihren Problemen anzog und mich in den meisten Fällen vor diesen Personen schützte.

Anna Bartoschek meiner liebsten und ehemals einzigen Kollegin gilt mein Dank für ihr frotzel-resistentes und meist freundliches Wesen, auch wenn mich manche Retourkutsche tief getroffen hat. Ich hoffe sie versucht es weiterhin auf die freundliche Weise, wo andere schon garstig sind. Ich danke ihr auch, dass sie die Versicherungsangelegenheiten des AK von mir übernehmen wird, auch wenn sie bis jetzt noch nichts davon weiß.

Den beiden Cousins von Hosni, Samir Bondock und Tamer el-Idressy danke ich für die Einblicke in eine fremde Kultur und ihre Hilfe bei der Planung meines Kairokurztripp. Tamer danke ich für den Einsatz im Kampf gegen ägyptische Händler, ohne seine Hilfe hätte meine Sheesha Köln wohl nie gesehen. Und nicht zuletzt danke ich für ihre Zurückhaltung in den letzten paar Tagen, ohne sie hätte ich nicht in Ruhe schreiben können.

Zuletzt gilt mein Dank meinen Eltern, deren voller Unterstützung ich mir immer sicher sein konnte.

Ebenso danke ich Natalie, für ihr Engagement diese Arbeit mit der deutschen Grammatik in Einklang zu bringen und dafür das es sie gibt.

Lebenslauf

Name : Stefan Josef Schieffer
Geboren am: 04.04.1973
Geburtsort: Köln
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung:

1979-1983 Grundschule in Köln-Porz
1983-1992 Lessinggymnasium in Köln-Porz
1992 Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst:

1992-1993 Fernmeldeaufklärer

Studium:

1993-1998 Studiengang Chemie (Diplom) an der Universität zu Köln
04/1996 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
10/1998 mündliche Diplom-Hauptprüfung
11/1998-05/1999 Diplomarbeit an der Universität zu Köln im Arbeitskreis von Prof. Dr. A. G. Griesbeck
Thema: *Synthese und pH-abhängiges Fluoreszenzverhalten von Perylen-3,4,9,10-tetracarboxydiimiden und 4,5-Dimethoxyphthalimiden*

06/1999-12/2002 Promotionsstudium an der Universität zu Köln.
Thema: *Intra- und Intermolekularer Elektronentransfer bei 4,5-Dimethoxyphthalimiden und Perylen-3,4,9,10-tetracarboxydiimiden: Fluoreszenz und Photochemie*
Doktorvater: Prof. Dr. A. G. Griesbeck