

Auf Perylenbisimiden basierende Makrocyclen: effektive Sonden für die Bestimmung konformativer Effekte auf optische Eigenschaften**

Peter Osswald, Dirk Leusser, Dietmar Stalke und
Frank Würthner*

Professor Johann Weis zum 60. Geburtstag gewidmet

In den letzten Jahren wurden Perylenbisimide mit Phenoxy-substituenten in den Bay-Positionen zu einer der nützlichsten Fluorophorklassen entwickelt. Sie können in vielfältiger Weise in den Imid- und Bay-Phenoxyeinheiten funktionalisiert werden, wodurch wünschenswerte optische und elektro-chemische Eigenschaften erhalten werden.^[1] So wurden sowohl in multichromophoren dendritischen Perylenbisimiden^[2] als auch in selbstorganisierten metalloc-supramolekularen Quadraten^[3] und mesoskopischen Strukturen^[4] äußerst effiziente Energie- und Elektronentransferprozesse nachgewiesen – solche Aggregate, die auf phenoxy-substituierten Perylenbisimiden (PPBIs) basieren, könnten daher als künstliche Lichtsammelsysteme^[5] fungieren. Darüber hinaus besteht eine gute Aussicht, dass PPBIs in Solarzellen,^[4b,6] polymeren Leuchtdioden^[7] und als molekulare Sonden in biologischen Systemen Einsatz finden.^[8] Trotz dieser bemerkenswert vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten von PPBIs wurde der Einfluss unterschiedlicher Konformationen auf die optischen Eigenschaften dieser Fluorophorklasse bislang kaum untersucht. Einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass unterschiedliche Konformatio-nen – z.B. die Verdrillung des Perylenbisimidchromophors und die Orientierung der Phenoxygruppen – einen Effekt auf die photophysikalischen Eigenschaften von immobilisierten PPBIs haben.^[9] Über konformativ Effekte auf die optischen Eigenschaften von Perylenbisimiden in Lösung wurde bisher allerdings kaum etwas berichtet.^[1b]

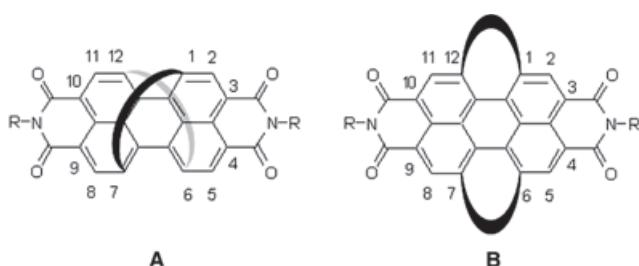
Um den Einfluss der Konformation auf die optischen Eigenschaften des PPBI-Chromophors zu charakterisieren, scheinen konformativ eingeschränkte makrocyclische Perylenbisimide, die durch 1,7- und 6,12-Verknüpfung (Schema 1, A) diagonal überbrückt sind, gut geeignet. In diesen Sys-

[*] P. Osswald, Prof. Dr. F. Würthner
Institut für Organische Chemie
Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4756
E-mail: wuerthner@chemie.uni-wuerzburg.de

Dr. D. Leusser, Prof. Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie
Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)

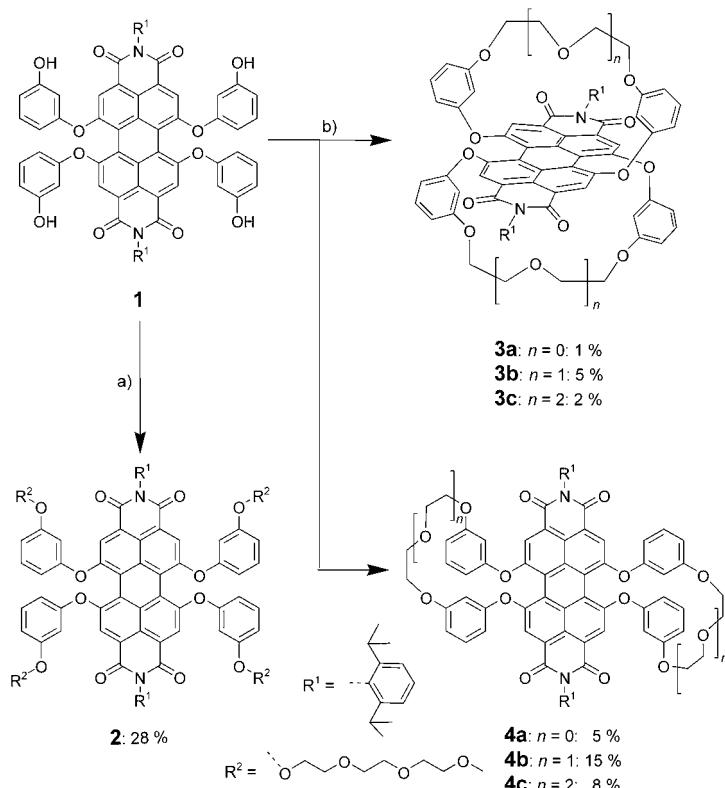
[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Schema 1. Schematische Darstellung von diagonal (A) und lateral (B) überbrückten makrocyclischen Perylenbisimiden.

men sollte die konformative Freiheit des Perylengerüsts eingeschränkt sein, und bestimmte Konformationen der Phenoxyeinheiten wären durch Variation der Brückenlänge einstellbar. Als Brückeneinheit empfehlen sich Oligo(ethylenglycol)einheiten, da sie durch Veretherung der Resorcineinheiten einfach eingeführt werden können und da ihre Kettenlänge durch Wahl entsprechender Ditosylate variiert werden kann. Wir stellen hier die Synthese diagonal überbrückter makrocyclischer Perylenbisimide (**3a–c**), sowie der entsprechenden lateral überbrückten Isomere **4a–c** vor (Schema 2). Wir berichten zudem über ihre optischen Eigenschaften im Vergleich zu jenen der offenkettigen Referenzverbindung **2**, wobei unsere Untersuchungen einen ausgeprägten Einfluss der Konformation auf die optischen Eigenschaften dieser Substanzklasse bestätigen.



Schema 2. a) $\text{H}_3\text{C}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-\text{O}-p\text{-Tos}$, Cs_2CO_3 , DMSO, Argon, 80°C , 5 h;
b) $p\text{-Tos-O-CH}_2\text{CH}_2\text{O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n-p\text{-Tos}$ ($n=0\text{--}2$), Cs_2CO_3 , DMSO, Argon, 100°C , 5 h. Tos = Tosyl, DMSO = Dimethylsulfoxid.

Wie in Schema 2 gezeigt, wurde **2** durch Veretherung von **1** mit 2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethyltosylat und Caesiumcarbonat in DMSO bei 80°C in 28% Ausbeute an isoliertem Produkt synthetisiert. Die makrocyclischen Perylenbisimide **3a–c** wurden mittels Batch-Cyclisierung, einer einfachen Eintopf-Makrocyclisierungsmethode, bei einer Perylenkonzentration von $6 \times 10^{-3}\text{ M}$ synthetisiert.^[10] Zu diesem Zweck wurde **1** mit den entsprechenden Oligo(ethylenglycol)ditosylaten und Caesiumcarbonat in DMSO bei 100°C umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurden die diagonal überbrückten Makrocyclen **3** in 1–5% Ausbeute und zusätzlich die lateral überbrückten Isomere **4** in 5–15% Ausbeute für Mono-, Di- und Triethylenglycol als Brückeneinheit isoliert.^[11]

Bei der Veretherung bedingte das Vorliegen von vier Resorcineinheiten in der Bisimidvorstufe **1** die Bildung von isomeren Bis(makrocyclen). Auf der Basis spektroskopischer Daten, besonders $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer, war eine verlässliche Zuordnung der isolierten Makrocyclen zu einem bestimmten Isomer jedoch nicht möglich. Daher wurden Kristallisierungsversuche durchgeführt, die im Falle von **3b** und **4a** durch Lösen der Verbindungen in Dichlormethan, Zugabe gleicher Mengen Methanol und langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur erfolgreich verliefen und geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse lieferten.

Abbildung 1 zeigt die Molekülstrukturen von **3b** und **4a** im Kristall.^[12] **3b** weist die angestrebte makrocyclische Struktur auf, bei der die Brückeneinheiten oberhalb und unterhalb des Perylengerüsts liegen. Weiteres Merkmal dieser diagonal überbrückten Isomere ist eine fast senkrechte Orientierung der Phenoxyeinheiten relativ zum Perylengerüst, was einer Konformation gleicht, die bereits auf der Basis von Molecular-Modeling-Studien an ähnlichen nicht-cyclischen Verbindungen vorgeschlagen wurde.^[9] Für die makrocyclischen Systeme **3** ist keine Umwandlung der beiden konformativen Enantiomere ($M \leftrightarrow P$) möglich, wie sie bei nicht-rigidisierten verdrillten Perylenbisimiden beobachtet werden konnte.^[13] Hierfür wäre im Falle der Verbindungen **3** ein Bindungsbruch notwendig. Somit haben diese Substanzen günstige strukturelle Eigenschaften für die Bestimmung des konformativen Einflusses der Bay-Phenoxyeinheiten auf die optischen Eigenschaften. Der Verdrillungswinkel zwischen den beiden Naphthalineinheiten des Perylengerüsts wurde für **3b** zu 33° bestimmt und liegt somit höher als der bekannte Verdrillungswinkel für ein phenoxy-substituiertes Diazadibenzoperylenderivat.^[14] Dies unterstreicht den starren Charakter dieser Isomere. Die Molekülstruktur von **4a** belegt, dass die Phenoxyeinheiten hier lateral durch die Ethylenglycolreste verbunden sind. Der Verdrillungswinkel zwischen den beiden Naphthalineinheiten wurde zu 25° bestimmt. Während die Phenoxyeinheiten bei **3b** orthogonal zum Perylengerüst orientiert sind, sind sie bei **4a** horizontal angeordnet.

Es konnten nicht für alle Verbindungen Einkristalle erhalten werden, die Strukturen von **3a,c** und

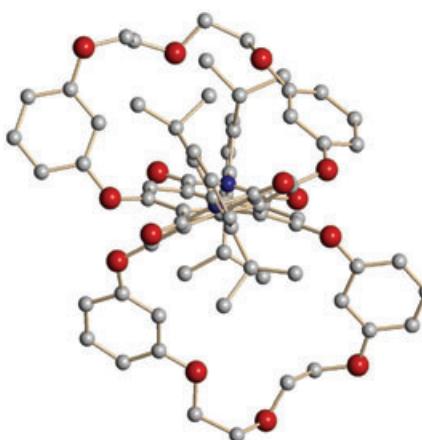


Abbildung 1. Molekülstrukturen von **3b** (oben, *P*-Enantiomer) und **4a** (unten, *P*-Enantiomer). Die Betrachtung entlang der N-N-Achse des Perylenbisimids zeigt die Verdrillung und die cyclische Struktur beider Isomere. Man beachte, dass beide zentrosymmetrischen Kristalle *P*- und *M*-Enantiomere enthalten (Die Kristallpackung ist in Abbildung S3 in den Hintergrundinformationen wiedergegeben).

4b,c ließen sich aber durch den Vergleich ihrer ^1H -NMR-Daten mit denen von **3b** und **4a** zuordnen. Als besonders aussagekräftig erwies sich hierfür die Resonanz des zwischen den zwei Sauerstoffatomen des Resorcinrestes befindlichen Protons, das in den lateral und diagonal überbrückten Derivaten vom aromatischen Ringstromeffekt unterschiedlich stark abgeschirmt wird (siehe Abbildung S4 in den Hintergrundinformationen).

Die optischen Eigenschaften der makrocyclischen Perylenbisimide wurden mit UV/Vis- sowie stationärer und zeitauflöster Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Die Absorptionsspektren der lateral überbrückten Makrocyclen **4** (Abbildung 2) zeigen die typischen Banden von PPBIs mit einem Maximum bei 580 nm, das dem $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ -Übergang zuzuordnen ist, einer Schulter des zweiten vibronischen Übergangs und einem breiten Maximum bei 450 nm, das dem $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_2$ -Übergang entspricht. Für die Derivate **4b** und **4c** stimmen sowohl die Absorptionsmaxima als auch die molaren Absorptionskoeffizienten gut mit denen der Referenzverbindung **2** überein, sodass **2** in einer ähnlichen Konformation wie die lateralen Isomeren **4b,c** vorliegen dürfte. Lediglich der kleinste Makrocyclus **4a** nimmt eine Ausnahmestellung ein, da das Maximum seines $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ -Übergangs im Vergleich zu dem von **4b** um 20 nm hypsochrom verschoben ist, begleitet von einer Abnahme des molaren Absorptionskoeffizienten. Diese Verschiebung ist wahrscheinlich auf eine konformativ

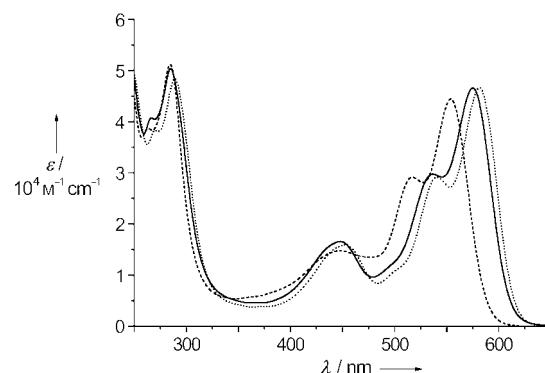


Abbildung 2. Absorptionsspektren von **4a** (gestrichelte Kurve), **4c** (gepunktete Kurve) und der Referenzverbindung **2** (durchgezogene Kurve) in Dichlormethan.

erzwungene Verzerrung des Chromophors zurückzuführen, die durch die kurze Brückeneinheit verursacht wurde.

Für die diagonal überbrückten Makrocyclen **3** wurden dagegen signifikante spektrale Unterschiede im Vergleich zur Referenzverbindung **2** beobachtet. So sind die Absorptionsmaxima der $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ -Übergänge um bis zu 41 nm von 575 nm (**2**) zu 545 nm (**3a,c**) und 534 nm (**3b**) zu kürzeren Wellenlängen verschoben (Abbildung 3). Diese hypsochrome Ver-

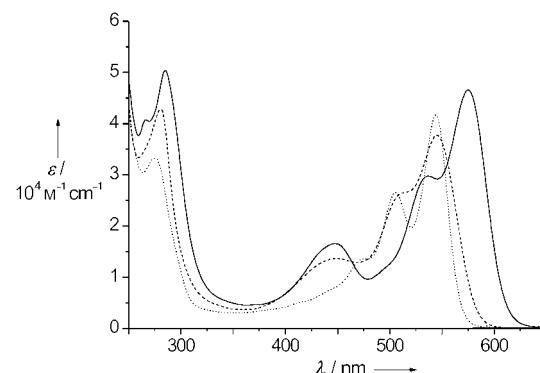


Abbildung 3. Absorptionsspektren von **3a** (gepunktete Kurve), **3c** (gestrichelte Kurve) und der Referenzverbindung **2** (durchgezogene Kurve) in Dichlormethan.

schiebung sowie eine deutliche Hypochromie deuten auf das Vorliegen eines Konformers mit geringerer Konjugation zwischen den Phenoxyeinheiten (+M-Effekt) und dem elektronenarmen Perylenbisimid hin.^[15]

Die Fluoreszenzeigenschaften von **2** und den diagonalen Isomeren **3** sowie den lateralen Isomeren **4** sind in Tabelle 1 zusammengefasst (Die Emissionsspektren sind in Abbildung S5 und Abbildung S6 in den Hintergrundinformationen gezeigt). Wie diese Daten zeigen, sind die Fluoreszenzquantenausbeuten und Lebensdauern der lateralen Isomeren **4** von denen der Referenzverbindung **2** nicht unterscheidbar, was erneut auf das gleichartige Verhalten dieser Isomeren mit konformativ nicht eingeschränkten PPBI-Derivaten hinweist. Die Fluoreszenzquantenausbeuten der diagonal überbrückten Makrocyclen **3** sind dagegen wesentlich kleiner als die von **2**. Dieser Effekt steht in klarem Zusammenhang mit einem

Tabelle 1: Fluoreszeigenschaften makrocyclischer Perylenbisimide in Dichlormethan.

	λ_{\max} [nm]	$\phi_f^{[a]}$	τ_f [ns] ^[b]	k_r [s ⁻¹] ^[c]	k_{nr} [s ⁻¹] ^[d]
2	609	0.89	5.6	1.6×10^8	2.0×10^7
3a	562	<0.02	<0.5	$>4.0 \times 10^7$	$>2.0 \times 10^9$
3b	573	0.09	0.8	1.1×10^8	1.1×10^9
3c	582	0.43	2.7	1.6×10^8	2.1×10^8
4a	588	0.78	5.4	1.4×10^8	4.1×10^7
4b	605	0.82	5.3	1.6×10^8	3.4×10^7
4c	606	0.84	5.6	1.5×10^8	2.9×10^7

[a] $\phi_f \pm 0.03$. [b] $\tau \pm 0.5$. [c] $k_r = \phi_f \tau^{-1}$. [d] $k_{nr} = (1 - \phi_f) \tau^{-1}$.

Anstieg der Geschwindigkeitskonstante k_{nr} für die strahlungslosen Desaktivierungsprozesse (**2** < **3c** < **3b** < **3a**), wohingegen die Geschwindigkeitskonstanten k_r der Emission für alle hier vorgestellten Verbindungen annähernd identisch sind.

Die signifikant unterschiedlichen spektroskopischen Daten der diagonal überbrückten Isomere **3** und der Referenzverbindung **2** führen zur Schlussfolgerung, dass nicht-makrocyclische PPBIs keine senkrechte Orientierung der Phenoxyeinheiten in Lösung aufweisen. Auf der Grundlage der sehr ähnlichen optischen Eigenschaften der makrocyclischen Perylenbisimide **4** und der nicht-makrocyclischen Referenzverbindung **2** erscheint dagegen eine Konformation mit horizontaler Orientierung der Phenoxyeinheiten auch äußerst wahrscheinlich für konformativ freie PPBI-Farbstoffe wie **2**. Diese Resultate belegen erstmals den Einfluss der Konformation auf die optischen Eigenschaften dieser Chromophorklasse in Lösung. Die Frage, in welchem Umfang die Ladungsdichteverteilung und somit die optischen Eigenschaften des Perylengerüsts mit den unterschiedlichen Konformationen korrelieren, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen. Die vorliegenden Ergebnisse sollten für die Entwicklung verbesserter Fluoreszenzmarker für biologische Systeme,^[8] neuer PPBI-Farbstoffe für die Einzelmolekülspektroskopie^[9] und neuer auf PPBIs basierender Fluoreszensensoren von Nutzen sein.^[16] In diesem Zusammenhang ist die Isolierung der enantiomerenreinen makrocyclischen Farbstoffe **3a–c** eines unserer vorrangigen Ziels.

Eingegangen am 9. August 2004

Stichwörter: Farbstoffe/Pigmente · Fluoreszenzsonden · Konformativ Effekte · Makrocyclen

Biomol. Chem. **2003**, *1*, 240–243; c) C.-C. You, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9716–9725; d) B. K. Kaletas, R. Dobrawa, A. Sautter, F. Würthner, M. Zimine, L. De Cola, R. M. Williams, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1900–1909.

- [4] a) F. Würthner, C. Thalacker, A. Sautter, W. Schärtl, W. Ibach, O. Hollricher, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3871–3886; b) T. van der Boom, R. T. Hayes, Y. Zhao, P. J. Bushard, E. A. Weiss, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9582–9590; c) K. Sugiyasu, N. Fujita, S. Shinkai, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1249–1253; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1229–1233.
- [5] M. J. Ahrens, L. E. Sinks, B. Rybtchinski, W. Liu, B. A. Jones, J. M. Giaimo, A. V. Gusev, A. J. Goshe, D. M. Tiede, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8284–8294.
- [6] a) M. Thelakkat, P. Pösch, H.-W. Schmidt, *Macromolecules* **2001**, *34*, 7441–7447; b) A. S. Lukas, Y. Zhao, S. E. Miller, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1299–1306; c) A. P. H. J. Schenning, J. van Herrikhuyzen, P. Jonkheijm, Z. Chen, F. Würthner, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10252–10253.
- [7] C. Ego, D. Marsitzky, S. Becker, J. Zhang, A. C. Grimsdale, K. Müllen, J. D. MacKenzie, C. Silva, R. H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 437–443.
- [8] a) J. Qu, C. Kohl, M. Pottek, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1554–1557; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1528–1531; b) M. A. Abdalla, J. Bayer, J. O. Rädler, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4057–4060; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3967–3970.
- [9] J. Hofkens, T. Vosch, M. Maus, F. Köhn, M. Cotlet, T. Weil, A. Herrmann, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *333*, 255–263.
- [10] U. Lüning, M. Müller, M. Gelbert, K. Peters, H. G. von Schneiring, M. Keller, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2297–2306.
- [11] Die Verbindungen wurden NMR-spektroskopisch und MALDI-TOF-massenspektrometrisch charakterisiert. Details zur Synthese sowie spektroskopische und analytische Daten werden an anderer Stelle publiziert.
- [12] Details zur Kristallstrukturbestimmung von **3b** und **4a** sind in den Hintergrundinformationen aufgeführt. CCDC 246746 und CCDC 246747 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [13] Z. Chen, M. G. Debije, T. Debaerdemaeker, P. Osswald, F. Würthner, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 137–140.
- [14] F. Würthner, A. Sautter, J. Schilling, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3037–3044.
- [15] Elektronenschiebende Substituenten verursachen eine bathochrome Verschiebung des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs in Perylenbisimid-Farbstoffen (siehe Tabelle 1 in Lit. [1b]).
- [16] L. Zang, R. Liu, M. W. Holman, K. T. Nguyen, D. M. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10640–10641.

[1] Übersichtsartikel über Perylenbisimide: a) H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, *40*, 477–500; b) F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, 1564–1579.

[2] a) J. M. Serin, D. W. Brousmiche, J. M. J. Fréchet, *Chem. Commun.* **2002**, 2605–2607; b) D. Liu, S. De Feyter, M. Cotlet, A. Stefan, U.-M. Wiesler, A. Herrmann, D. Grebel-Koehler, J. Qu, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5918–5925; c) J. Qu, N. G. Pschirer, D. Liu, A. Stefan, F. C. De Schryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 528–537.

[3] a) F. Würthner, A. Sautter, D. Schmid, P. J. A. Weber, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 894–902; b) F. Würthner, A. Sautter, *Org.*