

Cyclisierung von Pyrenoligomeren: Cyclohexa-1,3-pyrenylen

Dominik Lorbach⁺, Ashok Keerthi⁺, Teresa Marina Figueira-Duarte, Martin Baumgarten, Manfred Wagner und Klaus Müllen*

Abstract: Die Synthese des Makrocyclus Cyclohexa-1,3-pyrenylen über sechs Schritte ausgehend von Pyren wird beschrieben. Der nicht aggregierende und stark verdrehte Makrocyclus ist ein blau emittierendes Material. Die Cyclodehydrierung bietet einen vielversprechenden Syntheseansatz für lochhaltiges Nanographen.

Formstabile Makrocyclen sind im Hinblick auf ihre außergewöhnlichen optischen und elektronischen Eigenschaften und ihre Bedeutung als Bausteine für dreidimensionale Nanostrukturen, diskotische Flüssigkristalle, ausgedehnte röhrenförmige Kanäle, Wirt-Gast-Komplexe und poröse organische Materialien eine wichtige Klasse von Molekülen geworden.^[1] Grundlegende Arbeiten zur Synthese von Cyclohexa-*m*-phenylen wurden von Staab und Binnig^[2] in den 1960er Jahren geleistet, und kürzlich berichtete unsere Gruppe über funktionalisierte Cyclohexa-*m*-phenylene.^[1c] Makrocyclen aus kleinen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) können als definierte monomere Vorstufen für lochhaltige Nanographene angesehen werden, die Bedeutung für Anwendungen als Elektrodenmaterial, Energiespeicher und Superkondensatoren erlangt haben.^[3] Die Synthese spezifischer Graphenausschnitte mit Löchern ist wichtig, um den Einfluss dieser Fehlstellen auf die elektronischen Eigenschaften zu untersuchen.^[4] Pyren, einer der kleinsten *peri*-kondensierten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, wurde bisher nicht als Baustein für die Synthese eines Homo-Makrocyclus genutzt. Pyren ist aufgrund seiner außergewöhnlichen optoelektronischen Eigenschaften interessant für zahlreiche Anwendungen. Trotzdem wurden nur wenige pyrenhaltige oligomere und polymere Verbindungen erforscht.^[5] Hauptsächlich wurden 1,1'-Bipyrenyl, 2,2'-Bipyrenyl, lineare 1,6-disubstituierte Oligopyrene und [4]Cyclo-2,7-pyrenylene untersucht.^[6] 7-*tert*-Butyl-1,3-pyrenylen-Polymer wurde kürzlich von unserer Gruppe als Material für die Verwendung in blauen Leuchtdioden vorgestellt.^[7] Diese Verbindung enthält die höchste Zahl an Pyreneinheiten, die bisher für exklusiv aus Pyren bestehende Polymere berichtet wurde. Im Folgenden beschreiben wir die Synthese des ersten ausschließlich Pyren-basierten Makrocyclus, Cyclohexa-1,3-pyrenylen (**PyMC6**).

Die Synthese von **PyMC6** beginnt bei Pyren (**Py**) und verläuft über sechs Schritte. Die konzeptionelle Grundlage dieser Arbeit ist die kürzlich demonstrierte 1,3- und 4,10-Disubstitution der Dihalogen-Pyrene.^[7a,8] In diesem Ansatz begünstigte die Kupplung der Pyrene über die 4,10-Positionen die Bildung linearer Oligomere sowie Polymere anstelle einer gespannten makrocyclischen Struktur. Diese Annahme wird durch die Kristallstruktur der Modellverbindung 7'-(*tert*-Butyl)-4,4':10',4''-terpyrenyl bestätigt (Abbildung S1).^[9] Die Kupplung von Pyren über die 1,3-Positionen ähnelt geometrisch und elektronisch der Kupplung von *m*-Phenylenen zu Cyclohexa-*m*-phenylen.^[1c,2a,10] Dieses Konzept wurde auf Pyren übertragen und für die Synthese von **PyMC6** verwendet. Durch *tert*-Butylierung von **Py** wurde 2-*tert*-Butylpyren (**1**) erhalten, dass durch Umsetzen mit Brom (2 Äquiv.) in CH₂Cl₂ bei -78°C selektiv zu 1,3-Dibrom-7-*tert*-butylpyren (**2**) reagierte (89 % Ausbeute; Schema 1).^[7a]

In einem frühen Ansatz wurde vergebens versucht, die Cyclisierung zu **PyMC6** durch eine Yamamoto-Kupplung von **2** in verdünnter Lösung zu realisieren. Die alternative Route beruht auf der Synthese von 3,3''-Dibrom-7,7',7''-tri-*tert*-butyl-1,1':3',1''-terpyrenyl (**5**) über eine selektive Suzuki-Kreuzkupplung gefolgt von einer Yamamoto-Kupplung (Schema 1). Dazu wurde das Dibrompyren **2** mit einem Überschuss an *tert*-Butyllithium versetzt. Das durch Halogen-Metall-Austausch entstandene Carbanion wurde durch Zugabe von I₂ in 1,3-Diod-7-*tert*-butylpyren (**3**) überführt (62 %).

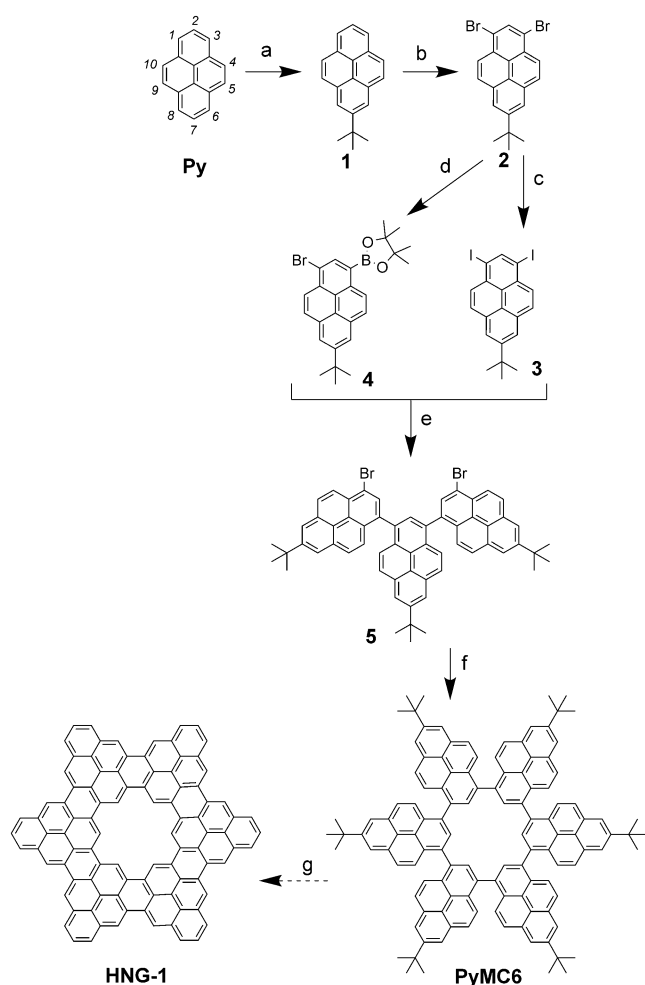
Um eine selektive Monoborylierung von **2** zu erreichen, mussten mehrere Reaktionsbedingungen untersucht werden. Weder mit *n*-Butyllithium noch mit *tert*-Butyllithium als Metallierungsreagens konnte das gewünschte Produkt 2-(3-Brom-7-(*tert*-butyl)pyren-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**4**) erhalten werden. Die Synthese von **4** folgte der Strategie einer Pd-katalysierten Borylierung in Dioxan. Die Borylierung von **2** wurde unter Verwendung von 0.5 Äquiv. Bis(pinacolato)dibor mit [Pd(dppf)Cl₂] als Katalysator und KOAc als Base in Dioxan unter Rückfluss durchgeführt. Die Ausbeute unter diesen Bedingungen war mit < 15 % gering. Die Reaktionsbedingungen wurden durch die Variation der Temperatur, des Lösungsmittels und der Menge an Bis(pinacolato)dibor optimiert. Die Synthese von **4** aus **2** unter Verwendung von KOAc in wasserfreiem Dioxan bei 70°C ergab die höchste Ausbeute von 62 % nach einer Reaktionszeit von 12 h (Schema 1).

Das Diiodpyren **3** wurde über eine Suzuki-Kreuzkupplung mit 2 Äquiv. 1-Brom-3-boronsäureester **4** bei Raumtemperatur umgesetzt, um das Dibromterpyrenyl **5** zu erhalten. Da Iodsubstituenten in Suzuki-Kreuzkupplungen bereitwilliger reagieren als Bromsubstituenten, konnte angenommen werden, dass die Synthese des Terpyrenyls **5**, aus **3**

[*] D. Lorbach,^[+] Dr. A. Keerthi,^[+] Dr. T. M. Figueira-Duarte, Prof. Dr. M. Baumgarten, Dr. M. Wagner, Prof. Dr. K. Müllen
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)
E-Mail: muellen@mpip-mainz.mpg.de

[+] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201508180> zu finden.



Schema 1. Synthese von **PyMC6**. a) *tert*-Butylchlorid, AlCl_3 , CH_2Cl_2 , 0°C , 65%; b) Br_2 , CH_2Cl_2 , -78°C , Ausbeute 89%; c) *tert*-Butyllithium, I_2 , THF, -78°C , Ausbeute 62%; d) Bis(pinacolato)dibor, KOAc, $[\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2]$, Dioxan, 70°C , Ausbeute 62%; e) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, K_2CO_3 , Aliquat 336, Toluol, H_2O , 80°C , Ausbeute 40%; f) $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$, cod, 2,2'-Bipyridyl, DMF, Toluol, 80°C , Ausbeute 25%; g) FeCl_3 , Nitromethan, CH_2Cl_2 , RT.

und **4**, unter milden Bedingungen bei Raumtemperatur erfolgt. Die chemoselektive Substitution von Iod unter Erhaltung der Bromfunktion beruht auf der unterschiedlichen Reaktivität der Halogene. Bei Raumtemperatur erfolgte jedoch kein Umsatz selbst unter verlängerten Reaktionszeiten. In Fällen hoher sterischer Hinderungen und großer aromatischer Systeme reichen Umgebungstemperaturen nicht für die Kupplungsreaktion aus. Die optimale Reaktionstemperatur für diese Suzuki-Kreuzkupplung wurde bei 80°C ohne Mikrowellenbestrahlung gefunden. Unter Verwendung von $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ als Katalysator und K_2CO_3 als Base in einem Toluol-Wasser-Gemisch (2:1) bei 80°C konnte **5** in 40% Ausbeute hergestellt werden. In Analogie zu 7,7',7''-Tri-*tert*-butyl-1,1':3,1''-terpyrenyl und Bis-3,4-benzopyren wurde aufgrund der sterisch gehinderten Rotation der Pyreneinheiten für **5** eine Mischung aus *syn*- und *trans*-Atropisomeren erhalten.^[6a,11] Gemäß einer Yamamoto-Reaktion wurde **5** mit $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$, 1,5-Cyclooctadien (cod) und 2,2'-Bipyridyl in einem Gemisch aus Dimethylformamid (DMF) und Toluol

bei 80°C in einer verdünnten Lösung ($c \approx 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) zu **PyMC6** umgesetzt (Schema 1).

Die Bildung des Makrocyclus **PyMC6** kann lediglich durch die Verknüpfung zweier *syn*-Atropisomere erfolgen, wodurch es unter anderem zur Bildung von linearen Hexameren (**Py6**) und höheren Oligomeren kommt.

Der Cyclus **PyMC6** kann durch zwei mögliche Kombinationen des *syn*-Isomers **5** miteinander erfolgen (Abbildung 1). Die zentralen Pyrenyleneinheiten können dabei in dieselbe Richtung oder in entgegengesetzte Richtungen zeigen (Abbildung 2). Durch Gelpermeationschromato-

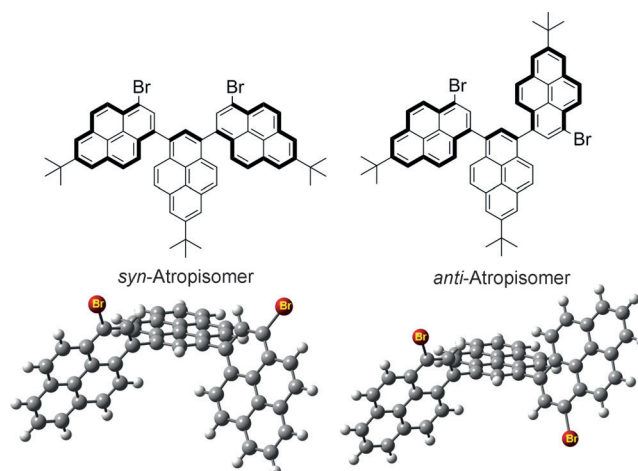


Abbildung 1. Mögliche Isomere des Dibromoterpyrenyls **5**, berechnet mit Gaussian09, dem Dichtefunktional B3LYP und dem Basissatz 6-31G (d).

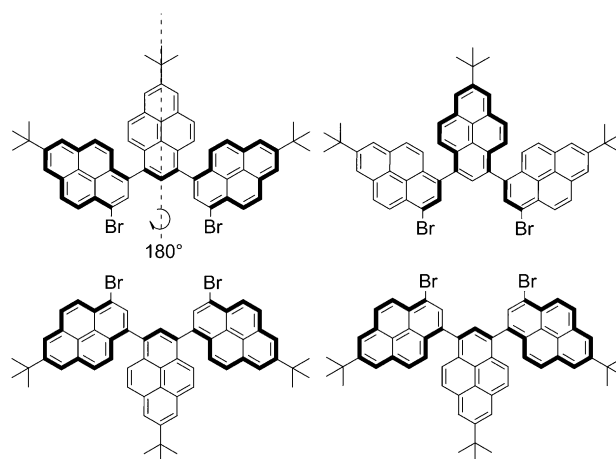


Abbildung 2. Mögliche Umsetzung des *syn*-Terpyrenyls **5** mit einem Reaktionspartner zu **PyMC6**.

graphie von **PyMC6** konnten zwei Fraktionen erhalten werden, die mittels ^1H -NMR-Spektroskopie sowie MALDI-TOF-, HPLC- und ESI-MS untersucht wurden. Die isolierten Fraktionen entsprechen zwei unterschiedlichen Isomeren von **PyMC6**, wie durch ein einzelnes Signal im MALDI-TOF-Spektrum, zwei unterschiedliche ^1H -NMR-Spektren sowie

HPLC-Auftrennung in zwei Signale belegt wurde. Beide Isomere (**PyMC6-1** und **PyMC6-2**) zeigten sich auch nach mehreren Wochen bei Raumtemperatur als stabil. Die ^1H -NMR-Spektren der Isomere **PyMC6-1** und **PyMC6-2** wurden bei 700 MHz in CD_2Cl_2 gemessen (Abbildung 3). Das Isomer

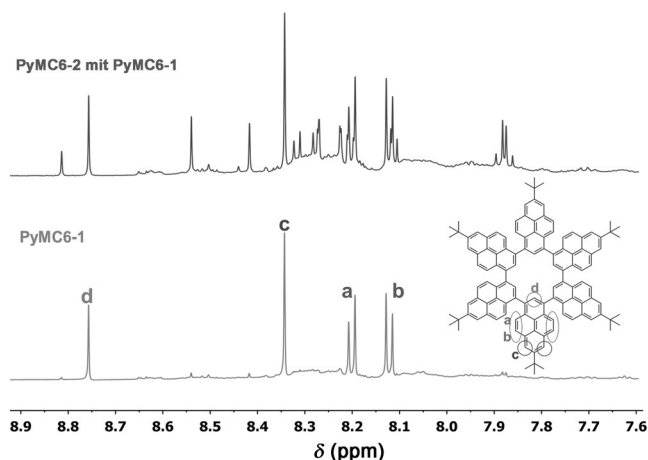


Abbildung 3. Ausschnitt des aromatischen Bereichs der ^1H -NMR-Spektren (700 MHz, 293 K, CD_2Cl_2) für die **PyMC6**-Atropisomere.

PyMC6-1 mit der höchst möglichen D_3 -Symmetrie zeigt zwei Singulett- sowie zwei Dublett-Signale für die sechs Pyreneinheiten. Das Isomer **PyMC6-2** konnte nicht vollständig von dem Isomer **PyMC6-1** abgetrennt werden. Es zeigt im ^1H -NMR-Spektrum sechs Singulets und sechs Dubletts für ein ABC-System.

Quantenmechanische Rechnungen mittels Gaussian09 mit dem Dichtefunktional B3LYP und dem Basissatz 6-31G(d) bestätigen den experimentellen Nachweis zweier Atropisomere für **PyMC6**. Die optimierten Strukturen der Atropisomere **PyMC6-1** und **PyMC6-2** sind in Abbildung 4 dargestellt. **PyMC6-1** ist gegenüber **PyMC6-2** um $9.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ energetisch begünstigt. In **PyMC6-1** sind die Pyreneinheiten alternierend angeordnet und befinden sich in einem Diederwinkel von etwa 69° zueinander. Die Diederwinkel der Pyreneinheiten in **PyMC6-2** variieren zwischen 57° und 108° . Durch Aufheizen des Isomerengemisches in $[\text{D}_8]\text{Sulfolan}$ auf 200°C konnte **PyMC6-2** vollständig in **PyMC6-1** überführt werden, wie durch In-situ- ^1H -NMR-Messungen belegt wurde (Abbildung S11).

Die Absorptions- und normalisierten Fluoreszenzspektren von **PyMC6**, **Py6** und 7,7',7''-Tri-*tert*-butyl-1,1':3',1''-terpyren (**Py3**) in CH_2Cl_2 sind in Abbildung 5 dargestellt. Das Absorptionsmaximum bei 360 nm entspricht dem π - π^* -Übergang von **PyMC6**. Die breiten Absorptionsbanden von **Py6** und **PyMC6** sind im Vergleich zu **Py3** (352 nm) nur leicht bathochrom verschoben. Diese geringe bathochrome Verschiebung kann durch die starke Verdrillung der Pyreneinheiten erklärt werden, die eine Ausdehnung der Konjugationslänge über eine zunehmende Zahl an Pyrenbausteinen verhindert. Das Fluoreszenzspektrum von **PyMC6** zeigt eine breite, strukturlose Bande mit einem Maximum bei 439 nm und einer geringen bathochromen Verschiebung gegenüber

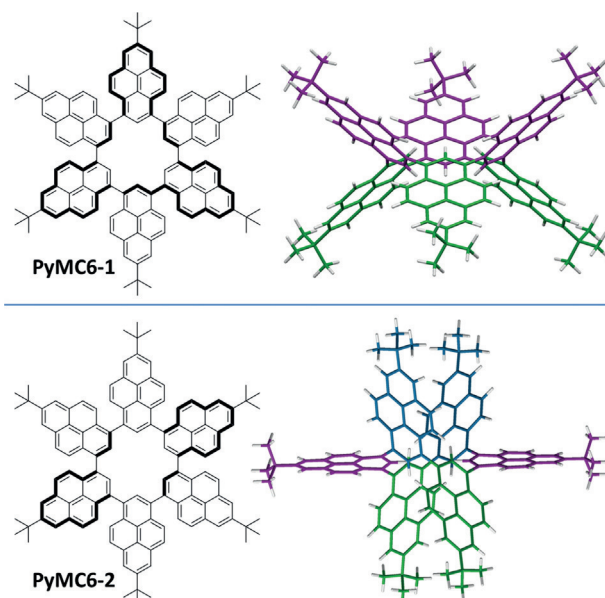


Abbildung 4. Optimierte Molekülstruktur der Atropisomere, berechnet mit Gaussian09, dem Dichtefunktional B3LYP und dem Basissatz 6-31G(d).

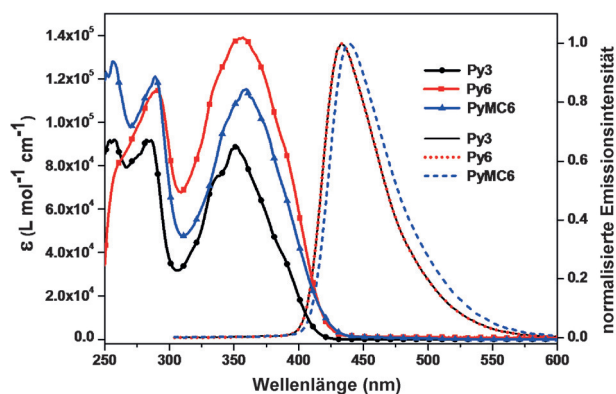


Abbildung 5. Extinktion und normalisierte Emission von **Py3**, **Py6** und **PyMC6** in CH_2Cl_2 .

Py6 (433 nm) und **Py3** (432 nm). Verdrillte Biaryle und verwandte Makromoleküle zeigen häufig starke solvatochrome Effekte als Konsequenz der Lösungsmittelpolarität und Solvationsenergie. Der Hintergrund für einen Solvatochromie-Effekt liegt in der energetischen Absenkung/Anhebung des angeregten Zustands, gegenüber dem Grundzustand und dessen struktureller Umorganisation.^[12] Um den Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf das Photolumineszenz(PL)-Spektrum von **PyMC6** zu untersuchen, wurde eine Reihe von Lösungsmitteln mit steigender Polarität (Cyclohexan, CH_2Cl_2 und Acetonitril) getestet. Abbildung 6 zeigt die bathochrome Verschiebung des Fluoreszenzmaximums von 432 nm zu 449 nm bei zunehmender Lösungsmittelpolarität. Eine lösungsmittelabhängige strukturelle Umorganisation des angeregten Zustands kann eine Verkleinerung der Torsionswinkel zwischen den Pyreneinheiten von **PyMC6** bedeuten und beeinflusst direkt die Konjugation und somit die Maxi-

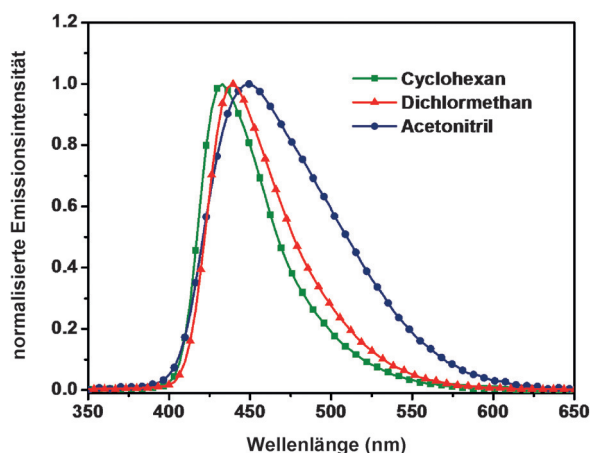


Abbildung 6. Solvatochromer Effekt: normalisiertes Fluoreszenzspektrum von **PyMC6** in Cyclohexan (432 nm), Dichlormethan (439 nm) und Acetonitril (449 nm) bei einer Anregungswellenlänge von 340 nm.

malage der PL-Spektren.^[12a,d,13] Die cyclische Struktur **PyMC6** zeigt blaue Fluoreszenz in Lösung mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi_{\text{PyMC}} = 0.91$ bezogen auf Cumarin. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **PyMC6** liegt im Bereich von Poly-7-*tert*-butyl-1,3-pyrenylen (**PPy**; $\Phi_{\text{PPy}} = 0.88$).^[7,14]

Die Cyclodehydrierung von **PyMC6** wurde unter Verwendung von FeCl_3 in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur durchgeführt (Schema S1). Die Fusionierung der Pyreneinheiten unter Bildung von sechs neuen C-C-Bindungen und Verlust von 12 H-Atomen wurde durch MALDI-TOF-Untersuchungen an Festkörperproben bestätigt (Abbildung S3). Die angewendeten Reaktionsbedingungen führten zu einer vollständigen De-*tert*-Butylierung, weshalb das Cyclodehydrierungsprodukt als unlöslicher Feststoff erhalten wurde. Zusätzliche Methoden zur Strukturaufklärung des lochhaltigen Nanographens (**HNG-1**) konnten wegen seiner Unlöslichkeit nicht angewendet werden.

Zusammenfassend haben wir durch die Synthese des sechsgliedrigen Pyren-Makrocyclus **PyMC6** eine Möglichkeit vorgestellt, das aromatische System von Cyclohexa-*m*-phenylen zu erweitern. Optische Untersuchungen zeigten, dass eine Aggregation von **PyMC6** in Lösung durch seine persistente Struktur und große Diederwinkel zwischen den Pyrenbausteinen (57° bis 108°) verhindert wird. Das Fluoreszenzmaximum von **PyMC6** bei 439 nm in CH_2Cl_2 liegt im charakteristischen Bereich blau emittierender Substanzen. Durch Aufheizen auf 200°C kann das energiereichere Atropisomer in das stabilere überführt werden. Die beidseitig symmetrische „Krone“ des Makrocyclus bietet ein vielversprechendes System für Untersuchungen zur supramolekularen Wirt-Gast-Chemie. Die Cyclodehydrierung von **PyMC6** zeigte, dass die makrocyclische Struktur ein geeignetes Ausgangsmolekül für die Synthese definierter lochhaltiger Nanographene ist. Detaillierte Studien zur Verwendung linearer Alkylketten anstelle von *tert*-Butyl-Gruppen für bessere Löslichkeit und Stabilität sind im Gange.

Danksagung

Wir bedanken uns für die finanziellen Beiträge des Europäischen Forschungsrats (ERC) für NANOGRAPH und dem internationalen Graduiertenkolleg (IRTG 1404/2006-IRTG-001 „Self-Assembled Materials for Optoelectronic Applications“), unterstützt durch die DFG und Korea.

Stichwörter: Atropisomerie · Cyclodehydrierungen · Lochhaltiges Nanographen · Makrocyclen · Pyren

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 418–421
Angew. Chem. **2016**, 128, 427–431

- [1] a) R. Faust, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2825–2828; *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2985–2988; b) S. Höger, *J. Polym. Sci. Part A* **1999**, 37, 2685–2698; c) W. Pisula, M. Kastler, C. Yang, V. Enkelmann, K. Müllen, *Chem. Asian J.* **2007**, 2, 51–56; d) G. Venkataramana, P. Dongare, L. N. Dawe, D. W. Thompson, Y. Zhao, G. J. Bodwell, *Org. Lett.* **2011**, 13, 2240–2243; e) D. Myśliwiec, M. Stępień, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1713–1717; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 1757–1761; f) V. Hensel, K. Lützow, A.-D. Schlüter, J. Jacob, K. Gessler, W. Saenger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2654–2656; *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2768–2770; g) V. Hensel, A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 421–429; h) U. H. F. Bunz, Y. Rubin, Y. Tobe, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 107–119; i) M. Haley, J. Pak, S. Brand, *Topics in Current Chemistry*, Bd. 201 (Hrsg.: A. de Meijere), Springer, Berlin/Heidelberg, **1999**, S. 81–130.
- [2] a) H. A. Staab, F. Binnig, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 5, 319–321; b) H. A. Staab, F. Binnig, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 293–305.
- [3] a) J. Osing, I. V. Shvets, *Surf. Sci.* **1998**, 417, 145–150; b) X. Han, M. R. Funk, F. Shen, Y.-C. Chen, Y. Li, C. J. Campbell, J. Dai, X. Yang, J.-W. Kim, Y. Liao, J. W. Connell, V. Barone, Z. Chen, Y. Lin, L. Hu, *ACS Nano* **2014**, 8, 8255–8265; c) Y. Lin, X. Han, C. J. Campbell, J.-W. Kim, B. Zhao, W. Luo, J. Dai, L. Hu, J. W. Connell, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25, 2920–2927; d) Y. Xu, Z. Lin, X. Zhong, X. Huang, N. O. Weiss, Y. Huang, X. Duan, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4554; e) W. Nakanishi, T. Yoshioka, H. Taka, J. Y. Xue, H. Kita, H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5323–5326; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5435–5438; f) F. Atamny, A. Baiker, R. Schlögl, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, 358, 344.
- [4] B. Henschke, H. Schubert, J. Blöcker, F. Atamny, R. Schlögl, *Thermochim. Acta* **1994**, 234, 53–83.
- [5] a) J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley, London, **1970**; b) T. Förster, K. Kasper, *Z. Phys. Chem. (Muenchen Ger.)* **1954**, 1, 275; c) K. A. Zachariasse, *Trends Photochem. Photobiol.* **1994**, 3, 211.
- [6] a) T. M. Figueira-Duarte, S. C. Simon, M. Wagner, S. I. Druzhinin, K. A. Zachariasse, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 10175–10178; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 10329–10332; b) T. Iwamoto, E. Kayahara, N. Yasuda, T. Suzuki, S. Yamago, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 6430–6434; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 6548–6552; c) Z. Wang, C. Xu, W. Wang, W. Fu, L. Niu, B. Ji, *Solid-State Electron.* **2010**, 54, 524–526.
- [7] a) T. M. Figueira-Duarte, P. G. Del Rosso, R. Trättnig, S. Sax, E. J. W. List, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 990–993; b) R. Trättnig, T. M. Figueira-Duarte, D. Lorbach, W. Wiedemair, S. Sax, S. Winkler, A. Vollmer, N. Koch, M. Manca, M. A. Loi, M. Baumgarten, E. J. W. List, K. Müllen, *Opt. Express* **2011**, 19, A1281–A1293.
- [8] D. Lorbach, M. Wagner, M. Baumgarten, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 10578–10580.
- [9] A. Keerthi, K. Müllen, unveröffentlichte Resultate.

- [10] J. M. W. Chan, T. M. Swager, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 4912–4914.
- [11] M. Wilk, W. Bez, J. Rochlitz, *Tetrahedron* **1966**, 22, 2599–2608.
- [12] a) Y. Fogel, M. Kastler, Z. Wang, D. Andrienko, G. J. Bodwell, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11743; b) E. M. S. Castanheira, J. M. G. Martinho, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 185, 319–323; c) S.-i. Kawano, C. Yang, M. Ribas, S. Balushev, M. Baumgarten, K. Müllen, *Macromolecules* **2008**, 41, 7933–7937; d) M. Jurczok, P. Plaza, W. Rettig, M. M. Martin, *Chem. Phys.* **2000**, 256, 137–148.
- [13] a) C.-H. Yanga, T.-F. Guob, I.-W. Sun, *J. Lumin.* **2007**, 124, 93; b) M. Baumgarten, L. Gherghel, J. Friedrich, M. Jurczok, W. Rettig, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 1130–1140.
- [14] G. Crosby, J. N. Demas, *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 991–1024.

Eingegangen am 1. September 2015

Online veröffentlicht am 5. November 2015