

Excitoneneffekt

DOI: 10.1002/ange.200504477

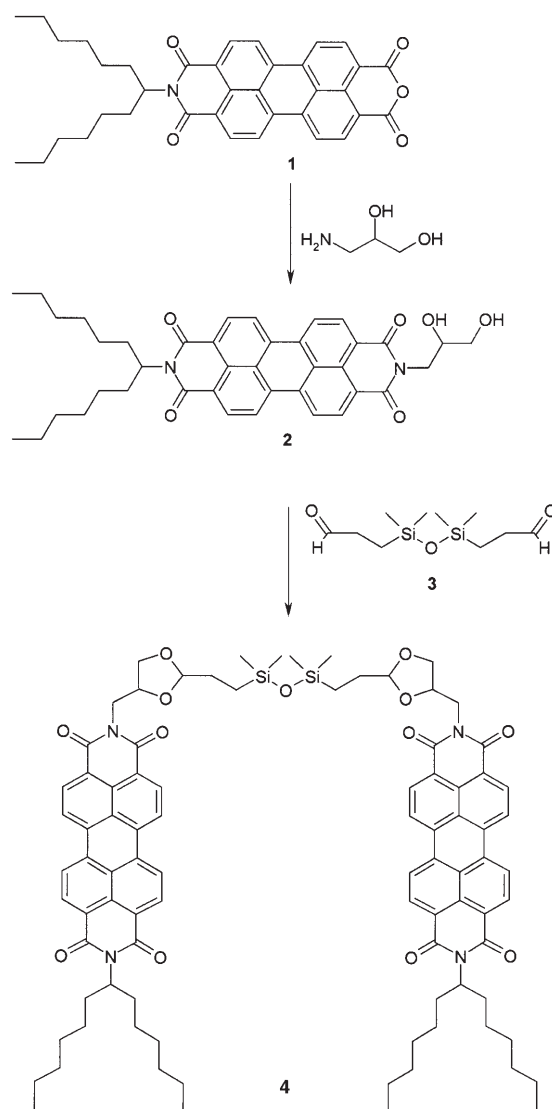
Chirale bichromophore Silicone: Ordnungsprinzipien von Struktureinheiten in komplexen Molekülen**

Heinz Langhals* und Oswald Krotz

Chromophore^[1] sind ideale Sonden zum Erfassen intramolekularer Wechselwirkungen, wurden aber zur Untersuchung von Ordnungsprinzipien in komplexen chiralen Molekülen, wie sie für die Lebensvorgänge von zentraler Bedeutung sind, nur wenig eingesetzt. Wir haben bei unseren Studien als Grundstruktur eine kurze, flexible Silicon-Kette verwendet, an deren Termini über einen chiralen Linker stark fluoreszierende Perylenbisimide angebunden sind^[2,3] (Oszillatorenstärke und Übergangsmoment siehe Lit. [2]). Hierfür wurde der Perylenfarbstoff **1**,^[4] dessen langkettige *sec*-Alkylgruppe eine ausreichende Löslichkeit vermittelt,^[2,5] mit 3-Amino-1,2-propandiol zu **2** kondensiert (Schema 1).^[6,7] Dieses bildet unter Säurekatalyse mit dem Silicondialdehyd **3**^[8,9] den bichromophoren Farbstoff **4**. Wird racemisches **2** mit **3** zu **4a** umgesetzt, erhält man ein intensiv gelb fluoreszierendes Material, dessen UV/Vis-Spektren denen anderer Perylenbisimide^[2] entsprechen. Die beiden Chromophore in **4a** wechselwirken demnach nur wenig (Abbildung 1, unten). Interessanterweise besteht **4a** ausschließlich aus der *meso*-Form, wie aus den NMR-Spektren der Substanz zu ersehen ist (Gehalt an racemischer Form unter 0.4 % (NMR-spektroskopisch bei 20°C)). Dies entspricht einem erstaunlich großen Unterschied in der freien Enthalpie von mindestens 13 kJ mol⁻¹.

Ein völlig anderes Verhalten beobachtet man bei der Umsetzung von enantiomerenreinem **2**: Das *R*-Enantiomer **2b** führt zu **4b** und das *S*-Enantiomer **2c** zu **4c**. Das neu gebildete Stereozentrum in den Positionen 2 der Dioxolanringe von **4b** liegt zu 2/3 als *S*-Enantiomer und zu 1/3 als *R*-Enantiomer vor, wie NOE-Messungen ergaben. Für **4c** sind die Verhältnisse umgekehrt. Man erhält **4b** und **4c** als rot fluoreszierende Materialien, bei denen die Fluoreszenz durch Excitoneneffekte^[10-13] langwellig verschoben und im langwelligen Bereich intensiver ist, sodass man rein visuell entscheiden kann, ob racemisches oder enantiomerenreines **2** vorgelegen hat.

Ein durch Mischen der Antipoden **4b** und **4c** hergestelltes Racemat weist die gleichen Spektren auf wie die reinen An-

Schema 1. Synthese der Farbstoffe **4**.

tipoden, weshalb die Excitoneneffekte nur die intramolekularen Wechselwirkungen in den bichromophoren Farbstoffen betreffen können (Abbildung 1). Unter Säurekatalyse (Toluolsulfonsäure) wandelt sich das künstliche Racemat aus **4b** und **4c** jedoch in **4a** um, sodass die Fluoreszenzfarbe von Rot nach Gelb umschlägt. Die Umwandlung verläuft präzise nach pseudo-erster Ordnung (siehe den isobestischen Punkt und die lineare Beziehung in Abbildung 2). Die Geschwindigkeitskonstante lässt sich UV/Vis-spektroskopisch bestimmen und beträgt $2.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bei einer Säurekonzentration von 7 mmol L^{-1} (in Chloroform), sodass eine Geschwindigkeitskonstante für die Umwandlung von $2.9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ resultiert. Offensichtlich wird in **4** möglichst der Anordnung der Chromophore ausgewichen, die zu einer Excitonwechselwirkung führt. Als treibende Kraft kommt dafür die Wechselwirkung der Chromophore in Frage (siehe auch Lit. [14]), denn die Endgruppen der Kette sind so weit voneinander entfernt, dass rein sterische Wechselwirkungen kaum möglich sind. Erstaunlich hoch ist aber die Stärke der Wechselwirkungen.

[*] Prof. Dr. H. Langhals, Dipl.-Chem. O. Krotz
Department Chemie
Universität München
Butenandtstraße 13, 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-77640
E-mail: Langhals@lrz.uni-muenchen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Dr. David Stephenson wird für die NOE-Messungen gedankt.

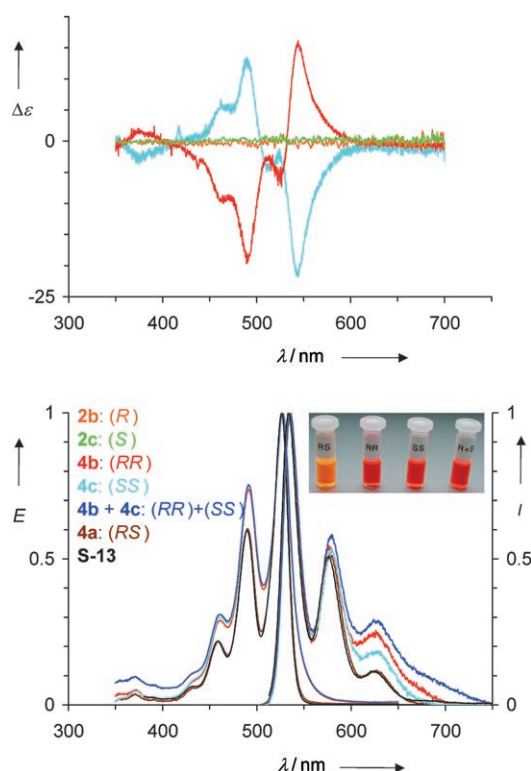


Abbildung 1. Oben: CD-Spektren von **4b** (rot) und **4c** (türkis) in Chloroform und verschwindend kleiner CD-Effekt der Enantiomere **2b** (orange) und **2c** (grün). Unten: UV/Vis-Absorptions- (links) und Fluoreszenzspektren (rechts) in Chloroform. Blau: 1:1-Mischung aus **4b** und **4c**; rot: **4b**, türkis: **4c**, braun: **4a**, schwarz: Vergleich mit Standard-Perylenfarbstoffen (S-13, 2,9-Bis(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'ef']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon). **2a**, **4a**: Racemat; **2b**, **4b**: (4*R*,4'*R*); **2c**, **4c**: (4*S*,4'*S*).

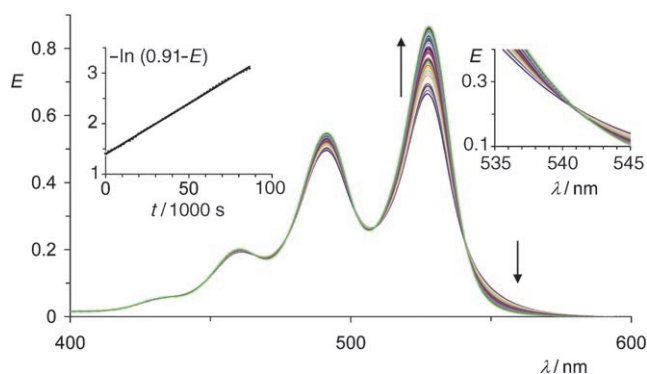


Abbildung 2. Veränderung der UV/Vis-Spektren bei der säurekatalysierten Umwandlung einer 1:1-Mischung aus **4b** und **4c** in **4a**. Rechter Einschub: Vergrößerung im Bereich des isosbestischen Punkts bei 541 nm. Linker Einschub: Auswertung der Umwandlung nach pseudoerster Ordnung bei 527.2 nm: $k_1 = 2.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bei $c_{\text{H}^+} = 7 \text{ mmol L}^{-1}$ (20 °C in Chloroform, $r = 0.9998$, $n = 46$).

Die Orientierung^[15,16] der Chromophore in **4b** und **4c** in Lösung lässt sich über die CD-Effekte der Farbstoffe bestimmen (Abbildung 1, oben).^[17] Diese werden von der Excitonenwechselwirkung^[18] dominiert,^[19] denn man findet bei Perylenfarbstoffen mit chiralen, aliphatischen Endgruppen

nur sehr kleine CD-Effekte (Abbildung 1, oben; siehe auch Lit. [20]). Demgegenüber findet man für **4b** einen ausgeprägten Excitoneneffekt mit $\Delta\epsilon = +16$ und für **4c** von $\Delta\epsilon = -21$. Da das Übergangsmoment der elektronischen Anregung bei den Perylenfarbstoffen längs der Verbindungslinie der Stickstoffatome liegt,^[21] folgt daraus für **4b** eine *P*-Konfiguration (Rechtsschraube) für die Anordnung der Chromophore im Raum. Entsprechend liegt **4c** in Form einer Linksschraube vor.

Die in Abbildung 2 gezeigte Umwandlung bietet Einblicke in Ordnungsvorgänge größerer molekularer Strukturen, ist darüber hinaus aber auch für Anwendungen im Bereich Sicherheitsmarkierungen und der Detektion von Säuren interessant.

Experimentelles

2a: Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wurden **1** (400 mg, 697 μmol) und racemisches 3-Amino-1,2-propandiol (241 mg, 2.65 mmol) in 40 g Imidazol 4 h auf 105 °C erhitzt, mit 100 mL einer 1:1-Mischung aus 2 M Salzsäure und Eisessig versetzt, 30 min gerührt, abgesaugt (D4-Glasfilter), 16 h an der Luft bei 110 °C getrocknet und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 10:1). Ausb. 344 mg (76 %) eines dunkelroten Feststoffs; $R_f = 0.23$ (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 10:1); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.83$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$, 6H, CH_3), 1.23–1.37 (m, 16H, CH_2), 1.86–1.90 (m, 2H, CH_2), 2.22–2.27 (m, 2H, CH_2), 3.66–3.73 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 4.14–4.18 (m, 1H, CH-OH), 4.40–4.52 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CHOH}$), 5.15–5.20 (m, 1H, $\alpha\text{-CH}$), 8.55–8.67 ppm (m, 8H, arom. CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 14.0$, 22.6, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 42.9, 54.9, 63.8, 70.7, 122.4, 122.9, 123.4, 126.2, 126.4, 129.4, 131.9, 134.0, 135.3, 164.6 ppm; MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%): 646 (19) [M^+], 629 (8), 615 (11) [$M^+ - \text{CH}_3\text{O}$], 614 (10), 586 (6), 572 (11) [$M^+ - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$], 465 (18) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{25}$], 446 (15), 433 (43) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{CH}_3\text{O}$], 415 (12), 404 (100), 390 (68) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$], 373 (21), 345 (14), 207 (16), 55 (17), 44 (22); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3436$ (m), 2925 (m), 2855 (m), 1697 (m), 1656 (s), 1594 (s), 1578 (m), 1507 (w), 1438 (m), 1404 (m), 1343 (s), 1251 (m), 1171 (w), 1127 (w), 1106 (w), 1035 (w), 854 (w), 810 (m), 747 (m), 432 cm^{-1} (w); UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 460 (16800), 491 (44700), 528 nm (73700 $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 536$, 579 nm; Fluoreszenzquantenausb. (CHCl_3 , $\lambda_{\text{ex}} = 489 \text{ nm}$, $c = 6.9 \mu\text{mol L}^{-1}$, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): 1.00; $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6$ (646.8): ber. C 74.28, H 6.55, N 4.33; gef. C 73.96, H 6.51, N 4.29.

2b: Synthese aus (*R*)-3-Amino-1,2-propandiol (241 mg, 2.65 mmol) und Aufarbeitung analog wie bei **2a**. Ausb. 187 mg (41 %) eines dunkelroten Feststoffs; $R_f = 0.23$ (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 10:1); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.84$ (m, 6H, CH_3), 1.25–1.34 (m, 16H, CH_2), 1.87–1.90 (m, 2H, CH_2), 2.23–2.27 (m, 2H, CH_2), 3.71–3.78 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 4.16–4.19 (m, 1H, CH-OH), 4.37–4.51 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CHOH}$), 5.15–5.18 (m, 1H, $\alpha\text{-CH}$), 8.40–8.66 ppm (m, 8H, arom. CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 14.1$, 22.6, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 42.9, 54.9, 63.9, 70.6, 122.4, 122.8, 123.3, 126.1, 126.2, 129.3, 131.8, 133.8, 135.1, 164.4 ppm; MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%): 646 (76) [M^+], 629 (24), 612 (51), 573 (19), 465 (83), 446 (66), 430 (100), 415 (81), 404 (99), 391 (96), 373 (40), 345 (34); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3436.2$ (m), 2955.0 (m), 2926.4 (m), 2856.3 (m), 1696.6 (s), 1655.8 (s), 1595.0 (s), 1578.2 (m), 1507.4 (w), 1438.4 (w), 1404.5 (m), 1344.0 (s), 1251.7 (m), 1172.0 (w), 1126.7 (m), 1107.6 (w), 1036.1 (w), 963.6 (w), 853.1 (w), 810.4 (m), 747.7 (m), 724.0 (w), 592.2 cm^{-1} (w); UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 461 (17600), 492 (47700), 529 nm (78200 $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 536$, 577 nm; Fluoreszenzquantenausb. (CHCl_3 , $\lambda_{\text{ex}} = 490 \text{ nm}$, $E_{490\text{nm}} = 0.226 \text{ cm}^{-1}$, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): 1.00; HRMS ($\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6$): m/z ber.: 646.3043, gef. 646.3018.

2c: Synthese aus (S)-3-Amino-1,2-propandiol (241 mg, 2.65 mmol) und Aufarbeitung analog wie bei **2a**. Ausb. 192 mg (43 %) eines dunkelroten Feststoffs; $R_f = 0.23$ (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 10:1); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.83$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 6H, CH_3), 1.23–1.34 (m, 16H, CH_2), 1.86–1.90 (m, 2H, CH_2), 2.22–2.28 (m, 2H, CH_2), 2.75–2.76 (m, 1H, OH), 3.08–3.09 (m, 1H, OH), 3.66–3.72 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 4.14–4.16 (m, 1H, CH-OH), 4.41–4.52 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CHOH}$), 5.15–5.21 (m, 1H, $\alpha\text{-CH}$), 8.61–8.70 ppm (m, 8H, arom. CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 14.0$, 22.6, 26.9, 29.2, 31.8, 32.4, 42.9, 54.9, 63.8, 70.7, 122.5, 123.0, 123.5, 126.3, 126.5, 129.5, 131.1, 131.8, 132.0, 134.0, 135.4, 164.7 ppm; MS ($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%): 646 (19) [M^+], 573 (18), 465 (24), 446 (19), 433 (20), 430 (14), 404 (38), 391 (100), 373 (11), 347 (12); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3490.1$ (m, br), 2921.8 (m), 2855.3 (m), 1688.8 (m), 1643.3 (s), 1593.1 (m), 1575.1 (w), 1438.6 (w), 1403.5 (w), 1342.0 (m), 1248.6 (w), 1170.8 (w), 1036.5 (w), 809.3 (m), 746.2 cm^{-1} (m); UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 461 (16000), 492 (43300), 528 nm (70300 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$); Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 536$, 579 nm; Fluoreszenzquantenausb. (CHCl_3 , $\lambda_{\text{ex}} = 491$ nm, $E_{491\text{nm}} = 0.319 \text{ cm}^{-1}$, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): 1.00; HRMS ($\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6$): m/z ber.: 646.3043, gef.: 646.3048.

4a: 3 (62 mg, 17 μmol), Chloroform (5 mL), eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure und eine Spatelspitze Magnesiumsulfat wurden mit **2a** (30 mg, 46 μmol) 24 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert, im Vakuum bis zur Trockene eingedampft und durch Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, Chloroform/Ethanol 20:1) gereinigt. Ausb. 14 mg (56 %) eines dunkelroten Feststoffs; $R_f = 0.30$ (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 10:1); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.07$ –0.24 (m, 12H, Si- CH_3), 0.75–0.79 (m, 4H, Si- CH_2), 0.82–0.84 (m, 12H, CH_3), 1.23–1.37 (m, 32H, CH_2), 1.69–1.71 (m, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.77–1.81 (m, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.84–1.89 (m, 4H, CH_2), 2.22–2.28 (m, 4H, CH_2), 3.82–3.84 (m, 1H), 3.99–4.00 (m, 2H), 4.09–4.11 (m, 1H), 4.15–4.20 (m, 1H), 4.24–4.29 (m, 1H), 4.55–4.60 (m, 2H), 4.64–4.71 (m, 2H), 4.88–4.93 (m, 1H), 5.16–5.22 (m, 3H), 8.61–8.69 ppm (m, 16H, arom. CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 14.0$, 22.6, 26.9, 29.2, 31.8, 32.4, 41.8, 42.9, 54.8, 68.4, 68.6, 73.7, 104.9, 106.2, 123.0, 123.2, 126.4, 126.6, 129.6, 131.1, 131.5, 131.7, 131.9, 134.3, 135.0, 163.5 ppm; MS (FAB^+/NBA , Xe 8 kV): m/z (%): 1503 (2) [$M+\text{H}$] $^+$, 913 (3), 836 (3), 774 (10), 762 (100), 612 (18), 585 (10), 579 (11), 571 (25), 388 (11), 360 (12), 153 (16); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2924.3$ (m), 2855.8 (m), 1695.4 (s), 1651.7 (s), 1593.3 (s), 1577.1 (m), 1506.3 (w), 1436.0 (w), 1403.9 (m), 1338.6 (s), 1249.6 (m), 1173.0 (w), 1126.3 (w), 1037.8 (w), 840.6 (w), 808.1 (m), 744.9 cm^{-1} (m); UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 461 (31800), 491 (80000), 527 (108300 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$); Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 535$, 578 nm; Fluoreszenzquantenausb. (CHCl_3 , $\lambda_{\text{ex}} = 490$ nm, $E_{490\text{nm}} = 0.245 \text{ cm}^{-1}$, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): 1.00; HRMS ($\text{C}_{90}\text{H}_{102}\text{N}_4\text{O}_{13}\text{Si}_2$): m/z ber.: 1502.6976, gef.: 1502.6957.

4b: Synthese aus **3** (217 mg, 59.5 μmol), Chloroform (15 mL) und **2b** (100 mg, 155 μmol) sowie Aufarbeitung analog wie bei **4a**. Ausb. 31 mg (35 %) eines dunkelroten Feststoffs; $R_f = 0.30$ (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 10:1); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = -0.01$ –0.16 (m, 12H, Si- CH_3), 0.57–0.75 (m, 4H, Si- CH_2), 0.83–0.84 (m, 12H, CH_3), 1.23–1.36 (m, 32H, CH_2), 1.51–1.73 (m, 4H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.86–1.92 (m, 4H, CH_2), 2.24–2.27 (m, 4H, CH_2), 3.68–5.29 (div. m, 14H, N-CH/N- CH_2 /acetal. CH/acetal. CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.2$, 14.0, 22.6, 26.9, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 37.8, 41.8, 42.9, 54.8, 54.9, 63.8, 68.3, 68.5, 68.6, 73.4, 73.6, 105.6, 105.8, 107.0, 107.3, 122.5, 122.8, 123.0, 123.2, 123.4, 125.9, 126.5, 129.2, 129.5, 131.1, 131.6, 131.9, 132.0, 133.8, 134.1, 134.3, 134.9, 135.3, 163.2, 163.5, 163.7, 164.6 ppm; MS ($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%): 1502 (0.7) [M^+], 817 (32), 657 (100), 629 (30), 475 (13), 429 (16), 391 (26), 189 (15); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2924.4$ (s), 2856.2 (m), 1695.5 (s), 1651.9 (s), 1593.7 (s), 1578.5 (w), 1435.5 (w), 1404.0 (w), 1339.6 (m), 1173.1 (w), 1126.7 (w), 1046.0 (w), 844.0 (w), 809.2 (w), 745.6 cm^{-1} (w); UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 461 (30800), 492 (76800), 527 nm (101400 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$); Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 534$, 577 nm; Fluoreszenzquantenausb. (CHCl_3 , $\lambda_{\text{ex}} = 491$ nm, $E_{491\text{nm}} = 0.224 \text{ cm}^{-1}$, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): 1.00; HRMS ($\text{C}_{90}\text{H}_{102}\text{N}_4\text{O}_{13}\text{Si}_2$): m/z

ber.: 1502.6976, gef.: 1502.6931; $\text{C}_{90}\text{H}_{102}\text{N}_4\text{O}_{13}\text{Si}_2$ (1504.0): ber. C 71.87, H 6.84, N 3.73; gef. C 71.07, H 6.93, N 3.58.

4c: Synthese aus **3** (62 mg, 17 μmol), Chloroform (5 mL) und **2c** (30 mg, 46 μmol) sowie Aufarbeitung analog wie bei **4a**. Ausb. 6 mg (24 %); $R_f = 0.30$ (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 10:1); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = -0.01$ –0.16 (m, 12H, Si- CH_3), 0.54–0.78 (m, 4H, Si- CH_2), 0.83–0.84 (m, 12H, CH_3), 1.24–1.37 (m, 32H, CH_2), 1.57–1.79 (m, 4H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.83–1.93 (m, 4H, CH_2), 2.24–2.27 (m, 4H, CH_2), 3.66–5.28 (div. m, 14H, N-CH/N- CH_2 /acetal. CH/acetal. CH_2), 8.06–8.67 ppm (m, 16H, arom. CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.2$, 11.7, 11.8, 14.1, 22.6, 27.0, 27.7, 27.9, 29.3, 31.8, 32.4, 37.8, 41.8, 42.0, 42.9, 43.3, 54.9, 63.9, 68.3, 68.4, 68.5, 68.6, 70.6, 73.6, 105.5, 105.8, 107.0, 107.2, 122.4, 122.5, 122.7, 123.1, 123.3, 124.0, 125.8, 126.3, 129.0, 129.2, 129.3, 129.4, 129.5, 130.7, 130.8, 131.0, 131.5, 131.6, 131.7, 131.8, 133.7, 134.0, 134.2, 134.8, 135.1, 163.0, 163.1, 163.3, 163.4, 164.3, 164.5 ppm; MS ($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%): 1502 (0.4) [M^+], 817 (31), 657 (100), 629 (28), 475 (16), 429 (22), 391 (25), 189 (31), 99 (16), 55 (16); MS (TA/MALDI): m/z (%): 1526 [$M+\text{Na}$] $^+$, 629, 531, 515, 471, 437, 431, 402, 358; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2922.9$ (m), 2855.1 (m), 1695.8 (s), 1655.9 (s), 1593.4 (s), 1578.1 (m), 1504.4 (w), 1434.1 (m), 1403.5 (m), 1339.9 (s), 1249.3 (m), 1173.7 (w), 1126.3 (w), 1103.9 (w), 1038.8 (m), 982.5 (w), 836.9 (w), 808.1 (m), 745.0 cm^{-1} (m); UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 461 (32400), 491 (81300), 527 (107100 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$); Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 534$, 578 nm; Fluoreszenzquantenausb. (CHCl_3 , $\lambda_{\text{ex}} = 490$ nm, $E_{490\text{nm}} = 0.236 \text{ cm}^{-1}$, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): 1.00; HRMS ($\text{C}_{90}\text{H}_{102}\text{N}_4\text{O}_{13}\text{Si}_2$): m/z ber.: 1502.6976, gef.: 1502.6939.

Eingegangen am 16. Dezember 2005

Online veröffentlicht am 13. Juni 2006

Stichwörter: Excitoneneffekt · Farbstoffe/Pigmente · Fluoreszenzspektroskopie · Perylene

- [1] H. Zollinger, *Color Chemistry, Synthesis, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Zürich, 2003.
- [2] H. Langhals, *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 1309–1343.
- [3] H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, 40, 477–500.
- [4] H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 529–535.
- [5] H. Langhals, S. Demmig, T. Potrawa, *J. Prakt. Chem.* **1991**, 333, 733–748.
- [6] H. Langhals, K. Fuchs, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2006**, 71, 625–634.
- [7] H. Langhals, K. Fuchs, Ger. Offen. DE 102004020542.6, 27. April, 2004.
- [8] E. Fritz-Langhals, *Org. Process Res. Dev.* **2005**, 9, 577–582 [*Chem. Abstr.* **2005**, 143, 349015].
- [9] W. E. Dennis, J. W. Ryan, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 4180–4183.
- [10] A. S. Davydov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **1948**, 18, 210–218; [*Chem. Abstr.* **1949**, 43, 4575f].
- [11] A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitations* (Hrsg.: H. Kasha, M. Oppenheimer, Jr.), McGraw-Hill, New York, 1962.
- [12] W. Kuhn, *Trans. Faraday Soc.* **1930**, 26, 293–308.
- [13] M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, 11, 371–392.
- [14] Y. Luo, J. Lin, H. Duan, J. Zhang, C. Lin, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 2234–2236.
- [15] V. Prelog, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 614–631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 567–583.
- [16] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 413–447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 385–415.
- [17] K. Nakanishi, N. Berova, *The Excitation Chirality Method* (Hrsg.: K. Nakanishi, N. Berova, R. W. Woody), VCH, Weinheim, 1994, S. 361–398.

- [18] A. I. Kiprianov, *Russ. Chem. Rev.* **1971**, 40, 594–607.
- [19] H. Langhals, J. Gold, *Liebigs Ann.* **1997**, 1151–1153.
- [20] J. Karolin, L. B.-Å. Johansson, U. Ring, H. Langhals, *Spectrochim. Acta Part A* **1996**, 52, 747–753.
- [21] L. B.-Å. Johansson, H. Langhals, *Spectrochim. Acta Part A* **1991**, 47, 857–861.