

**Synthese und Charakterisierung neuartiger Photosäuren
auf Basis von Pyren und Diazapyren**

-

Protonentransfer in konzentrierter Schwefelsäure

Dissertation
zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität des Saarlandes

von
Daniel Maus

Saarbrücken
2021

Tag des Kolloquiums: 08. Juli 2021

Dekan: Prof. Dr. Jörn Eric Walter

Berichterstatter: Prof. Dr. Gregor Jung
Prof. Dr. Andreas Speicher

Vorsitz: Prof. Dr. Johann Jauch

Akad. Mitarbeiter: Dr. Bernd Morgenstern

Annotation

The present work was carried out from August 2015 to January 2019 in the Biophysical Chemistry Group at Saarland University under supervision of Prof. Dr. Gregor Jung. Parts of this work have already been published as an article in *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications and can be found at:

Daniel Maus, Alexander Grandjean and Gregor Jung, „*Toward Magic Photoacids: Proton Transfer in Concentrated Sulfuric Acid*“, *J. Phys. Chem. A* **2018**, 122, 9025-9030. DOI: 10.1021/acs.jpca.8b09974

Anmerkung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von August 2015 bis Januar 2019 bei Prof. Dr. Gregor Jung in der Arbeitsgruppe der Biophysikalischen Chemie der Universität des Saarlandes angefertigt. Teile dieser Arbeit wurden bereits in einem Artikel in *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications veröffentlicht und sind zu finden unter:

Daniel Maus, Alexander Grandjean and Gregor Jung, „*Toward Magic Photoacids: Proton Transfer in Concentrated Sulfuric Acid*“, *J. Phys. Chem. A* **2018**, 122, 9025-9030. DOI: 10.1021/acs.jpca.8b09974

Abstract

Photoacids show a strong increase in their acidity while transitioning to the excited state, which allows them to release protons on demand by a short laser pulse. This is the most convenient tool for studying proton transfer reactions and can be used for both, intramolecular and intermolecular applications. Although used several times intramolecularly, intermolecular reactions of photoacids have been limited to the release of a single proton. Part one of this work is about the development of intermolecular double photoacids based on dihydroxypyrenes, which due to their structure could even be suitable for a light-driven, formal release of molecular hydrogen.

In excited-state proton transfer (ESPT), the acidity of the excited state is the main parameter to specify to which molecules a proton can be transferred. Even with the strongest known photoacids, only protic or strongly basic molecules can act as acceptors. In the second part of the thesis, a novel aminopyrene photoacid is synthesized and characterized, which not only exceeds the acid strength of all known photoacids, but also that of concentrated sulfuric acid. Its outstanding high chemical stability and fluorescent properties enables time-resolved studies of proton transfer reactions in mineral acids and organic solvents with low basicity.

Kurzzusammenfassung

Beim Übergang in den angeregten Zustand zeigen Photosäuren einen starken Anstieg ihrer Azidität, was ihnen die Freisetzung von Protonen auf Abruf durch einen kurzen Laserpuls ermöglicht. Dieses praktische Werkzeug zur Untersuchung von Protonentransferreaktionen kann sowohl auf intramolekularer als auch auf intermolekularer Ebene angewendet werden. Obwohl intramolekular bereits mehrfach verwendet, beschränken sich intermolekulare Reaktionen von Photosäuren bisher auf die Abgabe eines einzelnen Protons. Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich daher mit der Entwicklung von intermolekularen Doppelphotosäuren auf Basis von Dihydroxypyrenen, die aufgrund ihrer Struktur möglicherweise sogar für eine lichtgetriebene, formale Freisetzung von molekularem Wasserstoff geeignet wären.

Zudem gibt die Säurestärke des angeregten Zustands maßgeblich vor, auf welche Moleküle ein Proton übertragen werden kann. Selbst mit den bisher stärksten Photosäuren können nur protische oder stark basische Verbindungen als Akzeptor fungieren. Im zweiten Teil der Arbeit wird eine neuartige Aminopyrenphotosäure synthetisiert und charakterisiert, die nicht nur die Säurestärken all ihrer Vorgänger, sondern selbst die der konzentrierten Schwefelsäure übertrifft. Die außergewöhnlich hohe chemische Stabilität und fluoreszierenden Eigenschaften des Derivats ermöglichen sogar zeitaufgelöste Studien von Protonentransferreaktionen in Mineralsäuren und organischen Lösungsmitteln mit geringer Basizität.

Auflistung aller wissenschaftlicher Beiträge

Veröffentlichungen in internationalen peer-review Fachzeitschriften

- ❖ N. Obeid, L. Klemmer, D. Maus, M. Zimmer, J. Jeck, I. Bejan, A. White, V. Huch, G. Jung und D. Scheschkewitz, „(Oligo)aromatic species with one or two conjugated Si=Si bonds: near-IR emission of anthracenyl-bridged tetrasiladiene“, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 8839-8848.
- ❖ D. Maus, A. Grandjean und G. Jung, „Toward Magic Photoacids: Proton Transfer in Concentrated Sulfuric Acid“, *J. Phys. Chem. A* **2018**, 122, 9025-9030.

Vorträge

- ❖ D. Maus, B. Finkler und G. Jung, „Syntheses of asymmetric photoacids based on pyrene and azapyrene“, *SummerSchool – Saarland University and East China University of Science and Technology* **2015**, Saarbrücken.
- ❖ D. Maus, A. Grandjean und G. Jung, „Search for Stronger Super-Photoacids“, *25th Lecture Conference on Photochemistry* **2016**, Jena.
- ❖ D. Maus, A. Grandjean und G. Jung, „Search for Stronger Super-Photoacids“, *SummerSchool – Saarland University and East China University of Science and Technology* **2016**, Shanghai (China).
- ❖ D. Maus, A. Grandjean und G. Jung, „Super-Photoacids“, *Central European Conference on Photochemistry* **2018**, Bad Hofgastein (Österreich).
- ❖ D. Maus, A. Grandjean und G. Jung, „Search for Stronger Super-Photoacids“, *Bunsentagung* **2018**, Hannover.

Poster

- ❖ D. Maus, A. Clasen, B. Finkler, A. Pyttlik und G. Jung, „Asymmetric Modification of the Photoacid Hydroxypyrene“, *Methods and Application of Fluorescence* **2015**, Würzburg.
- ❖ D. Maus, A. Grandjean und G. Jung, „Search for Stronger Super-Photoacids“, *25th Lecture Conference on Photochemistry* **2016**, Jena.
- ❖ D. Maus, A. Grandjean und G. Jung, „Search for Stronger Super-Photoacids“, *Bunsentagung* **2017**, Kaiserslautern.
- ❖ D. Maus, A. Grandjean und G. Jung, „Search for Stronger Super-Photoacids“, *Methods and Application of Fluorescence* **2017**, Brügge (Belgien).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen um ein paar Worte den Personen zukommen zu lassen, die mich bei der Fertigstellung dieser Dissertation unterstützt haben.

Zuallererst bedanke ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Gregor Jung, der mir nicht nur die Chance gab diese Dissertation überhaupt anzufertigen, sondern mich auch bereits über mehrere Abschnitte meines Bachelor- und Masterstudiums begleitete. Sein stetiges Interesse an meiner Arbeit und die Unterstützung die ich von ihm erhalten habe, weiß ich sehr zu schätzen. Ich danke auch für sein kritisches Hinterfragen von Ergebnissen und Interpretationen, was zu fruchtbaren Diskussionen und Denkanstößen führte. Vielen Dank, dass ich mich diesem spannenden und vielseitigen Projekt widmen durfte.

Ich danke Prof. Dr. Andreas Speicher für die wissenschaftliche Begleitung dieser Arbeit und seine fachlichen Anregungen, die mich bei meinen Farbstoffsynthesen auf neue Ideen brachten. Vielen Dank für die Begutachtung dieser Dissertation.

Ich möchte mich zudem bei allen Mitgliedern des AK Jung bedanken. Vielen Dank für den fachlichen Austausch, diese großartige Gemeinschaft, die hervorragende Stimmung und viel Spaß im Büro und Labor. Gerne erinnere ich mich an die gemeinsamen Konferenzen, Betriebsausflüge, Weihnachtsfeiern, !-Tage und viele weitere Aktionen, die für eine sehr schöne Zeit sorgten. Besonders möchte ich mich hier bei meiner ehemaligen Bürokollegin Anne bedanken, mit der ich mich jederzeit über Erfolg und Misserfolg der Experimente sowie über die Anwendung neuer Synthesemethoden austauschen konnte. Zudem geht ein großer Dank an Sascha, der mir insbesondere bei Fragestellungen aus dem Bereich der Spektroskopie zur Seite stand, der sich die Mühe gemacht hat diese Arbeit Korrektur zu lesen, und mit dem ich gerne wieder zur CECP fahren würde.

Ich danke Rudolf Richter und der Wertstatt der Physikalischen Chemie für die Kooperation bei der Entwicklung und die Fertigung der beiden IR-Zellen, Reiner Wintringer und der Servicestelle für Massenspektrometrie für die Aufnahme der Massenspektren, Dr. Luuk van Wilderen und Prof. Dr. Jens Bredenbeck von der Goethe Universität Frankfurt am Main für die Kooperation rund um die kombinierte UV-IR-Spektroskopie sowie den Studenten, die mich durch ihre Bachelorarbeiten, Vertiefungspraktika oder HiWi-Tätigkeiten unterstützt haben.

Den Handballern der HF Köllertal bzw. des TuS Riegelsberg danke ich für den regelmäßigen Ausgleich zum Laboralltag, den Spaß am Sport und die gemeinsame Zeit, die sich glücklicherweise nicht nur auf die viel zu kurzen Hallenzeiten beschränkte. Ein großer Dank geht auch an alle meine langjährigen Freunde, die immer an mich geglaubt haben. Danke für viele gemeinsame Freizeiten sowie für Koch-, Sport- und Spieleabende, die für eine hervorragende Abwechslung sorgten und mein Leben bereicherten. Insbesondere möchte ich meinen hiMMMMelBlau-Jungs danken.

Ein besonderer Dank geht an meine Familie, wobei ich vor allem meine Eltern Petra und Peter sowie meine Schwester Jenny erwähnen möchte. Vielen Dank für eure langjährige Unterstützung, euren Rückhalt und eure Ratschläge, die mich in meinen Vorhaben bestärkt haben. Insbesondere möchte ich mich bei meiner Freundin Christina bedanken, auf die ich mich jederzeit verlassen kann.

Abkürzungsverzeichnis

8-Hac⁺	8-Hydroxyacridizinium (8-Hac ⁺)	ESIPT	excited-state intramolekular proton transfer; engl. intramolekularer Protonentransfer im angeregten Zustand
4-DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin	ESPT	excited-state proton transfer; engl. Protonentransfer im angeregten Zustand
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift	Et	Ethyl-
Ac	Acetyl-	et al.	<i>et alia / et alii / et aliae</i> ; lat. und andere
AP	Aminopyren	FCS	fluorescence correlation spectroscopy; engl. Fluoreszenzkorrelationspektroskopie
APTS	3-Aminopyren-1,6,8-trisulfonat	FFKM	Perfluorkautschuk
Äq	Äquivalent	FG	funktionelle Gruppe
B	Base	FSIP	fully-separated ion pair; engl. vollständig separiertes Ionenpaar
CV	column volume; engl. Säulenvolumen	FWHM	full width at half maximum; engl. Halbwertsbreite
D	Dimer	GFP	green fluorescent protein; engl. Grünfluoreszierendes Protein
d	Dublett	HBIP	hydrogen-bonded ion pair; engl. wasserstoffgebundenes Kontaktionenpaar
DC	Dünnschichtchromatographie	His	Histidin
DCM	Dichlormethan	HPTA	8-Hydroxy-N,N,N',N',N'',N'''-hexamethylpyren-1,3,6-trisulfonamid
DFBA	Difluorbenzoic acid; engl. Difluorbenzoesäure	HPTS	8-Hydroxyppyren-1,3,6-trisulfonat, Pyranin
DHPDS	Dinatrium-6,8-dihydroxypyren-1,3-disulfonat	ICT	intramolecular charge transfer; engl. intramolekularer Ladungstransfer
DMF	N,N-Dimethylformamid	IR	Infrarot
DMSO	Dimethylsulfoxid	IRF	instrumental response function; engl. instrumentelle Antwortfunktion
dppf	(diphenylphosphino)ferrocen		
EE	Essigsäureethylester		
ESDPT	excited-state double proton transfer; engl. doppelter Protonentransfer im angeregten Zustand		
ESI	Elektrospray-Ionisation		
ESIDPT	excited-state intramolekular double proton transfer; engl. intramolekularer doppelter Protonentransfer im angeregten Zustand		

KIE	kinetischer Isotopeneffekt	ROH	Hydroxyphotosäure
L	Ligand	RT	Raumtemperatur
LM	Lösungsmittel	s	Singulett
M	Monomer, Molekül, Molmasse	S₀	elektronischer Grundzustand
m	Multiplett	S_eAr	elektrophile Substitution am Aromaten
mCPBA	m-Chlorperbenzoesäure	sep	Septett
NM6HQ⁺	N-Methyl-6-hydroxychinolinium	SG	Schutzgruppe
NMR	nuclear magnetic resonance; engl. magnetische Kernresonanz	S_n	n-ter elektronisch angeregter Singulettzustand (mit $n \geq 1$)
NN	Normalform	SSIP	solvent-separated ion pair; engl. solvenssepariertes Ionenpaar
norm.	normiert	TCSPC	time-correlated single photon counting; engl. zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung
NT	einfach tautomere Form	TFA	Trifluoroacetic acid; engl. Trifluoressigsäure
OD	optische Dichte	THF	Tetrahydrofuran
PE	Petrolether	T_n	n-ter elektronisch angeregter Triplettzustand (mit $n \geq 1$)
Ph	Phenyl-	tr	Triplett
pin	pinacolato	TT	zweifach tautomere Form
PT	Protonentransfer	Tyr	Tyrosin
PTFE	Polytetrafluorethylen	UV	Ultraviolett
q	Quartett	YFP	yellow fluorescent protein; engl. Gelbfluoreszierendes Protein
QCy	Chinoncyanin	YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid
QY	fluorescence quantum yield; engl. Fluoreszenzquantenausbeute		
R⁻	konjugierte Base		
Rf	Rückfluss		
RFP	red fluorescent protein; engl. Rotfluoreszierendes Protein		
RH	Photosäure		
RO⁻	konjugierte Base		

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Photosäuren als Werkzeug zur Untersuchung von Säure-Base-Reaktionen	1
1.2 Motivation und Konzeption	2
1.2.1 Doppelphotosäuren	2
1.2.2 Superphotosäuren	3
2. Theorie	5
2.1 Photoazidität	5
2.1.1 Protonentransfer im angeregten Zustand (ESPT) – Förster-Zyklus	5
2.1.2 Mechanismus des ESPT	6
2.1.3 Stationäre Charakterisierung von Photosäuren	7
2.1.4 Zeitaufgelöste Charakterisierung von Photosäuren	12
2.2 Photosäuren	16
2.2.1 Hammett-Koeffizienten	16
2.2.2 Neutrale Photosäuren	17
2.2.3 Kationische Photosäuren	19
2.2.4 Sonstige Photosäuren	21
2.3 Supersäuren und ihre Aziditätsskalen	23
2.3.1 Hammettsche Aziditätsfunktion	23
2.3.2 Supersaure Systeme	24
3. Ergebnisse und Diskussion	27
3.1 Doppelphotosäuren auf Basis von 1,6-Dihydroxypyrenen	27
3.1.1 Synthese von 1,6-Dihydroxypyrenen basierend auf 1,6-Dibrompyren	27
3.1.2 Synthese von 1,6-Dihydroxypyrenen basierend auf asymmetrischen Pyrenolderivaten	31
3.1.3 Synthese über 1,6-Dimethoxypyren	40
3.2 Doppelphotosäuren auf Basis von 1,3-Dihydroxypyrenen	41
3.2.1 Synthese von 1,3-Dihydroxypyrenen	41
3.2.2 Spektroskopische Untersuchung von 1,3-Dihydroxypyrenen	51
3.3 Superphotosäuren auf Basis von heterozyklischen Pyrenderivaten	59
3.3.1 Synthese von 2,7-Diazapyren	59
3.3.2 Synthese von 4,9-Diazapyren	60
3.3.3 Spektroskopische Untersuchung von 4,9-Diazapyren	68
3.4 Synthese von Superphotosäuren auf Basis von Aminopyren	73
3.4.1 Synthese von zwei- und dreifach substituierten Aminopyrenderivaten	73
3.4.2 Sonstige Synthesen	90
3.5 Spektroskopische Untersuchung von Superphotosäuren auf Basis von Aminopyren .	97
3.5.1 Einfluss der Substituenten	97
3.5.2 Einfluss des Lösungsmittels	104

3.6 Azidität & Photoazidität in konzentrierter Schwefelsäure	114
3.6.1 Grundzustandsazidität.....	114
3.6.2 Azidität im angeregten Zustand.....	118
3.6.3 Photoazidität in konzentrierter Schwefelsäure.....	122
3.6.4 Auf der Suche nach dem Protonenakzeptor.....	126
4. Zusammenfassung und Ausblick	134
4.1 Doppelphotosäuren	134
4.2 Superphotosäuren	136
5. Experimenteller Teil	142
5.1 Allgemeines und Charakterisierung	142
5.2 Stationäre Spektroskopie	143
5.3 Zeitaufgelöste Spektroskopie	144
5.4 Kombinierte UV-IR-Spektroskopie	146
5.5 Synthesen	151
5.5.1 Doppelphotosäuren.....	151
5.5.2 Superphotosäuren.....	160
<i>Literaturverzeichnis</i>	<i>176</i>
<i>Anhang</i>	<i>194</i>

1. Einleitung

1.1 Photosäuren als Werkzeug zur Untersuchung von Säure-Base-Reaktionen

Säure-Base-Reaktionen sind eine der grundlegendsten chemischen Reaktionen und damit in vielen Bereichen der Naturwissenschaften zu finden. Hierunter zählen beispielsweise klassische Nachweisreaktionen diverser Verbindungen und Ionen (z.B. CO_2 , CO_3^{2-} und NH_4^+) in der analytischen Chemie^[1], die Synthese von Aminosäuren mithilfe der Strecker-Synthese^[2] aus dem Bereich der organischen Chemie oder auch die Energiegewinnung mithilfe der Protonenpumpe im biologischen Stoffwechselkreislauf^[3]. Werden neben diesen grundlegenden Vorgängen auch komplexere und industriell wichtige Prozesse wie z.B. die Herstellung von Medikamenten^[4] und Kunststoffen^[5,6] oder die Behandlung von Abwasser^[7-9] hinzugezogen, wird die Relevanz dieses Reaktionstyps nochmals verdeutlicht. Infolgedessen ist eine detaillierte Kenntnis über die Kinetik und den Mechanismus des Protonentransfers (PT) von entscheidender Bedeutung.

Seit einigen Jahrzehnten haben sich Photosäuren als ein leistungsfähiges Instrument für solche zeitaufgelösten PT-Studien bewährt. Mit ihnen kann der PT durch einen kurzen Laserpuls gezielt ausgelöst und die sich dabei ändernden Fluoreszenzeigenschaften der Photosäure mittels optischer Spektroskopie aufgezeichnet werden. Grundlegend für diese Technik ist die sogenannte Photoazidität, eine Erhöhung der Azidität der Photosäure durch elektronische Anregung. Die Änderung der Säurestärke (ΔpK_a) zwischen elektronischem Grundzustand (S_0 , pK_a) und angeregtem Zustand (S_1 , pK_a^*) kann dabei sogar mehrere Größenordnungen betragen. Je nachdem ob ein geeigneter Protonenakzeptor vorhanden ist, kann dadurch ein Protonentransfer im angeregten Zustand stattfinden. Die Art des vorliegenden Photosäuresystems entscheidet dabei maßgeblich, ob das Proton intramolekular (ESIPT) oder intermolekular (ESPT) übertragen wird.^[10-17]

Beim ESIPT befinden sich Protonendonator und -akzeptor innerhalb eines einzelnen Moleküls, was dazu führt, dass der PT nicht wie üblich mit der Bildung einer geladenen Spezies einhergehen muss. In solchen Fällen kommt es zu einer Umverteilung des π -Elektronensystems und damit zur Ausbildung von tautomeren Strukturen, wobei der eigentliche Transfer formal einer Übertragung eines H-Atoms gleichkommt. Dies macht ESIPT-Photosäuren beispielsweise zu einem hervorragenden Werkzeug für die Untersuchung solcher tautomeren Gleichgewichte.^[17] Obwohl der intramolekulare PT nicht auf eine Beteiligung der Umgebung angewiesen ist, sondern viel mehr von den Aziditäten bzw. Basizitäten der Donor- und Akzeptorgruppe sowie der vorliegenden Molekülgeometrie abhängt, hat das Lösungsmittel dennoch einen Einfluss auf die Reaktion. So können polare Lösungsmittel die Donor-Akzeptor-Koordination beeinflussen, was mit der Verlangsamung der Reaktion einhergeht. In apolaren Medien kann der negative Einfluss des Lösungsmittels somit weitgehend ausgeblendet werden.^[17,18] In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl von ESIPT-Systemen entwickelt und untersucht, einige davon waren sogar in der Lage zwei Protonen im angeregten Zustand zu übertragen. Solche intramolekularen Doppel- oder ESIDPT-Photosäuren eignen sich somit zur spektroskopischen Darstellung multipler tautomerer Gleichgewichte.^[19]

Mechanistisch zwar verwandt, aber dennoch unterschiedlich ist der ESPT. Als Akzeptor dient hier ein externes Molekül, in den meisten Fällen das umgebende Lösungsmittel, was in der Regel mit der Ausbildung eines Ionenpaares einhergeht.^[20] Zudem wird die Kinetik des ESPT äußerst stark durch das Lösungsmittel beeinflusst, was solche Photosäuren zu einem nützlichen Werkzeug zur Analyse der Lösungsmittelabhängigkeit des Protonentransfers macht.^[15,16,21-24] Beim ESPT ist der pK_a^* ein entscheidender Parameter für die Realisierung solcher Experimente. Beispielsweise sind intermolekulare Protonentransferstudien mithilfe von 8-Hydroxypyren-1,3,6-trisulfonat (Pyranin, HPTS), welches als der bekannteste und häufigste verwendete Vertreter von Photosäuren gilt, auf wasserbasierte Systeme beschränkt, da der pK_a nach Anregung von 7.3 auf lediglich 1.3 absinkt.^[10,25]

Zur Aufweitung der Experimente auf moderat basische, organische Lösungsmittelsysteme, wie z.B. Alkohole und Dimethylsulfoxid (DMSO) werden Superphotosäuren ($pK_a^* < 0$) benötigt.^[15,16,21,26] Jedoch sind Protonentransferstudien auf schwach basische Medien wie Aceton und Acetonitril und in sehr starken Mineralsäuren, wie konzentrierte Schwefelsäure, auf diese Weise bisher nicht möglich. Selbst die Aziditäten der stärksten bisher veröffentlichten Photosäuren QCy7 ($pK_a^* = -5.7$)^[27], N-Methyl-6-hydroxychinolinium ($pK_a^* = -7.0$)^[28] und QCy9 ($pK_a^* = -8.5$)^[29,30] reichen hierfür nicht aus.

1.2 Motivation und Konzeption

1.2.1 Doppelphotosäuren

Beim intermolekularen PT haben sich die Untersuchungen bisher nur auf die Übertragung eines einzelnen Protons konzentriert. Da bisher keine Photosäuren beschrieben wurden, die einen doppelten Protonentransfer im angeregten Zustand auf einen externen Akzeptor (ESDPT) vollziehen können, wird ein Teil dieser Arbeit sich mit der Synthese und spektroskopischen Charakterisierung von Doppelphotosäuren auf Basis von 1,6-Dihydroxypyren und 1,3-Dihydroxypyren (Abbildung 1) beschäftigen.

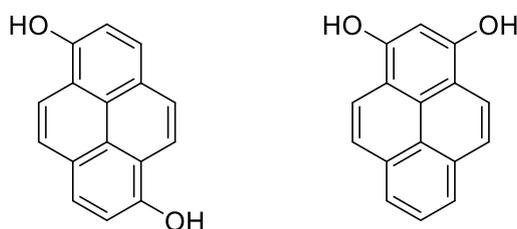
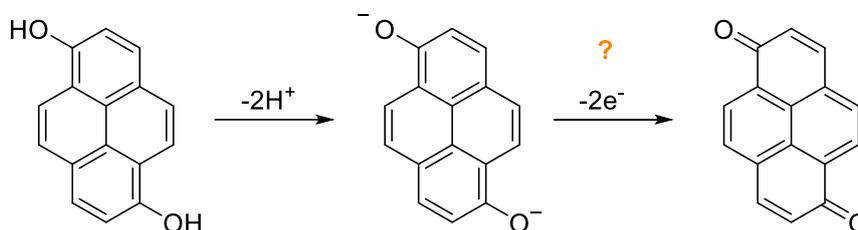


Abbildung 1. 1,6-Dihydroxypyren (links) und 1,3-Dihydroxypyren (rechts) als Grundgerüste für mögliche Doppelphotosäuren.

Es stellt sich vor allem zunächst die Frage, ob der ESDPT, wie auch der bereits untersuchte ESIDPT, sowohl als konzertierte Reaktion als auch als sequentielle Reaktionsabfolge ablaufen kann.^[19] Systeme mit sequentiell PT zeigen hier eine Verlangsamung des zweiten Schritts um den Faktor 1000, was an einer geringeren Restazidität der zweiten aziden Gruppe liegt.^[31] Der schnell ablaufende ESPT von Hydroxypyrenen (Pyrenolen), welcher in Wasser nur wenige Pikosekunden benötigt und die dazu vergleichsweise lange Fluoreszenzlebenszeit im Nanosekundenbereich der konjugierten Base, sollten hierfür vom Vorteil sein.^[15,21] Um diese sinkende Restazidität zu kompensieren werden Photosäuren mit stark elektronenziehenden Substituenten an den Positionen 3 und 8, bzw. 6 und 8 angestrebt. Interessant wäre hierbei, wie sich das Redoxpotential durch die Einführung solcher Substituenten verhält. Beispielsweise wird bei Hydrochinonen das Redoxpotential (in Bezug auf die Standard-Wasserstoffelektrode) durch die Einführung elektronenziehender Gruppen erhöht, was schließlich die Oxidationsreaktion erschwert.^[32,33]

Die vorhandenen Kenntnisse zur Synthese von Pyrenolphotosäuren, welche eine große Bandbreite von pK_a^* -Werten erlauben und zudem auch komplexere Substitutionsmuster ermöglichen, können hierbei genutzt werden.^[26,34–36] Neben Studien zur jeweiligen Kinetik der Prozesse ist vor allem für den sequentiellen Verlauf die Lösungsmittelabhängigkeit ein zentraler Aspekt solcher Verbindungen. Aufgrund der womöglich unterschiedlichen Übergangsdipolmomente für die einzelnen Protonierungsstufen, ist eine sich zeitlich veränderte Lösungsmittelabhängigkeit zu erwarten. Hinzukommend zeichnen sich Hydroxypyrene durch ihre Anregbarkeit mit Licht des sichtbaren Spektrums, hohe Fluoreszenzquantenausbeuten und ihre hohe Photostabilität (insbesondere fluorierte Pyrenole) aus, weshalb sie sich auch für Anwendungen im Bereich der hochauflösenden Fluoreszenzmikroskopie und deren Techniken auf Einzelmolekülniveau eignen.^[16,23,26,36–38]

Da Dianionen von Systemen wie das des 1,6-Dihydroxypyrensystems für ihre bereitwillige Ausbildung chinoider Strukturen durch die Abgabe zweier Elektronen bekannt sind^[39,40], stellt sich zudem noch die Frage, ob nach einem erfolgten ESDPT auch ein doppelter Elektronentransfer stattfinden wird (Schema 1).



Schema 1. Möglicher doppelter Protonentransfer (linker Pfeil) und Elektronentransfer (rechter Pfeil) von 1,6-Dihydroxypyren.

Der höher energetische, elektronisch angeregte Zustand des Dianions könnte hierbei sogar zu einer Erhöhung des Oxidationspotentials führen. Der Ablauf beider Prozesse würde formal einer lichtinduzierten Übertragung bzw. Freisetzung eines Wasserstoffmoleküls entsprechen.

1.2.2 Superphotosäuren

Um die Anwendungsbreite von Photosäuren auf sehr schwach basische Medien auszuweiten, ist die Entwicklung viel stärkerer Superphotosäuren unabdingbar. Deshalb beschäftigt sich der Hauptteil dieser Arbeit mit der Synthese, Charakterisierung und der spektroskopischen Anwendung von Photosäuren auf Basis von 2,7- und 4,9-Diazapyrenol sowie 1-Aminopyren (AP, Abbildung 2).

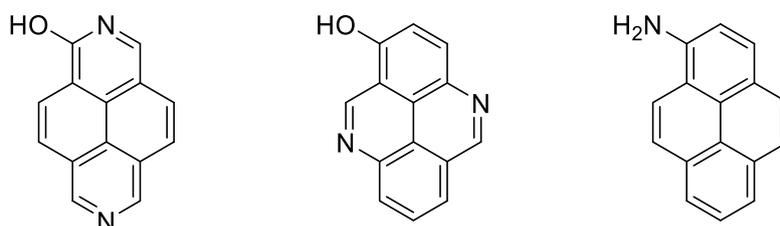


Abbildung 2. Photosäuren auf Basis von 2,7-Diazapyrenol (links), 4,9-Diazapyrenol (mittig) und 1-Aminopyren (rechts).

Die drei Derivate sollen, aufgrund der oben beschriebenen guten Synthesekenntnisse und hervorragenden spektroskopischen Eigenschaften analog zur Pyrenolstruktur aufgebaut werden. Wegen der heterozyklischen Struktur wird bei den Diazapyrenphotosäuren eine höhere Azidität erwartet als bei vergleichbaren Pyrenolphotosäuren. Dies sollte sich vor allem durch Methylierung der Stickstoffe und der damit verbundenen Einführung positiver Ladung bemerkbar machen. Das gleiche Verhalten wurde bereits bei 2-Naphtholen ($\text{pK}_a^* = 2.8$)^[20] und N-Methyl-6-hydroxychinolinium ($\text{pK}_a^* = -7.0$)^[28] beobachtet und ausführlich untersucht. AP unterscheidet sich von 1-Hydroxypyrenen bereits durch den formalen Austausch der aziden Gruppe, wobei hier nicht die Säurestärke des Amins ($-\text{NH}_2$) genutzt werden soll, sondern die der azideren Ammoniumspezies ($-\text{NH}_3^+$). Die höhere Azidität des geladenen Ammoniums im Vergleich zur Hydroxygruppe, beruht auf dem Bestreben ein neutrales Teilchen zu bilden, was sich bereits beim Vergleich der Säurestärken des Aniliniumkations ($\text{pK}_a = 4.6$) und Phenol ($\text{pK}_a = 9.9$) feststellen lässt.^[41]

Neben der Analyse der Lösungsmittelabhängigkeit des Protonentransfers in Medien, die für Protonen eigentlich nicht geeignet sind, könnten Superphotosäuren mit ausreichend hoher Azidität als lichtinduzierte Säurekatalysatoren in breiten Teilen der organischen Synthesechemie Anwendung finden. Bei carbonylischen Akzeptoren wie Aceton könnte das fundamentale tautomere Gleichgewicht zwischen Keto- und Enolform lichtinduziert beeinflusst werden und unter Zunahme ultrakurzzeitspektroskopischer Methoden^[42,43] analysiert werden. Zusätzlich könnten stärkere

Superphotosäuren zur Klärung der Frage über das Auftreten eines invertierten kinetischen Bereichs nach der Marcus-Theorie beim ESPT beitragen.^[44] Da hier vor allem die Entwicklung von Supersäuren^[45] als Vorbild dient, die per Definition saurer als konzentrierte Schwefelsäure ($H_0 \approx -10$)^[46] sind, kann die erstmalige Synthese einer Superphotosäure mit einer Hammettschen Azidität von $H_0 \leq -10$ als Meilenstein in der Historie der Photosäurechemie angesehen werden.

2. Theorie

2.1 Photoazidität

2.1.1 Protonentransfer im angeregten Zustand (ESPT) – Förster-Zyklus

Vor mehr als 70 Jahren beschäftigten sich K. Weber und T. Förster erstmals mit der pH-Abhängigkeit der spektralen Eigenschaften der Natriumsalze von 1,4-Naphthylaminsulfonat bzw. 3-Aminopyren-1,6,8-trisulfonat (APTS) (Abbildung 3).^[47]

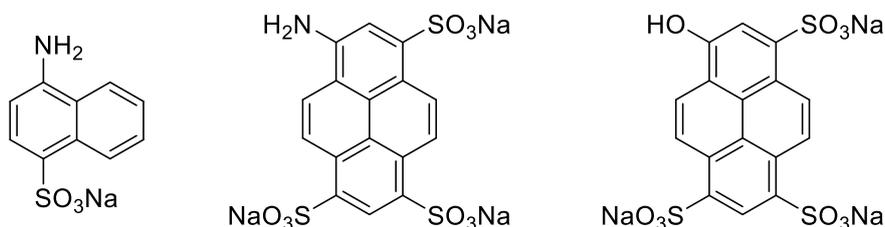
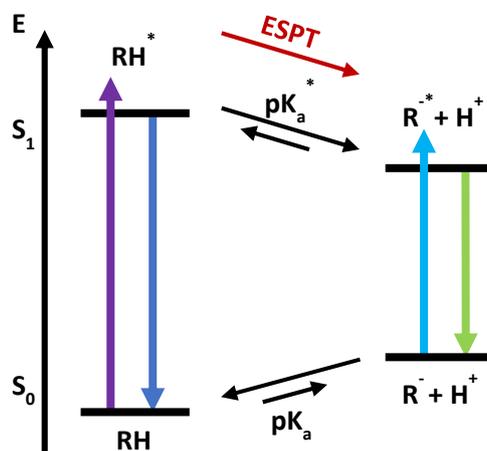


Abbildung 3. Die Natriumsalze der Fluoreszenzfarbstoffe 1,4-Naphthylaminsulfonat (links), APTS (Mitte) und HPTS (rechts).

Beide stellten fest, dass durch Erhöhung des pH-Wertes zunächst die Fluoreszenzemission ins Langwellige umschlägt, während es zu keiner Veränderung der Absorptionsspektren kommt. Erst im neutralen bzw. stark alkalischen Milieu konnte eine Verschiebung der Absorptionsbande zu größeren Wellenlängen bei gleichbleibender Fluoreszenz beobachtet werden. In seinen darauffolgenden Arbeiten^[48] experimentierte T. Förster zudem mit dem Farbstoff HPTS (Abbildung 3) und ordnete den einzelnen Spektren verschiedene Dissoziationsstufen zu. Unter Berücksichtigung, dass die Absorptionsspektren den Dissoziationsgrad der Moleküle im Grundzustand und die Fluoreszenzemissionsspektren den im elektronisch angeregten Zustand widerspiegeln, bezeichnete er dieses Phänomen als eine durch Anregung begünstigte Dissoziation. Zu seinen Experimenten stellte T. Förster ein Energiethermschema auf, das bis heute als Förster-Zyklus (Schema 2) bezeichnet wird.



Schema 2. Förster-Zyklus von HPTS.

Dieses Energiethermschema veranschaulicht die von Förster beobachteten reversiblen Vorgänge bei HPTS. Während die Photosäure im Grundzustand (RH) über die Säurekonstante (pK_a) mit der konjugierten Base (R⁻) im chemischen Gleichgewicht steht, existiert ein analoges Gleichgewicht im angeregten Zustand (*) über pK_a^{*}. Je nach pH-Bedingungen (Abbildung 4) kann durch Anregung von RH (λ_{abs,max} = 402 nm) die Fluoreszenzemission der Photosäure RH* (λ_{em,max} = 446 nm) oder die über den ESPT verknüpfte Emission der konjugierten Base R^{-*} (λ_{em,max} = 510 nm) beobachtet werden. Bei höheren pH-Werten ist zudem die direkte Anregung der konjugierten Base R⁻ (λ_{abs,max} = 452 nm) möglich.

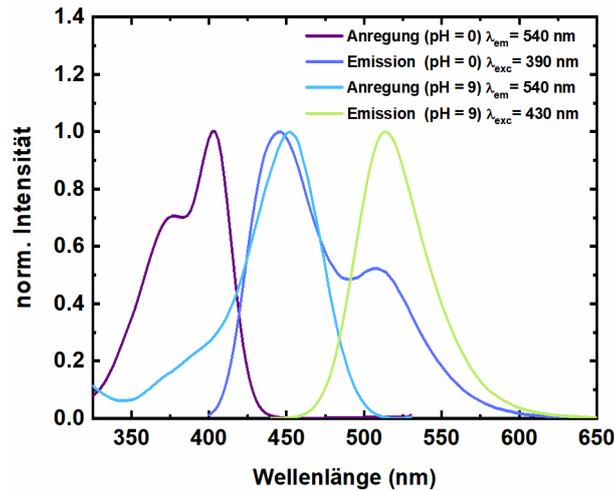


Abbildung 4. Fluoreszenzanregungs- und Fluoreszenzemissionsspektren von HPTS bei pH = 0 und pH = 9.

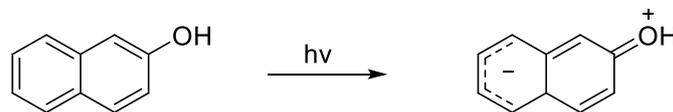
2.1.2 Mechanismus des ESPT

Das von T. Förster postulierte Modell ist sehr vereinfacht und beschreibt lediglich die mit dem bloßen Auge beobachtbaren Prozesse des ESPT. Dennoch hat er den Grundstein für zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiet der Photosäuren und des Protonentransfers gelegt. Viele Forschungsgruppen beschäftigten sich seitdem mit der Beschreibung des Mechanismus^[17,20,49–52] des ESPT, welcher bis heute noch nicht vollständig aufgeklärt werden konnte. In den nachfolgenden Kapiteln wird der derzeit bekannte Prozess anhand von Hydroxyphotosäuren erläutert.

Entstehung der Photoazidität

Für die Ursprünge der Photoazidität gibt es zwei grundlegende Ansätze, welche in der Literatur vielfach diskutiert werden. Auf der einen Seite wird eine Abschwächung der O-H-Bindung der Photosäure vermutet, was den Ursprung der Photoazidität auf der Seite des Edukts sieht. Auf der anderen Seite wird mehr von einem Ursprung auf der Produktseite gesprochen, nämlich aufgrund einer stärkeren Ladungsverringung am Sauerstoffatom der konjugierten Base.

Ersteres beruht auf einem klassischen Ansatz von A. Weller^[50], welcher nach elektronischer Anregung von einer Umverteilung der π -Elektronendichte ausgeht. Dieser Prozess beinhaltet einen intramolekularen Ladungstransfer (ICT) vom nichtbindenden Elektronenpaar der OH-Gruppe in das aromatische Farbstoffgerüst, wodurch es zur Ausbildung von partiellen Ladungen nach Schema 3 kommt.^[52]



Schema 3. ICT von 2-Naphthol.^[52]

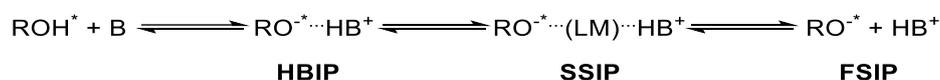
Die positive Ladung am Sauerstoffatom schwächt dabei die O-H-Bindung, welche das Säure-Base-Gleichgewicht im angeregten Zustand auf die Seite der konjugierten Base verschiebt.

Zudem wird diskutiert, dass nicht die Ladungsumverteilung der Photosäure direkt nach Anregung die Hauptursache für die Photoazidität ist, sondern dass diese vielmehr auf der Produktseite stattfindet. Die Folge wäre eine größere Stabilisierung der negativen Ladung der konjugierten Base, welche somit den PT im angeregten Zustand im Gegensatz zum Grundzustand begünstigt. Gestützt wird dies beispielsweise durch semi-empirische Berechnungen von N. Agmon^[20], welche eine signifikant

stärkere Elektronenumverteilung für die konjugierte Base nach erfolgtem ESPT zeigen als die der Photosäure. Gegen diese Variante spricht unter anderem die Änderung der Dissoziations- bzw. Rekombinationsraten im Zuge der Anregung von HPTS, welche von E. Pines und D. Huppert^[51] erhalten wurden. Diese zeigen eine viel höhere Zunahme der Dissoziationsrate des Edukts im Vergleich zur Absenkung der Rekombinationsrate des Produkts, was eher für die klassische Betrachtungsweise spricht. Die Frage, ob die Anregung der Photosäure das Edukt reaktiver oder das Produkt stabiler macht, kann bisher noch nicht eindeutig beantwortet werden. Möglich ist auch, dass beide Effekte zur Entstehung der Photoazidität beitragen oder in den verschiedenen Photosäuren unterschiedlich zum Tragen kommen.^[52]

Dissoziationsprozess – Eigen-Weller-Modell

Nur bei Vorhandensein eines geeigneten Protonenakzeptors (Base, B), oftmals das Lösungsmittel, kann ein PT stattfinden. Dieser Vorgang wird als diffusionskontrollierte, mehrstufig bimolekulare Säure-Base-Reaktion, basierend auf dem klassischen Eigen-Weller Modell^[53,54] beschrieben (Schema 4) und wird im nachfolgenden Abschnitt kurz aufgezeigt.^[11,17,55–59]



Schema 4. Dissoziationsmodell von Hydroxyphotosäuren.

Durch Diffusion bilden die angeregte Photosäure und der Protonenakzeptor zunächst ein wasserstoffgebundenes Kontaktionenpaar (HBIP; engl. hydrogen-bonded ion pair), in dem die beiden Komponenten unmittelbar über eine Wasserstoffbrückenbindung miteinander verknüpft sind. Durch den Einschub weniger Lösungsmittelmoleküle (LM) entsteht ein solvenssepariertes Ionenpaar (SSIP). Darin herrschen nach wie vor gegenseitige Coulombsche Wechselwirkungen zwischen dem positiv geladenen Proton und der anionischen konjugierten Base. Anschließend schieben sich weitere Lösungsmittelmoleküle zwischen die beiden Reaktionsprodukte, wodurch deren vollständige Trennung erfolgt. Das vollständig separierte Ionenpaar (FSIP; engl. fully-separated ion pair) zeichnet sich dadurch aus, dass sich die beiden Ionenpaare ohne gegenseitige Wechselwirkung und unabhängig voneinander bewegen.

Die Rekombination der beiden Ionenpaare erfolgt entsprechend diesem Modell in umgekehrter Reihenfolge. Der Prozess kann dabei sowohl im Grundzustand als auch im angeregten Zustand stattfinden. Die sogenannte geminante Rekombination im angeregten Zustand erfolgt also noch vor dem Eintritt der Fluoreszenzemission eines konjugierten Basenmoleküls und sorgt für eine Abweichung der typischen exponentiellen Kinetik auf der längeren Zeitskala.^[10,26]

2.1.3 Stationäre Charakterisierung von Photosäuren

Bestimmung der Aziditäten

Die Quantifizierung der Photoazidität ist eine der wichtigsten Charakterisierungen von Photosäuren, da dieser Parameter einen entscheidenden Einfluss darauf hat, für welche Protonentransferstudien sich eine Verbindung eignet. T. Förster präsentierte bereits, dass mithilfe des Energieschemas und der daraus abgeleiteten Gleichung (1) die Photoazidität (ΔpK_a) aus den Übergangsenergien der vibronischen 0-0-Übergänge der jeweiligen Spezies berechnet werden kann.^[48] Die Erhebung der spektroskopischen Daten kann dabei im Experiment sowohl aus den Absorptions- und Fluoreszenzmissionsspektren erfolgen. Eine hierüber berechnete Azidität im angeregten Zustand (pK_a^* (Förster)) setzt jedoch die Kenntnis der Säurestärke im Grundzustand voraus.

$$\Delta pK_a = \frac{h\nu_R - h\nu_{RH}}{kT \ln(10)} \quad (1)$$

Die Anwendung des Förster-Zyklus berücksichtigt jedoch weder eine Änderung der Molekülgeometrie noch stattfindende Lösungsmittelrelaxationen während der photochemischen Prozesse. Dies macht sich bereits durch die unterschiedlichen Ergebnisse für ΔpK_a -Werte aus den Anregungs- bzw. Emissionsspektren bemerkbar, weswegen üblicherweise gemittelte Ergebnisse verwendet werden.^[25,26,60,61]

Eine rein experimentelle Bestimmung der Aziditätskonstanten ist durch eine spektroskopische Titration möglich, wobei der Farbstoff in unterschiedlichen Lösungen mit bekannten pH-Werten gelöst wird. Während eine Absorptionstitration die Azidität im Grundzustand ergibt, können über eine Fluoreszenztitration Rückschlüsse über die Säurestärke im angeregten Zustand erhalten werden. Im Folgenden wird diese Methode anhand einer Absorptionstitration vorgestellt.

Durch die Änderung der Protonenkonzentration kann ein Umschlag zweier spektraler Spezies, welche die Säure- bzw. Basenform darstellen, schrittweise beobachtet werden (Abbildung 5, links). Über die Absorptionswerte der Absorptionsmaxima der jeweiligen Spezies kann für jeden pH-Wert das Molenbruchverhältnis R über Gleichung (2) berechnet werden.^[26,62]

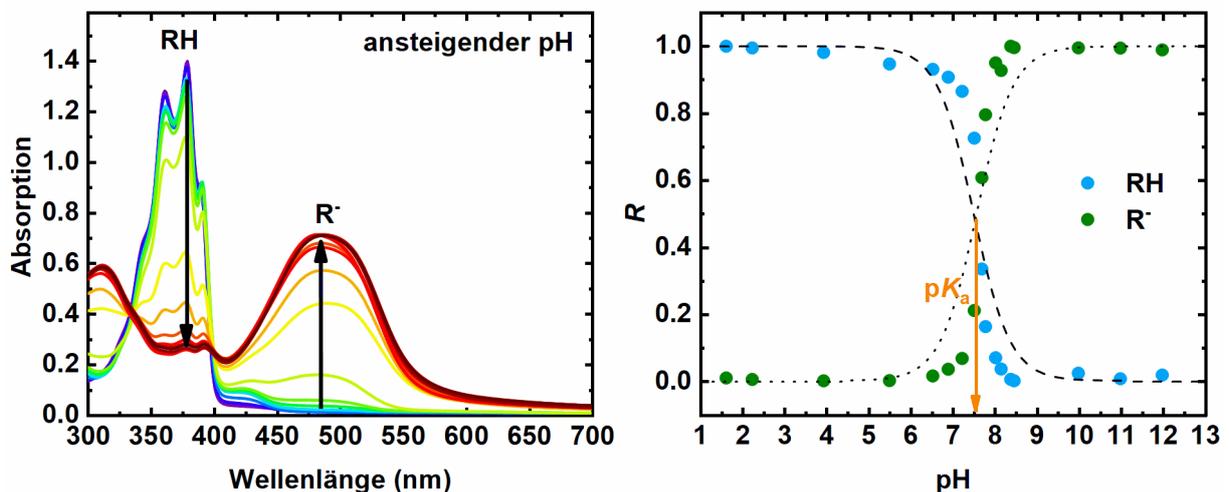


Abbildung 5. Beispielhafte Darstellung einer Absorptionstitration einer Photosäure.

$$R = \frac{A - A_{\min}}{A_{\max} - A_{\min}} \quad (2)$$

A_{\min} und A_{\max} sind die innerhalb einer Messreihe erhaltenen minimalen bzw. maximalen Absorptionswerte der Absorptionsmaxima der beiden Spezies. Durch Auftragen der Molenbruchverhältnisse gegen den jeweils vorliegenden pH-Wert werden die Messpunkte in Abbildung 5, rechts erhalten. Durch eine Anpassung von Gleichung (3) für die Photosäure bzw. Gleichung (4) für die konjugierte Base an die Messdaten kann der pK_a -Wert als Schnittpunkt der beiden Messkurven bestimmt werden.^[26,62]

$$R(\text{RH}) = \frac{1}{1 + 10^{(\text{pH} - \text{p}K_a)}} \quad (3)$$

$$R(\text{R}^-) = 1 - \frac{1}{1 + 10^{(\text{pH} - \text{p}K_a)}} \quad (4)$$

Für eine analoge Fluoreszenztitration sind die Absorptionen aus Gleichung (2) durch die jeweiligen Intensitäten I , I_{\max} und I_{\min} und der pK_a aus Gleichung (3) bzw. (4) durch den pK_a^* zu ersetzen.

Die Methode der Fluoreszenztitration kann sich für die Anwendung auf Superphotosäuren jedoch als experimentell problematisch erweisen. Da diese einen $pK_a^* < 0$ aufweisen, sind besonders stark azide Medien (z. B. Mineralsäuren) für die Aufnahme einer vollständigen Titrationskurve nötig. Zum einen können diese Medien die Fluoreszenz der Photosäure und ihrer konjugierten Base löschen^[63], zum anderen sind ungewollte chemische Reaktionen wie Sulfonierungen oder Oxidationen der Farbstoffmoleküle denkbar. Aus diesem Grund wird für Superphotosäuren üblicherweise die Grundzustandsazidität mithilfe einer Absorptionstitration bestimmt, aus welcher die Aziditätskonstante für den angeregten Zustand über den Förster-Zyklus berechnet wird.^[27,29] Alternativ kann die Grundzustandssäurestärke auch auf Einzelmolekülniveau mithilfe der zeitaufgelösten Fluoreszenzkorrelationspektroskopie (FCS) bestimmt werden.^[26,64]

Analyse der Solvatochromie

Neben den Aziditäten eines Farbstoffs hat auch dessen Umgebung bzw. das Lösungsmittel einen entscheidenden Einfluss auf den ESPT und die spektroskopischen Eigenschaften. Beispielsweise hat das umgebende Lösungsmittelkontinuum durch seinen polaren oder apolaren Charakter Auswirkungen auf die Ladungsverteilung des gelösten Stoffes. Auch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Farbstoff und Lösungsmittel können durch nichtbindende Elektronenpaare und protische Gruppen ausgebildet werden. Wie bereits beschrieben können solche Prozesse auch für den ESPT von zentraler Bedeutung sein, weswegen Lösungsmittelleffekte bei Photosäuren seit Langem bekannt sind und bereits für eine Vielzahl von Derivaten untersucht wurden.^[15,65–70]

Solvatochromiestudien können mithilfe zahlreicher Methoden durchgeführt werden. Die Verwendung der Lippert-Mataga-Gleichung (Gleichung (5))^[71,72] ist eine davon, beruht auf einem physikalischen Modell und beschreibt den Zusammenhang zwischen der Änderung des Dipolmoments zwischen Grund- und angeregtem Zustand (μ_g, μ_e) sowie der Stokes-Verschiebung $\Delta\nu$ des Farbstoffes. Diese wird in Abhängigkeit vom Brechungsindex n und der Dielektrizitätskonstanten ϵ_r des Lösungsmittels betrachtet. Die Anwendung dieser Methode setzt eine Berechnung der Farbstoff-Solvens-Kavität a^3 voraus, was als eine der größten Fehlerquellen der Lippert-Mataga-Methode gilt.^[73]

$$hc\Delta\nu = \frac{2 |\mu_e - \mu_g|^2}{4\pi\epsilon_0 a^3} \left[\frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right] = \frac{2 |\mu_e - \mu_g|^2}{4\pi\epsilon_0 a^3} \Delta f \quad (5)$$

Eine weitere bekannte Solvatochromieanalyse basiert auf einer empirischen Ein-Parameter-Lösungsmittelskala von K. Dimroth und C. Reichardt.^[74–76] Bei dieser wird die Lage des langwelligsten Absorptionsmaximums in unterschiedlichen Lösungsmitteln bestimmt und daraus die molaren Übergangsenergien E_T von solvatochromen Farbstoffen berechnet. Der Reichardt-Betain-Farbstoff Nr. 30 (Abbildung 6) zeigte dabei die größte Lösungsmittelabhängigkeit, weswegen hauptsächlich dieser heute verwendet und die entsprechende Lösungsmittelskala als $E_T(30)$ -Skala bezeichnet wird.

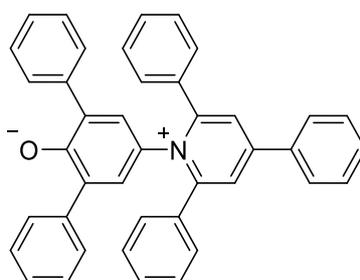


Abbildung 6. Reichardt-Betain-Farbstoff Nr. 30.

Aus den daraus gewonnenen Daten wird eine normierte Lösungsmittelpolaritätsskala E_T^N entwickelt, welche auf eine Polarität von $E_T^N = 0$ für Tetramethylsilan und $E_T^N = 1$ für Wasser referenziert ist.^[76] Die $E_T(30)$ -Skala eignet sich vor allem für die Beschreibung von Polaritätseffekten und Wasserstoffbrückenbindungen, welche ausgehend von H-Donoren des Lösungsmittels gebildet werden können. Da der Reichardt-Farbstoff jedoch keinerlei eigene Protonendonor-Eigenschaft aufweist, versagt die Skala für die Beschreibung von Wasserstoffbrückenbindungen mit H-Donor Farbstoffen, also auch für Photosäuren.^[76]

Multi-Parameter-Lösungsmittelskalen wie z.B. die weitverbreitete Skala von M. Kamlet und R. Taft berücksichtigen neben der Polarisierbarkeit und Dipolarität des Mediums (zusammengefasst als π^*) sowohl azide (α) als auch basische (β) Eigenschaften des Lösungsmittels.^[77-80] Diese werden als Summenparameter in Gleichung (6) zusammengefasst, wobei sich die Übergangsfrequenzen ν_i des Farbstoffs im jeweiligen Lösungsmittel von den Referenzfrequenz $\nu_{i,0}$ in Cyclohexan ableitet. Der jeweilige Beitrag des Parametereinflusses wird durch die Koeffizienten a_i , b_i und p_i ausgedrückt.

$$\nu_i = \nu_{0,i} + a_i \cdot \alpha + b_i \cdot \beta + p_i \cdot \pi^* \quad (6)$$

Da jedoch die meisten Farbstoff- und Lösungsmittelmoleküle einen gewissen π^* -Charakter besitzen und dazu mehrere funktionelle Gruppen beinhalten, die sowohl als Protonendonor und Protonenakzeptor dienen können, spielen in der Regel mehrere Parameter gleichzeitig eine Rolle (Abbildung 7), wodurch solche Multiparameteranalysen aufwendig und eventuell uneindeutig werden.

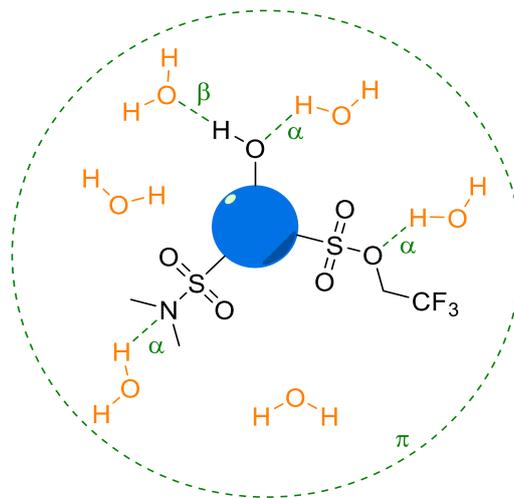


Abbildung 7. Einfluss der Kamlet-Taft-Lösungsmittelparameter (hier Wasser) auf ein Farbstoffmolekül mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen.

Um dies zu vereinfachen hat sich die Methode der differentiellen Analyse der Solvatochromie in den letzten Jahren etabliert.^[20,70,81-83] Dabei kann zunächst die Protonendonoreigenschaft des Farbstoffs durch eine chemische Umwandlung eliminiert werden, was dazu führt, dass der β -Parameter des Lösungsmittels keinen Einfluss mehr auf die Spektren hat ($b_i = 0$). Dies kann im Fall einer Hydroxylgruppe durch eine Methylierung des Sauerstoffatoms erfolgen (Abbildung 8, links)).

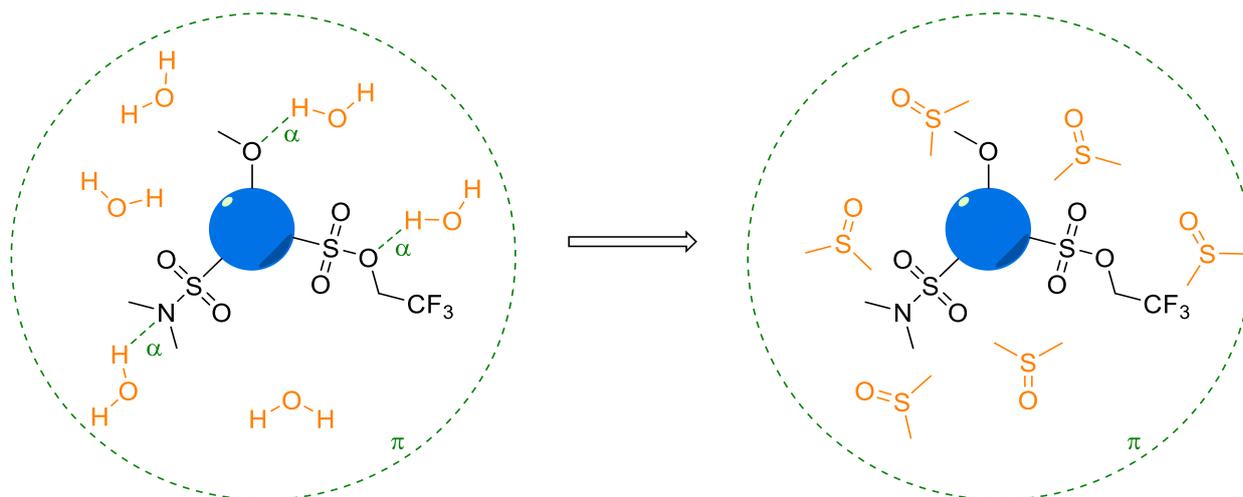


Abbildung 8. Einfluss der Kamlet-Taft-Lösungsmittelparameter mit Eliminierung von β (links) und gleichzeitiger Eliminierung von α (rechts).

Am Beispiel von mehreren Pyrenolderivaten konnte gezeigt werden, dass die Einführung der Methylgruppe keinen signifikanten Einfluss auf die Lage der spektralen Übergänge hat.^[70] Werden zudem nur Lösungsmittel verwendet, die keine aziden Eigenschaften aufweisen ($\alpha = 0$), so besteht lediglich eine Abhängigkeit von π^* (Abbildung 8, rechts) nach Gleichung (7).

$$v_i = v_{0,i} + p_i \cdot \pi^* \quad (7)$$

Anschließend kann durch die Verwendung der Hydroxy-Variante in den gleichen Lösungsmitteln ($\alpha = 0$) die Abhängigkeit von der Lösungsmittelbasizität β über Gleichung (8) und dem nun bekannten p_i bestimmt werden.

$$v_i = v_{0,i} + b_i \cdot \beta + p_i \cdot \pi^* \quad (8)$$

Durch Kenntnis von p_i und b_i wird Gleichung (6) auf eine Einzelparameter Abhängigkeit reduziert, was die Ermittlung des Einflusses der Lösungsmittelazidität ermöglicht.

Eine alternative Multiparameter-Solvatochromieskala ist die sogenannte Catalán-Skala^[84–87] (Gleichung (9)), welche im Unterschied zu Kamlet-Taft die Polarisierbarkeit (SP) und Dipolarität des Lösungsmittels (SdP) als zwei getrennte Parameter betrachtet. Analog zu Kamlet-Taft entspricht SA der Azidität des Lösungsmittels und SB deren Basizität.

$$v_i = v_{0,i} + A_i \cdot SA + B_i \cdot SB + P_i \cdot SdP + Q_i \cdot SP \quad (9)$$

Da bei der Catalán-Skala nicht die Messungen in Cyclohexan, sondern die entsprechenden Frequenzen in der Gasphase als Referenz fungieren, ist die Aufnahme von Gasphasenspektren zur Anwendung dieser Methode erforderlich.

In dieser Arbeit wurde sowohl die Methode nach Lippert-Mataga als auch die von Kamlet-Taft verwendet, wobei die jeweiligen Lösungsmittelparameter in Tabelle 1 zusammengetragen sind.

Tabelle 1. Parameter nach Lippert-Mataga und Kamlet-Taft ausgewählter Lösungsmittel^[21]

Solvent	ϵ_r	n	α	β	π^*
Cyclohexan	2.02	1.426	0	0	0
Tetrachlormethan	2.30	1.460	0	0	0.28
Brombenzol	5.40	1.557	0	0.07	0.71
Toluol	2.38	1.497	0	0.11	0.54
1,4-Dioxan	2.21	1.422	0	0.37	0.55
Essigsäureethylester	6.02	1.372	0	0.45	0.55
Diethylether	4.34	1.353	0	0.47	0.27
Cyclohexanon	18.30	1.451	0	0.53	0.76
Dimethylsulfoxid	46.45	1.479	0	0.76	1.00
Aceton	20.56	1.359	0.08	0.48	0.71
Acetonitril	35.94	1.344	0.19	0.31	0.75
Dichlormethan	8.93	1.424	0.3	0	0.82
Chloroform	4.81	1.446	0.44	0	0.58
Ethanol	24.55	1.361	0.83	0.77	0.54
Methanol	32.66	1.328	0.93	0.62	0.6

2.1.4 Zeitaufgelöste Charakterisierung von Photosäuren

Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung

Für Protonentransferstudien sind jedoch nicht nur statische, sondern auch zeitaufgelöste Experimente nötig. Eine Methode der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie ist die zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung (TCSPC, *engl.* time-correlated single photon counting). Es handelt sich dabei um eine Methode aus dem Bereich der Laserspektroskopie (Abbildung 9), bei der der zu analysierende Farbstoff in Lösung mit einem fokussierten Laser angeregt und die dabei entstehenden Photonen der Fluoreszenzemission mithilfe eines Detektors aufgezeichnet werden.^[88]

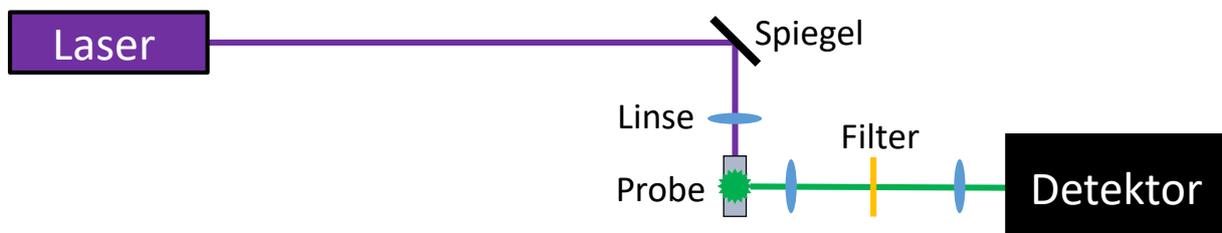


Abbildung 9. Schematischer Aufbau eines klassischen Experiments aus der Laserspektroskopie.

Bei TCSPC handelt es sich eigentlich um ein Start-Stopp-Experiment, bei dem das Aussenden eines kurzen Laserpulses den Beginn darstellt und das Experiment durch die erste Detektion eines emittierten Photons beendet wird. Diese Technik wird dabei vielfach wiederholt angewendet, wobei die jeweils erhaltene Zeitdifferenz zwischen Beginn und Ende in ein Histogramm eingetragen wird. Mit ausreichend hoher Anzahl an Wiederholungen und Entfaltung mit der instrumentellen Antwortfunktion (IRF) kann dieses üblicherweise durch eine monoexponentielle Zerfallskurve (Abbildung 10, links bzw. Gleichung (10)) beschrieben werden. Hierbei steht $I(t)$ für die Fluoreszenzintensität zum Zeitpunkt t , I_0 für die Intensität zum Zeitpunkt $t=0$ und τ_{fl} für die Fluoreszenzlebenszeit des Fluoreszenzfarbstoffes.^[88,89]

$$I(t) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{fl}}\right) \quad (10)$$

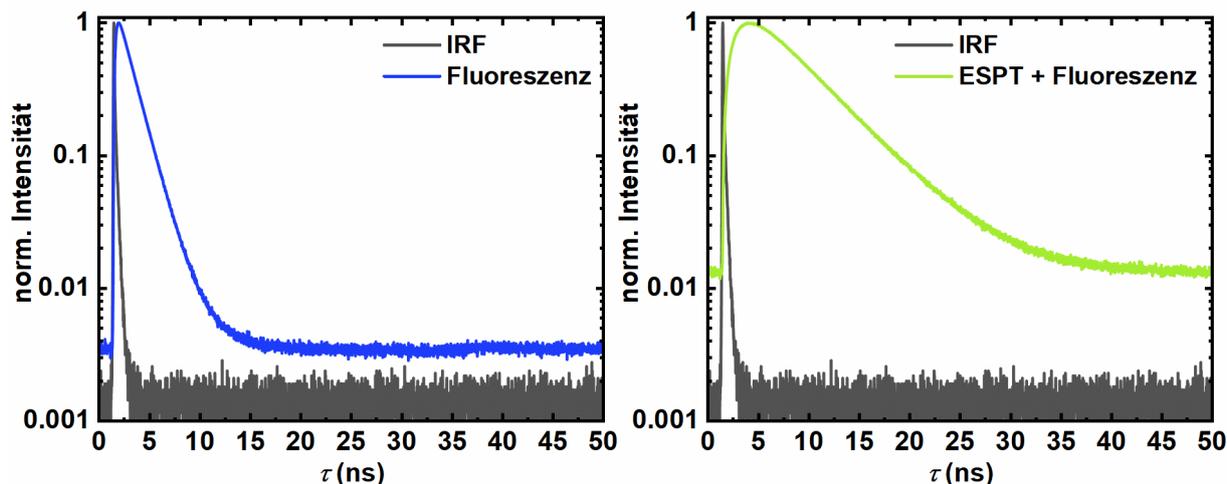


Abbildung 10. TCSPC-Kurve einer Fluoreszenzemission (links) und TCSPC-Kurve mit Fluoreszenzemission und ESPT (rechts).

Die Fluoreszenzlebenszeit setzt sich dabei aus den Ratenkonstanten für strahlende (k_r) und nichtstrahlende (k_{nr}) Prozesse zusammen (Gleichung (11)).

$$\tau_{fl} = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (11)$$

Mithilfe von TCSPC kann die geminate Rekombination von Photosäuren experimentell nachgewiesen werden.^[10,26,51,90]

Eine weitere Besonderheit, mit der der ESPT verifiziert werden kann, besteht im zeitlichen Verlauf der Fluoreszenzemission der konjugierten Base nach Anregung der Photosäure (Abbildung 10, rechts). Da die Population des elektronisch angeregten Zustands der konjugierten Base nicht unmittelbar durch den Laserpuls erfolgt, sondern immer über die angeregte Photosäure und den ESPT verlaufen muss (siehe Förster-Zyklus, Schema 2), kommt es deutlich zu einer zeitlichen Verzögerung der Fluoreszenzemission der konjugierten Base. Dieser biexponentielle Verlauf kann als Summe zweier Exponentialkurven ausgedrückt werden und beschreibt zum einen die Lebenszeit der Fluoreszenzemission der konjugierten Base τ_{fl} durch eine abfallende Komponente (Amplitude $A_1 > 0$) und zum anderen die Lebenszeit des ESPT τ_{ESPT} über eine ansteigende Komponente (Amplitude $A_2 < 0$) nach Gleichung (12).^[26,91]

$$I(t) = I_0 \cdot \left\{ A_1 e^{-\frac{t}{\tau_{fl}}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_{ESPT}}} \right\} \quad (12)$$

Bei direkter Anregung der konjugierten Base wird hingegen weiterhin der zu erwartende klassische monoexponentielle Fluoreszenzzerfall eines gewöhnlichen Fluoreszenzfarbstoffs erhalten.^[26]

Kinetischer Isotopeneffekt – Invertierter Bereich

Neben den oben beschriebenen Lösungsmittelleffekten hat auch der kinetische Isotopeneffekt (KIE) einen entscheidenden Einfluss auf den Ablauf von Protonentransferreaktionen. Obwohl solche Effekte üblicherweise sehr gering sind, kann er beim H-D-Austausch von Photosäuren bereits mit dem bloßen Auge durch eine Verschiebung des Farbeindrucks der Fluoreszenz zu kürzeren Wellenlängen deutlich sichtbar sein. Dies hängt mit dem Massenunterschied zusammen, der zwischen zwei Isotopen in der Regel verschwindend klein ist, bei der Deuterierung jedoch mit einer Verdoppelung einhergeht. Die Änderung des Farbeindrucks beruht dabei jedoch nicht auf einer Verschiebung der Emissionswellenlänge der Photosäure oder seiner konjugierten Base, sondern wird durch eine

Veränderung ihres Intensitätsverhältnisses verursacht, wobei die kurzwelligere Emissionsbande der Photosäure intensiver wird. Die Verschiebung des Säure-Base-Gleichgewichts im angeregten Zustand ist auf eine Verringerung der Ratenkonstante des ESPT (k_{ESPT}) zurückzuführen, was sich im TCSPC durch eine Verdoppelung von τ_{ESPT} zeigt.^[15,22,26,27,29,63]

Zur Erklärung des KIE kann der Protonentransfer als adiabatische Zustandsänderung angesehen werden.^[44] Laut einem Modell von A. Kuznetsov^[92,93] und T. Hynes^[94-97] geht dem eigentlichen PT eine nichtadiabatische Solvensfluktuation voran, um die Edukt- und Produktzustände in Resonanz zu bringen. Analog hierzu steht die von R. Marcus aufgestellte Theorie zu nichtadiabatischen Elektronentransferreaktionen.^[98-100] Zum Erreichen dieses Resonanzzustands wird entlang der Solvenskoordinate eine thermische Aktivierungsenergie ΔE_A benötigt, die wiederum von der Reorganisationsenergie des Solvens λ_S und der gesamten freien Enthalpie ΔG abhängt (Gleichung (13)). λ_S ist die Energie, die für eine Transferreaktion aufgebracht werden müsste, ohne dabei die umliegende Lösungsmittelstruktur zu verändern. Bei einer symmetrischen Transferreaktion ($\Delta G = 0$), wird demnach eine Aktivierungsenergie von $\lambda_S/4$ benötigt. (Abbildung 11).^[44]

$$\Delta E_A = \frac{(\Delta G + \lambda_S)^2}{4\lambda_S} \quad (13)$$

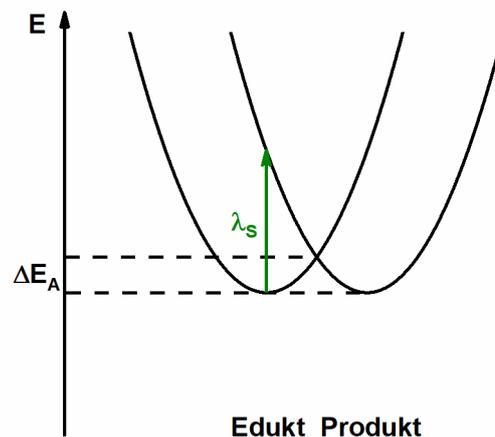


Abbildung 11. Potentialkurven der Lösungsmittelkoordinate mit visualisierter Lösungsmittelreorganisationsenergie für eine symmetrische Transferreaktion ($\Delta G = 0$).

Über Gleichung (14) wird deutlich, dass der ESPT bei Super-Photosäuren ($\text{p}K_a < 0$) in reinem Wasser thermodynamisch immer begünstigt ist, da die Reaktion mit $\Delta G < 0$ einhergeht. Üblicherweise muss dennoch eine Aktivierungsenergie für den PT aufgebracht werden (Abbildung 12, links).

$$\Delta G = RT \cdot \ln(10) \cdot \text{p}K_a \quad (14)$$

Da sich die Ratenkonstante für den ESPT nach S. Arrhenius über Gleichung (15) beschreiben lässt, wird deutlich, dass diese exponentiell von der thermischen Aktivierungsenergie E_A abhängt. Der Faktor A ist hier ein Maß für die Kopplung zwischen den beiden Protonierungszuständen.^[97]

$$k_{\text{ESPT}} = A \cdot e^{-\left(\frac{\Delta E_A}{RT}\right)} \quad (15)$$

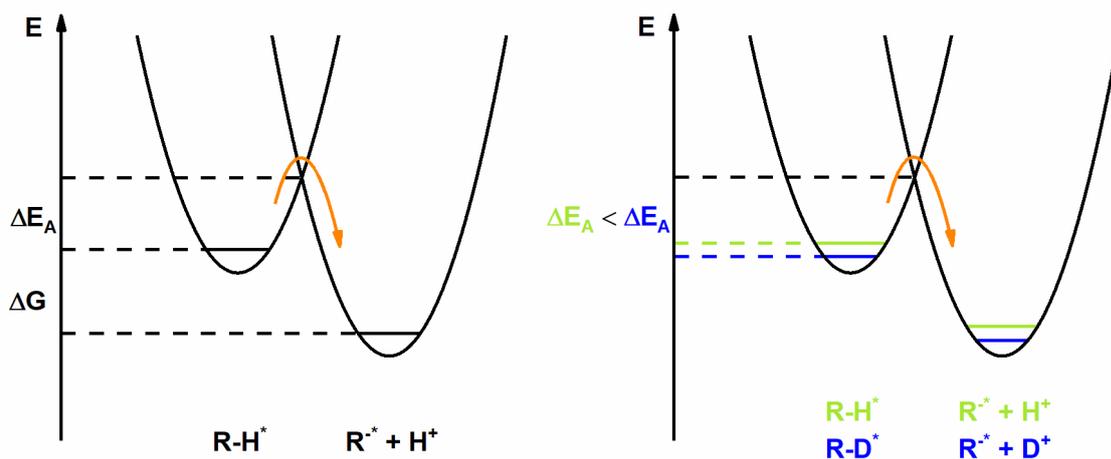


Abbildung 12. Aktivierungsenergie des PT für R-H* (links) sowie R-H* und seine deuterierte Form R-D* (rechts).

Durch den Austausch von H durch D kommt es, analog zu den Potentialkurven für Schwingungsspektren, zu einer Absenkung der jeweiligen Energieniveaus inklusive der Nullpunktsenergie um näherungsweise den Faktor $\sqrt{2}$ (Abbildung 12, rechts).^[44,101,102] Dies geht damit einher, dass sich die Aktivierungsenergie signifikant erhöht, was wiederum nach Gleichung (15) zur Verlangsamung des ESPT führt.^[22,63] Der KIE von Protonen-Deuteronen wird schließlich definiert als das Verhältnis der jeweiligen ESPT-Ratenkonstanten bzw. Fluoreszenzlebenszeiten nach Gleichung (16).^[27,29]

$$\text{KIE} = \frac{k_{\text{ESPT-H}}}{k_{\text{ESPT-D}}} = \frac{\tau_{\text{ESPT-D}}}{\tau_{\text{ESPT-H}}} \quad (16)$$

Nach diesem Protonentransferkonzept wird zudem die Aktivierungsenergie durch eine thermodynamische Begünstigung ($|\Delta G|$ wird größer) gesenkt, was gemäß Gleichung (15) einer Beschleunigung der Reaktionskinetik entspricht. (Vergleich Abbildung 13, links und rechts)

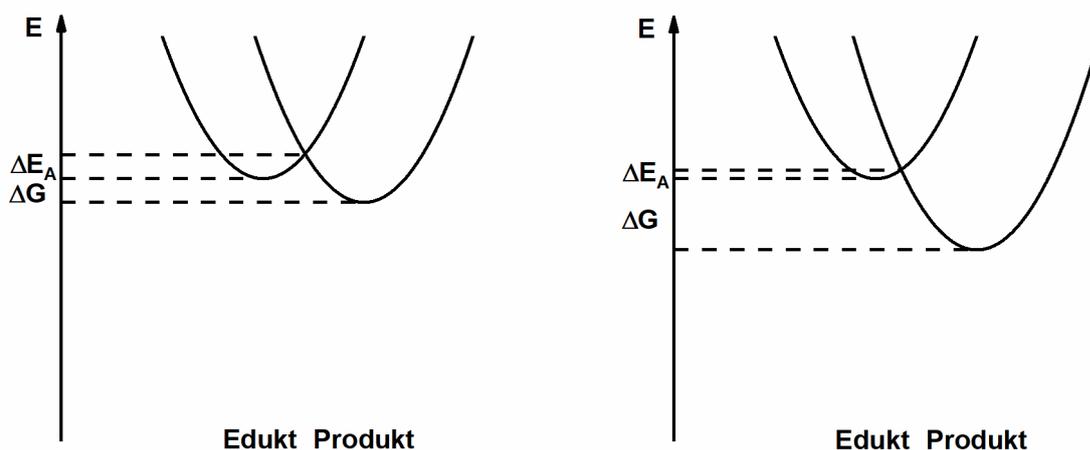


Abbildung 13. Potentialkurven der Lösungsmittelkoordinate einer Transferreaktionen (links) und einer thermodynamisch günstigeren Transferreaktion (rechts).

Dieser Zusammenhang gilt so lange bis ΔG der aufzubringenden Lösungsmittelreorganisationsenergie entspricht ($\Delta G - \lambda_s = 0$, siehe Gleichung (13)), wobei die Aktivierungsenergie ihr Minimum bzw. die Ratenkonstante des PT ihr Maximum erreicht (Abbildung 14, links).^[44]

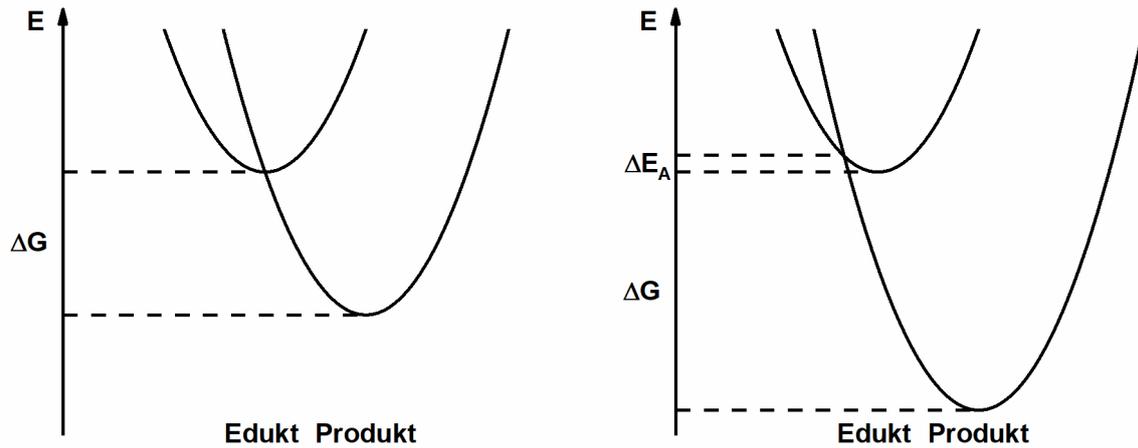


Abbildung 14. Potentialkurven der Solvenzkoordinate des Protonentransfers mit $\Delta G - \lambda_s = 0$ (links) und der invertierte Bereich mit $\Delta G + \lambda_s < 0$ (rechts).

Jede weitere thermodynamische Begünstigung des Produkts sollte nun zwangsläufig zu einer Erhöhung der Aktivierungsenergie und damit zu einer Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit (Abbildung 14, rechts). Solche Systeme mit $\Delta G + \lambda_s < 0$ (siehe Gleichung (13)) befinden sich in einem sogenannten invertierten Bereich nach R. Marcus.^[98–100] Für Elektronentransferreaktionen konnte dies experimentell unter anderem am intramolekularen Elektronentransfer des Biphenylradikalanions auf organische Reste mit unterschiedlichem Reduktionspotential gezeigt werden.^[103] Beim Protonentransfer gibt es lediglich vereinzelte Beobachtungen eines invertierten Bereichs für Protonierungen von Carbanionen^[104] und Protonentransferreaktionen zwischen Benzophenon/Anilin-Radikalanionenpaaren.^[105] Mit den stärksten Photosäuren konnte bisher keine Existenz eines solchen invertierten Bereichs beim ESPT festgestellt werden.^[20,22,27,29]

2.2 Photosäuren

Molekular gesehen unterscheiden sich Photosäuren untereinander hauptsächlich in zwei Dingen. Zum einen in ihrem molekularen Grundgerüst und zum anderen in ihren unterschiedlich vorhandenen Substituenten bzw. auch deren strukturelle Anordnung. Die Eigenschaften der Substituenten lässt sich mithilfe der sogenannten Hammett-Koeffizienten^[106] beschreiben. Diese können oftmals als Entscheidungsgrundlage verwendet werden, um geeignete Gruppen zur Anpassung der aziden Eigenschaften der Photosäure auszuwählen. Das Molekülgrundgerüst hat einen grundlegenden Einfluss auf den Mechanismus des ESPT bzw. die Funktionsweise der photoaziden Verbindung. Neben der Unterscheidung des Ladungszustandes einer Photosäure (z.B. neutral oder kationisch) ist auch eine weitere Unterteilung in einzelne Molekülgruppen wie Naphthole, Pyrenole oder Chinoline möglich. Im folgenden Kapitel werden die Hintergründe zu den Hammett-Koeffizienten und die bekanntesten Photosäureklassen mit ihren relevantesten Vertretern vorgestellt.

2.2.1 Hammett-Koeffizienten

Im Allgemeinen kann die Azidität einer organischen Verbindung durch die elektronischen Eigenschaften seiner einzelnen Substituenten beeinflusst werden. Während elektronenziehende Effekte die Azidität erhöhen, wird diese durch elektronenschiebende Effekte verringert. Zur quantitativen Beschreibung solcher Effekte, wird häufig die sogenannte Hammett-Gleichung verwendet (Gleichung (17)).

$$\sigma = \log \frac{K}{K_H} \quad (17)$$

Der Hammett-Koeffizient σ wird empirisch aus dem Verhältnis der Dissoziationskonstanten von substituierter Benzoesäure (K) und unsubstituierter Benzoesäure (K_H) mit $R_m = R_p = H$ ermittelt (Abbildung 15).^[106]

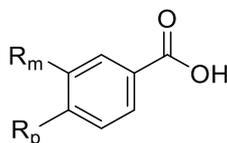


Abbildung 15. Benzoesäure mit potentiellm Substituent in meta- (R_m) oder para-Stellung (R_p).

Demnach gilt, je höher σ , desto elektronenziehender ist der Substituent und desto höher ist die Azidität der Verbindung, wobei negative σ -Werte elektronenschiebende Effekte darstellen. Der Hammett-Koeffizient eines Wasserstoffatoms wird dabei als Referenzwert betrachtet und ist per Definition $\sigma = 0.00$. Je nachdem ob der Substituent sich in meta- (R_m) oder para-Stellung (R_p) befindet, wird der Hammett-Koeffizient oftmals auch als σ_m und σ_p bezeichnet.^[106]

Eine Auswahl an Hammett-Koeffizienten ist in Tabelle 2 angegeben, wobei die aufgelisteten Werte für $-\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ und $-\text{SO}_2\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ lediglich erfahrungsgemäß in Relation zu $-\text{SO}_3\text{NMe}_2$ gesetzt werden.^[26]

Tabelle 2. Hammett-Koeffizienten für verschiedene Substituenten^[106]

Substituent	σ_m	σ_p
$-\text{O}^-$	-0.47	-0.81
$-\text{NMe}_2$	-0.16	-0.83
$-\text{NH}_2$	-0.16	-0.66
-H (Referenz)	0.00	0.00
$-\text{OH}$	0.12	-0.37
$-\text{NHAc}$	0.21	0.00
$-\text{SO}_3^-$	0.30	0.35
$-\text{SO}_3\text{NMe}_2$	0.51	0.65
$-\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$	> 0.51	> 0.65
$-\text{SO}_2\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$	>> 0.51	>> 0.65
$-\text{CN}$	0.56	0.66
$-\text{NH}_3^+$	0.86	0.60

2.2.2 Neutrale Photosäuren

Phenole

Bei den strukturell einfachsten Photosäuren handelt es sich um Phenolderivate (Tabelle 3). Phenol selbst gehört zu den schwachen Photosäuren, da im angeregten Zustand eine vergleichsweise geringe Azidität von $\text{pK}_a^* = 3.0$ ^[107] erreicht wird.

Tabelle 3. Ausgewählte Photosäuren auf Basis von Pheno^[107]

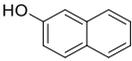
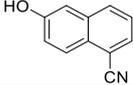
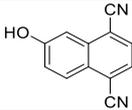
pK_a	10.0	7.0	8.3
pK_a[*]	3.0	-0.5	1.0

Durch Einführung einer CN-Gruppe kann jedoch eine Erhöhung der Azidität im Grund- und angeregten Zustand erhalten werden. Während die ortho-Substitution eine Verringerung auf $pK_a = 7.0$ bzw. $pK_a^* = -0.5$ bewirkt, wird bei der meta-Verbindung $pK_a = 8.3$ bzw. $pK_a^* = 1.0$ erhalten.^[107]

Naphthole

Photosäuren auf Basis von Naphthol sind eine der bekanntesten und die am häufigsten verwendete Klasse von Photosäuren (Tabelle 4).

Tabelle 4. Ausgewählte Photosäuren auf Basis von Naphthol^[20,108,109]

				
pK_a	9.4	9.5	8.7	7.8
pK_a[*]	-0.2	2.8	-1.2	-4.5

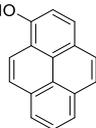
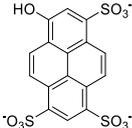
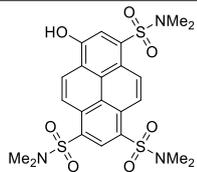
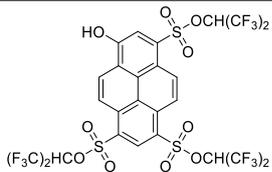
Obwohl 1-Naphthol und 2-Naphthol nahezu die gleiche Azidität im Grundzustand aufweisen, unterscheiden sich die Verbindungen in ihren photophysikalischen und chemischen Eigenschaften nach Anregung deutlich voneinander. 1-Naphthol zeigt zwar eine höhere Azidität im angeregten Zustand, fluoresziert jedoch signifikant schwächer als sein Regioisomer. Laut L. Tolbert und K. Solntsev^[109] ist dies auf eine Fluoreszenzlöschung zurückzuführen, die durch Protonierung des aromatischen Kohlenstoffgerüsts durch die Photosäure selbst verursacht wird. Der Unterschied zwischen den beiden Verbindungen ist womöglich auf die unterschiedlichen Vermischungen der Übergangsdipolmomente durch die Bindungen bzw. entlang der Bindung zurückzuführen.^[109] Durch Substitution von 2-Naphthol durch eine bzw. zwei Cyanogruppen ($\sigma_m = 0.56$ und $\sigma_p = 0.66$, siehe Tabelle 2) werden höhere Aziditäten erhalten, wobei mit höherer Substitution die Säurestärke, aufgrund der stärker elektronenziehenden Eigenschaften, zunimmt. 5,8-Dicyano-2-naphthol ist zurzeit die stärkste neutrale Photosäure.

Sowohl Phenole als auch Naphthole werden aufgrund ihres relativ geringen Molekulargewichts auch häufiger für Gasphasenexperimente verwendet. Eine Anwendung im Bereich der Einzelmolekülspektroskopie oder in der Biologie ist hingegen nur bedingt möglich. Da für die Anregung von Phenolen und Naphtholen in der Regel UV-Licht oder kurzwelliges sichtbares Licht benötigt wird, sind ein schnelleres Photobleichen und eine höhere Hintergrundfluoreszenz stark begünstigt.^[26,63,83,108,110–112]

Pyrenole

Durch die Forschungsarbeiten von T. Förster gehören Pyrenole mit zu den am längsten bekannten Photosäuren überhaupt (Tabelle 5). Während Pyrenol selbst eine schwache Photosäure darstellt, können durch Substitution mit elektronenziehenden Substituenten starke Photosäuren bis hin zu Super-Photosäuren erhalten werden.^[26]

Tabelle 5. Ausgewählte Photosäuren auf Basis von Pyrenol^[26,113,114]

				
pK_a	8.7	7.3	5.6	4.4
pK_a[*]	3.6	1.4	-1.0	-3.9

Das Derivat Tris(1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-yl)-8-hydroxypyren-1,3,6-trisulfonat (Tabelle 5, ganz rechts) ist in dieser Reihe und damit auch die insgesamt am stärksten azide Photosäure auf Pyrenolbasis mit $pK_a = 4.4$ und $pK_a^* = -3.9$.^[26] Aufgrund des größeren π -Elektronen-Systems sind die photophysikalischen Übergänge hochsubstituierter Pyrenole im kurz- bis mittelwelligen sichtbaren Spektrum zu finden, was die oben genannten Nachteile von Phenolen und Naphtholen kompensiert. Besonders Pyrenole mit fluorierten Substituenten zeichnen sich durch ihre hohen Photostabilitäten, hervorragende Fluoreszenzquantenausbeuten und Fluoreszenzlebenszeiten von wenigen Nanosekunden aus, womit sie zu einem vielseitigen Werkzeug im Bereich der ultrasensitiven Fluoreszenzspektroskopie werden.^[16,23,26,36–38,70]

In den meisten Fällen zeichnet sich das Substitutionsschema von Hydroxypyrenen durch drei gleiche Gruppierungen in den Positionen 3, 6 und 8 aus. Aktuellere Arbeiten zeigten jedoch Möglichkeiten auf ein- und zweifach substituierte Derivate zu synthetisieren, um damit maßgeschneiderte Farbstoffe für komplexe Anwendungen zu entwickeln.^[34–37] So gelang es B. Finkler *et al.*^[35] eine monomolekulare Photosäure mit unterschiedlichen Gruppen zu synthetisieren, wobei eine davon durch das Enzym Alkalische Phosphatase und die andere durch Schweineleberesterase umgewandelt werden kann. Aufgrund der orthogonalen Reaktivität (vgl. Schutzgruppenchemie) können je nach Versuchsbedingungen mit dieser Photosäure vier verschiedene Emissionsfarben erzeugt werden, die selbst mit dem bloßen Auge voneinander unterscheidbar sind. B. Finkler *et al.* konnten dadurch einfache logische Operationen auf molekularer Ebene darstellen.^[35] Des Weiteren lassen sich solche asymmetrische Photosäuren in Nanopartikel einbauen oder auf Oberflächen immobilisieren, wodurch sie sich für Anwendungen im Bereich der Lebenswissenschaften als pH-Sonden^[36] und zur Aufklärung katalysierter Reaktionsmechanismen der organischen Chemie hervorragend eignen.^[37,38]

2.2.3 Kationische Photosäuren

Kationische Photosäuren zeichnen sich dadurch aus, dass die Photosäure eine positive Ladung trägt, wodurch die nach dem ESPT entstehende konjugierte Base insgesamt als neutrales Molekül erscheint. Photosäuren dieser Klassen sind womöglich deswegen die stärksten bisher bekannten Photosäuren. Im folgenden Kapitel werden die wichtigsten Vertreter kationischer Photosäuren vorgestellt.

Heterozyklische Photosäuren

Die weitverbreitetste Klasse von kationischen Photosäuren basiert auf heterozyklischen Systemen. Hierbei ist nochmals eine Unterscheidung in heterozyklische, vollständig aromatische Systeme wie beispielsweise das N-Methyl-6-hydroxychinolinium (NM6HQ⁺) und 8-Hydroxyacridizinium (8-Hac⁺) sowie in Chinoncyanine (QCy) wie QCy7 und QCy9 möglich (Tabelle 6).

Tabelle 6. Ausgewählte Heterozyklische Photosäuren^[27–29,115–118]

	NM6HQ ⁺	8-Hac ⁺	QCy7	QCy9
pK_a	7.0	7.0	4.5	4.3
pK_a[*]	-7.0	-0.4	-5.7	-8.5

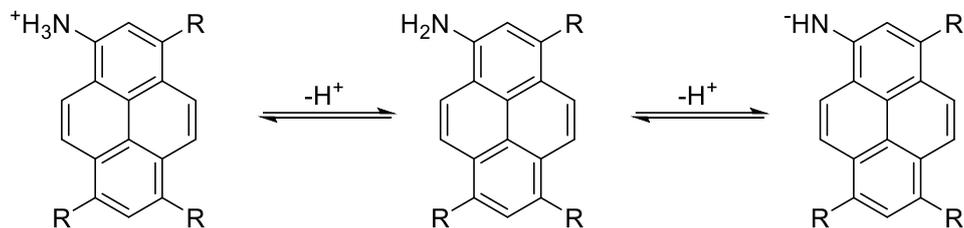
Bis auf 8-Hac⁺ sind alle Photosäuren aus Tabelle 6 stärker als alle bekannten neutralen Photosäuren. Die Verbindungen lassen sich mit kurzwelligem sichtbarem Licht anregen und emittieren im mittel- bis langwelligen Bereich, wodurch sie ähnlich zu den substituierten Pyrenolen sind.

QCy9 ($pK_a = 4.3$ und $pK_a^* = -8.5$) ist zwar die bisher stärkste bekannte Photosäure, jedoch besitzt ihre konjugierte Base lediglich eine Fluoreszenzlebenszeit von etwa 90 ps. Dies limitiert die Zeit, die das

Molekül potentiell zur Verfügung hat, um das Proton auf ein Akzeptormolekül nach dem Eigen-Weller-Modell vollständig zu übertragen. Aufgrund der hohen ESPT-Rate in Wasser ($k_{\text{ESPT}} \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$)^[30] wird dennoch das FSIP binnen weniger Pikosekunden erhalten, was die Anwendungen in reinem Wasser nicht einschränken sollte. In der Vergangenheit wurde jedoch mehrfach gezeigt, dass in Mischungen aus Wasser mit Mineralsäuren oder organischen Lösungsmitteln die ESPT-Rate drastisch reduziert wird.^[29,119–121] In dem Fall könnte eine sehr kurze Lebenszeit einen limitierenden Faktor zur Ausbildung des FSIP darstellen. Ein weiterer Nachteil der heterozyklischen Photosäuren besteht in der geringen Fluoreszenzquantenausbeute im Bereich von 10 % und weniger.^[27,29,116]

Aminopyrene - Ammoniumpyrene

Nicht nur aromatische Alkohole können als Photosäure dienen, sondern auch aromatische Amine, wie Aminopyrene. Obwohl die Verbindungsklasse mit APTS als bekanntestem Vertreter bereits eine der ersten entdeckten Photosäuren von T. Förster war, ist sie bisher weitaus weniger im Fokus der Forschung und nur vereinzelt in der Literatur vertreten.^[12,52] APTS zeichnet sich dadurch aus, dass je nach pH-Bereich insgesamt zwei ESPT-Farbumschläge beobachtet werden können (Schema 5).^[48]



Schema 5. Zweifacher ESPT in Aminopyrenen; APTS mit $R = \text{SO}_3^-$.

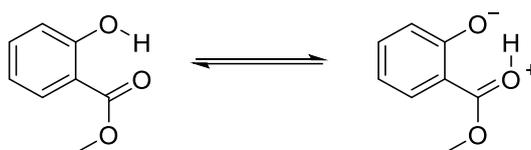
Hierbei handelt es sich um die Protonenabgabe der Ammoniumspezies, unter Bildung des neutralen Amins und um dessen Deprotonierungsreaktion im stark basischen Bereich ($\text{pH} \approx 13$)^[48], welche von der Ladung her vergleichbar mit der Säure-Base-Reaktion von aromatischen Alkoholen ist. Die Ammoniumverbindung kann zwar den kationischen Photosäuren zugeordnet werden, unterscheidet sich jedoch von den oben genannten Verbindungen signifikant. Während die kationischen Hydroxyverbindungen nach dem ESPT eine anionische Gruppe erzeugen und dadurch eher den neutralen Photosäuren ähneln, ist die konjugierte Base einer Ammoniumphotosäure, abgesehen von den drei Sulfonatgruppen in APTS, gänzlich neutral. D. Spry und M. Fayer^[12] fanden durch Pump-Probe-Experimente heraus, dass protoniertes APTS aufgrund der fehlenden Ladungsdichte im Unterscheid zu HPTS keine intramolekulare Ladungsumverteilung direkt nach der Anregung zeigt. Diese kann erst stattfinden, wenn die N-H- σ -Bindung bereits gebrochen ist. Die Abstraktion des Protons findet demnach lediglich als einstufiger Prozess statt. Das Fehlen eines π -Donors im Ammoniumpyren sorgt zugleich dafür, dass protoniertes APTS keine signifikante, zeitabhängige Stokes-Verschiebung aufzeigt.^[12] Da das Eigen-Weller-Modell im Verlauf des Protonentransfers auf Coulombschen Wechselwirkungen zwischen zwei Ionenpaaren basiert, sind Abweichungen der Ammoniumphotosäuren von diesem Modell, z. B. auch bei der Rekombination denkbar.

Der Ammoniumphotosäure von APTS wird eine hohe Photoazidität ($\Delta\text{pK}_a \approx -10$) zugeschrieben, welche selbst in hochkonzentrierter Schwefelsäure sichtbar ist.^[52] Analog zu HPTS und HPTA lassen sich auch APTA sowie zwei- und dreifach substituierte Aminopyrene durch den Einsatz von Chlorsulfonsäure und Dimethylaminlösung synthetisieren. Zudem ist die Aminogruppe diazotierbar.^[122,123]

2.2.4 Sonstige Photosäuren

Intramolekularer Protonentransfer im angeregten Zustand (ESIPT)

Für einen Protonentransfer im angeregten Zustand wird nicht zwangsläufig ein zweites Molekül zur Aufnahme des Protons benötigt. Sogenannte ESIPT-Photosäuren sind in der Lage sowohl als Protonendonator als auch als Akzeptor zu dienen. Der Effekt wurde erstmals 1924, also noch vor der eigentlichen Entdeckung des ESPT durch T. Förster, von J. Marsh anhand der dualen Emission von *o*-Salicylsäuremethylester ($\lambda_{em} \approx 335 \text{ nm}$, $\lambda_{em} \approx 450 \text{ nm}$)^[124] in der Gasphase beschrieben.^[125] K. Sandro *et al.* sowie J. Goodmann *et al.* waren jedoch die, die ein Gleichgewicht (Schema 6) zwischen einer Spezies mit Wasserstoffbrückenbindung, einer Spezies ohne Wasserstoffbrückenbindung und weiteren tautomeren Strukturen vermuteten.^[126,127] Diese Annahme wurde später mehrfach bestätigt und galt damit als die Entdeckung des ESIPT.^[124,128,129]

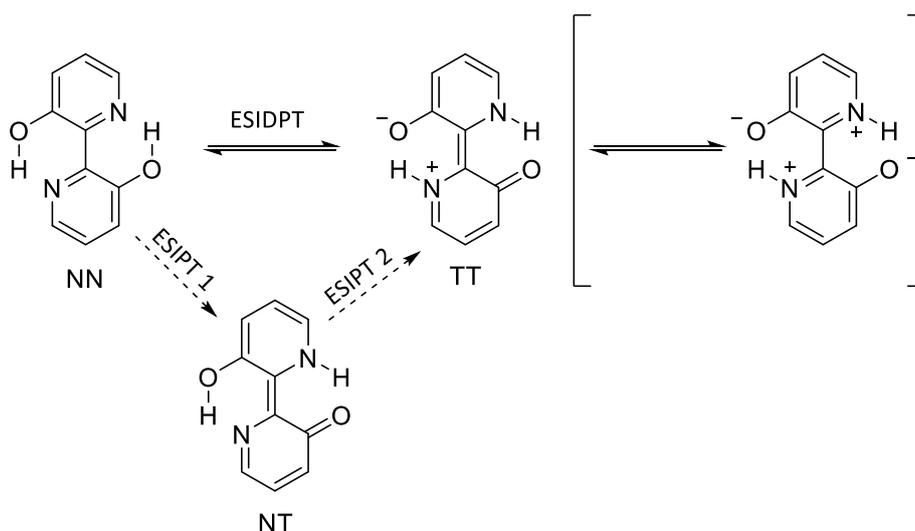


Schema 6. Vereinfachte Darstellung des Gleichgewichts der ESIPT Photosäure *o*-Salicylsäuremethylester.

Heute sind zahlreiche ESIPT-Photosäuren bekannt, welche in diversen Reviews^[17,18] zusammengefasst wurden. Aufgrund der intramolekularen Reaktion spielt bei der Protonentransferrate des ESIPT die Konformation und die räumliche Orientierung des Moleküls eine weitaus wichtigere Rolle als die eigentlichen Elementarschritte des ESPT, wodurch diese Art von Verbindungen auch im Bereich der Materialforschung entwickelt werden.^[18,130,131]

Intramolekularer doppelter Protonentransfer im angeregten Zustand (ESIDPT)

Neben den Photosäuren, die durch intramolekularen Protonentransfer ein Tautomerengleichgewicht erzeugen können, gibt es auch Photosäuren, die über zwei intramolekulare Protonentransferreaktionen ein ditautomeres Gleichgewicht hervorrufen können. Das bekannteste und am meisten verwendete System unter ihnen ist das 2,2'-Bipyridin-3,3'-diol (Schema 7).^[19]



Schema 7. 2,2'-bipyridin-3,3'-diol-System mit seiner Normalform (NN), einfach tautomeren Spezies (NT) und Ditautomerenform (TT).

Während im Grundzustand das 2,2'-Bipyridin-3,3'-diol in *n*-Heptan vollständig in der Normalform (NN) vorliegt ($\lambda_{abs} \approx 350 \text{ nm}$), wird im angeregten Zustand lediglich die Fluoreszenzemission einer einzelnen Bande ($\lambda_{em} \approx 520 \text{ nm}$) mit einer Stokes-Verschiebung von ca. 9000 cm^{-1} beobachtet.^[132,133] Dies weist

zwar darauf hin, dass es sich bei der Emissionsbande um die der Ditautomerenform (TT^*) handelt, jedoch konnte die Frage, ob es sich um ein oder zwei Protonentransferreaktionen handelt erst über den Vergleich der Dipolmomente der einzelnen angeregten Spezies geklärt werden.^[19] Elektrooptische Emissionsmessungen ergaben ein Dipolmoment von <1 D für die beobachtete Spezies, was jedoch kaum dem theoretisch berechneten Dipolmoment von NT^* (≈ 4.5 D) entspricht. Da das theoretische Dipolmoment für TT^* ca. 0.2 D ergibt, galt dies als Beweis für zwei Protonentransferreaktionen im angeregten Zustand.^[19,134,135] Des Weiteren wurden viele Versuche zur Klärung unternommen, ob sich die TT^* -Spezies über eine einzelne konzertierte Reaktion ($NN^* \rightarrow TT^*$) oder über einen schrittweise ablaufenden Protonentransfer ($NN^* \rightarrow NT^* \rightarrow TT^*$) bildet.^[19,31,136-139] Diese ergaben, dass beide Prozesse simultan ablaufen, wobei ersterer mit $\tau_{ESIDPT} \geq 50$ fs sowie der Zweite im Femtosekundenbereich mit $\tau_{ESIPT1} \leq 50$ fs und auf einer Picosekundenzeitskala von etwa $\tau_{ESIPT2} \approx 10$ ps stattfindet.^[31,137,138] D. Marks *et al.* fanden heraus, dass die deuterierte Verbindung keinen KIE aufweist, was sie damit erklärten, dass der PT ohne eine Beteiligung der Lösungsmittelkoordinate durch bestimmte Schwingungsbewegungen im Molekülgerüst begünstigt wird.^[140]

Neben 2,2'-Bipyridin-3,3'-diol-System existieren noch zahlreiche weitere Beispiele für Verbindungen die ESIDPT eingehen können. Aufgrund ihrer Eigenschaften zeigen sie, neben dem Werkzeug zum besseren Verständnis von Protonentransferreaktionen noch weitere vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten als Laserfarbstoffe^[133,141], Materialien für organische Leuchtdioden^[142], Fluoreszenzstandards bei unterschiedlichen Temperaturen^[143], metallochrome Fluoreszenzindikatoren^[144] oder als Indikatoren für die hydrophobe Kavität von supramolekularen Systemen wie Cyclodextrinen.^[19,145,146]

Fluoreszierende Proteine

Des Weiteren ist der ESIPPT Prozess auch in fluoreszierenden Proteinen vorzufinden. Der bekannteste Vertreter, das grün fluoreszierende Protein (GFP), wurde 1962 erstmals von O. Shimomura *et al.* aus einer Qualle isoliert und beschrieben.^[147] Das Protein liegt gefaltet in einer fassartigen Struktur vor, in deren inneren sich das eigentliche chromophore System (Abbildung 16) befindet.^[148] Der ESPT geht dabei von der Hydroxygruppe des Tyrosins (Tyr66) aus, wobei als Protonenakzeptor ein Netzwerk aus einem Wassermolekül, einem Histidin-Rest (His148) und diversen anderen Aminosäuren fungiert.^[148] Ein detaillierter postulierter Mechanismus ist in verschiedenen Artikeln beschrieben.^[149-151]

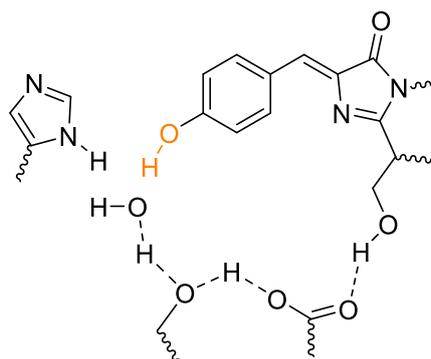


Abbildung 16. Vereinfachtes chromophores System des GFP Wildtyps.

Neben dem klassischen GFP-Wildtyp existieren auch andere Farbvariationen, wie beispielsweise das gelb fluoreszierende Protein (YFP) und das rot fluoreszierende Protein (RFP).^[152-154] Neben den unterschiedlichen Farben lassen sich auch die spektroskopischen Eigenschaften durch Mutationen beeinflussen.^[155-157]

2.3 Supersäuren und ihre Aziditätsskalen

2.3.1 Hammettsche Aziditätsfunktion

Seit Anfang des 20. Jahrhunderts wird die Brønsted-Azidität in wässriger Lösung quantitativ durch den pH-Wert ausgedrückt. Diese klassische Aziditätsskala wurde von S. Sørensen entwickelt und basiert auf der Aktivität des hydratisierten Protons, welche bei verdünnten Lösungen näherungsweise der Konzentration an Oxoniumionen entspricht (Gleichung (18)).^[158,159]

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}^+) \approx -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (18)$$

Da diese Skala somit lediglich auf stark verdünnte wässrige Systeme beschränkt ist und nicht für hohe Konzentrationen starker Säuren verwendet werden kann, entwickelten L. Hammett und A. Deyrup 1932 die Hammettsche Aziditätsfunktion H_0 .^[160] Das Maß der Säurestärke wird hierbei nicht über die Deprotonierung der konzentrierten Säure direkt bestimmt, sondern über die Azidität und den Protonierungsgrad einer darin befindlichen sehr schwachen organischen Base (Schema 8).



Schema 8. Gleichgewichtsreaktion einer sehr schwachen Base.

Wenn diese Base lediglich in geringer Konzentration vorliegt, entsprechen die einzelnen Aktivitäten in etwa den jeweiligen Konzentrationen, wobei sich die Hammett-Azidität über Gleichung (19) ausdrücken lässt.^[160] Form und Herleitung dieser Gleichung sind dabei analog zur bekannteren Hendersson-Hasselbalch-Gleichung.^[161–164]

$$H_0 = \text{p}K_{\text{BH}^+} + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \quad (19)$$

L. Hammett und A. Deyrup bestimmten den Protonierungsgrad photometrisch, unter der Verwendung einer Serie von verschiedenen Anilinderivaten, wodurch sie die H_0 -Werte von Schwefel- und Perchlorsäure stufenweise über deren gesamten Konzentrationsbereich bestimmen konnten.^[160] Über die Jahre hinweg wurden diese Daten mehrfach evaluiert^[46,165–170] und die Hammettsche Azidität um andere Säuren^[167,171] und bei unterschiedliche Temperaturen^[172] erweitert.^[173] Üblicherweise wird die H_0 -Skala als kompatible Erweiterung zur pH-Skala gesehen, sodass sie übergangslos für Aziditäten mit $\text{pH} < 0$ verwendet wird.^[26,45,170,174]

Alternative Aziditätsskalen

Beide, die pH- und die H_0 -Skala, basieren auf einem Mischungssystem von einer Säure mit Wasser. Zwar existieren analoge Aziditätsskalen für Säuren in anderen Medien (z.B. DMSO, 1,2-Dichlorethan und Acetonitril)^[175,176], jedoch ist die Übertragbarkeit von Aziditäten von einem auf ein anderes Medium aufwendig, was eine praxisnahe Vergleichbarkeit von verschiedenen Säure-Lösungsmittelsystemen erschwert. Aus diesem Grund gab es ab Mitte der 1950er Jahre erste Versuche eine verallgemeinerte Aziditätsskala auf Basis energetisch-thermodynamischer Aziditätswerte zu entwickeln^[177]. Aufgrund schwieriger experimenteller Zugänglichkeit finden diese Modelle jedoch keine weitverbreitete Anwendung.^[159,178]

Seit einigen Jahren entwickelt die Forschungsgruppe um I. Krossing eine vereinheitlichte pH-Skala auf Grundlage des absoluten chemischen Potentials. Als Referenz, welche gleichzeitig als Zustand maximaler Azidität gesehen wird, setzen sie die Azidität des Protons in der Gasphase $\mu_{\text{abs}}^\ominus(\text{H}^+, \text{g})$ auf 0 kJ mol^{-1} fest. Die Azidität eines Systems ergibt sich demnach aus der Absenkung des chemischen Potentials durch die Wechselwirkung des gasförmigen Protons mit dem Medium, wobei

sich das Konzept auf alle Phasen anwenden lässt. Für wässrige Lösungen errechnet sich der absolute pH-Wert nach Gleichung (20), wobei die Änderung einer pH-Einheit einer Änderung des chemischen Potentials um 5.71 kJ mol^{-1} entspricht.^[159]

$$\text{pH}_{\text{abs}} = \frac{\mu_{\text{abs}}(\text{H}^+, \text{solvent})}{-5.71 \text{ kJ mol}^{-1}} \quad (20)$$

Eine ausführliche Erläuterung und aktuelle Übersicht über das absolute Aziditätskonzept und deren Anwendung in anderen Phasen ist in einem Übersichtsartikel zu finden.^[179]

2.3.2 Supersaure Systeme

Lange galten Mineralsäuren, wie Salz-, Schwefel- oder Perchlorsäure als die stärksten Säuren. N. Hall und J. Conant beobachteten 1927 erstmals, dass Systeme aus Schwefel- oder Perchlorsäure in wasserfreier Essigsäure fähig sind mit diversen Carbonylverbindungen Salze auszubilden. Da dies mit den gleichen Säuren in Wasser nicht möglich war, interpretierten sie dies mit der Entstehung einer neuen, noch stärkeren Säure. In diesem System, welches sie als Supersäurelösung bezeichneten, schrieben sie dem $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ -Kation diese azide Eigenschaft zu.^[180,181] Die heutige Definition, dass ein Medium als Supersäure bezeichnet wird, wenn es stärker als reine Schwefelsäure ($H_0 \approx -10$)^[46,167] ist, ist auf R. Gillespie zurückzuführen, welcher als einer der führenden Pioniere von anorganischen Schwefel- und Fluorsulfonsäuresystemen gilt.^[170,182–185] Das große Interesse an der Entwicklung stärkerer Säuren bestand in ihrer Anwendung als leistungsfähige Säurekatalysatoren in der organischen Synthese. Diese war zu der Zeit vor allem durch die Verwendung von Lewis-Säuren bei Friedel-Crafts-Reaktionen in aromatischen Systemen sehr geprägt.^[186,187] Das Interessenspektrum wurde durch G. Olah jedoch entscheidend erweitert. Mithilfe diverser Supersäuren gelang ihm die Präparierung und NMR-Analyse zahlreicher langlebiger, elektronenarmer Kationen, wie z.B. Oxonium und Carbokationen, welche eine wichtige Rolle bei einer Vielzahl organischer Reaktionsmechanismen spielen.^[188–190] Für seine Arbeiten wurde G. Olah 1994 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.^[191]

Supersäuren lassen sich hauptsächlich in unäre, binäre und ternäre Supersäuresysteme unterteilen, wobei letztere von weitaus geringerer Bedeutung sind.^[186] Neben den hier vorgestellten Brønsted-Supersäuren gibt es noch eine Reihe von Lewis-Supersäuren, welche eine höhere Lewis-Azidität als wasserfreies Aluminiumtrichlorid^[45,186] aufweisen. Aufgrund des Kontextes der Arbeit wird hier auf diese Art der aziden Verbindungen nicht weiter eingegangen.

Unäre Supersäuren

Supersaure Systeme, die aus einer einzelnen Komponente bestehen, werden unäre oder auch primäre Supersäuren genannt. Der bekannteste Vertreter darunter ist die Perchlorsäure, welche in hochkonzentrierten Lösungen Hammettsche Aziditäten von $H_0 \approx -13.0$ ^[45] erreicht. Daneben ist die Verbindung vor allem für seine stark oxidierende Eigenschaft bekannt, wodurch sie bei Kontakt mit organischen Verbindungen thermisch instabile, kovalente Perchlorate ausbilden und zur Explosion führen kann.^[45,192]

Die Trifluormethansulfonsäure, welche als eine der stärksten unären Supersäuren gilt, profitiert vom starken elektronenziehenden Effekt der CF_3 -Gruppe, wobei H_0 -Werte von $H_0 \approx -14.6$ erreicht werden können. Die Verbindung zählt zur Gruppe der Perfluoralkansulfonsäuren, wobei die höher homologen Vertreter lediglich geringere H_0 -Werte aufweisen, wie z. B. die Undecafluoropentansulfonsäure mit einer Hammettschen Azidität von $H_0 \approx -11.7$.^[45]

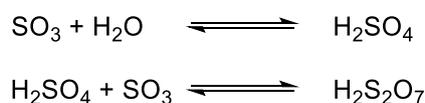
Bei der stärksten bekannten unären Supersäure handelt es sich um Fluorsulfonsäure mit $H_0 \approx -15.1$.^[185] Das Säurefluorid der Schwefelsäure zeigt eine höhere Azidität als Trifluormethansulfonsäure, da der

elektronenziehende Effekt des direkt an der Sulfonsäure befindenden Fluoratoms stärker ist als der der weiter entfernten drei Fluoratome der CF_3 -Gruppe.^[193–195] Sowohl Fluor- als auch Trifluormethansulfonsäure besitzen beide einen niedrigen Schmelzpunkt (-89 °C bzw. -35 °C), was von großem Vorteil für die Carbokationenforschung von G. Olah war, da durch sehr geringe Temperaturen die Protonierungsreaktionen verlangsamt und somit mittels NMR analysiert werden konnten.^[45]

Binäre Supersäuren

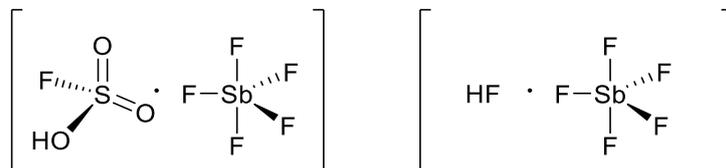
Binäre Systeme beruhen auf dem oben erwähnten Prinzip von N. Hall und J. Conant, dass durch Zugabe einer Verbindung zu einer Supersäure, deren Azidität nochmals gesteigert werden kann. Hierbei haben sich vor allem konjugierte Brønsted-Lewis-Supersäuren etabliert, wobei die hohe Elektronenaffinität der Lewis-Säure zur besseren Dissoziation und gleichzeitig zur Stabilisierung der negativen Ladung der konjugierten Brønsted-Base und folglich zur Erhöhung der Azidität führt.^[45,185] Zu den bekanntesten Vertretern zählen vor allem Oleum, Hexafluorantimonsäure und die Magische Säure.

Oleum besteht aus einer Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure mit seinem Säureanhydrid Schwefeltrioxid, welche häufig auch als rauchende Schwefelsäure bezeichnet wird. Durch die Zugabe der Lewis-Säure können höhere Konzentrationen als konzentrierte Schwefelsäure (96 %) durch die Eliminierung von Wasser erhalten werden (Schema 9, oben). Sobald kein Wasser mehr vorhanden ist, besteht durch weitere SO_3 -Zugabe ein Gleichgewicht zwischen Schwefel- und Dischwefelsäure, womit formal gesehen auch Schwefelsäurekonzentrationen mit mehr als 100 % erhalten werden können (Schema 9, unten).^[165,196] Maximal kann für reine Dischwefelsäure, welche wiederum als unäre Supersäure angesehen werden kann, eine Hammettsche Azidität von $H_0 \approx -14.1$ ^[185] erreicht werden. Dischwefelsäure zeigt ein sehr hohes Oxidationspotential, geht leicht elektrophile aromatische Substitutionen ein und ist bei Raumtemperatur fest, weswegen sie kaum verwendet wird.^[45,170]



Schema 9. Oleumgleichgewicht unterhalb von 100 % H_2SO_4 (oben) und oberhalb von 100 % H_2SO_4 (unten).

Die stärksten Supersäuren lassen sich durch Zugabe von Antimonpentafluorid zu Brønsted-Säuren erzeugen. Die bekannteste unter ihnen, welche Fluorsulfonsäure beinhaltet, ist die Magische Säure mit $H_0 \approx -25.0$. Diese wurde von G. Olah in den 1960er Jahren entwickelt und ist stark verwandt mit der Hexafluorantimonsäure. Diese besteht aus einer Mischung von Fluorwasserstoffsäure und Antimonpentafluorid und ist die stärksten bekannte Supersäuren mit einer Hammett-Aziditäten von $H_0 \approx -28.0$ (Schema 10).



Schema 10. Zusammensetzung der Magischen Säure (links) und der Hexafluorantimonsäure (rechts).

Mit ihrer Azidität sind sie bis zu 10^{16} -fach stärker als reine Schwefelsäure, wobei die jeweilige experimentelle Bestimmung vor allem durch das Fehlen geeigneter, sehr schwacher Basen erschwert ist. Die beiden binären Verbindungen sind dabei vor allem für ihre Fähigkeit bekannt, Alkane unter Ausbildung stabiler Carbokationen aufzulösen.^[45,186,187,191,197,198]

Feste Supersäuren

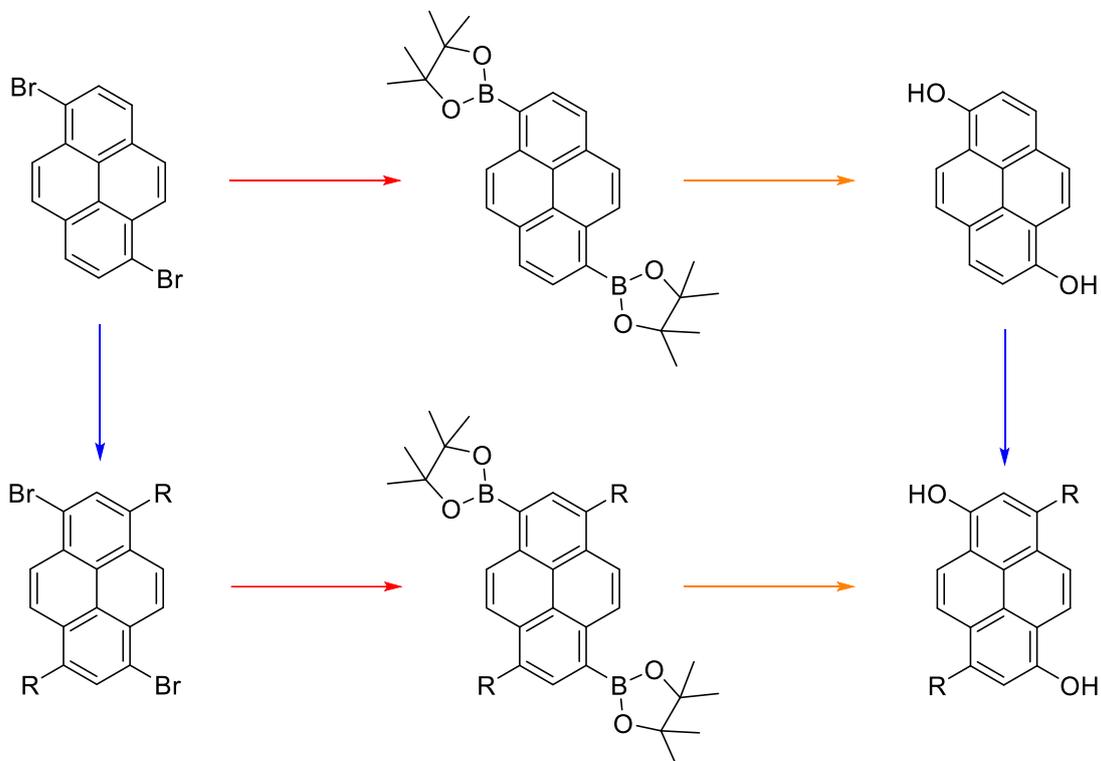
Neben den Supersäuren in flüssiger Phase existieren auch feste Supersäure, die vor allem durch die Arbeiten von K. Tanabe ab den 1970er Jahren bekannt wurden.^[199–201] Feste Brønsted-Supersäuren gibt es als immobilisierte flüssige Supersäuren auf festen Oberflächen wie fluoriertem Aluminiumoxid, fluorierten Polymeren oder fluoriertem Graphit.^[45,202] Ihre Hauptanwendung finden sie in der heterogenen Katalyse von z.B. Alkanisomerisierungen und Alkylierung von Aromaten.^[45,203,204] Daneben existieren auch noch Säuresysteme auf Basis von Metalloxiden und Zeolithen, welche zu den festen Lewis-Supersäuren gehören und die vorwiegend als heterogene und zum Teil auch formselektive Katalysatoren verwendet werden.^[205–208]

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Doppelphotosäuren auf Basis von 1,6-Dihydroxypyrenen

3.1.1 Synthese von 1,6-Dihydroxypyrenen basierend auf 1,6-Dibrompyrenen

Übersicht zur Syntheseplanung

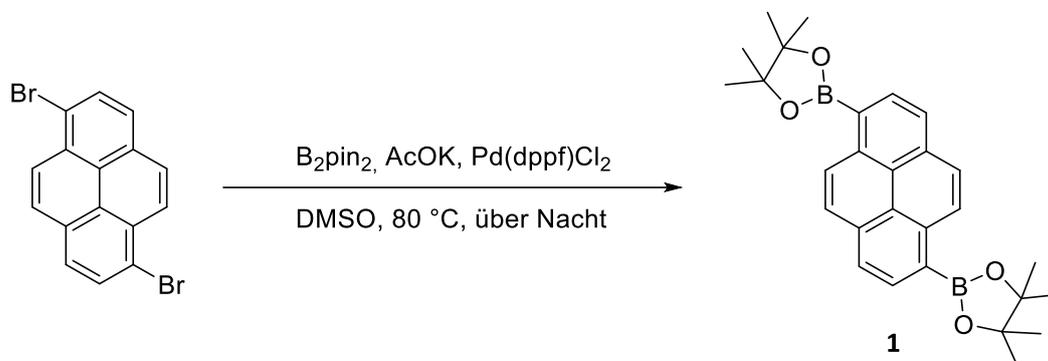


Schema 11. Syntheseplanung der substituierten 1,6-Dihydroxypyrene.

Über eine dreistufige Synthese sollen substituierte 1,6-Dihydroxypyrene ausgehend vom kommerziell erhältlichen 1,6-Dibrompyren zugänglich gemacht werden (Schema 11). Im Folgenden werden zwei unterschiedliche Reaktionspfade vorgestellt. Bei den zentralen Reaktionen zur Bildung des 1,6-Dihydroxypyrensystems handelt es sich um Borylierungs- (rote Pfeile) und Oxidationsreaktionen (orange Pfeile). Die Substitution der 1,6-Dihydroxypyrene in 3er und 8er Position (blaue Pfeile) zur weiteren Funktionalisierung mit elektronenziehenden Resten (R) erfolgt entweder zu Beginn oder am Ende der Reaktionsabfolge.

Synthese von 1,6-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyren (1)

Die Synthese von 1,6-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyren (**1**) erfolgt nach einer bereits veröffentlichten Vorschrift von X. Wang *et al.*^[209] (Schema 12), welche sich von der im allgemeinen bekannteren Miyaura-Borylierung^[210] ableitet. Verbindung **1** wird als farbloser weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 61 % erhalten.



Schema 12. Synthese von 1,6-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyren (**1**).

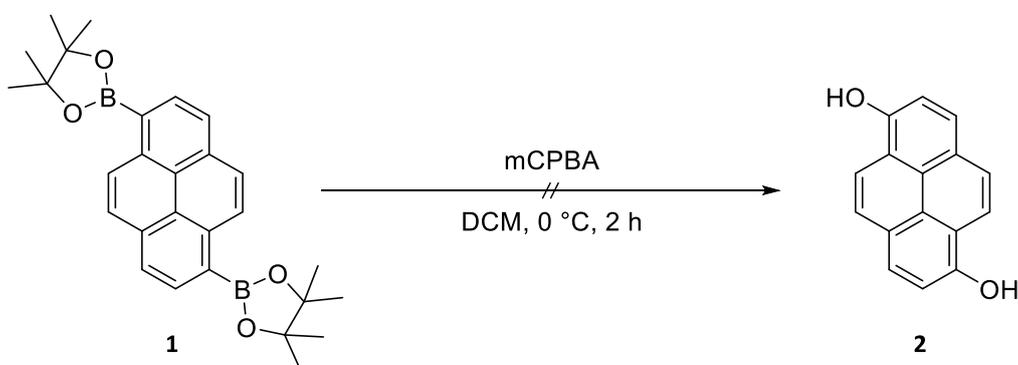
Charakterisierung

Die von Verbindung **1** erhaltenen ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren (siehe Anhang, Abbildung 130 und Abbildung 131) entsprechen denen in der Literatur.^[209] Erwähnenswert ist hier noch, dass die acht aromatischen H-Atome aufgrund der C_2 -Symmetrieachse des Moleküls (Punktgruppe C_{2h}) lediglich vier Dubletts im ^1H -NMR Spektrum erzeugen. Aus dem gleichen Grund werden im dazugehörigen ^{13}C -Spektrum zunächst acht Peaks der 16 Pyren-Kohlenstoffatome erwartet. Es stellt sich jedoch heraus, dass nur sieben Signale im aromatischen Bereich zu sehen sind. Dies kann dadurch erklärt werden, dass es aufgrund der ^{13}C - ^{10}B -Kopplung ($I(^{10}\text{B}) = 3$) und ^{13}C - ^{11}B -Kopplung ($I(^{11}\text{B}) = 3/2$) zu einer vielfachen Signalaufspaltung führt.^[211,212] Die damit verbundene verringerte Intensität der einzelnen Linien könnte ein Verschwinden der Signale im Rauschen des Spektrums verursachen.^[213]

Das Massenspektrum (ESI⁻) (siehe Anhang, Abbildung 135) ergibt ein Masse-Ladungsverhältnis m/z von 485.2 Da, was einem Addukt von Methanolat und **1** $[\text{M}+\text{CH}_3\text{O}]^-$ entspricht.

Synthese von 1,6-Dihydroxypyren (2)

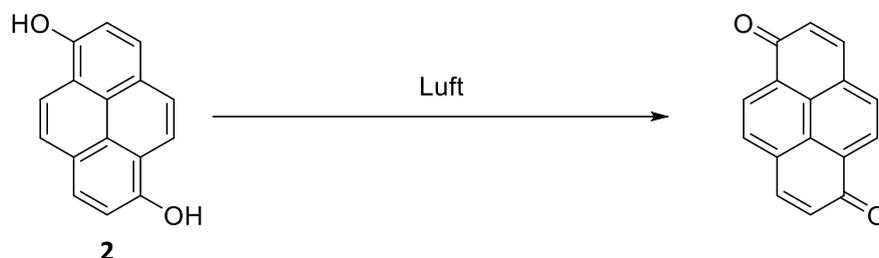
1,6-Dihydroxypyren (**2**) soll über eine Oxidation des Boronsäureesters (**1**) mit *m*-Chlorperbenzoesäure (mCPBA) synthetisiert werden (Schema 13). Dazu wird eine bereits veröffentlichte Vorschrift von Chen *et al.*^[214] in abgewandelter Form verwendet.



Schema 13. Synthese von 1,6-Dihydroxypyren.

Eine Lösung von **1** in wasserfreiem Dichlormethan wird unter N_2 -Atmosphäre im Eiswasserbad auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Es wird mCPBA hinzugefügt und 2 Stunden bei gleichbleibender Temperatur gerührt, wobei

sich die zu Beginn farblose Lösung in dieser Zeit schwach gelb färbt. Eine Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie (DC) zeigt die Entstehung einer neuen Verbindung in Form eines violett fluoreszierenden Flecks auf der DC-Platte. Dieser zunächst farblose Fleck verfärbt sich innerhalb weniger Minuten an der Luft braun, wodurch es auch zum Verschwinden der Fluoreszenzemission kommt. Der Literatur nach ist bekannt, dass **2** bereits unter Einfluss von Luftsauerstoff in das 1,6-Pyrendion nach Schema 14 zerfallen kann.^[39]



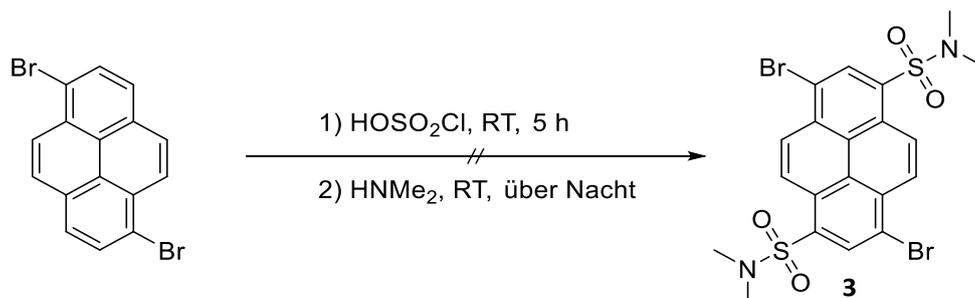
Schema 14. Zerfall von 1,6-Dihydroxypyren unter Luftsauerstoff.

Des Weiteren kann die Substanz durch Tauchen der DC-Platte (vor der Braunverfärbung) in eine Natriumhydroxid Lösung gelb angefärbt werden, wobei eine dunkelblaue Fluoreszenzemission beobachtet wird. Bei der vorliegenden Verbindung könnte es sich demnach um Verbindung **2** handeln, da die Natronlauge zur Deprotonierung der beiden Hydroxygruppen führen könnte, wodurch eine bathochrome Verschiebung der spektralen Eigenschaften zu erwarten ist. Auffällig ist, dass sich die Oxidation des Moleküls nach der Gelbverfärbung deutlich beschleunigt, was bereits von E. Tietze und O. Bayer beschrieben wird.^[215] Die in der Literatur mehrfach beschriebene Acetylierung von Dihydroxypyrenen mit Essigsäureanhydrid und anschließende Isolierung eines luftstabilen Produkts kann hier jedoch nicht erfolgreich reproduziert werden.^[39,215,216]

Eine eindeutige Bestätigung, dass es sich hierbei um **2** handelt bleibt demnach aus, da weder vor noch nach einer säulenchromatographischen Reinigung aussagekräftige NMR-Spektren aufgenommen werden konnten. Des Weiteren konnte auch ein mögliches Oxidationsprodukt nicht über Kernresonanzspektroskopie identifiziert werden.

Synthese von 3,8-Dibromo-N,N,N',N'-tetramethylpyren-1,6-disulfonamid (**3**)

Der erste Schritt des alternativen Reaktionspfads (Schema 11, unterer Pfad) zur Synthese von substituierten Dihydroxypyrenen ist die Funktionalisierung in 3er und 8er Position der Ausgangsverbindung 1,6-Dibrompyren. Als Substituenten sollen die leicht zugänglichen und die bei bereits unterschiedlichen Pyrenderivaten bekannten N,N-Dimethylsulfonamid-Reste eingeführt werden, wobei 3,8-Dibromo-N,N,N',N'-tetramethylpyren-1,6-disulfonamid (**3**) erhalten werden soll.^[26,34,35,122,123]

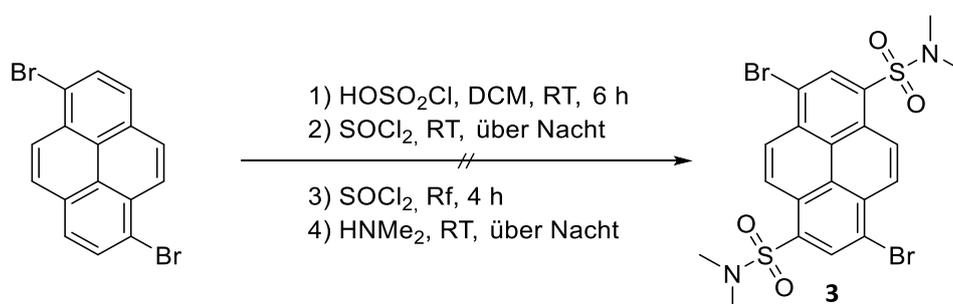


Schema 15. Synthese von 3,8-Dibromo-N,N,N',N'-tetramethylpyren-1,6-disulfonamid (**3**) (Methode 1).

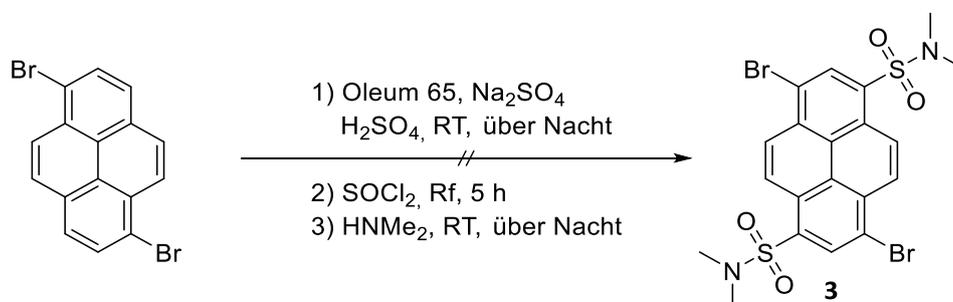
Nach einer bereits bekannten Vorschrift aus der Synthese von substituierten Aminopyrenen soll die Einführung der Sulfonsäurefunktion in Form eines Sulfonsäurechlorides mithilfe von Chlorsulfonsäure erfolgen (Schema 15).^[123,217]

Hierzu wird weißes 1,6-Dibrompyren langsam und unter ständigem Rühren in Chlorsulfonsäure eingetragen. Es bildet sich eine braune Suspension aus, welche für 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird. Im Anschluss wird diese vorsichtig auf Eis getropft, um überschüssiges Reagenz abzufangen. Der braune Feststoff wird abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen, um restliche Schwefelsäure zu entfernen. Nach Trocknen im Vakuum erfolgt die Zugabe einer wässrigen Dimethylamin Lösung, wobei erneut eine braune Suspension entsteht, welche nach Rühren über Nacht filtriert wird. Die DC-Kontrolle des Filtrats ergibt viele unterschiedliche, sehr schwach violett fluoreszierende und nicht emittierende Flecken auf der DC-Platte. Es konnte weder ein Hauptprodukt noch die Ausgangsverbindung über die Intensität bzw. den Retentionsfaktor des Flecks identifiziert werden. Der braune Rückstand ist schwerlöslich in den für Pyrene typischen organischen Lösungsmitteln wie z. B. Aceton, Essigsäureethylester, Dichlormethan, Methanol und DMSO. Kleinstmengen reichen jedoch aus um DC-Kontrollen durchzuführen, jedoch ergab diese in allen Lösungsmitteln ein analoges Ergebnis zum Filtrat. Da das Edukt in keinem der Fälle nachgewiesen werden konnte, ist davon auszugehen, dass eine Reaktion stattgefunden hatte. Diese scheint jedoch aufgrund der Anzahl der auftretenden Verbindungen auf der DC-Platte sehr unspezifisch zu sein. Eine säulenchromatographische Reinigung oder Extraktion war aufgrund der schlechten Löslichkeit des Gemisches nicht möglich.

Auch andere für ähnliche Molekülen angewandte Funktionalisierungsmethoden, wie die von B. Finkler *et al.*^[35] (Schema 16) und D. Maus^[34] (Schema 17), zeigen die gleichen Ergebnisse wie im oben beschriebenen Fall. Über keine der Verfahren konnte Verbindung **3** synthetisiert, isoliert und charakterisiert werden.



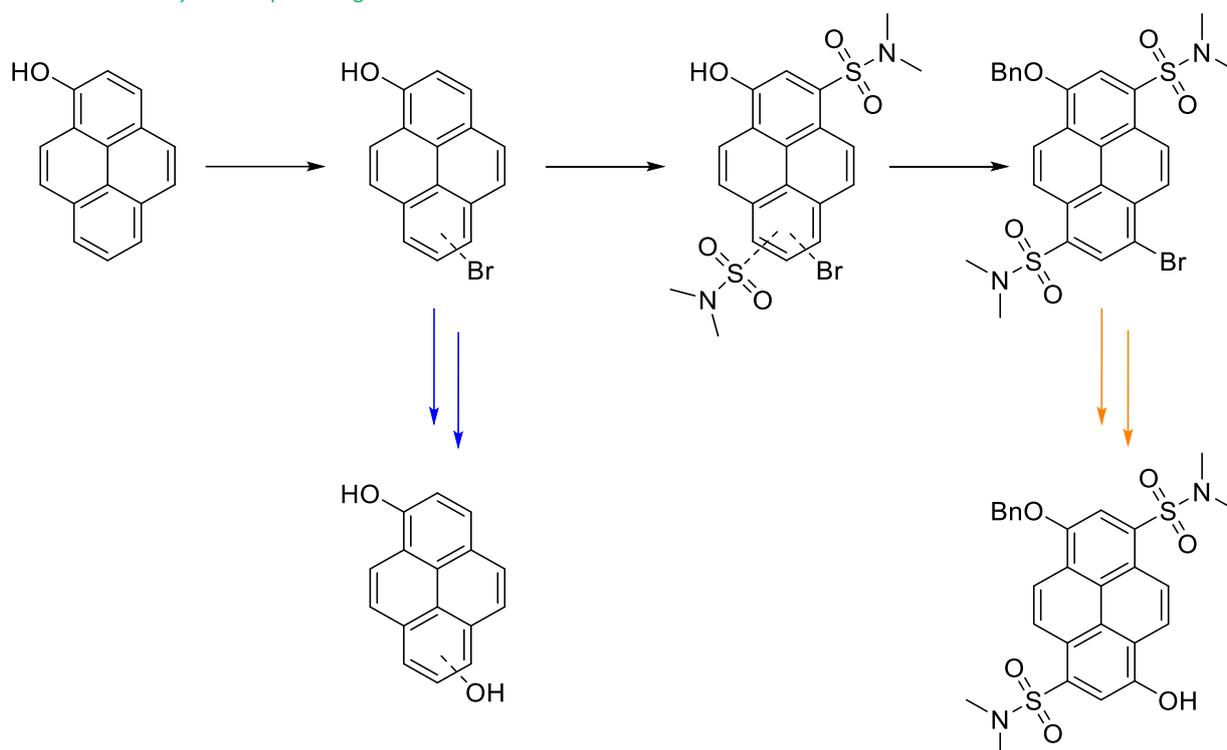
Schema 16. Synthese von 3,8-Dibromo-N,N,N',N'-tetramethylpyren-1,6-disulfonamid (**3**) (Methode 2).



Schema 17. Synthese von 3,8-Dibromo-N,N,N',N'-tetramethylpyren-1,6-disulfonamid (**3**) (Methode 3).

3.1.2 Synthese von 1,6-Dihydroxypyrenen basierend auf asymmetrischen Pyrenolderivaten

Übersicht zur Syntheseplanung

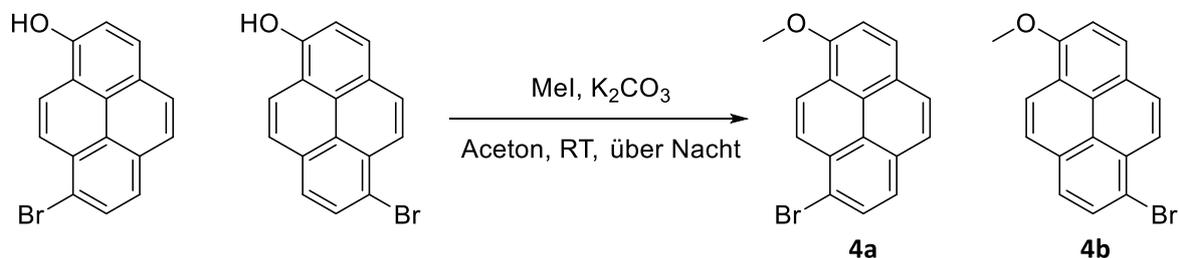


Schema 18. Syntheseplanung von 1,6-Dihydroxypyrenen basierend auf asymmetrischen Pyrenolderivaten.

Anstelle von 1,6-Dibromopyren sind auch asymmetrische Pyrenolderivate als Synthesebausteine zur Herstellung von 1,6-Dihydroxypyrenen denkbar. Im Folgenden wird auf unterschiedliche Synthesemethoden eingegangen, welche auf einer von B. Finkler *et al.*^[35] vorgestellten Reaktionssequenz basieren (Schema 18). Als zentraler Schritt ist die Umwandlung eines Bromatoms zum Alkohol, welche über einen Boronsäureester und anschließender Oxidation erfolgen soll. Des Weiteren ist der Einsatz dieser Methoden in unterschiedlichen Abschnitten der Synthesesequenz möglich. Auf der einen Seite kann dies ausgehend vom Isomerenmisch des 6- / 8-Bromopyrenols durchgeführt werden (blaue Pfeile). Auf der anderen Seite ist eine Substitution des Bromatoms in 3-(Benzyloxy)pyren-6-bromo-N,N,N',N'-tetramethyl-1,8-disulfonamid (orange Pfeile) möglich. Ein Vorteil der zuletzt genannten Verbindungen wären die bereits im Molekül vorhandenen Substituenten in 3er und 8er Position und dem Arbeiten mit einer isomerenreinen Substanz.

Synthese von 8-Brom-1-methoxyphenen (4a) und 6-Brom-1-methoxyphenen (4b)

Das nach B. Finkler *et al.*^[35] zugängliche 6- und 8-Brompyrenols wird zunächst nach Schema 19 methyliert, um eine mögliche Autoxidation zu unterbinden. Mit einer Ausbeute von 87 % werden Verbindung **4a** und **4b** als farbloser Feststoff erhalten, wobei einer chromatographische Trennung der beiden Regioisomere nicht erfolgte.



Schema 19. Synthese von 8-Brom-1-methoxyphenen (**4a**) und 6-Brom-1-methoxyphenen (**4b**).

Charakterisierung

Da beide Regioisomere vorliegen, sind im ¹H-NMR Spektrum (Abbildung 17) insgesamt 16 aromatische Wasserstoffatome zu sehen, welche ausschließlich als Dubletts vorliegen. Das entspricht dem Aufspaltungsmuster im NMR-Spektrum des Eduktgemisches. Das Fehlen der beiden OH-Peaks von 6- und 8-Brompyrenol bei $\delta = 9.68$ bzw. 9.67 ppm^[35] und den hinzukommenden Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.20$ ppm, spricht für die Methylierung der jeweiligen OH-Gruppe.

Im dazugehörigen ¹³C-NMR Spektrum (Abbildung 18) ist auch ein doppelter Signalsatz zu sehen, wobei es aufgrund der hohen Anzahl an Peaks zu Überlagerungen kommt. Die beiden Kohlenstoffatome, welche sich in direkter Nachbarschaft zum Sauerstoffatom befinden, sind wie bei 6- und 8-Brompyrenol bei der höchsten chemischen Verschiebung ($\delta = 155.4$ und 155.2 ppm) zu finden. Die Methylierung der Verbindung ist hier lediglich durch ein einzelnes Singulett bei $\delta = 56.8$ ppm zu sehen, was wahrscheinlich daran liegt, dass der Positionsunterschied der beiden Bromatome praktisch keinen Einfluss mehr auf die weiter entfernte Methylgruppe hat. Die beiden Isomere liegen in etwa in einem äquimolaren Verhältnis vor, was sich durch etwa gleiche Intensitäten der beiden Signalsätze im ¹³C-Spektrum ausdrückt. Rückschlüsse durch einen Intensitätsvergleich der Peaks im ¹H-Spektrum werden durch Verunreinigungen wie es z.B. bei $\delta = 4.20$ ppm deutlich ist, erschwert.

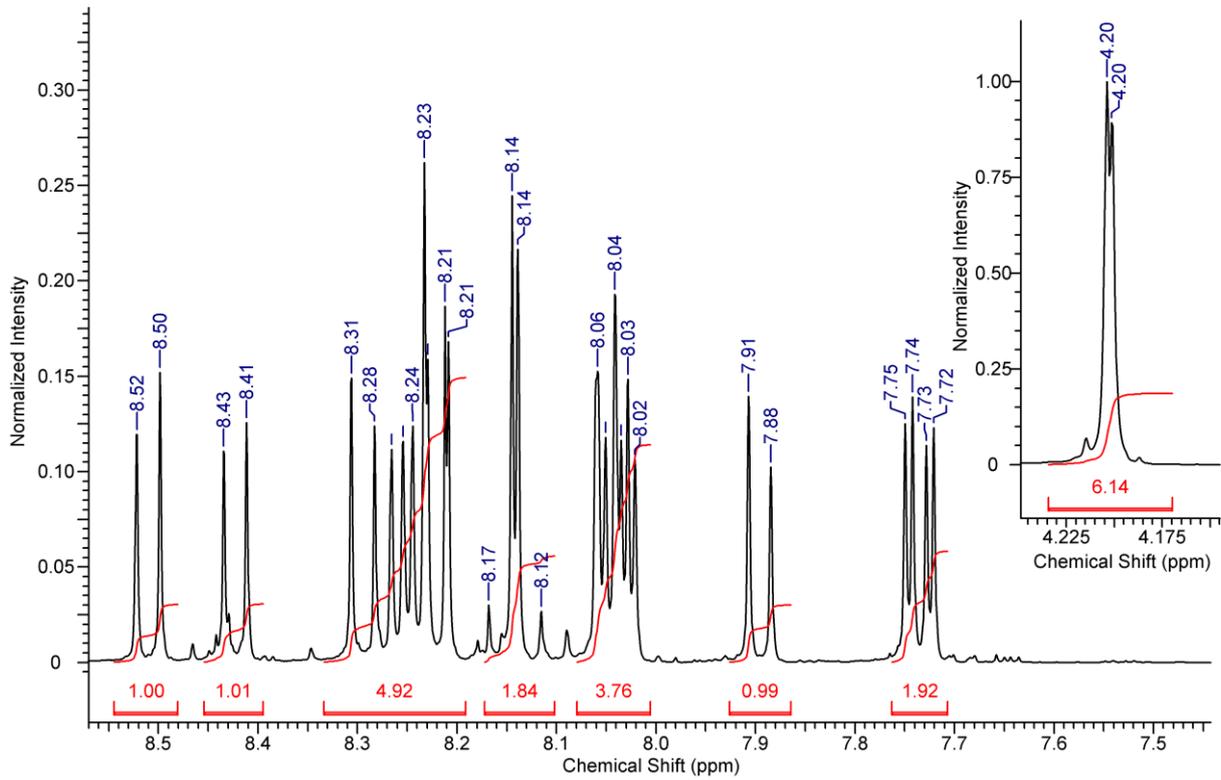


Abbildung 17. ¹H-NMR Spektrum (400 MHz) von **4a** und **4b** in Aceton-d₆.

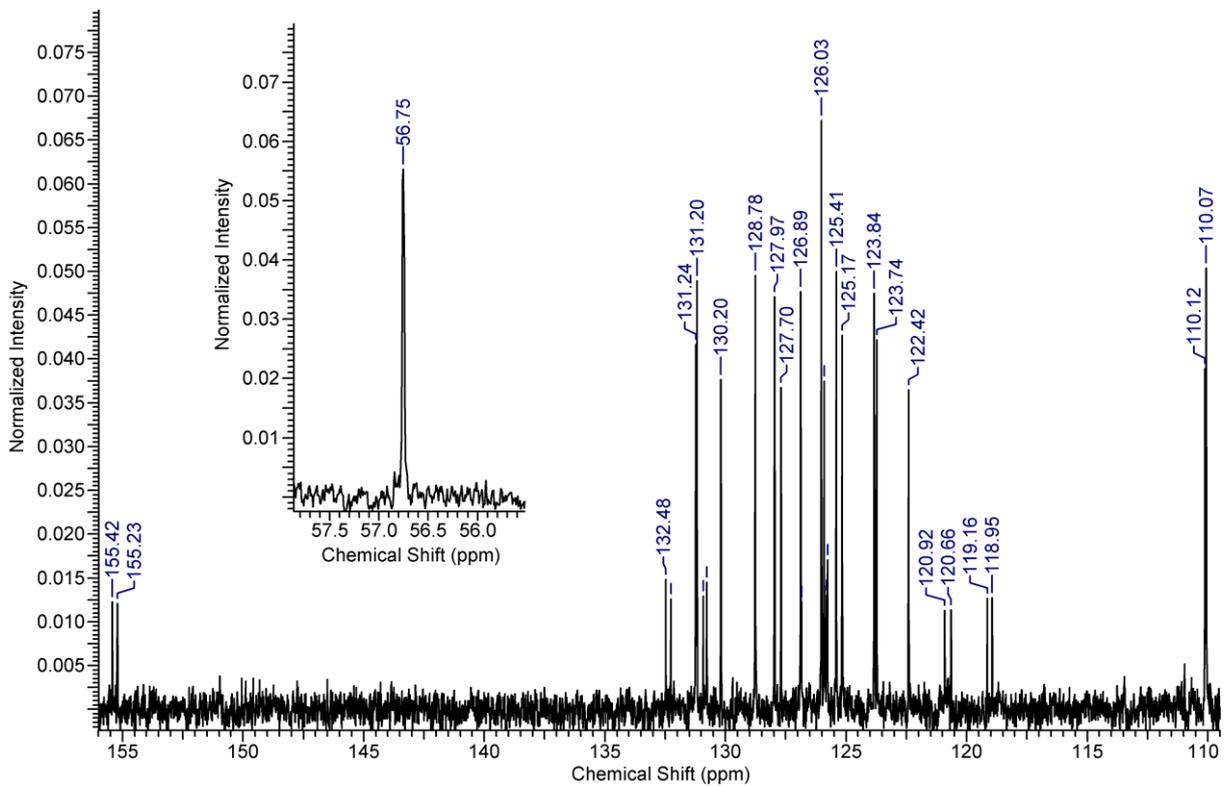
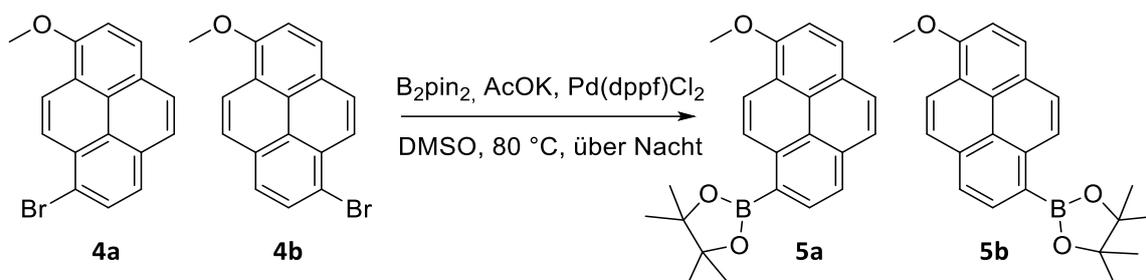


Abbildung 18. ¹³C-NMR Spektrum (100 MHz) von **4a** und **4b** in Aceton-d₆.

Synthese von 2-(8-Methoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (5a) und 2-(6-Methoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (5b)

Analog zur Synthese von 1,6-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyren wird das Bromatom von **4a** und **4b** durch eine Boronsäure substituiert (Schema 20), wobei 2-(8-Methoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**5a**) und 2-(6-Methoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**5b**) erhalten werden sollen. Das Produkt wird dabei als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 69 % erhalten. Wiederum erfolgte keine Trennung der beiden Regioisomere **5a** und **5b**.



Schema 20. Synthese von 2-(8-Methoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**5a**) und 2-(6-Methoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**5b**).

Charakterisierung

Analog zu den NMR-Spektren von **4a** und **4b** ist auch im ^1H - und ^{13}C -NMR Spektrum von **5a** und **5b** (Abbildung 19 und Abbildung 20) ein doppelter Signalsatz zu sehen. Der große Unterschied in den jeweiligen ^1H -NMR Spektren ist das Hinzukommen der zwei Singulets bei $\delta = 1.49$ und 1.48 ppm, welche durch die Einführung der 24 Methylwasserstoffatome (12 pro Isomer) des Pinakolboronsäureesters bedingt sind. Die funktionelle Gruppe ist im ^{13}C -NMR Spektrum an den Peaks bei $\delta = 84.7$ und 25.4 ppm zu sehen, welche durch ihre beiden quartären Kohlenstoffatome und die vier Methylgruppen erzeugt werden. Des Weiteren ist wie bei Verbindung **1** kein Signal des Kohlenstoffatoms aufgrund der mutmaßlichen Kopplung zum direkt benachbarten Boratom zu sehen.

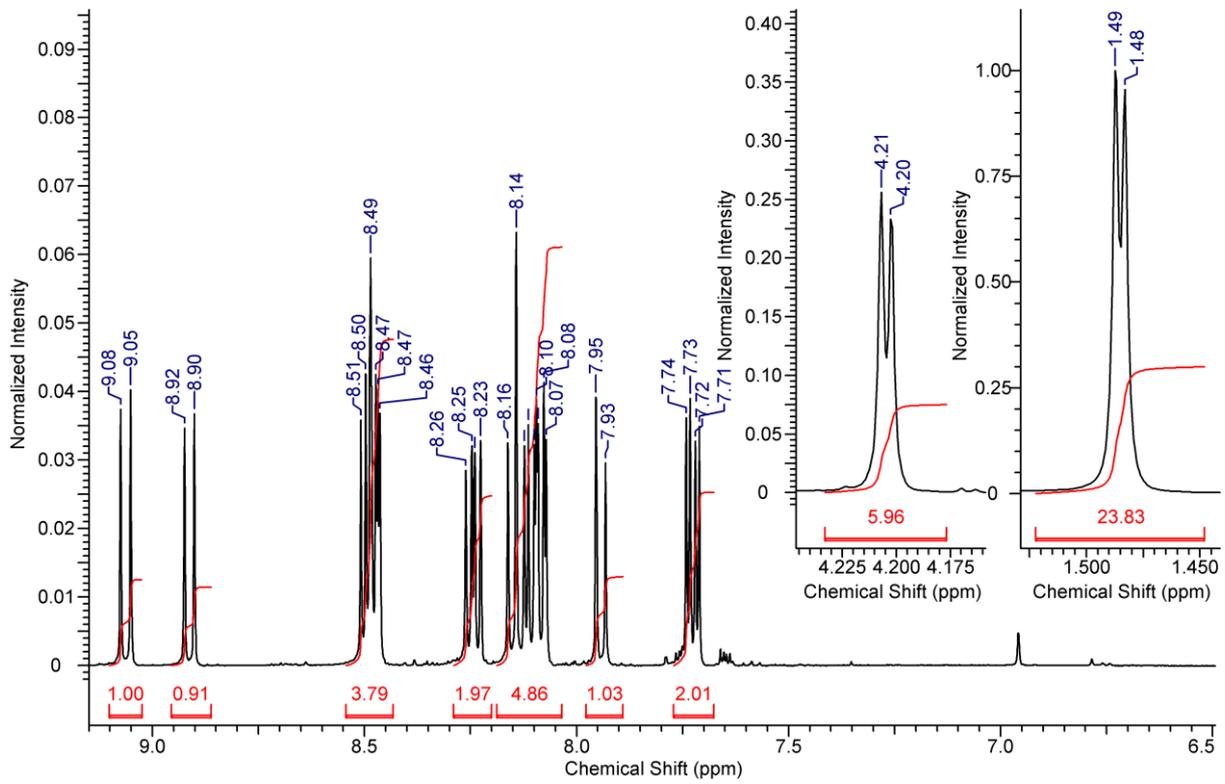


Abbildung 19. ¹H-NMR Spektrum (400 MHz) 5a und 5b in Aceton-d₆.

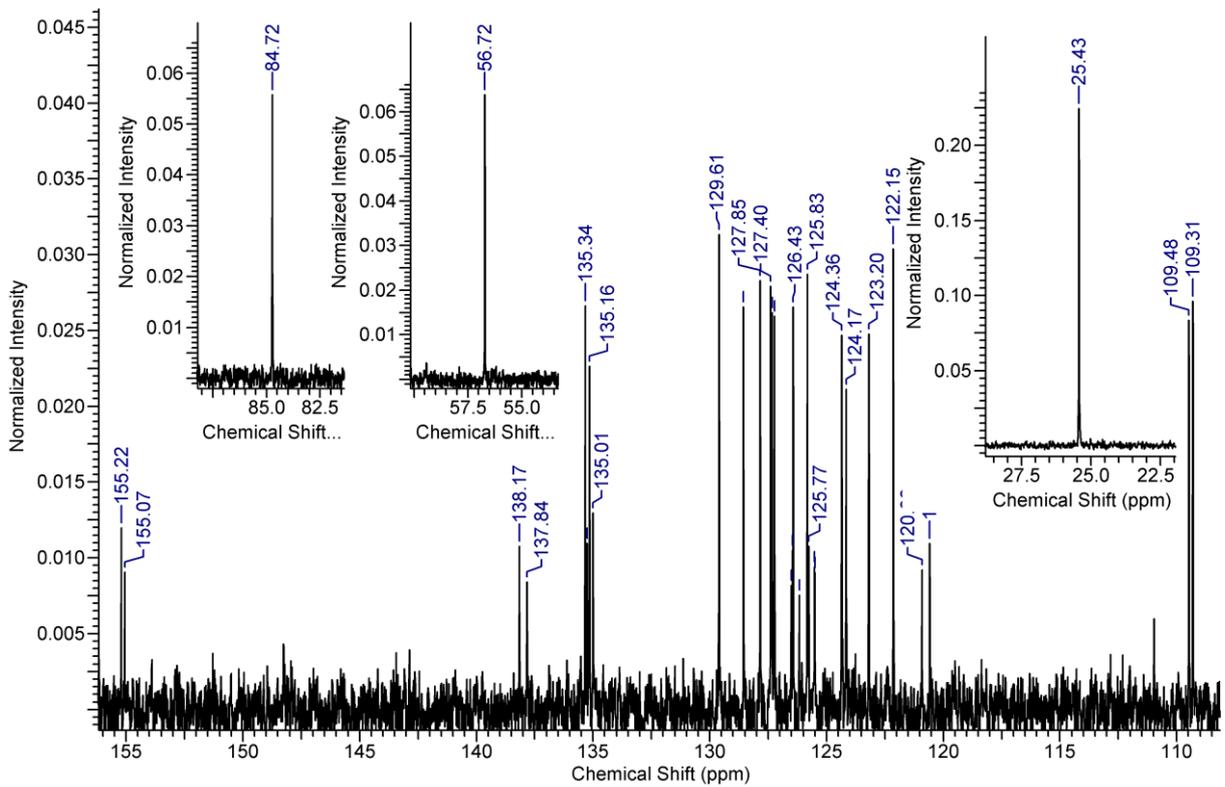
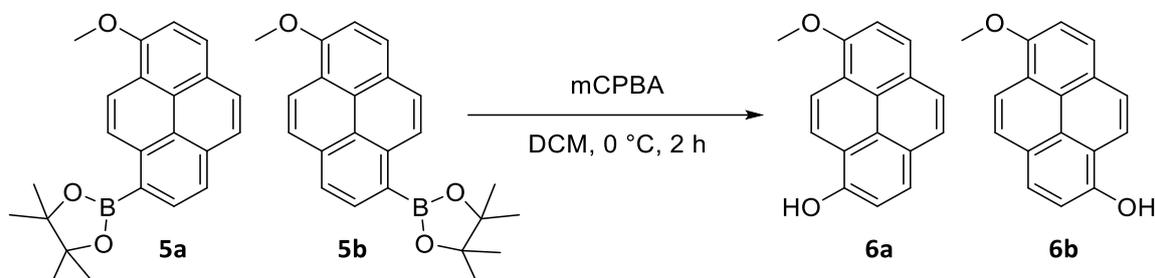


Abbildung 20. ¹³C-NMR Spektrum (100 MHz) von 5a und 5b in Aceton-d₆.

Synthese von 8-Methoxyphenol (6a) und 6-Methoxyphenol (6b)

Nach der gleichen Methode wie die Oxidation von Verbindung **1** zu Verbindung **2** soll die Synthese von 8-Methoxyphenol (**6a**) und 6-Methoxyphenol (**6b**) erfolgen (Schema 21). Das Isomerengemisch wird mit einer Ausbeute von 81 % als beiger Feststoff erhalten. Die Verbindungen fluoreszieren auf einer DC-Platte violett und nach Tauchen in eine Natriumhydroxid-Lösung blau. Im Gegensatz zu Verbindung **2** wird hier keine Autoxidation beobachtet.



Schema 21. Synthese von 8-Methoxyphenol (**6a**) und 6-Methoxyphenol (**6b**).

Charakterisierung

Die jeweils acht aromatischen Wasserstoffatome der beiden Regioisomere **6a** und **6b** zeigen nicht wie zu erwarten 16 Dubletts im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (Abbildung 21). Stattdessen werden 14 Dubletts bei $\delta = 8.28, 8.24, 8.11, 8.10, 8.09, 8.09, 8.02, 8.00, 7.96, 7.93, 7.87, 7.87, 7.55$ und 7.54 ppm und ein Singulett mit doppelter Integration bei $\delta = 7.79$ ppm beobachtet. Das Singulett entstammt wahrscheinlich aus den beiden Wasserstoffatomen an den Positionen 4 und 5 in **6a**. Aufgrund des geringen elektronischen Unterschieds der beiden funktionellen Gruppen und deren hohen Abstand zu den beiden Wasserstoffatomen, sind diese magnetisch kaum unterscheidbar, wodurch es zu einem einzigen Signal ohne jegliche Aufspaltung kommt. Die beiden Singuletts der Methoxygruppen ($\delta = 4.12$ und 4.11 ppm) sind bei einer ähnlichen chemischen Verschiebung wie die im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Edukts sichtbar. Anstelle des Singuletts der Methylgruppen des Pinakolboronsäureesters sind durch die Oxidation zwei Singuletts der OH-Gruppen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 10.48$ und 10.46 ppm zu sehen.

Die Oxidation zum aromatischen Alkohol ist im $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum (Abbildung 22) vor allem an den beiden Peaks ($\delta = 151.2$ und 151.4 ppm) der direkt benachbarten Kohlenstoffatome zu sehen, welche eine ähnliche chemische Verschiebung wie die aromatischen C-Atome ($\delta = 152.4$ und 152.2 ppm) aufweisen, welche an die Methoxyfunktion gebunden sind. Die übrigen Kohlenstoffatome des Pyrensystems sind im aromatischen Bereich der chemischen Verschiebung zu finden, wobei einige der Signale sich zum Teil stark überlagern. Das Auftreten einer völligen magnetischen Ununterscheidbarkeit, wie die Wasserstoffe 4 und 5 im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **6a** wird jedoch nicht beobachtet. Das Singulett der beiden Methoxy-Kohlenstoffatome von **6a** und **6b** ist weiterhin als ein einzelnes Signal bei $\delta = 56.1$ ppm zu finden.

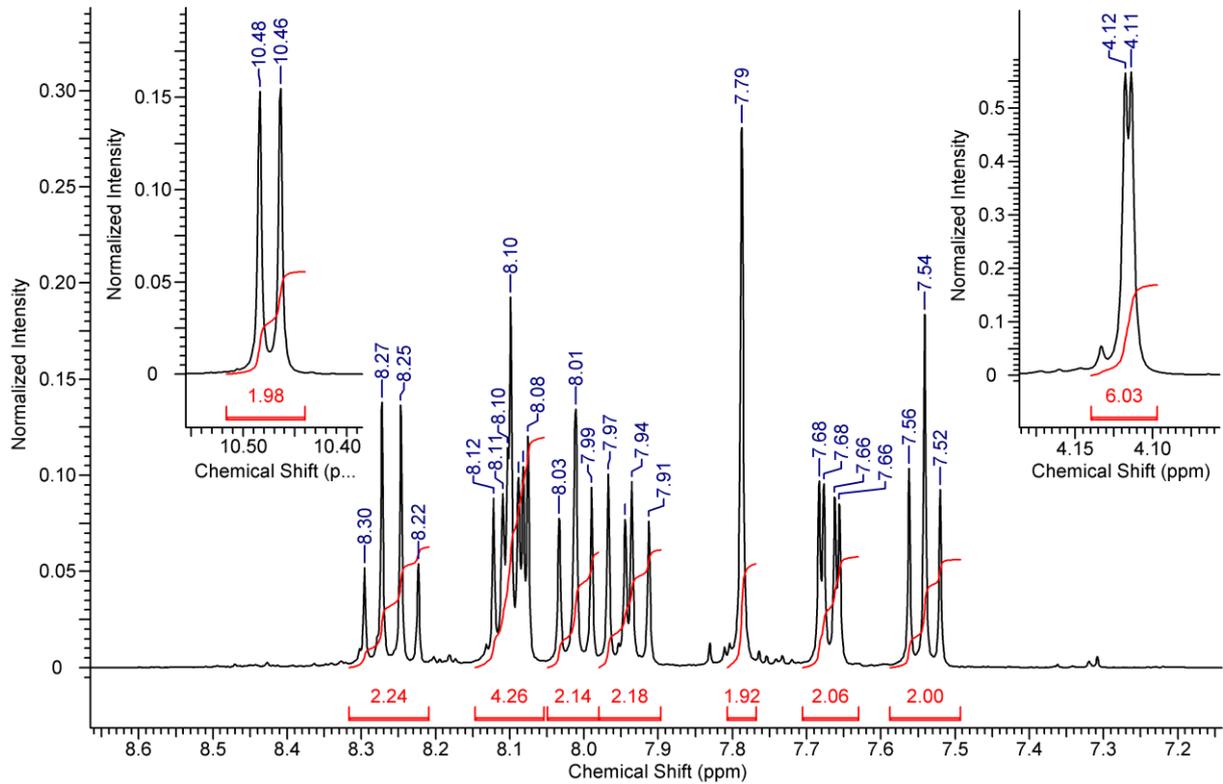


Abbildung 21. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (400 MHz) von **6a** und **6b** in DMSO-d_6 .

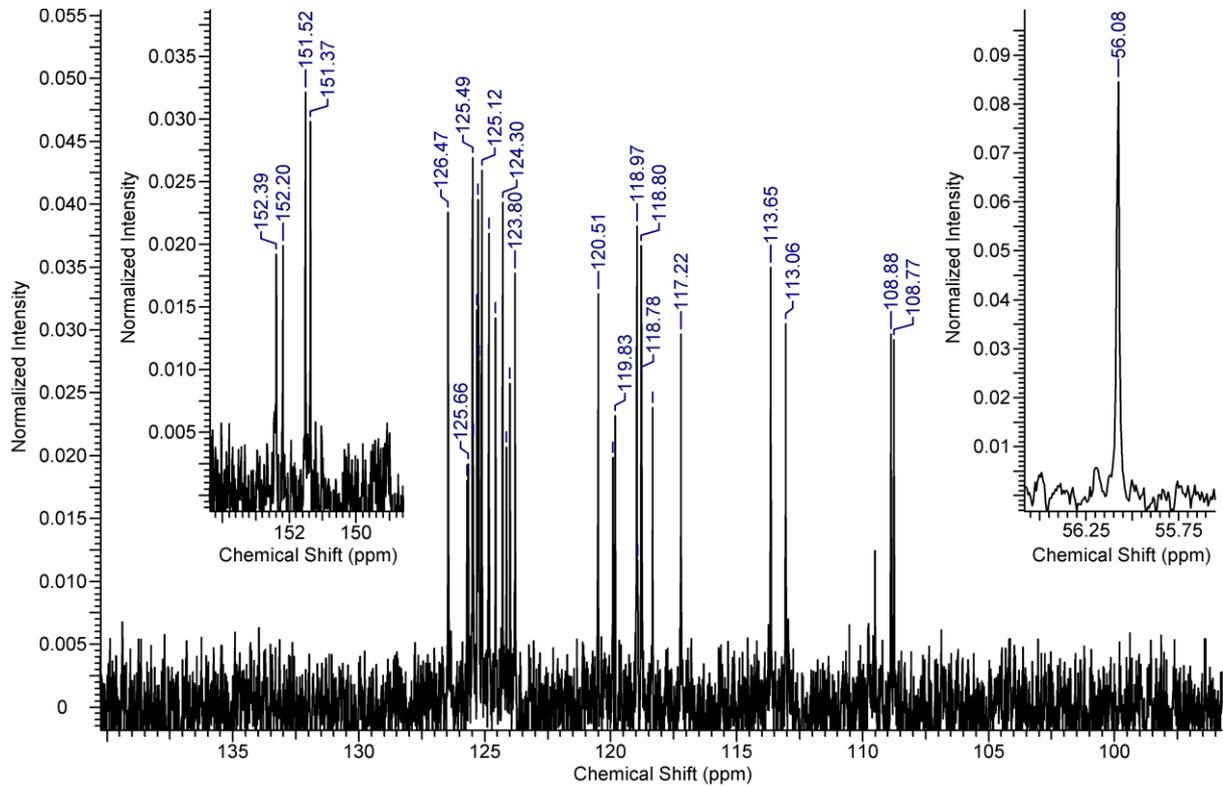
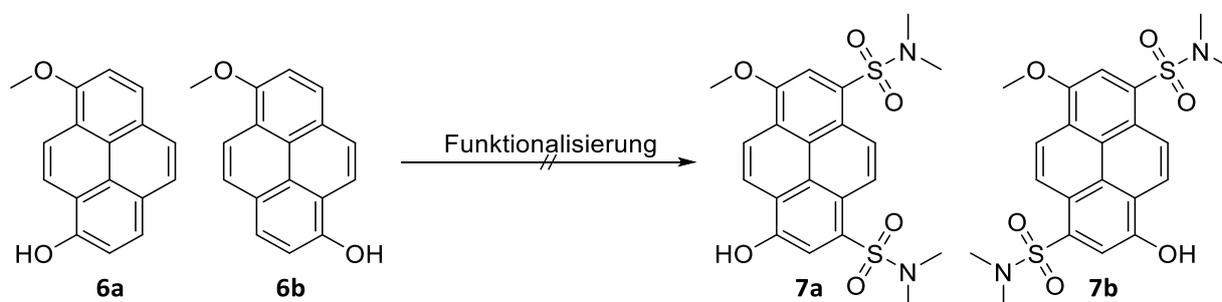


Abbildung 22. $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum (100 MHz) von **6a** und **6b** in DMSO-d_6 .

Synthese von 3-Hydroxy-6-methoxy-N,N,N',N'-tetramethylpyren-1,8-disulfonamid (**7a**) und 3-Hydroxy-8-methoxy-N,N,N',N'-tetramethylpyren-1,8-disulfonamid (**7b**)

6a und **6b** sollen mit Sulfonsäureamiden, zum Erhalt von 3-Hydroxy-6-methoxy-N,N,N',N'-tetramethylpyren-1,8-disulfonamid (**7a**) und 3-Hydroxy-8-methoxy-N,N,N',N'-tetramethylpyren-1,8-disulfonamid (**7b**) funktionalisiert werden (Schema 22). Hierzu werden drei verschiedene Methoden vorgestellt (Tabelle 7), die alle auf einer Sulfonierung des Aromaten basieren.



Schema 22. Syntheschema von 3-Hydroxy-6-methoxy-N,N,N',N'-tetramethylpyren-1,8-disulfonamid (**7a**) und 3-Hydroxy-8-methoxy-N,N,N',N'-tetramethylpyren-1,8-disulfonamid (**7b**).

In der ersten Methode (Tabelle 7, Methode 1) wird das Isomereingemisch **6a** und **6b**, ähnlich zur Sulfonierung von Pyren^[215,218], mit festem Natriumsulfat in konzentrierter Schwefelsäure suspendiert und anschließend mit Oleum (65 % freies SO₃) versetzt. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wird die Mischung auf Eis gegeben und mit einer Natriumhydroxid-Lösung neutralisiert. Das wässrige Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der dabei verbleibende Feststoff mithilfe von Methanol festphasenextrahiert. Über eine DC-Kontrolle des Extrakts wird eine Vielzahl an Verbindungen festgestellt. Auch nach Sulfochlorierung des Rückstands in refluxierendem Thionylchlorid und Versetzen des Produkts mit Dimethylamin kann keine der entstehenden Verbindungen, die teilweise eine violette, blaue oder grüne Emission aufweisen, mittels Säulenchromatographie isoliert werden.

Tabelle 7. Synthesemethoden von 3-Hydroxy-6-methoxy-N,N,N',N'-tetramethylpyren-1,8-disulfonamid (**7a**) und 3-Hydroxy-8-methoxy-N,N,N',N'-tetramethylpyren-1,8-disulfonamid (**7b**) und deren Ergebnisse

Method	Reaktionssequenz	Ergebnis
1	1) Oleum 65, Na ₂ SO ₄ H ₂ SO ₄ , RT, über Nacht 2) SOCl ₂ , Rf, 5 h HNMe ₂ , RT, über Nacht	Zersetzung
2	1) HOSO ₂ Cl, RT, 5 h 2) HNMe ₂ , RT, über Nacht	Zersetzung
3	1) HOSO ₂ Cl, DCM, RT, 6 h 2) SO ₂ Cl ₂ , RT, über Nacht 3) SOCl ₂ , Rf, 4 h 4) HNMe ₂ , RT, über Nacht	Zersetzung

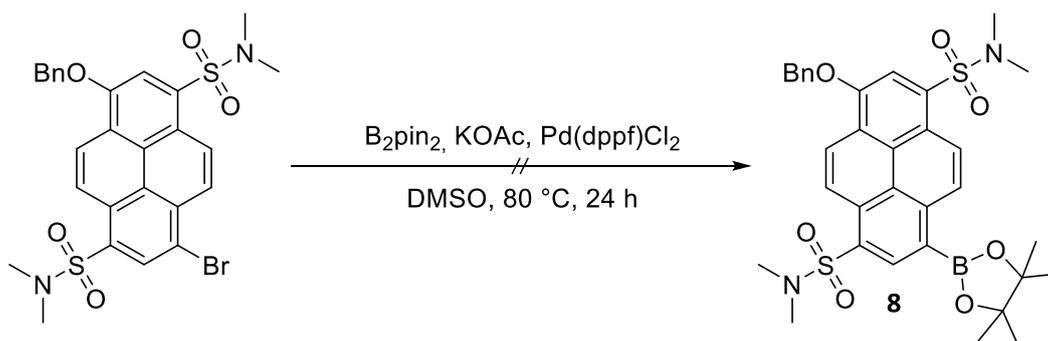
Um eine Selektivität der Reaktion zu erhöhen, erfolgt in einer weiteren Methode (Tabelle 7, Methode 2) die Sulfonierung und Sulfochlorierung mithilfe von Chlorsulfonsäure in einem Schritt.^[123,217] Hierzu wird das Eduktgemisch in Chlorsulfonsäure suspendiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Reaktionsmasse vorsichtig auf Eis gegeben, um überschüssiges Reagenz zu deaktivieren. Der dabei entstehende braune Niederschlag wird abgesaugt und mit Dimethylamin-Lösung versetzt. Das Ergebnis dieser Methode ist jedoch identisch mit der oben beschriebenen Reaktionssequenz.

Des Weiteren wird eine als milde bekannte Methode, wie sie in der Synthese von asymmetrischen Pyrenolderivaten beschrieben ist^[35], verwendet, um eine Selektivität der Reaktion zu erhalten (Tabelle 7, Methode 3). Hierbei erfolgt die Sulfochlorierung mit Chlorsulfonsäure nicht im Säurechlorid als Lösungsmittel, sondern in Dichlormethan. Nach Einhalten des Reaktionsprotokolls wird schließlich kein anderes Ergebnis wie mit den beiden anderen Methoden erhalten.

Die geringe Selektivität der Moleküle könnte an der hohen Elektronendichte des aromatischen Systems liegen, welche durch die +M-Effekte der beiden Sauerstoffatome verursacht wird. Zudem ist eine Abspaltung der Methylschutzgruppe unter stark sauren Bedingungen denkbar^[219,220], wobei es aber auch in der Literatur Beispiele zum Erhalt einer Methoxygruppe unter solchen Bedingungen gibt.^[219,221,222] Da nach einer Abspaltung der Schutzgruppe wieder ein 1,6- bzw. 1,8-Dihydroxypyrensystem vorliegt, könnte wieder eine Autoxidation stattfinden. Für den Fall, dass die Sulfonylierung schneller als die Abspaltung erfolgt, so wäre dies ein erster Hinweis dafür, dass eine Autoxidation auch nach der Funktionalisierung möglich ist.

Synthese von 3-(Benzyloxy)-N',N'',N''',N'''-tetramethyl-8-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyren-1,6-disulfonamid (**8**)

3-(Benzyloxy)-8-bromo-N',N'',N''',N'''-tetramethylpyren-1,6-disulfonamid (**8**) soll auf die gleiche Art und Weise boryliert (Schema 23) werden wie **4a** und **4b**, wobei das von B. Finkler *et al.* veröffentlichte 3-(Benzyloxy)-8-bromo-N',N'',N''',N'''-tetramethylpyren-1,6-disulfonamid verwendet wird.^[35]



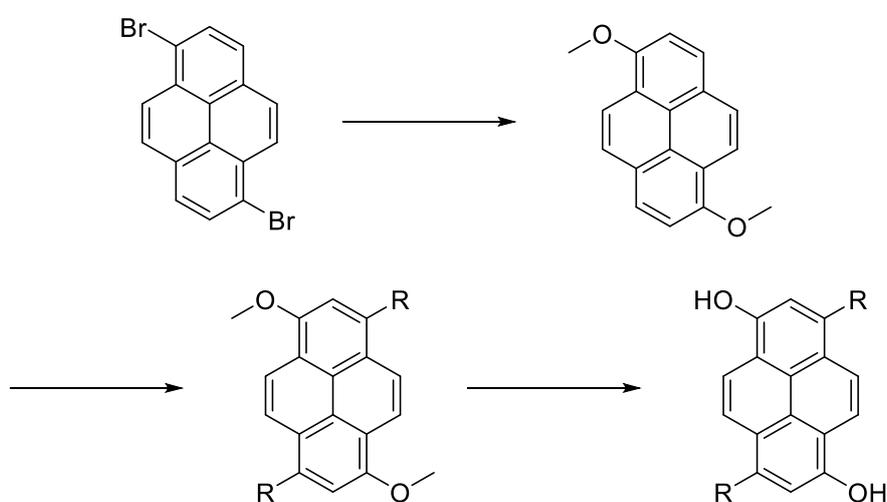
Schema 23. Synthese von 3-(Benzyloxy)-N',N'',N''',N'''-tetramethyl-8-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyren-1,6-disulfonamid (**8**).

Nach der Durchführung des gleichen Syntheseprotokolls kommt es jedoch zu keiner Umsetzung des Edukts. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf bis zu 150 °C verändert das Ergebnis der Reaktion auch nach einer mehrtägigen Rührzeit nicht.

Die Verbindungen **8** und **4b** unterscheiden sich lediglich in zwei Punkten hinsichtlich ihrer Struktur. Zum einen durch die Schutzgruppe, wobei kaum ein Unterschied der Miyaura-Reaktion zwischen einem Methyl- und Benzylether erwartet wird. Zum anderen wird eher von einem Einfluss der beiden elektronenziehenden Sulfonamid-Substituenten ausgegangen, welche in 3-(Benzyloxy)-8-bromo-N',N'',N''',N'''-tetramethylpyren-1,6-disulfonamid vorhanden sind. Letzteres sollte zu einer signifikanten Verringerung der Elektronendichte des Aromaten führen. Jedoch wird in der Literatur für einen solchen Fall eher von einer positiven Auswirkung auf die Borylierungsreaktion gesprochen.^[210] Zuletzt könnten sterische Einflüsse der Substituenten eine Rolle spielen, da sowohl das Dioxaborolan als auch der Palladium-Katalysators sterisch anspruchsvoll sind.^[223] Dieser Effekt sollte jedoch, aufgrund des relativ hohen Abstands der 6er und 8er Position, relativ gering sein.

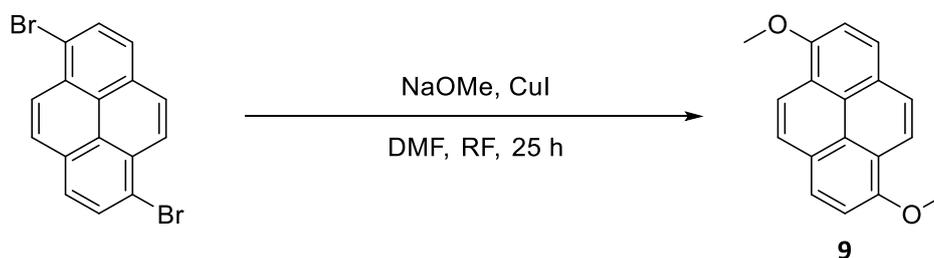
3.1.3 Synthese über 1,6-Dimethoxyppyren

Aufgrund des luftlabilen Verhaltens des 1,6-Dihydroxyppyrens wird hier eine weitere Synthesestrategie beschrieben, bei welcher Schutzgruppen für aromatische Alkohole eingeführt werden, die eine Oxidation zum 1,6-Pyrendion verhindern sollen. Im Zuge der Bachelorarbeit von N. Seul^[224] wird dabei auf die Verwendung der Methylschutzgruppe eingegangen. Methylarylether sind für ihre hervorragende Stabilität bekannt, welche sich in der Regel mit eher drastischeren Mitteln wie z. B. den Lewis-Säuren Bortrichlorid^[225] oder Bortribromid^[226] in den aromatischen Alkohol überführen lassen (vgl. Schema 22 ff.). Ein weiterer Vorteil dieser Strategie ist die direkte Synthese des 1,6-Dimethoxyppyrens aus 1,6-Dibromopyren, wodurch nicht nur das Auftreten des instabilen 1,6-Dihydroxyppyrens vermieden wird, sondern auch der Reaktionsschritt zur Schützung des Alkohols nicht benötigt wird. Das gesamte Schema der Syntheseplanung, wie es in der Arbeit von N. Seul vorgesehen ist, ist in Schema 24 dargestellt. Diese sieht die Funktionalisierung in 3er und 8er Position des Pyrenderivats vor der Entschützung des Arylmethylethers vor.



Schema 24. Syntheseplanung von substituierten 1,6-Dihydroxyppyrenen über 1,6-Dimethoxyppyren.

Die Synthese des 1,6-Dimethoxyppyrens (**9**), ist analog zur Herstellungsmethode des Methoxyppyrens von Y. Zhou *et al.*^[227] Die in wasserfreiem DMF suspendierte Ausgangsverbindung wird mit einer Natriummethanolat Lösung und Kupferiodid in einer Stickstoffatmosphäre versetzt (Schema 25).



Schema 25. Synthese von 1,6-Dimethoxyppyren (**9**). (Entnommen aus ^[224])

In der Arbeit von N. Seul wird **9** mit einer Ausbeute von 76 % synthetisiert und mithilfe von NMR-, Massenspektren und über eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Das methylgeschützte Derivat zeigt im Gegensatz zu 1,6-Dihydroxyppyren keine Autoxidation im Festkörper und in vielen organischen Lösungsmitteln. Interessanterweise wird lediglich eine Labilität der Verbindung in Chloroform beschrieben, welche sich durch eine Verfärbung der Lösung von farblos zu rotbraun innerhalb weniger Stunden auszeichnet. Diese Reaktion findet unter Ausschluss von Licht nicht statt.^[224]

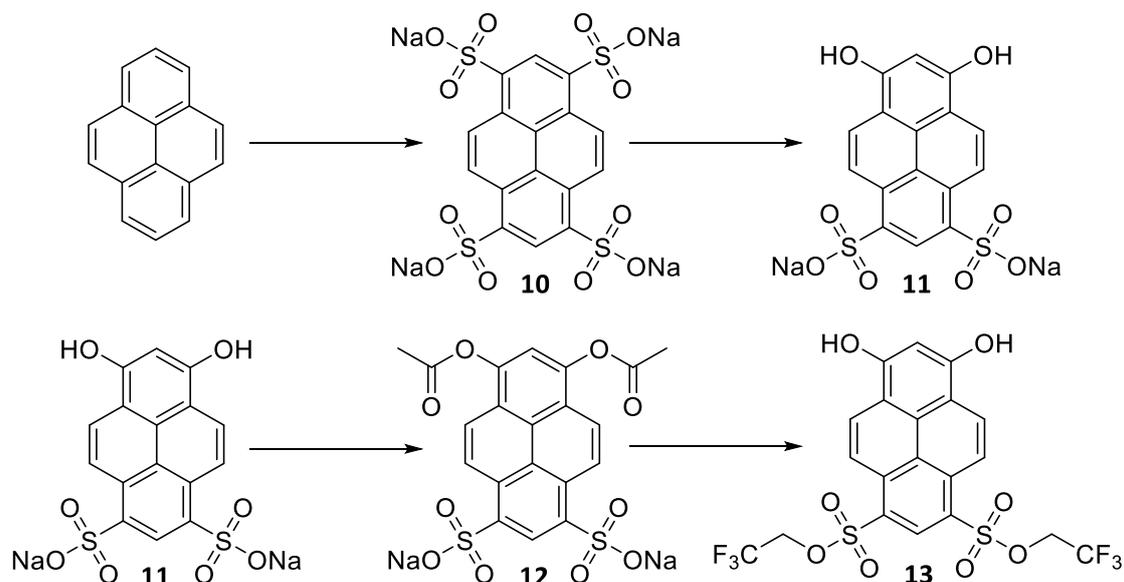
Des Weiteren geht N. Seul auf mehrere Funktionalisierungsmethoden von Verbindung **9** ein, welche zum größten Teil analog zu den bereits oben beschriebenen Methoden ablaufen. Bei den meisten Reaktionsabläufen wird das Auftauchen einer blauen Fluoreszenzemission beobachtet, welche nach kurzer Zeit wieder vollständig erlischt. Aus der Reaktionsmischung konnte weder das Edukt noch eines der entstehenden Produkte isoliert und charakterisiert werden.^[224] Auffällig ist, dass dieses Verhalten sehr dem der Reaktionsmischung bei der oben beschriebenen Synthese von 1,6-Dihydroxypyren ähnelt. Möglicherweise könnten die stark sauren Bedingungen bei der Sulfonierung eine Schutzgruppenabspaltung induzieren, wodurch eine der Verbindung **2** ähnelnde Substanz entstünde.^[224] Würde diese Abspaltung langsamer als der Sulfonierungsprozess stattfinden, wäre diese Beobachtung ein erster Hinweis darauf, dass mit elektronenziehenden Gruppen funktionalisierte 1,6-Dihydroxypyrene keine verbesserte Stabilität an der Luft aufweisen als das 1,6-Dihydroxypyren selbst.

Des Weiteren wird in der Arbeit von N. Seul noch eine einstufige Einführung des Sulfonamids mithilfe von N,N-Dimethylsulfamoylchlorid und Indium(III)triflat versucht. Diese von C. Frost *et al.* entwickelte Synthese stellt eine mildere Alternative zu den sonst harschen Sulfonierungsreaktionen da.^[228] Nach Anwendung dieser Methode auf 1,6-Dibrompyren wird jedoch lediglich das Edukt zurückgewonnen, wonach die Reaktivität nicht für eine Umsetzung ausreicht.^[224]

3.2 Doppelphotosäuren auf Basis von 1,3-Dihydroxypyrenen

3.2.1 Synthese von 1,3-Dihydroxypyrenen

Übersicht zur Syntheseplanung

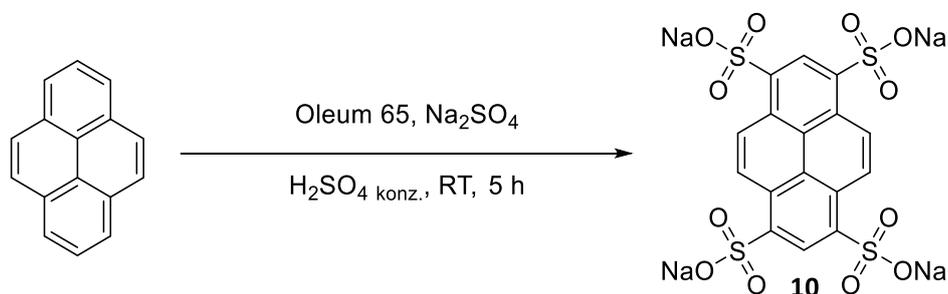


Schema 26. Syntheseplanung 1,3-Dihydroxypyrene.

Die Synthese der 1,3-Dihydroxypyrene soll ausgehend von Pyren in zwei Stufen erfolgen (Schema 26, oben). Dazu werden zunächst durch Sulfonierung vier Sulfonsäuregruppen in den Positionen 1, 3, 6 und 8 eingeführt (Tetranatrium-1,3,6,8-pyrenetetrasulfonat (**10**)). Im Anschluss daran werden zwei dieser Funktionalitäten durch je eine Hydroxygruppe substituiert, wobei dies selektiv an den beiden Positionen 1 und 3 erfolgt (Dinatrium-6,8-dihydroxypyren-1,3-disulfonat (**11**)). Des Weiteren werden die übrig gebliebenen Sulfonsäuregruppen von **11** über mehrere Reaktionsschritte durch fluorierte Sulfonsäureester ersetzt (Schema 26, unten). Hierzu werden zunächst Acetylenschutzgruppen eingeführt (Dinatrium-6,8-diacetoxypyren-1,3-disulfonat (**12**)), bevor die letztendliche Substitutionsreaktion erfolgt (Bis(2,2,2-trifluoroethyl)-6,8-dihydroxypyren-1,3-disulfonat (**13**)).

Synthese von Tetranatrium-1,3,6,8-pyren-tetrasulfonat (10)

Die Synthese erfolgt nach einer Vorschrift von B. Finkler^[218], welche ursprünglich von E. Tietze und O. Bayer^[215] abgeleitet wurde (Schema 27). In einer Ausbeute von 95 % wird **10** als gelber Feststoff erhalten, wodurch sie sich kaum von der von B. Finkler (96 %)^[218] unterscheidet.



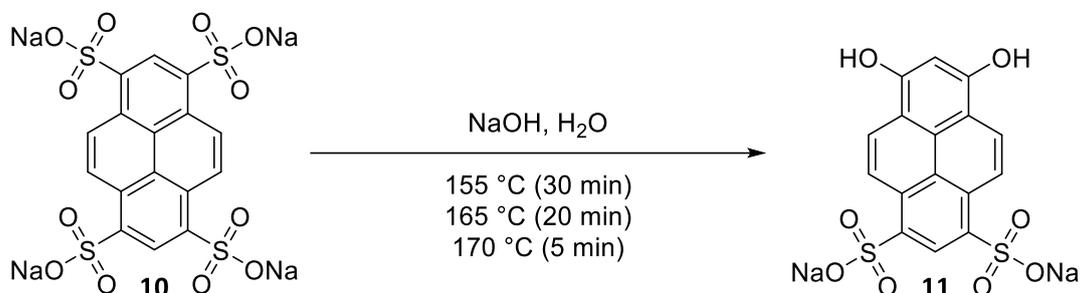
Schema 27. Synthese von Tetranatrium-1,3,6,8-pyren-tetrasulfonat (**10**).

Charakterisierung

Aufgrund der hohen Symmetrie der Verbindung (D_{2h}) sind im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum lediglich zwei der sechs Signale der aromatischen H-Atome zu sehen. Im ^{13}C -Spektrum finden sich aus dem gleichen Grund nur fünf Peaks. Die Spektren bestätigen eine erfolgreiche Synthese von **10** und stimmen mit denen in der Literatur^[218] überein (siehe Anhang, Abbildung 142 und Abbildung 143).

Synthese von Dinatrium-6,8-dihydroxypyren-1,3-disulfonat (11)

Die Synthese von Dinatrium-6,8-dihydroxypyren-1,3-disulfonat (DHPDS, **11**) erfolgte ausgehend von **10** nach einer Vorschrift von E. Tietze und O. Bayer (Schema 28).^[215] Die Verbindung wird als gelber Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten.



Schema 28. Synthese von Dinatrium-6,8-dihydroxypyren-1,3-disulfonat (**11**).

Die Synthese von **11** ähnelt sehr der Herstellung von HPTS, bei der selektiv eine Sulfonsäuregruppe durch eine Hydroxyfunktion ersetzt wird. Dabei wird das Tetranatrium-1,3,6,8-pyren-tetrasulfonat in einer mehr als fünfmal geringeren konzentrierten Natriumhydroxid-Mischung und bei einer Temperatur von etwa 100 °C gerührt.^[215,218] Eine hohe NaOH-Konzentration und Temperatur sind bei der Synthese also nötig, um eine zweite Substitution zu erreichen.

Charakterisierung

Als Folge der C_{2v} -Symmetrie von **11** ist lediglich ein verringerter Signalsatz in den NMR Spektren zu sehen, wobei die C_2 -Achse und die beiden vertikalen Spiegelebenen jeweils durch die Atome der 2er und 7er Position des Pyrengerüst verlaufen.

Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (Abbildung 23) ist bei $\delta = 10.72\text{ ppm}$ das Singulett der beiden OH-Gruppen zu sehen, welche wie bei HPTS die höchste chemische Verschiebung erfahren.^[218] Die chemische Verschiebung der OH-Gruppen von **11** unterscheidet sich dabei praktisch nicht von der OH-Gruppe des

HPTS ($\delta = 10.71$ ppm)^[218]. Die übrigen Signale von **11** erscheinen jedoch jeweils bei leicht geringeren chemischen Verschiebungen, wie die von HPTS. Dies lässt sich durch die formale Substitution der funktionellen Gruppe in 3er Position erklären. Die elektronendonierende Hydroxylfunktion erhöht die Elektronendichte im gesamten Pyrensystem und sorgt damit, aufgrund der größeren Abschirmung des externen Magnetfelds, für geringe chemische Verschiebungen. Die elektronenziehende Sulfonatgruppe begünstigt dazu gegenläufige Effekte. Die beiden H-Atome an der 2er und 7er Position ($\delta = 7.30$ und 8.91 ppm) sind jeweils als Singulett zu sehen. Die beiden Dubletts bei $\delta = 8.71$ und 8.17 ppm können den restlichen vier H-Atomen der Verbindung zugeordnet werden.

Im ¹³C-Spektrum (Abbildung 24) können die vier Signale geringerer Intensität ($\delta = 126.52$, 126.07 , 124.40 und 100.69 ppm) den vier in der C₂-Achse enthaltenen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden, da alle anderen C-Atome doppelt vorhanden sind und somit eine höhere Intensität im NMR-Spektrum erzeugen. Mithilfe mehrdimensionaler NMR-Spektroskopie lassen sich die Singulett mit $\delta = 124.40$ und 100.69 ppm den Atomen C2 und C7 und die mit $\delta = 126.52$ und 126.07 ppm den beiden zentralen quartären Kohlenstoffatomen des Pyrensystems zuordnen. Die übrigen sechs Signale ($\delta = 153.86$, 137.12 , 129.40 , 121.25 , 121.19 und 111.50 ppm) mit höherer Intensität stehen für die zwölf Kohlenstoffatome, die nicht auf der C₂-Achse liegen. Hier lassen sich die beiden Peaks bei $\delta = 121.25$ und 121.19 ppm den Kohlenstoffatomen C4 und C10 bzw. C5 und C9 zuordnen.

Im Massenspektrum (ESI⁻) können drei Peaks dem Produkt bzw. möglichen Addukten zugeordnet werden (siehe Anhang, Abbildung 147). Diese sind bei den Masse-Ladungsverhältnissen $m/z = 195.8$ Da $[M-2Na^+]^{2-}$, $m/z = 393.0$ Da $[M+H^+-2Na^+]$ und $m/z = 415.0$ Da $[M-Na^+]$ zu finden.

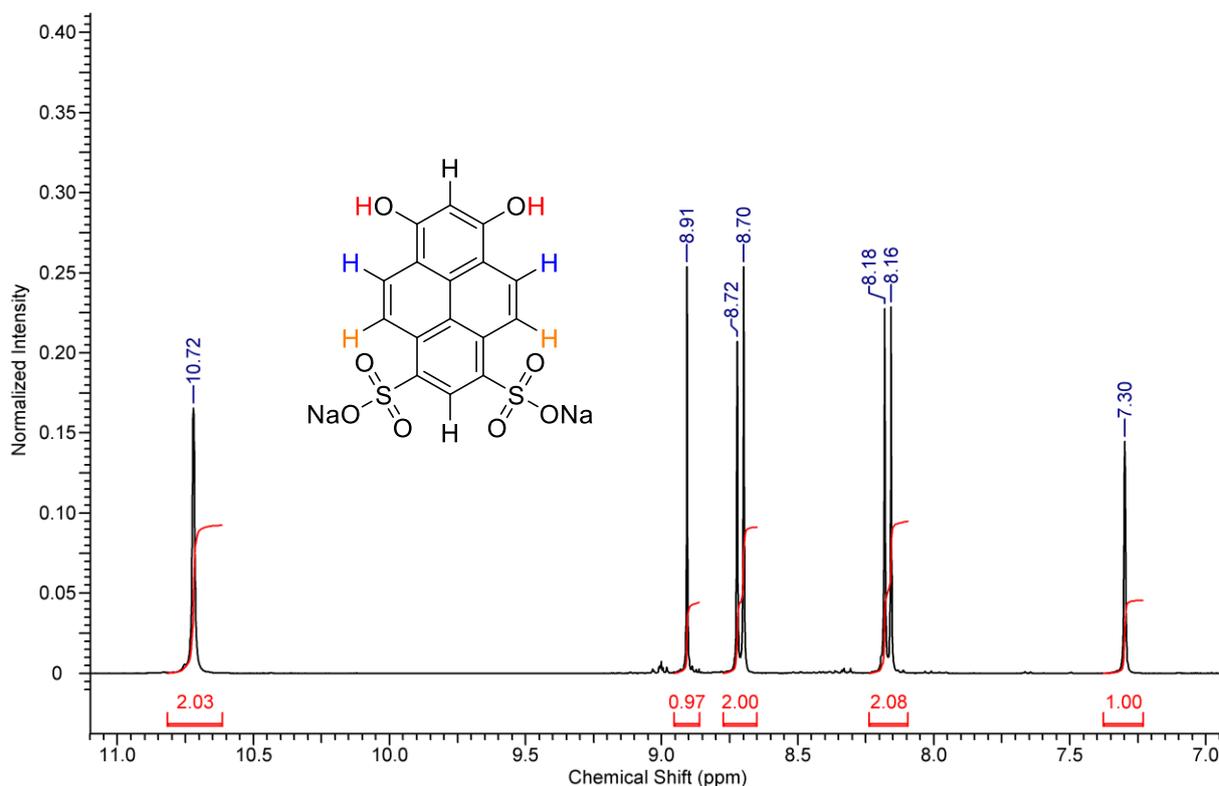


Abbildung 23. ¹H-NMR Spektrum (400 MHz) von **11** in DMSO-d₆.

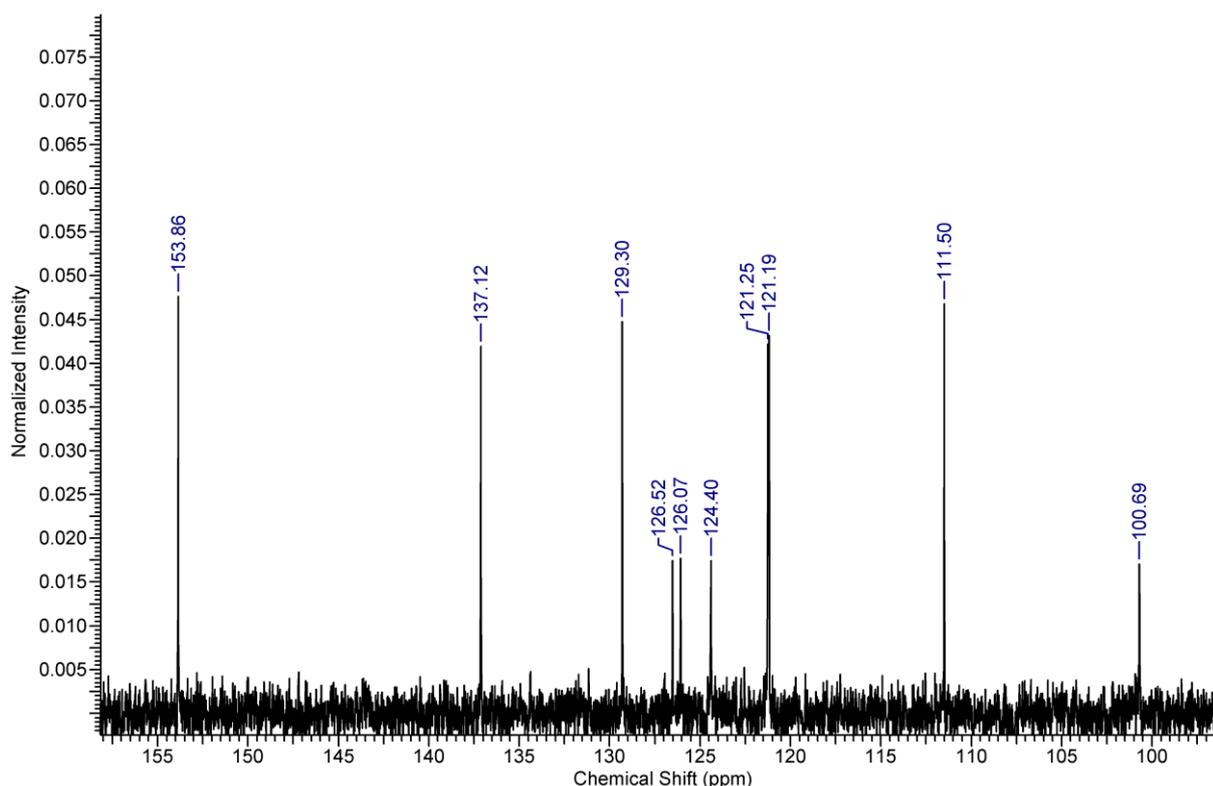
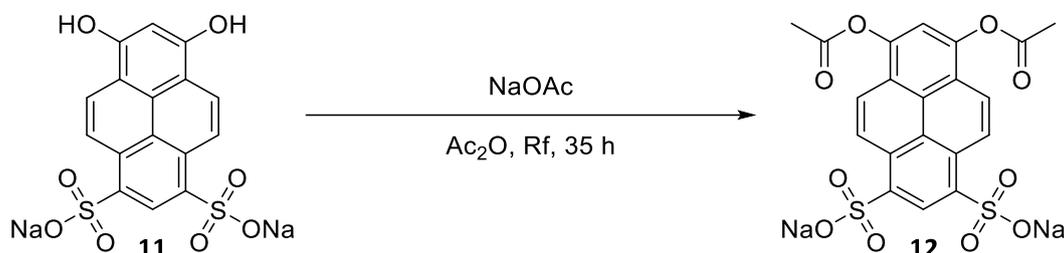


Abbildung 24. ^{13}C -NMR Spektrum (100 MHz) von **11** in DMSO-d_6 .

Synthese von Dinatrium-6,8-diacetoxypyren-1,3-disulfonat (**12**)

Die Synthese von 1,3-Diacetoxypyren-6,8-disulfonat (**12**) erfolgt analog zur Acetylierung von HPTS von B. Finkler *et al.*^[26] (Schema 29), wobei ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 79 % erhalten wird.



Schema 29. Synthese von Dinatrium-6,8-diacetoxypyren-1,3-disulfonat (**12**).

Charakterisierung

Da **12** der gleichen Punktgruppe (C_{2v}) angehört wie **11** ist eine verringerte Anzahl Peaks in den NMR-Spektren zu sehen. Ein eindeutiger Nachweis zur Einführung der Acetylenschutzgruppen ist im ^1H -Spektrum (Abbildung 25) ein Verschwinden des Signals der beiden OH-Wasserstoffatome von **11** und das Erscheinen eines intensiven Singulets bei $\delta = 2.56$ ppm, welches den Methylgruppen der Acetoxyfunktionen zugeordnet werden kann. Die chemische Verschiebung der übrigen Peaks bei $\delta = 9.22$ (Dublett), 9.09, 9.17 (Dublett) und 7.86 ppm unterscheiden sich geringfügig zu den Signalen im ^1H -NMR Spektrum von HPDS.

Die Einführung der Schutzgruppen ist auch im ^{13}C -NMR Spektrum von **12** (Abbildung 26) zu sehen. Die Peaks bei $\delta = 169.74$ und 20.89 ppm stehen dabei für die Carbonyl- und Methylkohlenstoffatome der Acetylgruppen. Die Acetylierung hat bezüglich der übrigen Signale lediglich einen geringen Einfluss auf deren chemische Verschiebung. Die Peaks mit $\delta = 144.21$, 141.20, 127.41, 127.06, 124.85, 124.83, 124.56, 120.78, 119.95 und 115.31 ppm entsprechen den zu erwarteten Signalen für Substanz **12**.

Im Massenspektrum (siehe Anhang, Abbildung 151) werden die analogen Addukte wie im Spektrum von **11** gefunden. Die Einführung der beiden Acetoxygruppen erhöht die Masse, weswegen die Peaks bei den höheren Masse-Ladungsverhältnissen $m/z = 237.8$ Da $[M-2Na^+]^{2-}$, $m/z = 476.9$ Da $[M+H^+-2Na^+]$ und $m/z = 498.9$ Da $[M-Na^+]$ zu finden sind.

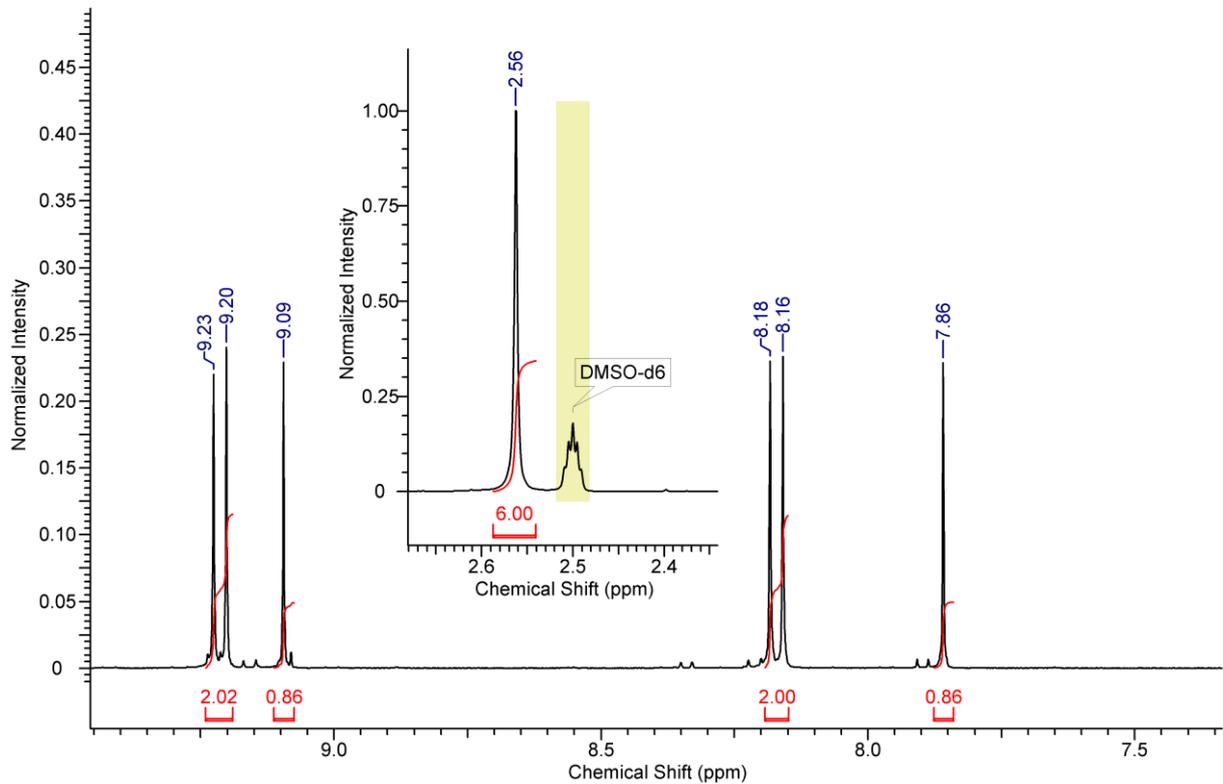


Abbildung 25. ^1H -NMR Spektrum (400 MHz) von **12** in DMSO-d_6 .

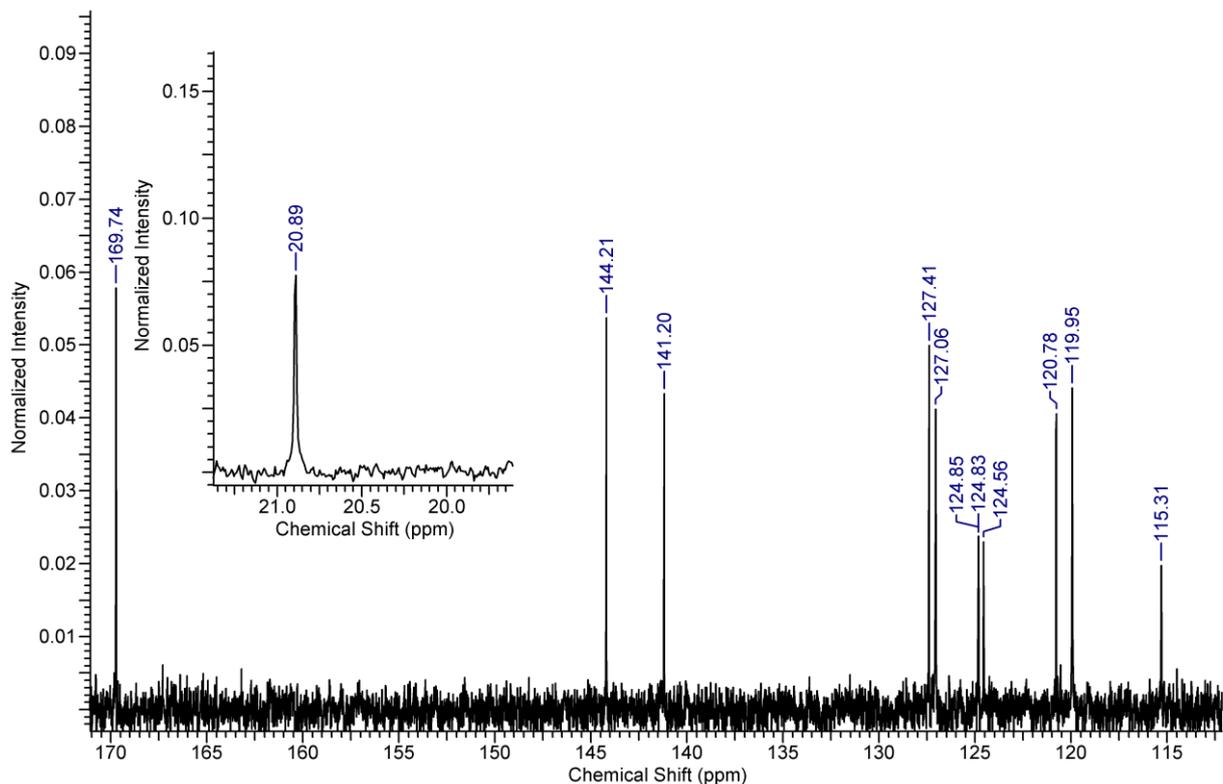
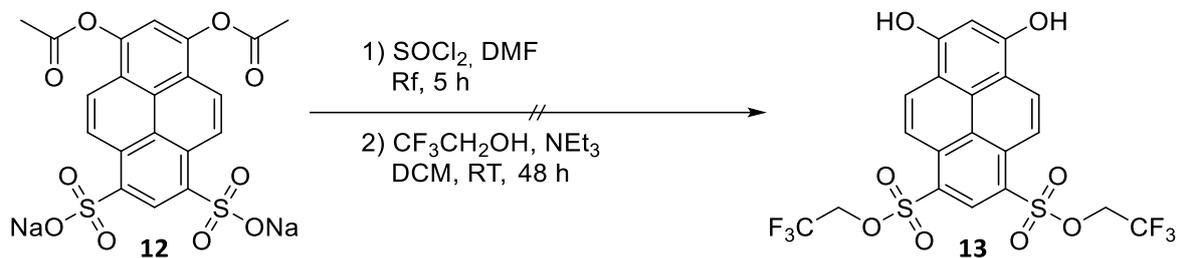


Abbildung 26. ^{13}C -NMR Spektrum (100 MHz) von **12** in DMSO-d_6 .

Synthese von Bis(2,2,2-trifluoroethyl)-6,8-dihydroxypyren-1,3-disulfonat (**13**)

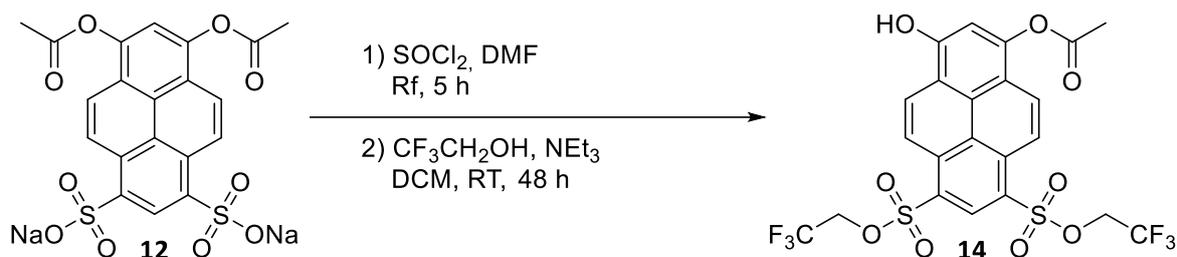
Die Veresterung der Sulfonatgruppen mit fluorierten Alkoholen soll nach einer von B. Finkler *et al.*^[26] veröffentlichten Vorschrift erfolgen (Schema 30).



Schema 30. Synthese von Bis(2,2,2-trifluoroethyl)-6,8-dihydroxypyren-1,3-disulfonat (**13**).

Dazu wird **12** in Thionylchlorid suspendiert, mit wenigen Tropfen N,N-Dimethylformamid versetzt und fünf Stunden lang zum Rückfluss erhitzt. Die dabei entstehende gelbe Lösung wird zunächst auf Raumtemperatur abgekühlt und im Vakuum vollständig eingeeengt. Danach wird der gelbe Rückstand zu einer Lösung aus Trifluorethanol, Triethylamin in Dichlormethan gegeben, welche bereits nach kurzer Zeit eine grüne Fluoreszenzemission aufzeigt. Nach Rühren über Nacht wird die Lösung zunächst mit verdünnter Salzsäure gewaschen, um sämtliche Aminverbindungen als Ammoniumsalze abzutrennen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und der dabei entstehende gelbe Rückstand säulenchromatographisch gereinigt. Das Produkt wird als gelber Feststoff erhalten.

Bei der Umsetzung von Ac-HPTS wird eine gleichzeitige Abspaltung der Acetylenschutzgruppe beobachtet.^[26,218] NMR-Experimente (siehe Charakterisierung, Abbildung 27 und Abbildung 28) zeigten jedoch, dass bei der analogen Umsetzung von **12** nur eine der beiden Acetylgruppen simultan abgespalten wird, wobei Hydroxy-6,8-bis((2,2,2-trifluoroethoxy(sulfonyl)pyren-1-yl)acetat (**14**) entsteht. Die Synthese verläuft demnach mit einer Ausbeute von 22 % nach Schema 31. Der Grund dafür, dass keine Abspaltung beider Schutzgruppen erfolgt, könnte mit einer geringeren Basizität der Reaktionsmischung zusammenhängen.



Schema 31. Synthese von 3-Hydroxy-6,8-bis((2,2,2-trifluoroethoxy(sulfonyl)pyren-1-yl)acetat (**14**).

Charakterisierung

Dass es sich bei der erhaltenen Verbindung nicht um Verbindung **13**, sondern um die einfach acetylierte Verbindung **14** handelt, wird durch eine Analyse der NMR-Daten belegt. Es wird ein vollständiger Signalsatz in den NMR-Spektren beobachtet, was auf einen Verlust der höheren Molekülsymmetrie hindeutet.

Des Weiteren ist im ¹H-NMR Spektrum (Abbildung 27) neben dem breiten Singulett ($\delta = 11.03$ ppm) der OH-Gruppe auch das Singulett ($\delta = 2.61$ ppm) der Methylgruppe zu sehen. Für eine Veresterung mit Trifluorethanol sprechen die beiden Quartetts bei $\delta = 4.83$ und 4.82 ppm, welche durch die Kopplung der Wasserstoffatome mit den Fluoratomen der benachbarten CF₃-Gruppe erzeugt werden. Hinzu kommen die für vierfach substituierte Pyrenederivate üblichen^[26,35,174] vier Dubletts ($\delta = 9.05$,

8.82, 8.76 und 8.71 ppm) und zwei Singulets ($\delta = 9.26$ und 7.81 ppm) im aromatischen Bereich der chemischen Verschiebung.

Wie im ^1H -Spektrum so ist auch im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 28) des erhaltenen Produkts der Erhalt mindestens einer Acetylschutzgruppe in Form zweier Singulets ($\delta = 169.93$ ppm (Carbonyl-C-Atom) und 21.16 ppm (Methylgruppe)) zu sehen. Die Einführung des Trifluorethylrestes wird zum einen durch ein Quartett bei $\delta = 123.51$ ppm aufgezeigt, welches durch den CF_3 -Kohlenstoff und der C-F-Kopplung mit einer Kopplungskonstante von $^1J(\text{C},\text{F}) = 277.3$ MHz erzeugt wird. Zum anderen ist das Quartett des benachbarten Methylenkohlenstoffatoms ($\delta = 66.38$ ppm, $^3J(\text{C},\text{F}) = 37.4$ MHz) zu sehen. Die übrigen 16 Peaks bei $\delta = 158.51, 151.48, 135.77, 135.50, 132.20, 129.53, 129.07, 127.28, 125.73, 124.39, 124.31, 121.63, 120.86, 117.31, 117.19$ und 111.09 ppm können allen Kohlenstoffatomen des Pyrensystems zugeordnet werden.

Aufgrund der niederen Symmetrieverhältnisse sind im ^{19}F -Spektrum (Abbildung 29) zwei Singulets bei $\delta = -74.48$ bzw. -74.49 ppm zu sehen, wobei diese jeweils durch eine CF_3 -Gruppe erzeugt werden.

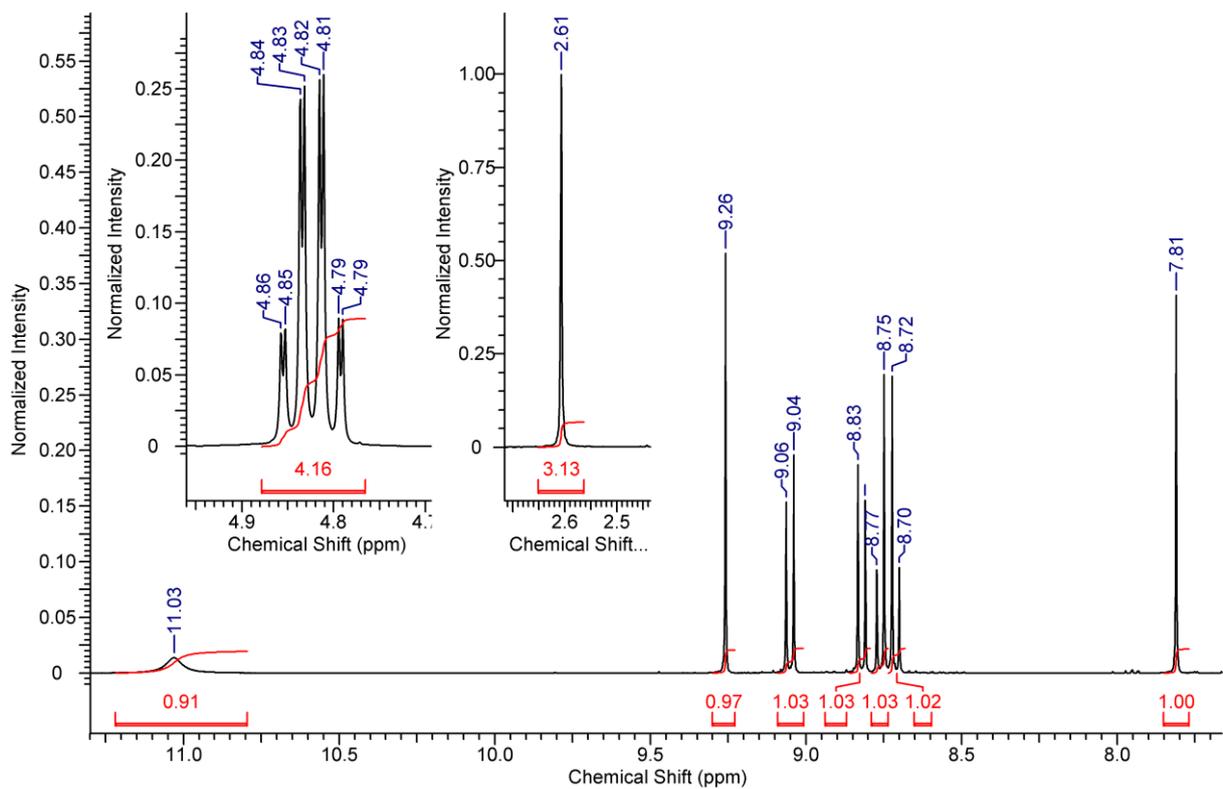


Abbildung 27. ^1H -NMR Spektrum (400 MHz) von **14** in Aceton-d_6 .

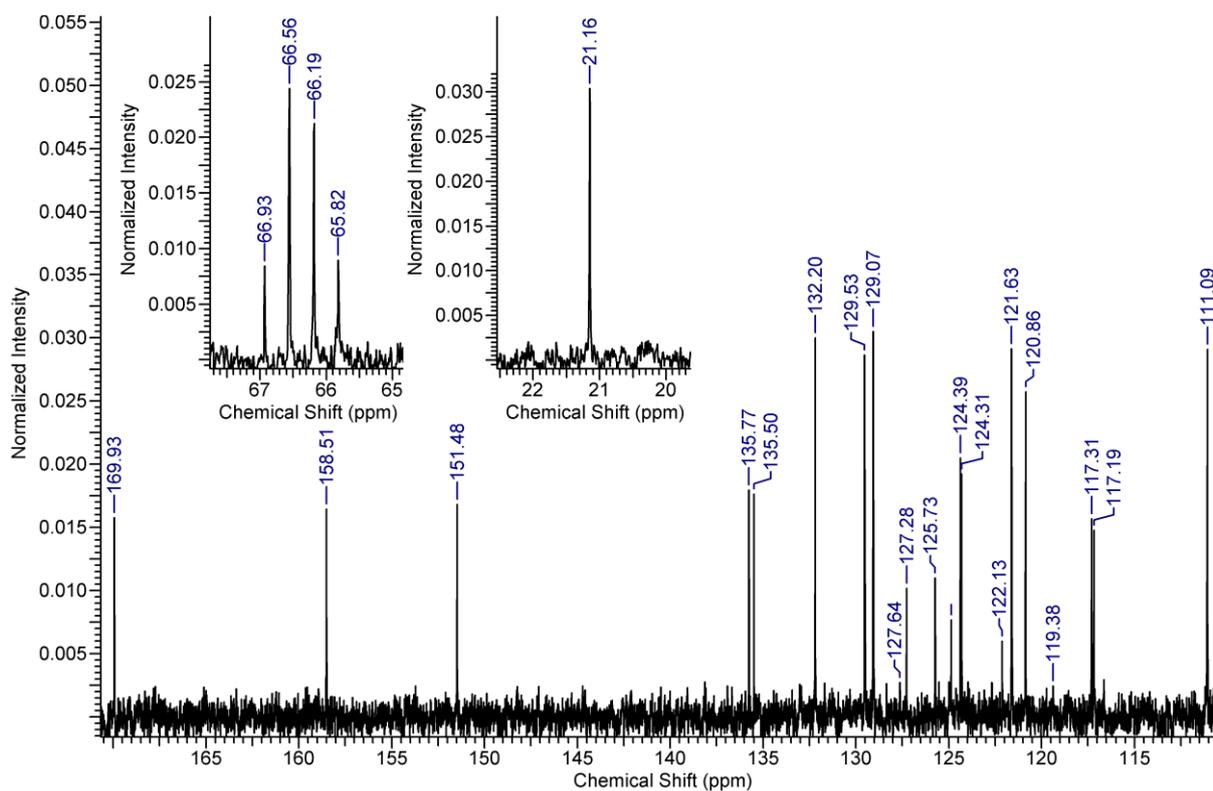


Abbildung 28. ^{13}C -NMR Spektrum (100 MHz) von **14** in Aceton-d_6 .

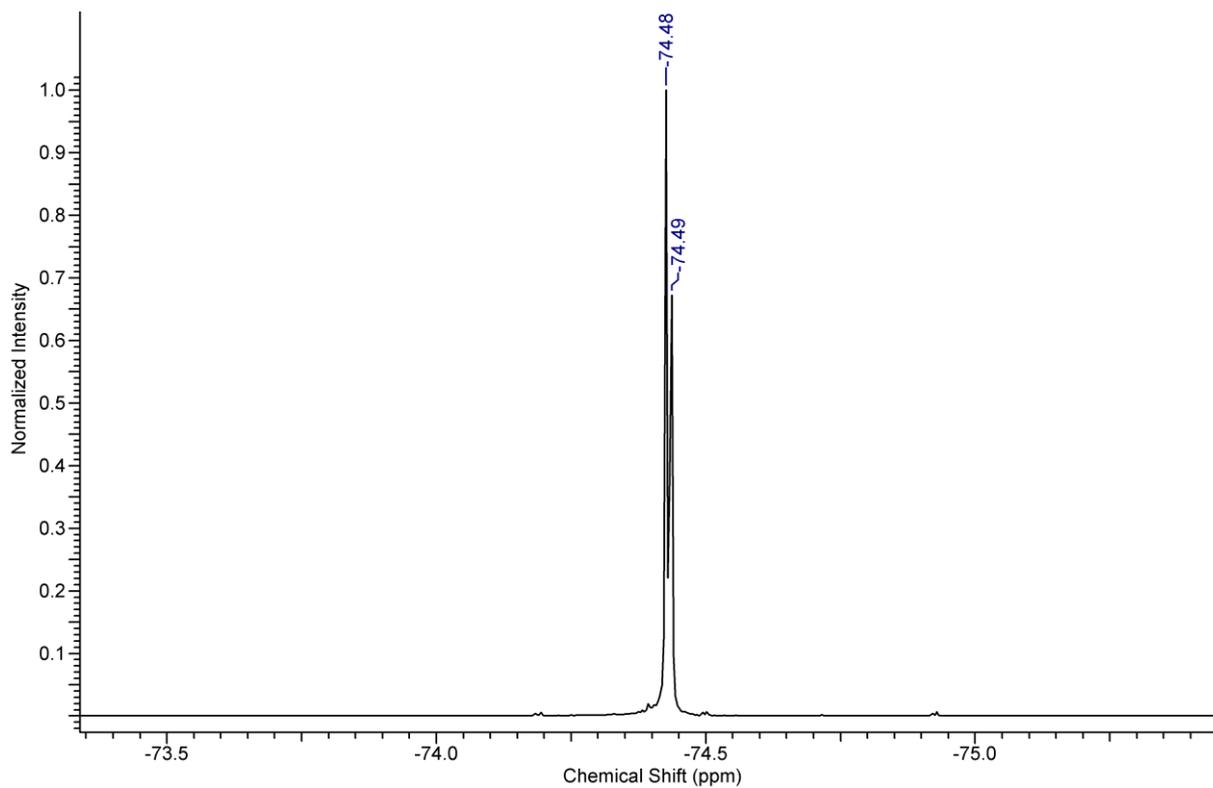
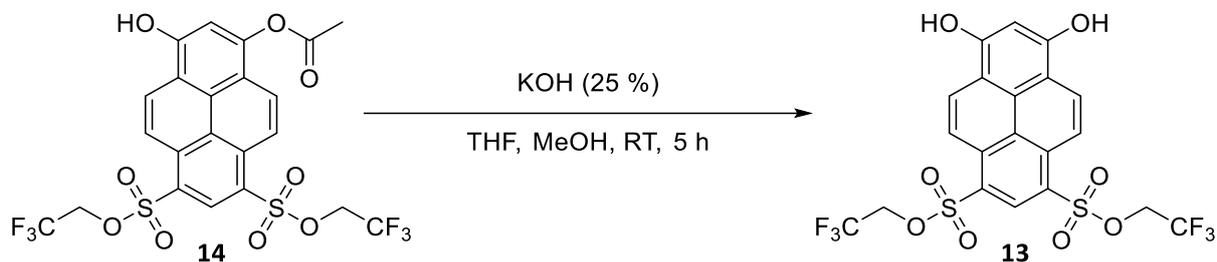


Abbildung 29. ^{19}F -NMR Spektrum (377 MHz) von **14** in Aceton-d_6 .

Die Umsetzung zur eigentlichen Zielverbindung **13** erfolgt in modifizierter Art und Weise nach einer bereits in der Literatur beschriebenen Methode^[229] (Schema 32), wobei ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 75 % erhalten wird.



Schema 32. Synthese von Bis(2,2,2-trifluoroethyl)-6,8-dihydroxypyren-1,3-disulfonat (**13**).

Charakterisierung

Aufgrund der Symmetrie (Punktgruppe C_{2v}) zeigt **13** wie die Verbindungen **11** und **12** in den NMR-Spektren einen verringerten Signalsatz, wodurch neben dem breiten Singulett der OH-Gruppen ($\delta = 10.78$ ppm) jeweils zwei Singulets ($\delta = 9.14, 7.52$ ppm) und Dubletts ($\delta = 8.93, 8.58$ ppm) im ^1H -NMR Spektrum (Abbildung 30) erscheinen. Hinzu kommt das Signal der Methylengruppen der Trifluorethanolreste, welches wegen der H-F-Kopplung ($^3J(\text{H},\text{F}) = 8.3$ Hz) als Quartett bei $\delta = 4.78$ ppm zu finden ist.

Im ^{13}C -Spektrum von **13** (Abbildung 31) ist ein verringerter Signalsatz der aromatischen C-Atome des Pyrensystems bei $\delta = 160.51, 136.53, 132.59, 129.79, 127.88, 126.69, 121.62, 118.75, 113.69$ und 103.08 ppm zu sehen. Bei den chemischen Verschiebungen von $\delta = 123.58$ und 66.15 ppm sind die beiden Quartetts ($^1J(\text{C},\text{F}) = 276.6$ MHz bzw. $^3J(\text{C},\text{F}) = 36.7$ MHz) der Sulfonsäureester zu finden. Insgesamt sind die Signale von **13** im Vergleich zu **11** bei etwas höheren chemischen Verschiebungen zu finden, was an den stärker elektronenziehenden Resten und der damit verbundenen schwächeren magnetischen Abschirmung der einzelnen Atome liegt.

Aufgrund der höheren Symmetrieverhältnisse bei **13** im Vergleich zu **14**, ist lediglich ein Singulett im ^{19}F -NMR Spektrum von Verbindung **13** zu sehen. Das Signal wird durch beide CF_3 -Gruppen mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = -74.45$ ppm erzeugt (Abbildung 32).

Im Massenspektrum von **13** kann der Peak bei $m/z = 556.9$ Da der $[\text{M}-\text{H}]^+$ -Spezies (siehe Anhang, Abbildung 158) zugeordnet werden.

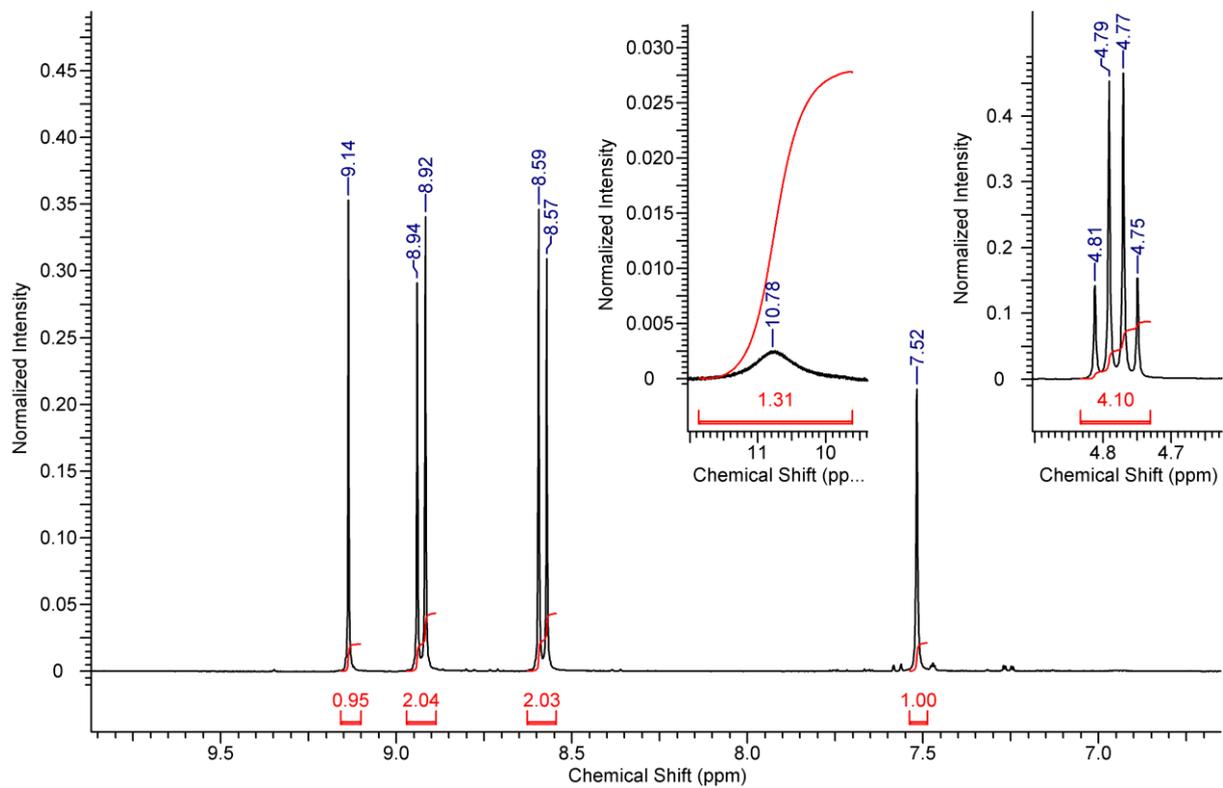


Abbildung 30. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (400 MHz) von **13** in Aceton- d_6 .

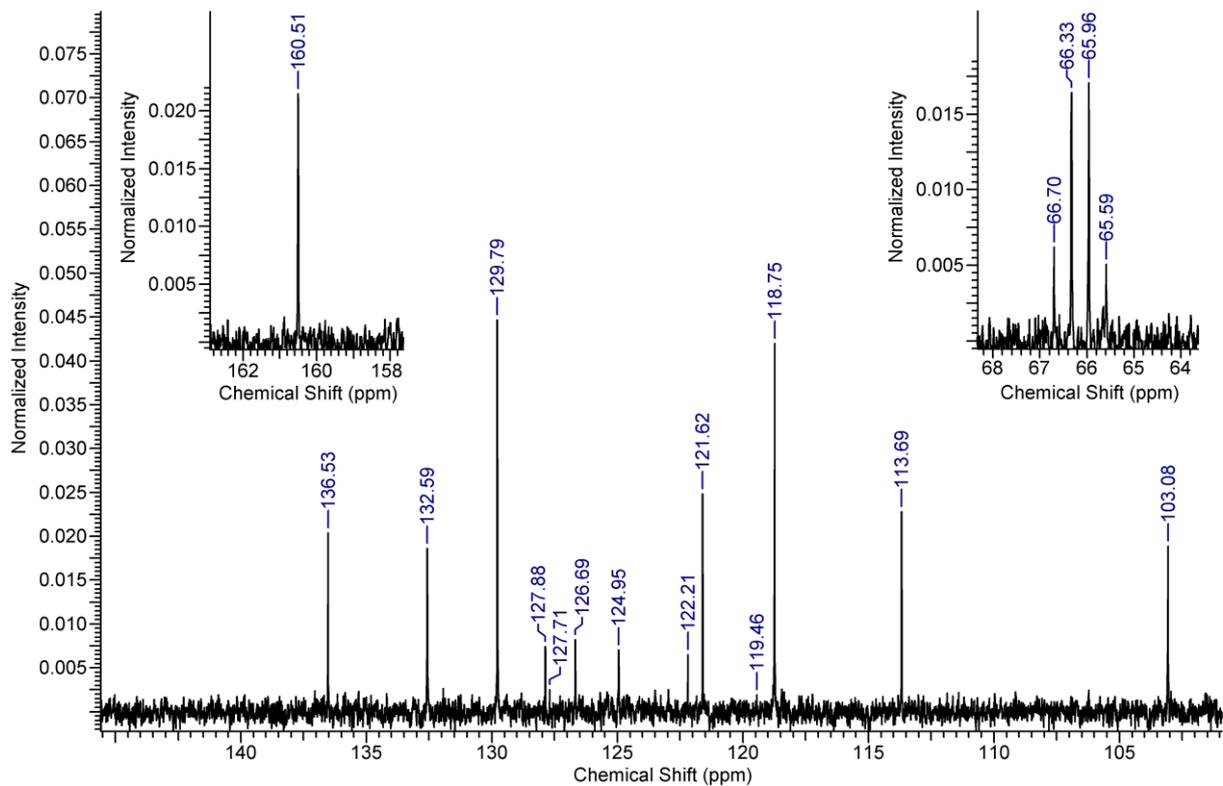


Abbildung 31. $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum (100 MHz) **13** in Aceton- d_6 .

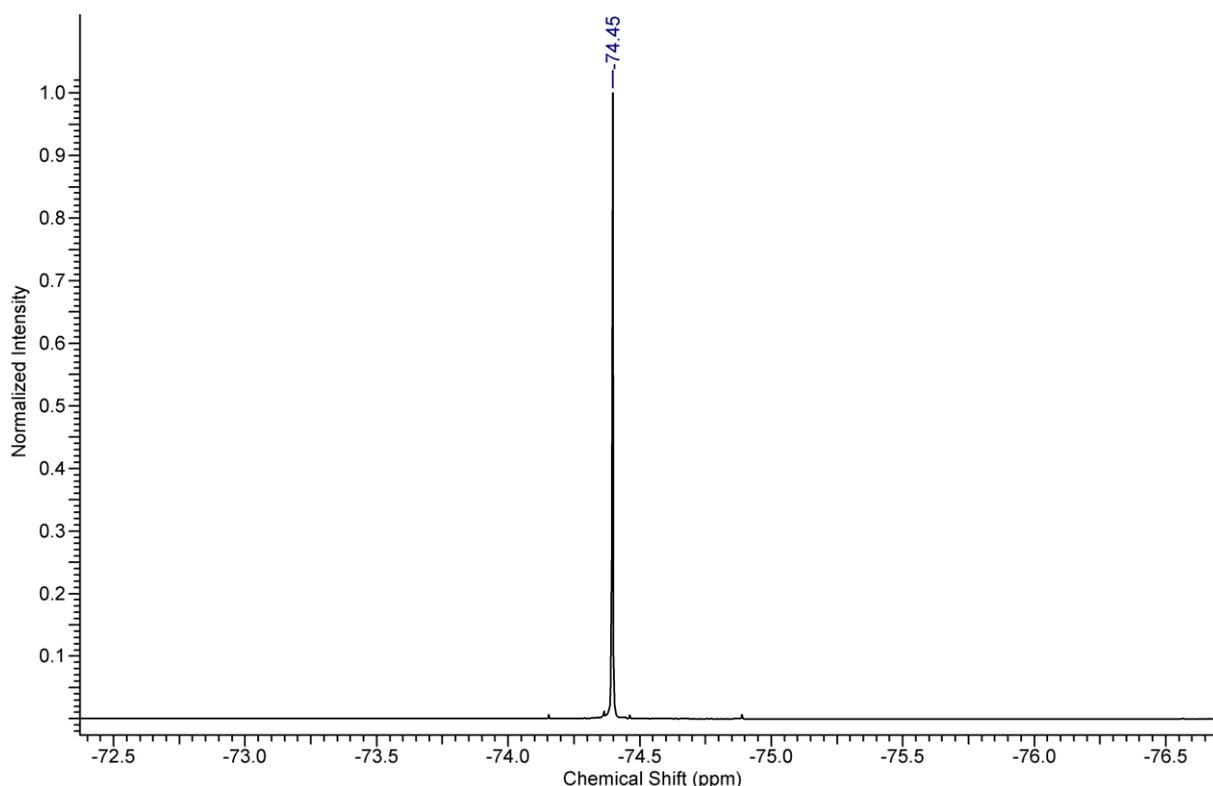


Abbildung 32. ^{19}F -NMR Spektrum (377 MHz) **13** in Aceton- d_6 .

3.2.2 Spektroskopische Untersuchung von 1,3-Dihydroxypyrenen

Absorption und Emission in organischen Lösungsmitteln

Die spektroskopische Charakterisierung der beiden Dihydroxypyrene **11** und **13** erfolgt aufgrund der guten Löslichkeit beider Derivate in DMSO. Des Weiteren wird ein Vergleich zu den jeweiligen verwandten Hydroxypyrenen HPTS und Tris(2,2,2-trifluoroethyl)-8-hydroxypyren-1,3,6-trisulfonat (Verbindung **3a** von B. Finkler *et al.*)^[26] gezogen (Abbildung 33, Tabelle 8).

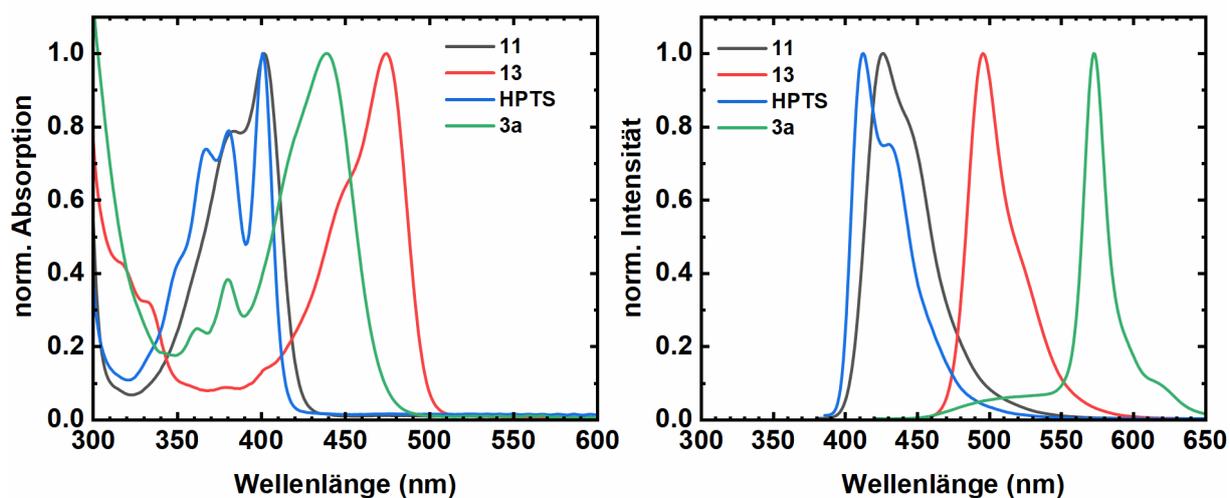
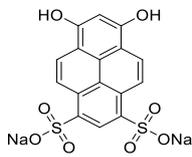
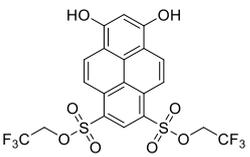
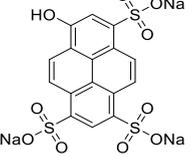
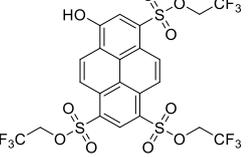


Abbildung 33. Absorptions-(links) und Fluoreszenzemissionsspektren (rechts) von **11** ($\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$), **13** ($\lambda_{\text{exc}} = 440 \text{ nm}$), HPTS ($\lambda_{\text{exc}} = 375 \text{ nm}$) und Tris(2,2,2-trifluoroethyl)-8-hydroxypyren-1,3,6-trisulfonat (**3a**) ($\lambda_{\text{exc}} = 410 \text{ nm}$) in DMSO.

Die Absorptionsmaxima der Verbindungen liegen zwischen $\lambda_{\text{abs,max}} = 401$ und 475 nm . Die Absorptionen (Abbildung 33, links) der fluorierten Moleküle sind im Vergleich zu den Banden der

jeweiligen freien Sulfonsäurederivate bathochrom verschoben (von $\lambda_{\text{abs,max}} = 402 \text{ nm}$ zu $\lambda_{\text{abs,max}} = 475 \text{ nm}$ bzw. $\lambda_{\text{abs,max}} = 401 \text{ nm}$ zu $\lambda_{\text{abs,max}} = 439 \text{ nm}$), was durch die Einführung der stärker elektronenziehenden Sulfonsäureester (Tabelle 2) bedingt ist.

Tabelle 8. Übersicht der spektroskopischen Kenngrößen von Hydroxy- und Dihydroxypyrenderivaten in DMSO

	 DHPDS, 11	 13	 HPTS	 3a^[26]
σ_m	0.12 0.30 (2x)	0.12 > 0.51 (2x)	0.30 (3x)	> 0.51 (3x)
σ_p	-0.37 0.35 (2x)	-0.37 > 0.65 (2x)	0.35 (3x)	> 0.65 (3x)
$\lambda_{\text{abs,max}}$ (nm)	402	475	401	439
$\lambda_{\text{em,max}}$ (nm)	427	496	413	573 (RO ⁻)
$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	1456	891	725	5327 (RO ⁻)

Im Gegensatz dazu führt eine formale Substitution der Hydroxylgruppe in 3er Position durch einen stärker elektronenziehenden Sulfonat-Rest zu einer Blauverschiebung der Absorptionsspektren (von $\lambda_{\text{abs,max}} = 402 \text{ nm}$ nach $\lambda_{\text{abs,max}} = 401 \text{ nm}$ bzw. $\lambda_{\text{abs,max}} = 475 \text{ nm}$ zu $\lambda_{\text{abs,max}} = 439 \text{ nm}$). Dieser Effekt ist jedoch bei den fluorierten Verbindungen wesentlich stärker ausgeprägt, was wahrscheinlich an den stärker elektronenziehenden Eigenschaften der Substituenten liegt. Verbindung **3a** muss im Gegensatz zu allen anderen Verbindungen noch mit wenig Trifluoressigsäure (TFA) versetzt werden, um eine vollständige Protonierung im Grundzustand zu gewährleisten.^[26]

Wie die Absorptionsbanden, so sind auch die Fluoreszenzemissionsbanden der fluorierten Verbindungen bathochrom zu den freien Sulfonaten verschoben (Abbildung 33, rechts). Obwohl sich HPTS und **13** in ihren Absorptionsmaxima kaum voneinander unterscheiden, ist das Maximum des Fluoreszenzemissionsspektrums von **13** mit $\lambda_{\text{em,max}} = 427 \text{ nm}$ rotverschoben zu HPTS ($\lambda_{\text{em,max}} = 413 \text{ nm}$). Demnach erfolgt etwa eine Verdopplung der Stokes-Verschiebung von $\Delta\nu = 725 \text{ cm}^{-1}$ (HPTS) auf $\Delta\nu = 1456 \text{ cm}^{-1}$ (DHPDS), was eine stärkere Änderung des Dipols durch elektronische Anregung von DHPDS und eine damit einhergehende stärkere Lösungsmittelrelaxation suggeriert.

Im Fluoreszenzemissionsspektrum von **3a** in DMSO erscheint neben einer schwachen Bande zwischen $\lambda_{\text{em}} = 450$ und 550 nm (ROH-Spezies)^[26] ein stark rotverschobener Peak bei $\lambda_{\text{em,max}} = 573 \text{ nm}$. Dieser kann der konjugierten Basenform (RO⁻) zugeordnet werden, welcher aus einem nahezu quantitativen Protonentransfer im angeregten Zustand resultiert.^[26] Da im Emissionsspektrum von **13** in DMSO lediglich eine Bande bei $\lambda_{\text{em,max}} = 496 \text{ nm}$ zu sehen ist, wird diese der ROH-Spezies zugeordnet. Dies erfolgt zum einen daher, dass durch die formale Substitution des elektronenziehenden Sulfonsäureesters durch eine eher elektronenschiebende Hydroxygruppe, eine verringerte Azidität für **13** gegenüber **3a** und damit ein erhöhter Anteil an ROH-Emission in DMSO erwartet wird. Zum anderen erfolgt diese Zuordnung aufgrund der etwa sechsfach geringeren spektralen Verschiebung der Emissionsbande nach Anregung von **13** im Vergleich zu **3a**. Demzufolge zeigt Verbindung **13** keine photoaziden Eigenschaften in DMSO.

Da sich eine exakte Lokalisierung des Emissionsmaximums der Säurespezies von **3a** als schwierig herausstellt, erfolgt ein weiterer Vergleich der beiden Verbindungen **13** und **3a** in Aceton (Abbildung 34, Tabelle 9). Dort wird der ESPT für diese Verbindung, aufgrund der geringeren Basizität des Lösungsmittels, fast vollständig unterbunden.^[26]

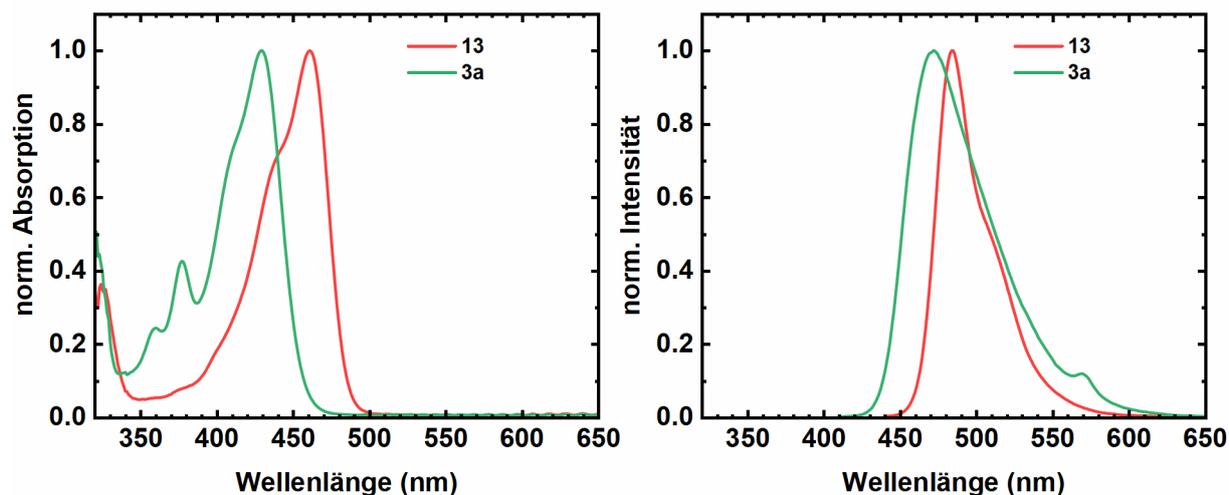
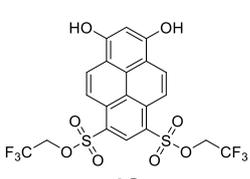
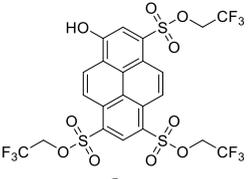


Abbildung 34. Absorptions- (links) und Fluoreszenzmissionsspektren (rechts) von **13** ($\lambda_{\text{exc}} = 430 \text{ nm}$) und **3a** ($\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$) in Aceton.

Wie in DMSO, so ist auch in Aceton das Absorptionsmaximum von **13** ($\lambda_{\text{abs,max}} = 461 \text{ nm}$) bathochrom zu dem von **3a** ($\lambda_{\text{abs,max}} = 429 \text{ nm}$) verschoben. Auch die Fluoreszenzemissionsbanden der ROH-Formen zeigen diese Tendenz, da das Emissionsmaximum von Verbindung **13** ($\lambda_{\text{em,max}} = 485 \text{ nm}$) bei einer höheren Wellenlänge als das von **3a** ($\lambda_{\text{em,max}} = 472 \text{ nm}$) zu finden ist. Die Spektren von **13** zeigen jedoch eine halbierte Stokes-Verschiebung gegenüber **3a**. Die schwache Emissionsbande der konjugierten Base, wie sie im Spektrum von **3a** bei $\lambda_{\text{em}} = 570 \text{ nm}$ zu sehen ist^[26], bleibt bei der Fluoreszenzemission von **13** aus, was ein weiterer Hinweis auf eine verringerte Azidität des Dihydroxypyrens ist.

Tabelle 9. Übersicht der spektroskopischen Kenngrößen von **13** und **3a** in Aceton

	 13	 3a
σ_m	0.12	> 0.51
σ_p	-0.37	> 0.65
$\lambda_{\text{abs,max}} \text{ (nm)}$	461	429
$\lambda_{\text{em,max}} \text{ (nm)}$	485	472
$\Delta\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	1073	2124

Absorptionstiteration

Die Bestimmung der Grundzustandsazidität von **11** erfolgt nach einer Absorptionstiteration, wobei der pH-Wert mit verschiedenen pH-Pufferlösungen eingestellt wird. In Abbildung 35, links ist die Umwandlung dreier Absorptionsbanden in Abhängigkeit des pH-Wertes dargestellt.

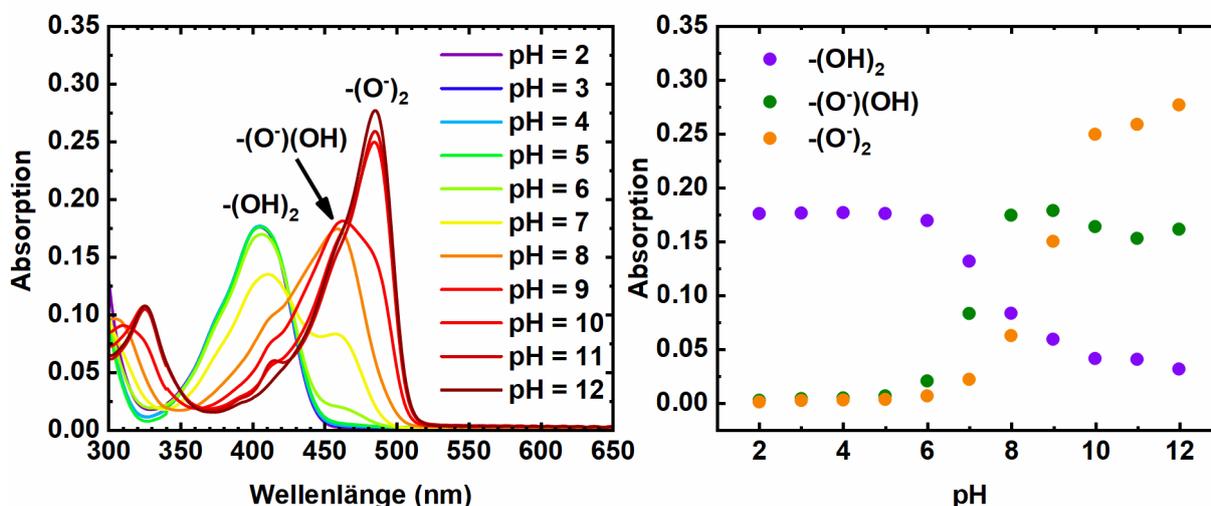


Abbildung 35. Absorptionstiteration und Abhängigkeit der Absorption vom pH-Wert ($\lambda_{abs} = 405, 459$ bzw. 485 nm) von **11**.

Bei einem niedrigen pH-Wert ($pH \leq 5$) erscheint lediglich eine Bande bei $\lambda_{abs,max} = 405$ nm. Durch Erhöhung des pH-Werts wird diese zunächst in eine Bande mit $\lambda_{abs,max} = 459$ nm ($pH \approx 7-9$) umgewandelt, welche wiederum bei $pH \geq 9$ in eine Absorption mit $\lambda_{abs,max} = 485$ nm überführt wird. Die drei Banden könnten dabei den drei möglichen Protonierungsstufen der beiden OH-Gruppen von **11** zugeordnet werden. Aufgrund der vorliegenden pH-Werte wäre die vollständig protonierte Spezies $-(OH)_2$ dem energetisch höchsten und die vollständig deprotonierten Form $-(O^-)_2$ dem energetisch geringsten Übergang zuzuordnen. Der Übergang bei $\lambda_{abs,max} = 459$ nm wäre damit die Absorption der einfach deprotonierten Verbindung $-(O^-)(OH)$.

Abbildung 35, rechts verdeutlicht, dass die Prozesse zum großen Teil simultan zueinander ablaufen, was eine genaue Bestimmung der einzelnen pK_a -Werte erschwert. Die Bestimmung erfolgt hierbei nur über die vollständig protonierte und vollständig deprotonierte Spezies, da die Absorption der Zwischenstufe größtenteils mit den jeweiligen Absorptionen der anderen Spezies überlappt. Hierzu wird die Absorption A bei $\lambda_{abs,max}$ für jeden pH-Wert verwendet, um das Molenbruchverhältnis R separat für die beiden Spezies nach Gleichung (2) zu berechnen. Nach Auftragung von R gegen den pH-Wert (Abbildung 36) erfolgt eine Anpassung mit Gleichung (3) für die $(OH)_2$ -Spezies bzw. (4) für die (O_2^-) -Spezies.^[62]

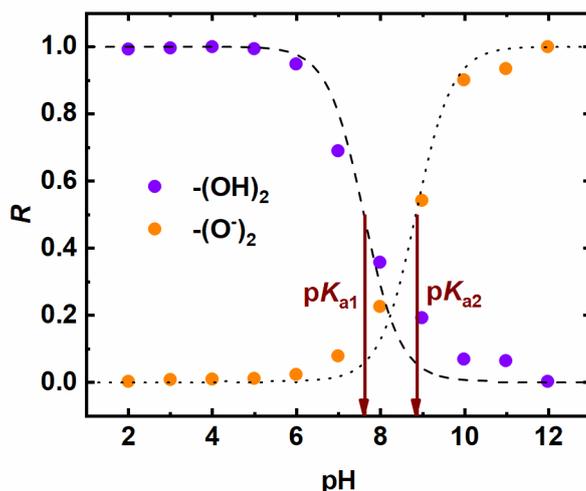


Abbildung 36. Titrationskurve ($\lambda_{\text{abs}} = 405$ bzw. 485 nm) von **11** mit $R^2 = 0.93$ ($-(\text{OH})_2$) bzw. 0.92 ($-(\text{O}^-)_2$).

Die Lage der Wendepunkte auf der Abszisse ergeben dabei $\text{pK}_{\text{a}1} = 7.6 \pm 0.1$ und $\text{pK}_{\text{a}2} = 8.9 \pm 0.1$. Im Vergleich zu den von H. Kermis *et al.* bestimmten pK_{a} -Werten ($\text{pK}_{\text{a}1} = 7.03$ und $\text{pK}_{\text{a}2} = 9.05$)^[230] fällt auf, dass die beiden $\text{pK}_{\text{a}2}$ -Werte in guter Übereinstimmung stehen, wohingegen es bei den beiden $\text{pK}_{\text{a}1}$ zu einer höheren Diskrepanz kommt. Die beiden Aziditätsbestimmungsmethoden sind dabei sehr ähnlich, wobei H. Kermis *et al.* bei der Auftragung das Extinktionsverhältnis beider Spezies anstelle das jeder Spezies separat für sich verwendet. Im Vergleich zur Azidität des analogen HPTS ($\text{pK}_{\text{a}} = 7.3$)^[26] scheint der hier bestimmte $\text{pK}_{\text{a}1}$ von **11** wahrscheinlicher, da formal gesehen einer der stark elektronenziehenden Substituenten in HPTS durch die schwächere OH-Gruppe ausgetauscht ist, wodurch für **11** eine leicht geringere Azidität zu erwarten ist.

Nach der Deprotonierung der ersten OH-Gruppe entsteht die noch weniger elektronenziehende O^- -Gruppe, wodurch die Azidität der zweiten Hydroxylfunktion weiter herabgesetzt wird. Die beiden Kurven schneiden sich hier bei $R \approx 0.19$, also nicht beim Molenbruchverhältnis von $R = 0.5$, da hier keine 1:1-Umsetzung abgebildet wird.

Die Absorptionstitration für **13** (Abbildung 37, links) ergibt nur zwei sichtbare Banden, welche sich bei $\lambda \approx 480$ nm schneiden. Die Banden können, aufgrund des Umfangs der vorliegenden pH-Werte, der vollständig protonierten ($\lambda_{\text{abs,max}} = 450$ nm) und komplett deprotonierten Spezies ($\lambda_{\text{abs,max}} = 518$ nm) zugeordnet werden. Eine einfach deprotonierte Spezies wird demnach nicht beobachtet. Diese könnte beispielsweise nur in einem geringen Maß auftreten und dabei unter den Absorptionsbanden der beiden anderen Spezies liegen. Analog zu **11** werden die Molenbrüche R gegen den pH-Wert aufgetragen, wobei $\text{pK}_{\text{a}1} = 7.0 \pm 0.1$ und $\text{pK}_{\text{a}2} = 7.2 \pm 0.1$ erhalten wird (Abbildung 37, rechts).

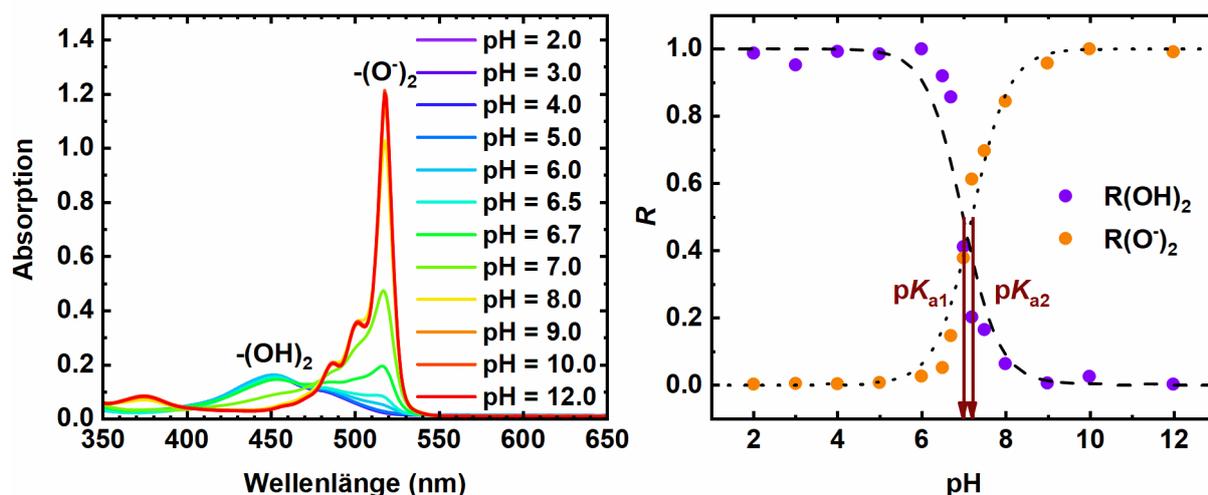


Abbildung 37. Absorptionstiteration und dazugehörige Titrationskurve ($\lambda_{abs} = 450$ bzw. 518 nm) von **13** mit $R^2 = 0.95$ ($-(OH)_2$) bzw. 0.98 ($-(O^-)_2$).

Die beiden pK_a -Werte liegen so nahe beieinander, dass sie unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen nicht mehr voneinander zu unterscheiden sind. Das bedeutet, dass der Protonierungszustand der einen OH-Gruppe die Azidität der anderen nicht signifikant beeinflusst und die Verbindung in einem Schritt zwei Protonen simultan an die Umgebung abgibt. Die beiden Kurven schneiden sich bei $R \approx 0.48$, was ebenfalls bedeutet, dass die Reaktion nahezu als eine 1:1 Umsetzung angesehen werden kann.

Fluoreszenztiteration

Im Fluoreszenzemissionsspektrum von **11** (Abbildung 38, links, $\lambda_{exc} = 305$ nm) ist bei niedrigen pH-Werten ($pH < 3$) eine Bande mit $\lambda_{em,max} = 457$ nm zu sehen, welche in einem Bereich von $pH = 3$ bis 8 in eine rotverschobene Fluoreszenzbande mit $\lambda_{em,max} = 500$ nm umgewandelt wird. Bei ($pH > 8$) wird eine bathochrome Verschiebung und eine Verringerung der Fluoreszenzintensität dieser Bande beobachtet. Obwohl in der Absorption deutlich drei unterschiedliche Spezies erkennbar sind, erscheinen im Emissionsspektrum lediglich zwei Banden. Die Bande bei sehr hohen pH-Werten wird dabei der $(O^-)_2$ -Spezies zugeordnet, da diese, wie in der Absorption gezeigt, oberhalb von $pH = 9$ bereits im Grundzustand dominiert. Die Bande bei geringeren pH-Werten kann der $(OH)_2$ -Spezies zugeschrieben werden, da Verbindung **11** weniger azide sein sollte als HPTS ($pK_a^* = 1.4$).^[15] Die Fluoreszenzemission der $(O^-)(OH)$ -Spezies könnte zum einen nicht sichtbar sein, weil sie aufgrund einer simultanen Abspaltung der beiden Protonen der $(OH)_2$ -Spezies nicht gebildet wird. Dies würde bedeuten, dass die beiden pK_a^* -Werte für die beiden Spezies näher beieinanderliegen würden als die Aziditäten des Grundzustands. Zum anderen könnte die $(O^-)(OH)$ -Fluoreszenz aufgrund einer geringeren Fluoreszenzquantenausbeute nicht sichtbar sein, was ein Indiz dafür wäre, dass die angeregte Spezies vorwiegend über strahlungslose Prozesse in den elektronischen Grundzustand zurückgelangt. Dies könnte beispielsweise durch einen über Wasserstoffbrückenbindungen stattfindender Protonentransfer zwischen der OH- und der O^- -Gruppe induziert werden. Denkbar wäre auch ein intermolekularer Protonentransfer zwischen zwei $(O^-)(OH)$ -Molekülen. Ein ähnliches intramolekulares Phänomen ist bereits für 1-Hydroxypyren-2-carbaldehyd (Abbildung 39, links) bekannt, welches nach Anregung in den S_1 -Zustand das Proton an die benachbarte Carbonylgruppe abgeben kann und dabei in den Triplettzustand T_2 gelangt und folglich seine fluoreszierenden Eigenschaften verliert.^[231] Im Gegensatz dazu fluoresziert das analoge 1-Methoxypyren-2-carbaldehyd (Abbildung 39, links).

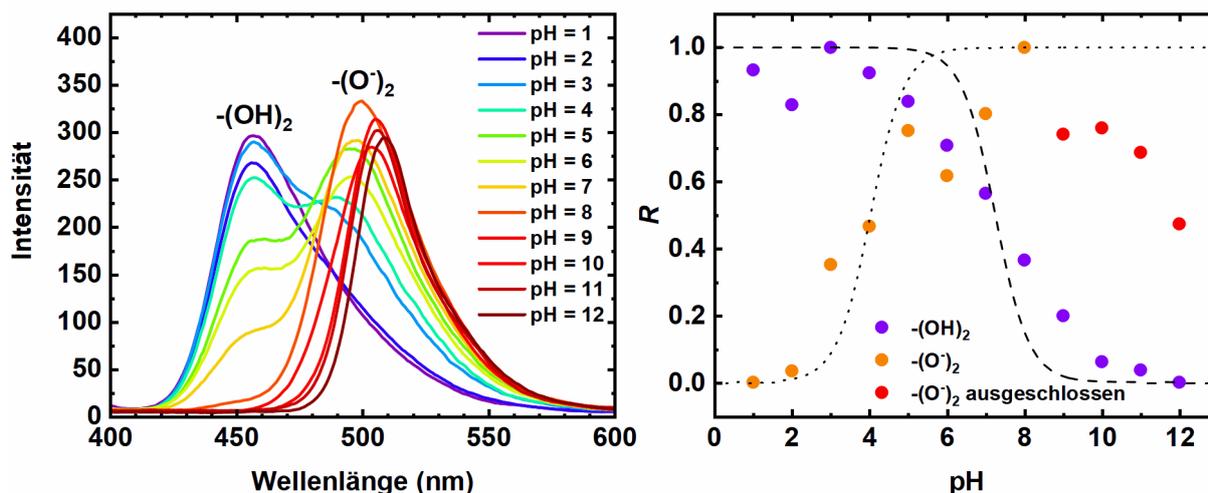


Abbildung 38. Absorptionskorrigierte Fluoreszenztitration ($\lambda_{\text{exc}} = 305 \text{ nm}$) und dazugehörige Titrationskurve ($\lambda_{\text{em}} = 457 \text{ bzw. } 500 \text{ nm}$) von **11** mit $R^2 = 0.87$ $-(\text{OH})_2$ bzw. 0.70 $-(\text{O}^-)_2$.

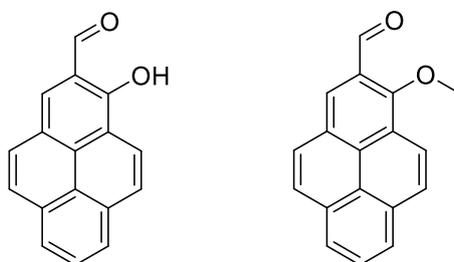


Abbildung 39. 1-Hydroxypyren-2-carbaldehyd (links) und 1-Methoxypyren-2-carbaldehyd (rechts).

Ein solch intramolekularer Prozess wäre für **11** jedoch weniger wahrscheinlich, da die beiden Funktionen einen größeren Abstand besitzen und damit womöglich auf einen Protonentransfer über das Lösungsmittel angewiesen sind. Ein intermolekularer Protonentransfer zwischen zwei angeregten Molekülen könnte zwar über Lösungsmittelmoleküle stattfinden, ist jedoch davon abhängig, dass sich zwei angeregte Moleküle innerhalb der Lebenszeit des angeregten Zustands (i. d. R. wenige Nanosekunden) und einem μM -Konzentrationsbereich aufeinandertreffen und damit als weniger wahrscheinlich anzusehen.

Zur Bestimmung des pK_a^* -Wertes wird analog zur Absorptionstitration verfahren, wobei die Absorption durch die Fluoreszenzintensität in Gleichung (2) ersetzt wird. Abbildung 38, rechts zeigt, dass sich keine der beiden Messverläufe in ausreichender Art und Weise mit Gleichung (3) bzw. (4) beschreiben lassen. Während die Abnahme der $(\text{OH})_2$ -Spezies eher einem flacheren, linearen Verlauf ähnelt, kann für die Zunahme der vollständig deprotonierten Spezies kein klarer Kurvenverlauf beobachtet werden. Aus diesem Grund erfolgt keine weitere rechnerische bzw. graphische Bestimmung des pK_a^* -Wertes. Dennoch kann qualitativ eine deutliche Zunahme der Azidität von **11** durch elektronische Anregung beobachtet werden, denn während die Fluoreszenzintensität der $(\text{OH})_2$ -Spezies in einem Bereich von $\text{pH} = 1$ bis 6 um etwa 50 % deutlich abnimmt, verbleibt die Absorption der gleichen Spezies bis $\text{pH} = 6$ nahezu konstant.

Bei Anregung der $(\text{OH})_2$ -Spezies von **13** mit $\lambda_{\text{exc}} = 420 \text{ nm}$ (Abbildung 40, links) werden in einem Bereich von $\text{pH} = 1$ bis 6 zwei Fluoreszenzbanden mit geringer Intensität erhalten. Das Verhältnis der beiden Banden zeigt eine pH-Abhängigkeit, wobei die rotverschobene Spezies mit $\lambda_{\text{em,max}} = 525 \text{ nm}$ gegenüber der Spezies mit $\lambda_{\text{em,max}} = 494 \text{ nm}$ bei höheren pH-Werten dominiert. Außerhalb dieses pH-Bereichs kann bei dieser Anregungswellenlänge keine Fluoreszenzemission beobachtet werden. Jedoch ist bei

Anregung der Probe mit $\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ nm}$ (Abbildung 40, rechts) eine wesentlich deutlichere Fluoreszenzemissionsbande in einem breiten pH-Bereich sichtbar.

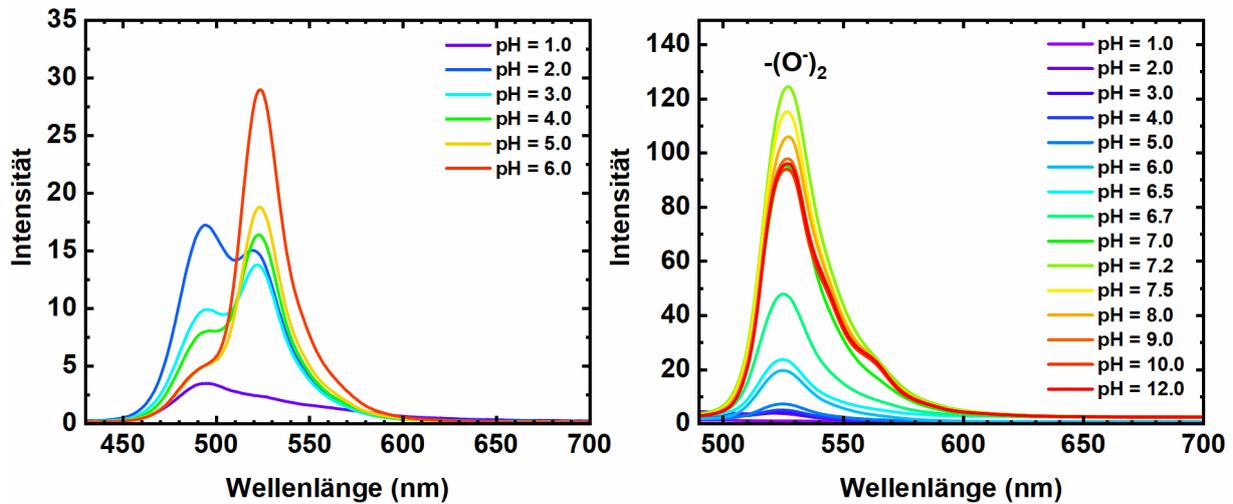


Abbildung 40. Fluoreszenztitration ($\lambda_{\text{exc}} = 420 \text{ nm}$, links und $\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ nm}$, rechts) von **13**.

Erneut befindet sich das Emissionsmaximum der Bande bei $\lambda_{\text{em,max}} = 525 \text{ nm}$, was dafür spricht, dass es sich um die gleiche Spezies handelt wie die Rotverschobene aus Abbildung 40, links. Aufgrund der vorliegenden pH-Verhältnisse wird diese Bande der vollständig deprotonierten Spezies von **13** zugeordnet. Bei der Bande mit $\lambda_{\text{em,max}} = 494 \text{ nm}$ kann es sich demnach entweder um die $(\text{OH})_2$ -Spezies oder um die einfach deprotonierte Spezies handeln. Da es zu keinen Sättigungseffekten im Säuren bezüglich der Fluoreszenzintensität der Spezies wie bei **11** kommt, sondern sich diese eher wie eine Zwischenstufe verhält, handelt es sich bei dieser Bande womöglich um die Fluoreszenz der einfach deprotonierten Spezies. In Lösungen mit höherer Azidität ($H_0 < 0$) kann jedoch keine Fluoreszenzemission beobachtet werden.

Bezüglich der Fluoreszenzintensität in neutral-alkalischer Lösung ist auffällig, dass diese zunächst mit steigendem pH-Wert zunimmt, jedoch ab $\text{pH} > 7$ wieder abnimmt. Durch das Auftragen von R gegen den pH-Wert (Abbildung 41) wird dies nochmals verdeutlicht, wobei sich die Abnahme der Fluoreszenz einer Intensität von etwa 75 % der Maximalen annähert.

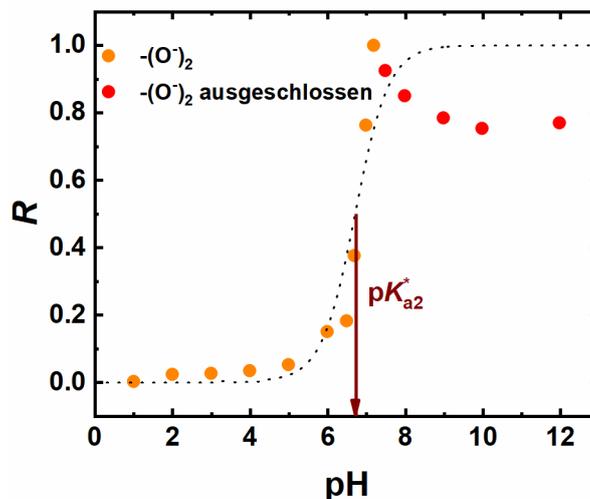


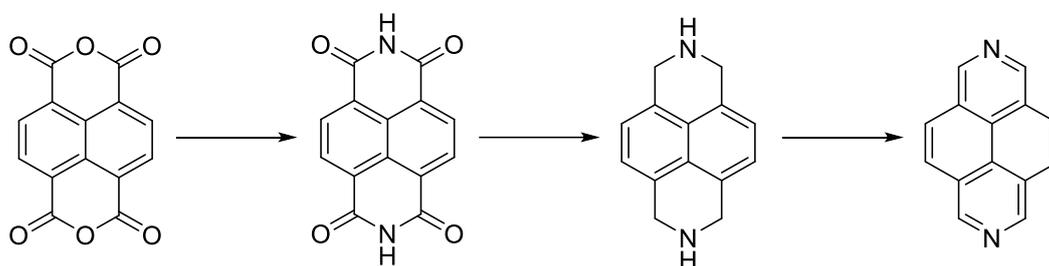
Abbildung 41. Titrationskurve ($\lambda_{\text{em}} = 527 \text{ nm}$) von DM123 mit $R^2 = 0.89$.

Es erfolgt eine Anpassung der Titrationskurve an die Daten nach Gleichung (4), wobei die Messpunkte, die die Abnahme der Intensität bei hohen pH-Werten zeigen (rote Punkte), hierfür ausgeschlossen wurden. Aus dem Wendepunkt der Kurve wird $pK_{a2}^* = 6.7 \pm 0.1$ erhalten, wobei dieser aufgrund der fehlenden Sättigung bei hohen pH-Werten zu leicht geringeren Werten verschoben ist. Somit unterscheiden sich die pK_a -Werte zur Bildung der $(O^-)_2$ -Spezies von **13** im S_0 und S_1 um weniger als eine Größenordnung, womit hier die Anregung lediglich einen geringen Einfluss auf die Deprotonierungsreaktion zu haben scheint.

3.3 Superphotosäuren auf Basis von heterozyklischen Pyrenderivaten

3.3.1 Synthese von 2,7-Diazapyren

Übersicht zur Syntheseplanung

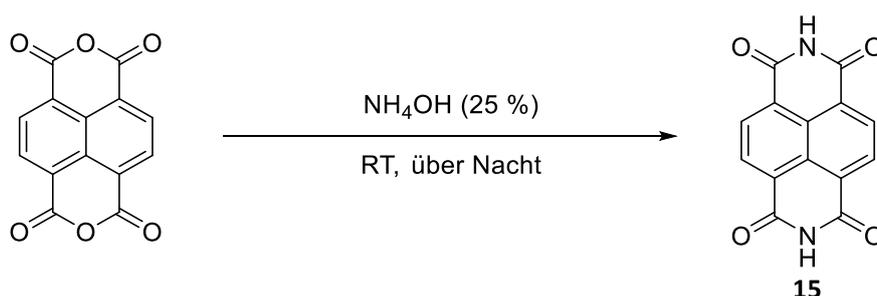


Schema 33. Syntheseplanung von 2,7-Diazapyren.

Die Darstellung von 2,7-Diazapyren soll nach einer veröffentlichten Vorschrift von C. Sotiriou-Leventis und Z. Mao erfolgen.^[232] Ausgehend von Naphthalintetracarbonsäuredianhydrid verläuft die dreistufige Synthese über das analoge Naphthalintetracarbonsäurediimid (**15**) und anschließender Reduktion zum 1,2,3,6,7,8-Hexahydro-2,7-diazapyren (**16**). Diese Verbindung wird schließlich zum 2,7-Diazapyren oxidiert.

Synthese von Naphthalintetracarbonsäurediimid (**15**)

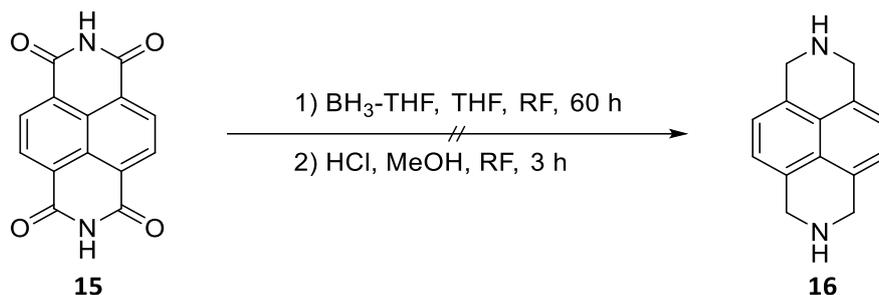
Das Diimid **15** wird nach Schema 34 als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 92 % erhalten.^[232]



Schema 34. Synthese von Naphthalintetracarbonsäurediimid (**15**).

Charakterisierung

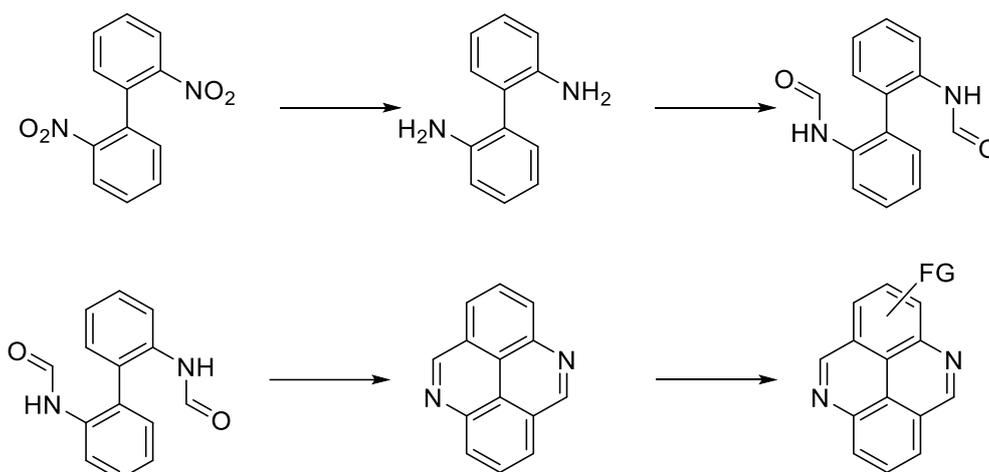
Das erhaltene Produkt konnte weder in $CDCl_3$, $MeOH-d_4$, $Aceton-d_6$, $DMSO-d_6$ oder anderen gängigen NMR-Lösungsmitteln ausreichend gelöst werden, weswegen keine Aufnahme von NMR-Spektren erfolgt. Da der hohe Schmelzpunkt der erhaltenen Verbindung (>350 °C) den Beobachtungen aus der Literatur^[232] entspricht, wird die Verbindung ohne weitere Charakterisierung weiter umgesetzt.

Synthese von 1,2,3,6,7,8-Hexahydro-2,7-diazapyren (**16**)Schema 35. Synthese von 1,2,3,6,7,8-Hexahydro-2,7-diazapyren (**16**).

Verbindung **15** wird unter Schutzgasatmosphäre in wasserfreiem THF suspendiert, vorsichtig mit Boran-THF-Komplex versetzt und zum Rückfluss erhitzt (Schema 35). Die zu Beginn gelbe Suspension verfärbt sich nach 60 Stunden orange. Bei 0 °C wird langsam Methanol zur Reaktionsmischung hinzugegeben und für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, um das überschüssige Reduktionsmittel zu deaktivieren. Durch tropfenweise Zugabe von 6 M HCl Lösung kommt es zu starkem Schäumen des Gemisches, welches anschließend drei Stunden erneut zum Rückfluss erhitzt wird, um das gewünschte Diamin als Diammoniumverbindung freizusetzen. Die nun braune Reaktionsmasse wird mit gesättigter Natriumcarbonat-Lösung versetzt, um die Ammoniumfunktionen zu deprotonieren, bis ein höherer pH-Wert als pH = 10 erhalten wird. Nachdem sämtliches Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wird, erfolgt eine Soxhlet-Extraktion des braunen Rückstands mit siedendem Benzol. Die Zielverbindung **16** kann, anders als in der Literatur^[232] beschrieben, nicht nach einwöchiger Extraktionsprozedur im Extrakt isoliert oder nachgewiesen werden. Auch eine Soxhlet-Extraktion mithilfe von höhersiedendem Toluol liefert kein isolierbares Produkt **16**. In beiden Fällen wird lediglich ein Substanzgemisch aus einer hohen Anzahl an Verbindungen erhalten.

3.3.2 Synthese von 4,9-Diazapyren

Übersicht zur Syntheseplanung



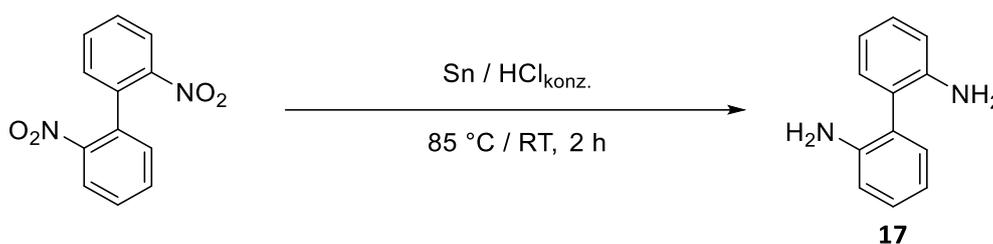
Schema 36. Übersicht zur Synthese und Funktionalisierung von 4,9-Diazapyren.

Die Synthese des chromophoren Systems soll durch einen vierstufigen Prozess (Schema 36) ausgehend vom kommerziell erhältlichen 2,2'-Dinitro-1,1'-biphenyl erfolgen. Alle Teilschritte der im Folgenden beschriebenen Methoden wurden aus der Literatur entnommen und zum Teil modifiziert. Bei den

Syntheseschritten handelt es sich um eine Reduktion der Nitrogruppen zum Amin^[233,234], welches daraufhin ins Formamid^[235] umgewandelt wird. Zuletzt erfolgt eine Cyclisierungsreaktion^[235,236] zum 4,9-Diazapyren mit anschließender Funktionalisierung. Ein möglicher Nachteil dieser Syntheseplanung ist eine selektive Funktionalisierung des 4,9-Diazapyrens. Mithilfe klassischer Substitutionsreaktionen (Sulfonierung und Bromierung) an aromatischen Systemen sind prinzipiell unterschiedliche Substitutionsmuster zu erwarten, was eine Isolierung einzelner Produkte erschweren kann.

Synthese von [1,1'-Biphenyl]-2,2'-diamin (**17**)

Die Synthese von [1,1'-Biphenyl]-2,2'-diamin (**17**) basiert auf der Kombination der veröffentlichten Methoden von S. von Niementowski^[233] und T. Macrae *et al.*^[234] (Schema 37). Die Verbindung wird mit einer Ausbeute von 97 % als beiger Feststoff erhalten.



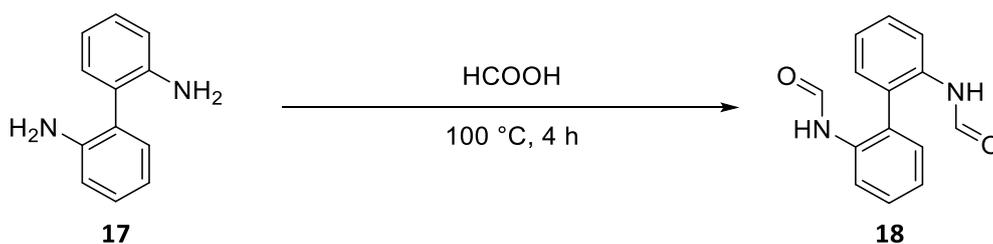
Schema 37. Synthese von [1,1'-Biphenyl]-2,2'-diamin (**17**).

Charakterisierung

Sowohl das ¹H- als auch das ¹³C-NMR Spektrum von **17** stimmen mit denen aus der Literatur bekannten Spektren überein (siehe Anhang, Abbildung 159 und Abbildung 160).^[237]

Synthese von N,N'-([1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)diformamid (**18**)

Die Synthese von N,N'-([1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)diformamid (**18**) wird nach einer von J. Cook *et al.*^[235] veröffentlichten Kondensationsmethode durchgeführt (Schema 38). Der bei der Synthese erhaltene weiße Rückstand wird ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt verwendet. Die auf die Masse des Rohprodukts bezogene, maximal erhaltene Ausbeute beträgt 63 %. Aufgrund der Ergebnisse der Folgereaktion (Synthese von **19**) kann hier zudem von einer minimalen Ausbeute von 59 % ausgegangen werden (siehe Synthese von 4,9-Diazapyren).



Schema 38. Synthese von N,N'-([1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)diformamid (**18**).

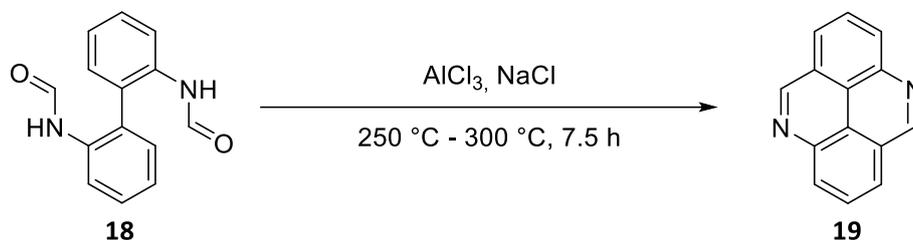
Charakterisierung

Die ¹H- und ¹³C-NMR Spektren von **18** sind vor allem durch viele Verunreinigungen geprägt (siehe Anhang, Abbildung 163 und Abbildung 164). Diese konnten nicht, wie in der Literatur^[235] beschrieben, durch Umkristallisation in wenig Ethanol entfernt werden. Da die Existenz von **18** durch das Auftreten der Masse-Ladungsverhältnisse $m/z = 185.1$ Da $[\text{M}+\text{H}^+-2\text{CO}]^+$, $m/z = 212.9$ Da $[\text{M}+\text{H}^+-\text{CO}]^+$, $m/z = 240.6$ Da $[\text{M}+\text{H}^+]^+$ und $m/z = 263.0$ Da $[\text{M}+\text{Na}^+]^+$ im Massenspektrum (ESI⁺) (siehe Anhang, Abbildung 165) und zudem durch die erfolgreiche Folgereaktion (siehe Synthese von 4,9-Diazapyren)

bestätigt wurde, wurde auf eine weitere Isolierung und Charakterisierung verzichtet. Ein ähnliches Vorgehen beschreibt H. Klaasen *et al.* bei der Synthese von Diazapyrenderivaten.^[238]

Synthese von 4,9-Diazapyren (19)

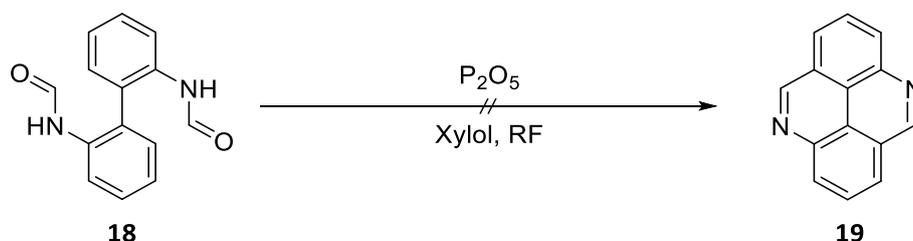
Als Grundlage für die Synthese von 4,9-Diazapyren (19) dient eine Veröffentlichung von R. Robbins^[236] (Schema 39), wobei ein gelber Feststoff in einer Ausbeute von 93 % erhalten wird.



Schema 39. Synthese von 4,9-Diazapyren (19).

Bei der Methode handelt es sich um eine Ringschlussreaktion, bei der das Aluminiumchlorid als Lewis-Säure an den Sauerstoff koordiniert. Das dadurch positivierte Carbonyl-Kohlenstoffatom kann anschließend von den π -Elektronen des gegenüberliegenden Phenylrings intramolekular angegriffen werden. Nach Kondensation kommt es zur Ausbildung des heterozyklischen Ringsystems.^[236] Aluminiumchlorid könnte neben seiner Funktion als Lewis-Säure noch als wasserentziehendes Mittel fungieren, was eine Kondensationsreaktion begünstigen würde. Natriumchlorid wird benötigt, um den Schmelzpunkt der Reaktionsmischung von etwa 800 °C (100 % Aluminiumchlorid) auf ca. 100 °C herabzusetzen.^[239]

Die Verwendung von Phosphorpentoxid als wasserentziehendes Mittel in siedendem, technischen Xylol (Schema 40, unten), wie es bei der gleichartigen Synthese von 4-Azapyren beschrieben wird^[235], führt jedoch auch nach zwei Tagen zu keiner Umsetzung des Edukts. Ein Grund dafür könnte die im Vergleich zur Salzschnmelze geringen Reaktionstemperatur von ca. 140 °C des refluxierenden Xylol-Isomerengemisches sein.



Schema 40. Cyclisierungsreaktionen mit Phosphorpentoxid in siedendem Xylol-Isomerengemisch.

Charakterisierung

Verbindung 19 gehört zur Punktgruppe C_{2h} und zeigt dadurch einen halben Signalsatz in den NMR-Spektren. Im ¹H-NMR Spektrum (Abbildung 42) ist somit ein Singulett ($\delta = 9.80$ ppm) für die beiden H-Atome an den Positionen 4 und 10 zu finden. Dieser Peak zeigt die höchste chemische Verschiebung der im Molekül vorhandenen Protonen, aufgrund der direkten Nachbarschaft zum elektronenziehenden Stickstoffatom. Die Wasserstoffatome an den Positionen 1 und 6 bzw. 3 und 8 erscheinen als zwei Dupletts bei $\delta = 8.64$ und 8.60 ppm. Sie zeichnen sich durch ihre Kopplung mit den beiden Protonen 2 und 7 aus, weswegen diese wiederum als ein Dublett von Dubletts bei $\delta = 8.35$ ppm erscheinen. Aufgrund der gleichstarken Kopplung, von jeweils $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ MHz, ähnelt das Dublett von Dubletts-Signal eher einer Triplet-Aufspaltung.

Das ^{13}C -NMR Spektrum (Abbildung 43) von **19** zeigt sieben Peaks, welche alle im aromatischen Bereich der chemischen Verschiebung zu finden sind. Über zweidimensionale NMR-Spektroskopie können die Peaks bei $\delta = 141.24$, 124.85 und 119.38 ppm den sechs quartären C-Atomen zugewiesen werden. Das Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 154.68$ ppm gehört zu den Kohlenstoffatomen C4 und C10, da es eine C-H-Kopplung mit dem Singulett des ^1H -NMR Spektrum aufweist (siehe Anhang, Abbildung 168). Auf die gleiche Art und Weise können die Peaks mit $\delta = 129.58$ und 126.03 ppm den Atomen C1 und C6 bzw. C3 und C8 zugeordnet werden. Die Kohlenstoffe C2 und C7 erzeugen demnach das Signal bei $\delta = 129.58$.

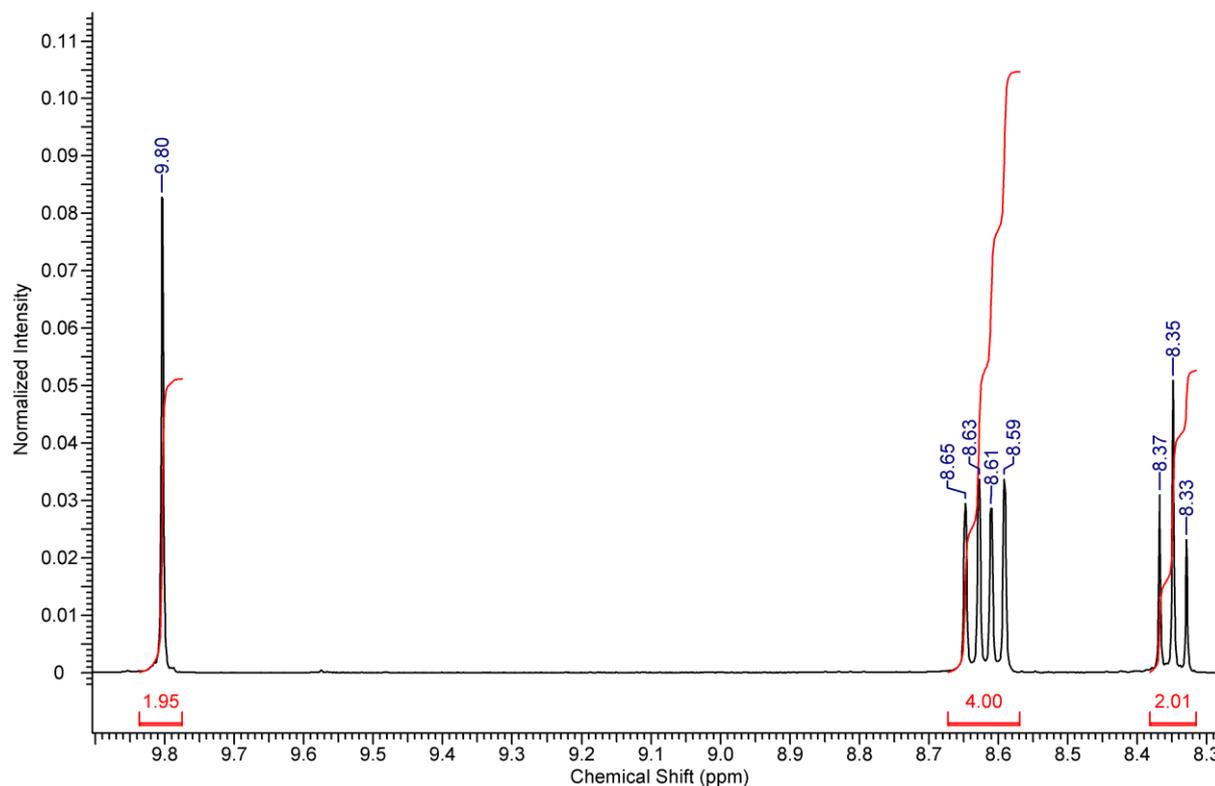


Abbildung 42. ^1H -NMR Spektrum (400 MHz) von **19** in DMSO-d_6 .

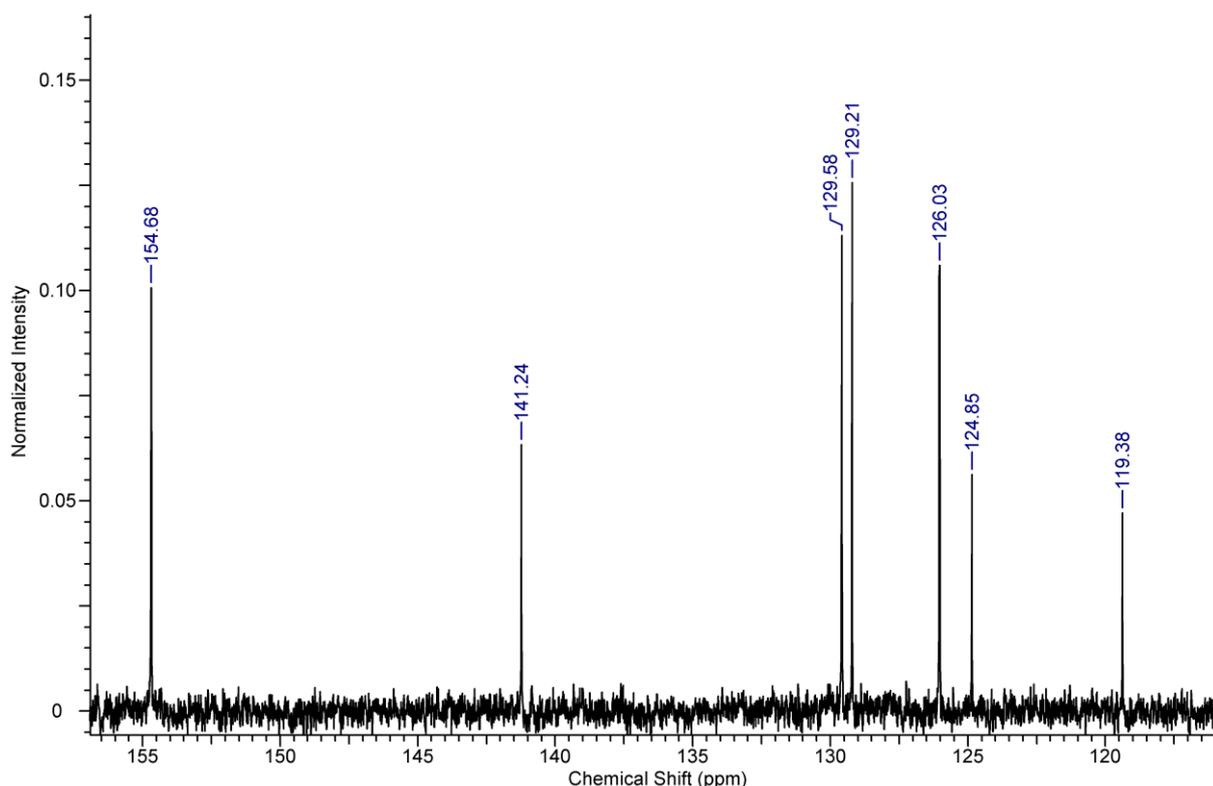
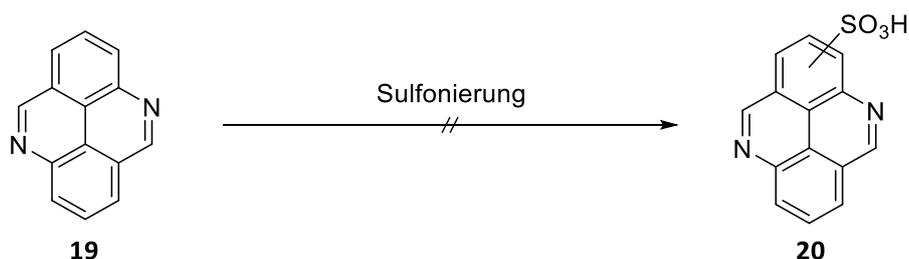


Abbildung 43. ¹³C-NMR Spektrum (100 MHz) von **19** in DMSO-d₆.

Die NMR-Spektren belegen den Erhalt des nicht vollständig charakterisierten Edukts **18** in der zuvor beschriebenen Synthesemethode (siehe Synthese von N,N'-([1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)diformamid). Die minimal anzunehmende Ausbeute der Synthese von **18** beträgt demnach 59 %, da sie sich aus der über die Masse erhaltenen maximalen Ausbeute des Rohprodukts **18** (63 %) und der hier bestimmten Ausbeute von **19** (93 %) ergibt.

Funktionalisierung von 4,9-Diazapyren

Zur Einführung einer funktionellen Gruppe wird das 4,9-Diazapyren zwei unterschiedlichen Sulfonierungsmethoden unterzogen (Schema 41).



Schema 41. Sulfonierung von **19**.

Zum einen wird die klassische Sulfonierung von Pyren^[215,218], welche durch freies SO₃ in *Oleum 65* kontrolliert wird, auf Verbindung **19** übertragen. Zum anderen soll die Einführung auf Basis von Chlorsulfonsäure erfolgen, wie sie in der Funktionalisierung von Aminopyrenen bekannt ist.^[123,217] Verbindung **19** wird dabei jeweils in die unter Tabelle 10 angegebenen Sulfonierungsmedien bei Raumtemperatur eingetragen.

Tabelle 10. Reaktionsbedingungen zur Sulfonierung von **19**.

Sulfonierungsmethode	Temperatur	Beobachtung
HOSO ₂ Cl	60 °C – 110 °C	keine Reaktion
HOSO ₂ Cl	≥ 120 °C	Zersetzung
<i>Oleum 65</i> Na ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₄ konz.	60 °C – 110 °C	keine Reaktion
<i>Oleum 65</i> Na ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₄ konz.	≥ 120 °C	Zersetzung

Die bräunliche Mischung, welche eine schwach violette Fluoreszenzemission aufweist, wird auf 60 °C erhitzt und für eine Stunde bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Danach wird eine kleine Probe der Reaktionsmischung vorsichtig auf Eis gegeben, um das Sulfonierungsmittel zu hydrolysieren. Nach Neutralisation mit verdünnter Natriumhydroxid Lösung wird mit Dichlormethan extrahiert. Von der wässrigen und organischen Phase wird jeweils eine DC-Reaktionskontrolle auf Normal- und Umkehrphase durchgeführt. Dabei wird beobachtet, dass es zu keiner Umsetzung des Edukts gekommen ist, da bis auf den Fleck von Verbindung **19** keine weiteren Verbindungen auf den DC-Platten zu sehen sind. **19** zeigt somit eine enorme Stabilität gegenüber den Sulfonierungsreagenzien, was möglicherweise an der Protonierung eines oder beider Stickstoffatome im sauren Medium liegt. Eine dabei entstehende positive Ladung könnte die Elektronendichte des π -Elektronensystems so herabsetzen, dass ein elektrophiler Angriff erschwert wird. Um diesen zu begünstigen, wird die Temperatur der Reaktionsmischungen so lange in 10 °C-Schritten erhöht und jeweils für eine weitere Stunde gerührt, bis eine Temperatur von 150 °C erreicht wird. Dabei wird vor jeder neuen Temperaturerhöhung eine neue Probe entnommen und auf die gleiche Art und Weise analysiert. Bis zu einer Temperatur von 110 °C wird das gleiche Ergebnis beobachtet wie zuvor bei 60 °C. Ab einer Temperatur von etwa 120 °C verfärbt sich die bräunliche Lösung tiefschwarz. Es kann keine weitere Fluoreszenzemission festgestellt werden, die DC-Kontrolle zeigt zudem das vollständige Verschwinden des Edukts an. Stattdessen wird eine Vielzahl neuer nicht fluoreszierender Verbindungen beobachtet, die nicht voneinander getrennt und damit analysiert werden können. Aufgrund der hohen Zahl der entstehenden Produkte kann auf einen unselektiven Reaktionsverlauf des Gemisches geschlossen werden, wobei es möglicherweise zur Zersetzung des Edukts unter Verlust des π -Elektronensystems kommt, da keine weitere Fluoreszenz der Verbindung beobachtet werden kann.

Da bei keiner der Sulfonierungsmethoden eine geeignete Substitution bei **19** stattfindet, wird versucht das Molekül zu Bromieren (Schema 42, Tabelle 11). Die Reaktion soll möglichst in weniger stark aziden Medien durchgeführt werden, um eine Protonierung des heterozyklischen Systems zu vermeiden.

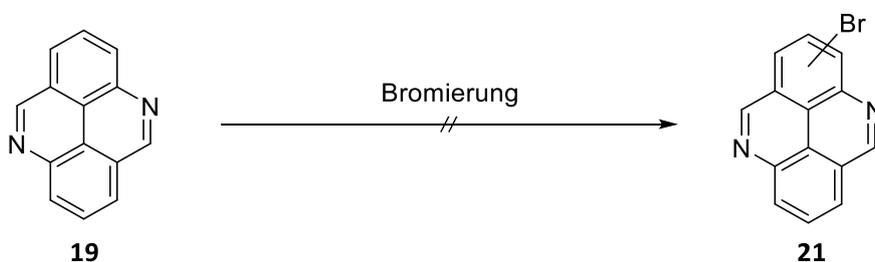
Schema 42. Bromierung von **19**.

Tabelle 11. Reaktionsbedingungen zur Bromierung von **19**.

Bromierungsmethode	Temperatur	Beobachtung
Br ₂ , HOAc MeOH / DCM	RT	unselektive Reaktion
NBS, HBF ₄ ·Et ₂ O MeOH / DCM	RT	unselektive Reaktion
NBS, HBF ₄ ·Et ₂ O MeOH / DCM	−20 °C	unselektive Reaktion
NBS, HBF ₄ ·Et ₂ O MeOH / DCM	−78 °C	keine Reaktion
NBS, HBF ₄ ·Et ₂ O MeOH / DCM	−78 °C → RT	unselektive Reaktion

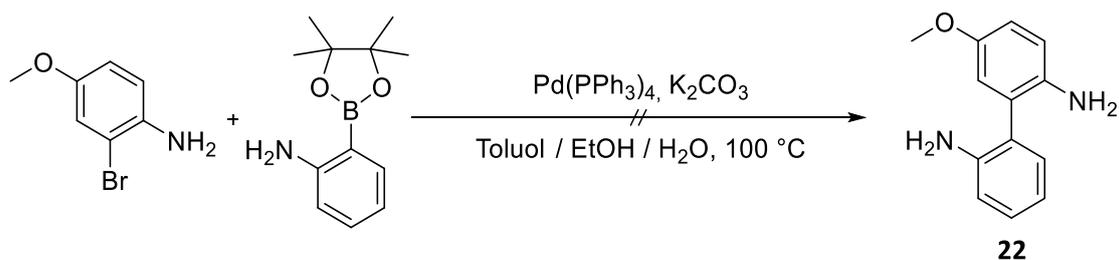
Dazu wird **19** in einem Methanol-Dichlormethan-Gemisch (1:1) gelöst und bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von Brom (1.1 Äq) in Essigsäure^[240] versetzt. Mit der ersten Tropfenzugabe wird die Ausbildung eines beigen Niederschlags beobachtet. Dieser wurde danach abgesaugt und mit dem Lösungsmittelgemisch gewaschen. Der beige Rückstand ist schwerlöslich in Aceton, THF und DMSO. Eine Analyse mittels DC ergibt eine Vielzahl von Produktverbindungen, die keine Fluoreszenzemission aufweisen und nicht isoliert werden konnten. Bei diesen Molekülen handelt es sich womöglich um Diazapyrenderivate mit unterschiedlichen Bromierungsmustern. Das Eintreten der schweren Löslichkeit und der Fluoreszenzlöschung durch die Bromatome ist ähnlich zur Mono- und Dibromierung von Pyrenol^[34,35,241]

Um eine höhere Selektivität zu erreichen, wird zudem eine mildere Bromierungsmethode von T. Oberhauser^[242] angewendet. Diese basiert auf N-Bromsuccinimid (NBS), welches sich unter Zusatz von Lewis-Säure (hier: HBF₄·Et₂O) für selektive Substitutionen am Aromaten eignet.^[35,241,242] Zur Lösung von **19** in einem Methanol-Dichlormethan-Gemisch (1:1) wird bei Raumtemperatur zunächst NBS (1.1 Äq.) hinzugefügt und anschließend tropfenweise mit Lewis-Säure versetzt. Wie auch bei der Bromierung mit Brom in Essigsäure wird der sofortige Eintritt des Niederschlags beobachtet. Die Ergebnisse der beiden DC-Analysen sind identisch. Auch bei einer Reaktionstemperatur von −20 °C erfolgt keine selektive Umsetzung mit NBS und Lewis-Säure. Bei −78 °C wird jedoch keine Reaktion beobachtet, weswegen das Reaktionsgemisch über Nacht langsam auf Raumtemperatur gebracht wird. Dennoch kommt es erneut zur Ausbildung des Niederschlags, womit die Selektivität der Bromierung bei tiefer Temperatur nicht verbessert wird.

Synthese von 5-Methoxy-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diamin (**22**)

Eine weitere Möglichkeit substituiertes 4,9-Diazapyren zugänglich zu machen besteht darin, bereits funktionalisierte Vorstufen wie z.B. 5-Methoxy-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diamin (**22**) zu verwenden. Die Methoxygruppe soll nach der Bildung des Chromophors in eine Hydroxyfunktion umgewandelt werden. Da hierfür üblicherweise Lewis-Säuren verwendet werden^[225,226], ist eine simultane Bildung des Alkohols während der Cyclisierung mit AlCl₃/NaCl denkbar.

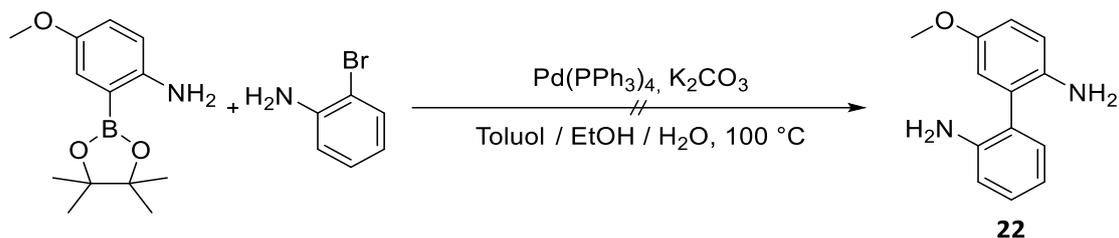
Die Synthese von **22** soll über eine Suzuki-Kupplung^[243] von 2-Bromo-4-methoxyanilin und 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)anilin (Schema 43) erfolgen. Die hier angewendete Vorschrift leitet sich von einer Veröffentlichung von S. Cho *et al.*^[244] ab.



Schema 43. Synthese von 5-Methoxy-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diamin (**22**) (Methode 1).

Die beiden substituierten Phenylbausteine werden unter Schutzgasatmosphäre in einem Gemisch aus Toluol/Ethanol/Wasser gelöst. Nach Zugabe von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator und Kaliumcarbonat wird die Reaktionsmischung auf 100 °C erhitzt und über Nacht gerührt. Eine DC-Reaktionskontrolle zeigt kaum einen Umsatz der beiden Edukte an, weshalb ein weiterer Tag bei gleichbleibender Temperatur gerührt wird. Nach dieser Zeit sind die beiden Edukte immer noch kaum umgesetzt, es können jedoch mehrere neu entstandene Verbindungen identifiziert werden. Auch eine Zugabe von mehr Katalysator (bis zu stöchiometrische Mengen) ändert nichts am Ergebnis. Aufgrund zu geringer Mengen konnten die während der Reaktion entstandenen Moleküle nicht isoliert und identifiziert werden.

Die Reaktion wird analog mit zwei Bausteinen durchgeführt, bei denen die funktionellen Gruppen zur Suzuki-Kupplung formal vertauscht sind (Schema 44). Es kann jedoch kein anderes Ergebnis wie oben bereits beschrieben festgestellt werden.



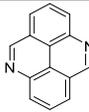
Schema 44. Synthese von 5-Methoxy-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diamin (**22**) (Methode 2).

3.3.3 Spektroskopische Untersuchung von 4,9-Diazapyren

Spektrale Eigenschaften

Obwohl aus synthetischer Sicht bereits bekannt, ist Substanz **19** spektroskopisch gesehen weitestgehend ununtersucht. In Tabelle 12 bzw. Abbildung 44 ist das Absorptions- und Fluoreszenzemissionsspektrum der Verbindung mit seinem Kohlenstoffanalogon Pyren in Methanol dargestellt. Beim Vergleich der beiden Absorptionsspektren fällt auf, dass die Banden zwischen 250 und 340 nm, trotz leichter Blauverschiebung (ca. $182 - 694 \text{ cm}^{-1}$) von Verbindung **19** und einer breiteren Bande zwischen 280 und 340 nm, sehr ähnlich sind.

Tabelle 12. Übersicht der spektroskopischen Kenngrößen von Pyren und **19** in Methanol

	 Pyren	 19
$\lambda_{\text{abs}} (S_0^0 \rightarrow S_1^0) \text{ (nm)}$	371	370
$\lambda_{\text{em}} (S_1^0 \rightarrow S_0^0) \text{ (nm)}$	375	373
$\Delta\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	288	217

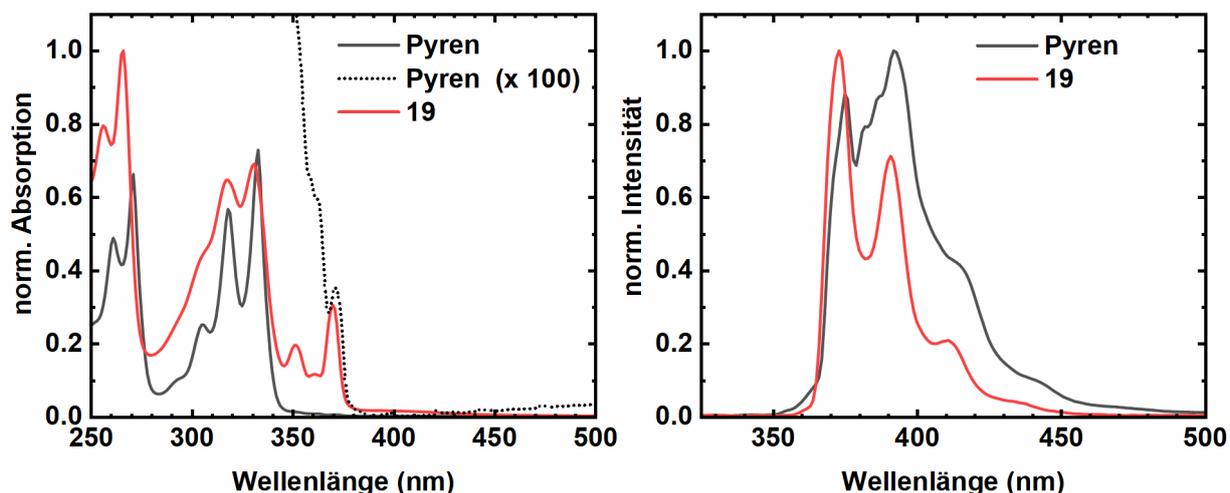


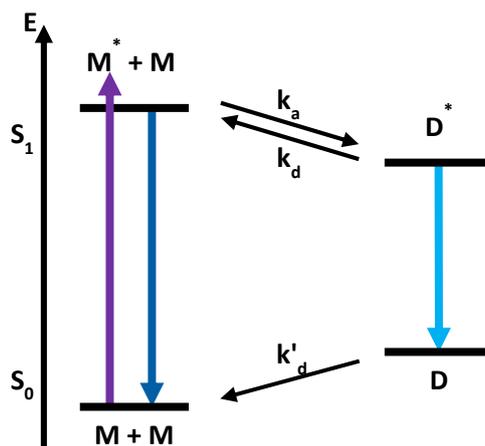
Abbildung 44. Absorptions- (links) und Fluoreszenzemissionsspektrum (rechts) von Pyren ($\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$) und **19** ($\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$) in Methanol.

Den größten Unterschied verzeichnen die beiden Chromophore im Bereich zwischen 340 und 380 nm, wobei weitere Banden bei **19** auftreten. Für Pyren und andere hochsymmetrische cyclische und polycyclische Kohlenwasserstoffe wie z. B. Benzol, Naphthalin und Coronen ist bekannt, dass der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang symmetrieverboten ist und daher nur eine sehr geringe Oszillatorstärke aufweist.^[245–249] Die Banden im Absorptionsspektrum von Pyren entsprechen somit den Übergängen $S_0 \rightarrow S_2$ (280 – 340 nm) und $S_0 \rightarrow S_3$ (250 – 280 nm).^[247–249] Aufgrund der hohen Ähnlichkeit mit den Banden von **19** ist eine analoge Zuordnung der Übergänge naheliegend. Die in Molekül **19** bei höheren Wellenlängen auftretende Bande kann schließlich dem $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang zugeordnet werden. Diese These wird durch den Vergleich mit einem 100-fach vergrößerten Absorptionsspektrum von Pyren (Abbildung 44, gepunktete Kurve) unterstützt. Der dadurch im Spektrum erkennbare, schwache $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang ($\lambda_{\text{abs}} = 371 \text{ nm}$)^[247–249] zeigt erneut die spektrale Ähnlichkeit mit leichter Blauverschiebung um etwa 73 cm^{-1} des Diazapyrens ($\lambda_{\text{abs}} = 370 \text{ nm}$) an. Die Erhöhung der Wahrscheinlichkeit dieses Übergangs, was mit einer intensiveren Bande einhergeht, könnte an einem Verlust der Molekülsymmetrie beim formalen Übergang von Punktgruppe D_{2h} (Pyren) zum niedersymmetrischen C_{2h} (**19**) liegen.

Im Fluoreszenzemissionsspektrum (Abbildung 44, rechts) ist hingegen lediglich der $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang für Pyren^[248,249] sichtbar. Eine Übertragung der Zuordnung auf Verbindung **19** ist an dieser Stelle erneut möglich. Die Spektren unterscheiden sich bezüglich ihrer Schwingungsprogression, die für Pyren nicht nur besser aufgelöst, sondern auch ein anderes Intensitätsverhältnis in Methanol aufweist. Die 0-0-Übergänge sind bei $\lambda_{em} = 375$ nm (Pyren) und $\lambda_{em} = 373$ nm (**19**) zu finden, wodurch Verbindung **19** auch in der Fluoreszenzemission leicht hypsochrom zu Pyren verschoben ist.

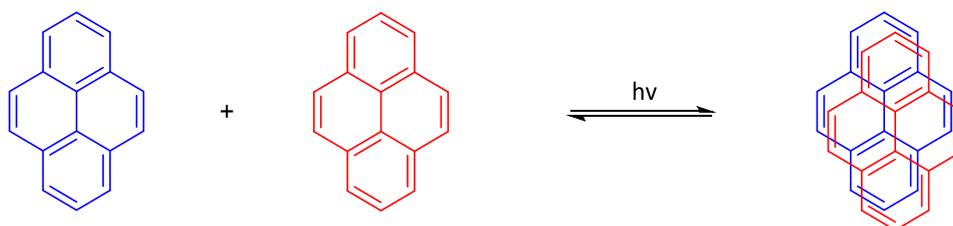
Untersuchung der Excimerbildung

Pyren ist neben der Besonderheit des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs noch für seine Ausbildung von Excimeren (*excited dimers*, engl. angeregte Dimere) im angeregten Zustand nach Schema 45 bekannt.



Schema 45. Excimerbildung von Pyren nach einem Schema von T. Förster.^[250]

Ein elektronisch angeregtes monomeres Pyren (M^*) kann aus dem S_1 entweder direkt über strahlende oder nichtstrahlende Prozesse in den Grundzustand zurückkehren oder mit einem weiteren nicht angeregten monomeren Pyren (M) ein energetisch günstigeres, angeregtes Dimer (D^*) bilden (Schema 46). Diese Assoziation (beschrieben durch k_a) befindet sich dabei im Gleichgewicht mit der Dissoziation von D^* in M^* und M (k_d). Daneben kann D^* auch analog zu M^* in den elektronischen Grundzustand gelangen und anschließend unter Ausbildung der Monomere dissoziieren (k'_d). Wegen der energetischen Stabilisierung des Dimers im angeregten Zustand und der Destabilisierung im Grundzustand kommt es zur bathochromen Verschiebung der Fluoreszenzbande durch Dimerisierung.



Schema 46. Excimerbildung zweier Pyrene; hier schematisch dargestellt als Pyren im Grundzustand (blau) und Pyren im ersten elektronisch angeregten Zustand (rot).

Die Excimerbildungseffizienz kann dabei durch die Halbwertskonzentration (c_h) ausgedrückt werden, bei der sowohl Monomer- als auch Dimerfluoreszenz jeweils ihre halbe Maximalintensität erreichen. Diese Konzentration wird neben einer Abhängigkeit vom Assoziations-Dissoziationsgleichgewicht auch durch die Lebenszeit des angeregten Zustands von M^* beeinflusst. Bei Vernachlässigung der Dissoziation von D^* ($k_d = 0$) ergibt sich c_h nach Gleichung (21), wobei k_r und k_{nr} für die Ratenkonstante der strahlenden und die nichtstrahlenden Rückkehr in den Grundzustand stehen. In Benzol besitzt Pyren eine Halbwertskonzentration von $c_h = 1.5$ mM.^[250]

$$c_h = \frac{k_r + k_{nr}}{k_a} = \frac{1}{\tau_{Fl} \cdot k_a} \quad (21)$$

Im Zuge der Bachelorarbeit von V. Kiefer^[251] wurde **19** hinsichtlich seiner Excimerbildung in Methanol untersucht und mit der von Pyren verglichen. Während in farbstoffkonzentrationsabhängigen Fluoreszenzemissionsspektren von Pyren (Abbildung 45, links) bereits unterhalb von 1.5 mM Lösungen eine deutliche Zunahme der Excimerfluoreszenz ($\lambda_{em,max} = 468 \text{ nm}$)^[251] beobachtet werden kann, so entsteht in der Emission von **19** auch über 100 mM, trotz hohem Intensitätsverlust der Monomerfluoreszenz, eine lediglich schwach intensive Emissionsbande ($\lambda_{em,max} = 493 \text{ nm}$)^[251] (Abbildung 45, rechts). Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Fluoreszenzquantenausbeute des Diazapyrendimers sehr viel geringer zu sein scheint als die des Monomers.

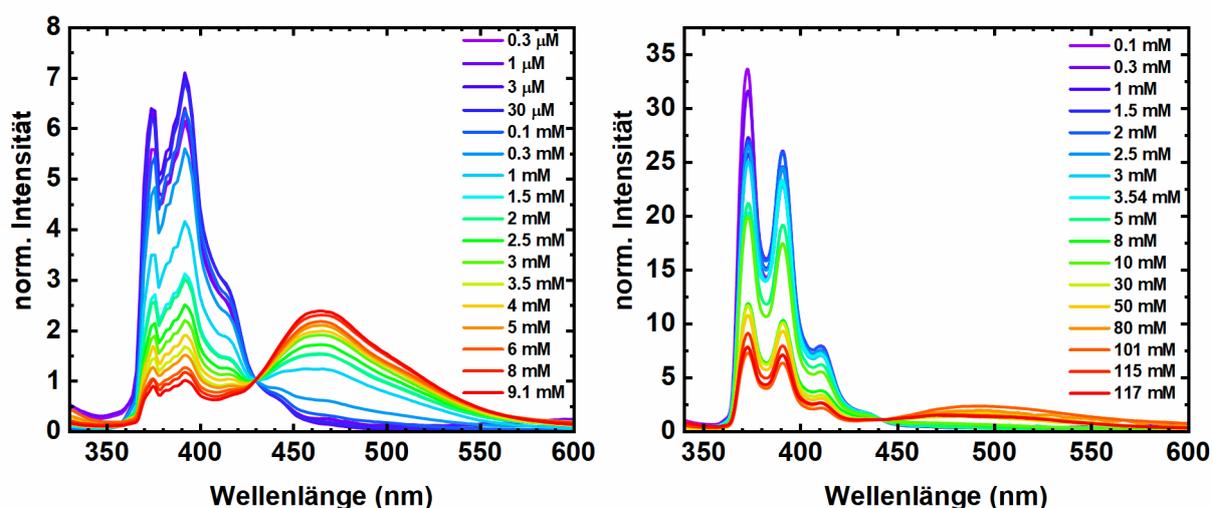
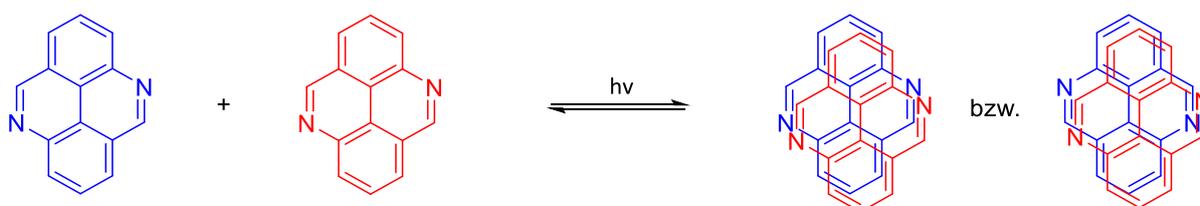


Abbildung 45. Farbstoffkonzentrationsabhängige Fluoreszenzemissionsspektren von Pyren ($\lambda_{exc} = 320 \text{ nm}$, normiert auf den Punkt bei $\lambda = 430 \text{ nm}$) (links) und **19** ($\lambda_{exc} = 330 \text{ nm}$, normiert auf den Punkt bei $\lambda = 442 \text{ nm}$) (rechts) in Methanol. (übernommen aus ^[251])

Die Halbwertskonzentration für Pyren in Methanol wird mit $c_h = 1.5 \text{ mM}$ angegeben. Wohingegen c_h für **19** nicht ermittelt wurde, was an einer uneindeutigen Bestimmung des isoemissiven Punkts lag.^[251] Aus den Spektren in Abbildung 45 lässt sich dennoch eine Halbwertskonzentration über die Abnahme der Monomerfluoreszenz von **19** abschätzen, demnach besitzt diese etwa die halbe Maximalintensität in einem Konzentrationsbereich von $c_h = 3.0 - 30.0 \text{ mM}$. Für **19** wird somit eine zwei- bis zwanzigfach höhere Konzentration als für Pyren benötigt, um die gleiche Excimerbildungseffizienz zu erhalten. Dies könnte beispielsweise an den beiden Stickstoffatomen liegen, welche aufgrund ihrer freien Elektronenpaare in einer möglichen Struktur des Dimers ein repulsives Potential ausbilden könnten (Schema 47).



Schema 47. Excimerbildung zweier 4,9-Diazapyrene; hier schematisch dargestellt als Molekül im Grundzustand (blau) und im ersten elektronisch angeregten Zustand (rot).

Ein weitaus wichtigerer und wahrscheinlicherer Faktor spielt hingegen die Ratenkonstanten bzw. die Fluoreszenzlebenszeit des angeregten Monomers (siehe Gleichung (21)). Während diese in Methanol

für Verbindung **19** bei etwa $2 \text{ ns}^{[251]}$ liegt, ist sie für Pyren in einer Vielzahl an Lösungsmitteln über $100 \text{ ns}^{[248,252]}$, wodurch das Zeitfenster zur Dimerisierung um etwa einen Faktor von 50 bei Pyren größer ist. Nach Gleichung (21) wäre demnach sogar mit einer Halbwertskonzentration von $c_h \approx 75 \text{ mM}$ ($= 50 \cdot 1.5 \text{ mM}$) für Verbindung **19** zu rechnen, wodurch hier die geometrische Ausrichtung der Dimerisierung nach Schema 47 eine eher untergeordnete Rolle spielen würde.

Untersuchung der Azidität

V. Kiefer beschreibt zudem die Bestimmung der pK_a -Werte der beiden protonierten Stickstofffunktionen von **19** über eine Absorptionstiteration, wobei $\text{pK}_{a1} = 3.9$ bzw. $\text{pK}_{a2} = 0.6$ erhalten wurden.^[251,253] Die Titeration zeigt eine Rotverschiebung mit Zunahme der Protonenkonzentration zwischen $\text{pH} = 5.5$ und $H_0 = -2.5$ (Abbildung 46). Außerhalb dieses Bereichs (bis $H_0 \approx -7.0$ bzw. bis $\text{pH} \approx 10.0$) wird keine weitere Änderung der Absorptionseigenschaften festgestellt.

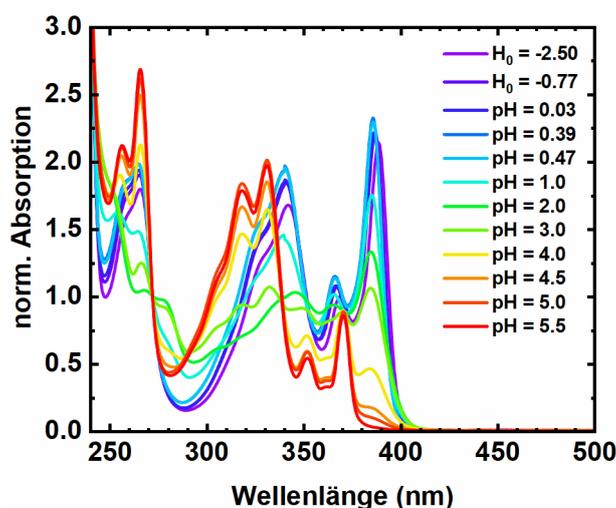


Abbildung 46. Absorptionstiterationsspektren (normiert auf den Punkt bei $\lambda = 272 \text{ nm}$) von **19**. (übernommen aus ^[251])

Dahingegen ist das Verhalten der Fluoreszenzemission von **19** in Abhängigkeit des pH - bzw. H_0 -Werts auffällig. In Abbildung 47 ist zu sehen, dass ausgehend von $\text{pH} = 10.0$ die Fluoreszenzbande ($\lambda_{\text{em,max}} = 373 \text{ nm}$) mit steigender Protonenkonzentration an Intensität verliert, wobei eine breite, rotverschobene und schwach intensive Emissionsbande mit $\lambda_{\text{em,max}} = 415 \text{ nm}$ entsteht.

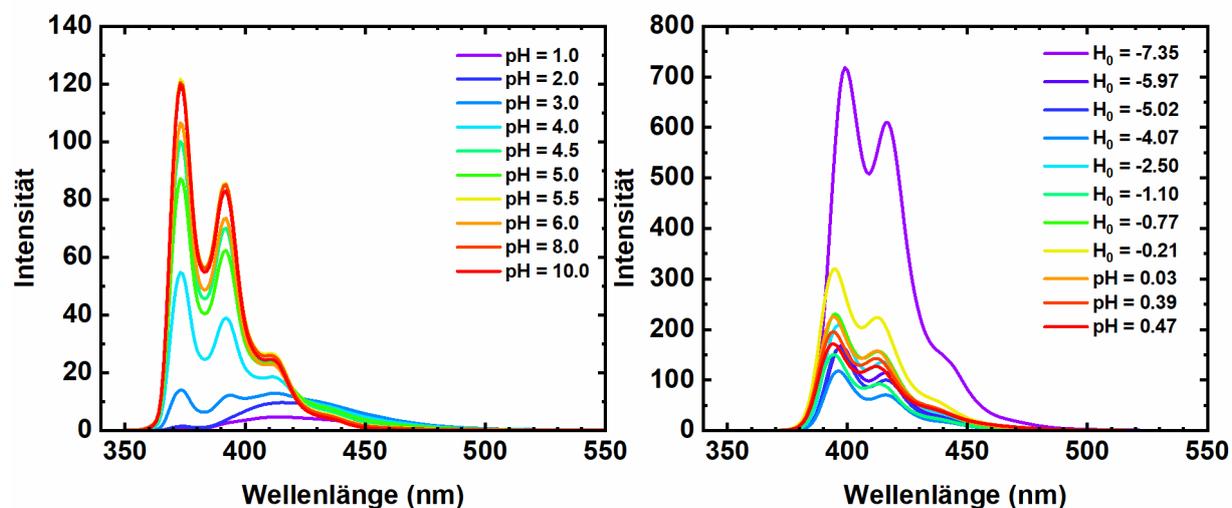
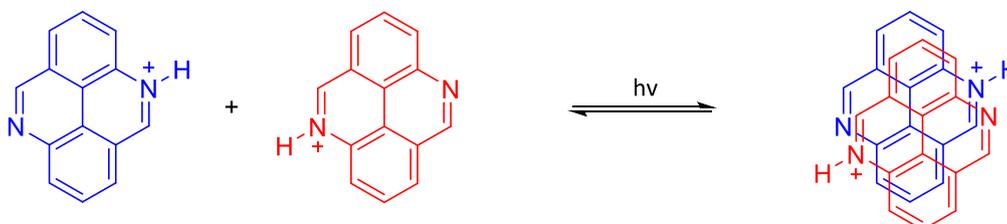


Abbildung 47. Fluoreszenzemissionstiterationsspektren ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$) von **19**. (übernommen aus ^[251])

Diese verschwindet wieder unterhalb von $\text{pH} = 1.0$. Gleichzeitig erscheint im stark sauren Milieu eine blauverschobene Fluoreszenzbande mit $\lambda_{\text{em,max}} = 395 \text{ nm}$. Bei der im mittleren Aziditätsbereich auftretenden Bande handelt es sich wahrscheinlich um die Emission einer einfach protonierten Diazapyrenspezies. Form, Fluoreszenzintensität und bathochrome Verschiebung der Bande sind, trotz des spektralen Unterschieds, ähnlich zu den Beobachtungen bei der Excimerbildung in Ethanol. Dies lässt vermuten, dass es sich hierbei um ein Excimer zweier einfach protonierter 4,9-Diazapyrene handeln könnte (Schema 48).



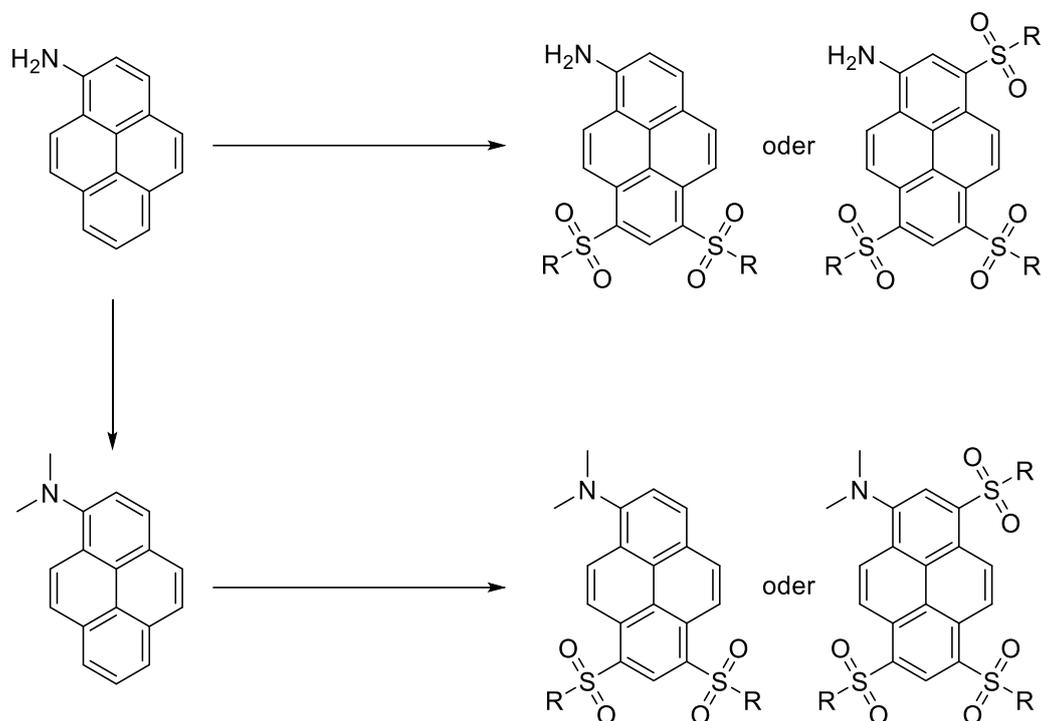
Schema 48. Excimerbildung zweier einfach protonierter 4,9-Diazapyrene; hier schematisch dargestellt als einfach protoniertes Molekül im Grundzustand (blau) und ersten elektronisch angeregten Zustand (rot).

Die zugehörigen Fluoreszenzlebenszeiten werden dabei von V. Kiefer mit $\tau_{\text{fl}} = 7.6 \text{ ns}$ ($\text{pH} = 10$), $\tau_{\text{fl}} = 0.9 \text{ ns}$ ($\text{pH} = 1.0$) und $\tau_{\text{fl}} = 4.8 \text{ ns}$ ($H_0 = -7.35$) angegeben, wobei diese lediglich bei sehr geringer Intensität bestimmt wurden.^[254] Zudem konnte das Histogramm für $\text{pH} = 10$ sogar mit einer biexponentiellen Funktion ($\tau_{\text{fl}} = 10.5$ bzw. 5.4 ns) angepasst werden^[254], was möglicherweise auf eine vorhandene Verunreinigung hindeuten könnte. Die einfach protonierte Spezies weist dennoch die geringste Fluoreszenzlebenszeit auf, wonach sie sich bei konstanter Konzentration gemäß Gleichung (21) eigentlich am wenigsten zur Excimerbildung eignen würde. Ein solches Dimer könnte sich jedoch durch ein intermolekulares, attraktives Potential von freiem Elektronenpaar des Stickstoffs und positiver Ladung des protonierten Stickstoffs nach Schema 48 stabilisieren. Bei Verbindung **19** (Schema 47) und durch die zweite Protonierung im stärker aziden Bereich käme ein repulsives Potential zustande, was folglich eine Dimerisierung der beiden anderen Spezies erschweren würde.

3.4 Synthese von Superphotosäuren auf Basis von Aminopyren

3.4.1 Synthese von zwei- und dreifach substituierten Aminopyrenderivaten

Syntheseübersicht

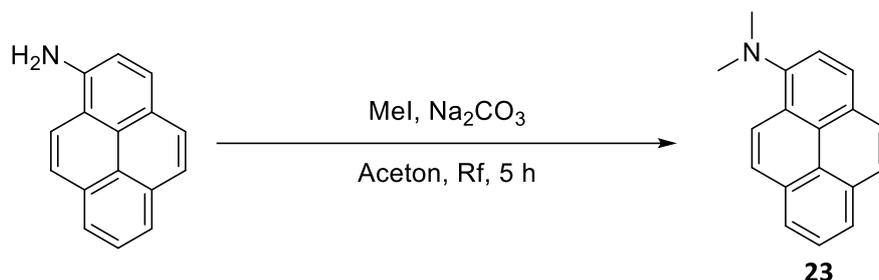


Schema 49. Übersicht zur Synthese von Aminopyrenderivaten.

Die Synthese von unterschiedlich substituierten Aminopyrenderivaten (Schema 49) soll ausgehend von kommerziell zugänglichem 1-Aminopyren und N,N-Dimethyl-1-aminopyren (**23**), welches durch Methylierung des Aminopyrens erhalten wird, erfolgen. Die Funktionalisierung beinhaltet eine Sulfonierung mit anschließender Substitution, wobei je nach Reaktionsbedingungen zwei- oder dreifach substituierte Derivate entstehen. Durch die Wahl der Reagenzien ist eine Variierung der Reste R möglich.

Synthese von N,N-Dimethyl-1-aminopyren (23)

Verbindung **23** wird nach Schema 50 als hochviskoses braunes Öl in quantitativer Ausbeute erhalten.



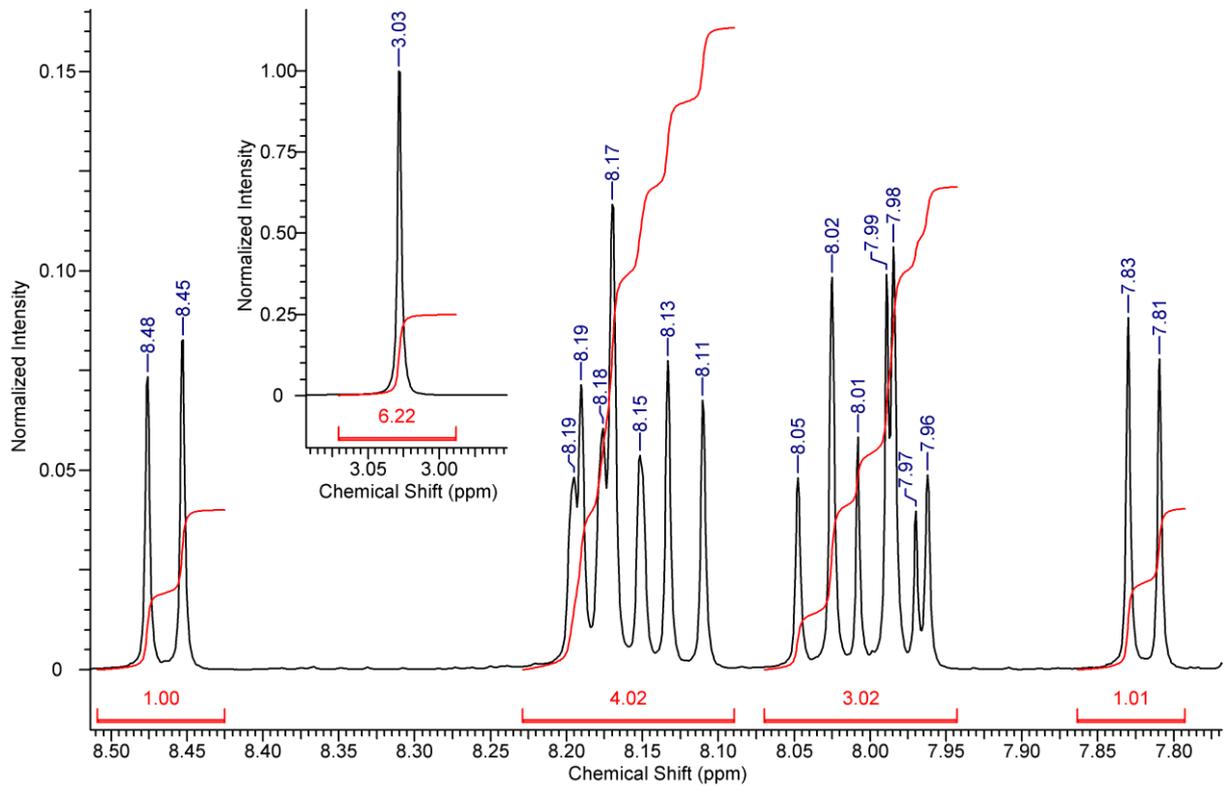
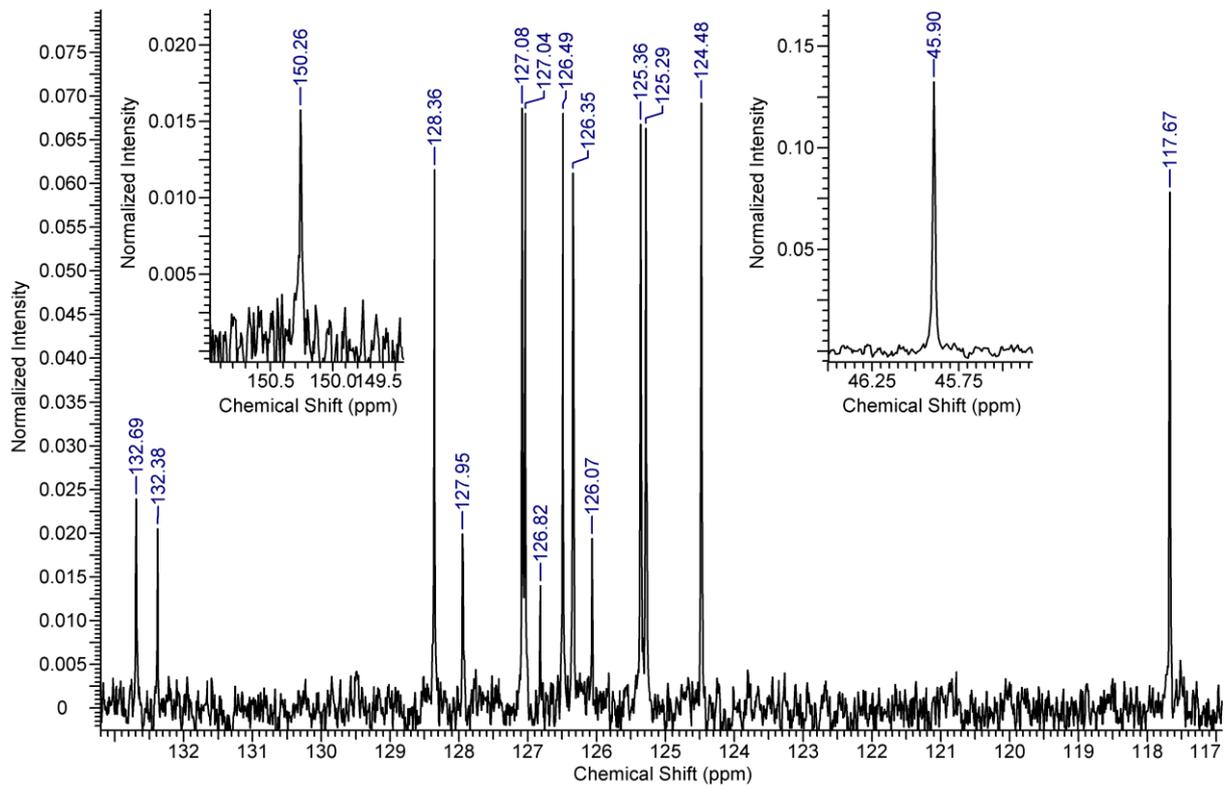
Schema 50. Synthese von N,N-Dimethyl-1-aminopyren (**23**).

Charakterisierung

Im ¹H-NMR Spektrum von **23** (Abbildung 48) sind die neun H-Atome des Pyrengerüsts im aromatischen Bereich der chemischen Verschiebung zu sehen. Die Signale bei $\delta = 8.47, 8.19, 8.19, 8.16, 8.12, 8.04$ und 7.82 ppm können als Dubletts identifiziert werden, die sich aufgrund der chemischen und magnetischen Ähnlichkeit zum Teil sehr stark überlagern. Des Weiteren wären für die aromatischen H-Atome noch jeweils ein Dublett und Triplet zu erwarten. Das Dublett könnte aus den Einzelpeaks bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 7.99$ und 7.97 ppm bestehen, wodurch das Triplet durch die Signale bei $\delta = 8.01, 7.98$ und 7.96 ppm zu sehen wäre. Es könnte aber auch sein, dass das Dublett aus den Peaks bei $\delta = 7.98$ und 7.96 ppm bestünde und damit die Peaks des Triplets eine chemische Verschiebung von $\delta = 8.01, 7.99$ und 7.97 ppm aufzeigen würden. Aufgrund des begrenzten Auflösungsvermögens, kann auch über ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie hierüber keine eindeutige Zuordnung erfolgen. Bei dem Singulett bei $\delta = 3.03$ ppm handelt es sich um das Signal der sechs H-Atome der beiden Methylgruppen.

Im ¹³C-NMR-Spektrum von **23** (Abbildung 49) kann das Signal mit der höchsten chemischen Verschiebung bei $\delta = 150.26$ ppm, aufgrund der ³J-Kopplung mit den H-Atomen der Methylgruppen (HMBC-Spektrum, siehe Anhang Abbildung 171), dem aromatischen Kohlenstoffatom mit direkter Nachbarschaft zum Stickstoffatom zugeordnet werden. Die Methylgruppen erzeugen den Peak bei $\delta = 45.90$ ppm. Durch Auswertung der zweidimensionalen NMR-Spektren können die C-Atome mit einer C-H-Bindung den Signalen bei $\delta = 128.36, 127.08, 127.04, 126.49, 126.35, 125.36, 125.29, 124.48$ und 117.67 ppm zugeordnet werden. Die quartären Kohlenstoffe gehören demnach zu den Peaks bei $\delta = 132.69, 132.38, 127.95, 126.82$ und 126.07 ppm. Das Signal eines weiteren quartären Kohlenstoffs wird wahrscheinlich von einem der anderen Peaks überlagert und könnte z. B. in der Schulter des Signals bei $\delta = 125.29$ ppm sein.

Im Massenspektrum (siehe Anhang, Abbildung 172) wird ein Peak bei $m/z = 246.0$ Da erhalten, der der $[M+H]^+$ -Spezies zugeordnet werden kann.

Abbildung 48. ^1H -NMR Spektrum (400 MHz) von **23** in Aceton- d_6 .Abbildung 49. ^{13}C -NMR Spektrum (100 MHz) von **23** in Aceton- d_6 .

Synthese von Tris(2,2,2-trifluoroethyl)-8-aminopyren-1,3,6-trisulfonat (**24**)

Die Synthese von Tris(2,2,2-trifluoroethyl)-8-aminopyren-1,3,6-trisulfonat (**24**) erfolgt nach einer aus drei Literaturstellen^[26,123,217] kombinierten Methode (Schema 51). Die Gesamtausbeute über zwei Stufen beträgt 53 %, wobei Verbindung **24** als oranger Feststoff erhalten wird.



Schema 51. Synthese Tris(2,2,2-trifluoroethyl)-8-aminopyren-1,3,6-trisulfonat (**24**).

Der bei der Synthese eingesetzte Katalysator 4-(Dimethylamino)-pyridin (4-DMAP) kann, ähnlich wie bei der Steglich-Veresterung^[255,256], die Reaktion durch Bildung eines aktivierten Sulfonamids beschleunigen. Es wird beobachtet, dass die Reaktion auch ohne 4-DMAP abläuft, jedoch lediglich eine Gesamtausbeute von 23 % liefert.

Charakterisierung

Das ¹H-NMR Spektrum von **24** (Abbildung 50) zeigt mit vier Dubletts ($\delta = 9.12, 9.00, 8.83$ und 8.75 ppm) und zwei Singulett ($\delta = 9.25$ und 8.44 ppm) die typische chemische Verschiebung und Signalaufspaltung der aromatischen Wasserstoffatome von vergleichbaren 1,3,6,8-tetrasubstituierten Pyrenen.^[26,35] Hinzu kommt das Singulett der NH₂-Gruppe bei $\delta = 7.47$ ppm. Die drei sich überlagernden Quartetts bei $\delta = 4.88, 4.87$ und 4.85 ppm werden durch die Methylenwasserstoffe der drei Trifluorethyl-Substituenten und ihrer H-F-Kopplung (3J (H,F) = 8.3 Hz) hervorgerufen.

Die Einführung der Trifluorethyl-Substituenten ist im ¹³C-Spektrum (Abbildung 51) zum einen an den Quartetts der CF₃-Gruppen bei $\delta = 123.5$ und 123.4 ppm mit 1J (C,F) = 275.8 bzw. 276.6 Hz zu sehen. Hier sind jedoch lediglich zwei der drei Kohlenstoffatome deutlich sichtbar, was an der geringen Signalintensität und einem nicht ausreichenden Auflösungsvermögen liegen könnte. Zum anderen wird die Substitution durch die Methylenkohlenstoffatome, welche als Quartetts bei $\delta = 66.42, 66.39$ und 66.38 ppm mit einer Kopplungskonstante von 2J (C,F) = 37.4 Hz erscheinen, belegt. Die übrigen 16 Kohlenstoffatome des aromatischen Pyrengerüsts ergeben je einen Peak bei $\delta = 149.64, 135.97, 134.73, 134.48, 132.69, 130.76, 129.00, 127.88, 126.94, 125.06, 124.33, 123.28, 120.70, 119.11, 117.74$ und 117.60 ppm.

Das ¹⁹F-NMR Spektrum von **24** (Abbildung 52) zeigt drei Peaks bei $\delta = -74.46, -74.48$ und -74.50 ppm. Diese werden von den drei CF₃-Gruppen erzeugt, was analog bei den fluorierten Hydroxyphotosäuren von B. Finkler *et al.* beobachtet werden kann.^[26]

Das Massenspektrum (ESI) von **24** erhält einen Peak bei $m/z = 702.1$ Da, welcher der [M-H⁺]-Spezies zugeordnet werden kann (siehe Anhang, Abbildung 176).

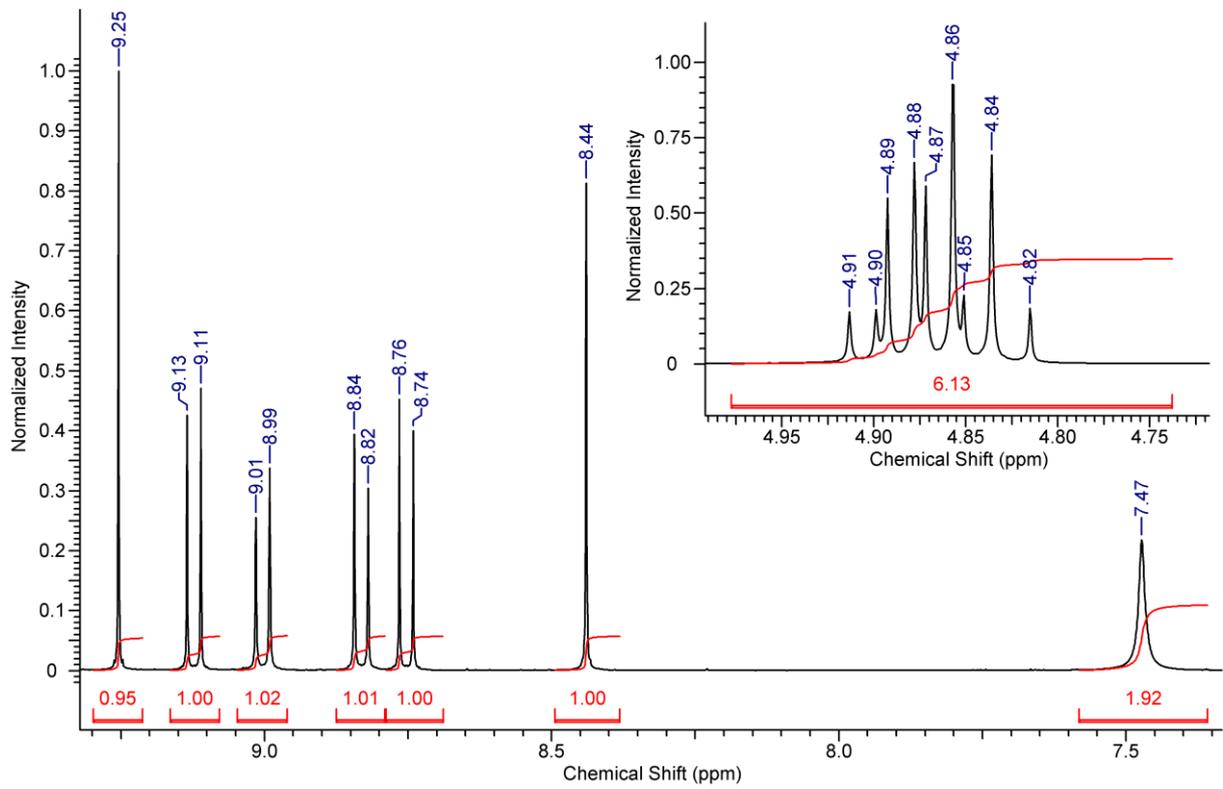


Abbildung 50. ^1H -NMR Spektrum (400 MHz) von **24** in Aceton- d_6 .

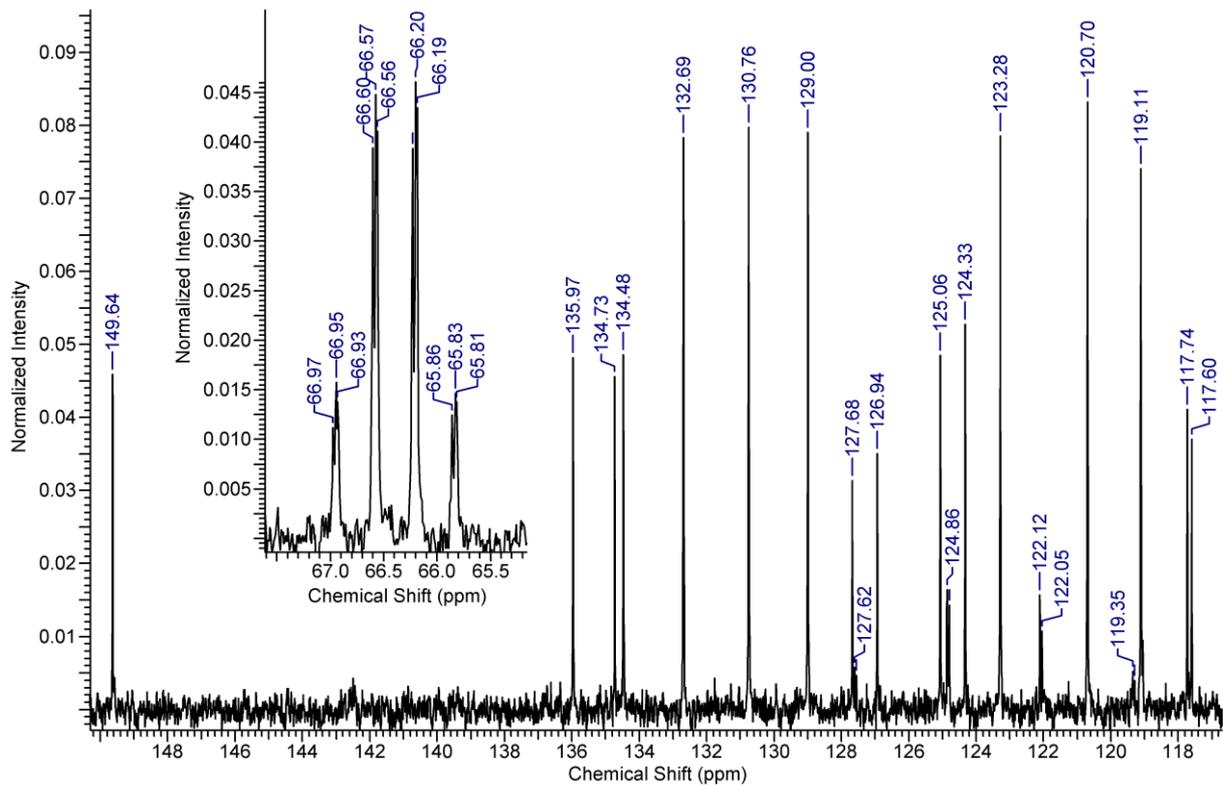


Abbildung 51. ^{13}C -NMR Spektrum (100 MHz) von **24** in Aceton- d_6 .

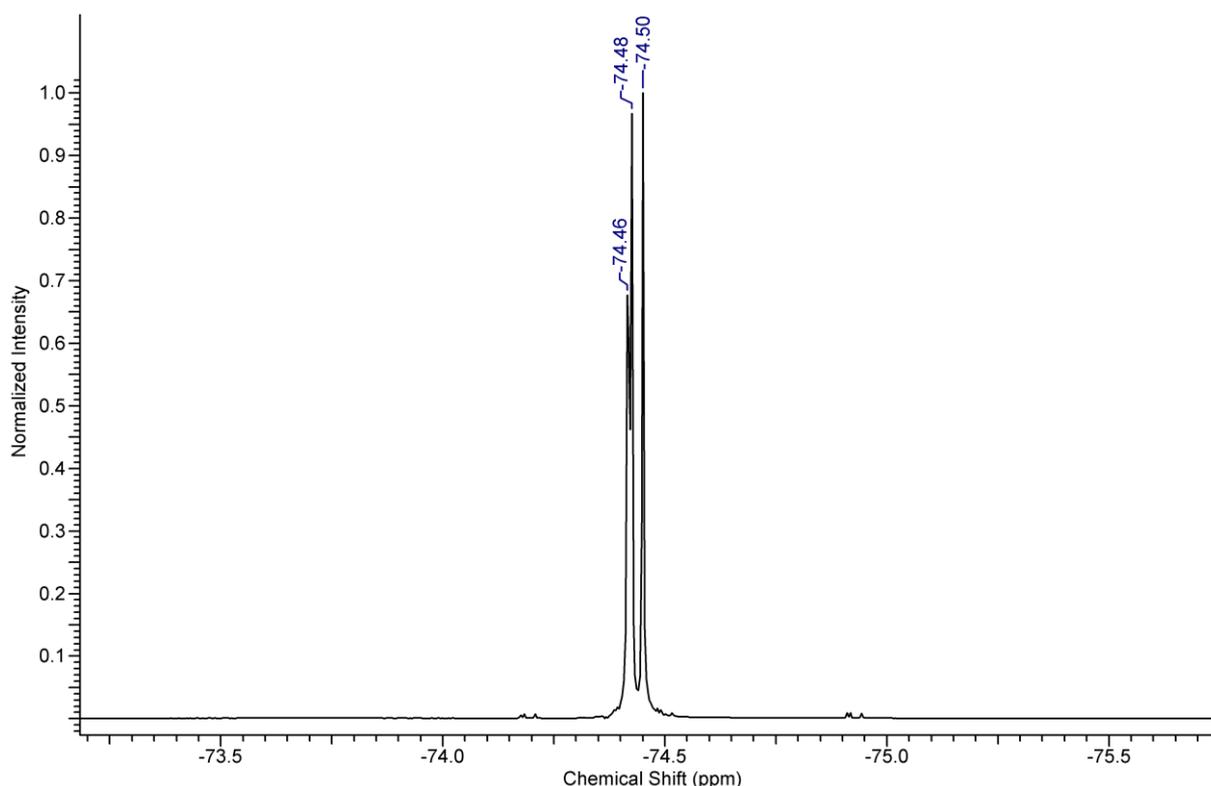


Abbildung 52. ^{19}F -NMR Spektrum (377 MHz) von **24** in Aceton- d_6 .

Synthese von Tris(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl)-8-aminopyren-1,3,6-trisulfonat (**25**)

Die Synthese von Tris(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl)-8-aminopyren-1,3,6-trisulfonat (**25**) erfolgt analog zur Synthese von **24**, wobei Hexafluorisopropanol als Nukleophil eingesetzt wird (Schema 52).



Schema 52. Synthese von Tris(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl)-8-aminopyren-1,3,6-trisulfonat (**25**).

Verbindung **25** wird als roter Feststoff in einer Ausbeute von 6 % erhalten. Sie ist deutlich geringer als die von **24**, was an der höheren Anzahl elektronenziehender Fluoratome und der damit verbundenen geringeren Basizität bzw. Nukleophilie des Hexafluorisopropanols liegen könnte.

Charakterisierung

Die Signale der aromatischen Wasserstoffatome und der NH_2 -Gruppe von **25** im ^1H -NMR Spektrum (Abbildung 53) zeigen die gleiche Signalaufspaltung wie **24**. Lediglich die chemischen Verschiebungen der Peaks erhöhen sich leicht durch den formalen Wechsel von Trifluorethyl- auf die stärker elektronenziehenden Hexafluoroisopropyl-Substituenten. Demnach sind die beiden Singulets bei $\delta = 9.27$ und 8.49 ppm, die vier Dubletts bei $\delta = 9.20$, 9.11 , 8.85 und 8.80 ppm und das Singulett der Aminogruppe bei $\delta = 7.70$ ppm zu finden. Die Protonensignale der Substituenten zeigen hingegen einen signifikanten Unterschied. Die drei Hexafluoroisopropyl-Reste beinhalten jeweils ein Methin-Wasserstoffatom, welche eine Kopplung ($^3J(\text{H},\text{F}) = 5.77$ Hz) mit sechs Fluoratomen aufweist und daher

als drei Septetts erscheinen ($\delta = 6.44, 6.32$ und 6.28 ppm). Hiervon überlagern sich zwei Septetts durch ihre ähnliche chemische Verschiebung stark.

Auch die Signale der Methin-Kohlenstoffatome ($\delta = 73.31$ (2x) und 73.26 ppm) der Substituenten sind im ^{13}C -NMR Spektrum (Abbildung 54) als Septett zu erwarten. Aufgrund der durch die Aufspaltung verringerten Intensität der Einzelpeaks ist dies jedoch nur andeutungsweise erkennbar. Die Kohlenstoffatome der CF_3 -Gruppen ($\delta = 121.18$ und 121.15 ppm (2x)) sowie die 16 Kohlenstoffe des kondensierten Aromaten ($\delta = 150.39, 136.66, 135.18, 134.99, 132.84, 131.39, 130.12, 127.31, 126.75, 124.50, 123.80, 123.05, 120.56, 119.54, 117.82, 117.47$ ppm) sind bis auf kleine Änderungen in den chemischen Verschiebungen analog zu **24**.

Das ^{19}F -NMR Spektrum (Abbildung 55) zeigt die Einführung der drei Hexafluorisopropyl-Gruppen aufgrund der drei Singulets bei $\delta = 103.64, 103.62$ und 103.57 ppm, wobei die Singulett aus jeweils zwei magnetisch äquivalenten CF_3 -Gruppen erzeugt werden. Analog kann dies beim vergleichbaren Hydroxyppyrenderivat von B. Finkler *et al.* beobachtet werden.^[26]

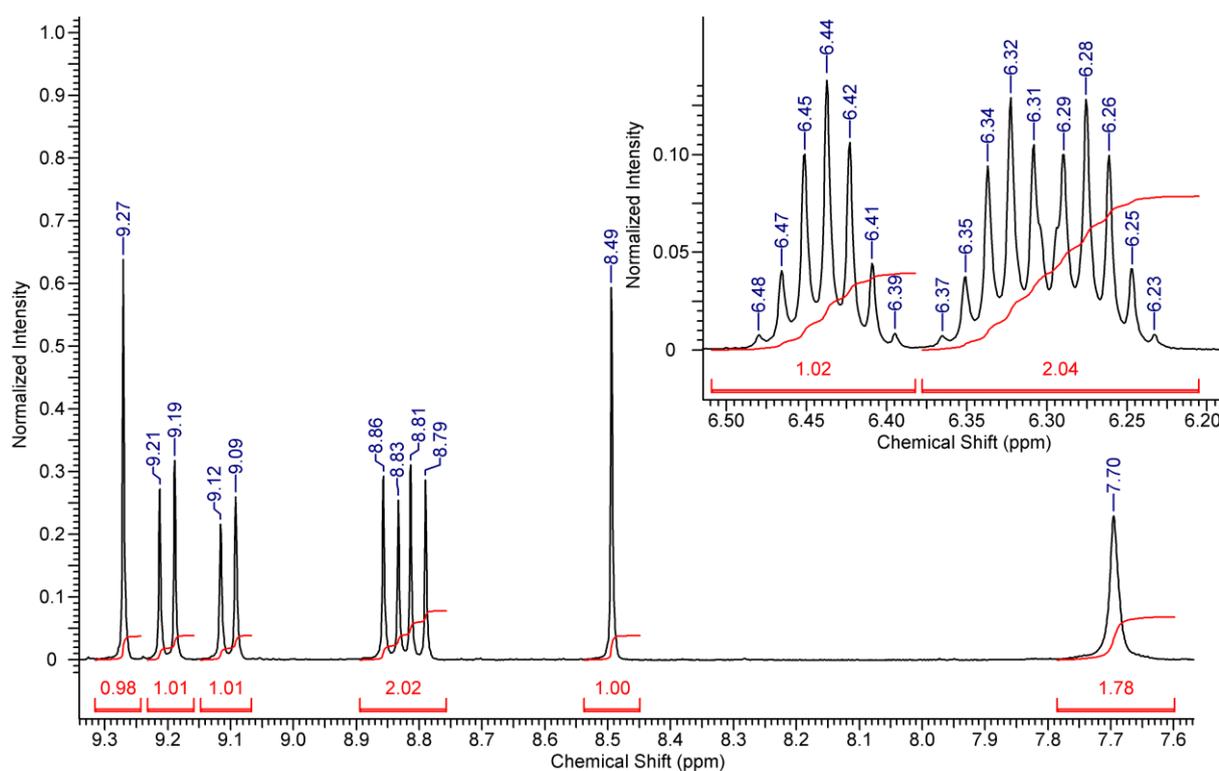


Abbildung 53. ^1H -NMR Spektrum (400 MHz) von **25** in Aceton-d_6 .

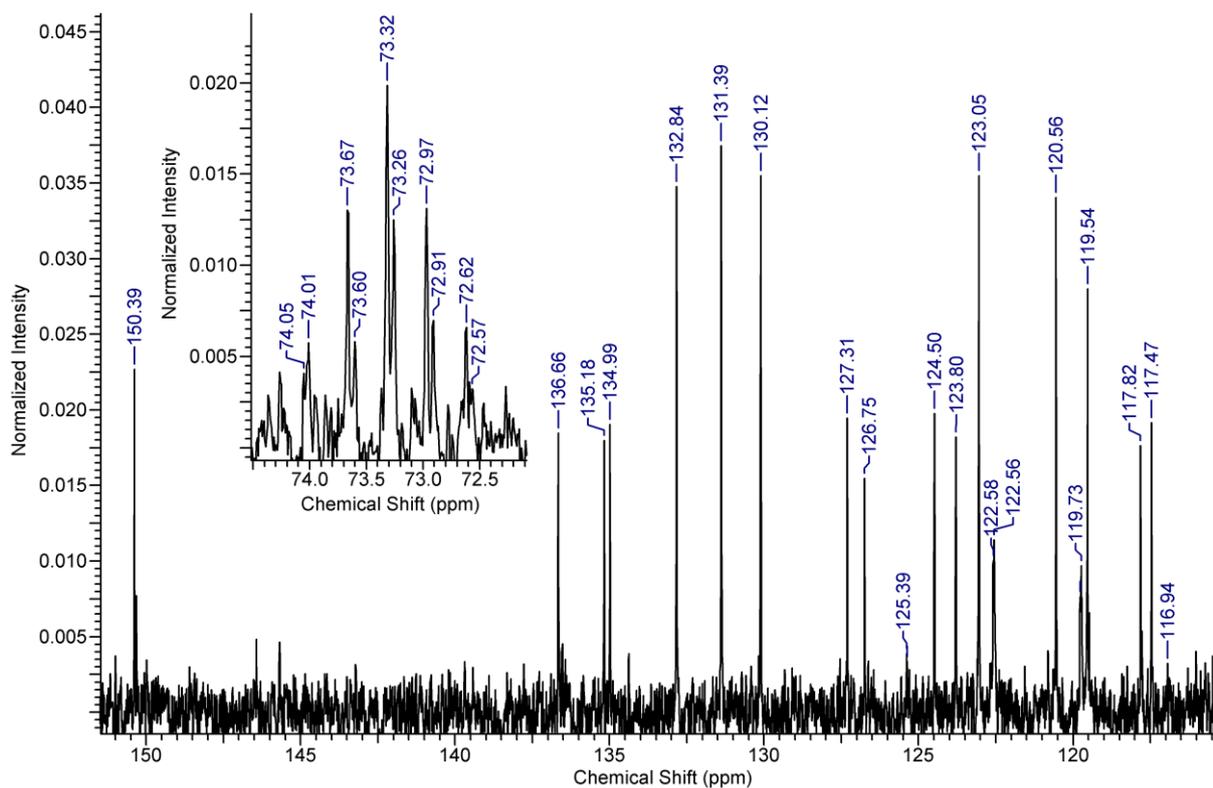


Abbildung 54. ^{13}C -NMR Spektrum (100 MHz) von **25** in Aceton- d_6 .

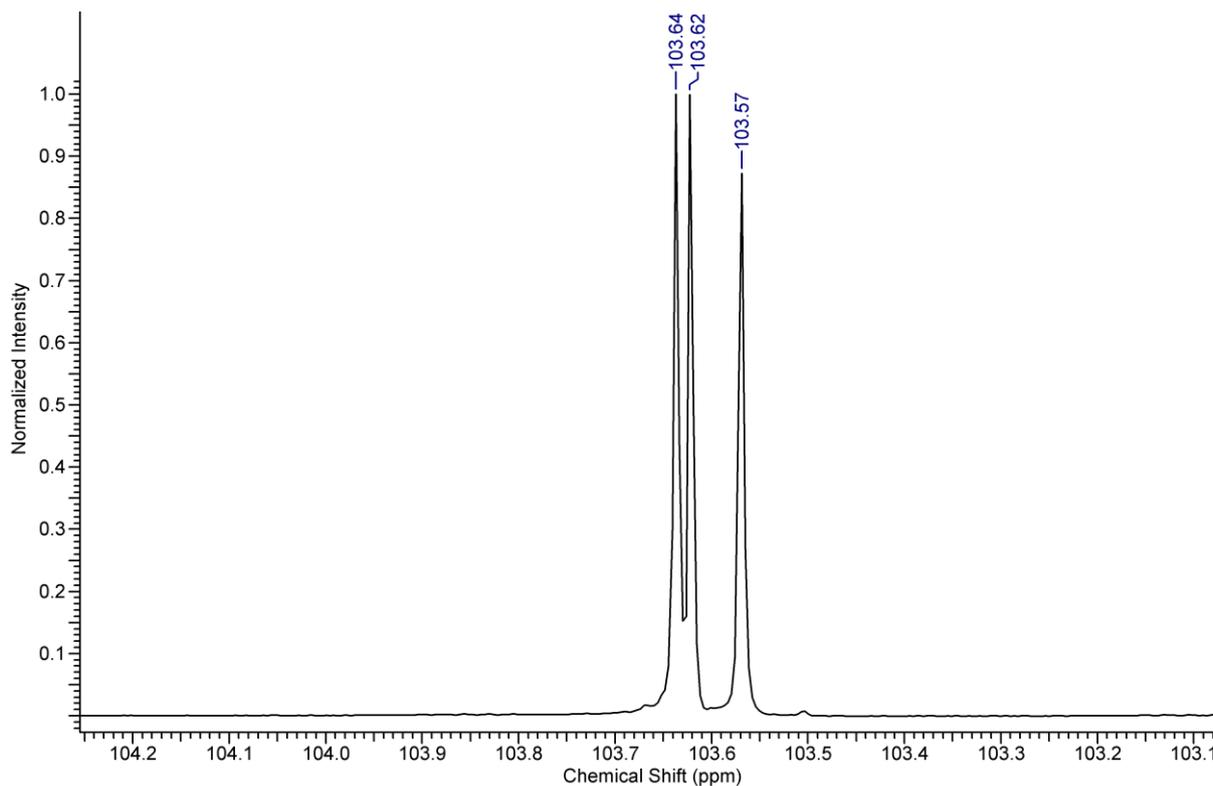
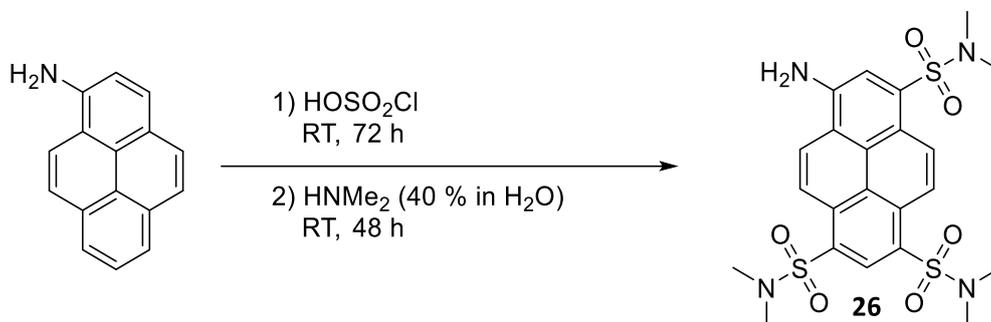


Abbildung 55. ^{19}F -NMR Spektrum (377 MHz) von **25** in Aceton- d_6 .

Synthese von 8-Amino-N,N,N',N',N'',N'''-hexamethylpyren-1,3,6-trisulfonamid (26, APTA)

8-Amino-N,N,N',N',N'',N'''-hexamethylpyren-1,3,6-trisulfonamid (**26**, APTA) wird nach einer bereits bekannten Vorschrift synthetisiert (Schema 53), wobei die Verbindung als oranger Feststoff in einer Gesamtausbeute von 61 % (Literatur: 65 %) erhalten wird.^[123]



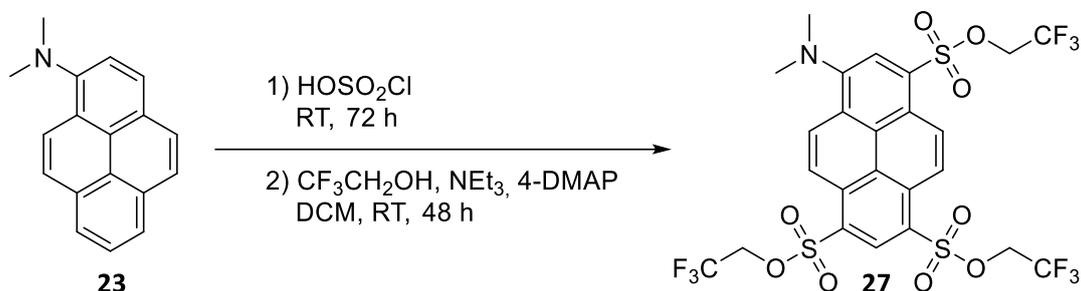
Schema 53. Synthese von 8-Amino-N,N,N',N',N'',N'''-hexamethylpyren-1,3,6-trisulfonamid (**26**, APTA).

Charakterisierung

Die Signale der NMR-Spektren von **26** (siehe Anhang, Abbildung 180 und Abbildung 181) stimmen mit denen aus der Literatur^[123] überein. Das Massenspektrum ergibt ein Signal bei $m/z = 539.1$ Da, welches der $[M+H]^+$ -Spezies zugeordnet werden kann (siehe Anhang, Abbildung 185).

Synthese von Tris(2,2,2-trifluoroethyl)-8-(dimethylamino)pyren-1,3,6-trisulfonat (27)

Die Synthese von Tris(2,2,2-trifluoroethyl)-8-(dimethylamino)pyren-1,3,6-trisulfonat (**27**) erfolgt analog zu der von **24**, wobei Verbindung **23** als Ausgangsverbindung eingesetzt wird (Schema 54).



Schema 54. Synthese von Tris(2,2,2-trifluoroethyl)-8-(dimethylamino)pyren-1,3,6-trisulfonat (**27**).

Die Verbindung wird mit einer Ausbeute von 65 % als roter Feststoff erhalten.

Charakterisierung

Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **27** (Abbildung 56) zeigt mit zwei Singulets ($\delta = 9.32$ und 8.58 ppm) und vier Dubletts ($\delta = 9.23$, 9.07 , 8.97 und 8.93 ppm) im aromatischen Bereich der chemischen Verschiebung das gleiche Substitutionsschema wie die Verbindungen **24**, **25** und **26**. Auch die drei Quartett-Signale ($\delta = 4.90$, 4.89 und 4.88 ppm) der Trifluoroethyl-Reste von **27** sind analog zu **24** bei ähnlichen chemischen Verschiebungen zu finden. Aufgrund der Methylierung der Aminofunktion ist anstelle des NH_2 -Peaks das Singulett der beiden Methylgruppen ($\delta = 3.43$ ppm) zu sehen.

Im dazugehörigen ^{13}C -Spektrum (Abbildung 57) sind neben den Signalen der 16 Pyren-Kohlenstoffatome bei $\delta = 153.92$, 135.18 , 134.32 , 133.06 , 132.46 , 131.99 , 130.50 , 127.46 , 127.04 , 126.33 , 126.08 , 124.98 , 123.80 , 122.87 und 120.92 (2x) ppm auch die Quartetts der CF_3 - und Methylene-Gruppen der Substituenten ($\delta = 123.46$ (2x) und 123.43 ppm bzw. $\delta = 66.57$, 66.50 und 66.41 ppm

analog zu **24** zu sehen. Auch hier ist die Methylierung der NH₂-Gruppe in Form des Peaks bei $\delta = 45.65$ ppm ersichtlich.

Wie Verbindung **24** zeigt auch **27** im ¹⁹F-NMR Spektrum drei Peaks bei $\delta = -74.49$, -74.50 und -74.52 ppm (Abbildung 58).

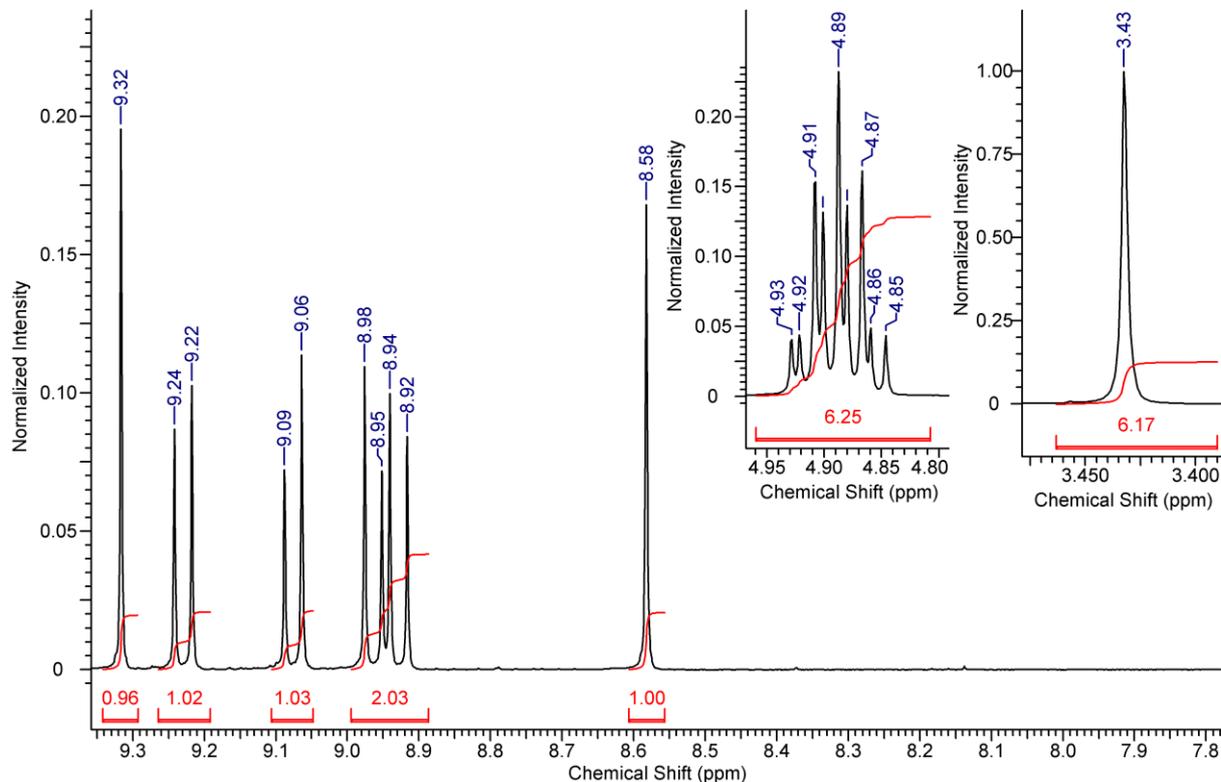


Abbildung 56. ¹H-NMR Spektrum (400 MHz) von **27** in Aceton-d₆.

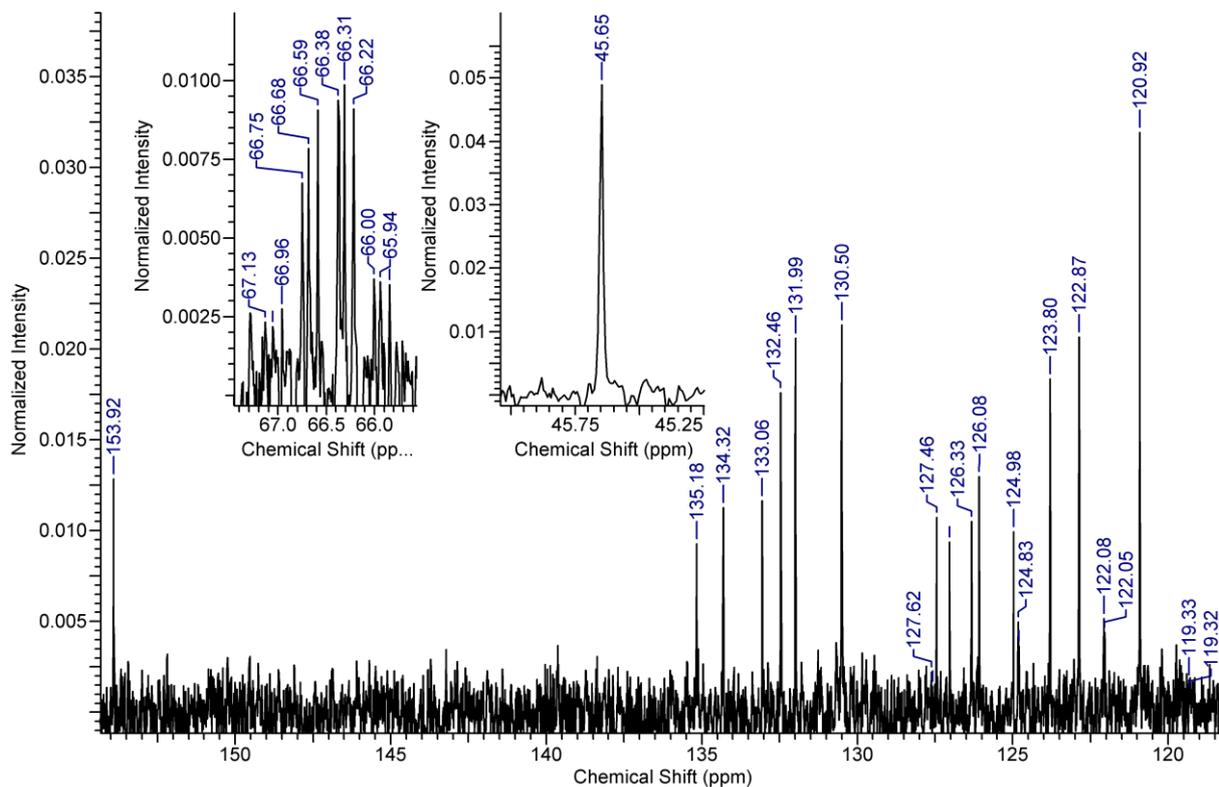


Abbildung 57. ¹³C-NMR Spektrum (100 MHz) von **27** in Aceton-d₆.

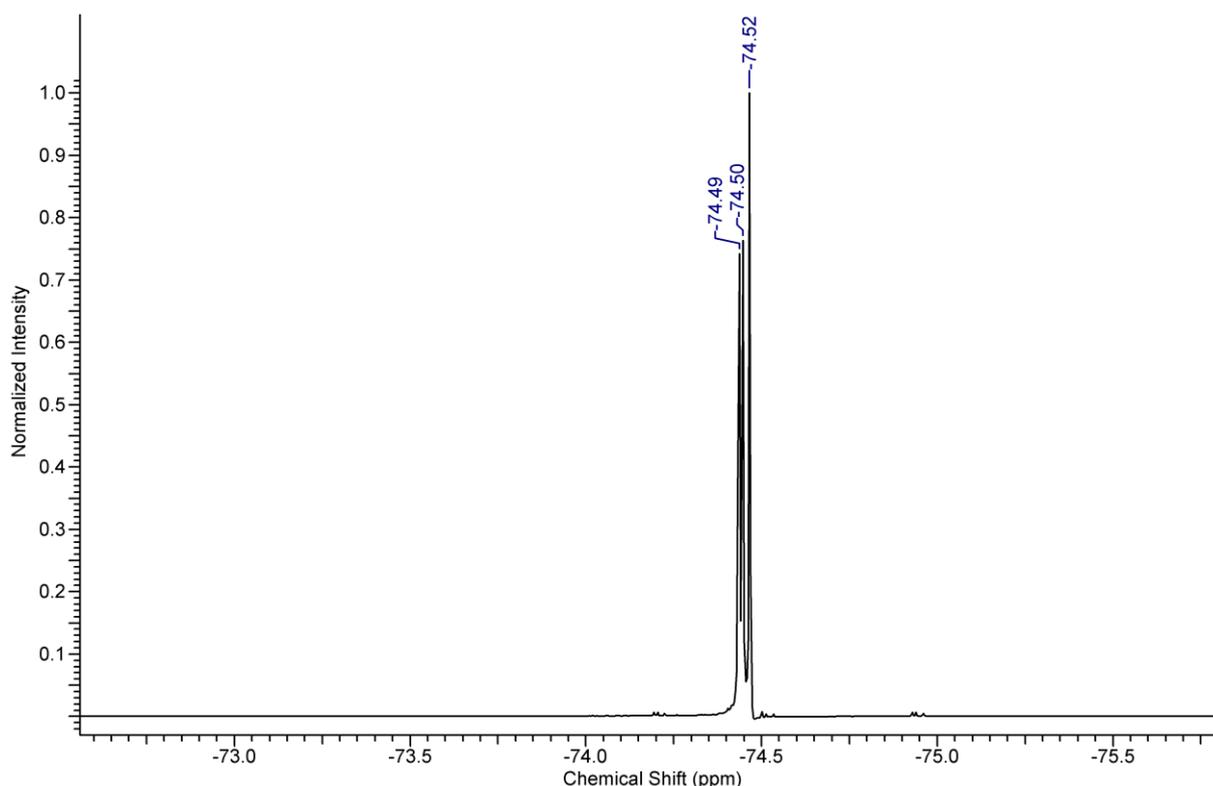
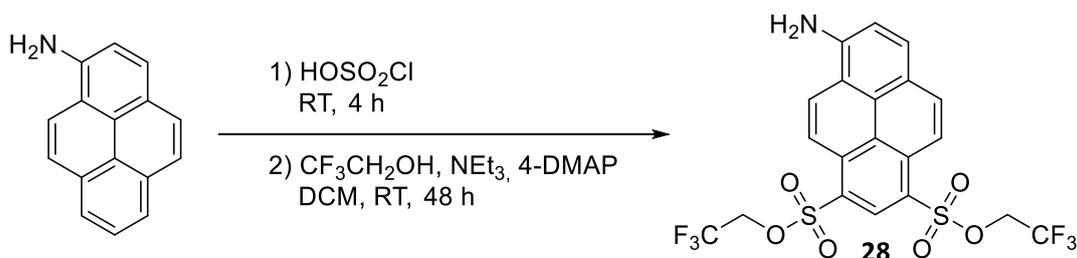


Abbildung 58. ^{19}F -NMR Spektrum (377 MHz) von **27** in Aceton- d_6 .

Synthese von Bis(2,2,2-trifluoroethyl)-6-aminopyren-1,3-disulfonat (**28**)

Bis(2,2,2-trifluoroethyl)-6-aminopyren-1,3-disulfonat (**28**) wird ähnlich wie **24** synthetisiert (Schema 55). Durch die verringerte Rührzeit im ersten Reaktionsschritt von vier Stunden wird der Substitutionsgrad kontrolliert.^[123] Das zweifach substituierte Produkt wird mit einer Ausbeute von 21 % als roter Feststoff erhalten.



Schema 55. Synthese von Bis(2,2,2-trifluoroethyl)-6-aminopyren-1,3-disulfonat (**28**).

Charakterisierung

Aufgrund des geringeren Substitutionsgrades von **28** erzeugen die Wasserstoffatome des Pyrengerüsts im ^1H -NMR Spektrum (Abbildung 59) ein Singulett ($\delta = 8.94$ ppm) und sechs Dubletts ($\delta = 9.01, 8.56, 8.43$ (2x), 8.32 und 7.59 ppm). Der Peak der NH_2 -Gruppe erscheint bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 7.80$ ppm. Die Einführung der Trifluorethyl-Reste kann aufgrund der beiden Quartetts ($\delta = 4.90$ und 4.89 ppm) der Methylengruppen im NMR-Spektrum bestätigt werden.

Die Methylengruppen erscheinen im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 60) als zwei Quartetts ($\delta = 64.93$ und 64.90 ppm), die dazugehörigen CF_3 -Gruppen sind als zwei weitere Quartetts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 122.54$ bzw. 122.52 ppm sichtbar. Die Peaks der 16 Kohlenstoffatome des kondensierten Aromaten sind bei $\delta = 151.52, 134.87, 134.80, 134.17, 134.11, 131.50, 129.48, 126.48, 124.52, 119.86, 119.28, 118.25, 118.05, 116.19, 115.78$ und 112.85 ppm.

Das ^{19}F -NMR Spektrum von **28** (Abbildung 61) zeigt die Einführung der beiden fluorinierten Substituenten anhand zweier Peaks bei $\delta = -72.50$ bzw. -72.50 ppm.

Im Massenspektrum (ESI) von **28** erscheint ein Peak bei $m/z = 540.0$ Da, welcher der $[\text{M}-\text{H}]^+$ -Spezies zugeordnet werden kann (siehe Anhang, Abbildung 192).

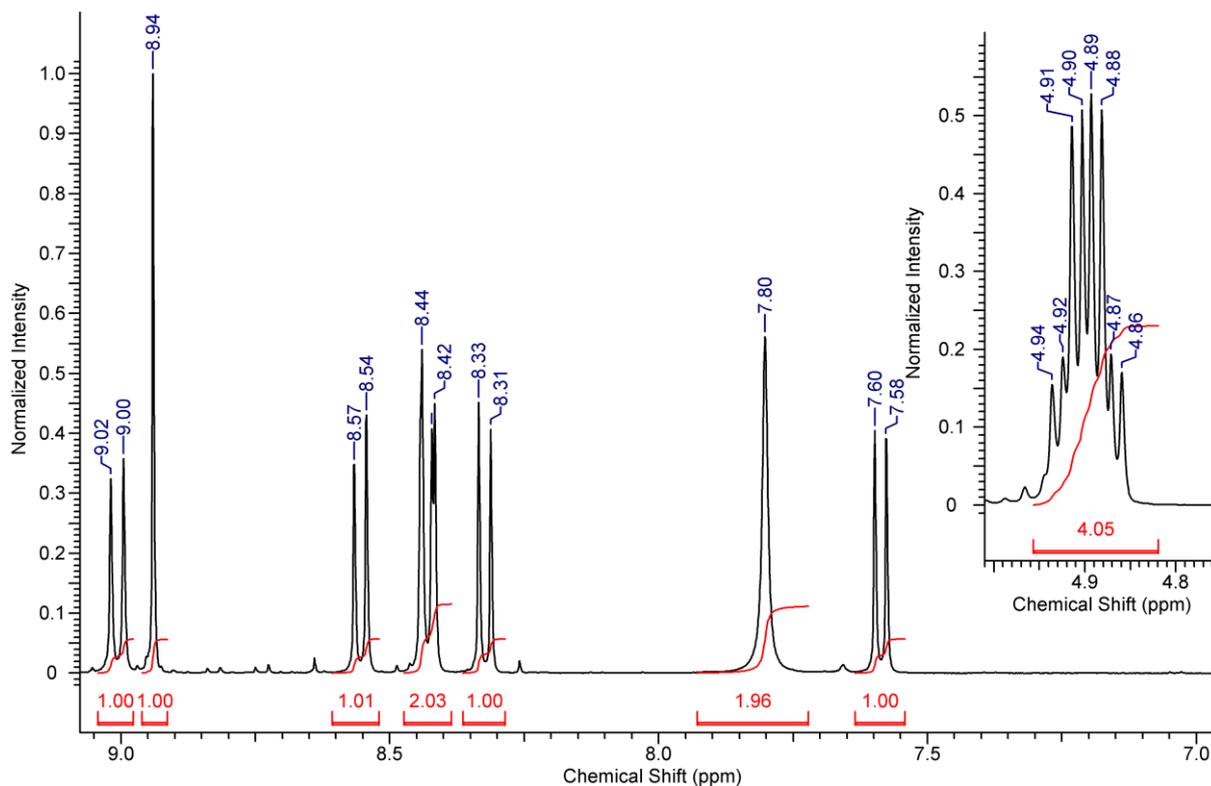


Abbildung 59. ^1H -NMR Spektrum (400 MHz) von **28** in $\text{DMSO}-d_6$.

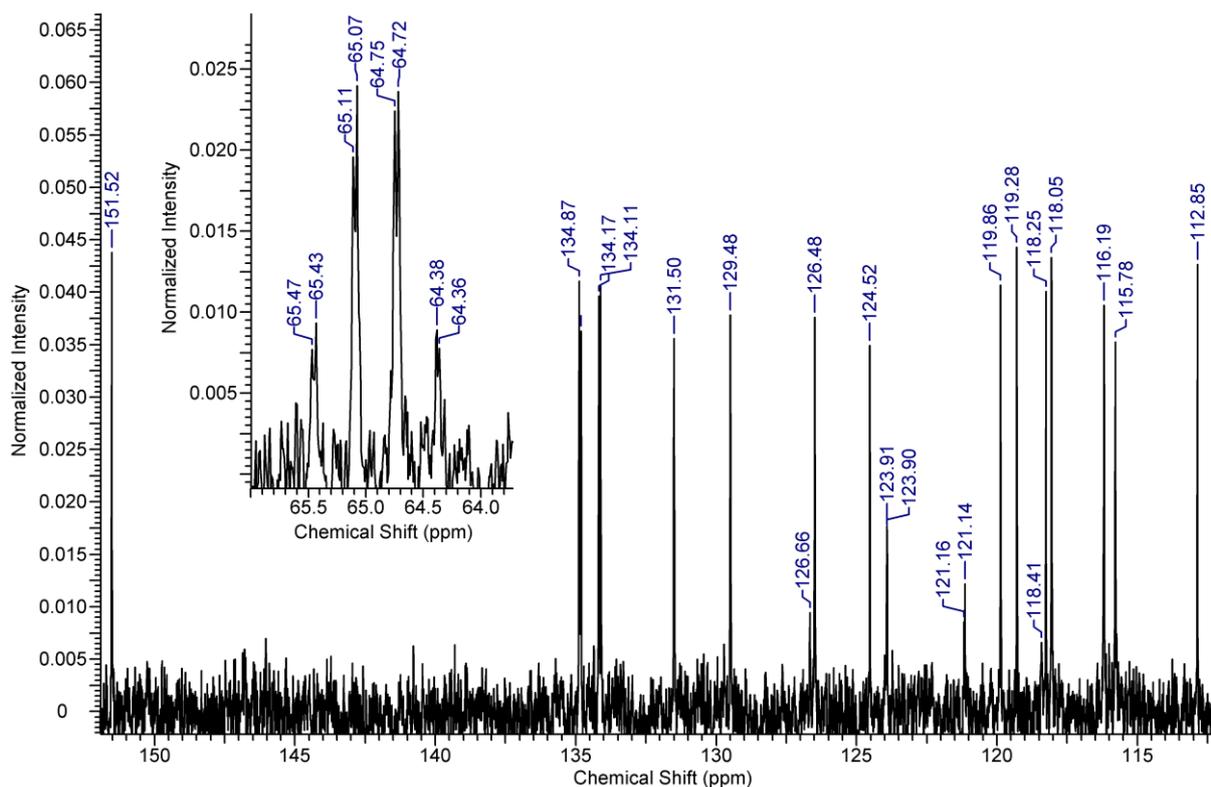


Abbildung 60. ^{13}C -NMR Spektrum (100 MHz) von **28** in $\text{DMSO}-d_6$.

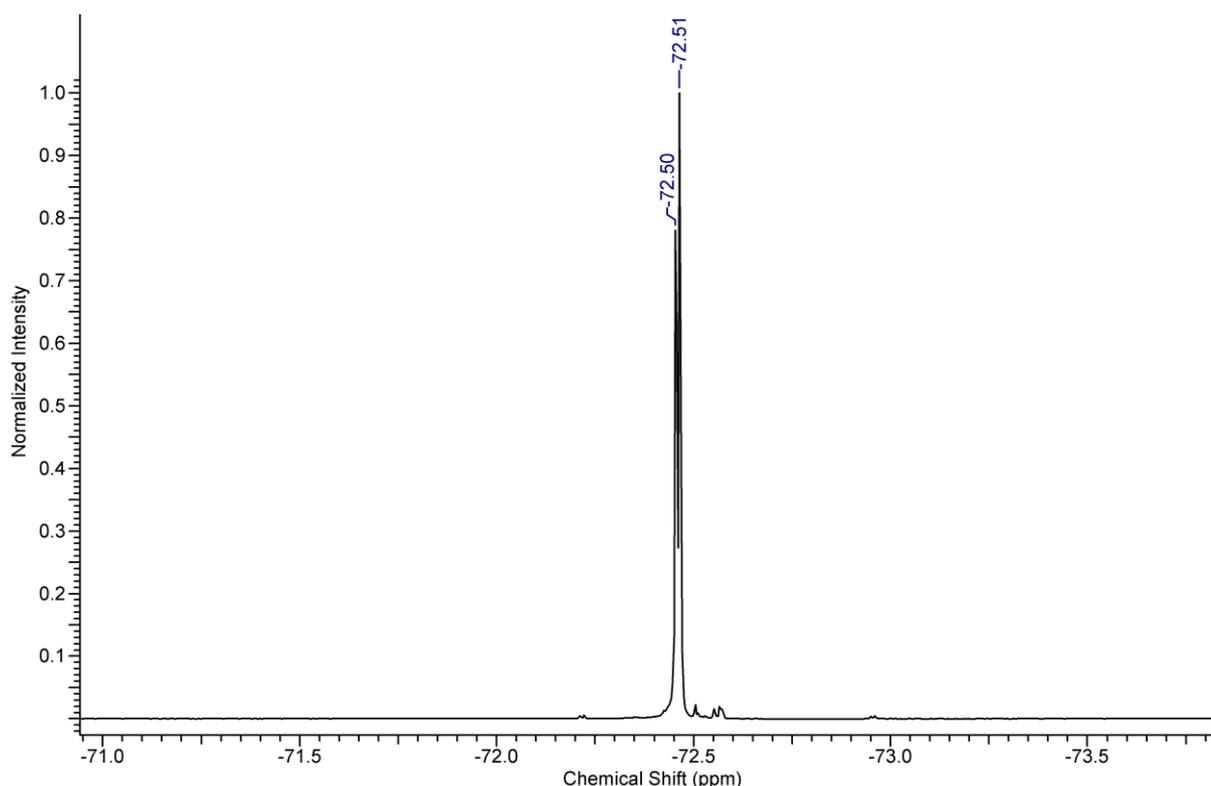
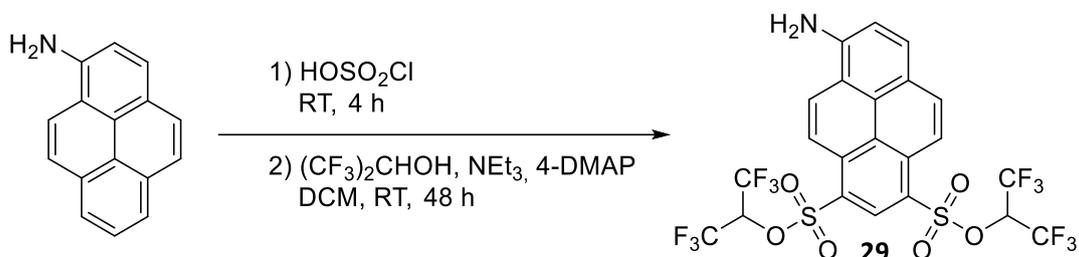


Abbildung 61. ^{19}F -NMR Spektrum (377 MHz) von **28** in DMSO-d_6 .

Synthese von Bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl)-6-aminopyren-1,3-disulfonat (**29**)

Analog zu **24** wird Bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl)-6-aminopyren-1,3-disulfonat (**29**) unter Einsatz von Hexafluoroisopropanol als Nukleophil synthetisiert (Schema 56). Die Verbindung wird als roter Feststoff mit einer Ausbeute von 9 % erhalten.



Schema 56. Synthese von Bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl)-6-aminopyren-1,3-disulfonat (**29**).

Charakterisierung

Die aromatischen Wasserstoffatome der Verbindung **29** zeigen im ^1H -NMR Spektrum (Abbildung 62) das gleiche Aufspaltungsmuster wie **28**. Während das Singulett bei $\delta = 9.12$ ppm erscheint, sind die sechs Dubletts bei $\delta = 9.06$, 8.66 , 8.62 , 8.53 , 8.50 und 7.74 ppm zu finden. Bei $\delta = 7.34$ ppm ist das Singulett der NH_2 -Gruppe. Die Septetts bei $\delta = 6.23$ und 6.21 ppm werden durch die beiden Methin-Wasserstoffe der zwei Hexafluoroisopropyl-Substituenten erzeugt.

Im ^{13}C -NMR Spektrum von **29** (Abbildung 63) sind die 16 Pyren-Kohlenstoffatome bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 152.54$, 136.74 , 136.55 , 136.01 , 135.67 , 132.39 , 130.54 , 127.59 , 125.61 , 121.92 , 121.09 , 121.01 , 119.78 , 117.92 , 117.11 und 114.53 ppm zu finden. Die beiden Quartetts der vier CF_3 -Gruppen erscheinen bei $\delta = 121.18$ und 121.17 ppm und werden teilweise von den anderen Signalen stark überlagert. Die Signale der beiden Methin-Kohlenstoffatome sind bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 72.97$ und 72.94 ppm zu sehen. Die eigentlich als Septett zu erwartenden Signale

sind bezüglich ihrer Aufspaltungsmuster nicht vollständig zu sehen, da durch ihre hohe Aufspaltung die Intensitäten der Einzelpeaks teilweise im Rauschen des Spektrums verschwinden.

Die Einführung der beiden Hexafluorisopropyl-Gruppen ist im ^{19}F -NMR Spektrum von **29** (Abbildung 64) an den zwei Singulets bei $\delta = 103.61$ bzw. 103.63 ppm zu sehen.

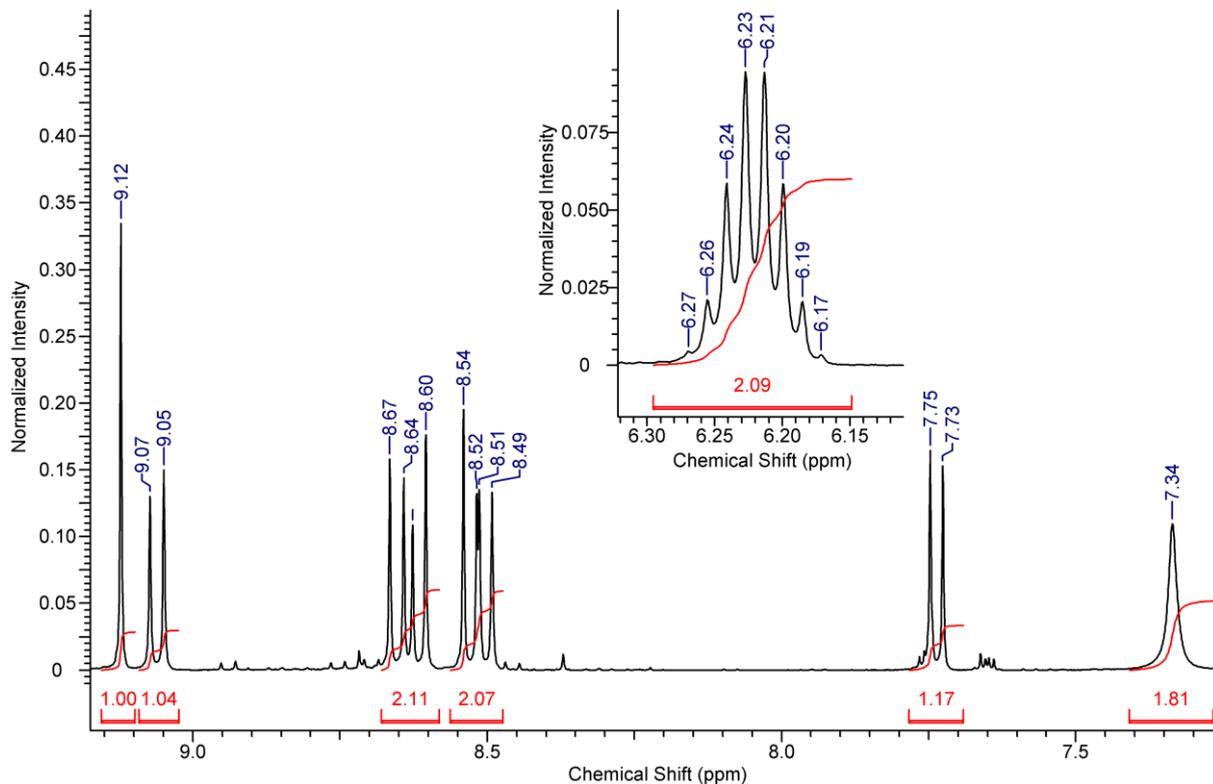


Abbildung 62. ^1H -NMR Spektrum (400 MHz) von **29** in Aceton-d_6 .

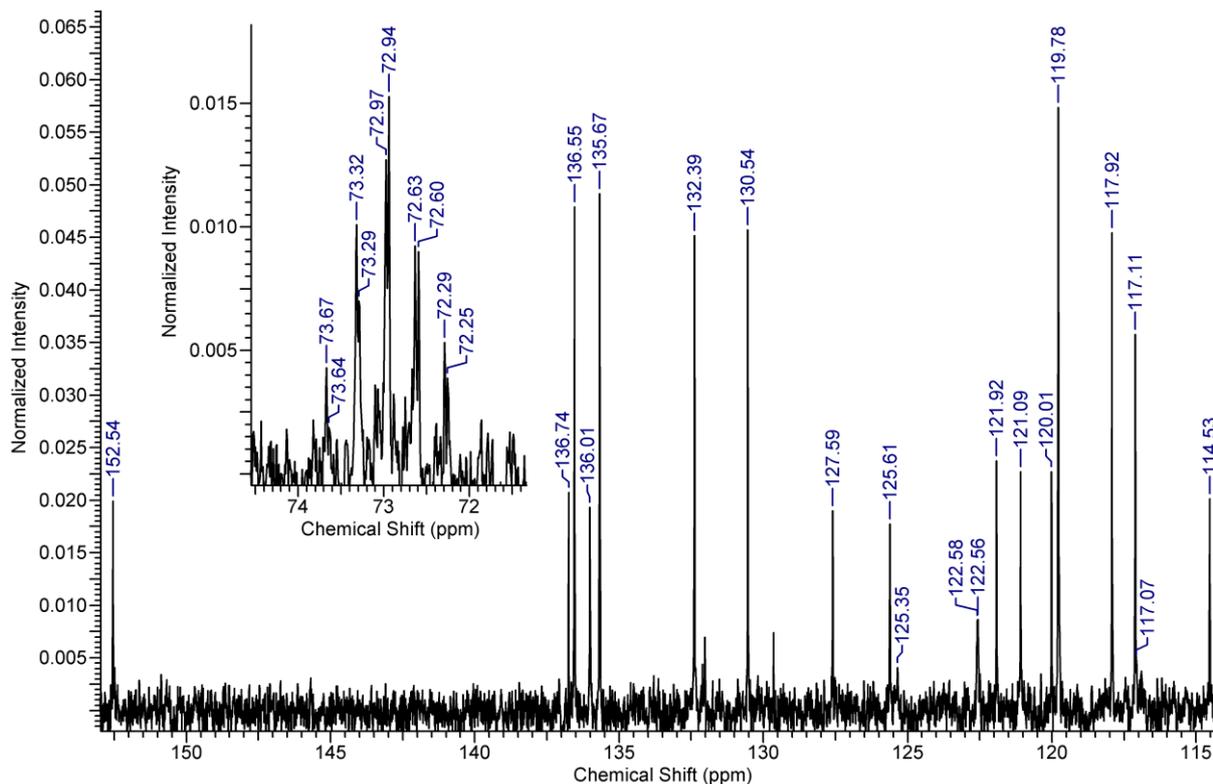


Abbildung 63. ^{13}C -NMR Spektrum (100 MHz) von **29** in Aceton-d_6 .

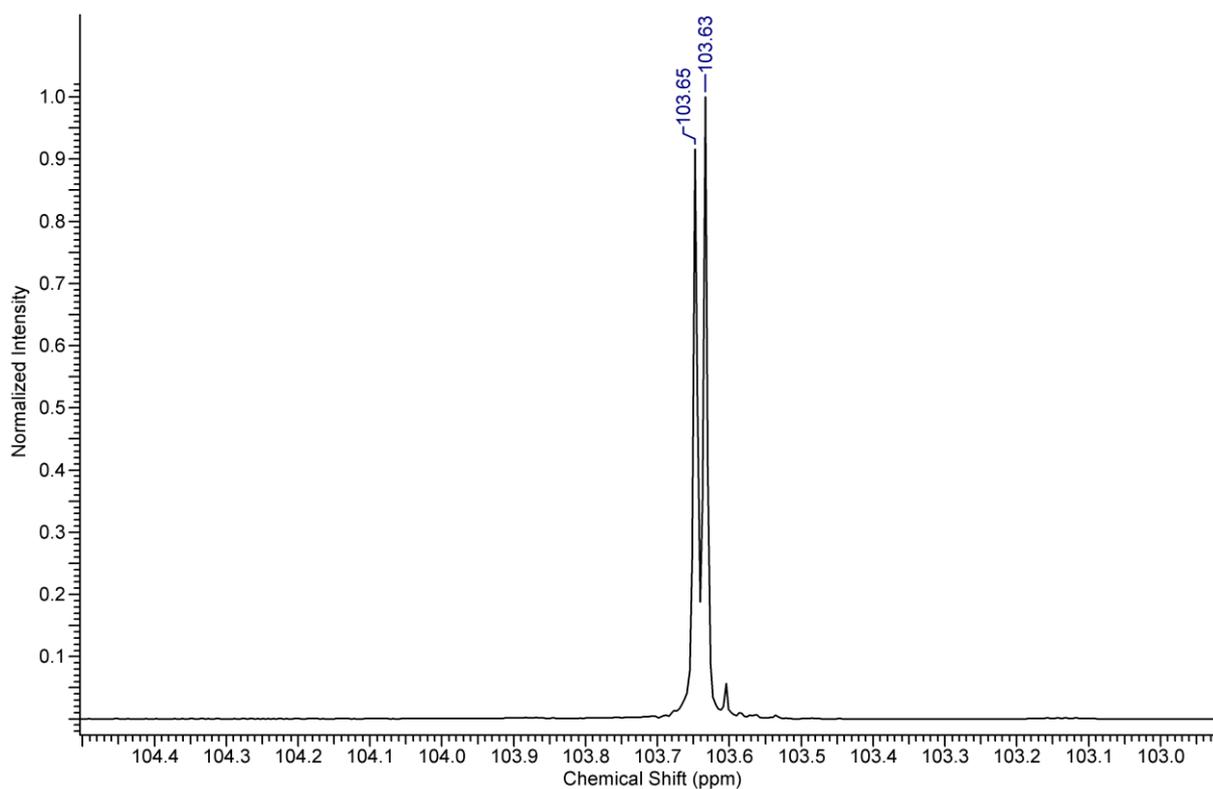
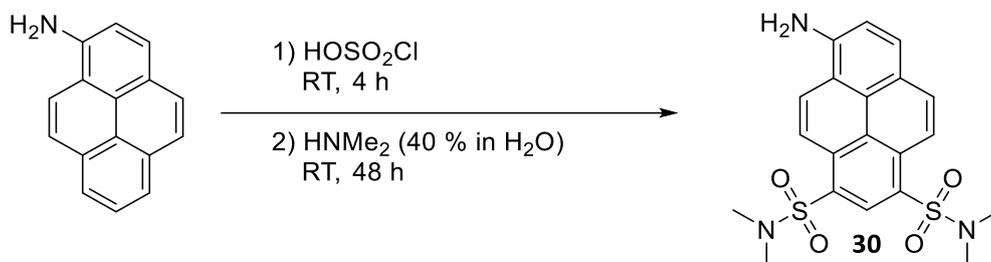


Abbildung 64. ^{19}F -NMR Spektrum (377 MHz) von **29** in Aceton- d_6 .

Synthese von 6-Amino- N,N,N',N' -tetramethylpyren-1,3-disulfonamid (**30**)

6-Amino- N,N,N',N' -tetramethylpyren-1,3-disulfonamid (**30**) wird analog zu APTA nach einer Vorschrift von I. Filbrich^[123] synthetisiert. Die Zielverbindung **30** wird mit einer Ausbeute von 30 % erhalten.



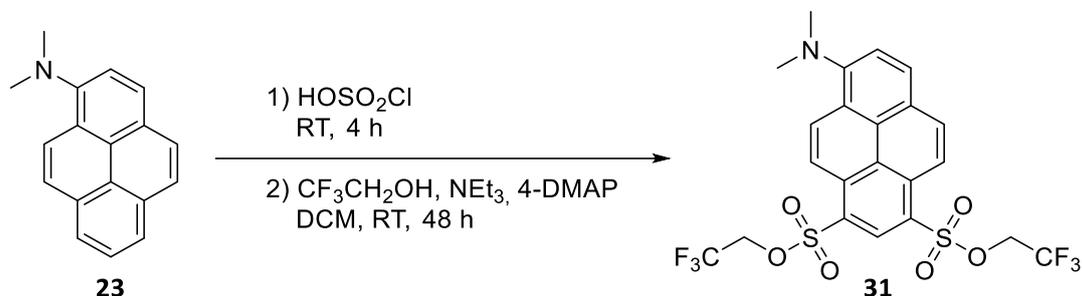
Schema 57. Synthese von 6-Amino- N,N,N',N' -tetramethylpyren-1,3-disulfonamid (**30**).

Charakterisierung

Die Signale der NMR-Spektren von **30** (siehe Anhang, Abbildung 196 und Abbildung 197) stimmen mit denen aus der Literatur^[123] überein.

Synthese von Bis(2,2,2-trifluoroethyl)-6-(dimethylamino)pyren-1,3-disulfonat (31)

Die Synthese von Bis(2,2,2-trifluoroethyl)-6-(dimethylamino)pyren-1,3-disulfonat (**31**) erfolgt auf die gleiche Art und Weise wie die von Verbindung **28** mit der Ausnahme, dass N,N-Dimethylaminopyren anstelle von Aminopyren als Edukt verwendet wird (Schema 58). **31** wird mit einer Ausbeute von 68 % als roter Feststoff erhalten.



Schema 58. Synthese von Bis(2,2,2-trifluoroethyl)-6-(dimethylamino)pyren-1,3-disulfonat (**31**).

Auffällig ist, dass die isolierte Verbindung nach wenigen Minuten auf einer trockenen Dünnschichtchromatographie-Platte zu reagieren scheint. Dies zeigt sich vor allem an der Veränderung der Emissionsfarbe des Flecks auf der Platte. Während die Verbindung ursprünglich eine grüngelbe Fluoreszenz aufweist, verändert sich die Farbe der Emission auf der Platte irreversibel zu blaugrün. Bei Benetzung der Chromatographie-Platte mit Lösungsmittel oder bei Ausschluss von Licht kann die Farbveränderung deutlich verlangsamt bzw. fast vollständig unterbunden werden. Da hier eine lichtgetriebene Reaktion mit Luftsauerstoff vermutet wird, wird die Verbindung in zwei Probengefäßen in Dichlormethan gelöst und jeweils zur Sättigung mit gasförmigen Sauerstoff mehrere Stunden durchspült. Nach anzunehmender Sauerstoffsättigung der Lösungen werden die beiden Proben verschlossen und einige Zeit lang belassen, wobei eine der beiden Gefäße unter Lichtausschluss verwahrt wird. Selbst nach mehreren Wochen konnte jedoch kein Unterschied zwischen den beiden Proben festgestellt werden. Womöglich handelt es sich hier um eine Reaktion, die lediglich auf der Oberfläche der Chromatographie-Platten stattfindet. Interessanterweise ist Verbindung **31** das einzige in dieser Arbeit synthetisierte Derivat, welches diese Art von Farbveränderung aufweist.

Charakterisierung

Verbindung **31** zeigt im ¹H-NMR Spektrum (Abbildung 65) das typische Aufspaltungsmuster von einem Singulett ($\delta = 9.21$ ppm) und sechs Dubletts ($\delta = 9.04, 8.80, 8.70, 8.66, 8.64$ und 8.04 ppm) im aromatischen Bereich von zweifach substituierten Aminopyrenen. Aufgrund der Methylierung der Aminogruppe ist ein Singulett bei $\delta = 3.33$ ppm zu sehen. Die Einführung der Trifluorethyl-Reste ist durch das Auftauchen zweier Quartetts mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.82$ und 4.81 ppm zu erkennen.

Im dazugehörigen ¹³C-NMR Spektrum von **31** (Abbildung 66) ist neben den Signalen der 16 Pyren-Kohlenstoffatome ($\delta = 155.75, 135.63, 135.44, 135.02, 133.06, 132.47, 131.90, 127.73, 125.76, 124.93, 123.61, 123.31, 121.65, 121.07, 120.38$ und 119.32 ppm) auch der Peak der beiden Methylgruppen bei $\delta = 45.94$ ppm und die Quartetts der Trifluorethyl-Reste zu sehen. Die Methylen-Kohlenstoffatome erscheinen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 66.30$ ppm. Die Peaks der CF₃-Gruppen, welche zum Teil stark durch andere Signale überlagert werden, befinden sich bei $\delta = 123.56$ ppm.

Die Einführung der beiden Trifluorethyl-Substituenten ist am Singulett bei $\delta = -74.46$ ppm im ¹⁹F-NMR Spektrum von **31** (Abbildung 67) zu sehen. Im Vergleich zu allen anderen fluorierten Pyrenderivaten werden hier die beiden CF₃-Gruppen nicht aufgelöst, sondern erzeugen lediglich ein verbreitetes Signal.

Im Massenspektrum (ESI⁺) ist bei einem Masse-Ladungsverhältnis von $m/z = 570.0$ Da ein Signal zu finden, welches der $[M+H]^+$ -Spezies entspricht (siehe Anhang, Abbildung 204).

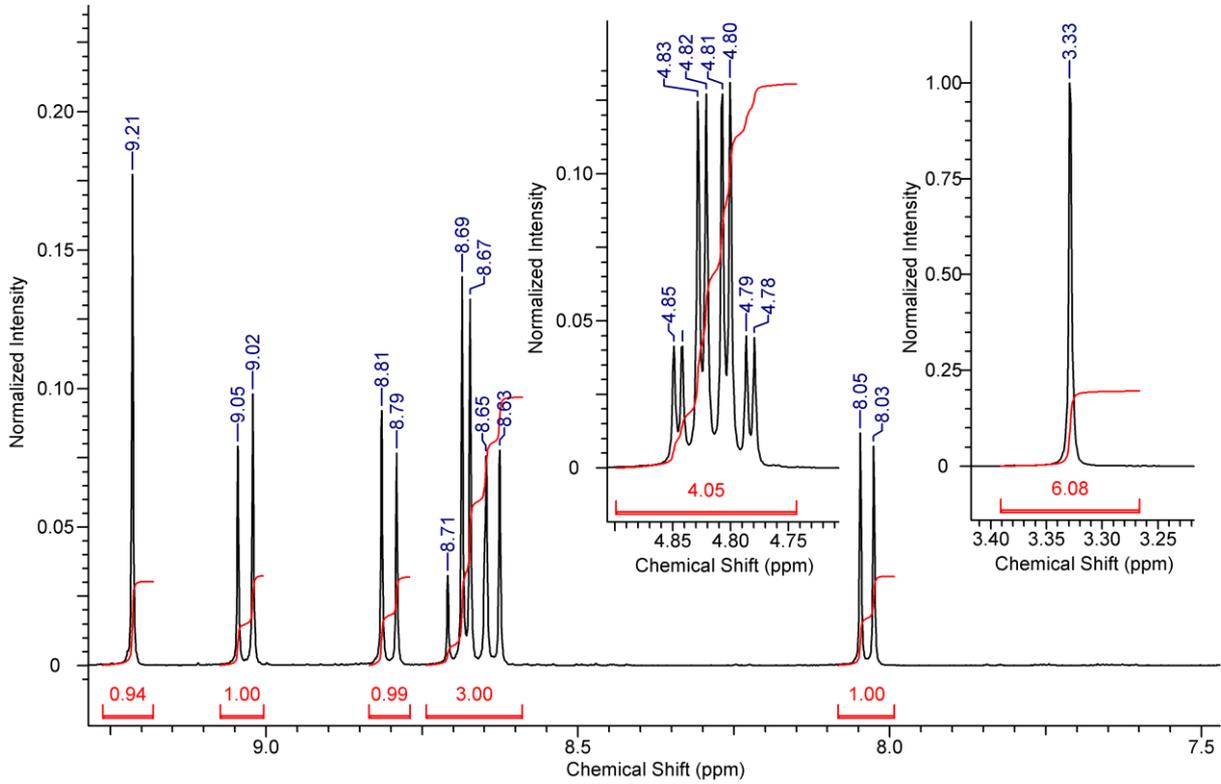


Abbildung 65. ¹H-NMR Spektrum (400 MHz) von **31** in Aceton-d₆.

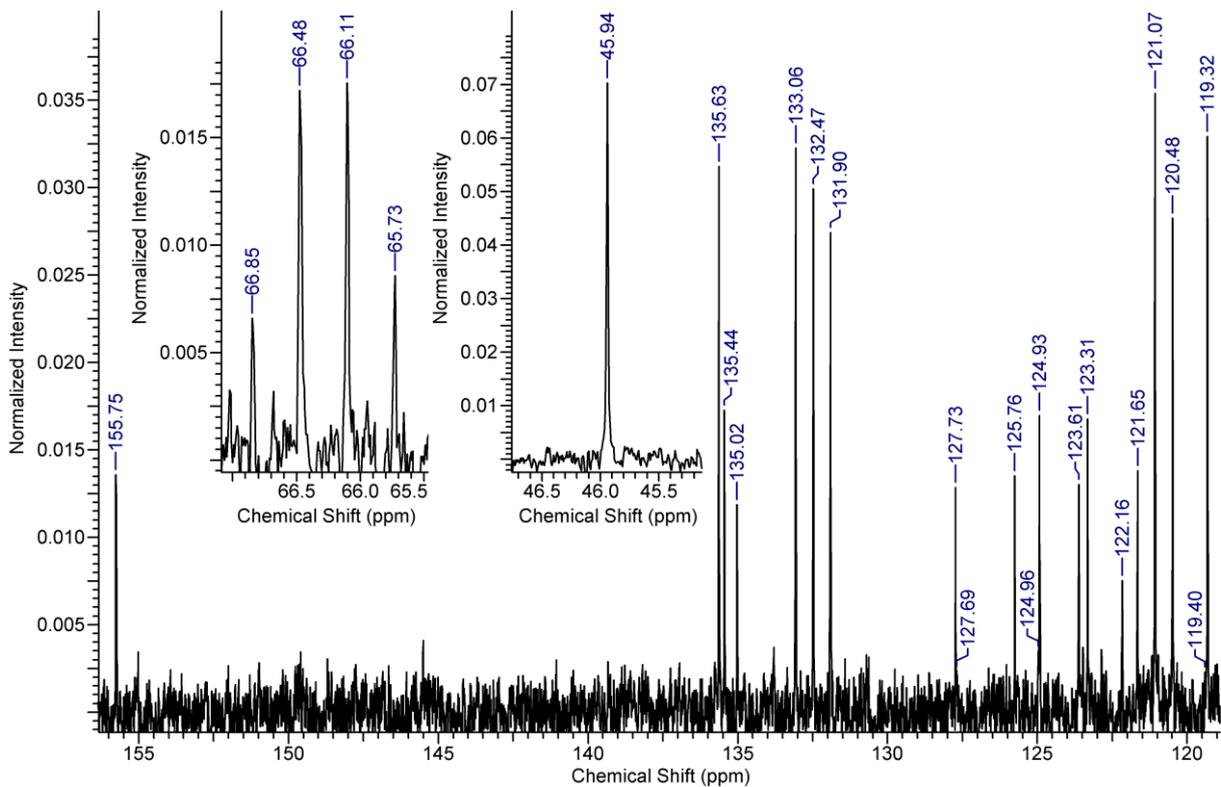
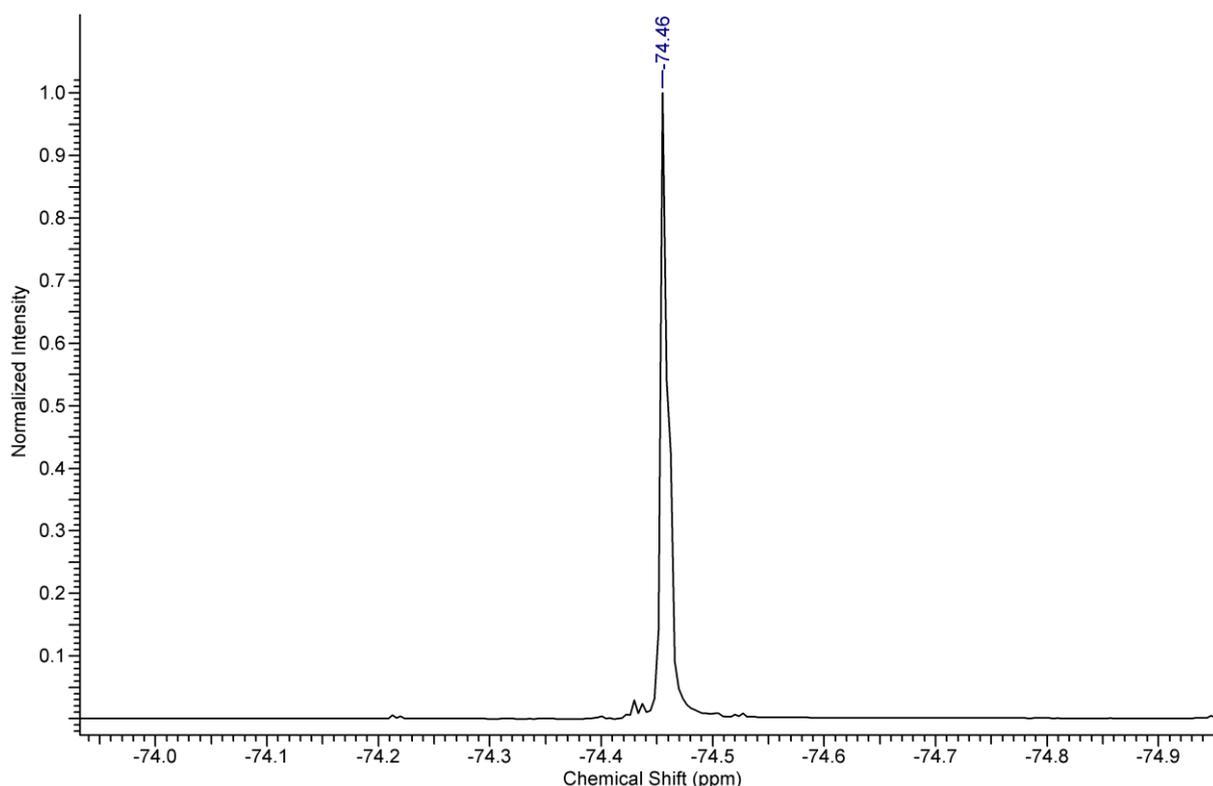


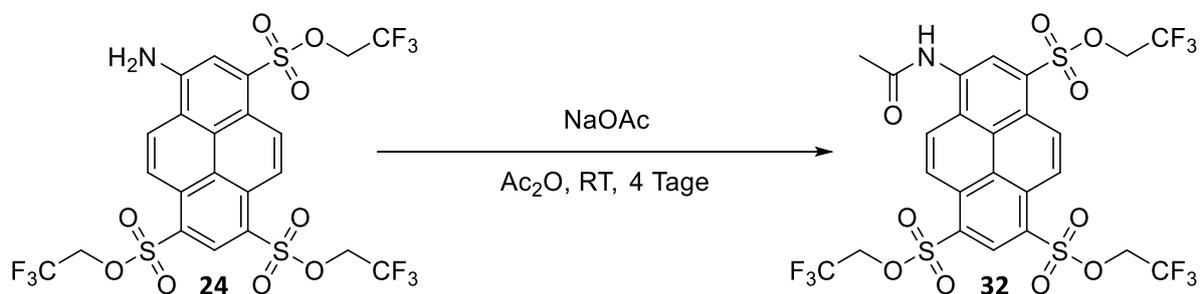
Abbildung 66. ¹³C-NMR Spektrum (100 MHz) von **31** in Aceton-d₆.

Abbildung 67. ^{19}F -NMR Spektrum (377 MHz) von **31** in Aceton- d_6 .

3.4.2 Sonstige Synthesen

Synthese von Tris(2,2,2-trifluoroethyl)-8-acetamidopyren-1,3,6-trisulfonat (**32**)

Im Laufe der spektroskopischen Untersuchungen von Verbindung **24** wird eine Probenmischung beobachtet, die sich durch ihre auffällig türkisfarbene Fluoreszenzemission auszeichnet (siehe Kapitel 3.6.4). Es wird vermutet, dass diese Mischung die acetylierte Form von **24** beinhaltet, welche ausschlaggebend für die Emissionsfarbe ist. Zur Verifizierung wird dieser Farbstoff zum spektroskopischen Vergleich separat synthetisiert. Die Acetylierung der NH_2 -Funktion von **24** (Schema 59) erfolgt analog zur Synthese von Verbindung **1**. Verbindung **32** wird als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 98 % erhalten.

Schema 59. Synthese von Tris(2,2,2-trifluoroethyl)-8-acetamidopyren-1,3,6-trisulfonat (**32**).

Charakterisierung

Die Signale von **32** im ^1H -NMR Spektrum (Abbildung 68) sind im Vergleich zu **24** alle niederfeldverschoben, was an der Einführung des elektronenziehenden Acetylsubstituenten liegt. Die größte Auswirkung hat dies auf die umgesetzte funktionelle Gruppe selbst. Diese erzeugt das Signal mit der höchsten chemischen Verschiebung bei $\delta = 10.36$ ppm, welches mit einer halbierten

Integration (im Vergleich zum freien Amin) erscheint. Die Wasserstoffatome des aromatischen Grundgerüsts erscheinen, wie auch beim Edukt, als zwei Singulets ($\delta = 9.65$ und 9.41 ppm) und vier Dubletts ($\delta = 9.33$, 9.12 , 9.12 und 9.05 ppm). Die drei Quartetts der Methylengruppen der Trifluorethylsubstituenten erfahren hingegen eine geringe Niederfeldverschiebung und sind bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.93$, 4.92 und 4.90 ppm zu finden. Hinzu kommt das Singulett der Methylgruppe des Acetamids bei $\delta = 2.38$ ppm.

Im ^{13}C -NMR Spektrum (Abbildung 69) ist die Einführung der Acetylgruppe auch aufgrund der Niederfeldverschiebung aller Signale zu beobachten. Des Weiteren wird dies an den hinzukommenden Signalen bei $\delta = 170.6$ ppm, welches durch den Carbonylkohlenstoff erzeugt wird und am Peak des Methylkohlenstoffs bei $\delta = 24.4$ ppm deutlich. Die 16 Kohlenstoffatome des aromatischen Systems erscheinen bei $\delta = 137.7$, 134.5 , 133.6 , 132.7 , 132.3 , 130.3 , 129.4 , 128.4 , 127.9 , 126.7 , 126.2 , 126.2 , 125.9 , 125.6 , 125.1 und 124.3 ppm. Die vier Quartetts bei $\delta = 123.4$ (CF_3), 66.7 , 66.7 und 66.5 ppm können den fluorierten Sulfonsäureestern zugeordnet werden.

Analog zu Verbindung **24** sind im ^{19}F -NMR Spektrum von **32** drei Peaks bei $\delta = -74.49$, -74.50 und -74.52 ppm zu sehen (Abbildung 70).

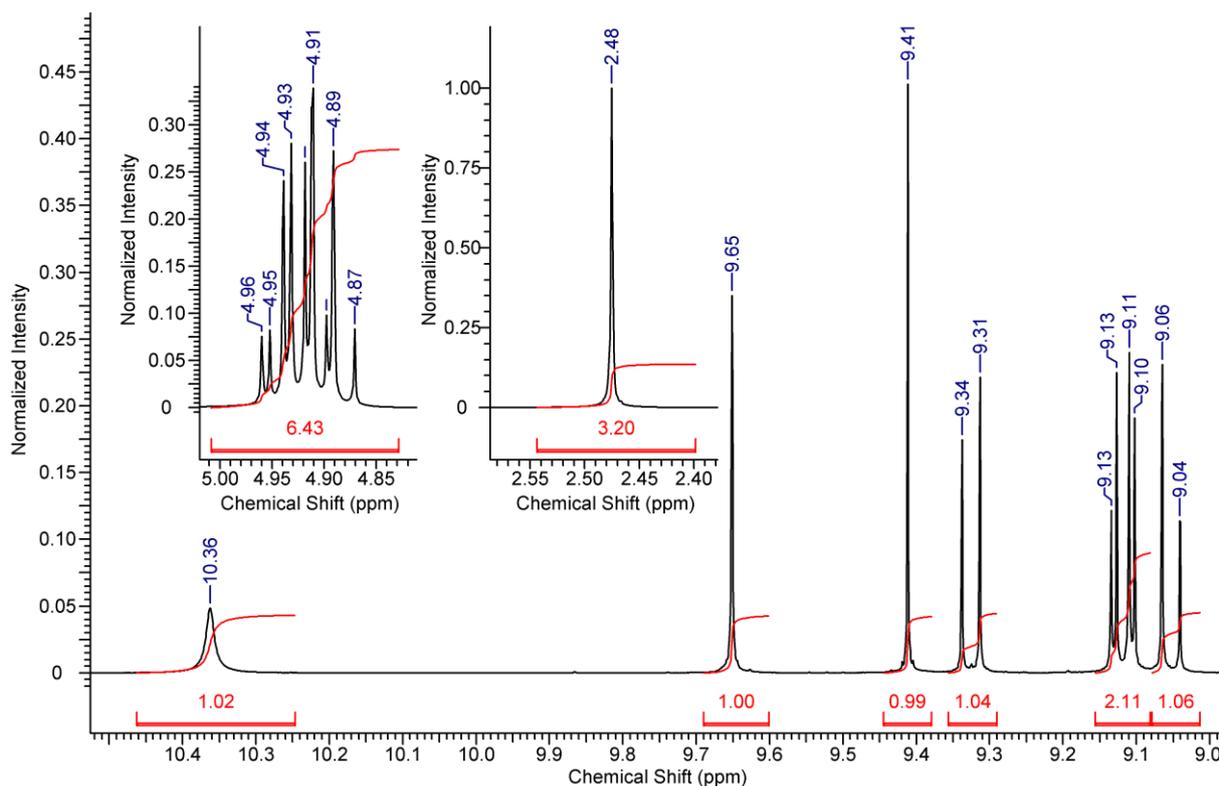


Abbildung 68. ^1H -NMR Spektrum (400 MHz) von **32** in Aceton-d_6 .

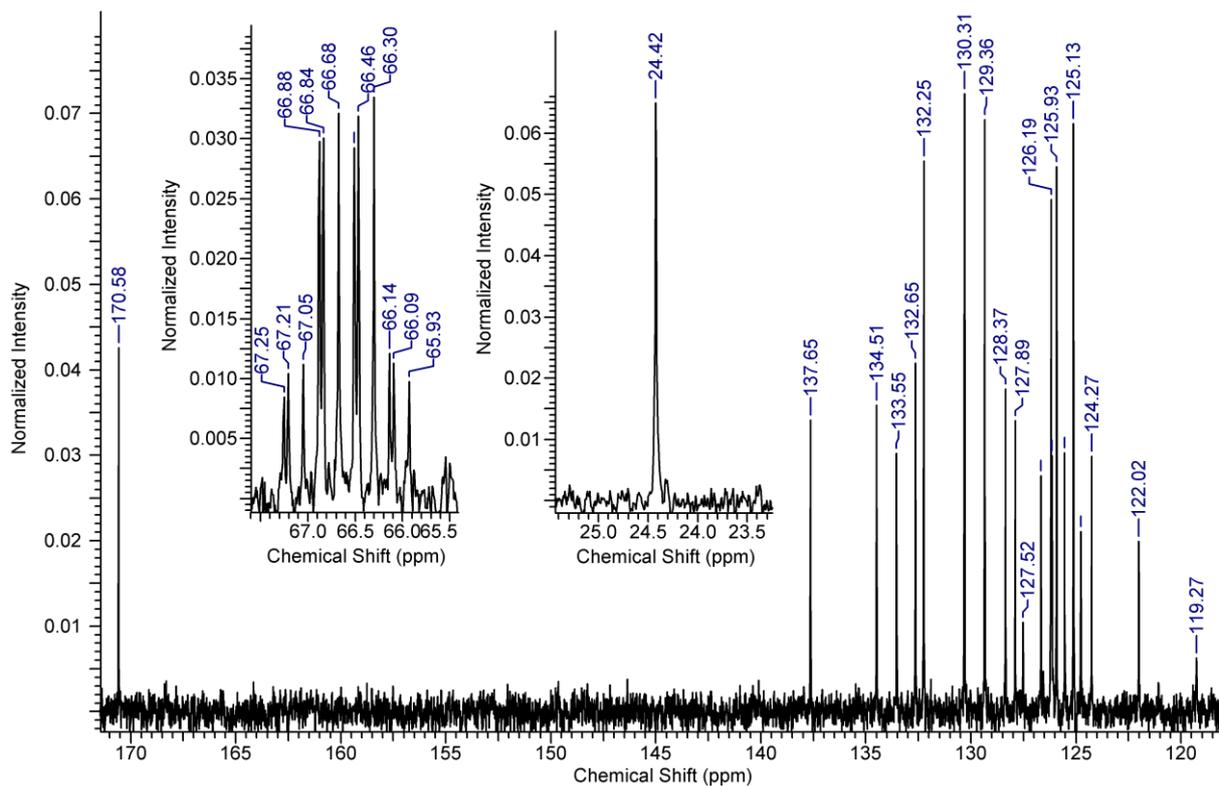


Abbildung 69. ^{13}C -NMR Spektrum (100 MHz) von **32** in Aceton-d_6 .

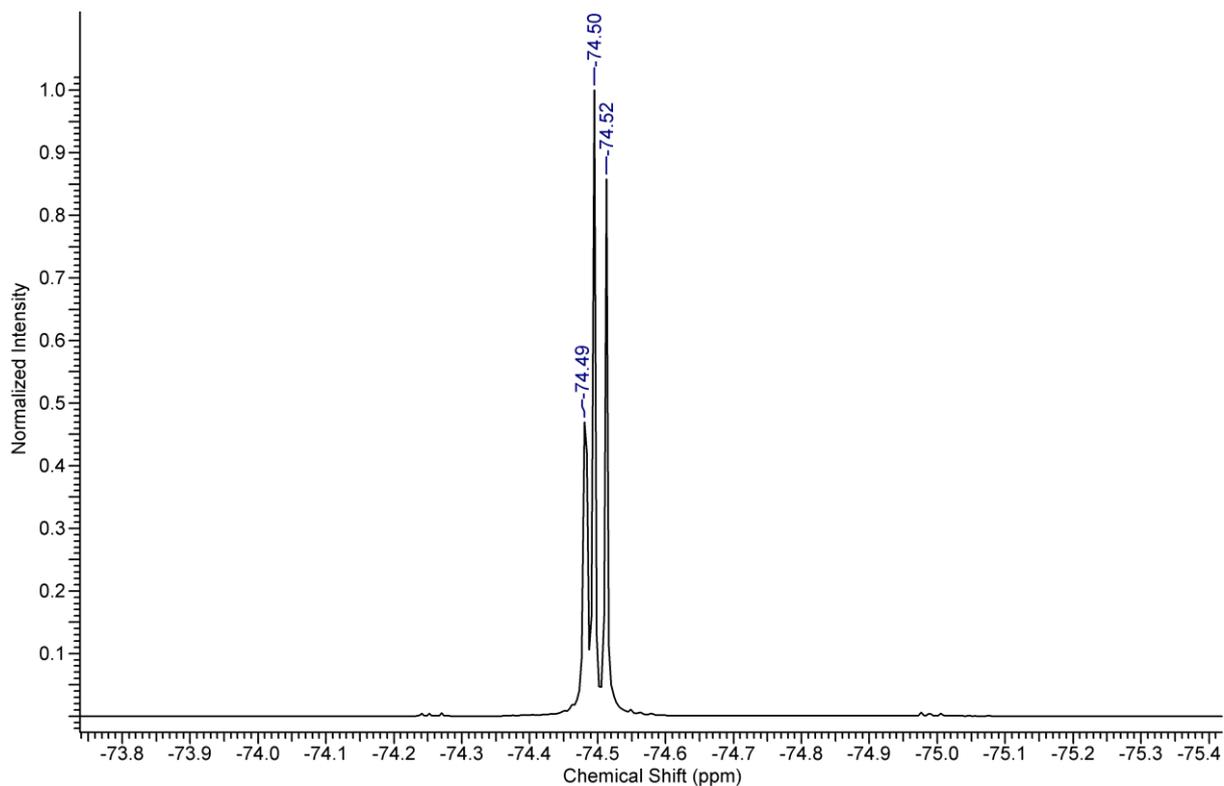
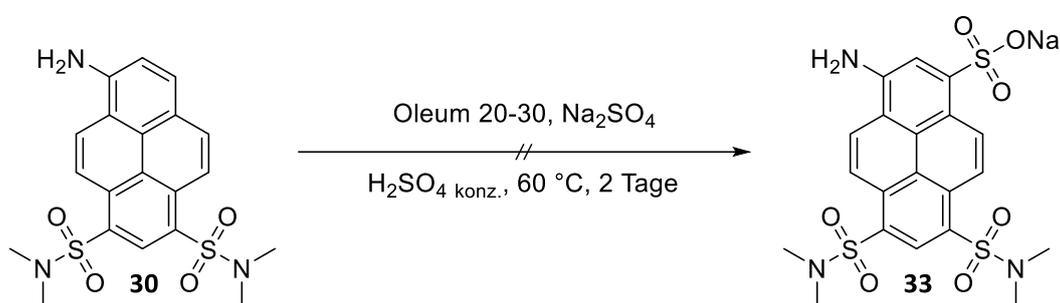


Abbildung 70. ^{19}F -NMR Spektrum (377 MHz) von **32** in Aceton-d_6 .

Funktionalisierung der 3er-Position

Vorige Arbeiten haben bereits gezeigt, dass durch maßgeschneiderte Pyrenderivate die physikochemischen Eigenschaften gezielt verändert werden können, womit das Anwendungsspektrum der Verbindungen um ein Vielfaches erhöht werden kann.^[26,34,35,241] Beispielsweise könnte die 3er-Position der Derivate **30** und **28** mit einer Sulfonat-Gruppe nachträglich funktionalisiert werden. Mit dieser könnte die Löslichkeit, welche bisher nur auf organische Lösungsmittel beschränkt war, auf wässrige Systeme ausgeweitet werden. Des Weiteren ist bei diesen Derivaten ein neuartiger, zweifacher intermolekularer Protonentransfer unter Ausbildung von Dimeren denkbar (siehe Kapitel 4.2).

Die Einführung eines Sulfonats in 3er-Position erfolgt in Anlehnung an die bereits bekannte Sulfonierung von 6,8-Dibrompyrenol.^[34] Zunächst wird dieses Konzept auf Verbindung **30** angewendet, wobei Natrium-3-amino-6,8-bis(N,N-dimethylsulfamoyl)pyren-1-sulfonat (**33**) erhalten werden soll (Schema 60).

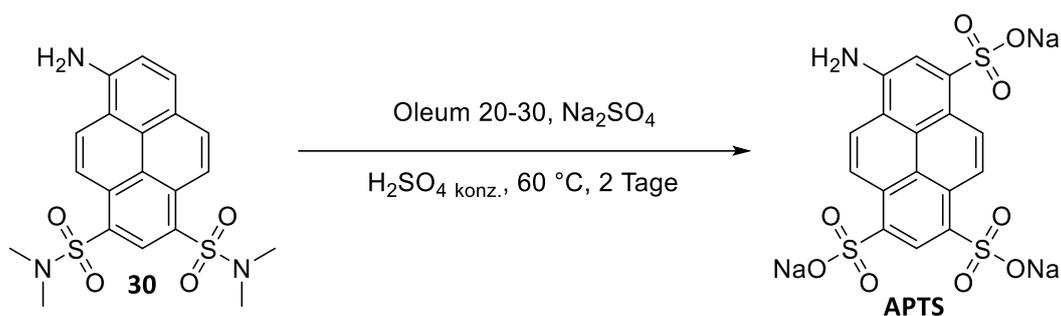


Schema 60. Synthese von Natrium-3-amino-6,8-bis(N,N-dimethylsulfamoyl)pyren-1-sulfonat (**33**).

Das Edukt wird zu einer Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure und Natriumsulfat gegeben und anschließend vorsichtig bei 0 °C mit Oleum (20–30 % freies SO₃) versetzt. Die schwarze Mischung wird zwei Tage lang bei 60 °C gerührt und danach auf Eis gegeben, um überschüssiges Oleum zu hydrolysieren. Mithilfe einer Natriumhydroxid-Lösung wird die Mischung neutralisiert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck verdampft. Das überbleibende Natriumsulfat wird über eine Festphasenextraktion mit Methanol und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum vom Rohprodukt abgetrennt.

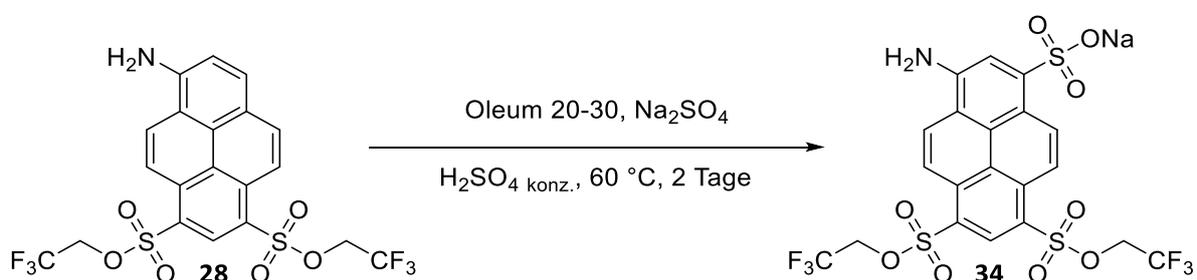
Eine DC-Kontrolle (Fluoreszenzdetektion) des Rückstands zeigt drei Produktflecke an, wobei zwei lediglich eine schwache Intensität aufweisen. Dies gibt den Hinweis, dass es sich hierbei um ein Hauptprodukt und zwei Nebenprodukte handelt. Da die grüne Fluoreszenz des Hauptflecks von der Farbe her an APTS ähnelt und das Rohprodukt noch dazu die gleichen Lösungseigenschaften aufweist, erfolgt die Isolierung nach einer für APTS bekannten Vorschrift.^[122] Hierzu wird der Rückstand mithilfe eines Gemischs aus Isopropanol-Ammoniak säulenchromatographisch gereinigt. Es gelang lediglich das Hauptprodukt zu isolieren. Die NMR-Spektren (siehe Anhang, Abbildung 208 und Abbildung 209) stimmen mit denen von APTS^[122,123] überein. Aufgrund des Lösens von Kieselsäure aus der stationären Phase ist eine Bestimmung der Ausbeute nicht möglich.^[122,123]

APTS bildet sich möglicherweise durch Hydrolyse der beiden Sulfonamide in 6er und 8er Position und durch Sulfonierung der 3er Position (Schema 61). Bei den beiden Nebenprodukten handelt es sich wahrscheinlich um nieder sulfonierte Aminopyrene.



Schema 61. Synthese von 3-Aminopyren-5,8,10-trisulfonat (APTS) ausgehend von Verbindung **(30)**.

Da Verbindung **24** eine ausgesprochen gute chemische Stabilität in Oleum aufweisen (siehe Kapitel 3.6.2), wird die gleiche Syntheseroute nochmals mit dem analogen zweifach substituierten Sulfonsäureester **28** durchgeführt (Schema 62). Natrium-3-amino-6,8-bis((2,2,2-trifluorethoxy)sulfonyl)pyren-1-sulfonat (**34**) ist demnach die Zielverbindung.



Schema 62. Synthese von Natrium-3-amino-6,8-bis((2,2,2-trifluorethoxy)sulfonyl)pyren-1-sulfonat (**34**).

Hier zeigt die DC-Kontrolle des Rohprodukts einen gelben und einen sehr schwach grün fluoreszierenden Fleck. Die chromatographische Reinigung erfolgt mithilfe eines automatischen Säulenchromatographen (Umkehrphasen-Säule, Wasser-Methanol-Gradient (Abbildung 71), 15 mL/min, $\lambda_{\text{det}} = 490 \text{ nm}$). Verbindung **34** wird als roter Feststoff mit einer Ausbeute von 75 % erhalten. Das Produkt zeigt hervorragende Löslichkeit in sowohl wässrigen und polaren organischen Lösungsmitteln als auch in eher apolaren, organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan. In sehr apolaren Lösungsmitteln wie Hexan ist jedoch keine Löslichkeit gegeben.

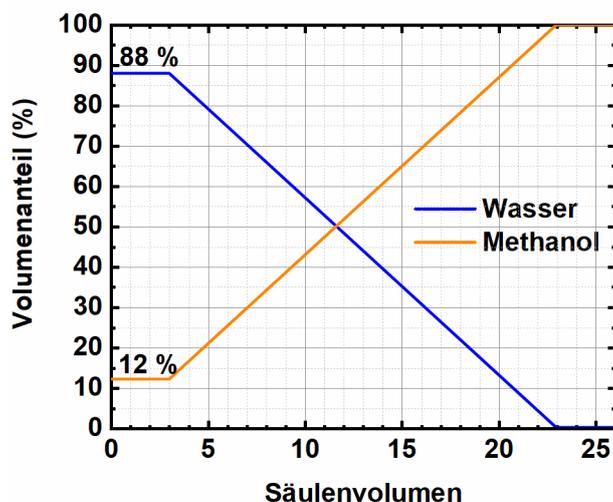


Abbildung 71. Laufmittelgradient der Säulenchromatographie.

Charakterisierung

Da die eingeführte Sulfonatgruppe selbst weder über ^1H - noch ^{13}C -NMR Spektren in Verbindung **34** nachgewiesen kann, erfolgt die Identifizierung indirekt. Der große Unterschied zum ^1H -NMR Spektrum des Edukts **28** (ein Singulett und sechs Dupletts) ist das Auftreten zweier Singulets ($\delta = 9.08$ und 8.71 ppm) und das Erscheinen von lediglich vier Dupletts ($\delta = 9.65$, 8.72 , 8.48 und 8.45 ppm) im aromatischen Bereich der chemischen Verschiebung (Abbildung 72). Diese Änderung spricht für die Einführung eines Substituenten in 3er Position. Da dieser selbst kein Signal erzeugt, wird von einem Sulfonat ausgegangen. Der Erhalt des Amins der fluorierten Sulfonsäureester wird durch das Singulett ($\delta = 7.26$ ppm) und die beiden Quartetts ($\delta = 4.78$ und 4.71 ppm) angezeigt.

Im ^{13}C -NMR Spektrum (Abbildung 73) sind wiederum neben den 16 Kohlenstoffatomen ($\delta = 150.9$, 148.5 , 136.4 , 134.9 , 134.9 , 132.4 , 129.3 , 127.9 , 126.5 , 121.9 , 120.9 , 120.1 , 118.0 , 117.8 , 116.9 und 114.7 ppm) die vier Quartetts der Sulfonsäureester ($\delta = 123.6$, 123.5 , 66.1 und 66.0 ppm) zu sehen.

Wie das Edukt **28** zeigt das ^{19}F -NMR Spektrum von Verbindung **34** (Abbildung 74) zwei Peaks. Diese erscheinen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -74.35$ bzw. -74.48 ppm.

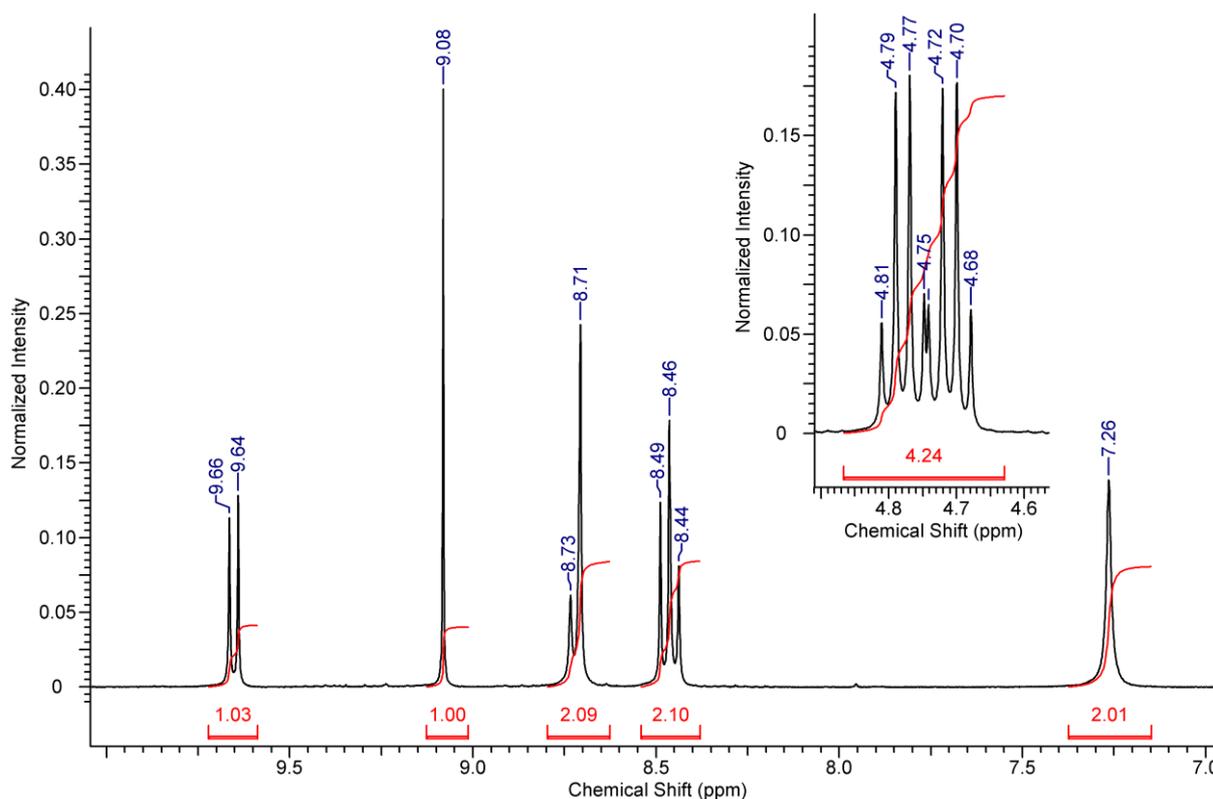


Abbildung 72. ^1H -NMR Spektrum (400 MHz) von **34** in Aceton-d_6 .

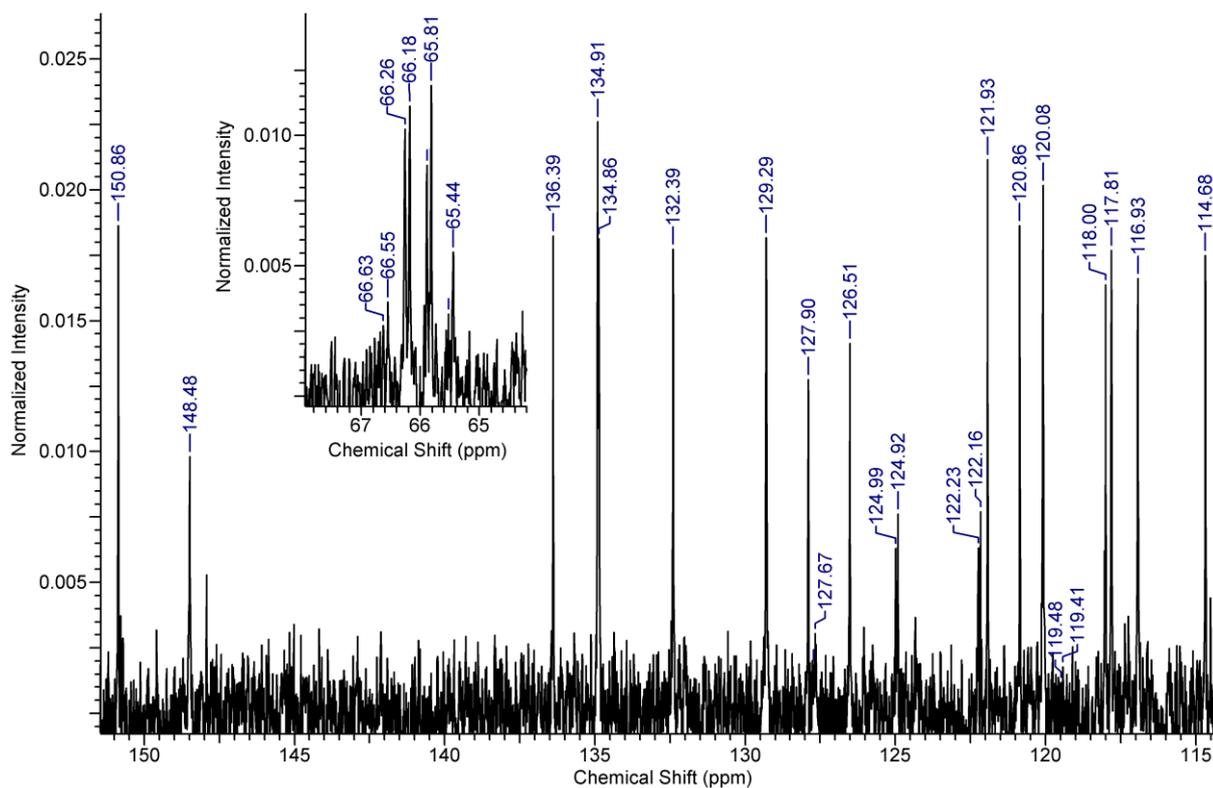


Abbildung 73. ^{13}C -NMR Spektrum (100 MHz) von **34** in Aceton-d_6 .

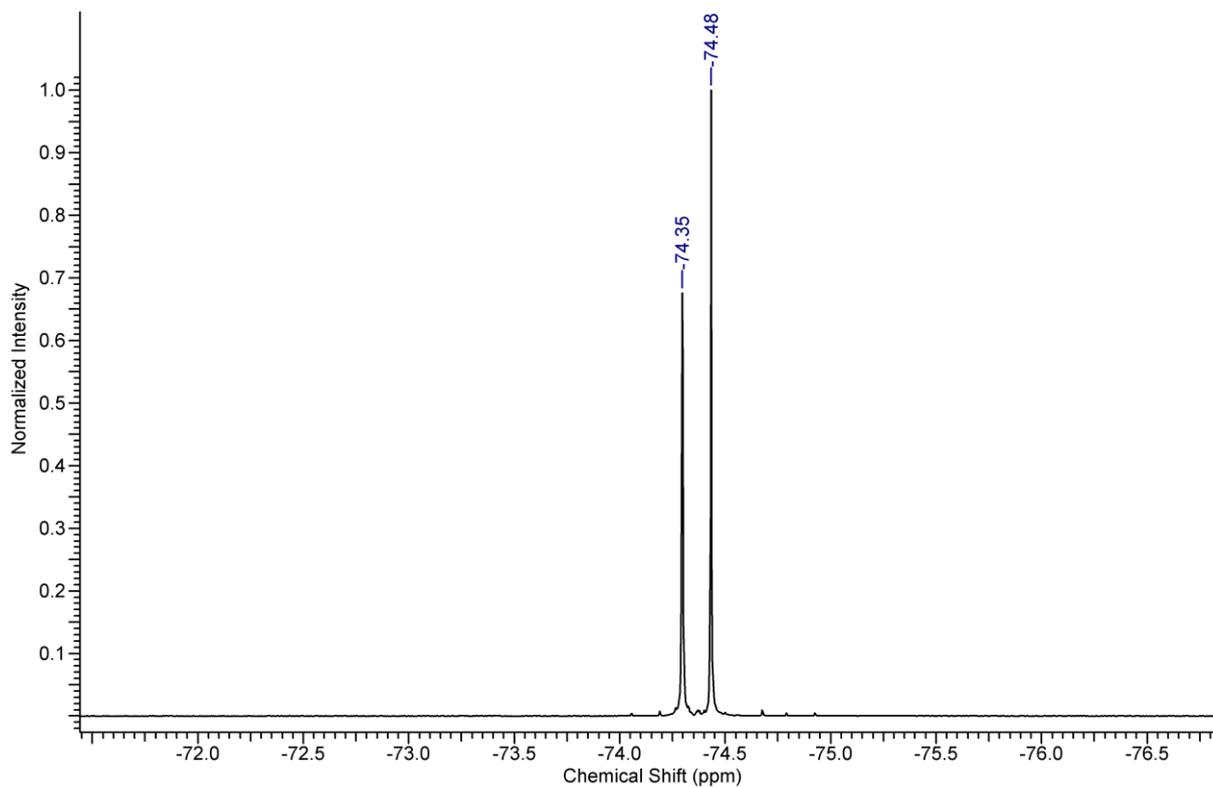


Abbildung 74. ^{19}F -NMR Spektrum (377 MHz) von **34** in Aceton-d_6 .

3.5 Spektroskopische Untersuchung von Superphotosäuren auf Basis von Aminopyren

3.5.1 Einfluss der Substituenten

Elektronenziehende Substituenten

Der Einfluss der unterschiedlichen elektronenziehenden Substituenten auf die spektralen Eigenschaften der Aminopyrenderivate wird mithilfe der Absorptions- und Fluoreszenzemissionsspektren der Farbstoffe in DMSO dargestellt (Tabelle 13, Abbildung 75).

Tabelle 13. Übersicht der spektroskopischen Kenngrößen von Aminopyren, APTS, **26**, **24** und **25** in DMSO

	AP	APTS	26	24	25
σ_m	0.00	0.30	0.51	> 0.51	>> 0.51
σ_p	0.00	0.35	0.65	> 0.56	>> 0.65
$\lambda_{\text{abs,max}}$ (nm)	411 (0-0)	437	489	513	530
$\lambda_{\text{em,max}}$ (nm)	441	472	539	558	568
$\Delta\nu$ (cm^{-1})	1655	1697	1897	1572	1262

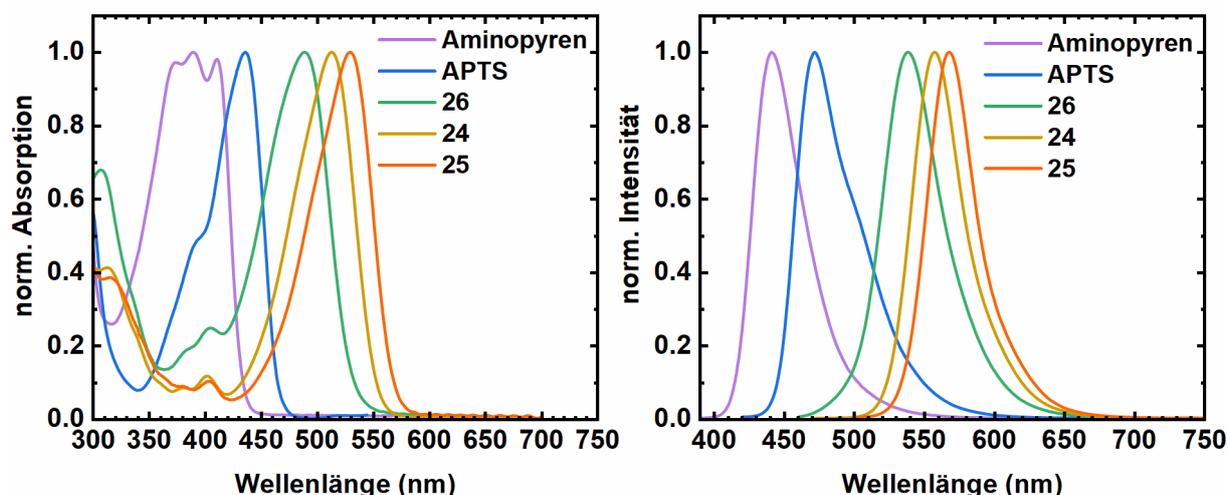


Abbildung 75. Absorptions-(links) und Fluoreszenzemissionsspektren (rechts) von AP ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm), APTS ($\lambda_{\text{exc}} = 410$ nm), **26** ($\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm), **24** ($\lambda_{\text{exc}} = 460$ nm) und **25** ($\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm) in DMSO.

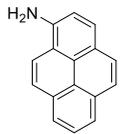
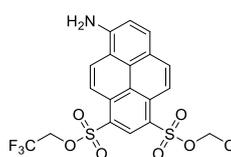
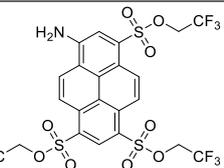
Die Absorptionsmaxima der in Tabelle 13 dargestellten Verbindungen befinden sich zwischen $\lambda_{\text{abs,max}} = 411$ und 530 nm, wobei zur besseren Vergleichbarkeit für das Aminopyren der langwelligste Übergang $\lambda_{\text{abs}} = 411$ nm (0-0-Übergang) betrachtet wird, anstelle des Absorptionsmaximums bei $\lambda_{\text{abs,max}} = 389$ nm. Durch Einführung immer stärker elektronenziehender Substituenten (siehe Tabelle 2) nimmt die Rotverschiebung, ausgehend von Aminopyren, in der Absorption zu. Der gleiche Trend ist auch in den Emissionsspektren in DMSO zu sehen, wo sich die Emissionsmaxima der Verbindungen zwischen $\lambda_{\text{em,max}} = 441$ und 568 nm befinden. Dieser bathochrome Effekt könnte an der besseren Delokalisierung der π -Elektronen durch die elektronenziehenden Substituenten und den damit einhergehenden verringerten Energiebedarf bei elektronischer Anregung liegen.

Bezüglich des Ausmaßes der Stokes-Verschiebungen ($\Delta\nu = 1262$ bis 1897 cm^{-1}) gibt es keine eindeutige Korrelation mit der elektronenziehenden Eigenschaft der Substituenten. Jedoch zeigen die beiden ähnlichen fluorierten Sulfonsäureester eine Abnahme der spektralen Rotverschiebung mit zunehmender Elektronenaffinität des Substituenten.

Substitutionsgrad

Neben dem Einfluss der Art der verschiedenen elektronenziehenden Substituenten auf die spektralen Eigenschaften der Farbstoffe ist auch eine Analyse der Abhängigkeit von der Anzahl der jeweiligen Substituenten von Bedeutung (Tabelle 14, Abbildung 76). Diese Betrachtungsweise unterscheidet sich jedoch kaum von der Obigen, da lediglich ein formaler Austausch von Wasserstoffatomen durch elektronenziehende funktionelle Gruppen stattfindet.

Tabelle 14. Übersicht der spektroskopischen Kenngrößen von Aminopyren, **28** und **24** in DMSO

			
	AP	28	24
σ_m	0.00	> 0.51 (2x)	> 0.51 (3x)
σ_p	0.00	> 0.56 (2x)	> 0.56 (3x)
$\lambda_{\text{abs,max}}$ (nm)	411 (0-0)	511	513
$\lambda_{\text{em,max}}$ (nm)	441	546	558
$\Delta\nu$ (cm^{-1})	1655	1255	1572

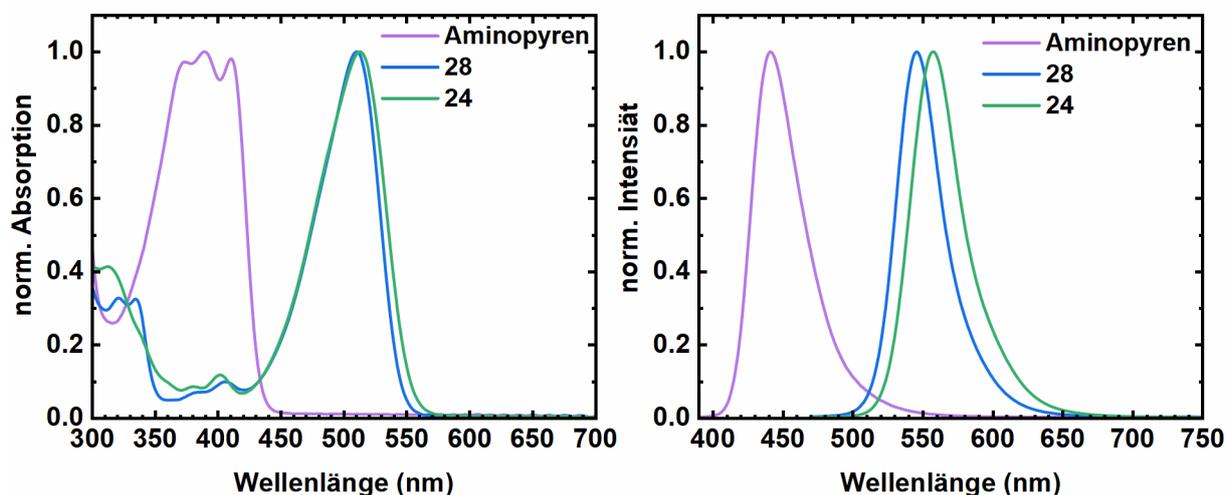


Abbildung 76. Absorptions-(links) und Fluoreszenzemissionsspektren (rechts) von AP ($\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$), **28** ($\lambda_{\text{exc}} = 460 \text{ nm}$) und **24** ($\lambda_{\text{exc}} = 460 \text{ nm}$) in DMSO.

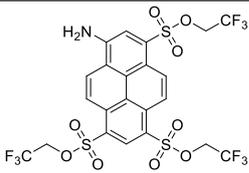
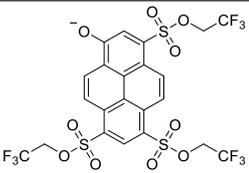
Im Absorptionsspektrum des Grundbausteins und der beiden fluorierten Sulfonsäureester **24** und **28** in DMSO (Abbildung 76, links) wird deutlich, dass durch die Einführung zweier elektronenaffiner Substituenten in 6er und 8er Position (Hammett-Koeffizienten aus Tabelle 2) eine signifikante bathochrome Verschiebung des langwelligsten Übergangs von $\lambda_{\text{abs}} = 411 \text{ nm}$ zu $\lambda_{\text{abs,max}} = 511 \text{ nm}$ erfolgt. Im Gegensatz dazu führt der hinzukommende dritte Substituent in 3er Position lediglich zu einer relativ geringen Rotverschiebung der Absorptionsbande ($\lambda_{\text{abs,max}} = 513 \text{ nm}$). In der

Fluoreszenzemission ist diese Beobachtung ähnlich, wobei es zu einer bathochromen Verschiebung von $\lambda_{em,max} = 441 \text{ nm}$ zu $\lambda_{em,max} = 546 \text{ nm}$ zu $\lambda_{em,max} = 558 \text{ nm}$ kommt. Der spektrale Unterschied zwischen den zwei- und dreifach substituierten Derivaten ist demnach in der Emission größer. Analoge Ergebnisse werden mit den Verbindungen **29** und **25** bzw. **30** und **26** erhalten (siehe Anhang, Abbildung 213 und Abbildung 214 bzw. Tabelle 32). Dieser Effekt könnte zum einen daher stammen, dass der Einfluss eines dritten Substituenten generell geringer ist, es sich also nicht um gleichartig additive Effekte handelt. Des Weiteren könnte dies aber auch ein Hinweis darauf sein, dass der Einfluss der 3er Position auf die spektralen Eigenschaften des chromophoren Systems hier kaum eine Rolle spielt. Um detailliertere Aussagen treffen zu können, sind ein- und zweifach substituierte Derivate mit unterschiedlichen Substitutionsmuster von Nöten.

Elektronenschiebende Substituenten

Des Weiteren erfolgt ein Vergleich von **24** mit seinem Hydroxy-Analogen (Verbindung **3a** von B. Finkler *et al.*)^[26] in Aceton (Tabelle 15, Abbildung 77), wobei die Spektren der konjugierten Base von **3a** (RO^- -Spezies) zur besseren Vergleichbarkeit herangezogen werden, da es sich bei **24** um die konjugierte Base der Ammoniumphotosäure handelt. Die Erzeugung der deprotonierten Form von **3a** erfolgt dabei durch Zugabe von 2 μL Kaliumhydroxid Lösung (1 M) zu 2 mL des gelösten Farbstoffs in Aceton.

Tabelle 15. Übersicht der spektroskopischen Kenngrößen von **24** und der konjugierten Base von **3a** in Aceton

		
	24	3a (RO⁻) ^[26]
σ_m	-0.16	-0.47
σ_p	-0.66	-0.81
$\lambda_{abs,max}$ (nm)	494	566
$\lambda_{em,max}$ (nm)	540	573
$\Delta\nu$ (cm^{-1})	1725	216

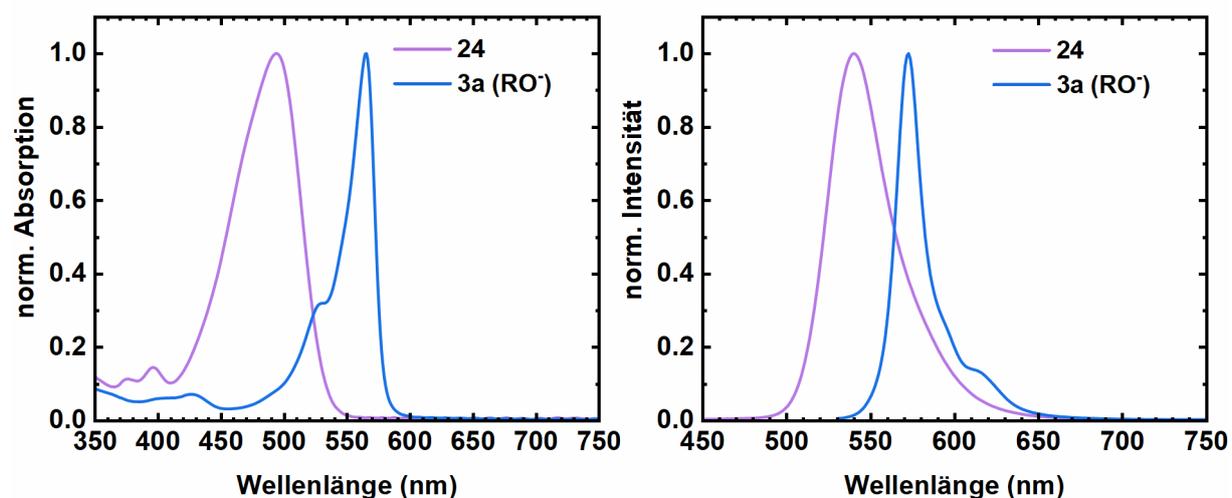


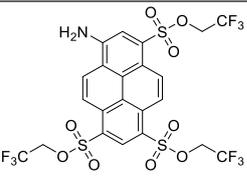
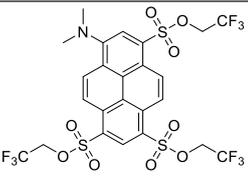
Abbildung 77. Absorptions- (links) und Fluoreszenzemissionsspektren (rechts) von **24** ($\lambda_{exc} = 460 \text{ nm}$) und der konjugierten Base von **3a** ($\lambda_{exc} = 520 \text{ nm}$) in Aceton.

Sowohl im Absorptions- als auch im Fluoreszenzemissionsspektrum ist die Bande der konjugierten Base von **3a** bathochrom zum Spektrum von **24** verschoben (Tabelle 15), was an der negativ geladenen und dadurch stärker elektronenschiebenden Hydroxylat-Funktion liegen könnte (Hammett-Koeffizienten aus Tabelle 2). Auffällig ist, dass die Stokes-Verschiebung bei **24** fast achtmal größer ist als bei der deprotonierten Form von **3a**, was für eine größere Änderung der Dipolmomente während der elektronischen Übergänge sprechen könnte (Gleichung (5)).

N-Funktionalisierung

Durch Methylierung der NH_2 -Funktion von **24** kommt es neben einer Verbreiterung der Absorptionsbande zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsspektrums ($\lambda_{\text{abs,max}} = 513 \text{ nm}$ zu $\lambda_{\text{abs,max}} = 520 \text{ nm}$) in DMSO (Abbildung 78, Tabelle 16). Dies spiegelt das über die Hammett-Koeffizienten (Tabelle 2) zu erwartende Ergebnis wider, da demnach das Dimethylamin in **27** eine stärker elektronenschiebende Gruppe ist als das primäre Amin. Analog dazu erfolgt eine Rotverschiebung des Fluoreszenzemissionsspektrums von $\lambda_{\text{em,max}} = 558 \text{ nm}$ nach $\lambda_{\text{em,max}} = 570 \text{ nm}$. Auffällig ist jedoch, dass bei etwa gleicher optischer Dichte von **24** und **27** eine deutlich geringere Fluoreszenzintensität bei der methylierten Verbindung erhalten wird. Das Emissionsspektrum von **27** aus Abbildung 78 wurde aufgrund einer besseren Vergleichbarkeit durch Normierung stark vergrößert dargestellt. Die verringerte Fluoreszenzintensität ist ein Hinweis auf eine geringere Fluoreszenzquantenausbeute von **27** in DMSO, die in diesem Kapitel noch weitergehend behandelt wird.

Tabelle 16. Übersicht der spektroskopischen Kenngrößen von **24** und **27** in DMSO

	 24	 27
σ_m	-0.16	-0.16
σ_p	-0.66	-0.83
$\lambda_{\text{abs,max}}$ (nm)	513	520
$\lambda_{\text{em,max}}$ (nm)	558	570
$\Delta\nu$ (cm^{-1})	1572	1686

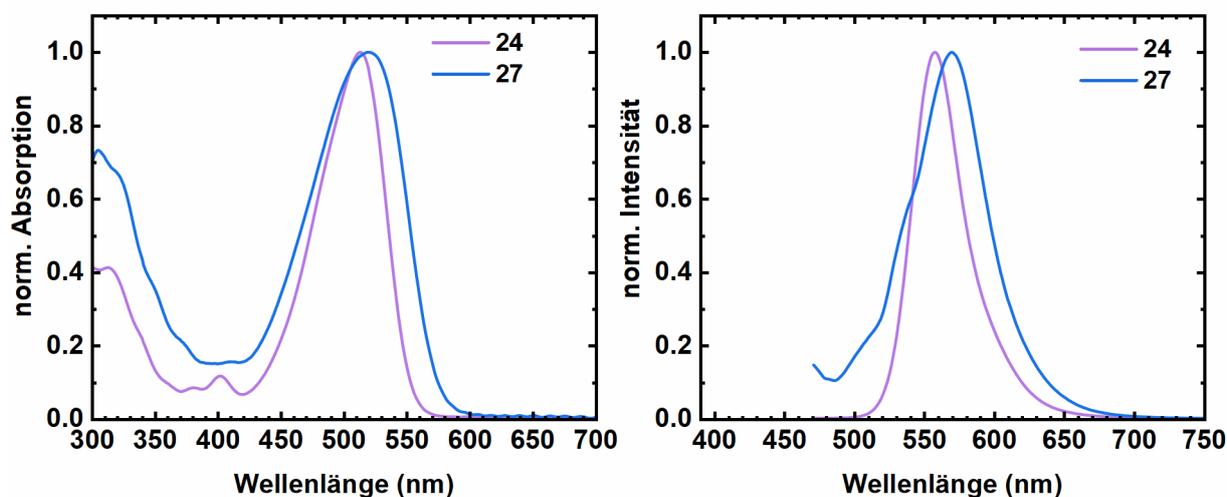
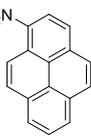
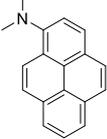
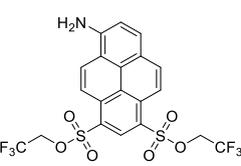
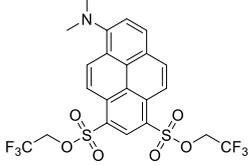
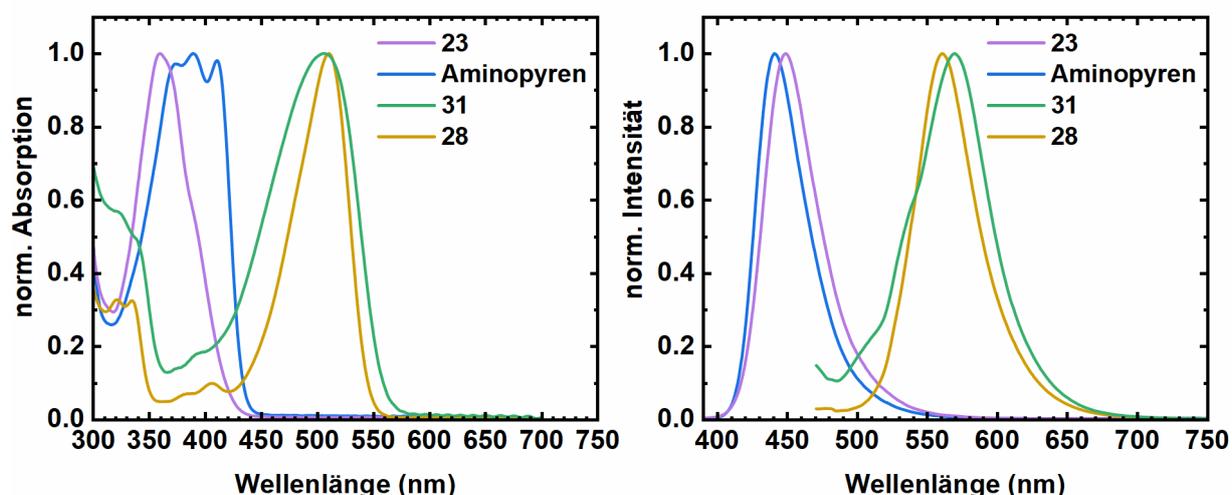


Abbildung 78. Absorptions-(links) und Fluoreszenzemissionsspektren (rechts) von **24** ($\lambda_{\text{exc}} = 460 \text{ nm}$) und **27** ($\lambda_{\text{exc}} = 460 \text{ nm}$) in DMSO.

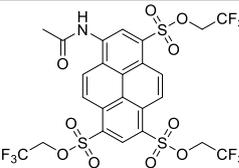
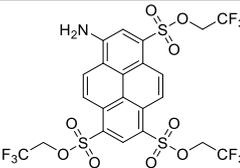
Tabelle 17. Übersicht der spektroskopischen Kenngrößen von Aminopyren, **23**, **28** und **31** in DMSO

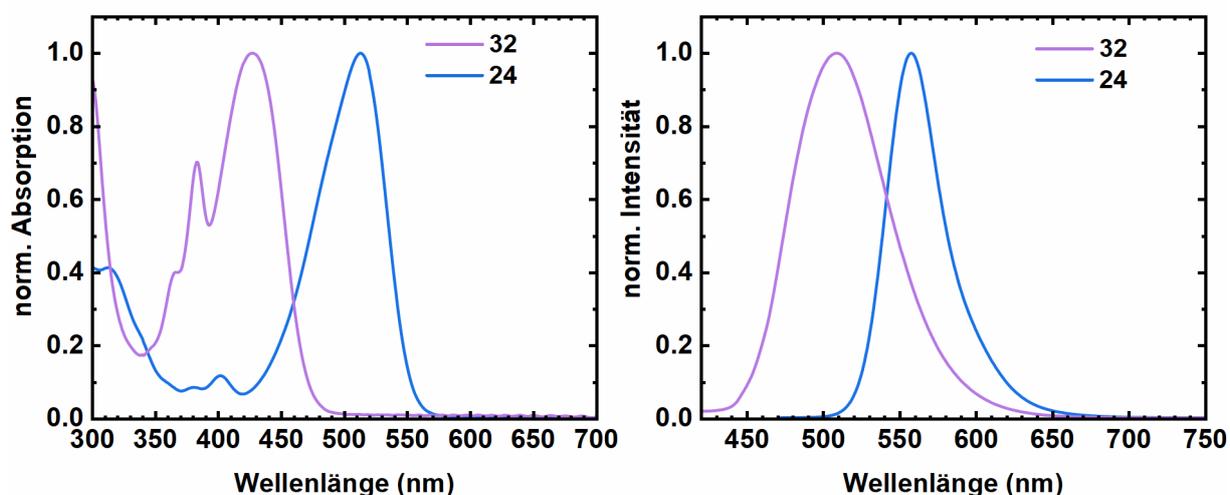
				
	AP	23	28	31
σ_m	-0.16	-0.16	-0.16	-0.16
σ_p	-0.66	-0.83	-0.66	-0.83
$\lambda_{abs,max}$ (nm)	411 (0-0)	394 (0-0)	511	507
$\lambda_{em,max}$ (nm)	441	449	546	561
$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	1655	3109	1255	1899

Abbildung 79. Absorptions-(links) und Fluoreszenzemissionsspektren (rechts) von AP ($\lambda_{exc} = 370$ nm), **23** ($\lambda_{exc} = 370$ nm), **28** ($\lambda_{exc} = 460$ nm) und **31** ($\lambda_{exc} = 460$ nm) in DMSO.

Beim Vergleich der Spektren von AP und **28** mit ihren methylierten Abkömmlingen **23** sowie **31** in DMSO (Abbildung 79) fällt ein gegenteiliger Trend auf. Während in der Fluoreszenzemission auch eine bathochrome Verschiebung der Spektren durch Methylierung zu beobachten ist, erscheinen die Absorptionsbanden von **23** und **31** bei geringeren Wellenlängen (Tabelle 17). Letztendlich könnte hier die Methylierung der NH₂-Gruppen einen deutlichen Einfluss auf die Größe des permanenten Dipols bzw. der Stokes-Verschiebung der Verbindungen haben. Während sie sich bei der Methylierung von **28** um etwa ein Drittel erhöht und bei Aminopyren sogar fast verdoppelt, unterscheiden sich **24** und **27** hinsichtlich ihrer Stokes-Verschiebung kaum voneinander. Hier könnte das Fehlen des elektronenziehenden Substituenten in 3er Position eine entscheidende Rolle spielen. Dieser könnte eine Vergrößerung des permanenten Dipolmoments entlang der Atome C7 und C2 durch seine elektronenziehenden Eigenschaften relativieren.^[52]

Tabelle 18. Übersicht der spektroskopischen Kenngrößen von **32** und **24** in DMSO

		
	32	24
σ_m	0.21	-0.16
σ_p	0.00	-0.66
$\lambda_{\text{abs,max}}$ (nm)	427	513
$\lambda_{\text{em,max}}$ (nm)	509	558
$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	3773	1572

Abbildung 80. Absorptions- (links) und Fluoreszenzemissionsspektren (rechts) von **32** ($\lambda_{\text{exc}} = 410$ nm) und **24** ($\lambda_{\text{exc}} = 460$ nm) in DMSO.

Durch Acetylierung der Aminfunktion von **24** werden das Absorptions- und Fluoreszenzemissionsspektrum in DMSO hypsochrom verschoben (Abbildung 80 und Tabelle 18), was an den elektronenziehenden Eigenschaften der Carbonylgruppe (Tabelle 2) liegen könnte und damit dem elektronenschiebenden Effekt des Aminosubstituenten entgegenwirkt.

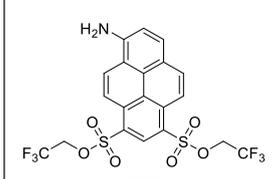
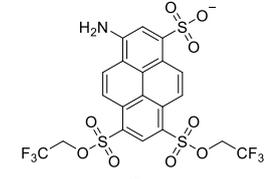
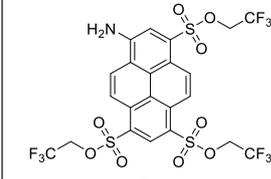
Sulfonierung der 3er-Position

Durch die Einführung der Sulfonatgruppe in der 3er-Position von Verbindung **28** kommt es zu einer Verschiebung des Absorptionsmaximums von $\lambda_{\text{abs,max}} = 511$ nm (**28**) zu $\lambda_{\text{abs,max}} = 519$ nm (**34**) und des Emissionsmaximums von $\lambda_{\text{em,max}} = 546$ nm (**28**) zu $\lambda_{\text{em,max}} = 553$ nm (**34**) (Abbildung 81, Tabelle 19). Diese Rotverschiebung steht damit im Einklang mit den Beobachtungen bei der Erhöhung der Anzahl gleichartiger Substituenten (Abbildung 76, links) und wird wahrscheinlich durch den elektronenziehenden Effekt der Sulfonatgruppe (Tabelle 2) verursacht.

Den Hammett-Koeffizienten nach sollte Verbindung **24** im Vergleich zu Verbindung **34** bathochrom verschobene Spektren aufweisen. Dies trifft hier im Experiment für die Fluoreszenzemissionsspektren zu, da sich das Emissionsmaximum von **24** bei $\lambda_{\text{em,max}} = 558$ nm befindet (Abbildung 81, rechts und Tabelle 19). Bei der Absorption wird jedoch eine Blauverschiebung des Absorptionsmaximums von **24** im Vergleich zu **34** beobachtet ($\lambda_{\text{abs,max}} = 513$ nm (**24**), Abbildung 81, links und Tabelle 19). Schließlich kommt es zur Vergrößerung der Stokes-Verschiebung um etwa ein Drittel. Dies erweckt den Anschein, dass der vermeintlich stärkere elektronenziehende Effekt des fluorierten Sulfonsäureesters nur in der Emission einen größeren Einfluss auf die spektralen Eigenschaften besitzt als der der Sulfonatgruppe,

in der Absorption hingegen einen geringeren Einfluss aufweist. Da dieses Verhalten jedoch beim Vergleich der jeweils dreifach substituierten Derivate APTS und **24** nicht beobachtet wird, scheint dies möglicherweise nur bei der 3er-Position bzw. zumindest nicht bei allen der drei Substitutionsstellen der Fall zu sein.

Tabelle 19. Übersicht der spektroskopischen Kenngrößen von **28**, **34** und **24** in DMSO

	 28	 34	 24
σ_m	> 0.51 (2x)	> 0.51 (2x) + 0.30	> 0.51 (3x)
σ_p	> 0.56 (2x)	> 0.56 (2x) + 0.35	> 0.56 (3x)
$\lambda_{abs,max}$ (nm)	511	519	513
$\lambda_{em,max}$ (nm)	546	553	558
$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	1255	1185	1572

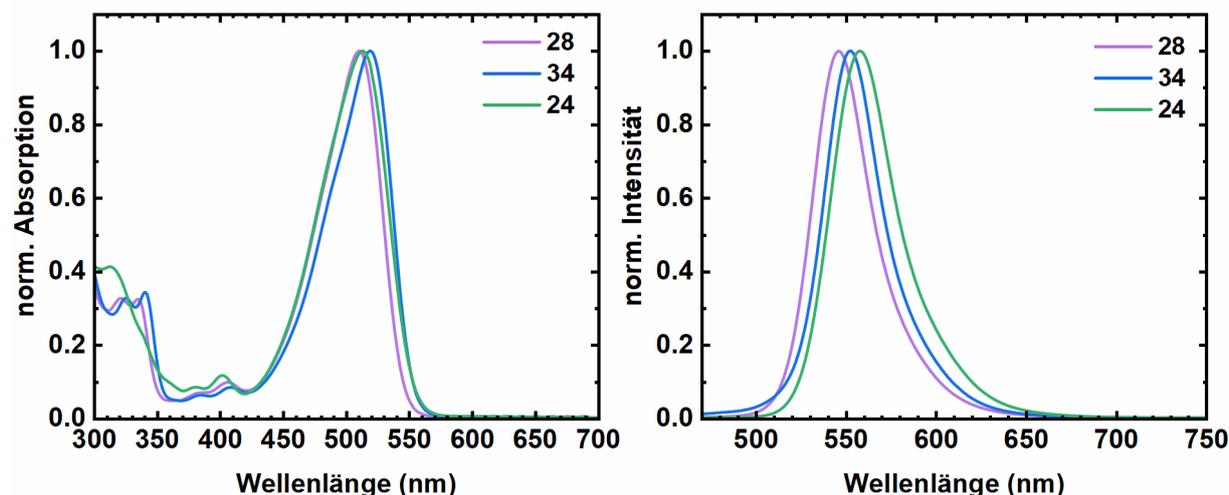


Abbildung 81. Absorptions-(links) und Fluoreszenzemissionsspektren (rechts) von **28** ($\lambda_{exc} = 460$ nm), **34** ($\lambda_{exc} = 460$ nm) und **24** ($\lambda_{exc} = 460$ nm) in DMSO.

Obwohl sich die Hammett-Koeffizienten (Tabelle 2) lediglich von den Grundzustandsaziditäten von meta- und parasubstituierten Benzoesäurederivaten ableiten (siehe Kapitel 2.2.1), wird in diesem Kapitel deutlich, dass sie in den meisten Fällen ein geeignetes Mittel zur Vorhersage der spektralen Eigenschaften der Aminopyrenderivate darstellen. Dies trifft vor allem für die Variation des elektronenschiebenden bzw. den gleichzeitigen Austausch aller elektronenziehenden Substituenten bei den dreifachsubstituierten Derivaten sowie für die Erhöhung der Anzahl gleichartiger Substituenten zu. Beim Austausch eines einzelnen Substituenten in der 3er-Position (Sulfonat) und des elektronenschiebenden Substituenten bei den zweifachsubstituierten Substituenten scheint deren Anwendung jedoch an ihre Grenzen zu kommen. Dies liegt möglicherweise daran, dass es sich bei den Aminopyrenderivaten mit der 3er-, 6er- und 8er-Position um ein vergleichsweise komplexes Molekülsystem handelt und dass neben dem S_0 auch der S_1 betrachtet wird.

3.5.2 Einfluss des Lösungsmittels

Analyse der Solvatochromie

Nicht nur das Substitutionsmuster, sondern auch das Lösungsmittel in dem ein Farbstoff gelöst ist, hat einen entscheidenden Einfluss auf die spektralen Eigenschaften der Verbindung. In Abbildung 82 sind die Fluoreszenzanregungs- und Fluoreszenzemissionsspektren von **24** in unterschiedlichen Lösungsmitteln dargestellt. In beiden zeigt **24** eine bathochrome Verschiebung der Banden vom apolaren Cyclohexan ($\lambda_{\text{exc,max}} = 462 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em,max}} = 482 \text{ nm}$) hin zum polaren DMSO ($\lambda_{\text{exc,max}} = 517 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em,max}} = 557 \text{ nm}$), wobei sich die Abhängigkeit vom Lösungsmittel etwas deutlicher in der Emission zeigt. Diese positive Solvatochromie ist ein Hinweis darauf, dass die Polarität des angeregten Zustands größer ist als die des Grundzustands. Im Folgenden wird eine Solvationsanalyse für die Verbindungen **24** und **28** durchgeführt

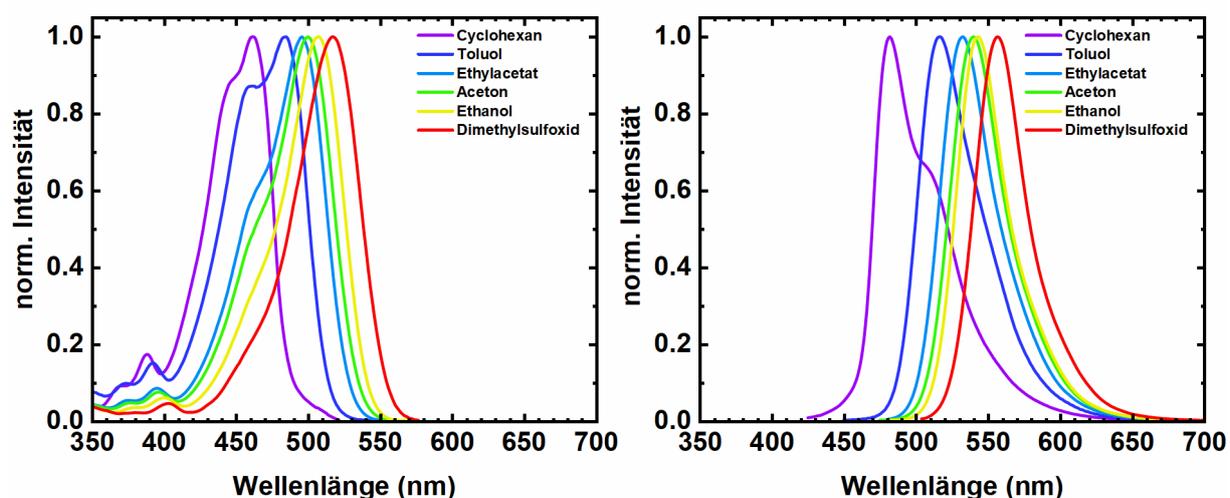


Abbildung 82. Fluoreszenzanregungs- ($\lambda_{\text{det}} = 532, 556, 562, 570, 583$ und 590 nm) und Fluoreszenzemissionsspektren ($\lambda_{\text{exc}} = 415, 440, 471, 465, 473$ und 494 nm) von **24** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die Bestimmung der Änderung des Dipolmoments erfolgt durch Auftragung der Stokes Verschiebung gegen den Polarisationsparameter Δf (Abbildung 83) und Anpassung der Daten nach Lippert-Mataga Gleichung (5). Um Einflüsse durch Wasserstoffbrückenbindungen möglichst zu vermeiden, werden die beiden methylierten Farbstoffderivate **31** und **27** als Modellverbindungen und lediglich Lösungsmittel mit keiner Azidität ($\alpha = 0$) verwendet (Tabelle 1). Die Stokes Verschiebung von **27** zeigt dabei eine um etwa den Faktor 2 geringere Lösungsmittelabhängigkeit als **31**.

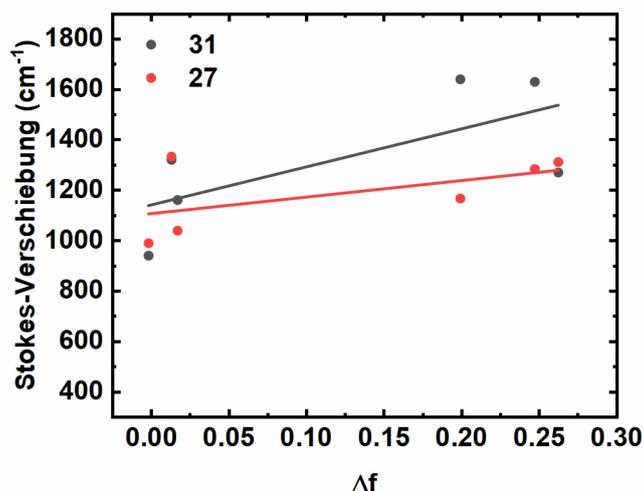
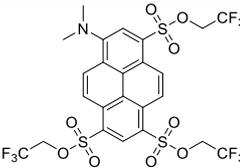
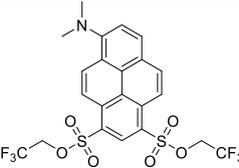
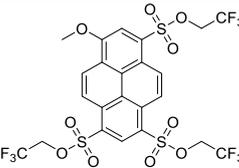


Abbildung 83. Lippert-Mataga-Auftragung von **31** und **27**.

Durch Verwendung des molekularen Volumens a^3 (aus *Chem3D Pro* (Cambridge Soft)) werden die Änderungen des permanenten Dipolmoments nach Gleichung (5) berechnet (Tabelle 20). Diese unterschieden sich für **27** und **31** praktisch nicht, da sich die Werte jeweils innerhalb der Fehlergrenzen befinden. Dennoch scheint $\Delta\mu$ für Verbindung **31** leicht erhöht zu sein, was an dem fehlenden elektronenziehenden Substituenten in 3er Position liegen könnte. Dieser könnte für einen stärkeren Dipolcharakter entlang der langen Molekülachse durch die Kohlenstoffatome C2 und C7 sorgen. Da für HPTS und APTS bekannt ist, dass das Übergangsdipolmoment des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs entlang dieser Molekülachse verläuft^[52], könnte analog dazu eine stärkere Ladungstrennung in **31** nach elektronischer Anregung möglich sein. L. Silverman^[52] und J. Merz^[257] zeigten jedoch, dass das Übergangsdipolmoment des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs in Pyrenverbindungen auch senkrecht dazu durch die Bindungen C4–C5 und C9–C10 verlaufen kann.

Tabelle 20. Steigung der Lippert-Mataga-Auftragung mit berechnetem molekularem Volumen und Änderung des Dipolmoments der beiden Aminopyrene **27**, **31** und von **2a** von C. Spies et al.^[21]

			
	27	31	2a ^[21]
Steigung (cm⁻¹)	656±480	1509±770	5680±710
R²	0.32	0.49	0.96
a³ (Å³)	466	381	410
Δμ (D)	5.5±2.4	7.6±2.7	14.5

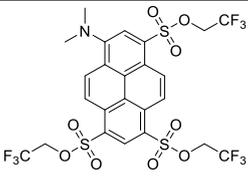
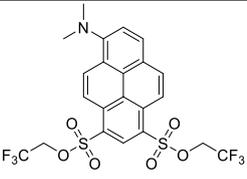
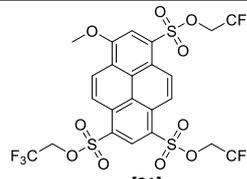
Die Änderung des permanenten Dipolmoments beider Aminopyrene ist in etwa um den Faktor 2 bis 3 geringer als **2a** (von C. Spies *et al.*)^[21] Für Hydroxyaromaten wird dies mit dem nach elektronischer Anregung auftretenden und für den PT mitverantwortlichen ICT erklärt.^[21] Im Gegensatz dazu handelt es sich bei den Aminopyrenen um die durch den ESPT entstehenden konjugierten Basen, wodurch kein ICT mit vergleichbarer Signifikanz zu erwarten wäre.

Um Einflüsse durch Wasserstoffbrückenbindungen hinzuzuziehen, werden die Aminopyrenderivate einer differenziellen Solvatochromieanalyse nach Kamlet-Taft^[80] (Gleichung (6)) unterzogen. Hierbei werden zunächst wieder die methylierten Verbindungen herangezogen, um basische Eigenschaften

des Lösungsmittels zu unterbinden ($b_i = 0$). Werden zusätzlich nur nicht-azide Lösungsmittel verwendet ($\alpha = 0$), kann die Analyse auf eine Abhängigkeit der Spektren von der Polarisierbarkeit/Dipolarität des Lösungsmittels π^* reduziert werden (Gleichung (7)).

Abbildung 84 zeigt den linearen Verlauf der Übergangswellenzahlen in Lösungsmitteln unterschiedlicher π^* -Werte. Aus der Steigung der Geraden wird der Koeffizient b_i für die Absorption, Anregung und Emission erhalten (Tabelle 21). Hierbei fällt auf, dass sich die Abhängigkeit im Grundzustand p_{abs} von der im angeregten Zustand p_{em} kaum unterscheidet, was ein weiterer Hinweis darauf ist, dass ein ICT für die Dimethylaminopyrene von geringerer Bedeutung ist. Moleküle mit stark ausgeprägtem ICT (wie z.B. **2a**) zeigen eine etwa fünfmal höhere π^* -Abhängigkeit in der Emission als in der Absorption.^[21] Des Weiteren unterscheiden sich die jeweiligen p_i -Koeffizienten von **27** und **31** innerhalb der Fehlertoleranzen praktisch nicht. Die Unterschiede zwischen p_{abs} und p_{exc} für eine Verbindung könnten auf ein Vorhandensein nicht fluoreszierender Komplexe hindeuten.^[15,21,258]

Tabelle 21. Kamlet-Taft-Parameter p_{abs} , p_{exc} und p_{em} von **27**, **31** und **2a** von C. Spies et al.^[21]

	 27	 31	 2a ^[21]
$\nu_{0,abs}$ (cm ⁻¹)	21532±135	22020±141	23550±55
p_{abs}	-2186±220	-2037±230	-475±65
R^2	0.96	0.95	0.69
$\nu_{0,exc}$ (cm ⁻¹)	20445±100	20829±114	-
p_{exc}	-1638±162	-1575±186	-
R^2	0.96	0.95	-
$\nu_{0,em}$ (cm ⁻¹)	19449±101	19754±197	23045±130
p_{em}	-2001±165	-2055±322	-2375±215
R^2	0.97	0.91	0.92

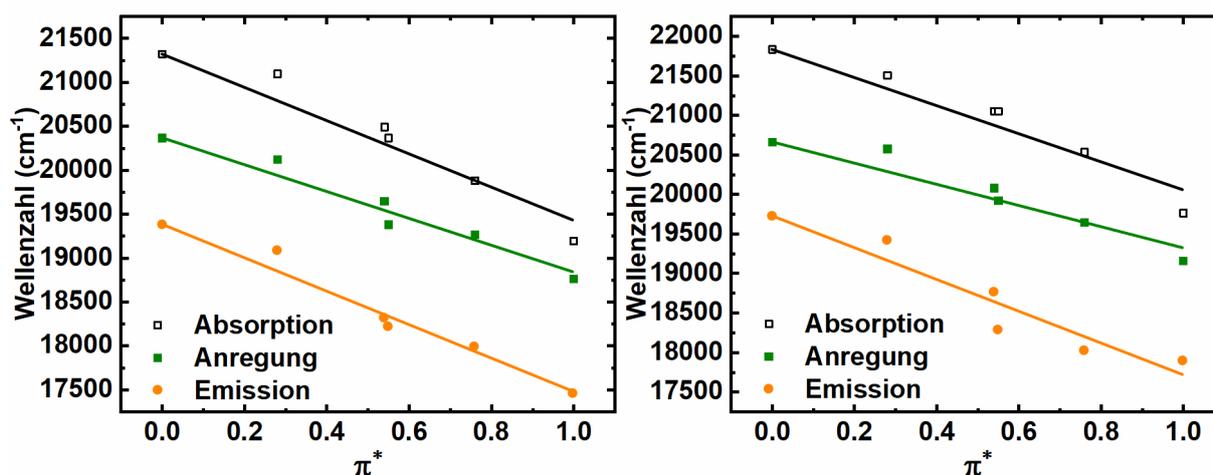


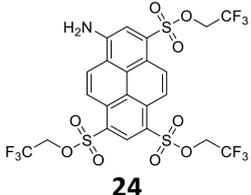
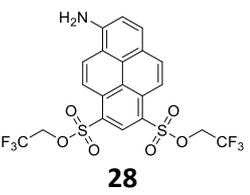
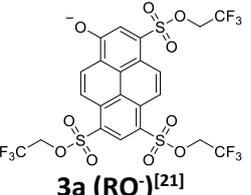
Abbildung 84. Kamlet-Taft-Auftragung der Absorption, Fluoreszenzanregung und -emission von **27** (links) und **31** (rechts) in Abhängigkeit der Polarisierbarkeit/Dipolarität des Lösungsmittels.

Im Folgenden wird die Abhängigkeit der Basizität der Lösungsmittelmoleküle analysiert. Dazu werden nun die nicht-methylierten Aminopyrenderivate ($b_i \neq 0$) in nicht-aziden Lösungsmitteln ($\alpha = 0$) untersucht. Da der elektronische Einfluss einer Methylgruppe als vergleichbar mit dem eines Wasserstoffatoms angesehen wird, wird davon ausgegangen, dass sich die p_i -Werte bezüglich Aminopyrenen und Dimethylaminopyrenen nicht deutlich voneinander unterscheiden.

Nach Gleichung (8) wird erneut ein linearer Verlauf erhalten (Abbildung 85), wobei sich die beiden Verbindungen bezüglich ihrer Abhängigkeit von der Lösungsmittelbasizität in der Absorption innerhalb der Fehlertoleranzen nicht voneinander unterscheiden (Tabelle 22). Dahingegen ist die Abhängigkeit der Basizität des Lösungsmittels um den Faktor 5 bis 6 (**27**) bzw. 2 bis 3 (**31**) in der Emission größer. Dies gibt einen Hinweis darauf, dass die Wasserstoffatome der Aminopyrene stärkere Bindungen mit basischen Lösungsmittelmolekülen nach elektronischer Anregung eingehen, was typischerweise den konjugierten Basen photoazider Verbindungen zugeschrieben wird.^[21]

Während sich die Änderung zwischen b_{em} und b_{abs} bei **3a** (RO^-) in der gleichen Größenordnung befindet wie bei **31**, ist sie bei Verbindung **24** wesentlich deutlicher ausgeprägt. Dies könnte auf eine stärkere Photoazidität der zugehörigen Phtotsäure **24-H⁺** im Vergleich zu **3a** hindeuten.

Tabelle 22. Kamlet-Taft-Parameter b_{abs} , b_{exc} und b_{em} von **24**, **28** und der konjugierten Base von **3a**.^[21]

	 24	 28	 3a (RO⁻) ^[21]
b_{abs}	-229±316	-343±287	-450±150
R^2	0.15	0.26	0.76
b_{exc}	-1273±356	-1160±162	-
R^2	0.76	0.93	-
b_{em}	-1271±308	-904±302	-935±330
R^2	0.81	0.69	0.62

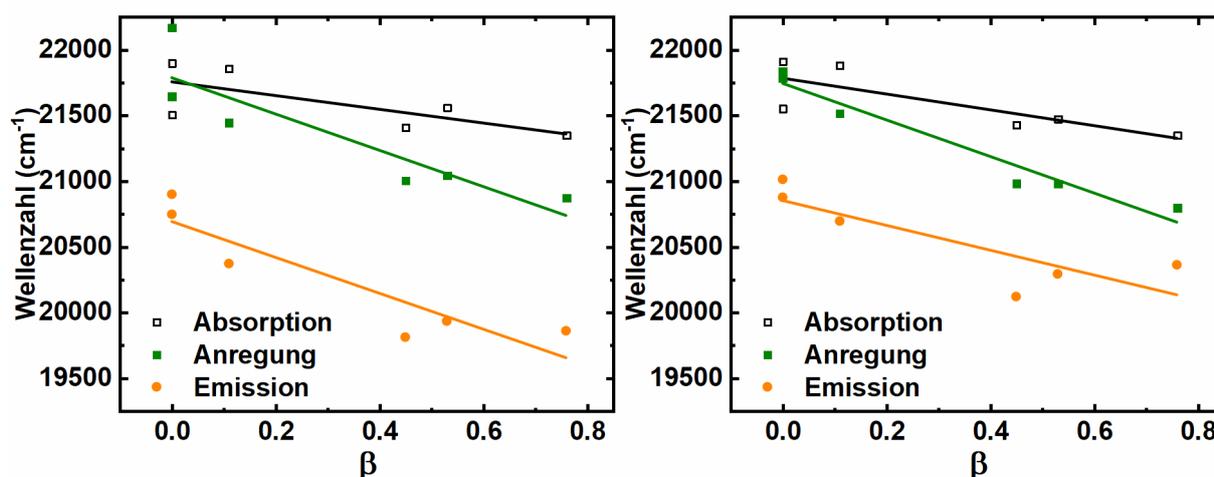
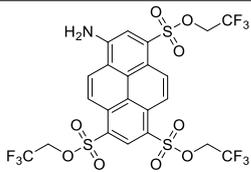
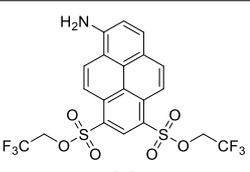
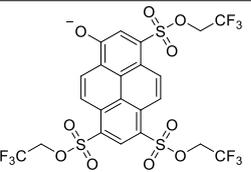


Abbildung 85 Kamlet-Taft-Auftragung der Absorption, Fluoreszenzanregung und -emission von **24** (links) und **28** (rechts) in Abhängigkeit der Lösungsmittelbasizität.

In keinem der verwendeten Lösungsmitteln wird hier die Abstraktion eines Protons der Aminopyrene im angeregten Zustand, in Form einer zusätzlichen rotverschobenen Emissionsbande, beobachtet. Dennoch ist für die Mutterverbindung APTS bekannt, dass sie in wässrigen, stark basischen Medien ESPT vollziehen kann.^[48,122] Möglicherweise kommt es in den hier verwendeten Lösungsmitteln durch elektronische Anregung zwar zu einer Schwächung der N-H-Bindung der Aminopyrene, welche jedoch keineswegs ausreicht, das Proton an umliegende Lösungsmittelmoleküle abzugeben. Wie bei p_{abs} und p_{exc} können hier Unterschiede in b_{abs} und b_{exc} auch auf ein Vorhandensein nicht fluoreszierender Komplexe hindeuten.^[15,21,258]

Mithilfe aller zuvor bestimmten Koeffizienten und unter Hinzunahme von aziden Lösungsmitteln ($\alpha \neq 0$) kann der Einfluss der Azidität des Mediums auf die spektralen Eigenschaften nach Gleichung (6) untersucht werden, wobei erneut ein linearer Verlauf erhalten wird (Abbildung 86). Dieser ist nahezu parallel zur Abszisse, womit die Azidität des Lösungsmittels einen nahezu vernachlässigbaren Einfluss auf die Spektren der Aminopyrene hat. Innerhalb der Fehlertoleranzen ist zudem weder eine Änderung durch elektronische Anregung, noch ein signifikanter Unterschied bezüglich des Substitutionsgrads zu erkennen. Dieses Verhalten deutet auf eine geringe Basizität der Aminfunktion hin. Die experimentelle Bestimmung der Basizitäten bzw. Aziditäten ist in Kapitel 3.6 zu finden. Des Weiteren unterscheiden sich die Derivate hierbei kaum von den jeweiligen methylierten Varianten (siehe Anhang, Abbildung 215 bzw. Tabelle 33).

Tabelle 23. Kamlet-Taft-Parameter a_{abs} , a_{exc} und a_{em} von **24**, **28** und der konjugierten Base von **3a**.^[21]

	 24	 28	 3a (RO⁻)
a_{abs}	-415±357	-436±309	1485±35
R^2	0.13	0.18	0.99
a_{exc}	-219±179	-331±79	1280±45
R^2	0.14	0.57	0.98
a_{em}	-289±194	-458±177	395±15
R^2	0.20	0.43	0.98

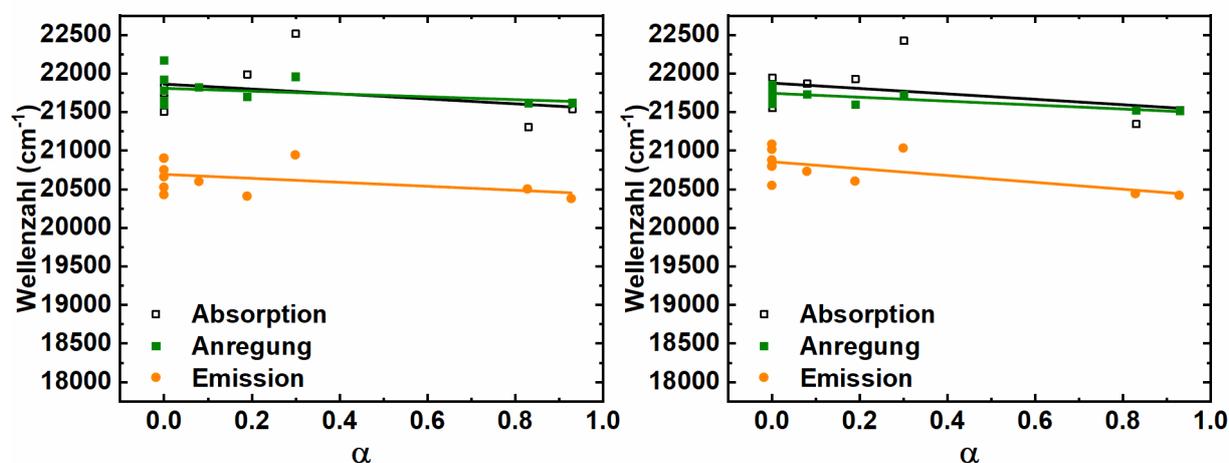


Abbildung 86. Kamlet-Taft-Auftragung der Absorption, Fluoreszenzanregung und -emission von **24** (links) und **28** (rechts) in Abhängigkeit der Lösungsmittelazidität.

Während **24** (als konjugierte Base gesehen) kaum eine bzw. eine leicht negative Abhängigkeit von α zeigt, ist diese bei der konjugierten Base **3a (RO⁻)** positiv und in der Absorption wesentlich deutlicher ausgeprägt. Die starke Abhängigkeit von α im Grundzustand wird dabei dem negativ geladenen Sauerstoffatom zugeschrieben, welche durch elektronische Anregung signifikant kleiner wird.^[21]

Fluoreszenzquantenausbeuten

Neben den spektralen Eigenschaften ist auch die Fluoreszenzquantenausbeute (QY) eine wichtige Kenngröße bei der Charakterisierung der unterschiedlichen Aminopyrene. Während **24** und **28** in Methanol sehr hohe Quantenausbeuten vorweisen, fluoreszieren die methylierten Verbindungen im gleichen Lösungsmittel kaum (Abbildung 87). In Dichlormethan ist die Situation jedoch eine etwas andere, da neben den beiden primären Aminen auch **31** eine starke Fluoreszenzemission aufweist. Die Quantenausbeute von **27** ist in Methanol zwar um ein sechsfaches höher als in Dichlormethan, jedoch weiterhin kleiner 10 %. Dieser Vergleich macht bereits deutlich, dass QY nicht nur vom Substitutionsmuster des Aminopyrens abhängt, sondern auch signifikant durch das Lösungsmittel beeinflusst werden kann. Die Quantenausbeuten der beiden Farbstoffe mit primären Aminen werden hingegen kaum durch das Lösungsmittel beeinflusst und sind stets größer als QY = 0.84 (**28**) bzw. QY = 0.86 (**24**) (siehe Anhang, Tabelle 34 und Tabelle 35).

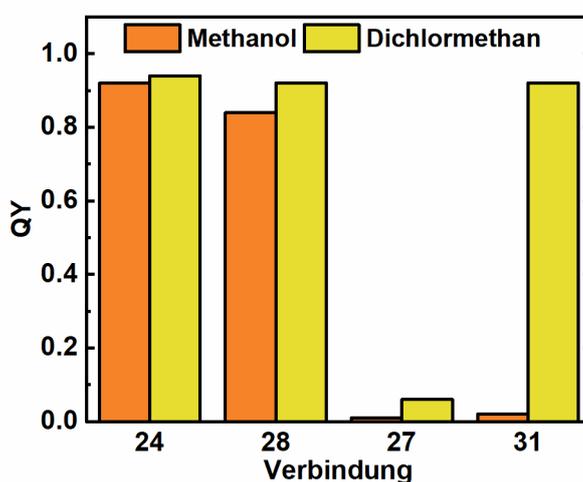


Abbildung 87. Vergleich der Fluoreszenzquantenausbeuten von **24**, **28**, **27** und **31** in Methanol und Dichlormethan.

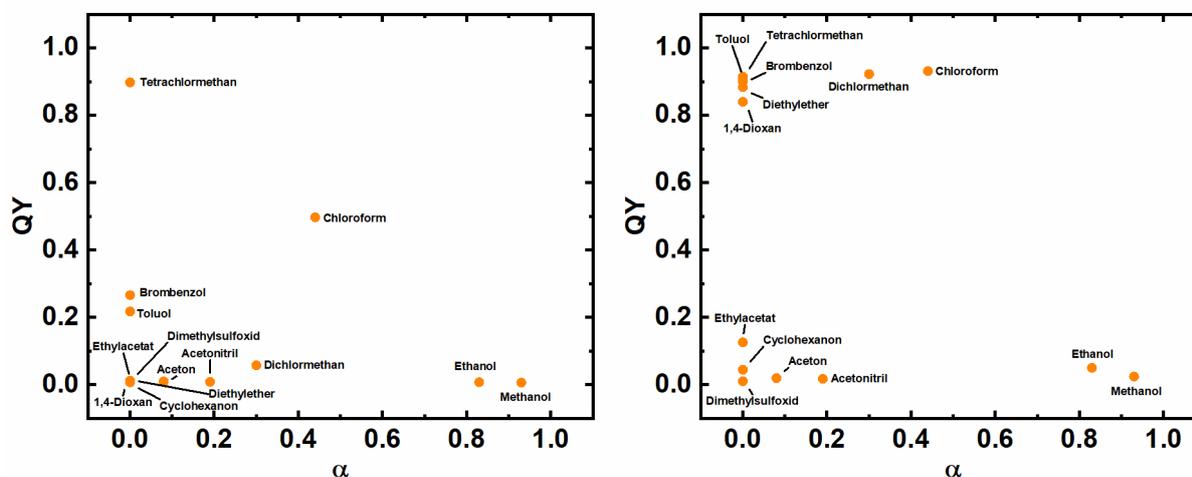
In Tabelle 24 sind die Fluoreszenzquantenausbeuten der beiden methylierten Farbstoffe **27** und **31** in verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt. Es fällt auf, dass **27** in fast allen Lösungsmitteln kaum fluoresziert und stets geringere Quantenausbeuten aufweist als **31**. In Brom-, Chlorbenzol und Chloroform liegt QY bei ca. 25 bzw. 50 %. Lediglich in Tetrachlorkohlenstoff wird hohe eine Fluoreszenzquantenausbeute von 90 % erhalten. Im Gegensatz dazu ist die Quantenausbeute von **31** in den meisten der hier untersuchten Lösungsmittel bei über 80 %.

Tabelle 24. Fluoreszenzquantenausbeuten von **27** und **31** in unterschiedlichen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	27	31
Aceton	0.01	0.02
Acetonitril	0.01	0.02
Brombenzol	0.27	0.90
Chlorbenzol	0.26	0.91
Chloroform	0.50	0.93
Cyclohexanon	0.01	0.04
Dichlormethan	0.06	0.92
Diethylether	0.01	0.88
1,2-Difluorbenzol	0.02	0.88
Dimethylsulfoxid	0.01	0.01
1,4-Dioxan	0.01	0.84
Ethanol	0.01	0.05
Ethylacetat	0.01	0.13
Methanol	0.01	0.02
Tetrachlormethan	0.90	0.92
Toluol	0.22	0.90

Um herauszufinden welche Eigenschaft bzw. Eigenschaften der Lösungsmittel für eine Veränderung der Quantenausbeute verantwortlich sein könnten, wird QY jeweils gegen einen der gängigen Lösungsmittelparameter aufgetragen.

Zunächst werden die Lösungsmittelparameter α , β und π^* von Kamlet-Taft^[80] (Tabelle 1) herangezogen. Die Azidität α scheint jedoch kaum einen Einfluss auf die Fluoreszenzquantenausbeute der beiden Farbstoffe zu haben (Abbildung 88). Zwar findet in stärker aziden Lösungsmitteln, wie in Ethanol und Methanol, jeweils kaum eine Fluoreszenzemission statt, jedoch wird in weniger aziden Medien die Unabhängigkeit zu QY deutlich.

Abbildung 88. Abhängigkeit von QY von **27** (links) und **31** (rechts) vom Parameter α .

Die Basizität β (Abbildung 89) lässt für **27** eine exponentielle Abhängigkeit vermuten, wobei in einigen der geringer basischen Lösungsmitteln eine höhere Quantenausbeute vorliegt. Eine exponentielle Abhängigkeit ist bei **31** nicht gegeben, dennoch zeigt sich eine ähnliche Tendenz wie bei **27**. Obwohl für die Basizität des Lösungsmittels Abhängigkeiten scheinbar identifiziert werden können, wird dieser Parameter nicht weiter betrachtet, da die Moleküle aufgrund der Methylierung nur noch extrem schwach azide H-Atome am aromatischen System beinhalten und damit die Basizität des Lösungsmittels keinen Einfluss mehr haben sollte.

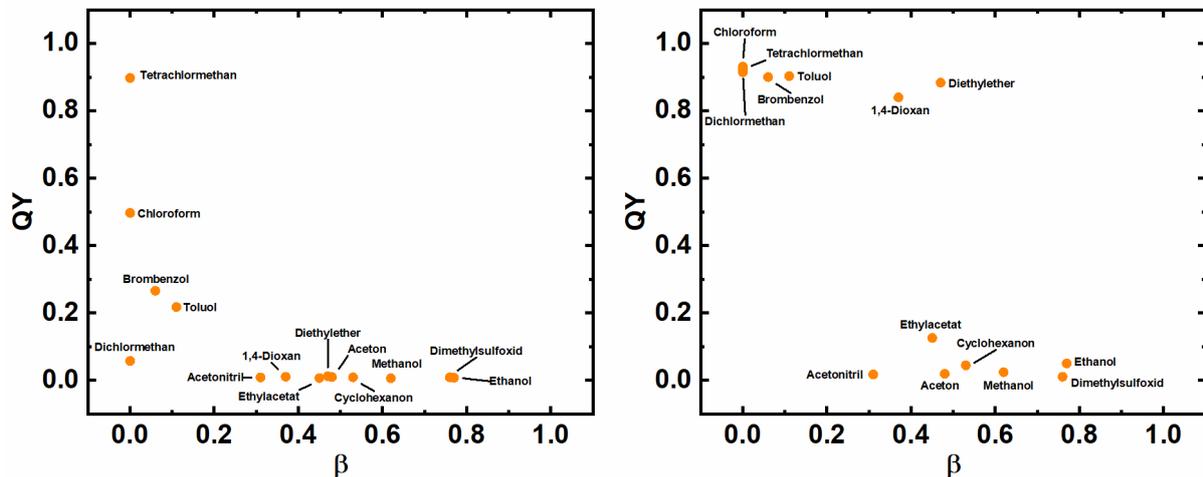


Abbildung 89. Abhängigkeit von QY von **27** (links) und **31** (rechts) vom Parameter β .

Der Polaritätsparameter π^* scheint keinen Einfluss auf QY zu haben, da in Lösungsmitteln mit hohen π^* -Werten sowohl hohe als auch geringe Fluoreszenzquantenausbeuten für **31** ermittelt werden (Abbildung 90).

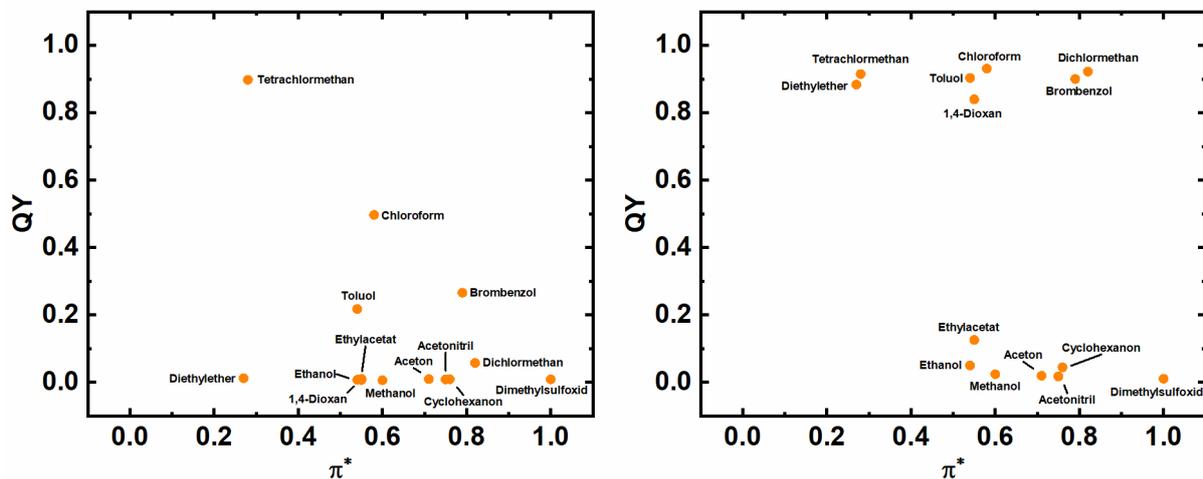


Abbildung 90. Abhängigkeit von QY von **27** (links) und **31** (rechts) vom Parameter π^* .

Des Weiteren wird der Lippert-Mataga-Parameter Δf (Tabelle 1 und Gleichung (5)) verwendet, da dieser bereits für solch eine Analyse des Farbstoffs Neutralrot herangezogen werden konnte (Abbildung 91).^[259] Bei der Auftragung von QY von Neutralrot gegen Δf können zwei Abhängigkeitsregimes durch zwei sich schneidende Geraden sichtbar gemacht werden, die sich deutlich in ihren Übergangsdipolmomenten unterscheiden. M. Singh *et al.* schlossen daraus, dass die Fluoreszenz von Neutralrot je nach Lösungsmittel vor bzw. erst nach einem intramolekularen Ladungstransfer aus dem angeregten Zustand erfolgt.^[259]

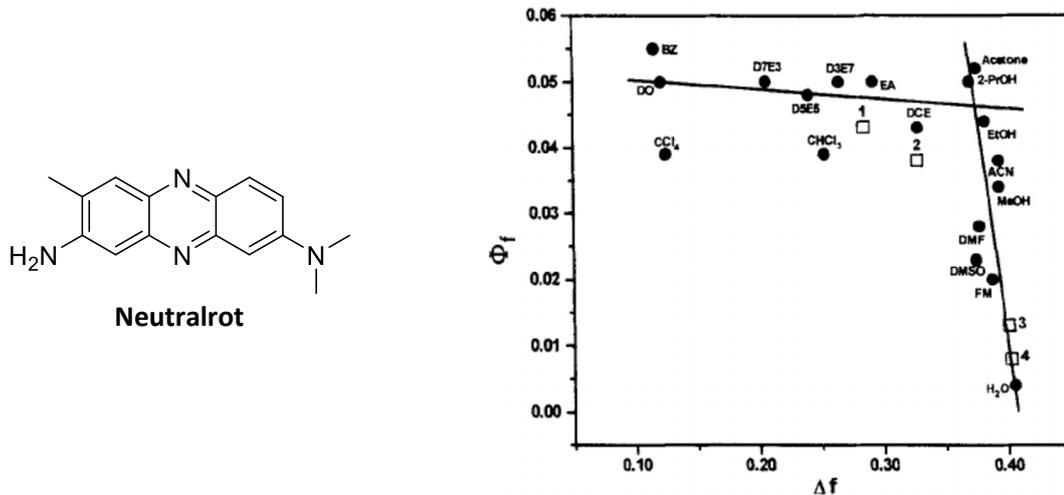


Abbildung 91. Auftragung der Fluoreszenzquantenausbeute (hier Φ_f) für Neutralrot (links) in verschiedenen Lösungsmitteln gegen Δf (rechts). Die Quadrate stehen dabei für Dioxan-Wasser-Mischungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung (Volumenprozent): 1 \rightarrow 5 %, 2 \rightarrow 10 %, 3 \rightarrow 80 %, 4 \rightarrow 90 % (übernommen von M. Singh *et al.* ^[259])

Während für die Quantenausbeute von **27** kein solcher Einfluss durch Δf festgestellt wird, kann die QY-Abhängigkeit von **31** in zwei Bereiche unterteilt werden (Abbildung 92). Zwar könnten diese mithilfe von zwei Geraden beschrieben werden, im Gegensatz zu Neutralrot weisen diese jedoch kaum Unterschiede in ihrer Steigung auf, noch beschreiben sie einen Übergang zwischen den beiden Bereichen.

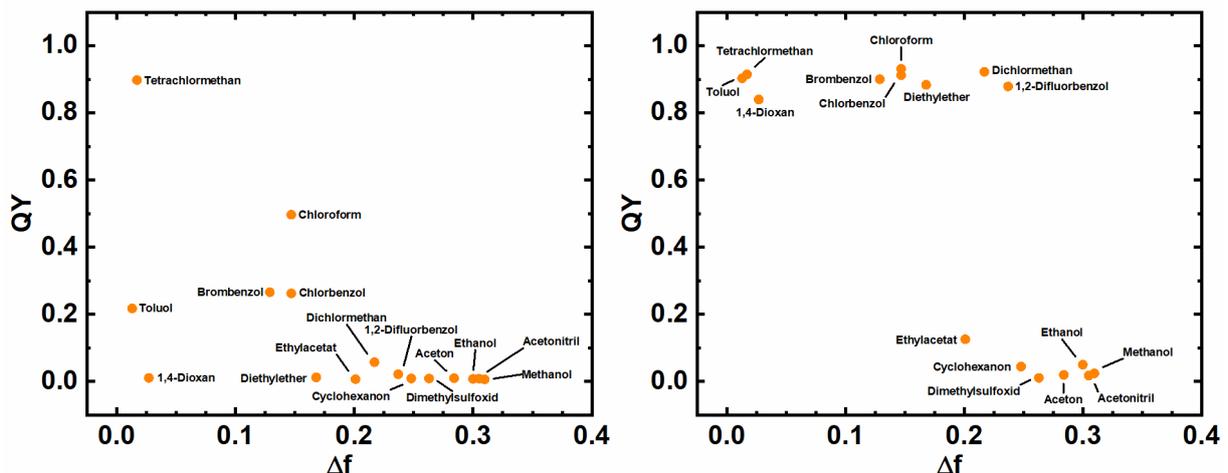


Abbildung 92. Abhängigkeit von QY von **27** (links) und **31** (rechts) vom Parameter Δf .

Bei den oben gezeigten Analysen wird jedoch eine Ausbildung zweier Lösungsmittelgruppen deutlich. Während apolare, leicht polarisierbare Lösungsmittel, wie Halogenkohlenwasserstoffe, Aromaten und Ether, für höhere Quantenausbeuten von **31** sorgen, sind die Quantenausbeuten in polaren, schwer polarisierbaren Lösungsmittel geringer. Zu diesen zählen unter anderem Alkohole und Carbonylverbindungen. Eine Auftragung gegen den Parameter der Polarisierbarkeit von Catalán zeigt jedoch eine deutliche abweichungen von diesem Trend, da sowohl Cyclohexanon als auch DMSO trotz relativ hohem SP eine geringe Quantenausbeute aufweisen (Abbildung 93, rechts). Bei Verbindung **27** könnte zwar eine Abhängigkeit erkennbar sein, welche jedoch für Brombenzol mit der höchsten Polarisierbarkeit dieser Reihe eine vergleichsweise geringe Quantenausbeute zu Tetrachlormethan und Chloroform zeigt (Abbildung 93, rechts).

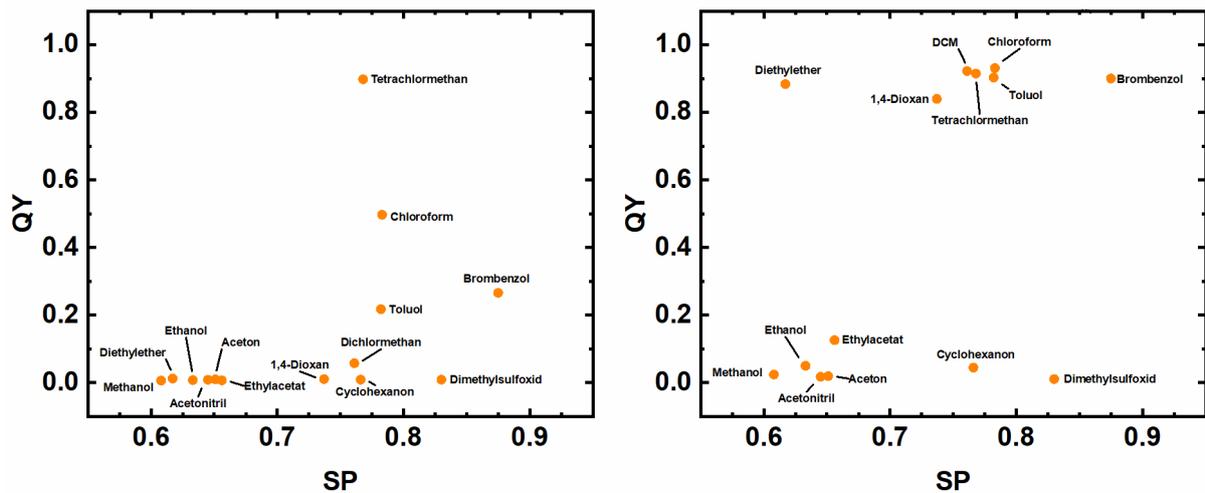


Abbildung 93. Abhängigkeit von QY von **27** (links) und **31** (rechts) vom Parameter SP.

Auch eine Analyse mithilfe der Brechungsindizes n der Lösungsmittel durch eine Auftragung von QY gegen n (Abbildung 94) und weitere Lösungsmittelparameter wie ϵ_r und $E_T(30)$ (siehe Anhang, Abbildung 216 und Abbildung 217) ergeben ein vergleichbares Ergebnis.

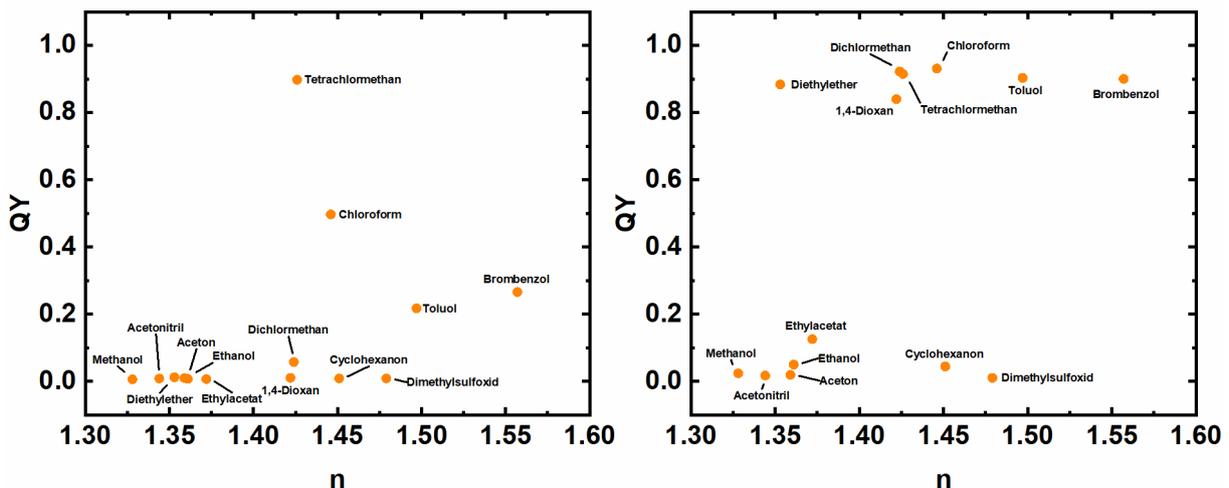


Abbildung 94. Abhängigkeit von QY von **27** (links) und **31** (rechts) vom Brechungsindex n .

Keiner der hier verwendeten Parameter zeigt eine deutliche Abhängigkeit für sowohl **27** als auch **31**. Dies könnte möglicherweise daran liegen, dass QY von mehreren Parametern gleichzeitig abhängig ist, welches lediglich durch eine Multiparameteranalyse gezeigt werden könnte.

3.6 Azidität & Photoazidität in konzentrierter Schwefelsäure

3.6.1 Grundzustandsazidität

Absorptionstitration von Verbindung 24

Von zentraler Wichtigkeit für die Chemie von Photosäuren sind die Aziditäten im Grund- und angeregten Zustand. Die Bestimmung der Grundzustandsazidität von **24-H⁺** erfolgt nach einer Absorptionstitration, wobei die Hammettsche Aziditätsfunktion H_0 als Erweiterung zum pH-Wert verwendet wird. Während die pH-Werte mit verschiedenen Pufferlösungen reguliert werden, kann H_0 über eine Verdünnungsreihe von konzentrierter Schwefelsäure oder konzentrierter Perchlorsäure eingestellt werden.^[46,160,167] Aufgrund der geringeren Viskosität und Wärmeentwicklung beim Verdünnen mit Wasser wurde konzentrierte Perchlorsäure hier verwendet.^[260,261]

In Abbildung 95, links ist die Umwandlung zweier Absorptionsbanden in Abhängigkeit des H_0 - bzw. pH-Wertes mit zwei isosbestischen Punkten ($\lambda = 333$ und 398 nm) zu sehen. Während die breite, bei höheren H_0 - bzw. pH-Werten auftauchende Bande ($\lambda_{\text{abs,max}} = 487$ nm), aufgrund der ähnlichen spektralen Lage in organischen Lösungsmitteln, der NH_2 -Spezies zugeordnet werden kann, so kann die blauverschobene Bande ($\lambda_{\text{abs,max}} = 379$ nm) mit ausgeprägter Schwingungsprogression der protonierten Spezies ($-\text{NH}_3^+$) zugesprochen werden. Bei den Proben, bei denen vorwiegend die NH_2 -Bande zu beobachten ist, tritt bereits nach wenigen Minuten eine Aggregation der Farbstoffmoleküle ein. Dies liegt möglicherweise an einer geringen Löslichkeit von **24** im wässrigen Medium, welche durch die apolaren Substituenten hervorgerufen wird. Die positive Ladung der NH_3^+ -Spezies könnte hingegen für eine ausreichende und dauerhaft anhaltende Löslichkeit im wässrigen Lösungsmittel sorgen.

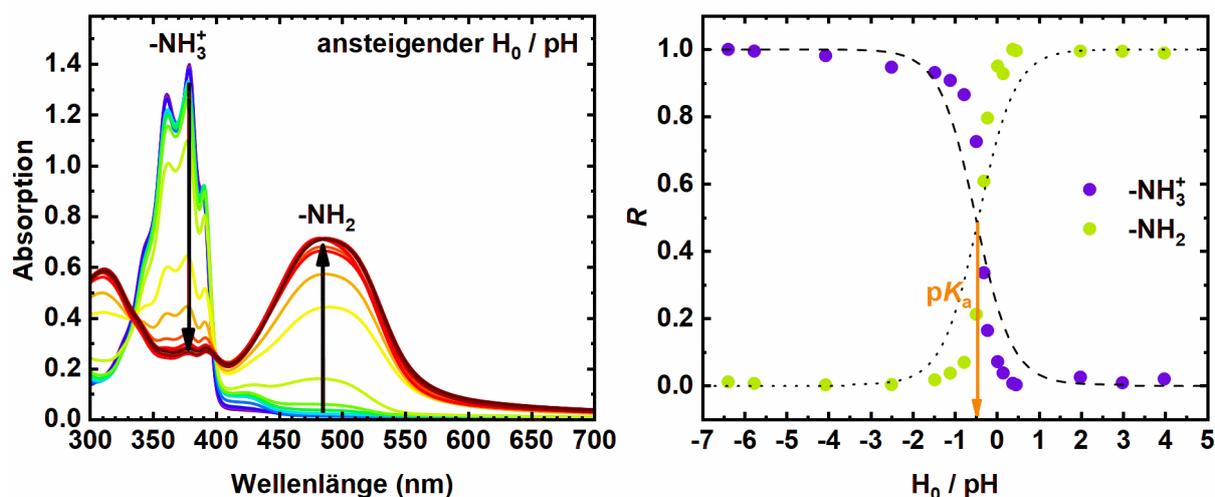


Abbildung 95. Absorptionstitration (links) und Titrationskurve (rechts) ($\lambda_{\text{abs}} = 379$ bzw. 487 nm) von **24** in HClO_4 mit $R^2 = 0.93$ ($-\text{NH}_3^+$) bzw. 0.91 ($-\text{NH}_2$).

Zur Bestimmung des pK_a -Wertes wird die Absorption A bei $\lambda_{\text{abs,max}}$ für jeden H_0 - bzw. pH-Wert verwendet, um das Molenbruchverhältnis R separat für jede Spezies nach Gleichung (2) zu berechnen.

Nach Auftragung von R gegen den H_0 - bzw. pH-Wert (Abbildung 95, rechts) erfolgt eine Anpassung mit Gleichung (3) für die NH_3^+ -Spezies und Gleichung (4) für die NH_2 -Spezies, wobei in den Gleichungen der pH-Wert durch den H_0 -Wert ersetzt werden kann.^[62]

Die beiden Titrationskurven schneiden sich beim Molenbruchverhältnis von $R = 0.5$, wobei die entsprechende Lage auf der Abszisse einen pK_a -Wert von -0.5 ± 0.1 ergibt. Damit ist die Verbindung **24-H⁺** im Grundzustand in etwa um den Faktor 10^5 azider als sein Hydroxyanalogon ($\text{pK}_a = 4.7$)^[26], was in etwa dem Aziditätsunterschied von Anilinium und Phenol entspricht.^[41]

Auffällig ist die Abweichung der angepassten Kurve zu den gemessenen Daten im Bereich des pK_a -Werts, welches sich in einer steileren Abhängigkeit der Absorption vom H_0 - bzw. pH-Wert im Vergleich zum verwendeten Modell widerspiegelt. Hinzu wird das Auftreten ($\lambda_{\text{abs}} = 425 \text{ nm}$) einer zusätzlichen, Spezies bei $H_0 \approx -2.5$ (Abbildung 95, links, blaue bis grüne Kurven) beobachtet, welche möglicherweise auch im Bereich des pK_a -Werts existiert. Da sie im 3D-Fluoreszenzspektrum (siehe Anhang, Abbildung 219) nicht zu beobachten ist, handelt es sich um eine nicht-fluoreszierende Spezies. Eine Aussage über das Verschwinden der Bande bei geringeren Aziditäten kann, aufgrund der starken Überlappung mit der NH_2 -Absorption, nicht eindeutig getroffen werden. Die Form der Absorptionsspektren der NH_2 -Spezies lässt ein Verschwinden der Bande jedoch vermuten.

Der steilere Verlauf der Absorption könnte zudem auf kompetitive Effekte hin, in dem mehr als ein Proton um die Protonierung eines Farbstoffmoleküls konkurrieren. Diese Art von Effekten lassen sich oftmals mit der aus der Bio- und Koordinationschemie bekannten Hill-Gleichung (Gleichung (22)) beschreiben.^[253] Dort steht K für die Dissoziationskonstante eines Komplexes mit dem Liganden L und $[L]$ für die Konzentration der an der Competition beteiligten Liganden. Der Hill-Koeffizient α_H ist ein Index für die Kompetitivität und kann zwischen 1 und n liegen. Während für Systeme mit $\alpha_H = 1$ keine Kompetitivität vorliegt, steht $\alpha_H = n$ für eine ideale Kompetitivität. Die Hill-Gleichung wird üblicherweise auch für die Beschreibung kooperativer Effekte verwendet, wobei hier das Zentralteilchen mehrere Koordinationsstellen besitzt und die Koordinierung eines Liganden weitere Koordinierungen begünstigt. Das bekannteste System mit einem solchen kooperativen Effekt ist der Hämoglobin-Sauerstoff-Komplex.^[262–264]

$$R = \frac{\frac{[L]^{\alpha_H}}{K^{\alpha_H}}}{1 + \frac{[L]^{\alpha_H}}{K^{\alpha_H}}} \quad (22)$$

In Kombination mit Gleichung (3) und Gleichung (4) kann die Hill-Gleichung auf Protonierungsreaktionen übertragen werden (Gleichung (23) und Gleichung (24)), wobei die Protonen als Liganden und der Farbstoff als Zentralteilchen betrachtet werden.^[253,265,266]

$$R(\text{NH}_3^+) = \frac{1}{1 + 10^{\alpha_H(\text{pH} - \text{p}K_a)}} \quad (23)$$

$$R(\text{NH}_2) = 1 - \frac{1}{1 + 10^{\alpha_H(\text{pH} - \text{p}K_a)}} \quad (24)$$

Die Anpassung der beiden Gleichungen an die Daten (Abbildung 96) beschreibt den steileren Verlauf der Titrationskurve im Bereich des pK_a -Werts besser, was sich im höheren Bestimmtheitsmaß R^2 ausdrückt.

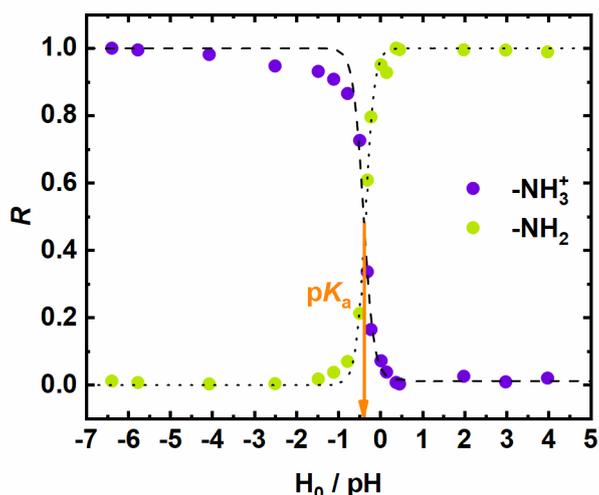
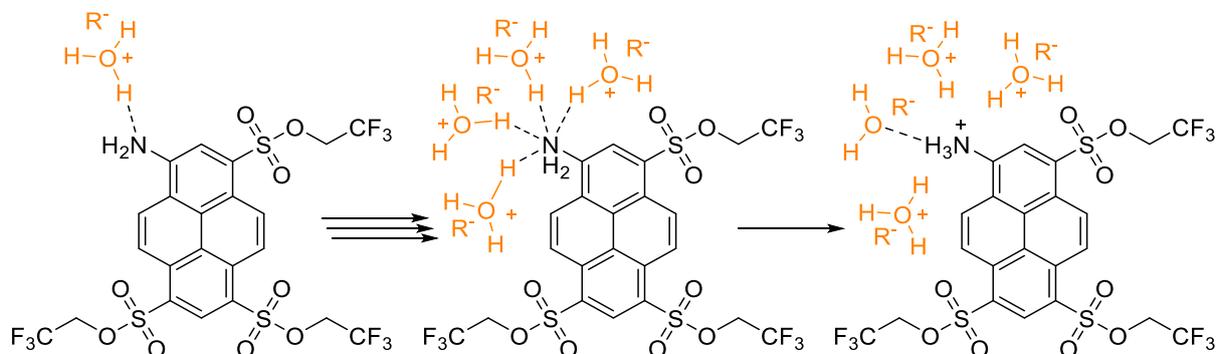


Abbildung 96. Titrationskurve nach Hill ($\lambda_{\text{abs}} = 379$ bzw. 487 nm) von **24** in HClO_4 mit $R^2 = 0.99$ ($-\text{NH}_3^+$) bzw. 0.99 ($-\text{NH}_2$).

Der erhaltene pK_a -Wert (-0.4 ± 0.1) unterscheidet sich, unter Berücksichtigung der Fehlertoleranzen, nicht von dem in Abbildung 95 erhaltenen Wert. Für das Maß der Kompetitivität wird $\alpha_{\text{H}} = 3.5$ ($-\text{NH}_3^+$) bzw. $\alpha_{\text{H}} = 3.9$ ($-\text{NH}_2$) erhalten, was für eine Beteiligung von mindestens vier Protonen an der Protonierung eines Farbstoffmoleküls sprechen könnte. Denkbar wäre hier die Ausbildung eines Farbstoff-Oxonium-Komplexes oder Komplexe mit höheren Homologen wie z.B. Zundel-^[267] oder Eigen-Ionen^[53], welche zunächst zur Stabilisierung der schlechtlöslichen NH_2 -Spezies von **24** dienen könnte (Schema 63, linker Pfad). Mit steigender Protonenkonzentration könnte sich somit beispielsweise ein 1:4 Komplex bis zur eigentlichen Protonierung ausbilden, wobei jedes dieser Oxonium-Teilchen um die Abgabe des Protons konkurrieren würde (Schema 63, rechter Pfad).



Schema 63. Vereinfachtes Schema eines möglichen Ablaufs einer kompetitiven Protonierung von **24** unter Bildung eines Farbstoff-Oxoniumkomplexes mit $\text{R}^- = \text{ClO}_4^-$.

Absorptionstitration von APTA

Die analoge Titration mit Verbindung **26** zeigt interessanterweise in dem H_0 -Bereich kein Auftreten einer dritten Spezies im Absorptionsspektrum (Abbildung 97). Mit $\text{pK}_a = 1.2 \pm 0.1$ (nach Gleichung (3) und Gleichung (4)) ist $\mathbf{26-H}^+$ um nahezu eine Größenordnung weniger azid als $\mathbf{24-H}^+$, ähnlich zu den Hydroxypyrenen beim Vergleich der Derivate mit **3a** ($\text{pK}_a = 4.7$) und HPTA ($\text{pK}_a = 5.6$) von B. Finkler *et al.*^[26] Im Gegensatz zu **24** konnte jedoch keine Aufnahme der Absorptionsspektren im Bereich des pK_a -Werts ($\text{pH} = 1.0$) von $\mathbf{26-H}^+$ erfolgen, da der Farbstoff unmittelbar vor der Messung in der Küvette aggregiert.

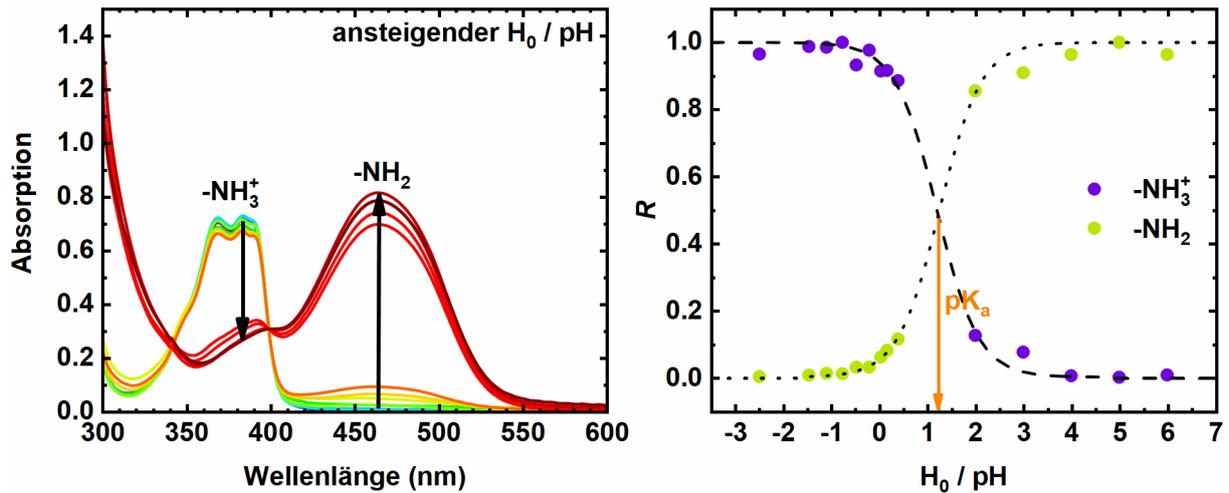


Abbildung 97. Absorptionstiteration (links) und Titrationskurve (rechts) ($\lambda_{\text{abs}} = 383$ bzw. 464 nm) von **26** in HClO_4 mit $R^2 = 0.99$ ($-\text{NH}_3^+$) bzw. 0.99 ($-\text{NH}_2$).

Bei $H_0 < -4.0$ wird das Auftreten einer weiteren Spezies beobachtet, welche mit $\lambda_{\text{abs,max}} = 408$ nm erneut bei höheren Wellenlängen zu finden ist. Der isosbestische Punkt des Umschlags liegt bei einer Wellenlänge $\lambda_{\text{abs}} = 394$ nm (Abbildung 98).

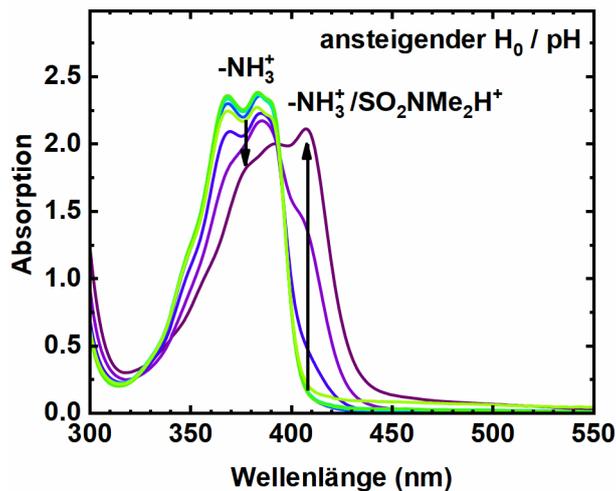


Abbildung 98. Absorptionstiteration von **26** in HClO_4 ($H_0 = -4.0$ bis -7.75).

Die Protonierung findet höchstwahrscheinlich an einem N-Atom der Sulfonamid-Gruppen in Verbindung **26** statt. Eine potentielle Struktur dieser Spezies ist in Abbildung 99 aufgezeigt.

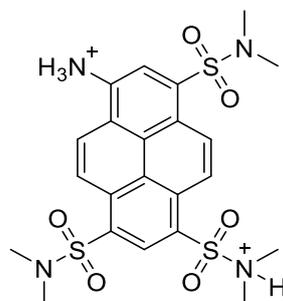


Abbildung 99. Mögliche Struktur einer zusätzlichen Protonierung der NH_3^+ -Spezies von **26**.

Die positive Ladung im protonierten Substituenten ($-\text{SO}_2\text{NMe}_2\text{H}^+$) besäße einen stärkeren elektronenziehenden Effekt, welcher die Rotverschiebung des Spektrums verursachen würde. Diese Spezies scheint jedoch keine hohe Stabilität aufzuweisen, da bereits innerhalb einer Minute eine deutliche Braunverfärbung auftritt. Nach zwei Stunden kann die Spezies nicht mehr über die Absorptionsspektren identifiziert werden (siehe Anhang, Abbildung 218). Aus diesem Grund wird eine detaillierte Bestimmung der Azidität, welche schätzungsweise bei $\text{pK}_a \approx -6.0$ liegt, nicht durchgeführt. Bei Verbindung **24-H**⁺ ist eine solche zusätzliche Protonierung in diesem Aziditätsbereich nicht zu sehen, da die dort vorhandenen Sulfonsäureester-Gruppen eine geringere Basizität aufweisen sollten.

3.6.2 Azidität im angeregten Zustand

Bestimmung der Azidität – Anwendung des Förster-Zyklus

In den Fluoreszenzspektren von **24** (Abbildung 100, rechts) in konzentrierten Säuren mit $H_0 > -7.75$ überwiegt die Emission der konjugierten Base im hohen Maße bei $\lambda_{\text{em}} = 547$ nm, was auf eine hohe Azidität der Ammoniumform hinweist.

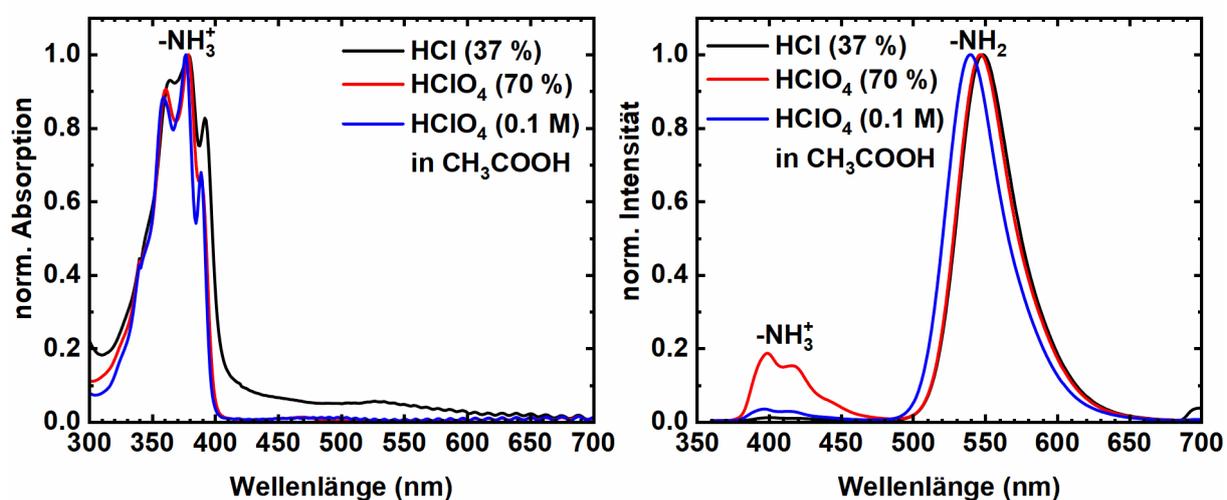


Abbildung 100. Absorptions- (links) und Fluoreszenzemissionsspektrum (rechts) ($\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm) von **24** in unterschiedlichen Säuren.

Die Aziditätskonstante (pK_a^*) wird über den Försterzyklus Gleichung (1) bestimmt, wobei aus den Übergängen von **24** in konzentrierter Perchlorsäure bei $\lambda_{\text{NH}_3^+} = 391$ nm bzw. $\lambda_{\text{NH}_2} = 487$ nm (Absorption, Abbildung 95) und $\lambda_{\text{NH}_3^+} = 399$ nm bzw. $\lambda_{\text{NH}_2} = 547$ nm (Emission, Abbildung 100) $\Delta\text{pK}_a = -10.5$ (Absorption) bzw. -14.2 (Emission) erhalten wird, was gemittelt $\Delta\text{pK}_a = -12.4$ ergibt. Nach verrechnen mit dem pK_a -Wert des Grundzustands aus Abbildung 96 wird pK_a^* (Förster) = -12.9 erhalten, womit **24-H**⁺ mehr als vier Größenordnungen azider im angeregten Zustand ist als QCy9^[29]. Hier sei gesagt, dass die Bestimmung der Azidität auf die gleiche Art und Weise erfolgte.

Azidität von APTA

Die Anregung der NH_3^+ -Spezies von **26** ergibt interessanterweise keine Fluoreszenzemission, weswegen die Berechnung des pK_a^* (Förster) auf die Absorption beschränkt ist. Mit den Übergängen bei $\lambda_{\text{NH}_3^+} = 390$ nm und $\lambda_{\text{NH}_2} = 464$ nm (Abbildung 97) wird $\Delta\text{pK}_a = -8.6$ bzw. pK_a^* (Förster) = -7.4 erhalten, was APTA-H⁺ um mehr als fünf Größenordnungen weniger azide macht als Verbindung **24-H**⁺. Bei Anregung der zweifach protonierten Spezies von Verbindung **26** (Abbildung 99) ergibt bei $H_0 = -7.75$ jedoch eine rot-violett erscheinende Fluoreszenz von geringer Intensität. Das Fluoreszenzemissionsspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm) ergibt insgesamt drei Banden bei $\lambda_{\text{em,max}} = 429, 520$ und 591 nm (Abbildung 101).

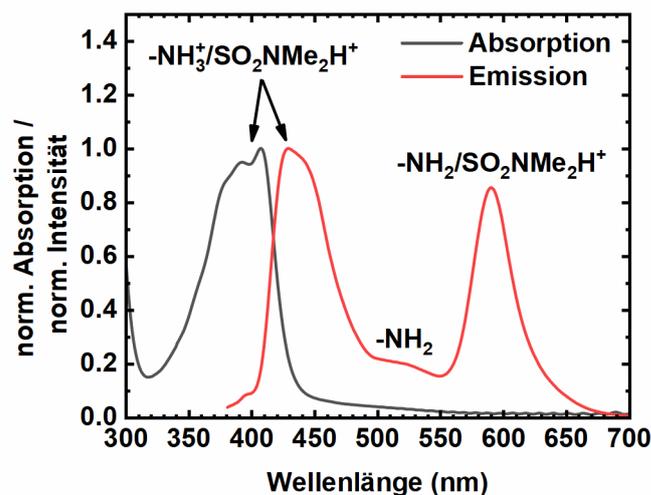


Abbildung 101. Absorptions- und Fluoreszenzemissionsspektrum ($\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$) von **26** in 70 %iger HClO_4 ($H_0 = -7.75$).

Während die Bande bei $\lambda_{em,max} = 429 \text{ nm}$ die Emission der $-\text{NH}_3^+/\text{SO}_2\text{NMe}_2\text{H}^+$ -Spezies sein könnte, ist eine Zuordnung der schwächsten Bande bei $\lambda_{em,max} = 520 \text{ nm}$ zur NH_2 -Spezies naheliegend, da die Emission von **26** in polaren organischen Lösungsmitteln in diesem Wellenlängenbereich erscheint.^[122,123] Bei der langwellige Bande mit $\lambda_{em,max} = 591 \text{ nm}$ handelt es sich möglicherweise um die $\text{NH}_2/\text{SO}_2\text{NMe}_2\text{H}^+$ -Spezies, also möglicherweise um die durch einen ESPT entstehende deprotonierte Form der Ausgangsspezies. Die Rotverschiebung gegenüber der NH_2 -Spezies wird dabei durch den erhöhten elektronenziehenden Effekt des protonierten Substituenten verursacht. Bei Anwendung des Förster-Zyklus bzw. Gleichung (1) auf die Fluoreszenzspektren wird $\Delta pK_a = -13.4$ bzw., unter Berücksichtigung der aus den Absorptionsspektren abgeschätzten Wert für die Grundzustandsazidität, pK_a^* (Förster) ≈ -18.4 erhalten. Damit wäre diese Spezies von **26** um etwa fünf Größenordnungen stärker azide als die NH_3^+ -Spezies von **24** bzw. mehr als neun Größenordnungen azider als QCY9.^[29] Dieser pK_a^* -Wert ist jedoch mit Vorsicht zu betrachten, da er aufgrund der geringen Stabilität der Spezies, wie oben bereits beschrieben, lediglich auf wenige Daten und viel mehr auf Abschätzungen basiert. Eine Verifizierung der Azidität dieser Spezies im angeregten Zustand, welche üblicherweise über eine Fluoreszenztitration oder TCSPC erfolgt, kann aufgrund der geringen Stabilität und der sehr geringen Fluoreszenzintensität nicht durchgeführt werden (siehe Kapitel 3.6.3).

Fluoreszenztitration

Die Verifizierung der Azidität von **24-H**⁺ im angeregten Zustand kann hingegen erfolgen, weswegen sich die kommenden Kapitel auf diese Verbindung beschränken. Hierfür werden Säurelösungen mit $\text{pH} < 0$ benötigt, um das Protonierungsgleichgewicht vollständig auf die Seite der Photosäure zu verschieben. Perchlorsäure ist an dieser Stelle ungeeignet, da Lösungen im Konzentrationsbereich über den kommerziell erhältlichen 70 %, aufgrund des erhöhten Oxidationspotentials, als hochexplosiv eingestuft werden.^[192] Für die Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure spricht neben der höheren Sicherheit auch ein breit einstellbarer Bereich von H_0 -Werten im Supersauren durch Verdünnung mit Wasser oder Zugabe von rauchender Schwefelsäure (Oleum).^[46,160,167]

Abbildung 102 zeigt die Fluoreszenzemissionsspektren von **24** in unterschiedlichen Schwefelsäurekonzentrationen, wobei in kommerzieller 96 %iger Schwefelsäure ein Intensitätsverhältnis von $I(\text{NH}_3^+) : I(\text{NH}_2) \approx 1:1$ vorliegt. Während durch Verdünnung mit Wasser das Gleichgewicht in Richtung Amin ($\lambda = 546 \text{ nm}$) verschoben wird, überwiegt die Emission der Ammoniumform ($\lambda = 395 \text{ nm}$) durch Zugabe von Oleum. Mit Erreichen von 100 %iger Schwefelsäure ($H_0 \approx -11.1$) verschwindet die Emission der konjugierten Base vollständig. Dabei kommt es zu einer Verminderung der Fluoreszenzintensität mit steigender Säurekonzentration. Durch die Verwendung

von Oleum ($H_0 < -10.2$) wird zusätzlich eine Braunfärbung der Lösungen beobachtet (siehe Anhang, Abbildung 220), welche wahrscheinlich durch den Überschuss an freiem SO_3 und der Zersetzung geringer organischer Verunreinigungen bedingt ist. Diese hat einen entscheidenden Einfluss auf die optische Dichte der Lösung, womit innere Filtereffekte eine Rolle spielen könnten. Die erhaltene Fluoreszenzquantenausbeute für die NH_3^+ -Spezies (QY = 0.56) von **24** in 100 %iger H_2SO_4 kann demnach als untere Grenze angesehen werden. Die NH_2 -Spezies zeigt hingegen eine höhere Quantenausbeute von QY = 0.91 und ist damit vergleichbar mit der in unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln (siehe Anhang, Tabelle 34).

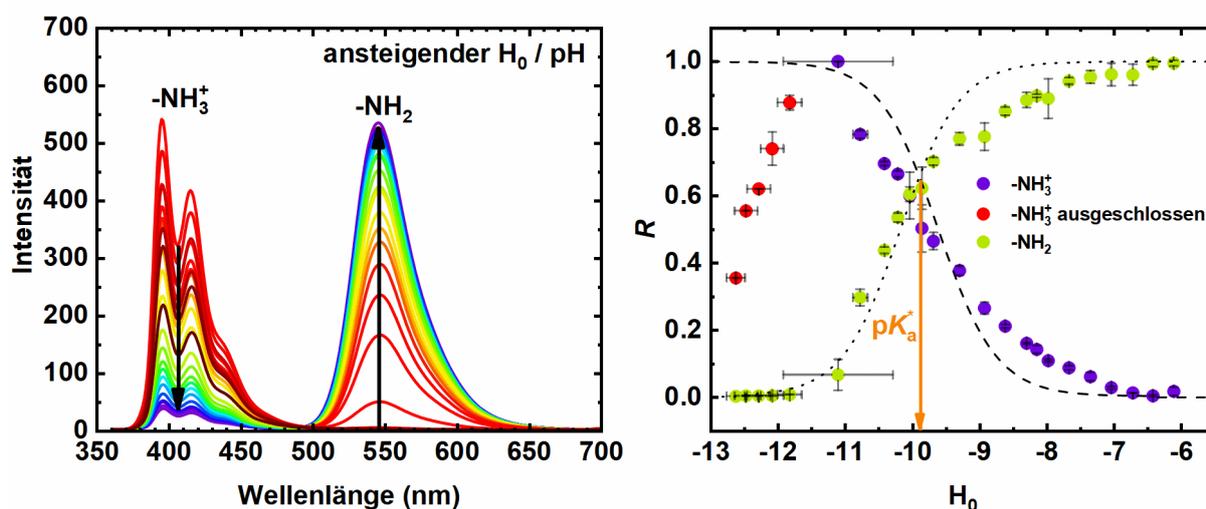


Abbildung 102. Fluoreszenztitration (links) und Titrationskurve (rechts) ($\lambda_{\text{em}} = 395$ bzw. 546 nm) von **24** in H_2SO_4 mit $R^2 = 0.89$ ($-\text{NH}_3^+$) bzw. 0.96 ($-\text{NH}_2$).

Analog zur Bestimmung der Grundzustandsazidität wird R gegen den H_0 -Wert aufgetragen (Abbildung 102, rechts), wobei A (aus Gleichung (2)) hierbei für die Fluoreszenzintensität steht. Gleichung (3) und Gleichung (4) werden an die Daten angepasst, wobei die Intensitäten der NH_3^+ -Spezies im stärker Säuern davon ausgeschlossen werden (rote Punkte). Auffällig ist, dass der Schnittpunkt der beiden Kurven oberhalb eines Molenbruchverhältnisses von $R = 0.5$ bei $R \approx 0.65$ liegt. Grund dafür könnte der oben erwähnte innere Filtereffekt sein. Des Weiteren ist ein abgeflachter Titrationsverlauf der Messpunkte im Bereich $H_0 \approx -7$ bis -9.5 (entspricht ca. 78 bis 91 %wt H_2SO_4)^[46,167] zu sehen, was auf einen höheren Anteil an Photosäure und demnach geringeren Anteil konjugierter Base hinweist als in Lösung zu erwarten wäre.

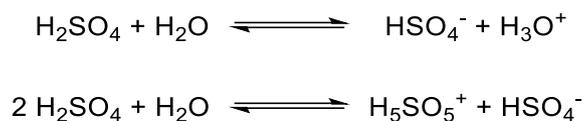
Erklärt werden könnte dies anhand der Viskosität der Schwefelsäure (η), welche über ihren gesamten Konzentrationsbereich stark variiert und zwischen 71 und 91 %wt H_2SO_4 in etwa mit einer Verdoppelung einhergeht.^[260] Diese Viskositätszunahme sollte gemäß Stokes-Einstein-Gleichung^[268] (Gleichung (25)) eine deutliche Verringerung des Diffusionskoeffizienten der Lösung (D) erwirken.

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi R_0 \eta} \quad (25)$$

Für eine diffusionskontrollierte bimolekulare Reaktion wie den PT (Schema 4, Eigen-Weller-Modell) wäre eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit die Folge, wodurch sich der Anteil der Photosäure zur konjugierten Base erhöhen würde.

Die Zunahme der Schwefelsäureviskosität wird anhand des Auftretens einer H_5SO_5^+ -Spezies begründet, wobei T. Young und G. Walrafen die Existenz dieser Spezies mithilfe von Ramanspektren postulierten. Neben dem klassischen Säure-Base-Gleichgewicht unter Bildung von Oxonium- und

Hydrogensulfationen (Schema 63, oben) soll ein weiteres Reaktionsgleichgewicht (Schema 64, unten) diese Spezies erzeugen.^[269–271]



Schema 64. Reaktionsgleichgewicht von Schwefelsäure in Wasser (oben) und Reaktionsgleichgewicht zur Bildung einer H_5SO_5^+ -Spezies.

Aus Abbildung 102 werden zwei pK_a^* -Werte aus dem Titrationsverlauf von NH_3^+ ($\text{pK}_a^* = -9.6 \pm 0.1$) und der NH_2 -Spezies ($\text{pK}_a^* = -10.2 \pm 0.1$) erhalten, wodurch $\text{pK}_a^* = -9.9 \pm 0.1$ als Mittelwert erhalten wird. Obwohl pK_a^* und pK_a^* (Förster) = -12.9 von **24-H**⁺ jeweils eine hohe Azidität im angeregten Zustand anzeigen, unterscheiden sich die Werte signifikant voneinander. Dies könnte daran liegen, dass bei der Bestimmung über den Försterzyklus weder Änderungen der molekularen Geometrie noch Lösungsmittelrelaxationen berücksichtigt werden.^[26,61,108]

Chemische Stabilität

Um eine Zersetzung der Photosäure in konzentrierter Schwefelsäure auszuschließen, wird die Verbindung einem Stabilitätstest unterzogen. Hierbei wird Verbindung **24** in 100 %iger Schwefelsäure gelöst und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird zur Verdünnung zu Eiswasser gegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Die wässrige Phase zeigt eine sehr schwach grüne Fluoreszenz, welche mit der von APTS übereinstimmt. Die organischen Extrakte werden vollständig eingengt und im Vakuum getrocknet, wobei die Ausgangsmenge von **24** quantitativ zurückerhalten wird. Beim Vergleich der NMR-Spektren vor (blau) und nach (rot) dieser Prozedur (Abbildung 103) wird kein signifikanter Unterschied der Proben beobachtet.

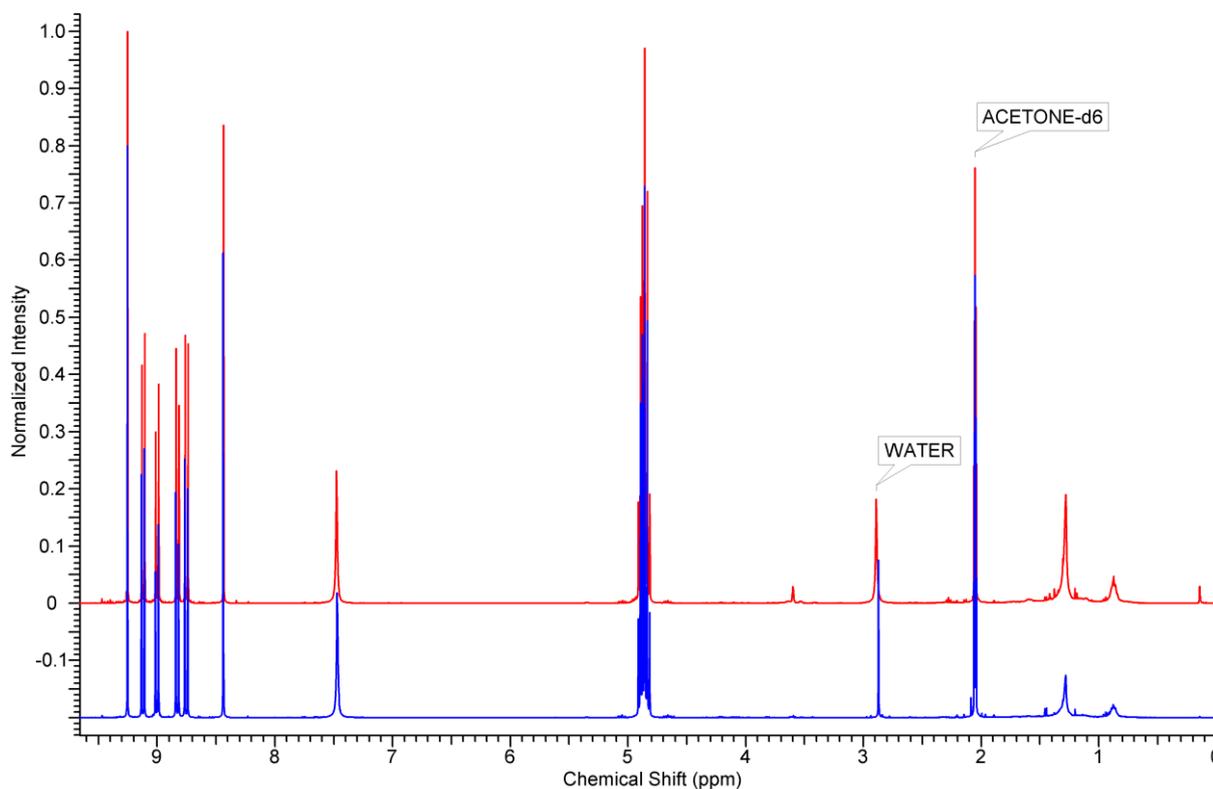


Abbildung 103. ^1H -NMR Spektrum (400 MHz) vor (blau) und nach (rot) dem Stabilitätstest von **24** in Aceton- d_6 .

3.6.3 Photoazidität in konzentrierter Schwefelsäure

Verifizierung des Protonentransfers - Isotopeneffekt

Zur Verifizierung des Protonentransfers sind zeitaufgelöste Fluoreszenzstudien unabdingbar. Hierzu wird **24** in konzentrierter H_2SO_4 und D_2SO_4 mittels TCSPC untersucht. Schon beim Vergleich der stationären Fluoreszenzspektren ist ein unterschiedliches Intensitätsverhältnis der beiden Spezies deutlich zu sehen (Abbildung 104, links). Während in H_2SO_4 nahezu ein Intensitätsverhältnis von $I(\text{NH}_3^+) : I(\text{NH}_2) \approx 1 : 1$ erhalten wird, verschiebt sich das Gleichgewicht des angeregten Zustands in D_2SO_4 auf die Seite der Photosäure. Selbst mit dem bloßen Auge lässt sich ein deutlicher KIE erkennen, da **24** in H_2SO_4 eine gelbgrüne und in D_2SO_4 eine blauviolette Lumineszenz hervorbringt (Abbildung 104, rechts).

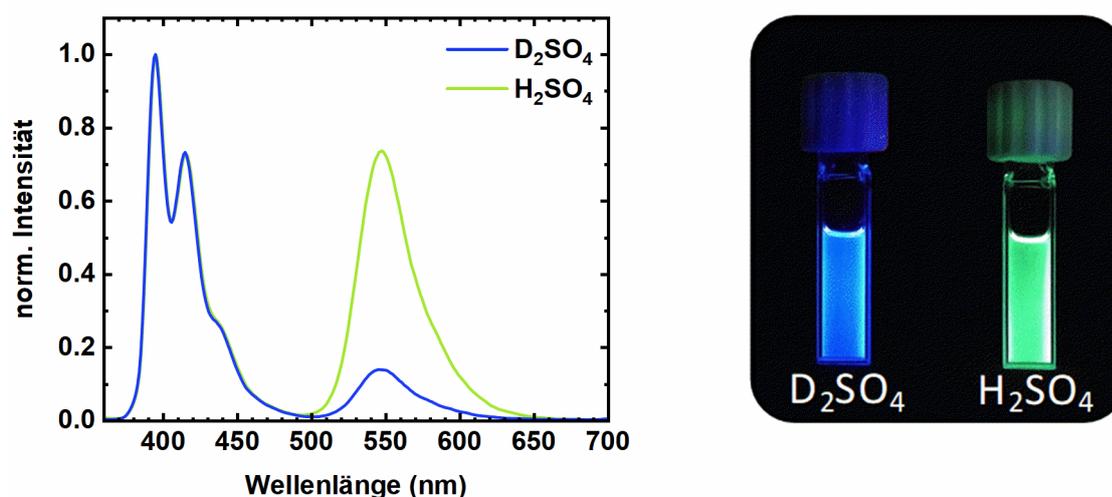


Abbildung 104. Fluoreszenzemissionsspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$) von **24** in H_2SO_4 und D_2SO_4 (links) und Fotografie (rechts).

Die in unserem Lasersystem vorhandene, UV-nahe Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$ ist jedoch ungeeignet zur Anregung, da der 0-0-Übergang der Ammoniumspezies von **24** etwas höherenergetischer ist (Abbildung 105). Aus diesem Grund wird zunächst ein naher IR-Laser frequenzverdoppelt ($\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$) und in das bestehende System integriert. Aufgrund der zu hohen Pulsfrequenz dieses Lasers (80 MHz) wird jedoch auf einen geliehenen Laser (PicoQuant) mit 40 MHz und $\lambda_{\text{exc}} = 375 \text{ nm}$ ausgewichen. Die Details hierzu finden sich im Experimentellen Teil in Kapitel 5.3.

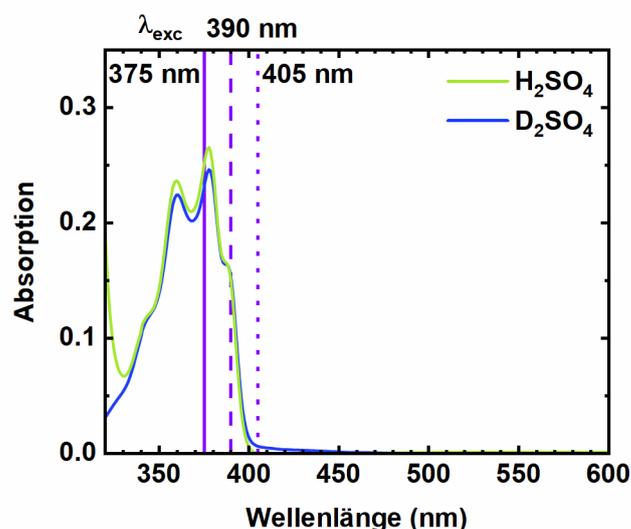


Abbildung 105. Absorptionsspektrum von **24** in H_2SO_4 und D_2SO_4 mit potentiellen UV bzw. UV-nahen Laserlinien.

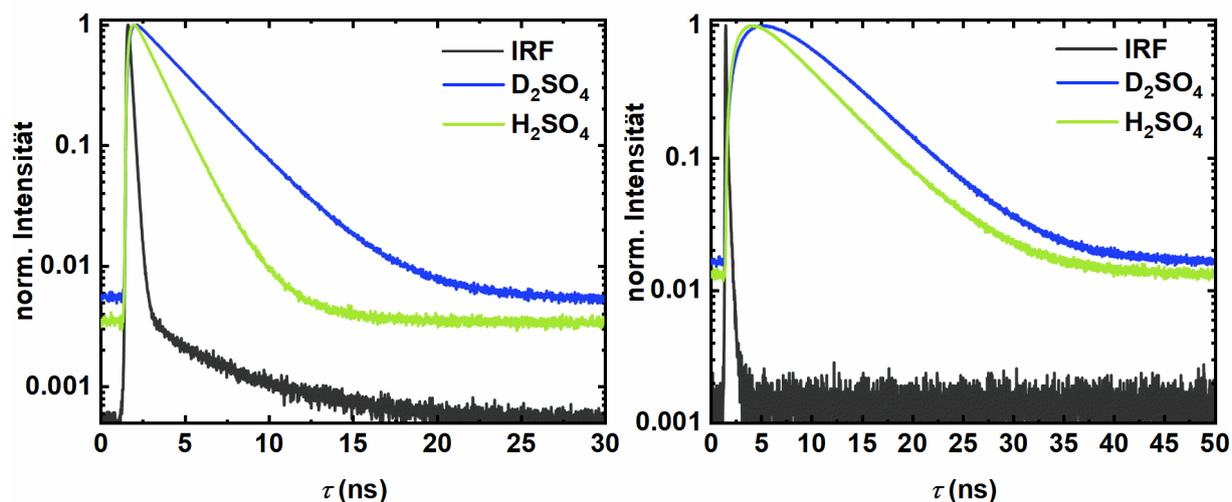


Abbildung 106. TCSPC-Kurven von **24** in H_2SO_4 und D_2SO_4 : $\lambda_{\text{exc}} = 375 \text{ nm}$ (40 MHz), $\lambda_{\text{det}} = 417\text{--}477 \text{ nm}$ (links); $\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$ (80 MHz), $\lambda_{\text{det}} = 540\text{--}600 \text{ nm}$ (rechts).

In Abbildung 106, links ist die zeitliche Fluoreszenz der Photosäure ($\lambda_{\text{det}} = 417\text{--}477 \text{ nm}$) sichtbar, welche monoexponentiell mit einer Lebenszeit von $\tau = 1.4 \pm 0.3 \text{ ns}$ (H_2SO_4) und $\tau = 2.8 \pm 0.3 \text{ ns}$ (D_2SO_4) beschrieben werden kann. Diese setzt sich aus der strahlenden Zerfallsrate der Photosäure k_{rad} und der Ratenkonstante für den strahlungslosen Protonentransfer k_{ESPT} nach Gleichung (11) zusammen. Eine Abweichung vom monoexponentiellen Zerfall, wie es bei Photosäuren auf Basis von Hydroxypyren bekannt ist und der geminteten Rekombination zugeschrieben wird^[26,51,272], kann hier nicht beobachtet werden. Die Triebkraft dieser Rekombination ist üblicherweise das Coulomb-Potential^[272] der unterschiedlich geladenen Ionen. Da die durch den ESPT entstehende konjugierte Base bei den Aminopyrenen ungeladen ist, entfällt diese, was eine gemintete Rekombination erschweren sollte.

Nach Anregung der Photosäure wird jedoch ein biexponentieller Verlauf für die zeitliche Fluoreszenzemission der konjugierten Base ($\lambda_{\text{det}} = 540\text{--}600 \text{ nm}$; Abbildung 106, rechts) beobachtet, welcher den ESPT verifiziert. Die darin enthaltene längere Zeitkomponente mit $\tau = 5.3 \pm 0.1$ (H_2SO_4) bzw. $\tau = 5.4 \pm 0.1$ (D_2SO_4) steht dabei für die Fluoreszenzlebenszeit der konjugierten Base und ist damit ähnlich zur Lebenszeit von **24** in organischen Lösungsmitteln (siehe Anhang, Abbildung 221 bzw. Tabelle 36) und der der konjugierten Base von analogen Hydroxypyrenderivaten.^[26]

Die kürzere Zeitkomponente mit negativer relativer Amplitude a_{rel} (Tabelle 25) $\tau = 1.4 \pm 0.1$ (H_2SO_4) bzw. $\tau = 2.7 \pm 0.1$ (D_2SO_4) spiegelt die Kinetik des Protonentransfers wieder, welcher für die Bildung der konjugierten Base im angeregten Zustand verantwortlich ist. Dabei wird deutlich, dass eine Lebenszeit von einigen Nanosekunden der konjugierten Base nötig ist, um eine vollständige Separierung des freien Protons in konzentrierter Schwefelsäure nach dem Eigen-Weller-Modell zu ermöglichen.

Tabelle 25. Fluoreszenzlebenszeiten von **24** in H_2SO_4 und D_2SO_4

λ_{det} (nm)	H_2SO_4		D_2SO_4	
	τ (ns)	a_{rel}	τ (ns)	a_{rel}
417–477	1.4 ± 0.3	1	2.8 ± 0.3	1
540–600	1.4 ± 0.1	-0.99 ± 0.01	2.7 ± 0.1	-1.00 ± 0.01
	5.3 ± 0.1	1.00 ± 0.01	5.4 ± 0.1	0.95 ± 0.01

Der kinetische Isotopeneffekt (KIE) für den ESPT (Gleichung (16)) ergibt sich demnach zu $\text{KIE} = 1.9 \pm 0.2$ und stimmt mit vergleichbaren Systemen überein.^[27,29]

Mit dem gleichen Versuchsaufbau sollen TCSPC-Histogramme zur möglichen Verifizierung des ESPT der $\text{NH}_3^+/\text{SO}_2\text{NMe}_2\text{H}^+$ -Spezies von Verbindung **26** aufgenommen werden. Bei Anregung der Photosäure-Spezies ($\text{NH}_3^+/\text{SO}_2\text{NMe}_2\text{H}^+$) mit $\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$ und Detektion der dazugehörigen konjugierten Base ($\text{NH}_2/\text{SO}_2\text{NMe}_2\text{H}^+$) bei $\lambda_{\text{det}} = 560\text{--}610 \text{ nm}$ wird ein triexponentieller Verlauf erhalten (siehe Anhang Abbildung 222 bzw. Tabelle 37). Dieser ist geprägt durch eine ansteigende Komponente mit $\tau = 30 \text{ ps}$ und zwei fallenden Komponenten mit $\tau = 0.59$ und 3.25 ns .

Die erhaltenen Ergebnisse können jedoch zu keiner sicheren Verifizierung des ESPT der $\text{NH}_3^+/\text{SO}_2\text{NMe}_2\text{H}^+$ -Spezies von Verbindung **26** herangezogen werden, da die Halbwertsbreite der IRF ($\approx 100 \text{ ps}$) etwa drei Mal größer ist als die erhaltenen 30 ps . Der hier vermeintlich beobachtete Prozess kann demnach von dem verwendeten System nicht aufgelöst werden. Zudem können wegen der geringen Stabilität der Mischung lediglich sehr kurze Lebenszeitmessungen erfolgen, was sich ungünstig auf die Statistik der Histogramme auswirkt. Da die Fluoreszenzintensität der Mischung jedoch sehr niedrig ist, werden überdurchschnittlich lange Messzeiten von bis zu einigen Stunden benötigt.

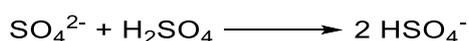
Protonenakzeptor – Indirekte Identifizierung

Neben der Verifizierung des ESPT von **24** spielt auch die Identifizierung des Protonenakzeptors eine wichtige Rolle zum Verständnis der Reaktion. Im Fall der verdünnten Schwefelsäurelösungen wäre nicht Wasser selbst, sondern Hydrogensulfat, welches über das Gleichgewicht (Schema 65) gebildet wird, naheliegend.



Schema 65. Gleichgewichtsreaktion zur ersten Protonierungsstufe der Schwefelsäure.

Entsprechend kann dies indirekt über die Zugabe einer bestimmten Menge von Hydrogensulfat zu 100 %iger Schwefelsäure nachgewiesen werden. Um störendes Wasser zu vermeiden (kommerziell erhältliche Salze des Hydrogensulfats sind üblicherweise hygroskopisch), wird wasserfreies Natriumsulfat verwendet, unter der Annahme das pro Äquivalent Sulfat in konzentrierter Schwefelsäure nahezu quantitativ zwei Äquivalente Hydrogensulfat gebildet werden (Schema 66).



Schema 66. Quantitative Bildung von Hydrogensulfat durch Reaktion von Sulfat mit Schwefelsäure.

In Abbildung 107, links und Abbildung 108 wird deutlich, dass das Fluoreszenzintensitätsverhältnis der beiden Spezies signifikant durch Änderung der Hydrogensulfatkonzentration beeinflussbar ist, wobei durch die Erhöhung der Akzeptorkonzentration der ESPT begünstigt wird. Die Fluoreszenzspektren von **24** in 99 %iger H_2SO_4 (rechnerisch 1 M HSO_4^-) und 100 %iger H_2SO_4 mit $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ($\approx 1 \text{ M HSO}_4^-$), ergeben ein nahezu identisches Emissionsverhältnis (Tabelle 26) von Photosäure und konjugierter Base (Abbildung 107, rechts), womit die beiden Lösungen gleiche Protonenakzeptoreigenschaften besitzen.

Tabelle 26. Relative Fluoreszenzintensitäten von ($-\text{NH}_3^+$) und ($-\text{NH}_2$) in 99 %iger H_2SO_4 und 100 %iger H_2SO_4 mit 1 M HSO_4^-

	I(NH_3^+)	I(NH_2)
99 % H_2SO_4 (= 1 M HSO_4^-)	1	0.27
100 % H_2SO_4 + 1 M HSO_4^-	1	0.25

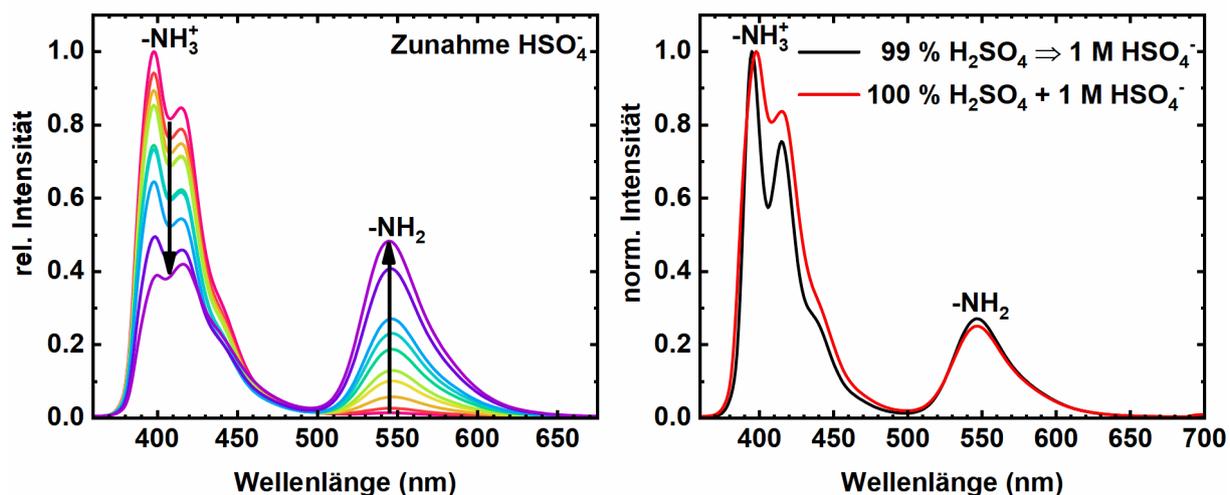


Abbildung 107. Fluoreszenzemissionsspektren ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$) von **24** in 100 % H_2SO_4 mit unterschiedlichen HSO_4^- -Konzentrationen (links) sowie Vergleich der Fluoreszenzspektren ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$) von **24** in 99 %iger H_2SO_4 (= 1 M HSO_4^-) mit 100 % H_2SO_4 mit 1 M HSO_4^- .

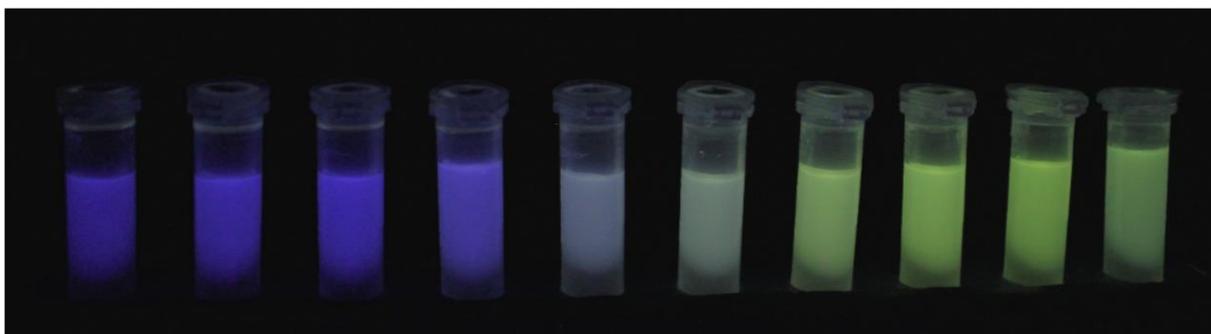


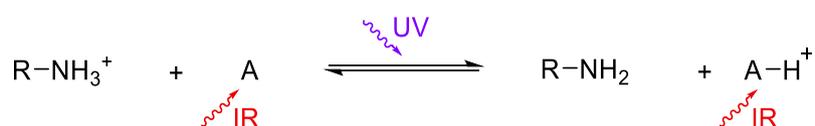
Abbildung 108. Verlauf der Fluoreszenzfarbe ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) von **24** in 100 % H_2SO_4 mit unterschiedlichen HSO_4^- -Konzentrationen. Die HSO_4^- -Konzentration nimmt hier von links nach rechts zu.

Daneben wird auch deutlich, dass die Anwesenheit von Wasser einen sehr entscheidenden Einfluss auf das Säure-Base-Gleichgewicht von **24** im angeregten Zustand hat. In anderen auf wässrigen Lösungen basierenden Mineralsäuren zeigt die Photosäure auch zu einem großen Anteil die Emission der konjugierte Base (Abbildung 100, rechts und Abbildung 104, links). Lediglich in wasserfreien Systemen ($\geq 100 \text{ % H}_2\text{SO}_4$) oder in Supersäuren wie z.B. Trifluormethansulfonsäure wird der ESPT, aufgrund des Fehlens eines geeigneten Akzeptors, nahezu vollständig verhindert (siehe Anhang, Abbildung 223).

3.6.4 Auf der Suche nach dem Protonenakzeptor

Kozeption des Analytensystems

Für eine direkte Identifizierung des Protonenakzeptors ist die Fluoreszenzspektroskopie jedoch ungeeignet, da diese lediglich den Protonierungszustand der Photosäure widerspiegelt und somit keine Informationen über die Ankunft des Protons am Akzeptor liefert. Aus diesem Grund soll eine UV-Anregungs-IR-Analyse-Methode (*UV-Pump-IR-Probe*)^[42,43] angewendet werden, mit der nach erfolgtem UV-Anregungspuls der Akzeptor zeitabhängig mittels eines IR-Lasers analysiert wird (Schema 67).



Schema 67. UV-Pump/IR-Probe Spektroskopie zur direkten Identifizierung des ESPT.

Für diese kombinierte UV-IR-Spektroskopie ist vor allem die Entwicklung eines geeigneten Analysensystems ein zentraler Schritt. Dieses besteht im Allgemeinen aus dem Aminopyrrenderivat, einer Säure zur Erzeugung der Ammoniumphotosäure, einem Lösungsmittel und einem IR-spezifischen Akzeptor. Zur Vereinfachung dieses quaternären Systems zu einem ternären kann die Säure gleichzeitig als Lösungsmittel verwendet werden.

In erster Linie müssen bei der Entwicklung eines solchen Analysensystems die pK_a -Werte der einzelnen Komponenten beachtet werden. Hierbei muss zunächst ein Akzeptor gewählt werden, welcher von der Photosäure lediglich durch den ESPT protoniert werden kann. Das bedeutet, dass der pK_a des protonierten Akzeptors zwischen dem pK_a und dem pK_a^* der Ammoniumspezies liegen muss (Gleichung (26)).

$$-9.9 < \text{pK}_a(\text{Akzeptor-H}^+) < -0.5 \quad (26)$$

Hingegen sollte der pK_a -Wert der Säure und des Lösungsmittels viel kleiner sein als der der Ammoniumspezies, um diese im Grundzustand vollständig zu erzeugen (Gleichung (27)).

$$\text{pK}_a(\text{Säure}) \ll -0.5 \quad (27)$$

Damit der Akzeptor nicht bereits im Vorfeld von der hinzugegebenen Säure vollständig protoniert wird und das Gegenion der Säure nicht als Akzeptor dient, kann eine Relation nach Gleichung (28) aufgestellt werden.

$$-9.9 < \text{pK}_a(\text{Akzeptor-H}^+) \leq \text{pK}_a(\text{Säure}) \ll -0.5 \quad (28)$$

Auswahl der Säure

Sowohl Carbonsäuren wie z.B. Essigsäure oder Trifluoressigsäure ($\text{pK}_a \approx 0.0 - 0.5$)^[273–275] als auch die als Diethyletherkomplex vorliegende Tetrafluoroborsäure ($\text{pK}_a \approx -0.4$)^[276] können wegen ihrer zu geringen Azidität nicht verwendet werden.

Im Gegensatz dazu sind die geläufigen Mineralsäuren wie Schwefel-, Salpeter-, Perchlor- oder Halogenidwasserstoffsäuren stark genug um **24** im Grundzustand vollständig zu protonieren.^[167,277,278] Diese Lösungen bestehen jedoch alle zu einem sehr hohen Anteil aus Wasser, welches durch seine hohe Basizität als stark konkurrierender Akzeptor stören würde. Zugegebenermaßen kann mit Zugabe

von Säureanhydriden eine Verdrängung des Wassers in Oxosäuren erfolgen, jedoch steigert dies sowohl die Azidität als auch das Oxidationspotential der jeweiligen Lösung (siehe Kapitel 3.6.2), wodurch keine geeigneten Akzeptoren ausfindig gemacht werden konnten. Ähnlich verhält es sich mit 0.1 N Perchlorsäure-Eisessig-Lösungen, welche üblicherweise für wasserfreie Titrations in Eisessig verwendet werden.^[279] Wasserfrei bedeutet hier jedoch, dass keine freien Wassermoleküle in der Lösung vorhanden sind, sondern als Oxonium und Acetat vorliegen. Letzteres ist als ein starker Protonenakzeptor bekannt und bereits mehrfach untersucht.^[57,280,281]

Am vielversprechendsten scheint die Verwendung von trockener Methansulfonsäure, welche mithilfe einer Mischung aus Methansulfonsäure und Methansulfonsäureanhydrid (1 M) erhalten werden kann. 100 %ige Methansulfonsäure weist einen H_0 -Wert von etwa -7.6 ^[171] auf und protoniert somit **24** in Grundzustand (Abbildung 109, graue Kurve). Zudem kann der Trocknungsprozess fluoreszenzspektroskopisch aufgezeichnet werden (Abbildung 109).

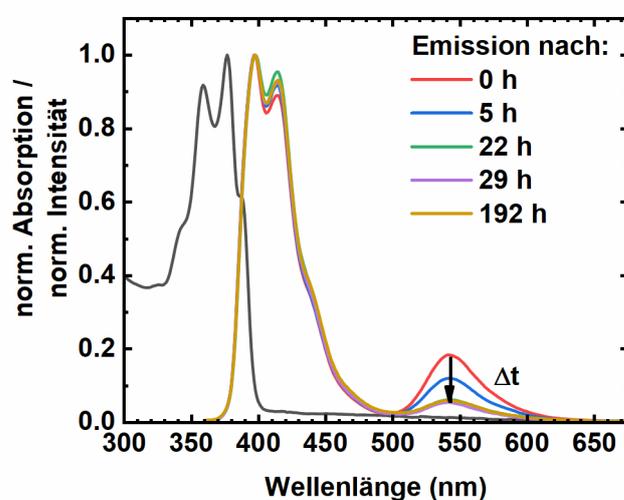


Abbildung 109. Absorptions- und zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzemissionsspektren ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$), während der Trocknung von **24** in Methansulfonsäure-Anhydrid-Mischung.

Etwa ein Tag wird benötigt um sämtliches Wasser einer frischen Methansulfonsäurelösung zu entfernen, was an der Abnahme der Fluoreszenzintensität der NH_2 -Spezies bei $\lambda_{\text{em}} = 540 \text{ nm}$ beobachtet werden kann. Danach bleibt eine geringe Fluoreszenzintensität dieser Bande bestehen, was wahrscheinlich das verbleibende Methansulfonatgegenion der Ammoniumspezies zurückzuführen ist. Aufgrund ihrer attraktiven Coulomb-Wechselwirkung sollte sich das Gegenion stetig in unmittelbarer Umgebung zum Protonendonator aufhalten und somit für einen Protonentransfer zur Verfügung zu stehen.

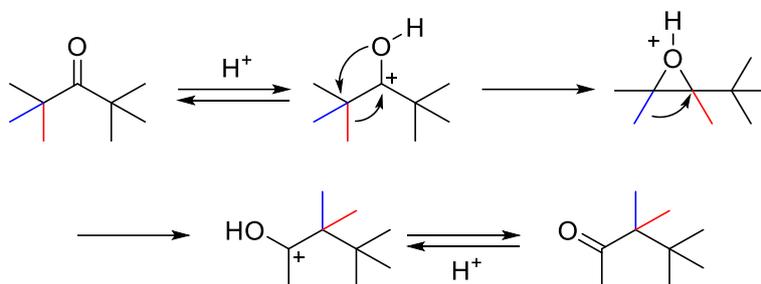
Bei Verwendung einer älteren Methansulfonsäurelösung dauert der Vorgang je nach Wassergehalt einige Tage bis etwa eine Woche. Das System ist sehr empfindlich, da bereits durch vorsichtiges Öffnen des Gefäßes Luftfeuchtigkeit eindringen kann, um die deutlich grüngelbe Fluoreszenz erneut hervorzurufen. Dieser Vorgang ist mehrfach reversibel durchführbar.

Auswahl des Protonenakzeptors

Als mögliche Akzeptoren kommen hauptsächlich Carbonyl-Verbindungen in Frage, da diese nicht nur eine hohe IR-Spezifität im deprotonierten ($\text{C}=\text{O}$, $\tilde{\nu} \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$) und protonierten Zustand ($\text{C}=\text{O}-\text{H}^+$, $\tilde{\nu} \approx 1720 \text{ cm}^{-1}$) aufweisen^[282-284], sondern auch aufgrund ihrer sehr schwachen Basizität ($\text{pK}_a \approx -8$ bis -6)^[285-289] lediglich durch den ESPT protoniert werden sollten.^[290] Eine Analyse eines Protonentransfers auf z. B. den Nitrilstickstoff von Acetonitril kommt nicht in Frage, da dieser wegen

der schwächer basischen Eigenschaft ($pK_a \approx -12$)^[291] nicht mehr mithilfe des ESPT durch **24-H**⁺ protoniert werden kann.

Bei den Carbonylverbindungen werden zunächst Ketone in Betracht gezogen. Nach Zugabe von Aceton ($pK_a \approx -7.4$)^[291,292] zur trockenen Methansulfonsäurelösung kann jedoch eine Farbreaktion beobachtet werden, bei der sich innerhalb von Minuten die zunächst farblose Lösung gelb, dann rotorange und schließlich schwarz färbt. Diese Reaktion basiert wahrscheinlich auf einer Homo-Aldolkondensation, welche durch die saure Mischung katalysiert wird. Dabei kommt es zur Bildung eines immer größer werdenden, konjugierten π -Elektronensystems bis hin zur Polymerbildung.^[293] Da die säurekatalysierte Aldol-Reaktion mechanistisch über einen Angriff eines Enols am Carbonylkohlenstoffatom verläuft, kann diese nur stattfinden, wenn das Keton mindestens ein α -H-Atom enthält.^[294] Zwar beinhaltet Hexamethylacetone kein α -H-Atom, dennoch wird die gleiche Farbabfolge wie bei Aceton beobachtet. Dies lässt sich über eine im stark sauren stattfindende Umlagerungsreaktion erklären, bei der es zur Ketonbildung nach Schema 68 kommt, welches wiederum mithilfe eines α -H-Atoms polymerisieren kann.^[295]



Schema 68. Umlagerung von Hexamethylacetone.

Bei Hexachloracetone hingegen wird keine solche Reaktion beobachtet, allerdings besitzt die Verbindung eine extrem geringe Basizität ($pK_a \approx -14.7$)^[296], weswegen sie nicht als Protonenakzeptor von **24-H**⁺ zur Verfügung steht. Auch Benzophenone ($pK_a \approx -6.4$)^[296] wäre prinzipiell als Akzeptor geeignet, besitzt jedoch eine ausgeprägte Eigenfluoreszenz im kurzwelligen, sichtbaren Spektralbereich, welche in fluoreszenzspektroskopischen Analysen stören würde.^[297]

Carboxylverbindungen können im Gegensatz zu Carbonylen keine Aldolreaktionen eingehen, weswegen nachfolgend Carbonsäuren betrachtet werden. Bei der Zugabe von Eisessig in eine Lösung aus trockener Methansulfonsäure und **24** wird zunächst einige Stunden gewartet, bis sämtliches Wasser aus der Luftfeuchtigkeit und der Akzeptorlösung mit dem überschüssigen Methansulfonsäureanhydrid reagiert. Danach wird jedoch eine Fluoreszenzemissionsbande mit $\lambda_{em,max} = 475$ nm beobachtet, die weder der NH_3^+ -, noch die der NH_2 -Spezies zugeordnet werden kann. Dies liegt möglicherweise an einer säurekatalysierten Acetylierung der Aminfunktion der Photosäure, was durch den Vergleich der Spektren mit denen von Verbindung **32** bestätigt wird (Abbildung 110).

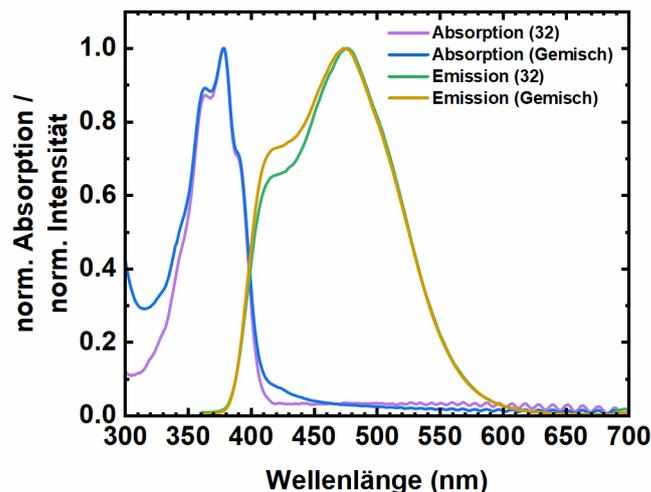


Abbildung 110. Absorptions- und Fluoreszenzemissionsspektren ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$) von **32** in Methansulfonsäure und **24** mit der Methansulfonsäuremischung.

Bei der Verwendung von Benzoesäure wird hingegen keine Bildung einer neuen Bande beobachtet, stattdessen erfolgt ein Intensitätsverlust der NH_2 -Emission durch Reaktion von Wasser mit Anhydrid. In Abbildung 111 sind die Fluoreszenzemissionsspektren von Benzoesäuren mit unterschiedlichen Fluorierungsgraden und Wasser direkt nach erfolgter Zugabe der Akzeptoren (gleiche Molarität!) zur trockenen Methansulfonsäure-Farbstofflösung (Abbildung 111, links) und 192 Stunden danach aufgezeigt (Abbildung 111, rechts). Als Referenz wird dabei ein ungeöffnetes, akzeptorfrees Gefäß der gleichen Lösung verwendet, welche also als wasserfreie Lösung angesehen werden kann.

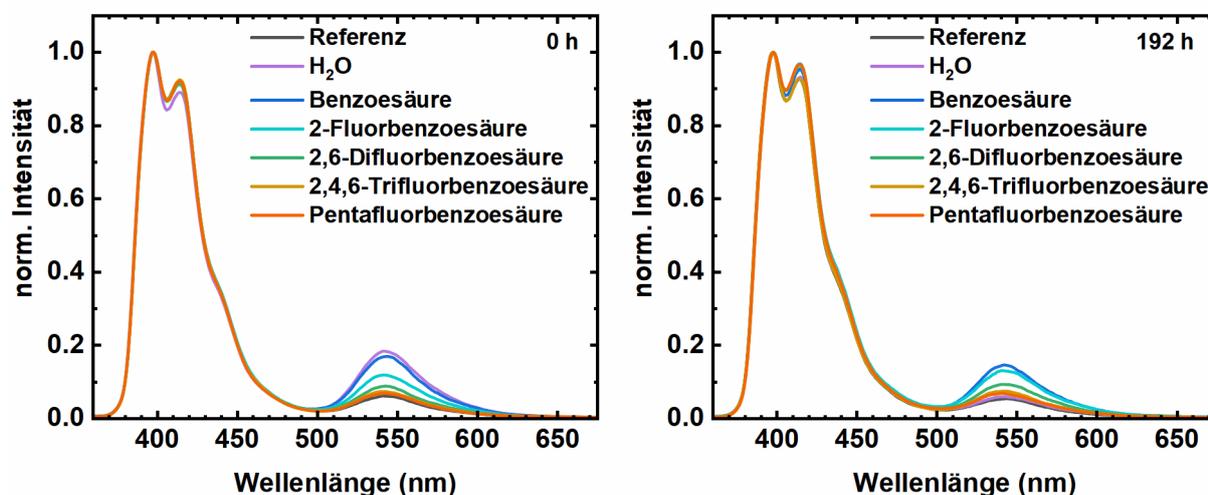
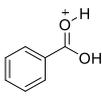
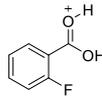
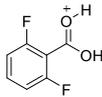
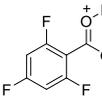
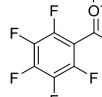


Abbildung 111. Fluoreszenzemissionsspektren $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$ von **24** und diversen Benzoesäuren in der Methansulfonsäuremischung direkt nach Zugabe (links) und nach 192 Stunden (rechts).

Direkt nach der Zugabe der Akzeptoren zeigen alle Lösungen eine höhere Intensität der NH_2 -Bande als die Referenz. Bei Wasser ist dieser Effekt am stärksten ausgeprägt. Auffällig ist, dass eine Abhängigkeit zwischen dem Fluorierungsgrad der Benzoesäure und der Intensität der NH_2 -Bande besteht. Je höher dieser ist, desto geringer ist das Auftreten der Fluoreszenzemission. Dies hängt wohl mit der Basizität der Benzoesäuren zusammenhängen, welche durch die Fluorierung abnimmt. Zwar sind nur zwei Basizitäten der fünf Verbindungen für die Protonierung der Carboxylfunktion bekannt (Tabelle 27), jedoch wird eine fortlaufende Abnahme des pK_a -Werts, mit jedem mehr eingeführten elektronenziehenden Fluoratom erwartet.^[106]

Tabelle 27. Säurestärken bzw. prognostizierte Säurestärken von protonierter Benzoessäure, 2-Fluorebenzoessäure, 2,6-Difluorbenzoessäure, 2,4,6-Trifluorbenzoessäure und Pentafluorbenzoessäure

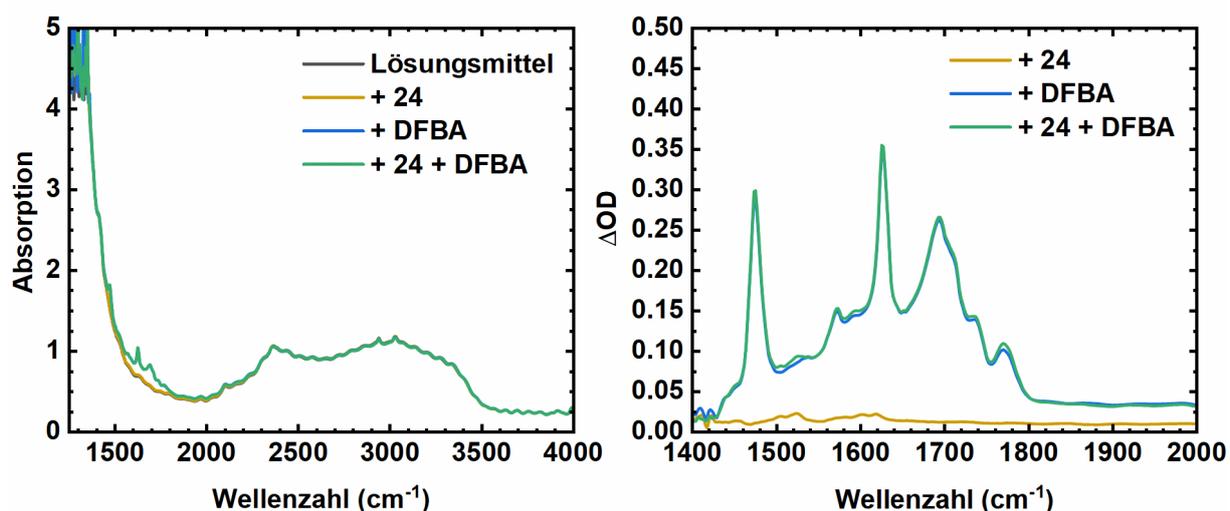
					
pK_a-Wert	-7.3 ^[292]	-7.6 ^[285]	<-7.6	<<-7.6	<<<-7.6

Nach acht Tagen kommt es zur Verringerung der relativen NH₂-Fluoreszenzintensität aller Akzeptorlösungen, wobei die Probe mit Wasser den größten Unterschied aufweist und nicht mehr von der Referenz unterscheidbar ist. Dies spricht für eine vollständige abgelaufene Reaktion von Wasser mit Methansulfonsäureanhydrid. Ähnlich ist es mit der Tri- und Pentafluorbenzoessäure, welche lediglich eine leicht höhere Intensität aufweisen. Deutlicher ist die immer noch erhöhte Emissionsbande bei den niederfluorierten Benzoessäuren. Die Reihenfolge bezüglich des Fluorierungsgrades und der zugehörigen Emissionsintensität der NH₂-Bande bleibt unverändert.

Insgesamt scheint dieses System aus **24**, einer Benzoessäure und trockener Methansulfonsäure vielversprechend, da es neben der über den Fluorierungsgrad einstellbaren ESPT-Rate eine ausreichende Stabilität aufweist. Die folgenden Experimente beziehen sich lediglich auf Lösungen mit 2,6-Difluorbenzoessäure (DFBA), da dies der Akzeptor mit der geringsten Basizität bei gleichzeitig noch deutlich erkennbarem Intensitätsanstieg der NH₂-Fluoreszenzemission ist.

UV-IR-Experimente

In einer selbstkonstruierten Messzelle, deren detaillierte Entwicklung im Experimentellen Teil (siehe Kapitel 5.4) erläutert ist, wird das vielversprechende System aus Verbindung **24** und DFBA in trockener Methansulfonsäure spektroskopisch analysiert. Bei einer Schichtdicke von 50 µm werden IR-Spektren aufgenommen (Abbildung 112, links) und deren Differenzspektren (ΔOD) (Abbildung 112, rechts) berechnet. Um auch Informationen über alle Bestandteile der ternären Lösung zu erhalten, erfolgt dies auch von den jeweils einzelnen, gelösten Substanzen.

Abbildung 112. IR-Absorptions- (links) und Differenzspektren (rechts) von **24** (20 mM), DFBA (350 mM) und beiden zusammen in trockener Methansulfonsäurelösung (aufgenommen in der Messzelle Typ-2).

Alle Spektren verlaufen in einem weiten Wellenzahlenbereich nahezu identisch, wobei der Abschnitt von 2000 bis 3500 cm⁻¹ im Wesentlichen durch sowohl C–H-Streckschwingungen als auch breit und intensiv erscheinende O–H-Streckschwingungen der hochkonzentrierten Methansulfonsäure

bestimmt wird.^[298] Von 1400 bis 2000 cm^{-1} unterscheiden sich die einzelnen Spektren teils deutlich, was in den Differenzspektren nochmals dargestellt ist.

Nach Zugabe von Verbindung **24** (20 mM), entstehen schwache Banden ($\Delta\text{OD} \approx 0.02$) bei 1500 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} . Diese können den Streckschwingungen des Pyrengerüsts und den N–H-Deformationsschwingungen der Amino- bzw. Ammoniumgruppe zugeordnet werden.^[67,299] Höhere ΔOD -Werte konnten bei 50 μm nicht erhalten werden, da die Verbindung bei dieser Konzentration in etwa ihr Löslichkeitslimit erreicht.

Das Spektrum von DFBA (350 mM) ist geprägt von einigen deutlichen, scharfen Banden bei 1476, 1574, 1626, 1694 und 1771 cm^{-1} , welche mit einer oder mehrerer breiter Absorptionen zwischen 1400 und 1800 cm^{-1} einhergehen. Die Komplexität des Spektrums erschwert jedoch eine detaillierte Zuordnung jeder einzelnen Bande. Diese rührt daher, dass im stark sauren Medium gemessen wird, welches nicht nur bereits ohne den ESPT eine Protonierung der C=O-Gruppe zum Teil hervorruft, sondern auch für ein ausgeprägtes Netzwerk an Wasserstoffbrückenbindungen und damit zahlreich einhergehenden OH-Schwingungen sorgt.^[298] Weitere Banden können durch C–C-Streckschwingungen und Obertonanregungen der C-H-Bindungen des Benzolgerüsts hervorgerufen werden, wie es auch für 2-Amino-4,5-difluorbenzoesäure beschrieben ist.^[300] Dennoch wird die Bande bei 1695 cm^{-1} der C=O-Streckschwingung zugeordnet, da diese charakteristisch für einige vergleichbare Carbonsäuren ist.^[282,284,290,300] Die symmetrische und antisymmetrische C–O-Streckschwingungen der protonierten Carbonsäure werden über den Vergleich von Spektren von Essigsäure und Benzoesäure den Banden bei 1574 cm^{-1} bzw. 1626 cm^{-1} zugeordnet.^[282,284,290] Für erste Tests zur Entwicklung einer kombinierten UV-IR-Methode zur direkten Identifizierung des Protonentransfers wird auf eine genauere Analyse der IR-Spektren verzichtet.

Um jedoch die Prozesse bei der UV-Anregung besser nachvollziehen zu können werden Absorptionsspektren von der Photosäure und DFBA jeweils im sauren Lösungsmittel aufgenommen (Abbildung 113). Aus diesen wird ersichtlich, dass bei einer Verwendung eines UV-Lasers im Bereich $\lambda_{\text{exc}} = 325$ bis 400 nm lediglich die Photosäure angeregt werden kann.

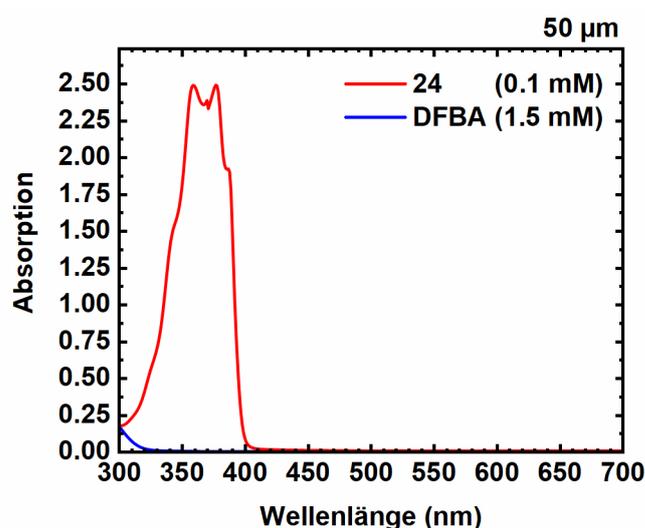


Abbildung 113. UV-Absorptionsspektrum von **24** und DFBA in trockener Methansulfonsäurelösung (aufgenommen in der UV-IR-Zelle Typ-2).

Im kombinierten UV-IR-Spektrum der Probe ist bei etwa 1626 cm^{-1} (Abbildung 114, links) nach ca. 1 ps eine Spezies sichtbar, wobei die Änderung der IR-Absorption weniger als 1 μOD beträgt. Die Bildungskinetik kann mit dem verwendeten Messsystem zeitlich nicht aufgelöst werden. Die Spezies scheint langlebig zu sein und kann mithilfe von vier exponentiellen Zerfallszeiten (6 ps, 95 ps, 7 ns und

11 ns) beschrieben werden. Von der spektralen Lage her passt diese Spezies zur antisymmetrischen C–O-Schwingung der protonierten DFBA. Da jedoch das Verschwinden der C=O-Bande der nicht-protonierten DFBA nicht beobachtet wird (Abbildung 114, rechts), erfolgt eine Analyse der jeweiligen Einzelkomponenten in Lösung.

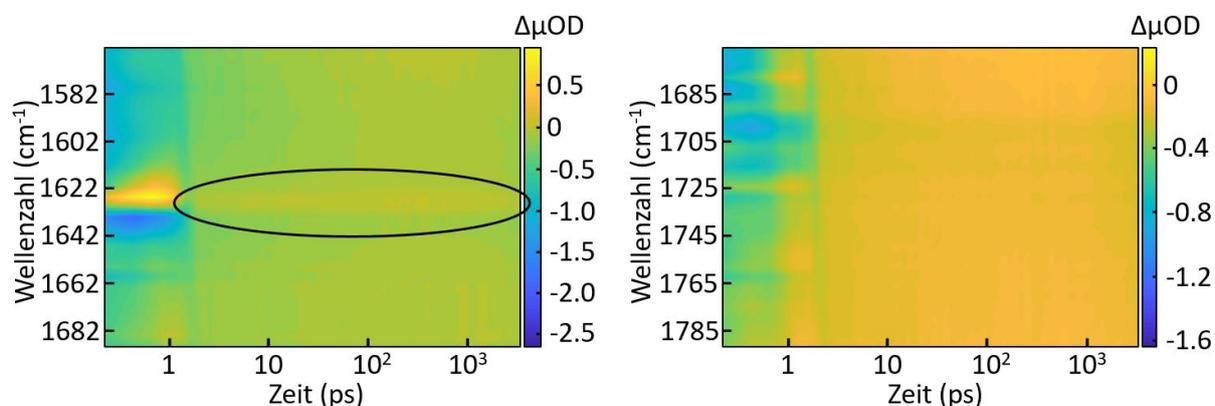


Abbildung 114. UV-IR-Spektrum ($\Delta\mu\text{OD}$), Wellenzahl (cm^{-1}) gegen Zeit (ps) von einer Mischung aus **24** + DFBA in trockener Methansulfonsäurelösung (aufgenommen in der Messzelle Typ-2); Bereich: 1566 bis 1690 cm^{-1} (links) und 1669 bis 1793 cm^{-1} (rechts).

Während in der DFBA-Lösung (Abbildung 115, links) die Spezies nicht beobachtet werden kann, ist sie bei der gleichen Wellenzahl in der Farbstofflösung (Abbildung 115, rechts) noch gerade schwach sichtbar. Dies lässt vermuten, dass es sich hierbei nicht um DFBA handelt, sondern dass hier eine Spezies des Farbstoffs zu sehen ist. Hierbei könnte es sich um die konjugierte Base der Ammoniumphotosäure handeln, welche durch den ESPT gebildet wird. Unterstützt wird diese These durch die spektrale Lage von etwa 1626 cm^{-1} , welche im Bereich der N–H-Deformationsschwingungen von primären Aminen ($1560\text{ bis }1650\text{ cm}^{-1}$)^[299] liegt.

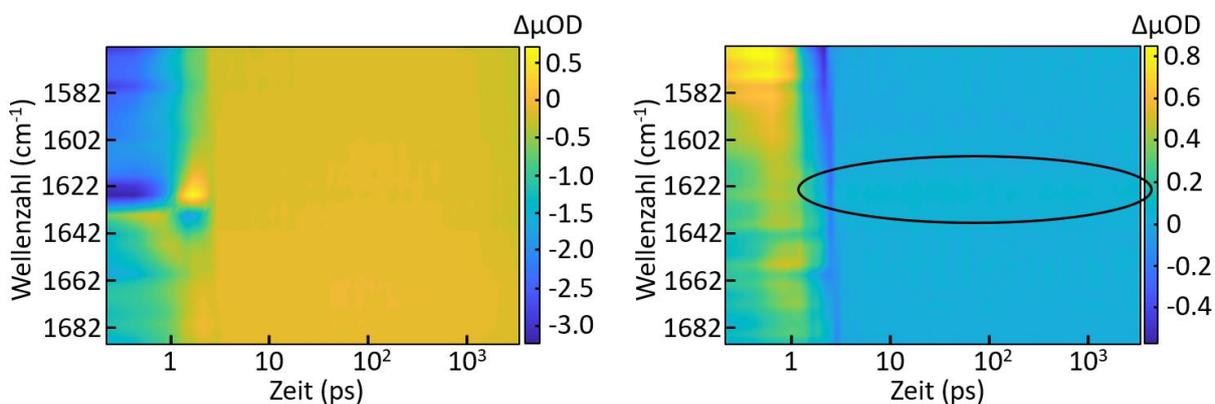


Abbildung 115. UV-IR-Spektrum ($\Delta\mu\text{OD}$), Wellenzahl (cm^{-1}) gegen Zeit (ps) von DFBA in trockener Methansulfonsäurelösung (links) und von **24** in trockener Methansulfonsäurelösung (rechts) (jeweils aufgenommen in der Messzelle Typ-2); Bereich: jeweils 1566 bis 1690 cm^{-1} .

Das Auftreten der beobachteten Spezies ist bei Anwesenheit von DFBA dennoch deutlicher, was den ESPT somit zu begünstigen scheint. Da jedoch kein Signal von DFBA selbst zu sehen ist, könnte dies ein Hinweis darauf sein, dass DFBA bereits vor der Anregung der Photosäure über ein Säure-Base-Gleichgewicht von der Methansulfonsäure protoniert wird. Die Folge wäre ein höherer Anteil an Methansulfonat, welches wiederum hier als eigentlicher, jedoch nicht über diese Methode direkt identifizierbarer Protonenakzeptor dienen könnte. Das stattfinden von ESPT in trockener Methansulfonsäure ohne DFBA konnte bereits mit Abbildung 111 gezeigt werden.

Für das eingesetzte System würde dies bedeuten, dass die pK_a -Verhältnisse von DFBA (Akzeptor) und Methansulfonsäure (Säure) für ein solches Experiment ungünstig seien. Die jeweiligen pK_a -Werte müssten demnach weiter auseinanderliegen, um das Vorhandensein eines gemeinsamen Säure-Base-Gleichgewichts zu verhindern. Dies könnte beispielsweise durch Erhöhung des Säure- pK_a oder durch Verringerung des pK_a -Werts des Akzeptors erfolgen. Ersteres hätte womöglich jedoch den Nachteil, dass die konjugierte Base der Säure bzw. das Gegenion von **24-H**⁺ ein noch geeigneterer Protonenakzeptor darstellen würde als das hier vorliegende Methansulfonatanion. Folglich könnte dies den oben beobachteten Effekt noch verstärken. Die Auswirkungen einer Verringerung des pK_a -Wertes des Akzeptors zeigt Abbildung 111. Dort nähert sich die Intensität der Fluoreszenzemission der NH_2 -Spezies der Fluoreszenzintensität von Verbindung **24** in reiner Methansulfonsäure an, was für eine Absenkung des Protonenakzeptorpotentials und einer damit einhergehenden Verringerung der Eignung des Akzeptors für ein solches Experiment spricht. Da die pK_a -Werte der höher fluorierten Benzoessäuren nicht bekannt sind, kann jedoch keine Aussage bezüglich des quantitativen Zusammenhangs zwischen pK_a -Wert des Benzoessäurederivats und dessen Fähigkeit Protonen zu akzeptieren getroffen werden.

Insgesamt konnte mit Hilfe dieses Systems kein Protonenakzeptor direkt mit spektroskopischen Mitteln identifiziert werden. Anstelle der DFBA scheint es viel wahrscheinlicher zu sein, dass das Gegenion der Photosäure als Akzeptor fungiert. Die Frage, ob sich derartige ternäre Systeme aus Photosäure, Akzeptor und Säure zur direkten Identifizierung des Protonenakzeptors überhaupt eignen können, bleibt somit offen.

4. Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Doppelphotosäuren

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von Doppelphotosäuren auf Basis von 1,6- bzw. 1,3-Dihydroxypyrenen. Für die Derivatisierung von 1,6-Dihydroxypyrenen werden zahlreiche Synthesemethoden angewendet. Weder die naheliegenden Methoden über das 1,6-Dihydroxypyren selbst, noch die Varianten, welche die asymmetrischen Photosäuren als Zwischenstufen beinhalten, können hier erfolgreich angewendet werden. Die größte Schwierigkeit ergibt sich dabei durch die bevorzugt ablaufende Oxidationsreaktion des 1,6-Dihydroxypyrens, welche auch über diverse OH-Schutzgruppen nicht verhindert werden kann.

Die entsprechenden 1,3-Dihydroxypyrenderivate zeigen keine solche Redoxaktivität, wodurch sie jedoch auch nicht für lichtgetriebene Protonen-Elektronentransferreaktionen geeignet wären. Dennoch sollten mit diesen Derivaten zweifache, intermolekulare Protonentransferreaktionen im angeregten Zustand möglich sein. Synthetisiert werden die Verbindungen durch eine Kombination von Reaktionen aus der klassischen Pyrenchemie von O. Bayer und E. Tietze^[215] sowie aus einer neuartigen Methode des vergangenen Jahrzehnts.^[26] Dadurch werden die Derivate Dinatrium-6,8-diacetoxypyren-1,3-disulfonat (**11**) bzw. Bis(2,2,2-trifluoroethyl)-6,8-dihydroxypyren-1,3-disulfonat (**13**) in einer Gesamtausbeute von 95 % (über 2 Stufen) bzw. 12 % (über fünf Stufen) ausgehend von Pyren erhalten (Abbildung 116).

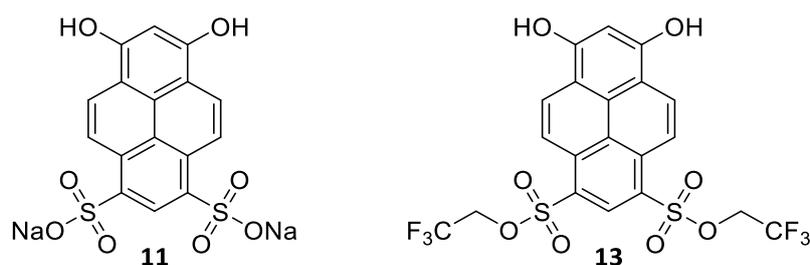


Abbildung 116. In der Arbeit synthetisierte 1,3-Dihydroxypyrenderivate **11** und **13**.

Die Absorptions- und Emissionsspektren der beiden Verbindungen sind ohne einen stattfindenden ESPT jeweils bathochrom zu ihren analogen dreifach-substituierten Pyrenolderivaten verschoben. Aufgrund der zwei Hydroxylgruppen, zeichnen sich ihre jeweiligen Absorptionstitrationspektren durch das Auftreten von drei verschiedenen Spezies und einer damit verbundenen erhöhten Komplexität aus. Die Absorptionstiteration von **11** ergibt für die Aziditäten des ersten Protonentransfers im Grundzustand $pK_{a1} = 7.6 \pm 0.1$, womit die Verbindung etwas weniger azide ist als HPTS. Die Azidität des zweiten Protons ($pK_{a2} = 8.9 \pm 0.1$) ist durch die gesteigerte Elektronendichte im aromatischen System etwas verringert. Ähnlich verhält es sich bei Verbindung **13** mit $pK_{a1} = 7.0 \pm 0.1$ und $pK_{a2} = 7.2 \pm 0.1$, wobei die beiden Säurestärken, unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen als nahezu identisch angesehen werden können. Auffällig ist hier auch, dass die Einführung der stark elektronenziehenden, fluorierten Sulfonsäureester einen vergleichsweise geringen Einfluss auf die Azidität der OH-Gruppen haben. Die jeweiligen Fluoreszenztitrationspektren der beiden Verbindungen zeigen jeweils eine nochmals höhere Komplexität, was möglicherweise durch überlagerte Banden und stark veränderte Fluoreszenzquantenausbeuten bedingt ist. Dies erschwert eine quantitative Bestimmung der pK_a^* -Werte signifikant. Ein Nachweis, ob ein zweifacher Protonentransfer im angeregten Zustand stattfindet oder nicht, kann hier nicht erbracht werden.

Um diesem Nachweis näher zu kommen und um mehr Informationen über die vorliegenden Spezies zu erhalten, könnte mit den methylierten Varianten der Verbindungen gearbeitet werden. Diese zeigen bekanntermaßen keine signifikanten Unterschiede in ihren spektroskopischen Eigenschaften zu

den Hydroxypyrenen.^[21] Hier wäre vor allem die Verwendung von sowohl ein- und zweifach methylierten Derivaten vom Vorteil (Abbildung 117), da mit ihnen sowohl die Banden der vollständig protonierten (\approx zweifach methyliert) und einfach protonierten Spezies (\approx einfach methyliert) identifiziert werden könnten. Bei Letzteren könnte zudem die pH-Abhängigkeit der Spektren aufgezeichnet werden, wodurch sich die jeweiligen pK_{a2^-} bzw. pK_{a2^*} -Werte bestimmen ließen.

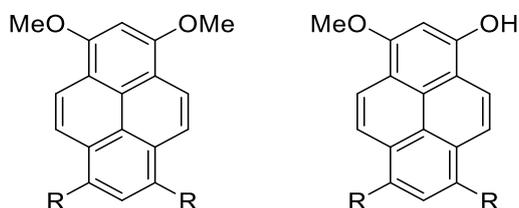
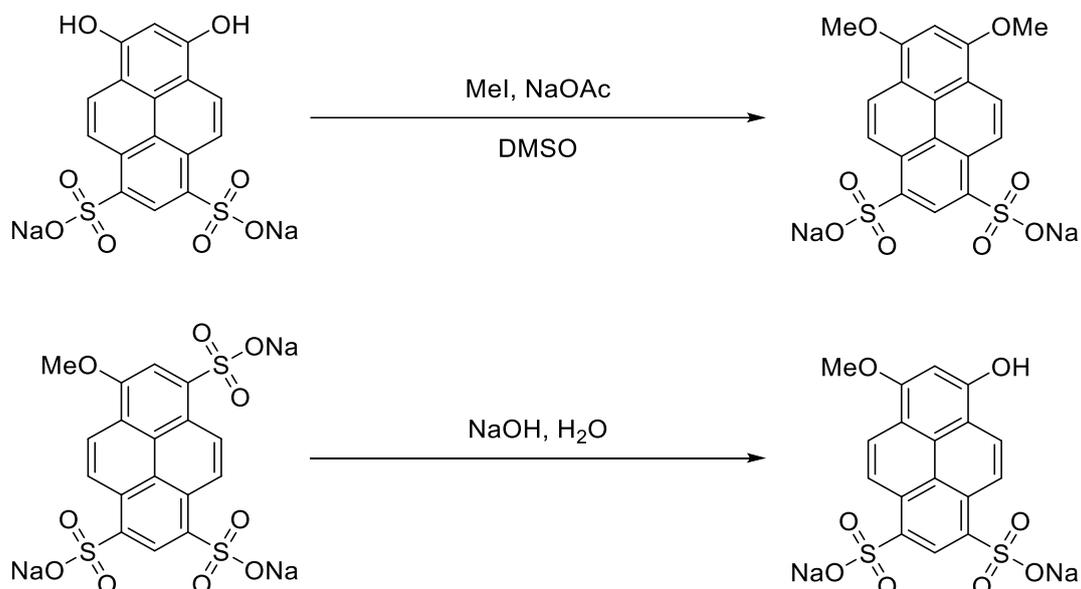


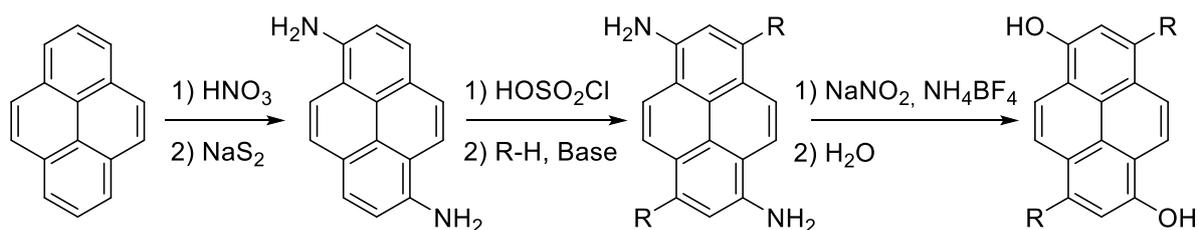
Abbildung 117. Methylierte Varianten von 1,3-Dihydroxypyrenen.

Während das zweifach methylierte Derivat dabei nach Schema 69, oben, analog zur Methylierung von HPTS Synthetisiert werden könnte^[21], wäre die Synthese der einfach methylierte Variante über die in dieser Arbeit verwendete Methode von O. Bayer und E. Tietze möglich, wobei methyliertes HPTS als Edukt zu verwenden wäre (Schema 69, unten).



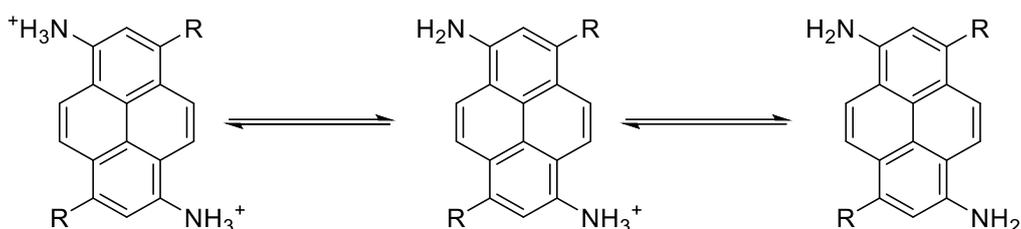
Schema 69. Mögliche Synthesemethoden eines zweifach (oben) und einfach (unten) methylierten 1,3-Dihydroxypyrenderivats.

Die aus den 1,3-Dihydroxypyrenen zu gewinnenden Informationen könnten für eine spektroskopische Untersuchung der 1,6-Dihydroxypyrene nützlich sein. Eine alternative Synthesemethode für diese könnte beispielsweise über ein analoges 1,6-Diaminopyren erfolgen (Schema 70).



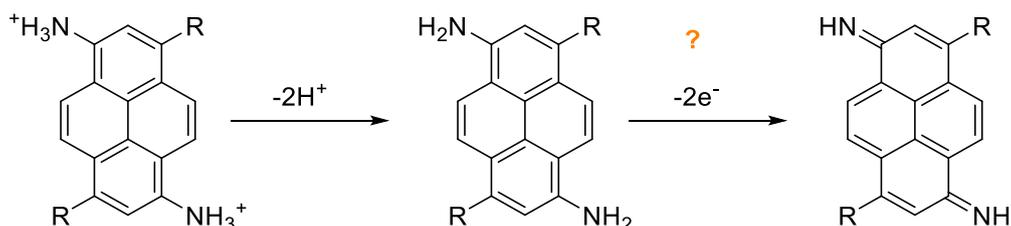
Schema 70. Alternative Abfolge für die Synthese von funktionalisierten 1,6-Dihydroxypyrenen.

E. Hasegawa *et al.* zeigten, dass dies direkt aus Pyren über eine Nitrierung mit HNO_3 und anschließender Reduktion mittels Natriumsulfid erhalten werden können.^[301] Im Anschluss könnte dieses über die in dieser Arbeit vorgestellten Synthesemethoden mit Sulfonaten oder fluorierten Sulfonsäureestern in den Positionen 3 und 8 funktionalisiert werden. Diese Verbindungen könnten dann über eine Diazotierung und darauffolgender Hydrolyse in die entsprechenden funktionalisierten 1,6-Dihydroxypyrenderivate umgewandelt werden.^[123] Die elektronenziehenden Eigenschaften der Substituenten sollte sich dabei positiv auf die Stabilität an Luft bzw. Oxidationseigenschaften der Verbindungen auswirken.^[32,33]



Schema 71. Doppelphotosäuren auf Basis von 1,6-Diaminopyren.

Die Verwendung dieser Syntheseabfolge könnte zudem von Vorteil sein, da die darin vorkommenden funktionalisierten 1,6-Diaminopyrenderivate auch als Doppelphotosäuren möglich wären (Schema 71). Hier wären für diese Doppelphotosäuren ähnlich starke Azidität wie bei Verbindung **24** möglich. Da hier auch ein sequentieller Protonen-Elektronentransfer nach Schema 72 denkbar ist, würde dies eine Kombination der beiden Themenblöcke dieser Arbeit darstellen.



Schema 72. Möglicher doppelter Protonentransfer (linker Pfeil) und Elektronentransfer (rechter Pfeil) von 1,6-Diaminopyrenen.

4.2 Superphotosäuren

Die Synthese und Charakterisierung von Superphotosäuren auf Basis von Diaza- und Aminopyrenen ist der zweite Teil dieser Arbeit. Zwar wird das 4,9-Diazapyrengerüst, ausgehend von 2,2'-Dinitro-1,1'-biphenyl, mit einer Gesamtausbeute von 53 % synthetisiert, jedoch wird eine weiterreichende Funktionalisierung durch Sulfonierungsreaktionen nicht erzielt, da das Molekül eine sehr hohe Stabilität in Oleum bis zu 110 °C aufzeigt. Auch über unterschiedliche Bromierungsmethoden werden keine substituierten 4,9-Diazapyrene isoliert.

Im Gegensatz dazu erweisen sich Aminopyrenderivate als eine hervorragende Alternative, welche mit einer Ausbeute von 6 % bis 68 % erhalten werden. Mithilfe dieser Verbindungen können diverse Substituenteneffekte, wie z. B. der Einfluss der Art und Anzahl der Substituenten auf die spektroskopischen Eigenschaften untersucht werden. In den meisten Fällen können hierzu die Hammett-Koeffizienten herangezogen werden. Jedoch scheint deren Anwendung bei der Sulfonierung der 3er-Position und bei der Methylierung der zweifachsubstituierten Derivate an ihre Grenze zu stoßen. Die methylierten Varianten werden zudem für eine Analyse der Solvatochromie der Farbstoffe verwendet, wobei eine Steigerung der Polarität des chromophoren Systems durch elektronische Anregung festgestellt wurde. Die Derivate zeigen eine wesentlich stärkere Abhängigkeit zu den

Lösungsmittelparameter π^* und β als zu α , was auf eine potentiell hohe Azidität der Aminopyrene hinweist. Die methylierten Verbindungen zeigen zudem eine starke Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute. Während die Verbindungen in apolar, polarisierbaren Lösungsmitteln eher höhere Quantenausbeuten aufweisen, fluoreszieren sie kaum in polaren Medien. Eine einfache Lösungsmittelparameterabhängigkeit kann hier jedoch nicht festgestellt werden.

Zur weiteren Aufklärung dieser Lösungsmittelleffekte könnten transiente absorptionspektroskopische Methoden verwendet werden, wie sie bereits bei styryl-substituierten Bordipyromethenderivaten zum Einsatz gekommen sind.^[302] Um Informationen über sterische oder rotamerische Effekte zu erhalten, wäre hier auch die Verwendung von Di(*tert*-butyl)-, Di(cyclohexyl)-, Piperidinyaminopyrenen oder heterozyklischen Aminopyrenderivaten denkbar (Abbildung 118).

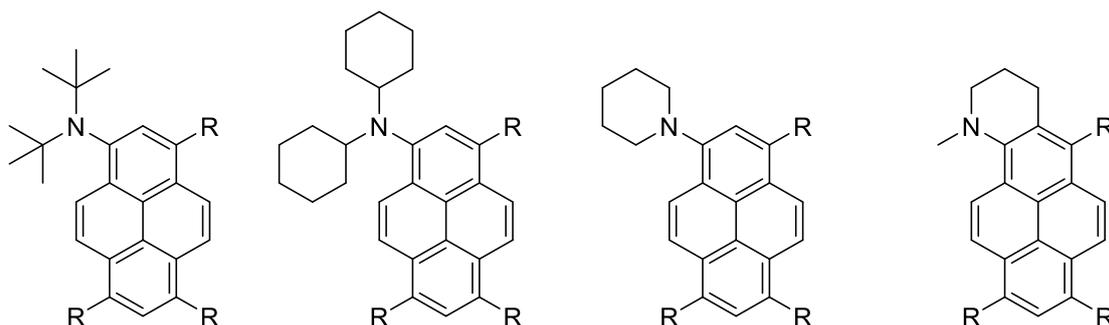


Abbildung 118. Weitere alkylierte Aminopyrendervate.

Zur Analyse der photoaziden Eigenschaften wurden die Derivate Tris(2,2,2-trifluoroethyl)-8-aminopyren-1,3,6-trisulfonat (**24**) und 8-Amino-N,N,N',N'',N''',N'''-hexamethylpyren-1,3,6-trisulfonamid (**26**) (Abbildung 119) stellvertretend für alle in dieser Arbeit synthetisierten Aminopyrene herangezogen.

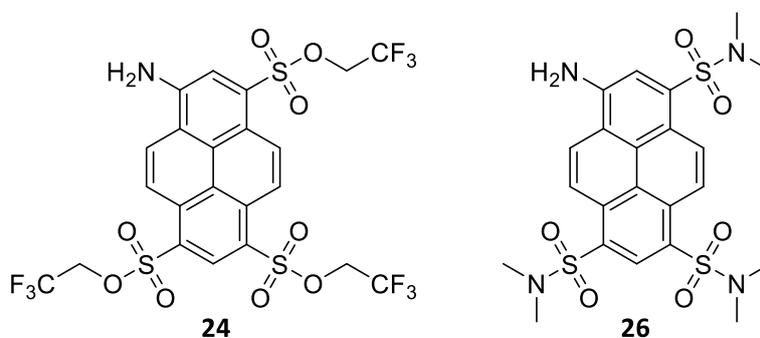


Abbildung 119. Tris(2,2,2-trifluoroethyl)-8-aminopyren-1,3,6-trisulfonat (links) und 8-Amino-N,N,N',N'',N''',N'''-hexamethylpyren-1,3,6-trisulfonamid (rechts).

Aufgrund der hervorragenden chemischen Stabilität von Verbindung **24** kann nicht nur die Azidität im Grundzustand, sondern auch die des angeregten Zustands experimentell über pH- bzw. H_0 -Titrations bestimmt werden, wobei $pK_a = -0.5 \pm 0.1$ bzw. $pK_a^* = -9.9 \pm 0.1$ erhalten werden. Für Photosäuren dieser Stärke war das bisher nicht möglich, wodurch die Möglichkeit der experimentellen Bestimmung von pK_a^* von **24-H⁺** zum Alleinstellungsmerkmal von Verbindung **24** wird. Über den Förster-Zyklus wird sogar eine noch höhere Azidität von pK_a^* (Förster) ≈ -13 ermittelt, was Verbindung **24-H⁺** zur stärksten bekannten Photosäure macht und damit sogar erstmals die Säurestärke von konzentrierter Schwefelsäure übertrifft.

Die analoge protonierte Form von Verbindung **26** zeigt geringere Aziditäten als **24-H⁺**. Dieses Derivat zeigt hingegen zwei Protonierungsstufen im Grundzustand mit $pK_{a1} = 1.2 \pm 0.1$ und $pK_{a2} \approx -6.0$, was an der höheren Basizität der Substituenten liegt. Interessanterweise ergeben die Emissionsspektren von **26** im stark sauren Medium zudem noch Hinweise darauf, dass mehrere Protonentransferreaktionen im angeregten Zustand stattfinden, die zum Teil einer Spezies mit protoniertem Sulfonsäureamid zugeschrieben werden. Aufgrund der geringen chemischen Stabilität der auftretenden Spezies können die Aziditäten im angeregten Zustand nur über den Förster-Zyklus abgeschätzt und nicht weitergehend experimentell untersucht werden, wobei pK_a^* (Förster) ≈ -7.4 und pK_{a2}^* (Förster) ≈ -18.4 erhalten werden. Gerade letzterer Wert ist ein erster Hinweis auf eine noch nie dagewesene Photoazidität, die möglicherweise bereits die Aziditätsbereiche von G. Olahs Supersäuren tangieren könnte.^[45]

Mittels zeitaufgelöster Spektroskopie wird der ESPT von Verbindung **24-H⁺** weitergehend verifiziert, wobei für den ESPT $\tau = 1.4 \pm 0.1$ ns in konzentrierter H_2SO_4 ermittelt wird. Die Fluoreszenzlebenszeit der konjugierten Base liegt bei $\tau = 5.3 \pm 0.1$ ns und ist damit vergleichbar mit den analogen Hydroxypyrenen von B. Finkler *et al.*^[26] In konzentrierter D_2SO_4 wird die Kinetik des ESPT um etwa den Faktor 2 (KIE) verlangsamt. Die Existenz eines invertierten Bereiches nach der Marcus-Theorie kann hier jedoch nicht nachgewiesen werden.

Des Weiteren beschäftigt sich die Arbeit mit der Entwicklung eines Photosäuresystems in welchem der ESPT über eine kombinierte UV-IR-Ultrakurzzeitspektroskopie direkt identifiziert werden soll. Dieses System beinhaltet neben dem eigentlichen Farbstoff noch eine Mischung aus Methansulfonsäure und Methansulfonsäureanhydrid, also eine wasserfreie Säure zur Erzeugung der Photosäure im Grundzustand sowie eine fluorierte Benzoesäure als IR-aktiver Akzeptor. Aufgrund der hohen Aggressivität dieses ternären Mediums wurde zudem eine inerte Messing-PTFE-Messzelle entwickelt, mit der die spektroskopischen Analysen stationär und zeitaufgelöst bei diversen Schichtdicken im μm -Bereich erfolgt. Aufgrund des geringen Ausmaßes der beobachteten Effekte und der hohen Komplexität des Systems, welche vor allem eine Zuordnung der einzelnen IR-Banden erschwert, können die stattfindenden zeitlichen Verläufe der IR-Spektren den potentiellen Prozessen im angeregten Zustand nicht eindeutig zugeordnet werden. Zudem gibt es Hinweise darauf, dass der vorgesehene Protonenakzeptor (DFBA) lediglich für das Vorhandensein des eigentlichen Protonenakzeptors (Methansulfonat) sorgt.

Ein mögliches Mittel um diese Analysen zu vereinfachen ist das ternäre System auf ein quasi binäres System herunterzubrechen, wodurch die Anzahl der IR-Banden verringert und damit die Zuordnung dieser ermöglicht werden sollte. Dies würde beispielsweise aus einer Photosäure, dem Analyten und einem inerten Lösungsmittel (im Idealfall IR-inaktiv) bestehen. Wenn das Lösungsmittel gleichzeitig als Analyt fungieren würde, wäre sogar ein echtes binäres System denkbar. Hier würden sich, aufgrund ihrer molekularen Natur, vor allem Hydroxypyrene eignen, da diese nicht wie die Aminopyrene zunächst in Lösung durch die zusätzliche Zugabe einer starken Säure in ihre ESPT-fähige Form überführt werden müssen. Aufgrund der geringeren Photoazidität der bisher bekannten Hydroxypyrene ist hier vor allem eine Erhöhung ihrer Azidität im angeregten Zustand unabdingbar. Dies könnte durch die Verwendung noch stärkerer elektronenziehender Substituenten realisiert werden. Gerade die Beobachtungen in dieser Arbeit bezüglich der mehrfach protonierte Spezies von Verbindung **26** weisen darauf hin, dass Derivate mit positiv geladenen Substituenten, wie beispielsweise alkylierte N,N-Dimethylsulfonamide oder Trimethylammonium (Abbildung 120), vielversprechende Eigenschaften aufweisen könnten.

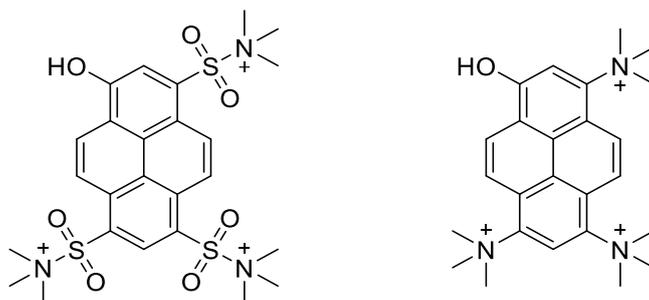
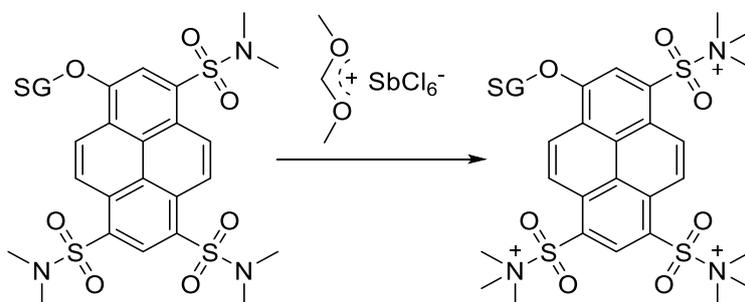


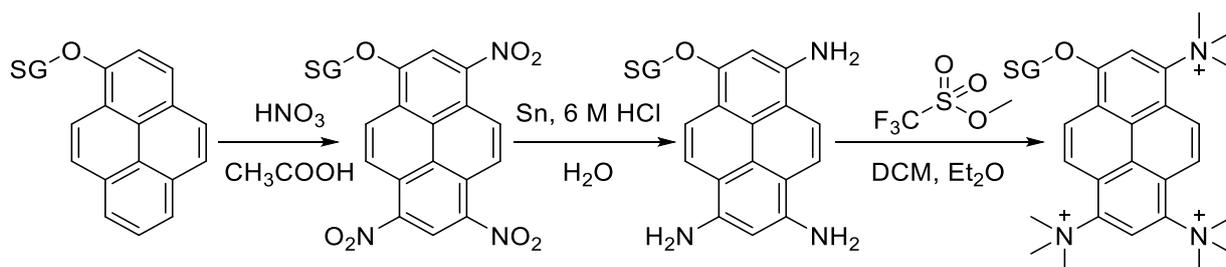
Abbildung 120. Mögliche Hydroxypyrenderivate mit N,N,N-Trimethylsulfonamid- (links) und Trimethylammoniumsubstituenten (rechts).

Ersteres Derivat könnte über eine Methylierung von HPTA mittels Dimethoxycarbonium-Hexachloroantimonat (II) nach einer Methode von T. Oishi *et al.*^[303] erfolgen (Schema 73). Um eine Methylierung der OH-Funktion zu verhindern ist hier die Verwendung von Schutzgruppen (SG), wie z. B. Acetyl- unabdingbar.



Schema 73. Mögliche Methylierung von HPTA.

Die Synthese eines Tris-N,N,N-Trimethylammoniumpyrenols (Schema 74) könnte ausgehend von Pyrenol über eine Nitrierung^[216] erfolgen. Dieses Trinitropyrenol könnte anschließend reduziert^[304] und schließlich methyliert^[305] werden. Voraussichtlich ist auch hier eine Verwendung von OH-Schutzgruppen unabdingbar.



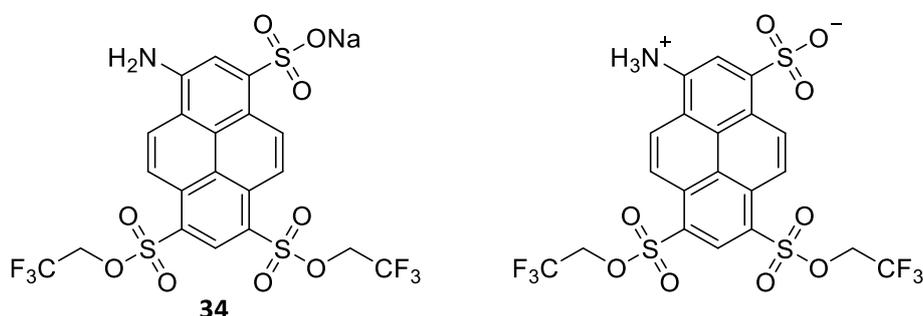
Schema 74. Mögliche Syntheseabfolge zur Herstellung von Hydroxypyrenen mit Trimethylammoniumsubstituenten.

Bei beiden Derivaten ist jedoch zu beachten, dass mit jeder Methylierung einer N-Funktion jeweils eine positive Ladung eingeführt wird, die die darauffolgenden Methylierungen durch die elektronenziehenden Eigenschaften vorraussichtlich hemmen wird. Aus diesem Grund ist es möglich, dass durch die oben vorgeschlagenen Synthesebedingungen auch weniger methylierte Derivate erhalten werden. Da die Hammett-Koeffizienten für $-N^+Me_3$ deutlich größer und damit stärker elektronenziehend sind als beispielsweise für $-SO_3^-$, $-SO_3NMe_2$, oder $-CN$ (Tabelle 28), könnten bereits eine oder zwei positive Ladungen für eine hohe Azidität der Photosäuren ausreichen.^[27–29,115–118] Aufgrund fehlender Daten kann ein direkter Vergleich der Hammett-Koeffizienten zu den fluorierten Sulfonsäureester-Substituenten hier nicht erfolgen.

Tabelle 28. Hamett-Koeffizienten für verschiedene Substituenten^[106]

Substituent	σ_m	σ_p
$-\text{SO}_3^-$	0.30	0.35
$-\text{SO}_3\text{NMe}_2$	0.51	0.65
$-\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$	> 0.51	> 0.65
$-\text{SO}_2\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$	>> 0.51	>> 0.65
$-\text{CN}$	0.56	0.66
$-\text{N}^+\text{Me}_3$	0.88	0.82

Bei in dieser Arbeit synthetisiertem Natrium-3-amino-6,8-bis((2,2,2-trifluoroethoxy)sulfonyl)pyren-1-sulfonat (**34**) (Abbildung 121, links) handelt es sich möglicherweise um eine neue Art an Photosäuren auf Pyrenbasis. Je nachdem welche Bedingungen vorliegen könnte neben der positiv geladenen NH_3^+ -Funktion auch gleichzeitig der negative SO_3^- -Substituent vorhanden sein (Abbildung 121, rechts).

Abbildung 121. Natrium-3-amino-6,8-bis((2,2,2-trifluoroethoxy)sulfonyl)pyren-1-sulfonat (**34**) (links) und die zwitterionische Form (rechts).

Die entscheidende Voraussetzung für die Ausbildung dieser zwitterionischen Struktur ist der vorliegende pH-Wert der Lösung und die Aziditäten der jeweiligen Funktionen. Der pK_a -Wert von aromatischen Sulfonsäuren, wie Benzoesulfonsäure liegt bei etwa -2.8 ^[306], wobei, aufgrund der vorhandenen elektronenziehenden Substituenten, eine etwas höhere Azidität im oben genannten Molekül zu erwarten ist. Da der pK_a -Wert der NH_3^+ -Funktion, wie in dieser Arbeit ermittelt, bei etwa -0.5 liegt, ist mit einem bevorzugten Auftreten des Zwitterions in einem pH-Bereich von etwa drei Größenordnungen zu erwarten.

Im angeregten Zustand hingegen sollten sich die Aziditätsverhältnisse entscheidend verändern. Die Azidität der NH_3^+ -Funktion sollte die der SO_3^- -Gruppe um ein Vielfaches übersteigen, wodurch das Sulfonat als Protonenakzeptor dienen könnte. Um diese Art von ESPT zu ermöglichen ist jedoch das Arbeiten in sehr schwach basischen Medien nötig, da sonst das Lösungsmittel die Protonen abfangen würde. Aufgrund des relativ hohen Abstands von Donor und Akzeptor ist hierbei jedoch weniger mit einem intramolekularen, sondern viel mehr mit einem intermolekularen Protonentransfer, unter Ausbildung dimerer, spektral rotverschobener Strukturen zu rechnen (Abbildung 122).

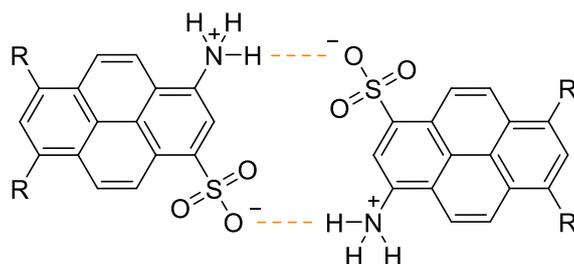


Abbildung 122. Möglicher zweifacher intermolekularer Protonentransfer und Struktur eines Pyrenderivatdimers.

Schwach basische oder apolare Lösungsmittel könnten sich auf die Entstehung dieser zwitterionischen Dimere bereits im Grundzustand positiv auswirken. Neben einem einfach ESPT ist hier auch ein ESDPT möglich, wobei hier die Frage, ob die möglichen Reaktionen sequentiell oder konzertiert stattfindet zu klären ist. Formal käme letzterer Reaktionstyp wiederum einem ESIPT gleich.

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines und Charakterisierung

Chemikalien und Experimentalbedingungen

Alle Chemikalien wurden von *Acros Organics*, *Alfa Aesar*, *Carl Roth*, *Merck*, *Sigma-Aldrich*, *TCI Deutschland* oder über das Dezernat *Zentrale Beschaffung und Dienste, Universität des Saarlandes* kommerziell bezogen und ohne vorherige Behandlung verwendet.

Falls nicht anders angegeben sind alle Experimente unter normaler Laboratmosphäre und bei Raumtemperatur (21–23 °C) durchgeführt worden.

Für Synthesen unter Schutzgasatmosphäre wurde Stickstoff verwendet, welcher mithilfe eines Kaltverdampfers aus einem ortsfesten Flüssigstickstofftank der *Linde AG* entnommen und über Phosphorpentoxid getrocknet wurde.

Falls nicht anderweitig angegeben wurden für die UV-VIS- bzw. fluoreszenzbasierten Experimente Polystyrol-Küvetten von *Sarstedt*, UV-transparent-Küvetten von *Brand*, Küvetten aus optischem Spezialglas von *Hellma* oder verschließbare Küvetten aus optischem Spezialglas der Firma *Starna Scientific* verwendet.

Alle IR- bzw. UV-IR-Experimente wurden mithilfe der in Kapitel 5.4 beschriebenen, selbstgebauten Messing/Teflon-Zelle durchgeführt.

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte in NMR-Probenröhrchen von *Sigma-Aldrich* oder *Deutero*.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mithilfe eines *Bruker AV 400* NMR-Spektrometer (400.13 MHz (^1H), 100.61 MHz (^{13}C), 376.5 MHz (^{19}F)), wobei die chemischen Verschiebungen (δ) in *parts per million* (ppm) angegeben sind.

Die erhaltenen Spektren wurden je nach verwendetem Lösungsmittel referenziert:

CDCl_3 $\delta = 7.26$ ppm (^1H), $\delta = 77.00$ ppm (^{13}C)

Aceton- d_6 $\delta = 2.05$ ppm (^1H), $\delta = 29.84$ ppm (^{13}C)

DMSO-d_6 $\delta = 2.50$ ppm (^1H), $\delta = 39.52$ ppm (^{13}C)

Die Multiplizitäten werden mit s (Singulett), d (Dublett), tr (Triplet), q (Quartett), sep (Septett) und m (Multipllett) abgekürzt. Die jeweiligen Kopplungskonstanten (J) sind in Herz (Hz) angegeben.

Massenspektrometrie (MS)

Die Massenspektren wurden von der *Servicestelle Massenspektrometrie, Universität des Saarlandes* an einem *AB Sciex API 5500 QTRAP* Massenspektrometer aufgenommen. Die Ionisation der Proben erfolgte mithilfe der Elektrospray-Ionisation entweder im positiven (ESI $^+$) oder negativen Modus (ESI $^-$).

Säulenautomat

Die Trennung erfolgte mithilfe eines automatischen Säulenchromatographen (*PuriFlash XS 420*, *Interchim*) mit integriertem UV-Detektor. Als stationäre Phase wurde eine kommerzielle Umkehrphasensäule (*PF-15C18AQ-F0025*, *Interchim*) verwendet. Die Beladung der Säule erfolgte mithilfe auf RP-Kieselgel adsorbiertem Rohprodukt.

Chemische Stabilität von Tris(2,2,2-trifluoroethyl)-8-aminopyren-1,3,6-trisulfonat (**24**)

Tris(2,2,2-trifluoroethyl)-8-aminopyren-1,3,6-trisulfonat (**24**) (40 mg, 0.06 mmol) wurde in konzentrierter Schwefelsäure (96 %, 5.84 mL) gelöst. Im Anschluss wurde Oleum (20–30 % freies SO₃, 4.17 mL) hinzugefügt. Die dabei erhaltene schwach braune Lösung wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und danach auf Eis (≈ 50 mL) gegeben. Es erfolgte eine Extraktion mit Dichlormethan (3 x 50 mL), wobei die wässrige Phase lediglich eine sehr schwache, grüne Fluoreszenz aufwies. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittel bei vermindertem Druck wurde **24** als oranger Rückstand (40 mg, 0.06 mmol, quantitativ) erhalten.

5.2 Stationäre Spektroskopie

Absorptions- / Fluoreszenzspektroskopie

Die Absorptionsspektren wurden mithilfe eines *Jasco V-650* Zweistrahl-Spektrophotometers aufgenommen. Mit einem *Jasco FP-6500* Fluoreszenzspektrometer erfolgte die Messung der Fluoreszenzanregungs- bzw. Fluoreszenzemissionsspektren, wobei die optische Dichte der Probe bei der Anregungswellenlänge in der Regel etwa 0.1 betrug.

Fluoreszenzquantenausbeuten

Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden mithilfe eines *Hamamatsu Absolute PL Quantum Yield Spektrometer C11347* und den dafür erhältlichen Quarz-Langhals-Küvetten erhalten. Die Messung erfolgte dabei im Scanmodus (5 nm Inkremente) im Bereich des Absorptionsmaximums der jeweiligen Probe, wobei die Quantenausbeute als Mittelwert aus fünf Messwerten (Maximum und je zwei Werte ober- und unterhalb davon) gebildet wurde.

Infrarotspektroskopie

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an einem *Vertex 70 FT-IR-Spektrometer* der Firma *Bruker*. Als Probengefäß wurden die in Kapitel 5.4 beschriebenen Typ-1 und Typ-2 Zellen verwendet.

Absorptionstitration – pH-Skala

Eine geringe Menge (< 10 µL) einer jeweiligen Farbstoffstammlösung (in Methanol, Wasser oder konzentrierte Perchlorsäure (70 %)) wurde zu kommerziellen pH-Pufferlösungen, *Carl Roth* (Tabelle 29) hinzugefügt, wobei jeweils ein Gesamtvolumen von 2 mL erhalten wurde. Unmittelbar nach der Herstellung der Proben wurde ein Absorptionsspektrum aufgenommen, um den Einfluss der nach wenigen Minuten eintretenden Aggregation gering zu halten.

Tabelle 29. Verwendete Puffersysteme zum Einstellen verschiedener pH-Werte

pH	Puffersystem	pH	Puffersystem
1	HCl / KCl	7	Phosphat
2	Zitronensäure / HCl / NaCl	8	Phosphat
3	Zitronensäure / NaOH / NaCl	9	Borsäure / NaOH / KCl
4	Zitronensäure / NaOH / NaCl	10	Borsäure / NaOH / KCl
5	Zitronensäure / NaOH	11	Glycin / NaOH / KCl
6	Zitronensäure / NaOH	12	Glycin / NaOH / KCl

Absorptionstitration – H_0 -Skala

Durch Verdünnung von konzentrierter Perchlorsäure (70 %) mit destilliertem Wasser wurden der Literatur nach verschiedene H_0 -Werte eingestellt.^[160,168] Zu jeder dieser Lösungen wurde eine kleine Menge (< 10 μL) einer Farbstoff-Stammlösung in konzentrierter Perchlorsäure hinzugefügt, wobei die hinzugefügte Menge an konzentrierter Säure zum Einstellen des jeweiligen H_0 -Wertes berücksichtigt wurde. Das Gesamtvolumen jeder Probe betrug 2 mL.

Emissionstitration – H_0 -Skala

Die verschiedenen H_0 -Werte wurden entweder durch Verdünnung von konzentrierter Schwefelsäure (96 %) mit destilliertem Wasser oder durch Zugabe von kommerziellem Oleum (20–30 % freies SO_3) zur konzentrierten Schwefelsäure (96 %) der Literatur nach eingestellt.^[46,167] Anschließend wurde zu jeder dieser Lösungen ein geringes Volumen (< 10 μL) einer Farbstoffstammlösung in konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt. Die dabei hinzugegebene Menge wurde bezüglich des eingestellten H_0 -Wertes berücksichtigt. Das Probenvolumen betrug jeweils 2 mL.

Sulfat-Titration

Zunächst wurde durch Hinzufügen von Oleum (20–30 % freies SO_3) zu konzentrierter Schwefelsäure (96 %) eine 100 %ige Schwefelsäurelösung der Literatur nach hergestellt.^[46,167] Zu dieser wurden verschiedene Mengen wasserfreies Natriumsulfat hinzugegeben, wobei davon ausgegangen wurde, dass jedes Sulfat-Ion durch Schwefelsäure in zwei Äquivalente Hydrogensulfat-Ionen umgewandelt wurde.^[269] Es wurden Konzentrationen (bezogen auf Hydrogensulfat) zwischen 0 M und 4.12 M erhalten.

5.3 Zeitaufgelöste Spektroskopie

Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung (TCSPC)

Die TCSPC-Messungen erfolgten an einem selbstgebauten Messsystem. Die Anregung der Proben erfolgte nach einem in Tabelle 30 aufgeführten Lasersystemen. Die Etablierung des Frequenzverdopplers ist im darauffolgenden Abschnitt beschrieben.

Tabelle 30. Verwendete TCSPC-Lasersysteme

λ_{exc} (nm)	Laser	Laser-Typ	Steuereinheit / Zubehör	Repetitionsrate (MHz)	Pulsbreite (ps)
375	LDH-D-C-375 (PicoQuant)	Diode	PDL 800-D (PicoQuant)	10–40	< 100
390 / 780	FemtoFiber pro NIR (TOPTICA)	Faser	BBO-Kristall (Laser Components)	80	< 0.1
470	LDH-P-C-470 (PicoQuant)	Diode	PDL 808 MC SEPIA (PicoQuant)	10–40	< 100
488–640	FemtoFiber pro TVIS (TOPTICA)	Faser	-	80	< 1

Die Aufnahme der Histogramme erfolgte unter *magic angle*-Bedingungen über einen *PDM series*, *Micro Photon Devices* Photonenähldetektor, welcher an eine *PicoHarp 300*, *PicoQuant* Photonenähleinheit gekoppelt wurde. Die Daten wurden mithilfe der *SymPhoTime*, *PicoQuant* Software analysiert und ausgewertet. Eine verdünnte kolloidale SiO_2 -Suspension (*LUDOX TM-50*, *Sigma-Aldrich*) oder eine mit KI gesättigter, wässriger Lösung aus Erythrosin B, wurde für die Aufnahme

der instrumentellen Antwortfunktion (*instrumental response function*, IRF) verwendet. Dabei wurde eine IRF mit einer Halbwertsbreite von $\text{FWHM} \approx 300 \text{ ps}$ ($\lambda_{\text{det}} = 420\text{--}460 \text{ nm}$) bzw. $\text{FWHM} \approx 100 \text{ ps}$ ($\lambda_{\text{det}} = 540\text{--}600 \text{ nm}$) erhalten.

Etablierung eines Frequenzverdopplers

Um eine Anregung von 24-H^+ zu ermöglichen, wird der vorhandene nahe IR-Laser mit $\lambda_{\text{exc}} = 780 \text{ nm}$ (80 MHz) frequenzverdoppelt, wodurch $\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$ erhalten werden. Dazu wird der Strahl der Fundamentalen auf einen Kristall aus β -Bariumborat (BBO) fokussiert. Durch Drehen des Kristalls kann ein geringer Anteil der zweiten Harmonischen erzeugt und gesammelt werden. Nach Leiten des Strahlengangs durch einen Kurzpassfilter ($\lambda_{\text{cut}} > 450 \text{ nm}$), welcher überschüssiges Licht der Fundamentalen zurückhält, kann $\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$ zur Anregung der Probe verwendet werden.

Nach Etablierung des Aufbaus wird zunächst die Abhängigkeit der Leistung der zweiten Harmonischen P_{SH} von der Leistung der Fundamentalen P_{F} untersucht. Der Theorie nach zeigt die Intensität I_{SH} eine quadratische Abhängigkeit von I_{F} nach Gleichung (29).^[307]

$$I_{\text{SH}} = \frac{2\omega_{\text{F}}^2 d_{\text{eff}}^2 L^2}{c^3 \epsilon_0 n_{\text{F}}^2 n_{\text{SH}}} I_{\text{F}}^2 \quad (29)$$

Neben den Naturkonstanten c (Lichtgeschwindigkeit) und ϵ_0 (Permittivität des Vakuums) sind im Laufe einer Messung sowohl die Kreisfrequenz der Fundamentalen ω_{F} , die Brechungsindizes n_{F} und n_{SH} der beiden Laserwellenlängen als auch die Kristalllänge L und der materialabhängige effektive nichtlineare optische Koeffizient d_{eff} konstante Größen. Da sich zudem die Intensität über Gleichung (30) auch in Form von der Leistung P ausdrücken lässt, und die Querschnittsflächen A der jeweiligen Strahlen auch als konstant angesehen werden können, kann die Abhängigkeit hin zu Gleichung (31) vereinfacht werden.

$$P = I \cdot A \quad (30)$$

$$P_{\text{SH}} = k \cdot P_{\text{F}}^2 \quad (31)$$

Somit wird eine lediglich von der Konstanten k abhängigen Parabelfunktion mit einem Scheitelpunkt im Ursprung erwartet. Die experimentellen Daten (Abbildung 123) bestätigen dies, wobei $k = 0.0666 \pm 0.0003$ erhalten wird. Zudem wird deutlich, dass in den beobachteten Größenordnungen der Leistung dieses Systems lediglich etwa 0.1 % der Leistung der Fundamentalen als zweite Harmonische erhalten werden.

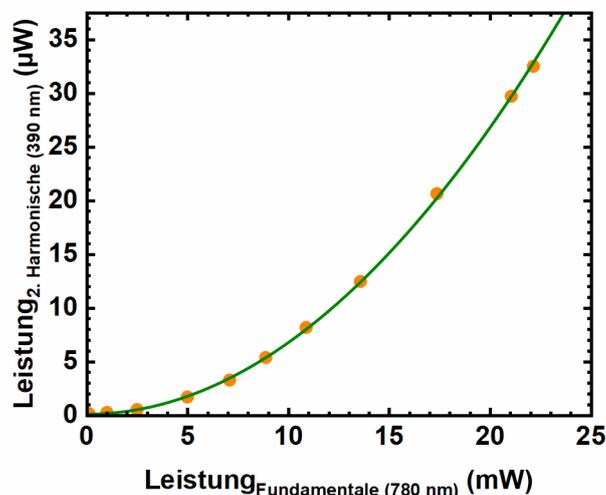


Abbildung 123. Quadratische Abhängigkeit der Leistung der zweiten Harmonischen von der Leistung der Fundamentalen.

Durch Wahl des Filters kann die zeitliche Fluoreszenz der Photosäure ($\lambda_{\text{det}} = 417\text{--}477\text{ nm}$) und der konjugierten Base ($\lambda_{\text{det}} = 540\text{--}600\text{ nm}$) beobachtet werden (Abbildung 124).

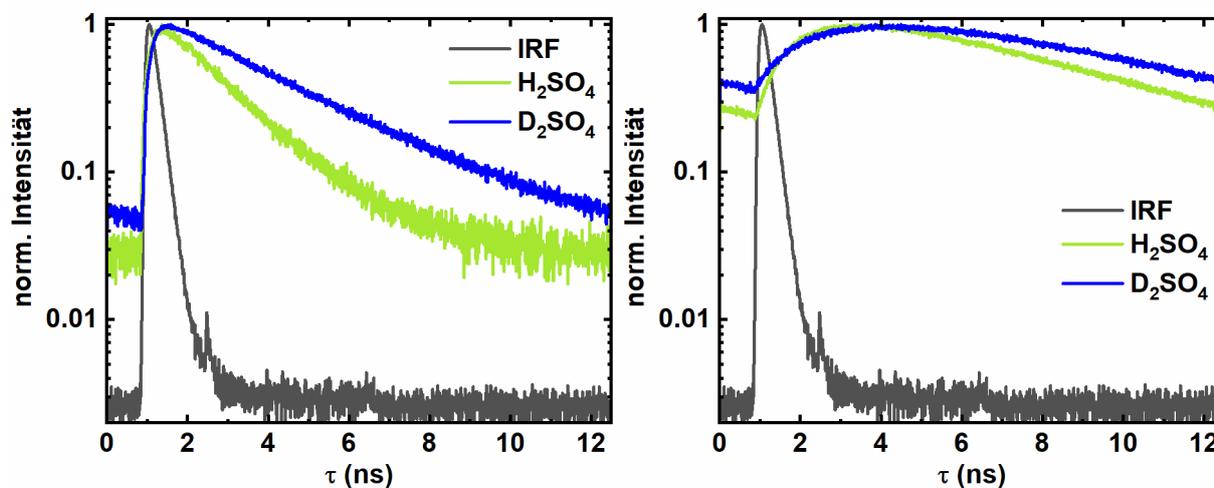


Abbildung 124. TCSPC-Histogramme von **24** in H_2SO_4 und D_2SO_4 : $\lambda_{\text{exc}} = 390\text{ nm}$ (80 MHz), $\lambda_{\text{det}} = 417\text{--}477\text{ nm}$ (links); $\lambda_{\text{exc}} = 390\text{ nm}$ (80 MHz), $\lambda_{\text{det}} = 540\text{--}600\text{ nm}$ (rechts).

An den nicht vollständig abklingenden Zerfallskurven wird jedoch deutlich, dass die Pulsfrequenz des Lasers mit 80 MHz zu hoch ist. Noch bevor ein Fluoreszenzereignis vollständig abgeklungen ist, kann es bereits zur Aussendung eines Folgepulses kommen, wodurch das Ankommen eines Photons nicht mehr eindeutig einem Laserpuls zugeordnet werden kann. Die Folge ist eine Überlappung langer Zeiten in den Bereich kurzer Zeiten, was sich an keinem vollständigen Abklingen der Zerfallskurven deutlich macht.

Um dieses Problem zu lösen, muss mit einer geringeren Wiederholungsrate des Lasers gearbeitet werden, da dies jedoch nicht mit dem verwendeten 780 nm-Laser möglich ist, wird auf einen geliehenen Laser (PicoQuant) mit 40 MHz und $\lambda_{\text{exc}} = 375\text{ nm}$ ausgewichen. In den dazugehörigen Histogrammen (Abbildung 106) wird die vollständige Zerfallskurve ohne Überlagerungen sichtbar.

5.4 Kombinierte UV-IR-Spektroskopie

Trocknung von Methansulfonsäure und Probenlösungen

Diverse Mengen Methansulfonsäure wurden in einem Schraubdeckelglas vorgelegt und mit festem Methansulfonsäureanhydrid (1 M) versetzt. Das Gefäß wurde mit Parafilm luftdicht verschlossen und die darin befindliche Mischung für mindestens eine Woche gerührt.

Bei der Herstellung der jeweiligen Proben wird die benötigte Menge der Lösung entnommen und mit den entsprechenden Substanzen vermischt. Vor jeder Messung wird die Probe für mindestens zwei weitere Tage luftdicht verschlossen gehalten, um die durch das umfüllen hinzugekommenen Luftfeuchtigkeit zu entfernen.

Entwicklung der UV-IR-Messzelle – Messzelle Typ 1

Für UV-IR-spektroskopische Experimente werden oftmals Durchfluss-IR-Zellen mit Schichtdicken im Bereich von $100\text{ }\mu\text{m}$ verwendet.^[42,308,309] Für das Fenstermaterial spielt üblicherweise die spektrale Transparenz eine zentrale Rolle. Hier wird eine hohe Transmission für den UV- ($\lambda \approx 390\text{ nm}$) und den IR-Laser mit den zu erwartenden IR-Banden ($\text{C}=\text{O}$, $\tilde{\nu} \approx 1600\text{ cm}^{-1}$; $\text{C}=\text{O}-\text{H}^+$, $\tilde{\nu} \approx 1720\text{ cm}^{-1}$)^[282–284] benötigt. Typische Fenstermaterialien wie KBr, NaCl, BaF_2 , CaF_2 und MgF_2 , die sich durch ihre breite spektrale Transparenz auszeichnen^[310], können hier jedoch nicht verwendet werden, da sie gegen

starke Säuren nicht ausreichend stabil sind. Nach Zugabe der oben genannten Halogenide zu trockener Methansulfonsäure wird die Bildung von farblosem Gas beobachtet, welches die Entstehung des jeweiligen Halogenwasserstoffs anzeigt. Saphir kann zwar wegen seiner Durchlässigkeit und Säurestabilität in Betracht gezogen werden, ist jedoch aufgrund seiner anisotropen Eigenschaften^[311] für ultrakurzzeitspektroskopische Analysen ungeeignet. Lediglich Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) entspricht allen benötigten Anforderungen. Nicht nur das Fenster, sondern auch das Zellmaterial selbst muss gegenüber dem stark sauren Medium stabil sein. Aufgrund von Korrosion können übliche Metallzellen demnach nicht verwendet werden. Aus diesem Grund wird eine Zelle aus inertem Polytetrafluorethylen (PTFE) entworfen (Abbildung 125).

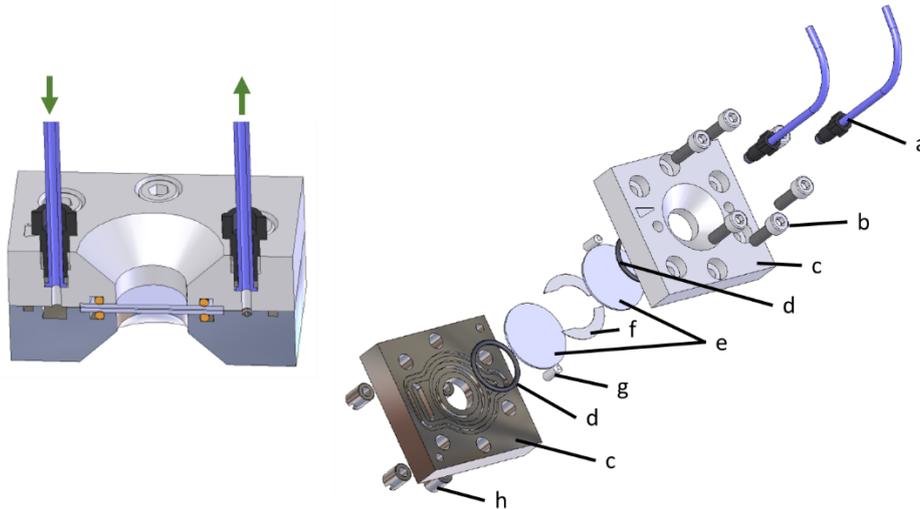


Abbildung 125. PTFE Zelle (Typ-1) Seitenansicht (links) und Explosionszeichnung (rechts): a-PTFE-Schlauch, b-Schraube, c-PTFE-Rahmen, d-FFKM-Dichtungsring, e-optisches-Fenster, f-PTFE-Abstandshalter, g-Führungsstift, h-Gegengewinde (Zeichnung erstellt von Rudolf Richter).

Die Zelle (6.0 cm x 6.0 cm x 2.8 cm – Breite x Tiefe x Höhe) (Typ-1) besteht aus zwei PTFE-Rahmen, in welche Vertiefungen für die einzelnen Komponenten gefräst sind. Die Rahmen lassen sich über ein Schraub-Gewinde-System miteinander befestigen. Die Analysenlösung wird mittels Unterdruck über einen der beiden Schläuche ($\varnothing_{\text{Innen}} = 0.6 \text{ mm}$) in den Zellkörper hineingezogen, wo sie sich ohne Luftblasen zwischen den beiden optischen Fenstern ($\varnothing = 1''$, $d = 2 \text{ cm}$) vollständig verteilen kann. Die Schichtdicke ($d = 200 \text{ }\mu\text{m}$) wird durch zwei PTFE-Folien festgelegt. Die Lösung verlässt das Innere der Zelle durch den zweiten PTFE-Schlauch. Mithilfe von zwei chemisch inerten Perfluorkautschuk (FFKM)-O-Ringe wird das Innere der Zelle zu allen Seiten abgedichtet. Die Führungsstifte dienen lediglich der Stabilität beim Zusammenbau der Zelle. Das Zentrum jeder Rahmenfläche beinhaltet jeweils ein konisch geformtes Loch, welche die Zugänglichkeit optischer Strahlen zu den optischen Fenstern gewährleistet.

Abbildung 126 zeigt ein IR-Absorptionsspektrum im Bereich von 1500 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} von trockener Methansulfonsäure mit und ohne Zugabe von DFBA (200 mM).

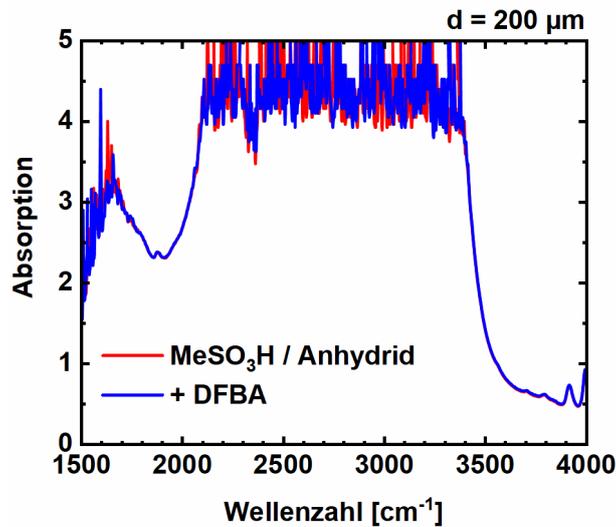


Abbildung 126. IR-Absorptionsspektrum von trockener Methansulfonsäuremischung mit und ohne DFBA (aufgenommen in der Messzelle Typ-1).

Auffällig ist, dass für beide Lösungen im Bereich von 1500 bis 2000 cm^{-1} mindestens eine optische Dichte von $OD = 2$ vorliegt und dass zwischen 2100 und 3400 cm^{-1} sogar vielfach die Sättigung ($OD = 5$) erreicht wird. Lediglich bei größeren Wellenzahlen trifft mehr Licht auf den Detektor ($OD \approx 0.6$). Dieses Problem kann behoben werden, wenn bei kleineren Schichtdicken und damit geringeren optischen Dichten gemessen wird. Ein enormer Nachteil dieses Zelltyps ist jedoch, dass die Schichtdicke zwischen den beiden Fenstern nicht verändert werden kann, da die Tiefe der Fräsung im PTFE-Rahmen die Stärke jeder einzelnen Komponente vorgibt. Bei Verwendung kleinerer PTFE-Abstandshalter ist die Dichtigkeit der Zelle nicht mehr gegeben. Jegliche Versuche den Rahmen weniger tief zu fräsen, misslangen wegen der enormen Weichheit des Materials.

Entwicklung der UV-IR-Messzelle – Messzelle Typ 2

Um dennoch kleinere Schichtdicken zu ermöglichen, wird eine alternative Zelle (Abbildung 127) auf Grundlage eines bereits bekannten Zelltyps^[308] entwickelt.

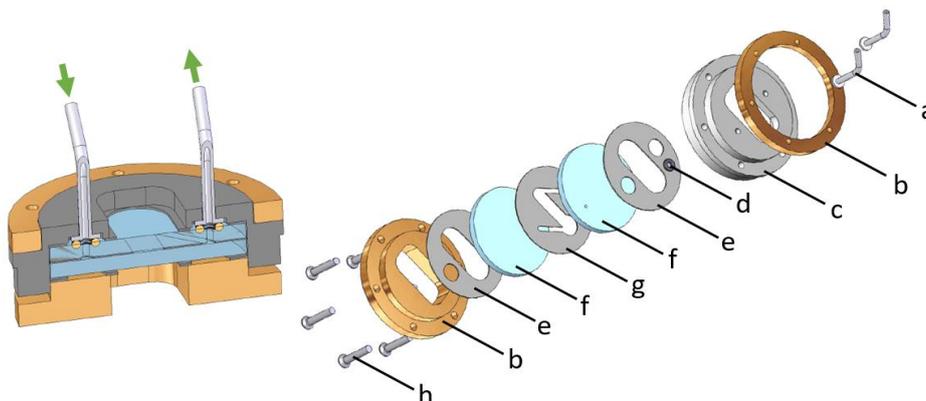


Abbildung 127. PTFE-Messzelle (Typ-2) Seitenansicht (links) und Explosionszeichnung (rechts): a-PTFE-Schlauch, b-Messingrahmen, c-PTFE-Rahmen, d-FFKM-Dichtungsring, e-PTFE-Folie, f-optisches Fenster, g-PTFE-Abstandshalter, h-Schraube (Zeichnung erstellt von Rudolf Richter).

Außen besteht die Zelle ($3.5\text{ cm} \times 2.2\text{ cm}$ – Durchmesser x Höhe) (Typ-2) aus einem verschraubbaren, dreiteiligen Rahmen. Der Probenraum wird erneut möglichst von einem PTFE-Körper umschlossen. Da

eine reine PTFE-Zelle mit dieser Geometrie eine zu geringe mechanische Stabilität aufweist, wird der PTFE-Körper von zwei Messingrahmen unterstützt. Im Unterschied zur obig beschriebenen PTFE-Zelle passiert die Lösung nach dem PTFE-Schlauch ein Loch in einem der beiden optischen Fenster, wo sie sich im Anschluss im Probenraum verteilt. Wiederum bestimmt die Stärke der PTFE-Folie den Abstand zwischen den beiden Fenstern ($\varnothing = 1''$, $d = 2 \text{ cm}$). Die Z-Form begünstigt dabei einen luftblasenfreien Transport durch den Probenraum, welchen die Lösung durch ein weiteres Loch im Fenstermaterial verlässt. Zur Abdichtung werden zusätzlich jeweils zwei PTFE-Folien und FFKM-O-Ringe verwendet. Sowohl die Rahmen als auch alle PTFE-Folien weisen ein längliches Loch für die Durchgängigkeit der Laserstrahlung auf. Da diese Konstruktion keine im Material eingelassene Fräsungen besitzt, ist der Einsatz variabler Abstandshalter mit verschiedenen Stärken möglich. Um dies zu verifizieren wird die Zelle jeweils mit einem $25 \mu\text{m}$ (Abbildung 128, links) und einem $50 \mu\text{m}$ (Abbildung 128, rechts) Abstandshalter zusammengebaut und ohne Probe im IR-Spektrometer gemessen.

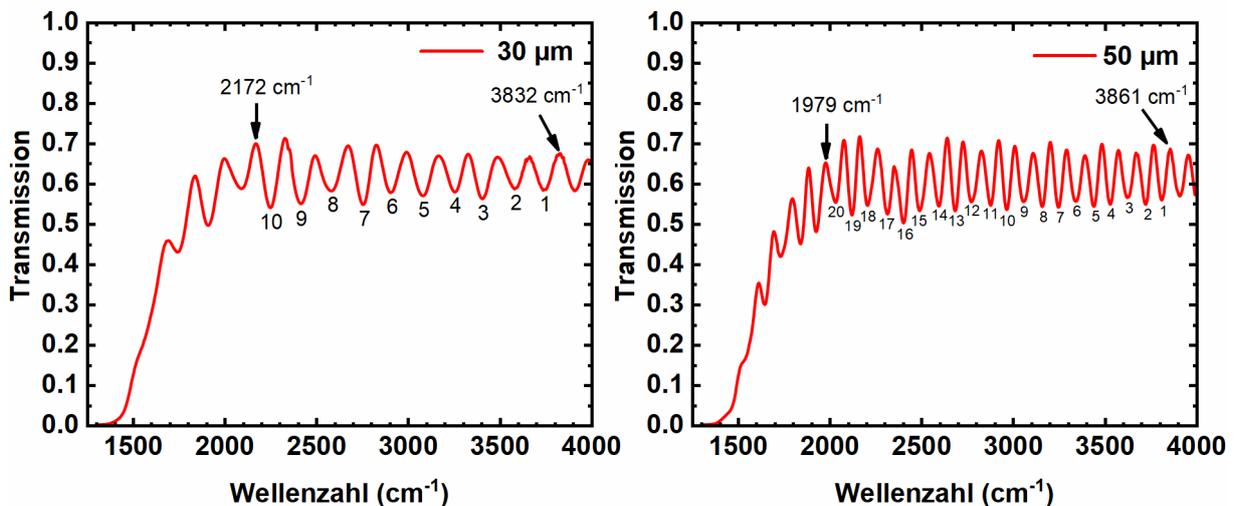


Abbildung 128. IR-Absorptionsspektren mit alternierendem Interferenzmuster der Zelle Typ-2 mit einer Schichtdicke von $30 \mu\text{m}$ (links) und $50 \mu\text{m}$ (rechts).

Beide Transmissionsspektren zeigen ein auffällig alternierendes Interferenzmuster zwischen 1800 und 4000 cm^{-1} mit einer Transmission von etwa 0.6 . Zu kleineren Wellenzahlen hin verläuft die Transmissionskurve gegen 0 , was an der fehlenden Transparenz der Fenstermaterialien liegt. Der Abstand der beiden Fenster d kann durch Ablesen der Wellenzahlen zweier beliebig wählbarer Maxima $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$ sowie über die Anzahl der periodisch verlaufenden Wellen z nach Gleichung (32) experimentell bestimmt werden.^[312]

$$d = \frac{z}{2(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2)} \quad (32)$$

Beide experimentell bestimmten Abstände entsprechen zwar den jeweiligen theoretischen Stärken der Abstandshalter, dennoch werden leicht größere Schichtdicken erhalten (Tabelle 31). Die Abweichungen können daher stammen, dass kleine Staubpartikel trotz sorgfältigen Zusammenbaus der Zelle zwischen die beiden Fenster gelangen und somit die Abstände minimal vergrößern können.

Tabelle 31. Ergebnisse der spektroskopischen Bestimmung der Schichtdicke der Messzelle

PTFE-Folie (μm)	$\tilde{\nu}_1 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\tilde{\nu}_2 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	z	$d \text{ (}\mu\text{m)}$
25	3832	2172	10	30
50	3861	1979	20	53

UV-Pump-IR-Probe-Experimente

Die kombinierten UV-IR-Experimente erfolgten über ein selbstgebautes Setup der Forschungsgruppe von J. Bredenbeck^[42,43] am Institut für Biophysik der Johann Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt (Abbildung 129).

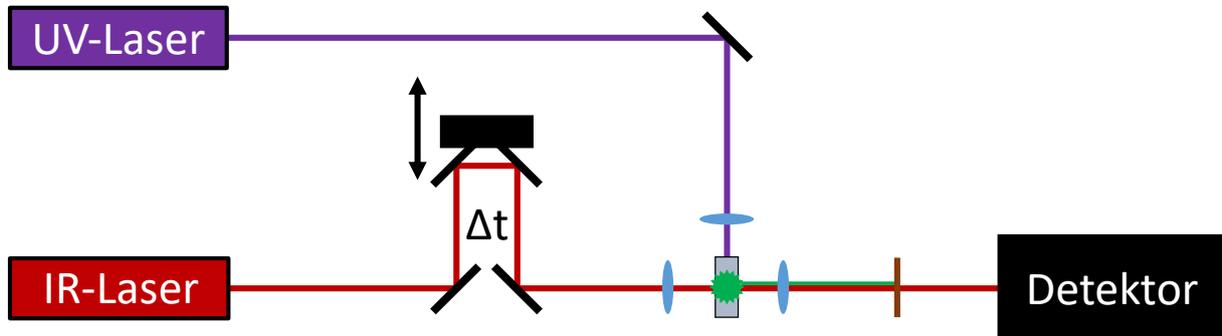


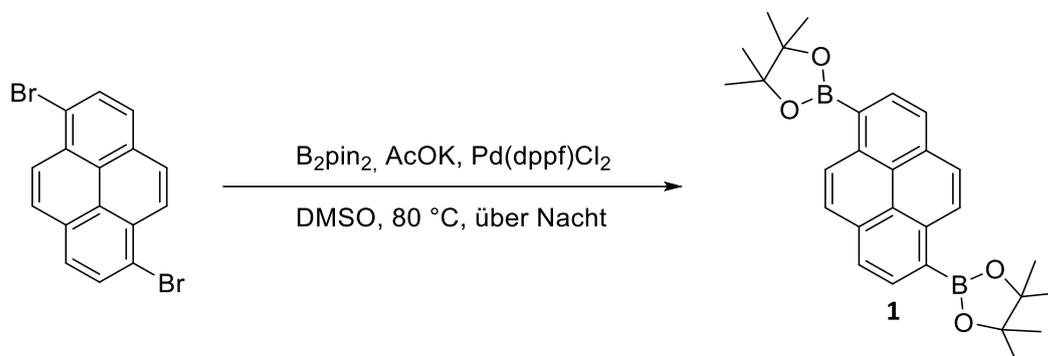
Abbildung 129. Schematischer Aufbau eines UV-IR-Experiments (vereinfacht).

Während die UV-Anregung der Proben ($\lambda_{exc} = 400 \text{ nm}$) mithilfe eines frequenzverdoppelten Ti:Saphir-Lasers (Spitfire XP, Spectra Physics, Newport) erfolgte, wurden die IR-Frequenzen über einen optisch parametrischen Oszillator erzeugt. Die zeitliche Verzögerung von Pump und Probe Puls erfolgte über ein mechanisch verstellbares Spiegelsystem. Um Photobleichen der Probe zu verhindern wurde die Zelle an einem kleinen Motor angebracht um die Position des Anregungsfokus leicht innerhalb des Probenvolumens zu variieren. Die Detektion der IR-Absorption erfolgte über einen thermoelektrisch gekühlten 2x32 Pixel MCT-Detektor (Infrared Associates).

5.5 Synthesen

5.5.1 Doppelphotosäuren

1,6-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyren (**1**)

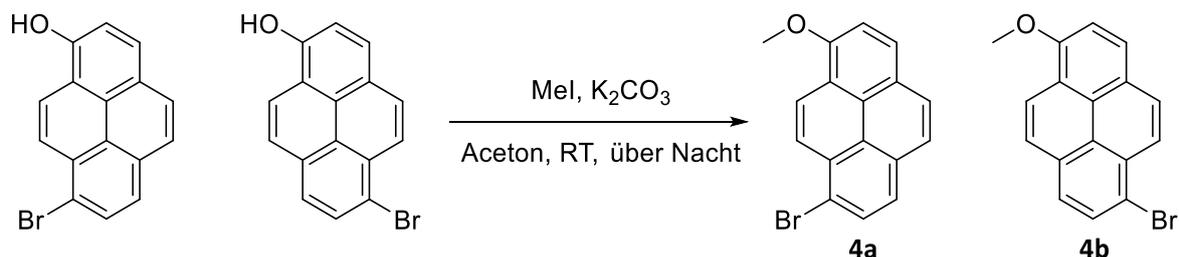


Zu 7 mL DMSO wurden unter N_2 -Atmosphäre 1,6-Dibrompyren (360 mg, 1 mmol), Kaliumacetat (588 mg, 6 mmol), $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (58 mg, 8 mol%) und B_2pin_2 (762 mg, 3 mmol) nacheinander hinzugefügt. Die farblose Suspension wurde über Nacht bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Danach wurde die dabei entstandene orange-braune Lösung bei Raumtemperatur mit Wasser (50 mL) versetzt. Im Anschluss wurde mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt **1** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, PE:Diethylether 95:5) des Rückstandes als farbloser Feststoff (276 mg, 0.61 mmol, 61 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ (ppm) = 9.14 (d, 3J (H,H) = 9.3 Hz, 2 x Ar-H), 8.56 (d, 3J (H,H) = 7.5 Hz, 2 x Ar-H), 8.22 (d, 3J (H,H) = 7.8 Hz, 2 x Ar-H), 8.16 (d, 3J (H,H) = 9.0 Hz, 2 x Ar-H), 1.51 (s, 8 x CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ (ppm) = 136.4, (2 x Ar-C), 133.7 (2 x Ar-CH), 133.0 (2 x Ar-C), 129.1 (2 x Ar-CH), 127.9 (2 x Ar-CH), 124.4 (2 x Ar-CH), 124.3 (2 x Ar-C), 83.9 (4 x C-O), 25.0 (8 x CH_3).

MS (ESI): m/z $[\text{M}+\text{CH}_3\text{O}]^-$ berechnet: 485.3 Da, gefunden: 485.2 Da.

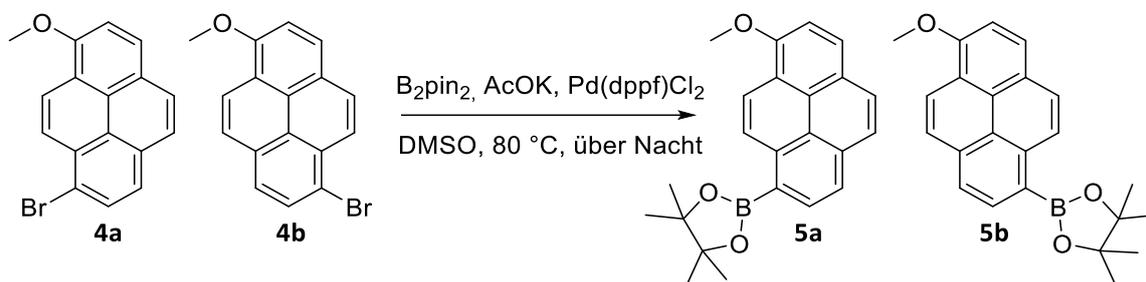
6-Brom-1-methoxyphenol (**4a**) und 8-Brom-1-methoxyphenol (**4b**)

Ein Isomerengemisch aus 6- und 8-Brompyrenol (700 mg, 2.4 mmol) wurde in Aceton (30 mL) gelöst. Nach Hinzufügen von Kaliumcarbonat (1.79 g, 13 mmol) und Methyljodid (190 μ L, 3.1 mmol) wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde zum braunen Rückstand Salzsäure (25 mL, 1 M) hinzugegeben und mit Dichlormethan (3 x 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und danach vollständig vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung des braunen Rückstands (Kieselgel, PE:DCM 95:05) wurden **4a** und **4b** (640 mg, 2.1 mmol, 87 %) als Isomerengemisch (Verhältnis 1:1) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (400.13 MHz, Aceton-d₆, 25 °C) (Isomerengemisch!): δ (ppm) = 8.51 (d, ³J (H,H) = 9.3 Hz, Ar-H), 8.42 (d, ³J (H,H) = 9.3 Hz, Ar-H), 8.30 (d, ³J (H,H) = 9.3 Hz, Ar-H), 8.26 (d, ³J (H,H) = 8.5 Hz, Ar-H), 8.24 (d, ³J (H,H) = 8.5 Hz, Ar-H), 8.22 (d, ³J (H,H) = 8.3 Hz, Ar-H), 8.22 (d, ³J (H,H) = 8.3 Hz, Ar-H), 8.16 (d, ³J (H,H) = 9.3 Hz, Ar-H), 8.13 (d, ³J (H,H) = 9.3 Hz, Ar-H), 8.06-8.02 (m, 4 x Ar-H), 7.90 (d, ³J (H,H) = 9.0 Hz, Ar-H), 7.74 (d, ³J (H,H) = 8.5 Hz, Ar-H), 7.73 (d, ³J (H,H) = 8.5 Hz, Ar-H), 4.20 (s, OCH₃), 4.20 (s, OCH₃).

¹³C-NMR (100.61 MHz, Aceton-d₆, 25 °C) (Isomerengemisch!): δ (ppm) = 155.4 (Ar-C), 155.2 (Ar-C), 132.5 (Ar-C), 132.3 (Ar-C), 131.2 (Ar-CH), 131.2 (Ar-CH), 130.9 (Ar-C), 130.8 (Ar-C), 130.2 (Ar-CH), 128.8 (Ar-CH), 128.0 (Ar-CH), 127.7 (Ar-CH), 126.9 (Ar-CH), 126.9 (Ar-C), 126.0 (Ar-CH), 126.0 (Ar-C), 125.9 (Ar-CH), 125.8 (Ar-C), 125.8 (Ar-C), 125.4 (Ar-CH), 125.2 (Ar-CH), 123.8 (Ar-CH), 123.7 (Ar-CH), 122.4 (Ar-CH), 120.9 (Ar-C), 120.7 (Ar-C), 119.2 (Ar-C), 119.0 (Ar-C), 110.1 (Ar-CH), 110.1 (Ar-CH), 56.8 (2x OCH₃).

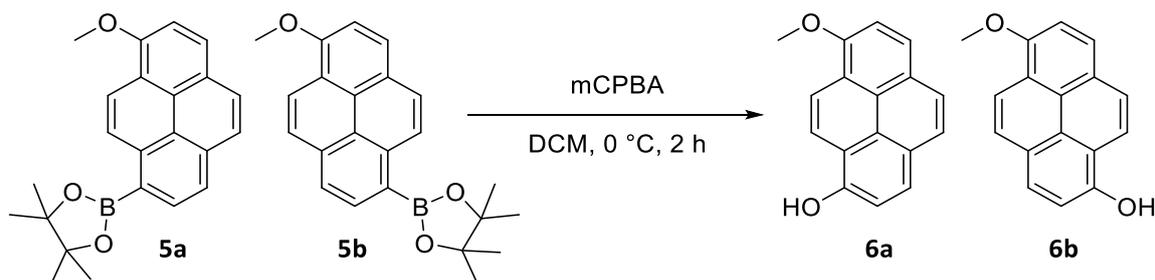
2-(8-Methoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**5a**) und 2-(6-Methoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**5b**)



Zu einem Gemisch aus **4a** und **4b** (500 mg, 1.6 mmol) und DMSO (10 mL) wurde unter Schutzgasatmosphäre Kaliumacetat (942 mg, 9.6 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (95 mg, 0.13 mmol) und B₂pin₂ (1.22 g, 4.8 mmol) hinzugegeben. Die farblose Suspension wurde über Nacht bei 80 °C gerührt. Danach wurde die dabei entstandene orange-braune Lösung bei Raumtemperatur mit Wasser (50 mL) versetzt. Im Anschluss wurde mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Produktgemisch von **5a** und **5b** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, PE:Diethylether 95:05) des Rückstandes als farbloser Feststoff (396 mg, 1.1 mmol, 69 %) erhalten.

¹H-NMR (400.13 MHz, Aceton-d₆, 25 °C) (Isomerengemisch!): δ (ppm) = 8.07 (d, ³J (H,H) = 9.5 Hz, Ar-H), 8.91 (d, ³J (H,H) = 9.3 Hz, Ar-H), 8.51-8.46 (m, 4 x Ar-H), 8.25 (d, ³J (H,H) = 8.3 Hz, Ar-H), 8.24 (d, ³J (H,H) = 8.3 Hz, Ar-H), 8.15 (d, ³J (H,H) = 7.8 Hz, Ar-H), 8.13 (d, ³J (H,H) = 7.8 Hz, Ar-H), 8.10 (d, ³J (H,H) = 9.0 Hz, Ar-H), 8.09 (d, ³J (H,H) = 9.0 Hz, Ar-H), 8.08 (d, ³J (H,H) = 9.3 Hz, Ar-H), 7.94 (d, ³J (H,H) = 9.0 Hz, Ar-H), 7.73 (d, ³J (H,H) = 8.3 Hz, Ar-H), 7.72 (d, ³J (H,H) = 8.5 Hz, Ar-H), 4.21 (s, OCH₃), 4.20 (s, OCH₃), 1.49 (s, 4x CH₃), 1.48 (s, 4x CH₃).

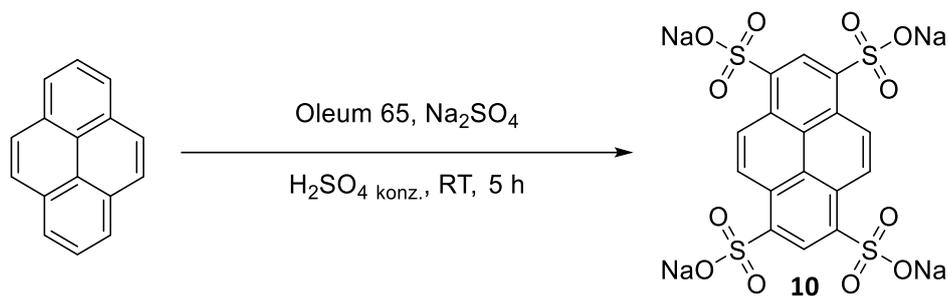
¹³C-NMR (100.61 MHz, Aceton-d₆, 25 °C) (Isomerengemisch!): δ (ppm) = 155.2 (Ar-C), 155.1 (Ar-C), 138.1 (Ar-C), 137.8 (Ar-C), 135.3 (Ar-CH), 135.3 (Ar-C), 135.2 (Ar-CH), 135.0 (Ar-C), 129.6 (Ar-CH), 128.6 (Ar-CH), 127.9 (Ar-CH), 127.4 (Ar-CH), 127.3 (Ar-CH), 127.2 (Ar-CH), 126.5 (Ar-C), 126.5 (Ar-C), 126.4 (Ar-CH), 126.2 (Ar-C), 125.8 (Ar-CH), 125.8 (Ar-C), 125.5 (Ar-C), 125.5 (Ar-C), 124.4 (Ar-CH), 124.2 (Ar-CH), 123.2 (Ar-CH), 122.2 (Ar-CH), 120.9 (Ar-C), 120.6 (Ar-C), 109.5 (Ar-CH), 109.3 (Ar-CH), 84.2 (4 x C-O), 56.7 (2 x OCH₃), 25.4 (8 x CH₃).

Methoxyphenol (**6a**) und 6-Methoxyphenol (**6b**)

Ein Gemisch aus **5a** und **5b** (73 mg, 0.2 mmol) wurde in Dichlormethan (2 mL) gelöst und mithilfe eines Eisbads (0 °C) gekühlt. Es wurde mCPBA (50 mg, 0.2 mmol) hinzugefügt und für 2 Stunden bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Im Anschluss wurde die Mischung bei Raumtemperatur mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung (2 mL, gesättigt) versetzt. Nach Trennung der beiden Phasen wurde mit Dichlormethan (3 x 5 mL) extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und diese über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt. Der dabei entstandene gelbe Rückstand wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, PE:EE 7:3) gereinigt, wobei **6a** und **6b** als beiger Feststoff (41 mg, 0.17 mmol, 81 %) erhalten wurden.

¹H-NMR (400.13 MHz, DMSO-d₆, 25 °C) (Isomerengemisch!): δ (ppm) = 10.48 (s, OH), 10.46 (s, OH), 8.29 (d, ³J (H,H) = 9.5 Hz, Ar-H), 8.24 (d, ³J (H,H) = 9.5 Hz, Ar-H), 8.11 (d, ³J (H,H) = 9.3 Hz, Ar-H), 8.10 (d, ³J (H,H) = 8.5 Hz, Ar-H), 8.09 (d, ³J (H,H) = 8.3 Hz, Ar-H), 8.09 (d, ³J (H,H) = 9.3 Hz, Ar-H), 8.02 (d, ³J (H,H) = 9.0 Hz, Ar-H), 8.00 (d, ³J (H,H) = 8.5 Hz, Ar-H), 7.96 (d, ³J (H,H) = 9.0 Hz, Ar-H), 7.93 (d, ³J (H,H) = 9.3 Hz, Ar-H), 7.79 (s, 2 x Ar-H), 7.67 (d, ³J (H,H) = 8.3 Hz, Ar-H), 7.67 (d, ³J (H,H) = 8.3 Hz, Ar-H), 7.55 (d, ³J (H,H) = 8.3 Hz, Ar-H), 7.53 (d, ³J (H,H) = 8.5 Hz, Ar-H), 4.12 (s, OCH₃), 4.11 (s, OCH₃).

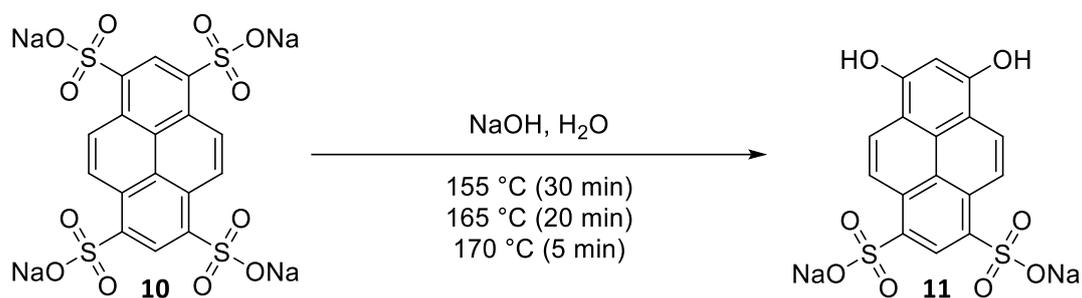
¹³C-NMR (100.61 MHz, DMSO-d₆, 25 °C) (Isomerengemisch!): δ (ppm) = 152.4 (Ar-C), 152.2 (Ar-C), 151.5 (Ar-C), 151.4 (Ar-C), 126.5 (Ar-CH), 125.7 (Ar-C), 125.7 (Ar-C), 125.5 (Ar-CH), 125.5 (Ar-C), 125.3 (Ar-CH), 125.3 (Ar-C), 125.2 (Ar-C), 125.1 (Ar-CH), 124.9 (Ar-CH), 124.6 (Ar-CH), 124.3 (Ar-CH), 124.2 (Ar-C), 124.0 (Ar-C), 123.8 (Ar-CH), 120.5 (Ar-CH), 119.9 (Ar-C), 119.8 (Ar-C), 119.0 (Ar-CH), 119.0 (Ar-C), 118.8 (Ar-CH), 118.8 (Ar-C), 118.4 (Ar-C), 117.2 (Ar-CH), 113.7 (Ar-CH), 113.1 (Ar-CH), 108.9 (Ar-CH), 108.8 (Ar-CH), 56.1 (2 x OCH₃).

Tetranatrium-1,3,6,8-pyrentetrasulfonat (**10**)

In einem Dreihalskolben mit Trockenrohr, Tropftrichter und Innenthermometer wurde Natriumsulfat (15 g, 106 mmol) in konzentrierter Schwefelsäure (35 mL, 98 %) gelöst. Daraufhin wurde fein gepulvertes Pyren (10.1 g, 50 mmol) langsam eingetragen. Im Eisbad (0 °C) wurde Oleum (35 mL, 65 % freies SO₃) tropfenweise innerhalb von 20 Minuten zugegeben. Nach 5 Stunden bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmasse vorsichtig auf Eis (ca. 200 mL) gegeben. Nach Schmelzen des Eises wurde gerade so viel Wasser hinzugegeben, um die gesamte Reaktionsmasse vollständig zu lösen. Das Produkt wurde durch Hinzufügen von festem Natriumchlorid (bis kurz vor der Sättigung) über Nacht im Kühlschrank (ca. 5 °C) ausgesalzen. Nach Absaugen des Feststoffes wurde dieser mit Essigsäureethylester gewaschen und im Vakuum getrocknet. Dabei wurde das Produkt **10** als gelber Feststoff (29 g, 47.5 mmol, 95 %) erhalten.

¹H-NMR (400.13 MHz, DMSO-d₆, 25 °C): δ (ppm) = 9.15 (s, 4 x Ar-H), 9.06 (s, 2 x Ar-H).

¹³C-NMR (100.61 MHz, DMSO-d₆, 25 °C): δ (ppm) = 140.6 (4 x Ar-C), 127.0 (4 x Ar-C), 126.3 (4 x Ar-CH), 124.8 (2 x Ar-C), 124.2 (2 x Ar-CH).

Dinatrium-6,8-dihydroxypyren-1,3-disulfonat (**11**)

Natriumhydroxid (24 g, 0.6 mol) wurde in Wasser (15 mL) vorgelegt. Die bei Raumtemperatur noch feste Mischung wurde auf 130 °C erhitzt und dabei geschmolzen. Bei dieser Temperatur wurde **10** (12.21 g, 0.02 mol) langsam eingetragen. Die Reaktionsmasse wurde nach dem folgenden Temperaturverlauf gerührt: 30 Minuten bei 155 °C, 20 Minuten bei 165 °C und 5 Minuten bei 170 °C. Nach dem Abkühlen wurde die erstarrte Masse in etwas Wasser gelöst. Diese wurde vorsichtig im Eisbad (0 °C) mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert und mit wenigen Tropfen Ameisensäure angesäuert. Das Produkt wurde durch Hinzufügen von Natriumchlorid (20 %) über Nacht im Kühlschrank (ca. 5 °C) ausgesalzen. Der gelbe Feststoff wurde im Anschluss abgesaugt. Das Produkt **11** wurde nach dem Trocknen im Vakuum als gelber Feststoff (8.87 g, 0.02 mmol, quantitativ) erhalten.

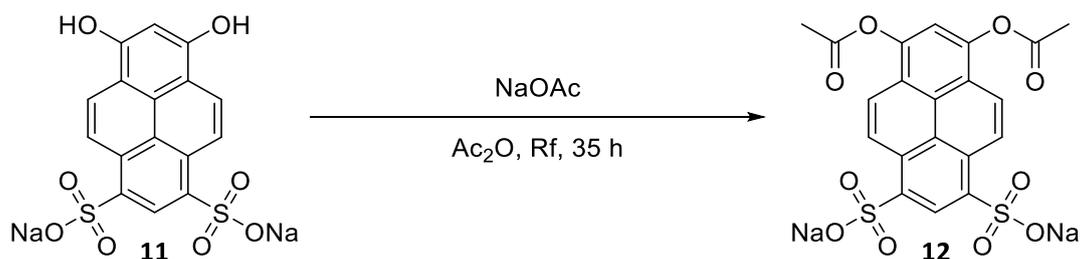
¹H-NMR (400.13 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C): δ (ppm) = 10.77 (s, 2 x OH), 8.91 (s, Ar-H), 8.71 (d, ³J (H,H) = 9.5 Hz, 2 x Ar-H), 8.17 (d, ³J (H,H) = 9.5 Hz, 2 x Ar-H), 7.31 (s, Ar-H).

¹³C-NMR (100.61 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C): δ (ppm) = 153.9 (2 x Ar-C-OH), 137.1 (2 x Ar-C), 129.3 (2 x Ar-C), 126.5 (Ar-C), 126.1 (Ar-C), 124.4 (Ar-CH), 121.3 (2 x Ar-CH), 121.2 (2 x Ar-CH), 111.5 (2 x Ar-C), 100.7 (Ar-CH).

MS (ESI): *m/z* [M-2Na⁺]²⁻ berechnet: 196.0 Da, gefunden: 195.8 Da

m/z [M-2Na⁺+H⁺]⁻ berechnet: 393.0 Da, gefunden: 393.0 Da

m/z [M-Na⁺]⁻ berechnet: 415.0 Da, gefunden: 415.0 Da

Dinatrium-6,8-diacetoxypyren-1,3-disulfonat (**12**)

Verbindung **11** (500 mg, 1.14 mmol) und Natriumacetat (9.4 mg, 0.11 mmol) wurden in Essigsäureanhydrid (7 mL) suspendiert und im Anschluss 35 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Danach wurde bei Raumtemperatur der Feststoff filtriert und mit Diethylether und Essigsäureethylester gewaschen. Nach dem Trocknen bei vermindertem Druck wurde **12** als gelber Feststoff (470 mg, 0.90 mmol, 79 %) erhalten.

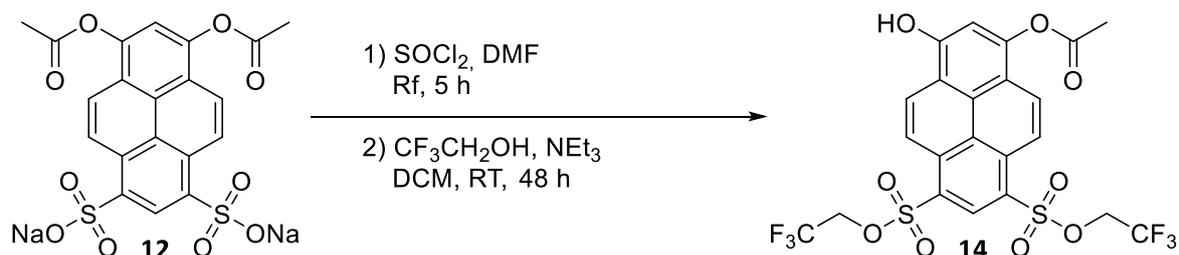
¹H-NMR (400.13 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C): δ (ppm) = 9.22 (d, 3J (H,H) = 9.5 Hz, 2 x Ar-H), 9.09 (s, Ar-H), 8.17 (d, 3J (H,H) = 9.8 Hz, 2 x Ar-H), 7.86 (s, Ar-H), 2.56 (s, 2 x CH₃).

¹³C-NMR (100.61 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C): δ (ppm) = 169.7 (2 x C=O), 144.2 (2 x Ar-C), 141.2 (2 x Ar-C), 127.4 (2 x Ar-C), 127.1 (2 x Ar-CH), 124.9 (Ar-C), 124.8 (Ar-C), 124.6 (Ar-CH), 120.8 (2 x Ar-C), 120.0 (2 x Ar-CH), 115.3 (Ar-CH), 20.9 (2 x CH₃).

MS (ESI): m/z [M-2Na⁺]²⁻ berechnet: 238.0 Da, gefunden: 237.8 Da

m/z [M-2Na⁺+H⁺]⁻ berechnet: 477.0 Da, gefunden: 476.9 Da

m/z [M-Na⁺]⁻ berechnet: 499.0 Da, gefunden: 498.9 Da

3-Hydroxy-6,8-bis((2,2,2-trifluoroethoxy(sulfonyl))pyren-1-yl acetat (**14**)

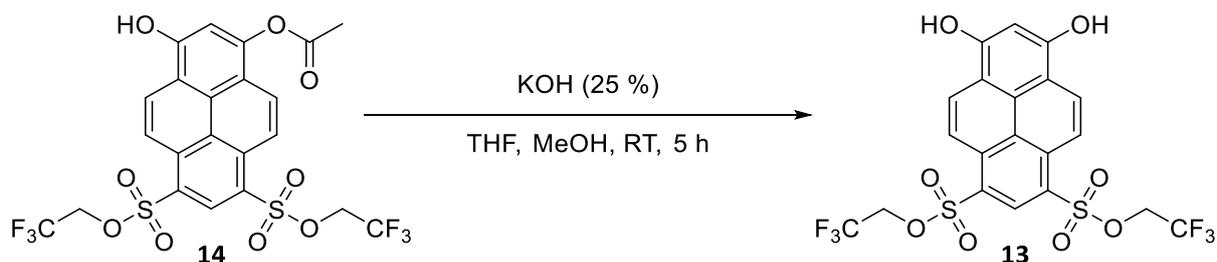
Substanz **12** (400 mg, 0.766 mmol) wurde in Thionylchlorid (5 mL) suspendiert. Nach Zugabe von N,N-Dimethylformamid (50 μL) wurde 5 Stunden lang zum Rückfluss erhitzt. Daraufhin wurde das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wurde zu einer Lösung aus 2,2,2-Trifluorethanol (0.28 mL, 3.83 mmol) und Triethylamin (0.59 mL, 4.21 mmol) in Dichlormethan (30 mL) zugegeben. Nach 48 Stunden rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung mit Salzsäure (15 mL, 1 M) versetzt. Die organische Phase wurde zunächst abgetrennt und im Anschluss über Natriumsulfat getrocknet. Nach verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, PE:EE 5.5:4.5) gereinigt, wodurch **14** als gelber Feststoff (100 mg, 0.167 mmol, 22 %) erhalten wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, Aceton- d_6 , 25 °C): δ (ppm) = 11.03 (s, OH), 9.26 (s, Ar-H), 9.05 (d, 3J (H,H) = 9.5 Hz, Ar-H), 8.82 (d, 3J (H,H) = 9.3 Hz, Ar-H), 8.76 (d, 3J (H,H) = 9.5 Hz, Ar-H), 8.71 (d, 3J (H,H) = 9.5 Hz, Ar-H), 7.81 (s, Ar-H), 4.83 (q, 3J (H,F) = 8.3 Hz, CH_2CF_3), 4.82 (q, 3J (H,F) = 8.3 Hz, CH_2CF_3), 2.61 (s, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, Aceton- d_6 , 25 °C): δ (ppm) = 169.9 (C=O), 158.5 (Ar-C), 151.5 (Ar-C), 135.8 (Ar-C), 135.5 (Ar-C), 132.2 (Ar-CH), 129.5 (Ar-CH), 129.1 (Ar-CH), 127.3 (Ar-C), 125.7 (Ar-C), 124.4 (Ar-C), 124.3 (Ar-C), 123.5 (q, 1J (C,F) = 277.3 Hz, 2 x CF_3), 121.6 (Ar-CH), 120.9 (Ar-CH), 117.3 (Ar-C), 117.2 (Ar-C), 111.1 (Ar-CH), 66.4 (q, 2J (C,F) = 37.4 Hz, 2 x CH_2CF_3), 21.16 (CH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.50 MHz, Aceton- d_6 , 25 °C): δ (ppm) = -74.5 (CF_3), -74.5 (CF_3).

Bis(2,2,2-trifluoroethyl)-6,8-dihydroxypyren-1,3-disulfonat (13)



Verbindung **14** (80 mg, 0.133 mmol) wurde in THF (2 mL) und Methanol (2 mL) gelöst. Nach Zugabe einer Kaliumhydroxid Lösung (1 mL, 25 %) wurde 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mit Salzsäure angesäuert (1 M) und mit Essigsäureethylester (3 x 5 mL) extrahiert. Nach Waschen der organischen Phase mit einer gesättigten Natriumchlorid Lösung (15 mL) wurde diese über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wurde der gelbe Rückstand über Säulenchromatographie (Kieselgel, PE:EE 3:7) gereinigt. **13** wurde als gelber Feststoff (56 mg, 0.100 mmol, 75 %) erhalten.

¹H-NMR (400.13 MHz, Aceton-d₆, 25 °C): δ (ppm) = 9.14 (s, Ar-H), 8.93 (d, ³J (H,H) = 9.3 Hz, 2 x Ar-H), 8.58 (d, ³J (H,H) = 9.3 Hz, 2 x Ar-H), 7.52 (s, Ar-H), 4.78 (q, ³J (H,F) = 8.3 Hz, 2 x CH₂CF₃).

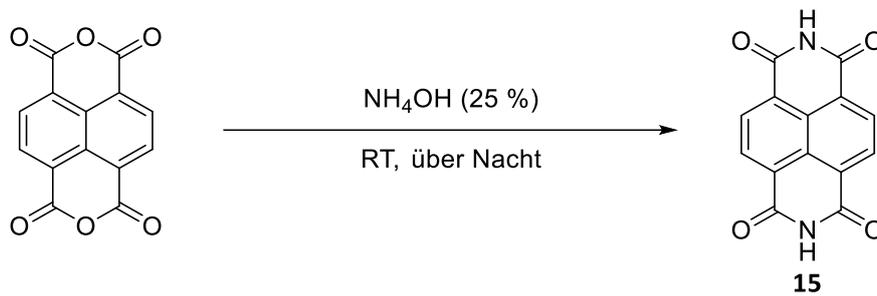
¹³C-NMR (100.61 MHz, Acetone-d₆): δ (ppm) = 160.5 (2 x Ar-C-OH), 136.5 (2 x Ar-C), 132.6 (Ar-CH), 129.8 (2 x Ar-CH), 127.9 (Ar-C), 126.7 (Ar-C), 123.6 (q, ¹J (C,F) = 276.6 Hz, 2 x CF₃), 121.6 (2 x Ar-C), 118.8 (2 x Ar-CH), 113.7 (2 x Ar-C), 103.1 (Ar-CH), 66.2 (q, ²J (C,F) = 36.7 Hz, 2 x CH₂CF₃).

¹⁹F-NMR (376.50 MHz, Aceton-d₆, 25 °C): δ (ppm) = -74.5 (2 x CF₃).

MS (ESI): *m/z* [M-H]⁻ berechnet: 557.0 Da, gefunden: 556.9 Da

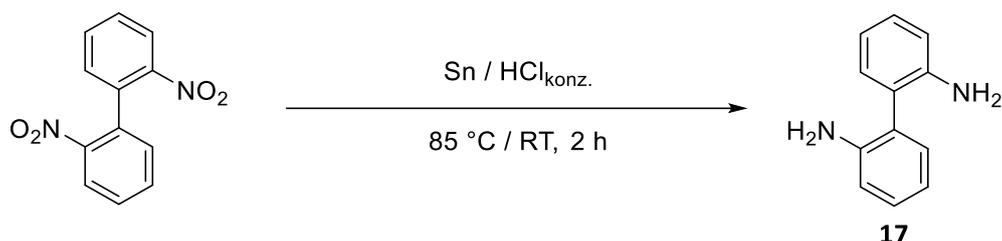
5.5.2 Superphotosäuren

Naphthalintetracarbonsäurediimid (**15**)



Naphthalintetracarbonsäuredianhydrid (1.78 g, 6.64 mmol) wird in Ammoniumhydroxid-Lösung (100 mL, 25 %) suspendiert und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Der dabei entstehende gelbe Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Verbindung **15** wird nach Trocknen des Rückstands im Vakuum als gelber Feststoff (1.63 g, 6.12 mmol, 92 %) erhalten.

Schmelzpunkt: > 350 °C

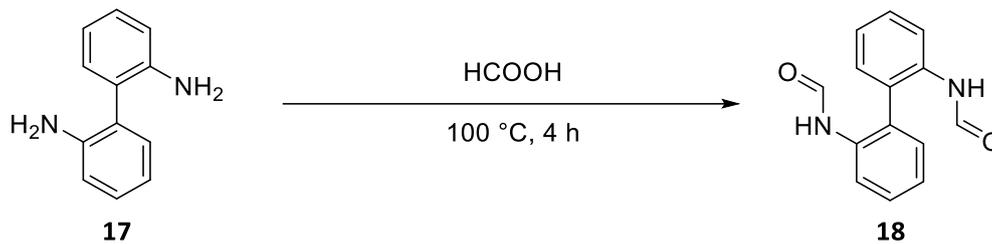
[1,1'-biphenyl]-2,2'-diamin (17)

2,2'-Dinitro-1,1'-biphenyl (6 g, 24.6 mmol) wurden mit konzentrierter Salzsäure (42 mL, 35 %) versetzt. Unter kräftigem Rühren wurde Zinn Granulat (9 g, 75.8 mmol) portionsweise zugegeben. Das Gemisch wurde anschließend vorsichtig auf 85 °C erhitzt. Nach Eintreten der heftigen Gasentwicklung wurde die Heizquelle entfernt und 1 Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde erneut auf 85 °C erhitzt und bei konstanter Temperatur bis zum Entstehen einer klaren, gelben Lösung (ca. 1 Stunde) gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung in Wasser gegeben (100 mL) und im Anschluss mit Diethylether (50 mL) gewaschen. Die wässrige Lösung wurde mit Natronlauge (50 %) neutralisiert. Nachdem eine Extraktion mit Diethylether (3 x 50 mL) erfolgte, wurden die organischen Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der erhaltene Rückstand in Ethanol umkristallisiert. Dabei wurde **17** als beiger Feststoff (4.39 g, 23.8 mmol, 97 %) erhalten.

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ (ppm) = 7.20 (dd, ³J (H,H) = 8.0 Hz, 2 x Ar-H), 7.15 (d, ³J (H,H) = 8.0 Hz, 2 x Ar-H), 6.86 (dd, ³J (H,H) = 8.0 Hz, 2 x Ar-H), 6.81 (d, ³J (H,H) = 8.0 Hz, 2 x Ar-H), 3.67 (s, 2 x NH₂).

¹³C-NMR (100.61 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ (ppm) = 144.0 (2 x Ar-C-NH₂), 131.0 (2 x Ar-CH), 128.8 (2 x Ar-CH), 124.6 (2 x Ar-C), 118.8 (2 x Ar-CH), 115.6 (2 x Ar-CH).

N,N'-([1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)diformamid (**18**)



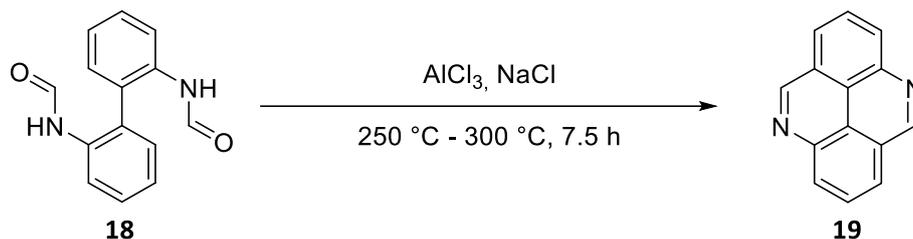
17 (2 g, 10.9 mmol) wurde 4 Stunden lang in Ameisensäure (2 mL) bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Dichlormethan (20 mL) hinzugefügt. Es wurde mit verdünnter Salzsäure (3 x 25 mL, 1 M) gewaschen. Die organische Phase wurde danach über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wurde der Rückstand in Ethanol umkristallisiert. Verbindung **18** wurde als farbloser Feststoff (1.66 g, 6.9 mmol, 59 – 63 %) erhalten.

MS (ESI⁺): m/z [M+H⁺-2CO]⁺ berechnet: 185.1 Da, gefunden: 185.1 Da

m/z [M+H⁺-CO]⁺ berechnet: 213.1 Da, gefunden: 212.9 Da

m/z [M+H⁺]⁺ berechnet: 241.1 Da, gefunden 240.6 Da

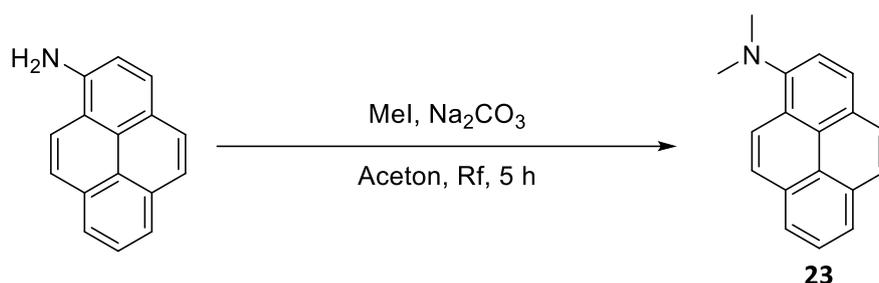
m/z [M+Na⁺]⁺ berechnet: 263.1 Da, gefunden 263.0 Da

4,9-Diazapyren (**19**)

Aluminiumchlorid (8.9 g, 66.7 mmol) und Natriumchlorid (1.9 g, 32.5 mmol) wurden in einem Dreihalskolben mit Trockenrohr und Innenthermometer vorgelegt. Mithilfe eines Heizpilzes wurde auf 100 °C erhitzt. Anschließend wurde **18** (500 mg, 2.1 mmol) hinzugefügt und für 7.5 Stunden auf 250 °C–300 °C erhitzt. Bei Raumtemperatur wurde danach das Gemisch auf Eis (ca. 100 mL) gegeben. Die dabei entstehende gelbe Suspension wurde mit Natronlauge (50 %) basifiziert. Nach Filtration wurde der Rückstand in Dichlormethan (50 mL) gelöst und mit Wasser (3 x 50 mL) gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vakuum vollständig eingedampft. Verbindung **19** wurde aus dem Rückstand mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, PE:EE 3:7) als gelber Feststoff (395 mg, 1.9 mmol, 93 %) isoliert.

¹H-NMR (400.13 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C): δ (ppm) = 9.80 (s, 2 x Ar-H), 8.64 (d, ³J (H,H) = 7.8 Hz, 2 x Ar-H), 8.60 (d, ³J (H,H) = 7.8 Hz, 2 x Ar-H), 8.35 (dd, ³J (H,H) = 7.8 Hz, 2 x Ar-H).

¹³C-NMR (100.61 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C): δ (ppm) = 154.7 (2 x Ar-CH), 141.24 (2 x Ar-C), 129.6 (2 x Ar-CH), 129.2 (2 x Ar-CH), 126.0 (2 x Ar-CH), 124.9 (2 x Ar-C), 119.4 (2 x Ar-C).

N,N-Dimethyl-1-aminopyren (**23**)

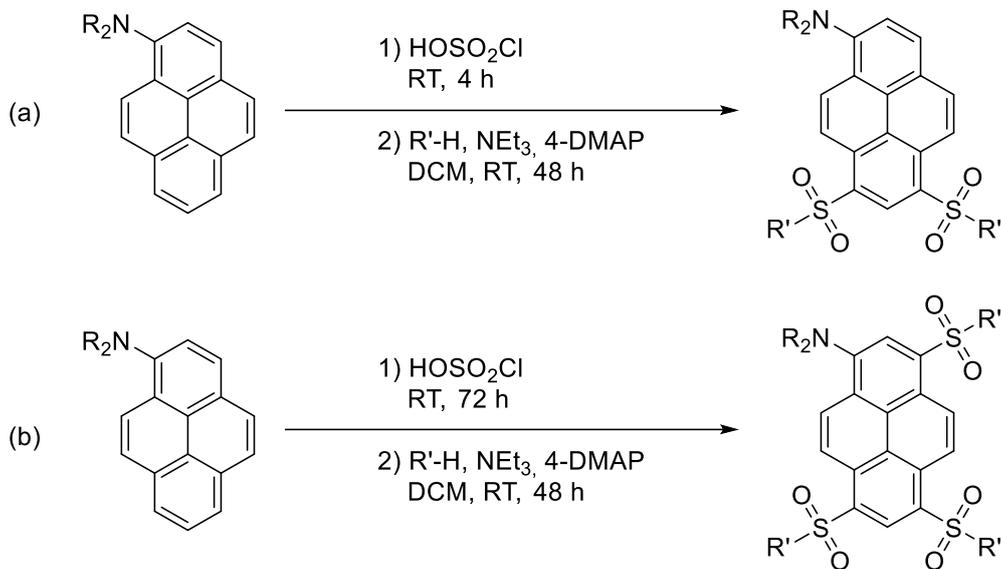
1-Aminopyren (435 mg, 2.0 mmol) wurde in Aceton (20 mL) gelöst. Nach Zugabe von Natriumcarbonat (2.12 g, 20 mmol) wurde Methyljodid (1.25 mL, 20 mmol) zur Suspension hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 5 Stunden lang zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Zum Rückstand wurden Essigsäureethylester (25 mL) und Salzsäure (25 mL, 1 M) zugegeben. Nach Trennung der beiden Phasen wurde mit Essigsäureethylester (3 x 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zunächst mit Natriumchlorid Lösung (100 mL) gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **23** als braunes, hochviskoses Öl (500 mg, 2.0 mmol, quantitativ) erhalten.

¹H-NMR (400.13 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C): δ (ppm) = 8.92 (d, ³*J* (H,H) = 9.3 Hz, Ar-H), 8.64 (d, ³*J* (H,H) = 7.5 Hz, Ar-H), 8.63 (d, ³*J* (H,H) = 8.3 Hz, Ar-H), 8.61 (d, ³*J* (H,H) = 7.3 Hz, Ar-H), 8.57 (d, ³*J* (H,H) = 9.3 Hz, Ar-H), 8.49 (d, ³*J* (H,H) = 9.0 Hz, Ar-H), 8.44 (dd, ³*J* (H,H) = 7.5 Hz, Ar-H), 8.42 (d, ³*J* (H,H) = 9.0 Hz, Ar-H), 8.27 (d, ³*J* (H,H) = 8.3 Hz, Ar-H), 3.48 (s, N(CH₃)₂).

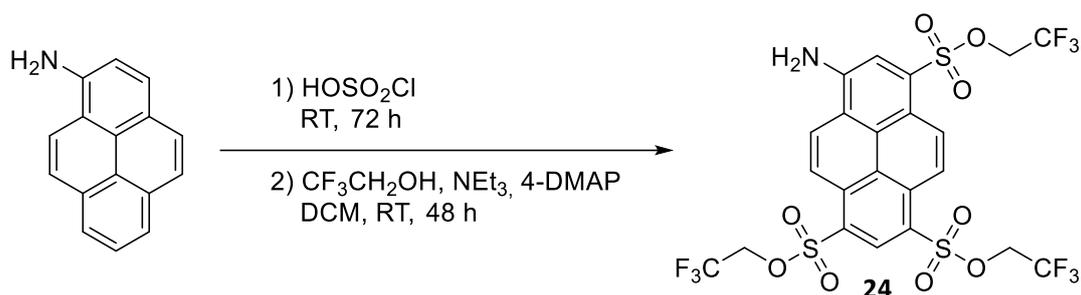
¹³C-NMR (100.61 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C): δ (ppm) = 150.3 (Ar-C-N(CH₃)₂), 132.7 (Ar-C), 132.4 (Ar-C), 128.4 (Ar-CH), 128.0 (Ar-C), 127.1 (Ar-CH), 127.0 (Ar-CH), 126.8 (Ar-C), 126.5 (Ar-CH), 126.4 (Ar-CH), 126.1 (Ar-C), 125.4 (Ar-CH), 125.3 (Ar-CH), 124.5 (Ar-CH), 117.7 (Ar-CH), 45.9 (N(CH₃)₂).

MS (ESI⁺): *m/z* [M+H]⁺ berechnet: 246.1 Da, gefunden: 246.0 Da.

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zwei- (a) bzw. dreifach (b) substituierten Aminopyrenenderivaten (AAV)



Zu Chlorsulfonsäure wurde portionsweise das entsprechende Aminopyren zugegeben. Die schwarze Lösung wurde 4 Stunden (a) bzw. 72 Stunden (b) bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss tropfenweise auf Eis (ca. 100 mL) gegeben. Die Suspension wurde vakuumfiltriert, wodurch das Säurechlorid als tief roter Feststoff erhalten wurde. Dieses wurde zu einer Lösung aus Triethylamin, 4-DMAP und dem entsprechenden Nukleophil in Dichlormethan gegeben. Nach 48 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde mit verdünnter Salzsäure (1 M) schwach angesäuert und die Phasen getrennt. Im Anschluss wurde mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand zuletzt noch säulenchromatographisch gereinigt.

Tris(2,2,2-trifluoroethyl)-8-aminopyren-1,3,6-trisulfonat (**24**)

1-Aminopyren (869 mg, 4 mmol) wurde zunächst mit Chlorsulfonsäure (7.5 mL) nach AAV (b) umgesetzt. Anschließend wurde der Rückstand mit Trifluorethanol (5.2 mL, 72 mmol), Triethylamin (10.8 mL, 79 mmol) und 4-DMAP (Spatelspitze) in Dichlormethan (75 mL) weiter umgesetzt. Das Produkt **24** wurde nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, PE:EE 7:3) als oranger Feststoff (1.5 g, 2.1 mmol, 53 %) erhalten.

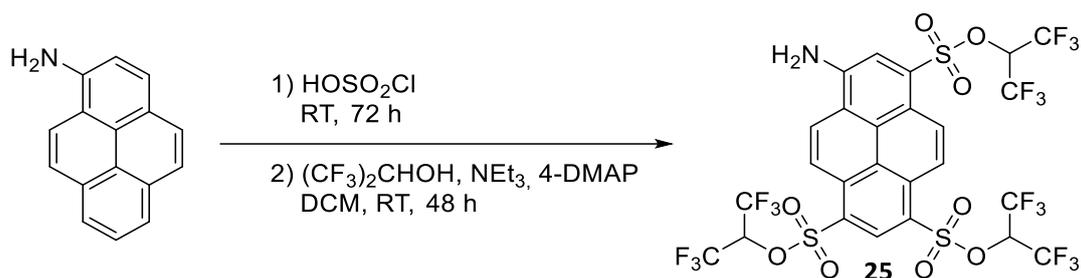
¹H-NMR (400.13 MHz, Aceton-d₆, 25 °C): δ (ppm) = 9.25 (s, Ar-H), 9.12 (d, ³J (H,H) = 9.5 Hz, Ar-H), 9.00 (d, ³J (H,H) = 9.5 Hz, Ar-H), 8.83 (d, ³J (H,H) = 9.8 Hz, Ar-H), 8.75 (d, ³J (H,H) = 9.8 Hz, Ar-H), 8.44 (s, Ar-H), 7.47 (s, NH₂), 4.88 (q, ³J (H,F) = 8.3 Hz, CH₂-CF₃), 4.87 (q, ³J (H,F) = 8.3 Hz, CH₂-CF₃), 4.85 (q, ³J (H,F) = 8.3 Hz, CH₂-CF₃).

¹³C-NMR (100.61 MHz, Aceton-d₆, 25 °C): δ (ppm) = 149.6 (Ar-C-NH₂), 136.0 (Ar-C), 135.0 (Ar-C), 134.5 (Ar-C), 132.7 (Ar-CH), 130.8 (Ar-CH), 129.0 (Ar-CH), 127.7 (Ar-C), 126.9 (Ar-C), 125.1 (Ar-C), 124.3 (Ar-C), 123.5 (q, ¹J (C,F) = 275.8 Hz, 2 x CF₃), 123.4 (q, ¹J (C,F) = 276.6 Hz, CF₃), 123.3 (Ar-CH), 120.7 (Ar-CH), 119.1 (Ar-CH), 117.7 (Ar-C), 117.6 (Ar-C), 66.4 (q, ²J (C,F) = 37.4 Hz, 3x CH₂-CF₃).

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, Aceton-d₆, 25 °C): δ (ppm) = -74.50, -74.48, -74.47.

MS (ESI): *m/z* [M-H]⁻ berechnet: 702.1 Da, gefunden: 702.1 Da

Tris(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl)-8-aminopyren-1,3,6-trisulfonat (25)

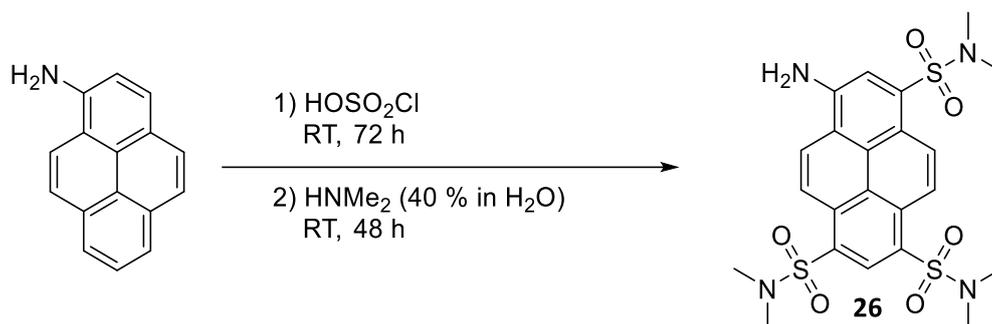


Nach AAV (b) wurde 1-Aminopyren (217 mg, 1 mmol) mit Chlorsulfonsäure (3 mL) umgesetzt. Der dabei erhaltene Rückstand wird zu einer Mischung aus Hexafluoropropanol (1.9 mL, 18 mmol), Triethylamin (2.7 mL, 19.8 mmol) und DMAP (Spatelspitze) in Dichlormethan (10 mL) zugegeben. Das Produkt **25** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, PE:EE 7.5:2.5) als roter Feststoff (54 mg, 0.06 mmol, 6 %) erhalten.

¹H-NMR (400.13 MHz, Aceton-d₆, 25 °C): δ (ppm) = 9.27 (s, Ar-H), 9.20 (d, ³J (H,H) = 9.5 Hz, Ar-H), 9.11 (d, ³J (H,H) = 9.5 Hz, Ar-H), 9.85 (d, ³J (H,H) = 9.5 Hz, Ar-H), 9.80 (d, ³J (H,H) = 9.5 Hz, Ar-H), 8.49 (s, Ar-H), 7.70 (s, NH₂), 6.44 (sep, ³J (H,F) = 5.8 Hz, CH-(CF₃)₂), 6.32 (sep, ³J (H,F) = 5.8 Hz, CH-(CF₃)₂), 6.28 (sep, ³J (H,F) = 5.8 Hz, CH-(CF₃)₂).

¹³C-NMR (100.61 MHz, Aceton-d₆, 25 °C): δ (ppm) = 150.4 (Ar-C-NH₂), 136.7 (Ar-C), 136.2 (Ar-C), 135.0 (Ar-C), 132.8 (Ar-CH), 131.4 (Ar-CH), 130.1 (Ar-CH), 127.3 (Ar-C), 126.8 (Ar-C), 124.5 (Ar-C), 123.8 (Ar-C), 123.1 (Ar-CH), 121.2 (q, ¹J (C,F) = 282.4 Hz, 2 x CF₃), 121.1 (q, ¹J (C,F) = 283.9 Hz, 4 x CF₃), 120.6 (Ar-CH), 119.5 (Ar-CH), 117.8 (Ar-C), 117.5 (Ar-C), 73.3 (sep, ²J (C,F) = 35.2 Hz, 2 x CH-(CF₃)₂), 73.3 (sep, ²J (C,F) = 35.2 Hz, CH-(CF₃)₂).

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, Aceton-d₆, 25 °C): δ (ppm) = 103.64, 103.62, 103.57.

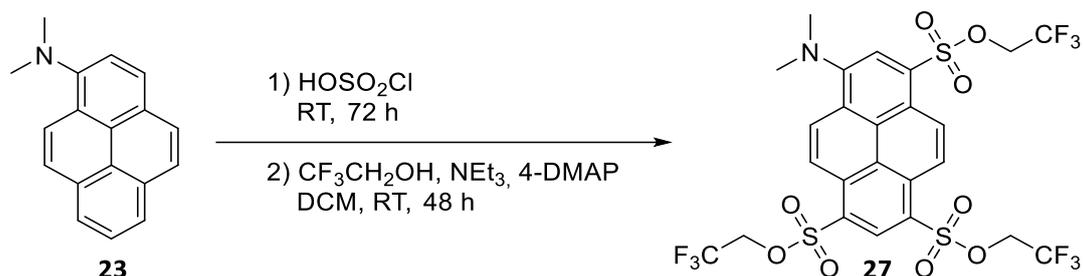
8-Amino-N,N,N',N',N'',N''-hexamethylpyren-1,3,6-trisulfonamid (26)

1-Aminopyren (217 mg, 1.0 mmol) wurde mithilfe von Chlorsulfonsäure (5 mL) nach AAV (b) (Schritt 1) zunächst umgesetzt. Im darauffolgenden Schritt wurde der rote Rückstand zu einer wässrigen Dimethylamin-Lösung (15 mL, 40 %) gegeben. Nach Rühren bei Raumtemperatur für 48 Stunden wurde mit verdünnter Salzsäure (1 M) angesäuert und es erfolgte eine Trennung der beiden Phasen. Danach wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vollständig verdampft. Verbindung **26** konnte nach Aufreinigung des Rückstands über Säulenchromatographie (Kieselgel, PE:EE, 4:6) als oranger Feststoff (355 mg, 0.6 mmol, 61 %) erhalten werden.

¹H-NMR (400.13 MHz, DMSO-d₆, 25 °C): δ (ppm) = 9.12 (d, ³J (H,H) = 9.8 Hz, Ar-H), 8.92 (d, ³J (H,H) = 9.5 Hz, Ar-H), 8.88 (s, Ar-H), 8.81 (d, ³J (H,H) = 9.5 Hz, Ar-H), 8.77 (d, ³J (H,H) = 9.8 Hz, Ar-H), 8.12 (s, Ar-H), 7.65 (s, NH₂), 2.82 (s, N(CH₃)₂), 2.81 (s, N(CH₃)₂), 2.79 (s, N(CH₃)₂).

¹³C-NMR (100.61 MHz, DMSO-d₆, 25 °C): δ (ppm) = 147.9 (Ar-C-NH₂), 134.6 (Ar-C), 133.4 (Ar-C), 132.8 (Ar-C), 130.4 (Ar-CH), 128.8 (Ar-CH), 126.8 (Ar-CH), 126.8 (Ar-C), 126.1 (Ar-C), 126.0 (Ar-C), 125.2 (Ar-C), 121.6 (Ar-CH), 119.0 (Ar-CH), 116.3 (Ar-C), 116.2 (Ar-CH), 115.6 (Ar-C), 37.3 (N(CH₃)₂), 37.2 (N(CH₃)₂), 37.2 (N(CH₃)₂).

MS (ESI⁺): *m/z* [M+H]⁺ berechnet: 539.1 Da, gefunden: 539.1 Da

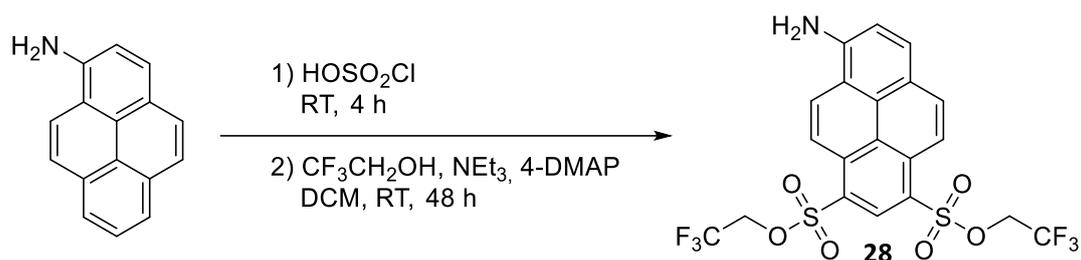
Tris(2,2,2-trifluoroethyl)-8-(dimethylamino)pyren-1,3,6-trisulfonat (**27**)

Nach AAV (b) wurde N,N-Dimethyl-1-aminopyren (80 mg, 0.33 mmol) zunächst mit Chlorsulfonsäure (3 mL) umgesetzt. Der dabei erhaltene Rückstand wurde zu einer Lösung aus Trifluorethanol (0.43 mL, 5.9 mmol), Triethylamin (0.9 mL, 6.5 mmol) und 4-DMAP (Spatelspitze) in Dichlormethan (16 mL) hinzugefügt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, PE:EE, 8:2) wurde **27** als roter Feststoff (156 mg, 0.21 mmol, 65 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, Aceton- d_6 , 25 °C): δ (ppm) = 9.32 (s, Ar-H), 9.23 (d, 3J (H,H) = 9.8 Hz, Ar-H), 9.08 (d, 3J (H,H) = 9.8 Hz), 8.97 (d, 3J (H,H) = 9.5 Hz, Ar-H), 8.93 (d, 3J (H,H) = 9.5 Hz, Ar-H), 8.58 (s, Ar-H), 4.90 (q, 3J (H,F) = 8.3 Hz, $\text{CH}_2\text{-CF}_3$), 4.89 (q, 3J (H,F) = 8.3 Hz, $\text{CH}_2\text{-CF}_3$), 4.88 (q, 3J (H,F) = 8.3 Hz, $\text{CH}_2\text{-CF}_3$), 3.43 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, Aceton- d_6 , 25 °C): δ (ppm) = 153.9 (Ar-C- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 135.2 (Ar-C), 134.3 (Ar-C), 133.1 (Ar-C), 132.5 (Ar-CH), 132.0 (Ar-CH), 130.5 (Ar-CH), 127.5 (Ar-C), 127.0 (Ar-C), 126.3 (Ar-C), 126.1 (Ar-C), 125.0 (Ar-C), 123.8 (Ar-CH), 123.5 (q, 1J (C,F) = 276.6, 2 x CF_3), 122.9 (Ar-CH), 120.9 (Ar-CH), 66.6 (q, 2J (C,F) = 37.4 Hz, $\text{CH}_2\text{-CF}_3$), 66.5 (q, 2J (C,F) = 37.4 Hz, $\text{CH}_2\text{-CF}_3$), 66.4 (q, 2J (C,F) = 37.4 Hz, $\text{CH}_2\text{-CF}_3$), 45.7 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, Aceton- d_6 , 25 °C): δ (ppm) = -74.49, -74.50, -74.52.

Bis(2,2,2-trifluoroethyl)-6-aminopyren-1,3-disulfonat (28)

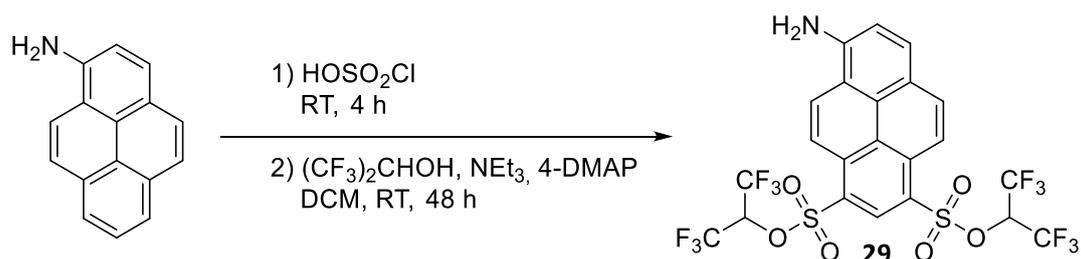
Nach AAV (a) wurde 1-Aminopyren (436 mg, 2 mmol) mithilfe von Chlorsulfonsäure (5 mL) in das zweifach substituierte Sulfonsäurechlorid umgewandelt. Verbindung **28** konnte durch Hinzufügen des Säurechlorides zu einer Lösung aus Trifluorethanol (1.3 mL, 18 mmol), Triethylamin (2.7 mL, 19.8 mmol) und 4-DMAP (Spatelspitze) in Dichlormethan (20 mL) synthetisiert und nach zweimaliger Säulenchromatographie (Kieselgel, PE:EE 7:3) bzw. (Kieselgel, DCM: PE 7:3) als roter Feststoff (277 mg, 0.42 mmol, 21 %) isoliert werden.

¹H-NMR (400.13 MHz, DMSO-d₆, 25 °C): δ (ppm) = 9.01 (d, ³J (H,H) = 9.5 Hz, Ar-H), 8.94 (s, Ar-H), 8.56 (d, ³J (H,H) = 9.0 Hz, Ar-H), 8.44-8.42 (m, 2 x Ar-H), 8.32 (d, ³J (H,H) = 8.8 Hz, Ar-H), 7.80 (s, NH₂), 7.59 (d, ³J (H,H) = 8.5 Hz), 4.90 (q, ³J (H,F) = 8.5 Hz, CH₂-CF₃), 4.89 (q, ³J (H,F) = 8.5, CH₂-CF₃).

¹³C-NMR (100.61 MHz, DMSO-d₆, 25 °C): δ (ppm) = 151.5 (Ar-C-NH₂), 134.9 (Ar-C), 134.8 (Ar-CH), 134.2 (Ar-C), 134.1 (Ar-CH), 131.5 (Ar-CH), 129.5 (Ar-CH), 126.5 (Ar-C), 124.5 (Ar-C), 122.5 (q, ¹J (C,F) = 275.8 Hz, 2 x CF₃), 119.9 (Ar-C), 119.3 (Ar-C), 118.3 (Ar-C), 118.1 (Ar-CH), 116.2 (Ar-CH), 115.8 (Ar-CH), 112.9 (Ar-C), 64.9 (q, ²J (C-F) = 36.7 Hz, CH₂-CF₃), 64.9 (q, ²J (C-F) = 36.0 Hz, CH₂-CF₃).

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, DMSO-d₆, 25 °C): δ (ppm) = -72.50, -72.51.

MS (ESI): *m/z* [M-H⁺]⁻ berechnet: 540.0 Da, gefunden: 540.0 Da

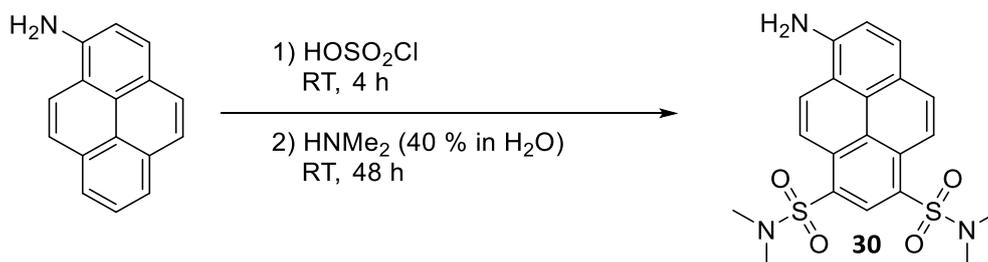
Bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl)-6-aminopyren-1,3-disulfonat (**29**)

Nach AAV (a) wurde 1-Aminopyren (217 mg, 1 mmol) zunächst mit Chlorsulfonsäure (3 mL) umgesetzt. Der erhaltene Rückstand wird zu einer Mischung aus Hexafluorisopropanol (1.9 mL, 18 mmol), Triethylamin (2.7 mL, 19.8 mmol) und 4-DMAP (Spatelspitze) in Dichlormethan (10 mL) hinzugegeben. **29** wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel, PE:EE 7.5:2.5) als roter Feststoff (60 mg, 0.09 mmol, 9 %) erhalten.

¹H-NMR (400.13 MHz, Aceton-d₆, 25 °C): δ (ppm) = 9.12 (s, Ar-H), 9.06 (d, ³J (H,H) = 9.5 Hz, Ar-H), 8.66 (d, ³J (H,H) = 9.5 Hz, Ar-H), 8.62 (d, ³J (H,H) = 9.0 Hz, Ar-H), 8.53 (d, ³J (H,H) = 9.0 Hz, Ar-H), 8.50 (d, ³J (H,H) = 8.8 Hz, Ar-H), 7.74 (d, ³J (H,H) = 8.5 Hz, Ar-H), 7.34 (s, NH₂), 6.23 (sep, ³J (H,F) = 5.5 Hz, CH-(CF₃)₂), 6.21 (sep, ³J (H,F) = 5.5 Hz, CH-(CF₃)₂).

¹³C-NMR (100.61 MHz, Aceton-d₆, 25 °C): δ (ppm) = 152.5 (Ar-C-NH₂), 136.7 (Ar-C), 136.6 (Ar-CH), 136.0 (Ar-C), 135.7 (Ar-CH), 132.4 (Ar-CH), 130.5 (Ar-CH), 127.6 (Ar-C), 125.6 (Ar-C), 121.9 (Ar-C), 121.2 (q, ¹J (C,F) = 282.4 Hz, 2 x CF₃), 121.2 (q, ¹J (C,F) = 282.4 Hz, 2 x CF₃), 121.1 (Ar-C), 120.0 (Ar-C), 119.8 (Ar-CH), 117.9 (Ar-CH), 117.1 (Ar-CH), 114.5 (Ar-C), 73.0 (sep, ²J (C,F) = 34.5 Hz, CH-(CF₃)₂), 72.9 (sep, ²J (C,F) = 34.5 Hz, CH-(CF₃)₂).

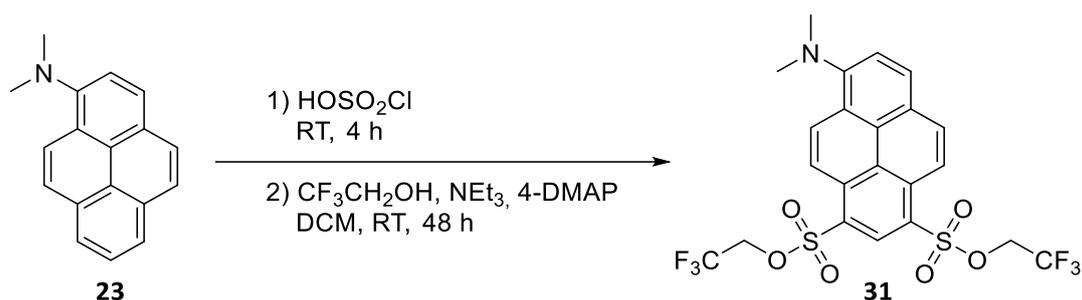
¹⁹F-NMR (376.5 MHz, Aceton-d₆, 25 °C): δ (ppm) = 103.65, 103.63.

6-Amino-N,N,N',N'-tetramethylpyren-1,3-disulfonamid (**30**)

Durch Hinzufügen von 1-Aminopyren (462 mg, 2.1 mmol) in Chlorsulfonsäure (5 mL) wurde das Edukt zunächst nach AAV(a) (Schritt 1) umgesetzt. Im Anschluss wurde der rote Rückstand zu einer wässrigen Dimethylamin-Lösung (10 mL, 40 %) gegeben. Es wurde für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss mit verdünnter Salzsäure (1 M) angesäuert. Es wurde mit Dichlormethan (3 x 20 mL) extrahiert, die organischen Phasen vereint und danach über Natriumsulfat getrocknet. Nach vollständigen Entfernen des Lösungsmittels wird der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, PE:EE, 3:7), wodurch das Produkt **30** als oranger Feststoff (270 mg, 0.6 mmol, 30 %) erhalten wurde.

¹H-NMR (400.13 MHz, Aceton-d₆, 25 °C): δ (ppm) = 9.03 (s, Ar-H), 8.98 (d, ³J (H,H) = 9.5 Hz, Ar-H), 8.81 (d, ³J (H,H) = 9.3 Hz, Ar-H), 8.75 (d, ³J (H,H) = 9.8 Hz, Ar-H), 8.33 (d, ³J (H,H) = 9.3 Hz, Ar-H), 8.30 (d, ³J (H,H) = 8.5 Hz, Ar-H), 7.65 (d, ³J (H,H) = 8.3 Hz, Ar-H), 6.65 (s, NH₂), 2.87 (s, N(CH₃)₂), 2.87 (s, N(CH₃)₂)

¹³C-NMR (100.61 MHz, Aceton-d₆, 25 °C): δ (ppm) = 149.2 (Ar-C-NH₂), 134.7 (Ar-C), 134.6 (Ar-C), 133.5 (Ar-CH), 132.3 (Ar-CH), 131.4 (Ar-CH), 128.3 (Ar-C), 127.2 (Ar-CH), 126.6 (Ar-C), 126.3 (Ar-C), 125.6 (Ar-C), 122.3 (Ar-C), 121.5 (Ar-CH), 119.5 (Ar-CH), 116.1 (Ar-CH), 115.0 (Ar-C), 38.0 (2 x N(CH₃)₂)

Bis(2,2,2-trifluoroethyl)-6-(dimethylamino)pyren-1,3-disulfonat (**31**)

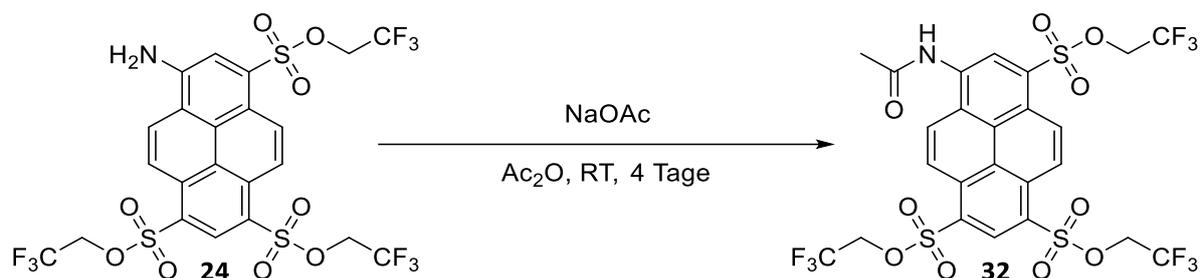
23 (100 mg, 0.41 mmol) wurde nach AAV (a) zunächst mit Chlorsulfonsäure (4 mL) und im Anschluss mithilfe einer Lösung aus Trifluorethanol (0.54 mL, 7.38 mmol), Triethylamin (1.13 mL, 8.12 mmol) und 4-DMAP (Spatelspitze) in Dichlormethan (20 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, PE:EE, 8:2) wurde **31** als roter Feststoff (159 mg, 0.28 mmol, 68 %) erhalten.

¹H-NMR (400.13 MHz, Aceton-d₆, 25 °C): δ (ppm) = 9.21 (s, Ar-H), 9.04 (d, ³J (H,H) = 9.8 Hz, Ar-H), 8.80 (d, ³J (H,H) = 9.5 Hz, Ar-H), 8.70 (d, ³J (H,H) = 9.0 Hz, Ar-H), 8.66 (d, ³J (H,H) = 9.5 Hz, Ar-H), 8.64 (d, ³J (H,H) = 9.0 Hz, Ar-H), 8.04 (d, ³J (H,H) = 8.5 Hz, Ar-H), 4.82 (q, ³J (H,F) = 8.3 Hz, CH₂-CF₃), 4.81 (q, ³J (H,F) = 8.3 Hz, CH₂-CF₃), 3.33 (s, N(CH₃)₂).

¹³C-NMR (100.61 MHz, Aceton-d₆, 25 °C): δ (ppm) = 155.8 (Ar-C-N(CH₃)₂), 135.6 (Ar-CH), 135.4 (Ar-C), 135.0 (Ar-C), 133.1 (Ar-CH), 132.5 (Ar-CH), 131.9 (Ar-CH), 127.7 (Ar-C), 125.7 (Ar-C), 124.9 (Ar-C), 123.6 (Ar-C), 123.5 (q, ¹J (C,F) = 278.0 Hz, 2 x CF₃), 123.3 (Ar-C), 121.7 (Ar-C), 121.1 (Ar-CH), 120.5 (Ar-CH), 119.3 (Ar-CH), 66.3 (q, ²J (C,F) = 37.4 Hz, 2 x CH₂-CF₃), 45.9 (N(CH₃)₂).

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, Aceton-d₆, 25 °C): δ (ppm) = -74.46 (2 x CF₃).

MS (ESI⁺): m/z [M+H]⁺ berechnet: 570.0 Da, gefunden: 570.0 Da

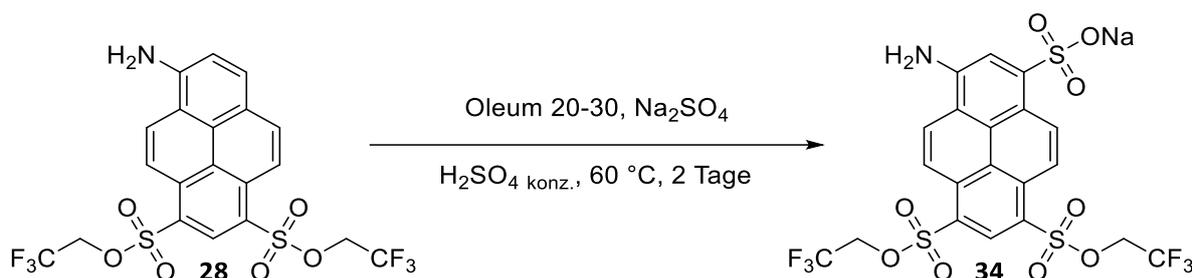
Tris(2,2,2-trifluoroethyl)-8-acetamidopyren-1,3,6-trisulfonat (**32**)

24 (66 mg, 0.09 mmol) wurde in Essigsäureanhydrid (5 mL, 52.9 mmol) gelöst und mit Natriumacetat (7.7 mg, 0.09 mmol) versetzt. Die Mischung wurde 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt, bevor Wasser (30 mL) hinzugegeben und mit Natriumcarbonat-Lösung (30 mL, gesättigt) neutralisiert wurde. Es erfolgte eine Extraktion mit Essigsäureethylester (3 x 50 mL) bevor die gesammelten organischen Extrakte über Natriumsulfat getrocknet wurden. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde der gelbe Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, PE:EE 7:3) gereinigt. Das Produkt **32** wurde als gelber Feststoff (66 mg, 0.09 mmol, 98 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, Aceton- d_6 , 25 °C): δ (ppm) = 10.36 (s, NH-Ac), 9.65 (s, Ar-H), 9.41 (s, Ar-H), 9.33 (d, 3J (H,H) = 9.8 Hz, Ar-H), 9.12 (d, 3J (H,H) = 9.8 Hz, Ar-H), 9.12 (d, 3J (H,H) = 9.8 Hz, Ar-H), 9.05 (d, 3J (H,H) = 9.5 Hz, Ar-H), 4.93 (q, 3J (H,F) = 8.3 Hz, $\text{CH}_2\text{-CF}_3$), 4.92 (q, 3J (H,F) = 8.3 Hz, $\text{CH}_2\text{-CF}_3$), 4.90 (q, 3J (H,F) = 8.3 Hz, $\text{CH}_2\text{-CF}_3$), 2.38 (s, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, Aceton- d_6 , 25 °C): δ (ppm) = 170.6 (C=O), 137.7 (Ar-C), 134.5 (Ar-C), 133.6 (Ar-C), 132.7 (Ar-C), 132.3 (Ar-CH), 130.3 (Ar-CH), 129.4 (Ar-CH), 128.4 (Ar-C), 127.9 (Ar-C), 126.7 (Ar-C), 126.2 (Ar-CH), 126.2 (Ar-C), 125.9 (Ar-CH), 125.6 (Ar-C), 125.1 (Ar-CH), 124.3 (Ar-C), 123.4 (q, 1J (C,F) = 276.6 Hz, 3 x CF_3), 66.7 (q, 3J (C,F) = 37.4 Hz, $\text{CH}_2\text{-CF}_3$), 66.7 (q, 3J (C,F) = 37.4 Hz, $\text{CH}_2\text{-CF}_3$), 66.5 (q, 3J (C,F) = 37.4 Hz, $\text{CH}_2\text{-CF}_3$), 24.4 (CH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, Aceton- d_6 , 25 °C): δ (ppm) = -74.49, -74.50, -74.52.

Natrium-3-amino-6,8-bis((2,2,2-trifluoroethoxy)sulfonyl)pyren-1-sulfonat (**34**)

Zu einer Mischung aus **28** (224 mg, 0.41 mmol) und Natriumsulfat (1.0 g, 7.0 mmol) in konzentrierter Schwefelsäure (4.5 mL, 98 %) wurde unter Kühlung mit Eiswasser (0 °C) tropfenweise Oleum (5.4 mL, 20–30 % freies SO₃) zugegeben. Es wurde 2 Tage lang bei 60 °C gerührt, bevor die Reaktionsmasse auf Eis gegeben wurde. Die Lösung wurde mithilfe einer Natriumhydroxid-Lösung (1 M) neutralisiert und anschließend bei vermindertem Druck verdampft. Das Rohprodukt wird mithilfe einer Festphasenextraktion in Methanol gelöst, wobei das Lösungsmittel daraufhin im Vakuum entfernt wurde. Der dabei erhaltene Rückstand erneut in Methanol gelöst und mit der vierfachen Masse Umkehrphasenkieselgel vermengt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der erhaltene feinpulverige Feststoff mithilfe eines automatischen Säulenchromatographen (Umkehrphase, Wasser:Methanol Gradient) gereinigt, wobei Verbindung **34** als roter Feststoff (200 mg, 0.31 mmol, 75 %) erhalten wurde.

¹H-NMR (400.13 MHz, Aceton-d₆, 25 °C): δ (ppm) = 9.65 (d, ³J (H,H) = 9.5 Hz, Ar-H), 9.08 (s, Ar-H), 8.72 (d, ³J (H,H) = 10.5 Hz, Ar-H), 8.71 (s, Ar-H), 8.48 (d, ³J (H,H) = 9.5 Hz, Ar-H), 8.45 (d, ³J (H,H) = 10.5 Hz, Ar-H), 7.26 (s, NH₂), 4.78 (q, ³J (H,F) = 8.3 Hz, CH₂-CF₃), 4.71 (q, ³J (H,F) = 8.3 Hz, CH₂-CF₃).

¹³C-NMR (100.61 MHz, Aceton-d₆, 25 °C): δ (ppm) = 150.9 (Ar-C-NH₂), 148.5 (Ar-C), 136.4 (Ar-C), 134.9 (Ar-CH), 134.9 (Ar-CH), 132.4 (Ar-CH), 129.3 (Ar-C), 127.9 (Ar-C), 126.5 (Ar-C), 123.6 (q, ¹J (C,F) = 277.3 Hz, CF₃), 123.5 (q, ¹J (C,F) = 277.3 Hz, CF₃), 121.9 (Ar-C), 120.9 (Ar-C), 120.1 (Ar-CH), 118.0 (Ar-C), 117.8 (Ar-CH), 116.9 (Ar-CH), 114.7 (Ar-C), 66.1 (q, ³J (C,F) = 37.4 Hz, CH₂-CF₃), 66.0 (q, ³J (C,F) = 37.4 Hz, CH₂-CF₃).

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, Aceton-d₆, 25 °C): δ (ppm) = -74.35, -74.48.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Strähle, E. Schweda, "Jander-Blasius - Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie", *S. Hirzel Verlag, Stuttgart*, **2006**, 616–644.
- [2] A. Strecker, "Über die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glycocoll homologen Körper", *Ann. der Chemie und Pharm.* **1850**, *75*, 27–45.
- [3] M. K. F. WIKSTROM, "Proton pump coupled to cytochrome c oxidase in mitochondria", *Nature* **1977**, *266*, 271–273.
- [4] J. A. Olmsted, "Synthesis of Aspirin: A General Chemistry Experiment", *J. Chem. Educ.* **1998**, *75*, 1261.
- [5] J. P. Kennedy, E. Maréchal, "Chemistry of initiation in carbocationic polymerization", *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* **1981**, *16*, 123–197.
- [6] A. Rudin, P. Choi, "The Elements of Polymer Science & Engineering", *Elsevier*, **2013**, 449–493.
- [7] L. Semerjian, G. M. Ayoub, "High-pH–magnesium coagulation–flocculation in wastewater treatment", *Adv. Environ. Res.* **2003**, *7*, 389–403.
- [8] E. Posadas, M. del M. Morales, C. Gomez, F. G. Acién, R. Muñoz, "Influence of pH and CO₂ source on the performance of microalgae-based secondary domestic wastewater treatment in outdoors pilot raceways", *Chem. Eng. J.* **2015**, *265*, 239–248.
- [9] G. Boczkaj, A. Fernandes, "Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review", *Chem. Eng. J.* **2017**, *320*, 608–633.
- [10] N. Agmon, E. Pines, D. Huppert, "Geminate recombination in proton-transfer reactions. II. Comparison of diffusional and kinetic schemes", *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 5631–5638.
- [11] P. Leiderman, L. Genosar, D. Huppert, "Excited-state proton transfer: Indication of three steps in the dissociation and recombination process", *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5965–5977.
- [12] D. B. Spry, M. D. Fayer, "Charge redistribution and photoacidity: Neutral versus cationic photoacids", *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084508.
- [13] H. Lossau, A. Kummer, R. Heinecke, F. PollingerDammer, C. Kompa, G. Bieser, T. Jonsson, C. M. Silva, M. M. Yang, D. C. Youvan, M. E. MichelBeyerle, "Time-resolved spectroscopy of wild-type and mutant Green Fluorescent Proteins reveals excited state deprotonation consistent with fluorophore-protein interactions", *Chem. Phys.* **1996**, *213*, 1–16.
- [14] T.-H. Tran-Thi, T. Gustavsson, C. Prayer, S. Pommeret, J. T. Hynes, "Primary ultrafast events preceding the photoinduced proton transfer from pyranine to water", *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *329*, 421–430.
- [15] C. Spies, S. Shomer, B. Finkler, D. Pines, E. Pines, G. Jung, D. Huppert, "Solvent dependence of excited-state proton transfer from pyranine-derived photoacids", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 9104–9114.
- [16] M. Vester, A. Grueter, B. Finkler, R. Becker, G. Jung, "Biexponential photon antibunching: recombination kinetics within the Förster-cycle in DMSO", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 10281–10288.
- [17] T. Kumpulainen, B. Lang, A. Rosspeintner, E. Vauthey, "Ultrafast Elementary Photochemical Processes of Organic Molecules in Liquid Solution", *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 10826–10939.
- [18] B. M. Uzhinov, M. N. Khimich, "Conformational effects in excited state intramolecular proton transfer of organic compounds", *Russ. Chem. Rev.* **2011**, *80*, 553–577.

- [19] I. E. Serdiuk, A. D. Roshal, "Exploring double proton transfer: A review on photochemical features of compounds with two proton-transfer sites", *Dye. Pigment.* **2017**, *138*, 223–244.
- [20] N. Agmon, "Elementary Steps in Excited-State Proton Transfer", *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 13–35.
- [21] C. Spies, B. Finkler, N. Acar, G. Jung, "Solvatochromism of pyranine-derived photoacids", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 19893.
- [22] C. Spies, "Solvent- and Time-dependent Fluorescence of Photoacids based on Pyranine", *Doktorarbeit, Univ. des Saarlandes* **2014**.
- [23] M. Vester, T. Staut, J. Enderlein, G. Jung, "Photon antibunching in a cyclic chemical reaction scheme", *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1149–1154.
- [24] M. Vester, "Antibunching und Protonentransfer: Abstandshaltende Photonen als Instrument chemischer Kinetik", *Doktorarbeit, Univ. des Saarlandes* **2016**.
- [25] O. S. Wolfbeis, E. Furlinger, H. Kroneis, H. Marsoner, "Fluorimetric analysis", *Fresenius' Zeitschrift für Anal. Chemie* **1983**, *314*, 119–124.
- [26] B. Finkler, C. Spies, M. Vester, F. Walte, K. Omlor, I. Riemann, M. Zimmer, F. Stracke, M. Gerhards, G. Jung, "Highly photostable 'super'-photoacids for ultrasensitive fluorescence spectroscopy", *Photochem. Photobiol. Sci.* **2014**, *13*, 548–562.
- [27] I. Presiado, N. Karton-Lifshin, Y. Erez, R. Gepshtein, D. Shabat, D. Huppert, "Ultrafast Proton Transfer of Three Novel Quinone Cyanine Photoacids", *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7353–7363.
- [28] A. V. Popov, E.-A. Gould, M. A. Salvitti, R. Hernandez, K. M. Solntsev, "Diffusional effects on the reversible excited-state proton transfer. From experiments to Brownian dynamics simulations", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 14914–14927.
- [29] R. Simkovitch, N. Karton-Lifshin, S. Shomer, D. Shabat, D. Huppert, "Ultrafast Excited-State Proton Transfer to the Solvent Occurs on a Hundred-Femtosecond Time-Scale", *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 3405–3413.
- [30] R. Simkovitch, K. Akulov, S. Shomer, M. E. Roth, D. Shabat, T. Schwartz, D. Huppert, "Comprehensive Study of Ultrafast Excited-State Proton Transfer in Water and D2O Providing the Missing RO – ...H + Ion-Pair Fingerprint", *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 4425–4443.
- [31] K. Stock, C. Schrieber, S. Lochbrunner, E. Riedle, "Reaction path dependent coherent wavepacket dynamics in excited state intramolecular double proton transfer", *Chem. Phys.* **2008**, *349*, 197–203.
- [32] J. D. Clemmer, B. L. Gilliland, R. A. Bartsch, R. A. Holwerda, "Substituent effects on the electron transfer reactivity of hydroquinones with laccase blue copper", *Biochim. Biophys. Acta - Enzymol.* **1979**, *568*, 307–320.
- [33] T. Liu, M.-M. Liu, X.-W. Zheng, C.-Y. Du, X.-Y. Cui, L. Wang, L.-L. Han, Z.-Y. Yu, "Substituent effects on the redox potentials of dihydroxybenzenes: theoretical and experimental study", *Tetrahedron* **2014**, *70*, 9033–9040.
- [34] D. Maus, "Synthese und Charakterisierung von asymmetrischen Pyrenolderivaten", *Masterarbeit, Univ. des Saarlandes* **2014**.
- [35] B. Finkler, I. Riemann, M. Vester, A. Grüter, F. Stracke, G. Jung, "Monomolecular pyrenol-derivatives as multi-emissive probes for orthogonal reactivities", *Photochem. Photobiol. Sci.* **2016**, *15*, 1544–1557.

- [36] A. Clasen, S. Wenderoth, I. Tavernaro, J. Fleddermann, A. Kraegeloh, G. Jung, "Kinetic and spectroscopic responses of pH-sensitive nanoparticles: Influence of the silica matrix", *RSC Adv.* **2019**, *9*, 35695–35705.
- [37] J. A. Menges, A. Clasen, M. Jourdain, J. Beckmann, C. Hoffmann, J. König, G. Jung, "Surface Preparation for Single-Molecule Chemistry", *Langmuir* **2019**, *35*, 2506–2516.
- [38] J. A. Menges, A. Grandjean, A. Clasen, G. Jung, "Kinetics of Palladium(0)-Allyl Interactions in the Tsuji-Trost Reaction, derived from Single-Molecule Fluorescence Microscopy", *ChemCatChem* **2020**, *12*, 2630–2637.
- [39] C. Tintel, J. Terheijden, J. Lugtenburg, J. Cornelisse, "Photoreduction and photoaddition reactions of pyrenediones", *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2057–2060.
- [40] V. K. La Mer, E. K. Rideal, "The Influence of Hydrogen Concentration on the Auto-Oxidation of Hydroquinone. A Note on the Stability of the Quinhydrone Electrode", *J. Am. Chem. Soc.* **1924**, *46*, 223–231.
- [41] K. László, "Adsorption from aqueous phenol and aniline solutions on activated carbons with different surface chemistry", *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2005**, *265*, 32–39.
- [42] L. J. G. W. van Wilderen, A. T. Messmer, J. Bredenbeck, "Mixed IR/Vis Two-Dimensional Spectroscopy: Chemical Exchange beyond the Vibrational Lifetime and Sub-ensemble Selective Photochemistry", *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53*, 2667–2672.
- [43] L. J. G. W. van Wilderen, J. Bredenbeck, "From Ultrafast Structure Determination to Steering Reactions: Mixed IR/Non-IR Multidimensional Vibrational Spectroscopies", *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 11624–11640.
- [44] K. S. Peters, "A Theory–Experiment Conundrum for Proton Transfer", *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 89–96.
- [45] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, "Superacids", *Science* **1979**, *206*, 13–20.
- [46] M. J. Jorgenson, D. R. Hartter, "A Critical Re-evaluation of the Hammett Acidity Function at Moderate and High Acid Concentrations of Sulfuric Acid. New H_0 Values Based Solely on a Set of Primary Aniline Indicators", *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 878–883.
- [47] T. Förster, "Fluoreszenzspektrum und Wasserstoffionen-konzentration", *Naturwissenschaften* **1949**, *36*, 186–187.
- [48] T. Förster, "Elektrolytische Dissoziation angeregter Moleküle", *Zeitschrift für Elektrochemie* **1950**, *54*, 42–46.
- [49] L. G. Arnaut, S. J. Formosinho, "Excited-state proton transfer reactions I. Fundamentals and intermolecular reactions", *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1993**, *75*, 1–20.
- [50] A. Weller, "Quantitative Untersuchungen der Fluoreszenzwandlung bei Naphtholen", *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **1952**, *56*, 662–668.
- [51] E. Pines, D. Huppert, "Geminate Recombination Proton-Transfer Reactions", *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *126*, 88–91.
- [52] L. N. Silverman, D. B. Spry, S. G. Boxer, M. D. Fayer, "Charge transfer in photoacids observed by Stark spectroscopy", *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10244–10249.
- [53] M. Eigen, "Proton Transfer, Acid-Base Catalysis, and Enzymatic Hydrolysis. Part I: Elementary Processes", *Angew. Chemie Int. Ed.* **1964**, *3*, 1–19.

- [54] A. Weller, "Fast reactions of excited molecules", *Prog. React. Kinet.* **1961**, *1*, 187–214.
- [55] R. Gepshtein, P. Leiderman, L. Genosar, D. Huppert, "Testing the three step excited state proton transfer model by the effect of an excess proton", *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9674–9684.
- [56] T. Kumpulainen, A. Rosspeintner, B. Dereka, E. Vauthey, "Influence of Solvent Relaxation on Ultrafast Excited-State Proton Transfer to Solvent", *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 4516–4521.
- [57] M. Rini, B. Z. Magnes, E. Pines, E. T. J. Nibbering, "Real-time observation of bimodal proton transfer in acid-base pairs in water", *Science* **2003**, *301*, 349–352.
- [58] M. Rini, D. Pines, B. Z. Magnes, E. Pines, E. T. J. Nibbering, "Bimodal proton transfer in acid-base reactions in water", *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 9593–9610.
- [59] O. F. Mohammed, D. Pines, E. T. J. Nibbering, E. Pines, "Base-induced solvent switches in acid-base reactions", *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46*, 1458–1461.
- [60] L. M. Tolbert, J. E. Haubrich, "Photoexcited Proton Transfer from Enhanced Photoacids", *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10593–10600.
- [61] D. Huppert, L. M. Tolbert, S. Linares-Samaniego, "Ultrafast excited-state proton transfer from cyano-substituted 2-naphthols", *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4602–4605.
- [62] Y. Avnir, Y. Barenholz, "PH determination by pyranine: Medium-related artifacts and their correction", *Anal. Biochem.* **2005**, *347*, 34–41.
- [63] M. Prémont-Schwarz, T. Barak, D. Pines, E. T. J. Nibbering, E. Pines, "Ultrafast excited-state proton-transfer reaction of 1-naphthol-3,6- disulfonate and several 5-substituted 1-naphthol derivatives", *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 4594–4603.
- [64] J. Widengren, B. Terry, R. Rigler, "Protonation kinetics of GFP and FITC investigated by FCS - Aspects of the use of fluorescent indicators for measuring pH", *Chem. Phys.* **1999**, *249*, 259–271.
- [65] K. M. Solntsev, D. Huppert, L. M. Tolbert, N. Agmon, "Solvatochromic Shifts of 'Super' Photoacids", *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7981–7982.
- [66] T. H. Tran-Thi, C. Prayer, P. Millié, P. Uznanski, J. T. Hynes, "Substituent and solvent effects on the nature of the transitions of pyrenol and pyranine. Identification of an intermediate in the excited-state proton-transfer reaction", *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2244–2255.
- [67] O. F. Mohammed, J. Dreyer, B. Magnes, E. Pines, E. T. J. Nibbering, "Solvent-Dependent Photoacidity State of Pyranine Monitored by Transient Mid-Infrared Spectroscopy", *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 625–636.
- [68] J. M. Paredes, L. Crovetto, A. Orte, J. M. Alvarez-Pez, E. M. Talavera, "Influence of the solvent on the ground- and excited-state buffer-mediated proton-transfer reactions of a xanthenic dye", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1685–1694.
- [69] A. Melnichuk, R. J. Bartlett, "Gas phase solvatochromic effects of phenol and naphthol photoacids", *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 244303.
- [70] C. Spies, B. Finkler, N. Acar, G. Jung, "Solvatochromism of pyranine-derived photoacids", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 19893–19905.
- [71] E. Lippert, "Spektroskopische Bestimmung des Dipolmoments aromatischer Verbindungen im ersten angeregten Singulettzustand", *Zeitschrift für Elektrochemie* **1957**, *61*, 962–975.
- [72] N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, "Solvent Effects upon Fluorescence Spectra and the Dipolemoments of Excited Molecules", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, *29*, 465–470.

- [73] G. B. Dutt, S. Raman, "Rotational dynamics of coumarins: An experimental test of dielectric friction theories", *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 6702–6713.
- [74] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, "Über Pyridinium-N-phenol-betaine und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln", *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *661*, 1–37.
- [75] C. Reichardt, L. A. Chem, V. C. Reichardt, "Erweiterung der Lösungsmittelpolaritätsskala durch Bestimmung neuer molarer Übergangsenergien (ET-Werte)", *Liebigs Ann. der Chemie* **1971**, *67*, 64–67.
- [76] C. Reichardt, "Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators", *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319–2358.
- [77] M. J. Kamlet, R. W. Taft, "The Solvatochromic Comparison Method. I. The β -Scale Of Solvent Hydrogen-Bond Acceptor (HBA) Basicities", *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 377–383.
- [78] R. W. Taft, M. J. Kamlet, "The Solvatochromic Comparison Method. 2. The α -Scale of Solvent Hydrogen-Bond Donor (HBD) Acidities", *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2886–2894.
- [79] M. J. Kamlet, J. L. Abboud, R. W. Taft, "The Solvatochromic Comparison Method. 6. The π^* Scale of Solvent Polarities¹", *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6027–6038.
- [80] M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft, "Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, π^* , α , and β , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation", *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2877–2887.
- [81] C. Clower, K. M. Solntsev, J. Kowalik, L. M. Tolbert, D. Huppert, "Photochemistry of 'super' photoacids. 3: Excited-state proton transfer from perfluoroalkylsulfonyl-substituted 2-naphthols", *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3114–3122.
- [82] K. M. Solntsev, D. Huppert, N. Agmon, "Solvatochromism of β -naphthol", *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 9599–9606.
- [83] G. Jung, S. Gerharz, A. Schmitt, "Solvent-dependent steady-state fluorescence spectroscopy for searching ESPT-dyes: Solvatochromism of HPTS revisited", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 1416–1426.
- [84] J. Catalán, C. Díaz, V. López, P. Pérez, J. L. G. De Paz, J. G. Rodríguez, "A generalized solvent basicity scale: The solvatochromism of 5-nitroindoline and its homomorph 1-methyl-5-nitroindoline", *Liebigs Ann.* **1996**, 1785–1794.
- [85] J. Catalán, C. Díaz, "A generalized solvent acidity scale: The solvatochromism of o-tert-butylstilbazolium betaine dye and its homomorph o,o'-di-tert-butylstilbazolium betaine dye", *Liebigs Ann.* **1997**, 1941–1949.
- [86] J. Catalán, H. Hopf, "Empirical treatment of the inductive and dispersive components of solute-solvent interactions: The solvent polarizability (SP) scale", *European J. Org. Chem.* **2004**, 4694–4702.
- [87] J. Catalán, "Toward a generalized treatment of the solvent effect based on four empirical scales: Dipolarity (SdP, a new scale), polarizability (SP), acidity (SA), and basicity (SB) of the medium", *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 5951–5960.
- [88] J. R. Lakowicz, "Principles of Fluorescence Spectroscopy", *Springer, New York*, **2010**, 103–124.
- [89] W. Becker, "Fluorescence lifetime imaging by multi-dimensional time correlated single photon counting", *Med. Photonics* **2015**, *27*, 41–61.

- [90] I. Carmeli, D. Huppert, L. M. Tolbert, J. E. Haubrich, "Ultrafast excited-state proton transfer from dicyano-naphthol", *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 109–114.
- [91] S. Y. Egorov, V. F. Kamalov, N. I. Koroteev, A. A. Krasnovsky, B. N. Toleutaev, S. V. Zinukov, "Rise and decay kinetics of photosensitized singlet oxygen luminescence in water. Measurements with nanosecond time-correlated single photon counting technique", *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *163*, 421–424.
- [92] E. D. German, A. M. Kuznetsov, R. R. Dogonadze, "Theory of the kinetic isotope effect in proton transfer reactions in a polar medium", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1980**, *76*, 1128.
- [93] E. D. German, A. M. Kuznetsov, "Dependence of the hydrogen kinetic isotope effect on the reaction free energy", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1981**, *77*, 397.
- [94] D. Borgis, J. T. Hynes, "Curve Crossing Formulation for Proton Transfer Reactions in Solution", *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1118–1128.
- [95] P. M. Kiefer, J. T. Hynes, "Nonlinear Free Energy Relations for Adiabatic Proton Transfer Reactions in a Polar Environment. I. Fixed Proton Donor–Acceptor Separation", *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1834–1849.
- [96] P. M. Kiefer, J. T. Hynes, "Nonlinear Free Energy Relations for Adiabatic Proton Transfer Reactions in a Polar Environment. II. Inclusion of the Hydrogen Bond Vibration", *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1850–1861.
- [97] P. M. Kiefer, J. T. Hynes, "Kinetic Isotope Effects for Nonadiabatic Proton Transfer Reactions in a Polar Environment. 1. Interpretation of Tunneling Kinetic Isotopic Effects", *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 11793–11808.
- [98] R. A. Marcus, "Theoretical relations among rate constants, barriers, and Brønsted slopes of chemical reactions", *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 891–899.
- [99] R. A. Marcus, "Unusual Slopes of Free Energy Plots in Kinetics", *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7224–7225.
- [100] R. a. Marcus, "Electron Transfer Reactions in Chemistry: Theory and Experiment (Nobel Lecture)", *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 599–610.
- [101] K. B. Wiberg, "The Deuterium Isotope Effect", *Chem. Rev.* **1955**, *55*, 713–743.
- [102] F. H. Westheimer, "The Magnitude of the Primary Kinetic Isotope Effect for Compounds of Hydrogen and Deuterium.", *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 265–273.
- [103] J. R. Miller, L. T. Calcaterra, G. L. Closs, "Intramolecular long-distance electron transfer in radical anions. The effects of free energy and solvent on the reaction rates", *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3047–3049.
- [104] C. P. Andrieux, J. Gamby, P. Hapiot, J.-M. Savéant, "Evidence for Inverted Region Behavior in Proton Transfer to Carbanions", *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10119–10124.
- [105] K. S. Peters, A. Cashin, P. Timbers, "Picosecond Dynamics of Nonadiabatic Proton Transfer: A Kinetic Study of Proton Transfer within the Contact Radical Ion Pair of Substituted Benzophenones/ N , N -Dimethylaniline", *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 107–113.
- [106] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, "A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters", *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195.

- [107] S. Kaneko, S. Yotoriyama, H. Koda, S. Tobita, "Excited-state proton transfer to solvent from phenol and cyanophenols in water", *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 3021–3028.
- [108] L. M. Tolbert, J. E. Haubrich, "Photoexcited Proton Transfer from Enhanced Photoacids", *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10593–10600.
- [109] L. M. Tolbert, K. M. Solntsev, "Excited-State Proton Transfer: From Constrained Systems to 'Super' Photoacids to Superfast Proton Transfer †", *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 19–27.
- [110] L. M. Tolbert, J. E. Haubrich, "Enhanced Photoacidities of Cyanonaphthols", *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8163–8165.
- [111] N. Agmon, W. Rettig, C. Groth, "Electronic determinants of photoacidity in cyanonaphthols", *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1089–1096.
- [112] B. Hinkeldey, A. Schmitt, G. Jung, "Comparative photostability studies of BODIPY and fluorescein dyes by using fluorescence correlation spectroscopy", *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 2019–2027.
- [113] J. F. Ireland, P. A. H. Wyatt, "Acid-Base Properties of Electronically Excited States of Organic Molecules", *Adv. Phys. Org. Chem.* **1976**, *12*, 131–221.
- [114] E. Pines, "The Chemistry of Phenols - Part 2", *Wiley*, **2003**, 494–498.
- [115] T. G. Kim, M. R. Topp, "Ultrafast Excited-State Deprotonation and Electron Transfer in Hydroxyquinoline Derivatives", *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10060–10065.
- [116] H. Ihmels, K. Schäfer, "Excited-state acidity of the 8-hydroxyacridinium ion—a water-soluble photoacid", *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, *8*, 309–311.
- [117] K. Schäfer, H. Ihmels, "Ratiometric Detection of Water in Acetonitrile with 9-Hydroxybenzo[b]Quinolizinium as Fluorosolvatochromic Probe", *J. Fluoresc.* **2017**, *27*, 1221–1224.
- [118] R. Simkovitch, S. Shomer, R. Gepshtein, D. Huppert, "How Fast Can a Proton-Transfer Reaction Be beyond the Solvent-Control Limit?", *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 2253–2262.
- [119] D. Huppert, E. Kolodney, "Picosecond proton transfer studies in water-alcohols solutions", *Chem. Phys.* **1981**, *63*, 401–410.
- [120] L. M. Tolbert, L. C. Harvey, R. C. Lum, "Excited-state proton transfer from hydroxyalkylnaphthols", *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13335–13340.
- [121] O. Gajst, L. Pinto da Silva, J. C. G. Esteves da Silva, D. Huppert, "Excited-State Proton Transfer from the Photoacid 2-Naphthol-8-sulfonate to Acetonitrile/Water Mixtures", *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 6166–6175.
- [122] D. Maus, "Synthese von Aminopyrenderivaten", *Bachelorarbeit, Univ. des Saarlandes* **2012**.
- [123] I. Filbrich, "Diazoniumpyrenderivate", *Masterarbeit, Univ. des Saarlandes* **2015**.
- [124] W. Klöpffer, G. Kaufmann, "Absorption and fluorescence spectra of methyl salicylate in the vapor phase", *J. Lumin.* **1979**, *20*, 283–289.
- [125] J. K. Marsh, "XLIX.—Studies in fluorescence spectra. Part II. Phenol and phenolic ether vapours", *J. Chem. Soc., Trans.* **1924**, *125*, 418–423.
- [126] K. Sandros, R. Seip, T. Østvold, M.-L. Pohjonen, J. Koskikallio, "Hydrogen Bonding Effects on the Fluorescence of Methyl Salicylate.", *Acta Chem. Scand.* **1976**, *30a*, 761–763.

- [127] J. Goodman, L. E. Brus, "Proton transfer and tautomerism in an excited state of methyl salicylate", *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7472–7474.
- [128] L. A. Heimbrook, J. E. Kenny, B. E. Kohler, G. W. Scott, "Dual fluorescence excitation spectra of methyl salicylate in a free jet", *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 5201–5203.
- [129] R. Lopez-Delgado, S. Lazare, "Fluorescence properties of methyl salicylate in vapor, liquid, and solution", *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 763–768.
- [130] J. E. Kwon, S. Y. Park, "Advanced Organic Optoelectronic Materials: Harnessing Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Process", *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3615–3642.
- [131] J. Zhao, S. Ji, Y. Chen, H. Guo, P. Yang, "Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT): from principal photophysics to the development of new chromophores and applications in fluorescent molecular probes and luminescent materials", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 8803–8817.
- [132] H. Bulska, "Intramolecular cooperative double proton transfer in [2,2'-bipyridyl]-3,3'-diol", *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *98*, 398–402.
- [133] J. Sepioł, H. Bulska, A. Grabowska, "The dihydroxy derivative of 2,2'-bipyridyl as a new proton-transfer lasing dye", *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *140*, 607–610.
- [134] P. Borowicz, A. Grabowska, R. Wortmann, W. Liptay, "Tautomerization in fluorescent states of bipyridyl-diols", *J. Lumin.* **1992**, *52*, 265–273.
- [135] R. Wortmann, K. Elich, S. Lebus, W. Liptay, P. Borowicz, A. Grabowska, "Electrooptical absorption measurements of phototautomerizing systems: S0 and S1 static polarizabilities of bipyridinediols", *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9724–9730.
- [136] H. Bulska, A. Grabowska, Z. R. Grabowski, "Single and double proton transfer in excited hydroxy derivatives of bipyridyl", *J. Lumin.* **1986**, *35*, 189–197.
- [137] H. Zhang, P. van der Meulen, M. Glasbeek, "Ultrafast single and double proton transfer in photo-excited [2,2'-bipyridyl]-3,3'-diol", *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *253*, 97–102.
- [138] M. Glasbeek, D. Marks, H. Zhang, "Femtosecond studies of double-proton transfer in [2,2'-bipyridyl]-3,3'-diol", *J. Lumin.* **1997**, *72–74*, 832–834.
- [139] D. Marks, P. Proposito, H. Zhang, M. Glasbeek, "Femtosecond laser selective intramolecular double-proton transfer in [2,2'-bipyridyl]-3,3'-diol", *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *289*, 535–540.
- [140] D. Marks, H. Zhang, M. Glasbeek, P. Borowicz, A. Grabowska, "Solvent dependence of (sub)picosecond proton transfer in photo-excited [2,2'-bipyridyl]-3,3'-diol", *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *275*, 370–376.
- [141] Ł. Kaczmarek, B. Nowak, J. Żukowski, P. Borowicz, J. Sepioł, A. Grabowska, "New proton transfer lasing systems—derivatives of 2,2'-bipyridyl. Synthesis and photophysical characteristics", *J. Mol. Struct.* **1991**, *248*, 189–200.
- [142] M. Mohan, M. N. Satyanarayan, D. R. Trivedi, "Photophysics of proton transfer in hydrazides: a combined theoretical and experimental analysis towards OLED device application", *New J. Chem.* **2019**, *43*, 10413–10428.
- [143] H. Bulska, "A new fluorescence standard", *J. Lumin.* **1988**, *39*, 293–299.
- [144] G. Ulrich, F. Nastasi, P. Retailleau, F. Puntoriero, R. Ziessel, S. Campagna, "Luminescent Excited-State Intramolecular Proton-Transfer (ESIPT) Dyes Based on 4-Alkyne-Functionalized [2,2'-Bipyridine]-3,3'-diol Dyes", *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14*, 4381–4392.

- [145] O. K. Abou-Zied, A. T. Al-Hinai, "Caging Effects on the Ground and Excited States of 2,2'-Bipyridine-3,3'-diol Embedded in Cyclodextrins", *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7835–7840.
- [146] O. K. Abou-Zied, "Steady-State and Time-Resolved Spectroscopy of 2,2'-Bipyridine-3,3'-diol in Solvents and Cyclodextrins: Polarity and Nanoconfinement Effects on Tautomerization", *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 1069–1076.
- [147] O. Shimomura, F. H. Johnson, Y. Saiga, "Extraction, Purification and Properties of Aequorin, a Bioluminescent Protein from the Luminous Hydromedusan, *Aequorea*", *J. Cell. Comp. Physiol.* **1962**, *59*, 223–239.
- [148] S. J. Remington, "Green fluorescent protein: A perspective", *Protein Sci.* **2011**, *20*, 1509–1519.
- [149] R. M. Wachter, "Chromogenic Cross-Link Formation in Green Fluorescent Protein", *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 120–127.
- [150] R. M. Wachter, J. L. Watkins, H. Kim, "Mechanistic Diversity of Red Fluorescence Acquisition by GFP-like Proteins", *Biochemistry* **2010**, *49*, 7417–7427.
- [151] M. Chatteraj, B. A. King, G. U. Bublitz, S. G. Boxer, "Ultra-fast excited state dynamics in green fluorescent protein: multiple states and proton transfer.", *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1996**, *93*, 8362–8367.
- [152] B. J. Bevis, B. S. Glick, "Rapidly maturing variants of the *Discosoma* red fluorescent protein (DsRed)", *Nat. Biotechnol.* **2002**, *20*, 83–87.
- [153] T. Nagai, K. Ibata, E. S. Park, M. Kubota, K. Mikoshiba, A. Miyawaki, "A variant of yellow fluorescent protein with fast and efficient maturation for cell-biological applications", *Nat. Biotechnol.* **2002**, *20*, 87–90.
- [154] J. G. Miranda, A. L. Weaver, Y. Qin, J. G. Park, C. I. Stoddard, M. Z. Lin, A. E. Palmer, "New Alternately Colored FRET Sensors for Simultaneous Monitoring of Zn²⁺ in Multiple Cellular Locations", *PLoS One* **2012**, *7*, e49371.
- [155] J. Hyun Bae, M. Rubini, G. Jung, G. Wiegand, M. H. J. Seifert, M. K. Azim, J.-S. Kim, A. Zumbusch, T. A. Holak, L. Moroder, R. Huber, N. Budisa, "Expansion of the Genetic Code Enables Design of a Novel 'Gold' Class of Green Fluorescent Proteins", *J. Mol. Biol.* **2003**, *328*, 1071–1081.
- [156] W. B. Frommer, M. W. Davidson, R. E. Campbell, "Genetically encoded biosensors based on engineered fluorescent proteins", *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2833.
- [157] J. Wiehler, G. Jung, C. Seebacher, A. Zumbusch, B. Steipe, "Mutagenic Stabilization of the Photocycle Intermediate of Green Fluorescent Protein (GFP)", *ChemBioChem* **2003**, *4*, 1164–1171.
- [158] S. P. L. Sørensen, "Über die Messung und Bedeutung der Wasserstoffionen-konzentration bei biologischen Prozessen", *Biochem. Z.* **1912**, 131–200.
- [159] D. Himmel, S. K. Goll, I. Leito, I. Krossing, "A Unified pH Scale for All Phases", *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49*, 6885–6888.
- [160] L. P. Hammett, A. J. Deyrup, "A Series of Simple Basic Indicators. I. The Acidity Functions of Mixtures of Sulfuric and Perchloric Acids with Water", *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 2721–2739.
- [161] L. J. Henderson, "Concerning the Relationship between the Strength of Acids and their Capacity to preserve Neutrality", *Am. J. Physiol. Content* **1908**, *21*, 173–179.
- [162] L. J. Henderson, "The Theory of Neutrality Regulation in the Animal Organism", *Am. J. Physiol. Content* **1908**, *21*, 427–448.

- [163] K. Hasselbalch, "The calculation of blood pH via the partition of carbon dioxide in plasma and oxygen binding of the blood as a function of plasma pH", *Biochem. Z.* **1916**, 112–144.
- [164] H. N. Po, N. M. Senozan, "The Henderson-Hasselbalch Equation: Its History and Limitations", *J. Chem. Educ.* **2001**, 78, 1499–1503.
- [165] J. C. D. Brand, "116. An improved analysis of fuming and concentrated sulphuric acid by water titration", *J. Chem. Soc.* **1946**, 585–588.
- [166] J. C. D. Brand, "206. Aromatic sulphonation. Part I. The ionisation constants of p-nitrotoluene, nitrobenzene, and p-chloronitrobenzene, and the acidity function of oleum", *J. Chem. Soc.* **1950**, 997–1003.
- [167] M. A. Paul, F. A. Long, "H₀ and Related Indicator Acidity Function", *Chem. Rev.* **1957**, 57, 1–45.
- [168] K. Yates, H. Wai, "A Redetermination and Extension of the H₀ Scale of Acidity in Aqueous Perchloric Acid", *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 5408–5413.
- [169] E. E. Suslova, E. N. Ovchenkova, T. N. Lomova, "The Hammett acidity function H₀ in trifluoroacetic acid-dichloromethane mixtures", *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 4325–4327.
- [170] R. J. Gillespie, T. E. Peel, E. A. Robinson, "Hammett acidity function for some super acid systems. I. Systems H₂SO₄-SO₃, H₂SO₄-HSO₃F, H₂SO₄-HSO₃Cl, and H₂SO₄-HB(HSO₄)₄", *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 5083–5087.
- [171] K. N. Bascombe, R. P. Bell, "Acidity functions of some aqueous acids", *J. Chem. Soc.* **1959**, 1096.
- [172] C. D. Johnson, A. R. Katritzky, S. A. Shapiro, "Temperature variation of the H₀ acidity function in aqueous sulfuric acid solution", *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 6654–6662.
- [173] R. A. Cox, K. Yates, "Acidity functions: an update", *Can. J. Chem.* **1983**, 61, 2225–2243.
- [174] D. Maus, A. Grandjean, G. Jung, "Toward Magic Photoacids: Proton Transfer in Concentrated Sulfuric Acid", *J. Phys. Chem. A* **2018**, 122, 9025–9030.
- [175] A. Kütt, T. Rodima, J. Saame, E. Raamat, V. Mäemets, I. Kaljurand, I. A. Koppel, R. Y. Garlyauskayte, Y. L. Yagupolskii, L. M. Yagupolskii, E. Bernhardt, H. Willner, I. Leito, "Equilibrium Acidities of Superacids", *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 391–395.
- [176] F. G. Bordwell, "Equilibrium acidities in dimethyl sulfoxide solution", *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 456–463.
- [177] M. Mandel, "A Generalization of the Concept of Acid-Strength and Acidity", *Nature* **1955**, 176, 792–793.
- [178] V. Radtke, D. Himmel, K. Pütz, S. K. Goll, I. Krossing, "The protoelectric potential map (PPM): An absolute two-dimensional chemical potential scale for a global understanding of chemistry", *Chem. - A Eur. J.* **2014**, 20, 4194–4211.
- [179] D. Himmel, V. Radtke, B. Butschke, I. Krossing, "Basic Remarks on Acidity", *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, 57, 4386–4411.
- [180] N. F. Hall, J. B. Conant, "A study of superacid solutions. I. The use of the chloranil electrode in glacial acetic acid and the strength of certain weak bases", *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 49, 3047–3061.
- [181] J. B. Conant, N. F. Hall, "A study of superacid solutions. II. A chemical investigation of the hydrogen-ion activity of acetic acid solutions", *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 49, 3062–3070.

- [182] R. J. Gillespie, K. C. Moss, "The hydrogen fluoride solvent system. Part I. Solutions of antimony pentafluoride and antimony tetrafluoride monofluorosulphate", *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* **1966**, 53, 1170.
- [183] R. J. Gillespie, K. C. Malhotra, "The disulphuric acid solvent system. Part I. Cryoscopic and conductimetric measurements on the system H₂SO₄ –SO₃ and solutions of some metal sulphates", *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1994–2001.
- [184] R. J. Gillespie, "Fluorosulfuric acid and related superacid media", *Acc. Chem. Res.* **1968**, 1, 202–209.
- [185] R. J. Gillespie, T. E. Peel, "Hammett acidity function for some superacid systems. II. Systems sulfuric acid-[fsa], potassium fluorosulfate-[fsa], [fsa]-sulfur trioxide, [fsa]-arsenic pentafluoride, [fsa]-antimony pentafluoride and [fsa]-antimony pentafluoride-sulfur trioxide", *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5173–5178.
- [186] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, A. Molnar, "Superacid Chemistry", *Wiley*, **2009**, 1–11.
- [187] G. A. Olah, W. S. Tolgyesi, R. E. A. Dear, "Friedel-Crafts Isomerization. II. 1 Aluminum Chloride-Catalyzed Isomerization of Chlorofluorobenzenes and Dichlorobenzenes. The Effect of Aluminum Chloride on Difluorobenzenes", *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3449–3455.
- [188] G. A. Olah, W. S. Tolgyesi, "Non-classical cyclohexyl carbonium ion", *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 5031–5032.
- [189] G. A. Olah, M. B. Comisarow, C. A. Cupas, C. U. Pittman, "Stable Carbonium Ions. XIII. 1 Generation of Stable Alkyl, Alkylaryl, and Cycloalkyl Carbonium Ions from Alcohols in Fluorosulfonic Acid and Antimony Pentafluoride", *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2997–2998.
- [190] G. A. Olah, S. J. Kuhn, W. S. Tolgyesi, E. B. Baker, "Stable Carbonium Ions. II. 1a Oxocarbenium 1b (Acylium) Tetrafluoroborates, Hexafluorophosphates, Hexafluoroantimonates and Hexafluoroarsenates. Structure and Chemical Reactivity of Acyl Fluoride: Lewis Acid Fluoride Complexes 1c", *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 2733–2740.
- [191] G. A. Olah, "My Search for Carbocations and Their Role in Chemistry(Nobel Lecture)", *Angew. Chemie Int. Ed.* **1995**, 34, 1393–1405.
- [192] R. L. Anderson, S. Davis, "An organic phosphorus assay which avoids the use of hazardous perchloric acid", *Clin. Chim. Acta* **1982**, 121, 111–116.
- [193] E. A. Robinson, "CHARACTERISTIC VIBRATIONS OF THE SULPHURYL GROUP", *Can. J. Chem.* **1961**, 39, 247–255.
- [194] R. D. Howells, J. D. Mc Cown, "Trifluoromethanesulfonic acid and derivatives", *Chem. Rev.* **1977**, 77, 69–92.
- [195] D. G. Russell, J. B. Senior, "Studies on Trifluoromethanesulfonic Acid. Part I. Trifluoromethanesulfonic Acid as a Weak Acid of the Sulfuric Acid Solvent System", *Can. J. Chem.* **1974**, 52, 2975–2977.
- [196] R. J. Gillespie, "500. Cryoscopic measurements in sulphuric acid. Part IV. Reactions of ionised sulphates in sulphuric oleum. Self-ionisation equilibria in sulphuric acid, and ionic equilibria in oleum. The polysulphuric acids", *J. Chem. Soc.* **1950**, 1, 2516.
- [197] J. Sommer, P. Rimmelin, T. Drakenberg, "Dynamic nuclear magnetic resonance. An alternative method for acidity measurements. Application to superacids", *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2671–2672.

- [198] J. Sommer, S. Schwartz, P. Rimmelin, P. Canivet, "Relative acidity of superacids: hydrofluoric acid:antimony pentafluoride compared with fluorosulfuric acid:antimony pentafluoride", *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2576–2577.
- [199] K. Tanabe, "Solid Acids and Bases, Their Catalytic Properties", *Academic Press, Inc., New York*, **1970**.
- [200] K. Tanabe, T. Sumiyoshi, K. Shibata, T. Kiyoura, J. Kitagawa, "A New Hypothesis Regarding the Surface Acidity of Binary Metal Oxides", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 1064–1066.
- [201] K. Arata, K. Tanabe, "Isomerization of Cyclohexene Oxide over Solid Acids and Bases", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 299–303.
- [202] G. A. Olah, J. Kaspi, J. Bukala, "Heterogeneous catalysis by solid superacids. 3. Alkylation of benzene and transalkylation of alkylbenzenes over graphite-intercalated Lewis acid halide and perfluorinated resin sulfonic acid (Nafion-H) catalysts", *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 4187–4191.
- [203] L. . Rodriguez, J. Alcaraz, M. Hernandez, M. Dufaux, Y. Ben Taârit, M. Vrinat, "Fluorinated alumina: characterization of acid sites and relationship between acidity and activity in benzene alkylation", *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, *189*, 53–61.
- [204] T. Yamato, C. Hideshima, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, "Solid superacid-catalyzed organic synthesis. 4. Perfluorinated resinsulfonic acid (Nafion-H) catalyzed Friedel-Crafts benzoylation of benzene and substituted benzenes", *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2089–2091.
- [205] C. Mirodatos, D. Barthomeuf, "Superacid sites in zeolites", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 39.
- [206] J. Sommer, M. Hachoumy, F. Garin, D. Barthomeuf, "Zeolite Y-Catalyzed versus Superacid-Catalyzed Protium-Deuterium Exchange in Alkanes", *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5491–5492.
- [207] K. Arata, "Preparation of superacids by metal oxides for reactions of butanes and pentanes", *Appl. Catal. A Gen.* **1996**, *146*, 3–32.
- [208] K. Arata, H. Nakamura, M. Shouji, "Friedel–Crafts acylation of toluene catalyzed by solid superacids", *Appl. Catal. A Gen.* **2000**, *197*, 213–219.
- [209] X. Wang, L. Feng, L. Zhang, "Reversible 'off-on' fluorescent probe for anions based on a facile two-component ensemble", *Dye. Pigment.* **2013**, *97*, 318–323.
- [210] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, "Palladium(0)-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Alkoxydiboron with Haloarenes: A Direct Procedure for Arylboronic Esters", *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508–7510.
- [211] J. Bacon, R. J. Gillespie, J. W. Quail, "Quadrupole Relaxation for a Spin $I = 3/2$ ", *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 3063–3069.
- [212] J. Bacon, R. J. Gillespie, J. S. Hartman, U. R. K. Rao, "N.M.R. studies of liquid boron trifluoride", *Mol. Phys.* **1970**, *18*, 561–570.
- [213] B. Wrackmeyer, "Carbon-13 NMR Spectroscopy of Boron Compounds", *Prog. NMR Spectrosc.* **1979**, *12*, 227–259.
- [214] D.-S. Chen, J.-M. Huang, "A mild and highly efficient conversion of arylboronic acids into phenols oxidized by m-CPBA", *Synlett* **2013**, *24*, 499–501.
- [215] E. Tietze, O. Bayer, "Die Sulfosäuren des Pyrens und ihre Abkömmlinge", *Justus Liebig's Ann. der Chemie* **1939**, *540*, 189–210.

- [216] H. Vollmann, H. Becker, M. Corell, H. Streeck, "Beiträge zur Kenntnis des Pyrens und seiner Derivate", *Justus Liebig's Ann. der Chemie* **1937**, 531, 1–159.
- [217] G. Vigh, R. T. Estrada, "Solid Phase Fluorescence Labeling Reagents and Uses Thereof", **2018**, US Patent 9,896,522.
- [218] B. Finkler, "Synthese ratiometrischer Fluoreszenzfarbstoffe zur enzymatischen Spaltung", *Diplomarbeit, Univ. des Saarlandes* **2011**.
- [219] C. Li, E. Lobkovsky, J. A. Porco, "Total Synthesis of (+)-Torreyanic Acid", *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10484–10485.
- [220] D. G. Melillo, R. D. Larsen, D. J. Mathre, W. F. Shukis, A. W. Wood, J. R. Colletuori, "Practical Enantioselective Synthesis of a Homotyrosine Derivative and", *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 5143–5150.
- [221] S. Yekta, L. B. Krasnova, B. Mariampillai, C. J. Picard, G. Chen, S. Pandiaraju, A. K. Yudin, "Preparation and catalytic applications of partially fluorinated binaphthol ligands", *J. Fluor. Chem.* **2004**, 125, 517–525.
- [222] K. Cesarz, W. Pritzeow, C. Uhlig, V. Voerckel, "Gaschromatographic Analysis of Aromatic Sulphonic Acids. The Sulphonation of Aromatic Hydrocarbons and Related Compounds", *J. für Prakt. Chemie* **1989**, 331, 1011–1013.
- [223] W. Tang, S. Keshipeddy, Y. Zhang, X. Wei, J. Savoie, N. D. Patel, N. K. Yee, C. H. Senanayake, "Efficient Monophosphorus Ligands for Palladium-Catalyzed Miyaura Borylation", *Org. Lett.* **2011**, 13, 1366–1369.
- [224] N. Seul, "Synthese von Dihydroxypyrenderivaten", *Bachelorarbeit, Univ. des Saarlandes* **2017**.
- [225] P. R. Brooks, M. C. Wirtz, M. G. Vetelino, D. M. Rescek, G. F. Woodworth, B. P. Morgan, J. W. Coe, "Boron Trichloride/Tetra-*n*-Butylammonium Iodide: A Mild, Selective Combination Reagent for the Cleavage of Primary Alkyl Aryl Ethers", *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 9719–9721.
- [226] W.-C. Sun, K. R. Gee, D. H. Klaubert, R. P. Haugland, "Synthesis of Fluorinated Fluoresceins", *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 6469–6475.
- [227] Y. Zhou, F. Wang, Y. Kim, S.-J. Kim, J. Yoon, "Cu²⁺-Selective Ratiometric and 'Off-On' Sensor Based on the Rhodamine Derivative Bearing Pyrene Group", *Org. Lett.* **2009**, 11, 4442–4445.
- [228] C. G. Frost, J. P. Hartley, D. Griffin, "Catalytic Arylation of Sulfonyl Chlorides: A Practical Synthesis of Sulfonamides", *Synlett* **2002**, 11, 1928–1930.
- [229] R. K. Sehgal, S. Kumar, "A SIMPLE PREPARATION OF 1-HYDROXYPYRENE", *Org. Prep. Proced. Int.* **1989**, 21, 223–225.
- [230] H. R. Kermis, Y. Kostov, G. Rao, "Rapid method for the preparation of a robust optical pH sensor", *Analyst* **2003**, 128, 1181–1186.
- [231] H. Yin, H. Li, G. Xia, C. Ruan, Y. Shi, H. Wang, M. Jin, D. Ding, "A novel non-fluorescent excited state intramolecular proton transfer phenomenon induced by intramolecular hydrogen bonds: an experimental and theoretical investigation", *Sci. Rep.* **2016**, 6, 19774.
- [232] C. Sotiriou-Leventis, Z. Mao, "A facile synthesis of 2,7-diazapyrene" **2000**, 1665–1667.
- [233] S. Von Niementowski, "Derivate des Biphenyls", *Eur. J. Inorg. Chem.* **1901**, 34, 3325–3337.
- [234] T. F. Macrae, S. Horwood Tucker, "The dicarbazyls. Part IV. Synthesis of 1,1'-dicarbazyl", *J. Chem. Soc.* **1933**, 1520–1523.

- [235] J. W. Cook, W. H. S. Thomson, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Part XXXI. Some Nitrogenous Analogues of Chrysene, Pyrene and 3,4-Benzphenanthrene", *J. Chem. Soc.* **1945**, 395–399.
- [236] R. F. Robbins, "Some derivatives of 4,9-diazapyrene", *J. Chem. Soc.* **1960**, 2553–2556.
- [237] C. C. Scarborough, B. V. Popp, I. A. Guzei, S. S. Stahl, "Development of 7-membered N-heterocyclic carbene ligands for transition metals", *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6143–6155.
- [238] H. Klaasen, L. Liu, H.-Y. Gao, L. Viergutz, P. A. Held, T. Knecht, X. Meng, M. C. Börner, D. Barton, S. Amirjalayer, J. Neugebauer, A. Studer, H. Fuchs, "Intermolecular coupling and intramolecular cyclization of aryl nitriles on Au(111)", *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 11611–11614.
- [239] W. Fischer, A.-L. Simon, "Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie", *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1960**, *306*, 1–12.
- [240] C. E. Coburn, D. K. Anderson, J. S. Swenton, "Convenient AB-Ring Segments for Anthracycline Synthesis via Bishydroxylation of 2-Ethyl-5,8-dimethoxy-7-bromo-1-tetralone", *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1455–1461.
- [241] B. Finkler, "Synthese und Charakterisierung von „Super“-Photosäuren auf Pyrenolbasis zur Verwendung als vielseitige Werkzeuge in Chemie und Biowissenschaften", *Doktorarbeit, Univ. des Saarlandes* **2017**.
- [242] T. Oberhauser, "A New Bromination Method for Phenols and Anisoles: NBS/HBF₄·Et₂O in CH₃CN", *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4504–4506.
- [243] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, "The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Phenylboronic Acid with Haloarenes in the Presence of Bases", *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513–519.
- [244] S. H. Cho, J. Yoon, S. Chang, "Intramolecular oxidative C-N bond formation for the synthesis of carbazoles: Comparison of reactivity between the copper-catalyzed and metal-free conditions", *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5996–6005.
- [245] H. Baba, A. Nakajima, M. Aoi, K. Chihara, "Fluorescence from the Second Excited Singlet State and Radiationless Processes in Pyrene Vapor", *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 2433–2438.
- [246] P. A. Geldorf, R. P. H. Rettschnick, "Vibronic Coupling and Radiative Transitions", *Chem. Phys. Lett.* **1971**, *10*, 549–558.
- [247] C. M. Jones, S. A. Asher, "Ultraviolet resonance Raman study of the pyrene S₄, S₃, and S₂ excited electronic states", *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2649–2661.
- [248] D. S. Karpovich, G. J. Blanchard, "Relating the Polarity-Dependent Fluorescence Response of Pyrene to Vibronic Coupling. Achieving a Fundamental Understanding of the py Polarity Scale", *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3951–3958.
- [249] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, "Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules", *University Science Books*, **2010**.
- [250] T. Förster, "Excimers", *Angew. Chemie Int. Ed.* **1969**, *8*, 333–343.
- [251] V. Kiefer, "Spektroskopische Untersuchungen des 4,9-Diazapyrens", *Bachelorarbeit, Univ. des Saarlandes* **2018**.
- [252] A. Nakajima, "Fluorescence Lifetime of Pyrene in Different Solvents", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 2602–2604.
- [253] E. Freisinger, "Spectroscopic characterization of a fruit-specific metallothionein:", *Inorganica Chim. Acta* **2007**, *360*, 369–380.

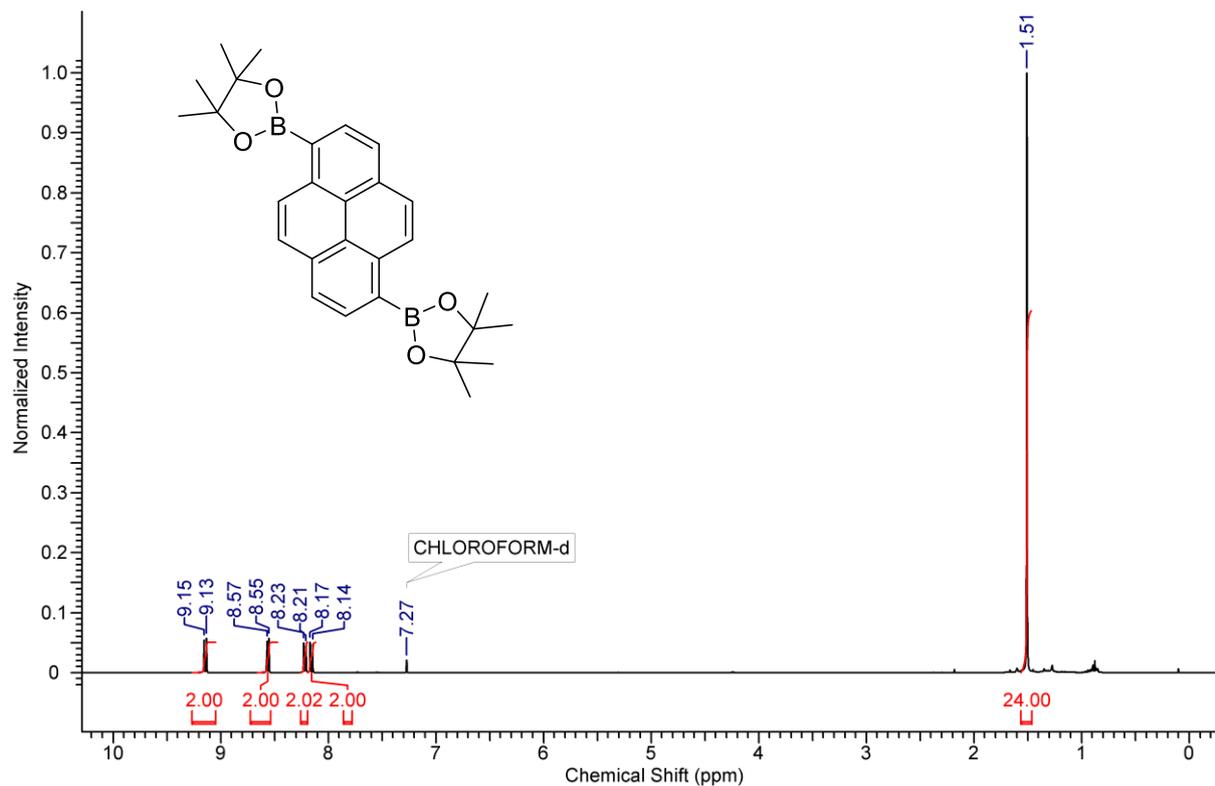
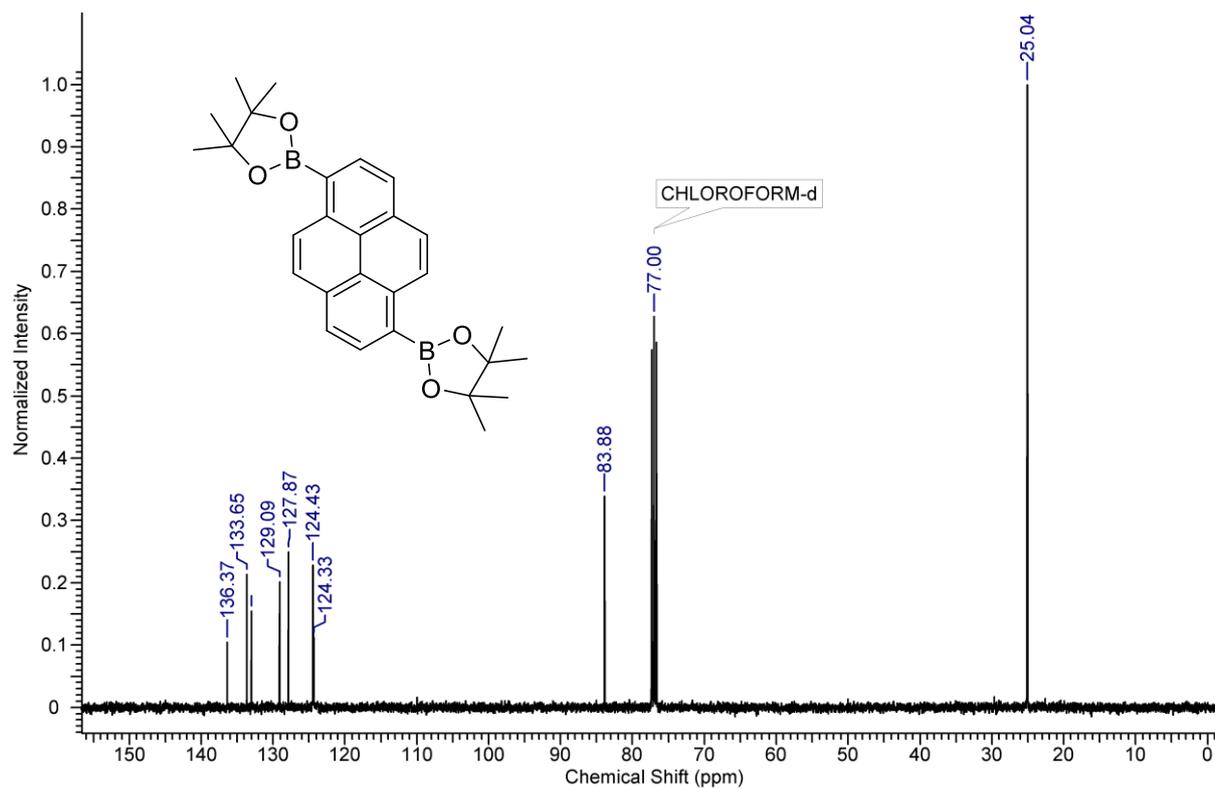
- [254] V. Kiefer, "Spektroskopische Untersuchungen" **2018**.
- [255] H. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, "4-Dialkylaminopyridines as Highly Active Acylation Catalysts", *Angew. Chemie - Int. Ed.* **1978**, *17*, 569–583.
- [256] B. Neises, W. Steglich, "Einfaches Verfahren zur Veresterung von Carbonsäuren", *Angew. Chemie* **1978**, *90*, 556–557.
- [257] J. Merz, J. Fink, A. Friedrich, I. Krummenacher, H. H. Al Mamari, S. Lorenzen, M. Haehnel, A. Eichhorn, M. Moos, M. Holzapfel, H. Braunschweig, C. Lambert, A. Steffen, L. Ji, T. B. Marder, "Pyrene Molecular Orbital Shuffle-Controlling Excited State and Redox Properties by Changing the Nature of the Frontier Orbitals", *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 13164–13180.
- [258] M. Lukeman, M.-D. Burns, P. Wan, "Excited state intramolecular proton transfer in 1-hydroxypyrene", *Can. J. Chem.* **2011**, *89*, 433–440.
- [259] M. K. Singh, H. Pal, A. C. Bhasikuttan, A. V. Sapre, "Dual Solvatochromism of Neutral Red", *Photochem. Photobiol.* **1998**, *68*, 32–38.
- [260] F. H. Rhodes, C. B. Barbour, "The Viscosities of Mixtures of Sulfuric Acid and Water", *Ind. Eng. Chem.* **1923**, *15*, 850–852.
- [261] L. H. Brickwedde, "Properties of Aqueous Solutions of Perchloric Acid", *Natl. Bur. Stand* **1949**, *42*, 309–329.
- [262] A. V. Hill, "The possible effects of the aggregation of the molecules of haemoglobin on its dissociation curves.", *J. Physiol.* **1910**, *40*, I–VII.
- [263] C. R. Cantor, P. R. Schimmel, "Biophysical Chemistry Part III: The behavior of biological macromolecules", *W. H. Freeman And Company, San Francisco*, **1980**.
- [264] J. N. Weiss, "The Hill equation revisited: uses and misuses", *FASEB J.* **1997**, *11*, 835–841.
- [265] M. Machuqueiro, A. M. Baptista, "Acidic range titration of HEWL using a constant-pH molecular dynamics method", *Proteins* **2008**, *72*, 289–298.
- [266] A. Onufriev, D. A. Case, G. M. Ullmann, "New Concepts A Novel View of pH Titration in Biomolecules", *Biochemistry* **2001**, *40*, 3413–3419.
- [267] G. Zundel, H. Metzger, "Energiebänder der tunneldenden Überschuss-Protonen in flüssigen Säuren. Eine IR-spektroskopische Untersuchung der Natur der Gruppierungen H₅O₂⁺.", *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1968**, *58*, 225–245.
- [268] A. Einstein, "Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen", *Ann. Phys.* **1905**, *322*, 549–560.
- [269] T. F. Young, G. E. Walrafen, "Raman spectra of concentrated aqueous solutions of sulphuric acid", *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 34–39.
- [270] K. Tomikawa, H. Kanno, "Raman Study of Sulfuric Acid at Low Temperatures", *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6082–6088.
- [271] P. A. H. Wyatt, "The constitution of 80–100% aqueous sulphuric acid: a case of overlapping equilibria", *Trans. Faraday Soc.* **1960**, *56*, 490–497.
- [272] P. Leiderman, R. Gepshtein, A. Uritski, L. Genosar, D. Huppert, "Effect of Electrolytes on the Excited-State Proton Transfer and Geminate Recombination", *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5573–5584.

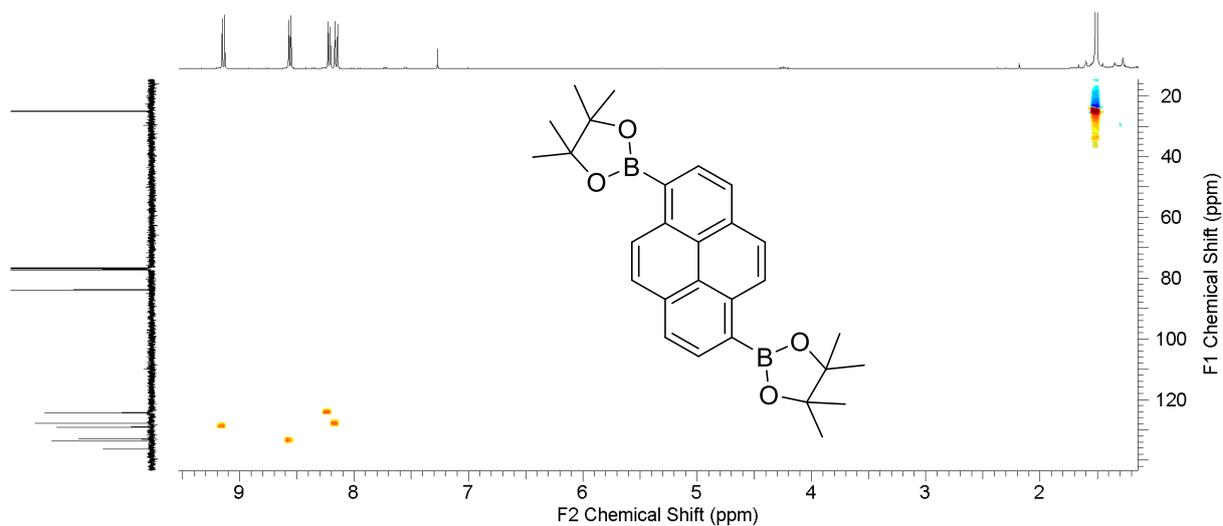
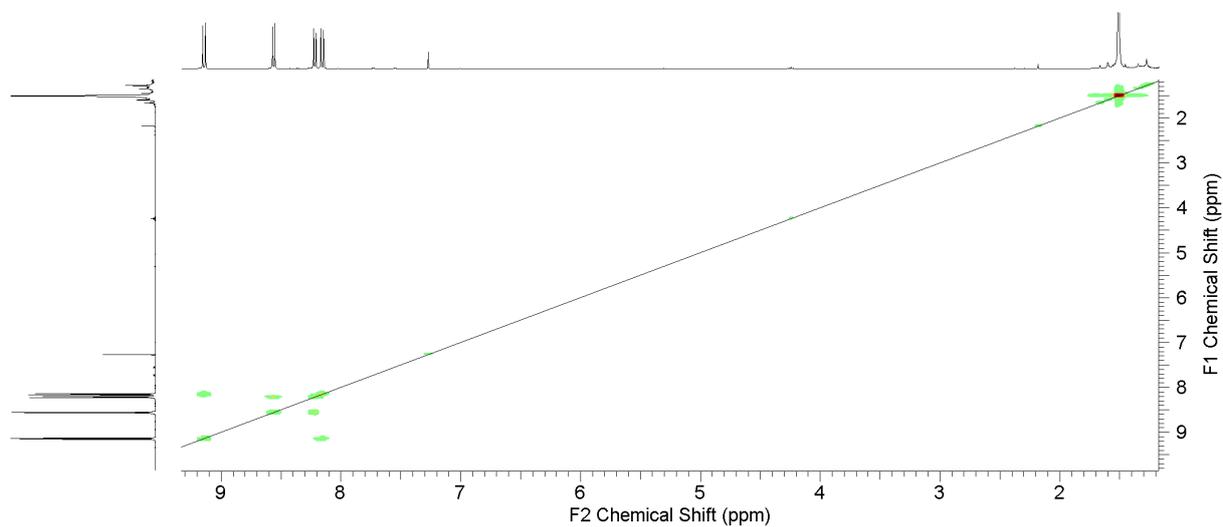
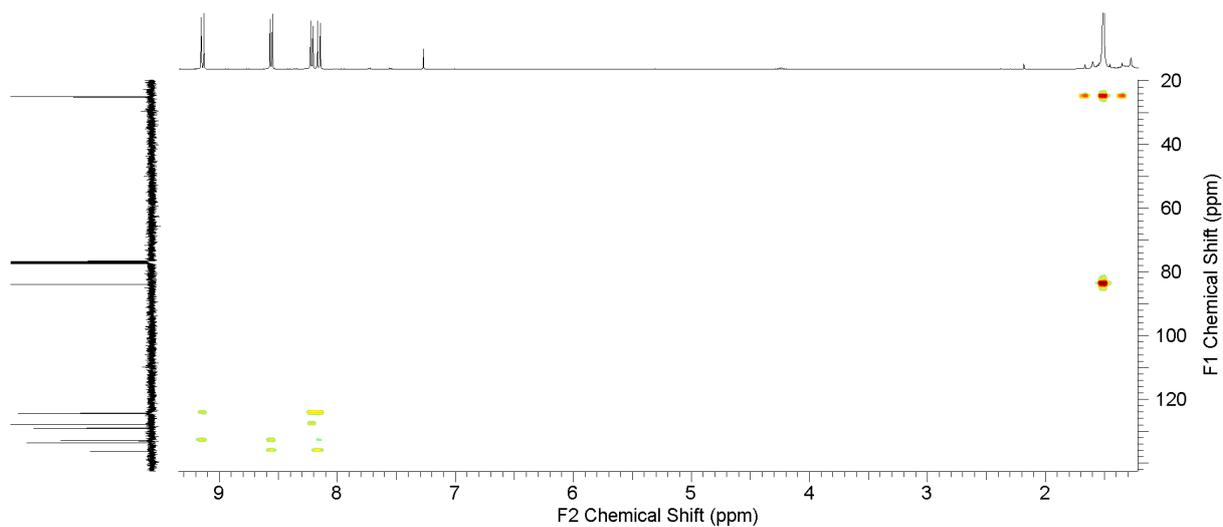
- [273] M. Namazian, M. Zakery, M. R. Noorbala, M. L. Coote, "Accurate calculation of the pKa of trifluoroacetic acid using high-level ab initio calculations", *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *451*, 163–168.
- [274] A. L. Henne, C. J. Fox, "Ionization Constants of Fluorinated Acids", *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2323–2325.
- [275] S. Rayne, K. Forest, "Theoretical studies on the pKa values of perfluoroalkyl carboxylic acids", *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2010**, *949*, 60–69.
- [276] S. Gallardo-Fuentes, R. Contreras, M. Isaacs, J. Honores, D. Quezada, E. Landaeta, R. Ormazábal-Toledo, "On the mechanism of CO₂ electro-cycloaddition to propylene oxides", *J. CO₂ Util.* **2016**, *16*, 114–120.
- [277] S. Brownstein, A. E. Stillman, "Proton Resonance Shifts of Acids in Liquid Sulfur Dioxide", *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 2061–2062.
- [278] R. A. Robinson, R. G. Bates, "Dissociation constant of hydrochloric acid from partial vapor pressures over hydrogen chloride-lithium chloride solutions", *Anal. Chem.* **1971**, *43*, 969–970.
- [279] P. C. Markunas, J. A. Riddick, "Titrimetry in Glacial Acetic Acid. Scope of Method", *Anal. Chem.* **1951**, *23*, 337–339.
- [280] D. Roy, R. Karmakar, S. K. Mondal, K. Sahu, K. Bhattacharyya, "Excited state proton transfer from pyranine to acetate in a CTAB micelle", *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *399*, 147–151.
- [281] S. K. Mondal, K. Sahu, S. Ghosh, P. Sen, K. Bhattacharyya, "Excited-state proton transfer from pyranine to acetate in γ -cyclodextrin and hydroxypropyl γ -cyclodextrin", *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13646–13652.
- [282] S. Hoshino, H. Hosoya, S. Nagakura, "Ultraviolet, infrared and raman spectra of protonated carboxylic acids", *Can. J. Chem.* **1966**, *44*, 1961–1965.
- [283] G. E. Douberly, A. M. Ricks, B. W. Ticknor, M. A. Duncan, "The structure of protonated acetone and its dimer: infrared photodissociation spectroscopy from 800 to 4000 cm⁻¹", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 77–79.
- [284] A. V Kotov, V. A. Zarinskii, V. M. Bokina, "Mechanism of the interaction of concentrated sulfuric acid and glacial acetic acid", *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1969**, *18*, 1217–1219.
- [285] R. Stewart, K. Yates, "The Position of Protonation of the Carboxyl Group", *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4059–4061.
- [286] R. Stewart, K. Yates, "The Protonation of the Carbonyl Group: I. The Basicity of Substituted Acetophenones 1", *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 6355–6359.
- [287] K. Yates, R. Stewart, "Protonation of the carbonyl group: II. The basicities of substituted benzaldehydes", *Can. J. Chem.* **1959**, *37*, 664–671.
- [288] R. Stewart, M. R. Granger, "The basicities of ortho-substituted benzaldehydes", *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 2508–2515.
- [289] R. Stewart, M. R. Granger, R. B. Moodie, L. J. Muenster, "The protonation of the carbonyl group: III. Diaryl ketones", *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 1065–1070.
- [290] G. A. Olah, A. M. White, D. H. O'Brien, "Protonated heteroaliphatic compounds", *Chem. Rev.* **1970**, *70*, 561–591.
- [291] E. Anslyn, D. Dougherty, "Modern Physical Organic Chemistry", *University Science Books*, **2006**, 281.

- [292] I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, "Protonation constants of very weak uncharged bases in acetonitrile", *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8539–8546.
- [293] F. Cataldo, "Synthesis of ketonic resins from self-polymerization of acetone", *Angew. Makromol. Chemie* **1996**, *236*, 1–19.
- [294] D. S. Noyce, W. A. Pryor, "Carbonyl Reactions. I. Kinetics and Mechanism of the Acid-catalyzed Aldol Condensation of Benzaldehyde and Acetophenone", *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1397–1401.
- [295] H. D. Zook, W. E. Smith, J. L. Greene, "Rearrangement of Ketones in Acid Media ¹", *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 4436–4439.
- [296] E. M. Arnett, R. P. Quirk, J. W. Larsen, "Weak Bases in Strong Acids. IV.1 Basicity Scale for Carbonyl Compounds Based on Heats of Ionization in Fluorosulfuric Acid", *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3977–3984.
- [297] R. E. Brown, L. A. Singer, J. H. Parks, "Prompt and delayed fluorescence from benzophenone", *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *14*, 193–195.
- [298] S. M. Chackalackal, F. E. Stafford, "Infrared Spectra of Methane-, Fluoro-, and Chlorosulfonic Acids", *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4815–4819.
- [299] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", *Thieme, Stuttgart*, **2005**, 48–50.
- [300] N. Sundaraganesan, S. Ilakiamani, B. Dominic Joshua, "FT-Raman and FT-IR spectra, ab initio and density functional studies of 2-amino-4,5-difluorobenzoic acid", *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2007**, *67*, 287–297.
- [301] E. Hasegawa, S. Takizawa, T. Seida, A. Yamaguchi, N. Yamaguchi, N. Chiba, T. Takahashi, H. Ikeda, K. Akiyama, "Photoinduced electron-transfer systems consisting of electron-donating pyrenes or anthracenes and benzimidazolines for reductive transformation of carbonyl compounds", *Tetrahedron* **2006**, *62*, 6581–6588.
- [302] M. Scholz, C. Hoffmann, J. R. Klein, M. Wirtz, G. Jung, K. Oum, "Exploring Differences in Excited-State Properties of Styryl-BODIPY Chromophores upon Change from α - to β -Substitution", *Zeitschrift für Phys. Chemie* **2019**, DOI 10.1515/zpch-2019-1374.
- [303] T. Oishi, K. Kamata, Y. Ban, "Activation of weak organic bases: the alkylation of NN-disubstituted sulphonamides", *J. Chem. Soc. D Chem. Commun.* **1970**, 777.
- [304] N. Ueda, Y. Sakata, S. Misumi, "Synthesis of 1,3,6,8-Tetrakis(dimethylamino)pyrene Having Low Oxidation Potential", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 3289–3290.
- [305] Q. Chen, F. Gao, H. Tang, M. Yao, Q. Zhao, Y. Shi, Y. Dang, C. Cao, "Sonogashira Cross-Coupling of Aryltrimethylammonium Salts", *ACS Catal.* **2019**, *9*, 3730–3736.
- [306] J. P. Guthrie, "Hydrolysis of esters of oxy acids: p K a values for strong acids; Brønsted relationship for attack of water at methyl; free energies of hydrolysis of esters of oxy acids; and a linear relationship between free energy of hydrolysis and p K a holding over a", *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 2342–2354.
- [307] J. Eichler, H. J. Eichler, "Laser: Bauformen, Strahlführung, Anwendungen", *Springer, Heidelberg*, **2010**, 345–349.
- [308] J. Bredenbeck, P. Hamm, "Versatile small volume closed-cycle flow cell system for transient spectroscopy at high repetition rates", *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, *74*, 3188–3189.

- [309] J. Bredenbeck, J. Helbing, A. Sieg, T. Schrada, W. Zinth, C. Renner, R. Behrendt, L. Moroder, J. Wachtveitl, P. Hamm, "Picosecond conformational transition of a cyclic peptide observed by infrared spectroscopy", *IEEE*, **2003**, 171.
- [310] T. F. Deutsch, "Absorption coefficient of infrared laser window materials", *J. Phys. Chem. Solids* **1973**, *34*, 2091–2104.
- [311] M. E. Thomas, S. K. Andersson, R. M. Sova, R. I. Joseph, "Frequency and temperature dependence of the refractive index of sapphire", *Infrared Phys. Technol.* **1998**, *39*, 235–249.
- [312] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, "Principles of Instrumental Analysis", *Cengage Learning*, **2018**, 412–416.

Anhang

Abbildung 130. ¹H-NMR Spektrum (400 MHz) von 1 in Chloroform-d.Abbildung 131. ¹³C-NMR Spektrum (100 MHz) von 1 in Chloroform-d.

Abbildung 132. C-H-COSY Spektrum von **1** in Chloroform-d.Abbildung 133. H-H-COSY Spektrum von **1** in Chloroform-d.Abbildung 134. HMBC Spektrum von **1** in Chloroform-d.

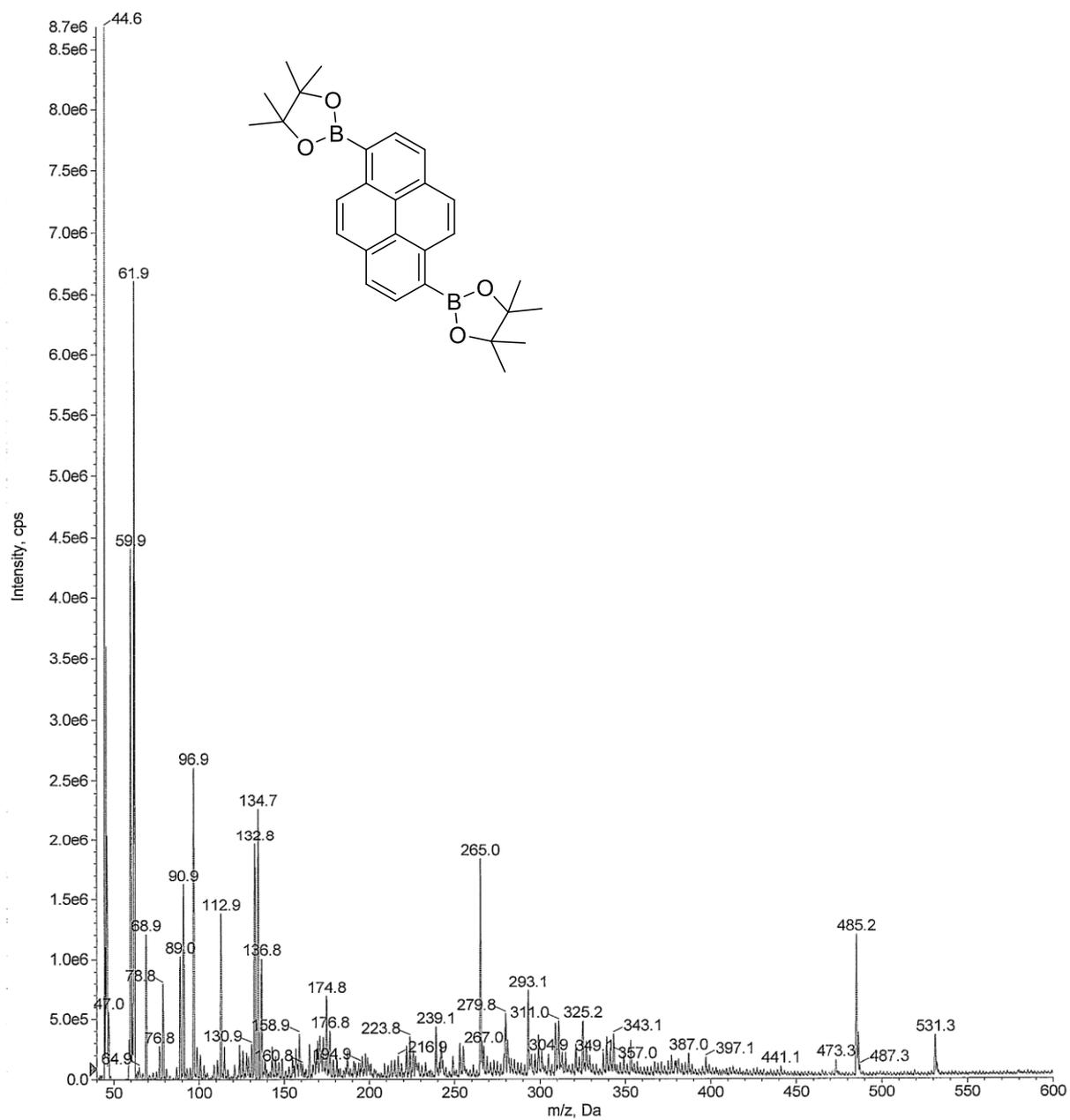
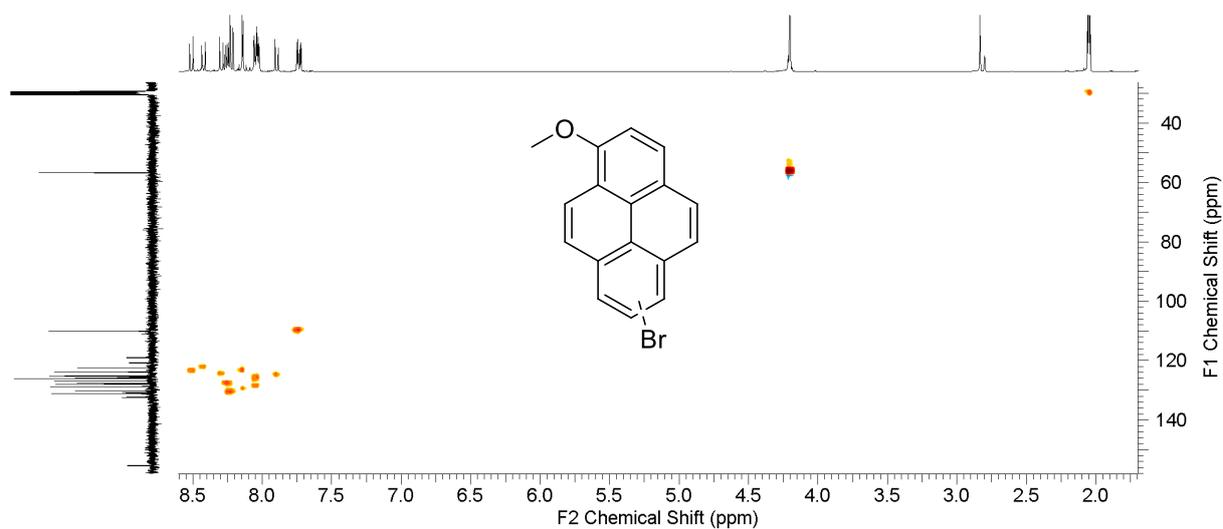
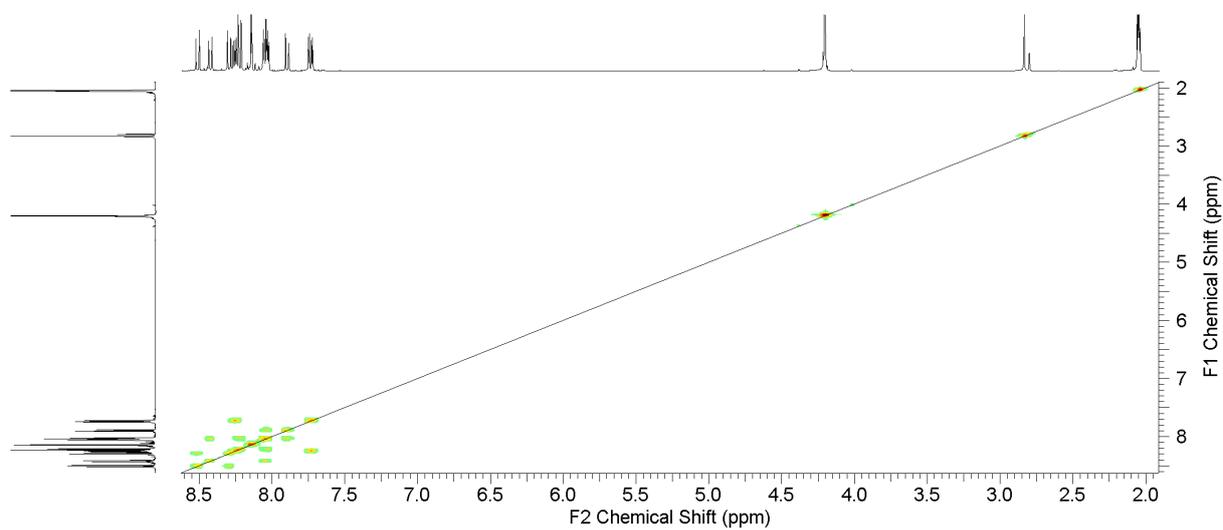
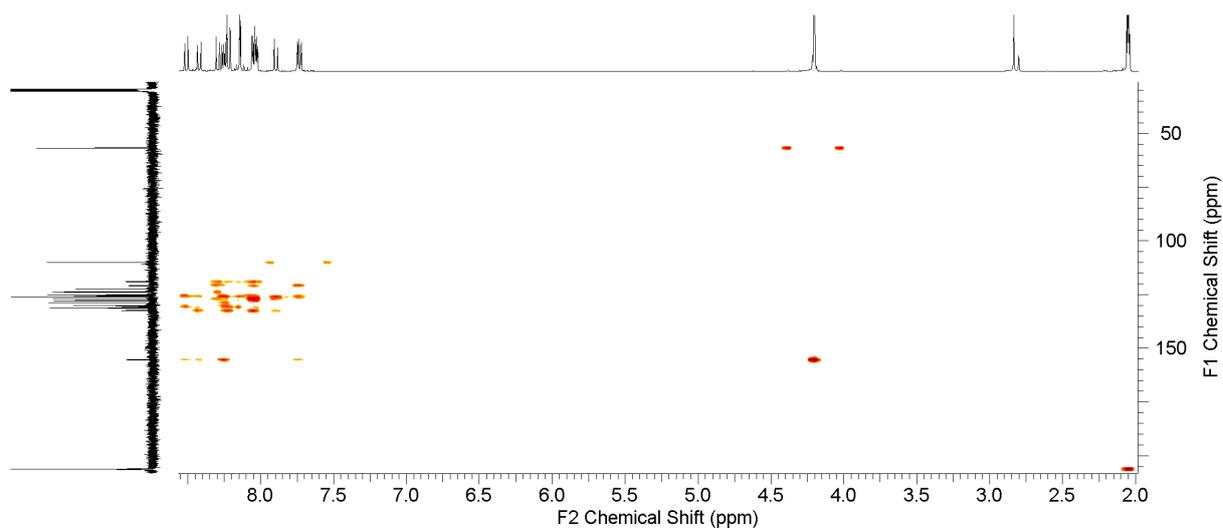
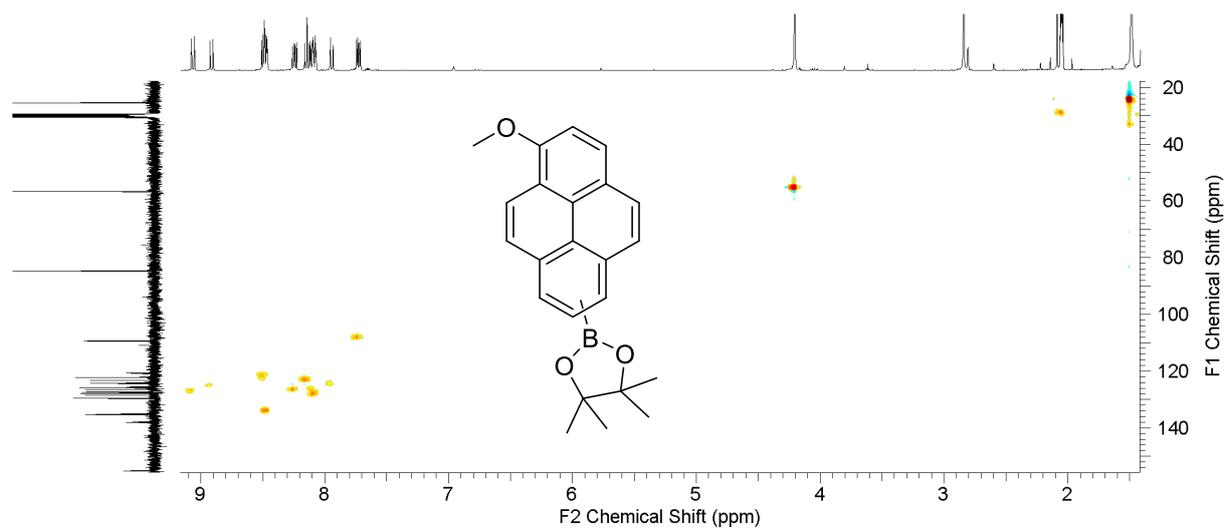
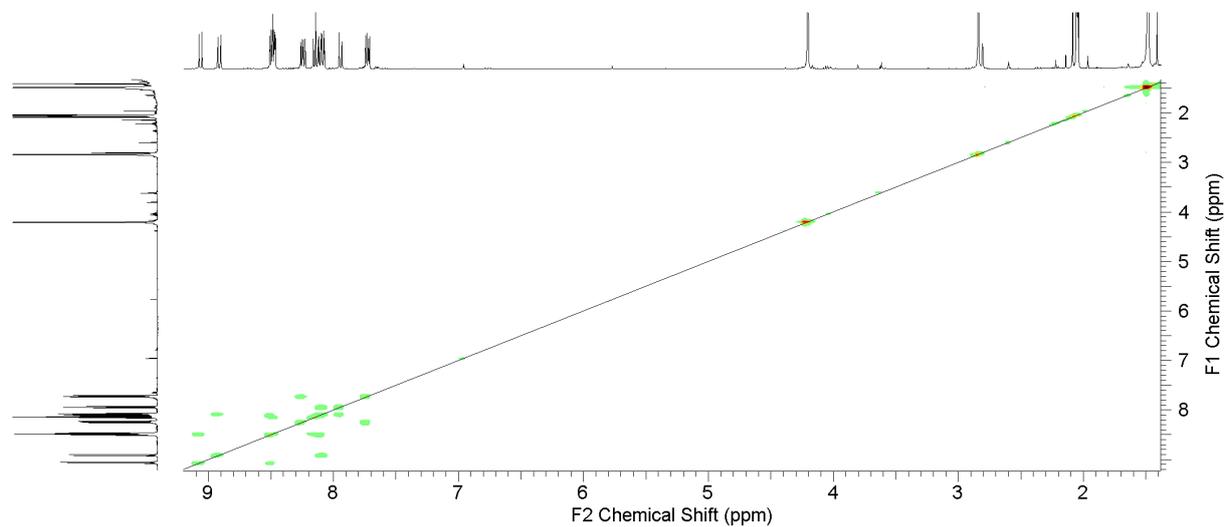
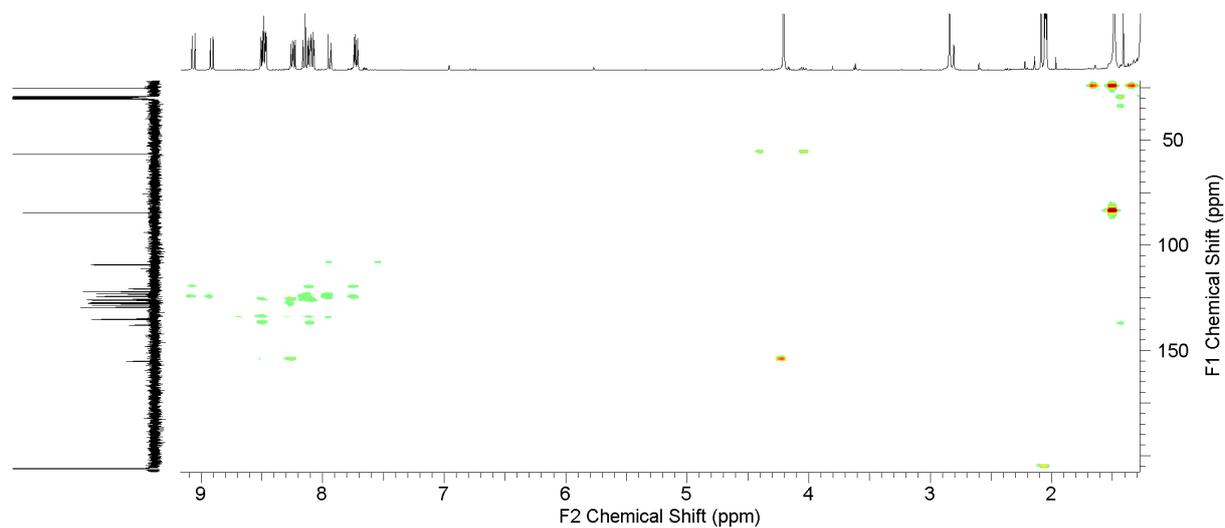
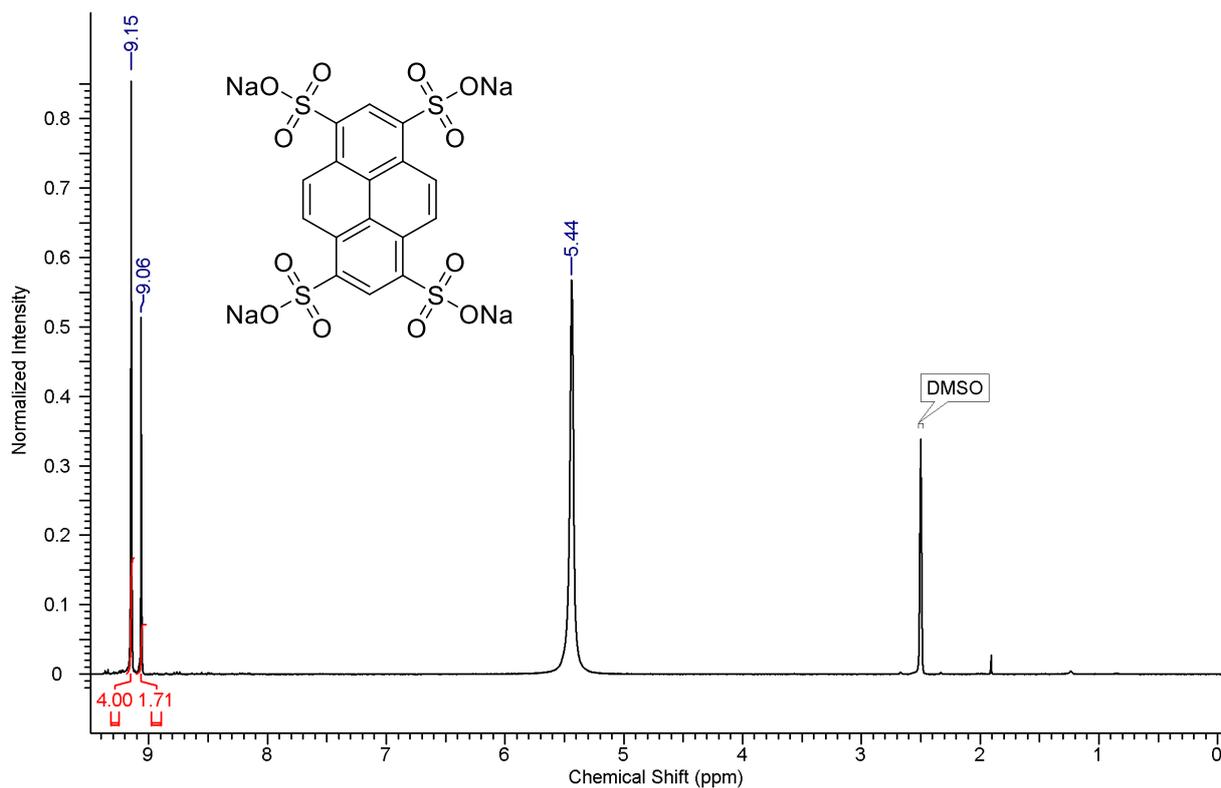
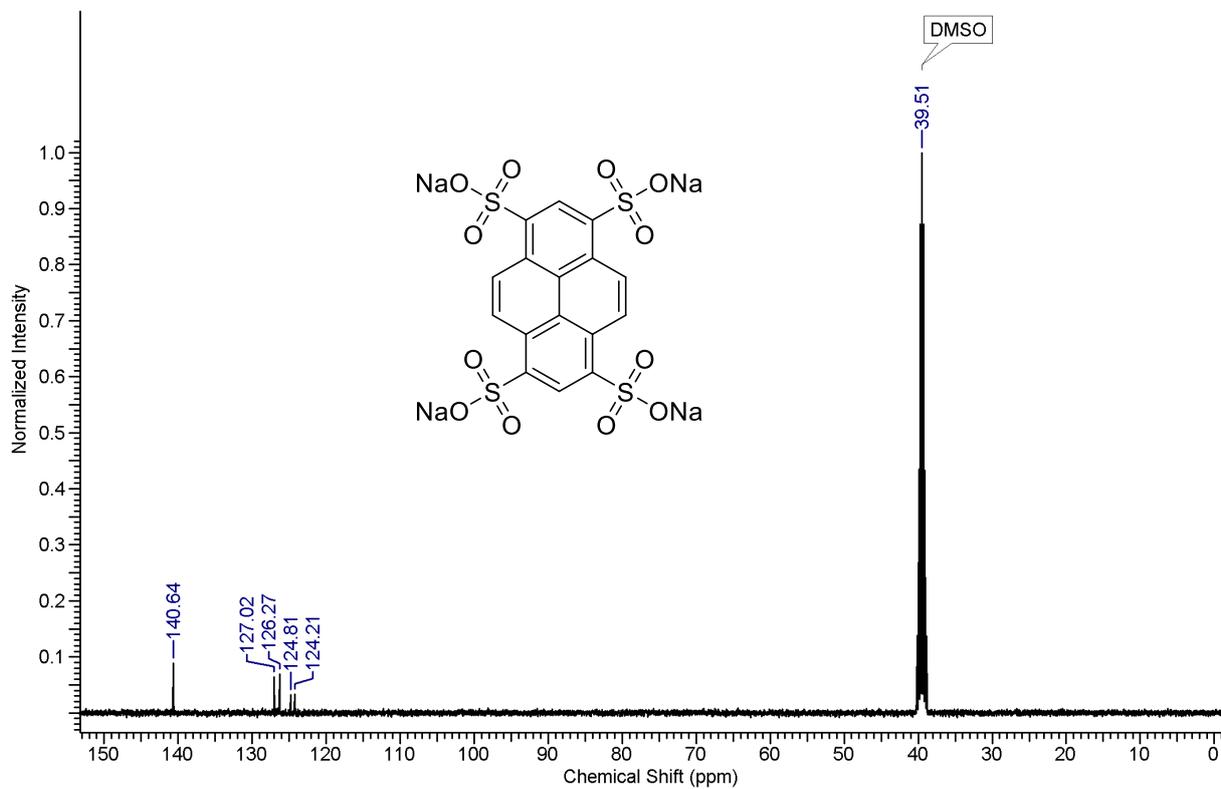
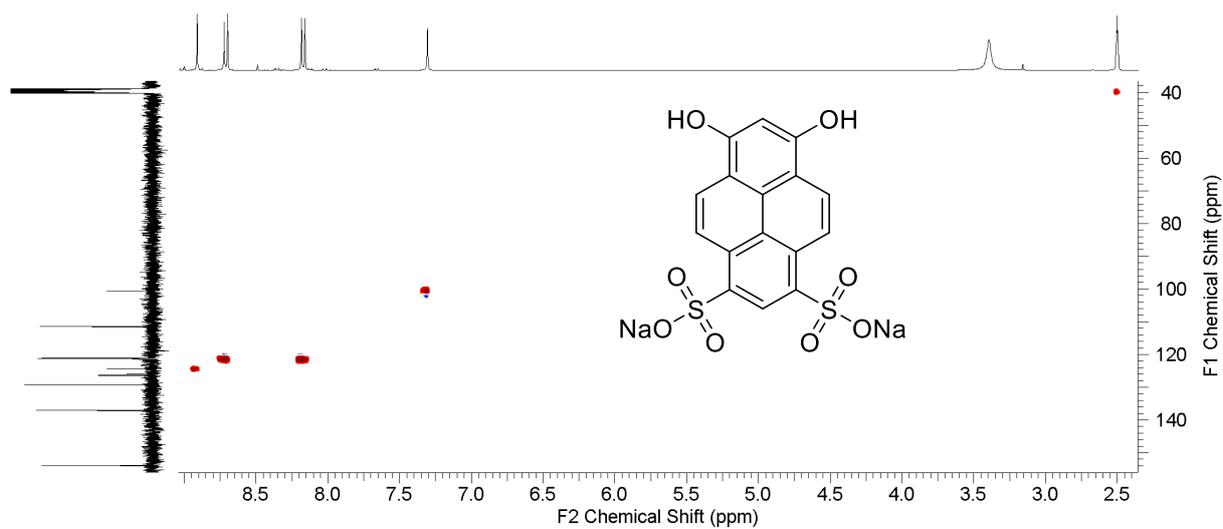
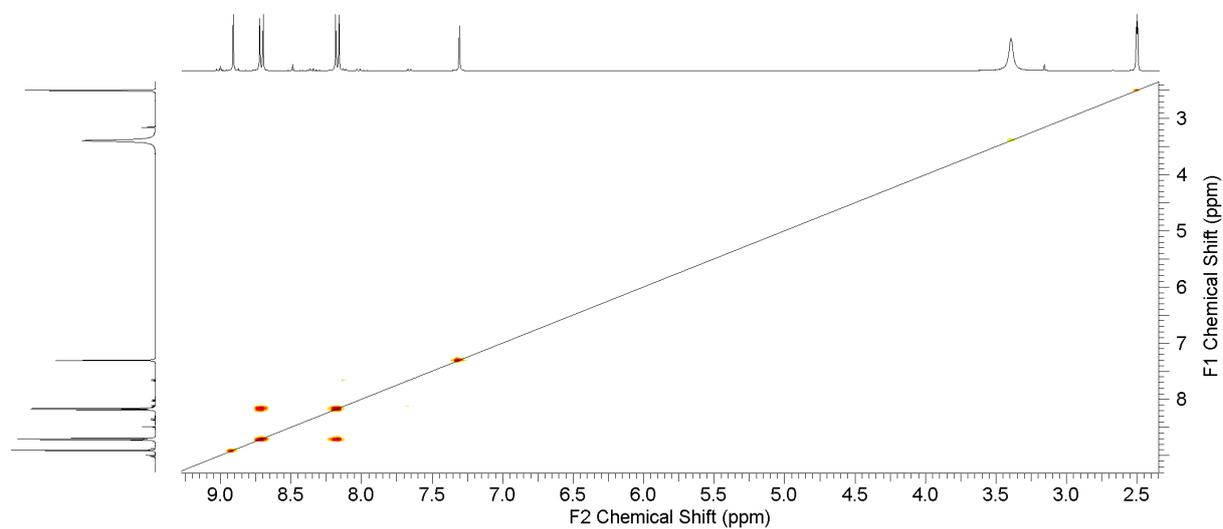
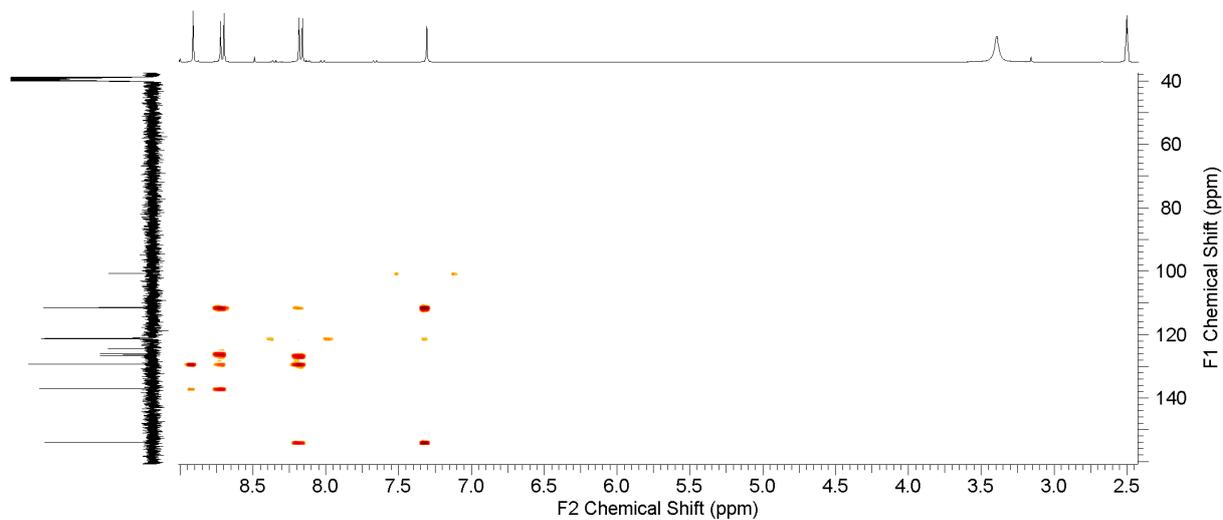


Abbildung 135. Massenspektrum (ESI) von 1.

Abbildung 136. C-H-COSY Spektrum von **4a** und **4b** in Aceton- d_6 .Abbildung 137. H-H-COSY Spektrum von **4a** und **4b** in Aceton- d_6 .Abbildung 138. HMBC Spektrum von **4a** und **4b** in Aceton- d_6 .

Abbildung 139. C-H-COSY Spektrum von **5a** und **5b** in Aceton-d₆.Abbildung 140. H-H-COSY Spektrum von **5a** und **5b** in Aceton-d₆.Abbildung 141. HMBC Spektrum von **5a** und **5b** in Aceton-d₆.

Abbildung 142. ^1H -NMR Spektrum von **10** in DMSO-d_6 .Abbildung 143. ^{13}C -NMR Spektrum von **10** in DMSO-d_6 .

Abbildung 144. C-H-COSY Spektrum von **11** in DMSO-d₆.Abbildung 145. H-H-COSY Spektrum von **11** in DMSO-d₆.Abbildung 146. HMBC Spektrum von **11** in DMSO-d₆.

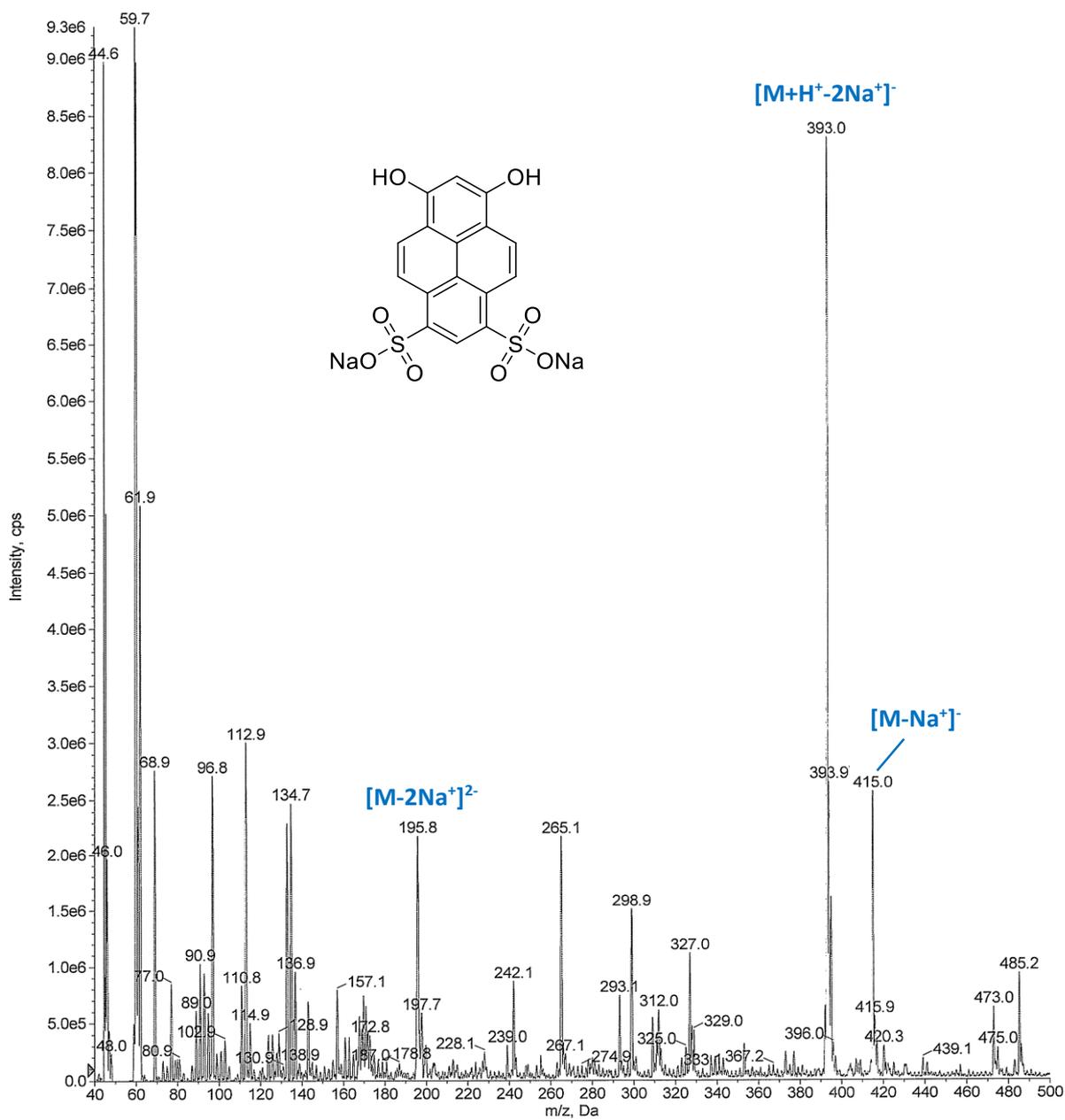
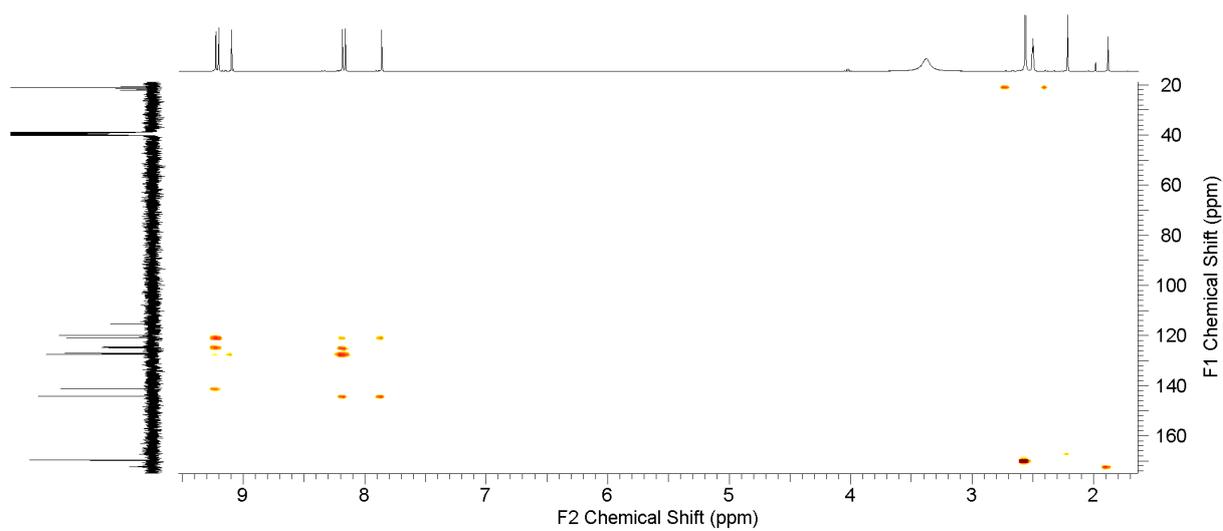
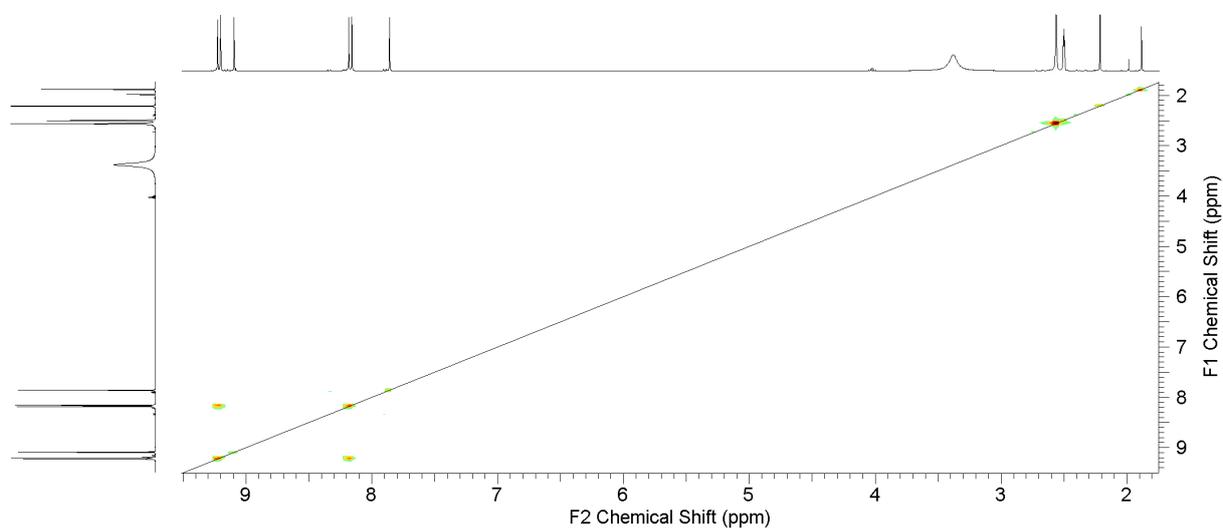
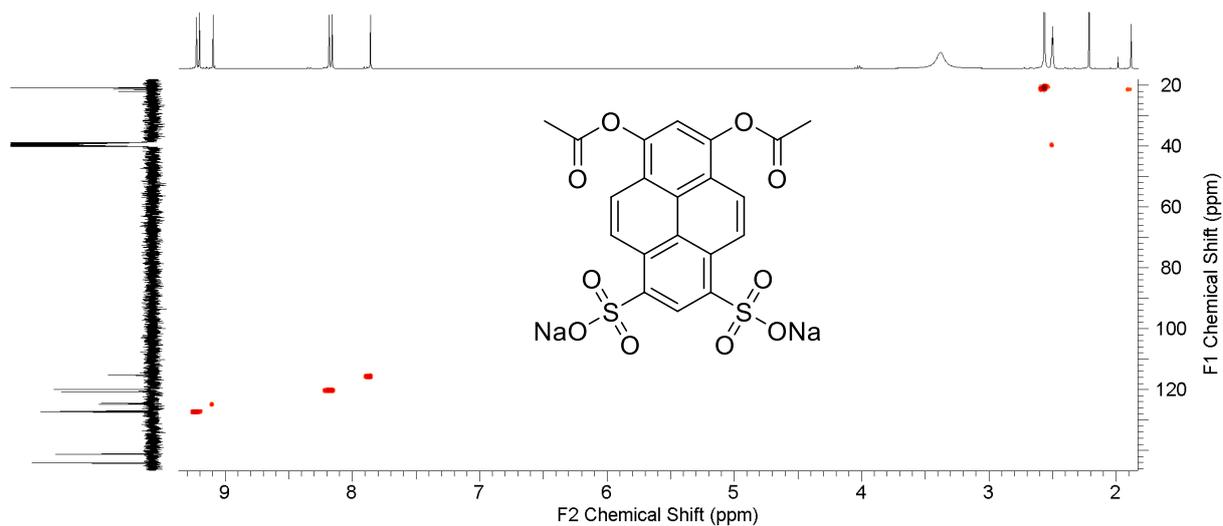


Abbildung 147. Massenspektrum (ESI) von 11.



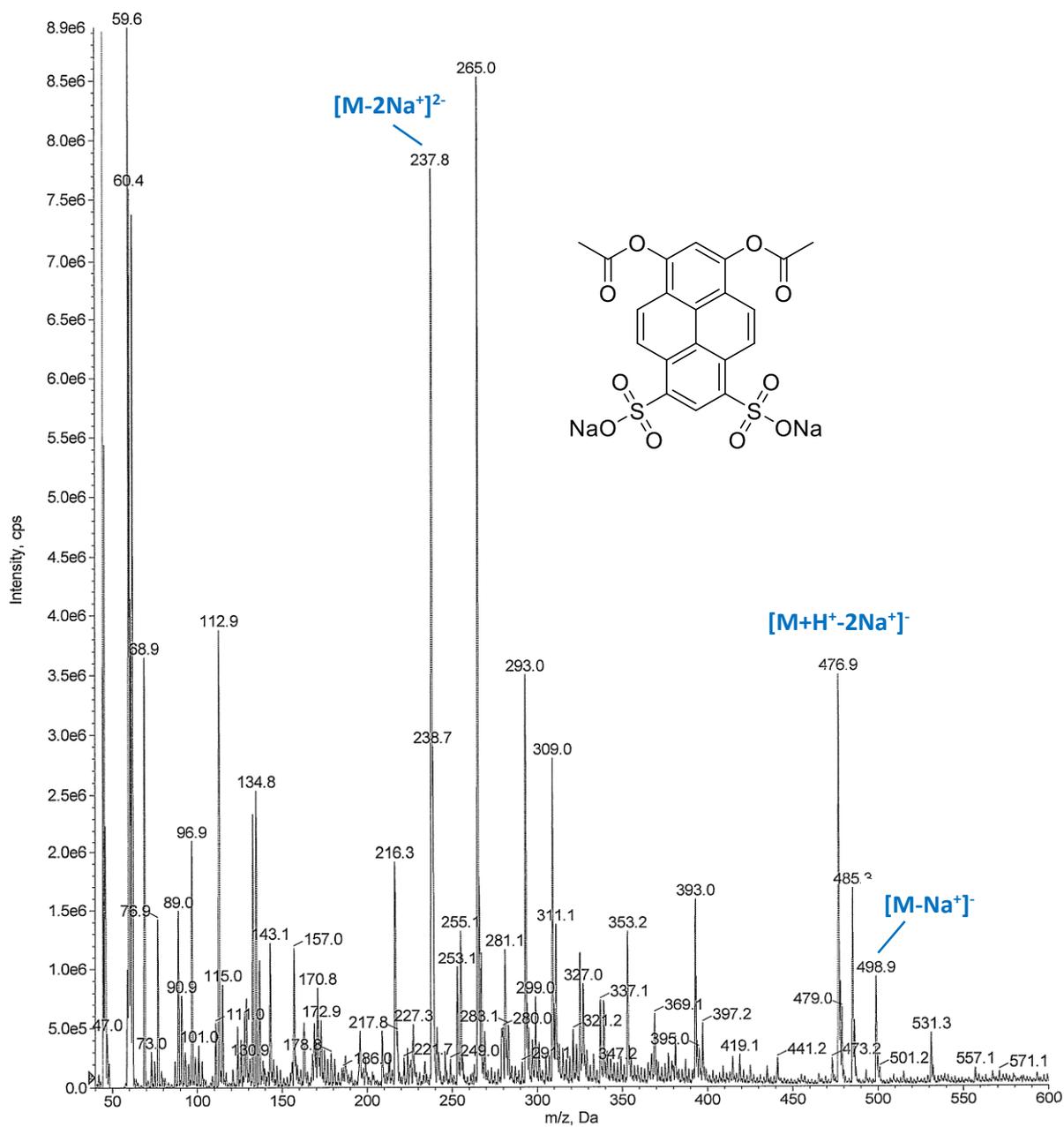
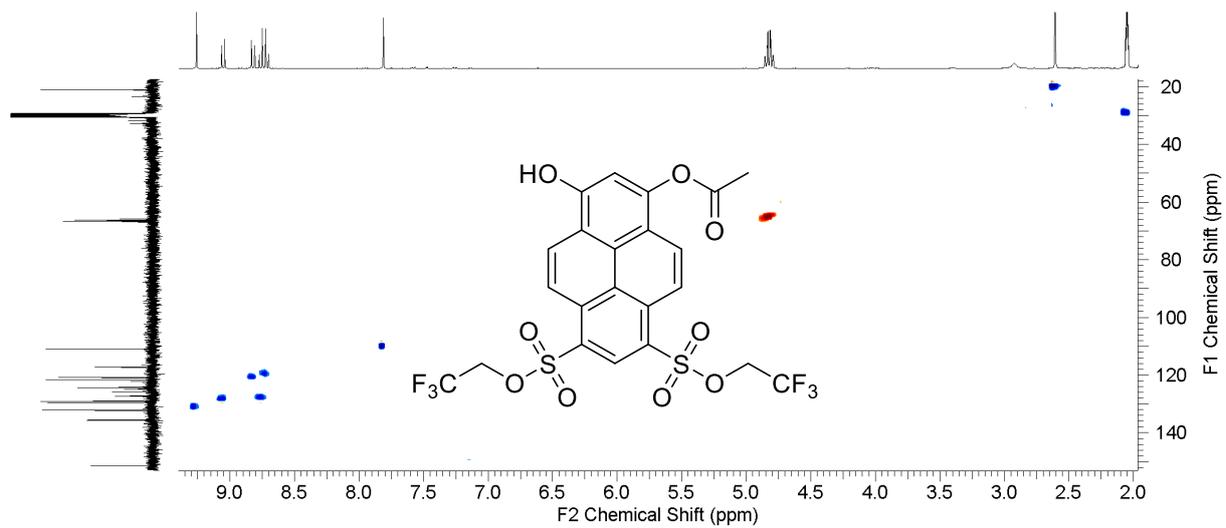
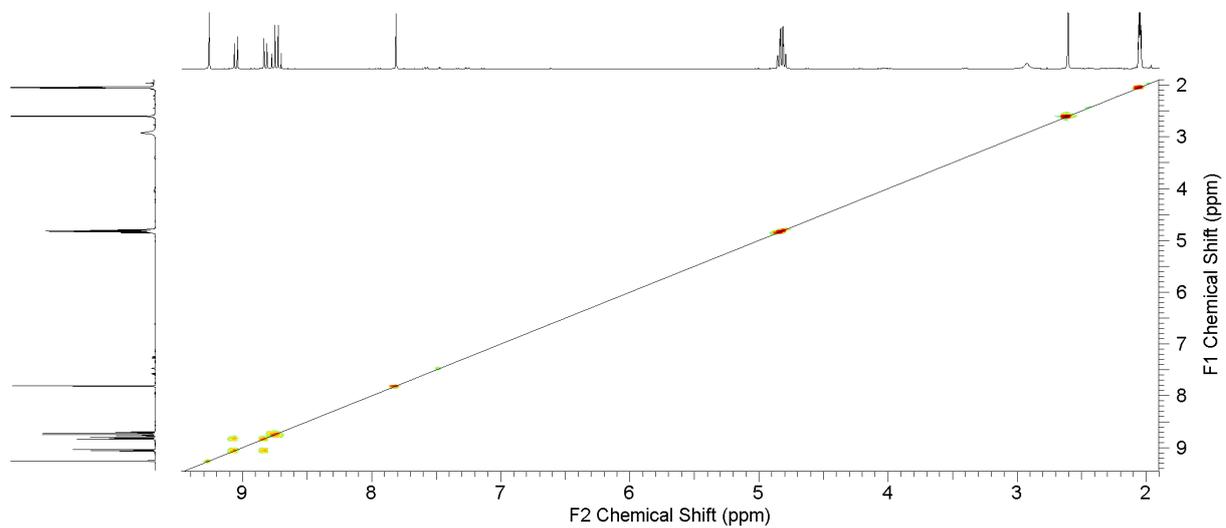
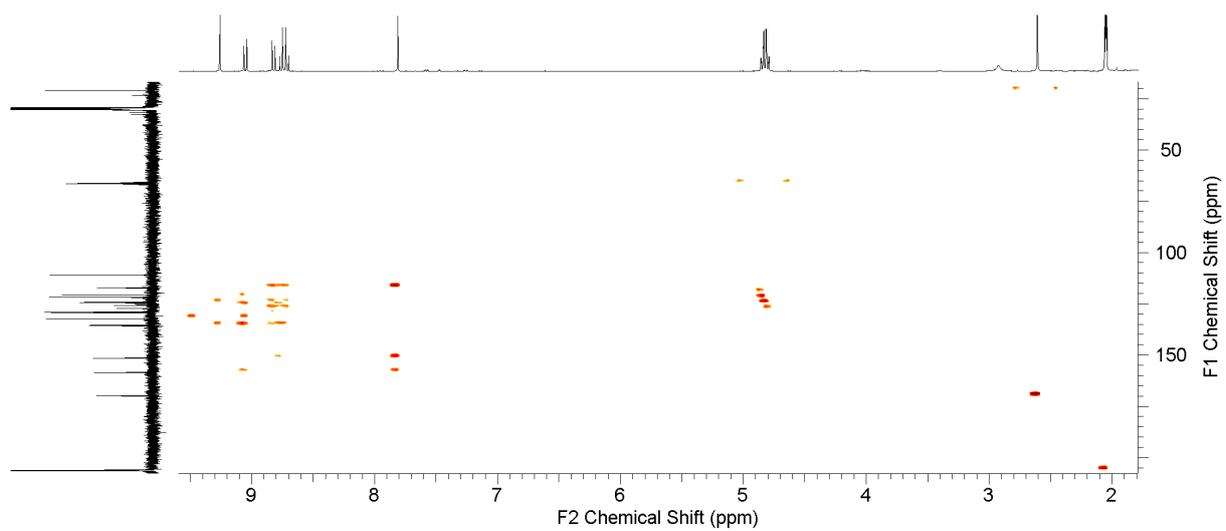
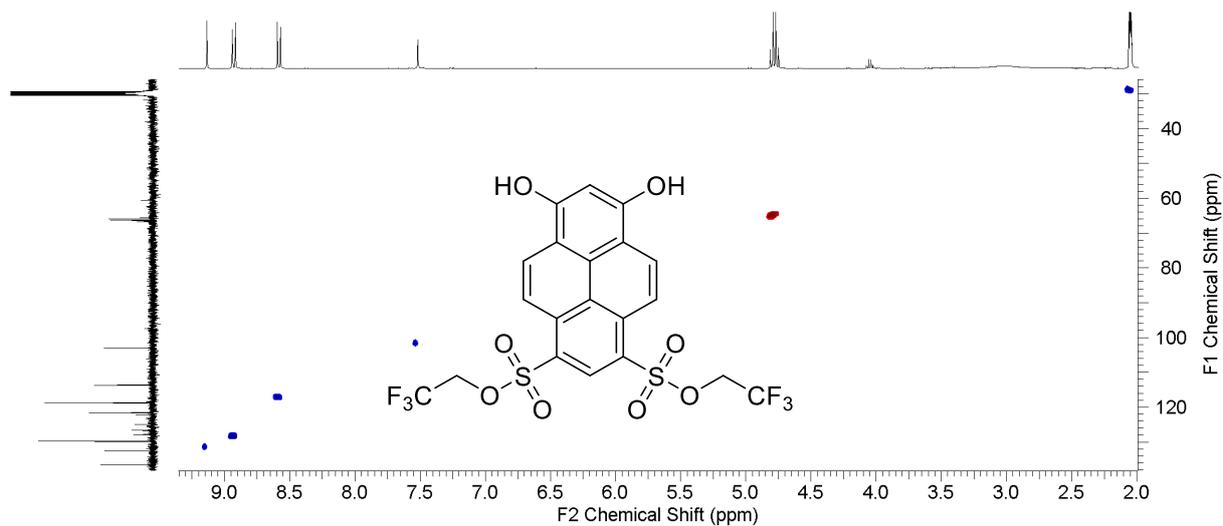
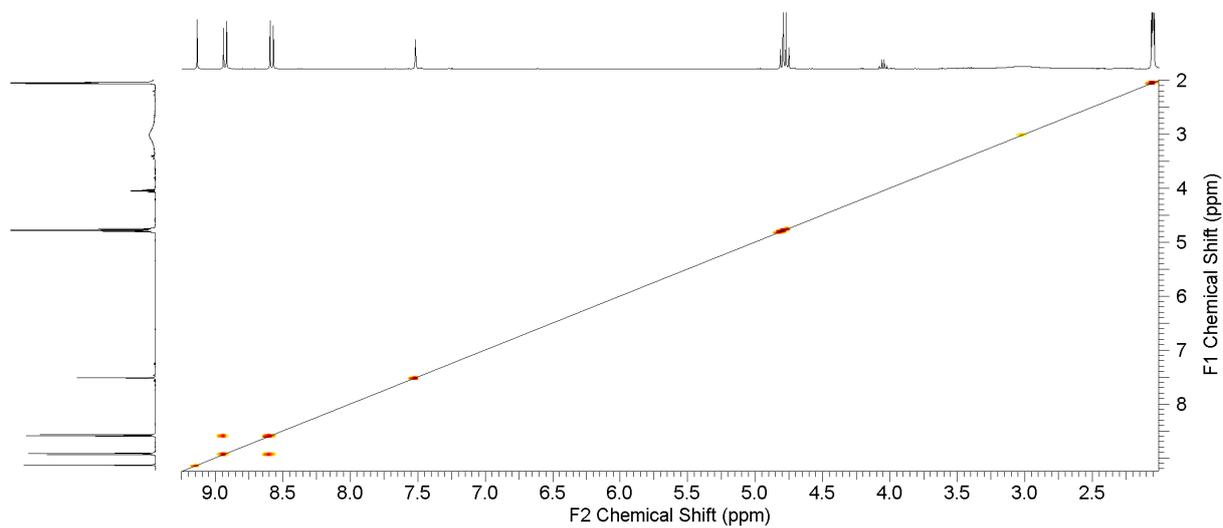
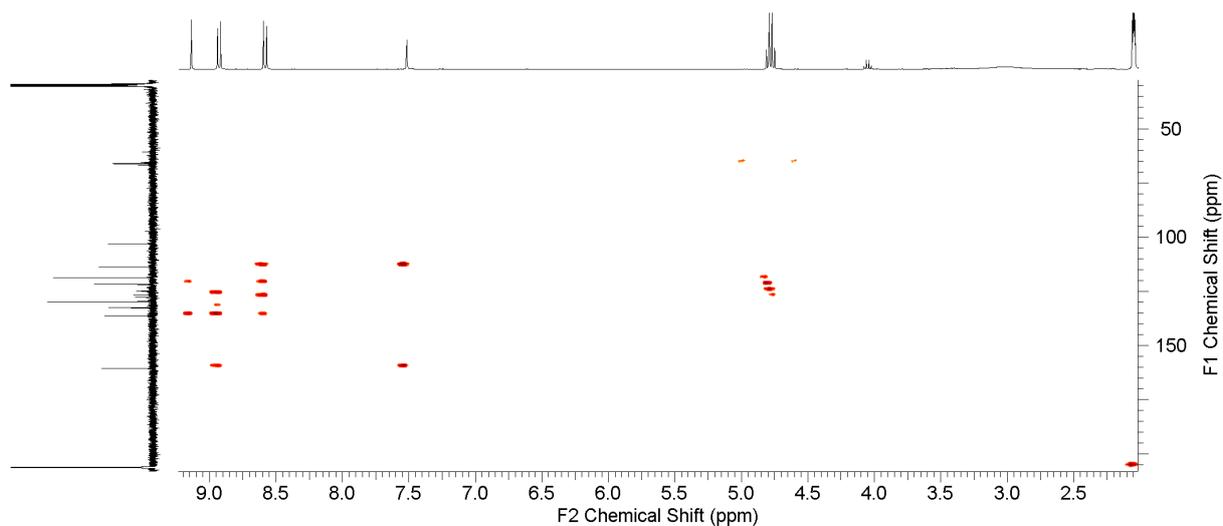


Abbildung 151. Massenspektrum (ESI) von 12.

Abbildung 152. C-H-COSY Spektrum von **14** in Aceton-d₆.Abbildung 153. H-H-COSY Spektrum von **14** in Aceton-d₆.Abbildung 154. HMBC Spektrum von **14** in Aceton-d₆.

Abbildung 155. C-H-COSY Spektrum von **13** in Aceton- d_6 .Abbildung 156. H-H-COSY Spektrum von **13** in Aceton- d_6 .Abbildung 157. HMBC Spektrum von **13** in Aceton- d_6 .

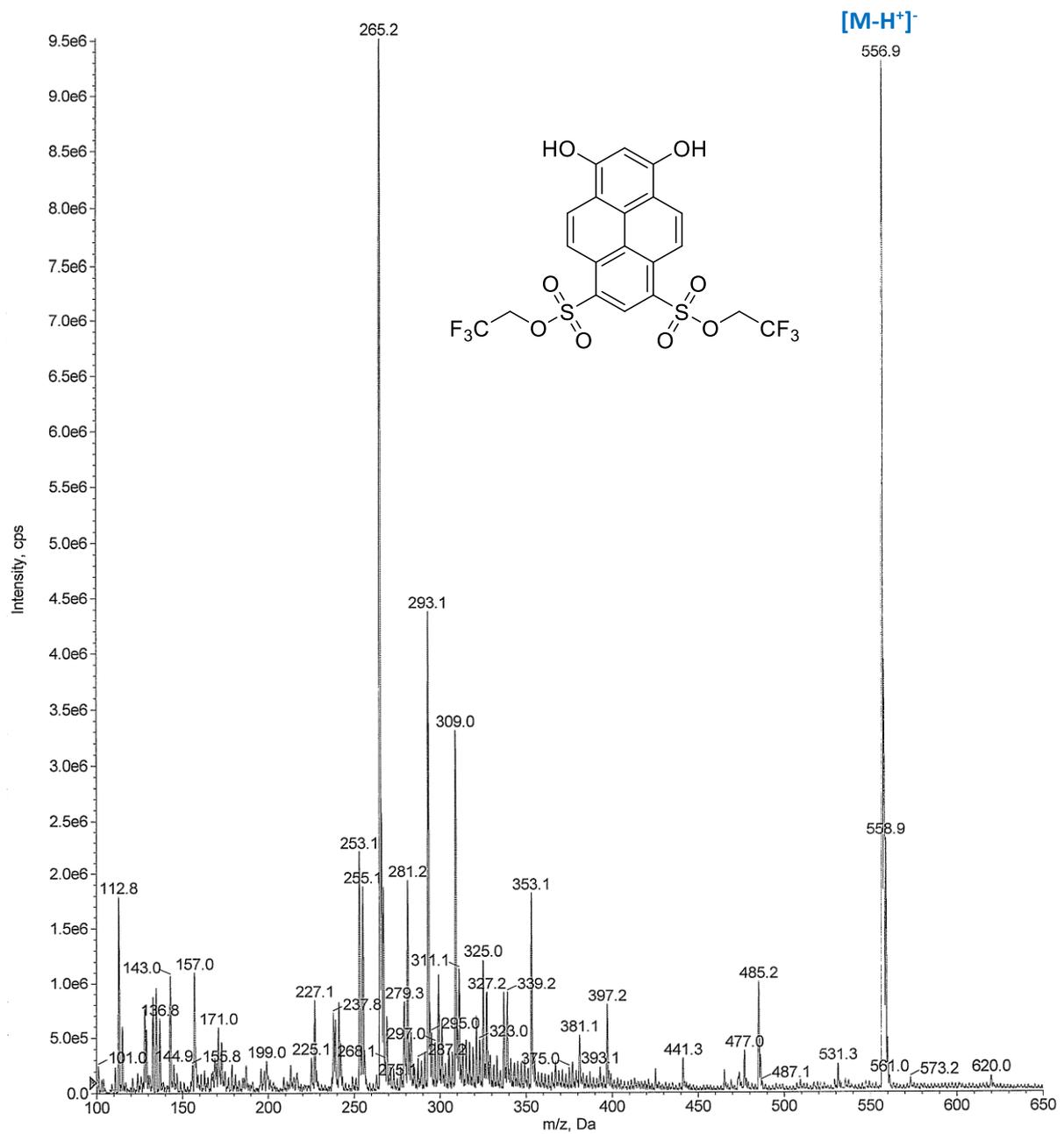
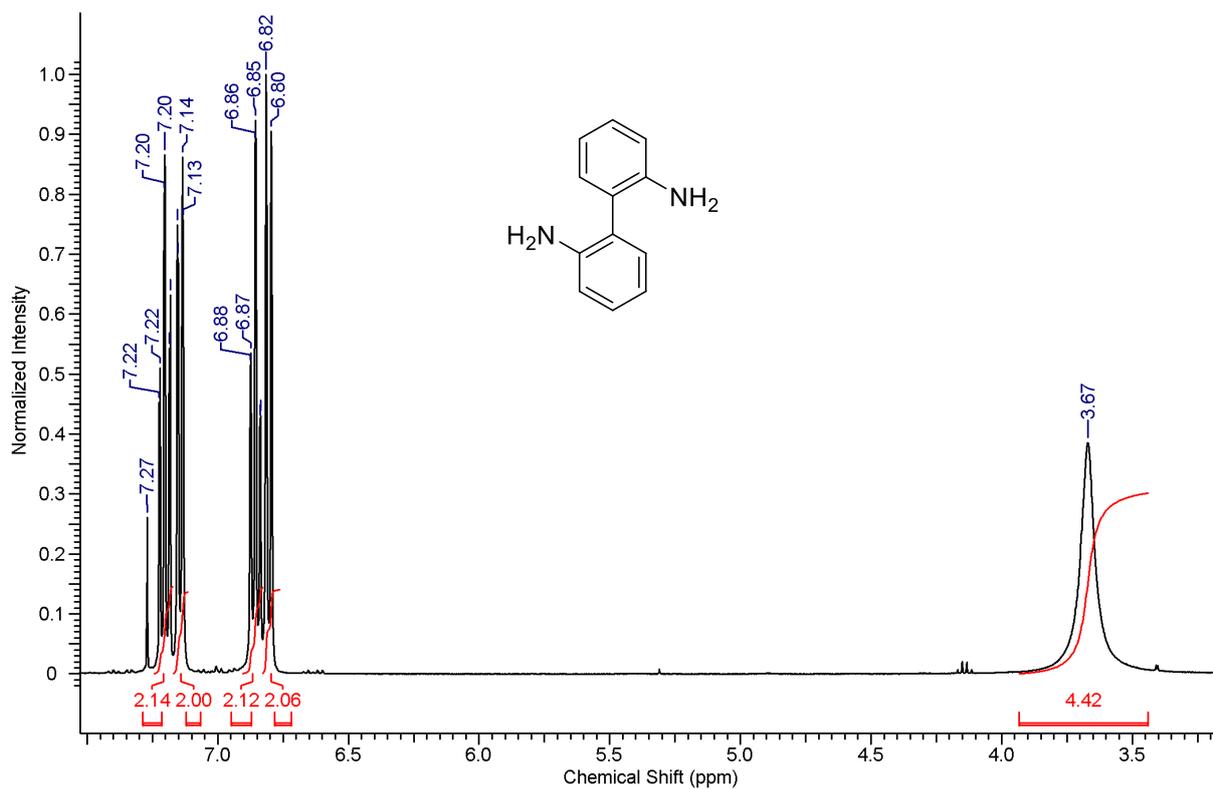
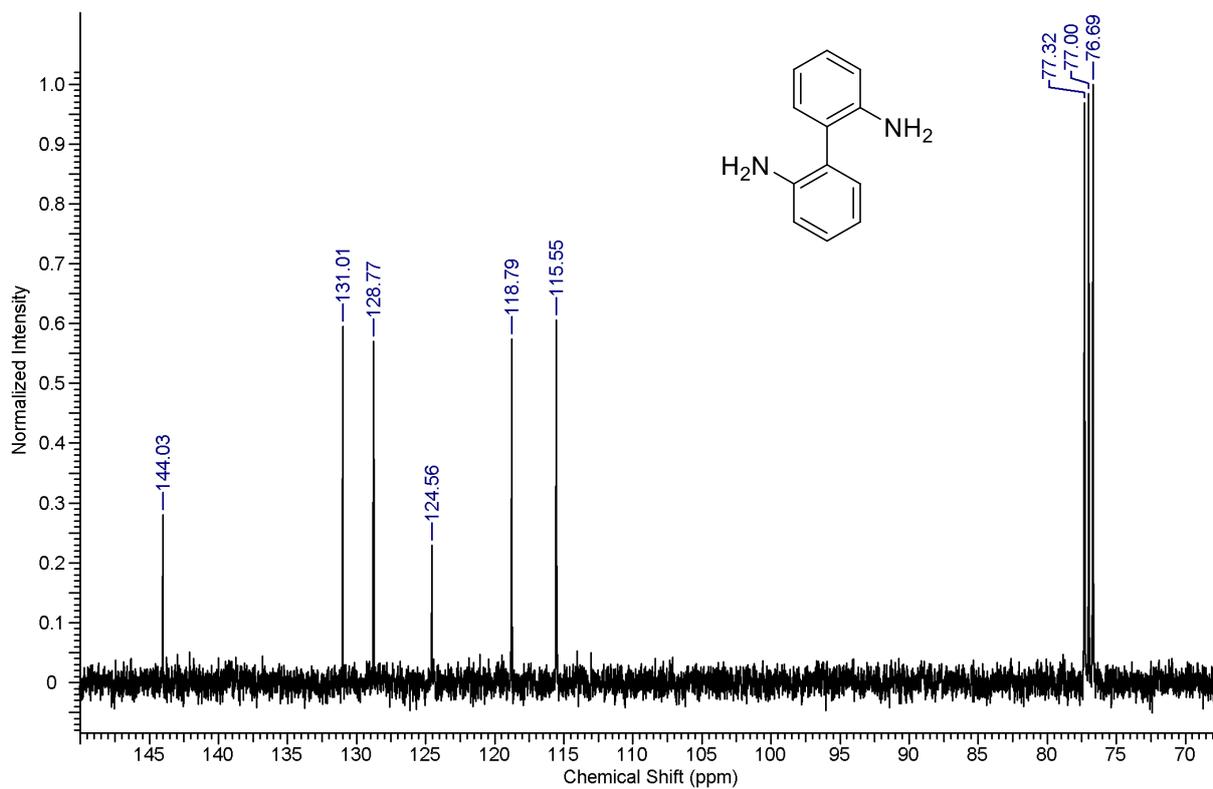
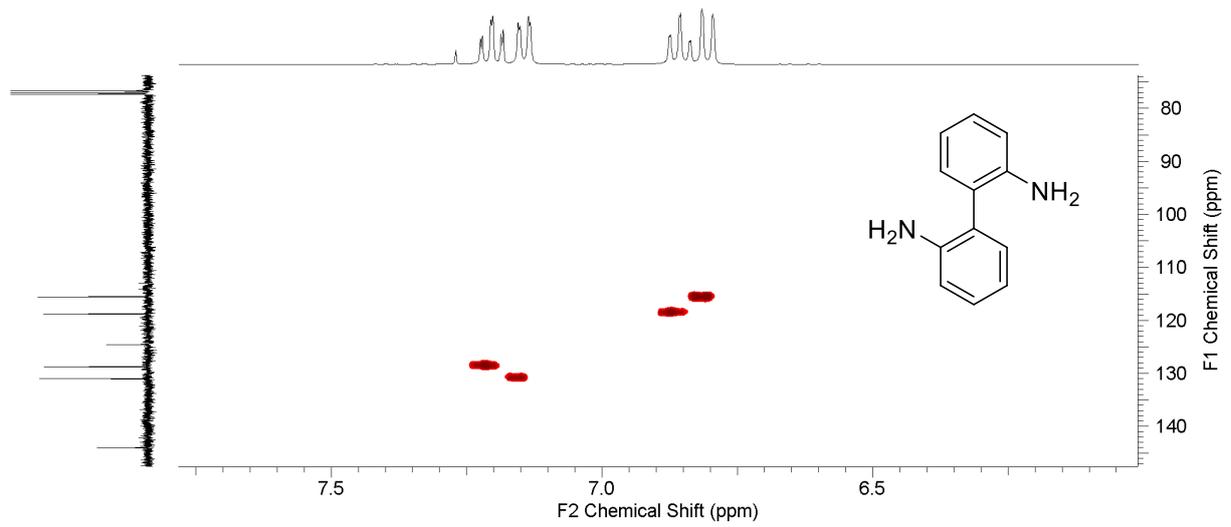
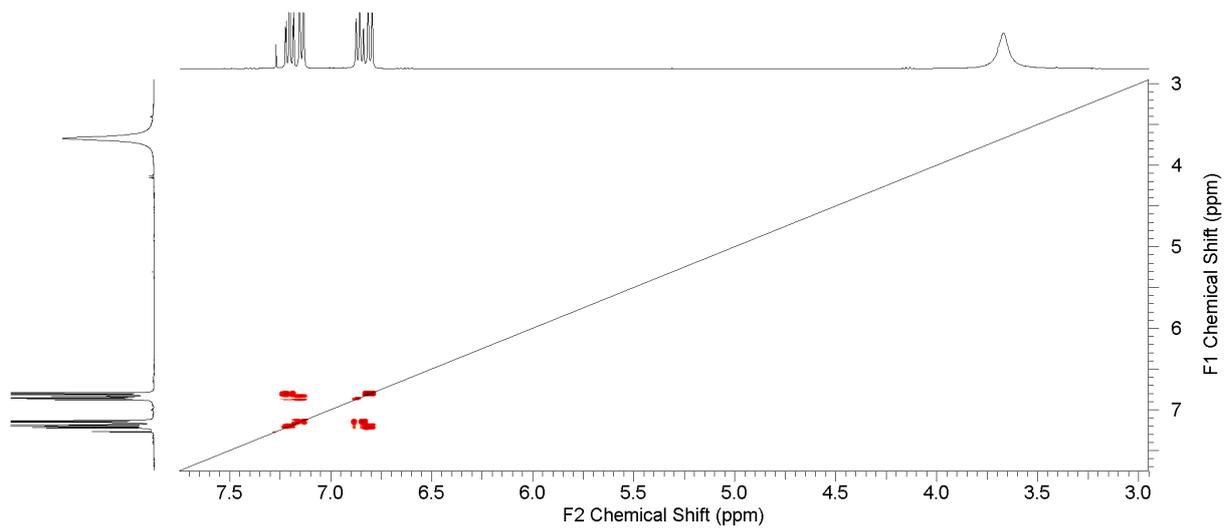
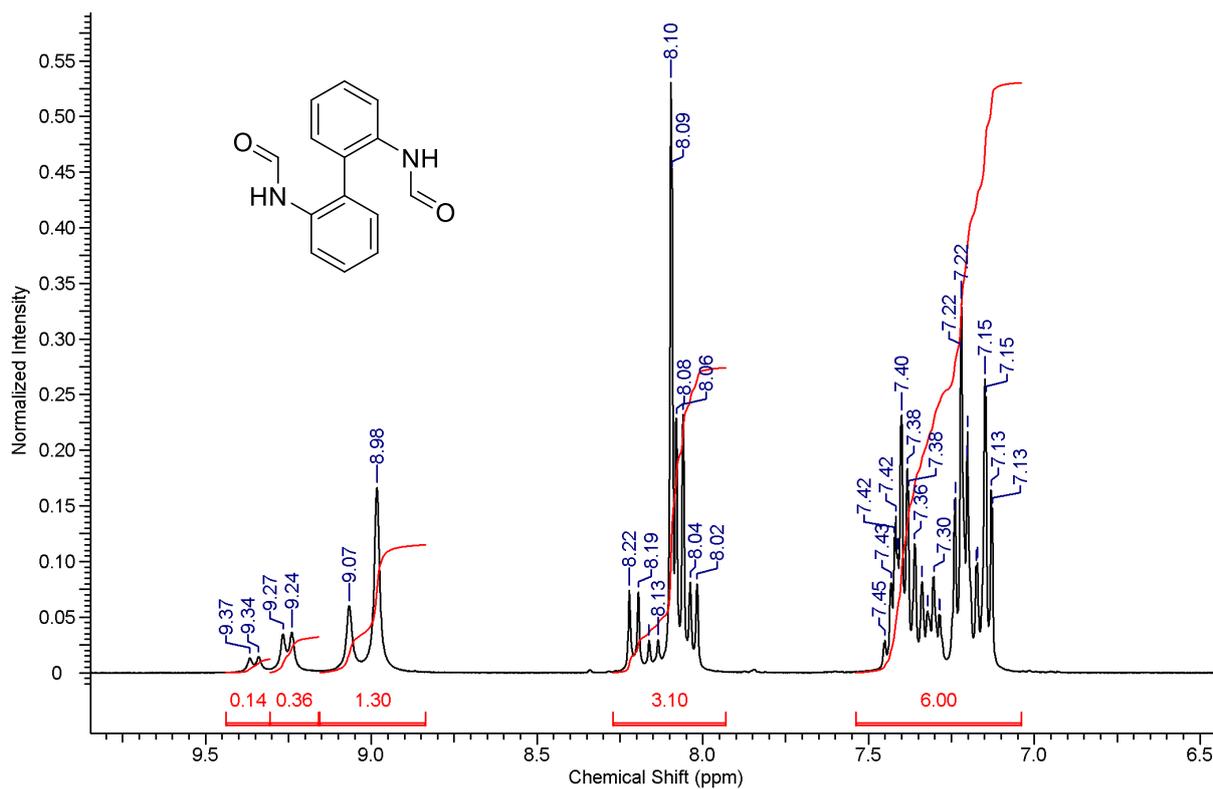
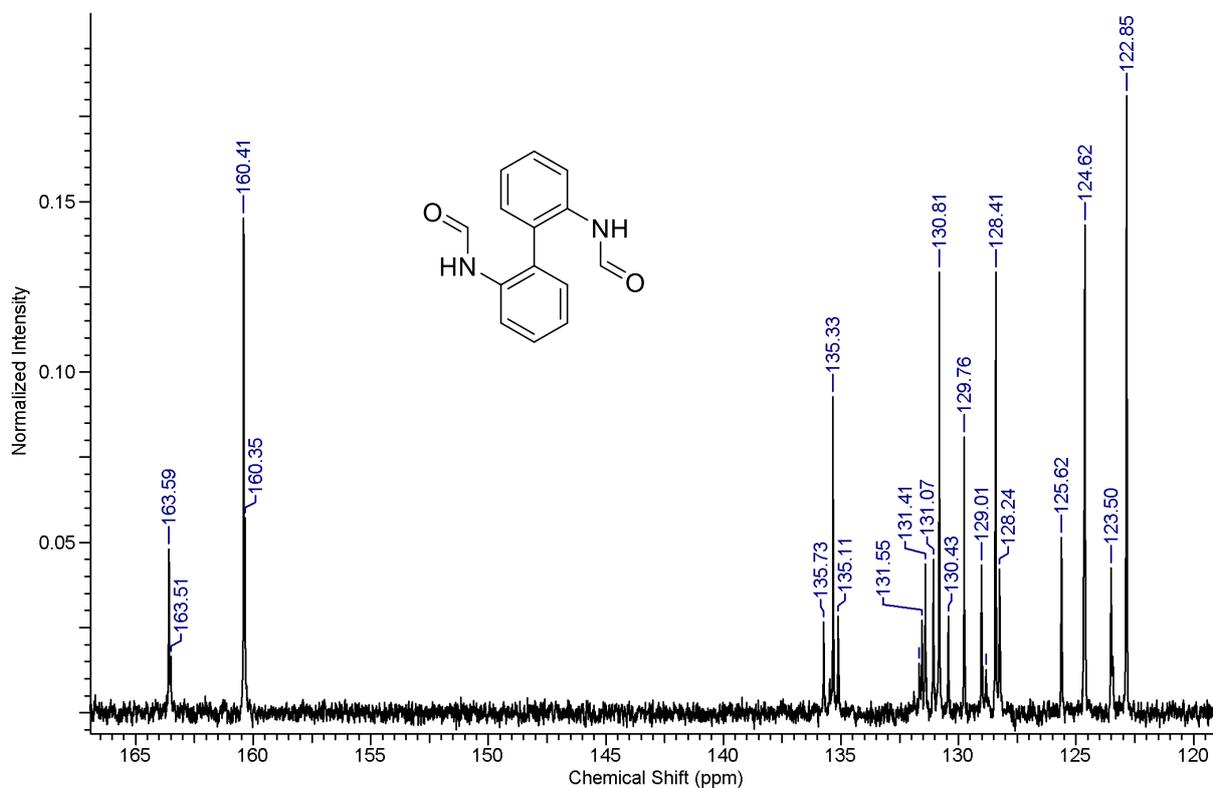
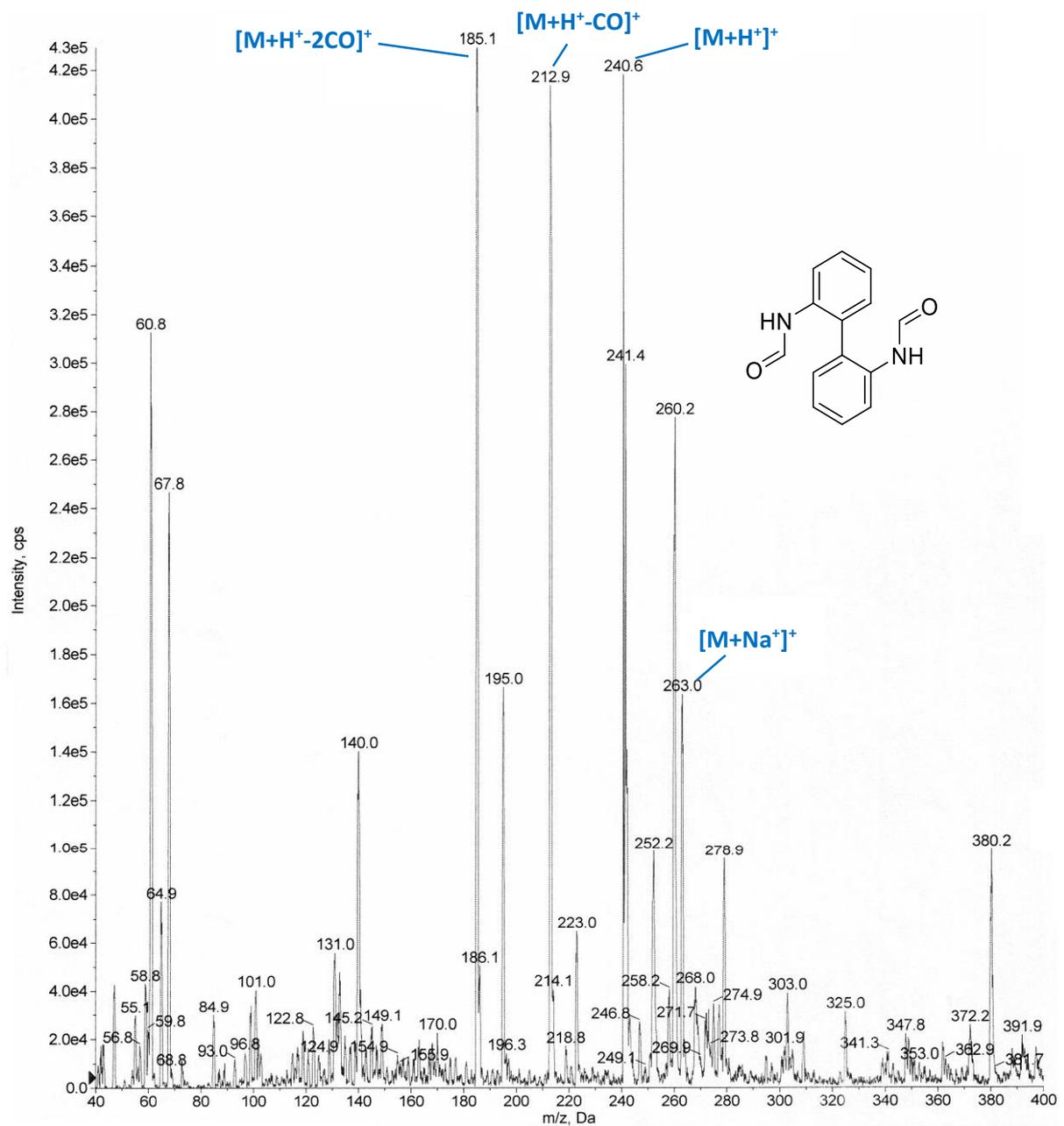


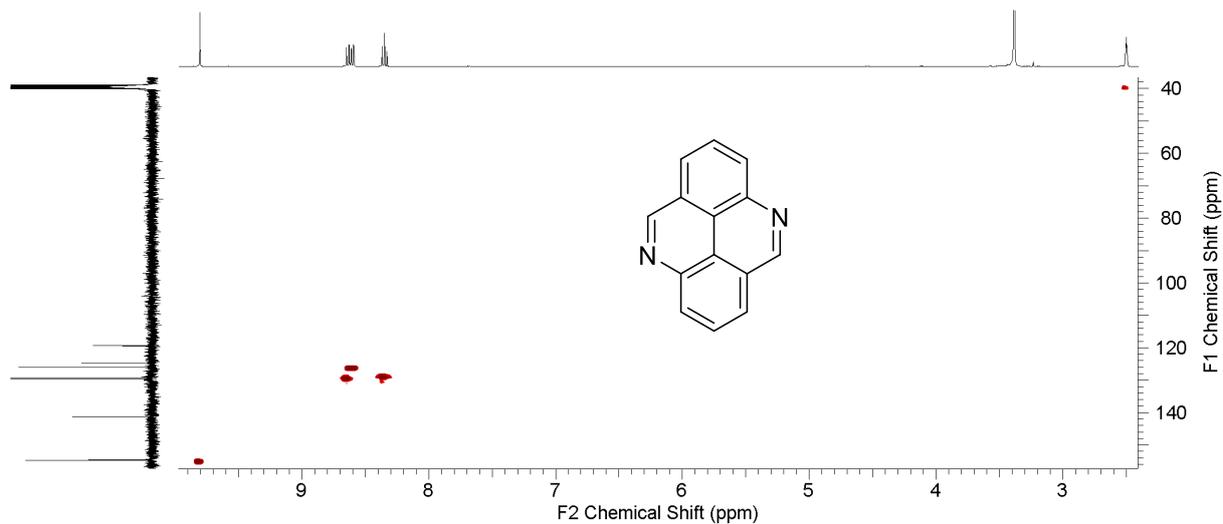
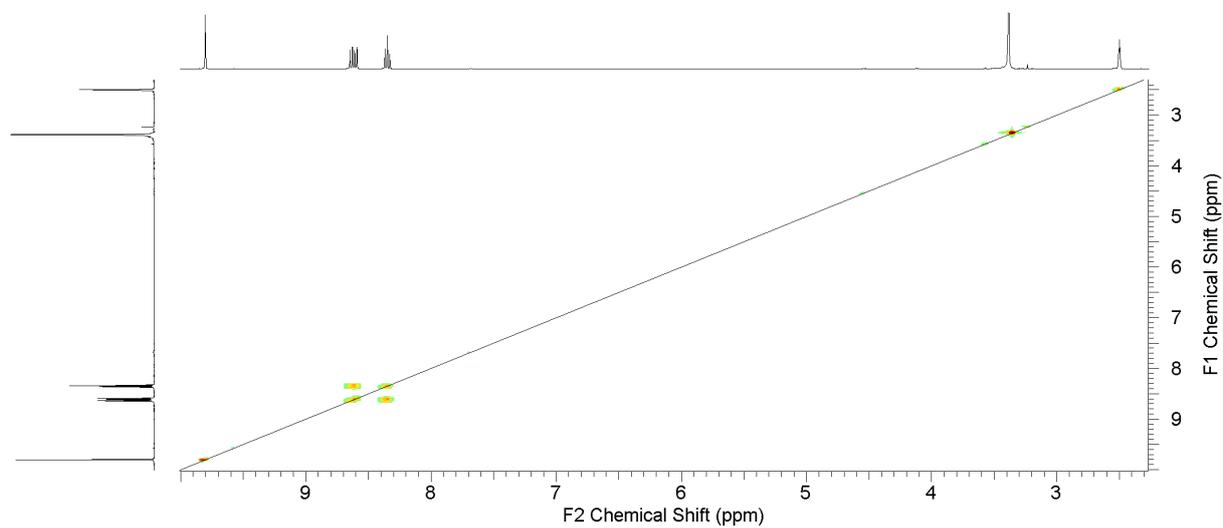
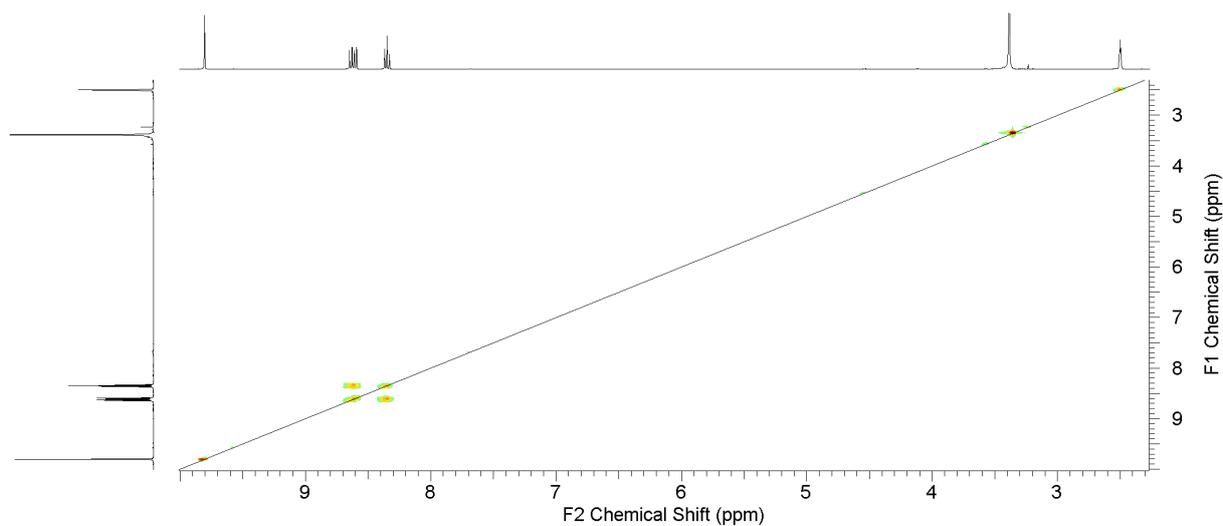
Abbildung 158. Massenspektrum (ESI) von 13.

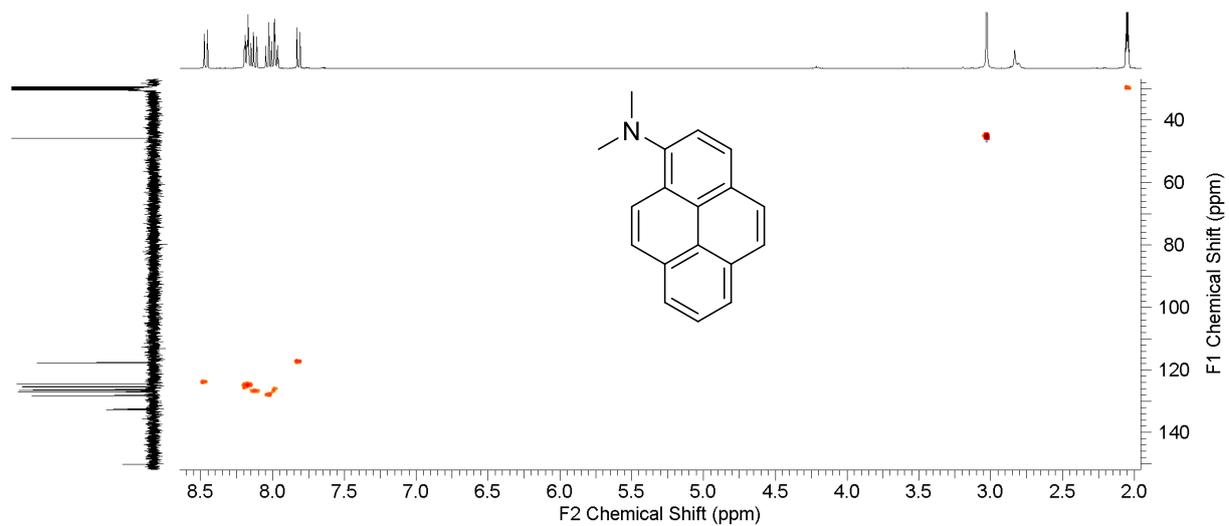
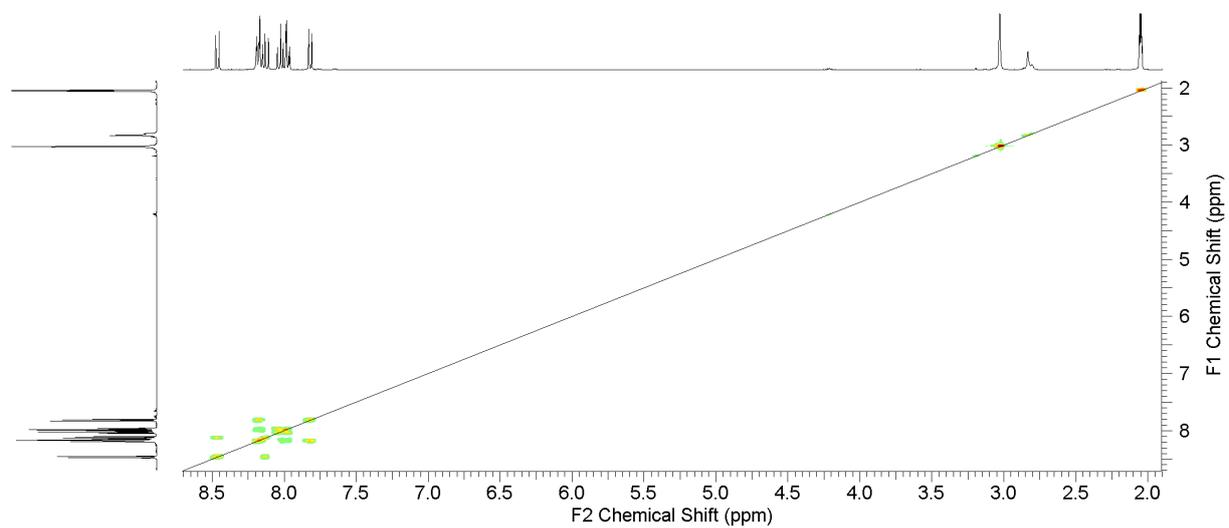
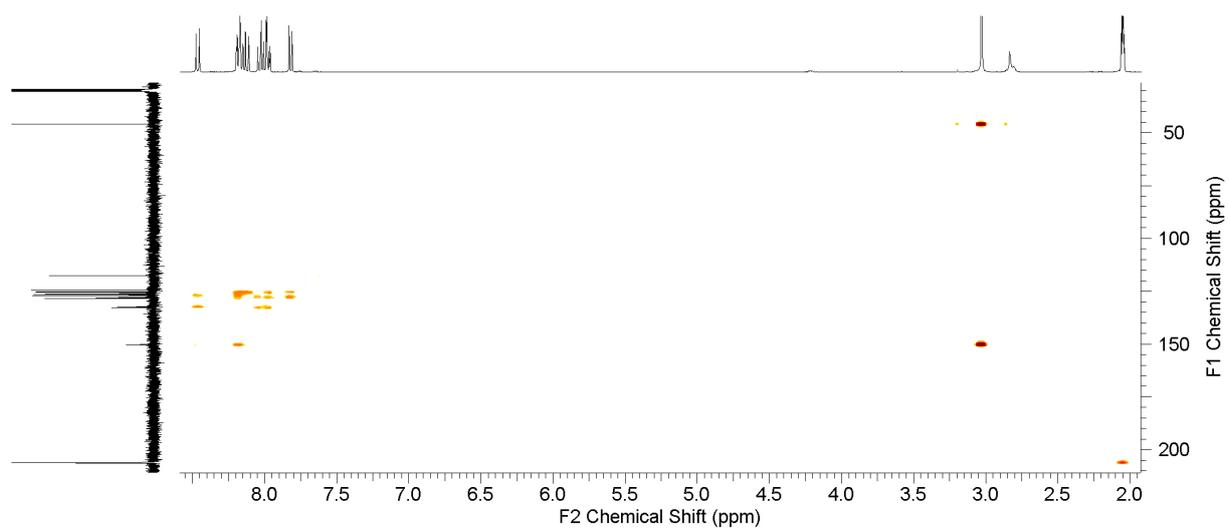
Abbildung 159. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (400 MHz) von **17** in Chloroform-d.Abbildung 160. $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum (100 MHz) von **17** in Chloroform-d.

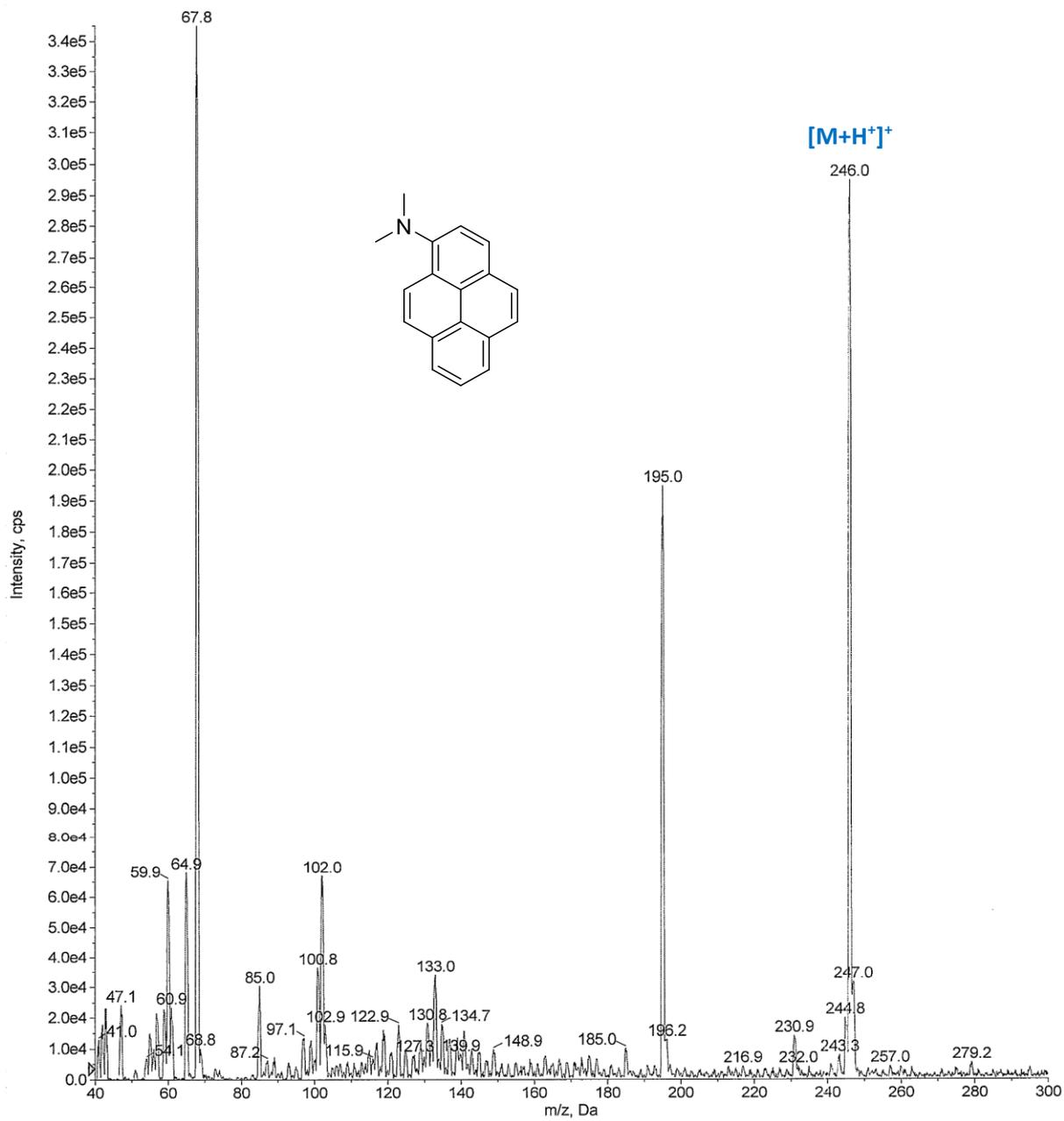
Abbildung 161. C-H-COSY Spektrum von **17** in Chloroform-d.Abbildung 162. H-H-COSY Spektrum von **17** in Chloroform-d.

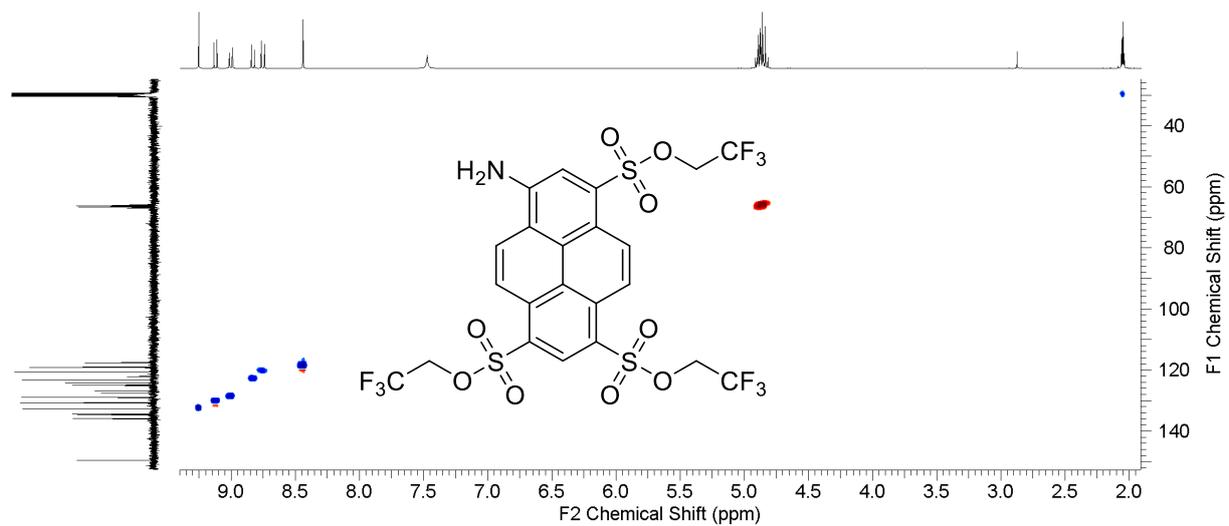
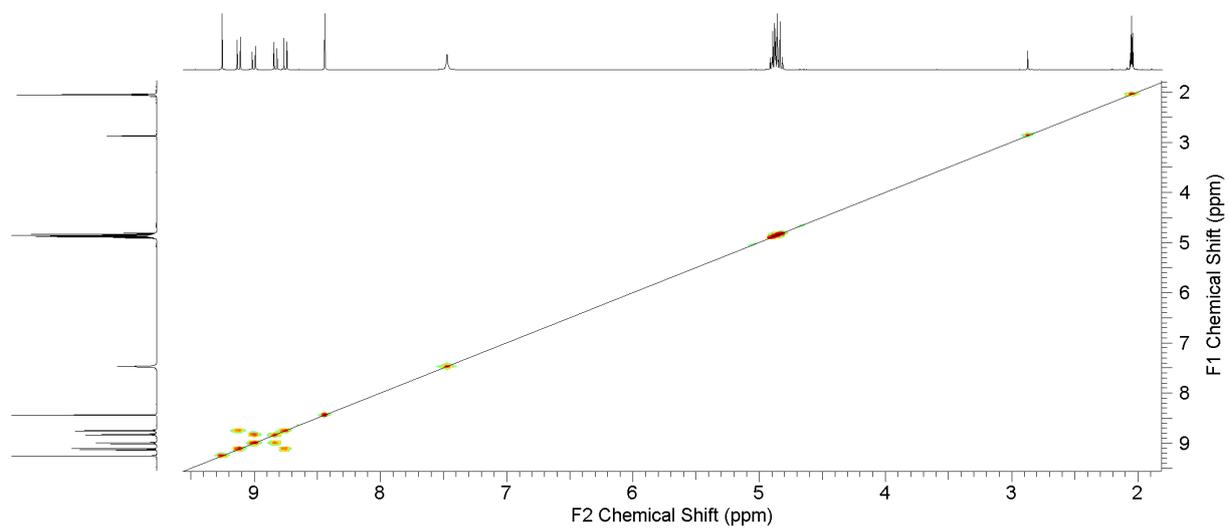
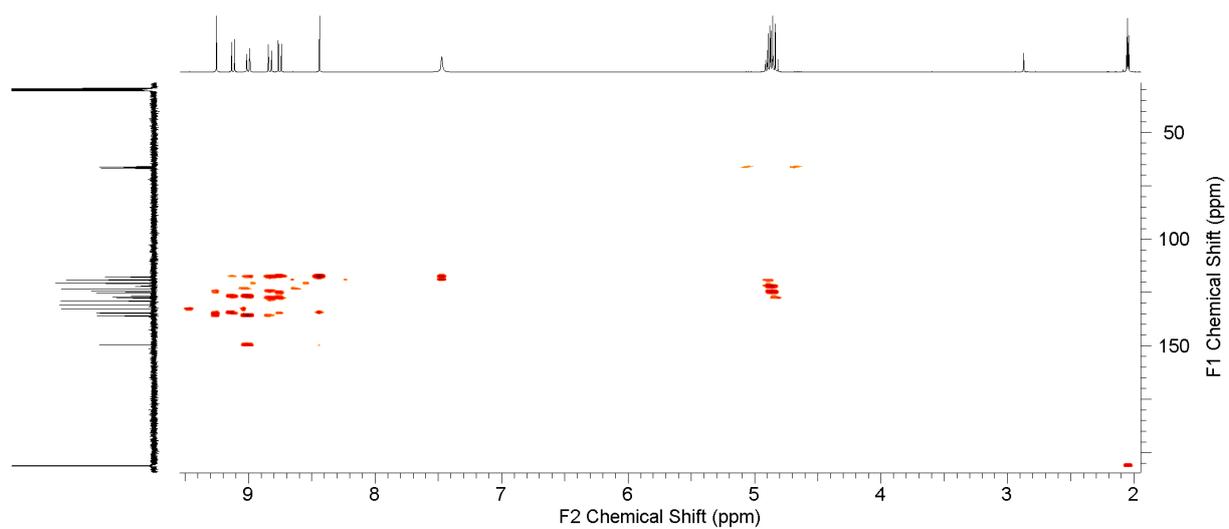
Abbildung 163. ¹H-NMR Spektrum (400 MHz) des Rohprodukts **18** in DMSO-d₆ (Ausschnitt).Abbildung 164. ¹³C-NMR Spektrum (100 MHz) des Rohprodukts **18** in DMSO-d₆ (Ausschnitt).

Abbildung 165. Massenspektrum (ESI⁺) von 18.

Abbildung 166. C-H-COSY Spektrum von **19** in DMSO-d₆.Abbildung 167. H-H-COSY Spektrum von **19** in DMSO-d₆.Abbildung 168. HMBC Spektrum von **19** in DMSO-d₆.

Abbildung 169. C-H-COSY Spektrum von **23** in Aceton- d_6 .Abbildung 170. H-H-COSY Spektrum von **23** in Aceton- d_6 .Abbildung 171. HMBC Spektrum von **23** in Aceton- d_6 .

Abbildung 172. Massenspektrum (ESI⁺) von 23.

Abbildung 173. C-H-COSY Spektrum von **24** in Aceton- d_6 .Abbildung 174. H-H-COSY Spektrum von **24** in Aceton- d_6 .Abbildung 175. HMBC Spektrum von **24** in Aceton- d_6 .

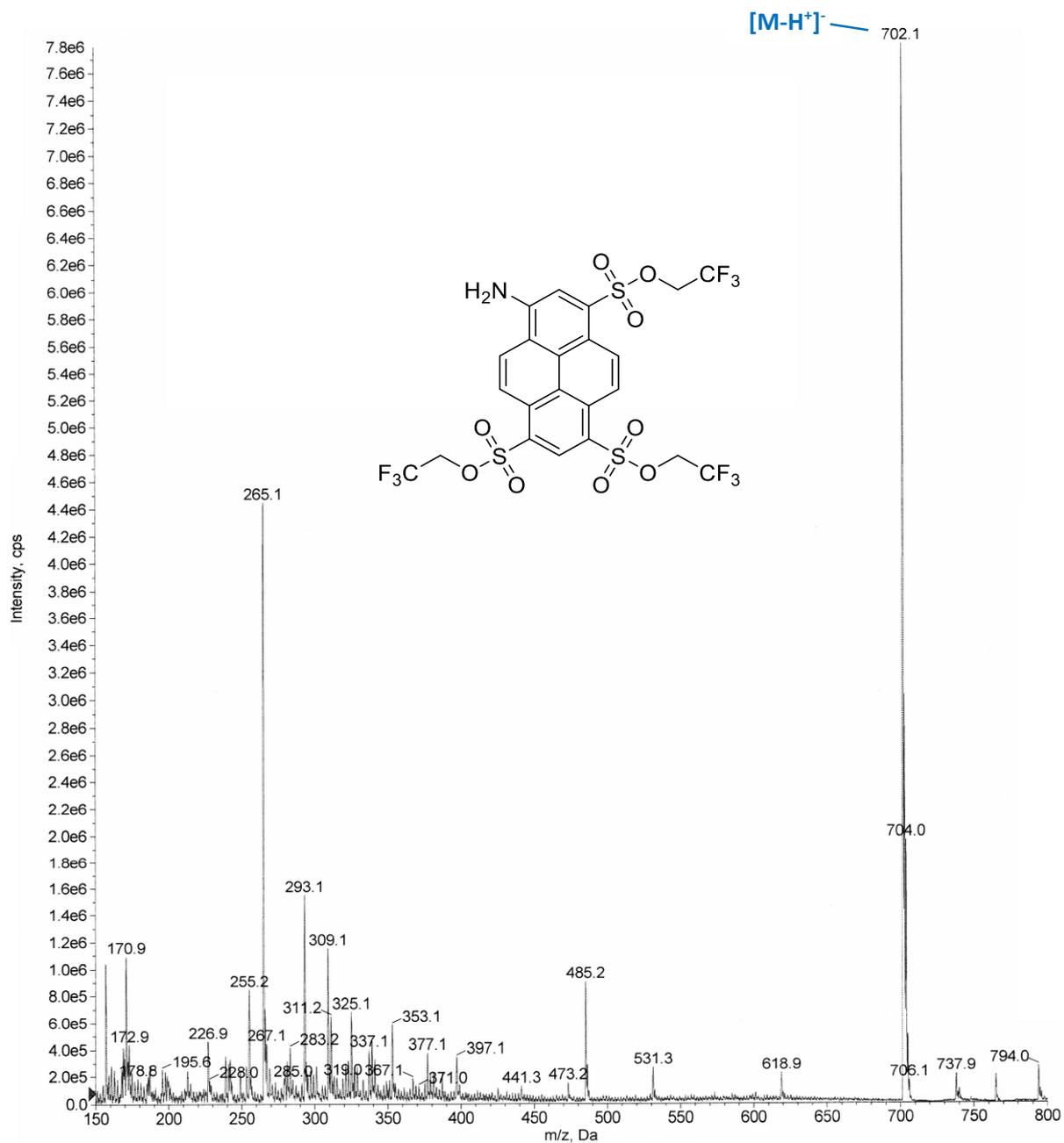
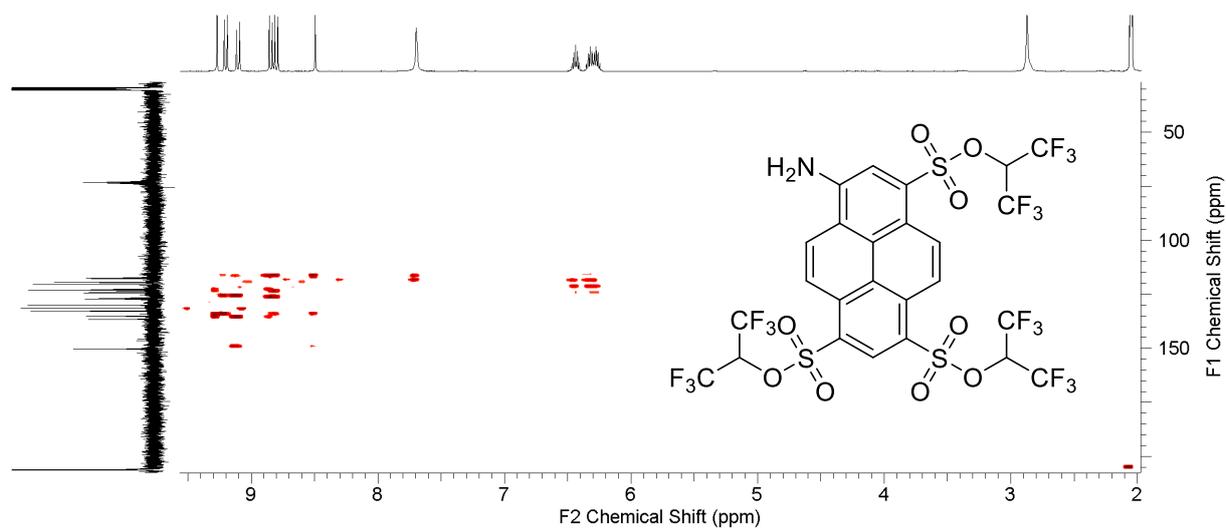
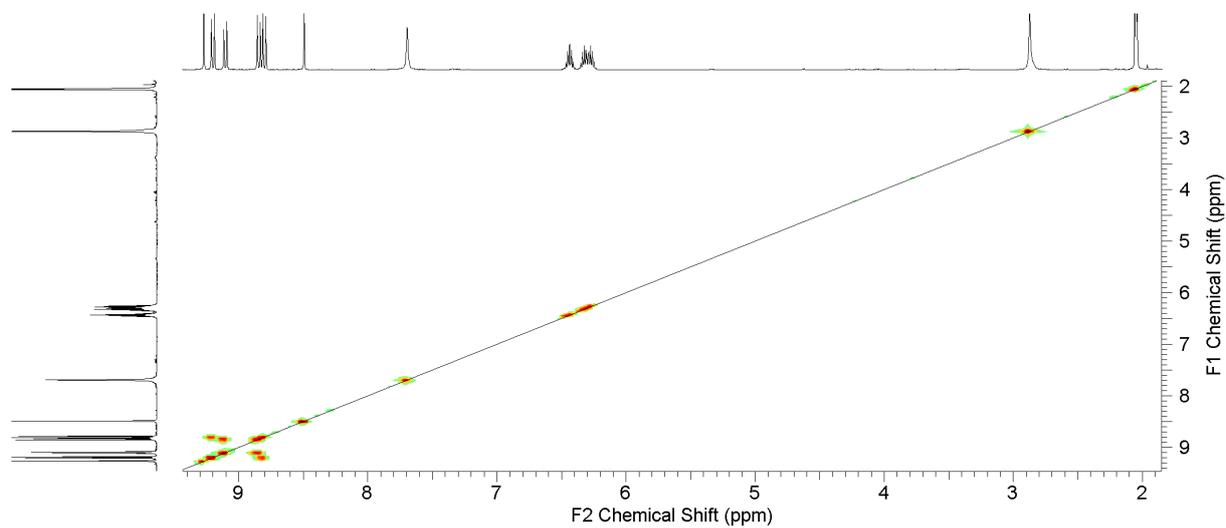
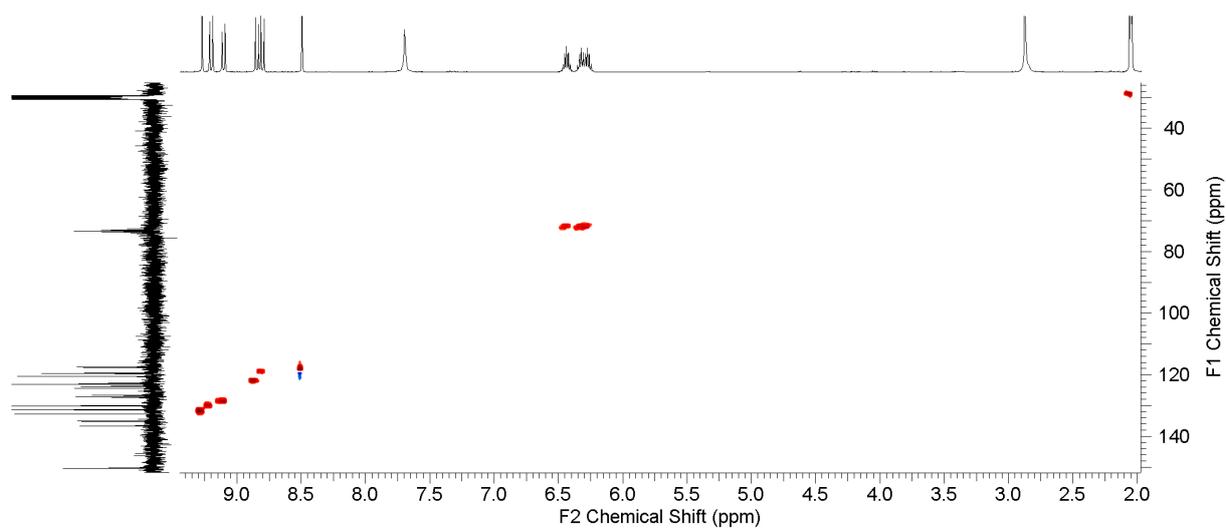
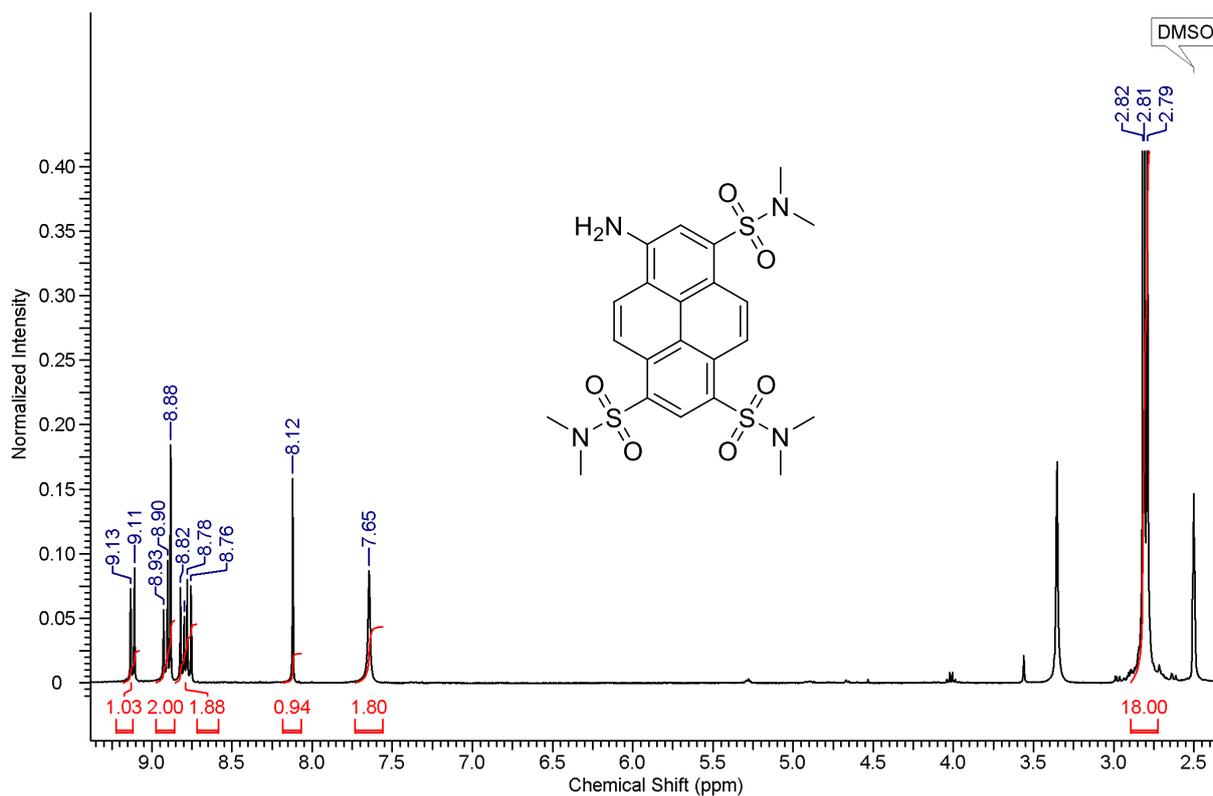
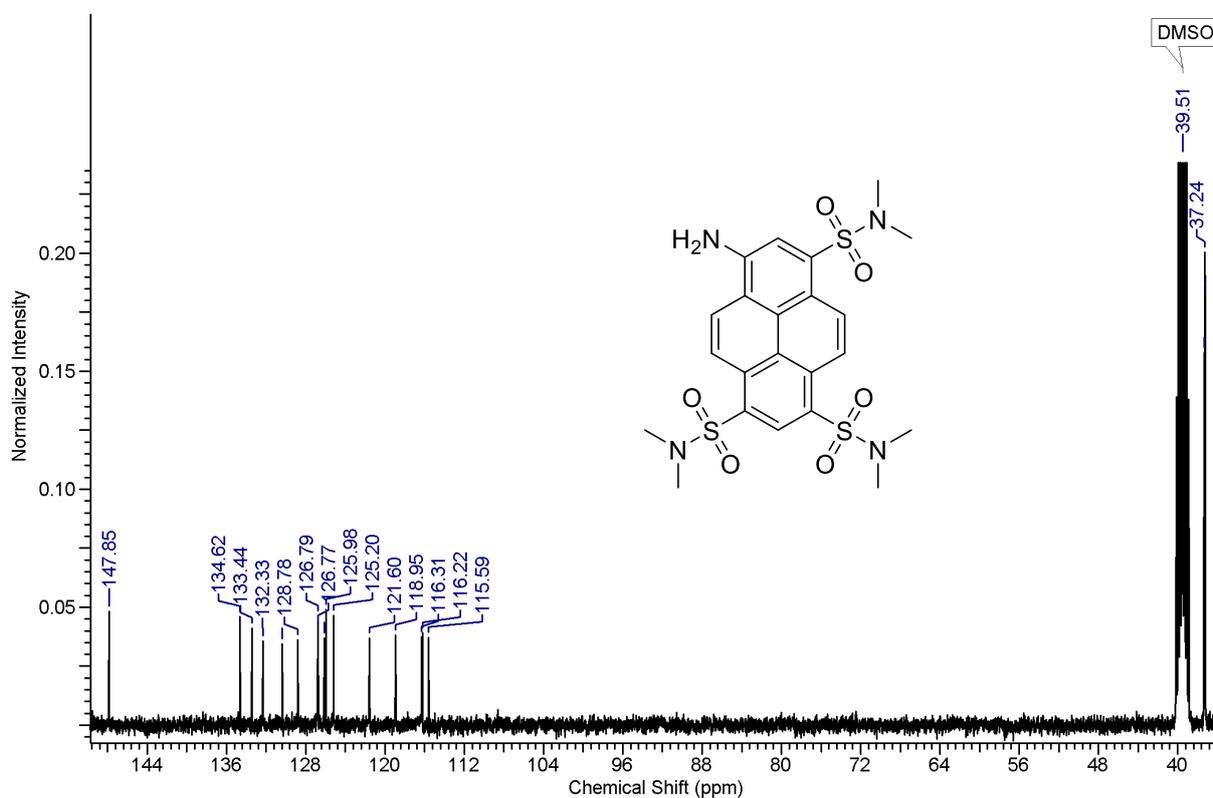
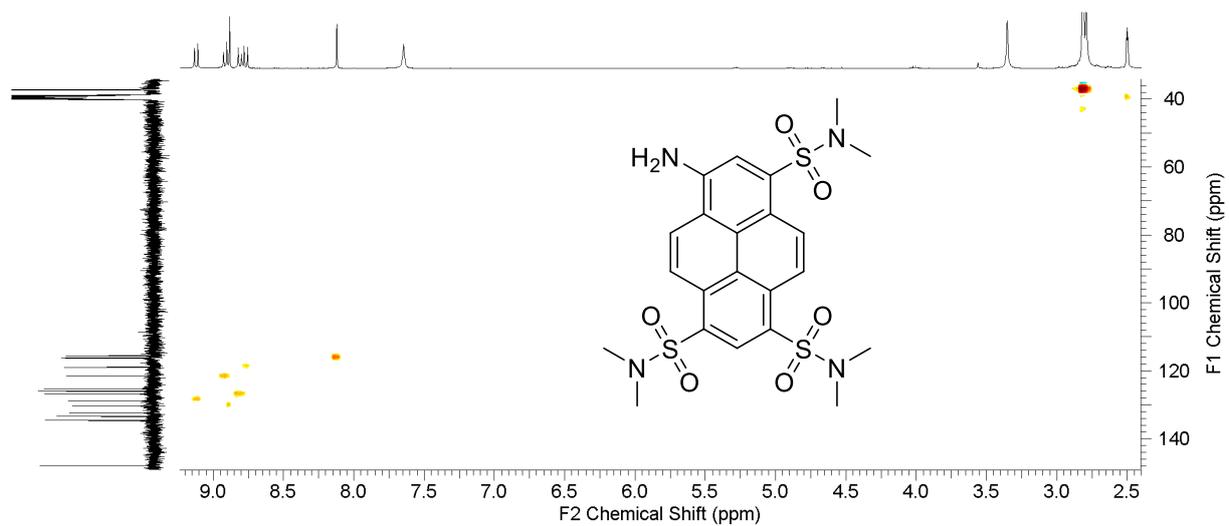
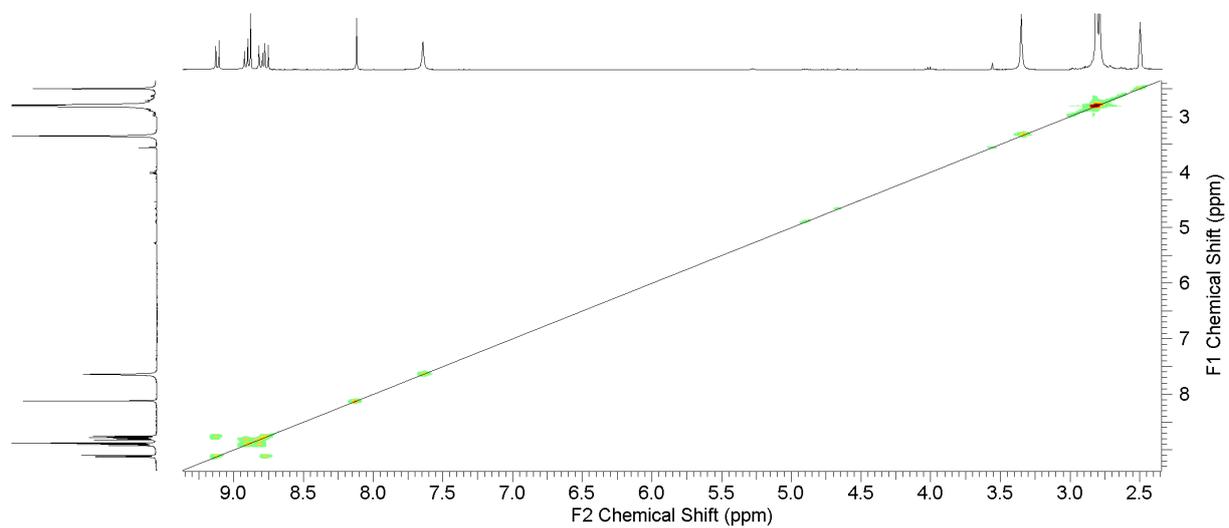
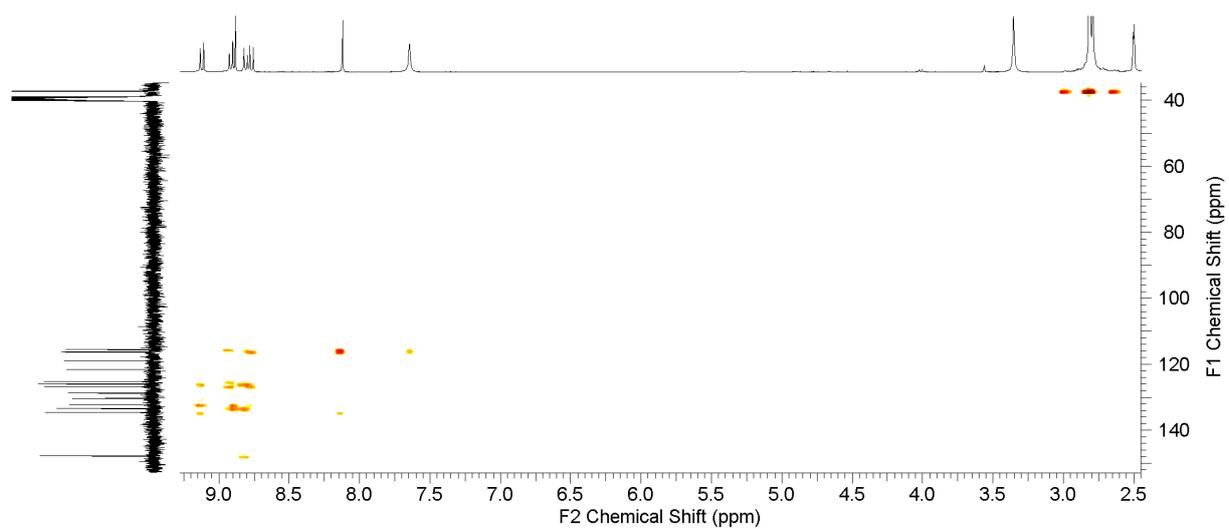
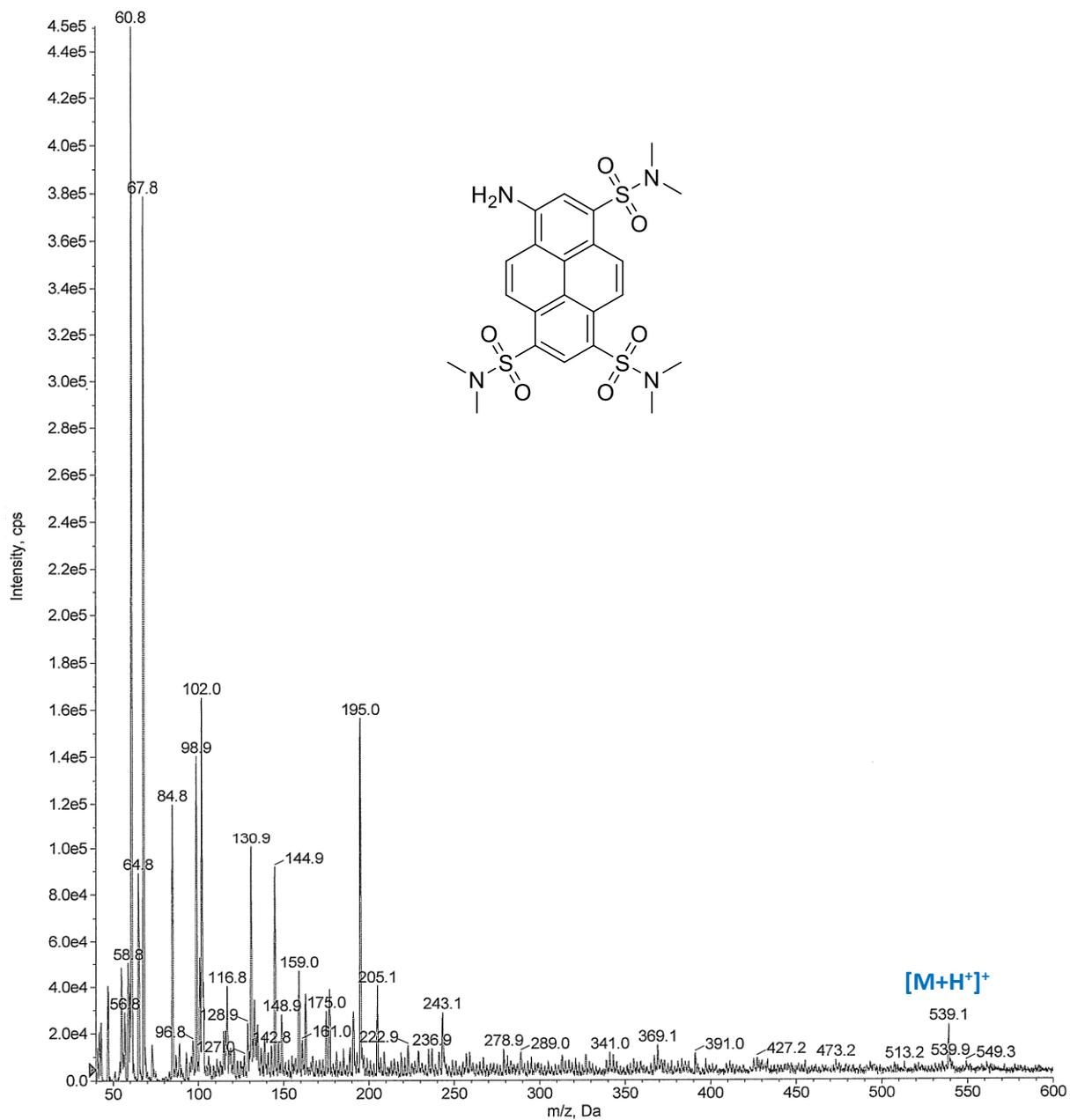


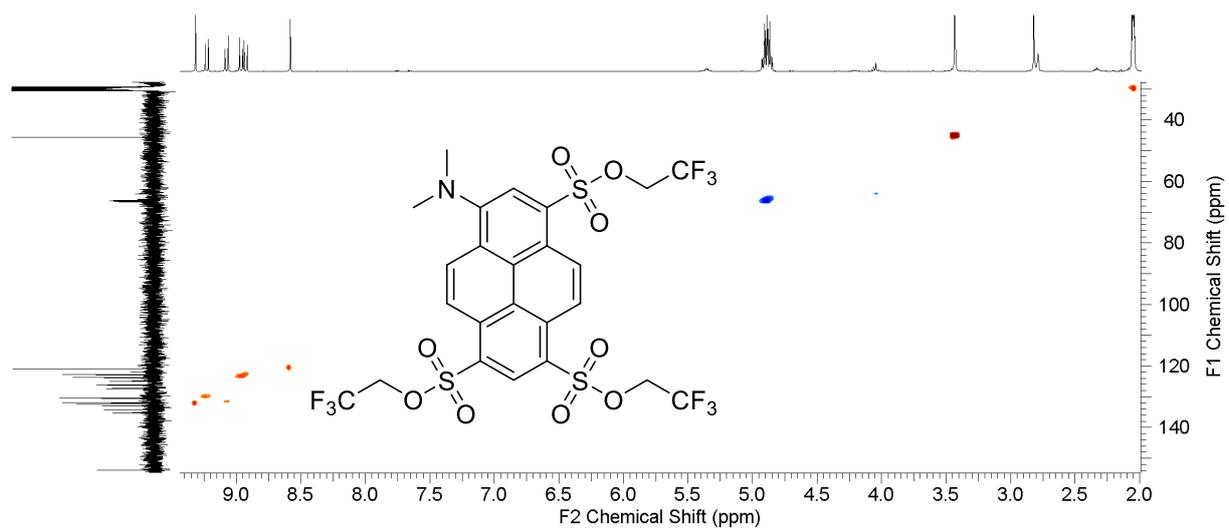
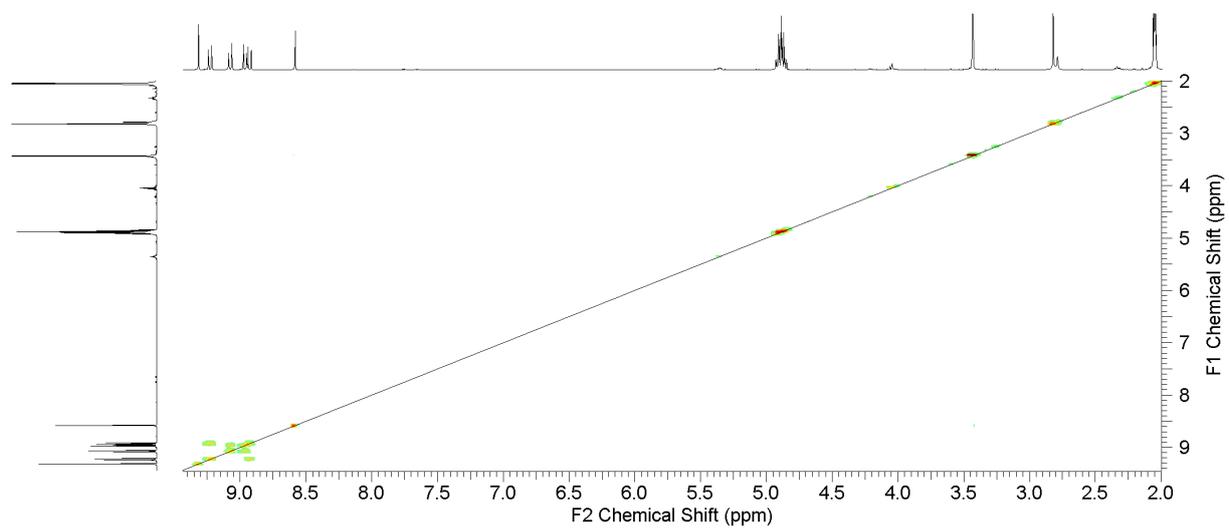
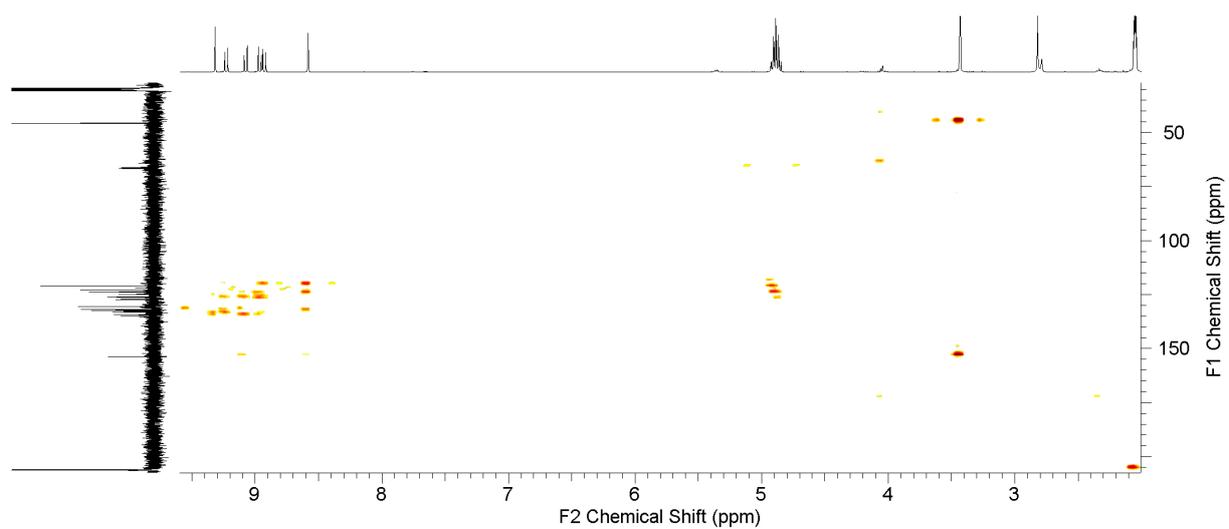
Abbildung 176. Massenspektrum (ESI) von 24.

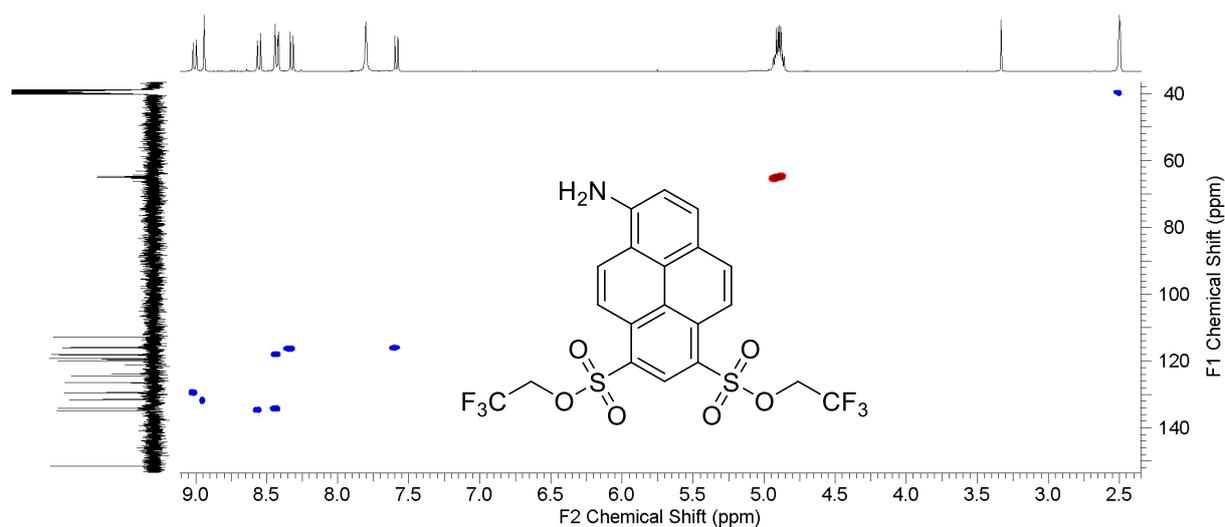
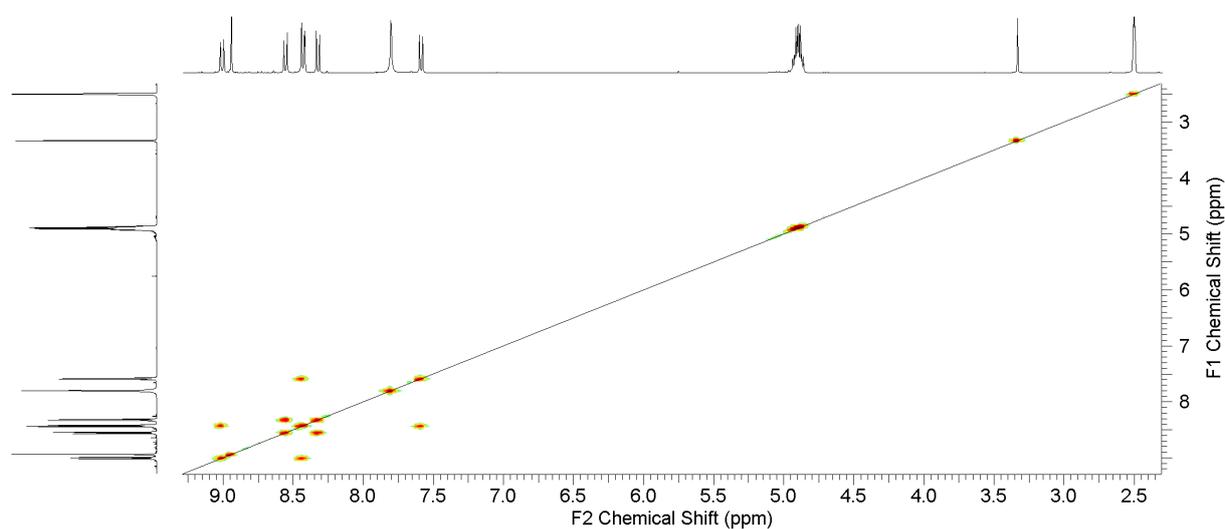
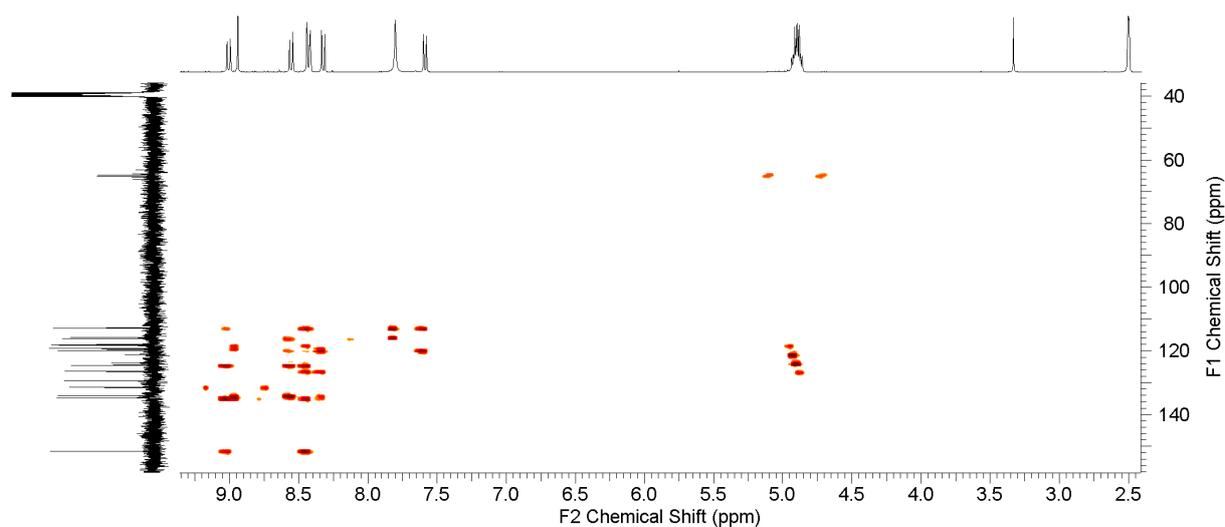
Abbildung 177. C-H-COSY Spektrum von **25** in Aceton- d_6 .Abbildung 178. H-H-COSY Spektrum von **25** in Aceton- d_6 .Abbildung 179. HMBC Spektrum von **25** in Aceton- d_6 .

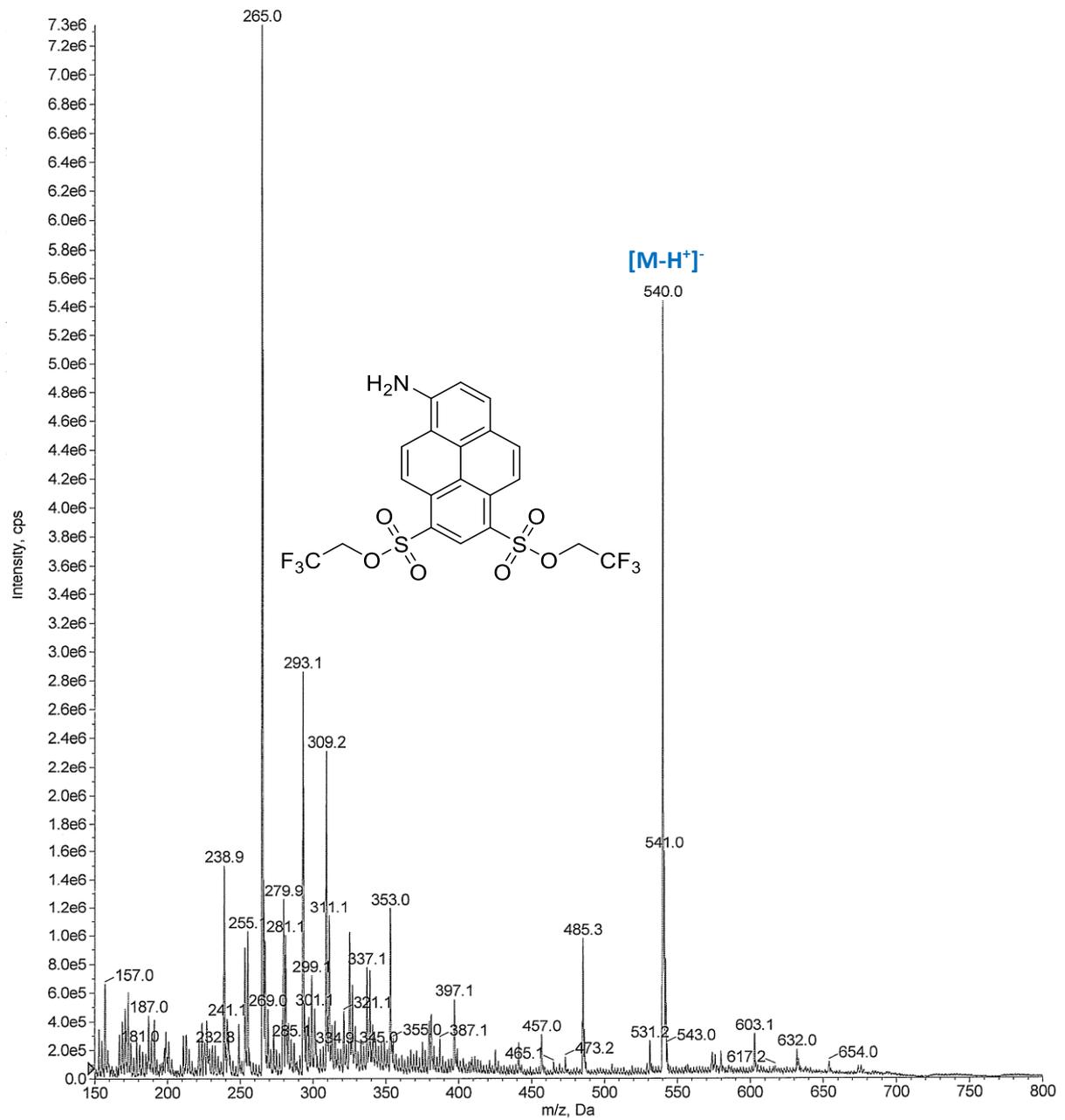
Abbildung 180. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (400 MHz) von **26** in DMSO-d_6 .Abbildung 181. $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum (100 MHz) von **26** in DMSO-d_6 .

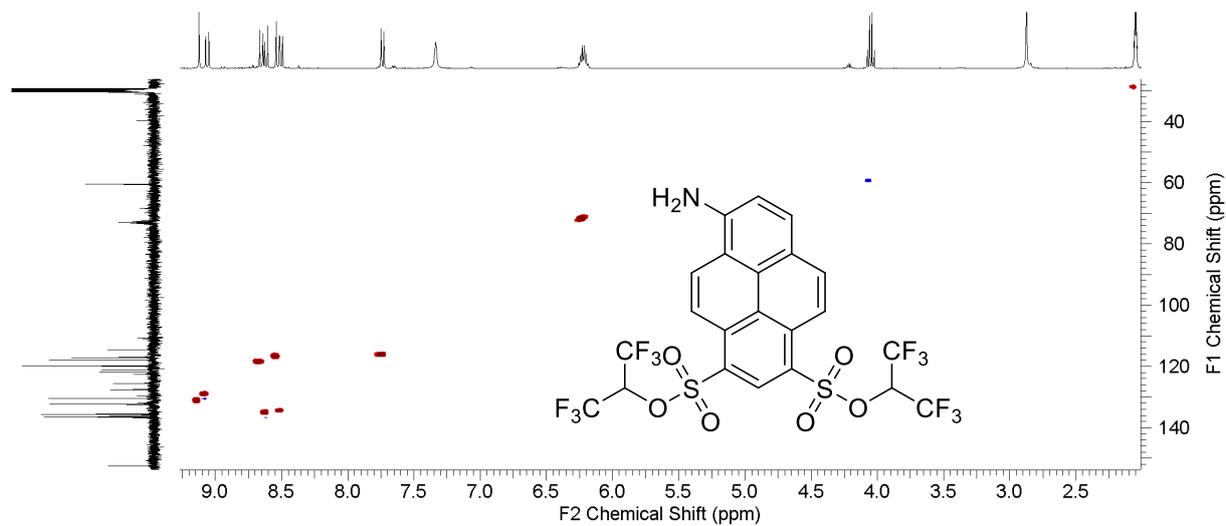
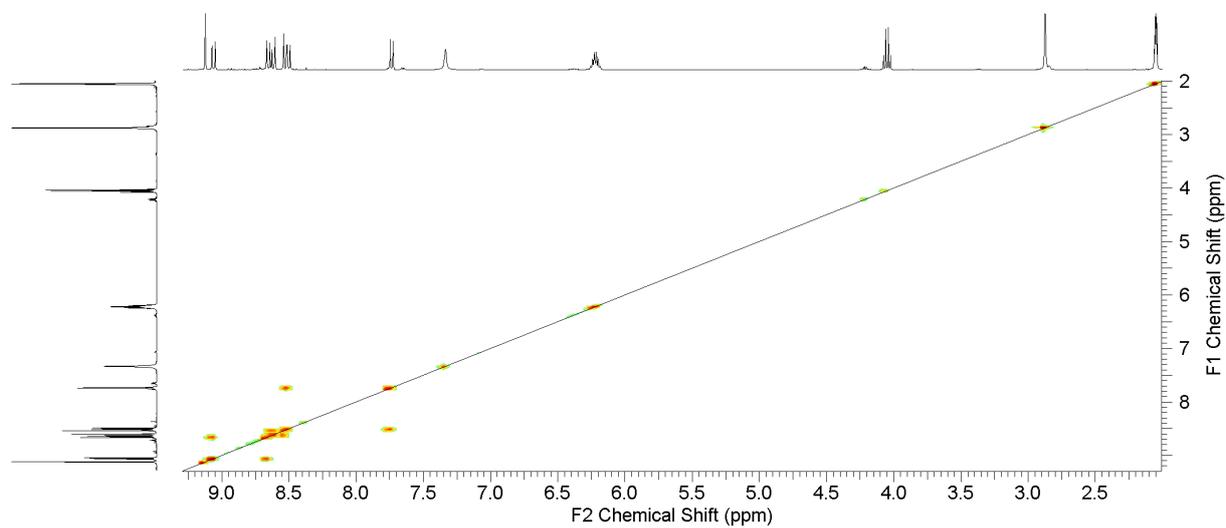
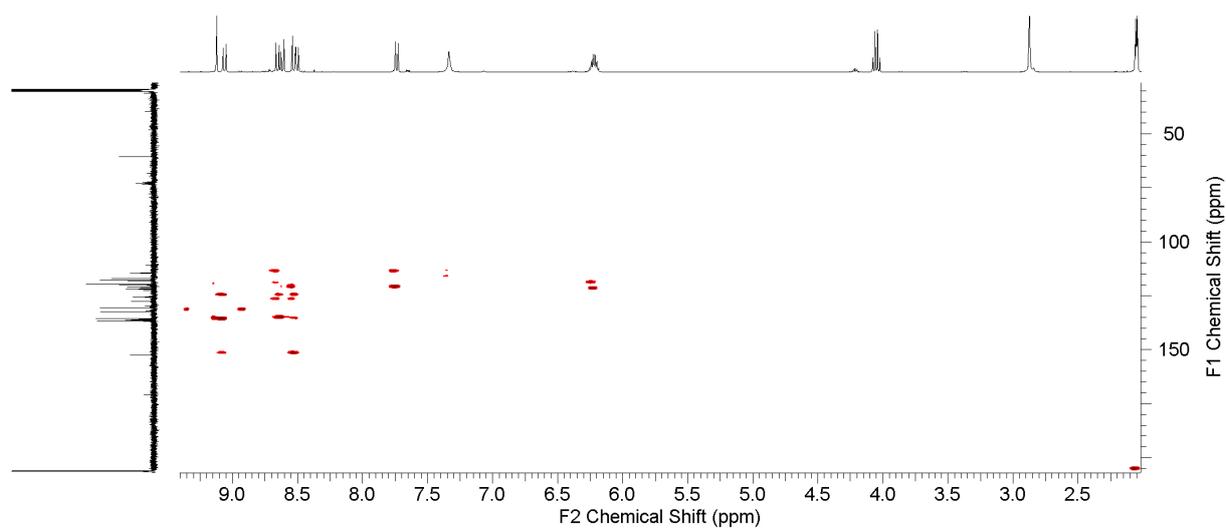
Abbildung 182. C-H-COSY Spektrum von 26 in DMSO-d₆.Abbildung 183. H-H-COSY Spektrum von 26 in DMSO-d₆.Abbildung 184. HMBC Spektrum von 26 in DMSO-d₆.

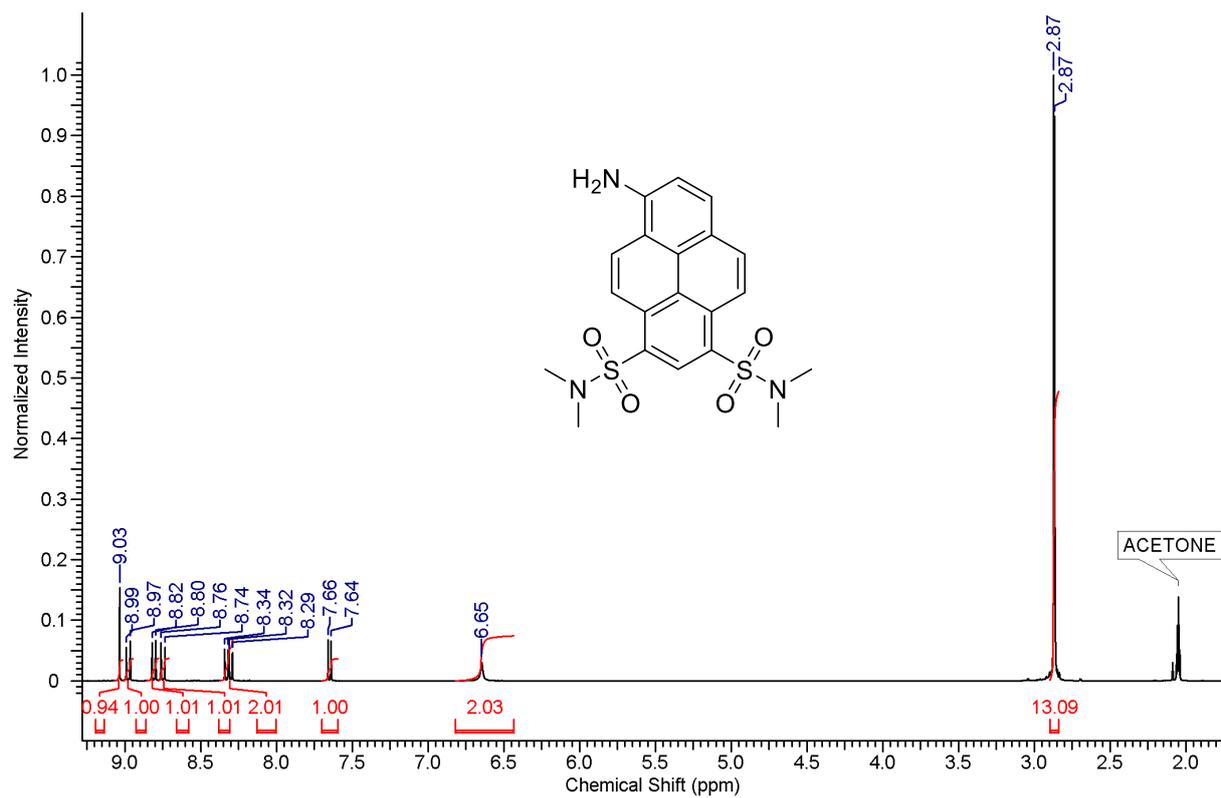
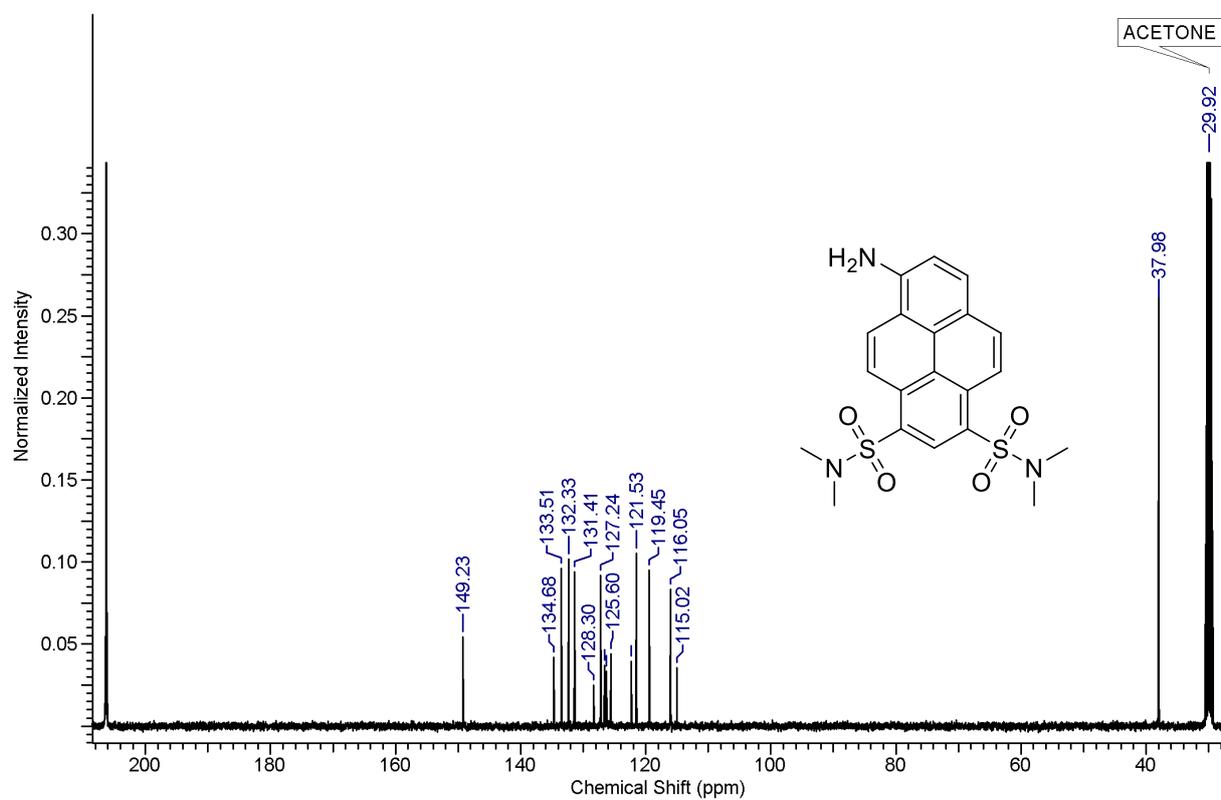
Abbildung 185. Massenspektrum (ESI⁺) von 26.

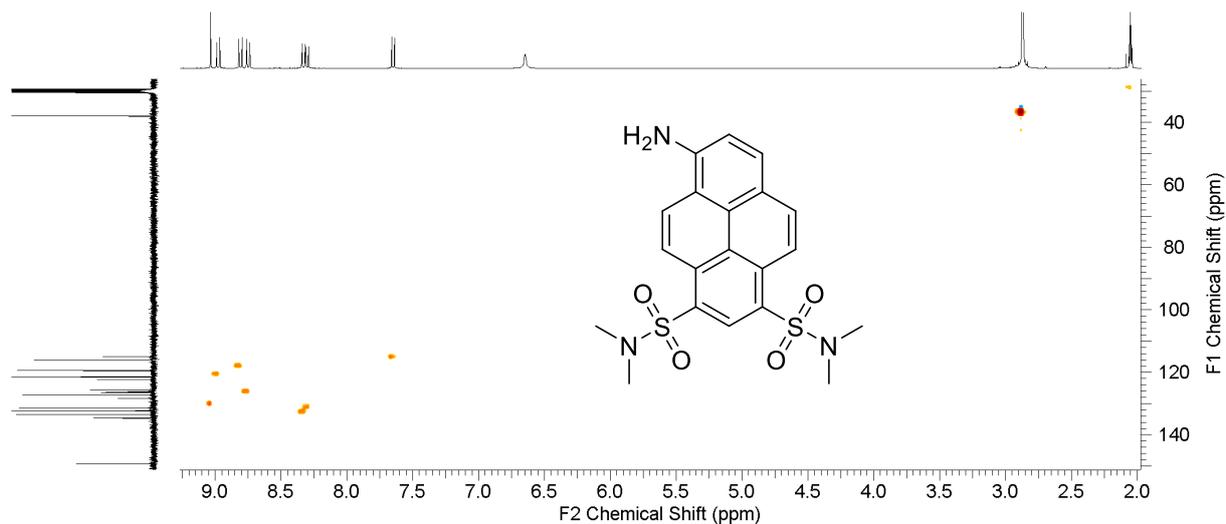
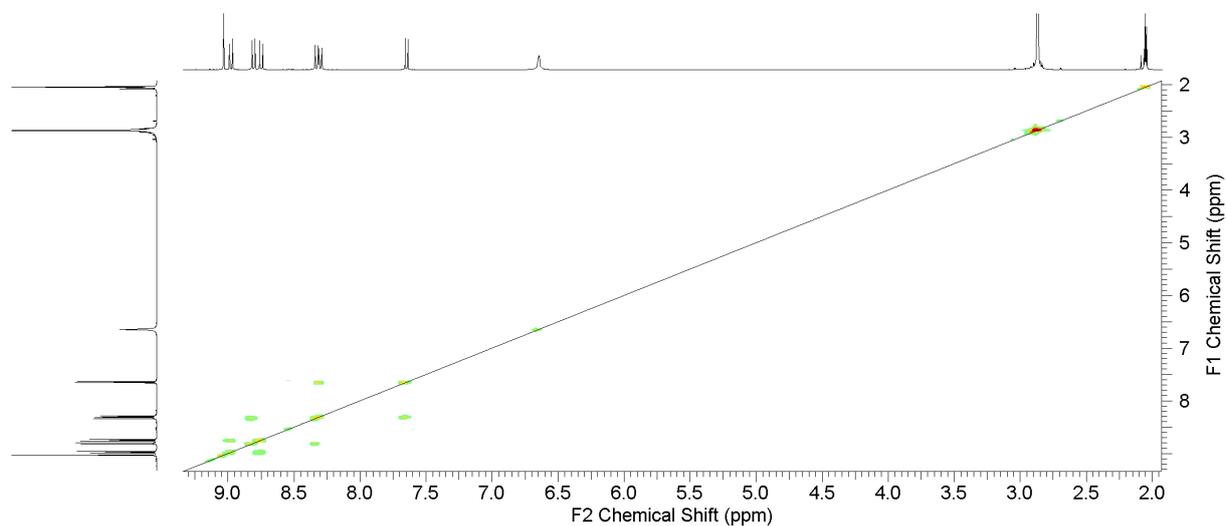
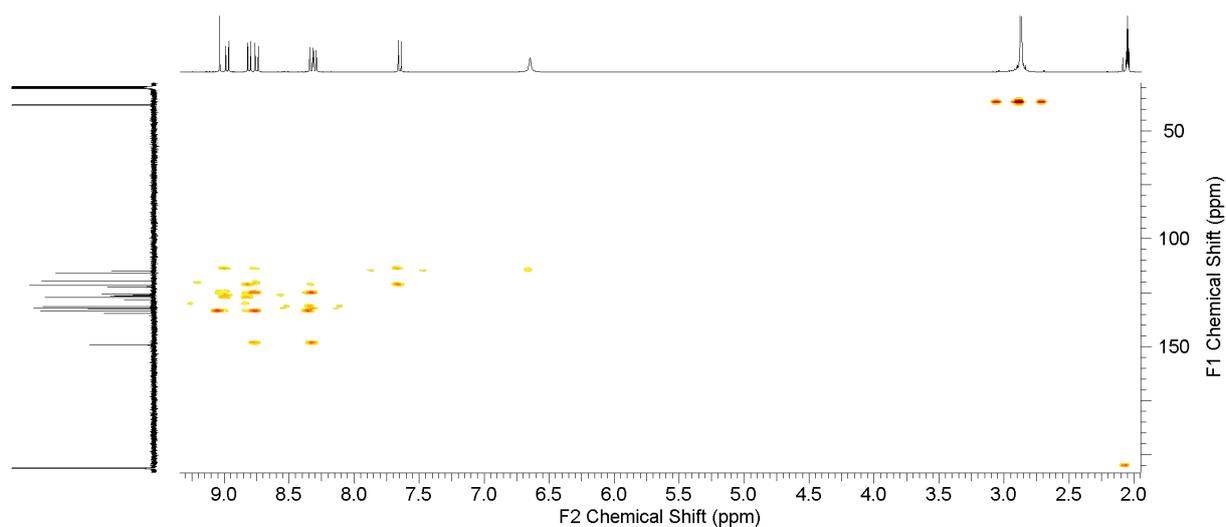
Abbildung 186. C-H-COSY Spektrum von 27 in Aceton-d₆.Abbildung 187. H-H-COSY Spektrum von 27 in Aceton-d₆.Abbildung 188. HMBC Spektrum von 27 in Aceton-d₆.

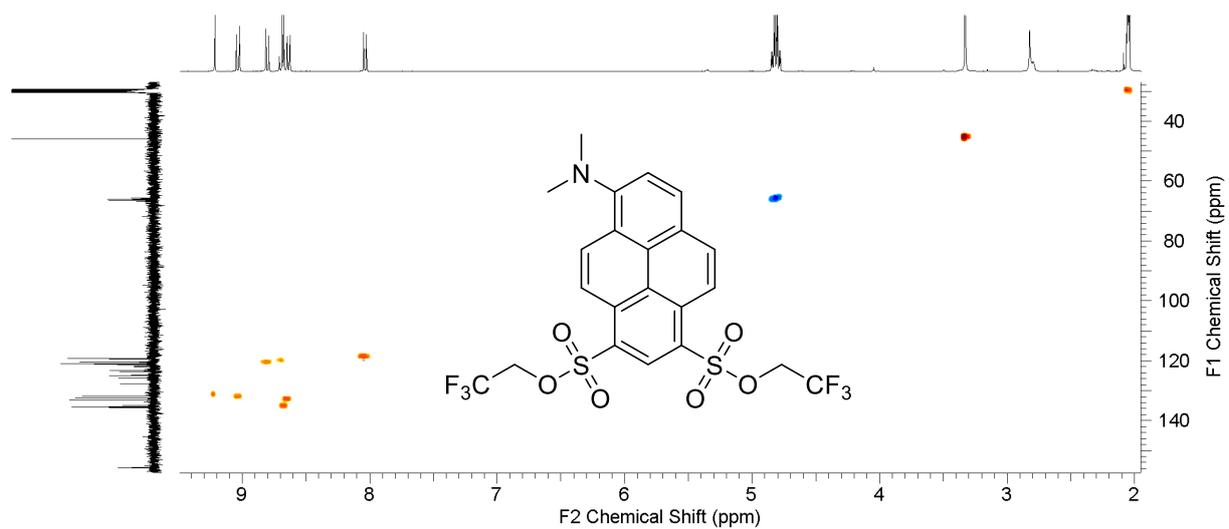
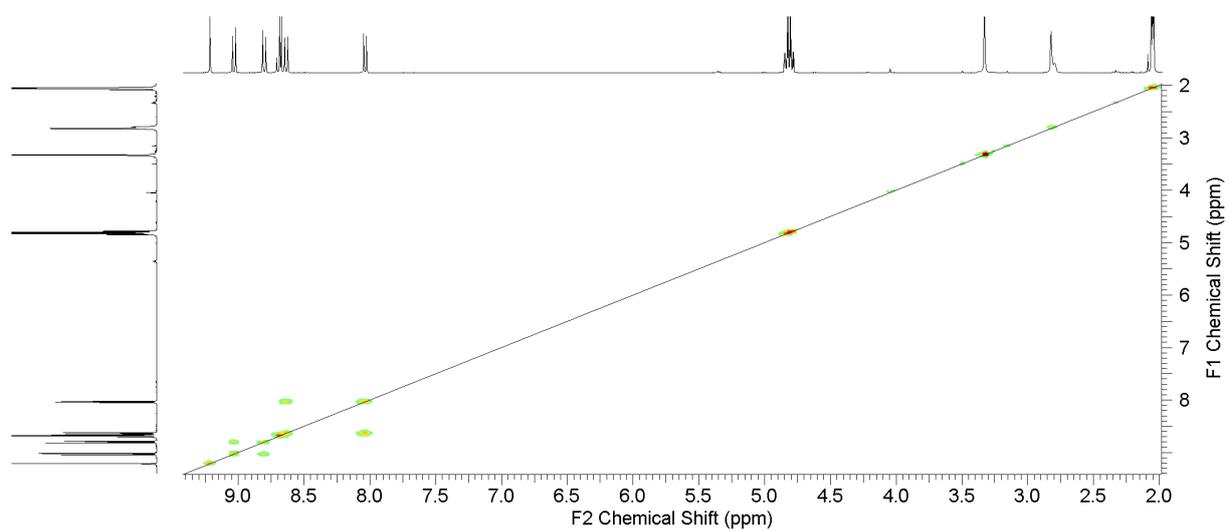
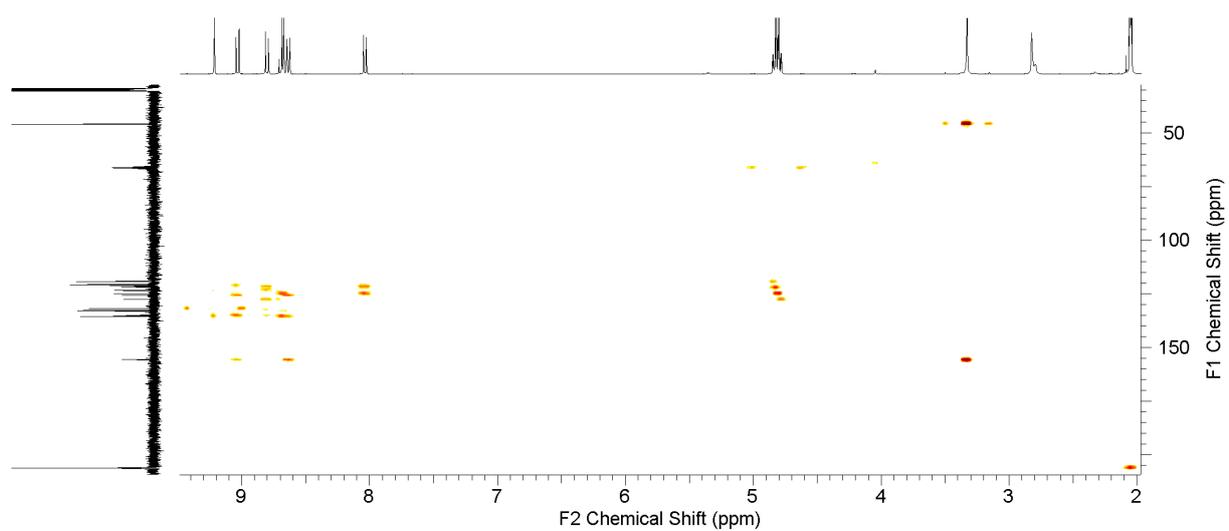
Abbildung 189. C-H-COSY Spektrum von **28** in DMSO-d₆.Abbildung 190. H-H-COSY Spektrum von **28** in DMSO-d₆.Abbildung 191. HMBC Spektrum von **28** in DMSO-d₆.

Abbildung 192. Massenspektrum (ESI-) von **28**.

Abbildung 193. C-H-COSY Spektrum von **29** in Aceton- d_6 .Abbildung 194. H-H-COSY Spektrum von **29** in Aceton- d_6 .Abbildung 195. HMBC Spektrum von **29** in Aceton- d_6 .

Abbildung 196. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (400 MHz) von **30** in Aceton- d_6 .Abbildung 197. $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum (100 MHz) von **30** in Aceton- d_6 .

Abbildung 198. C-H-COSY Spektrum von **30** in Aceton- d_6 .Abbildung 199. H-H-COSY Spektrum von **30** in Aceton- d_6 .Abbildung 200. HMBC Spektrum von **30** in Aceton- d_6 .

Abbildung 201. C-H-COSY Spektrum von **31** in Aceton- d_6 .Abbildung 202. H-H-COSY Spektrum von **31** in Aceton- d_6 .Abbildung 203. HMBC Spektrum von **31** in Aceton- d_6 .

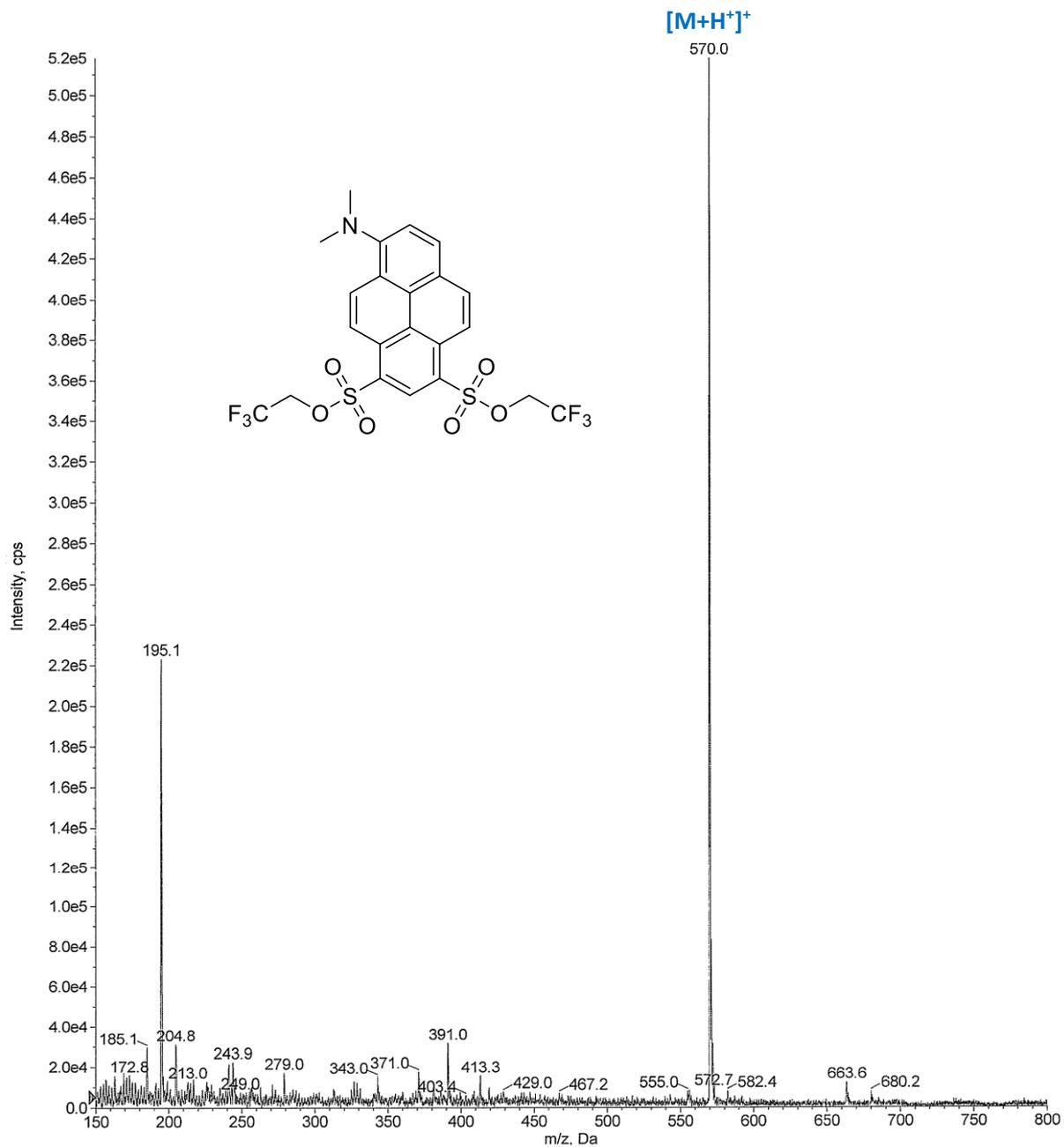
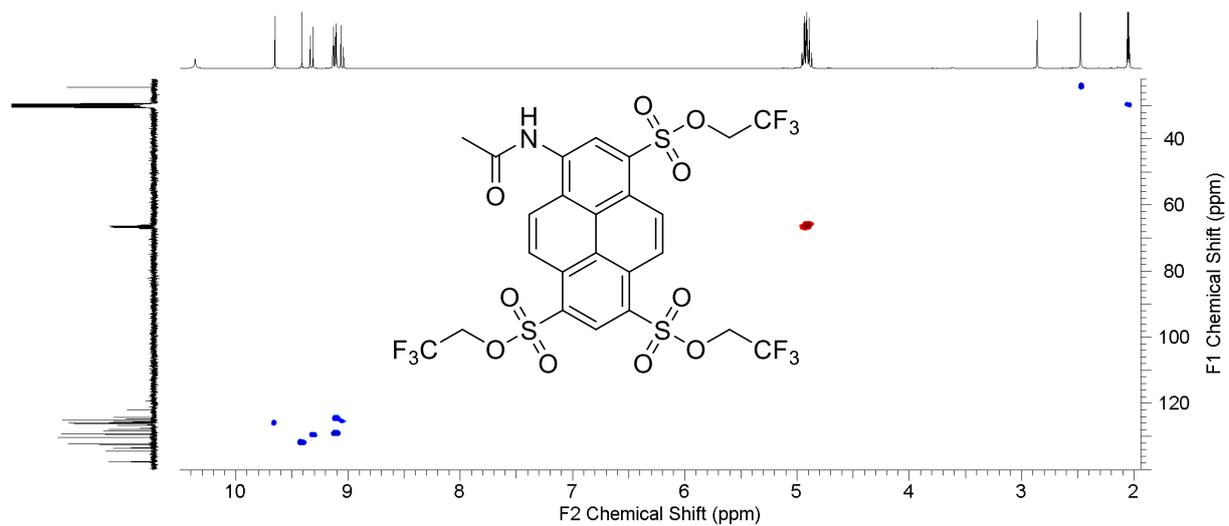
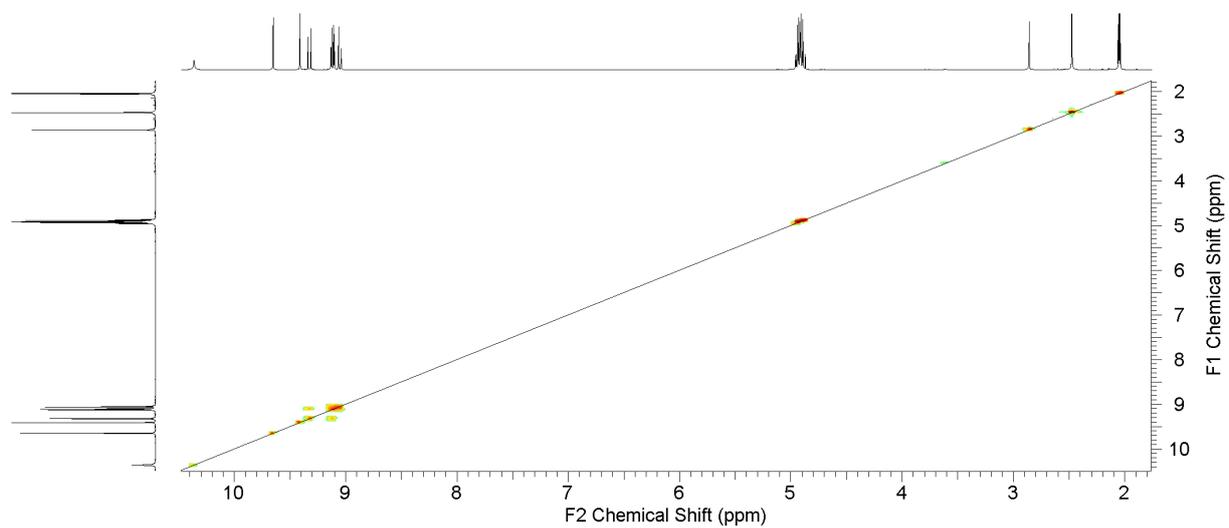
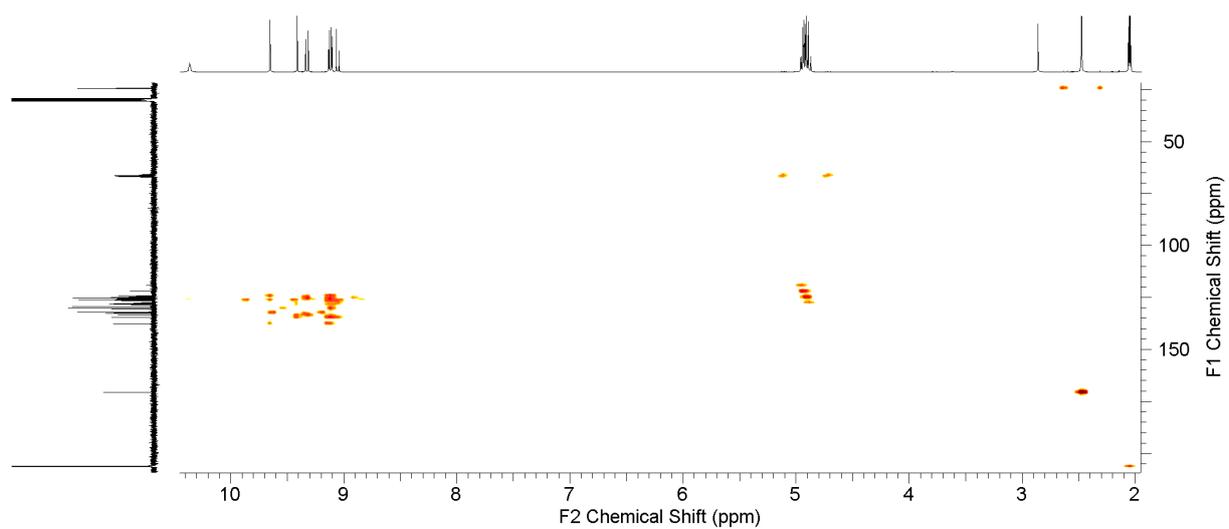
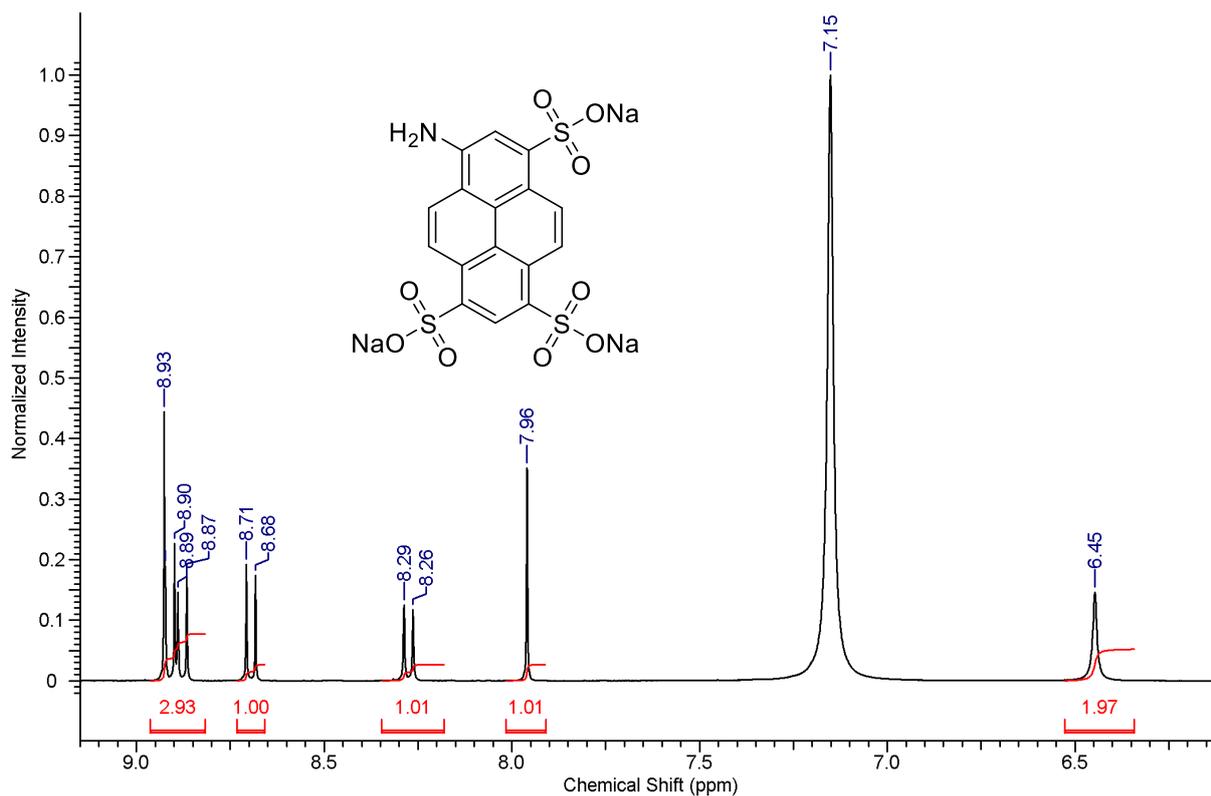
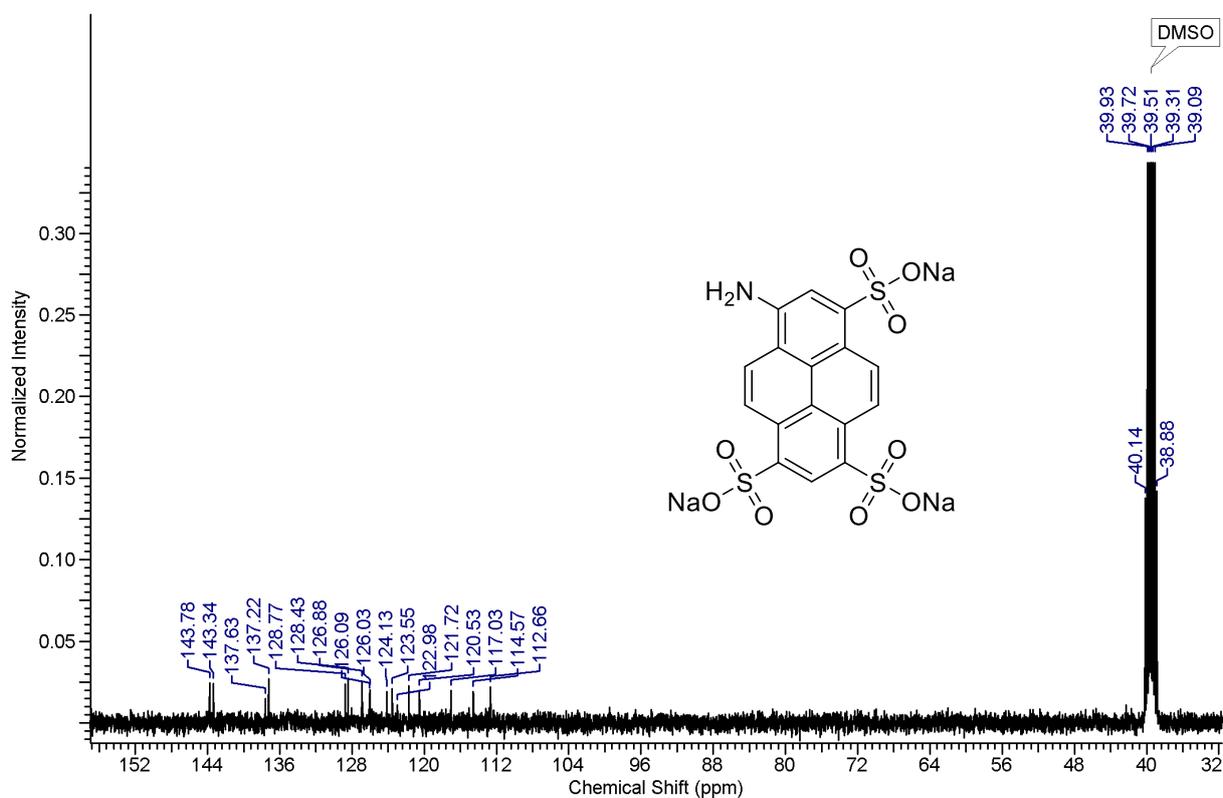


Abbildung 204. Massenspektrum (ESI+) von 31.

Abbildung 205. C-H-COSY Spektrum von **32** in Aceton-d₆.Abbildung 206. H-H-COSY Spektrum von **32** in Aceton-d₆.Abbildung 207. HMBC Spektrum von **32** in Aceton-d₆.

Abbildung 208. ^1H -NMR-Spektrum des Produkts aus der Reaktion nach Schema 61 bzw. von APTS in DMSO-d_6 .Abbildung 209. ^{13}C -NMR Spektrum des Produkts aus der Reaktion nach Schema 61 bzw. von APTS in DMSO-d_6 .

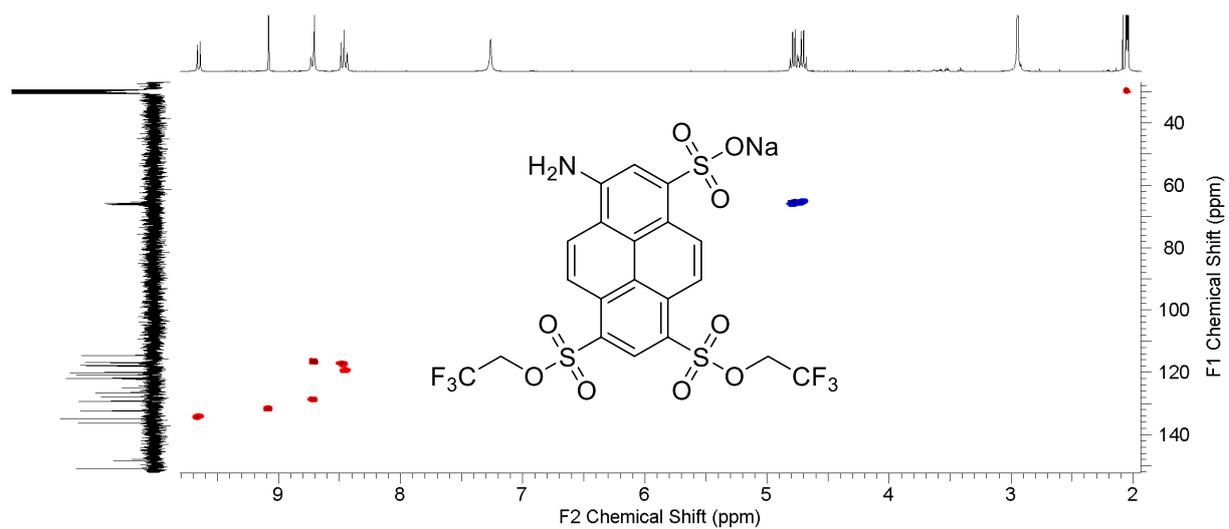
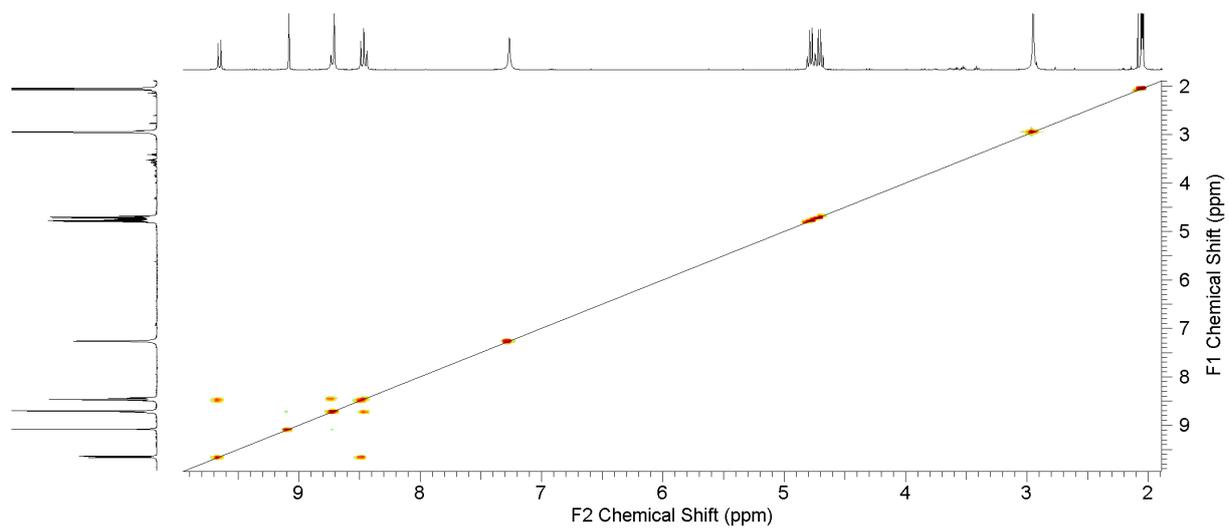
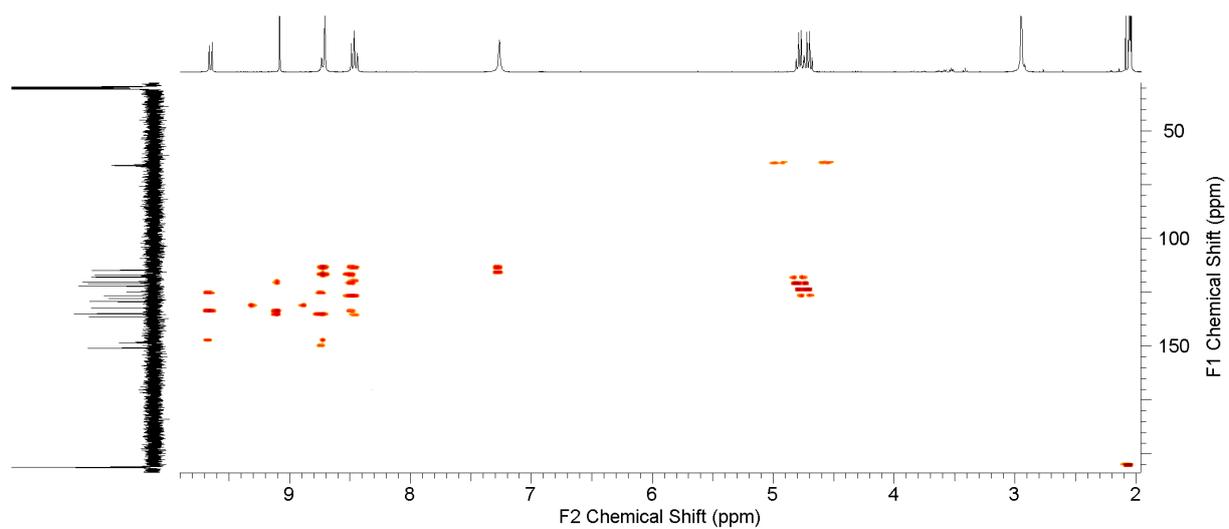
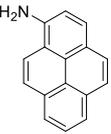
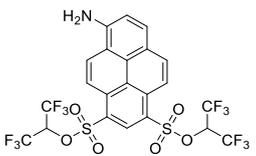
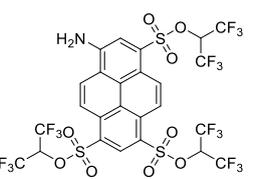
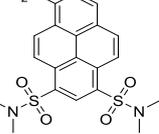
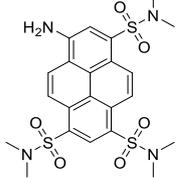
Abbildung 210. C-H-COSY Spektrum von **34** in Aceton- d_6 .Abbildung 211. H-H-COSY Spektrum von **34** in Aceton- d_6 .Abbildung 212. HMBC Spektrum von **34** in Aceton- d_6 .

Tabelle 32. Übersicht der spektroskopischen Kenngrößen von Aminopyren, **29** und **25** sowie **30** und **26** in DMSO

	 Aminopyren	 29	 25	 30	 26
σ_m	0.00	>> 0.51 (2x)	>> 0.51 (3x)	0.51 (2x)	0.51 (3x)
σ_p	0.00	>> 0.56 (2x)	>> 0.56 (3x)	0.65 (2x)	0.65 (3x)
$\lambda_{abs,max}$ (nm)	411 (0-0)	526	530	487	489
$\lambda_{em,max}$ (nm)	441	554	568	533	539
$\Delta\nu$ (cm^{-1})	1655	961	1262	1772	1897

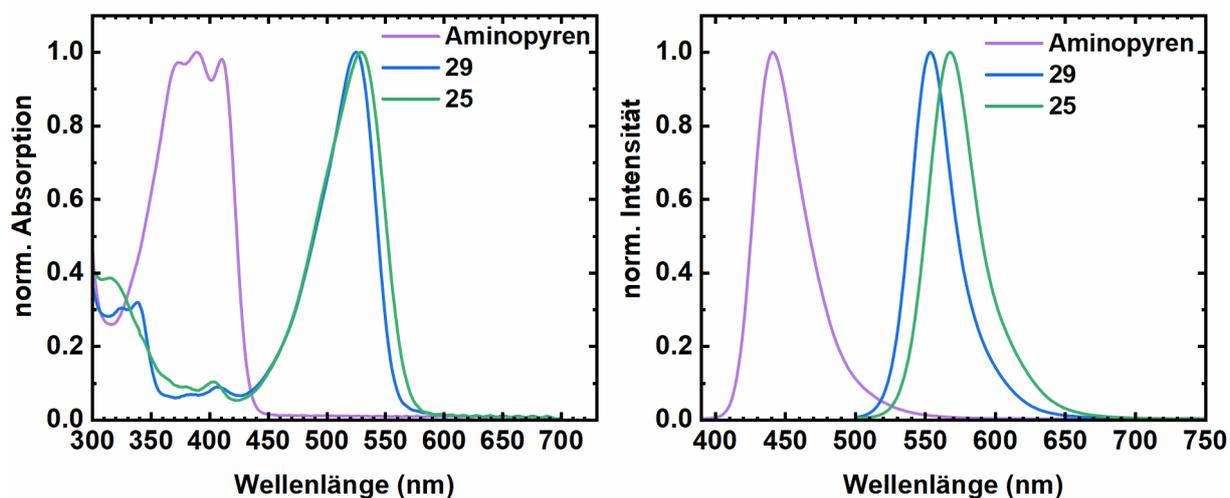
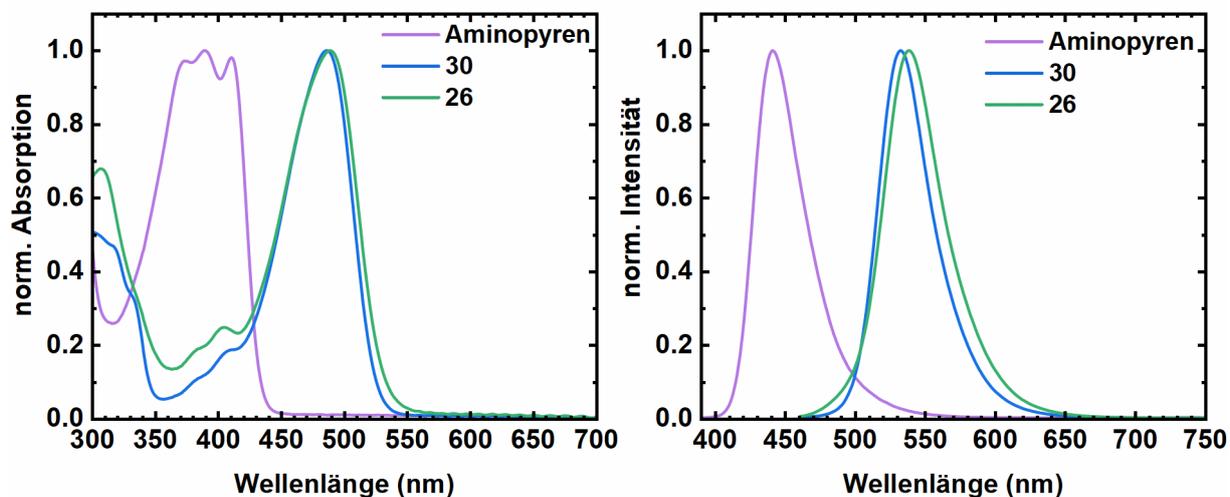
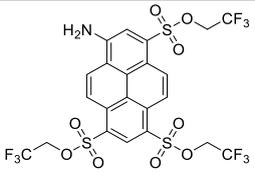
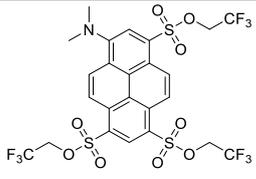
Abbildung 213. Absorptions- (links) und Fluoreszenzemissionsspektrum (rechts) von Aminopyren ($\lambda_{exc} = 370$ nm), **29** ($\lambda_{exc} = 490$ nm) und **29** ($\lambda_{exc} = 490$ nm) in DMSO.Abbildung 214. Absorptions- (links) und Fluoreszenzemissionsspektrum (rechts) von Aminopyren ($\lambda_{exc} = 370$ nm), **30** ($\lambda_{exc} = 450$ nm) und **26** ($\lambda_{exc} = 450$ nm) in DMSO.

Tabelle 33. Kamlet-Taft-Parameter α_{abs} , α_{exc} und α_{em} von **24** und **27**

		
	24	27
α_{abs}	-415 ± 357	47 ± 128
R^2	0.13	0.01
α_{exc}	-219 ± 179	288 ± 274
R^2	0.14	0.11
α_{em}	-289 ± 194	103 ± 303
R^2	0.20	0.01

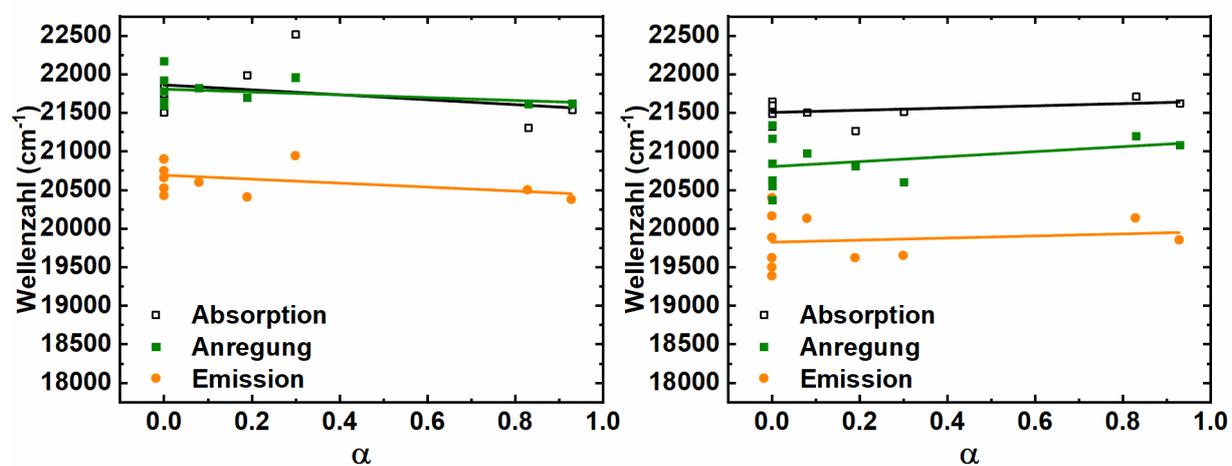
Abbildung 215. Kamlet-Taft-Auftragung der Absorption, Fluoreszenzanregung und -emission von **24** (links) und **27** (rechts) in Abhängigkeit der Lösungsmittelazidität.

Tabelle 34. Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von **24** und **27** (* nicht ermittelt)

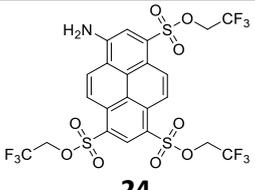
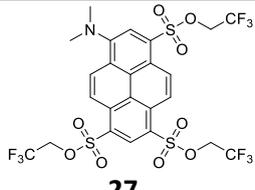
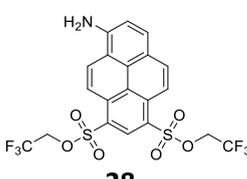
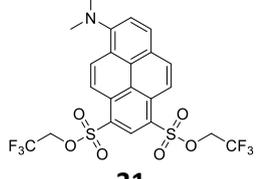
Lösungsmittel	 24	 27
Aceton	0.92	0.01
Acetonitril	0.92	0.01
Brombenzol	*	0.27
Chlorbenzol	*	0.26
Chloroform	*	0.50
Cyclohexanon	0.93	0.01
Dichlormethan	0.94	0.06
Diethylether	*	0.01
1,2-Difluorbenzol	*	0.02
Dimethylsulfoxid	0.92	0.01
1,4-Dioxan	*	0.01
Ethanol	0.92	0.01
Ethylacetat	0.93	0.01
Methanol	0.92	0.01
Tetrachlormethan	0.86	0.90
Toluol	0.94	0.22

Tabelle 35. Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von **28** und **31** (* nicht ermittelt)

Lösungsmittel	 28	 31
Aceton	0.84	0.02
Acetonitril	0.86	0.02
Brombenzol	*	0.90
Chlorbenzol	*	0.91
Chloroform	*	0.93
Cyclohexanon	0.90	0.04
Dichlormethan	0.92	0.92
Diethylether	*	0.88
1,2-Difluorbenzol	*	0.88
Dimethylsulfoxid	0.90	0.01
1,4-Dioxan	*	0.84
Ethanol	0.86	0.05
Ethylacetat	0.86	0.13
Methanol	0.84	0.02
Tetrachlormethan	0.86	0.92
Toluol	0.89	0.90

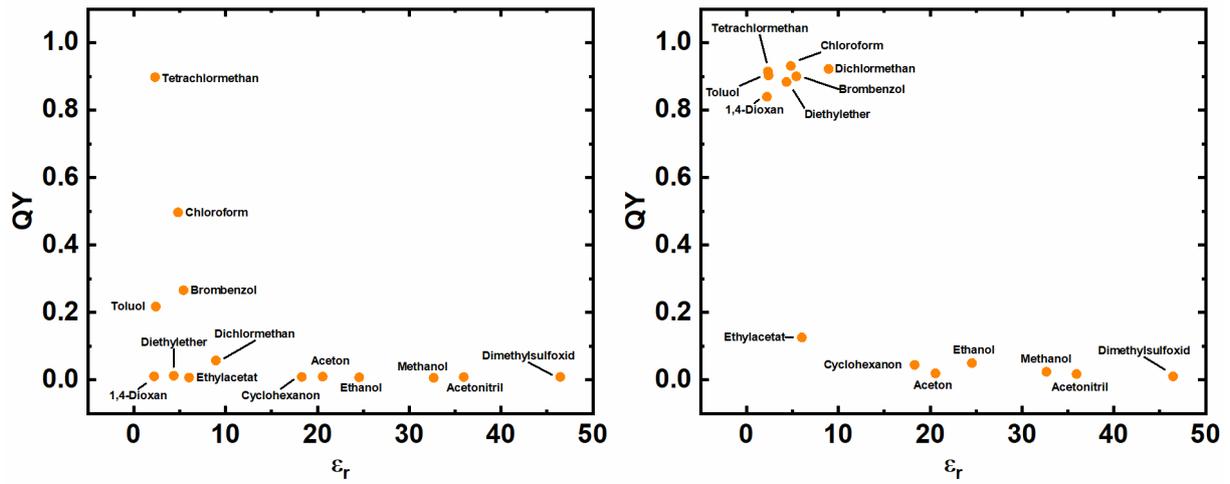


Abbildung 216. Abhängigkeit von QY von 27 (links) und 31 (rechts) vom Parameter ϵ_T .

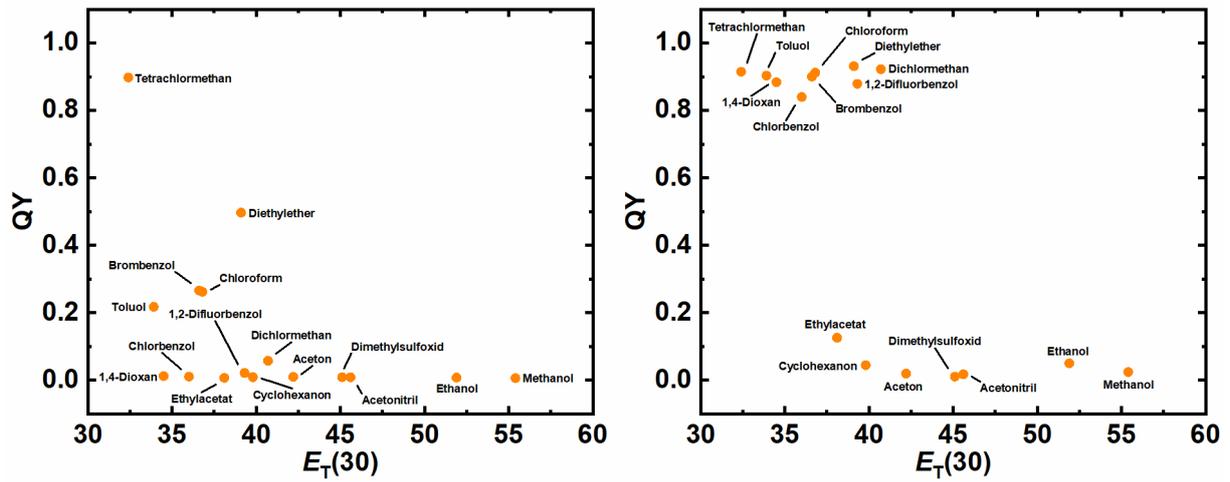


Abbildung 217. Abhängigkeit von QY von 27 (links) und 31 (rechts) vom Parameter $E_T(30)$.

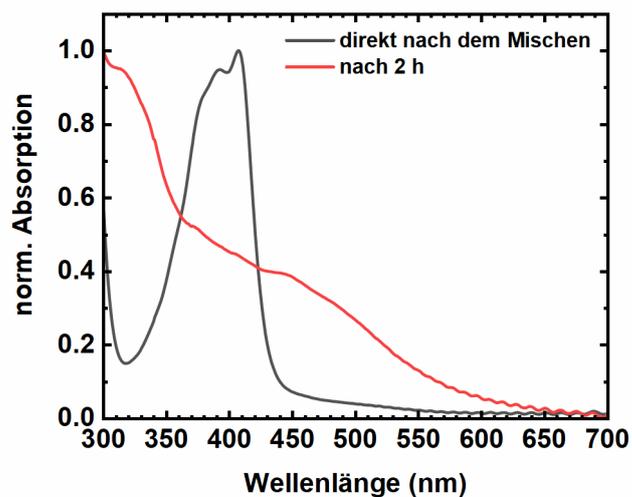


Abbildung 218. Absorptionsspektren von **26** in 70 %iger HClO_4 ($H_0 = 7.75$) direkt nach der Zugabe und nach 2 Stunden.

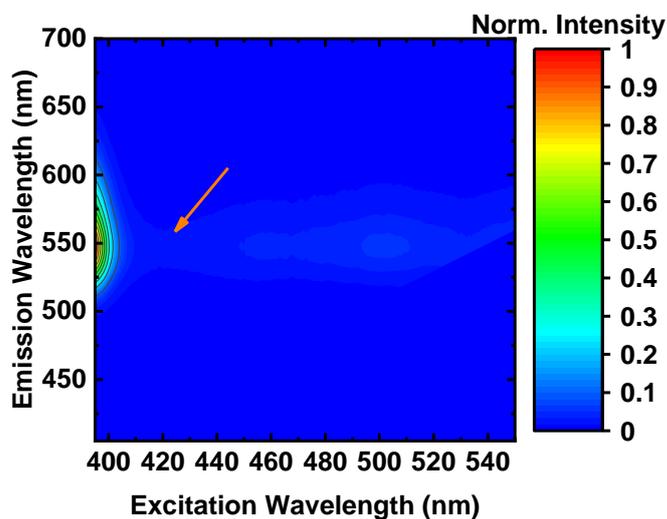
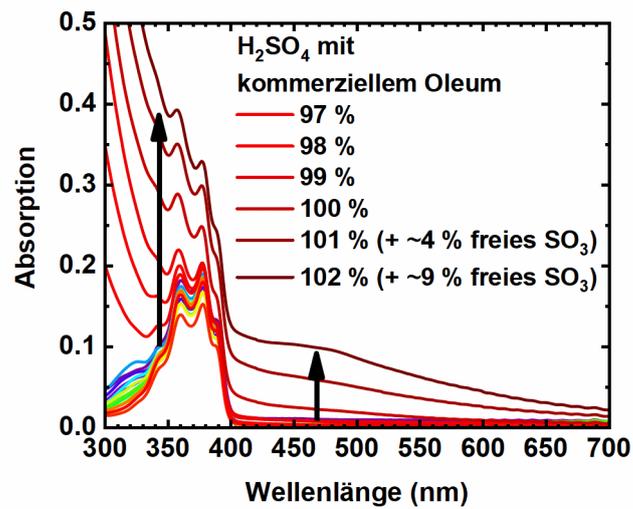


Abbildung 219. 3D-Spektrum von **24** bei $H_0 = -1.47$. Der orange Pfeil gibt an, wo die nicht-fluoreszierende Spezies ein Signal erzeugen sollte.

Abbildung 220. Absorptionsspektren von **24** in verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen.Tabelle 36. Übersicht über die spektroskopischen Kenngrößen von **24** in verschiedenen Lösungsmitteln

	DCM	Aceton	Acetonitril	DMSO	Methanol
λ_{abs} [nm]	476	494	490	513	498
λ_{em} [nm]	516	540	540	557	544
τ_{fl} [ns]	5,2	5,7	6,0	5,3	6,2
Φ_{fl}	0.99	0.6	0.81	0.83	0.8

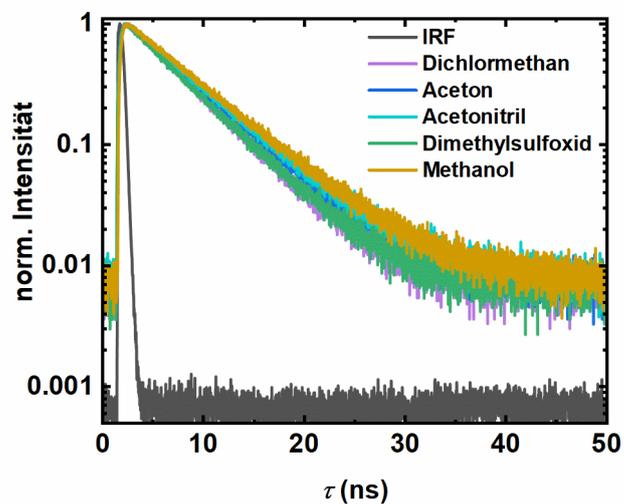
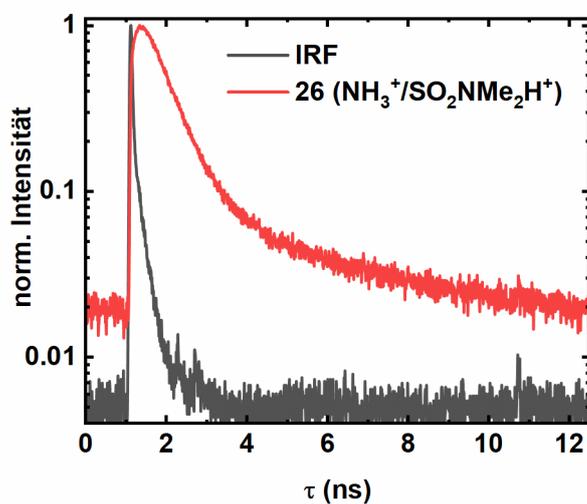
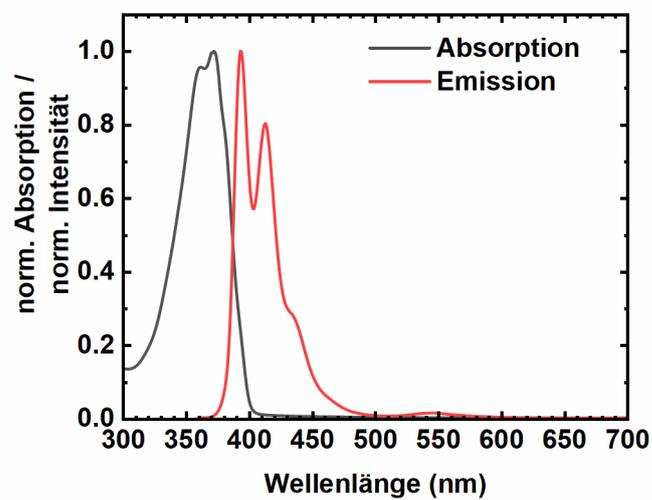
Abbildung 221. TCSPC-Histogramme von **24** in DCM, Aceton, Acetonitril, DMSO und Methanol: $\lambda_{\text{exc}} = 470 \text{ nm}$ (40 MHz), $\lambda_{\text{det}} = 540\text{-}600 \text{ nm}$.

Tabelle 37. Fluoreszenzlebenszeiten von **26** in HClO₄ (70 %)

λ_{det} (nm)	τ (ns)	a_{rel}
560–610	0.03±0.1	-1
	0.59±0.1	0.87±0.01
	3.25±0.1	0.11±0.01

Abbildung 222. TCSPC-Kurve von **26** in HClO₄ (70 %): $\lambda_{\text{exc}} = 390$ nm (80 MHz), $\lambda_{\text{det}} = 560\text{-}610$ nm.Abbildung 223. Absorptions- und Fluoreszenzspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm) von **24** in Trifluormethansulfonsäure.