

---

**Funktionale (Oligo)Phenothiazine zum Aufbau von  
Hybridmaterialien und zur Oberflächenmodifikation**

---

Inaugural-Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Adam W. Franz  
aus Wrocław/Polen

November 2008

Aus dem Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie  
der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Thomas J. J. Müller

Koreferent: Prof. Dr. Manfred Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 12. November 2008





*Meiner Frau Sabrina gewidmet*



Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 12.09.2008

(Adam W. Franz)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2005 bis August 2008 am Organisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg sowie am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. T. J. J. Müller angefertigt. Die Forschung wurde im Rahmen des Graduiertenkollegs 850 „Modellierung von Moleküleigenschaften“ sowie des Schwerpunktprogramms 1181 „Nanomat“ von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert.





Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert bzw. zur Publikation eingereicht oder durch Vorträge und Poster bei wissenschaftlichen Tagungen präsentiert:

Publikationen in Fachzeitschriften:

- 1) "Synthesis and Electronic Properties of Sterically Demanding *N*-Arylphenothiazines and Unexpected Buchwald-Hartwig Aminations" A. W. Franz, F. Rominger, T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 1795-1802.
- 2) "Synthesis and Electronic Properties of Monodisperse Oligophenothiazines" M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 2602-2614.
- 3) "Facile Synthesis of Functionalized (Oligo)Phenothiazines via One-Pot Bromine-Lithium Exchange-Borylation-Suzuki-Coupling (BLEBS)" A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Synthesis* **2008**, 1121-1125.
- 4) "Synthesis and Electronic Properties of Cyano(oligo)phenothiazines" A. W. Franz, L. N. Popa, T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 3300-3303.
- 5) "Novel Organic/Inorganic Hybrid Materials by Covalent Anchoring of Phenothiazines on MCM-41" Z. Zhou, A. W. Franz, M. Hartmann, A. Seifert, T. J. J. Müller, W. R. Thiel, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 4986-4992.
- 6) „Synthesis, Electronic Properties and Self-Assembly on Au{111} of Thiolated (Oligo)-phenothiazines" A. W. Franz, S. Stoycheva, M. Himmelhaus, T. J. J. Müller, *Chem. Mater.* **2008**, zur Publikation eingereicht.
- 7) "First synthesis and electronic communication in diphenothiazine dumbbells bridged by heterocycles" A. W. Franz, L. N. Popa, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, zur Publikation eingereicht.

Vorträge:

- 1) "One-Pot Organometallic Transformations to Functionalized, Unsymmetrical (Hetero)-Arenes" 6th Ferrocene Colloquium, 10.02.2008, Prag/CZ.
- 2) "Synthesis and Electronical Properties of Trialkoxysilyl Substituted Phenothiazines" Arbeitskreistreffen des Schwerpunktprogramms 1181 der DFG ("Nanomat"), 16.01.2008, Bayreuth.
- 3) "Synthese und Eigenschaften von (Oligo)Phenothiazinen für Oberflächenfunktionalisierungen" Externes Seminar des Graduiertenkollegs 850 "Modellierung von Moleküleigenschaften", 04.-06.09.2006, Oberjoch.

4) *"Funktionalisierte Phenothiazine: Synthesen und theoretische Studien"* Werkstattgespräch des Graduiertenkollegs 850, 28.04.2006, Heidelberg.

5) *"Thiofunktionalisierte Phenothiazine: Synthese, Eigenschaften & Selbstorganisation"* Externes Seminar des Graduiertenkollegs 850, 10.-13.10.2005, Blaubeuren.

Posterpräsentationen:

1) *"Oligophenothiazines in Mesoporous Silica: New Redox-Active, Covalent Hybrid Materials"* EUROMAT 2007, 10.-13.09.2007, Nürnberg.

2) *"Synthesis, Self-Assembly and Electrochemical Properties of (Oligo)Phenothiazines on Au{111} and HOPG Surfaces"* 7<sup>th</sup> International Conference on Optical Probes of  $\pi$ -Conjugated Polymers and Functional Self-Assemblies, 11.-15.06.2007, Turku, Finland.

3) *"Neuartige Phenothiazinderivate als Modellverbindungen für redoxaktive Materialien"* DFG-Begutachtung des Graduiertenkollegs 850, 29.01.2007, Heidelberg.

4) *"Synthese und Eigenschaften von trialkoxysilylsubstituierten (Oligo)Phenothiazinen für kovalent aufgebaute Hybridmaterialien"* 15. Vortragstagung der Liebig-Vereinigung für Organische Chemie (ORCHEM 2006), 07.-09.09.2006, Bad Nauheim.

5) *"Oligophenothiazines as Building Blocks for new Redox-Active Materials - An Organometallic Synthetic Approach"* Joint Workshop "Concepts and Advances in Modern Catalysis" des SFB 623, 05.-06.05.2006, Heidelberg.

6) *"Synthesis and Self-assembly of Thiofunctionalized (Oligo)Phenothiazines"* 8. GDCh-JCF Frühjahrssymposium, 16.-18.03.2006, Konstanz.

7) *"Thiofunctionalized (Oligo)Phenothiazines: Synthesis, properties and self-assembly"* gemeinsamer Workshop der Graduiertenkollegs 850 (Heidelberg) und 352 (TU Berlin), 01.-02.12.2005, Berlin.

## Danksagung:

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Thomas J. J. Müller für die interessante Aufgabenstellung, die ausgezeichnete Betreuung und die zahlreichen Anregungen während der Durchführung und Abfassung dieser Arbeit.

Mein Dank gilt Dr. Daniel D'Souza, Dr. Markus Sailer, Dr. Karin Memminger und Martina Hauck für die freundliche Unterstützung und die hilfreichen Vorschläge. Meinen Laborkollegen Martina Hauck, Nadine Körber und Benjamin Willy danke ich für die hilfreichen Diskussionen, die stets freundliche Laboratmosphäre und die für die Durchsicht des Manuskripts dieser Arbeit. Des Weiteren danke ich Christian Muschelknautz, Jan Schönhaber, Paul Kühnel, Oliver Grotkopp und Jan Spitzley sowie Dr. Stefan Beutner, Dr. Bernhard Mayer, Dagmar Riedl, Dagmar Koschel, Vera Foremny und Heidi Webers für die besonders nette Arbeitsatmosphäre. Schließlich danke ich den Austauschstudentinnen Raluca Turdean und Larisa Popa für die gelungene Zusammenarbeit und die Unterstützung.

Weiterhin danke ich Zhou Zhou und Prof. Dr. Werner R. Thiel für die fruchtbare Zusammenarbeit im SPP 1181 und für die Möglichkeit in Kaiserslautern die Materialsynthese kennenlernen zu können. Prof. Dr. Peter Comba, Dr. Bodo Martin, Matthias Basler und Anja Reinhart danke ich für die Gelegenheit im Graduiertenkolleg 850 viel hinzulernen zu können. Dr. Silvia Karthäuser, Dr. Svetlana Stoycheva, Dr. Michael Himmelhaus und Dr. Lars Müller-Meskamp danke ich für die gemeinsame Zeit in unserem Kooperationsprojekt zur Untersuchung funktionalisierter Goldoberflächen.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren danke ich Tanja Coelho, Dr. Julien Furrer, Peter Behm und Margarete Fischer. Weiterhin möchte ich mich für die Aufnahme von zahlreichen Massenspektren und die stets freundliche Hilfe bei den Mitarbeitern der massenspektrometrischen Abteilungen des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg sowie der Universität Düsseldorf bedanken. Dr. Frank Rominger danke ich für die Röntgenstrukturanalysen. Für die Aufnahme der UV/Vis- und IR-Spektren möchte ich mich bei Dagmar Koschel und Petra Krämer bedanken. Für die Anfertigung von Elementaranalysen danke ich den Teams des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg sowie des Instituts für Pharmazeutische Chemie der Universität Düsseldorf.

Mein besonderer Dank gilt meiner Frau Sabrina für die jahrelange Unterstützung, meinen Eltern und meinen Geschwistern Natalie und Piotr sowie meiner restlichen Familie für deren Hilfe.

Den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der JungChemikerForen Heidelberg und Düsseldorf danke ich für die freundliche Aufnahme sowie für die gelungene Zusammenarbeit.

Meiner Frau Sabrina bin ich unendlich dankbar für die grenzenlose Geduld und die für Unterstützung meiner Arbeit.



# Inhaltsverzeichnis

	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>3</b>
<b>1</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung</b>	<b>14</b>
2.1	Einleitung	14
2.2	Aufgabenstellung	24
<b>3</b>	<b>Allgemeiner Teil</b>	<b>25</b>
<b>3.1</b>	<b>Kenntnisstand und Literaturübersicht</b>	<b>25</b>
3.1.1	Mesoporöse Materialien	25
3.1.2	Molekulare Drähte und Schalter	39
3.1.3	Phenothiazine - Eigenschaften und Anwendungen	53
3.1.4	Synthesestrategien	65
<b>3.2</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>73</b>
3.2.1	Funktionalisierte (Oligo)Phenothiazine	73
3.2.2	Monodisperse Oligophenothiazine	79
3.2.3	Trialkoxysilylfunktionalisierte Phenothiazinyl-Carbamate	81
3.2.4	Phenothiazinylamine	89
3.2.5	Phenothiazinylharnstoffe	100
3.2.6	Trialkoxysilylfunktionalisierte Phenothiazinyl-Triazole	103
3.2.7	Funktionalisierung von mesoporösen Kieselgelen mit Trialkoxysilylphenothiazinen	111
3.2.8	Thiolerte (Oligo)Phenothiazine zur Modifikation von Au{111}-Oberflächen	115
3.2.9	Phenothiazine mit sterisch anspruchsvollen <i>N</i> -Arylsubstituenten	121
3.2.10	Ausblick	144

<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>147</b>
4.1	Angaben zu allgemeinen Versuchsbedingungen	147
4.2	Synthesen von Ausgangsverbindungen	149
4.3	Synthesen funktionalisierter Oligophenothiazine	159
4.4	Synthesen trialkoxysilylsubstituierter (Oligo)Phenothiazine mit Carbamat-Linker	165
4.5	Synthesen von Phenothiazinylaminen und -harnstoffen	175
4.6	Synthesen trialkoxysilylsubstituierter (Oligo)Phenothiazine mit Triazol-Linker	190
4.7	Synthesen thioacetylsubstituierter (Oligo)Phenothiazine	195
4.8	Synthesen von <i>N</i> -Arylphenothiazinen	201
4.9	Synthesen weiterer Phenothiazinyl-Heteroaren-Diaden	213
<b>5</b>	<b>Anhang</b>	<b>216</b>
5.1	Kristalldaten für 10-Mesityl-10 <i>H</i> -phenothiazin ( <b>91</b> )	216
5.2	Kristalldaten für 7,16-Dithia-11 <i>b</i> ,11 <i>c</i> -diazadibenzo[ <i>a</i> , <i>o</i> ]-perylene ( <b>95</b> )	217
5.3	Kristalldaten für 9-(2,4,6-Trimethyl-phenyl)-10 <i>H</i> -[3,10']-biphenothiazinyl ( <b>96</b> )	218
5.4	Kristalldaten für 10-(3,5-Di- <i>tert</i> -butylphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin ( <b>99</b> )	219
5.5	Kristalldaten für 10-[3',8'-Di- <i>tert</i> -butyl-anthracenyl]-10 <i>H</i> -phenothiazin ( <b>101</b> )	220
5.6	Kristalldaten für 2,6-Di- <i>tert</i> -butylantracen-9,10(4 <i>aH</i> ,9 <i>aH</i> )-dion ( <b>102</b> )	221
5.7	Kristalldaten für 3,10-Di(10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)perylene ( <b>107</b> )	222
5.8	Kristalldaten für 2,5-Di(10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)thiophen ( <b>120</b> )	223
5.9	Kristalldaten für 10-Methyl-3-(pyridin-2-yl)-10 <i>H</i> -phenothiazin ( <b>123</b> )	224
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>225</b>

## Abkürzungsverzeichnis

[ ]	katalytische Mengen
°C	Grad Celsius
Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl
arom.	aromatisch
Aryl	aromatischer Substituent
B3LYP	<i>Becke</i> drei Parameter Hybridfunktional, Korrelationsfunktional von <i>Lee, Yang</i> und <i>Parr</i>
Ber.	Berechnet
BP86	<i>Becke</i> Hybridfunktional, Gradientenkorrektur nach <i>Perdew</i> (1986)
br	verbreitetes Signal
<sup>n</sup> Bu	<i>n</i> -Butyl
<sup>t</sup> Bu	tertiäres Butyl
bzw.	beziehungsweise
cm <sup>-1</sup>	Wellenzahlen
Cp	Cyclopentadienyl
CV	Cyclovoltammetrie
d	Tag(e)
dba	Dibenzylidenaceton
DCM	Methylenchlorid
DEPT	Distorsionsless Enhancement by Polarization Transfer
dest.	destilliert
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
d. Th.	der Theorie
<i>E</i>	Potential
<i>E</i> <sub>1/2</sub>	Halbstufenpotential
eq.	Äquivalent
FAB	Fast atom bombardment
g	Gramm

---

Gef.	Gefunden
h	Stunde(n)
Hal	Halogenid
Het	Hetero
<sup>n</sup> Hex	<i>n</i> -Hexyl
HOMO	highest occupied molecular orbital (höchstes besetztes Molekülorbital)
Hz	Hertz
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
<sup>n</sup> <i>J</i>	Kopplungskonstante über <i>n</i> Bindungen
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital (niedrigstes nicht besetztes Molekülorbital)
<i>M</i>	Molar
MALDI-TOF	Matrix assisted laser desorption ionisation - Time of flight
mbar	Millibar
Me	Methyl
mg	Milligramm
min.	Minuten
MM2	Molekulare Mechanik Version 2 nach <i>Allinger</i> (1977)
mmol	Millimol
ml	Milliliter
MP2	<i>Møller-Plesset</i> Störungstheorie zweiter Ordnung
MS	Massenspektrometrie
<i>n</i>	Wiederholungseinheit
<i>n</i> -	normal
NMR	Kernspinresonanz
NOESY	Nuclear <i>Overhauser</i> Enhancement Spectroscopy
Nr.	Nummer
OLED	organic light emitting diode (Organische Leuchtdiode)
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
Ph	Phenyl
Pin	Pinacolyl
ppm	parts per million



---

PT	Phenothiazin
R	Rest
$R_f$	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
SAM	self-assembled monolayer (selbstorganisierte Monolage)
sh	shoulder
Smp.	Schmelzpunkt
$T$	Temperatur
<i>tert.</i>	tertiär
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
UV	Ultraviolett
V	Volt
Vis	Sichtbar
z. B.	zum Beispiel
$\lambda$	Wellenlänge
$\mu$	mikro
$\mu\text{W}$	Mikrowelle
$\Phi_f$	Quantenausbeute der Fluoreszenz
$\tilde{\nu}$	Frequenz in $\text{cm}^{-1}$

# 1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Synthesen und elektronischen Eigenschaften von (Oligo)Phenothiazinen für Oberflächenfunktionalisierungen vorgestellt. Während bislang die Bereitstellung substituierter (Oligo)Phenothiazine über eine zweistufige Syntheseroute verlief, konnte eine kürzere Ein-Topf-Sequenz zur Synthese der benötigten Ausgangssubstanzen etabliert werden (Abb. 1.1). Ausgehend von bromierten Phenothiazinen wurden die substituierten Reaktionsprodukte über einen Brom-Lithium-Austausch mit anschließender Borylierung und *in situ* Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung mit Arylbromiden oder -iodiden in mittleren bis sehr guten Ausbeuten erhalten. Mit dieser Reaktionsführung erzielt man höhere Ausbeuten und umgeht zugleich die Isolierung der borylierten Spezies in Form der Boronsäuren bzw. der Boronsäureester. Hierdurch wird auf einen Aufarbeitungsschritt samt Chromatographie verzichtet, was die Synthese erheblich vereinfacht. Die Reaktionsbedingungen konnten so optimiert werden, dass als einziges Lösungsmittel THF und lediglich ein Äquivalent Base verwendet werden kann und ermöglichen daher den Einsatz von basenlabilen Substraten.

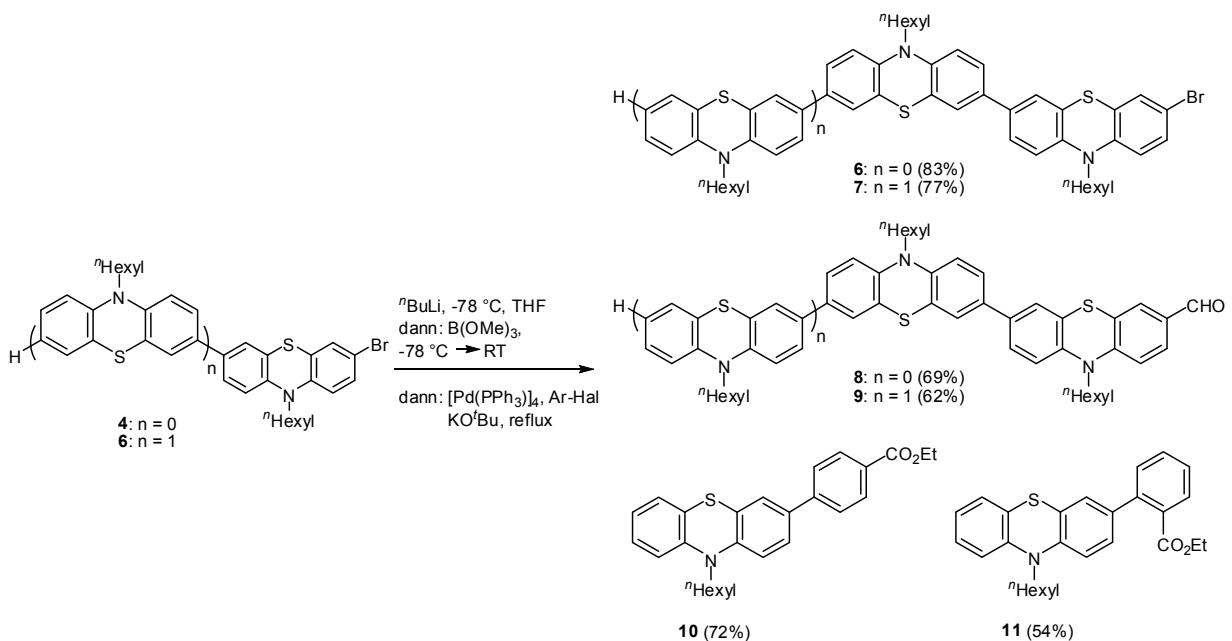


Abb. 1.1: Ein-Topf-Synthese von substituierten (Oligo)Phenothiazinen.

Zur kovalenten Anbindung von Phenothiazinen in die Poren verschiedener mesoporöser Silicamaterialien wie MCM-41, MCM-48 oder SBA-15 werden Substrate mit Trialkoxysilyl-

Funktionalisierung benötigt. Hierzu wurden drei Synthesestrategien entwickelt um die funktionellen Endgruppen einzuführen.

In der ersten Route wurde von Phenothiazinylcarbaldehyden (Abb. 1.2) bzw. -ketonen (Abb. 1.3) ausgegangen, die mit Lithiumaluminiumhydrid zu primären bzw. sekundären Alkoholen reduziert wurden. Die in guten bis sehr guten Ausbeuten erhaltenen Alkohole konnten anschließend mit Triethoxysilylpropylisocyanat und katalytischen Mengen an Dibutylzinndilaurat (DBTL) quantitativ zu den entsprechenden silylfunktionalisierten Phenothiazinyl-Carbamaten umgesetzt werden. Diese Umsetzung gelang sowohl mit 1,4-Dioxan als auch lösungsmittelfrei.

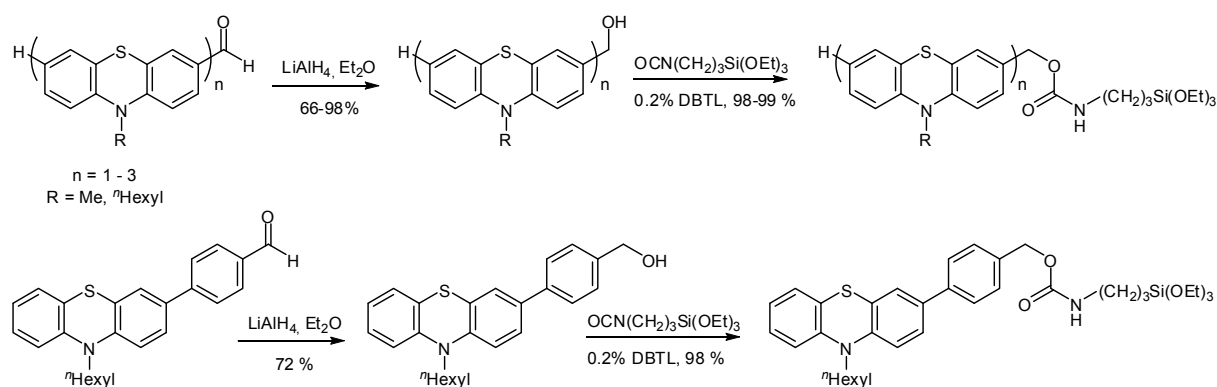


Abb. 1.2: Synthese von carbamatverknüpften, silylsubstituierten Phenothiazinen, ausgehend von Aldehyden.

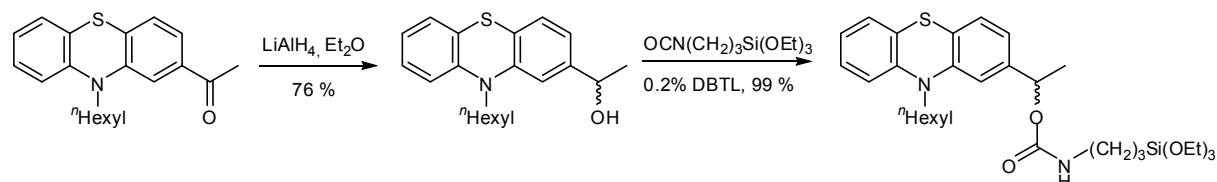


Abb. 1.3: Synthese vom carbamatverknüpften, silylsubstituierten Phenothiazin, ausgehend von Ketonen.

Die elektronischen Eigenschaften der bislang in der Literatur nicht bekannten Phenothiazinylalkohole und -carbamate wurden mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie sowie Cyclovoltammetrie untersucht. Hierbei zeigte sich, dass sowohl die Alkohole als auch die Carbamate reversibel oxidiert werden können, wobei die Anzahl der Redoxzentren mit der der Phenothiazineinheiten im untersuchten Substrat korreliert. Im Absorptionsspektrum wird eine neue Bande um 365 nm bei den untersuchten Phenothiazin-diaden und -triaden im Vergleich zu den Monomeren beobachtet. Ebenfalls konnte eine schwache, blaue bis grüne Fluoreszenz bei den Diaden und Triaden gemessen werden.

Die zweite Strategie zur Darstellung von silylsubstituierten Phenothiazinen beruht auf der Synthese von primären Aminen. Diese können dann mit Isocyanaten zu den entsprechenden silylfunktionalisierten Phenothiazinyl-Harnstoffen umgesetzt werden. Hierbei können beispielsweise Nitrilfunktionalitäten in mittleren bis guten Ausbeuten über eine *Michael*-Addition oder *Suzuki*-Kreuzkupplung am Phenothiazin eingeführt werden. Die cyanosubstituierten Zwischenstufen konnten dann mit LAH in Diethylether zu den korrespondierenden primären Aminen reduziert werden (Abb. 1.4).

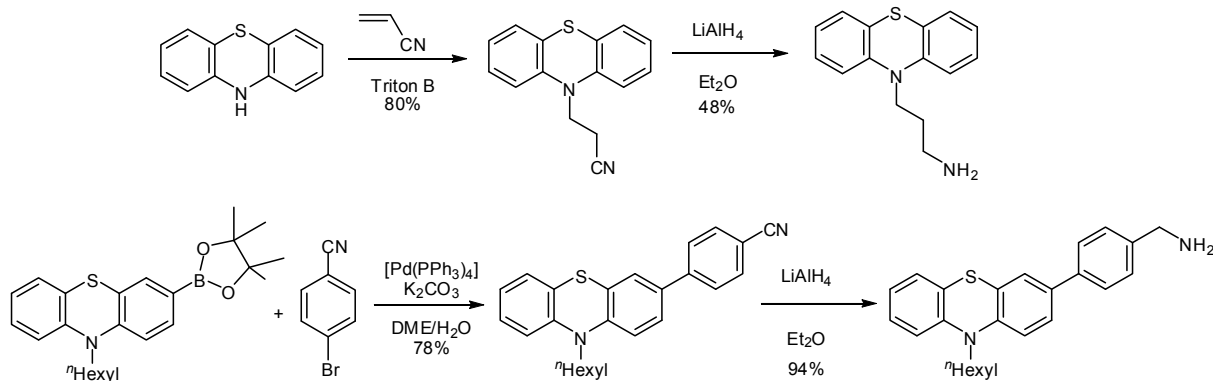


Abb. 1.4: Synthese von Phenothiazinylaminen via *Michael*-Addition (oben), *Suzuki*-Kreuzkupplung (unten).

Weiterhin konnten Cyanogruppen in die 3- und 3,7-Positionen von (Oligo)Phenothiazinen mittels *Beller*-Cyanierung eingeführt werden (Abb. 1.5). Mit dieser palladiumkatalysierten Cyanierungsvariante wurden die bromierten Phenothiazine sowie die korrespondierenden Diaden und Triaden unter konventionellem als auch dielektrischem Erhitzen in mittleren bis sehr guten Ausbeuten umgesetzt. Als Cyanidquelle diente das wenig toxische Kaliumhexacyanoferrat(II) und es konnte gezeigt werden, dass nur 0.1 mol% eines Palladiumkomplexes als Katalysator für die Reaktion benötigt wird.

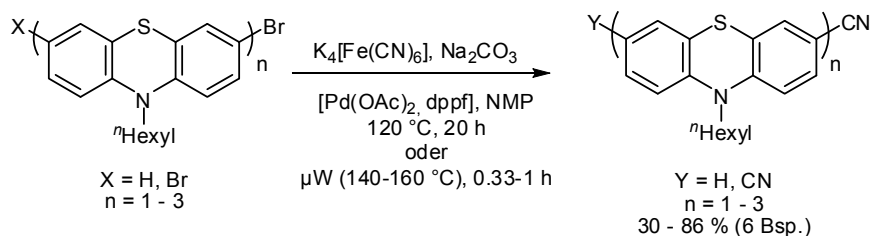


Abb. 1.5: Synthese von (Oligo)Phenothiazinylnitrilen.

Die Reduktion der Nitrile gelang entweder mit LAH in Ether oder mit Tetra-*n*-butylammoniumborhydrid in Methylenchlorid (Abb. 1.6). Aufgrund von zunehmend schlechter Löslichkeit der Cyanoverbindungen konnten nur die Phenothiazin-Monomere und -diaden erfolgreich reduziert werden.

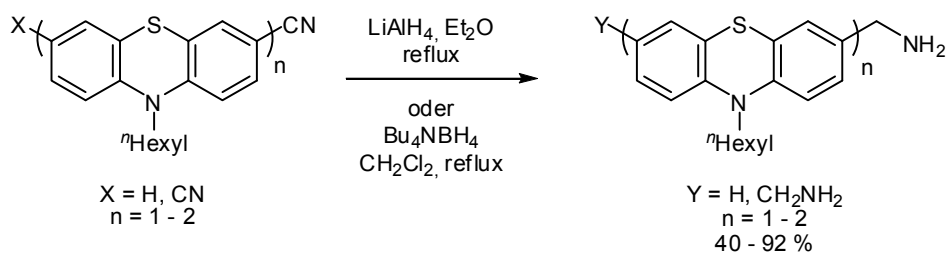


Abb. 1.6: Reduktion von Phenothiazinylnitrilen zu primären Aminen.

Hierbei konnte gezeigt werden, dass es sich bei den cyanierten (Oligo)Phenothiazinen um interessante Donor-Akzeptor-Systeme handelt. Die Phenothiazinylnitrile verfügen über eine intensive grünliche Tageslichtfluoreszenz mit beträchtlichen Quantenausbeuten zwischen 11-27 %. Zudem weisen sie hohe Stokes-Verschiebungen von  $5800\text{-}8300\text{ cm}^{-1}$  auf, was auf eine signifikante Geometrieänderung der Moleküle beim Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand hinweist. Die elektrochemischen Untersuchungen haben ergeben, dass die Redoxpotentiale der Cyanophenothiazine stark anodisch verschoben sind. Dies kann durch den substantiell elektronenziehenden Charakter der Nitrilsubstituenten erklärt werden. Der Unterschied der reversiblen Oxidationspotentiale zwischen 3-Cyanophenothiazin und 3,7-Dicyanophenothiazin beträgt mehr als 220 mV, was den Akzeptorcharakter der Nitrilsubstituenten verdeutlicht.

Schließlich konnte als dritte Synthesemethode zur Darstellung von trialkoxysilyl-substituierten Phenothiazinen die 1,3-dipolare Cycloaddition nach *Huisgen* optimiert werden. Diese auch als „Click-Chemistry“ bekannte Reaktion lieferte Triazole in sehr guten Ausbeuten aus einem Phenothiazinylalkin, welches unter Beteiligung eines Kupfer(I)-Katalysators mit einem Trialkoxysilylpropylazid in DMF (Abb. 1.7). Hierbei war auch der Einsatz von Bisalkinen möglich, der Bistriazolyphenothiazine als Reaktionsprodukten lieferte (Abb. 1.8).

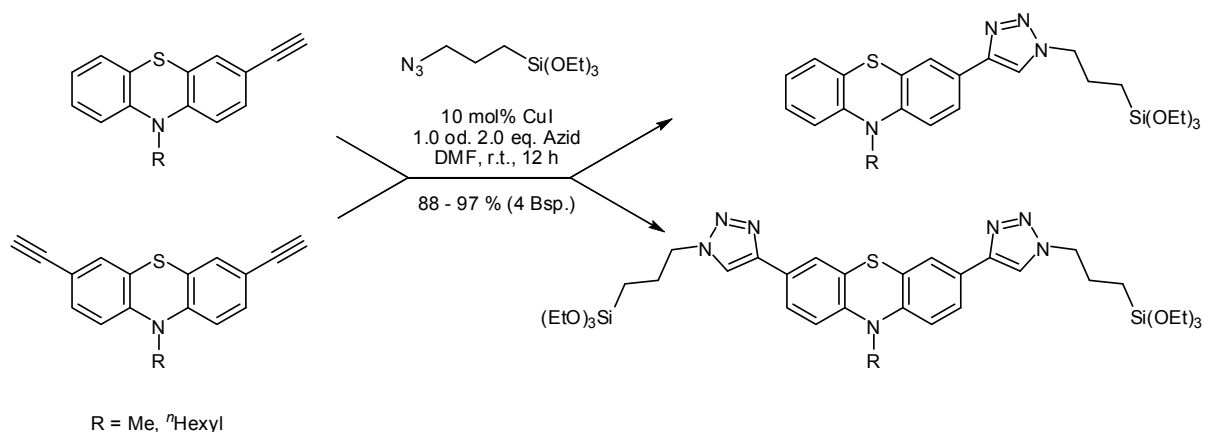


Abb. 1.7: Synthese von Phenothiazinyl-Triazolen mittels „Click-Chemistry“.

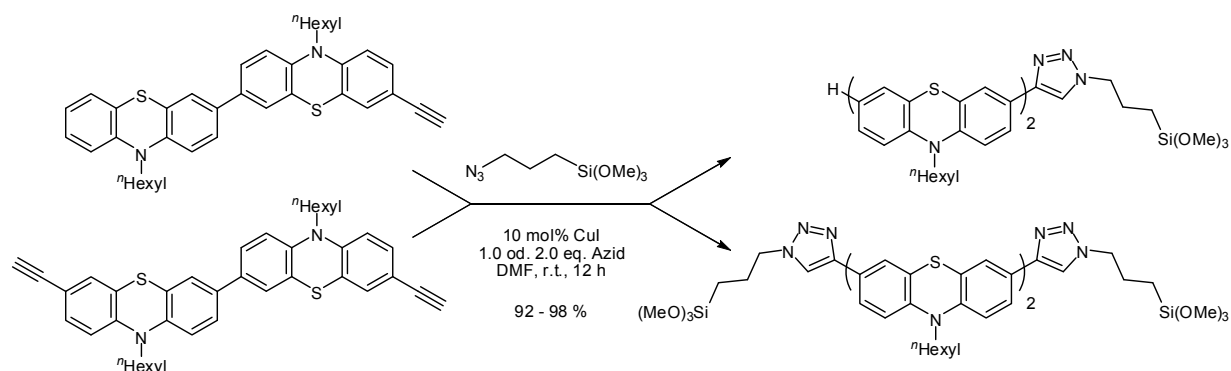


Abb. 1.8: Darstellung von Diphenothiazinyl-Triazolen.

Aufgrund von NOESY-NMR-Spektroskopie an zwei ausgewählten Triazolen konnte belegt werden, dass es sich bei den Reaktionsprodukten um 1,4-Triazole handelt. Hingegen konnten die 1,5-Isomere nicht nachgewiesen werden. Die Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften der Triazole haben gezeigt, dass die triazolylsubstituierten Phenothiazine durch das ausgedehnte  $\pi$ -System eine Absorptionsbande bei 335 nm aufweisen. Weiterhin ließ sich eine schwache blaue bis blau-grüne Fluoreszenz bei den Triazolen beobachten. Auch hier sind große Stokes-Verschiebungen ( $5700\text{-}9200\text{ cm}^{-1}$ ) registriert worden, die mit einer möglichen Planarisierung des gesamten  $\pi$ -Systems im angeregten Zustand zu erklären sind. Die cyclovoltammetrischen Messungen haben ergeben, dass die Einführung der Triazolylsubstituenten nur einen schwachen Einfluss auf die Lage der Redoxpotentiale hat. So wurde bei den Triazol-Verbindungen eine schwache kathodische Verschiebung der reversiblen Oxidationsvorgänge am Phenothiazinkern von 24-34 mV festgestellt.

Die vorgestellten silylfunktionalisierten (Oligo)Phenothiazine wurden im Rahmen einer Zusammenarbeit im Schwerpunktsprogramm 1181 der DFG von M.Sc. Z. Zhou in mesoporöse Silicamaterialien eingebracht. Hierbei konnte in ersten Untersuchungen festgestellt werden, dass sich die Phenothiazine mit Carbamat-Linker nur mittels der *post-grafting* Methode in die Poren des MCM-41 einbringen ließen, während bei den entsprechenden Harnstoffen und Triazolen auch die *Cokondensation* als Methode genutzt werden konnte, was mit der *pH*-Stabilität der funktionellen Gruppen im Zusammenhang steht.

So wurden die Phenothiazinyl-Carbamate **29** und **34** in mesoporöses MCM-41 eingebracht und die Struktur der erhaltenen, neuartigen anorganisch-organischen Hybridmaterialien **77** bzw. **78** wurde mittels XRD und  $\text{N}_2$ -Absorption untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass es sich um eine hoch geordnete, zweidimensional hexagonale Struktur bei den synthetisierten Materialien handelt. Die im MCM-41 enthaltenen Phenothiazine konnten Festkörper-NMR- und IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Schließlich wurden die in

mesoporöses Silica eingebrachten Phenothiazine mit  $\text{NOBF}_4$  zu Radikalkationen **79** bzw. **80** oxidiert (Abb. 1.9). Die von der oxidierten Spezies gemessenen ESR-Spektren weisen bei den Anisotropie-Parametern Werte auf, die typisch für Radikalkationen von Phenothiazinderivaten sind. Weiterhin wurde auch die Absorption im UV/Vis-Bereich der oxidierten Materialien untersucht. Auch hierbei konnte die für oxidierte Phenothiazine charakteristische Bande bei 519 nm beobachtet werden.

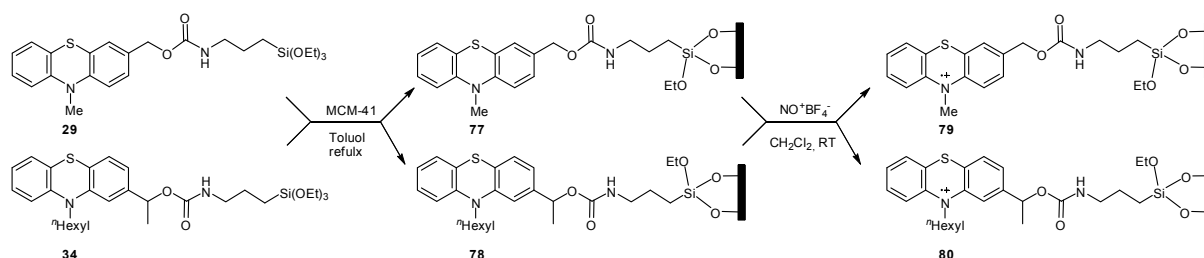


Abb. 1.9: Synthese von mesoporösen, phenothiazinhaltigen MCM-41 Materialien.

Weitere Untersuchungen mit trialkoxysilylsubstituierten Phenothiazinyl-Harnstoffen und -Triazolen sind Gegenstand aktueller Arbeiten in der Gruppe um Prof. Dr. *W. R. Thiel* an der TU Kaiserslautern.

Ebenfalls wurden (Oligo)Phenothiazine mit Thioacetylsubstituenten zur Chemisorption auf  $\text{Au}\{111\}$  Oberflächen bereitgestellt. Deren Synthese gelang durch einen Brom-Lithium-Austausch an (Oligo)phenothiazinen und anschließendem Abfangen des Nucleophils mit elementarem Schwefel und Acetylchlorid oder Acetylchlorsulfan (Abb. 1.10).

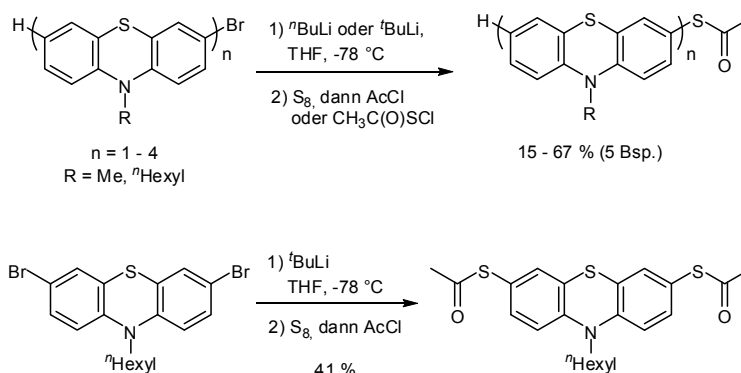


Abb. 1.10: Synthese von Phenothiazinen mit „Alligator-Clip“.

Die Chemisorption der thiofunktionalisierten Phenothiazine an Goldoberflächen wurde in THF mit wässriger Ammoniaklösung als Base unter Schutzgasatmosphäre vorgenommen (Abb. 1.11). Die Goldoberflächen wurden ellipsometrisch hinsichtlich der Schichtdicke der organischen Spezies untersucht. Weiterhin wurden die Strukturen der eingesetzten Substrate mittels MM2- und DFT-Rechnungen optimiert, um die theoretischen Moleküllängen mit den

experimentell gefundenen Schichtdicken vergleichen zu können. Hierbei konnte beobachtet werden, dass die Phenothiazin-Monomere sowie die -Triade eine gute Bildung von stabilen SAMs (self-assembled monolayer) aufweisen. Hingegen ist diese Eigenschaft bei der Phenothiazin-Diade und -Tetrade nur schwach ausgeprägt. Die beste Bildung von Monoschichten wurde im Fall des dithiofunktionalisierten Phenothiazins gefunden. Hier ist es maßgebend, dass durch die zwei Möglichkeiten des Moleküls an der Goldoberfläche anzugreifen die sterischen Effekte der Adsorptionskinetik deutlich reduziert werden gegenüber den anderen beschriebenen Substraten.

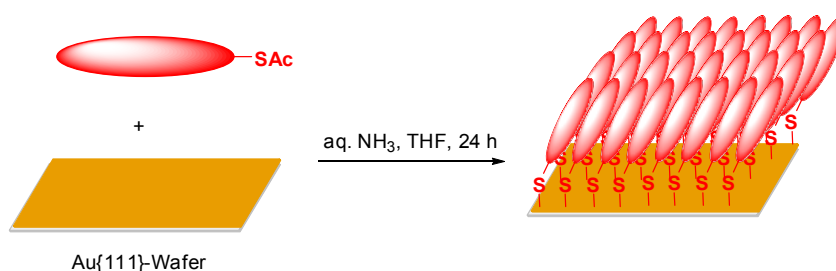


Abb. 1.11: Präparation der phenothiazinylbeschichteten {111}-Goldoberflächen.

Schließlich wurden noch Phenothiazine mit sterisch anspruchsvollen *N*-Arylsubstituenten mittels *Buchwald-Hartwig*-Arylaminierung synthetisiert. Hierbei wurden jedoch zunächst nicht die gewünschten Kreuzkupplungsprodukte, sondern die unerwarteten Strukturen **95** und **96** erhalten (Abb. 1.12). Dieses Verhalten konnte durch geeignete Wahl des Lösungsmittels und der Base umgangen werden. Die erhaltenen Phenothiazine wiesen erwartungsgemäß blaue bis gelbe Fluoreszenz auf und es konnte weiterhin gezeigt werden, dass sich die Phenothiazin-Faltwinkel proportional zum ersten, reversiblen Oxidationspotential verhalten. Die mit Hilfe von DFT-Rechnungen erhaltenen Grenzorbitale weisen darauf hin, dass es sich um Systeme mit separiertem HOMO und LUMO handelt. Dieser Umstand macht die vorgestellten Strukturen für Anwendungen in PET-Systemen interessant.

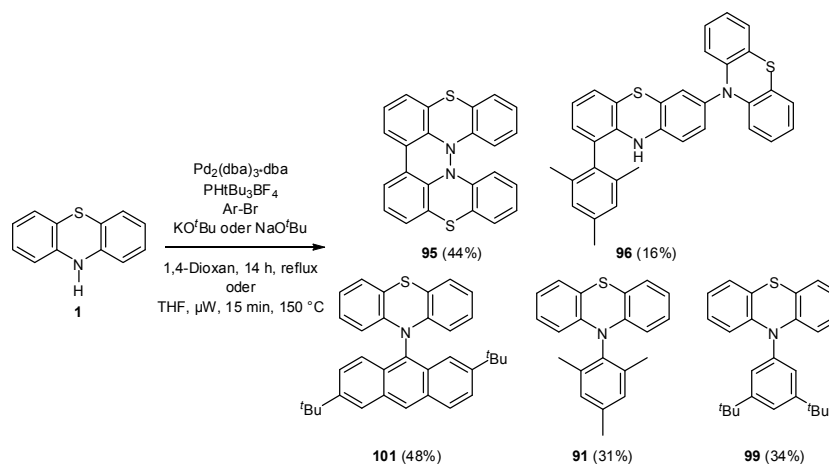


Abb. 1.12: Synthese von Phenothiazinen mit sterisch anspruchsvollen *N*-Arylsubstituenten.



Auf diesen Arbeiten basierend wurden hantelförmige Phenothiazin-Diaden mit verschieden verbrückenden (Hetero)Aryleinheiten synthetisiert (Abb. 1.13). Als Methode wurde ebenfalls die *Buchwald-Hartwig*-Arylaminierung gewählt. Die Darstellung der Kupplungsprodukte gelang in mittleren bis guten Ausbeuten. Die elektrochemischen Untersuchungen dieser Phenothiazinderivate zeigten ein interessantes Verhalten. Während eine elektronische Entkopplung der beiden Phenothiazineinheiten bei den Fluoren- und Pyridazinderivaten gefunden wurden, konnte bei allen anderen symmetrischen Produkten eine intensive elektronische Kopplung beobachtet werden. Bei der Aufnahme von *pH*-abhängigen Absorptions- und Emissionsspektren der pyridinylverbrückten Derivate wurde gezeigt, dass die protonierte Spezies eine neue, bathochrom verschobene Absorptionsbande bei 370 nm aufweist. Weiterhin wird das bei 516 nm beobachtete Fluoreszenzsignal bei der Zugabe von TFA gelöscht. Dieser Vorgang ist reversibel und die ursprüngliche Emission konnte nach Neutralisation der Probe erneut beobachtet werden.

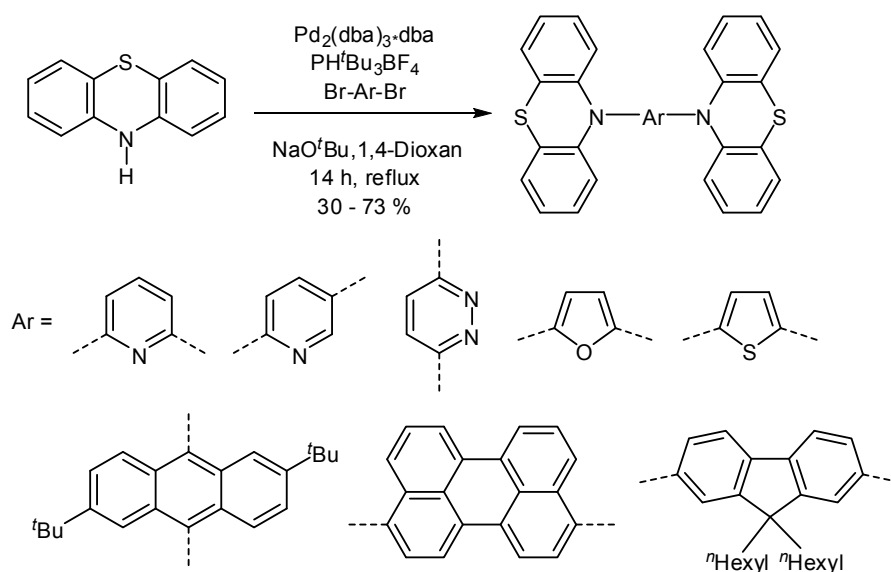


Abb. 1.13: Synthese von hantelförmigen Phenothiazinen mit verbrückenden (Hetero)Aryleinheiten.

## 2 Einleitung und Aufgabenstellung

### 2.1 Einleitung

*Gordon Moore* prägte 1965 mit seiner Annahme, die als „*Moore'sches Gesetz*“ bezeichnet wird, dass sich die Transistorendichte auf Mikro-Chips alle 24 Monate verdoppele.<sup>[1]</sup> Zehn Jahre nach der Veröffentlichung des „*Moore'schen Gesetzes*“ betrug die Verzweifachung der Transistorendichte 18 Monate, seitdem ist der Zeitraum der Verdopplung jedoch stetig gewachsen.<sup>[2]</sup> Man musste erkennen, dass das Streben nach immer kleineren Computer-Chips und größerer Rechenleistung seine Grenzen in der Miniaturisierung von herkömmlichen Transistoren in absehbarer Zeit erreicht haben wird.

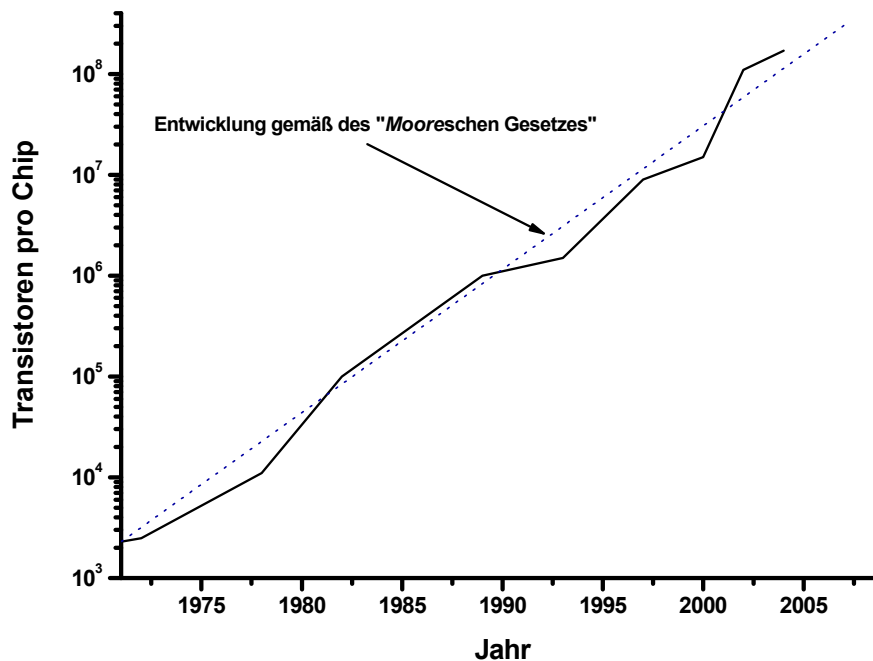


Abb. 2.1: Zeitliche Entwicklung der Transistoren pro Chip.<sup>[1]</sup>

Heute wird für die konventionellen Fertigungsmethoden davon ausgegangen, dass sich in ein bis zwei Jahrzehnten keine weitere Miniaturisierung der Siliziumtransistoren erzielen lässt. In den immer kleiner werdenden Strukturen führen Tunneleffekte zu nicht mehr vernachlässigbaren Leckströmen. Die Produktion noch kleinerer integrierter Schaltkreise erfordert daher dringend die Entwicklung neuer Techniken und Materialien. Auf dem Gebiet der „molekularen Elektronik“ wird die Herstellung und Erprobung elektronischer Elemente aus einzelnen Molekülen, kleineren Molekülgruppen, Kohlenstoff-Nanoröhren oder nanoskaligen Drähten erforscht. Der aktuelle Forschungsstandpunkt stellt derzeit die erfolgreiche Etablierung einfacher elektronischer Funktionen dar. Die großen Vorteile dieser

molekülbasierten Bauteile sind, dass sie um bis zu sieben Größenordnungen kleiner sind als herkömmlich verwendete Bauteile, sich leicht verarbeiten lassen und kostengünstig in der Produktion sind.

1974 stellten *Aviram* und *Ratner* die ersten Arbeiten auf diesem Gebiet vor und präsentierten das Modell eines molekularen Gleichrichters.<sup>[3]</sup> Dieses Molekül beinhaltet eine Donor- (D) und eine Akzeptor-Gruppe (A), die durch einen Spacer (S) als interne Tunnelbarriere verbunden sind (Abb. 2.2). Quantenmechanische Berechnungen belegen, dass der neuartige Gleichrichter eine starke Richtungsabhängigkeit des Stromflusses aufweist, wenn er zwischen zwei mit Spannung angelegten Elektroden gebracht wird.

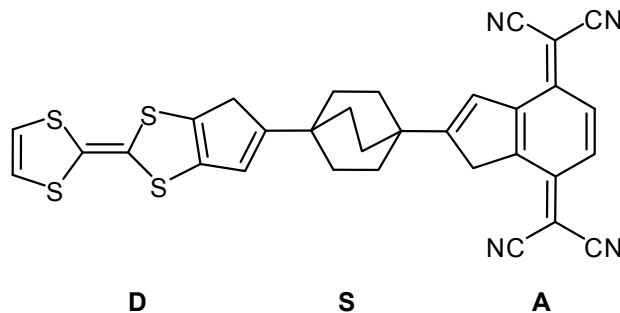


Abb. 2.2: Das von *Aviram* und *Ratner* vorgeschlagene Modell eines molekularen Gleichrichters.

Organische Moleküle, die als elektronische Bauelemente verwendet werden, werden HME (hybrid molecular electronic)-Vorrichtungen genannt, wenn sie zwischen zwei Elektroden eingebracht sind.<sup>[4]</sup> Neben ihrer geringen Größe zählt vor allem ihre gezielte und relativ einfache Synthese zu den Vorteilen gegenüber herkömmlichen Bauteilen.<sup>[5]</sup> Durch die Verknüpfung mehrerer HME-Einheiten, die miteinander kommunizieren können, lassen sich hoch geordnete Nano-Bauelemente herstellen, deren elektronische Eigenschaften auf Funktionalität und Selektivität optimiert werden können.

Um die Kommunikation zwischen den elektronischen Bauteilen zu ermöglichen, müssen diese mit molekularen Drähten verbunden werden. Die molekularen Drähte haben die Aufgabe, Signale zwischen den HME-Einheiten in Form elektrischer Ladungen - also Elektronen oder Löcher - zu übertragen. Dazu müssen die molekularen Drähte über bestimmte Eigenschaften verfügen: Sie benötigen ein vollständig konjugiertes  $\pi$ -System, um den Ladungstransport über die Länge des gesamten Drahtes zu gewährleisten. Des Weiteren müssen die Drähte an ihren Enden bestimmte Funktionalitäten aufweisen, um die Verknüpfung mit anderen elektronischen Einheiten ohne Störung des Ladungstransports zu ermöglichen.<sup>[6]</sup>

Die Auswahl potenzieller Kandidaten für molekulare Drähte erfolgt über die Kenntnis ihrer elektronischen Eigenschaften, die unter anderem durch Absorptions- und Emissionsspektroskopie sowie Cyclovoltammetrie untersucht werden können. Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie lässt sich das Redoxverhalten ermitteln. Die Absorptions- und Emissionsspektroskopie ermöglicht es, Aussagen über die Lage der HOMO- und LUMO-Grenzorbitale zu treffen und Rückschlüsse über die effektive Konjugationslänge zu schließen.

Die Leitfähigkeit eines molekularen Drahtes lässt sich jedoch auch direkt messen, wie *Bumm* und Mitarbeiter 1996 zeigen konnten.<sup>[7]</sup> Hierbei wurden Oligo(phenylethynyl)-Einheiten auf einer definierten Goldoberfläche mittels Chemisorption fixiert. Die räumliche Trennung dieser Einheiten gelang durch das vorherige Anbringen einer selbstorganisierten Monoschicht (SAM - self-assembled monolayer) aus gesättigten Dodecanthiolat-Ketten. Die präparierte Goldoberfläche wurde mit einem Rastertunnelmikroskop (STM - scanning tunnel microscopy) untersucht (Abb. 2.3).<sup>[8]</sup> Hierbei tastete eine STM-Spitze die Oberfläche ab, an der eine geringe Spannung angelegt war. Befand sich die STM-Spitze in geringem Abstand über einem leitenden Molekül, konnte ein Tunnelstrom registriert werden, der je nach angelegter Spannung von der Spitze zum molekularen Draht oder umgekehrt floss. In *Bumms* Experiment kam es zu einer deutlichen Zunahme des Tunnelstroms, als die Spitze sich über den Oligo(phenylethynyl)-Einheiten befand. Diese ließen sich aufgrund der unterschiedlichen Moleküllänge klar von den umgebenden Dodecanthiol-Einheiten unterscheiden. Der Anstieg des Tunnelstroms belegt deutlich die höhere Leitfähigkeit der Oligo(phenylethynyl)-Einheiten gegenüber der Dodecanthiol-Umgebung.

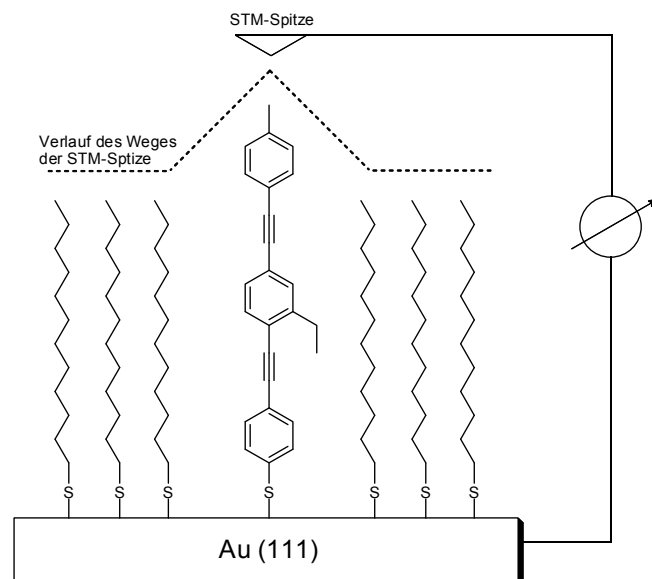


Abb. 2.3: Leitfähigkeitsmessung der Oligo(phenylethynyl)-Einheiten mittels STM.

Die Untersuchung molekularer Drähte mittels „*break junction*“ (Bruchkontakt-Methode) kann Aufschluss über deren elektronischen Transporteigenschaften liefern. *Tour et al.*<sup>[9]</sup> sowie *Mayor et al.*<sup>[10]</sup> führten Experimente an Aryldithiolen durch (Abb. 2.4). In „*break junction*“-Experimenten werden die zu untersuchenden Dithiole zwischen die Enden eines durchtrennten Metalldrahtes mittels Chemisorption eingebracht. Legt man nun eine Spannung an die Drähte an, so lassen sich aus dem resultierenden Stromfluss Aussagen über den Zusammenhang zwischen molekularer Struktur und elektronischen Transporteigenschaften treffen. Die Interpretation dieser Strom-Spannungs-Kennlinien ist bisweilen schwierig, da die Beiträge interfacialer Prozesse, der Einfluss von Redoxzentren auf den Mechanismus des Ladungstransportes, Struktur sowie elektronischer Aufbau des Kontakts zwischen Molekül und Metallelektrode und die Effekte des elektrischen Feldes auf die Energieniveaus des Moleküls unklar sind.

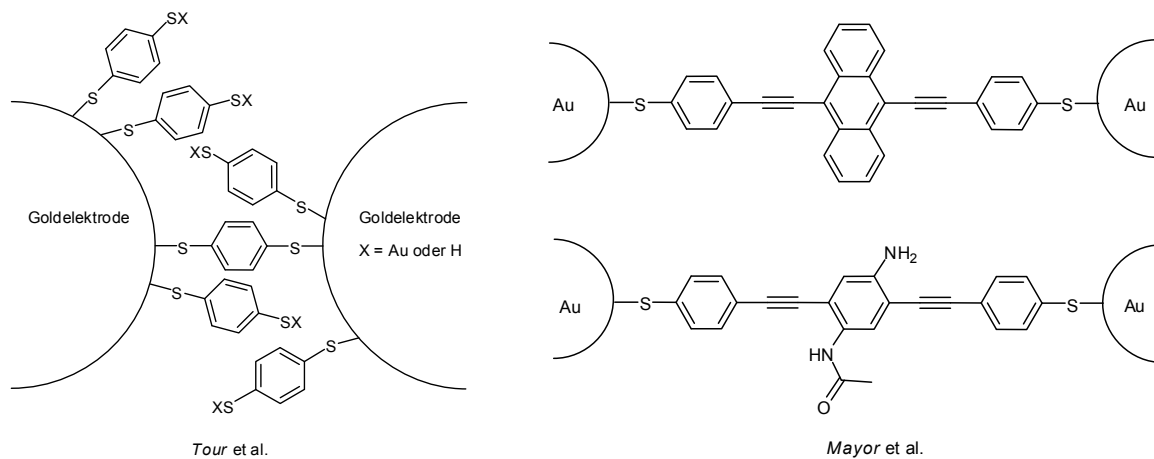


Abb. 2.4: „*Break junction*“-Experimente mit Einzelmolekülen.

Durchaus komplexer als molekulare Drähte sind molekulare Schalter. Diese müssen in mindestens zwei unterschiedlichen, stabilen Zuständen existieren, die kontrolliert ineinander übergeführt werden können.<sup>[11]</sup> Wichtig ist hierbei, dass der Wechsel zwischen den einzelnen Zuständen sehr häufig und reversibel stattfinden kann, um eine hohe Lebensdauer des Schalters zu garantieren.

Die Wirkungsweise der molekularen Schalter beruht auf der Stabilität der unterschiedlichen Zustände des Moleküls. Isomerisierungs-Reaktionen, Photocyclisierungs-Reaktionen, Elektronentransfer oder durch Komplexverhalten des Moleküls sind Basisreaktionen, die diese Zustandsänderungen herbeiführen. Dies kann durch Wärme, Licht, Änderung des *pH*-Wertes, chemische Reaktionen oder elektromagnetische Felder eingeleitet werden. *Feringa et al.* entwickelten ein Modell für einen molekularen Schalter. Die Funktionsweise des Schalters beruht auf einem Molekül, welches durch Wärmezufuhr bzw. Lichteinstrahlung zwischen der

*cis*- und *trans*-Form isomerisiert (Abb. 2.5).<sup>[12]</sup> Der jeweilige Zustand des Schalters lässt durch eine Messung des Drehwerts ermitteln, der bei *cis*- von der *trans*-Form einen unterschiedlichen Betrag hat. Die Messung des Drehwerts löst die die Isomerisierung nicht aus.

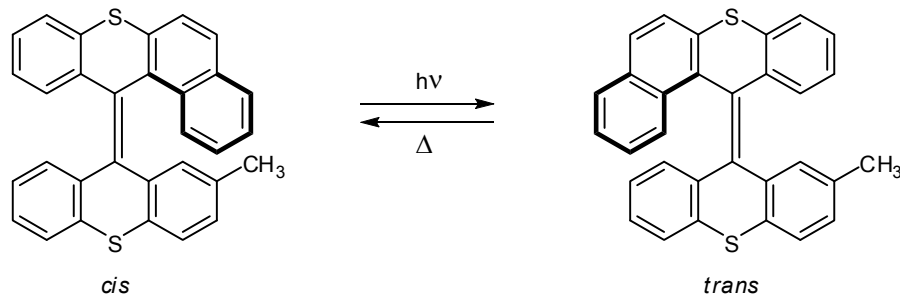


Abb. 2.5: Modell eines molekularen Schalters.

Elektronische molekulare Schalter sollen über eine weitere Funktion verfügen: In einem Zustand ermöglichen sie einen Ladungstransport, durch die Überführung in den anderen Zustand wird die elektronische Kommunikation unterbunden. Mit Hilfe einer solchen Einheit wäre es möglich, den Ladungstransport in molekularen Drähten an- und auszuschalten, so dass sie für Speicherelemente in Computern geeignet wären.

*Stoddart* et al. präsentierten einen elektronisch konfigurierbaren Schalter (Abb. 2.6).<sup>[13]</sup> Der Schalter besteht aus einem Cyclophan, welches von zwei sterisch anspruchsvollen Endgruppen – den „Stoppnern“ – auf einem vorgegebenen Pfad gehalten wird. Der Schalter kann von seiner Ausgangsform bei +2 V geöffnet und bei -2 V wieder geschlossen werden. Bei einer angelegten Spannung von +2 V werden die Tetrathiafulvalen-Einheiten oxidiert, was zu einer Coulomb-Abstoßung des Cyclophans führt. Das Cyclophan wird auf die Position des 1,5-Naphthalindiolesters verschoben. Das Schließen des Schalters wird bei einer angelegten Spannung von -2 V durch Zwei-Elektronen-Reduktion im umgekehrten Vorgang eingeleitet. Zusätzlich lässt sich die Stellung des Schalters bei einem Potential von +0.1 V auslesen.

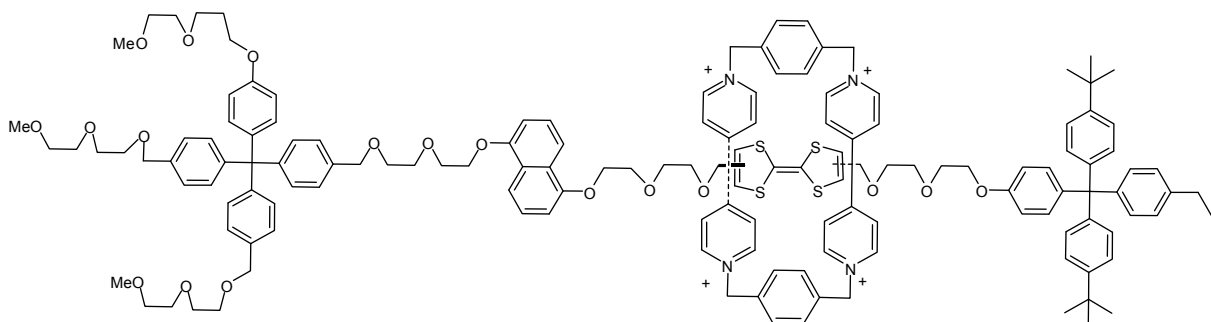


Abb. 2.6: Elektronisch konfigurierbarer Schalter.

Die Entwicklung eines schaltbaren molekularen Drahtes wäre ideal. In diesem Fall würde der molekulare Draht selbst in mindestens zwei Zuständen stabil sein, die ineinander übergeführt werden können. Die Überführung von einem nicht leitenden Zustand des schaltbaren Drahtes in einen leitenden würde den Ladungstransport auf einem definierten Abschnitt ermöglichen. Der Schaltvorgang würde durch einen äußeren Einfluss eingeleitet werden und beispielsweise auf einer Änderung des  $\pi$ -Systems des molekularen Drahtes beruhen.

Eine weitere Klasse von anorganisch-organischen Hybridstrukturen stellen funktionalisierte Silicamaterialien dar. Hierbei sind vor allem mesoporöse Silicastrukturen mit bekannten Porendurchmessern Gegenstand aktueller Forschung.<sup>[14]</sup> Die Arbeiten von *Yanagisawa et al.*<sup>[15]</sup> und den Forschern der *Mobil Oil Company*<sup>[16]</sup> in den frühen 90er Jahren des vergangenen Jahrhunderts markieren den Startpunkt der Forschung an mesoporösen Silicamaterialien. In den Pionierarbeiten konnte gezeigt werden, dass die Porengröße der neu erhaltenen Stoffklasse selektiv zwischen zwei und zehn Nanometern durch die Wahl der Synthesebedingungen eingestellt werden kann. Bis dahin waren lediglich die vergleichbaren, mikroporösen Zeolithe bekannt, deren Porengröße jedoch auf ca. 1.5 nm beschränkt ist. Die Stoffklasse der neuartigen, mesoporösen Silicamaterialien zeichnet sich vor allem durch große spezifische Oberflächen, definierte Porengrößen des Trägermaterials und zusätzlich durch die Funktion des organischen Restes in den Poren aus. Die Bandbreite der Anwendungsmöglichkeiten für solche Hybridmaterialien umfasst die Bereiche der spezifischen Adsorption, Chromatographie, Katalyse, Sensortechnik und Gasspeicherung.

Je nach Größe und Anordnung der Poren unterscheidet man verschiedene Vertreter der mesoporösen Silicaphasen. Zu den bekanntesten Silicafestkörpern zählen die hexagonal geordneten MCM-41 und SBA-15, das kubische MCM-48 und MCM-50, welches eine lamellare Struktur aufweist (Abb. 2.7).<sup>[14,16]</sup>

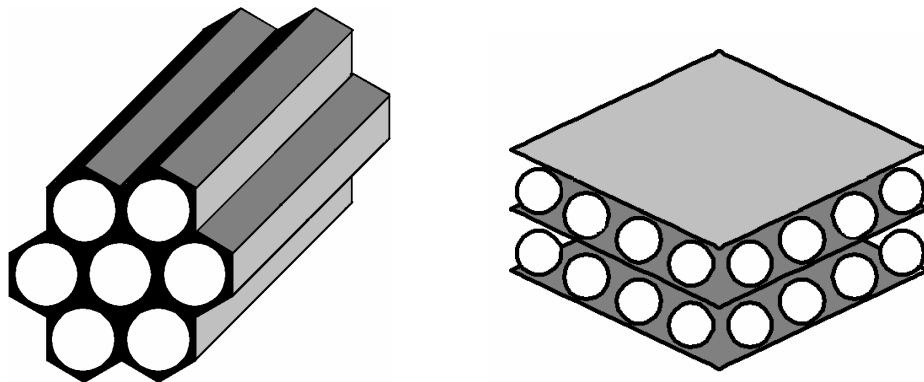


Abb. 2.7: Strukturen mesoporöser Silica MCM-41 (links) und MCM-50 (rechts).

Es lassen sich beachtenswerte Arbeiten nennen, in denen mesoporöse Silicamaterialien mittels organischer Moleküle funktionalisiert wurden. So gelang beispielsweise *Mal et al.* die gezielte, photochemische Aufnahme und Freisetzung von Wirkstoffen. Hierbei wurden die Porenöffnungen von MCM-41 durch die Anbindung des Farbstoffs Cumarin funktionalisiert.<sup>[17]</sup> Die Poren konnten im offenen Zustand mit Wirkstoffen beladen und durch die photochemische Dimerisierung von Cumarin mittels UV-Licht verschlossen werden. Die eingeschleusten Wirkstoffe wurden erst durch Bestrahlung mit höherfrequentem Licht diffusionskontrolliert freigesetzt. Dies ging einher mit der Cycloreversion der Cumarin-Dimere, wobei die Poren geöffnet wurden (Abb. 2.8).

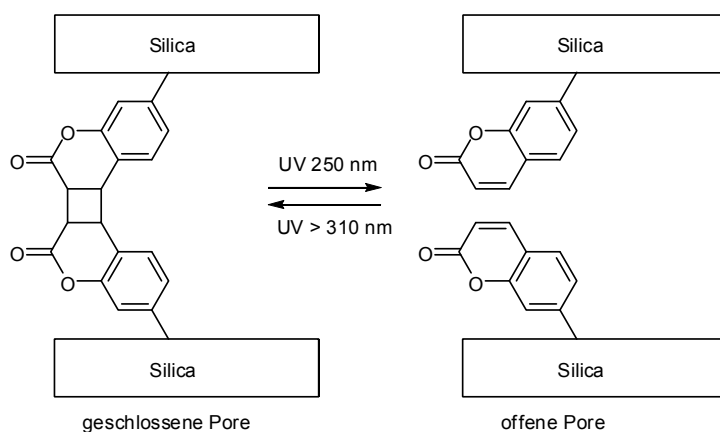


Abb. 2.8: Cumarinfunktionalisierte Silica-Pore für die gezielte Wirkstofffreisetzung.

Amino- und thiofunktionalisierte MCM-41/48-Phasen wurden für die Schwermetalladsorption entwickelt.<sup>[18]</sup> So ist es gelungen, Materialien mit hohen Affinitäten zu  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen an Thiol- und  $\text{Cu}^{2+}$ -,  $\text{Zn}^{2+}$ -,  $\text{Cr}^{3+}$ - und  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen an Aminofunktionalitäten zu entwickeln. Andere Forschungsgruppen erzielten erstaunlich hohe Selektivitäten mit Hybridmaterialien. So besitzen imidazolfunktionalisierte SBA-15-Phasen hohe Affinitäten zu  $\text{Pt}^{2+}$ - und  $\text{Pd}^{2+}$ -Ionen in Gegenwart überschüssiger  $\text{Ni}^{2+}$ - und  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen. Auch liegen Arbeiten zu Hybridmaterialien vor, die als Anionenadsorber dienen. So beschrieben *Yoshitake* und Mitarbeiter von aminofunktionalisierten MCM-41- und SBA-15-Phasen, die Arsenat- und Chromatanionen aus wässrigen Lösungen entfernen können.<sup>[19]</sup> Die Funktionalisierung von MCM-41 mit Sacchariden führte zu sehr guten Adsorbentien für Boratanionen.<sup>[20]</sup> Des Weiteren gelang mit aminofunktionalisierten Phasen die selektive Adsorption von Anthrachinonblau in Gegenwart von Methyleneblau.<sup>[21]</sup> War hingegen das MCM-41-Material carboxyfunktionalisiert, so konnte eine umgekehrte Selektivität zu Gunsten von Methyleneblau aus dem Farbstoffgemisch beobachtet werden (Abb. 2.9).



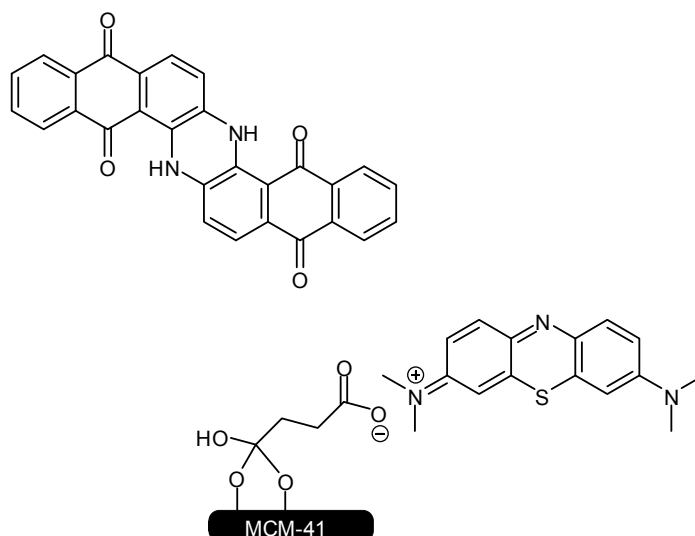


Abb. 2.9: Adsorber für Methylenblau in Gegenwart von Anthrachinonblau auf Basis mesoporösen Silicas.

Für die Funktionalisierung anorganischer Festkörperstrukturen wie definierten Metalloberflächen oder mesoporösen Silicaphasen ist die Wahl des molekularen, organischen Bausteins besonders bedeutsam. So soll die organische Komponente nicht nur eine, sondern möglichst mehrere Funktionen vereinen.<sup>[22]</sup> Wie sich durch umfangreiche Arbeiten in der Gruppe um Müller gezeigt hat, ist der elektronenreiche Heterozyklus Phenothiazin **1** (Abb. 2.10) ein aussichtsreiches Molekül für die Entwicklung neuartiger funktioneller Materialien.<sup>[23]</sup>

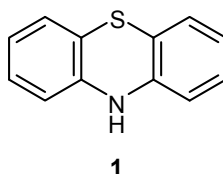


Abb. 2.10: 10H-Phenothiazin.

Phenothiazin und seine Derivate gehören zu einer breit verwendeten, nicht natürlichen Heterocyclenklasse. Das bekannteste Phenothiazin-Derivat ist der Farbstoff Methylenblau, der auch in herkömmlicher Tinte verwendet wird.<sup>[24]</sup> Auf Grund ihrer pharmazeutischen Wirksamkeit werden Phenothiazine als Medikamente gegen Epilepsie und Tuberkulose, als Schlaf- und Beruhigungsmittel, Antihistaminika sowie Chemotherapeutika verwendet.<sup>[25]</sup>

Die besonderen elektronischen und strukturellen Eigenschaften des Phenothiazins machen es für die Nutzung als funktionelle molekulare Einheiten interessant. So können Phenothiazine durch Oxidation in stabile Radikalkationen überführt werden, deren Stabilität auf der guten Delokalisierung des Radikalkations und der daraus resultierenden nahezu planaren Struktur<sup>[26]</sup> basiert. Röntgenstrukturuntersuchungen des Phenothiazins haben gezeigt,

dass dieses im elektronisch neutralen Zustand mit einem Winkel von  $153.3^\circ$  gefaltet ist (Abb. 2.11).<sup>[27]</sup>

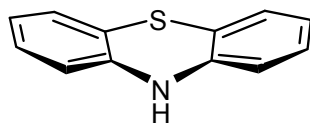


Abb. 2.11: Die gewinkelte Struktur des 10*H*-Phenothiazins.

Phenothiazine werden in neueren Arbeiten sehr häufig als Donor-Substituenten in ausgedehnten, mehrkernigen  $\pi$ -konjugierten Systemen sowie in Oligomeren und Polymeren eingesetzt. Diese sollen vor allem dazu dienen die elektronischen Eigenschaften und Wechselwirkungen aufzuklären. Weiterhin verspricht man sich hiervon den Zugang zu redoxaktiven, schaltbaren Chromophoren. *Ratner* et al. stellten vor wenigen Jahren einen Push-Pull-Chromophor vor, der Phenothiazin als Donor- und Diimidperylen als Akzeptorkomponente beinhaltet (Abb. 2.12).<sup>[28]</sup> Die Eigenschaften des Fluorophors konnten durch die Länge des Phenylspacers eingestellt werden.

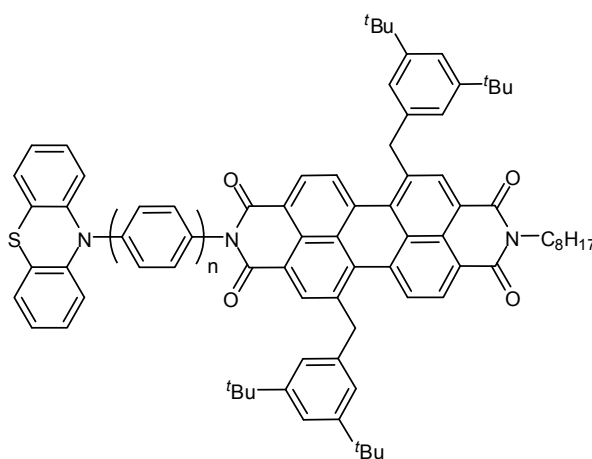


Abb. 2.12: Push-Pull-Chromophor mit Phenothiazin als Donor- und Diimidperylen als Akzeptorkomponente.<sup>[28]</sup>

*Krämer* und *Müller* konnten zeigen, dass die Phenothiazineinheiten in höheren Phenothiazinen elektronisch gekoppelt sind.<sup>[29]</sup> Dies gelang durch elektrochemische Untersuchungen der 3,7'-vernüpften, symmetrischen Phenothiazin-Diade **2** und -Triade **3** (Abb. 2.13). Die Cyclovoltammogramme von **2** und **3** weisen zwei bzw. drei separierte und reversible Redoxprozesse im anodischen Bereich auf, die den einzelnen Phenothiazineinheiten zugeordnet werden können.

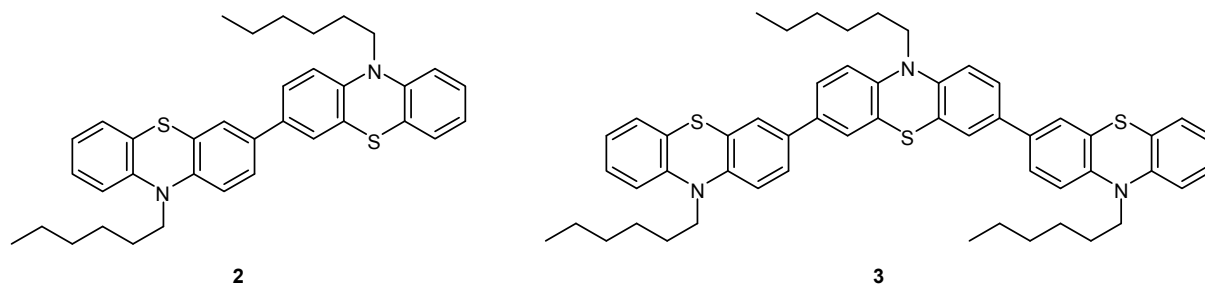


Abb. 2.13: Direkt verknüpfte Phenothiazin-Diade **2** und -Triade **3**.

Phenothiazine fanden auch Einsatz als Bausteine in Homo- und Copolymeren. So konnte das Phenothiazin-Fluoren-Copolymer in Abb. 2.14 erfolgreich in einer organischen Leuchtdiode (OLED) als Lochtransportschicht verwendet werden.<sup>[30]</sup> Die OLED wies sowohl eine effiziente, grün-blaue Fluoreszenz, als auch gute Eigenschaften im Lochtransport auf. Zudem wurde beim Betreiben der OLED eine Polaronbildung beobachtet, welche durch die Stabilität des Phenothiazin-Radikalkations erklärt werden kann. Dieser Umstand sorgte für eine besonders lange Funktionsdauer der OLED.

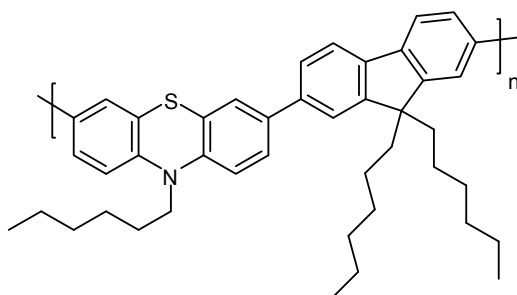


Abb. 2.14: Copolymer mit alternierenden Phenothiazin- und Fluoreneinheiten.

Durch die Möglichkeit, gefaltete, nicht leitende und planare, leitende Strukturen reversibel ineinander zu überführen, ist der Einsatz des Phenothiazins und seinen Derivaten als funktionelle, molekulare Einheiten in vielen Bereichen der molekularen Elektronik sehr attraktiv. Cyclovoltammetrische Messungen, die Aufnahme der Elektronenspektren sowie MO-Berechnungen des Phenothiazins, lassen auf ein niedriges Ionisationspotential schließen, welches das Schalten zwischen der oxidierten und reduzierten Spezies erleichtert.<sup>[31]</sup>

## 2.2 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, durch die Einführung geeigneter funktioneller Gruppen an Phenothiazinen diese kovalent an Oberflächen binden zu können. Dies sollte sowohl durch den Einsatz von Trialkoxysilyl-Termini, als auch durch Thio-Endgruppen erfolgen, um Phenothiazinderivate in mesoporöse Silicamaterialien einbringen zu können bzw. an einer Goldoberfläche zu chemisorbieren. Die Substrate sollten hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie sowie Cyclovoltammetrie untersucht werden.

Weiterhin sollte eine vereinfachte Methode zur Synthese von funktionalisierten Di- und Tri-Phenothiazinen erarbeitet werden, mit der höhere Phenothiazine aus einfach zugänglichen Vorstufen in einer schnellen und effizienten Reaktion bereitgestellt werden können.

Außerdem sollte ein Zugang zu Phenothiazinen mit sterisch anspruchsvollen *N*-Arylsubstituenten etabliert werden. Diese sollten dann hinsichtlich ihrer strukturellen und elektronischen Eigenschaften untersucht werden. Um einen besseren Einblick in die elektronische Kommunikation zwischen kovalent verknüpften Phenothiazinen zu gewinnen sollten symmetrische und asymmetrische Phenothiazin-Diaden mit einem zentralen *N*-gebundenen Spacer synthetisiert und charakterisiert werden. Die Untersuchung ihrer elektronischen Eigenschaften sollte mit Hilfe von DFT-Rechnungen vervollständigt werden.

## 3 Allgemeiner Teil

### 3.1 Kenntnisstand und Literaturübersicht

#### 3.1.1 Mesoporöse Materialien

Poröse Stoffe und Materialien werden von der *IUPAC* je nach Porengröße in drei verschiedene Gruppen eingeteilt. Mikroporöse Materialien weisen einen Porendurchmesser von kleiner als 2 nm auf und Porengrößen zwischen 2 und 50 nm klassifizieren mesoporöse Stoffe. Weisen die Materialien Porendurchmesser auf, die größer als 50 nm sind, werden diese als makroporös bezeichnet. Bis zum Jahr 1990 waren von diesen Stoffen lediglich die der mikroporösen Stoffklasse zugehörigen Zeolithe bekannt, deren Porengrößen auf maximal 1.5 nm limitiert sind.<sup>[14]</sup>

Zeolithe gehören zur Gruppe der Gerüstsilicate und kommen in der Natur hauptsächlich in Form des Faujasits ( $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ) oder Chabasits ( $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) vor.<sup>[32]</sup> Weiterhin sind etwa 40 weitere natürliche und über 100 künstliche Zeolithe bekannt, deren Gemeinsamkeiten neben der allgemeinen Summenformel  $(\text{M}^+, \text{M}^{2+}_{0.5})_x[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot z\text{H}_2\text{O}$  vor allem die netzförmige Grundstruktur sind. Zeolithe bestehen aus eckenverknüpften  $[(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4]$ -Tetraedern, die im Festkörper Polyeder, Schichten oder Ketten bilden. Die Struktur der Zeolithe zeichnet sich vor allem durch ein negativ geladenes, räumliches Netzwerk aus Poren und Kanälen in Inneren aus. Hierdurch verfügen Zeolithe über eine sehr große innere Oberfläche von bis zu  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die Porengrößen von Zeolithen betragen beispielsweise 0.41 nm bei Zeolith A (Abb. 3.1) und 0.74 nm bei Zeolith X.

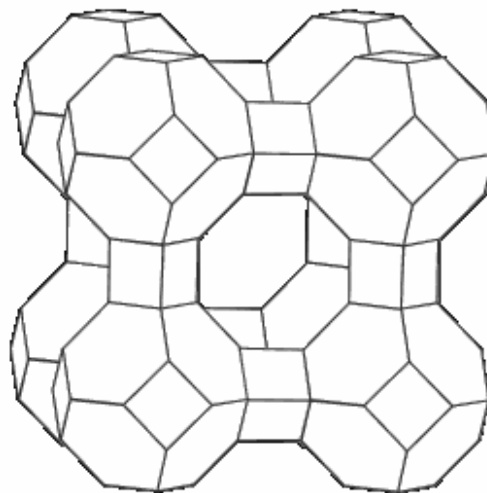


Abb. 3.1: Ausschnitt aus der Netzwerkstruktur des Zeolith A.

Die Synthese der künstlichen Zeolithe erfolgt durch Kristallisation aus einer wässrigen, heißen Lösung von Wasserglas, Aluminat und Natriumhydroxid. Ihre Jahresproduktion liegt weltweit im Megatonnenmaßstab. In den Poren der Zeolithe befinden sich eingelagerte Wassermoleküle, die durch Trocknen entfernt werden können, sowie vorwiegend Metallionen. Zeolithe werden daher hauptsächlich als Adsorptionsmittel für Wasser, Kohlendioxid, Ammoniak und Methanol in Form von Molekularsieben verschiedener Größe eingesetzt. Weiterhin finden sie Anwendung als Ionentauscher, beispielsweise als Wasserenthärter in Waschmitteln und ersetzen bis zu 50 % des Phosphats. Schwefelhaltige Zeolithe, die Ultramarine, werden als nicht-toxische Buntpigmente in der Kunststoff-, Farben- und Textilindustrie verwendet.

Als mesoporöse Materialien werden hauptsächlich Silicastrukturen mit unterschiedlichen Porenanordnungen und -größen bezeichnet. Sie bestehen aus einem Netzwerk von  $\text{SiO}_2$  im Inneren der Materialien, während ihre Oberfläche mit freien Si-OH-Gruppen funktionalisiert ist. Im Vergleich sind die Porengrößen dieser Materialien etwa drei Mal größer als die der Zeolithe mit den größten Porendurchmessern. Zu den wichtigsten unter ihnen zählen die hexagonal geordneten MCM-41 und SBA-15 sowie das kubisch geordnete MCM-48 (Abb. 2.7). Die einzelnen Materialien unterscheiden sich vorwiegend durch die Art ihrer Synthese, bei der beispielsweise durch den Einsatz geeigneter Template, der Änderung der Temperatur oder des  $\text{pH}$ -Werts die Struktur, die Porengröße und damit auch die innere Oberfläche gesteuert werden kann.

Die Atome, die die Porenwände der mesoporösen Silica bilden, haben keine spezifische Position.<sup>[33]</sup> Die Wände werden daher als amorph betrachtet. Die Poren sind wiederum im Festkörper wohlgeordnet und bilden ein repetitives Muster. Hierbei ist eine Fernordnung zu erkennen, die nicht auf die Anordnung der einzelnen Atome, sondern auf die der Poren zurückzuführen ist. Beispielsweise haben die Poren in den Materialien MCM-41 und SBA-15 eine hexagonale Gestalt. Die hexagonale Porenform setzt sich eindimensional fort und die Poren des Festkörpers bilden eine zweidimensionale, wabenförmige Struktur. Der Porendurchmesser in MCM-41 beträgt 3.6 nm, beim strukturverwandten SBA-15 etwa 6 nm. Die Porenwände weisen eine Dicke von 1 nm bei MCM-41 auf, die der Wände bei SBA-15 um 3 nm.<sup>[33]</sup>

Die Synthese mesoporöser Silicaphasen beruht auf der templatgesteuerten Polymerisation einer siliziumhaltigen Vorstufe in einem wässrigen Medium. Als Silikatquelle dient meist Tetraethoxysilan (TEOS). Das Templat, bei welchem es sich in der Regel um ein

Tetraalkylammoniumsalz oder Polymer handelt, wird nach der Synthese durch Kalzinierung aus dem entstandenen Material entfernt. *Stucky* hat 1993 ein Modell zur Bildung hochgeordneter mesoporöser Silicaphasen vorgeschlagen und in Folgearbeiten weiterentwickelt.<sup>[34]</sup> Der dort beschriebene Mechanismus zur Bildung des MCM-41 hat sich mittlerweile in der Fachwelt etabliert<sup>[33]</sup> und geht von kooperativen Effekten bei der Selbstorganisation von organischen und anorganischen Spezies zu dreidimensional strukturierten Anordnungen aus. Der Prozess wird in mehrere Schritte eingeteilt, wobei sich zunächst Micellen aus den langkettigen Tensiden in wässriger Umgebung formen (Abb. 3.2 a)). Die polaren Ammoniumgruppen der Micellen sind dabei nach außen gerichtet, während nach innen die unpolaren, aliphatischen Ketten ragen. Gleichzeitig lagern sich innerhalb weniger Minuten die sich in Lösung befindenden Oligosilicate an die Oberfläche der kationischen Micellen. Anschließend kommt es zu einer Polymerisation der Silikate in der Grenzflächenregion (Abb. 3.2 b)). Dieser Prozess ist in etwa 3-5 Stunden abgeschlossen und die stabförmigen Intermediate weisen Hydroxygruppen auf ihrer Oberfläche auf. In der Folge finden weitere Kondensationen zwischen den Micellenstäbchen statt, bis ein hochgeordnetes Silica-Netzwerk innerhalb von etwa 1.5-2 Tagen entstanden ist (Abb. 3.2 c)). Schließlich wird das tensidische Templat durch Extraktion oder Kalzinieren aus der Silicaphase entfernt.

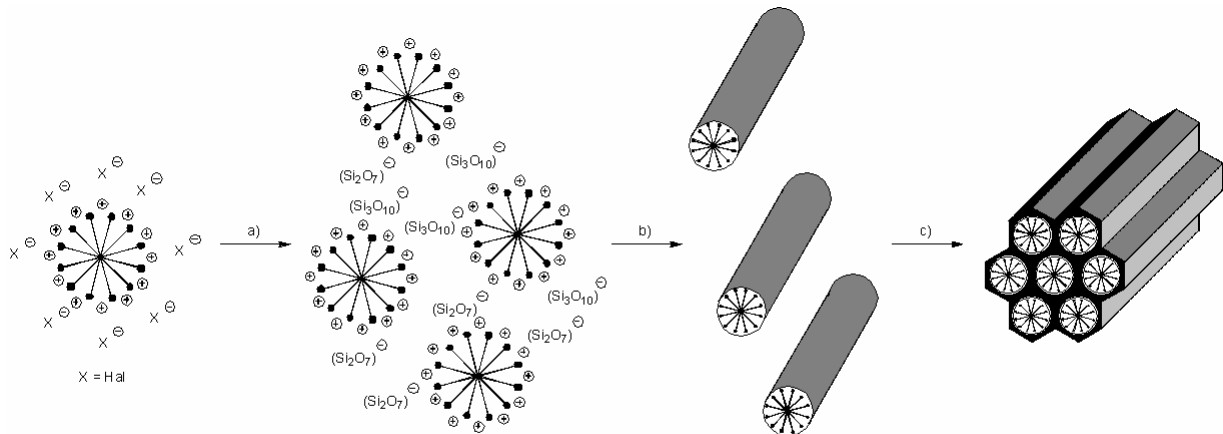


Abb. 3.2: Modell des Mechanismus für die Bildung des MCM-41.<sup>[33]</sup>

Der von *Stucky* entwickelte Mechanismus konnte mittels *in situ* FTIR von *Calabro et al.*<sup>[35]</sup> und zeitaufgelöster Pulverröntgendiffraktometrie von *Tolbert et al.*<sup>[36]</sup> durch die Wechselwirkungen der Oligosilicate mit der Micellenoberfläche bestätigt werden. Auch anhand von Festkörper- $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Studien konnte die Interaktion kationischer Kopfgruppen mit Silikaten beobachtet werden.<sup>[37]</sup> Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die

elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den geladenen Tensiden und Oligosilicaten einen entscheidenden Einfluss auf die Kinetik der Mesophasenbildung haben.<sup>[34e]</sup>

Die treibende Kraft der Ausbildung mesoporöser Strukturen ist die spezifische Wechselwirkung zwischen den Tensiden und den Silikatpartikeln. Sie ist für die Selbstorganisation der Micellen und der Silikate zu stäbchenförmigen Aggregaten verantwortlich, die sich wiederum in spezieller Weise anordnen.

Vergleicht man die Synthesen verschiedener mesoporöser Silicaphasen, so sind die wichtigsten Parameter die Wahl des Tensids, das Reaktionsmedium, die Silicaquelle und die Temperatur. Handelt es sich um ein Tensid auf Basis eines quartären Ammoniumkations, so werden die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den tensidischen Endgruppen und der Oligosilicate während des Bildungsprozesses der Materialien von herausragender Bedeutung. Eine Interaktion tritt allerdings nur auf, wenn der *pH*-Wert des Reaktionsmediums über dem sog. „*point of zero charge*“ der Kieselsäure ( $pH = 2$ ) liegt. Oberhalb eines *pH*-Wertes von 2 wird zunächst ein Proton der Kieselsäure abgespalten und es liegen negativ geladene Silikatspezies vor.<sup>[38]</sup> Diese wechselwirken direkt mit den kationischen Tensiden (Abb. 3.3 a)). Eine andere Interaktion ist hingegen in sauren Medien von  $pH < 2$  zu beobachten: Die Kieselsäure liegt vollständig protoniert vor und eine direkte Wechselwirkung der Kieselsäuren mit den Ammoniumionen ist nicht möglich.<sup>[33]</sup> Von daher muss ein Gegenion am Zusammenspiel zwischen Kieselsäure und kationischer Tensidgruppe partizipieren (Abb. 3.3b)).

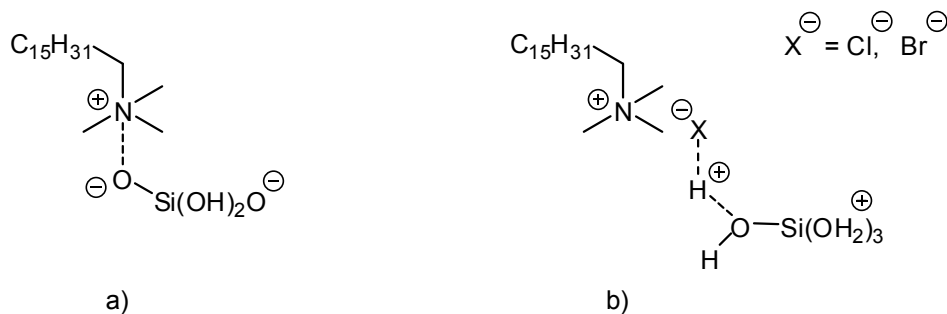


Abb.3.3: Wechselwirkungen zwischen tensidischem Ammonium und Silicatspezies bei a)  $pH > 2$  und b)  $pH < 2$ .

Werden neutrale Triblock-Copolymere als strukturgebendes Agens eingesetzt, so können ebenfalls keine direkten Wechselwirkungen zwischen Silikatspezies und Polymer auftreten. Unter sauren Bedingungen liegen die Silikate und Wassermoleküle in protonierter Form vor und können Wasserstoffbrückenbindungen zum sauerstoffhaltigen Polymer ausbilden (Abb. 3.4).<sup>[33]</sup> Dieser Umstand bewirkt eine indirekte Interaktion des Tensids mit dem Silikat und führt schließlich, abhängig von der Polymerstruktur, zu einer speziellen Anordnung der Silicaphase.



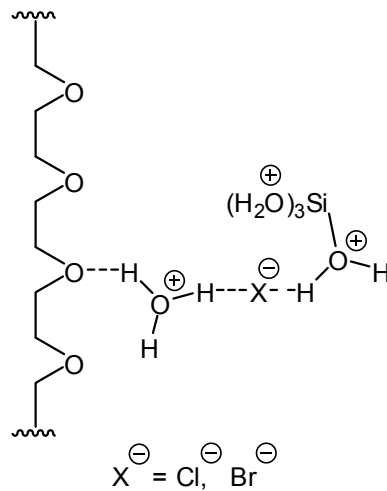


Abb. 3.4: Wechselwirkung zwischen tensidischen Triblock-Copolymer und Silikatspezies im sauren Medium.

Die Natur des organischen Tensids ist während der Synthese ausschlaggebend für die Struktur der resultierenden Silicaphase. Die langen, aliphatischen Gruppen des Tensids führen zur Bildung von Micellen, an deren Oberfläche es zur Polymerisation der Silikate und damit zur Entstehung der mesoporösen Materialien kommt. Werden Tenside auf Basis von aliphatischen Ammoniumionen im wässrigen Medium gelöst, bestimmen vor allem drei Kräfte ihre Anordnung.<sup>[39]</sup> Die erste Kraft ist die starke Tendenz, eine homogene Umgebung zu schaffen, den Kontakt der Alkylketten mit den umgebenden Wassermolekülen zu minimieren und die Wechselwirkungen zwischen den aliphatischen Resten zu maximieren. Die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den geladenen Kopfgruppen der Tenside stellen die zweite Kraft dar. Abschließend wirkt die Solvationsenergie auf die Bildung der Micellen. Eine Balance zwischen den drei Kräften bewirkt die Gestalt der Micellen und somit auch die der Mesophasen.

Das Gleichgewicht der hydrophilen und -phoben Wechselwirkungen, welche durch die ersten beiden Kräfte ausgedrückt werden, wird als *g*-Parameter gemessen.<sup>[40]</sup> Dieser stellt die lokalen, effektiven Packungseigenschaften der Tenside dar und ist definiert als:

$$g = \frac{V}{a_0 l}$$

wobei *V* für das Volumen der tensidischen Alkylketten, *a*<sub>0</sub> für die effektive Fläche der tensidischen Kopfgruppen an der Micellenoberfläche und *l* für die Kettenlänge der aliphatischen Gruppen steht. Ist der Wert des *g*-Parameters bekannt, so lässt sich die Struktur der Micellen, ob kugel- oder zylindersymmetrisch, und damit auch die der Mesophase voraussagen (Abb. 3.5).

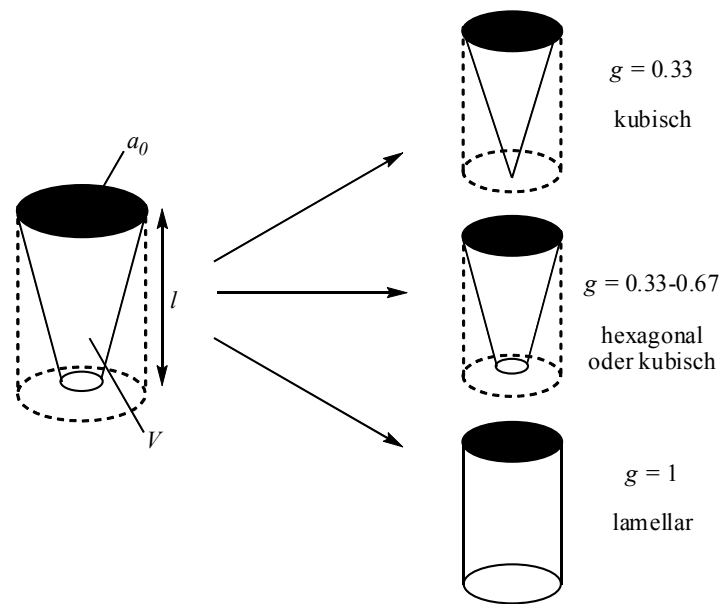


Abb. 3.5: Darstellung des Parameters  $g$  und dessen Einfluss auf die Micellenstruktur.

Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Gestalt der Micellen wurde ebenfalls untersucht.<sup>[33]</sup> Zusammen mit dem  $pH$ -Wert verändert die Temperatur die Hydrophilie der Tenside und wirkt damit direkt auf den  $g$ -Parameter und die Formation der Silicaphasen. In Tab. 3.1 sind die Reaktionsbedingungen für die Synthesen der bekanntesten mesoporesen Silicagele zusammengefasst. Für die Darstellung der hexagonalen Mesophase MCM-41 und der kubischen MCM-48 werden quartäre Ammoniumsalze als Tenside in basischer, wässriger Lösung verwendet, Cetyltrimethylammoniumbromid ( $\text{CTA}^+\text{Br}^-$ ) im Fall des MCM-41 bzw. Dicetyldimethylammoniumbromid für MCM-48. Hingegen wird das Triblock-Copolymer Plutronic  $\text{P}_{123}$  im sauren Medium als nicht-ionisches strukturgebendes Agens bei der Synthese von SBA-15 verwendet.<sup>[33]</sup>

Tabelle 3.1: Reaktionsbedingungen für die Synthese von verschiedenen Mesophasen und deren charakteristische Parameter.

Mesophase	Medium	Tensid	$g$ -Parameter	Raumgruppe
MCM-41	basisch, wässrig	$\text{CTA}^+\text{Br}^-$ $(\text{CH}_3)_3\text{NC}_{16}\text{H}_{31}^+\text{Br}^-$	0.5	$p6m$ <sup>[41]</sup>
MCM-48	basisch, wässrig	GEM16-6-16 $(\text{C}_{16}\text{H}_{31})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{Br}^-$	0.67	$Ia3d$ <sup>[42]</sup>
SBA-15	sauer, wässrig	Plutronic P123	0.5	$p6m$ <sup>[41]</sup>

Für die Charakterisierung der Mesophasen werden verschiedene analytische Methoden wie Röntgendiffraktion, *Brunauer-Emmet-Teller* (BET) Adsorptionsisotherme sowie Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie angewendet. Für die Bestimmung der BET-Adsorptionsisotherme werden Porenvolumen, Oberfläche und Porendurchmesser mesoporöser Materialien ermittelt. Die Methode beschreibt den Zusammenhang zwischen adsorbierter Gasmenge (Adsorbat) und dem Partialdruck des Gases (Adsorptiv).<sup>[43]</sup> Letzterer hängt vom Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption ab.

Als Adsorptiv dient elementarer Stickstoff, der in einem geschlossenen Gasraum mit der zu untersuchenden Silicaphase eingebracht wird. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den adsorbierten und in der Gasphase verbliebenen  $N_2$ -Molekülen ein. Hierbei kommt es zur Physisorption der Gasteilchen in den Poren des Materials. Die *van-der-Waals* Wechselwirkungen zwischen den Adsorbaten ermöglichen eine Multischichtenbildung. Die Anwendung der BET-Isotherme setzt eine homogene Substratoberfläche, die Unabhängigkeit der Adsorptionswärme vom Bedeckungsgrad und eine unendliche Anzahl an adsorbierten Schichten voraus. Im BET-Experiment wird die Adsorbat-Bedeckung  $\theta$  in Einheiten einer Monolage in Abhängigkeit von Dampfdruck  $p$  des Adsorptivs gemessen (Abb. 3.6). Über die Adsorption von Stickstoff in den mesoporösen Material lassen sich daher dessen Porenvolumen, Oberfläche und Porendurchmesser bestimmen.<sup>[44]</sup>

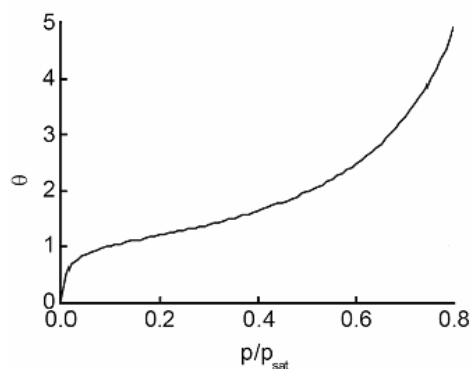


Abb. 3.6: Beispiel einer BET-Isotherme.

Die BET-Isothermen für hexagonales MCM-41 liefern beispielsweise eine Oberfläche von  $1129 \text{ m}^2/\text{g}$ , ein Porenvolumen von  $0.71 \text{ ml/g}$  und einen Porendurchmesser von etwa  $3.2 \text{ nm}$ . Hingegen beträgt das Porenvolumen von MCM-48  $0.82 \text{ ml/g}$ , der Porendurchmesser  $3.1 \text{ nm}$  und die Oberfläche wurde auf  $1379 \text{ m}^2/\text{g}$  ermittelt.<sup>[33]</sup>

Eine weitere wichtige Methode zur Charakterisierung von Silicaphasen ist die Pulverdiffraktometrie. Polykristalline Pulverproben werden mit monochromatischen Röntgenstrahlen entlang einer eindimensionalen, kreisförmigen Achse vermessen. Aufgrund der

großen Anzahl und der statistischen Verteilung wird jede beliebige Orientierung der Kristallite durch die Strahlen erfasst. Wenn die *Bragg*-Bedingung erfüllt wird, kommt es unter dem eingestellten Winkel von Röntgenstrahl zum Detektor zur Beugung. Die Röntgenstrahlen ergeben bei der Beugung an den Netzebenen eine Kegelform, deren Öffnungswinkel den Abstand der Netzebenen entspricht. Hierbei können die *Bragg*-Reflexe unter doppeltem Beugungswinkel  $2\theta$  beobachtet werden. Die zu erfüllende *Bragg*-Gleichung lautet:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{d_{hkl}}$$

wobei  $\theta$  der Einfallswinkel,  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und  $d_{hkl}$  der Abstand der *hkl*-Netzebenen ist.

So kann die Reaktionskontrolle während der Synthese des MCM-41 mittels Pulverdiffraktometrie Auskunft über den Ordnungsgrad und die Reinheit der Probe geben. Typischerweise kann ein starker Beugungsreflex der (100)-Ebene bei  $2\theta = 2.69^\circ$  beobachtet werden.<sup>[33]</sup> Weiterhin werden Peaks mittlerer (110; 200) und schwacher (210) Intensität im Diffraktogramm registriert (Abb. 3.7).

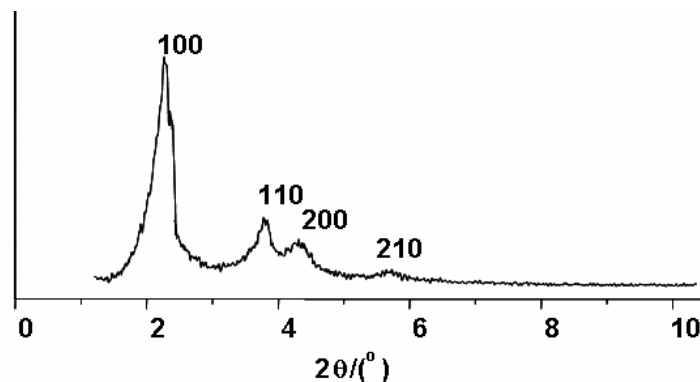


Abb. 3.7: Pulverdiffraktogramm des hexagonalen MCM-41.<sup>[45]</sup>

Mit Hilfe elektronenmikroskopischer Verfahren wie der Rasterelektronenmikroskopie (scanning electron microscopy; SEM) oder hochauflösender Elektronenmikroskopie (high resolution electron microscopy; HREM) können Abbildungen der Oberfläche mesoporöser Kieselgele erzeugt werden. Diese Methoden verfügen über eine maximale Auflösung zwischen 1 und 10 nm und sind damit für morphologische Untersuchungen der Mesophasen sehr gut geeignet.<sup>[46]</sup> Beispielsweise konnte mittels Rasterelektronenmikroskopie eine irreguläre Gestalt der Partikel bei Proben des MCM-41 und MCM-48 beobachtet werden. Die gemessene Partikelgröße betrug in beiden Proben etwa  $1 \mu\text{m}$ .<sup>[33]</sup>

Durch die Anknüpfung der Silicaphasen an funktionale, organische Bausteine wird eine neue Materialklasse der mesoporösen organisch-anorganischen Hybridmaterialien erhalten. Diese Klasse verbindet innerhalb eines Stoffes die Eigenschaften der Mesophasen mit denen der organischen Komponente, die in den Poren meist kovalent angebunden sind. Hierdurch lassen sich die robusten und thermisch stabilen anorganischen Werkstoffe, welche in ihrer Funktionalität stark limitiert sind, mit den vielfältigen Variationsmöglichkeiten der organischen Chemie kombinieren. Es werden neuartige Materialien erhalten, deren Eigenschaften erheblich von denen ihrer einzelnen Komponenten abweichen und sogar ganz neue Merkmale aufzeigen können. Die Funktionalisierung mit den organischen Resten kann prinzipiell über drei Reaktionswege erfolgen: Durch die Anbindung organischer Komponenten an bereits synthetisierte Silicaphasen, die sog. Propfung oder *post-grafting* Methode, durch die Anbindung der organischen Reste während der Synthese der mesoporösen Materialien, was als Cokondensation oder *in situ* Methode bezeichnet wird oder durch die Verwendung eines disilylierten Substrats bei der Synthese der Mesophasen, was zu periodisch mesoporösem Organosilica, dem sog. PMO führt.<sup>[14]</sup>

Reine Silicaphasen lassen sich nach erfolgter Synthese mit organischen Trialkoxysilanen  $\text{RSi}(\text{OR}')_3$  oder Chlorsilanen  $\text{ClSiR}_3$  modifizieren, wobei R eine funktionale organische Gruppe und R' ein Methyl- oder Ethylrest Einsatz darstellt. Diese Propfungsreaktion wird meistens in wässrig basischem Milieu durchgeführt (Abb. 3.8) und bietet den großen Vorteil, dass die mesoporöse Struktur der Silicaphase während der Reaktion unverändert bleibt. Mit der Anbindung der organischen Substrate im Inneren der Poren ist eine Abnahme der Porösität verbunden. Falls die Poreneingänge mit organischen Resten belegt sind, kann dies zu einer erschwerten Diffusion der Moleküle in die Pore führen. Im Extremfall kann die Pore gänzlich blockiert werden und als Folge eine inhomogene Verteilung der organischen Komponente im Poreninneren auftreten.

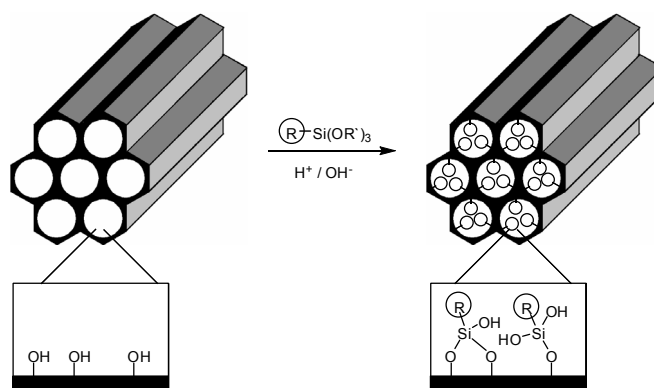


Abb. 3.8: Propfungsverfahren zur Funktionalisierung reiner Silicaphasen mit organischen Resten R.

Am Beispiel der Cokondensation lassen sich Trialkoxysilane  $\text{RSi}(\text{OR}')_3$  mit Tetraalkoxysilanen  $\text{Si}(\text{OR}')_4$  unter Einwirkung strukturgebender Agentien mesoporöse Silicamaterialien synthetisieren. Hierbei sind die organischen Reste ebenfalls im Poreninneren kovalent angebunden. Zu den Vorteilen dieser Methode gehören die homogene Beladung der Mesoporen mit dem organischen Substrat sowie der praktische Ausschluss des Blockierens der Poren wie beim Propfungsverfahren. Nachteilig hingegen kann diese Methode nicht uneingeschränkt angewendet werden. Die mesoskopische Ordnung nimmt mit steigendem Gehalt der organischen Komponente ab und die Maximalbeladung ist meist auf etwa 40 mol% beschränkt.<sup>[14]</sup> Bei hohen Beladungsgraden treten weiterhin drastische Reduzierungen der Porendurchmesser, -volumina und -oberflächen auf. Ferner muss nach erfolgter Synthese das Tensid unter milden Bedingungen entfernt werden, so dass das zu verbleibende organische Material nicht beschädigt wird.

Schließlich gibt es noch die Möglichkeit disilylfunktionalisierte organische Vorstufen  $(\text{R}'\text{O})_3\text{Si}-\text{R}-\text{Si}(\text{OR}')_3$ , ebenfalls in Gegenwart von strukturgebenden Agentien, zur Synthese mesoporöser Silicamaterialien zu verwenden. Dieser Typ von Organosilanvorstufen ist schon länger in der Sol-Gel-Chemie bekannt.<sup>[47]</sup> Sein Einsatz führt zur Darstellung von periodisch mesoporöser Organosilica, in denen die organischen Bausteine homogen in den Porenwänden - anstatt im Porenhohlraum - der Materialien eingebunden sind. 1999 wurde erstmals die Synthese dieser periodisch mesoporösen Organosilica beschrieben.<sup>[48]</sup>

Die Hauptanwendungsgebiete der mesoporösen organisch-anorganischen Hybridmaterialien liegen vor allem in der heterogenen Katalyse, der Sorption und Chromatographie sowie im Aufbau von Systemen zur kontrollierten Stofffreisetzung. Diese Anwendungen beruhen auf den unterschiedlichen Eigenschaften der Hybridmaterialien, die über die Polarität, Porösität und funktionellen organischen Resten eingestellt werden können.

Beispielsweise gelang *Kuroda et al.* der Einbau eines FRET-Systems auf Chlorophyll-Basis in die Poren einer FSM-Silicaphase.<sup>[49]</sup> Hierzu wurden triethoxysilylsubstituierte Chlorine mit  $\text{Zn}^{2+}$ - (Fluoreszenzdonor) bzw.  $\text{Cu}^{2+}$ -Kationen (Fluoreszenzakzeptor) als Zentralatome in die Poren eingebracht. Die Chlorine wurden über eine Amidbindung und einen Propyl-Spacer an die Wände des mesoporösen Materials geknüpft. Die Denaturierung der Chlorin-Bausteine konnte durch einen vorhergehenden Einbau von Propylamino-Einheiten in die Mesophase unterdrückt werden. Nach Bestrahlung des Materials wurde ein FRET-Effekt beobachtet (Abb. 3.9), wobei die Fluoreszenz des Zink-Chlorins durch das Kupfer-Chlorin mit guter Effizienz gelöscht wurde.

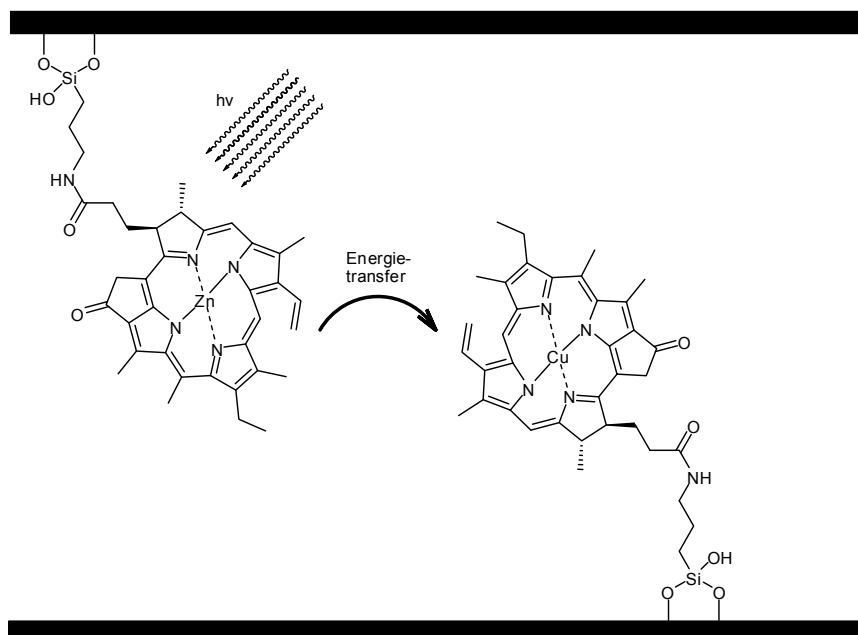


Abb. 3.9: Mit einem FRET-System funktionalisierte FSM-Silicaphase.

Aminofunktionalisierte MCM-41-Phasen eignen sich als basische, heterogene Katalysatoren für Nitroaldolkondensationen und *Michael*-Additionen.<sup>[50]</sup> Ebenfalls gelang es, asymmetrische Katalysatoren auf Basis mesoporöser Hybridmaterialien zu entwickeln. Eine mit Chinonen funktionalisierte SBA-15-Phase lieferte ausgezeichnete Enantioselektivitäten bei der Dihydroxylierung von Olefinen unter *Sharpless*-Bedingungen.<sup>[51]</sup> Die Aufarbeitung und Wiederverwendung des heterogenen Katalysators verschlechterte weder die Ausbeuten, noch die erzielten Enantioselektivitäten entscheidend.

*Thiel* et al. stellten einen Katalysator zur Epoxidierung von Olefinen mit *tert*-Butylperoxid vor, welcher auf mesoporösem Hybridmaterial basiert.<sup>[52]</sup> Hierzu wurde MCM-41, welches 2.5 % Aluminium enthielt, mit 3-(2-Pyridyl)-1-pyrazolylacetamid über einen Propyl-Spacer funktionalisiert. Anschließend wurde ein Molybdän-Salz zugegeben, welches in den Poren des Materials durch den stickstoffhaltigen Liganden komplexiert werden konnte (Abb. 3.10). Schließlich wurden die verbliebenen Hydroxygruppen der Materialoberfläche mit Trimethylsilylchlorid silyliert. Die katalytische Epoxidierung von Cycloocten verlief mit nahezu vollständiger Selektivität und hohen Umsatzraten. Ebenfalls wurde von den Autoren eine gute Wiederverwertbarkeit mit beinahe unveränderter katalytischer Aktivität des Systems beschrieben.

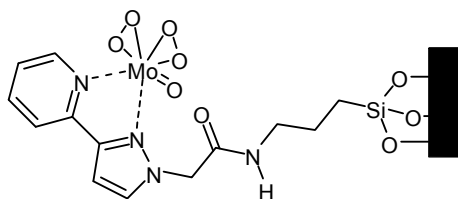


Abb. 3.10: Heterogener Molybdän-Katalysator zur Epoxidierung von Cycloocten.

Kürzlich wurde der Einbau eines *N*-heterocyclischen Goldcarbens in MCM-41-Phasen berichtet.<sup>[53]</sup> Mit dem sterisch anspruchsvollen Goldkatalysator gelang es in *Suzuki*-Kreuzkupplungen und Hydrierungen von Olefinen, hohe TOF (turn-over frequency) und ein exzellentes Katalysatorrecycling zu erreichen.

Wöhrle et al. berichteten von der mikrowellenunterstützten Synthese mesoporöser Hybridmaterialien.<sup>[54]</sup> Der fluoreszierende Laserfarbstoff Sulfo-Rhodamin B konnte unter Mikrowellenbestrahlung in MCM-41 kokondensiert werden, wodurch sowohl die Reaktionszeit gegenüber gängigen Methoden als auch die Zersetzung des Farbstoffs deutlich vermindert wurde (Abb. 3.11). Die vorgestellte Methode unter Mikrowellenbestrahlung reduziert die Reaktionsdauer auf nur wenige Minuten und erlaubt somit die Einführung sensibler organischer Reste in Mesophasen, die unter konventionellen Reaktionsbedingungen zersetzt würden. Das Absorptions- und Emissionsverhalten des immobilisierten Chromophors ändert sich geringfügig, es ist eine bathochrome Verschiebung der intensivsten Banden um etwa  $1200\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Hierbei beschreiben die Autoren, dass es nicht zu einer Aggregation mehrerer Rhodamin-Einheiten kommt, was sich in einer neuen Absorptionsbande und einem verändertem Emissionsverhalten ausdrücken würde. Demnach liegen die Chromophore isoliert mit einem berechneten mittleren Abstand von ca. 6-7 nm in der Silicaphase vor. Die Intensität der Absorption hängt lediglich von der Farbstoffbeladung des Materials ab.

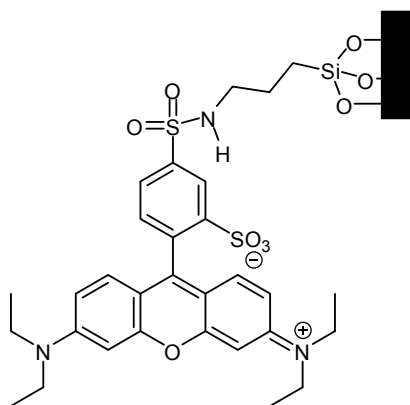


Abb. 3.11: Sulfo-Rhodamin B in MCM-41.



Die Reaktion des Triethoxysilylpropylisocyanats mit 4-Phenylazoanilin liefert 4-(3-Triethoxysilylpropylureido)azobenzol, welches als Substrat in einer Cokondensation zu mesoporösem Silica von *Brinker* und Mitarbeitern genutzt wurde.<sup>[55]</sup> Auf diese Weise konnte ein photosensitiver Schalter im Porensystem der Silicaphase aufgebaut werden, der durch die Einstrahlung von UV-Licht von der *trans*- in die *cis*-Form isomerisierte (Abb. 3.12). Photonen größerer Wellenlänge oder das Erhitzen der Probe initialisierte die Isomerisierung in die ursprüngliche *cis*-Form. Die Funktion des Schalters sollte dazu dienen die Porösität der Mesophase gezielt schalten zu können. Quantenmechanische Rechnungen zufolge ragt die *cis*-Form der Azoverbindung 1.5 nm in die Pore, während die Länge der *trans*-Form mit 1.8 nm angegeben wird. Somit wäre die Teilchendiffusion je nach *cis*- oder *trans*-Form erleichtert bzw. erschwert und man hätte ein Modell eines künstlichen Ionenkanals auf Silicabasis. Dieser Effekt konnte jedoch von den Autoren nicht nachgewiesen werden.

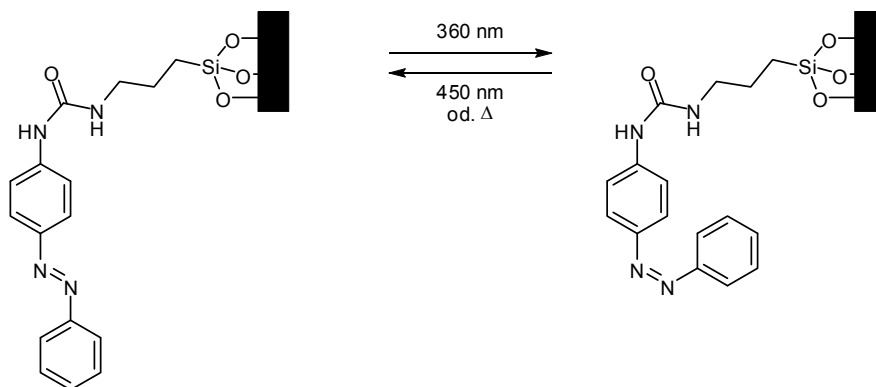


Abb. 3.12: Schalter auf Basis des photosensitiven Azobenzols innerhalb einer Mesopore.

In der Literatur wurden bereits verschiedene Materialien auf Silicabasis vorgestellt, die zur Adsorption von Stoffen genutzt werden können. Die meisten Arbeiten beschäftigen sich mit Adsorbentmaterialien für Übergangsmetallionen. So beschrieben *Corriu* et al. in einer bemerkenswerten Arbeit die Funktionalisierung von SBA-15 Phasen mit chelatisierenden Cyclameinheiten mittels der Propfungsmethode (Abb. 3.13).<sup>[56]</sup> Die Mesophasen enthielten zunächst Chlorpropyleinheiten, die während der Materialsynthese kokondensiert wurden. Die Einführung der Cyclame gelang den Autoren durch die Reaktion der Chlorpropyleinheiten mit Cyclam, wobei die Umsetzung in Acetonitril mit Triethylamin als Base erfolgte. Die erhaltenen Materialien zeichnen sich dadurch aus, dass sich nahezu alle Cyclammoleküle an der Oberfläche des Materials befanden und durch die freie Zugänglichkeit eine sehr hohe Adsorptionsquote von  $\text{Cu}^{\text{II}}$ - und  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Ionen erreicht werden konnte. Nachdem das Material mit einem Überschuss an  $\text{CuCl}_2$  bzw.  $\text{CoCl}_2$  einen Tag lang gerührt wurde, konnte nach der Extraktion ein nahezu 1/1-Verhältnis der Metallionen zu Cyclameinheiten bestimmt werden.

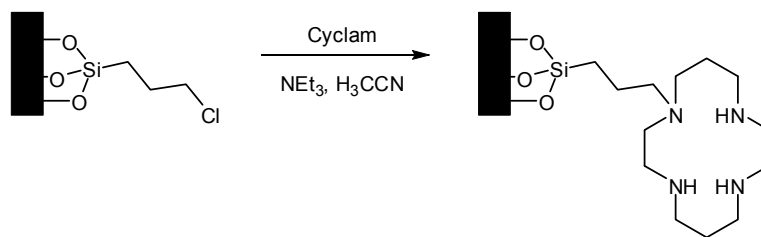


Abb. 3.13: Funktionalisierung von MCM-41 mit Cyclam.

Die Synthese und Charakterisierung der Silicamaterialien, die eine hohe Protonenleitfähigkeit aufweisen, wurde kürzlich von *Caro, Wark* et al. vorgestellt.<sup>[57]</sup> Bei der Cokondensation von triethoxysilylfunktionalisierten Alkanthiolen mit Tetraethoxysilan wurde intermediär die noch Templat enthaltende Mesophase erhalten. Im Schritt der mikrowellenunterstützten Entfernung des strukturgebenden Agens wurden gleichzeitig die Thiolgruppen zu den entsprechenden Sulfonsäuren oxidiert (Abb. 3.14). Die Protonenleitfähigkeit des erhaltenen Materials betrug bei 100 % Luftfeuchtigkeit 0.2 S/cm. Die Protonenleitfähigkeit nimmt dabei mit steigender Temperatur kontinuierlich zu. Die Ladung der in den Poren befindlichen organischen Reste war immens groß, ihre Anzahl wurde mit mehr als 1 Sulfonsäuregruppe pro nm<sup>2</sup> von den Autoren angegeben. Wurde hingegen die Propfungsmethode für die Einführung der Sulfonsäuregruppen in das mesoporöse Silica verwendet, konnte nur eine geringe Protonenleitfähigkeit des Materials gemessen werden, was auf der kleineren Anzahl der Säuregruppen in den Poren beruht.

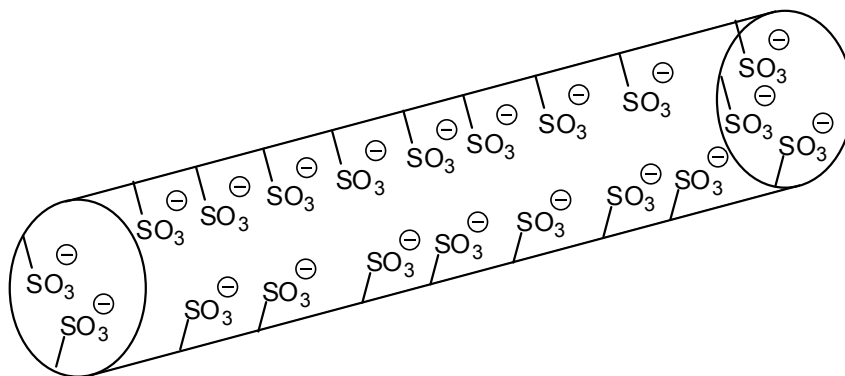


Abb. 3.14: Protonenleitfähige Mesomaterialien nach *Caro* und *Wark*.<sup>[57]</sup>

Neben den Anwendungen der mesoporösen Silica in Bereichen der Katalyse, Adsorption, Chromatographie und Spektroskopie werden die Hybridmaterialien zunehmend zum gezielten Transport und Freisetzung biologisch aktiver Substanzen wie Naturstoffen oder Pharmaka eingesetzt.<sup>[58]</sup> Beispielsweise eröffnen Biokeramiken einen neuen Anwendungsbereich für Silicamaterialien. Die an ihrer Oberfläche mit Hydroxygruppen funktionalisierten Mesophasen sind in der Lage mit physiologischen Flüssigkeiten zu reagieren. In dieser

Reaktion entstehen an der Oberfläche der Mesophasen innerhalb mehrerer Wochen nanometergroße Apatitpartikel.<sup>[58,59]</sup> Diese *in vitro* beobachtete Bioaktivität könnte zum Einsatz in biomedizinischen Anwendungen zur Geweberegeneration führen.

Die Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der mesoporösen anorganisch-organischen Hybridmaterialien befinden sich noch in einem frühen Stadium. Die Interdisziplinarität zwischen Physik, Chemie, Biologie und Materialwissenschaften auf dem Gebiet dürfte ihren Anteil dazu beitragen. Die große Aufgabe der kommenden Zeit wird gewiss die Übertragung der erarbeiteten Konzepte auf technische und industrielle Anwendungen sein.

### 3.1.2 Molekulare Drähte und Schalter

Die Entwicklung molekularer Bauelemente für Elektronikanwendungen stellt noch immer eine große Herausforderung dar. Zwar wurden bereits Modellverbindungen für vielfältige Anwendungen beschrieben, jedoch besteht das Hindernis darin, die einzelnen Elemente gezielt zu einem elektronischen Kreislauf zu verknüpfen.<sup>[22]</sup> Dieses Problem lässt sich durch zwei verschiedene Ansätze lösen. Das „top-down“-Prinzip verfolgt den Ansatz die einzelnen Bauelemente durch leitfähige Drähte zu verbinden. Dies entspricht einer herkömmlichen Bauweise elektronischer Kreisläufe und wird als „hybrid molecular electronic“ (HME) bezeichnet. Eine andere Methode, der „bottom-up“-Ansatz, vereint nach Vorbild der Natur alle Funktionen und Verbindungselemente in einem einzigen Molekül. Idealerweise wird durch Selbstanordnung ein komplexes Aggregat gebildet, welches die Funktionen eines Schaltkreises hat.

Die Konzeption und Untersuchung molekularer Drähte und Schalter steht im Mittelpunkt vieler Forschungsgruppen. Ein interessanter Ansatz besteht darin, molekulare Ketten durch kontrollierte Polymerisation aufzubauen. *Diederich* et al. haben auf diese Weise Ketten mit einer Länge von bis zu 4.9 nm erhalten, die sich wegen ihrer Tri-*isopropylsilyl*-Substituenten als sehr stabil herausgestellt haben (Abb. 3.15).<sup>[60]</sup> Die Ketten ließen sich bei niedrigen Potentialen reversibel reduzieren, was sie zu potentiellen Elektronenleitern macht. Die Autoren konnten zeigen, dass mit wachsender Anzahl der Tetraethinyl-Einheiten das erste Reduktionspotential des Drahtes sinkt. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Delokalisierung des Radikalanions mit steigender Kettenlänge zunimmt.

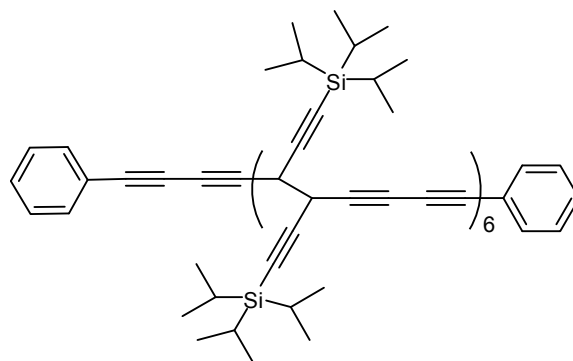
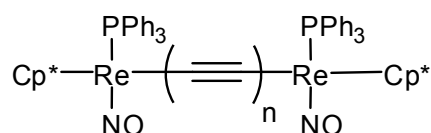


Abb. 3.15: Oligotetraethynylen-Einheiten nach *Diederich et al.*<sup>[60]</sup>

Weiterhin wurden von *Gladysz et al.* molekulare Drähte entwickelt, deren Endgruppen Übergangsmetall-Komplexe darstellen.<sup>[61]</sup> Diese sind über Oligoethinyl-Einheiten miteinander verknüpft, so dass der Ladungstransport des Drahtes über die Oxidation bzw. Reduktion der Rhenium-Komplexe eingeleitet werden kann (Abb. 3.16).



$$n = 6, 8, 10$$

Abb. 3.16: Molekularer Draht mit metallorganischen Endgruppen.

Ein Beispiel für einen Elektronenlochleiter ist das von *Bäuerle et al.* vorgestellte Oligo(alkyl)thiophen (Abb. 3.17).<sup>[62]</sup> Durch konvergente Synthese konnten Kettenlängen von bis zu 6.4 nm erhalten werden. Das Oligomer verfügt über ein leicht oxidierbares  $\pi$ -System, dessen erstes Oxidationspotential mit steigender Anzahl an Thiopheneinheiten sinkt.

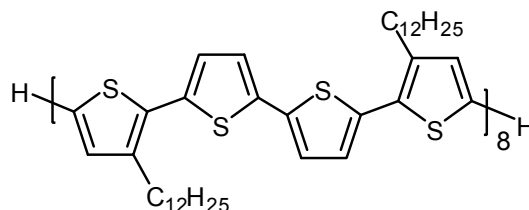


Abb. 3.17: Oligo(alkyl)thiophen.

Der gezielte Aufbau molekularer Schalter ist komplexer, da diese in mehreren stabilen Zuständen – sowohl „leitenden“ als auch „nicht-leitenden“ – existieren müssen. Der Bisruthenium-Komplex des Dicyano-Norbornadiens **A** (Abb. 3.18) ist ein Beispiel für einen irreversiblen molekularen Schalter.<sup>[63]</sup> Durch Bestrahlung mit UV-Licht wird die leitende Form **A** in einer [2+2]-Cycloaddition in die nicht-leitende Form, den Ruthenium-Komplex

des Dicyano-Quadricyclans **B**, übergeführt (Abb. 3.18). Durch die fehlende Doppelbindung in **B** ist ein Ladungstransfer zwischen den Metallatomen nicht mehr gewährleistet.

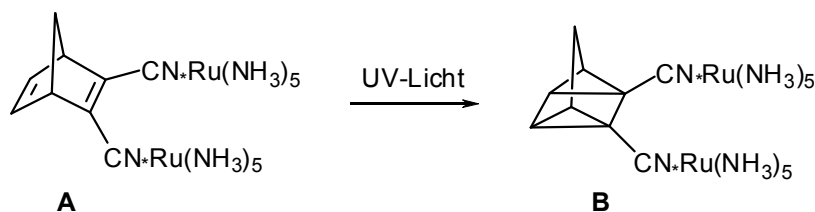


Abb. 3.18: Irreversibler molekularer Schalter.

Reversibles Schalten kann unter anderem über eine Konformationsänderung erreicht werden. Im Bisruthenium-Komplex des Brenzkatechins **C** sind beide Phenylringe gegeneinander verdreht, so dass sich kein planares  $\pi$ -System ausbilden kann. *Ward* konnte zeigen, dass die nicht-leitende Form **C** durch eine Zwei-Elektronen-Oxidation in die semichinoide Form **D** übergeführt werden kann.<sup>[64]</sup> In **D** ist der Elektronenfluss zwischen den Metallzentren möglich, da ein planares  $\pi$ -System vorliegt. Wird **D** weiter zur chinoiden Form **E** oxidiert, so liegt wieder eine nicht-leitende Spezies vor (Abb. 3.19). Ausgehend von der Form **D** des Schalters besteht so die Möglichkeit, entweder durch Oxidation oder Reduktion zu den nicht-leitenden Formen **C** bzw. **E** zu wechseln.

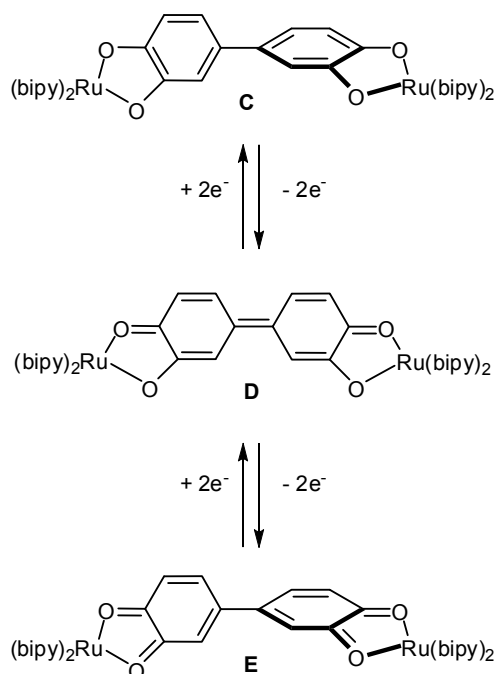


Abb. 3.19: Reversibler molekularer Schalter.

Der große Vorteil thiofunktionalisierter molekularer Bauelemente liegt in ihrer dauerhaft möglichen Bindung an Goldoberflächen mittels Chemisorption. So können die funktionellen

Moleküle kovalent auf einer leitfähigen Substratoberfläche angebracht und die resultierenden Materialien auf ihre Funktionen und Eigenschaften hin untersucht werden. Auf Grund der hohen Affinitäten zwischen Gold und Schwefel sind goldbeschichtete Oberflächen sehr gut für das Abscheiden von Thiolen geeignet und werden mittlerweile routinemäßig für das kovalente Anbringen funktionaler organischer Substrate verwendet. *J. M. Tour* et al. stellten eine Reihe konjugierter  $\pi$ -Systeme vor, die über  $\alpha$ -Thiol bzw.  $\alpha,\omega$ -Dithiol-Funktionalitäten verfügen (Abb. 3.20).<sup>[65]</sup>

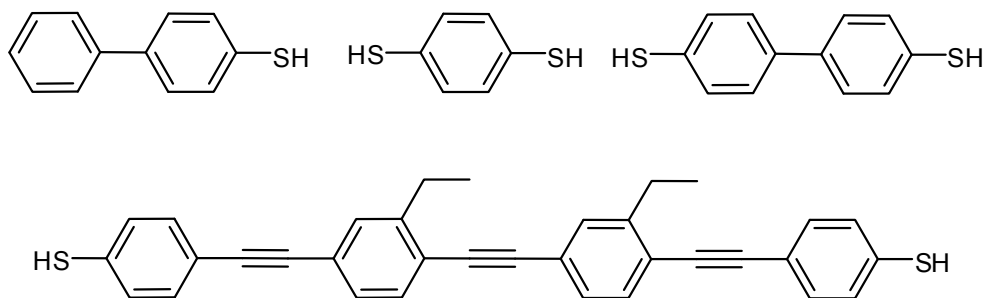


Abb. 3.20:  $\alpha$ -Thiol- und  $\alpha,\omega$ -Dithiol-Substrate nach *Tour* et al.

Die  $\alpha,\omega$ -Dithiol-Substrate wurden an einer Goldoberfläche chemisorbiert und die jeweiligen Schichtdicken der Filme wurden mittels ellipsometrischer Messungen der präparierten Materialien bestimmt. Durch den Vergleich der experimentellen Daten mit berechneten Moleküllängen wurde deutlich, dass sich keine Monoschichten, sondern Multilagenaufbauten auf der Oberfläche ausbildeten. Da die gemessenen Schichtdicken die jeweiligen theoretischen Werte um 50 bis 150 % übertrafen, konnte es sich jeweils nicht um Monolagen handeln. Wahrscheinlich bildeten sich durch Oxidation der aciden Thiophenol-Gruppen Disulfidbindungen zwischen den Substratmolekülen, welche zu einer Multischichtenbildung führten. Zudem besteht die Möglichkeit nach der Oxidation zum Disulfid die beiden verbleibenden Thioltermini des Substrats an die Goldoberfläche zu binden. Um die Bildung der Disulfide zu vermeiden wurden die Thiofunktionalitäten mit Acetyl-Gruppen geschützt (Abb. 3.21) und die Experimente unter inerten Bedingungen durchgeführt.

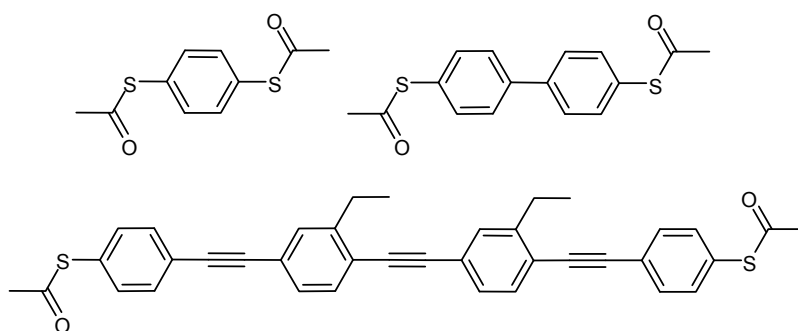


Abb. 3.21: Acetylgeschützte  $\alpha,\omega$ -Dithiol-Substrate.

Für die *in situ* Entschützung in Anwesenheit einer Goldoberfläche erwies sich eine wässrige, konzentrierte Ammoniumhydroxidlösung als besonders günstig.<sup>[65]</sup> In NMR-Experimenten konnte nach bereits 10 min eine vollständige Entschützung beobachtet werden, während die Entschützung mit anderen Aminbasen weniger effektiv war. Durch den Einsatz der acetylgeschützten  $\alpha,\omega$ -Dithiol-Substrate konnten mittels *in situ* Entschützung und 24-stündiger Chemisorption definierte Monoschichten auf Goldoberflächen erzeugt werden.

Die Ergebnisse der ellipsometrischen Messungen wiesen nach dieser Methode keine zu hohen Werte auf. Stattdessen wichen die Schichtdicken der Monolagen von den berechneten Werten teilweise stark nach unten ab. Dies wurde dadurch erklärt, dass die Molekülachse der chemisorbierten Spezies nicht senkrecht auf der Oberfläche steht. Durch die Betrachtung der Abweichung der theoretischen von den gemessenen Werten lässt sich der Winkel bestimmen, welchen das steife Molekül mit der Goldoberfläche einschließt.

Feringa et al. untersuchten das optoelektronische Schalten eines photochromen Substrats mittels UV/Vis-Spektroskopie und der sog. „break-junction“-Technik.<sup>[66]</sup> Bei dieser Methode werden Moleküle kovalent zwischen zwei Elektroden gebunden. Dazu werden üblicherweise zwei Bindungsstellen - beispielsweise Thiolgruppen – an den Termini der Substrate benötigt. Das Modell nach Feringa et al. sollte sich zwischen der geschlossenen, leitenden Form und der offenen, isolierenden Form mit Hilfe von Licht schalten lassen (Abb. 3.22). In Lösung gelang das Öffnen durch Lichteinstrahlung bei 546 nm Wellenlänge und der entsprechend inverse Prozess bei einer Wellenlänge von 316 nm. Wurde das Substrat allerdings zwischen zwei Goldelektroden gebracht, konnte nur ein irreversibler Öffnungsprozess zur isolierenden Form beobachtet werden. Die Autoren erklärten dies damit, dass der angeregte Zustand, welcher bei der Bestrahlung des Terthiophens gebildet wird, wahrscheinlich von den Goldelektroden gequenchet wird.

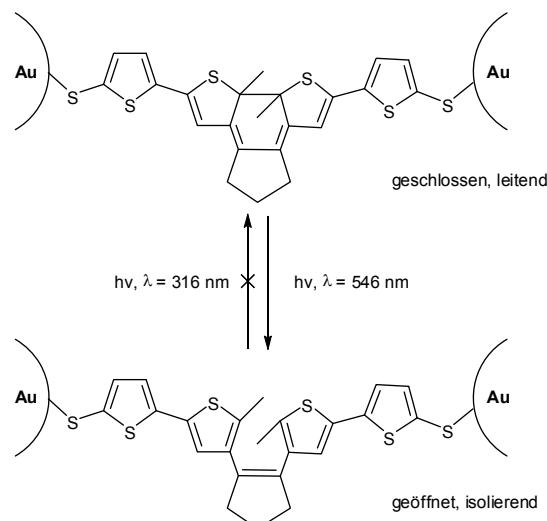


Abb. 3.22: Modell eines photochromen, molekularen Schalters.<sup>[66]</sup>

Ein Modell für einen molekularen Speicher konnte durch die Einbettung des Nitroanilinderivats **F** zwischen zwei Goldoberflächen in einer Nanopore bereitgestellt werden (Abb. 3.23).<sup>[67]</sup> Durch das kurze Anlegen einer Spannung wurde die Information „geschrieben“, wobei das System von einem schwach leitenden in einen leitenden Zustand überführt wurde. Der Speicher konnte danach wieder durch einen Strompuls „ausgelesen“ werden. Zum „Löschen“ des Speichers wurde der molekulare Speicher durch einen umgekehrten Strompuls in den schwach leitenden Ausgangszustand zurückversetzt. Somit wurde ein monomolekulares Bit vorgestellt, welches über die Zustände null und eins verfügt. Das Bit kann beschrieben, ausgelesen und wieder gelöscht werden.

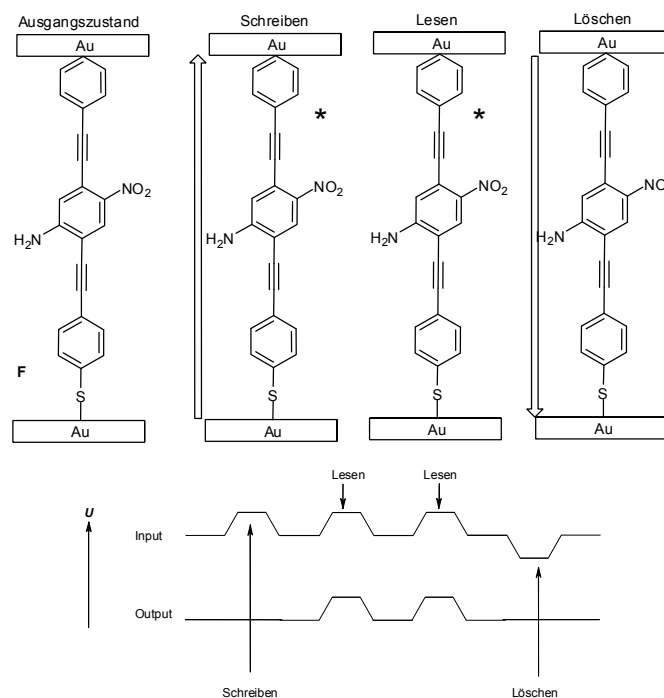


Abb. 3.23: Modell eines molekularen Speichers nach *Tour et al.*<sup>[67]</sup>

Eine wichtige Methode zur Bestimmung der Schichtdicken und Brechungsindizes dünner Filme stellt die Ellipsometrie dar. Dabei wird die Änderung des Polarisationszustandes und der Intensität des eingestrahnten, polarisierten Lichts nach erfolgter Reflexion an einer Probe bestimmt. Mit Hilfe von Schichtmodellen lassen sich aus den erhaltenen Daten Schichtdicke und Brechungsindex der Probe bestimmen.<sup>[68]</sup>

Ein Ellipsometer besteht aus einer Lichtquelle, einem Polarisator sowie einem Analysator, der die Polarisation des Lichts nach Reflexion an der Probe misst (Abb. 3.24).



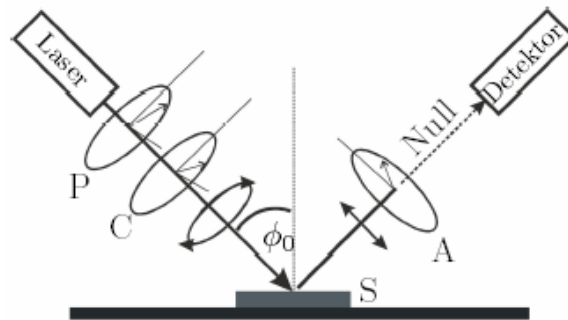


Abb. 3.24: Schematischer Aufbau eines Ellipsometers. P: Polarisator, C: Kompensator, S: Probe, A: Analysator.

Bei der Reflexion an einer Oberfläche verhält sich die in der Einfallsebene liegende Komponente  $E_p$  des elektrischen Feldes anders als die zur Einfallsebene senkrechte Komponente  $E_s$ . Mit Hilfe der Fresnel-Reflexionskoeffizienten lassen sich die unterschiedlichen Verhalten vom senkrechten (in Bezug zur Einfallsebene) Feldvektor ( $r^s_{12}$ ) und parallelen Feldvektor ( $r^p_{12}$ ) beschreiben:

$$r_{12} = \text{Amplitude ausfallender Strahl} / \text{Amplitude einfallender Strahl}$$

$$r^s_{12} = E_r^s / E_0^s = (N_1 \cos \Phi_1 - N_2 \cos \Phi_2) / (N_1 \cos \Phi_1 + N_2 \cos \Phi_2)$$

$$r^p_{12} = E_r^p / E_0^p = (N_2 \cos \Phi_1 - N_1 \cos \Phi_2) / (N_2 \cos \Phi_1 + N_1 \cos \Phi_2)$$

Der Quotient aus dem Quadrat der Amplituden des ein- und ausfallenden Strahls liefert die sogenannte Reflektivität  $\mathfrak{R}$ . Für parallel einfallendes Licht ist  $\mathfrak{R}$  stets kleiner als für senkrecht einfallendes Licht und wird am *Brewsterschen Winkel* gleich Null.

In ellipsometrischen Messungen wird die zu untersuchende Probe als eine planparallele, ideal glatte Schicht angenommen. Sie hat den Brechungsindex  $n_1$ , die endliche Dicke  $d_1$  und befindet sich auf einem Substrat mit Brechungsindex  $n_2$  (Abb. 3.25).

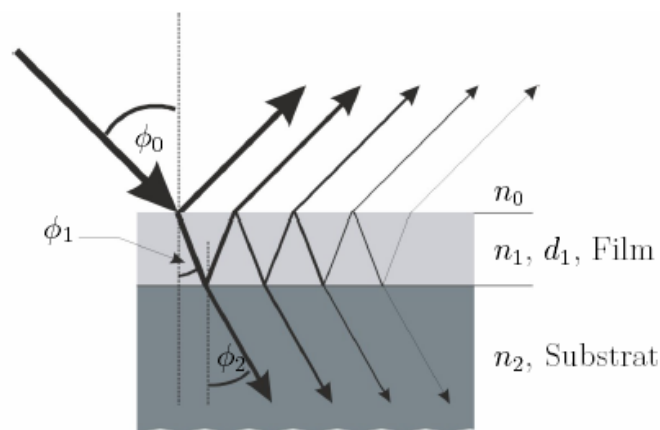


Abb. 3.25: Schematische Darstellung einer ellipsometrischen Messung.

Bei der Reflexion an Schichtsystemen müssen Mehrfachreflexionen berücksichtigt werden. Diese resultieren aus mehreren überlagerten Wellen, die einen Phasenunterschied von

$$2\beta = 2 \pi (d/\lambda) N_2 \cos \Phi_2$$

aufweisen.

Dieser Phasenunterschied führt zu folgenden komplexeren Reflexionskoeffizienten:

$$R^P = E_r^P / E_0^P = (r_{12}^P + r_{23}^P e^{-i2\beta}) / (1 + r_{12}^P r_{23}^P e^{-i2\beta})$$

$$R^S = E_r^S / E_0^S = (r_{12}^S + r_{23}^S e^{-i2\beta}) / (1 + r_{12}^S r_{23}^S e^{-i2\beta})$$

Und den daraus folgenden Reflektivitäten  $\mathfrak{R}$ :

$$\mathfrak{R}^P = |R^P|^2 \quad \mathfrak{R}^S = |R^S|^2$$

Während in Luft, einem optisch isotropen Medium, beide aufeinander senkrecht stehenden Vektoren des elektrischen Feldes keine zusätzliche Phasenverschiebung erfahren, wird in einem anisotropen Medium der Gangunterschied  $\delta_2$  erzeugt. Der Gesamtgangunterschied beträgt demnach zusammen mit dem aus der elliptischen Polarisation bereits vorhandenen  $\delta_1$ :

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2$$

Aus dem Verhältnis der Beträge der Reflexionskoeffizienten lässt sich ein weiterer Wert definieren:

$$\tan \psi = |R^P| / |R^S|$$

$\psi$  und  $\Delta$  sind die beiden Messwerte des Ellipsometers. Mit Hilfe einer weiteren Definition einer komplexen Zahl  $\rho$ :

$$\rho = R^P / R^S$$

erhält man die fundamentale Gleichung der Ellipsometrie:

$$\rho = R^P / R^S = \tan \psi e^{i\Delta}$$

Nach Bestimmung der Werte  $\psi$  und  $\Delta$  bleiben als Unbekannte somit nur noch der Einfallswinkel, die Brechungsindices der Medien und die Schichtdicke. Die Bestimmung des Einfallswinkels erfolgt mittels einer Referenzmessung an einer oxidierten Siliziumoberfläche bei verschiedenen Wellenlängen. Die optischen Konstanten des Goldsubstrats lassen sich vor der Beschichtung messen. Für die Bestimmung des Brechungsindex der organischen Schicht behilft man sich mit der von *L. Cauchy* gefundenen Gesetzmäßigkeit, die besagt, dass der Brechungsindex für die meisten transparenten Materialien für steigende Wellenlängen abnimmt.<sup>[69]</sup> Nach Einsetzen der aus der Literatur bekannten Cauchy-Koeffizienten, erhält man das sog. *Cauchy-Modell*, mit dem sich die meisten dielektrischen Schichten und somit

die meisten SAMs in guter Näherung beschreiben lassen. Abschließend muss nur noch eine Anpassung der Messdaten an das Modell erfolgen, welche numerisch mit Hilfe eines Computerprogramms erfolgt.

Die elektrochemischen Eigenschaften einer Substanz können sehr gut mittels Cyclovoltammetrie<sup>[70]</sup> bestimmt werden. Die daraus gewonnenen Daten sind Anzahl und Reversibilität der Oxidations- und Reduktionsvorgänge, die Werte der Potentiale sowie Informationen über mögliche reaktive Zwischenstufen.

Die Cyclovoltammetrie ist eine quasistationäre Messmethode, bei der in einer Messzelle Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode in eine Elektrolytlösung eintauchen. Während der Messung wird eine sich ändernde Spannung  $E$  zwischen der Arbeits- und Referenzelektrode angelegt. Die Änderung der Spannung ist zeitlich linear und wird als Spannungsvorschubgeschwindigkeit  $v$  ( $v = dE/dt$ ) bezeichnet. Zwischen einem Startpotential  $E_1$  bis zum Umkehrpotential  $E_2$  wird mit einer konstanten Spannungsvorschubgeschwindigkeit der Strom  $i$  zwischen Arbeits- und Gegenelektrode gemessen. Anschließend wird die Spannung bis zum Startpotential  $E_1$  mit umgekehrter Spannungsvorschubgeschwindigkeit zurückgefahren. Dieser cyclische Verlauf des angelegten Potentials wird als Dreiecksspannung bezeichnet und mehrmals wiederholt (Abb. 3.26), beispielsweise zur Bestimmung von Reversibilität oder Elektrokristallisationsprozessen. Die während der Messung erhaltene Strom-Spannungskurve wird Cyclovoltammogramm genannt.

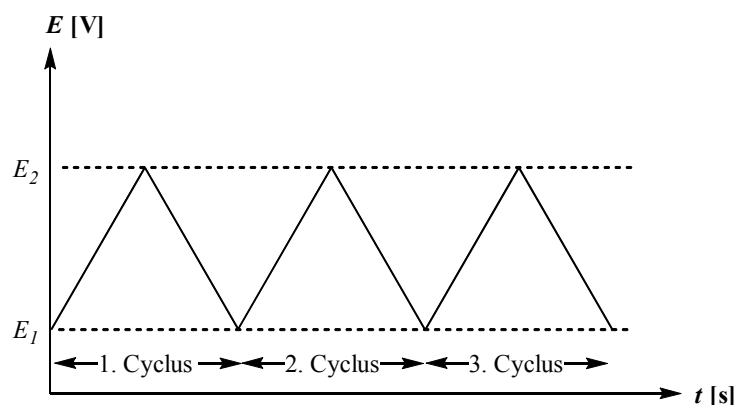


Abb. 3.26: Zeitlicher Potentialverlauf während einer cyclovoltammetrischen Messung.

Da der Massentransport in der Cyclovoltammetrie ausschließlich auf Diffusion in der Elektrolytlösung beruht, wird nur in ruhenden Lösungen gemessen. Die Zugabe eines Leitsalzes hat sich sehr bewährt um Migrationsströme zu vermeiden und die Leitfähigkeit des Elektrolyten zu gewährleisten. Der eigentliche, heterogene Ladungstransfer findet an der

Grenzschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt statt. Hierbei herrscht bei reversiblen Redoxprozessen an der Phasengrenze ein thermodynamisches Gleichgewicht, welches durch die *Nernstsche* Gleichung beschrieben werden kann. Die Konzentrationen der oxidierten und reduzierten Spezies sind an der Elektrodenoberfläche sehr gering, deshalb können sie anstelle der Aktivitäten in die *Nernstsche* Gleichung eingesetzt werden:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{c_{ox}}{c_{red}} \right]$$

Kennt man die Differenz des Potentials  $E$  und des Standardpotentials  $E_0$  lassen sich Rückschlüsse auf die Konzentrationen  $c_{ox}$  und  $c_{red}$  ziehen. Wenn beispielsweise  $E \ll E_0$  ist, so baut sich an der Oberfläche der Elektrode ein sehr großer Überschuss an der reduzierten Spezies auf. Ist hingegen  $E \gg E_0$ , so liegt überwiegend die oxidierte Spezies vor. Hierfür müssen allerdings Elektronen von der in Lösung vorliegenden Spezies auf die Elektrode übertragen werden. Letztendlich bewirkt dies den im Experiment detektierten Stromfluss.

Die Stromstärke  $i$  ist limitiert durch den Teilchentransport an der Elektrodenoberfläche. Aufgrund des Umsatzes bei der Elektronenübertragung sinkt die Konzentration des Startmaterials an der Elektrodenoberfläche im Gegensatz zum übrigen Lösungsvolumen. Der so gebildete Konzentrationsgradient entlang einer Diffusionsschicht führt zu einem Teilchenfluss  $J$  hin zur Elektrodenoberfläche. Dieses Phänomen ist abhängig vom substanzspezifischen Diffusionskoeffizienten  $D$  und der Änderung der Konzentration  $c$  nach dem Abstand von der Elektrodenoberfläche  $x$  und ergibt das 1. *Ficksche* Gesetz:

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

Durch das 2. *Ficksche* Gesetz wird die zeitliche Konzentrationsänderung beschrieben, da die Diffusionsschicht während der Reaktion größer wird:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2}$$

Den einfachsten Vertreter der Elektrodenreaktion stellt ein einfacher Elektronentransfer dar, der E-Mechanismus (Abb. 3.27). Hierbei findet ein heterogener Ladungstransfer von der sich in Lösung befindenden, elektroaktiven Spezies zur Elektrode hin oder in umgekehrter Weise statt.

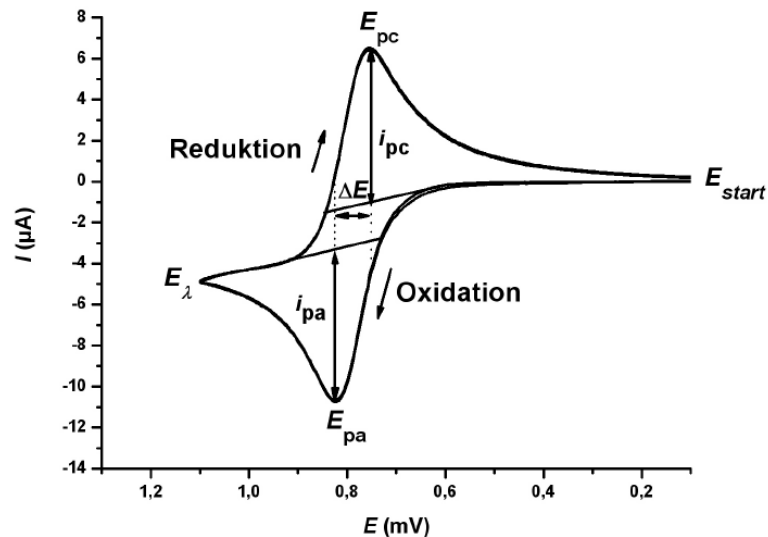


Abb. 3.27: Cyclovoltammogramm eines einfachen Elektronentransfers.

Zu Beginn der Messung (Potential  $E_{start}$ ) ist die Konzentration des Edukts in der Nähe der Elektroden annähernd gleich der im Innern der Lösung und lässt sich mittels der *Nernstschen* Gleichung einfach ermitteln. Der daraus resultierende Strom ergibt sich aus der Differenz der Anoden- und Kathodenströme. Der Verbrauch der elektrochemisch umgesetzten Stoffe führt anschließend zu einem Konzentrationsgradienten zwischen der Elektrodenoberfläche und der Lösung. Die Leitfähigkeit des Reaktanden führt zu einem Anstieg des Stroms, der aber die endliche Diffusionsgeschwindigkeit der Teilchen begrenzt. So fällt dieser nach Erreichen des Spitzenstroms  $i_{pa}$  bei  $E_{pa}$ . Hierbei wird jedes die Elektrodenoberfläche erreichende Molekül der redoxaktiven Spezies sofort umgesetzt. Eine weitere Erhöhung des Potentials hat somit keine Stromerhöhung zur Folge. Ab Erreichen des Spitzenstroms geht die Strom-Spannungskurve in eine Strom-Zeit-Kurve über. Der Strom nimmt hierbei proportional zu  $1/\sqrt{t}$  ab, da der Konzentrationsunterschied zwischen der Lösung und der Elektrodenoberfläche größer wird und die Teilchen nicht ausreichend schnell an die Elektrode diffundieren können. Dies führt schließlich zu einer Abnahme des Stroms bis zum Umkehrpotential  $E_{\lambda}$ . Hieraus wird ersichtlich, dass die beobachtbaren Peaks umso ausgeprägter sind, je größer die Vorschubgeschwindigkeit  $v$  gewählt wird. Wird  $v$  deutlich langsamer gewählt als die Diffusionsgeschwindigkeit der zu untersuchenden Spezies, so bleibt deren Konzentrationsprofil bei jedem Potential zeitlich konstant. Das Ergebnis ist eine stationäre Strom-Spannungskurve.

Der charakteristische Kurvenverlauf eines einfachen Elektronentransfers lässt darauf schließen, um welchen der drei Ladungstransferprozesse es sich hierbei handelt: Den reversiblen, quasireversiblen oder irreversiblen Redoxvorgang (Abb. 3.28).

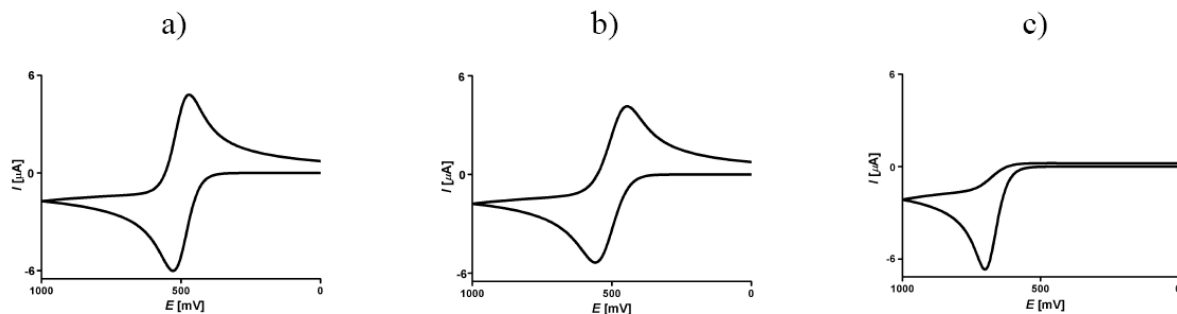


Abb. 3.28: Cyclovoltammogramme eines a) reversiblen, b) quasireversiblen und c) irreversiblen Ladungstransfers.<sup>[71]</sup>

Bei einem reversiblen Prozess ist der Ladungstransfer so hoch, dass der Stromfluss nur durch den Teilchentransport limitiert wird, welcher hierbei den langsamsten Schritt darstellt. Die Oberflächenkonzentration des Edukts nimmt mit steigendem Potential ab, während die des Produkts zunimmt. Hierdurch wird der Ladungstransfer bis zum Erreichen des Spitzenstroms  $i_{pa}$  beim Potential  $E_{pa}$  größer. Die Diffusionsschicht wächst stark an und der Stofftransport entlang dieser Schicht wird erheblich eingeschränkt. Dadurch wird der Konzentrationsgradient an der Elektrodenoberfläche nahezu unabhängig vom angelegten Potential und die Stromdichte nimmt ab. Bei der Umkehr des Potentials wird ein analoges Verhalten beobachtet. Das Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  kann aus den anodischen und kathodischen Spitzenpotentialen ( $E_{pa}$  und  $E_{pc}$ ) ermittelt werden:

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

Der quasireversible Redoxvorgang wird vom Ladungs- als auch vom Teilchentransfer bestimmt, wobei die Bedingungen der *Nernstschen* Gleichung nur zum Teil erfüllt werden.

Wenn der Stromfluss ausschließlich durch den Ladungstransfer limitiert wird, spricht man von einem irreversiblen Prozess. Die *Nernstsche* Gleichung kann hierfür nicht mehr angewendet werden.

Weitere charakteristische Werte der Cyclovoltammogramme geben Aufschluss darüber, um welchen E-Mechanismus es sich handelt. Zu diesen Werten zählen die Differenz der

Spitzenpotentiale  $\Delta E$  und die Abhängigkeiten des Spitzenstroms  $i_p$  von  $\sqrt{v}$  sowie der Spitzenpotentiale  $E_{pc}$  und  $E_{pa}$  von  $v$ .

Beim reversiblen E-Mechanismus ist  $\Delta E = 0.057/n$  [V]. Weiterhin sind die Spitzenpotentiale  $E_{pc}$  und  $E_{pa}$  unabhängig von  $v$  und es besteht eine lineare Abhängigkeit des Spitzenstroms  $i_p$  von  $\sqrt{v}$ . Für einen quasireversiblen Elektronentransferprozess gilt, dass die Differenz der Spitzenpotentiale  $\Delta E$  bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten  $0.057/n$  V und bei hohen  $v$  Werte größer  $0.057/n$  V beträgt. Hierbei ist eine Verschiebung der Spitzenpotentiale  $E_{pc}$  und  $E_{pa}$  in den kathodischen bzw. anodischen Bereich zu beobachten. Die Auftragung von  $i_p$  gegen  $\sqrt{v}$  ergibt einen abnehmenden Kurvenverlauf. Schließlich kann beim irreversiblen Fall durch das Fehlen eines Spitzenpotentials  $\Delta E$  nicht ermittelt werden. Auch hier wird der Wert des Spitzenpotentials  $E_{pc}$  bzw.  $E_{pa}$  verschoben.

Existieren in einem Substrat nicht ein sondern mehrere redoxaktive Zentren, so kann ein mehrfacher Elektronentransfer beobachtet werden, wie es beispielsweise im Fall verknüpfter Phenothiazine gezeigt werden konnte. Die mehrfache Elektronenübertragung findet meist in separierten Schritten statt, da eine hohe Aktivierungsenergie einen gleichzeitigen, mehrfachen Elektronentransfer ausschließt. Je nach Abstand der Halbstufenpotentiale  $\Delta E_{1/2}$  unterscheidet man drei Fälle: Den mehrfachen Elektronentransfer mit großem, kleinen und keinem Potentialabstand zwischen den einzelnen Redoxstufen (Abb. 3.29).

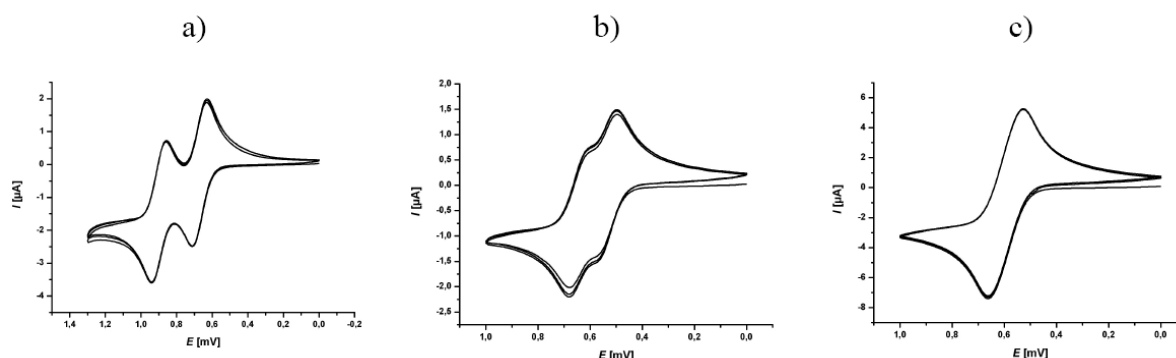


Abb. 3.29: Cyclovoltammogramme eines mehrfachen Elektronentransfers mit a) großem, b) kleinen und c) keinem Potentialabstand zwischen den einzelnen Redoxstufen.

Ist zwischen beiden Redoxpotentialen eine große Differenz von  $\Delta E_{1/2} > 150$  mV zu beobachten, erscheinen im Cyclovoltammogramm zwei typische Einelektronentransferstufen (Abb. 3.29 a)). Hierbei kommt es an der Phasengrenze zwischen Elektrolyt und Elektrode neben dem heterogenen Ladungstransfer auch zu homogenen Elektronentransferreaktionen, der Dis- oder Komproportionierung. Für diesen Prozess kann die Komproportionierungs-

konstante  $K$  nach folgender Beziehung ermittelt werden, aus der die Stabilität der beobachteten Zwischenstufe ermittelt werden kann:

$$-RT \ln K = \Delta E_{1/2}$$

Wenn die Differenz der Halbstufenpotentiale beider Redoxprozesse unter einem Wert von  $\Delta E_{1/2} = 150$  mV fällt, dann tritt eine Überlagerung der beiden Redoxwellen im Cyclovoltammogramm auf (Abb. 3.29 b)). Diese sind nicht vollständig voneinander separiert und die Werte der einzelnen Potentiale lassen sich am besten durch mathematische Methoden wie Dekonvolution ermitteln.

Finden zwei Redoxprozesse in einem Molekül bei gleichem Potential statt, so erscheint nur noch eine einzige Welle der Form eines reversiblen E-Mechanismus im Cyclovoltammogramm (Abb. 3.29 c)). Der Unterschied lässt sich allein in der Verdoppelung der Spitzenströme feststellen. Hierzu werden beispielsweise amperometrische Messmethoden herangezogen. Zwischen den beiden Redoxzentren im Molekül gibt es hierbei keine elektronische Wechselwirkung.



## 3.1.3 Phenothiazine – Eigenschaften und Anwendungen

10*H*-Phenothiazin (**1**) ist ein Stickstoff und Schwefel enthaltendes, elektronenreiches, tricyclisches Molekül. Der Name Phenothiazin bezeichnet ein dibenzoanelliertes Thiazin. Die Nummerierung der am Phenothiazin-Ringgerüst beteiligten Atome erfolgt gemäß der IUPAC-Nomenklatur für aromatische anellierte Systeme (Abb. 3.30).

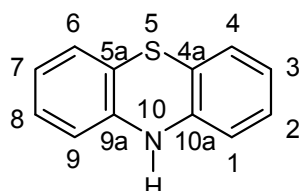


Abb. 3.30: Lokantensatz des 10*H*-Phenothiazins (**1**).

Phenothiazin und seine Derivate sind farblose bis gelbe Verbindungen, die in organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Eine längere Exposition von Phenothiazinen an Licht und Sauerstoff führt zur Bildung von Radikalkationsalzen und deren Folgeprodukten. 10*H*-Phenothiazin (**1**) ist in der elektronisch neutralen Form gewinkelt und liegt in einer Schmetterlingsstruktur vor. Der Substituent in Position 10 kann zwei verschiedene Konformationen einnehmen.<sup>[72]</sup> Er kann *H-intra* (**1a**) oder *H-extra* (**1b**) stehen (Abb. 3.31). Die quasi-äquatoriale *intra*-Konformation **1a** des Phenothiazins liegt zumeist vor, wenn das Stickstoff-Atom einen Wasserstoffsubstituenten trägt. Diese Stellung ist bevorzugt, da es hierbei zur Überlappung der  $\pi$ -Orbitale der Phenylringe mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms kommen kann. Ist Phenothiazin am Stickstoffatom mit Alkylresten substituiert, nehmen die Substituenten die quasi-axiale *extra*-Konformation **1b** ein. Diese Konformation ist sterisch günstiger und die Delokalisierung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom wird in der quasi-äquatorialen Position verringert.

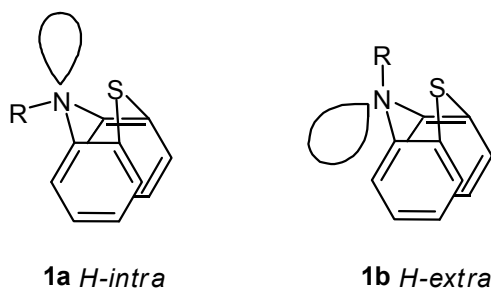
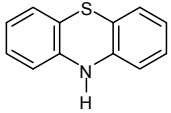
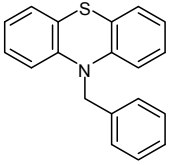
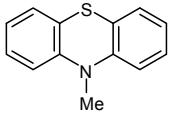
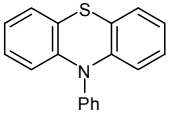
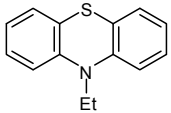
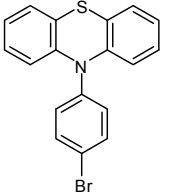
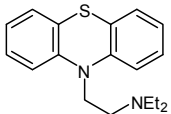
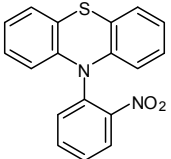
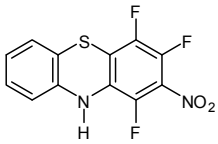
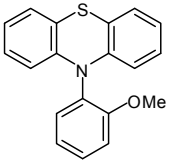
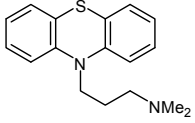
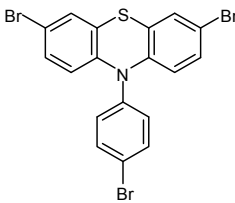


Abb. 3.31: Positionen der Substituenten am Stickstoffatom.

Der Falzwinkel des 10*H*-Phenothiazins (**1**) bezüglich der *S-N*-Achse beträgt  $153.3^\circ$ .<sup>[73]</sup> Im Fall substituierter Phenothiazine hängt die Größe des Falzwinkels von der sterischen und

elektronischen Natur der Reste sowie von der Konformation der Substituenten am Stickstoffatom des Phenothiazins ab. In Tab. 3.2 sind die Werte der Faltwinkel  $\theta$  für einige Phenothiazinderivate zusammengestellt.

Tab. 3.2: Ausgewählte Faltwinkel substituierter Phenothiazinderivate.

Phenothiazin	Faltwinkel $\theta$ [°]	Phenothiazin	Faltwinkel $\theta$ [°]
	153.3 <sup>[73]</sup>		148.2 <sup>[74]</sup>
	143.7 <sup>[75]</sup>		150.7 <sup>[76]</sup>
	135.0 <sup>[77]</sup>		144.9 <sup>[78]</sup>
	138.0 <sup>[79]</sup>		154.8 <sup>[80]</sup>
	177.6 <sup>[81]</sup>		157.5 <sup>[82]</sup>
	134.4 <sup>[83]</sup>		145.6 <sup>[84]</sup>

Anhand der vorgestellten Beispiele lässt sich deutlich die Abhängigkeit des Faltwinkels  $\theta$  vom Substituentenmuster erkennen. Im Vergleich zu 10*H*-Phenothiazin ( $\theta = 153.3^\circ$ )<sup>[73]</sup> nimmt der Faltwinkel  $\theta$  mit der Einführung eines Alkylrestes in der 10-Position drastisch ab, im Fall des Methylrestes beträgt  $\theta$   $143.7^\circ$ ,<sup>[75]</sup> bei einem Ethylrest sogar nur  $135.0^\circ$ .<sup>[77]</sup> Hingegen weisen die Phenothiazinderivate mit *N*-Arylsubstituenten größere Faltwinkel auf,

wie im Fall des 10-Phenylphenothiazins ( $\theta = 150.7^\circ$ ).<sup>[76]</sup> Die Einführung *ortho*-ständiger Reste im Phenylsubstituenten führt erwartungsgemäß dazu, dass das Phenothiazin dem sterischen Anspruch ausweicht und der Faltwinkel zunimmt. Wie von *Chu*<sup>[82]</sup> und *Biehl*<sup>[80]</sup> gezeigt wurde, hat auch die elektronische Natur des *ortho*-ständigen Substituenten entscheidenden Einfluss auf die Schmetterlingsstruktur des Phenothiazins. Elektronenschiebende Reste in 2'-Position, wie etwa die Methoxygruppe ( $\theta = 157.5^\circ$ )<sup>[80]</sup> bewirken eine stärkere Faltung des Phenothiazingerüsts als im Fall der elektronenziehenden Nitrogruppe ( $\theta = 154.8^\circ$ ).<sup>[82]</sup> Den größten Faltwinkel weist bislang ein mehrfach mit stark elektronenziehenden Substituenten versehenes Phenothiazin auf. Mit  $\theta = 177.6^\circ$  ist das 1,3,4-Trifluor-2-nitro-10*H*-phenothiazin fast planar und eine Schmetterlingsstruktur ist nicht mehr zu erkennen.<sup>[81]</sup>

Die Oxidation des 10*H*-Phenothiazins (**1**) führt zum Radikalkation **1c** (Abb. 3.32). Die Struktur des Radikalkations ist nahezu planar ( $\theta = 172^\circ$ ),<sup>[85]</sup> wobei eine Überlappung der  $\pi$ -Orbitale der C-N- und C-S-Atome ermöglicht wird. Durch eine weitere Ein-Elektronen-Oxidation wird die dikationische Spezies **1d** gebildet (Abb. 3.32).<sup>[86]</sup> Beide Oxidationsschritte können in cyclovoltammetrischen Messungen beobachtet werden. Die Existenz des Radikalkations konnte durch ESR-Experimente nachgewiesen werden.<sup>[87]</sup> Die ESR-Messungen lieferten zudem im reduzierten Zustand eine pyramidale und im oxidierten Zustand eine planare Geometrie. Die Ladungsdichte des ungepaarten Elektrons ist überwiegend am Stickstoffatom lokalisiert wie ramanspektroskopische Untersuchungen des Phenothiazin-Radikalkations ergaben.<sup>[88]</sup> Das Redoxpotential des 10*H*-Phenothiazins (**1**) beträgt für die Erstoxidation  $E_{1/2}^{0/+1} = 270$  mV in Acetonitril/Tetraethylammoniumperchlorat und für die weitere Oxidation zum Dikation  $E_{1/2}^{+1/+2} = 770$  mV.<sup>[89]</sup>

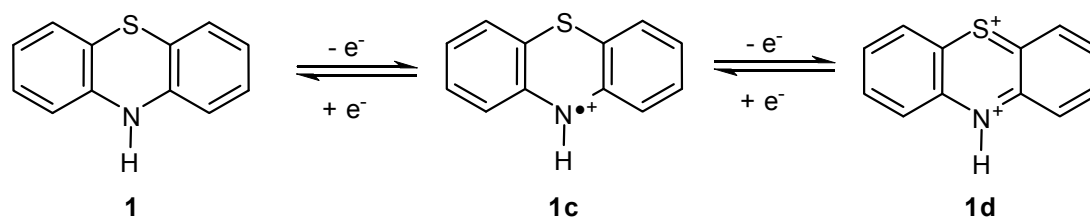


Abb. 3.32: Schema der Oxidation des 10*H*-Phenothiazins (**1**).

Die konformationelle Planarisierung des Phenothiazingerüsts kann ebenfalls durch Anregung mit Licht erfolgen. *Feng* et al. untersuchten dieses Phänomen in theoretischen Arbeiten an Phenothiazin-Fluoren-Oligomeren.<sup>[90]</sup> Zeitabhängige DFT-Rechnungen zeigten, dass der angeregte Zustand der Phenothiazin-Einheiten eine planare Konformation einnimmt.

Die große Änderung der Molekülgeometrie während des Übergangs vom reduzierten bzw. Grund- zum oxidierten bzw. angeregten Zustand geht einher mit der Änderung der Phenothiazineigenschaften. In der Schmetterlingsstruktur bilden die beiden Phenylringe zwei getrennte aromatische Systeme, während im planaren Zustand ein über das gesamte Molekülgerüst delokalisiertes aromatisches System vorliegt.

Die ersten Arbeiten zu Halbleitereigenschaften des Phenothiazins wurden von *Brown* und *Aftergut* 1962 beschrieben.<sup>[91]</sup> Unter anderem gelang es ihnen die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands festen Phenothiazins mit einer Aktivierungsenergie von 1.6 eV zu bestimmen. In weiteren Arbeiten konnten die Ionisierungspotentiale unterschiedlicher Phenothiazinderivate ermittelt werden. Diese charakteristische Größe eines Halbleiters wird anhand von Charge-Transfer-Banden aus dem Absorptionsspektrum<sup>[92]</sup> und aus photoelektronenspektroskopischen<sup>[93]</sup> Untersuchungen abgeleitet. Für das unsubstituierte Phenothiazin wurde das Ionisationspotential mit 7.26 eV angegeben,<sup>[94]</sup> während für das *N*-Methyl-Derivat der Wert 7.15 eV betrug.<sup>[95]</sup> Durch die Einführung von unterschiedlichen Substituenten am Phenothiazingerüst variierte das Ionisierungspotential um etwa 0.2 eV vom Wert des 10*H*-Phenothiazins. Neben der Erstoxidation konnte im Photoelektronenspektrum auch die Oxidation zum Dikation bei 8.35 eV beobachtet werden. Die scharfe und intensive Form der zweiten Bande ist auf die Zweitoxidation am Schwefelatom zurückzuführen. Während die Oxidation zum Radikalkation am Stickstoff erfolgt und abhängig vom *N*-Substituentenmuster in Wert und Gestalt variiert, sind Form und Betrag der Zweitoxidation im Photoelektronenspektrum konstant. Dies untermauert die postulierte Reihenfolge der Erstoxidation am Stickstoff- und der Zweitoxidation am Schwefelatom.

Die Klasse der Phenothiazine entstammt keinem natürlichen Ursprung und alle Derivate sind daher nur synthetisch zugänglich. Bereits 1876 wurde der Textilfarbstoff Methyleneblau von *Caro* synthetisiert. Die erste gezielte Synthese von Phenothiazinen wurde von *Bernthsen* 1883 beschrieben, wobei er auch die Strukturen des Methyleneblaus sowie *Lauths* Violett aufklären konnte (Abb. 3.33).<sup>[96]</sup>

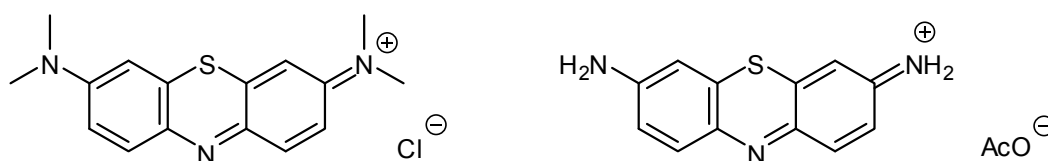


Abb. 3.33: Strukturen des Methyleneblaus und *Lauths* Violett.

Die Synthese von Phenothiazinen nach *Bernthsen* geht von Diphenylaminen aus, die mit elementarem Schwefel cyclisiert werden.<sup>[96]</sup> Die harschen Reaktionsbedingungen von 250-300 °C sowie die langen Reaktionszeiten konnten durch den Einsatz katalytischer Mengen an Iod und geeigneter aromatischer Lösungsmittel optimiert werden (Abb. 3.34).<sup>[97]</sup> Ebenfalls berichtete *Villemin et al.* eine mikrowellengestützte Variante der *Bernthsen*-Synthese.<sup>[98]</sup> Nach nur zwei Minuten Reaktionszeit bei 200 W konnte Phenothiazin in 87 % Ausbeute erhalten werden. Unabhängig davon gelang auch *Silberg et al.* die mikrowellengestützte Synthese funktionalisierter Phenothiazine in guten bis sehr guten Ausbeuten.<sup>[99]</sup> Neben Alkylresten am Diphenylamin konnten auch Hydroxy-, Methoxy-, Thioether- und Benzosubstituenten erfolgreich eingesetzt werden.

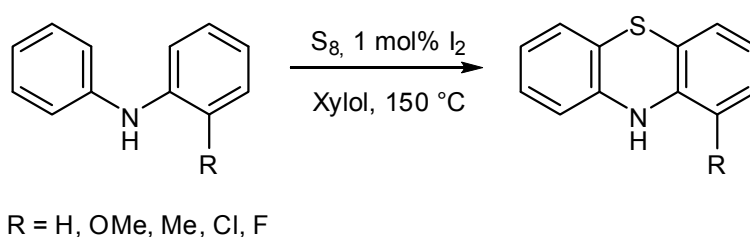


Abb. 3.34: Synthese von Phenothiazin unter optimierten *Bernthsen*-Bedingungen.

Wird bei der Phenothiazinsynthese Thionylchlorid anstelle elementaren Schwefels verwendet, so werden chlorierte Phenothiazinverbindungen erhalten (Abb. 3.35).<sup>[100]</sup> Der Einsatz von Diphenylaminen mit elektronenschiebenden Resten ist ebenfalls möglich.<sup>[101]</sup> Die Chlorierung erfolgt in *ortho*-ständiger Position bzgl. der Donor-Substituenten.

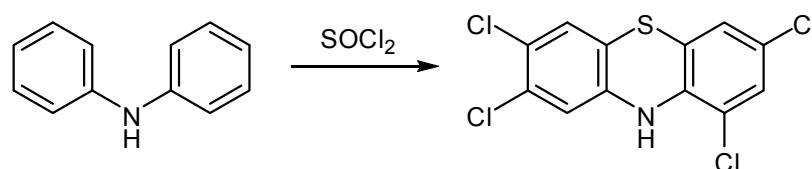


Abb. 3.35: Darstellung von chloriertem Phenothiazin unter Einsatz von Thionylchlorid.

Die *Smiles*-Umlagerung stellt eine weitere Methode zur gezielten Darstellung von Phenothiazinen dar und findet die eine breite Anwendung.<sup>[102]</sup> Ausgehend von amino- und nitrosubstituierten Diphenylthioethern können Phenothiazin-Synthesen im Multihundertgramm-Maßstab durchgeführt werden. Der Mechanismus der *Smiles*-Umlagerung verläuft über eine intramolekulare, nucleophile aromatische Substitution (Abb. 3.36). Nach der Generierung des Stickstoffnucleophils durch die Deprotonierung der acetylgeschützten Aminogruppe erfolgt der Angriff in *ipso*-Position zum Schwefel. Anschließend findet die Umlagerung mit anschließender Cyclisierung unter Abspaltung der Nitrogruppe statt, wobei intermediär eine spirocyclische, anionische Zwischenstufe durchlaufen wird.<sup>[103]</sup> Da

verschiedene funktionelle Gruppen wie Chlor-, Brom-, Methyl-, Trifluormethyl- oder Nitrosubstituenten toleriert werden, bietet die *Smiles*-Umlagerung einen exzellenten Zugang zu substituierten Phenothiazinen in guten bis sehr guten Ausbeuten.<sup>[104]</sup>

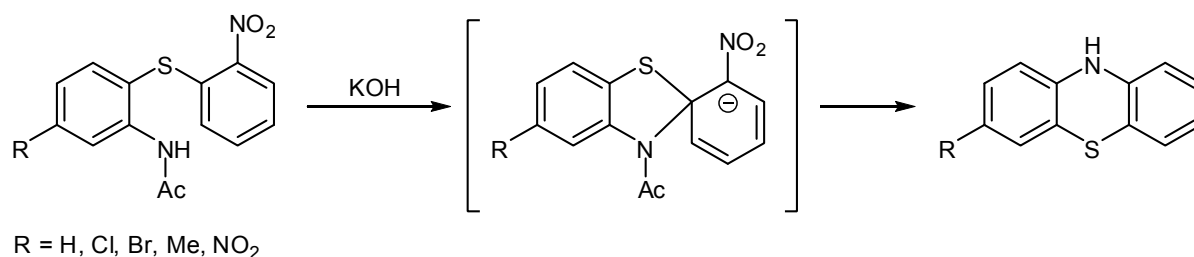


Abb. 3.36: *Smiles*-Umlagerung von Diphenylthioethern zu Phenothiazinen.

Eine andere Möglichkeit zur Darstellung des Phenothiazin-Grundgerüsts bietet die reduktive *Cadogan*-Cyclisierung.<sup>[105]</sup> Bei dieser Methode werden *ortho*-substituierte Nitrophenylsulfide mit Triethylphosphid intermediär zu Nitrenen reduziert, die elektrophil zu einer spirocyclischen Zwischenstufe reagieren (Abb. 3.37). Nach sigmatroper Umlagerung und Deprotonierung/Protonierung gelangt man zu substituierten Phenothiazinen.

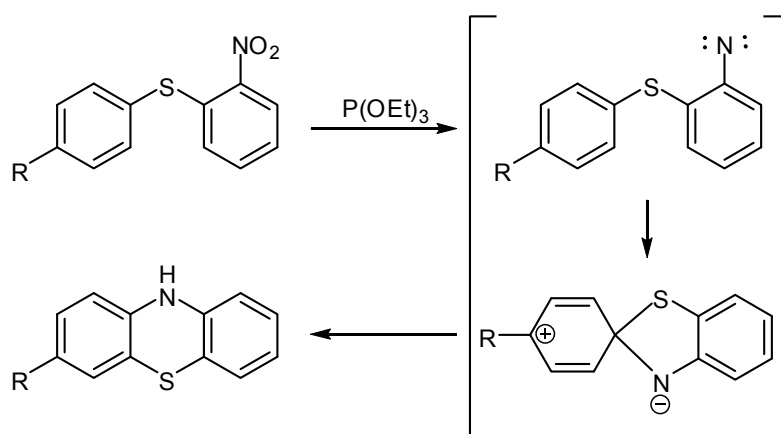


Abb. 3.37: *Cadogan*-Cyclisierung von Nitrophenylsulfiden zu Phenothiazinen.

Kürzlich publizierten *Jørgensen* et al. eine palladiumkatalysierte Mehrkomponentensynthese der Phenothiazine.<sup>[106]</sup> Ausgehend von 2-Bromthiophenolen, die mit Alkylaminen sowie 1,2-Dibrom- oder 1-Iod-2-brombenzol unter Mikrowellenbestrahlung unter Anwesenheit eines Palladiumkatalysators zur Reaktion gebracht wurden, konnten substituierte Phenothiazinderivate erhalten werden (Abb. 3.38). Als Katalysatorsystem bewährte sich eine Mischung aus 2.5 mol% Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> und 10 mol% dppf in der Reaktion. Zudem stellten sich 4.0 Äquivalente NaO<sup>t</sup>Bu als Base und wasserfreies Toluol als Lösungsmittel als ideale Reaktionsbedingungen heraus. Das vermengte Reaktionsgemisch aus Thiophenol, Amin, Dihalogenaryl, Palladiumsalz, Ligand, Base sowie Lösungsmittel wurden zunächst 20 min lang im Ölbad und anschließend 120 min. lang unter Mikrowellenstrahlung erhitzt. Nach

Aufarbeitung der Reaktionslösung wurden die Phenothiazinderivate in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert.

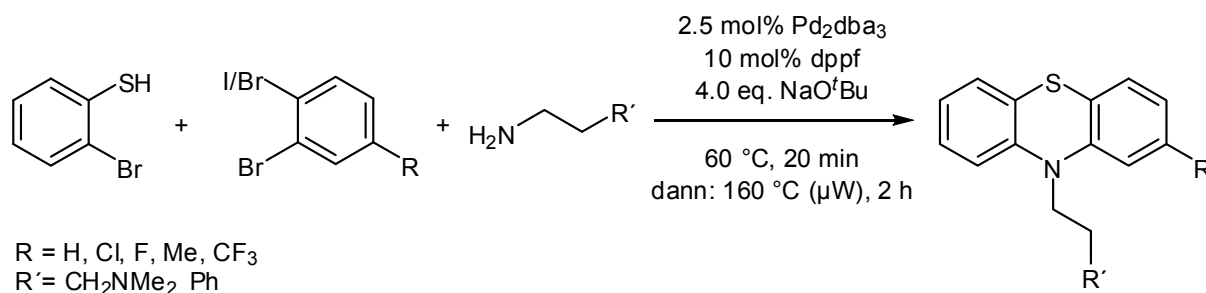


Abb. 3.38: Multikomponentensynthese substituierter Phenothiazine nach *Jørgensen*.

Neben ihrem Einsatz als Farbstoffe wurde bereits sehr bald die biologische Aktivität von Phenothiazinderivaten erkannt. So wurden die bakterioziden Eigenschaften von Methyleneblau schon 1880 von *Ehrlich* beschrieben.<sup>[107]</sup> Diese Substanz wurde auch als das erste Mittel gegen Malaria verabreicht.<sup>[108]</sup> Schließlich folgte 1946 die Entdeckung der pharmakologischen Wirkung von Promethazin und später die von Chlorpromazin als Antihistaminikum, die eine sehr breite Anwendung als Psychopharmakologie fanden (Abb. 3.39).<sup>[109]</sup> Bemerkenswert ist, dass Promazin über die doppelte anästhetische Aktivität im Vergleich zu Kokain verfügt.<sup>[110]</sup> In der Pharmazie sind weiterhin Neuroleptika wie Trifluorpromazin, Seditiva, Antihelmintika<sup>[111]</sup> und Antituberculostatika<sup>[112]</sup> im Einsatz. Phenothiazinderivate finden auch Anwendung als Insektizide und Antioxidationsmittel.<sup>[113]</sup>

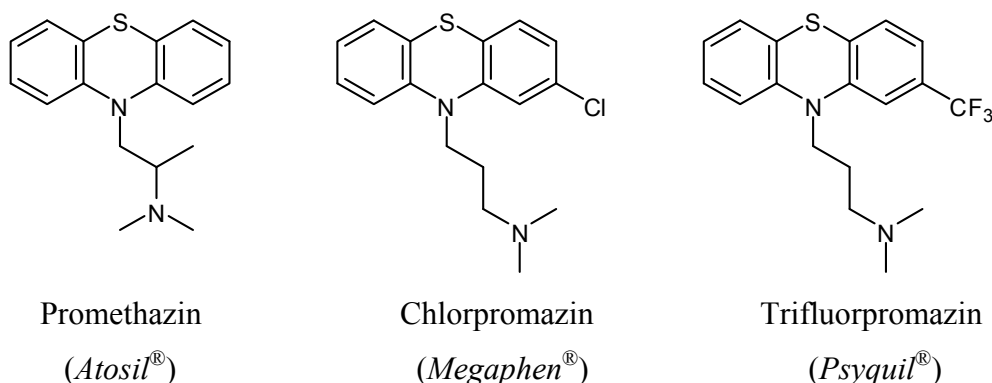


Abb. 3.39: Pharmazeutisch wichtige Phenothiazinderivate.

In weiteren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Heterocyclenklasse der Phenothiazine in der Lage ist DNA unter photolytischen Bedingungen zu spalten.<sup>[114]</sup> Das geringe Oxidationspotential und die große Stabilität der Phenothiazin-Radikalkationen werden als Gründe für die physiologische Wirkungsweise angenommen.<sup>[115]</sup> 2002 berichteten sowohl *Du*<sup>[116]</sup> als auch *Lind*<sup>[117]</sup> und Mitarbeiter von ihren Studien zur Bindung des

Acetylpromazins an die TAR (transactivation response) RNA des HIV-1. Diese gewölbte Region in der Virus-RNA spielt für die Replikation eine entscheidende Rolle. Die Inhibition der Bindungsstelle ist somit ein wichtiges Ziel in der AIDS-Forschung. Acetylpromazin unterdrückt bereits bei einer Konzentration von 100 nM die Aktivität der TAR RNA zu. Des Weiteren bietet Acetylpromazin gegenüber anderen Inhibitoren die Vorteile einer spezifischen Bindung zur 5'-Tasche der RNA, eine geringe Strukturänderung des Strangs nach der Bindung sowie eine geringe Toxizität. Durch NMR-Studien konnten die Autoren die Bindungssituation des Acetylpromazins in der RNA aufklären. Aus Vergleichen der Bindungsaffinität zur TAR RNA der Phenothiazinderivate Prochlorperazin und Chlorpromazin mit Acetylpromazin (Abb. 3.40) lässt sich folgern, dass die Struktur des Phenothiazins, insbesondere der Faltwinkel, von enormer Bedeutung für die Bindungssituation und -affinität in der RNA-Tasche ist.

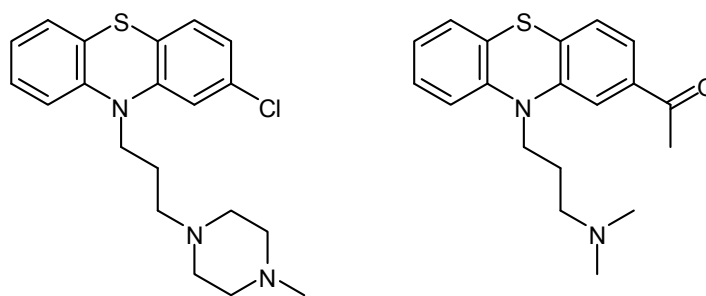


Abb. 3.40: Prochlorperazin (links) und Acetylpromazin (rechts) zur Bindung in TAR RNA des HIV 1.

Neben den Anwendungen als Farbstoffe und Pharmazeutika werden Phenothiazine auch in den Materialwissenschaften wegen ihres reversiblen und niedrigen Oxidationspotentials erforscht. Interessant ist hierbei auch die Änderung der elektronischen Eigenschaften und der Geometrie beim Übergang von der neutralen Form zum oxidierten oder angeregten Zustand. In einer Studie von *Dahn* und Mitarbeitern wurden diese Eigenschaften genutzt um die Lebensdauer von Lithium-Ionen-Batterien zu verlängern.<sup>[118]</sup> Durch den Zusatz der redoxaktiven Phenothiazinspezies konnten die Batterien vor Über- und Entladung geschützt werden und wiesen eine größere Stabilität auf.

Verschiedene Phenothiazinderivate fanden Anwendung als Emitterschichten in organischen Leuchtdioden (OLEDs). Beispielsweise konnten Phenothiazin-Chinolin-Diaden als elektro- und photoluminiszente Verbindungen eingesetzt werden (Abb. 3.41 a) und b)).<sup>[119]</sup> Die erhaltenen OLEDs zeigten bei hoher Helligkeit eine gute Effizienz. Die Berechnung der Donor-Akzeptor-Moleküle auf quantenchemischem Niveau zeigte eine klare Separierung von HOMO und LUMO, wobei die Elektronendichte auf der Phenothiazineinheit viel höher war als auf dem Chinolinteil. Ebenfalls stimmten die berechneten Energien der Grenzorbitale gut



mit den experimentellen Werten aus cyclovoltammetrischen und spektroskopischen Messungen überein. Copolymere aus Phenothiazin- und Fluoreneinheiten können sowohl als elektroluminiscente Substrate in PLEDs (polymer light emitting diodes) als auch in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) eingesetzt werden (Abb. 3.41 c)).<sup>[120]</sup> Hierbei waren die Eigenschaften wie Helligkeit und Effizienz der mit dem Copolymer erhaltenen Materialien deutlich besser gegenüber Vertretern, in denen das jeweilige Homopolymer verwendet wurde. Auch der Einsatz von Phenothiazindendrimern als geeignete Substrate für den Aufbau organischer Leuchtdioden wurde von *Ahn* und Mitarbeitern beschrieben.<sup>[121]</sup>

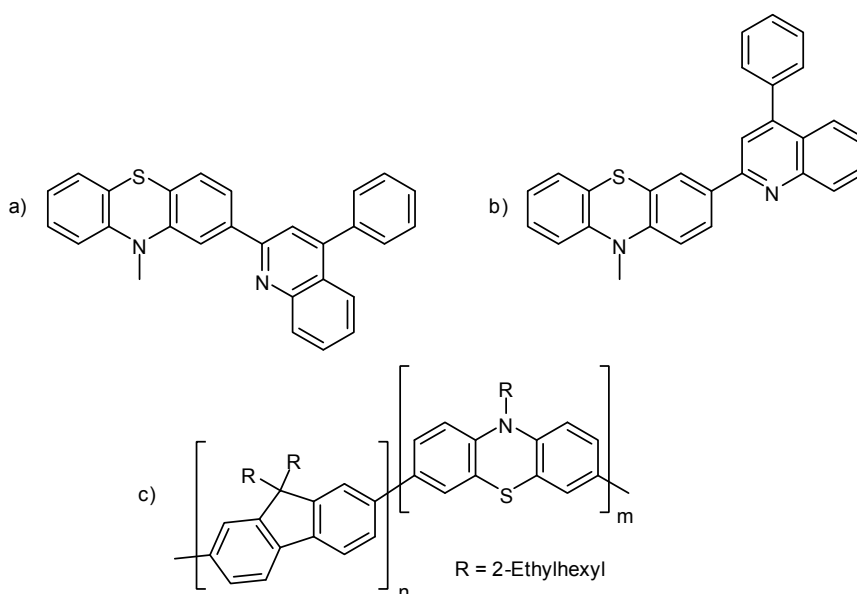


Abb. 3.41: Elektroluminiscente Phenothiazinderivate für den Einsatz in organischen Leuchtdioden.

Phenothiazinhaltige Donor-Akzeptor-Systeme wurden für Studien eines photoinduzierten Elektronentransfers verwendet. Die Phenothiazinderivate wurden über einen gesättigten Spacer mit 1,8-Naphthalimid verknüpft,<sup>[122]</sup> kovalent an einen Riboflavin-Zinkcyclam-<sup>[123]</sup> oder einen Pyridin-Ruthenium-Komplex gebunden,<sup>[124]</sup> sowie an die 2'-Position eines Deoxyuridin in die DNA eingebaut.<sup>[125]</sup> In allen Beispielen konnte ein effizientes Quenchen der Fluoreszenz durch den Elektronentransfer vom Phenothiazindonor zur Akzeptorkomponente beobachtet werden. In einer weiteren interessanten Arbeit wurde ein cyclischer Charge-Transfer-Komplex beschrieben, wobei *N*-Methylphenothiazin als Donor und eine Bipyridinium-Einheit als Akzeptor diente (Abb. 3.42).<sup>[126]</sup> Die beiden Molekülteile sind über kronenetherartige Spacer verknüpft, so dass durch deren Komplexierung mit Bariumkationen die Donor- und Akzeptorteile des Moleküls in räumliche Nähe gebracht werden. Durch ROESY- und NOESY-NMR-Experimente konnte der eindeutige Nachweis für die Annäherung zwischen Phenothiazin und Bipyridinium geliefert werden. Dieser wurde von den Autoren auf einen

Wert zwischen 3.5 bis 4.0 Å für Zeiträume von mindestens einigen hundert Millisekunden beziffert. Die Annäherung zwischen Donor und Akzeptor wurde auch aus dem Absorptionsspektrum deutlich. Zwei zusätzliche Absorptionsbanden bei 484 und 564 nm konnten dem Charge-Transfer-Komplex zugeordnet werden.

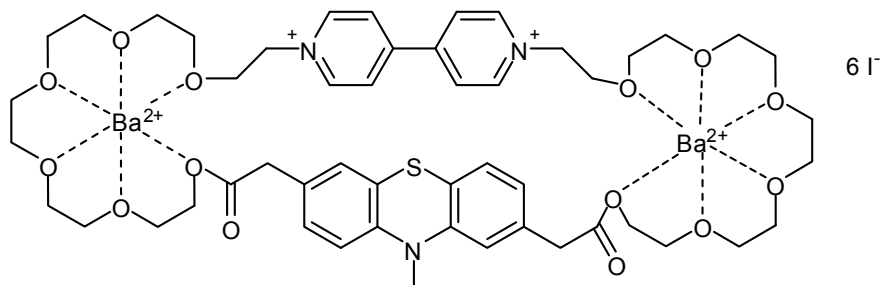


Abb. 3.42: Phenothiazinhaltiger Makrocyclus nach *Bauer et al.*

*Sasaki et al.* synthetisierten arylverbrückte Phenothiazin-Dimesitylphosphan-Diaden zur Untersuchung elektronischer Kommunikation innerhalb der Moleküle (Abb. 3.43).<sup>[127]</sup> Die cyclovoltammetrischen Experimente der Verbindungen haben bei Raumtemperatur zwei Oxidationsvorgänge ergeben, wovon nur einer reversibel war. Das Verhalten änderte sich bei Absenkung der Temperatur auf -78 °C. Beide Redoxwellen zeigten ein reversibles Signalmuster auf. Aufgrund von ESR-Messungen konnten die Autoren den ersten Oxidationsvorgang dem Phenothiazinteil und den zweiten dem Triarylphosphan zuordnen. Während das einfache Radikalkation ein stickstoffzentriertes Signal lieferte, wurde im Fall der dikationischen Spezies ein phosphorzentriertes Signal detektiert. Diese Beobachtung konnte die aus den cyclovoltammetrischen Experimenten gezogenen Schlüsse untermauern.

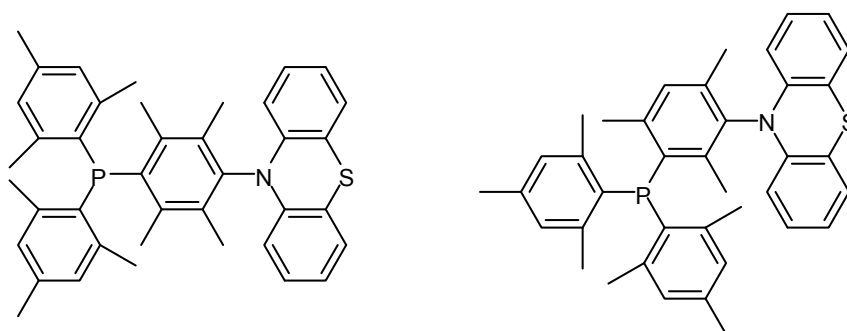


Abb. 3.43: Redoxaktive Phenothiazin-Triarylphosphin-Diaden.

Anhand verschiedener *N*-verbrückter, symmetrischer Phenothiazindiaden und ihren Radikalkationen (Abb. 3.44) wurde von *Kochi* der Elektronentransfer zwischen den Redoxzentren studiert.<sup>[128]</sup> Hierbei konnten die kinetischen Parameter wie Aktivierungsbarrieren und Geschwindigkeitskonstanten sowie Disproportionierungsenergien des Elektronentransfers ermittelt werden. Neben cyclovoltammetrischen Untersuchungen der

Phenothiazinderivate wurden auch deren Radikalkationsalze in Absorptionsspektroskopie- und ESR-Experimenten charakterisiert. Die Untersuchungen zeigten eine intensive elektronische Kopplung zwischen den Phenothiazineinheiten mit ultraschnellen Elektronentransferraten von über  $10^7 \text{ s}^{-1}$ . Die Aktivierungsenergien wurden für den Prozess mit Werten zwischen 6.3 und 7.2 kcal/mol angegeben. Weiterhin konnten aus den Daten der Kristallstrukturanalysen die intramolekularen Abstände zwischen den Phenothiazinzentren ermittelt werden.

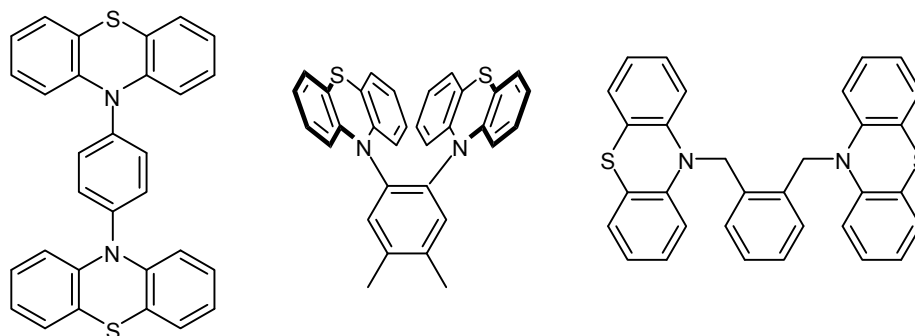


Abb. 3.44: Stickstoffverbrückte Phenothiazindiaden nach Kochi et al.

Von Müller und Mitarbeitern wurden Phenothiazine als Modellsysteme für schaltbare molekulare Drähte entwickelt.<sup>[129]</sup> Die Phenothiazineinheiten in symmetrisch aufgebauten, alkylierten Diaden und Triaden (Abb. 3.45) weisen eine elektronische Kopplung untereinander und interessante Fluoreszenzeigenschaften mit hohen Quantenausbeuten auf.<sup>[130]</sup> Die mithilfe von Absorptions- und Emissionsspektroskopie ermittelten Eigenschaften korrelieren sehr gut mit den Hammett-Parametern der eingesetzten Substituenten. Daraus schlossen die Autoren eine Delokalisierung des gesamten  $\pi$ -Systems, welche durch DFT-Rechnungen bestätigt werden konnte.

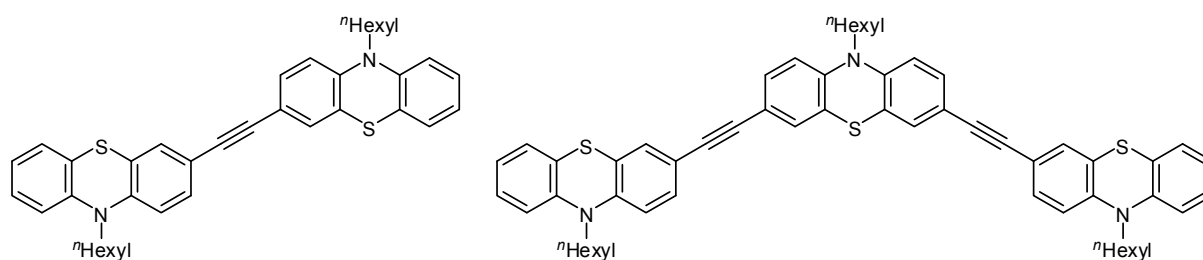


Abb. 3.45: Alkylierte Phenothiazindiaden und -triaden.

Weiterhin konnten in zahlreichen Beispielen phenothiazinhaltiger Systeme des Typs Donor-Akzeptor (Abb. 3.46 a)), Akzeptor-Donor-Akzeptor (Abb. 3.46 b)) sowie Donor-Akzeptor-Donor (Abb. 3.46 c)) die Oxidationspotentiale der Phenothiazineinheiten sehr genau in einer Bandbreite zwischen 560 mV und 1410 mV eingestellt werden.<sup>[131]</sup> Diese Systeme

wurden als redoxaktive Chromo- und Fluorophore mit hohen Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 49 % eingestuft. Hierbei konnte ebenfalls mittels Rechnungen ein delokalisiertes  $\pi$ -System aufgezeigt werden, wobei die Substituenten die elektronischen Eigenschaften der Phenothiazineinheiten stark beeinflussen. Aus Röntgenstrukturanalysen ausgewählter Beispiele konnten intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Donor- und Akzeptorteilen der Moleküle nachgewiesen werden.

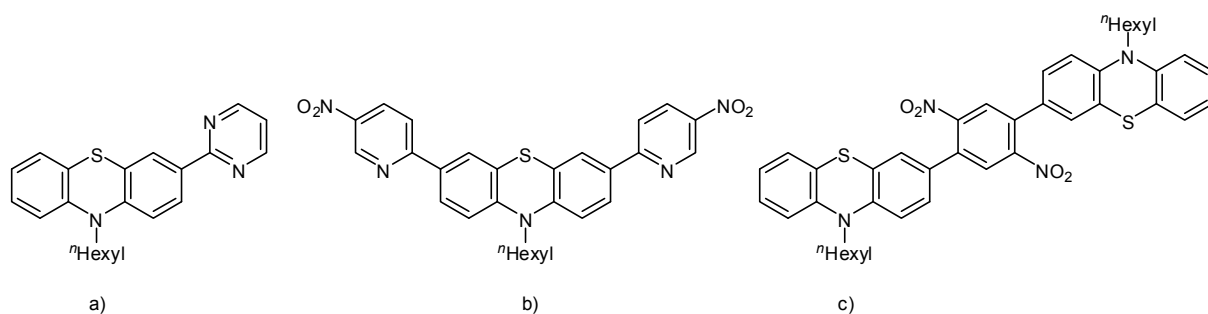


Abb. 3.46: Phenothiazinhaltige Systeme des Typs a) Donor-Akzeptor, b) Akzeptor-Donor-Akzeptor, c) Donor-Akzeptor-Donor.

Neben Phenothiazin-Fulleren-Diaden, die durch eine effiziente Fluoreszenzlöschung als Modellsysteme für den photoinduzierten Elektronentransfer eingesetzt wurden,<sup>[132]</sup> und phenothiazinhaltigen Kruziformen, die sich zum emissionsspektroskopischen Nachweis von zweiwertigen Metallkationen eignen,<sup>[133]</sup> wurde auch über Arbeiten an Phenothiazinophanen berichtet (Abb. 3.47).<sup>[134]</sup> Die symmetrischen Makrocyclen weisen eine ausgeprägte intramolekulare Kommunikation auf, was sich sowohl in den separierten Redoxwellen beider Phenothiazineinheiten in den Cyclovoltammogrammen als auch in DFT-Rechnungen widerspiegelt. Die elektronische Kommunikation findet demnach durch  $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkungen statt. Aus Röntgenstrukturanalysen konnte gezeigt werden, dass der intramolekulare Abstand der Phenothiazineinheiten 6.0 Å beträgt und die Cyclophane im Kristall in eindimensionaler Richtung gestapelt vorliegen. Weiterhin konnte eine blau-grüne Emission der Phenothiazinophane mit hohen Stokes-Verschiebungen zwischen 7900 und 9700  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden, was zusammengenommen den Einsatz dieser Molekülklasse für den anisotropen Ladungstransport in organischen Feldeffekttransistoren interessant macht.

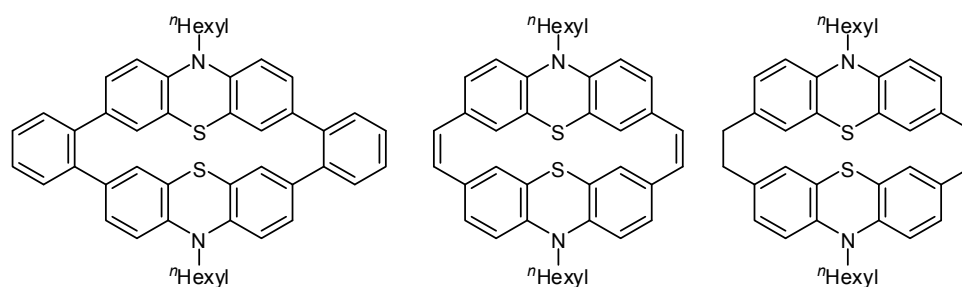
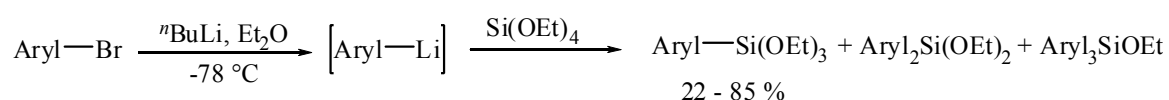


Abb. 3.47: Phenothiazinophane nach Müller et al.

## 3.1.4 Synthesestrategien

## 3.1.4.1 Trialkoxysilylfunktionalisierte Verbindungen

Sowohl für die Funktionalisierung von Silicaphasen mittels Cokondensation als auch durch Propfung sind organische Substrate mit Silantriolgruppen zur kovalenten Anbindung von Nöten. Hierbei haben sich Verbindungen mit Triethoxysilylgruppen wegen ihrer chemischen Stabilität als besonders vorteilhaft erwiesen. In der Literatur lassen sich zahlreiche Beispiele zur Synthese funktionaler Moleküle mit Triethoxysilylterminus finden. Die Synthese Trialkoxyarylsilane kann beispielsweise von Arylbromiden ausgehen, wie von *DeShong* und Mitarbeitern gezeigt wurde.<sup>[135]</sup> Durch Metall-Halogen-Austausch wurde ein Kohlenstoff-Nucleophil gebildet, welches mit Tetraethoxysilan umgesetzt wurde. Als Nebenprodukte konnten von den Autoren sowohl Diaryldiethoxy- als auch Triarylethoxysilane massenspektrometrisch nachgewiesen werden (Abb. 3.48). Die gewünschten Triethoxysilylarene konnten in mäßigen bis sehr guten Ausbeuten nach wässriger Aufarbeitung und Chromatographie isoliert werden.



Aryl = Phenyl, Toly, Anisyl, Thienyl, Indolyl, Furanyl, Pyridyl

Abb. 3.48: Synthese von Triethoxyarylsilanen nach *DeShong* et al.

Eine Möglichkeit zur Synthese triethoxysilylsubstituierter Alkylketten wurde von *Thiel* beschrieben.<sup>[52]</sup> Hierbei werden Methylesterderivate mit 3-Triethoxysilylpropylamin quantitativ zu den gewünschten triethoxysilylsubstituierten Amiden umgesetzt (Abb. 3.49).

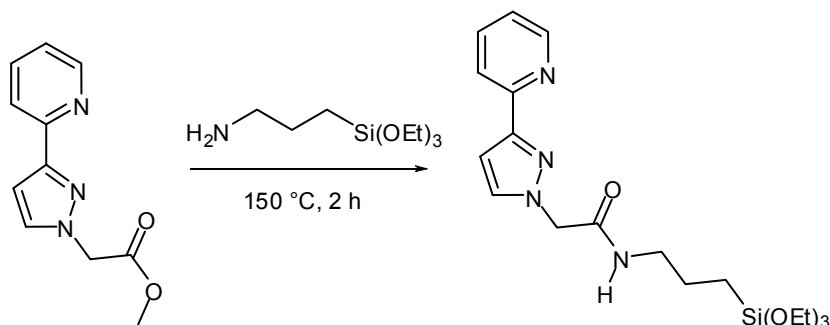


Abb. 3.49: Umsetzung eines Methylesters mit 3-Triethoxysilylpropylamin von *Thiel* et al.

Ausgehend von Carbonsäuren lassen sich ebenfalls triethoxysilylsubstituierte Amide in mäßigen Ausbeuten generieren. Hierzu stellten *Speiser* et al. eine Synthese vor, wobei die

eingesetzte Ferrocencarbonsäure mit einem Carbodiimidderivat für den Angriff der Aminogruppe unter sauren Bedingungen aktiviert wurde (Abbildung 3.50).<sup>[136]</sup>

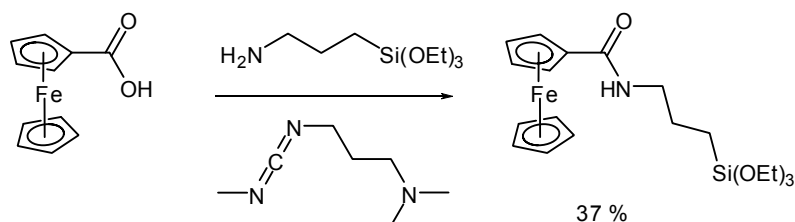


Abb. 3.50: Synthese von triethoxysilylsubstituierten Amiden nach *Speiser et al.*

Das kommerziell erhältliche 3-Triethoxysilylpropylamin wurde von *Gasparanni et al.* zur Synthese von triethoxysilylsubstituierten Fullerenen eingesetzt. Hierbei wurde zunächst das Amin mit 2,3-Dibrompropionsäuremethylester zum Azidinderivat umgesetzt, welches anschließend im Sinne einer 1,3-dipolaren *Prato*-Cycloaddition mit  $C_{60}$  reagierte (Abb. 3.51).<sup>[137]</sup> Das funktionalisierte Fulleren konnte nach chromatographischer Reinigung in 36 % Ausbeute erhalten werden.

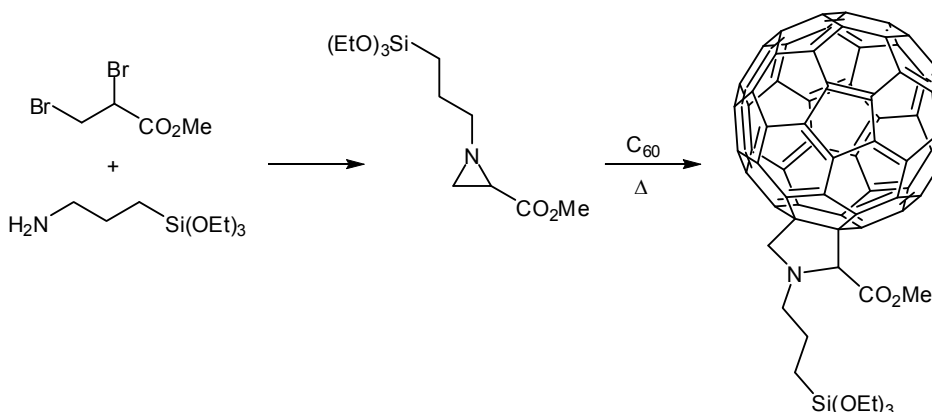


Abb. 3.51: Darstellung eines triethoxysilylsubstituierten Fullerenens.

*Man und Moreau* berichteten 2006 von der Umsetzung von 1,4-Diisocyanatophenyl mit 3-Triethoxysilylpropylamin zum harnstoffverlinkten Trialkoxyalkylsilan (Abb. 3.52).<sup>[138]</sup> Die glatte Umsetzung gelingt in Methylenchlorid unter milden Bedingungen. Hierbei wurde eine Lösung desamins und des Isocyanats bei Raumtemperatur 16 h lang gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung des Produkts konnte es in 71 % Ausbeute isoliert werden.

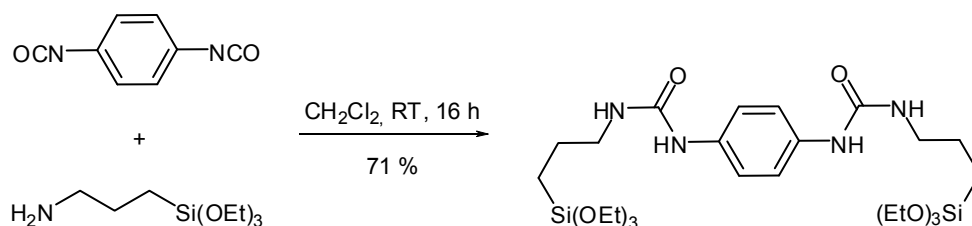


Abb. 3.52: Umsetzung von 1,4-Diisocyanatobenzol mit 3-Triethoxysilylpropylamin zum Diharnstoff.

In dieser Weise können Amine oder Alkohole als Substrate verwendet werden, die bei der Reaktion mit kommerziell erhältlichem (Triethoxysilyl)propylisocyanat zu den entsprechenden Harnstoffen<sup>[139]</sup> bzw. Carbamaten<sup>[140]</sup> in guten bis sehr guten Ausbeuten umgesetzt werden (Abb. 3.53). Diese Reaktion kann durch die Zugabe eines Katalysators optimiert werden. Wird zur Reaktionsmischung Dibutylzinndidodecanat (DBTL)<sup>[141]</sup> oder Dibutylzinndiacetat<sup>[142]</sup> hinzugefügt, so lassen sich die Carbamate in 30-60 min Reaktionszeit in quantitativer Ausbeute aus primären Alkoholen darstellen.

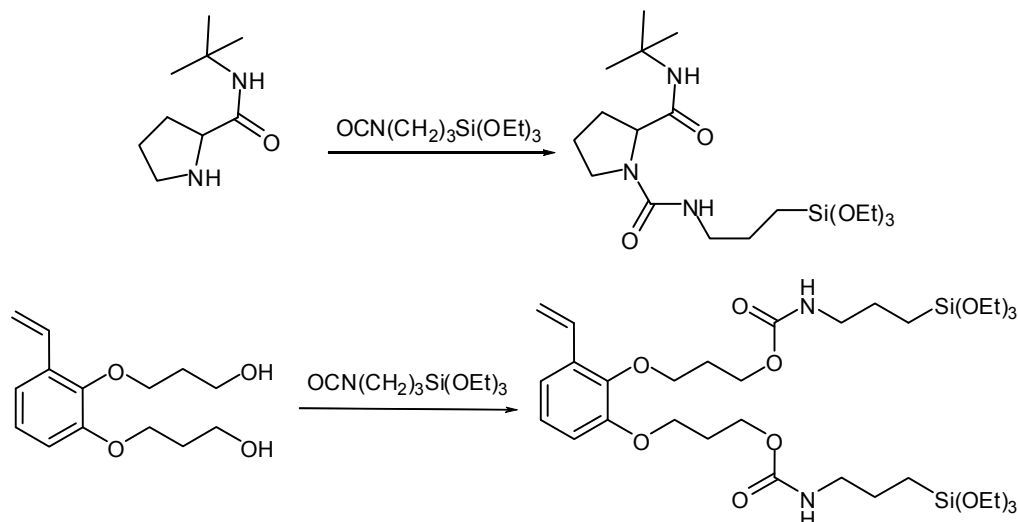


Abb. 3.53: Umsetzung von Aminen bzw. Alkoholen zu Harnstoffen bzw. Carbamaten.

Die Einführung von vinylischen bzw. aliphatischen Triethoxysilylgruppen gelingt durch Hydrosilylierung.<sup>[143]</sup> So können Alkine und Olefine mit Triethoxysilan unter Verwendung von Übergangsmetall-Katalysatoren umgesetzt werden, wie beispielsweise von *Butenschön* und Mitarbeitern unter Verwendung eines Kobaltkatalysators gezeigt werden konnte (Abb. 3.54).

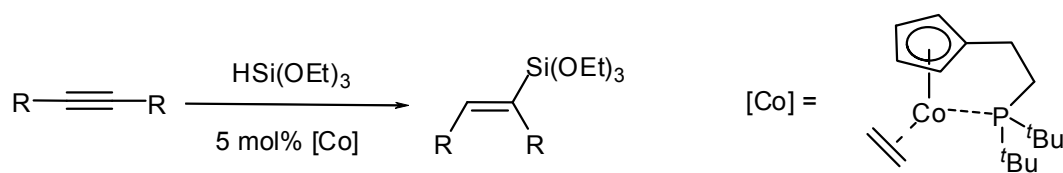


Abb. 3.54: Hydrosilylierung asymmetrischer Alkine.

Kürzlich wurde von einer übergangsmetallkatalysierten Hydrosilylierung an Carbazolen berichtet.<sup>[144]</sup> Hierbei werden diiodierte Carbazolderivate ebenfalls mit Triethoxysilan und katalytischen Mengen eines Rhodium(I)-Komplexes in Gegenwart einer Aminbase und DMF als Lösungsmittel zu Bis(triethoxysilyl)carbazolen umgesetzt (Abb. 3.55). Die Autoren konnten hierbei gute bis sehr gute Ausbeuten erzielen.

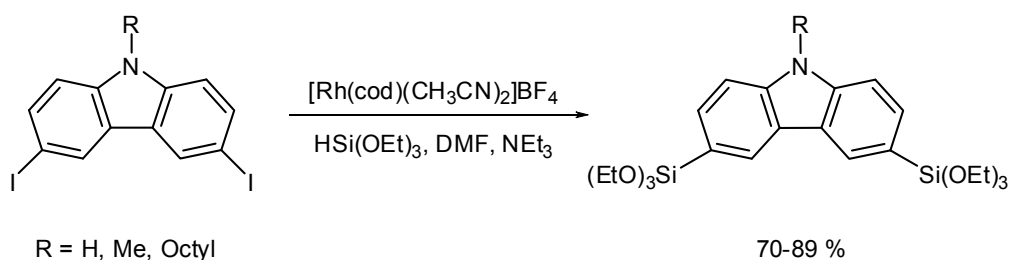
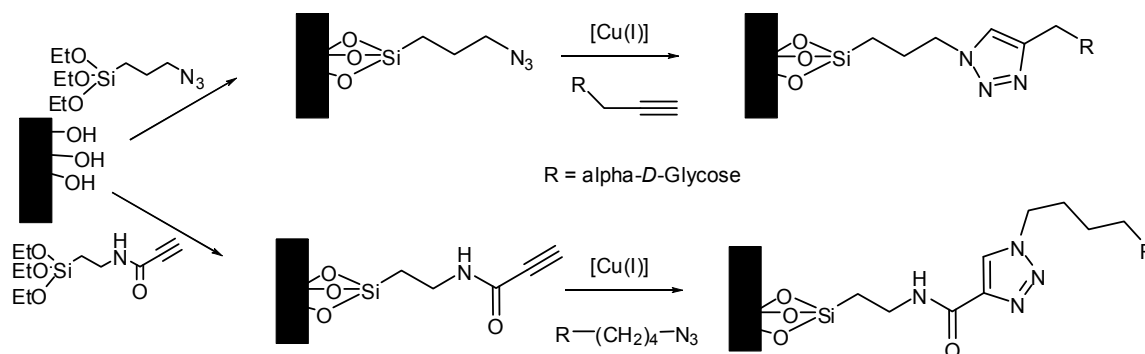


Abb. 3.55: Synthese von Bis(triethoxysilyl)carbazolen.

*Santono-Gonzales* et al. modifizierten Silica, indem bei deren Synthese Triethoxysilylazide oder -alkine zugegen waren.<sup>[145]</sup> Das funktionalisierte Silica konnte anschließend unter Kupfer(I)-Katalyse mit alkinyl- bzw. azidosubstituierten Kohlenhydraten in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition nach *Huisgen* („*Click-Chemistry*“) in exzellenten Ausbeuten umgesetzt werden (Abb. 3.56).

Abb.3.56: Funktionalisierung von Silica mittels *Click-Chemistry*.

Schließlich wurde noch von der Synthese triethoxysilylsubstituierter ionischer Flüssigkeiten für die Funktionalisierung von Silicaphasen berichtet.<sup>[146]</sup> Die Reaktion zwischen *N*-Methylimidazol und (3-Chlorpropyl)triethoxysilan in trockenem Toluol lieferte das gewünschte Imidazoliumsalz (Abb. 3.57). Nach drei Tagen Reaktionszeit und einer einfachen Aufarbeitung wurde das Produkt in 58 % Ausbeute isoliert.

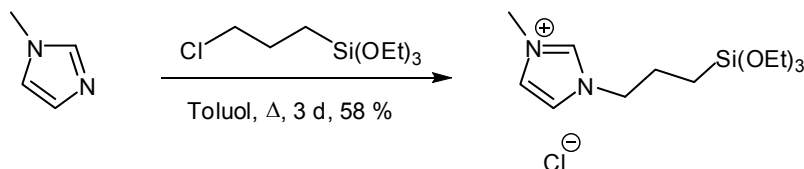
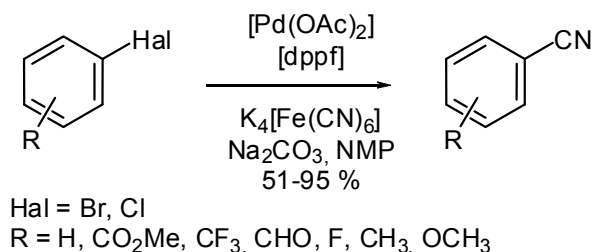


Abb.3.57: Synthese einer triethoxysilylsubstituierter ionischer Flüssigkeit.



## 3.1.4.2 Aromatische Nitrile

Die für die Harnstoffsynthese benötigten Amine können auf unterschiedlichen Wegen synthetisiert werden. Eine gängige Methode ist die Reduktion von Cyaniden mit Metallhydriden. Für die Einführung einer Nitrilgruppe gibt es sehr viele Möglichkeiten,<sup>[147]</sup> unter denen die Methode nach *Bellers* Protokoll eine der Elegantesten darstellt. Ausgehend von Arylhalogeniden werden mittels Palladiumkatalyse Arylnitrile erhalten (Abb. 3.58), wobei nur geringe Mengen des Katalysatorsystems benötigt werden.<sup>[148]</sup> Als Cyanidquelle wird das preiswerte gelbe Blutlaugensalz wegen seines geringen toxikologischen Potentials verwendet, was zudem eine sichere Aufarbeitung der Reaktionsgemische sicherstellt. In zwei Arbeiten<sup>[149]</sup> konnte kürzlich die palladiumkatalysierte Cyanierung mit gelbem Blutlaugensalz in ionischen Flüssigkeiten unter dielektrischem Erhitzen gezeigt werden.

Abb. 3.58: Synthese von Arylnitrilen nach *Beller* et al.

## 3.1.4.3 Aromatische Verbindungen mit Thioacetatgruppen

Thioacetatgruppen, die sog. „*Alligator-Clips*“ werden für die kovalente Anbindung von organischen Substraten an definierte Goldoberflächen und für „*break-junction*“ Experimente benötigt. Hierbei verhindert die Acetatschutzgruppe die Bildung von Disulfiden und lässt sich unter milden Bedingungen abspalten. Die Einführung von Thioacetatgruppen an elektronenreichen Aromaten gelingt ausgehend von bromierten Substraten.<sup>[65,150]</sup> Durch Metall-Halogen-Austausch wird ein Kohlenstoff-Nucleophil bei tiefen Temperaturen gebildet, welches zunächst durch elementares Schwefel abgefangen wird. Anschließend wird die Thiofunktionalität mit Acetylchlorid geschützt (Abb. 3.59). Ausgehend von 2-Bromphenanthren konnten *Tour* und Mitarbeiter beispielsweise das entsprechende Thioacetat in 40 % Ausbeute synthetisieren. Analog dazu gelang auch die Synthese des 2,7-Dithioacetylphenanthrens und des 3,8-Dithioacetylphenanthrolins.

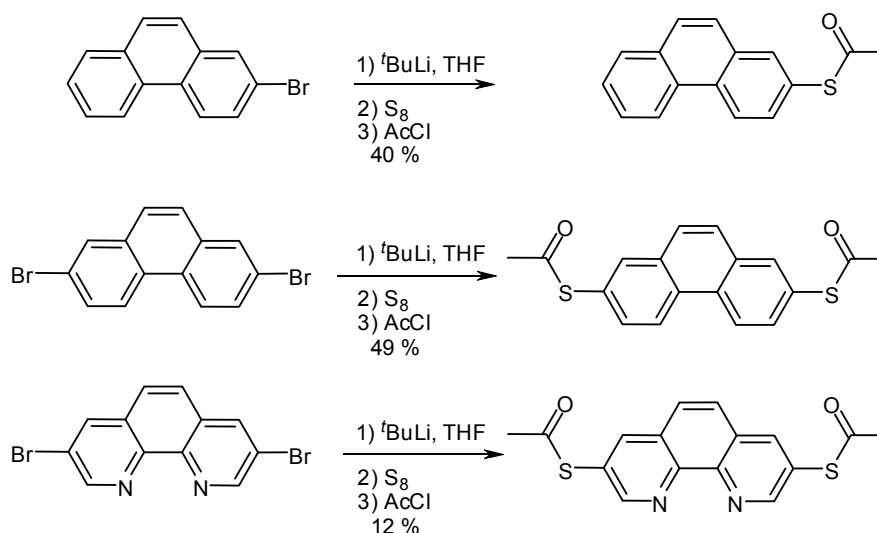


Abb. 3.59: Einführung einer Thioacetatgruppe an elektronreiche Aromaten.

Eine zweite, sehr häufig verwendete Reaktion zur Einführung eines Thioacetylterminus ist die *Sonogashira*-Kreuzkupplung terminaler Alkine mit 4-Iod-*S*-acetylthiophenol (Abb. 3.60).<sup>[65,150,151]</sup> Die Vorteile dieser Methode werden in den milden Reaktionsbedingungen sowie den höheren Ausbeuten gegenüber der oben beschriebenen Lithierungsreaktion klar.

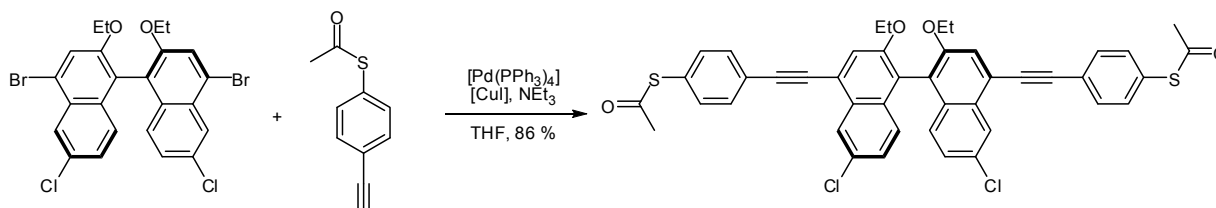


Abb. 3.60: *Sonogashira*-Kreuzkupplung zur Einführung einer Thioacetatgruppe.<sup>[151]</sup>

#### 3.1.4.4 *Suzuki*-Kupplung zum Aufbau von Oligophenothiazinen

Die direkte Verknüpfung von Phenothiazineinheiten<sup>[23a,23b,130,131]</sup> gelingt sehr gut unter Verwendung der *Suzuki*-Kreuzkupplung,<sup>[152]</sup> der mittlerweile bedeutendsten Reaktion zur Knüpfung von  $C_{sp^2}$ - $C_{sp^2}$ -Bindungen.<sup>[153]</sup> Die *Suzuki*-Kupplung bietet eine breite Universalität, was sich in der Toleranz vieler funktioneller Gruppen niederschlägt, der Möglichkeit, sterisch anspruchsvolle Einheiten zu verknüpfen und der großen Bandbreite an Lösungsmitteln und -gemischen, in denen die Reaktion durchgeführt werden kann.<sup>[154]</sup> Der Katalysezyklus beginnt mit einem Palladium(0)-Komplex, der oxidativ an ein Arylhalogenid addiert wird (Abb. 3.61). Im darauf folgenden Transmetallierungsschritt wird ein zweiter Arylrest vom Boronat auf das Palladium(II)-Zentralatom übertragen, während der Hydroxyligand abdissoziiert. Nach der

Isomerisierung des Komplexes erfolgt eine reduktive Eliminierung der *cis*-ständigen Arylreste, die das gewünschte Produkt liefert und die anfängliche Palladium(0)-Spezies regeneriert.

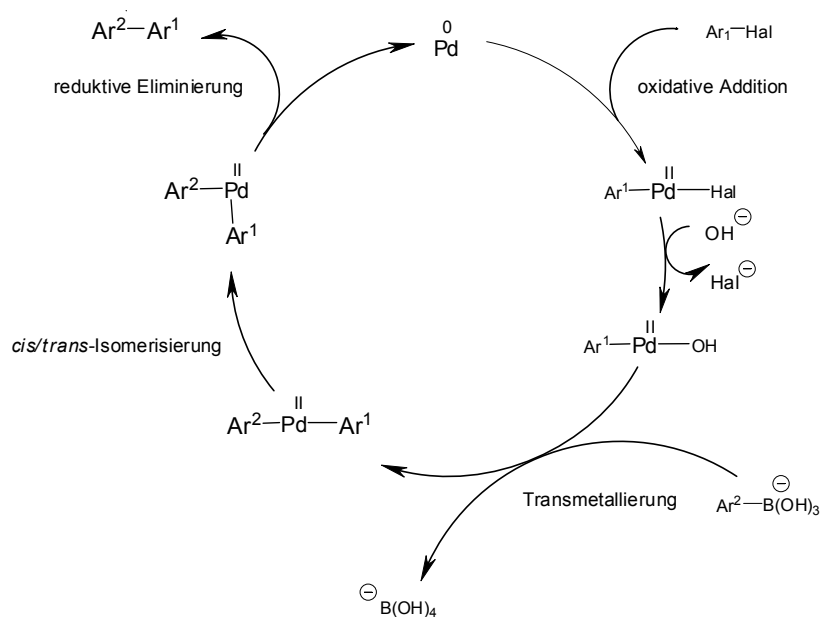


Abb. 3.61: Katalysezyklus der palladiumkatalysierten *Suzuki*-Kreuzkupplung.

Die für die *Suzuki*-Kupplung benötigten Arylboronsäuren können sehr einfach aus der Reaktion eines Kohlenstoff-Nucleophils mit Trimethylborat und anschließender Hydrolyse erhalten werden.<sup>[155]</sup> Neben freien Arylboronsäuren können auch Arylboronsäureester eingesetzt werden.<sup>[156]</sup> Insbesondere werden die Boronsäurepinakolyester<sup>[157]</sup> verwendet. Diese neigen im Fall elektronenreicher Aromaten nicht zur Deborylierung<sup>[158]</sup> und zeichnen sich weiterhin durch gute Löslichkeitseigenschaften in organischen Lösungsmitteln und ihrer hohen Stabilität aus. Die Aufreinigung ist daher problemlos mittels Säulenchromatographie möglich. Die Veresterung kann entweder durch die Zugabe von Pinakol zur Boronsäure erfolgen<sup>[159]</sup> oder durch Umesterung aus dem intermediär erhaltenen Trialkylboronat mit Pinakol und Essigsäure.<sup>[160]</sup>

### 3.1.4.5 *Buchwald-Hartwig*-Arylaminierung zum Aufbau von *N*-Arylphenothiazinen

Die Synthese von *N*-Phenothiazinylarylverbindungen kann mittels kupfervermittelter *Ullmann*-Kupplung<sup>[161]</sup> oder palladiumkatalysierter *Buchwald-Hartwig*-Reaktion<sup>[162]</sup> aus 10*H*-Phenothiazin und Arylhalogeniden erfolgen.<sup>[163]</sup> Diese hat gegenüber der *Ullmann*-Variante den Vorteil, dass neben Aryliodiden auch die entsprechenden -bromide, -chloride, -triflate

und -tosylate verwendet werden können. Weiterhin sind nur geringe Katalysatormengen von Nöten. Durch die milden Reaktionsbedingungen werden viele funktionelle Gruppen toleriert und es können durch die Variation der Liganden hervorragende Ausbeuten und gute Selektivitäten erzielt werden.<sup>[164]</sup> Der Katalysezyklus beginnt wie auch bei anderen Kreuzkupplungsreaktionen mit der oxidativen Addition eines Arylhalogenids an einem Palladium(0)-Komplex (Abb. 3.62). Ein Amin koordiniert an das Palladium(II)-Zentralatom, gefolgt von einer basenvermittelten Dehydrohalogenierung. Schließlich findet eine reduktive Eliminierung statt, wobei das Anilinderivat gebildet und die Palladium(0)-Spezies regeneriert wird. In neueren Arbeiten von *Buchwald* und Mitarbeitern wurde auch von einer kupferkatalysierten Variante mit Phenanthrenliganden berichtet.<sup>[165]</sup>

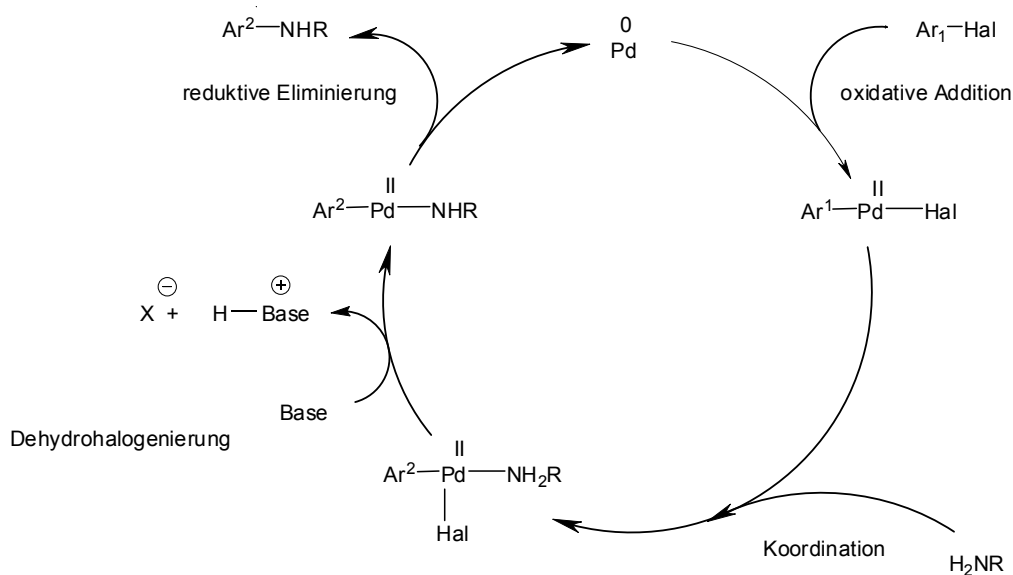


Abb. 3.62: Katalysezyklus der palladiumkatalysierten *Buchwald-Hartwig*-Kreuzkupplung.

## 3.2 Ergebnisse und Diskussion

### 3.2.1 Funktionalisierte (Oligo)Phenothiazine

Als Ausgangsverbindungen wurden (Oligo)Phenothiazine für die Funktionalisierung mit Trialkoxysilyl- und Thioethermini zur kovalenten Anbindung in Silicaphasen bzw. an Goldoberflächen eingesetzt. Die Darstellung substituierter (Oligo)Phenothiazine wurde in der Literatur als eine zweistufige Synthese beschrieben.<sup>[166]</sup> Aus 3-Bromphenothiazin **4** konnte der Phenothiazinboronsäureester **5** nach Standardmethode in 66 % Ausbeute erhalten werden. Mittels der *Suzuki*-Kreuzkupplung gelangte man zu den gewünschten Phenothiazindiaden in guten bis sehr guten Ausbeuten (Abb. 3.63). Hierbei stellte sich heraus, dass der Katalysator Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> sowie Kaliumcarbonat als Base in einem Lösungsmittelgemisch von Dimethoxyethan/Wasser 2:1 die besten Reaktionsbedingungen sind.

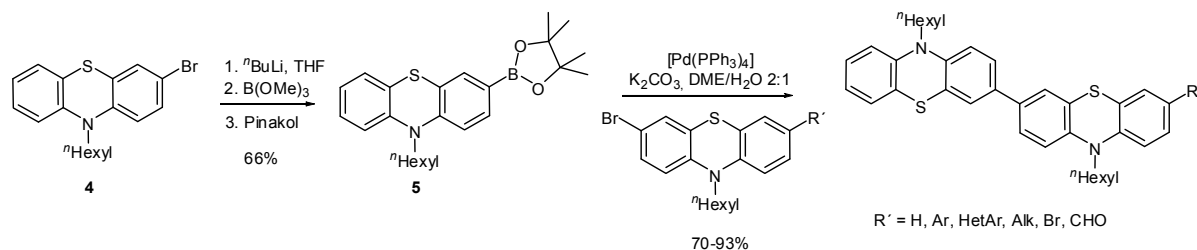


Abb. 3.63: Zweistufige Synthese von substituierten Phenothiazindiaden nach Krämer und Sailer.

Die Synthese der benötigten Phenothiazinsubstrate konnte dahingehend modifiziert werden, dass nun eine verkürzte Ein-Topf-Sequenz von **4** bzw. **6** ausgehend direkt die *Suzuki*-Kreuzkupplungsprodukte **6-11** liefert (Abb. 3.64). Auf diese Weise gelang es in verkürzter Reaktionszeit 3-Brom- und 3-Carbaldehydphenothiazindiaden sowie -triaten **6-11** in moderaten bis guten Ausbeuten darzustellen. Die Art dieser Reaktionsführung resultiert in höheren Ausbeuten gegenüber der zweistufigen Synthese und die Isolierung der borylierten Spezies in Form der Boronsäuren bzw. der Boronsäureester ist nicht mehr nötig. Hierdurch entfällt ein Aufarbeitungsschritt samt Chromatographie, was die Synthese der (Oligo)Phenothiazine erheblich vereinfacht. Die Reaktionsbedingungen konnten optimiert werden, so dass lediglich THF und ein Äquivalent an Base verwendet werden kann. Dies macht auch den Einsatz von basenlabilen Substraten in der entwickelten Sequenz möglich, wie auch anhand der Synthese der Phenothiazincarbaldehyde **8-9** sowie der Benzoessäureethylester **10-11** gezeigt werden konnte.

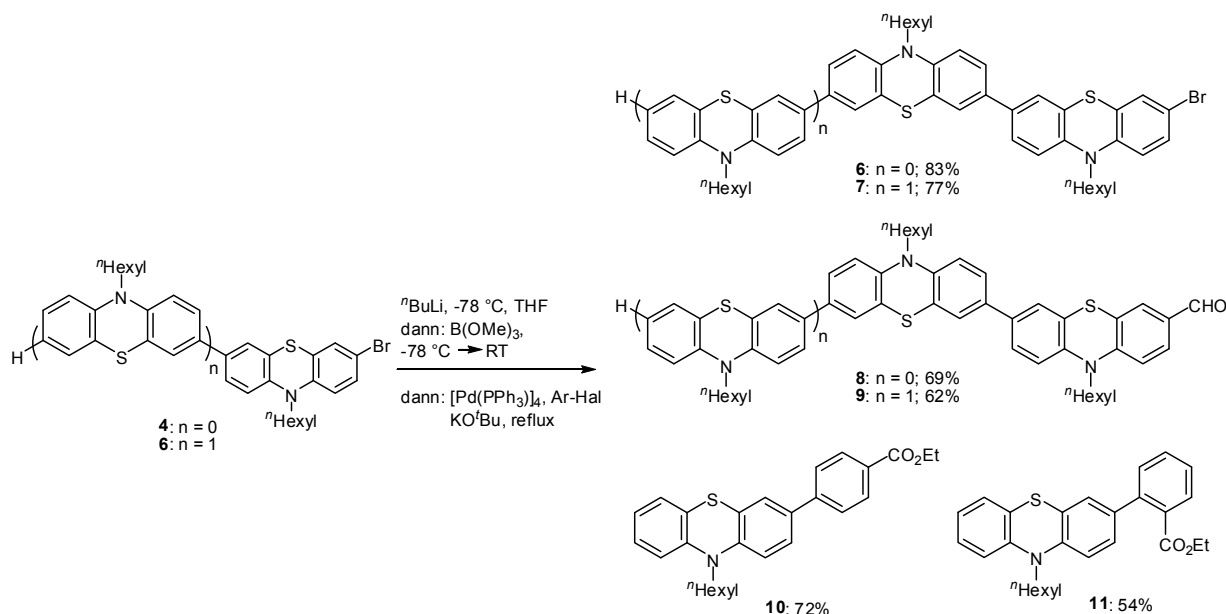


Abb. 3.64: Ein-Topf-Synthese von substituierten (Oligo)Phenothiazinen.

Die Bedingungen der Reaktion wurden so gewählt, dass vor allem ein rascher und einfacher Zugang zu funktionalisierten (Oligo)Phenothiazinen ermöglicht wird. Hierzu wurde das bromierte Phenothiazin **4** bzw. die bromierte Diade **6** unter Schutzgasatmosphäre in trockenem THF gelöst und auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  in einem Aceton/Trockeneisbad abgekühlt. Nach der Generierung eines Kohlenstoff-Lithium-Intermediats durch Brom-Lithium-Austausch wurde das Borylierungsgagens Trimethylborat hinzugegeben, worauf sich eine anionische Boronatspezies bildete (Abb. 3.65). Nach Erreichen der Raumtemperatur wurden das zu kuppelnde Arylhalogenid, der Palladiumkatalysator und Kalium-*tert*-butanolat hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 14 h lang unter Rückfluss erhitzt.

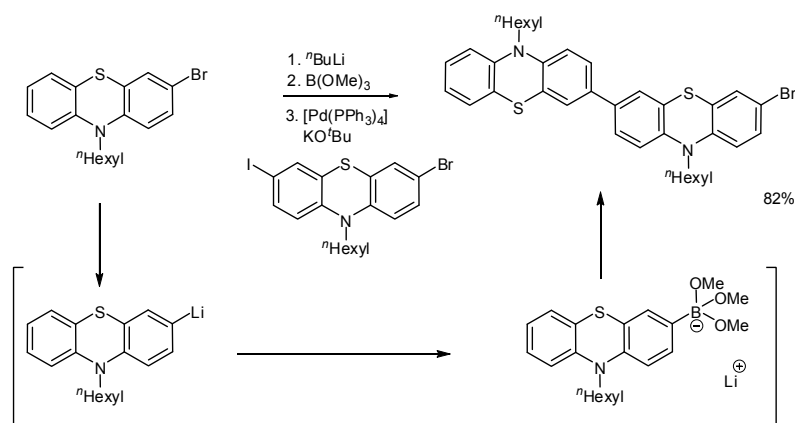


Abb. 3.65: Ein-Topf-Synthese der bromierten Phenothiazindiade.

Als Alternative zu der Brom-Lithium-Austausch-Borylierungs-Suzuki-Sequenz (BLEBS-Sequenz) wurde versucht, eine Reaktionsführung zu wählen, bei der keine tiefen Temperaturen benötigt werden. Hierbei wurde 3-Bromphenothiazin **4** mit 1.5 Äquivalente Bis(pinacolat)di-

bor, 5 Äquivalente wasserfreiem Kaliumacetat, 4 mol% Palladiumacetat und 8 mol% dppf in trockenem DMF gelöst und im Sinne einer *Miyaura*-Kupplung<sup>[164]</sup> 18 h lang bei 60 °C gerührt. Dann wurden 1.2 Äquivalente des Kupplungspartners **12** bzw. **13**, gelöst in wenig DMF, zur Reaktionslösung hinzugefügt und diese 3 h lang bei 100 °C gerührt (Abb. 3.66). Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung konnte das gewünschte Kupplungsprodukt **6** bzw. **8** jedoch nur in Spuren detektiert werden. Das Hauptprodukt war der Phenothiazinboronsäureester **5**. Es wurde ebenfalls die Bildung des Produkts der Homokupplung **2** in Spuren beobachtet.

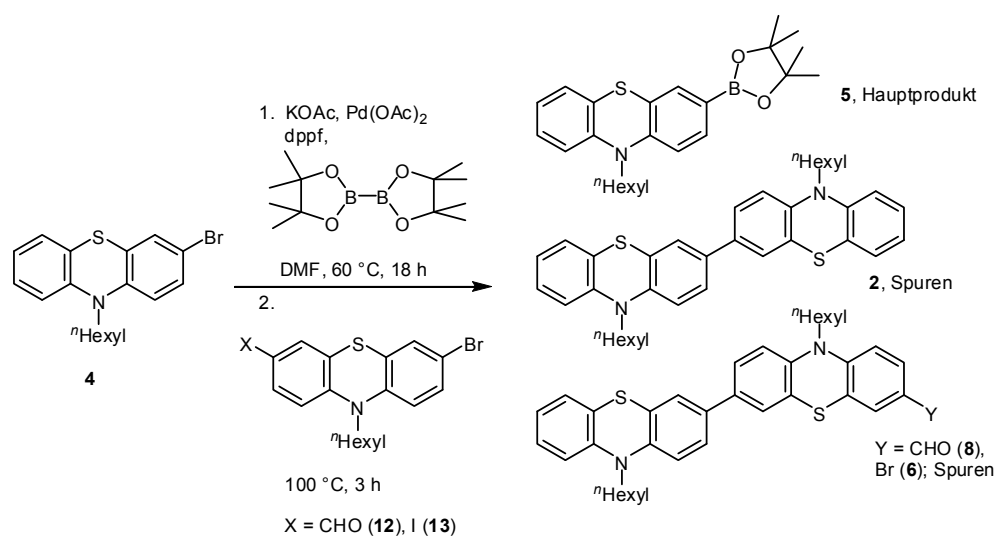


Abb. 3.66: Versuch zur alternativen Versuchsführung der BLEBS-Sequenz.

Die Probleme dieser Reaktionsführung stellen vor allem die Wahl des Lösungsmittels und der Base dar. Die *Miyaura*-Kupplung wird in den meisten Fällen mit Kaliumacetat als Base in trockenem DMSO oder DMF durchgeführt.<sup>[164]</sup> Jedoch sind für die *Suzuki*-Reaktion in DMF in der Literatur nur sehr wenige Beispiele bekannt, in denen stets Aminbasen wie Triethylamin verwendet werden.<sup>[164,167]</sup> Würde man nach dem ersten Schritt der *Miyaura*-Kupplung das Lösungsmittel und die Base wechseln, könnte man nicht mehr von einer Eintopf-Reaktion sprechen. Außerdem wäre die Reaktionsführung deutlich aufwändiger und Zeit raubender. So ist zur Zeit wohl die BLEBS-Sequenz die Methode der Wahl um zu asymmetrischen, funktionalisierten Oligophenothiazinen und 3-Arylphenothiazinen zu gelangen.

Die Strukturaufklärung der bereits in der Literatur beschriebenen Phenothiazindiaden und -triaden **6-9**<sup>[23b,132,166]</sup> erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. Die erhaltenen phenothiazinylsubstituierten Benzoesäureester **10-11** wurden zusätzlich mittels IR-

Spektroskopie charakterisiert und ihre elektronischen Eigenschaften mit Absorptions- und Emissionsspektroskopie sowie Cyclovoltammetrie untersucht.

Die Ester **10** und **11** liegen als gelbe Öle vor, die bereits bei Tageslicht Fluoreszenz aufweisen. Sie sind gut löslich in THF, Aceton, Ether sowie in chlorierten Lösungsmitteln. Exemplarisch ist in Abb. 3.67 das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **10** in deuteriertem Aceton dargestellt. Die Spektren der neuen Verbindungen **10** und **11** weisen im aliphatischen Bereich das typische Signalmuster der Ethyl- und Hexylketten auf. Die beiden markantesten Signale der Hexylkette sind das Triplett der terminalen Methylgruppe a bei  $\delta$  0.85 und der *N*-ständigen Methylengruppe f bei  $\delta$  3.97, welche als Quartett aufspaltet. Die Signale der restlichen Methylengruppen b-e der Hexylkette werden zwischen  $\delta$  1.30-1.81 beobachtet. Der Ethylgruppe des Esters können sowohl das Triplett-Signal mit einem Integralwert von 3 bei  $\delta$  1.37 sowie ein Quartett bei  $\delta$  4.35 zugeordnet werden. Das zum Hochfeld verschobene Quartett-Signal stammt von der zum Sauerstoffatom benachbarten Methylengruppe r. Im aromatischen Bereich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums sind vor allem die beiden Dublett-Signale bei  $\delta$  7.74 und  $\delta$  8.04 charakteristisch. Aufgrund ihrer Integralwerte können sie den Protonen n-q der in *para*-Position substituierten Benzoessäureeinheit zugeordnet werden. Die Signale der aromatischen CH-Gruppen des Phenothiazins sind zwischen  $\delta$  6.95 und  $\delta$  7.55 zu beobachten, was typisch für Phenothiazine ist, welche in der 3-Position substituiert sind.<sup>[23a]</sup> Hierbei liefern die Protonen g, m und k separierte Dubletts, das Proton h ein Dublett von Triplets, das Proton l als Dublett von Dubletts. Schließlich beobachtet man überlagerte Multiplett-Signale für die Protonen h-j.

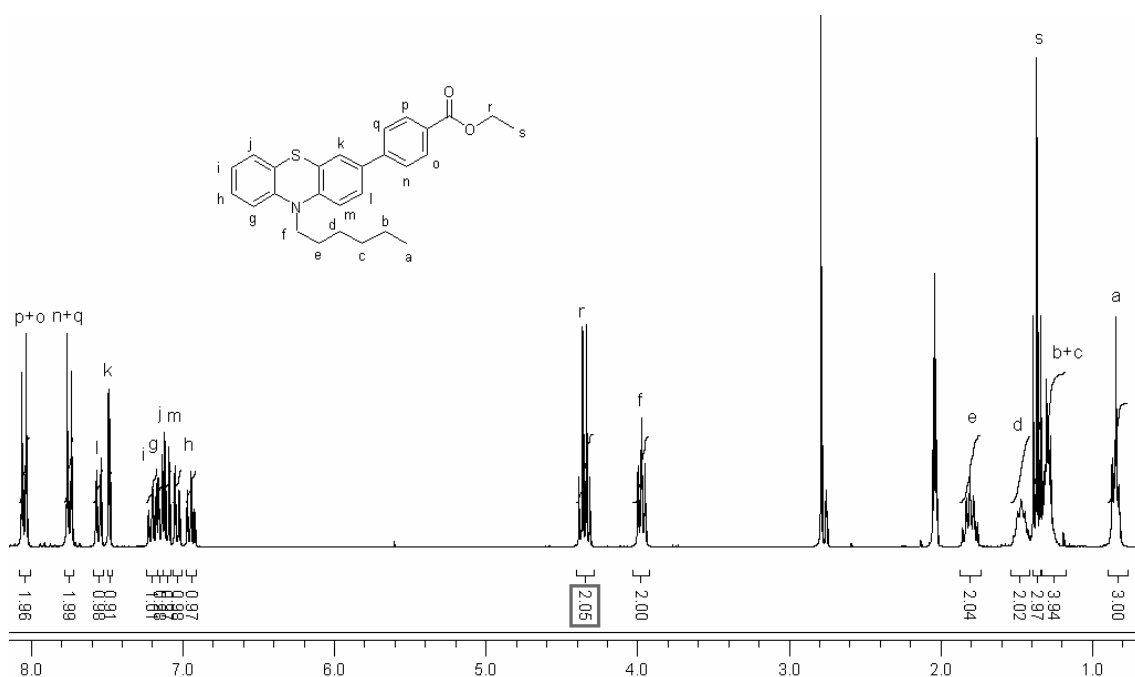


Abb. 3.67:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **10** (Aceton- $\text{D}_6$ , 500 MHz, RT).



Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Esters **10** weist ebenfalls die typischen Signale der Hexylkette auf (Abb. 3.68). Durch  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR-Spektroskopie gelingt die Zuordnung der Kohlenstoffatome. Die Signale der Methylgruppen a und s sind bei  $\delta$  14.3, die der Methylengruppen b-e zwischen  $\delta$  27.1 und  $\delta$  30.6 zu beobachten. Die beiden hochfeldverschobenen Signale der Methylengruppen f und r sind bei  $\delta$  48.4 bzw.  $\delta$  61.2 zu finden. Im aromatischen Bereich entspricht die Summe der Signale der Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül bis auf die Ausnahme der symmetrischen CH-Gruppen p und o sowie n und q, die jeweils ein Signal doppelter Intensität aufweisen. Die übrigen CH-Gruppen lassen sich den Signalen zwischen  $\delta$  117.2 und  $\delta$  128.3 zuordnen. Die fünf quartären Kohlenstoffatome des Phenothiazingerüsts ergeben weniger intensive Signale zwischen  $\delta$  125.1 und  $\delta$  126.5 sowie zwischen  $\delta$  130.2 und  $\delta$  146.7, deren Zuordnung ebenfalls durch  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR-Spektroskopie und Inkrementberechnungen erfolgt. Weiterhin ist noch das Signal bei  $\delta$  167.5 charakteristisch, welches dem Kohlenstoff der Carbonylgruppe zugewiesen werden kann.

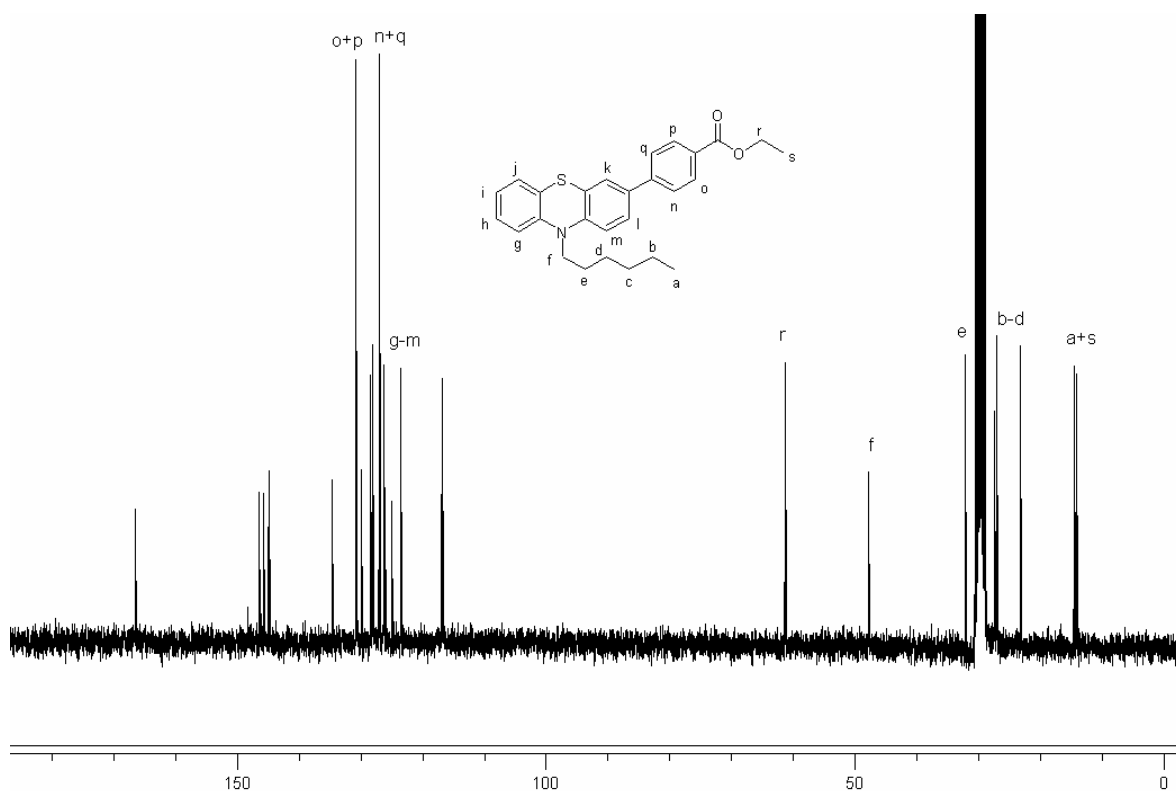


Abb. 3.68:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **10** (Aceton- $\text{D}_6$ , 75 MHz, RT).

Die massenspektrometrische Analyse der Ester **10** und **11** weist die für *N*-Alkylphenothiazine typische Fragmentierung der Alkylgruppe auf. So wird bei **10** und **11** der Molekülpeak als Signal höchster Intensität beobachtet. Weitere intensive Signale sind die Fragmentierungen  $\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_{13}$  und  $\text{M}^+-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ , was die Abspaltung der *N*-Hexylgruppe bzw. des Ethanolats aus dem Ester darstellt.

Die elektronischen Eigenschaften der phenothiazinylsubstituierten Benzoessäureethylester wurden mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie sowie Cyclovoltammetrie in Methylenchlorid bestimmt (Tab. 3.3). Die Absorptionsspektren der Ester **10** und **11** weisen erhebliche Unterschiede auf. Während bei **10** nur zwei Absorptionsmaxima zu beobachten sind, von denen das längstwellige bei 320 nm angesiedelt ist, weist das Isomer **11** insgesamt vier Maxima auf. Die längstwellige Bande ist hierbei gegenüber **10** bathochrom verschoben und ist bei 352 nm zu finden. Hingegen ist bei beiden Verbindungen eine blau-grüne Fluoreszenz zu beobachten. Die Emissionsmaxima von **10** und **11** liegen bei 518 nm bzw. 517 nm, und somit ist bei beiden ein großer Stokes-Verschiebungen, die Energiedifferenz zwischen längstwelliger Absorption und Emission, von 11900 bzw. 9100 Wellenzahlen zu verzeichnen. Im Cyclovoltammogramm des Esters **10** (Abb. 3.69) wie auch des Esters **11** wird ein reversibler Oxidationsprozess im anodischen Bereich beobachtet. Im Falle beider Phenothiazinderivate handelt es sich um einen Enelektronentransfer, wobei es zur reversiblen Bildung des Radikalkations kommt. Ebenso liegen die Werte der Halbstufenpotentiale bei **10** (712 mV) und **11** (736 mV) nah zusammen und weisen eine Differenz von lediglich 24 mV auf. Die Redoxpotentiale beider Verbindungen sind unabhängig von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit  $v$  und sind auch im Bereich des Redoxpotentials von 10-Hexyl-10H-phenothiazin (**14**) angesiedelt. Das Halbstufenpotential von **14** beträgt  $E_{1/2}^{0/+1} = 728$  mV.

Tabelle 3.3: Daten der UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie sowie Cyclovoltammetrie der Verbindungen **10-11**.

Verbindung	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm] <sup>a</sup>	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm] <sup>a</sup>	Stokes-Shift [cm <sup>-1</sup> ]	$E_{1/2}^{0/+1}$ [mV] <sup>a</sup>
<b>10</b>	264, <b>320</b>	518	11900	712
<b>11</b>	246, 274, 304, <b>352</b>	517	9100	736

<sup>a</sup> Aufgenommen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

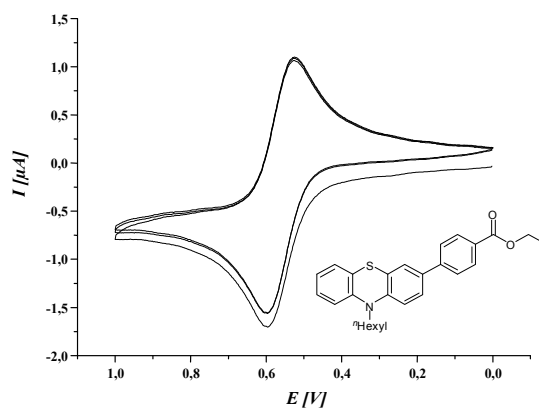


Abb. 3.68: Cyclovoltammogramm des Esters **10** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C,  $v = 100$  mV/s, Leitsalz: <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode).

## 3.2.2 Monodisperse Oligophenothiazine

Monodisperse Phenothiazinyl-Oligomere eignen sich hervorragend zum Studium von optischen und elektrochemischen Eigenschaften. Mit diesen Daten lassen sich die Eigenschaften von analogen Polymeren voraussagen und erklären. Die Vertreter der von *M. Sailer* synthetisierten homologen Reihe der 3,7-verknüpften *N*-Hexylphenothiazine **2**, **3** sowie **14-18** (Abb. 3.69)<sup>[23b]</sup> wurden hinsichtlich ihrer effektiven Konjugationslänge mittels QM/MM-Rechnungen untersucht.

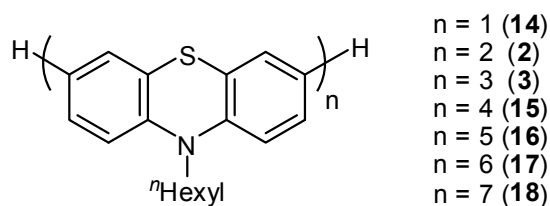


Abb. 3.69: Reihe der 3,7-verknüpften *N*-Hexylphenothiazine vom Monomer **14** bis zum Heptamer **18**.

Die Korrelation der Fluoreszenzmaxima mit der reziproken Anzahl der Phenothiazineinheiten im Molekül verläuft bis zum Hexamer **17** linear. Ebenfalls gibt es einen linearen Zusammenhang zwischen dem ersten Redoxpotential des Oligomers mit der reziproken Anzahl seiner Phenothiazineinheiten bis zum Pentamer **16** bei einer Konzentration von  $10^{-5}$  M. Bei höheren Konzentrationen des Oligomers ( $c_0 = 10^{-4}$  M) beobachtet man eine Linearität zwischen der Phenothiazintetrade **15** bis zur -heptade **18**. Hieraus ergibt sich eine maximale effektive Konjugationslänge von 5-6 Phenothiazineinheiten.<sup>[23b]</sup>

Für die Berechnungen der Geometrien der Oligophenothiazinreihe wurde ein QM/MM-Ansatz gewählt, der sowohl präzise quantenmechanische als auch einfache und schnelle molekülmechanische Ansätze beinhaltet,<sup>[168]</sup> wobei durch Kombination beider Methoden die benötigte Rechenkapazität deutlich verringert. 10-Ethyl-10*H*-phenothiazin wurde als ein vereinfachtes Motiv einer Einheit der Oligomere verwendet. Durch das Ersetzen der linearen Hexylgruppe durch eine Ethylgruppe werden konformative Freiheitsgrade reduziert und die Identifikation der energieärmsten Struktur erleichtert.<sup>[169]</sup> Die Struktur der *N*-Ethylphenothiazinyl-Einheit wurde auf einem hohen Niveau der Dichtefunktionaltheorie (DFT) optimiert, wobei das B3LYP-Funktional unter Verwendung des 6-31+G(d,p)-Basissatzes zum Einsatz kam. Die Koordinaten der so erhaltenen Struktur wurden daraufhin konstant gehalten und als Grundlage für die Phenothiazineinheiten der Oligomere verwendet. In den darauffolgenden Strukturoptimierungen der (Oligo)Phenothiazine **2**, **3** sowie **14-18** wurde bestimmt, dass sich lediglich der Torsionswinkel  $\phi$  der verbrückenden Bindung zwischen den

3,7-verknüpften *N*-Hexylphenothiazinen ändern darf (Abb. 3.70). Als molekülmechanische Methode wurde MM2 gewählt.

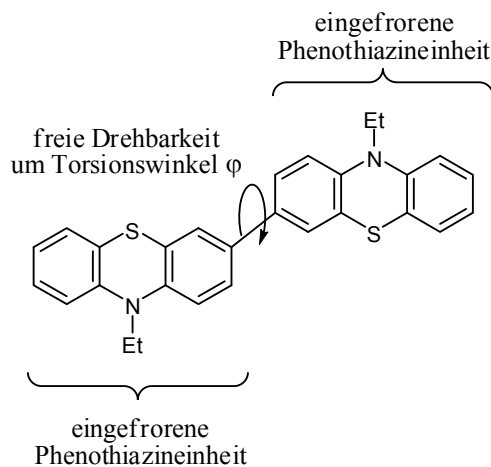


Abb. 3.70: Schema der QM/MM-Berechnungen von Oligophenothiazinen am Beispiel der Diade **2**.

Die optimierten Strukturen der (Oligo)Phenothiazine **2**, **3** sowie **14-18** zeigen eine signifikante Abweichung von einer perfekten starren, stabförmigen Gestalt, wie sie bei vielen konjugierten Oligomeren angenommen und gefunden wird. Die Phenothiazinoligomere weisen aufgrund der Schmetterlingsstruktur des Phenothiazins vielmehr eine zunehmende Tendenz zu sigmanoid und helikal gebogenen Konformeren auf, die mit steigender Anzahl der Phenothiazineinheiten zunimmt. Die günstigste dihedrale Torsion wurde mit  $\varphi = 35^\circ$  bestimmt, was die ausgeprägte Krümmung der Oligomere erklärt und zu einer Reduktion der molekularen Dimension führt. Weiterhin kann durch die erhaltenen Strukturen die Limitierung der effektiven Konjugationslänge erklärt werden, da die Koplanarität und hiermit zusammenhängende Überlappung der  $\pi$ -Orbitale auf nur wenige Einheiten begrenzt ist. In Abb. 3.71 ist exemplarisch die optimierte Struktur der Phenothiazin-Pentade **16** gezeigt.

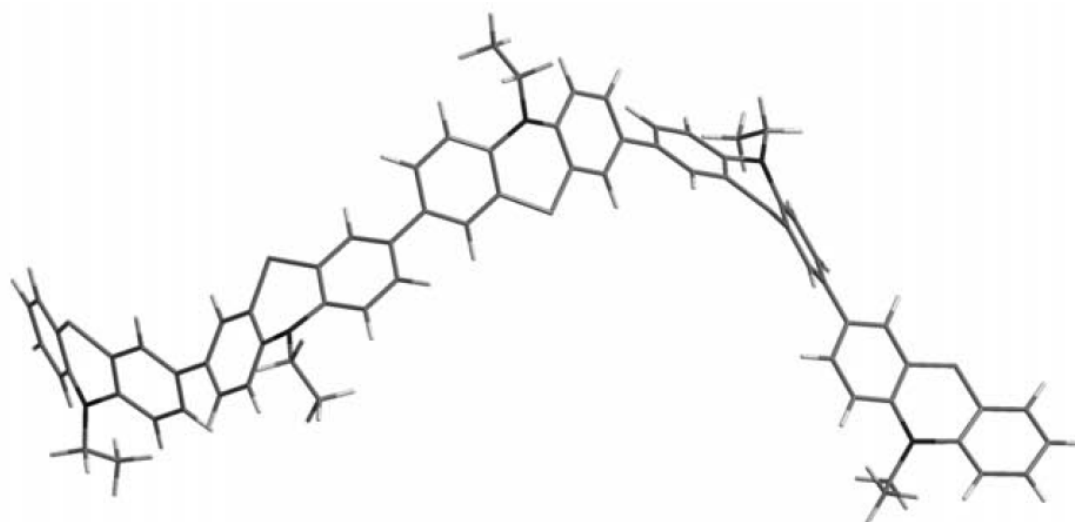


Abb. 3.71: Mittels QM/MM-Berechnungen optimierte Struktur der Phenothiazin-Pentade **16**.

## 3.2.3 Trialkoxysilylfunktionalisierte Phenothiazinyl-Carbamate

Zur Darstellung von trialkoxysilylsubstituierter (Oligo)Phenothiazine wurden zuerst carbamatverlinkte Phenothiazine mit einem aliphatischen Propylspacer ausgewählt. Erste Vorversuche zur Synthese von phenothiazinylhaltigen Silicamaterialien haben gezeigt,<sup>[45]</sup> dass ein flexibler Spacer für die Materialsynthese von großem Vorteil ist. Versuche zur Darstellung von Silicamaterialien mit direkt verknüpften 3-(Triethoxysilyl)-10-hexyl-10*H*-phenothiazin als organisches Substrat schlugen fehl.<sup>[45]</sup> Die Synthese der Phenothiazin-Carbamate erfolgte durch Reaktion von Isocyanaten mit Phenothiazinalkoholen, die wiederum durch Reduktion von Phenothiazin-Carbalden, bzw. -Ketonen erhalten wurden.

Die Darstellung des hexylierten 3-Carbaldhyphenothiazins **19** gelang mittels *Vilsmeier*-Synthese. Hierzu wurde *N*-hexyliertes Phenothiazin **14**, gelöst in 1,2-Dichlorethan, mit *N*-Methylformanilid und Phosphorylchlorid zur Reaktion gebracht (Abb. 3.72). Nach wässriger Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung wurde der Aldehyd **19** in 55 % Ausbeute als oranger Feststoff erhalten. Die Synthese von **19** konnte im Multigrammaßstab durchgeführt werden.

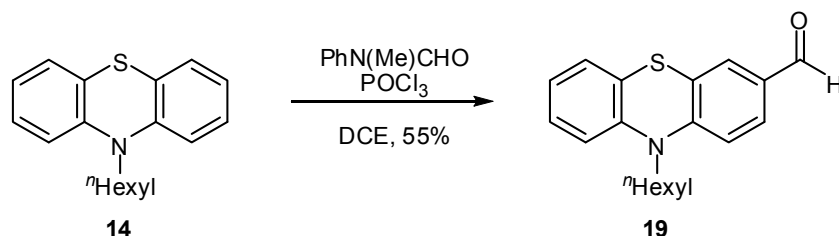


Abb. 3.72: Synthese des Phenothiazincarbaldhyds **19**.

Das kommerziell erhältliche 2-Acetyl-10*H*-phenothiazin wurde in sein Hexylderivat mittels Deprotonierung mit Kalium-*tert*-butanolat in THF und anschließender Substitution mit Hexylbromid umgesetzt (Abb. 3.73). Das bislang nicht beschriebene Acetylphenothiazin **20** konnte in 62 % Ausbeute als oranges Öl dargestellt werden.

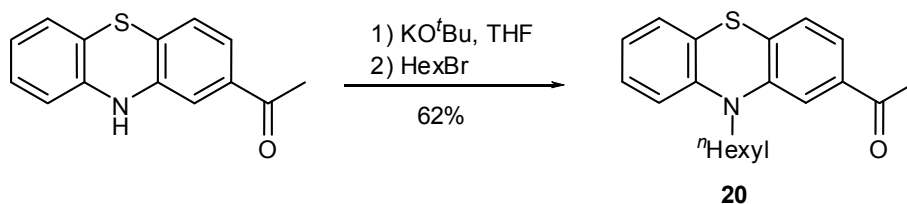


Abb. 3.73: Synthese von 2-Acetyl-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**20**).

Schließlich wurde durch *Suzuki*-Reaktion zwischen 3-Bromphenothiazin **4** und 4-Formylphenylboronsäure der 4-Phenothiazinylbenzaldehyd **21** in analysenreiner Form erhalten (Abb. 3.74). In der unter Schutzgasatmosphäre durchgeführten Reaktion wurden 5 mol% Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 3 Äquivalente Kaliumcarbonat in einem entgastem Dimethoxyethan/Wasser-Gemisch verwendet.

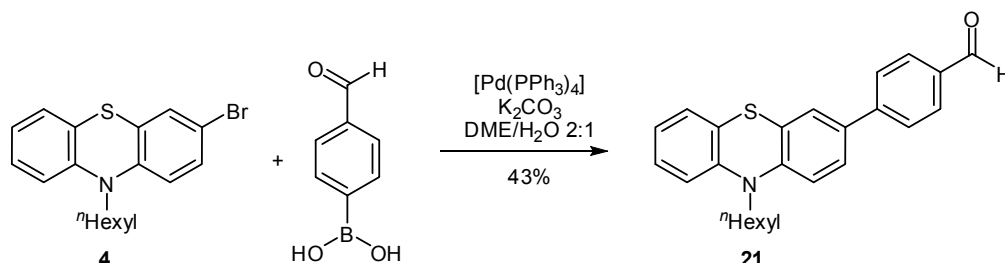


Abb. 3.74: Darstellung von 4-phenothiazinylbenzaldehyd **21**.

Die beschriebenen Carbonylverbindungen **8** und **9** sowie **19-22** konnten mit Lithiumaluminiumhydrid in Ether zu den entsprechenden Alkoholen reduziert werden (Abb. 3.75). Hierbei konnten primäre (**23-27**) bzw. sekundäre (**28**) Alkohole in guten bis sehr guten Ausbeuten dargestellt werden. Bei der Synthese wurde das Reduktionsmittel als eine Suspension in trockenem Diethylether unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt und auf 40 °C erwärmt. Dann wurde langsam eine konzentrierte Lösung des Carbonylphenothiazins in Ether über mind. 30 min hinzuge tropft. Nach Beenden der Zugabe wurde noch 20 h lang bei 40 °C gerührt, bevor wässrige Aufarbeitung und chromatographische Reinigung erfolgten.

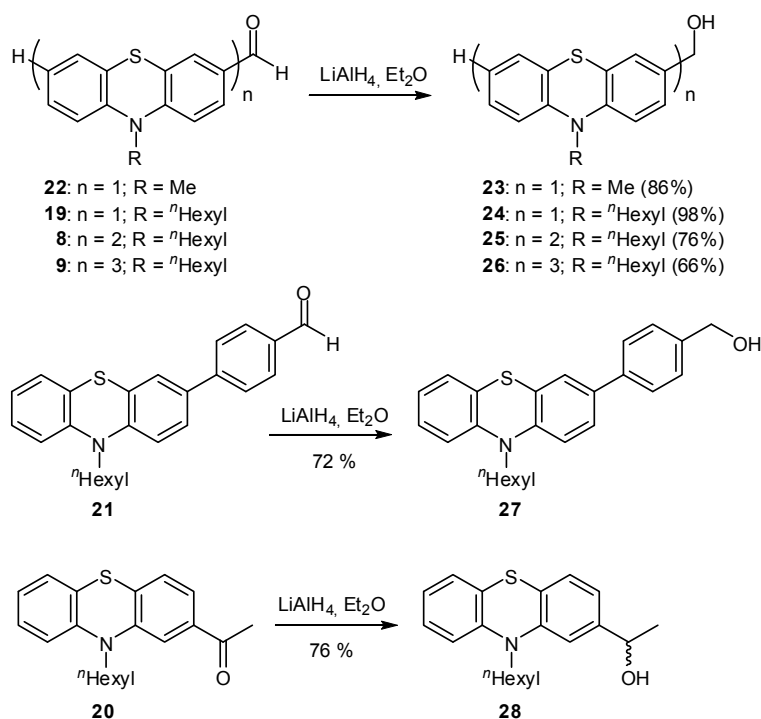


Abb. 3.75: Synthese der (Oligo)Phenothiazinalkohole **23-28**.

Schließlich wurden die erhaltenen Alkohole mit 3-Triethoxysilylpropylisocyanat zu triethoxysilylsubstituierten (Oligo)Phenothiazincarbamaten **29-34** umgesetzt (Abb. 3.76). In vorausgegangenen Optimierungsversuchen konnte festgestellt werden, dass durch die Zugabe von katalytischen Mengen der Zinnverbindung DBTL (Dibutylzinn-dilaureat) eine quantitative Umsetzung der Edukte zum Carbamat erfolgt. Weiterhin erwies es sich im Fall der als Öle vorliegenden Alkohole **23**, **24**, **27** und **28** als günstig, die Umsetzung ohne Lösungsmittel durchzuführen. Jedoch führte im Fall der harzartigen Alkohole **25** und **26** der Einsatz von trockenem 1,4-Dioxan als Lösungsmittel zu deutlich besseren Ausbeuten.

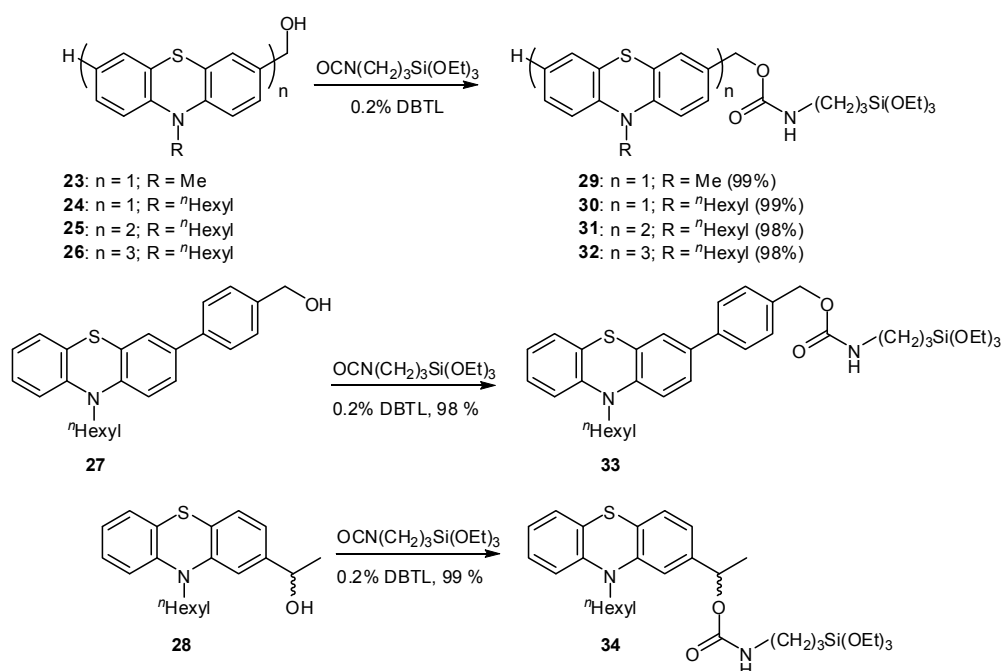


Abb. 3.76: Synthese von carbamatverlinkten, silylsubstituierten (Oligo)Phenothiazinen **29-34**.

Die erhaltenen Phenothiazin-Alkohole **23-28** liegen bei Raumtemperatur als gelbe bis orange Öle oder Harze vor, die durch Chromatographie an Kieselgel in analysenreiner Form isoliert werden konnten. Die Charakterisierung der Phenothiazin-Carbonylverbindungen, der Alkohole und der Carbamate erfolgte mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie über Massenspektrometrie. Kennzeichnend für die Alkohole **23-27** ist in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren vor allem die Verschiebung der zum Sauerstoff benachbarten Methylengruppe, die als eine benzyliche Methylengruppe aufgefasst werden kann. Ihr Signal wird als ein scharfes Singulett mit dem Integralwert 2 im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet. In Tab. 3.4 sind die Verschiebungen der Methylengruppe zusammengefasst. Sowohl die Signale dieser Gruppe im Protonen- als auch im Kohlenstoffspektrum weisen eine sehr ähnliche Verschiebung auf, die um  $\delta$  4.5 ( $^1\text{H}$ -NMR) bzw. um  $\delta$  64 ( $^{13}\text{C}$ -NMR) zu beobachten sind, was einen typischen Wert für die Methylengruppe von Benzylalkoholen darstellt.

Im Fall des sekundären Alkohols **28** ist die Verschiebung von zwei Gruppen für die Strukturaufklärung ausschlaggebend. Einerseits sind es die Verschiebungen des Protons und Kohlenstoffs der Alkoholgruppe ( $\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{OH})\text{-}$ ), die bei  $\delta$  4.81 im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als ein Quartett-Signal mit einer Kopplungskonstante von  $J = 6.4$  Hz, bzw. bei  $\delta$  70.3 im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zu beobachten sind. Im  $^{13}\text{C-DEPT}$ -Spektrum wird durch das positive Vorzeichen des Signals deutlich, dass es sich um ein primäres oder tertiäres Kohlenstoffatom handeln muss, so dass eine klare Zuordnung möglich ist. Andererseits ist auch die dazu benachbarte Methylgruppe charakteristisch, da ihre Verschiebungen bei  $\delta$  1.30 ( $^1\text{H-NMR}$ ) bzw. bei  $\delta$  25.5 ( $^{13}\text{C-NMR}$ ) sich deutlich von denen im Keton **20** unterscheiden, aus welchem der Alkohol **28** synthetisiert wurde. Dort sind die Signalverschiebungen dieser Methylgruppe bei 2.43 ( $^1\text{H-NMR}$ ) bzw. bei  $\delta$  26.8 ( $^{13}\text{C-NMR}$ ) zu beobachten.

Tabelle 3.4: Verschiebungen der benzylicischen Methylengruppe im  $^1\text{H-}$  und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Phenothiazin-Alkohole **23-27**.

Verbindung	$^1\text{H-NMR}^a$	$^{13}\text{C-NMR}^a$	Verbindung	$^1\text{H-NMR}^a$	$^{13}\text{C-NMR}^a$
	$\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-OH}$	$\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-OH}$		$\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-OH}$	$\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-OH}$
<b>23</b>	$\delta$ 4.46	$\delta$ 64.7	<b>26</b>	$\delta$ 4.54	$\delta$ 64.0
<b>24</b>	$\delta$ 4.37	$\delta$ 65.0	<b>27</b>	$\delta$ 4.67	$\delta$ 64.2
<b>25</b>	$\delta$ 4.54	$\delta$ 64.0			

<sup>a</sup> Aufgenommen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Die aus der Umsetzung der Alkohole **23-28** erhaltenen Phenothiazin-Carbamate **29-34** liegen als gelbe bis hellbraune Öle oder Harze vor. Die Protonen und Kohlenstoffatome der (Triethoxysilyl)propylgruppe sowie der Kohlenstoff der Carbonylgruppe ergeben kennzeichnende Kernresonanzspektren der dargestellten Carbamate (Abb. 3.77). So können die Protonen der Triethoxysilylgruppen als intensive Tripletts- ( $\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{-}$ ) sowie Quartett-Signale ( $\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O}$ ) bei  $\delta$  1.21 bzw.  $\delta$  3.79 mit einer Kopplungskonstante von  $J = 7.0$  Hz beobachtet werden. Das Signal der zum Siliciumatom benachbarten Methylengruppe ( $\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Si}$ ) erscheint im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch die negative Partiaalladung als Tripletts um  $\delta$  0.60, die zur Carbamat benachbarte Methylengruppe ( $\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N}$ ) um  $\delta$  3.11. Die Signale der benzylicischen Methylengruppen ( $\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O}$ ) sind im Vergleich zu den Alkoholen **23-27** etwas hochfeldverschoben und erscheinen im Fall der Carbamate **29-34** um  $\delta$  4.94. Die Verschiebungen dieser charakteristischen Gruppen lassen sich ebenfalls in den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren finden und zuordnen (Abb. 3.78). Die drei äquivalenten Ethoxysubstituenten des Siliciums sind bei  $\delta$  17.8 ( $\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{-}$ ) sowie  $\delta$  58.0 ( $\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O}$ ) zu beobachten. Die zum Tieffeld verschobenen Signale



der Methylengruppen ( $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Si}$ ) erscheinen bei  $\delta$  7.2, das der zum Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatome bei  $\delta$  43.1. Ebenfalls kann eine leichte Verschiebung der benzylichen Kohlenstoffe ( $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O}$ ) der Carbamate **26-33** im Vergleich zu den entsprechenden Alkoholen **23-27** festgestellt werden. Während dieses Signal bei den Alkoholen um  $\delta$  64.5 zu beobachten war, erscheint es im Fall der Carbamate um  $\delta$  66.0. Das Signal des Carbonylkohlenstoffs ( $\text{O}-\underline{\text{C}}(\text{O})-\text{N}$ ) weist die für Carbamatgruppen typische Verschiebung um  $\delta$  156.3 bei den triethoxysilylsubstituierten Phentiazinderivaten **29-34** auf.

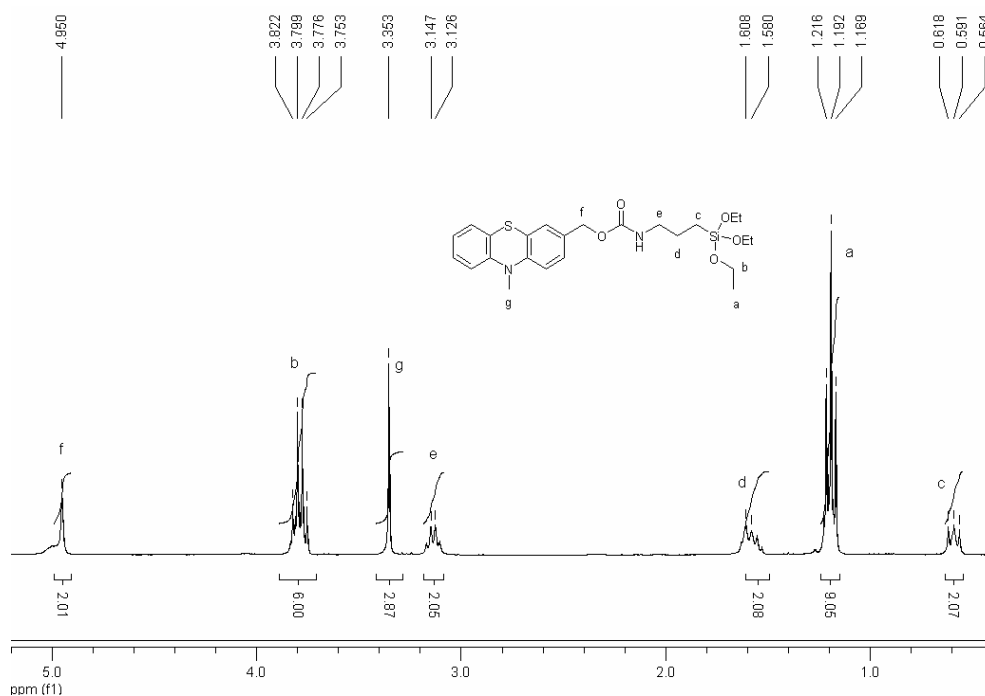


Abb. 3.77: Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **29** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz, RT).

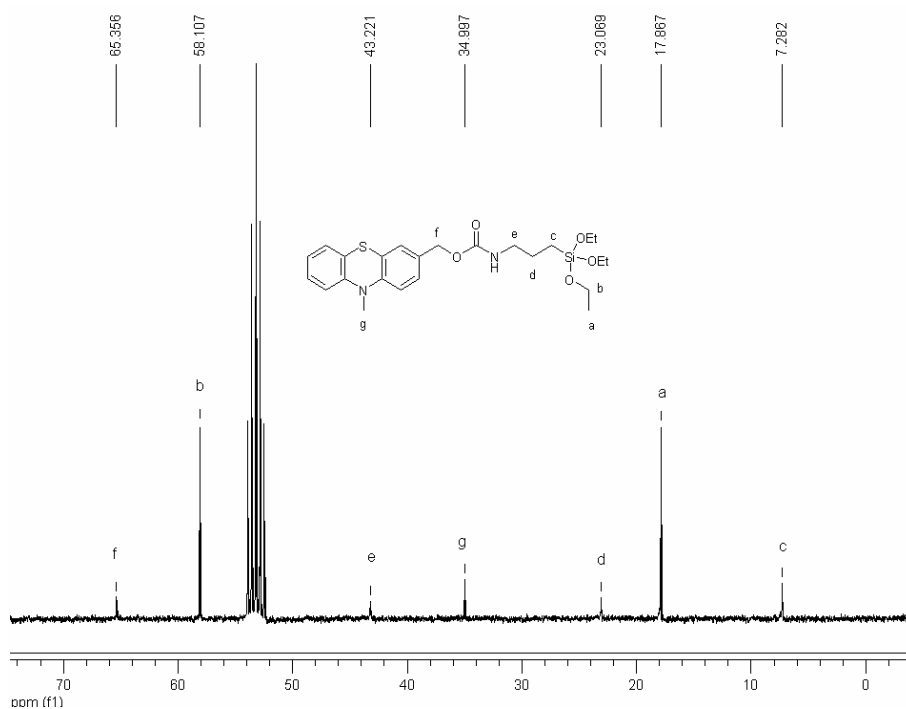


Abb. 3.78: Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **29** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 75 MHz, RT).

Die elektronischen Eigenschaften der bislang nicht in der Literatur bekannten Phenothiazin-Carbonylverbindungen **20** und **21**, als auch -Alkohole **24-28** und -Carbamate **29-34** wurden mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie sowie Cyclovoltammetrie untersucht (Tab. 3.5).

Tabelle 3.5: Daten der UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie sowie Cyclovoltammetrie der Verbindungen **20-21** und **24-34**.<sup>a</sup>

Verbindung	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm]	Stokes-Shift [cm <sup>-1</sup> ]	$E_{1/2}^{0/+1}$ [mV]	$E_{1/2}^{+1/+2}$ [mV]	$E_{1/2}^{+2/+3}$ [mV]
<b>20</b>	246, 282, <b>374</b>	526	7700	839	-	-
<b>21</b>	252, 282, 302, <b>376</b>	568	9600	752	-	-
<b>24</b>	265, <b>314</b>	456	9900	681	-	-
<b>25</b>	270, 324, <b>364</b>	462	5800	631	797	-
<b>26</b>	270, 324, <b>368</b>	<b>474</b> , 506 (sh.)	6100	531	705	836
<b>27</b>	240, 270, <b>324</b>	464	9100	676	-	-
<b>28</b>	258, 312	-	-	690	-	-
<b>29</b>	258, 290, <b>312</b>	465	10500	768	-	-
<b>30</b>	260, <b>314</b>	441	9500	735	-	-
<b>31</b>	268, 322, <b>366</b>	461	5600	729	893	-
<b>32</b>	270, 324, <b>373</b>	<b>474</b> , 514 (sh.)	5700	542	710	827
<b>33</b>	240, 268, <b>322</b>	467	9600	669	-	-
<b>34</b>	260, <b>312</b>	453	10000	734	-	-

<sup>a</sup> Aufgenommen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Die Carbonylverbindungen **20** und **21** weisen die für Phenothiazinderivate typischen, intensiven Absorptionsbanden bei ca. 250 nm und 282 nm auf, welche  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge darstellen, was anhand des unsubstituierten 10*H*-Phenothiazins (**1**) gezeigt wurde.<sup>[170]</sup> Daneben ist eine weitere, weniger intensive, rotverschobene Absorptionsbande bei ca. 375 nm zu beobachten, welche durch die Ausweitung des konjugierten  $\pi$ -Systems im Vergleich zu **1** zustande kommt. Bei **20** bewirkt die Acetylgruppe in 2-Position des Phenothiazins, bei **21** der Benzaldehyd-4-yl-Substituent das Auftreten der neuen Bande. Die Unterschiede der  $\pi$ -Systeme von **20** und **21** werden in deren Emissionsspektren deutlich. Die Fluoreszenzmaxima sind bei 526 nm (**20**) bzw. 568 nm (**21**) zu beobachten. Damit ergibt sich eine Differenz von

1405  $\text{cm}^{-1}$  der beiden Maxima, was einerseits mit dem weiter ausgedehnten  $\pi$ -System von **21** erklärt werden kann. Die große Stokes-Verschiebung, die die Energie-Differenz zwischen dem längstwelligen Absorptionsmaximum und dem Emissionsmaximum darstellt, weist andererseits auf eine signifikante Geometrieänderung vom Übergang aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand hin. Wie mittels zeitabhängigen DFT-Rechnungen von *Feng* und Mitarbeitern gezeigt werden konnte, liegt Phenothiazin nach der Anregung in planarisierter Form vor.<sup>[90]</sup> Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen von **20** und **21** weisen jeweils eine reversible Redoxwelle im anodischen Bereich auf, die bei  $E_{1/2} = 839$  mV (**20**) bzw.  $E_{1/2} = 752$  mV (**21**) zu beobachten sind. Der Vergleich der Halbstufenpotentiale von **20** und **21** mit *N*-Hexylphenothiazin<sup>[130,131,132b]</sup> **14** ( $E_{1/2} = 728$  mV) deutet ebenfalls auf eine Ausdehnung des  $\pi$ -Systems hin, wobei die elektronenziehenden Carbonylgruppen in **20** und **21** ausschlaggebend für die Verschiebung in den anodischen Bereich sind.

Die monomeren Phenothiazinalkohole **24**, **27** und **28** weisen im Absorptionsspektrum ebenso wie **20** und **21** jeweils zwei Maxima – um 250 nm und 315 nm – auf. Hingegen ist bei der Phenothiazindiade **25** als auch der -triade **26** eine weitere Absorptionsbande bei 364 nm (**25**) bzw. 268 nm (**26**) zu beobachten. Dieses Maximum wird durch den HOMO-LUMO-Übergang hervorgerufen, wie mittels TDDFT-Rechnungen an Oligophenothiazinsystemen gezeigt werden konnte.<sup>[90]</sup> Die Energie der längstwelligen Absorption in den Oligophenothiazinen **2**, **3** sowie **15-18** korreliert sehr gut mit der reziproken Anzahl der Phenothiazineinheiten. Nach Extrapolation wird ein Sättigungswert der Energie von 25682  $\text{cm}^{-1}$  (389 nm) erreicht, welcher auch der längstwelligen Absorption von Phenothiazinpolymeren entspricht.<sup>[23b]</sup> In den Emissionsspektren der Phenothiazinalkohole **24-27** ist ein Maximum der Emission im blau-grünen Bereich zu beobachten. Der Alkohol **28** hingegen weist keine Fluoreszenzeigenschaften auf.

Vergleicht man die Energie der Fluoreszenzmaxima von 4-Phenothiazinyl-benzaldehyd **21** mit dem -benzylalkohol **27**, kann eine hypochrome Verschiebung der Fluoreszenz um 3950  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden. Dies kann nur durch die Reduktion des Aldehyds zum Alkohol und den damit verbundenen Verlust der  $\pi$ -konjugierten, elektronenarmen Carbonylgruppe erklärt werden. In **27** ist im Gegensatz zu **21** der *push-pull*-Charakter - vom elektronenreichen Phenothiazin zur elektronenarmen Aldehydgruppe - nicht vorhanden, was großen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften hat. Dies wird auch durch die Unterschiede in den Redoxpotentialen von **21** und **27** untermauert. Die Differenz ihrer Halbstufenpotentiale beträgt  $\Delta E = 76$  mV, wobei das Potential von **27** kathodisch gegenüber dem von **21** verschoben ist. Die restlichen Phenothiazinalkohole **24** und **28** weisen ebenso eine reversible

Redoxwelle im anodischen Bereich um 680 mV auf. Hingegen sind bei der Phenothiazindiade und -triade zwei bzw. drei Oxidationspotentiale zwischen 531 und 836 mV zu beobachten. Verglichen mit der unsubstituierten Phenothiazindiade **2** und -triade **3** hat die Einführung der Alkoholgruppe in **25** und **26** eine leichte kathodische Verschiebung der Oxidationspotentiale zur Folge, was durch den elektronenschiebenden  $+I$ -Effekt der Alkylgruppe bewirkt wird.

Die Phenothiazinyl-Carbamate **29-34** unterscheiden sich in den Absorptionsmaxima nur kaum von den entsprechenden Alkoholen **23-28**. Auch die Werte der beobachteten Fluoreszenzmaxima sind in allen Fällen mit denen der Alkohole nahezu identisch. Die gemessenen Stokes-Verschiebungen der Urethane **29-34** betragen zwischen 5600 und 10500  $\text{cm}^{-1}$ , was typischen Werten für Phenothiazinderivate entspricht. Somit scheint die Einführung der Carbamatgruppe nur eine sehr geringfügige Rolle hinsichtlich der elektronischen Eigenschaften der Phenothiazinderivate zu spielen. Allein in der Cyclovoltammetrie weisen geringe Unterschiede in den Redoxpotentialen auf eine veränderte Molekülstruktur hin. Dort wird eine anodische Verschiebung von ca. 20 mV bis 50 mV beim Vergleich der Alkohole **23-28** mit den Carbamaten **29-34** beobachtet (Abb. 3.79). Die Redoxprozesse sind auch im Fall der Phenothiazinderivate **29-34** reversibel und ihre Anzahl korreliert mit den im Molekül vorhandenen Phenothiazineinheiten.

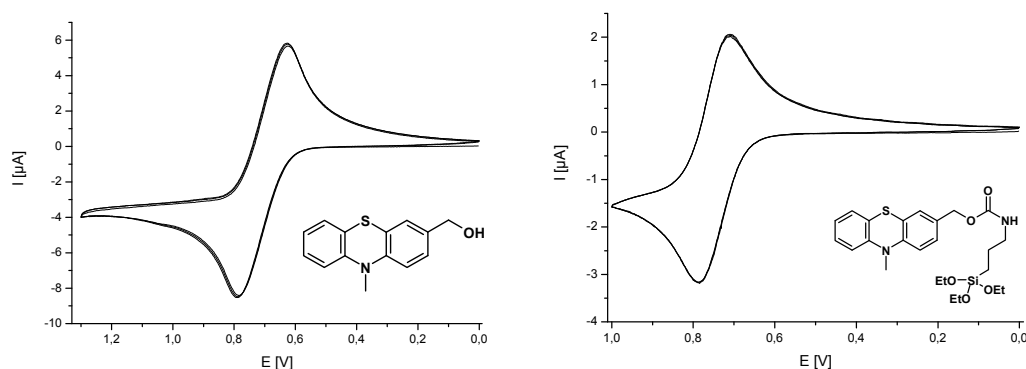


Abb. 3.79: Cyclovoltammogramm des Alkohols **23** (links) und Carbamats **29** (rechts) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 20 °C,  $\nu = 100$  mV/s, Leitsalz:  ${}^t\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{PF}_6^-$ , Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode).

## 3.2.4 Phenothiazinylamine

Aufgrund der Labilität von Carbamatgruppen gegenüber niedrigen *pH*-Werten, wie sie auch in der *in situ* Synthese der Hybridmaterialien erfolgen, sollten auch stabilere Spacer wie die Harnstoffgruppe - die aus Aminen dargestellt werden kann - in die organischen Substrate zur Funktionalisierung von Silicaphasen eingesetzt werden. Die Synthese der Phenothiazinylamine erfolgte durch Reduktion von Phenothiazinnitrilen, die aus der *Michael*-Addition mit Acrylnitril, *Suzuki*-Kreuzkupplung mit 4-Brombenzonitril oder *Beller*-Cyanierung mit gelbem Blutlaugensalz dargestellt werden konnten.

Einen literaturbekannten Zugang zu cyanosubstituierten Phenothiazinen bietet die *Michael*-Addition von Acrylnitril an 10*H*-Phenothiazin (**1**).<sup>[171]</sup> Die Reaktion ist bis zu einem Maßstab von mehreren Kilogramm durchführbar, jedoch ist dabei größte Vorsicht geboten, da es bei der Zugabe des Katalysators Triton B<sup>®</sup> (BnMe<sub>3</sub>NOH) zu einer raschen und sehr heftigen Reaktion kommt. Es ist unbedingt darauf zu achten, dass das Reaktionsgemisch stets gut gerührt wird und eine ausreichende Kühlung gewährleistet ist. Bei der Reaktion wird Phenothiazin **1** in Acrylnitril suspendiert und unter Kühlung mit katalytischen Mengen an Triton B<sup>®</sup> versetzt. Nach dem Abklingen der Reaktion wird trockenes 1,4-Dioxan hinzugegeben und das Gemisch eine Stunde lang bei 101 °C gerührt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren (trockenes Aceton) des ausgefallenen, braunen Feststoffs aus der Mutterlauge konnten bis zu 10 g an 3-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)propionitril **35** in 80 % Ausbeute als farblose Nadeln erhalten werden (Abb. 3.80).

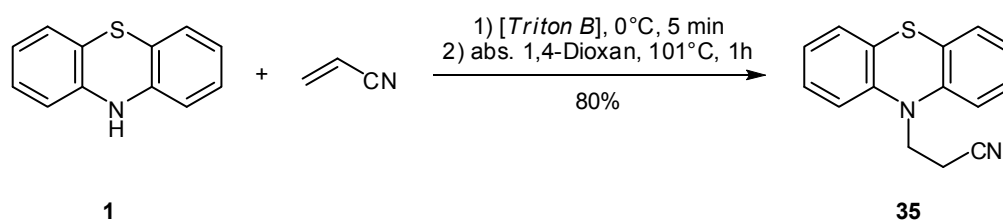


Abb. 3.80: *Michael*-Addition von Acrylnitril an 10*H*-Phenothiazin (**1**) zum Nitril **35**.

In einer weiteren Umsetzung konnte 4-Brombenzonitril in guter Ausbeute mit dem Phenothiazinboronsäureester **5** gekuppelt werden (Abb. 3.81). Die *Suzuki*-Reaktion erfolgte unter den bereits beschriebenen, für Phenothiazinboronsäureester optimierten Reaktionsbedingungen,<sup>[23a,b]</sup> bei denen 5 mol% des Katalysators Tetrakis(triphenylphosphan)palladium und 3 Äquivalente an Kaliumcarbonat in einem entgastem 2:1 Gemisch von Dimethoxyethan/Wasser verwendet wird. Nach Rühren der Reaktionslösung bei 90 °C

für 18 h, Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung konnte das Kupplungsprodukt **36** in 78 % Ausbeute erhalten werden.

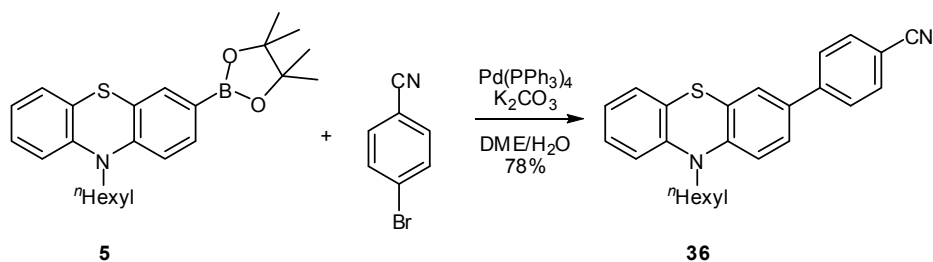


Abb. 3.81: Synthese des 4-Phenothiazinyl-benzonitrils **36**.

Weitere Phenothiazinylnitrile und -dinitrile konnten durch das Protokoll zur Cyanierung von Arylhalogeniden nach *Beller et al.* bereitgestellt werden.<sup>[148]</sup> Hierbei kommt gelbes Blutlaugensalz ( $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ ) als ungiftiges und preiswertes Cyanierungsmittel mit geringen Mengen eines Palladiumkatalysators (0.1 mol%) zum Einsatz. Obwohl sich *Bellers* Arbeiten meist nur auf Ansätze im 1 mmol-Maßstab und bloß auf wenige Heterocyclen beziehen, konnten verschiedene Phenothiazinderivate im Maßstab von mehreren Gramm in befriedigenden bis sehr guten Ausbeuten dargestellt werden. Da sich *N*-Methylpyrrolidon (NMP) für diese Cyanierungsreaktion unter einer Reihe von Lösungsmitteln in der Arbeit von *Beller* und Mitarbeitern am besten bewährt hat, ist eine Reaktionsführung unter Mikrowellenbestrahlung aufgrund des großen Dipolmoments von NMP möglich.

Ausgehend von mono- und dibromierten Phenothiazinen und -triaten **4**, **7**, **37**, **38** und **39** konnten die cyanierten (Oligo)Phenothiazine **40-44** entweder unter konventionellem oder dielektrischem Erhitzen synthetisiert werden (Abb. 3.82). Während die Reaktion im Ölbad eine Reaktionstemperatur von 120 °C und eine -dauer von 20 h erforderte, war durch die Reaktionsführung in der Mikrowelle die Umsetzung nach einer Stunde beendet. Kürzere oder längere Reaktionszeiten hatten hierbei keinen positiven Einfluss auf die Ausbeuten.

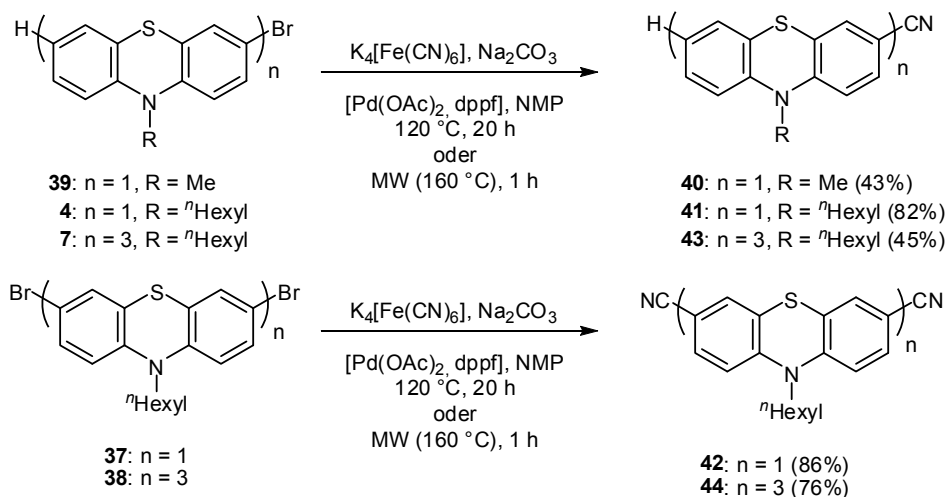


Abb. 3.82: Synthese von Phenothiazinylnitrilen **40-44** nach *Beller et al.*

Wurden hingegen die bromierten Phenothiazindiaden **6** bzw. **45** in der Cyanierungsreaktion als Substrate eingesetzt, konnten neben den erwarteten Nitrilen **46** bzw. **47** noch weitere Reaktionsprodukte isoliert werden. Die Cyanierung von **6** liefert bei der Reaktionsdurchführung im Ölbad nach drei Tagen bei 160 °C das Biphenothiazinylnitril **46** in 30 % Ausbeute (Abb. 3.83). Bemerkenswerterweise wurde bei der chromatographischen Reinigung von **46** die unfunctionalisierte Phenothiazintetrade **15** in 15 % Ausbeute erhalten. Die Bildung der Tetrade **15** findet vermutlich durch eine reduktive Eliminierung aus einer Bis(diphenothiazinyl)palladium-Spezies statt. Deren Bildung erfolgt möglicherweise durch eine Redoxreaktion des Eisenkomplexes mit dem Palladiumzentralatom.

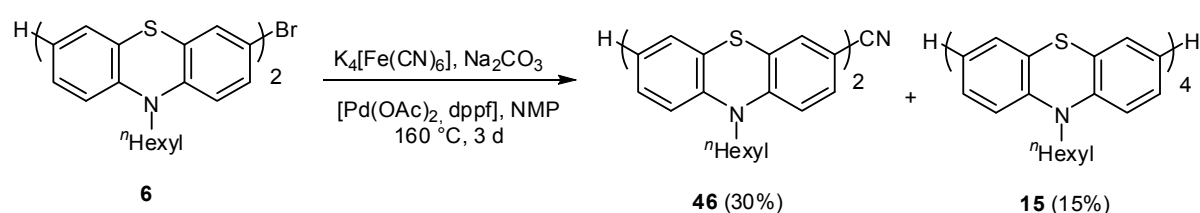


Abb. 3.83: Synthese von 3-Cyanophenothiazinide **46**.

Bei der Cyanierung der 3,7'-dibromomierten Phenothiazinide **45** konnte neben dem gewünschten Dinitril **47** auch die monocyanierte Verbindung **46** erhalten werden (Abb. 3.84). Die beiden Produkte **46** und **47** wurden sowohl bei Reaktionsdurchführungen unter konventionellem als auch unter Mikrowellenbestrahlung gebildet.

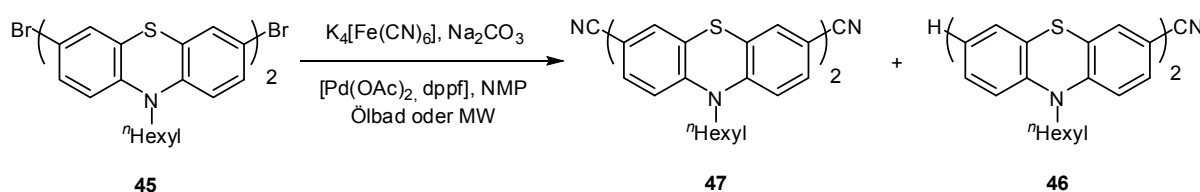


Abb. 3.84: Synthese von 3,7'-Dicyanobiphenothiazin **47**.

Um die Ausbeuten bei dieser Umsetzung zugunsten des gewünschten Produkts **47** zu beeinflussen, wurden die Reaktionsbedingungen optimiert (Tab. 3.6). Hierbei konnte festgestellt werden, dass die Reaktion nach 16 h bei 120 °C im Ölbad die besten Ausbeuten an beiden Cyanoverbindungen **46** und **47** lieferte (Eintrag 1). Wurde die Reaktionsdauer auf 48 h und die -temperatur auf 150 °C erhöht (Eintrag 2), konnte nur eine leichte Erhöhung der Ausbeute von Verbindung **47** erzielt werden, während die Ausbeute von **46** signifikant sank. Am günstigsten erwies sich jedoch die Durchführung der Reaktion unter dielektrischem Erhitzen. Die Ausbeuten bei einer Reaktionsdauer von 30 min bei 120 °C waren noch unbefriedigend (Eintrag 4), konnten jedoch auf eine Gesamtausbeute von 84 % an **46** und **47**

gesteigert werden, wenn die Reaktionsdauer nur 20 min bei einer Temperatur von 140 °C betrug (Eintrag 5). Weitere Variationen der Reaktionszeit und Temperatur konnten den Trend bestätigen, dass eine Erhöhung beider Parameter zu einer verstärkten Bildung von Dinitril **47** (Einträge 7 und 8) und zu einer Hemmung der Bildung von **46** führt. Weiterhin konnte durch den Vergleich von konventionellem und dielektrischem Erhitzen bei gleicher Reaktionstemperatur und -dauer (Einträge 3 und 6) gezeigt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unter Mikrowellenbestrahlung signifikant größer ist. Bei der Abwesenheit von Palladium und des Liganden dppf kommt es zu keiner Produktbildung (Eintrag 8), was die Schlussfolgerung nahe legt, dass die Oxidative Addition der Bromphenothiazine einen palladiumvermittelten Elementarschritt der Reaktion darstellt und nicht mittels des Kaliumhexacyanoferrat-Komplexes ausgeführt werden kann.

Tabelle 3.6: Reaktionsbedingungen zur Optimierung der Synthese von **47**.<sup>a</sup>

Eintrag	Methode	Temperatur	Zeit	Ausbeute <b>47</b> <sup>b</sup>	Ausbeute <b>46</b> <sup>b</sup>
1	Ölbad	120 °C	16 h	35 %	24 %
2	Ölbad	150 °C	2 d	39 %	15 %
3	Ölbad	160 °C	1 h	< 1 %	< 1 %
4	Mikrowelle	120 °C	30 min	25 %	6 %
5	Mikrowelle	140 °C	20 min	42 %	42 %
6	Mikrowelle	160 °C	1 h	34 %	11 %
7	Mikrowelle	180 °C	30 min	34 %	9 %
8 <sup>c</sup>	Mikrowelle	160 °C	1 h	0 %	0 %

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: 1 Äquiv. **45**, 0.5 Äquiv.  $K_4[Fe(CN)_6]$ , 2 Äquiv.  $Na_2CO_3$ , 0.2 mol%  $Pd(OAc)_2$ , 0.4 mol% dppf, NMP. <sup>b</sup> Ausbeuten an isolierten Produkten nach chromatographischer Reinigung. <sup>c</sup> Durchführung ohne Palladium/dppf-Katalysator.

Die dargestellten Cyanophenothiazine **35**, **36** sowie **40-42** und **46-47** konnten zu den primären Aminen **48-53** reduziert werden. So wurde die Reduktion von Nitril **35** zum Amin **48** mit Lithiumaluminiumhydrid in trockenem Diethylether durchgeführt (Abb. 3.85). Hierbei wurde das Reduktionsmittel in Ether vorgelegt und das Nitril **35** durch Extraktion aus einer Soxhlehülse kontinuierlich der Reaktionslösung zugeführt. Nach der Beendigung der Extraktion nach drei Tagen konnte das Ammoniumsalz **48** durch die Zugabe von wenig konzentrierter, wässriger Salzsäure zur etherischen Lösung des freienamins in moderater



Ausbeute als farbloser Feststoff isoliert werden. Die schlechte Löslichkeit der Cyanoverbindung **35** in Ether ist wohl für den Ausbeuteverlust verantwortlich.

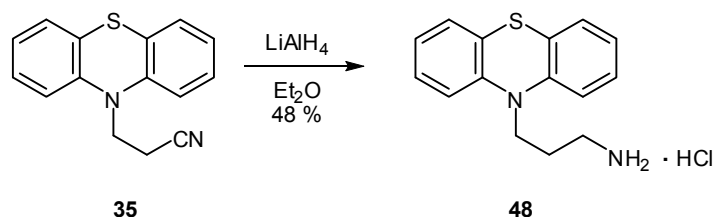


Abb. 3.85: Synthese von 3-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)propylammoniumchlorid (**48**).

Die Darstellung der primären Amine **49-53** gelang mittels der gleichen Methode (Abb. 3.86). Hierzu wurden die cyanosubstituierten Substrate in trockenem Diethylether gelöst und langsam zu einer siedenden Suspension von Lithiumaluminiumhydrid in Ether getropft. Hierbei wurden 2.3 Äquivalente des Reduktionsmittels pro Cyanogruppe verwendet. Nach Beenden der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 16 h lang bei 40 °C gerührt und wässrig aufgearbeitet. Die erzielten Ausbeuten lagen im Bereich zwischen 40 und 94 %, wobei die moderate Ausbeute des Bisaminophenothiazins **53** auf die schlechte Löslichkeit des Nitrils **42** in Diethylether zurückzuführen ist.

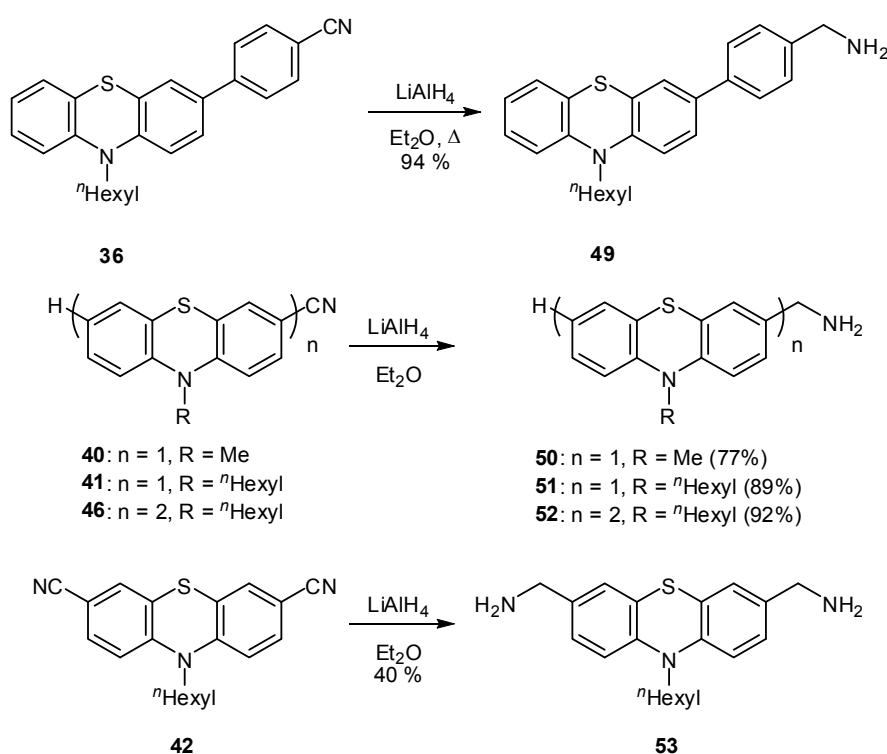


Abb. 3.86: Synthese der Amine **49-52** aus den Phenothiazinylnitril-Vorstufen.

Die schlechte Löslichkeit der Biscyanophenothiazinderivate **42** und **47** in Ethern wie Diethylether, THF oder 1,4-Dioxan führte bei der Reduktion lediglich zu moderaten (**53**) oder keinen Ausbeuten (**54**). Daher wurde bei der Reduktion der Dinitrilphenothiazindiade **47** eine

andere Variante der Transformation von Nitrilen zu primären Aminen nach *Watanabe* et al. angewendet.<sup>[172]</sup> Hierbei wurde vor allem die sehr gute Löslichkeit des Substrats in chlorierten Lösungsmitteln ausgenutzt. Unter Einsatz des kommerziell erhältlichen Tetra-*n*-butylammoniumborhydrids, das als Lösung in Methylenechlorid vorlag, gelang schließlich die Reduktion von **47** zu **54** in 83 % Ausbeute (Abb. 3.87).

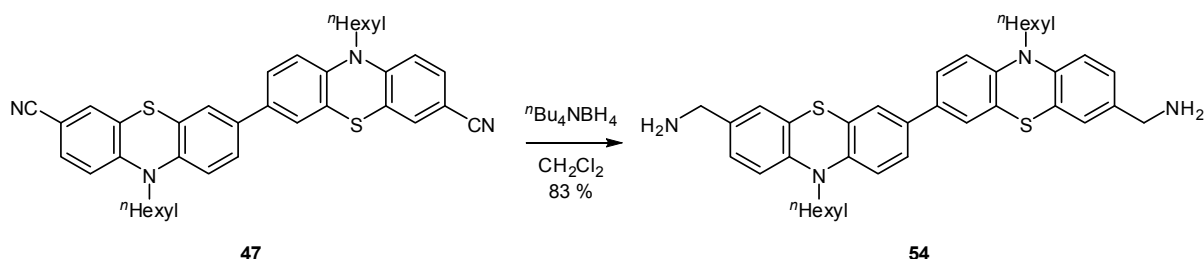


Abb. 3.87: Synthese des Bisamins **54** mittels Tetra-*n*-butylammoniumborhydrid in Methylenechlorid.

Die Strukturaufklärung der Cyanophenothiazine **35**, **36**, **39-44**, **46** und **47** sowie der Amine **48-54** erfolgte mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie sowie durch korrekte Elementaranalysen.

Für die Phenothiazinylnitrile **35**, **36**, **39-44**, **46** und **47** ist vor allem die chemische Verschiebung des Nitrilkohlenstoffs im Kohlenstoff-Kernresonanzspektrum charakteristisch. Die Signale dieser Kohlenstoffatome werden wie erwartet im Bereich zwischen  $\delta$  105-110 als quartäre Kerne beobachtet (Abb. 3.88).

Weiterhin ist die Verschiebung der  $\alpha$ -Methylengruppe des 3-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)propylammoniumchlorids (**48**) kennzeichnend. Das dazugehörige Signal findet sich hochfeldverschoben als Triplet mit der Kopplungskonstante von  $J = 7.0$  Hz im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von  $\delta$  4.23 und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta$  43.0.

In den NMR-Spektren der 3,7-Biscyano(oligo)phenothiazinen **42**, **44** und **47** wird die  $C_3$ -Symmetrie weiterhin durch halben Signalsatz deutlich. In den IR-Spektren ist die bei  $\tilde{\nu} = 2220\text{-}2250$   $\text{cm}^{-1}$  in Erscheinung tretende Schwingung der CN-Dreifachbindung charakteristisch für die Phenothiazinnitrile. In den Massenspektren der Cyanoverbindungen **35**, **36**, **39-44**, **46** und **47**, die bei den Derivaten mit Molekülmassen über 400 im  $\text{FAB}^+$ - oder MALDI-Modus aufgenommen wurden, treten die Molekülpeaks als Signale höchster Intensität auf. Weitere kennzeichnende Peaks lassen sich den Fragmentierungen  $\text{M}^+ - (\text{C}_6\text{H}_{13})_n$  als intensive Signale beobachten, die den Abspaltungen der vorhandenen *N*-Hexylgruppen zugeordnet werden können.

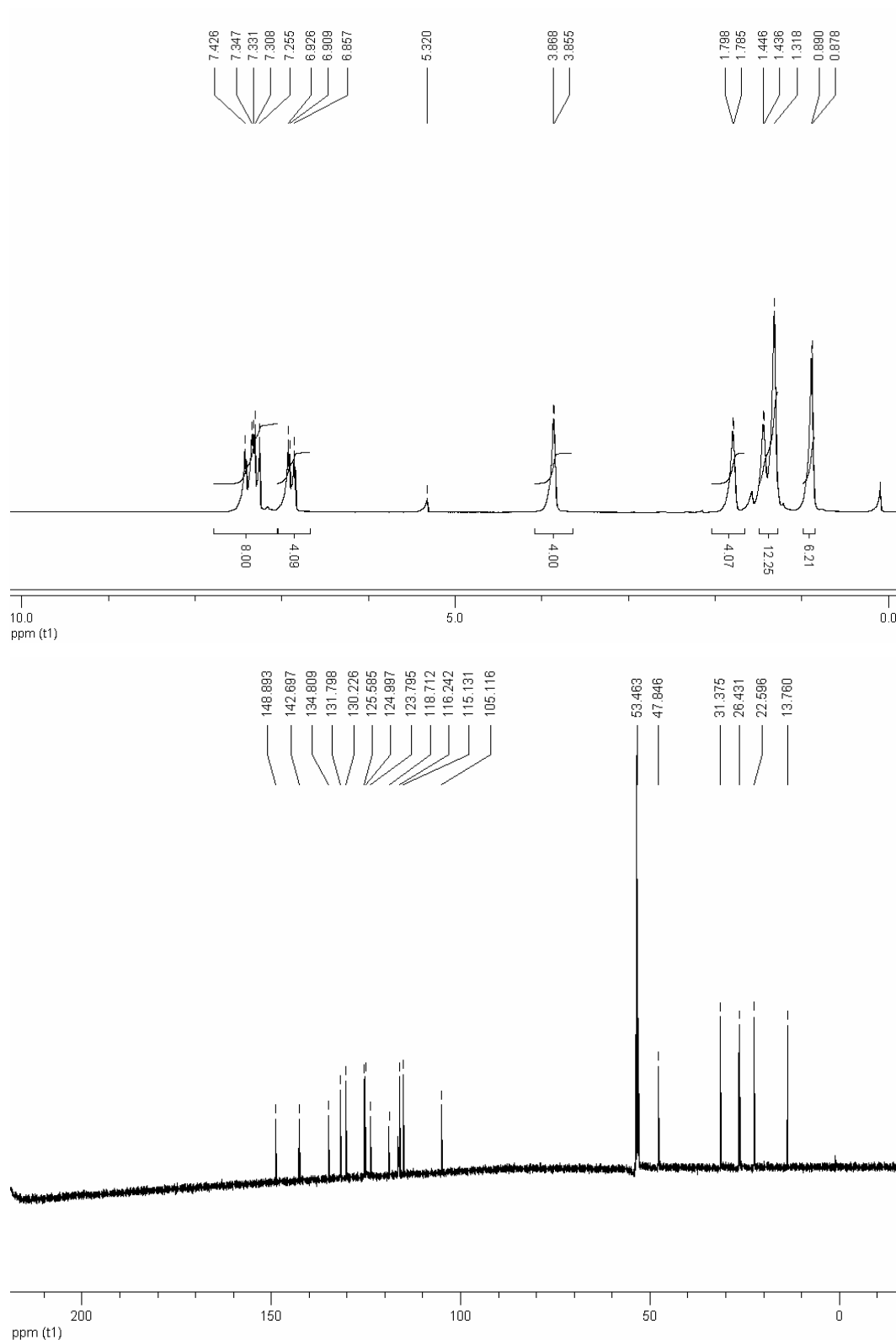


Abb. 3.88:  $^1\text{H}$ - (oben;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz, RT) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz, RT) von **47**.

Die elektronischen Eigenschaften der Cyano(oligo)phenothiazine und Phenothiazinylmethylamine wurden mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie sowie mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Zusätzlich wurden DFT-Rechnungen zu den Phenothiazinylnitrilen

durchgeführt,<sup>[168]</sup> die mit den gemessenen Daten verglichen werden sollten. Die ausgewählten elektronischen Eigenschaften sind in Tab. 3.7 zusammengestellt.

Tabelle 3.7: Daten der UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie sowie Cyclovoltammetrie der Verbindungen **40-44**, und **46-54**.<sup>a</sup>

Verbindung	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm]	Stokes-Shift [cm <sup>-1</sup> ]	$\phi^b$ [%]	$E_{1/2}^{0/+1}$ [mV]	$E_{1/2}^{+1/+2}$ [mV]	$E_{1/2}^{+2/+3}$ [mV]
<b>40</b>	267, <b>336</b>	<b>475</b> , 505 (sh.)	8600	-	-	-	-
<b>41</b>	268, <b>340</b>	<b>474</b> , 491 (sh.)	8300	11	952	-	-
<b>42</b>	277, 335, <b>366</b>	<b>479</b> , 507 (sh.)	6400	19	1179	-	-
<b>43</b>	282, 328, <b>376</b>	<b>474</b> , 491 (sh.)	5800	27	631	781	1012
<b>44</b>	281, 333, <b>377</b>	<b>474</b> , 491 (sh.)	5800	22	656	981	1030
<b>46</b>	279, 324, <b>375</b>	<b>481</b> , 507 (sh.)	5800	25	711	1040	-
<b>47</b>	281, 333, <b>376</b>	<b>481</b> , 510 (sh.)	5900	18	936	1098	-
<b>49</b>	272, <b>354</b>	517	8900	-	1290	-	-
<b>51</b>	260, <b>314</b>	-	-	-	743	-	-
<b>52</b>	260, <b>316</b>	502	11700	-	739	-	-
<b>53</b>	270, 284, <b>325</b>	<b>460</b> , 485 (sh.)	9000	13	634	853	-
<b>54</b>	288, 327, <b>370</b> <sup>c</sup>	<b>470</b> , 504 (sh.) <sup>c</sup>	5700	-	628	845	-

<sup>a</sup> Aufgenommen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>b</sup> Quantenausbeuten wurden mit Coumarin-1 als Standard gemessen. <sup>c</sup> Aufgenommen in DMSO.

Die Cyanophenothiazine **40-44** und **46-47** weisen in den Absorptionsspektren die charakteristischen Banden von Phenothiazinen bei ca. 275 und 330 nm auf. Weiterhin ist bei den cyanierten Phenothiazindiaden und -triaten eine weitere Absorptionsbande geringerer Intensität bei 370 nm zu finden, die vom HOMO-LUMO-Übergang herrührt.<sup>[90]</sup> Bei allen Nitrilen **40-44** und **46-47** ist eine intensive, blau-grüne Tageslichtfluoreszenz zu beobachten. Die Form der Emissionsspektren ist ebenfalls in allen Derivaten sehr ähnlich. Das Emissionsmaximum ist zwischen 474 und 481 nm zu finden, daneben weisen die Spektren noch eine deutliche Schulter zwischen 491 und 510 nm auf (Abb. 3.89).<sup>[173]</sup> Die Phenothiazinylnitrile zeigen hohe Stokes-Verschiebungen zwischen 5800 und 8600 cm<sup>-1</sup>, was mit einer beträchtlichen Geometrieänderung beim Übergang vom Grund- in den angeregten Zustand zu erklären ist.<sup>[90]</sup> Weiterhin ist die Emission der Cyanoverbindungen durch hohe Quantenausbeuten zwischen 11 (Monomer **41**) und 27 % (Triade **43**) gekennzeichnet, was mit Messungen mit Coumarin-1 in Ethanol als Standard quantifiziert werden konnte. Hierbei

scheint die 3-Cyanophenothiazin-Einheit in den Molekülen der dominante Fluorophor zu sein und somit ist auch die starke Emission darauf zurückzuführen.

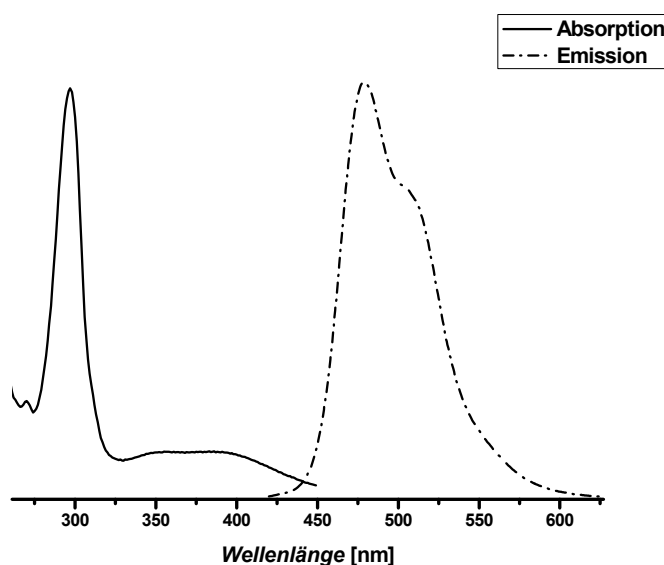


Abb. 3.89: Normiertes Absorptions- und Emissionsspektrum von **42**.

Die monomeren Phenothiazinylamine weisen nur eine äußerst schwache (**49**, **52**) oder gar keine (**51**) Fluoreszenz auf. Hingegen ist bei den methylaminosubstituierten Phenothiazindiaden **53** und **54** eine deutliche Fluoreszenz zu beobachten, die auf die Konjugation zwischen den beiden Phenothiazin-Einheiten zurückzuführen ist. Bei den Diaden ist das Emissionsmaximum bei 460 (**53**) bzw. 470 nm (**54**) angesiedelt, weiterhin ist eine ausgeprägte Schulter bei 485 (**53**) bzw. 504 nm (**54**) zu beobachten. Auch bei den Aminen sind große Stokes-Verschiebungen zwischen 5700 und 9000  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten, wobei für die Diade **53** eine Quantenausbeute von 13 % gemessen werden konnte.

Die Cyclovoltammogramme der Cyanophenothiazine **41-44** und **46-47** weisen reversible Redoxprozesse im anodischen Bereich auf, deren Anzahl die der konjugierten Phenothiazin-Einheiten entspricht (Abb. 3.90). Aufgrund des stark elektronenziehenden Charakters der Nitrilgruppen sind die Oxidationspotentiale der Monocyanoverbindungen **41**, **43** und **46** signifikant anodisch verschoben. So findet man das Redoxpotential des 3-Cyanophenothiazins **41** bei  $E_{1/2}^{0/+1} = 952$  mV. Das stellt eine beträchtliche anodische Verschiebung von 224 mV gegenüber *N*-Hexylphenothiazin<sup>[130,131,132b]</sup> **14** ( $E_{1/2} = 728$  mV) dar. Die biscyano-substituierten (Oligo)Phenothiazine **42**, **44** und **47** sind hingegen noch schwerer zu oxidieren, da deren Halbstufenpotential noch stärker anodisch verschoben ist. Beispielsweise beträgt der Unterschied in den Oxidationspotentialen zwischen 3-Cyanophenothiazin **41** und 3,7-Dicyanophenothiazin **42** mehr als 220 mV. Vergleicht man die Phenothiazindiaden **46** und **47** miteinander, kann ganz deutlich das erste Oxidationspotential von **46** der elektronenreicheren,

nicht funktionalisierten Phenothiazineinheit zugeordnet werden. Die Differenz der jeweils ersten Oxidationspotentiale zwischen **46** und **47** beträgt ebenfalls mehr als 220 mV. Dieses Verhalten kann ebenfalls bei den Phenothiazintriaden **43** und **44** beim Vergleich der zweiten Halbstufenpotentiale festgestellt werden ( $E_{1/2}^{+1/+2} = 781$  mV (**43**);  $E_{1/2}^{+1/+2} = 981$  mV (**44**)).

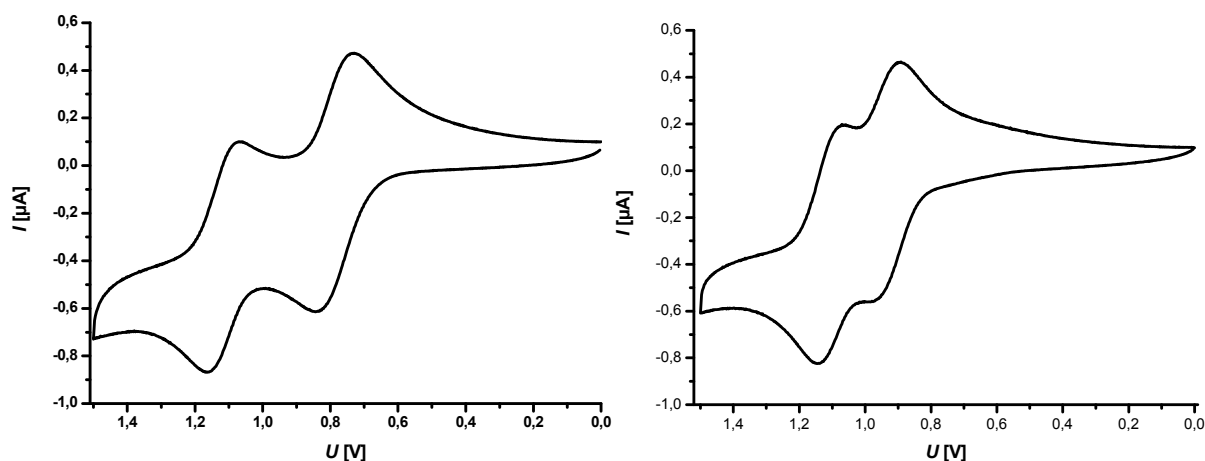


Abb. 3.90: Cyclovoltammogramme der Phenothiazindiaden **46** (links) und **47** (rechts) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 20 °C,  $\nu = 100$  mV/s, Leitsalz:  ${}^n\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{PF}_6^-$ , Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode).

Die Amine **51-54** weisen ebenfalls reversible Redoxprozesse im Cyclovoltammogramm auf, deren Potentiale gegenüber den Nitrilen erwartungsgemäß kathodisch verschoben sind. Die Werte der reversiblen Erstoxidation von **51** und **52** betragen um 740 mV und liegen damit im Bereich der Oxidation von *N*-Hexylphenothiazin **14**. So liegen auch die Werte der ersten beiden Oxidationspotentiale der aminosubstituierten Diaden **53** ( $E_{1/2}^{0/+1} = 634$  mV;  $E_{1/2}^{+1/+2} = 853$  mV) und **54** ( $E_{1/2}^{0/+1} = 628$  mV;  $E_{1/2}^{+1/+2} = 845$  mV) im Bereich der nicht funktionalisierten Phenothiazindiade **2** ( $E_{1/2}^{0/+1} = 642$ ;  $E_{1/2}^{+1/+2} = 788$ ). Hieraus lässt sich folgern, dass die Methylaminosubstituenten nur einen geringen Einfluss auf die elektronische Situation der Phenothiazineinheiten der Verbindungen **51-54** ausüben.

Mittels DFT-Rechnungen auf hohem Niveau (B3LYP/6-31+G\*\*) wurden die HOMO-LUMO-Abstände ( $\Delta_{\text{HOMO-LUMO th.}}$ ) ermittelt<sup>[168]</sup> und mit den erhaltenen Energien aus den Absorptionsspektren ( $\Delta_{\text{HOMO-LUMO ex.}}$ ) der Nitrile **41-44** und **46-47** verglichen (Tab. 3.8). Die theoretisch ermittelten Werte liegen für alle untersuchten Moleküle zwischen 0.04 und 0.4 eV oberhalb der experimentellen Bandlückenenergien. Dennoch lässt sich beim Vergleich beider Werte eine Tendenz beobachten. Die HOMO-LUMO-Abstände sind bei den monomeren Phenothiazinylnitrilen **41** und **42** deutlich größer als bei den entsprechenden Diaden sowie und Triaden. Weiterhin liegen die LUMO-Energien der untersuchten Cyano(oligo)phenothiazine nahe zusammen zwischen -1.66 bis -1.93 eV. So kann auch hier die Schlussfolgerung

gemacht werden, dass die untersuchten optischen Eigenschaften auf die 3-Cyanophenothiazin-Einheit zurückzuführen sind, auf der ebenfalls das jeweilige Dipolmoment der Verbindungen lokalisiert ist.

Tabelle 3.8: HOMO-LUMO-Abstände der Phenothiazinylnitrile **41-44** und **46-47**.<sup>a,b</sup>

Verbindung	$\Delta_{\text{HOMO-LUMO th.}}$ [eV]	$\Delta_{\text{HOMO-LUMO ex.}}$ [eV]	Verbindung	$\Delta_{\text{HOMO-LUMO th.}}$ [eV]	$\Delta_{\text{HOMO-LUMO ex.}}$ [eV]
<b>41</b>	3.918	3.647	<b>42</b>	3.810	3.388
<b>43</b>	3.347	3.298	<b>44</b>	3.456	3.289
<b>46</b>	3.456	3.306	<b>47</b>	3.565	3.298

<sup>a</sup> Die Hexylgruppen wurden zur Vereinfachung durch Ethylgruppen ersetzt. <sup>b</sup> DFT-Rechnungen mit B3LYP-Funktional und 6-31+G\*\* als Basissatz.

Des Weiteren wurde die Gestalt der HOMO- und LUMO-Grenzorbitale der Verbindungen **41-44** und **46-47** berechnet.<sup>[168]</sup> Wie bei vorher beschriebenen Rechnungen wurden die *N*-Hexyl- durch Ethylsubstituenten ersetzt um Rechenkapazität beim Auffinden des globalen Energieminimums bei der Strukturoptimierung einzusparen. Wie zu erwarten ist bei der asymmetrischen Diade **46** und Triade **47** (Abb. 3.91) die Elektronendichte des LUMOs hauptsächlich auf den Cyanophenothiazin-Einheiten lokalisiert, während das HOMO auf den restlichen Phenothiazinfragmenten zu finden ist. Hingegen ist bei den symmetrischen Derivaten eine gleichmäßige Verteilung der Grenzorbitalkoeffizienten zu beobachten.

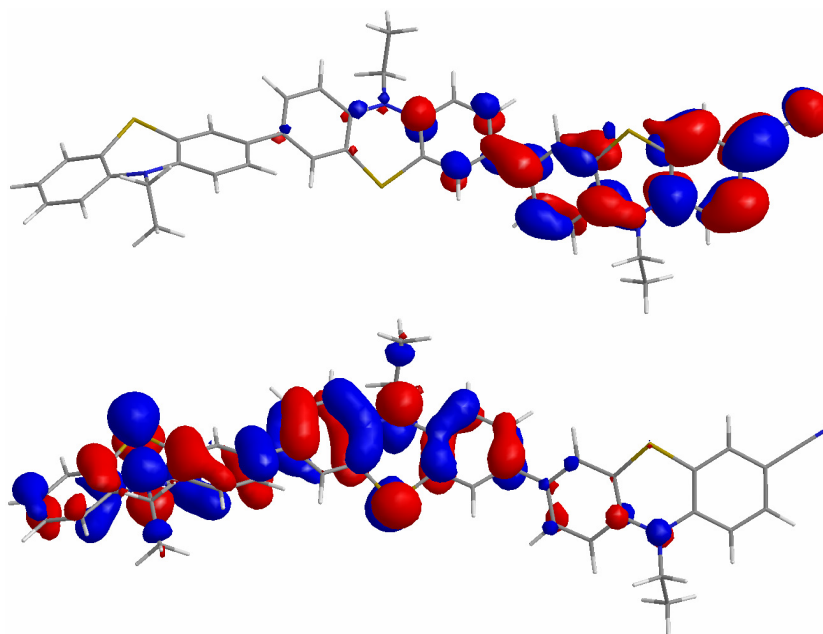


Abb. 3.91: Berechnete Grenzorbitale von **46**: LUMO (oben) und HOMO (unten).

## 3.2.5 Phenothiazinylharnstoffe

Die Phenothiazinylamine werden in Form von Ammoniumsalzen und nach Umsetzung mit Isocyanaten als Harnstoffe zur Funktionalisierung von Silicaphasen verwendet. Da die Charakterisierung und Interpretation von Eigenschaften wie Redoxverhalten, Fluoreszenz und Aggregation in den Hybridmaterialien sehr komplex ist, sind gut zu untersuchende, kleine Moleküle als Vergleichssubstanzen wünschenswert. Um einen Vergleich mit den Phenothiazinverbindungen anstellen zu können, die schließlich in das mesoporöse Silica eingebracht werden sollen, wurden die phenothiazinyl-substituierten Harnstoffe **55** und **56** sowie das Phenothiazinylcarbammat **57** synthetisiert. Die Synthese der Harnstoffe **55** und **56** ging hierbei von den Aminen **48** bzw. **51** aus, die mit Phenylisocyanat in Methylenchlorid umgesetzt wurden (Abb. 3.92). Das Reaktionsgemisch wurde erst 24 h lang bei 40 °C, dann 48 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer kurzen Aufarbeitungsprozedur wurden die Harnstoffe in 65 (**55**) bzw. 80 % (**56**) Ausbeute erhalten.

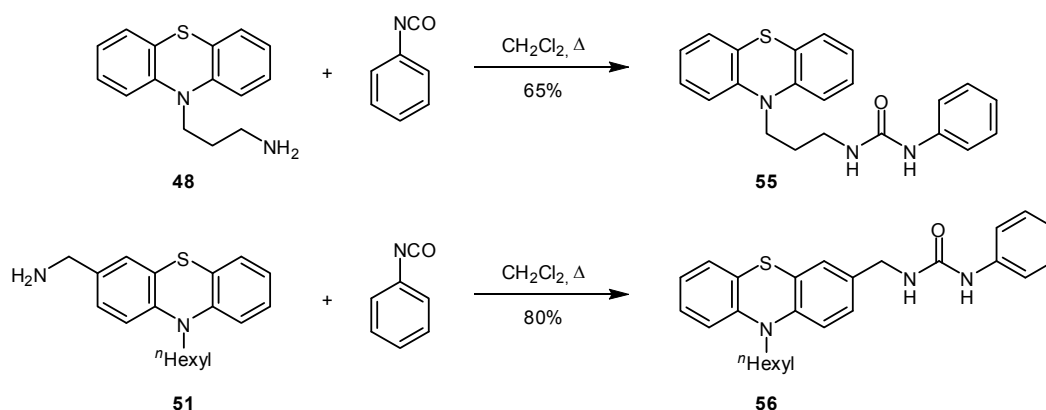


Abb. 3.92: Darstellung der Phenothiazinylharnstoffe **55** und **56**.

Die Synthese des Carbamats **57** erfolgte analog zu den oben beschriebenen Carbamat-synthesen. Der Phenothiazinylalkohol **24** wurde in wenig trockenem 1,4-Dioxan gelöst und nach der Zugabe von einem Äquivalent an Phenylisocyanat und katalytischen Mengen an DBTL wurde das Reaktionsgemisch 16 h lang bei 70 °C gerührt. Das Carbamat **57** konnte in quantitativer Ausbeute in Form eines gelben, zähflüssigen Öls erhalten werden (Abb. 3.93).

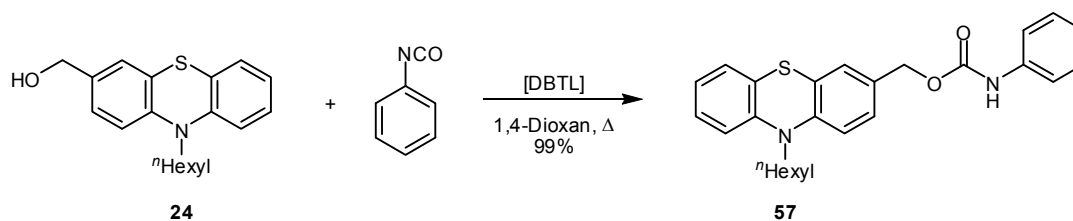


Abb. 3.93: Synthese des phenothiazinylsubstituierten Carbamats **57**.



Die Strukturen der Phenothiazinderivate **55-57** konnten mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR sowie Massenspektrometrie aufgeklärt werden. In den Kernresonanzspektren sind die Signale der charakteristischen  $\alpha$ -ständigen Methylengruppen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei den Harnstoffen zwischen  $\delta$  3.93 (**55**) und  $\delta$  4.19 (**56**), beim Carbamat **57** bei  $\delta$  5.06 zu sehen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum finden sich die Signale bei  $\delta$  45.2 (**55**) und  $\delta$  42.8 (**56**) sowie bei  $\delta$  65.9 (**57**). Die breiten Signale der N-H-Gruppen werden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum im Bereich von  $\delta$  6.82 (Ph-NH-CO) sowie bei  $\delta$  7.64 ( $\text{CH}_2\text{-NH-CO}$ ) beobachtet, was typische Werte für stickstoffgebundene Protonen in chlorierten Lösungsmitteln sind.<sup>[174]</sup> Weiterhin sind die Verschiebungen der Carbonylkohlenstoffkerne in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **55-57** charakteristisch. Während diese bei den Harnstoffen **55** und **56** bei  $\delta$  155.6 erscheinen, ist das Signal des Carbamats **57** bei  $\delta$  152.9 zu beobachten. In den Massenspektren von **55-57** ist der Molekülpeak als intensivstes Signal zu finden. Weitere Signale resultieren aus Fragmenten nach Verlust der PhNHCO- (**56**) bzw. PhNCO<sub>2</sub>-Gruppe (**57**). Die Carbonylstreckschwingungen sind als typische Absorptionen in den IR-Spektren der Verbindungen **55-57** zu nennen. Diese sind bei  $\tilde{\nu} = 1640\text{ cm}^{-1}$  (**55, 56**) sowie bei  $\tilde{\nu} = 1730\text{ cm}^{-1}$  (**57**) zu beobachten.

Die elektrochemischen Eigenschaften von Harnstoff **56** und Carbamat **57** wurden cyclovoltammetrisch untersucht (Tab. 3.9). Weiterhin wurden die elektronischen Eigenschaften der von *Z. Zhou* bereitgestellten<sup>[45]</sup> triethoxysilylsubstituierten Harnstoffe **58-60** (Abb. 3.94) mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie sowie mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.9 zusammengestellt.

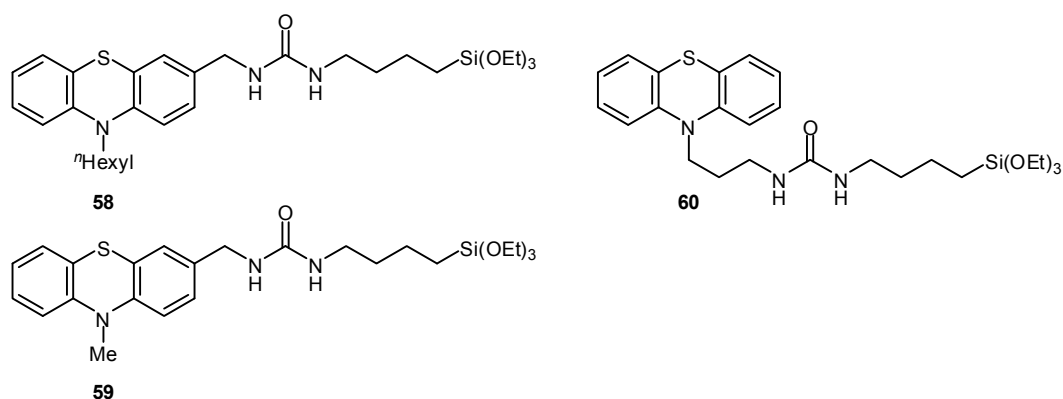


Abb. 3.94: Untersuchte Phenothiazinylharnstoffe **58-60**.

Tabelle 3.9: Daten der UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie sowie Cyclovoltammetrie der Verbindungen **56-60**.<sup>a</sup>

Verbindung	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm]	Stokes-Shift [cm <sup>-1</sup> ]	$E_{1/2}^{0/+1}$ [mV]
<b>56</b>	269, 313	-	-	663
<b>57</b>	262, 312	-	-	693
<b>58</b>	260, <b>314</b>	459	10000	669
<b>59</b>	256, <b>307</b>	430 (sh.), <b>448</b>	10200	702
<b>60</b>	257, <b>310</b>	<b>449</b> , 511 (sh.)	10000	690

<sup>a</sup> Aufgenommen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Die Absorptionsspektren der untersuchten Phenothiazinylharnstoffe und -carbamate **56-60** weisen die für monomere Phenothiazine typischen intensiven Banden bei 260 nm und 310 nm auf. Während sich bei Harnstoff **56** und Carbamat **57** praktisch keine Fluoreszenz nachweisen ließ, konnte eine schwache Emission im blauen Bereich bei den triethoxysilylsubstituierten Harnstoffen **58-60** detektiert werden. Bemerkenswert ist die Struktur der Emissionsspektren von **59** und **60**, da diese über eine hypsochrom zum Emissionsmaximum liegende Schulter bei 430 nm (**59**) bzw. bathochrom zum Emissionsmaximum liegende Schulter bei 511 nm (**60**) aufweisen. Die Stokes-Verschiebungen der Derivate **58-60** weisen einen beträchtlichen Wert von 10000 cm<sup>-1</sup> auf, was auf eine große Molekülgeometrieänderung beim Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand zurückzuführen ist.<sup>[90]</sup>

In den Cyclovoltammogrammen der Phenothiazinmonomere **56-60** wird nur jeweils ein vollständig reversibler Oxidationsvorgang im anodischen Bereich beobachtet. Die Oxidationspotentiale der phenylsubstituierten Phenothiazinderivate **56** und **57** betragen 663 mV bzw. 693 mV, und liegen damit im Bereich der (triethoxysilyl)propylsubstituierten Harnstoffe **58-60** mit Oxidationspotentialen zwischen 669 mV und 702 mV. Der Unterschied zwischen den Werten von **58** und **59** ist durch die Kettenlänge des *N*-Alkylsubstituenten und den daraus resultierenden +*I*-Effekt zurückzuführen.<sup>[23a]</sup>

Des Weiteren wurde untersucht, ob eine Aggregation der Harnstoffe **55-56** sowie des Carbamats **57** im Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Konzentration auftritt, die über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen möglich sein sollte. Als Lösungsmittel wurden hierzu Methylenchlorid und Toluol gewählt. Hierbei konnte jedoch bei keiner der drei Substanzen eine konzentrationsabhängige Änderung im Spektrum beobachtet werden. In Abb.

3.95 ist exemplarisch die Messung von Harnstoff **55** bei Konzentrationen zwischen  $5 \times 10^{-4}$  M und  $10^{-6}$  M dargestellt. Im Experiment konnte weder das Auftreten einer neuen Absorptionsbande noch eine energetische Verschiebung der vorhandenen Banden detektiert werden. Dies kann möglicherweise darauf zurückzuführen sein, dass eine intermolekulare Aggregation über *H*-Brückenbindungen nur bei höheren Konzentrationen möglich ist, oder die sterisch anspruchsvollen Phenyl- und 3-Methylphenothiazin-Substituenten eine Aggregation erschweren.

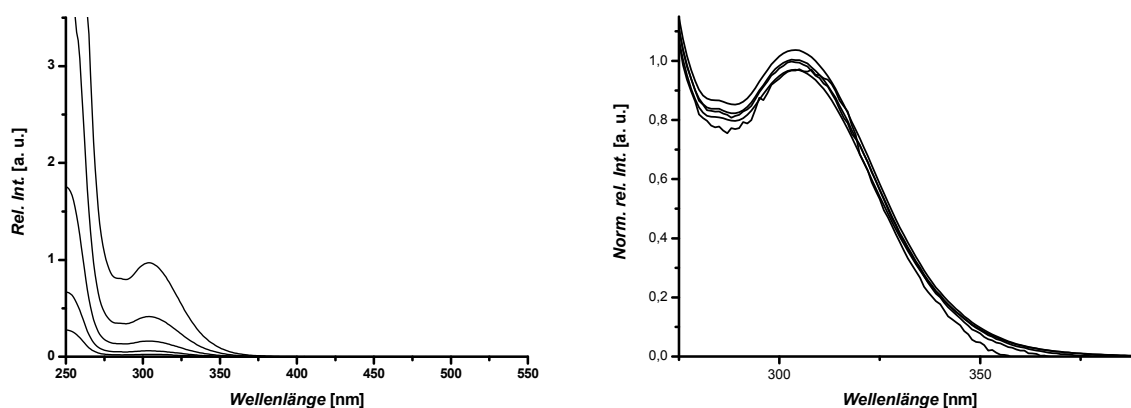


Abb. 3.95: Konzentrationsabhängige Absorptionsspektren von Harnstoff **55** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

### 3.2.6 Trialkoxysilylfunktionalisierte Phenothiazinyl-Triazole

Die kupferkatalysierte Variante der *1,3-dipolaren Cycloaddition* nach *Huisgen* konnte schließlich als dritte Route zu trialkoxysilylsubstituierten Phenothiazinen etabliert werden. Diese Transformation, die in der Literatur<sup>[175]</sup> häufig als „*Click-Reaktion*“ oder „*Click-Chemistry*“ bezeichnet wird, ist eine sehr effiziente und atomökonomische Verknüpfung zweier Synthesebausteine. Hierbei wird in der Regel ein aromatisches oder aliphatisches Azid mit einem durch Cu(I) aktivierten, terminalen Alkin zur Reaktion gebracht (Abb. 3.96). Das Produkt ist je nach Reaktionsbedingungen ein heterocyclisches 1,4- oder 1,5-Triazol, wobei das 1,4-Regioisomer meist als alleiniges Produkt gebildet wird.

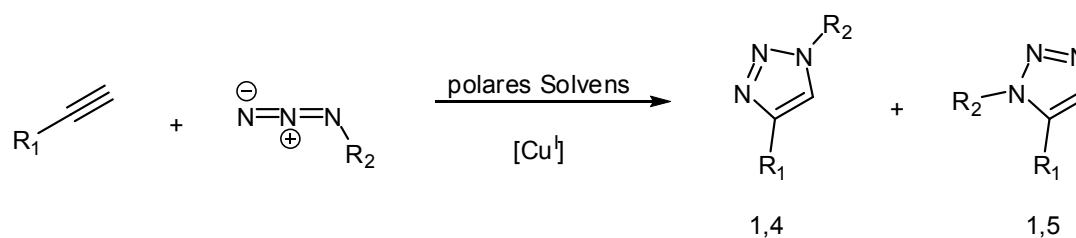


Abb. 3.96: *Click-Reaktion* von terminalen Alkinen mit Aziden unter Kupferkatalyse.

Die Synthese der Phenothiazinylalkin-Substrate für die Cycloadditionsreaktionen erfolgte unter den von *Krämer* und *Müller* optimierten Bedingungen.<sup>[23a,b]</sup> Beispielsweise konnten die Alkine **61** und **62** in einer *Sonogashira*-Kreuzkupplungsreaktion dargestellt werden (Abb. 3.97). Hierzu wurde monobromiertes Phenothiazin **4** bzw. die dibromierte Diade **45** unter Palladium- und Kupferkatalyse mit Trimethylsilylacetylen umgesetzt und durch anschließende Entschützung wurden die terminalen Alkine **61** bzw. **62** erhalten. Bei der Synthese von **62** konnte ebenfalls die monoalkinylierte Phenothiazindiade **63** aus der Reaktionslösung in 10 % Ausbeute isoliert werden.

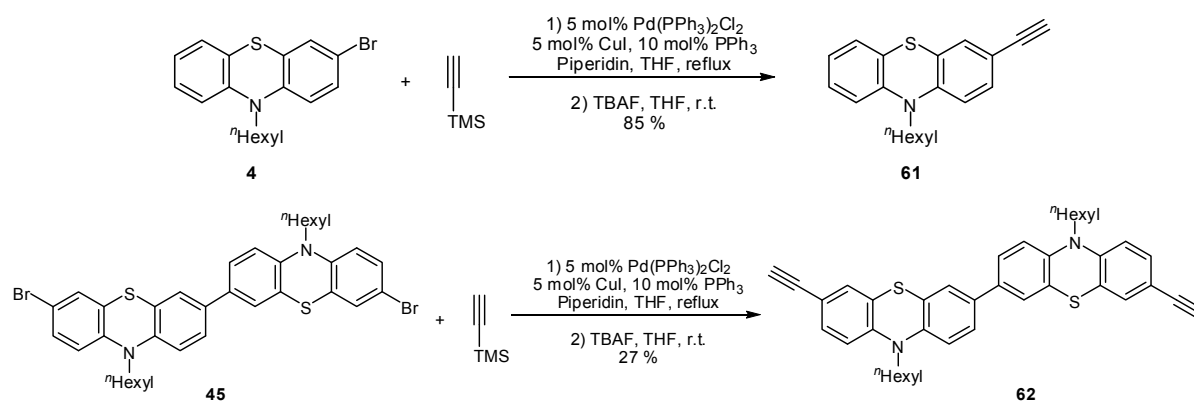


Abb. 3.97: Synthese der Phenothiazinyl-Alkine **61** und **62**.

Die für die „Click-Chemistry“ erforderlichen 3-(Trialkoxysilyl)propylazide **64** und **65** wurden über ein literaturbekanntes Verfahren aus dem jeweiligen Chlorid bzw. Iodid dargestellt (Abb. 3.98).<sup>[145]</sup> Hierbei wurden die trialkoxysilylsubstituierten Halogenalkane in Butanon mit einem zehnfachen Überschuss an Natriumazid und katalytischen Mengen an Tetrabutylammoniumiodid (im Fall des Chlorids) zur Reaktion gebracht. Nach dem Abfiltrieren und Entfernen des Lösungsmittels muss das Edukt (im Fall von **64**) bzw. das Produkt (im Fall von **65**) aus dem Halogen- und Azidalkan-Gemisch destillativ entfernt werden. Da Azide eine explosive Substanzklasse sind, ist höchste Vorsicht bei der Vakuumdestillation geboten! Es sollten nur kleine Mengen auf einmal destilliert werden, außerdem sollte die Ölbadtemperatur 70 °C auf keinen Fall übersteigen! So konnten das triethoxy- **64** und das trimethoxysilylsubstituierte Propylazid **65** in mittleren bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden.

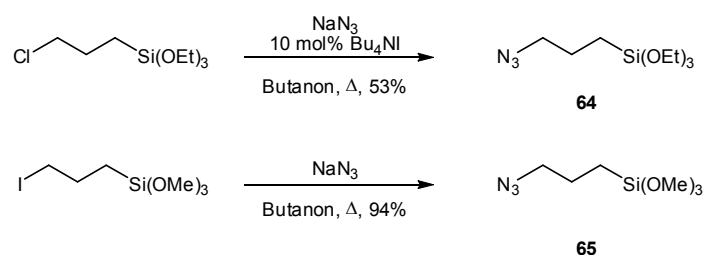


Abb. 3.98: Synthese der Propylazide **64** und **65**.

Um die „Click-Reaktion“ von Phenothiazinylalkinen mit Aziden zu optimieren, wurde die Reaktion unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt (Abb. 3.99, Tab. 3.10). Als Substrate wurden das *N*-Methylphenothiazinylalkin **66** sowie die Azide **64** und **67** verwendet. Weiterhin wurden verschiedene Lösungsmittel und Kupfersalze teilweise in Kombination mit Redox-Additiven eingesetzt. Während die Reaktion unter *Sharpless*-Bedingungen<sup>[175a]</sup> in einem 1:1-Gemisch aus THF und Wasser nur befriedigende Ausbeuten lieferte (Eintrag 1), konnte das Produkt bei der Durchführung in trockenem DMF in etwas höheren Ausbeuten erhalten werden (Eintrag 2). Die Reaktion unter Mikrowellenbestrahlung (Eintrag 3) lieferte zwar eine sehr gute Ausbeute an Triazol, jedoch wurde hierbei ein Gemisch aus 1,4- und 1,5-Isomer erhalten. Das beste Ergebnis hinsichtlich Ausbeute und Selektivität konnte erzielt werden, wenn Kupfer(I)iodid ohne Additive in trockenem DMF als Lösungsmittel eingesetzt wurde (Eintrag 5).

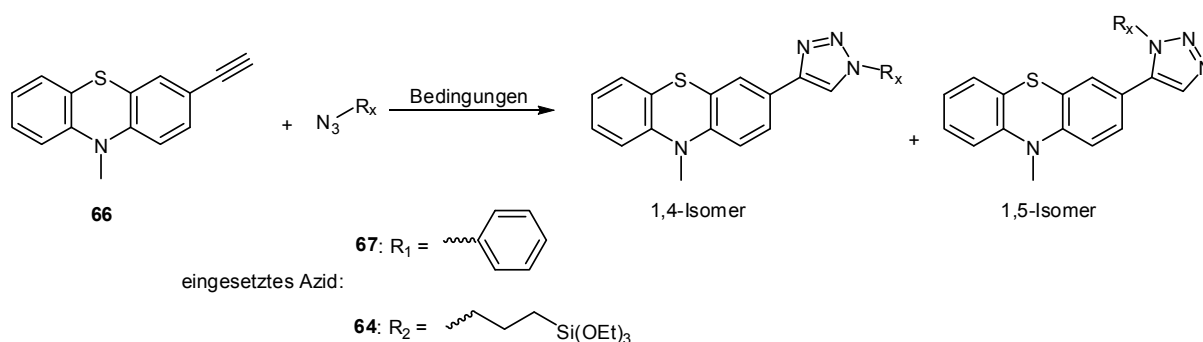


Abb. 3.99: „Click-Reaktion“ von Phenothiazin-Alkin **66** unter verschiedenen Bedingungen.

Tabelle 3.10: Bedingungen zur Optimierung der „Click-Reaktion“.

Eintrag	Azid	Lösemittel	Temp. [°C]	Rkt.-Dauer [h]	Cu-Quelle	Additiv	Ausbeute [%]
1	<b>67</b>	THF/H <sub>2</sub> O 1:1	50	64	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Natrium- ascorbat	36
2	<b>67</b>	DMF/H <sub>2</sub> O 1:1	RT	64	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Natrium- ascorbat	42
3	<b>64</b>	DMF	90 (MW)	1	CuI	Ph <sub>2</sub> POEt	85
4	<b>67</b>	DMF	RT	12	CuI	-	59
5	<b>64</b>	DMF	RT	12	CuI	-	95

Mittels optimierter Reaktionsbedingungen (Tab. 3.10; Eintrag 4) konnten die Phenothiazinylalkine **61-63**, **66** und **68-69** mit dem Azid **64** bzw. **65** zu den Triazolen **70-75** in sehr guten bis hervorragenden Ausbeuten umgesetzt werden (Abb. 3.100). Hierbei konnte bei allen Reaktionen ein gemeinsames, sehr interessantes Phänomen beobachtet werden: Beim Beginn der Reaktion bilden die Edukte (Phenothiazinylalkin, Azid und Kupferiodid-Katalysator) in DMF eine Suspension. Mit fortschreitender Reaktionsdauer klart die trübe Mischung immer weiter auf und nach Rühren über Nacht ist eine homogene Lösung entstanden, anscheinend ein Anzeichen für die vollständige Umsetzung der Reaktionspartner. Nachdem 12 h lang bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde die Reaktionslösung über eine kurze Celitefritte filtriert und mit Methylenechlorid gewaschen. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel konnten die 1,4-Triazole **70-75** ohne weitere Reinigung erhalten werden.

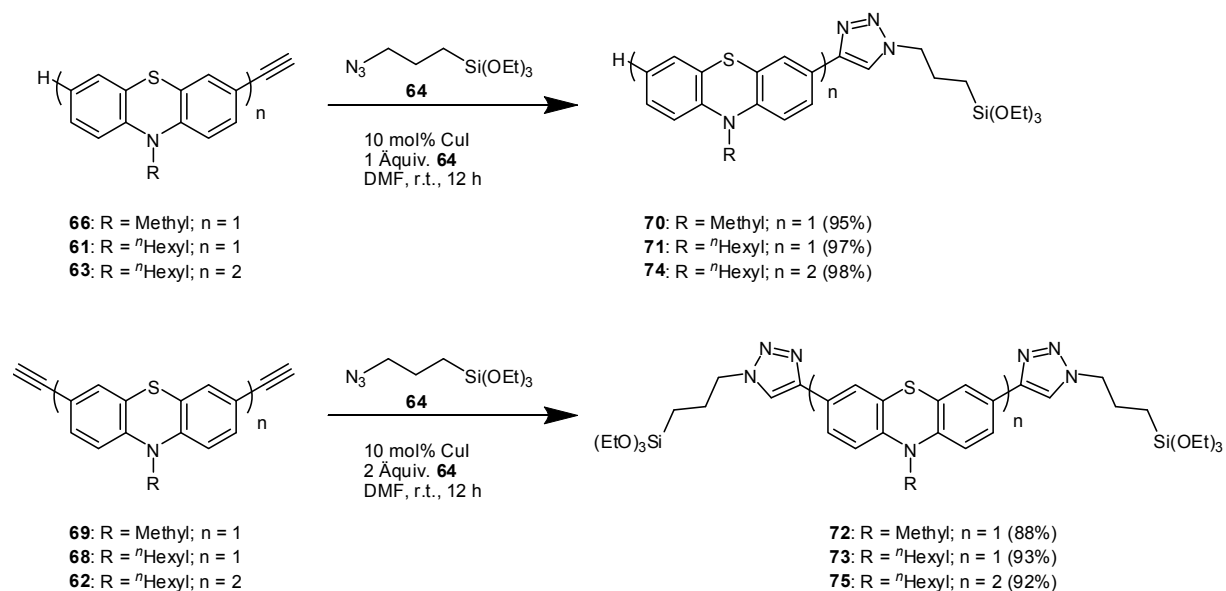


Abb. 3.100: „Click-Reaktion“ von Phenothiazinylalkinen zu trialkoxysilylsubstituierten 1,4-Triazolen **70-75**.

Weiterhin konnte in den Optimierungsversuchen das 1,4-Triazol **76** in guter Ausbeute und Reinheit dargestellt werden (Abb. 3.101). Die Strukturaufklärung des Phenylderivats **76** gelang wie auch in den Fällen der übrigen Triazole **70-75** mittels Kernresonanz- und IR-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie und Verbrennungsanalysen.

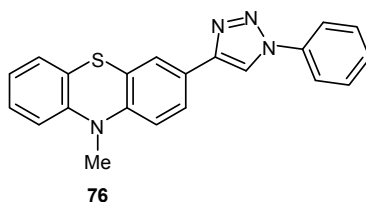


Abb. 3.101: Triazol **76**.

In Abb. 3.102 sind die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Triazols **70** dargestellt. Für die vorgestellten Triazole **70-75** sind vor allem die CH-Gruppe des Triazol-Rings und die Silylpropylkette charakteristisch. Die Resonanz der  $\text{CH}$ -Gruppe des Triazolrings wird als Singulett-Signal um  $\delta$  7.73 beobachtet. Die Signale der Ethoxygruppe sind bei  $\delta$  1.20 ( $\text{CH}_3$ ) und  $\delta$  3.80 ( $\text{CH}_2$ ) zu sehen, was erwartungsgemäß den Werten der triethoxysilylsubstituierten Carbamate entspricht. Die Si- $\text{CH}_2$ -Gruppe tritt bei  $\delta$  0.62 als Triplett in Resonanz. Als letztes charakteristisches Signal soll hier die Triazol- $N\text{-CH}_2$ -Gruppe besprochen werden, deren Signal bei  $\delta$  4.36 ebenfalls als Triplett zu beobachten ist. Durch den schwach elektronenziehenden Charakter des Triazol-Cyclus ist diese Methylengruppe merklich hochfeldverschoben.

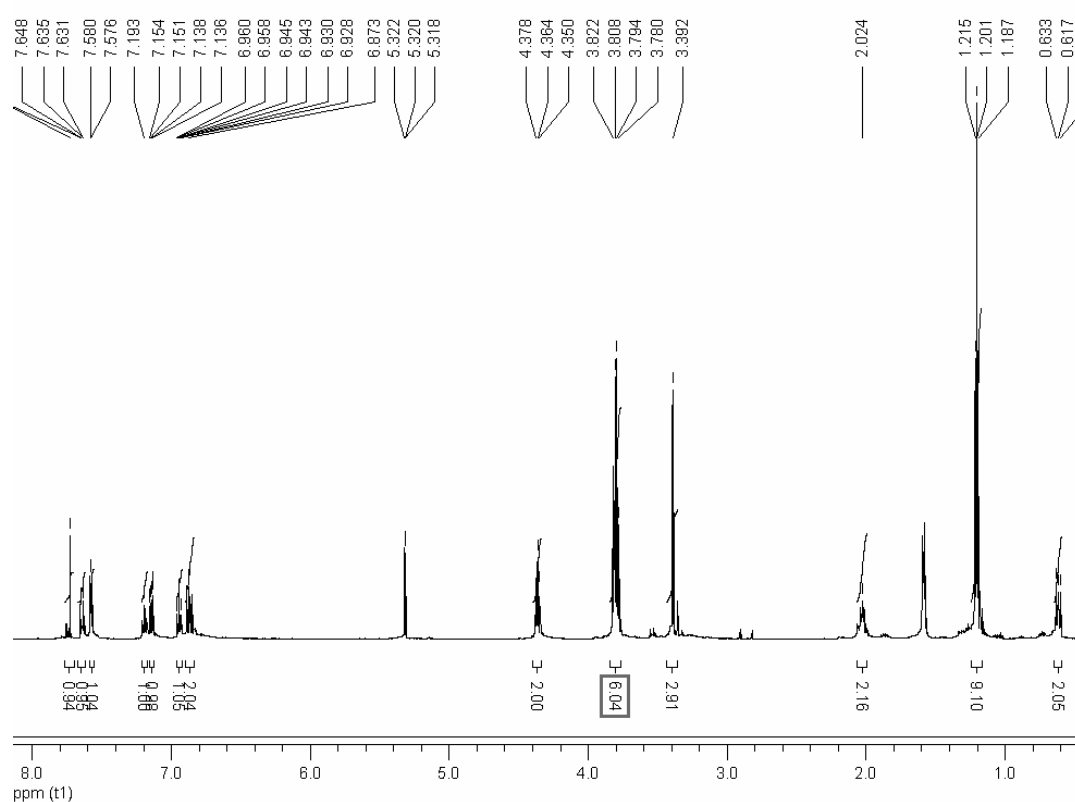


Abb. 3.102:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Triazol **70** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz, RT).

Das Signal der  $N\text{-CH}_2$ -Gruppe im Kohlenstoff-Resonanzspektrum tritt bei  $\delta$  58.1 in Erscheinung (Abb. 3.103). Hingegen ist die zum Silizium  $\alpha$ -ständige Methylengruppe erwartungsgemäß tieffeldverschoben. Ihr Signal ist bei  $\delta$  7.1 zu beobachten. Die Signale der drei Ethoxygruppen sind bei  $\delta$  17.8 ( $\text{Si-O-CH}_2\text{-CH}_3$ ) bzw. bei  $\delta$  58.1 ( $\text{Si-O-CH}_2\text{-CH}_3$ ) als intensive Signale zu finden.

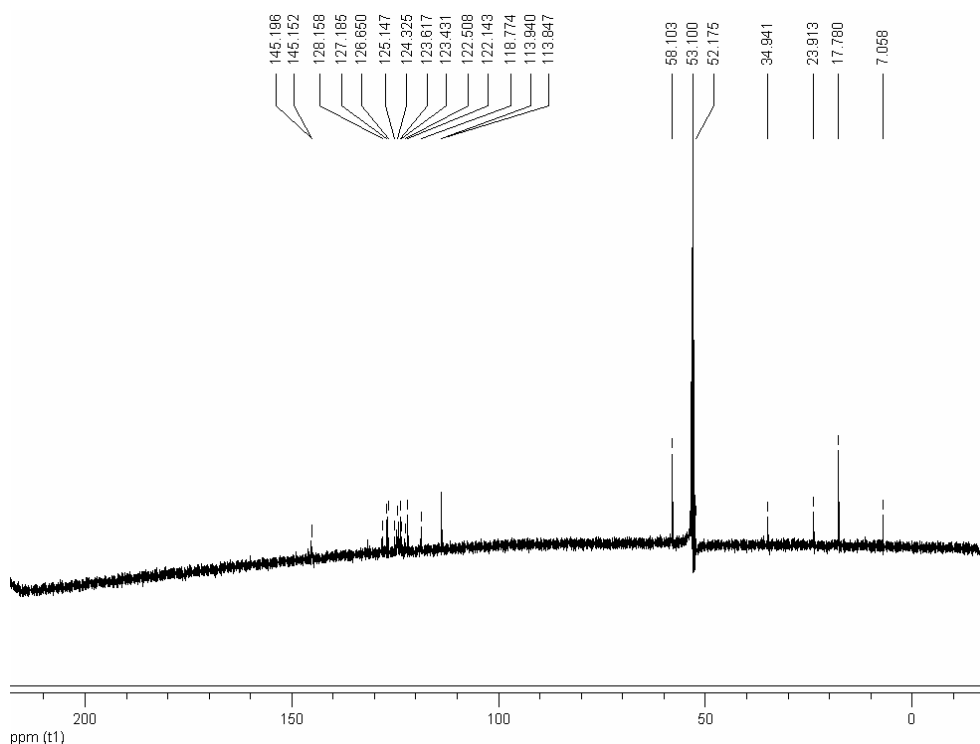


Abb. 3.103:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Triazol **70** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz, RT).

Zur Aufklärung und Zuordnung der möglichen 1,4- und 1,5-Regioisomere der synthetisierten Triazole **70-76** wurden  $^1\text{H}$ -NOESY-NMR-Experimente durchgeführt. Als untersuchende Proben wurden hierbei repräsentativ die Triazole **70** und **76** gewählt. Das Ziel der Experimente war es durch einen Kontakt im NOESY-Spektrum zwischen der CH-Gruppe des Triazols  $\text{H}^1$  und der *N*-Methylengruppe der aliphatischen Seitenkette  $\text{H}^2$  zu zeigen, dass das 1,4-Regioisomer **70A** vorlag. Wäre ein Fehlen dieses Kontaktes und stattdessen ein Kontakt zwischen  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^3$  zu beobachten, wäre dies ein starkes Argument für die Existenz des 1,5-Triazolisolomers **70B** (Abb. 3.104).

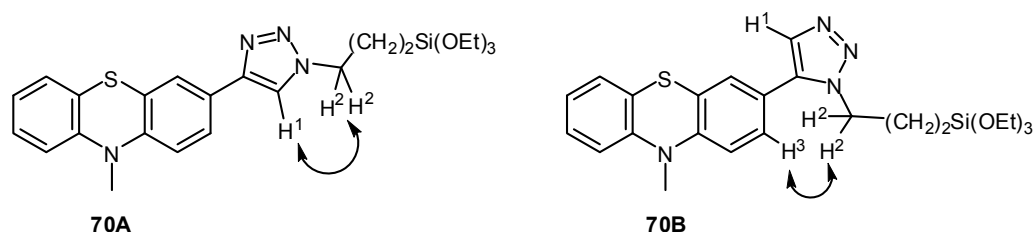


Abb. 3.104: Mögliche NOESY-Kontakte der beiden Regioisomere des Triazols **70**.

Im NOESY-Experiment konnte der Kontakt zwischen den Protonen  $\text{H}^1$  ( $\delta$  7.73) und  $\text{H}^2$  ( $\delta$  4.36) beobachtet werden (Abb. 3.105), was die Bildung des 1,4-Regioisomers von **70** beweist. Im Fall eines Isomerengemisches von **70A** und **70B** sollten für das Proton  $\text{H}^1$  zwei unterschiedliche Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu beobachten sein. Durch den Umstand,



dass für das Proton  $H^1$  lediglich nur ein Signal gefunden wird, ist davon auszugehen, dass ausschließlich **70A** als einziges Isomer bei der Synthese gebildet wurde. Die gleichen Befunde konnten in den Untersuchungen von **76** gemacht werden.

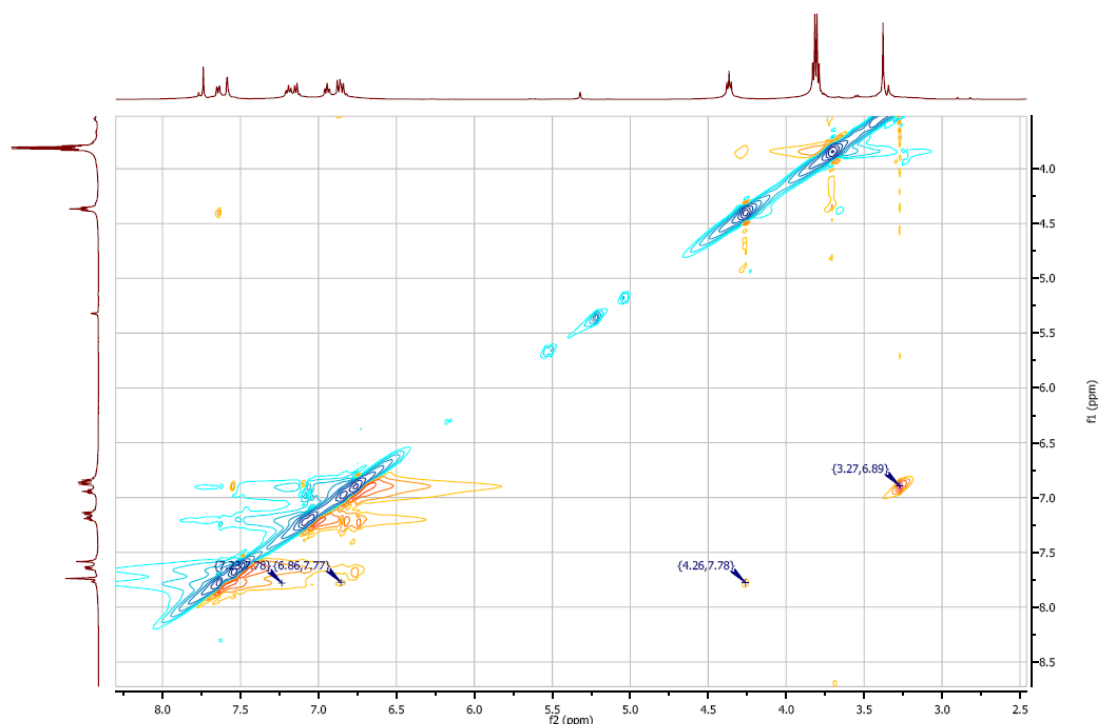


Abb. 3.105: Ausschnitt aus dem  $^1H$ -NOESY-NMR-Spektrum von Triazol **70** ( $CD_2Cl_2$ , 500 MHz, RT).

Die elektronischen Eigenschaften der Phenothiazin-Triazole **70-76** wurden mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie sowie durch Cyclovoltammetrie untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.11 zusammengefasst.

Tabelle 3.11: Daten der UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie sowie Cyclovoltammetrie der Triazole **70-76**.<sup>a</sup>

Verbindung	$\lambda_{\max,abs}$ [nm]	$\lambda_{\max,em}$ [nm]	Stokes-Shift [ $cm^{-1}$ ]	$E_{1/2}^{0/+1}$ [mV] [mV]	$E_{1/2}^{+1/+2}$ [mV] [mV]
<b>70</b>	266, <b>319</b>	<b>446</b> , 469 (sh.)	8900	746	-
<b>71</b>	268, <b>318</b>	450	9200	722	-
<b>72</b>	276, <b>334</b>	459	8100	733	-
<b>73</b>	276, <b>335</b>	<b>460</b> , 484 (sh.)	8100	699	-
<b>74</b>	278, 328, <b>367</b>	<b>470</b> , 505 (sh.)	6000	645	791
<b>75</b>	278, <b>336</b>	<b>469</b> , 506 (sh.)	5700	648	816
<b>76</b>	268, <b>317</b>	449	9300	761	-

<sup>a</sup> Aufgenommen in  $CH_2Cl_2$ .

Die Phenothiazinyltriazole **70**, **71** und **76** und -bistriazole **72** und **73** weisen ein sehr ähnliches Absorptions- und Emissionsverhalten im UV/Vis-Bereich auf. Die Absorptionsmaxima sind bei den für Phenothiazine typischen Wellenlängen um 270 und um 318 (**70**, **71**, **76**) bzw. um 330 nm (**72**, **73**) zu beobachten. Aufgrund des energetisch herabgesetzten HOMO-LUMO-Abstandes bei **72** und **73** lässt sich erkennen, dass bei diesen Derivaten eine größere  $\pi$ -Konjugationslänge vorliegt als bei den Monotriazolen **70**, **71** und **76**. Die Wellenlängen der Emissionsmaxima sind im blauen Bereich des Spektrums angesiedelt, wobei die Emission der Triazole **70**, **71** und **76** um 450 nm beträgt. Die Emissionsmaxima der Bistriazole **72** und **73** sind hingegen um  $480\text{ cm}^{-1}$  geringfügig bathochrom verschoben und erscheinen bei 460 nm. Auffallend ist zudem noch, dass bei allen Phenothiazinyl-Triazolen sehr hohe Stokes-Verschiebungen zwischen  $8100$  und  $9300\text{ cm}^{-1}$  zu finden sind. Dies kann zum einen mit einer Änderung der *butterfly*-Struktur des Phenothiazins im Grundzustand zur Planarisierung im angeregten Zustand,<sup>[90]</sup> zum anderen mit der Verdrillung des Triazolrings gegenüber dem Phenothiazin erklärt werden. Die triazolylsubstituierten Phenothiazindiaden **74** und **75** weisen im Absorptionsspektrum ein ähnliches Verhalten auf. Ihre Emissionsmaxima sind hingegen noch weiter zu größeren Wellenlängen hin verschoben und erscheinen um 470 nm. Des Weiteren kann im Fluoreszenzspektrum von **74** und **75** eine ausgeprägte Schulter bei 505-506 nm beobachtet werden.

Vergleicht man die Oxidationspotentiale der Phenothiazinyl-Triazole untereinander, so lässt sich feststellen, dass erwartungsgemäß die *N*-methylsubstituierten Derivate **70** und **72** ein höheres Oxidationspotential aufweisen als die *N*-Hexylanaloga **71** und **73**. Dies kann durch den größeren *+I*-Effekt der Hexylgruppe erklärt werden. Weiterhin beobachtet man, dass das Redoxpotential der Bis(triazolyl)phenothiazine **72** und **73** kathodisch verschoben sind im Vergleich zu den Monotriazolen **70** und **71**. Die kathodische Verschiebung ist zwar nicht besonders stark ausgeprägt - sie beträgt zwischen 24 und 34 mV - jedoch ist dieser Trend bei allen untersuchten Triazolen zu beobachten. Dies lässt auf einen schwach elektronenschiebenden Charakter des Triazol-Heterocyclus schließen. Ebenso wie bei den Phenothiazin-Monomeren gemachten Beobachtungen finden sich die kathodisch verschobenen Oxidationspotentiale der triazolsubstituierten Phenothiazindiaden **74** und **75** bei  $E_{1/2}^{0/+1} = 645\text{ mV}$  und  $E_{1/2}^{+1/+2} = 791\text{ mV}$ , im Fall des Bistriazols **75** bei  $E_{1/2}^{0/+1} = 648\text{ mV}$  und  $E_{1/2}^{+1/+2} = 816\text{ mV}$  wieder. Erwartungsgemäß ist die Erstoxidation kathodisch verschoben. Die ersten beiden Oxidationspotentiale von **74** und **75** unterscheiden sich nur gering voneinander, was wiederum andeutet, dass die Triazolsubstituenten nur einen schwachen elektronischen Einfluss auf die Phenothiazinkerne ausüben.

## 3.2.7 Funktionalisierung von mesoporösen Kieselgelen mit Trialkoxysilylphenothiazinen

In Zusammenarbeit mit der Gruppe von *W. R. Thiel* an der Technischen Universität Kaiserslautern wurden die bereitgestellten Trialkoxysilylphenothiazine von *Z. Zhou* in mesoporöse Kieselgele eingebracht. Als Silicaphasen wurden MCM-41 und bei den Phenothiazintriaden SBA-15-Materialien verwendet. Mit den ersten vorliegenden Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass der Einbau von (Oligo)Phenothiazinylcarbamaten aufgrund der Labilität der Carbamatgruppe nur mittels *post-grafting*-Methode möglich ist. Hingegen konnten die chemisch robusteren Phenothiazinylharnstoffe und -triazole mittels Cokondensation zu geordneten Hybridmaterialien umgesetzt werden.<sup>[45]</sup>

Bislang wurden Synthese und Eigenschaften der anorganisch-organischen Hybridmaterialien **77** und **78** unter Verwendung der Phenothiazincarbamate **29** und **34** vollständig untersucht.<sup>[176]</sup> Die Funktionalisierung von MCM-41 mit **29** und **34** gelang in siedendem Toluol als Lösungsmittel.

Weiterhin konnten durch Zugabe von  $\text{NOBF}_4$  die tiefroten Radikalkationen **79** und **80** erzeugt werden (Abb. 3.106), die wochenlang bei Lagerung im Dunkeln oder unter Schutzgas stabil sind. Die Vorteile dieses Oxidationsreagens' sind vor allem, dass gasförmiges Stickstoffmonoxid als einziges Nebenprodukt anfällt und  $\text{BF}_4^-$  als schwach nucleophiles und schwach koordinierendes Gegenion zurückbleibt.

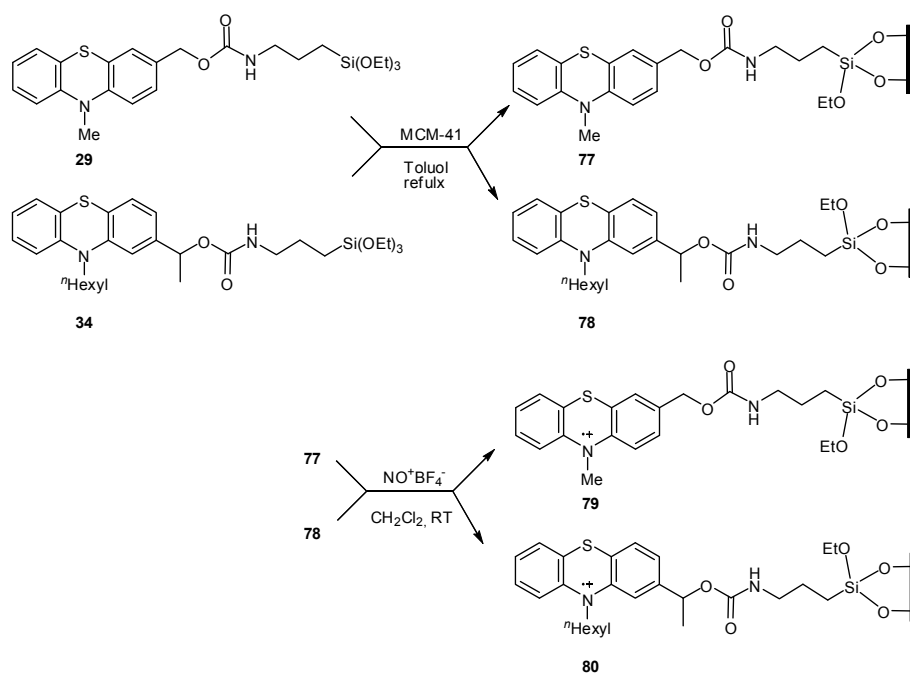


Abb. 3.106: Syntheschema der Hybridmaterialien **77-78** (oben) und deren Radikalkationen **79-80** (unten).

Die Hybridmaterialien **77-80** wurden mittels Pulverdiffraktometrie, BET-Isothermen, IR-Spektroskopie,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR, UV/Vis- sowie ESR-Spektroskopie charakterisiert. In Abb. 3.107 sind die Pulverdiffraktogramme von reinem MCM-41 sowie den Materialien **77** und **78** gezeigt. Für hexagonales MCM-41 sind vier Peaks zu beobachten, die den Reflektionen (100), (110), (200) und (210) zugeordnet werden können. Hingegen weisen die Pulverdiffraktogramme der ebenfalls hexagonal geordneten Materialien **77** und **78** nur drei Reflektionen auf, die durch den Vergleich mit MCM-41 den Reflektionen (100), (110) und (200) zugeordnet werden können. Die Intensität der Reflektivität sinkt hierbei mit zunehmender Beladung der Materialien.<sup>[177]</sup> Die kleinere Intensität der Reflektionen bei **77** gegenüber **78** lässt die Schlussfolgerung zu, dass das Material **77** einen größeren Anteil an Phenothiazinen in den Poren im Vergleich zu **78** enthält.

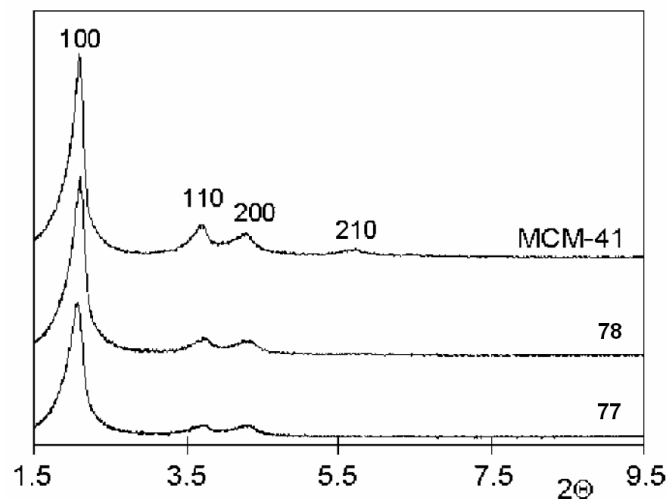


Abb. 3.107: Pulverdiffraktogramme von MCM-41 und der Hybridmaterialien **77-78**.

Die Stickstoff Adsorptions- und Desorptionsuntersuchungen von MCM-41 und **77-78** weisen einen ähnlichen Kurvenverlauf auf, was auf eine mesoporöse Struktur mit einer engen Porengrößenverteilung in **77** und **78** schließen lässt.<sup>[178]</sup> Durch die Verschiebung des relativen Drucks in den Spektren von **77** und **78** kann man folgern, dass die Porengrößen im Vergleich zu MCM-41 signifikant geringer sind, was auf den Einbau der Phenothiazine in Poren zurückzuführen ist. Aus diesen Untersuchungen konnten die spezifische Oberfläche, Porenverteilung und -größe ermittelt werden (Tab. 3.12).

Tabelle 3.12: Strukturparameter der Materialien MCM-41 und **77-78** aus Adsorptions- und Desorptionsuntersuchungen sowie deren Gehalt<sup>a</sup> an Phenothiazinen.

Material	BET Oberfläche [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	Poren- durchmesser [Å]	Gehalt an Phenothiazin <sup>a</sup>	
				[mmol g <sup>-1</sup> ]	[Gew.%]
MCM-41	1092	0.95	28.3	--	--
<b>77</b>	814	0.62	23.1	0.41	15.5
<b>78</b>	903	0.72	22.6	0.30	13.9

<sup>a</sup> Berechnet aus dem prozentualen Anteil von Stickstoff.

Wie bereits aus den Spektrum (Abb. 3.108) zu erkennen ist, sind die Werte für die BET Oberfläche, Porenvolumen und -durchmesser von **77** und **78** kleiner als im Fall von MCM-41. So betragen beispielsweise die Porengrößen bei den Hybridmaterialien **77-78** ca. 23 Å, was eine Differenz von 5 Å gegenüber den Poren von MCM-41 darstellt. Beachtenswert ist zudem, dass der Gehalt an Phenothiazinen bei Material **77** um 25 % höher ist als bei **78**, obwohl die Synthese unter gleichen Bedingungen mit denselben Mengen an organischem Material (**29** bzw. **34**) durchgeführt wurde. Aufgrund der sterisch anspruchsvolleren Hexylkette ist die Diffusion der organischen Substrate in die Poren des Materials erschwert.

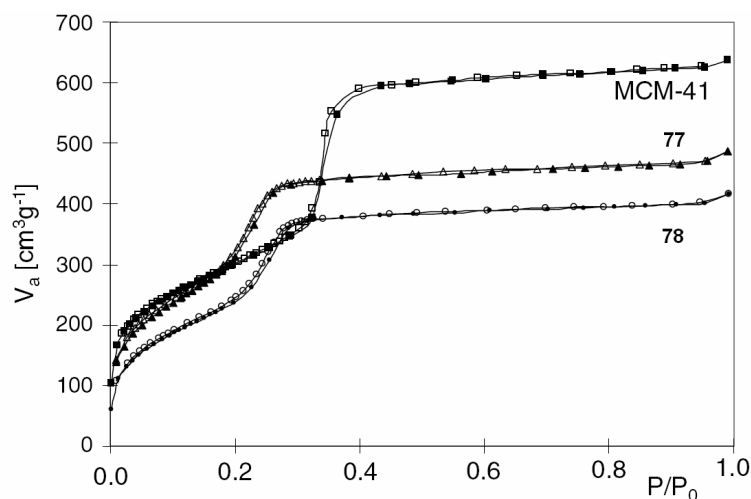


Abb. 3.108: N<sub>2</sub> Adsorption- und Desorption von MCM-41 und der Hybridmaterialien **77-78**.

Aus den Infrarotabsorptionsspektren von **77** und **78** lässt sich eindeutig schließen, dass die Materialien über organische Verbindungen in den Poren verfügen. Bei 1701 cm<sup>-1</sup> wird beispielsweise die C=O Streckschwingung der Carbamateinheit beobachtet. Des Weiteren sind bei 2700-3000 cm<sup>-1</sup> und um 1470 cm<sup>-1</sup> die Streck- bzw. Deformationsschwingungen der aliphatischen CH-Bindungen zu finden.

Als weiterer Beweis für den erfolgreichen Einbau von organischen Substraten in die Poren der Silicaphasen wurde  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR Spektroskopie herangezogen. Die Festkörper-Kohlenstoffresonanzspektren der Materialien **77** und **78** sind denen der Ausgangsverbindungen **29** und **34** sehr ähnlich. Es kann lediglich eine leichte Verschiebung des Signals der Carbamat-Carbonylgruppe bei  $\delta$  158 von **77** und **78** gegenüber **29** und **34** aufgrund von Wechselwirkungen der Carbonylgruppe mit Si-OH-Einheiten an der Oberfläche der Materialien beobachtet werden. In den  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR Spektren von **77** und **78** findet man im Vergleich zum reinen MCM-41 keine  $\text{Q}^2$ -Signale ( $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{OSi})_2$  um  $\delta$  -92) mehr, weiterhin eine verringerte Intensität der  $\text{Q}^3$ -Signale ( $\text{HOSi}(\text{OSi})_3$  um  $\delta$  -101) und eine starke Zunahme der Intensität der  $\text{Q}^4$ -Signale ( $\text{Si}(\text{OSi})_4$  um  $\delta$  -110),<sup>[179]</sup> was auf die Umsetzung der Si-OH-Gruppen in der Materialsynthese zurückzuführen ist.<sup>[180]</sup> Daneben können für die Hybridmaterialien drei weitere, breite und zum Teil überlagernde Signale bei  $\delta$  -49,  $\delta$  -58 und  $\delta$  -67 beobachtet werden. Diese lassen sich den Organosiloxanspezies  $\text{R-Si}(\text{HO})_2(\text{OSi})$  ( $\text{T}_1$ ),  $\text{RSi}(\text{HO})(\text{OSi})_2$  ( $\text{T}_2$ ) and  $\text{RSi}(\text{OSi})_3$  ( $\text{T}_3$ ) zuordnen.<sup>[181]</sup>

Die zu Radikalkationen oxidierten Materialien **79** und **80** ergeben intensiv dunkelrote Feststoffe, was typisch für Phenothiazin-Radikalkationen ist.<sup>[182]</sup> Die Silicaphasen **79** und **80** wurden mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie untersucht. Während die Hybridmaterialien **77** und **78** nur im UV-Bereich absorbieren (254 und 308 nm (**77**); 245 und 310 nm (**78**)) weisen die Spektren der oxidierten Materialien **79** und **78** eine weitere Bande in der UV-Region und eine neue Absorption um 518 nm auf (Abb. 3.109). Diese Bande ist sehr charakteristisch für Phenothiazin-Radikalkationen<sup>[183]</sup> und bestätigt die Existenz der oxidierten Phenothiazinspezies in den Silicaphasen.

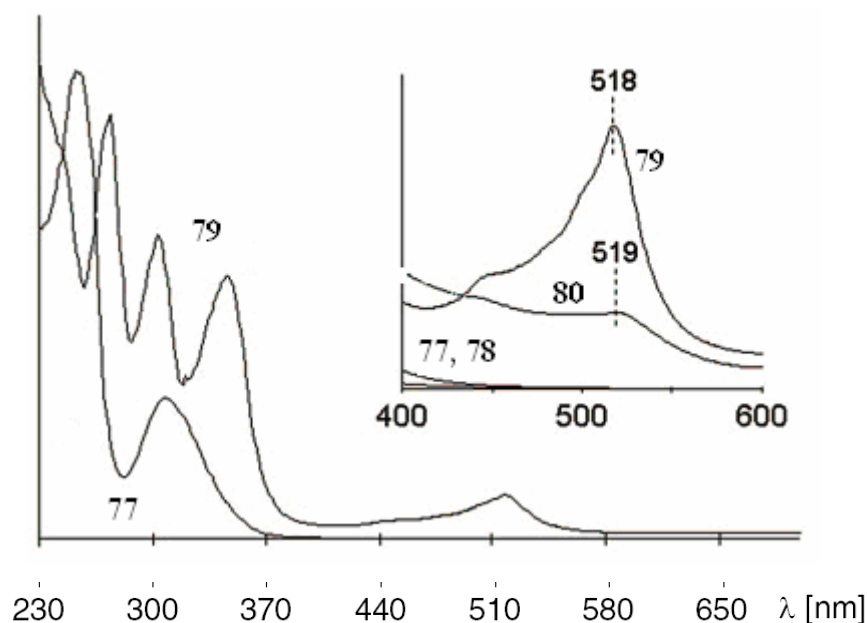


Abb. 3.109: UV/Vis-Absorptionsspektren von **77** und **79**; Ausschnitt aus den Spektren von **77-80** (oben rechts).

Die oxidierten Hybridmaterialien **79** und **80** wurden schließlich mittels ESR-Spektroskopie zehn Tage nach ihrer Synthese untersucht. Die hieraus erhaltenen Parameter ( $g = 2.007$ ;  $g_{||} = 2.001$ ,  $A_{||} = 18 \text{ G}$  (**80**)) sind ebenfalls typisch für Phenothiazin-Radikalkationen.<sup>[184]</sup> Das Spektrum weist hierbei keine perfekte Symmetrie auf, was auf anisotrope Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Spezies und der Porenoberfläche und/oder den Tetrafluoroboratanionen zurückzuführen ist.

### 3.2.8 Thiolierte (Oligo)Phenothiazine zur Modifikation von Au{111}-Oberflächen

Neben Silicamaterialien wurden auch Goldoberflächen mit (Oligo)Phenothiazinen funktionalisiert. Die kovalent an die Au{111}-Oberflächen gebundenen Phenothiazine wurden hinsichtlich ihrer Selbstorganisation bei der Chemisorption untersucht um Aussagen über Bedeckungsgrad und Schichtbildung der Phenothiazine treffen zu können.

Zur Chemisorption von (Oligo)Phenothiazinen auf definierten Goldoberflächen wurden Phenothiazinsubstrate mit Thioacetattermini, den sog. „Alligator-Clips“, dargestellt. Deren Synthese geht von den bromierten (Oligo)Phenothiazinen **4**, **6**, **7**, **37**, **39** und **81**<sup>[23b]</sup> aus. Sowohl bei den Phenothiazinmonomeren, als auch bei den -triaten gelang die Einführung der Thioacetatgruppe in 3-Position durch Brom-Lithium-Austausch bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  in absolutem THF, Abfangen des generierten Kohlenstoff-Nucleophils durch Zugabe von elementarem Schwefel und durch anschließendes Schützen der Thiofunktionalität mit Acetylchlorid (Abb. 3.110). Auf diese Weise konnten nach wässriger Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung die thiofunktionalisierten Phenothiazine **82-86** in reiner Form in mittleren bis guten Ausbeuten erhalten werden.

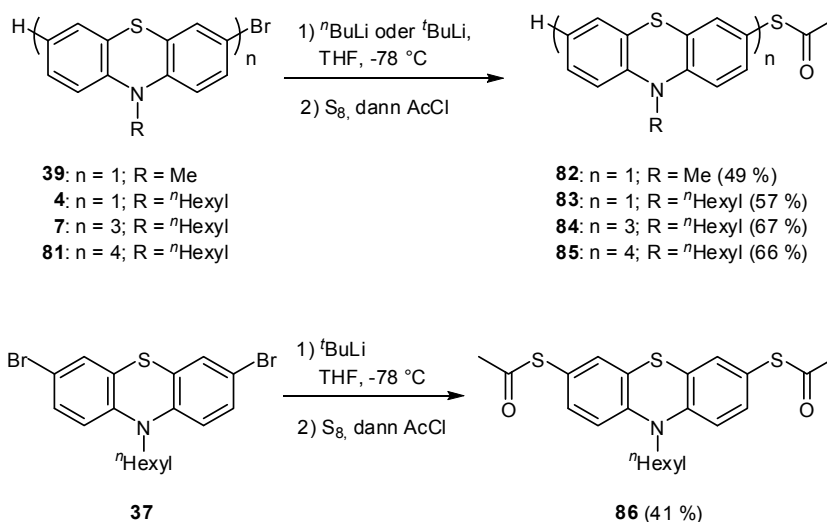


Abb. 3.110: Synthese der thiofunktionalisierten (Oligo)Phenothiazine **82-86**.

Die Synthese der thioacetatsubstituierten Phenothiazindiade **87** gelang nicht mit dieser Methode, was wahrscheinlich auf eine ungünstige Aggregation der Phenothiazin-Lithium-Spezies zurückzuführen ist. Die Darstellung von **87** gelang schließlich durch den Einsatz von Acetylchlorsulfan (**88**) statt Schwefel als Elektrophil (Abb. 3.111).<sup>[185]</sup> Hierbei wurde die bromierte Phenothiazindiade **6** in trockenem THF gelöst und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt, mit 2.3 Äquivalenten *tert*-Butyllithium einem Brom-Lithium-Austausch unterworfen und nach 5 Minuten mit Acetylchlorsulfan (**88**) zur Reaktion gebracht. Nach zweimaliger chromatographischer Reinigung wurde Thioacetat **87** in 15 % Ausbeute erhalten.

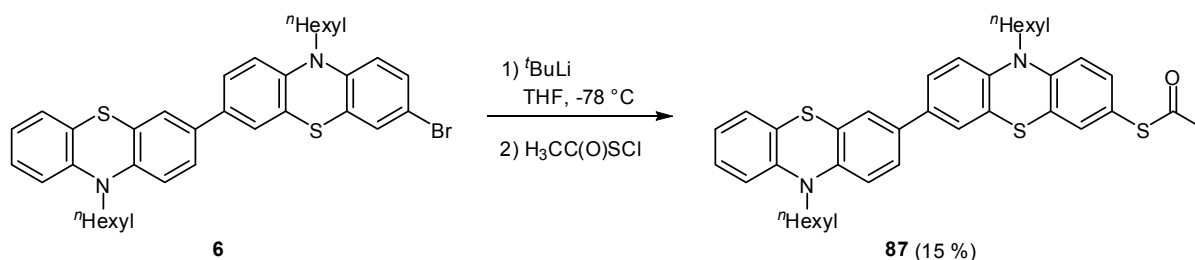


Abb. 3.111: Darstellung der thiofunktionalisierten Phenothiazindiade **87** aus dem Bromid **6**.

Weiterhin konnte durch eine palladiumkatalysierte *Sonogashira*-Kreuzkupplung das alkylierte *N*-Methylphenothiazin **66** mit 4-Iod-*S*-Acetylthiophenol **89** zum Thioacetat **90** in guter Ausbeute umgesetzt werden (Abb. 3.112). Die Reaktionsbedingungen der Kupplungsreaktion wurden mit DIPEA als Base und 3 d Rühren bei  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Ausschluss von Sauerstoff besonders mild gewählt um eine Spaltung der basenempfindlichen Thioacetatgruppe zu verhindern.<sup>[23a]</sup> Als Katalysator wurde der bewährte Palladiumkomplex  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  gewählt und nach chromatographischer Reinigung konnte das gewünschte Produkt **90** in mittlerer Ausbeute erhalten werden.

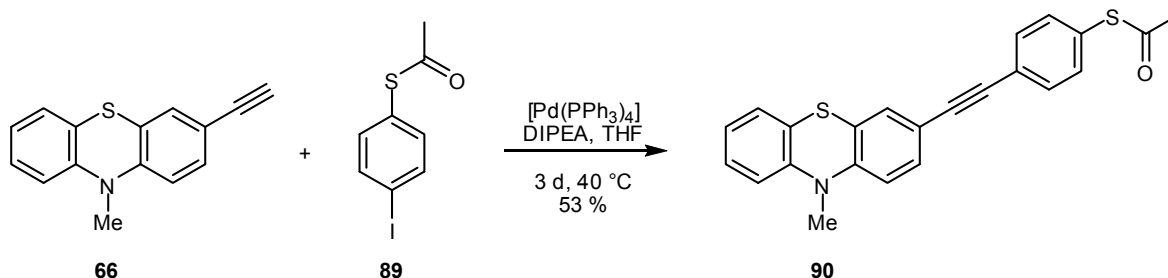


Abb. 3.112: Darstellung des Thioacetats **90** aus dem Phenothiazinylalkin **66**.

Die Strukturaufklärung der thiofunktionalisierten (Oligo)Phenothiazine **82-87** und **90** erfolgte mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie sowie durch korrekte Elementaranalysen oder hochaufgelöste Massenspektrometrie. Die Phenothiazinyl-Thioacetate sind sowohl im  $^1\text{H}$ -NMR- als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum durch die chemische



Verschiebung der Acetylgruppe sehr gut zu charakterisieren. Die Resonanz der Acetylprotonen wird bei allen Thioacetatverbindungen **82-87** sowie **90** sowohl im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei  $\delta$  2.35-2.42 als Singulett als auch im Kohlenstoff-Kernresonanzspektrum bei  $\delta$  29.8-30.2 beobachtet. Das Signal der quartären Carbonylgruppe des Thioacetatrestes erscheint bei  $\delta$  193.0-194.9 in den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **82-87** sowie **90**. In den Massenspektren aller vorgestellten Thioacetate wird jeweils der Molekülpeak als Signal höchster Intensität beobachtet. Charakteristische Fragmentpeaks findet man durch die  $\alpha$ -Spaltung der Hexylgruppen ( $M^+-85$ ), durch Verlust der Acetylgruppe ( $M^+-43$ ) und  $\text{SCOCH}_3$ -Verlust ( $M^+-75$ ). Die IR-Spektren der Thioester **82-87** und **90** weisen die charakteristische Carbonyl-Streckschwingung bei  $\tilde{\nu} = 1700\text{-}1708\text{ cm}^{-1}$  mit starker Intensität auf. Weiterhin findet man zwischen  $2950\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$  die (C-H)-Streckschwingungen der Methyl- und Methylengruppen. Bei ca.  $1450\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$  treten die (C=C)-Streckschwingungen der aromatischen Ringe auf. Hierbei ist die stärkste Bande jeweils bei  $1460\text{ cm}^{-1}$  anzutreffen.

Die elektronischen Eigenschaften der Phenothiazinyl-Thioacetate **82-87** und **90** wurden mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie sowie durch Cyclovoltammetrie untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.11 zusammengefasst.

Tabelle 3.13: Daten der UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie sowie Cyclovoltammetrie der Thioacetate **82-87** und **90**.<sup>a</sup>

Verbindung	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max,em}}$ [nm]	Stokes-Shift [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$E_{1/2}^{0/+1}$ [mV]	$E_{1/2}^{+1/+2}$ [mV]	$E_{1/2}^{+2/+3}$ [mV]
<b>82</b>	264, 316	-	-	838	-	-
<b>83</b>	266, 310	-	-	800	-	-
<b>84</b>	280, 326, <b>364</b>	474	6400	608	765	876
<b>85</b>	282, 326, <b>362</b>	476	6600	597	690	842 <sup>b</sup>
<b>86</b>	272, 326	-	-	875	-	-
<b>87</b>	276, 324, 366	-	-	668	853	-
<b>90</b>	277, 305, <b>359</b>	489	7400	856	-	-

<sup>a</sup> Aufgenommen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . <sup>b</sup> Die Wellen der dritten und vierten Oxidation überdecken sich vermutlich.

Die vorgestellten Phenothiazinylthioacetate weisen im Absorptionsspektrum jeweils eine Bande um 265-280 nm und um 310-326 nm auf. Darüber hinaus ist bei den höheren Phenothiazinen **84**, **85** und **87** sowie beim alkylierten Phenothiazin **90** eine weitere Absorption bei 359-366 nm zu beobachten, was durch die Expansion des konjugierten  $\pi$ -

Systems gegenüber den Phenothiazinmonomeren **82**, **83** und **86** erklärt werden kann. Interessanterweise wird Fluoreszenz lediglich bei der Phenothiazintriade **84**, -tetraide **85** und beim alkylierten Phenothiazin **90** beobachtet. Im Fall der thiolierten Oligophenothiazine **84** und **85** beträgt der Wert des Fluoreszenzmaximums um 474-476 nm, was darauf schließen lässt, dass die effektive Konjugationslänge der Thioacetate schon bei drei Phenothiazineinheiten erreicht ist. Hingegen ist das Emissionsmaximum des Alkins **90** bei 489 nm angesiedelt, was einen typischen Wert für alkinylverbrückte Phenothiazin-Aryl-Diaden darstellt, die bereits von *Krämer* intensiv untersucht worden sind.<sup>[23a]</sup>

Die elektrochemischen Eigenschaften der Thioacetate wurden mittels Cyclovoltammetrie in Methylenchlorid untersucht. Die thiofunktionalisierten Phenothiazinmonomere **82**, **83** und **86** weisen in ihren Cyclovoltammogrammen jeweils einen reversiblen Oxidationsprozess im anodischen Bereich auf, die gegenüber unsubstituierten Phenothiazinen durch den elektronenziehenden Charakter der Thioacetatgruppe in den anodischen Bereich verschoben sind. Hierbei sind die ersten Redoxpotentiale der Monothioacetate **82** ( $E_{1/2}^{0/+1} = 838$  mV) und **83** ( $E_{1/2}^{0/+1} = 800$  mV) nicht so stark ins Anodische verschoben wie das beim Dithioacetat **86** ( $E_{1/2}^{0/+1} = 875$  mV) der Fall ist, was die elektronische Natur der Thiogruppe als Akzeptorsubstituent verdeutlicht. In Cyclovoltammogramm der unsymmetrischen Phenothiazindiade **87** sind zwei voneinander separierte, vollständig reversible Redoxprozesse bei  $E_{1/2}^{0/+1} = 668$  mV und  $E_{1/2}^{+1/+2} = 853$  mV zu beobachten, während im Fall der Triade **84** erwartungsgemäß drei reversible Oxidationswellen ( $E_{1/2}^{0/+1} = 608$  mV;  $E_{1/2}^{+1/+2} = 765$  mV;  $E_{1/2}^{+2/+3} = 876$  mV) zu finden sind (Abb. 3.113).

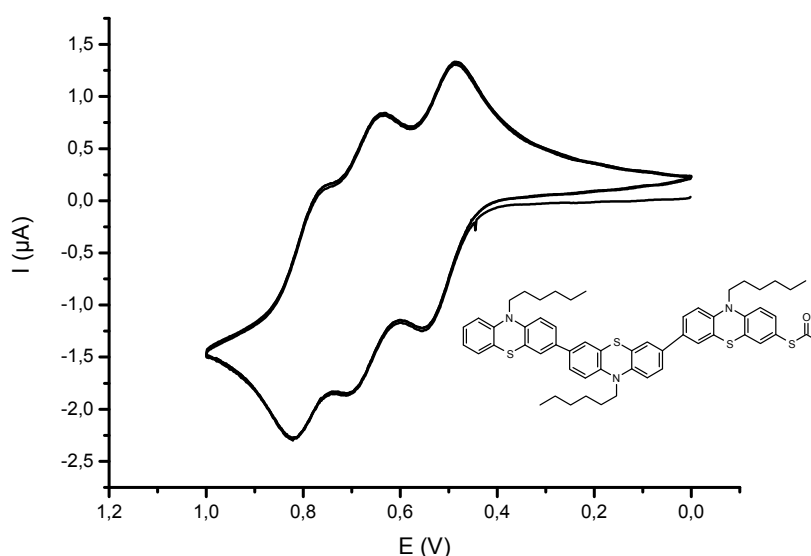


Abb. 3.113: Cyclovoltammogramm der Triade **84** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 20 °C,  $\nu = 100$  mV/s, Leitsalz:  ${}^n\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{PF}_6^-$ , Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode).

Hingegen ist das Cyclovoltammogramm der Tetrade **85** komplizierter, da nur drei separierte Oxidationswellen beobachtet werden können. Während die ersten beiden Redoxprozesse bei  $E_{1/2}^{0/+1} = 597$  mV und  $E_{1/2}^{+1/+2} = 690$  mV eine sehr gute Übereinstimmung mit *Nernstschem* Verhalten aufweisen, ist bei der dritten Oxidation ( $E_0 = 842$  mV) eine große Differenz von  $\Delta E = 132$  mV zwischen Oxidation und Reduktion zu beobachten. Es ist daher anzunehmen, dass die erwarteten Dritt- und Viertoxidationen überlagert sind und eine kombinierte quasi-reversible Redoxwelle ergeben.

Die (Oligo)Phenothiazin-Thioacetate **83-87** konnten auf Goldwafer, die über eine 100 nm dicke Goldschicht mit einer {111}Oberflächenstruktur verfügen,<sup>[186]</sup> chemisorbiert und deren Eigenschaften untersucht werden. Dazu wurden die Goldwafer in entgastem THF gegeben, eine verdünnte Ammoniaklösung wurde zugetropft und die jeweilige Phenothiazinverbindung hinzugegeben (Abb. 3.114). Die Konzentration der Phenothiazinmoleküle betrug jeweils ca.  $10^{-4}$  M. Nach 24-stündiger Chemisorption unter Schutzgasatmosphäre wurden die Goldwafer mehrmals mit THF gespült und bis zu den durchgeführten Messungen unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

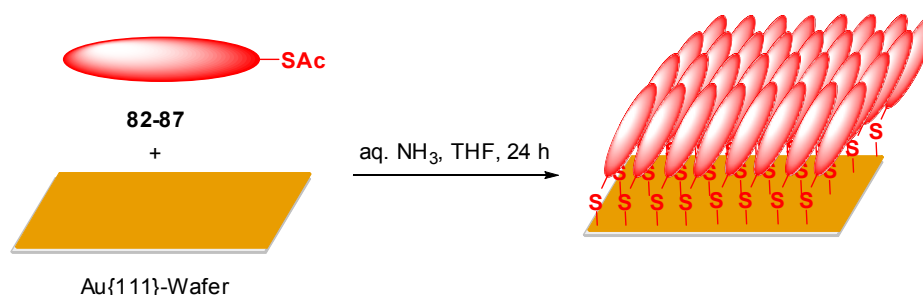


Abb. 3.114: Präparation der phenothiazinylbeschichteten {111}-Goldoberflächen.

Die jeweilige Dicke  $d_{exp}$  der organischen Schichten auf den Goldwafern wurden mittels Ellipsometrie bestimmt,<sup>[187]</sup> wobei ein Dreischichtmodell aus Goldsubstrat, organischer Schicht und Umgebung angewendet wurde. Für die organische Lage kam das *Cauchy*-Modell zum Einsatz,<sup>[188]</sup> welches sich bei der Beschreibung von Biphenylthiolatschichten auf Goldoberflächen bereits in sehr guter Übereinstimmung mit theoretischen Werten bewährt hat.<sup>[189]</sup> Um abschätzen zu können welche Schichtdicken der (Oligo)Phenothiazine **82-87** zu erwarten sind, wurden die Moleküllängen der Substrate **82-87** mittels MM2- und DFT-Rechnungen bestimmt.<sup>[168]</sup> Um die Rechenzeit zu verkürzen wurden die Hexyl- durch Methylgruppen ersetzt. Aus den erhaltenen optimierten Molekülstrukturen wurden die Moleküllängen  $l_{mol}$  ermittelt, die als Grundlage für die berechneten Schichtdicken  $d_{th}$  dienen. Hierbei wurde die theoretische Schichtdicke  $d_{th}$  gemäß  $d_{th} = l_{mol} \cos \Phi + l_{Au-S}$  berechnet, wobei

$\Phi$  den Winkel zur Normalen der Goldoberfläche und  $l_{Au-S} = 2.1 \text{ \AA}$  die Au-S Bindungslänge<sup>[190]</sup> darstellt. Der Winkel  $\Phi$  geht auf Ergebnisse von *Grunze* und Mitarbeiter zurück, die mit Anthracen-2-thiol ein ähnliches aromatisches System untersucht und diesen mit  $\Phi = 23^\circ$  bestimmt haben.<sup>[191]</sup> Dieser Wert basiert auf der Annahme, dass die Au-S-C-Bindungen und deren Torsionswinkel hauptsächlich durch den direkt verknüpften Phenylsubstituenten und deren aromatischem Charakter beeinflusst werden. Weiterhin wurde der relative Bedeckungsgrad  $\theta$  auf den Goldoberflächen durch organisches Material mittels  $\theta = d_{exp} / d_{th}$  bestimmt. Die Ergebnisse der Experimente und Berechnungen sind in Tab. 3.14 zusammengestellt.

Tabelle 3.14: Gemessene (Ellipsometrie) und berechnete (MM2, DFT) Daten der Schichtdicken der Thioacetate **82-87** und **90** auf Au{111}.

Verbindung <sup>a</sup>	Exp. Schichtdicke <sup>b</sup> [Å]	Ber. Moleküllänge (MM2/DFT) <sup>c</sup> [Å]	Ber. Schichtdicke [Å]	Bedeckung $\theta$ (MM2/DFT) <sup>c</sup>	Monoschicht
<b>83</b>	$9.0 \pm 1.00$	9.04 / 9.10	10.4 / 10.5	$86.6 \pm 9.56 \%$ / $86.1 \pm 9.50 \%$	ja
<b>87</b>	$11.4 \pm 0.99$	17.5 / 15.3	18.2 / 16.2	$62.6 \pm 5.41 \%$ / $70.4 \pm 6.09 \%$	mangelhaft
<b>84</b>	$18.0 \pm 1.44$	19.1 / 21.6	19.7 / 22.0	$91.5 \pm 7.32 \%$ / $81.9 \pm 6.56 \%$	ja
<b>85</b>	$10.9 \pm 1.61$	25.5 / 22.4	25.6 / 22.7	$42.6 \pm 6.28 \%$ / $48.0 \pm 7.07 \%$	mangelhaft
<b>86</b>	$12.9 \pm 1.06$	11.7 / 10.4	12.9 / 11.7	$100.2 \pm 8.22 \%$ / $110.5 \pm 9.07 \%$	ja

<sup>a</sup> Thioacetatsubstrat. <sup>b</sup> Gemessen mittels Ellipsometrie. Die Fehler bezeichnen die Standardabweichung, die vom Ellipsometer und der dazugehörigen Software angegeben wird. <sup>c</sup> Hexyl- wurden durch Methylgruppen ersetzt um die Rechenzeit zu reduzieren. Bei den DFT-Rechnungen wurde das B3LYP-Funktional mit dem 3-21G-Basissatz verwendet.

Aus diesen Werten lässt sich klar erkennen, dass von den einfach thiolierten (Oligo)Phenothiazinen lediglich das Monomer **83** und die Triade **84** die gute Ausbildung einer selbstorganisierten Monoschicht aufweisen. Das deutet auf einen Unterschied in der Filmbildung zwischen gerader und ungerader Anzahl der Phenothiazineinheiten im Molekül hin. Dies könnte mit dem sterischen Anspruch der geradzahligen Phenothiazinsubstrate **85** und **87** in

Zusammenhang stehen. Durch Biegen des Moleküls und die dadurch ermöglichte Koordination der Schwefelatome der terminalen Phenothiazineinheiten wird eine nahezu parallele Orientierung der Phenothiazine auf der Oberfläche wahrscheinlich und somit die Bildung einer Monolage erschwert. Diese Beobachtungen werden durch die Abnahme des Bedeckungsgrads  $\theta$  der organischen Substrate mit steigender Moleküllänge untermauert.

Die höchste Bedeckung  $\theta$  wurde allerdings im Fall der mit **86** funktionalisierten Goldoberfläche gefunden, was auch aufgrund der beiden Thiofunktionalitäten zu erwarten war. Diese erlauben eine Chemisorption beider Molekülenden, was den Einfluss von sterischen Effekten auf die Adsorptionskinetik der Filmbildung verringert. Damit kann sich ein dichter gepackter Film auf der Goldoberfläche bilden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich thiolierte Mono- und Terphenothiazine leicht auf Goldoberflächen selbst organisieren um stabile Monoschichten zu bilden. Diese Eigenschaft macht diese Klasse von redoxaktiven Molekülen zu interessanten Kandidaten für die Herstellung funktionalisierter, elektroaktiver Oberflächen und nanostrukturierter Bauteile. Zurzeit werden von *Dr. Himmelhaus von Fuji Inc., Tokio, Japan* die phenothiazinyl-substituierten Goldmaterialien durch Infrarotspektroskopie hinsichtlich der Mono- bzw. Multilagenbildung genauer untersucht, während in der Gruppe um *Dr. Karthäuser, Institut für Festkörperforschung, FZ Jülich* STM- und Leitfähigkeitsmessungen an auf Gold chemisorbierten Phenothiazin **90** durchgeführt werden.

### 3.2.9 Phenothiazine mit sterisch anspruchsvollen *N*-Arylsubstituenten

Die Oxidationspotentiale von Phenothiazinderivaten sind hauptsächlich von der elektronischen Natur ihrer Substituenten und vom Faltwinkel  $\theta$  der neutralen Form abhängig. In dieser Hinsicht wurde untersucht, ob es eine Korrelation zwischen dem Faltwinkel  $\theta$  und der ersten reversiblen Oxidation bei Phenothiazinen mit *N*-Arylsubstituenten gibt.

Zunächst wurden die geometrischen und elektronischen Eigenschaften von Phenothiazinen mit sterisch anspruchsvollen *N*-Arylsubstituenten mittels DFT-Rechnungen studiert.<sup>[168]</sup> Hierzu wurden als Modellverbindungen *N*-Mesitylphenothiazin **91**, *N*-2,6-Bis(*iso*-propyl)phenylphenothiazin (**92**) und *N*-2,6-Bis(*tert*-butyl)phenylphenothiazin (**93**) (Abb. 3.115) ausgewählt und deren Struktur optimiert sowie die Energie der HOMO-Grenzorbitale berechnet um die zur Erstoxidation benötigte Energie abschätzen zu können.

Die Modellverbindungen **91-93** wurden unter folgenden Gesichtspunkten ausgewählt: Der Phenylsubstituent sollte sich orthogonal zur Phenothiazinebene befinden und dabei sollten dessen beide *ortho*-ständigen Substituenten über bzw. unter die Phenothiazinebene ragen. Diese Situation sollte ein regelrechtes Abflachen der Schmetterlingsstruktur der Phenothiazine erzwingen und zwar umso stärker je sterisch anspruchsvoller die beiden *ortho*-ständigen Substituenten sind (Abb. 3.115). Der Faltwinkel  $\theta$  sollte also in der Reihe **91** < **92** < **93** zunehmen, entsprechend sollte der Neigungswinkel  $\alpha$  ( $\alpha = 180^\circ - \theta$ ; Abb. 3.115) in dieser Reihe abnehmen.

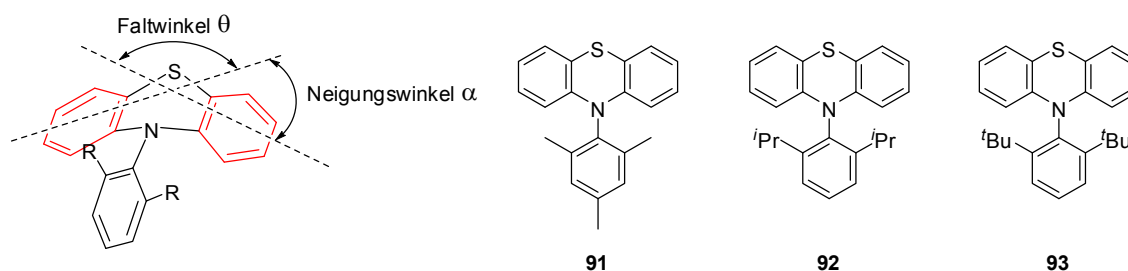


Abb. 3.115: Modellverbindungen **91-93** und Zusammenhang zwischen Faltwinkel  $\theta$  und Neigungswinkel  $\alpha$ .

Die Molekülstrukturen von **91-93** wurden auf DFT-Niveau optimiert, wobei B3LYP- und *Becke-Perdew*-Funktionale mit steigender Anzahl an Basissätzen zum Einsatz kamen. Von diesem Ansatz erhoffte man sich mit der steigenden Anzahl an Basisfunktionen die HOMO-Energien möglichst genau quantifizieren zu können. Durch den Zusatz von Polarisationsfunktionen sollte eine bessere Beschreibung der Anisotropie der Elektronenverteilung erzielt werden. Im Vergleich zu *N*-Phenylphenothiazin ( $\alpha = 29.3^\circ$ ) wurden für die Modellverbindungen **91-93** erwartungsgemäß kleinere Neigungswinkel  $\alpha$  gefunden, was durch die Einführung der beiden *ortho*-ständigen Substituenten bedingt ist. In der Reihe **91-93** nimmt der sterische Anspruch und damit auch die sterischen Wechselwirkungen zwischen den *ortho*-ständigen Substituenten des Phenylrings und der *peri*-Wasserstoffatome in den 1- und 9-Benzopositionen des Phenothiazins zu, was eine Verkleinerung des Neigungswinkels  $\alpha$  zur Folge hat (Tab. 3.15). Obwohl das B3LYP- als auch das BP86-Funktional den gleichen Trend für  $\alpha$  reproduzieren, wird beim *Becke-Perdew*-Formalismus die Energie der Grenzorbitale nur sehr schlecht wiedergegeben. Nach dem B3LYP-Modell werden die Neigungswinkel  $\alpha$  in der Reihe **91** > **92** > **93** um 11 bis  $16^\circ$  kleiner, die Energien des HOMO-Grenzorbitals steigen hingegen um 0.05 bis 0.13 eV. Diese Spanne sollte mittels Cyclovoltammetrie detektierbar sein, so dass darauf folgend die Synthese von Phenothiazinen mit sterisch anspruchsvollen *N*-Arylsubstituenten durchgeführt

wurde um einen Zusammenhang zwischen dem Neigungswinkel  $\alpha$  und dem ersten Oxidationspotential experimentell zu bestätigen.

Tabelle 3.15: Berechnete Neigungswinkel  $\alpha$  und Energien der HOMO-Grenzorbitale der Phenothiazinderivate **91-93**.

DFT Basissatz	<b>91</b>		<b>92</b>		<b>93</b>	
	$\alpha$ [°]	HOMO [eV]	$\alpha$ [°]	HOMO [eV]	$\alpha$ [°]	HOMO [eV]
B3LYP/3-21G	22.5	-4.8980	16.5	-4.8436	8.7	-4.8164
B3LYP/6-31G	22.7	-4.8708	16.1	-4.8436	10.4	-4.7892
B3LYP/6-311G	23.6	-5.0885	20.3	-5.1157	12.3	-5.0341
B3LYP/6-311+G	27.4	-5.1974	19.1	-5.1702	10.7	-5.0613
BP86/3-21G	22.8	-4.2722	18.6	-4.2722	12.4	-4.2178
BP86/6-31G	21.9	-4.2178	17.9	-4.2178	11.3	-4.1633
BP86/6-311G	23.0	-4.4627	21.0	-4.4899	11.4	-4.4627
BP86/6-311+G	21.7	-4.4899	18.6	-4.5171	11.4	-4.4627

Als generelle Synthesemethode für *N*-Arylphenothiazine wurde die *Buchwald-Hartwig*-Arylaminierung gewählt,<sup>[162,164]</sup> da die Synthese von *N*-Mesitylphenothiazin **91** unter modifizierten *Ullmann*-Bedingungen<sup>[161]</sup> nicht gelang. Der erste Versuch zur Synthese von **91**, bei dem 10*H*-Phenothiazin (**1**) mit Mesitylbromid **94** unter Mikrowellenbestrahlung zur Reaktion gebracht wurde, schlug fehl. Hierzu wurden **1** und **94** in trockenem THF gelöst und nach der Zugabe von katalytischen Mengen an Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·dba und Tris(*tert*-butyl)phosphoniumtetrafluoroborat sowie 3.7 Äquivalenten Kalium-*tert*-butanolat wurde die Reaktionslösung 5 min lang mit Argon entgast und danach bei 150 °C für 15 min unter Mikrowellenbestrahlung gerührt. Die Bildung von **91** konnte nicht beobachtet werden, stattdessen wurde nach chromatographischer Reinigung unerwarteterweise 7,16-Dithia-11b,11c-diaza-dibenzo-[a,o]-perylene (**95**) in 44 % Ausbeute isoliert (Abb. 3.116).

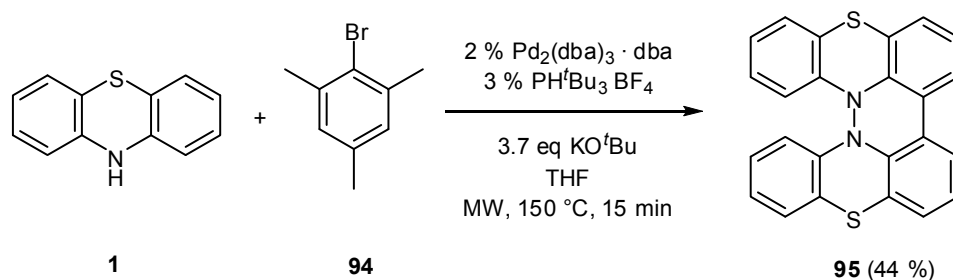


Abb. 3.116: Darstellung von **95** beim Versuch der Synthese von *N*-Mesitylphenothiazin **91**.

Bei der Reaktion von Phenothiazin **1** und Mesitylbromid **94** im Ölbad wurde nun trockenes 1,4-Dioxan als Lösungsmittel und nur noch 1.15 Äquivalente Base verwendet. Im Massenspektrum der Reaktionslösung nach 14 h Rühren bei 101 °C konnte das gewünschte Produkt **91** nur in Spuren beobachtet werden. Weiterhin konnte mittels Dünnschichtchromatographie die Bildung eines anderen Produkts beobachtet werden, das nach säulenchromatographischer Reinigung als einziges Produkt neben nicht umgesetzten 10*H*-Phenothiazin (**1**) isoliert werden konnte. Die Analyse ergab, dass es sich bei dem Produkt um 9-Mesityl-10*H*-[3,10']biphenothiazin (**96**) handelt (Abb. 3.117).

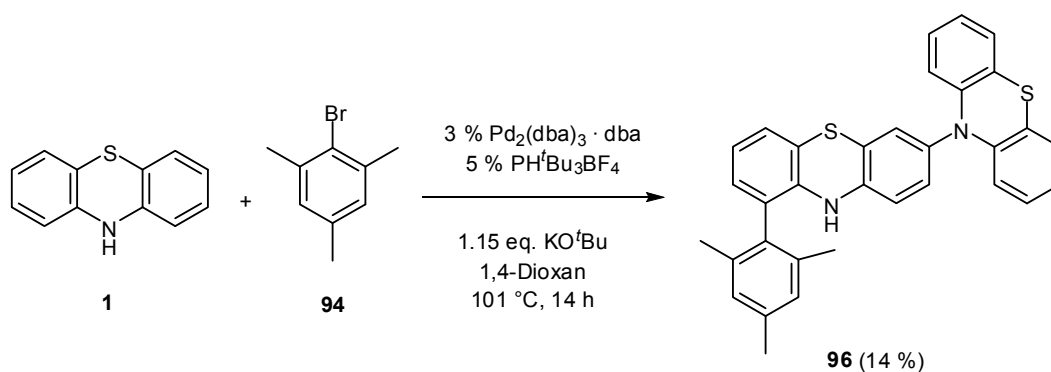


Abb. 3.117: Darstellung von **96** beim Versuch der Synthese von *N*-Mesitylphenothiazin **91**.

Die Strukturen von **95** und **96** konnten eindeutig mittels <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-, UV/Vis- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Verbrennungs- und Röntgenstrukturanalysen zugeordnet werden. Die Molekülstruktur von **95** (Abb. 3.118, links) weist durch die Schmetterlingsstruktur der beiden Phenothiazineinheiten eine helikale Chiralität auf. Das Diazaperylen **95** ist eine C<sub>2</sub>-symmetrische Verbindung. Anhand der Elementarzelle als auch anhand der Raumgruppe C2/c lässt sich feststellen, dass **95** als racemisches Gemisch vorliegt. Die CC-verknüpften aromatischen Ringe sind gegeneinander mit einem Winkel von 12.6 ° verdreht. Die Neigungswinkel der beiden Phenothiazinkörper sind gleich und betragen 44.0 °, was etwa mit dem Neigungswinkel von 10-Ethyl-10*H*-phenothiazin (45.0 °) zu vergleichen ist.

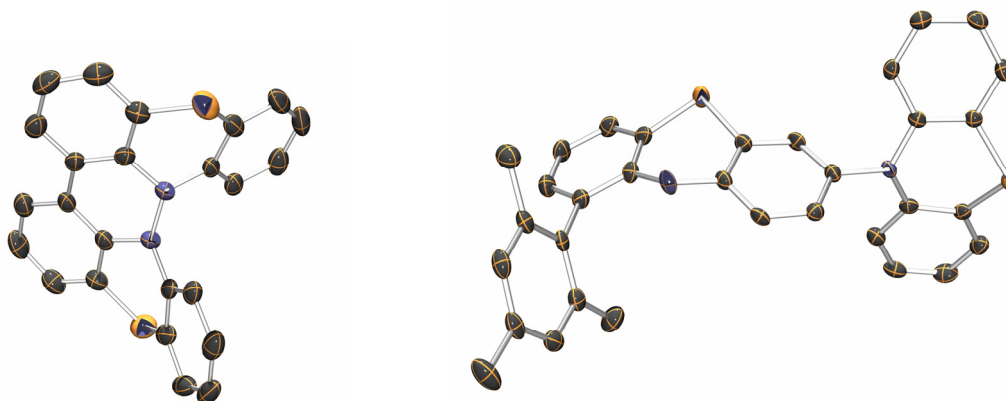
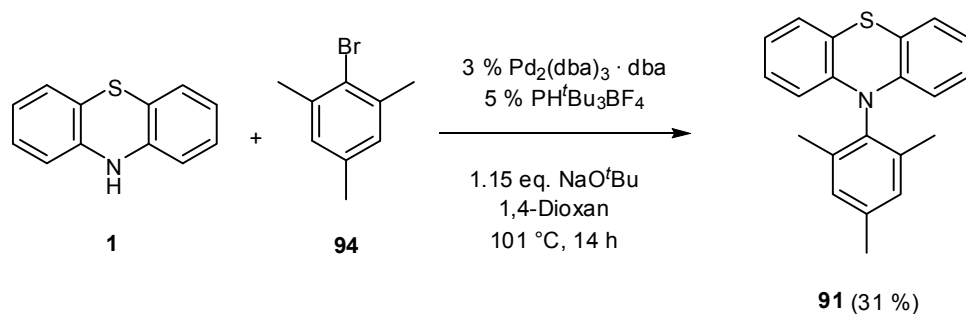




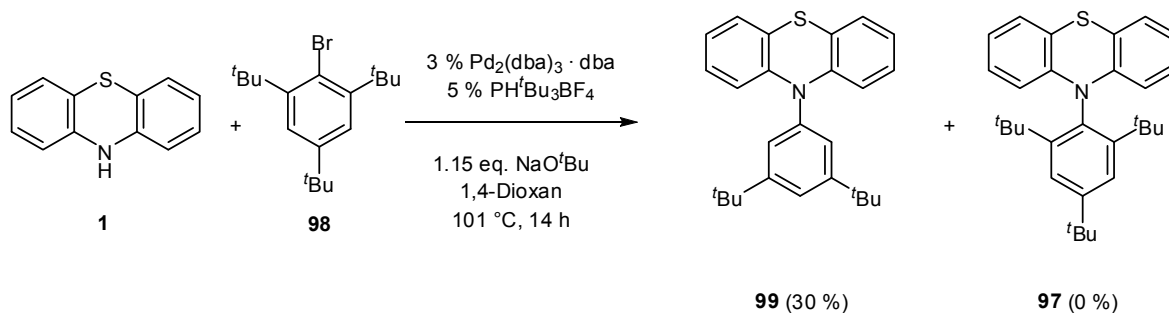
Abb. 3.118: ORTEP-Darstellung der Molekülstrukturen von **95** (links) und **96** (rechts) im Kristall (Wasserstoffatome wurden zur Verdeutlichung weggelassen).

Nach derzeitigem Kenntnisstand der Literatur wurden bislang keine Moleküle berichtet, die über eine Dithia-diazoeinheit verfügen wie sie in **95** beobachtet wurde. Interessanterweise wurden 1982 die Synthesen von drei ungewöhnlichen Phenothiazindimeren mit *N-N*-, *C<sup>3</sup>-N*- und *C<sup>1</sup>-N*-Konnektivität von *Didua* und *Silberg*<sup>[192]</sup> beschrieben. Hierbei haben die Autoren 10*H*-Phenothiazin (**1**) unter milden Bedingungen mittels Kupfer(II)chlorid oxidiert. Die Bildung der Phenothiazindimere findet hierbei wohl in der Koordinationssphäre des Übergangsmetalls statt. Diese Dimerisierungsreaktionen sind offensichtlich auf das niedrige Oxidationspotential des Phenothiazins und die Stabilität der hierbei gebildeten Radikalkationen zurückzuführen. Die Bildung des Dimers **95** könnte von dem in der Reaktionslösung vorhandenen Palladiumkomplex vermittelt werden. Bei dieser oxidativen Kupplung könnte Mesitylbromid **94** als Oxidationsmittel fungieren, da es in äquimolaren Mengen eingesetzt worden ist. Auch die im Überschuss verwendete Base KO<sup>t</sup>Bu kann als SET-Reagens dienen, wie von *Rusell* et al. berichtet wurde.<sup>[193]</sup> Weiterhin könnte das dielektrische Erhitzen ebenfalls für die Bildung von **95** relevant sein. Erst kürzlich wurden mehrere Beispiele von oxidativen *C-C*- und *N-N*-Homokupplungen<sup>[194]</sup> und oxidativen *C-C*-Homokupplungen<sup>[195]</sup> bei Carbazolsynthesen unter Mikrowellenbestrahlung beschrieben.<sup>[196]</sup> Daraufhin wurde ohne Erfolg versucht, diese ungewöhnliche Dimerisierung auch mit anderen stickstoffhaltigen, aromatischen Verbindungen wie Indol, Carbazol, Phenoxazin, 3-Bromphenothiazin oder 2-Acetylphenothiazin als Substrate durchzuführen. Es war jedoch nicht möglich Brommesityl **94** durch ein anderes Oxidationsmittel wie 1,2-Dibromethan zu ersetzen, was dafür spricht, dass eine Redoxreaktion stattfindet, bei der die Oxidationspotentiale der Reaktanden scheinbar genau aufeinander abgestimmt sind.

Die *Buchwald-Hartwig*-Reaktion von 10*H*-Phenothiazin (**1**) und Mesitylbromid **94** führte schließlich doch zum gewünschten Kupplungsprodukt **91**, wobei statt Kalium-*tert*-butanolat als Base Natrium-*tert*-butanolat verwendet wurde. Diese Änderung scheint einen großen Einfluss auf die Reaktion zu haben, denn nun konnte *N*-Mesitylphenothiazin **91** in 31 % Ausbeute erhalten werden (Abb. 3.119). Die Bildung des Dimerisierungsprodukt **96** wurde hierbei nicht beobachtet.

Abb. 3.119: Synthese von *N*-Mesitylphenothiazin **91**.

Des Weiteren wurde versucht *N*-2,4,6-Tris(*tert*-butyl)phenylphenothiazin (**97**) darzustellen. Hierzu wurde **1** unter den gleichen Reaktionsbedingungen mit 2,4,6-Tris(*tert*-butyl)phenyl (**98**) umgesetzt. Die Bildung des gewünschten Produkts **97** konnte dabei nur in Spuren mittels Massenspektrometrie beobachtet werden. Auch hierbei konnte unerwarteterweise *N*-3,5-Bis(*tert*-butyl)phenylphenothiazin (**99**) nach chromatographischer Reinigung in 30 % Ausbeute isoliert werden (Abb. 3.120). Anscheinend ist die Bildung von **97** aufgrund des großen sterischen Anspruchs der *ortho*-ständigen *tert*-Butylsubstituenten erschwert. So ist die Bildung von **99** wahrscheinlich auf eine aromatische *ipso*-Substitution von Phenothiazin gegen eine *tert*-Butylgruppe zurückzuführen. In Anbetracht der erzielten Ergebnisse bei den Synthesen von **91** und **99** ist es zweifelhaft, ob eine Darstellung von **97** überhaupt unter *Buchwald-Hartwig*-Bedingungen möglich ist.

Abb. 3.120: Synthese von *N*-3,5-Bis(*tert*-butyl)phenylphenothiazin (**99**).

Ebenfalls gelang es für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **91** und **99** zu züchten. Die Molekülstrukturen von **91** und **99** weisen im Kristall eine  $C_s$ -Symmetrie auf, wobei die Spiegelachse jeweils durch Schwefel- und Stickstoffatome des Phenothiazins sowie durch die Aryleinheit verläuft (Abb. 3.121). Der Neigungswinkel der Phenothiazineinheit von **91** im Kristall beträgt  $\alpha = 27.4^\circ$ , die von **99**  $\alpha = 27.3^\circ$ . Beachtenswert ist hierbei, dass für **91** ein Neigungswinkel von ebenfalls  $27.4^\circ$  mittels des B3LYP/6-311+G-Funktional berechnet wurde (Tab. 3.15).

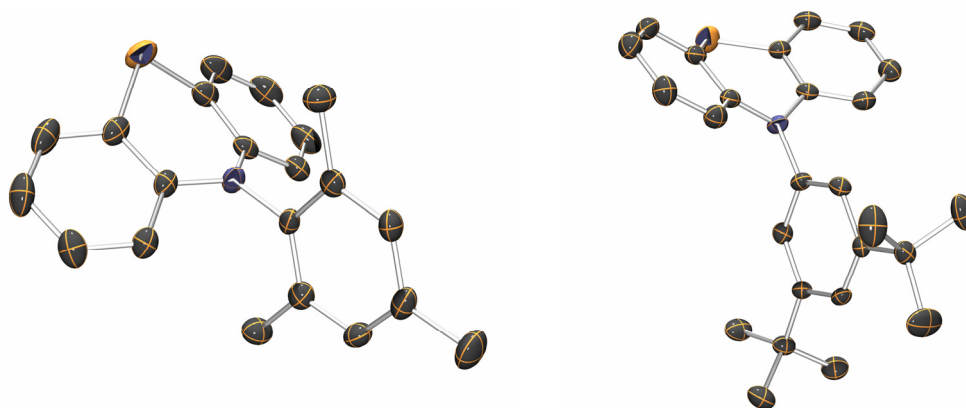


Abb. 3.121: ORTEP-Darstellung der Molekülstrukturen von **91** (links) und **99** (rechts) im Kristall (Wasserstoffatome wurden zur Verdeutlichung weggelassen).

Die Arylaminierung von 10*H*-Phenothiazin (**1**) mit 2,6-Di-*tert*-butyl-9-bromanthracen (**100**) lieferte das gewünschte Kupplungsprodukt **101** in mittlerer Ausbeute. Interessanterweise konnte neben **101** auch 2,6-Di-*tert*-butylanthracen-9,10(4*aH*,9*aH*)-dion (**102**)<sup>[197]</sup> als Nebenprodukt in 11 % Ausbeute isoliert werden (Abb. 3.122). Die Bildung von **102** ist wahrscheinlich auf eine oxidative palladiumkatalysierte Nebenreaktion zurückzuführen.

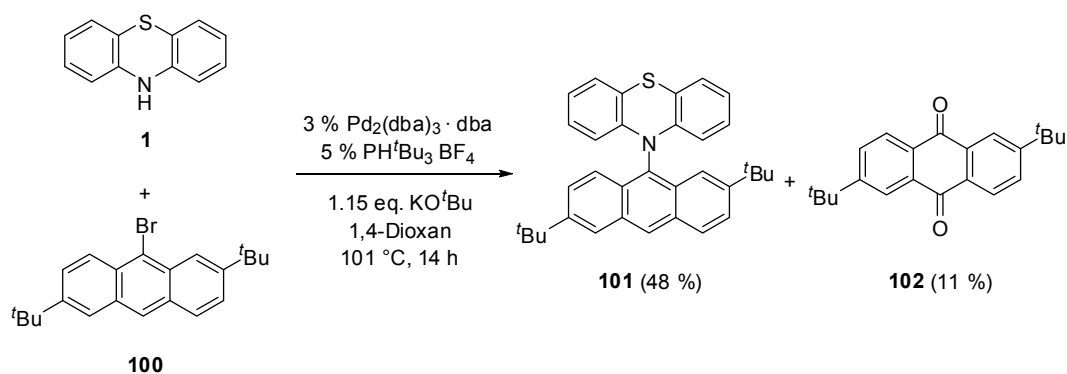


Abb. 3.122: Synthese von *N*-Anthracenylphenothiazin **101**.

Neben spektroskopischen und massenspektrometrischen Analysen sowie Elementaranalysen von **101** und **102** konnten deren Strukturen eindeutig durch Röntgenstrukturanalysen aufgeklärt werden (Abb. 3.123).

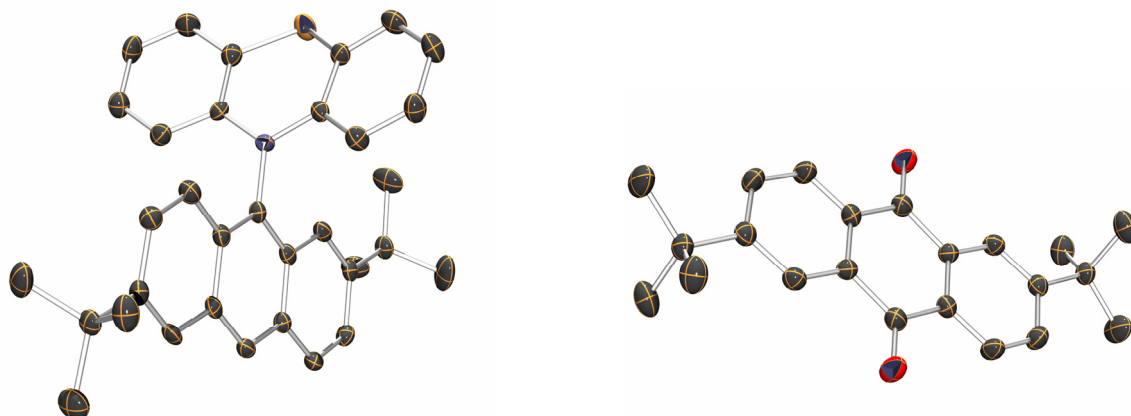


Abb. 3.123: ORTEP-Darstellung der Molekülstrukturen von **101** (links) und **102** (rechts) im Kristall (Wasserstoffatome wurden zur Verdeutlichung weggelassen).

Ebenfalls gelang die *Buchwald-Hartwig*-Kupplung von **1** mit 2,6-Di-*tert*-butyl-9,10-dibromanthracen (**103**) zum anthracenylverbrückten Diphenothiazin **104** in 57 % Ausbeute. Während **103** als Hauptprodukt isoliert werden konnte wurde auch das ungewöhnliche, anthracenylverbrückten Triphenothiazin **105** in 13 % Ausbeute aus der chromatographischen Reinigung des Rohprodukts erhalten werden (Abb. 3.124). Im Vergleich zu 9,10-Dibromanthracen, bei deren Arylaminierung keine oxidative Kupplung beobachtet wurde,<sup>[198]</sup> ist der sterische Anspruch und der elektronenreiche Charakter des Kupplungspartners **103** sogar noch stärker ausgeprägt. Auch in diesem Fall scheint ein palladiumkatalysierter Mechanismus für die Bildung des Produkts **105** verantwortlich zu sein, ähnlich zur Bildung von **96**.

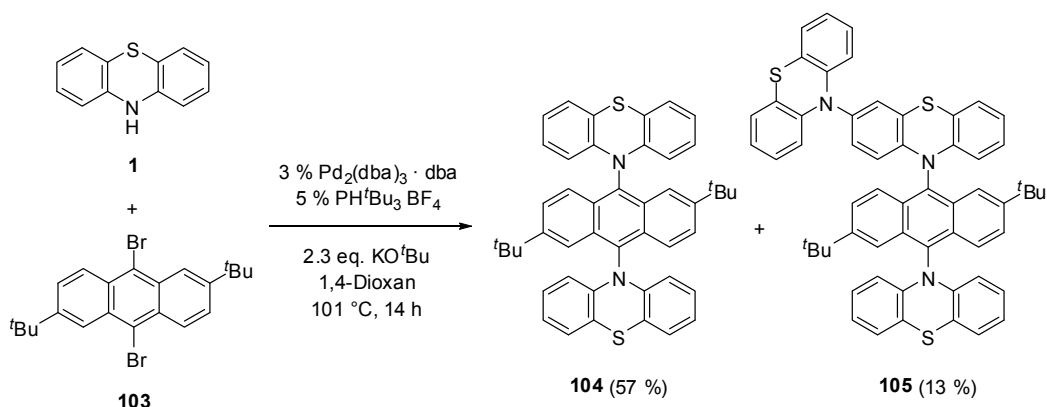


Abb. 3.124: Synthese von anthracenylverbrücktem Diphenothiazin **104** und Triphenothiazin **105**.

Inspiziert von der Synthese von Phenothiazin-Pyren-Diaden unter modifizierten *Ullmann*-Bedingungen von *Daub* und Mitarbeitern,<sup>[199]</sup> lieferte schließlich die Arylaminierung nach *Buchwald* und *Hartwig* von 10*H*-Phenothiazin (**1**) mit 3,10-Dibromoperylen (**106**) selektiv das Biskupplungsprodukt **107** sowie das Monokupplungsprodukt **108** (Abb. 3.125).

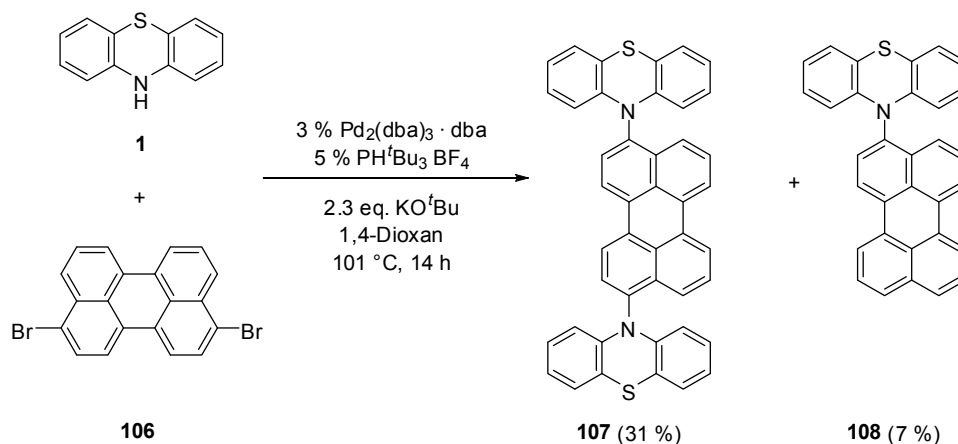


Abb. 3.125: Synthese von perylenylverbrücktem Diphenothiazin **107** und der Phenothiazin-Perylen-Diade **108**.

Die eindeutige Zuordnung der Struktur des perylenverbrückten Diphenothiazins **107** wurde neben den Standard-Analyseverfahren noch zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse untermauert (Abb. 3.126).

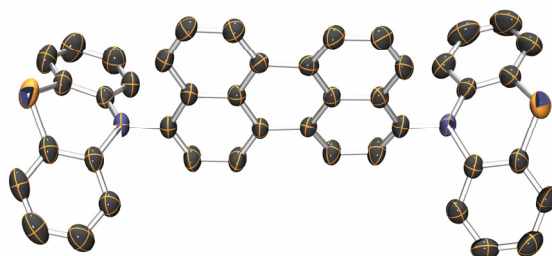


Abb. 3.126: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **107** im Kristall (Wasserstoffatome wurden zur Verdeutlichung weggelassen).

Die elektronischen Eigenschaften der arylsubstituierten und -verbrückten Phenothiazine wurden mittels experimenteller (UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie sowie Cyclovoltammetrie) und theoretischen Methoden (DFT-Rechnungen) untersucht. Die experimentellen Ergebnisse sind in Tab. 3.16 zusammengestellt.

Die Ergebnisse der UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie zeigen, dass alle Verbindungen eine Emission im blauen bis blau-grünen Bereich (Abb. 3.127) mit relativ großen Stokes-Verschiebungen ( $\Delta\tilde{\nu}$  1700–9100  $\text{cm}^{-1}$ ) aufweisen.

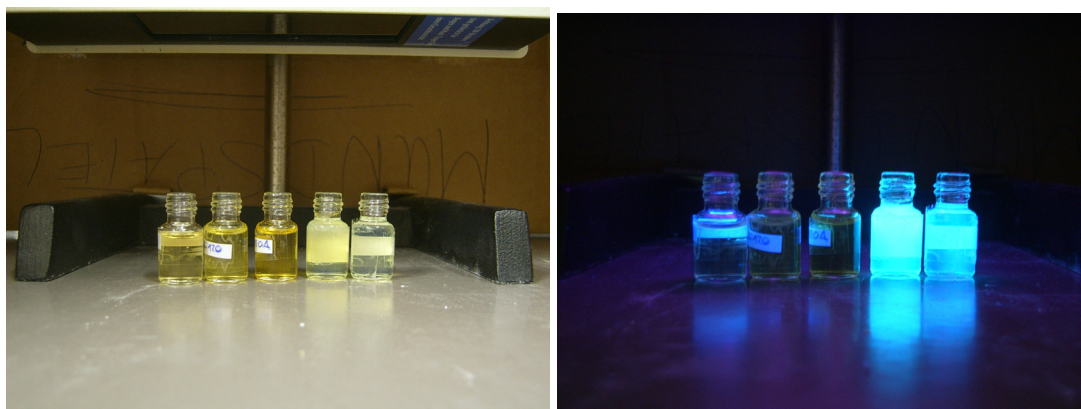


Abb. 3.127: Lösungen von **101**, **104**, **105**, **107** und **108** (von links nach rechts) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  im Tageslicht (linkes Photo) und unter UV-Licht (rechtes Photo).

Tabelle 3.16: Daten der UV/Vis<sup>a</sup>- und Fluoreszenzspektroskopie<sup>a</sup> sowie Cyclovoltammetrie<sup>b</sup> der Verbindungen **91**, **95**, **96**, **99**, **101**, **104**, **105**, **107** und **108**.

Verbindung	Absorption $\lambda_{max,abs}$ [nm]	Emission $\lambda_{max,em}$ [nm]	Stokes- Shift $\Delta\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Quanten- ausbeute	$E_0^{0/-1}$ [mV]	$E_0^{0/+1}$ [mV]	$E_0^{+1/+2}$ [mV]	$E_0^{+2/+3}$ [mV]
Anthracen <sup>[200]</sup>	312, 323, 339, 356, <b>376<sup>e</sup></b>	<b>376</b> , 397, 420, 446, 475, 508 <sup>e</sup>	0	0.32	-1980 <sup>c</sup>	940	-	-
Perylen <sup>[201]</sup>	253, 386, 408, <b>436<sup>e</sup></b>	<b>436</b> , 463, 496, 528, 594 <sup>e</sup>	0	0.94	-1645 <sup>d</sup>	940	1640	-
<b>91</b>	260, <b>328</b>	<b>421</b> , 445 (sh)	6700	- <sup>g</sup>	-	674	-	-
<b>95</b>	252, 276, 320, <b>396</b>	<b>513</b>	5800	- <sup>g</sup>	-	786	1485 <sup>f</sup>	-
<b>96</b>	260, <b>320</b>	<b>451</b>	9100	- <sup>g</sup>	-	608	1030	-
<b>99</b>	258, <b>322</b>	424 (sh), <b>448</b>	8700	- <sup>g</sup>	-	690	-	-
<b>101</b>	264, 286, 336, 352, 368, <b>386</b>	<b>439</b> , 470 (sh)	3100	0.14 <sup>h</sup>	-	633	1144	-
<b>104</b>	260, 322, 360, 376, <b>396</b>	<b>484</b> , 518 (sh)	4600	- <sup>g</sup>	-	574	804	-

<b>105</b>	259, 267, 324, 358, 375, <b>395</b>	<b>448</b>	3000	- <sup>g</sup>	-	719	831	982
<b>107</b>	258, 323, 403, 424, <b>449</b>	<b>486</b> , 521 (sh)	1700	0.68 <sup>h</sup>	- 1386	758	-	-
<b>108</b>	257, 328, 398, 419, <b>445</b>	<b>484</b> , 518 (sh)	1800	0.31 <sup>h</sup>	- 1507	722	-	-

<sup>a</sup> Aufgenommen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>b</sup> Aufgenommen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C,  $\nu = 100$  mV/s, Leitsalz: <sup>t</sup>Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, Pt-Arbeits-  
elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode. <sup>c</sup> Aufgenommen in CH<sub>3</sub>CN. <sup>d</sup> Aufgenommen in  
DMF. <sup>e</sup> Aufgenommen in Cyclohexan. <sup>f</sup> Anodischer Peak einer irreversiblen Oxidation. <sup>g</sup> Die Quantenausbeute  
beträgt weniger als 0.001. <sup>h</sup> Gemessen mit Cumarin 1 als Standard in EtOH.

Die Absorption im UV/Vis-Bereich der vorgestellten Verbindungen, aus welcher sich Aussagen über den elektronischen Grundzustand machen lassen, ist typisch für Phenothiazinderivate. Neben den Absorptionsbanden bei 260, 320 und 360-375 nm sind bei den anthracen- und perylenhaltigen Phenothiazinderivaten noch weitere Banden zu beobachten, die - aus den Vergleichen mit unsubstituiertem Anthracen<sup>[200]</sup> bzw. Perylen<sup>[201]</sup> - zu einem überlagertem Absorptionsspektrum von Phenothiazin und Anthracen bzw. Perylen führen. Hieraus lässt sich folgern, dass die  $\pi$ -Systeme des Donors (Phenothiazin) und des Akzeptors (Anthracen bzw. Perylen) im elektronischen Grundzustand grundsätzlich voneinander entkoppelt sind. Diese Annahme wird durch die Kristallstrukturanalysen untermauert, da die Donor- und Akzeptoreinheiten in den Molekülen fast orthogonal zueinander stehen. Des Weiteren weisen DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31G+(d,p)) für die Phenothiazin-Anthracen-Diade **101** eine deutliche Separation der HOMO- und LUMO-Grenzorbitale (Abb. 3.128). Während das HOMO bei **101** fast vollständig auf dem Phenothiazinteil zu finden ist, ist das LUMO in der Anthraceneinheit lokalisiert, was eine wichtige Eigenschaft für den Aufbau von photoinduzierten Elektronentransfer-Systemen (PET) ist.

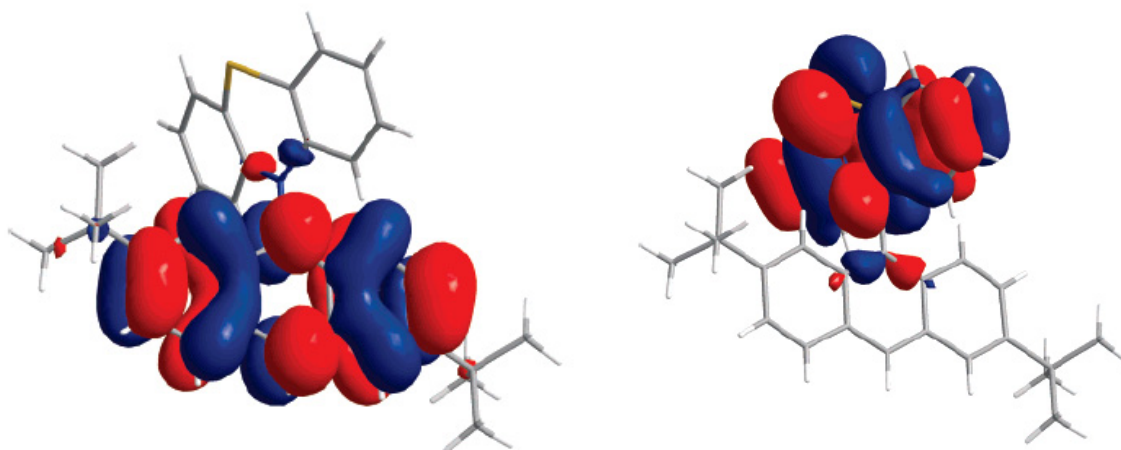


Abb. 3.128: Mittels DFT berechnete Grenzorbitale von **101**: LUMO (links) und HOMO (rechts).

Sehr bemerkenswert ist zudem die Tatsache, dass sowohl die Diade **101** und als auch die Triade **104** eine intensive blaue Fluoreszenz aufweisen, die im Vergleich zu den einzelnen Molekülen signifikant bathochrom verschoben ist. Während Anthracen eine Stokes-Verschiebung von null aufweist, hat dieser bei den Phenothiazinkonjugaten einen Wert von 3100 (**101**) bzw. 4600  $\text{cm}^{-1}$  (**104**). Daraus lässt sich folgern, dass die elektronische Kommunikation im angeregten Zustand auf die Kopplung von Donor und Akzeptor zurückzuführen ist. Von ähnlichen Beobachtungen wurde für die Verbindungen Dimethylaminoanthracen,<sup>[202]</sup> Carbazolylanthracen<sup>[203]</sup> und Bis(dimethylamino)anthracen<sup>[204]</sup> berichtet. Die hohen Stokes-Verschiebungen sind wiederum mit der Änderung der *butterfly*-Struktur der Phenothiazineinheiten im angeregten Zustand hin zur Planarisierung zu erklären.<sup>[90]</sup>

Die gleichen Beobachtungen konnten auch in den Spektren der Phenothiazin-Perylen-Triade **107** und -Diade **108** gemacht werden. Die erweiterte  $\pi$ -Konjugation der Peryleneinheit durch Verknüpfung mit Phenothiazin führt zu einer Rotverschiebung der Absorptionsbanden, was sich in einer additiven Superposition der Absorptionsspektren der individuellen Komponenten widerspiegelt. Dieses Verhalten ist auf eine geringe elektronische Kommunikation zwischen Donor- und Akzeptoreinheit zurückzuführen. Das kann mit der sehr großen Ähnlichkeit der Absorptionen im UV/Vis-Bereich bei **107** und **108** erklärt werden. Weiterhin zeigten DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31+G(d,p)) der Grenzorbitale von **107** eine klare Trennung der Koeffizientendichte von HOMO und LUMO (Abb. 3.129). Während das HOMO auf der elektronenreichen Phenothiazineinheit lokalisiert ist, ist das LUMO auf der Perylenbrücke zu finden.

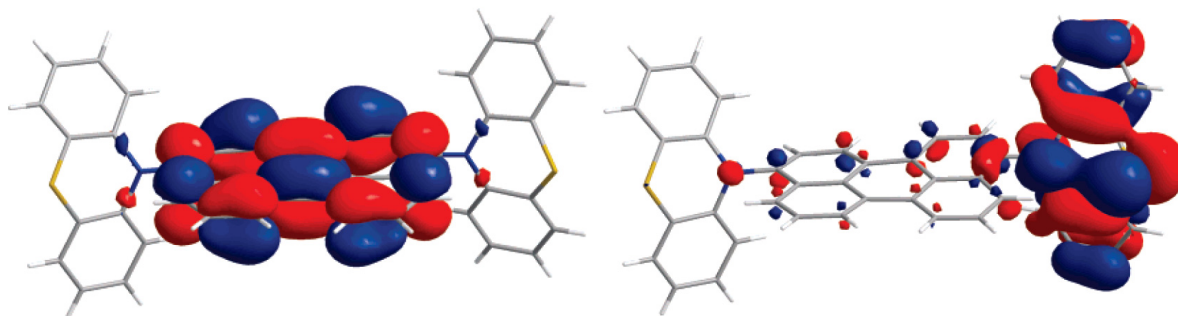


Abb. 3.129: Mittels DFT berechnete Grenzorbitale von **107**: LUMO (links) und HOMO (rechts).

Die Fluoreszenzspektren von **107** und **108** (Abb. 3.130) lassen wie im Fall der vorgestellten Anthracenderivate die Schlussfolgerung zu, dass eine elektronische



Kommunikation zwischen den Molekülfragmenten im angeregten Zustand stattfindet. Diese ist demnach der Grund für die ausgeprägte bathochrome Verschiebung der Emissionsmaxima von **107** und **108** sowie die damit einhergehenden großen Stokes-Verschiebungen. Während bei unsubstituiertem Perylen die Werte des längstwelligen Absorptions- und des kürzestwelligen Emissionsmaximums gleich sind, werden Stokes-Verschiebungen von  $1700\text{ cm}^{-1}$  (**107**) bzw.  $1800\text{ cm}^{-1}$  (**108**) beobachtet. Auch die Phenothiazin-Perylen-Diade **107** und -Triade **108** kämen aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften als Modellverbindungen für intramolekulare PET-Systeme in Betracht.

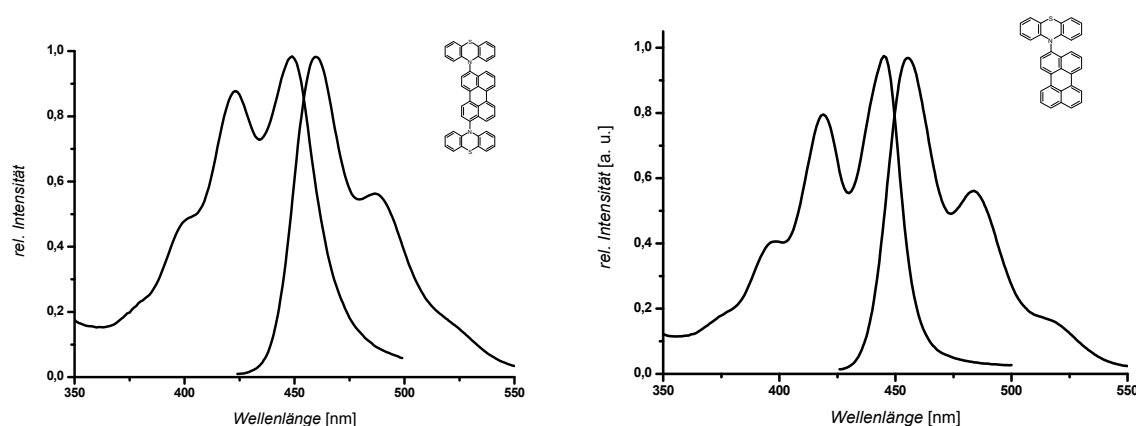


Abb. 3.130: Absorptions- und Emissionsspektren der Phenothiazin-Perylen-Triade **107** (links) und -Diade **108** (rechts).

Weiterhin wurden die neuartigen Phenothiazinverbindungen elektrochemisch untersucht, um deren Redoxverhalten und eine mögliche Korrelation mit dem Neigungswinkel  $\alpha$  zu spezifizieren. So zeigt das Cyclovoltammogramm des ungewöhnlichen Phenothiazindimers **95** nur einen einzigen reversiblen Redoxvorgang mit perfektem *Nernstschem* Verhalten. Das Oxidationspotential ist bei  $786\text{ mV}$  zu finden und ist wohl auf eine Ein-Elektronen-Oxidation von **95** zurückzuführen. Die Schlussfolgerung, dass nur eine der beiden Phenothiazineinheiten reversibel oxidiert wird, begründet sich in der planaren Struktur der Phenothiazin-Radikalkationen, was bei einer zweifachen Oxidation zu einer transannularen Abstoßung in einer gänzlich planaren, dikationischen Spezies führen würde. So wird eine irreversible Zweitoxidation bei einem weitaus höheren Potential von  $1485\text{ mV}$  beobachtet, die wahrscheinlich einer reaktiven dikationischen Spezies zuzuordnen ist. Wie für 3,10-verbrückte Diphenothiazine<sup>[205]</sup> zu erwarten ist, finden bei Verbindung **96** zwei voneinander separierte, reversible Redoxprozesse aufgrund der unsymmetrischen Substitution und der elektronischen Natur der Phenothiazineinheiten statt. Analog hierzu sind im Cyclovoltammogramm der Phenothiazin-Anthracen-Tetrade **105** drei reversible Redoxwellen zu beobachten, die klar voneinander getrennt sind.

Das *N*-Mesitylphenothiazin **91** sowie das *N*-(3,5-Di-*tert*-butyl)phenylsubstituierte Phenothiazin **99** weisen wie erwartet jeweils einen reversiblen Redoxprozess im Cyclovoltammogramm auf. Das Potential beträgt im Fall von **91**  $E_0^{0/+1} = 674$  mV, das von **99**  $E_0^{0/+1} = 690$  mV. Damit findet die Oxidation von **91** bei einem weitaus höheren Potential statt, als zu erwarten wäre, da durch den vermeintlichen kleinen Neigungswinkel  $\alpha$  des Phenothiazins auch das erste Redoxpotential signifikant erniedrigt sein sollte. Im Fall der Phenothiazin-Anthracen-Diade **101** sind zwei reversible Ein-Elektronen-Oxidationen im Cyclovoltammogramm zu verzeichnen. Die Erstoxidation bei einem Potential von  $E_0^{0/+1} = 633$  mV kann der elektronenreicheren Phenothiazineinheit, die Zweitoxidation bei  $E_0^{+1/+2} = 1144$  mV der Anthraceneinheit zugeordnet werden. Vermutlich erschwert der stark elektronenziehende Charakter des zunächst gebildeten Phenothiazin-Radikalkations die Zweitoxidation und führt damit zu einer anodischen Verschiebung der Oxidation des Anthracenfragments. Interessanterweise sind im Voltammogramm der symmetrischen Phenothiazin-Anthracen-Triade **104** ebenfalls zwei wohl definierte Redoxprozesse zu finden. Die auf Ein-Elektronen-Oxidationen zurückführbaren Potentiale betragen  $E_0^{0/+1} = 574$  mV und  $E_0^{+1/+2} = 804$  mV (Abb. 3.131). Aufgrund der Potentialwerte der beiden Redoxwellen wird ersichtlich, dass die Oxidationen den beiden Phenothiazineinheiten zuzuordnen sind, wobei die Aufspaltung auf eine intramolekulare Kommunikation zwischen beiden Fragmenten schließen lässt. Zwar ist dieses Verhalten schon von anderen Diphenothiazinderivaten bekannt,<sup>[23,29]</sup> erstaunlich ist hierbei, dass die elektronische Kommunikation auch durch eine Anthracenbrücke stattfinden kann. Die Oxidation der Anthraceneinheit konnte hingegen nicht im cyclovoltametrischen Experiment beobachtet werden.

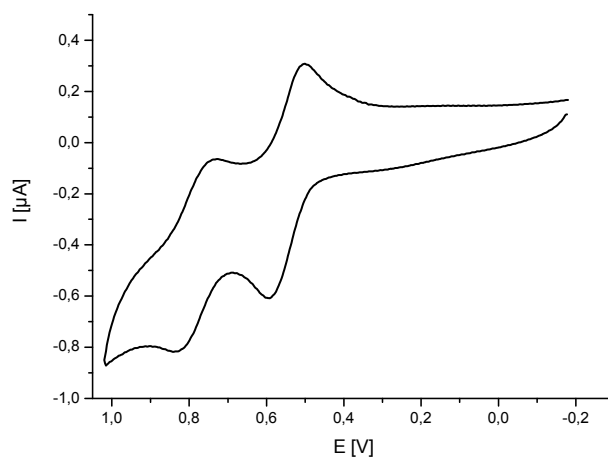


Abb. 3.131: Cyclovoltammogramm der Phenothiazin-Anthracen-Triade **104** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ,  $\nu = 100$  mV/s, Leitsalz:  ${}^n\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{PF}_6^-$ , Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode).

Die Cyclovoltammogramme der Phenothiazin-Perylen-Triade **107** und -Diade **108** weisen sowohl Ähnlichkeiten als auch kleine Unterschiede auf. Bei den Derivaten **107** und **108** wird jeweils nur eine reversible Redoxwelle im anodischen Bereich beobachtet, die den Phenothiazineinheiten zugeordnet werden kann. So findet im Fall der Triade **107** keine intramolekulare Kommunikation zwischen den beiden Phenothiazinfragmenten statt, was wahrscheinlich mit der Natur des Perylenspacers zu begründen ist. Jedoch sind die ebenfalls beobachteten reversiblen Ein-Elektronen-Reduktionen in den Voltammogrammen von **107** und **108** verglichen mit unsubstituiertem Perylen deutlich anodisch verschoben. Während die Reduktion von Perylen bei einem Potential von  $E_0^{0/-1} = -1645$  mV stattfindet, betragen die Werte für **107**  $E_0^{0/-1} = -1386$  mV und für **108**  $E_0^{0/-1} = -1507$  mV. Diese Beobachtung ist beachtenswert, da die elektronenreichen Phenothiazineinheiten in diesem Fall aufgrund der orthogonalen Verdrillung nicht als starke Elektronendonoren fungieren. Von daher muss davon ausgegangen werden, dass ein elektronenziehender  $-I$ -Effekt für die anodische Verschiebung des Reduktionspotentials verantwortlich ist. Die anodische Verschiebung ist demnach auch beim biphenothiazinylsubstituiertem Perylen **107** deutlich ausgeprägter als bei der Phenothiazin-Perylen-Diade **108**.

Die aus den Röntgenstrukturanalysen von **91**, **95**, **99**, **101** und **107** ermittelten Neigungswinkel  $\alpha$  der jeweiligen *N*-substituierten Phenothiazineinheiten sind in Tab. 3.17 mit den dazugehörigen Redoxpotentialen der Erstoxidation zusammengestellt. Zum besseren Vergleich wurden ebenfalls die Daten von *N*-Methylphenothiazin herangezogen.

Tabelle 3.17: Neigungswinkel  $\alpha$  im Kristall und Potentiale der Erstoxidation der Phenothiazinderivate **91**, **95**, **99**, **101** und **107**.

Verbindung	Neigungswinkel $\alpha$	$E_0^{0/+1}$ [mV]
<i>N</i> -Methylphenothiazin (MePT)	36.3 °	767
<b>91</b>	27.4 °	674
<b>95</b> <sup>a</sup>	44.0 °	786
<b>99</b>	27.3 °	690
<b>101</b>	20.0 °	633
<b>107</b>	45.6 ° / 37.5 °	758

<sup>a</sup> Beide Phenothiazineinheiten weisen den gleichen Neigungswinkel  $\alpha$  auf.

Die Auftragung des ersten Redoxpotentials  $E_0^{0/+1}$  gegen den Neigungswinkel  $\alpha$  (Abb. 3.132) ergibt eine sehr gute Korrelation ( $r^2 = 0.979$ ) und spiegelt auch die Ergebnisse der

durchgeführten DFT-Rechnungen wider. Durch die Extrapolation der erhaltenen Gerade würde demnach für ein komplett planares Phenothiazinderivat ein Oxidationspotential von  $E_0^{0/+1} = 498$  mV erwartet werden.

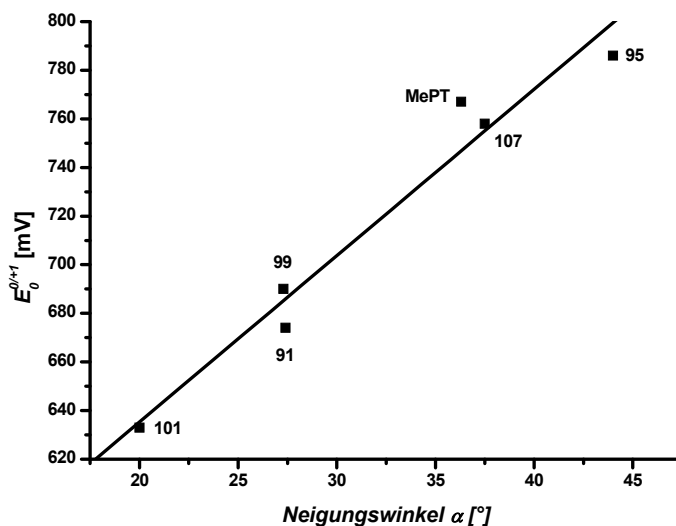


Abb. 3.132: Lineare Regression der Neigungswinkel gegen die Potentiale der Erstoxidation;  $E_0^{0/+1} = 498.39 + 6.845 \alpha$  [mV] ( $r^2 = 0.979$ ).

Schließlich konnte mittels DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31G(d,p) sowie RMP2/6-31G(d,p))<sup>[168]</sup> die Energiebarriere für die Inversion des Mesitylsubstituenten am Stickstoffatom des Phenothiazinderivats **91** bestimmt werden. Versuche eine Koaleszenztemperatur mittels NMR-Experimenten (-50 °C bis +20 °C) hierfür zu bestimmen, schlugen fehl. Die quantenchemischen Rechnungen sagen für die Energiebarriere von **91** zu **91<sup>#</sup>** einen Wert von  $\Delta G^\ddagger = 6.449$  kJ/mol (B3LYP) bzw.  $\Delta G^\ddagger = 8.709$  kJ/mol (RMP2) voraus (Abb. 3.133), was einen relativ kleinen Energiewert für die Inversion darstellt. Für den Übergangszustand **91<sup>#</sup>** wurde bei beiden Methoden jeweils eine imaginäre Frequenz gefunden.

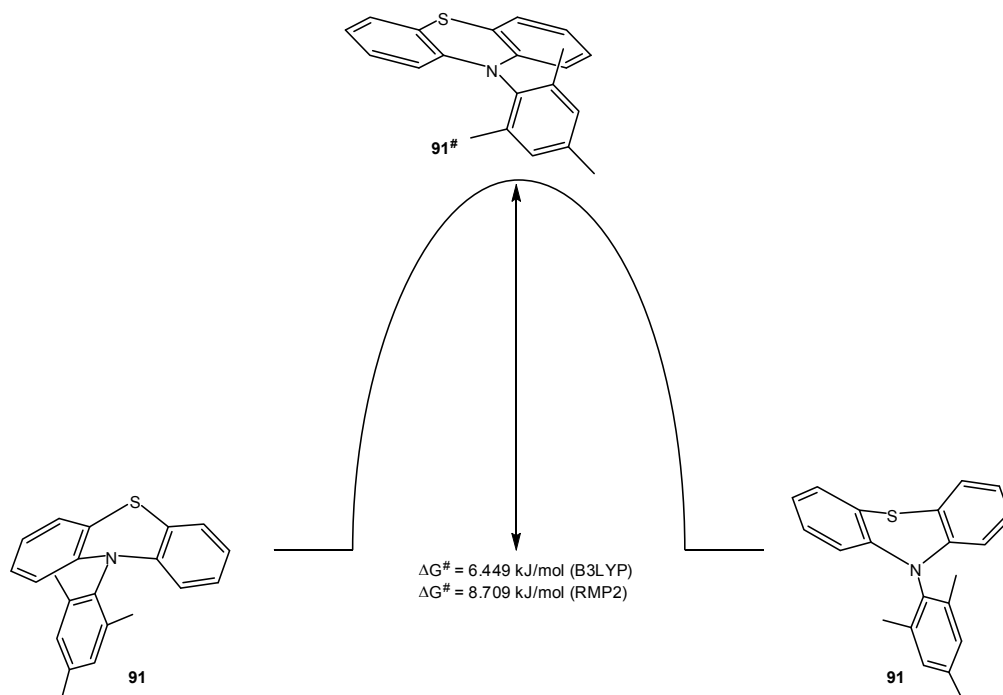


Abb. 3.133: Schema der Inversion von *N*-Mesitylphenothiazin **91** mit dem Übergangszustand **91<sup>#</sup>**.

Zusammenfassend war die Darstellung von Phenothiazinen mit sterisch anspruchsvollen *N*-Arylsubstituenten möglich, die erhofften Effekte wie ein signifikant niedriges Oxidationspotential konnten jedoch nicht beobachtet werden. Die durchgeführten Experimente gaben Aufschluss über die elektronische Kommunikation in verbrückten Phenothiazindiaden und zeigten mögliche Anwendungen der Verbindungen als Modellsysteme für den photoinduzierten Elektronentransfer (PET) auf.

Um die interessanten Phänomene der elektronischen Kommunikation in *N*-arylverbrückten Diphenothiazinen näher zu untersuchen, wurden hantelförmige, *N*-(hetero)arylverbrückte Diphenothiazine bereitgestellt. Die Synthese gelang hier abermals mittels *Buchwald-Hartwig*-Arylaminiierung von 10*H*-Phenothiazin (**1**) mit den Dibrom(hetero)arylverbindungen **109-114**. Hierbei wurden 3 mol% der Katalysatorvorstufe Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·dba, 5 mol% des Liganden PH<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>BF<sub>4</sub> und 2.3 Äquivalenten von NaO<sup>t</sup>Bu als Base in trockenem 1,4-Dioxan verwendet. Das Amin **1** wurde im leichten Überschuss (2.2 Äquivalente) bezogen auf die Dibromverbindungen **109-114** eingesetzt. Als (Hetero)Arylverbindungen kamen Pyridin, Pyridazin, Thiophen, Furan oder Fluoren zum Einsatz. Die gewünschten Kupplungsprodukte **115-120** konnten in befriedigenden bis guten Ausbeuten erhalten werden (Abb. 3.134).

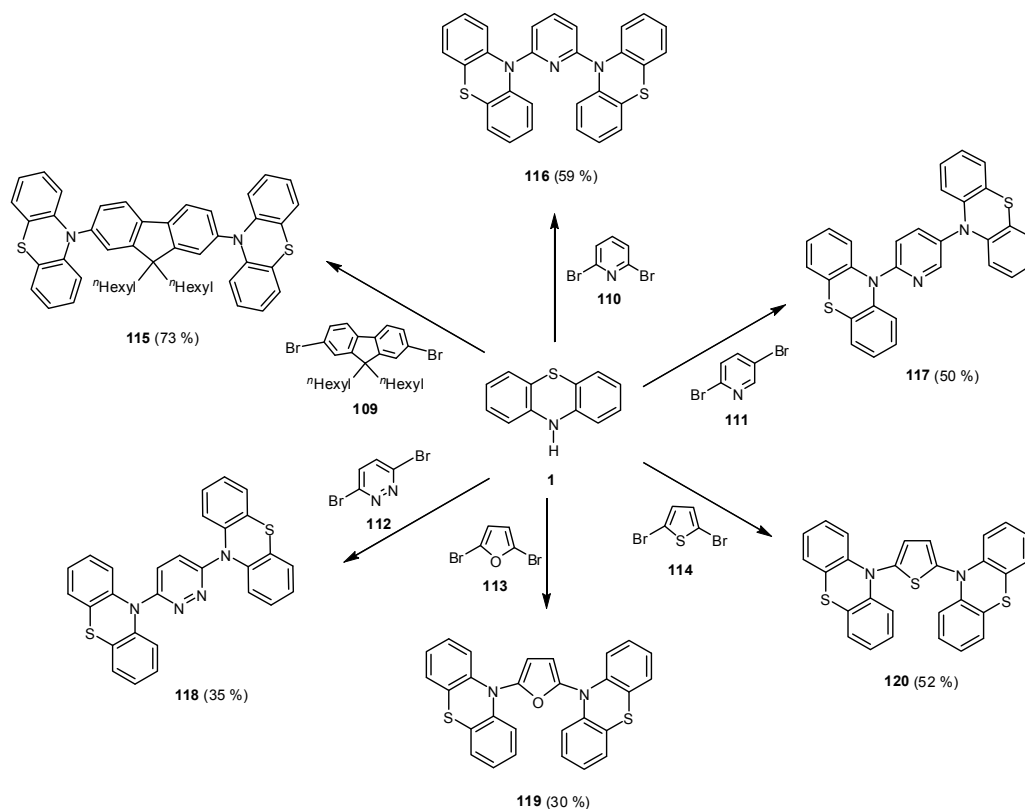


Abb. 3.134: Synthese von hantelförmigen, arylverbrückten Diphenothiazinen **115-120** (Reaktionsbedingungen: Dibromarene **109-115** (1 Äquiv.), 10H-Phenothiazin (**1**) (2.2 Äquiv.), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·dba (0.03 Äquiv.), PH'Bu<sub>3</sub>BF<sub>4</sub> (0.05 Äquiv.), NaO'Bu (2.3 Äquiv.), trockenes 1,4-Dioxan, 101 °C, 19 h).

Die eindeutige Strukturzuordnung der *N,N'*-verbrückten Phenothiazindiaden gelang mittels <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-, UV/Vis- sowie IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Verbrennungsanalysen. Weiterhin gelang es von der thiophenverbrückten Diade **120** geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu züchten (Abb. 3.135). Beachtenswert ist hierbei die C<sub>2v</sub>-Symmetrie der Molekülstruktur im Kristall, die sich auch in den Kernresonanzspektren von **120** widerspiegelt. Die Neigungswinkel  $\alpha$  der beiden Phenothiazineinheiten sind gleich und betragen 32.1°.

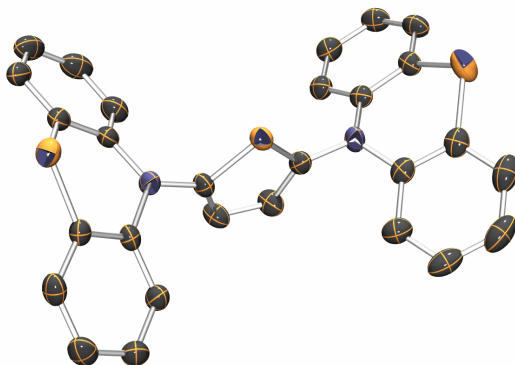


Abb. 3.135: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **120** im Kristall (Wasserstoffatome wurden zur Verdeutlichung weggelassen).

Die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der heteroarylverbrückten Diphenothiazine wurden zunächst mittels DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31+G(d,p)) untersucht. Hierzu wurde die Geometrie von **118** und **120** optimiert und die Verteilung der Elektronendichte in ihren HOMO- und LUMO-Grenzorbitalen berechnet. Im Fall der thienylverbrückten Phenothiazindiade **120** wurde - wie auch in der Kristallstruktur - eine  $C_{2v}$ -Symmetrie als Ergebnis der Geometrieoptimierung erhalten. Des Weiteren wurde für beide Phenothiazineinheiten eine *intra*-Konfiguration des *N*-Arylsubstituenten gefunden. Aufgrund der Symmetrie sind die berechneten Koeffizienten des HOMOs (Abb. 3.136) zum größten Teil auf den beiden Phenothiazinfragmenten lokalisiert, während die des LUMOs auf der zentralen Thienyleinheit zu finden ist. Dieses Ergebnis zeigt die elektronische Situation in Verbindung **120** deutlich auf: Die Phenothiazineinheiten können demnach als starke Donoren und die Thienylbrücke als Akzeptor betrachtet werden.

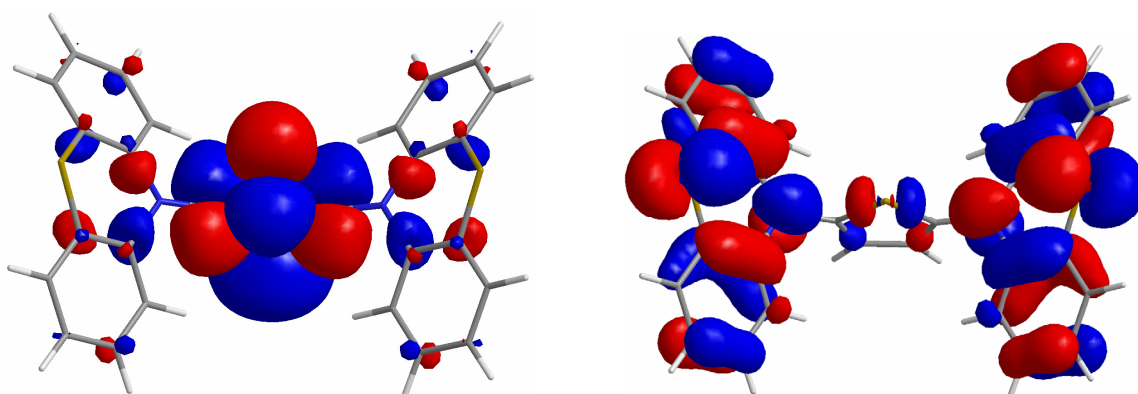


Abb. 3.136: Mittels DFT berechnete Grenzorbitale von **120**: LUMO (links) und HOMO (rechts).

Die Geometrieoptimierung vom Pyridazinderivat **118** lieferte ebenfalls eine  $C_{2v}$ -symmetrische Molekülstruktur als Energieminimum. Auch in **118** konnte eine *intra*-Konfiguration der beiden Phenothiazine gefunden werden. Die Gestalt der Grenzorbitalkoeffizienten und damit auch die elektronische Situation von **118** unterscheidet sich stark von der in **120**. Während das LUMO (Abb. 3.137) zum größten Teil auf der Pyridazinyneinheit zentriert ist, ist das HOMO auf allen Teilen des Moleküls lokalisiert, was auf ein delokalisiertes  $\pi$ -System von **118** im elektronischen Grundzustand hinweist.

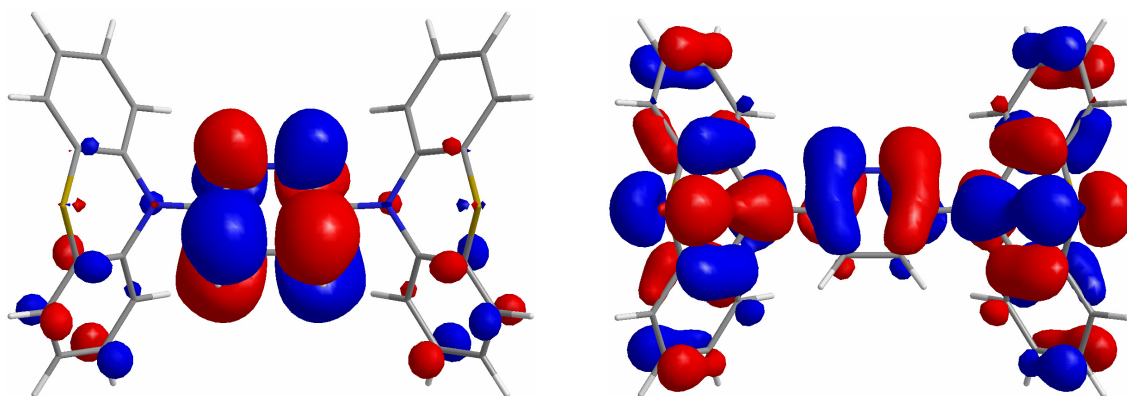


Abb. 3.137: Mittels DFT berechnete Grenzorbitale von **118**: LUMO (links) und HOMO (rechts).

Die elektronischen Eigenschaften der hantelförmigen Phenothiazindiaden **115-120** wurden mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie sowie Cyclovoltammetrie ermittelt (Tab. 3.18).

Tabelle 3.18: Daten der UV/Vis<sup>a</sup>- und Fluoreszenzspektroskopie<sup>a</sup> sowie Cyclovoltammetrie<sup>b</sup> der Diphenothiazine **115-120**.

Verbindung	Absorption $\lambda_{max,abs}$ [nm] <sup>a</sup>	Emission $\lambda_{max,em}$ [nm] <sup>a</sup>	Stokes-Shift $\Delta\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$E_0^{0/+1}$ [mV] <sup>b</sup>	$E_0^{+1/+2}$ [mV] <sup>b</sup>
<b>115</b>	259, 280, <b>308</b>	<b>477</b> , 506 (sh.)	11500	761	-
<b>116</b>	288, 251, <b>333</b>	<b>516</b> , 552 (sh.)	10600	891	1276
<b>117</b>	253, 283, <b>309</b>	<b>517</b> , 556 (sh.)	13000	736	1132
<b>118</b>	253, 303	-	-	851	1155 <sup>c</sup>
<b>119</b>	252, <b>304</b>	<b>443</b> , 503 (sh.)	10300	608	954
<b>120</b>	256, <b>311</b>	<b>444</b> , 512 (sh.)	9600	640	1072

<sup>a</sup> Aufgenommen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>b</sup> Aufgenommen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C,  $\nu = 100$  mV/s, Leitsalz: <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, Pt-Arbeits-elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode. <sup>c</sup> Anodischer Peak einer irreversiblen Oxidation.

Die Phenothiazinderivate **115-120** weisen die für Phenothiazine typischen Absorptionsbanden bei 260, 280 und 310 nm auf, wobei die längstwellige Absorption beim Pyridinderivat **116** bathochrom verschoben und bei 333 nm zu finden ist. Bis auf die pyridazinylverbrückte<sup>[206]</sup> Diade **118** weisen die anderen Diphenothiazine eine schwache Fluoreszenz im blau-grünen Bereich mit enormen Stokes-Verschiebungen zwischen 9600-13000 cm<sup>-1</sup> auf. Auch hier deuten die Resultate der optischen Spektroskopie darauf hin, dass im Grundzustand von **115-120** die Donor- (Phenothiazin) von der Akzeptoreinheit (Pyridin, Pyridazin, Fluoren,



Furan oder Thiophen) elektronisch entkoppelt ist. Die Emissionsmaxima der Diaden **115-117** sowie **119-120** erscheinen in den Fluoreszenzspektren als breite Banden mit ausgeprägten Schulter-bereichen zwischen 443 und 517 nm,<sup>[173]</sup> wobei die pyridinylverbrückten Derivate **116** ( $\lambda_{max,em} = 516$  nm) und **117** ( $\lambda_{max,em} = 517$  nm) die längstwelligen Emissionsmaxima aufweisen. Die hantelförmigen Verbindungen **119** und **120** mit den elektronenreichsten Spacern weisen ein sehr ähnliches Emissionsspektrum auf, mit Maxima bei 443 (**119**) bzw. 444 nm (**120**). Demnach steigen die Werte des Stokes-Verschiebungen von elektronenreichen (**120**,  $\Delta\tilde{\nu} = 9600$  cm<sup>-1</sup>) zu elektronenarmen (**117**,  $\Delta\tilde{\nu} = 13000$  cm<sup>-1</sup>) Diaden. Eine ausgeprägte elektronische Kommunikation im angeregten Zustand scheint für die Kopplung von Donor- und Akzeptorfragmenten in **115-117** sowie **119-120** verantwortlich zu sein.

Die Cyclovoltammogramme von **116**, **117**, **119** und **120** weisen deutlich zwei reversible Oxidationen im anodischen Bereich auf (Abb. 3.138).

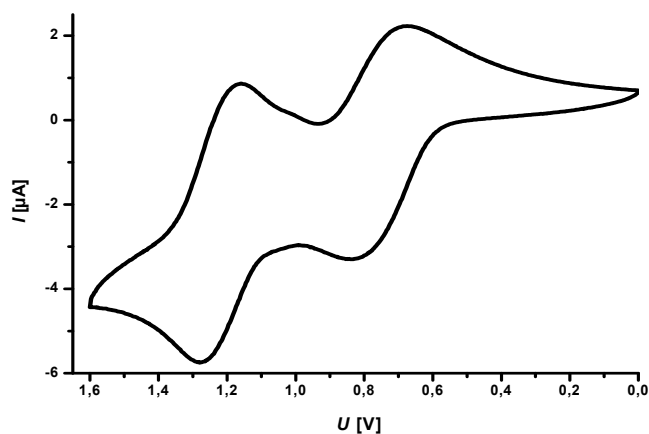


Abb. 3.138: Cyclovoltammogramm der thienylverbrückten Phenothiazindiade **120** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C,  $\nu = 100$  mV/s, Leitsalz: <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode).

Im Vergleich zu 10*H*-Phenothazin (**1**,  $E_0^{0/+1} = 624$  mV) ist die Erstoxidation der vorgestellten Diphenothiazine anodisch verschoben, bis auf die furanylverbrückte Verbindung **119**, deren erstes Oxidationspotential ( $E_0^{0/+1} = 608$  mV) leicht kathodisch gegenüber **1** verschoben ist. Hingegen ist das erste Redoxpotential der pyridinylverbrückten Diade **116** bei  $E_0^{0/+1} = 891$  mV zu finden und damit um 270 mV höher als bei **119**. Interessanterweise beträgt das Potential der Zweitoxidation von **116**  $E_0^{+1/+2} = 1276$  mV, wobei eine starke elektronische Kopplung zwischen beiden Phenothiazineinheiten eine Konsequenz der erweiterten Delokalisierung des  $\pi$ -Systems des zunächst gebildeten Monoradikalkations ist. Da die 2,5-pyridinylverbrückte Diade **117** keine Symmetrie aufweist, werden erwartungsgemäß auch zwei Redoxprozesse im Cyclovoltammogramm beobachtet. Die Erstoxidation kann hierbei dem elektronenreicheren Phenothiazinylfragment in der 5-Position

des Pyridinrings und die zweite reversible Oxidation der anderen Phenothiazineinheit in der elektronenärmeren 2-Position des Pyridins zugeordnet werden. Weiterhin ist das Cyclovoltammogramm von **118** beachtenswert, da es eine Aufspaltung der beiden anodischen Oxidationen von mehr als 300 mV aufweist, was auf ein *Robin-Day*-Klasse<sup>[207]</sup> III System hindeutet (Abb. 3.139). Im Fall von **118** ist nur die erste Oxidation reversibel. Im Cyclovoltammogramm des fluorenylverbrückten Diphenothiazins **115** wird nur eine reversible Oxidation bei  $E_0^{0/+1} = 761$  mV beobachtet. Im Gegensatz zu den **116**, **117**, **119** und **120** scheinen die Phenothiazineinheiten im symmetrischen Fluorenderivat **115** gemäß der Cyclovoltammetrie elektronisch entkoppelt zu sein.

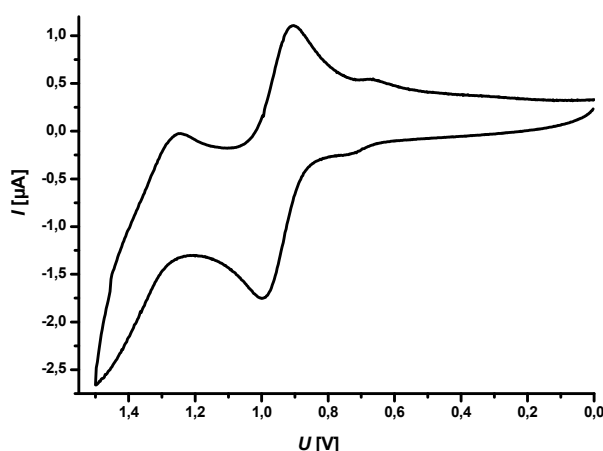


Abb. 3.139: Cyclovoltammogramm der thienylverbrückten Phenothiazindiade **118** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 20 °C,  $\nu = 100$  mV/s, Leitsalz:  ${}^n\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{PF}_6^-$ , Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode).

Da die pyridinylverbrückten Phenothiazindiaden **116** und **117** über eine basische Gruppe verfügen, wurden Titrationsexperimente mit Trifluoressigsäure (TFA), kombiniert mit Absorptions- und Emissionsspektroskopie durchgeführt. Die Protonierung des Pyridin-Stickstoffatoms bewirkt eine bathochrome Verschiebung im Absorptionsspektrum von **116** und **117**. Beispielsweise beträgt die längstwellige Absorption von **116**  $\lambda_{\text{max,abs}} = 334$  nm, hingegen die von protonierter Form **116-H<sup>+</sup>**  $\lambda_{\text{max,abs}} = 371$  nm (Abb. 3.140), was auf eine Absenkung des HOMO-LUMO-Abstandes durch die Protonierung zurückzuführen ist. Der daraus bestimmte  $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert des konjugierten Pyridiniumsalzes **116-H<sup>+</sup>** beträgt  $\text{p}K_{\text{a}} = 4.34$ . Im Vergleich zu unsubstituiertem Pyridin ( $\text{p}K_{\text{a}} = 5.23$ )<sup>[208]</sup> ist die Diade **116** eine Größenordnung weniger basisch. Diese Beobachtung kann durch den *-I*-Effekt der Stickstoffatome der beiden Phenothiazineinheiten erklärt werden, die orthogonal zum Pyridin angeordnet sind.

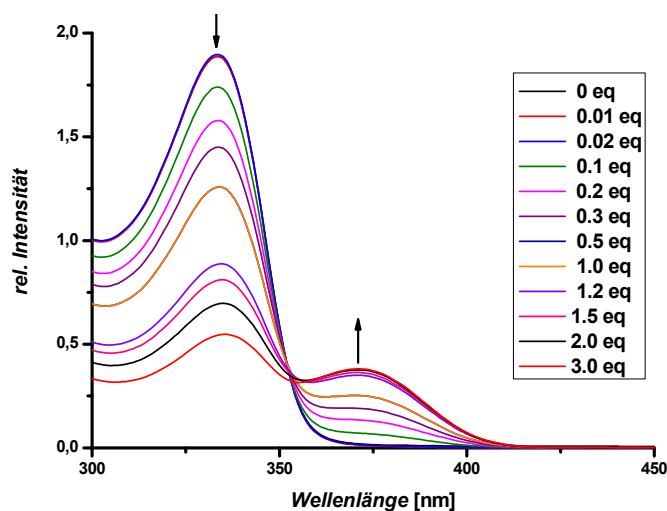


Abb. 3.140: Absorptionsspektrum von **116** in Gegenwart von steigenden Mengen an TFA (Aufgenommen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c_0(\mathbf{116}) = 10^{-4} \text{ M}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ).

Weiterhin konnte ein interessanter Effekt der Emissionseigenschaften bei der Protonierung der Diaden **116** und **117** beobachtet werden (Abb. 3.141). Die Fluoreszenz beider Pyridinderivate nahm hierbei mit der zugegebenen Menge an TFA kontinuierlich ab. Die Lage der Emissionsmaxima der freien Basen **116** und **117** (bei 517 bzw. 516 nm) änderte sich nicht, allerdings wurde die Fluoreszenz nach der Zugabe von drei Äquivalenten TFA fast vollständig gelöscht.

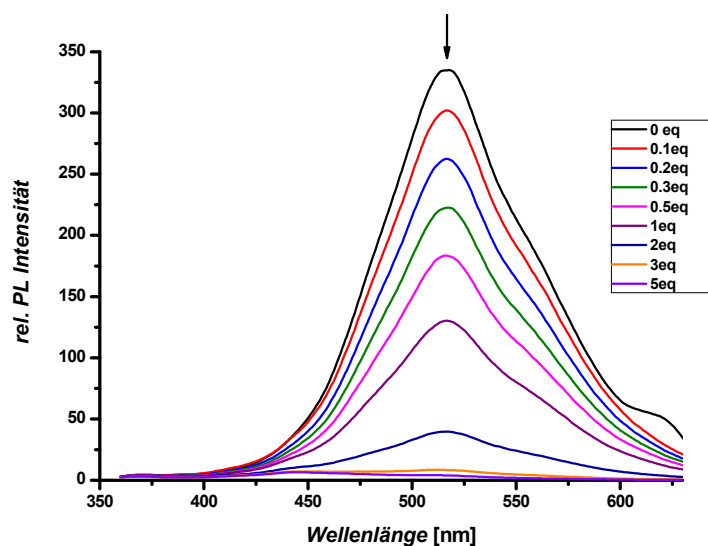


Abb. 3.141: Emissionsspektrum von **116** in Gegenwart von steigenden Mengen an TFA (Aufgenommen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c_0(\mathbf{116}) = 10^{-6} \text{ M}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ).

Die Stern-Volmer Konstante  $K_{SV}$  für ein statisches Quenchen von **116** wurde mit 26015 L/mol ermittelt (Abb. 3.142). Laut der Definition des statischen Quenchens<sup>[209]</sup> kann die Stern-Volmer Konstante  $K_{SV}$  als  $k_q\tau$  des Fluorophors **116** betrachtet werden, wobei  $k_q$  die Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenzlöschung und  $\tau$  die Lebensdauer des angeregten

Zustands ist. Weiterhin repräsentiert die Stern-Volmer Konstante  $K_{SV}$  auch den  $pK_a$ -Wert (4.42) des Fluorophors im elektronischen Grundzustand und stimmt gut mit dem Wert aus der Absorptionsspektroskopie überein (4.34). Die hierbei beobachtete Linearität ( $r^2 = 0.98211$ ) der Stern-Volmer-Beziehung weist auf eine einfache Protonierung des Fluorophors hin, beispielsweise am Stickstoffatom der Pyridineinheit. Das statische Quenchen der Fluoreszenz wurde bereits für eine Reihe von Azinderivaten berichtet.<sup>[209,210]</sup> Ebenfalls ist bekannt, dass der  $S_1$  Zustand protonierter Pyridinderivate mit elektronenreichen Bisaminosubstituenten<sup>[211]</sup> intramolekular deaktiviert werden kann. Der strahlungslose Übergang in den Grundzustand findet hierbei über einen Elektronentransfer von den Aminogruppen zur elektronenarmen Pyridinyleinheit statt. Dieser Prozess ist ebenso durch die Eigenschaft von Phenothiazinen als starke Elektronendonoren bevorzugt, was aus cyclovoltammetrischen Messungen hervorgeht. Daraus ist die Schlussfolgerung zu ziehen, dass ein photoinduzierter Elektronentransfer für die strahlungslose Deaktivierung des angeregten Zustands verantwortlich ist. Dieser Mechanismus ist begünstigt durch den verkleinerten HOMO-LUMO-Abstand und steht zusätzlich im Einklang mit den Regeln über die Energie von Bandlücken.<sup>[212]</sup>

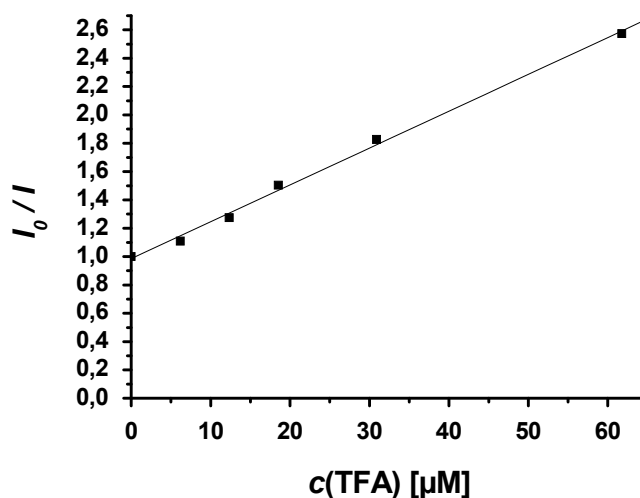


Abb. 3.142: Stern-Volmer-Korrelation von **116** ( $c_0(\mathbf{116}) = 10^{-6} M$  in Dichlormethan,  $T = 293 K$ ,  $\lambda_{max,em}$  bei 517 nm;  $\Phi_0/\Phi = 0.986 + 0.026 [H^+]$ ;  $r^2 = 0.98211$ ).

Interessanterweise ist das beschriebene Verhalten reversibel, da eine anschließende Neutralisation der protonierten Proben mit organischen Basen zum ursprünglichen Fluoreszenzsignal führte. Somit lässt sich der Schluss ziehen, dass eine Anwendung der Diphenothiazine **116** und **117** als  $pH$ -sensitive Fluoreszenzsensoren in Betracht kommt.

### 3.2.10 Ausblick

Diese Arbeit beschreibt den Zugang zu (Oligo)Phenothiazinsubstraten, die für eine Funktionalisierung von hochgeordneten, mesoporösen Silicaphasen sowie von Goldoberflächen geeignet sind. Mit diesen Ausgangsstoffen lassen sich anorganisch-organische Hybridmaterialien mit interessanten elektrochemischen und optischen Eigenschaften synthetisieren.

Insbesondere konnten im Fall der trialkoxysilylsubstituierten Phenothiazinsubstrate drei neue und sehr effiziente Methoden zu deren Synthese etabliert werden, wobei die funktionale Phenothiazineinheit über einen Carbamat-, Harnstoff- oder Triazollinker mit der silylischen Endgruppe verbunden ist. Mit den aufgezeigten Methoden lassen sich nun weitergehend funktionalisierte, phenothiazinylhaltige Substrate für die Materialsynthese darstellen. Beispielsweise sind mit weiteren Elektrophoren oder Fluorophoren versehene (Oligo)Phenothiazine denkbar, wobei als funktionale Bausteine Perylen-, Pyren-, Anthracen- oder Merocyaninderivate in Frage kämen. Interessant wären hierbei vor allem Donor-Akzeptor-Diaden, die einen metallfreien photoinduzierten Elektronentransfer (PET) in Silicamaterialien erlauben würden.

Lohnenswert wäre auch die Untersuchung von möglichen Phenothiazin-Aggregationen in den Silicaphasen, wenn die redoxaktiven Bausteine über zwei oder drei Positionen in den Poren der Silicamaterialien angebunden sind. Diese Mehrpunktanbindung ließe sich auch mit weiter funktionalisierten Phenothiazinen leicht realisieren (Abb. 3.143). Als mögliche Aggregationen kämen hierbei Wasserstoffbrückenbindungen, beispielsweise über Harnstoffe oder  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen in Frage.

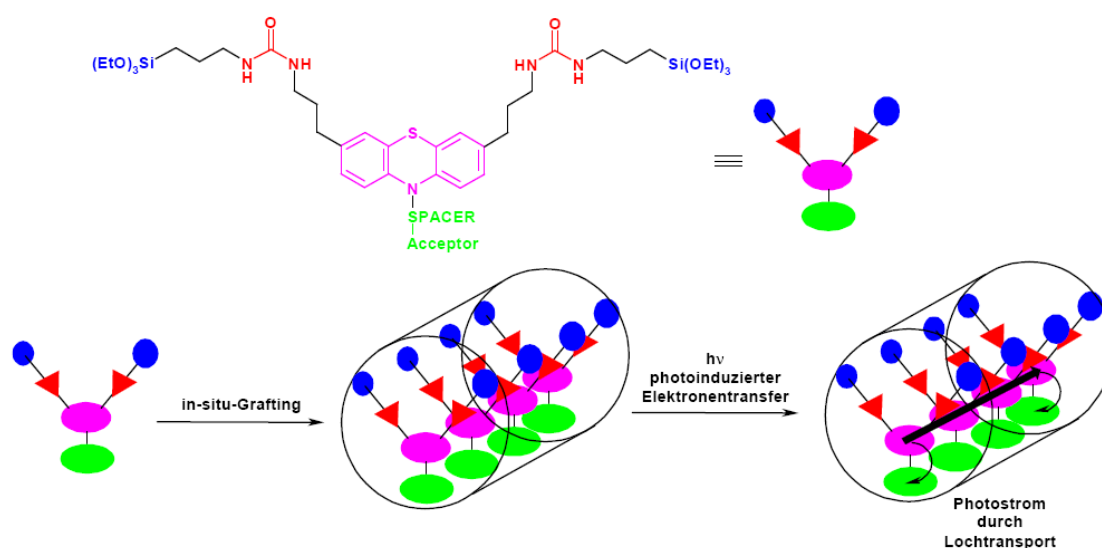


Abb. 3.143: Zweipunktfixierung mit Harnstofflinkern und Anbindung von Akzeptoren für den PET.

Weiterhin wäre denkbar, imidazolyl-, pyridinyl- oder sulfonylsubstituierte Phenothiazine in mesoporöse Kieselgele einzubringen. Mit diesen Materialien wäre, einen kleinen Abstand

zwischen den funktionellen Gruppen vorausgesetzt, eine Protonenleitung innerhalb der Poren denkbar, die zudem von äußeren optischen und/oder elektrochemischen Einflüssen abhängig wäre. Des Weiteren können Phenothiazinderivate, die mit Phosphonsäure- oder Phosphorsäureester-Termini funktionalisiert sind, für die Modifikation von  $\text{TiO}_2$ -Oberflächen verwendet werden (Abb. 3.144).

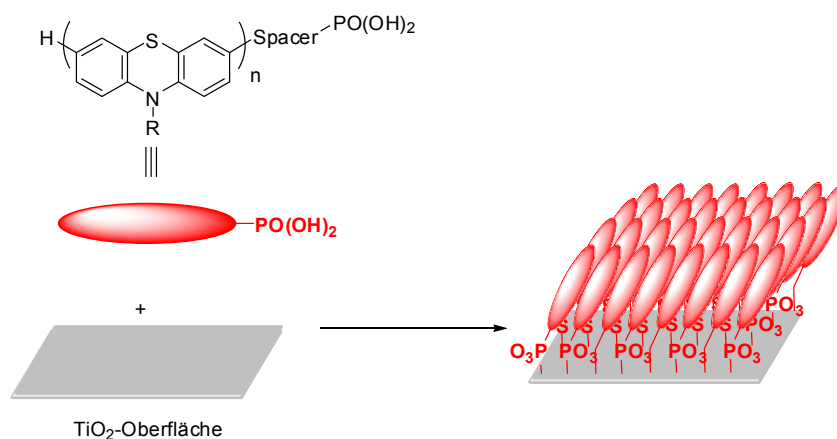


Abb. 3.144: Phosphonsäurefunktionalisierte Phenothiazine zur Modifikation von Titanoberflächen.

In der vorliegenden Arbeit wurden ebenfalls die Synthese sowie die Charakterisierung von *N*-arylsubstituierten Phenothiazinen und Diphenothiazinen aufgezeigt. Hierbei konnten interessante elektronische Eigenschaften wie die Korrelation von Struktur und Redoxpotential und die elektronische Kopplung von Donor- und Akzeptoreinheit im angeregten Zustand beobachtet werden, was eine Anwendung der Substanzklasse für einen photoinduzierten Elektronentransfer (PET) in Aussicht stellt.

Die bei den pyridinylfunktionalisierten Diphenothiazinen gefundene Eigenschaft der *pH*-abhängigen Fluoreszenzlöschung könnte auf Systeme ausgeweitet werden, die eine hohe Quantenausbeute verfügen, so dass eine sehr empfindliche Sonde aufgebaut werden könnte. Auch hierbei wären Diaden oder Triaden aus Phenothiazin- und Akzeptoreinheiten durchaus denkbar, wobei zusätzliche spektroelektrochemische Experimente interessante Informationen über Basizität und elektronische Eigenschaften der dabei erzeugten Radikalkation-Intermediate liefern könnten. Lohnenswert wäre sicherlich ebenfalls, die angeregten Zustände von den vorgestellten und/oder den zukünftigen phenothiazinhaltigen Donor-Akzeptor-Systemen näher zu untersuchen. Als Methode kämen beispielsweise zeitabhängige Dichtefunktionalrechnungen (TDDFT) in Frage.

Schließlich ist die von *M. Sailer* beschriebene Reihe der Oligophenothiazine - vom Monomer **14** bis zur Heptade **18** - hinsichtlich ihrer Materialeigenschaften noch zu untersuchen. Neben der Glas temperatur der meist als Harze vorliegenden Substanzen wäre die Bestimmung ihrer Stabilität mittels Thermogravimetrie sehr interessant. Photoleitfähigkeitsmessungen könnten weiterhin einen guten Hinweis darauf geben, in welchem Maße Oligophenothiazine sich als Lochtransporter eignen. Hiermit ließe sich bestimmen, ob die Modellverbindungen tatsächlich eine Anwendung in der molekularen Elektronik als redoxaktive Drähte, molekulare Schalter oder als photolumineszente Lochtransportschichten in OLEDs finden könnten.





## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Angaben zu allgemeinen Versuchsbedingungen

Alle Kreuzkupplungs- und Tieftemperaturreaktionen wurden mittels Schlenk-, Septum- und Kanülentechnik durchgeführt.

Alle Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet und destillativ gereinigt.<sup>[213]</sup> Die verwendeten, nicht selbst hergestellten Chemikalien wurden von den Firmen Acros Organics, Aldrich, Fluka, ABCR und Merck erworben.

Die Reinigung der Rohprodukte erfolgte durch Flash-Chromatographie an Kieselgel 60, Korngröße 0.04-0.063 mm der Firma Macherey & Nagel, Düren, bei einem Überdruck von 2 bar.

Der Reaktionsfortschritt wurde durch Dünnschichtchromatographie qualitativ bei allen Reaktionen verfolgt. Verwendet wurden Aluminiumfertigfolien GF<sub>254</sub> (Kieselgel 60) der Firma Merck KGaA Darmstadt. Zur Detektion wurde mit UV-Licht der Wellenlänge 254 und 366 nm bestrahlt. Angegeben sind die R<sub>f</sub>-Werte mit den jeweiligen Laufmittelgemischen.

<sup>1</sup>H-NMR Spektren wurden auf den Geräten AC 300, Avance DRX 300, Avance DRX 500 und Avance DRX 250 der Firma Bruker gemessen. Die chemische Verschiebung mit der Bezeichnung  $\delta$  bezieht sich auf Tetramethylsilan ( $\delta = 0$ ) oder auf das verwendete, deuterierte Lösungsmittel und wird in ppm angegeben. Die Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s: Singulett; d: Dublett; t: Triplett; q: Quartett; m: Multiplett.

<sup>13</sup>C-NMR Spektren wurden an einem AC 300 und Avance DRX 500 der Fa Bruker gemessen. Die Angabe der chemischen Verschiebung  $\delta$  bezieht sich auf Tetramethylsilan ( $\delta = 0$ ) und wird in ppm angegeben.

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg und im Mikroanalytischen Labor des Pharmazeutischen Instituts der Universität Düsseldorf durchgeführt.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden in den Massenspektrometrischen Abteilungen des Organisch-Chemischen Instituts der Universitäten Heidelberg und Düsseldorf durchgeführt.

Die UV/Vis-Spektren wurden auf einem 84252 A Diode Array Spectrophotometer der Firma Hewlett Packard durchgeführt.

Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker Vector 22 FT-IR aufgenommen. Hierbei wurden die Feststoffe mit KBr zu Presslingen verarbeitet und Öle als Filme aufgenommen.

Die Aufnahme der Cyclovoltammogramme erfolgte in einer kleinvolumigen Zelle (3.0 ml) mit einer Dreielektrodenanordnung. Als Arbeitselektrode wurde ein mit Glas ummantelter Platindraht, als Referenzelektrode eine feste Ag/AgCl-Elektrode und als Gegenelektrode eine Platindrahtspitze eingesetzt. Eine 0.1 molare Lösung von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (Salz 2 Tage lang bei 50 °C im Hochvakuum getrocknet) in trockenem Lösungsmittel wurde als Elektrolyt verwendet. Die Leitsalzlösung und die Probe wurden in ein ausgeheiztes Gefäß eingebracht und sofort 5 min lang mit Argon gespült. Sämtliche Messungen erfolgten bei RT. Das Gerät mit der Bezeichnung 263A der Firma E&G Princeton Applied Research wurde als Potentiostat/Galvanostat eingesetzt. Als Steuersoftware wurde Power Suite Revision 2.12.1 der Firma Princeton Applied Research Perkin Elmer Instruments verwendet. Als interner Standard kam Ferrocen zur Anwendung. Das Redoxpotential von Ferrocen/Ferrocenium wurde gleich 450 mV gesetzt (Methylenchlorid, gegen Ag/AgCl).<sup>[214]</sup>

Die Bestimmung der Fluoreszenzeigenschaften erfolgte an einem Perkin Elmer LS55. Hierzu wurden die zu untersuchenden Substanzen in Methylenchlorid auf ca.  $10^{-9}$  M verdünnt. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software FL WinLab der Firma Perkin Elmer.

Die Synthesen der Phenothiazinderivate **12**,<sup>[23,132]</sup> **13**,<sup>[215]</sup> **22**,<sup>[23a,23c,23d]</sup> **63**,<sup>[132]</sup> **68**,<sup>[130]</sup> **69**<sup>[130]</sup> **81**,<sup>[23b]</sup> **124**<sup>[23a]</sup> und **125**<sup>[23b]</sup> sowie Acetyl-chlorsulfan (**88**)<sup>[185]</sup> erfolgten gemäß publizierten Standardvorschriften.

## 4.2 Synthesen der Ausgangsverbindungen

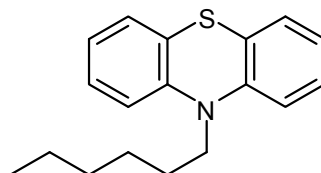
### 4.2.1 Allgemeine Vorschrift 1 zur Darstellung von *N*-Alkylphenothiazinen (AV1)

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurden bei 0 °C 1 Äquiv. des 10*H*-Phenothiazin (**1**) in abs. Tetrahydrofuran gelöst. Es wurden 1.2 Äquiv. Kalium-*tert*-butanolat hinzugefügt und 1 h lang gerührt. Dann wurden langsam 1.2 Äquiv. des Methyljodids bzw. 1-Hexylbromids hinzugegeben und die Lösung 16 h lang gerührt. Dann wurde die Suspension mit Methylenchlorid, ges. Natriumsulfitlösung und dest. Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde nochmals mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck von Lösungsmitteln befreit. Das Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt.

Tabelle 4.1: Reaktionsbedingungen für die Synthese von *N*-Alkylphenothiazinen.

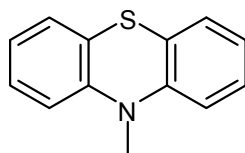
Eintrag	10 <i>H</i> -Phenothiazin	Kalium- <i>tert</i> -butanolat	Elektrophil	THF	Ausbeute
<b>1</b>	10 <i>H</i> -Phenothiazin 10.0 g (50.2 mmol)	7.36 g (60.2 mmol)	1-Hexylbromid 8.5 ml (60.2 mmol)	150 ml	14.0 g ( <b>14</b> , 98 %)
<b>2</b>	10 <i>H</i> -Phenothiazin 1.2 g (6.0 mmol)	808 mg (7.2 mmol)	Methyljodid 0.46 ml (7.2 mmol)	20 ml	781 mg ( <b>124</b> , 61 %)
<b>3</b>	3-Bromphenothiazin 3.0 g (10.8 mmol)	1.46 g (13.0 mmol)	Methyljodid 0.81 ml (13 mmol)	50 ml	1.04 g ( <b>39</b> , 33 %)
<b>4</b>	3-Bromphenothiazin 10.3 g (37.0 mmol)	4.98 (44.4 mmol)	1-Hexylbromid 6.3 ml (44.4 mmol)	150 ml	12.5 g ( <b>4</b> , 93 %)

#### 4.2.1.1 Synthese von 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin (**14**)



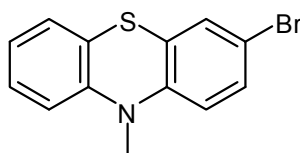
Die Synthese erfolgte analog zur AV1. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Aceton 20:1) wurde **14** (14.0 g, 98 %) in Form eines hellgelben Öls erhalten.

$R_f$  (Hexan/Aceton 5:1) = 0.70.  $n_D^{20}$  (24.0 °C): 1.621(9).  $^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $\text{D}_6$ , 250 MHz):  $\delta$  0.86 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3 H), 1.22-1.31 (m, 4 H), 1.78 (m, 2 H), 3.98 (q,  $J = 6.9$  Hz, 2 H), 6.91-7.03 (m, 4 H), 7.13-7.19 (m, 4 H). Analyse für  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NS}$  (283.4): ber.: C 76.28, H 7.47, N 4.94, S 11.31; gef.: C 76.54, H 7.59, N 4.97, S 10.90.

4.2.1.2 Synthese von 10-Methyl-10*H*-phenothiazin (**124**)

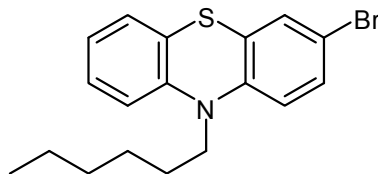
Die Synthese erfolgte analog zur **AV1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Aceton 20:1) und Umkristallisation aus Methanol wurde **124** (781 mg, 61 %) in Form von grauen Nadeln erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 250 MHz):  $\delta$  3.25 (s, 3 H), 6.73 (d,  $^dJ = 1.8$  Hz, 2 H), 6.83 (t,  $^tJ = 7.4$  Hz, 2 H), 7.05 (t,  $^tJ = 7.5$  Hz, 2 H), 7.11 (d,  $^dJ = 1.3$  Hz, 2 H).

4.2.1.3 Synthese von 3-Brom-10-methyl-10*H*-phenothiazin (**39**)

Die Synthese erfolgte analog zur **AV1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Aceton 50:1) wurde **39** (1.04 g, 33 %) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

$R_f$  (Hexan/Aceton 5:1): 0.52.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 250 MHz)  $\delta$  3.33 (s, 3 H), 6.68 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1 H), 6.83 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1 H), 6.95 (dt,  $^dJ = 1.0$  Hz,  $^tJ = 7.5$  Hz, 1 H), 7.12 (dd,  $J = 1.5$  Hz,  $J = 7.5$  Hz, 1 H), 7.17 (m, 1 H), 7.26 (m, 2 H). MS ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 293.0 (99,  $\text{M}^+(\text{}^{81}\text{Br})$ ), 291.0 (100,  $\text{M}^+(\text{}^{79}\text{Br})$ ), 278.0 (86,  $\text{M}^+(\text{}^{81}\text{Br})\text{-CH}_3$ ), 276.0 (86,  $\text{M}^+(\text{}^{79}\text{Br})\text{-CH}_3$ ) 212.1 (60,  $\text{M}^+\text{-Br}$ ), 196.1 (40,  $\text{M}^+\text{-CH}_3\text{-Br}$ ). Analyse für  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{BrNS}$  (292.2) ber.: C 53.44, H 3.45, N 9.79, S 10.97, Br 27.35; gef.: C 53.66, H 3.52, N 4.77, S 10.93, Br 27.37.

4.2.1.4 Synthese von 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**4**)

Die Synthese erfolgte analog zur **AV1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Aceton 30:1) wurde **4** (12.5 g, 93 %) in Form eines gelben Öls erhalten.

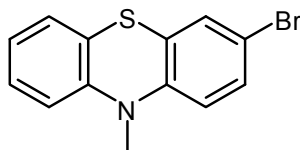
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 250 MHz)  $\delta$  0.92 (t,  $J = 6.8$  Hz, 3 H), 1.35 (m, 4 H), 1.46 (m, 2 H), 1.80 (m, 2 H), 3.84 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 6.76 (d,  $J = 10$  Hz, 1 H), 6.95 (m, 2 H), 7.14-7.30 (m, 4 H). Analyse für  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{BrNS}$  (362.3) ber.: C 59.67, H 5.56, N 3.87, S 8.85, Br 22.05; gef.: C 59.42, H 5.66, N 3.90, S 8.57, Br 22.02.

4.2.2 **Allgemeine Vorschrift 2** zur Darstellung von bromierten Phenothiazinen (**AV2**)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden Natriumhydroxidplättchen in Eisessig gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und nach der Zugabe von 1 Äquiv. *N*-Alkylphenothiazin - gelöst in CHCl<sub>3</sub> - wurde eine Lösung von elementarem Brom in Eisessig aus einem Tropftrichter langsam hinzugegeben. Die Lösung wurde über Nacht (14 h) bei RT gerührt. Dann wurde sie unter vermindertem Druck ins Trockene eingengt. Der violette Rückstand wurde in einer Mischung aus gesättigter Natriumcarbonatlösung und Methylenchlorid gelöst. Das Rohprodukt wurde mit Methylenchlorid extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt.

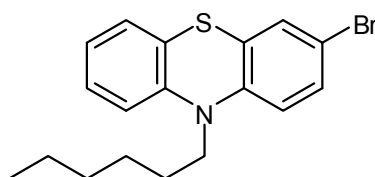
Tabelle 4.2: Reaktionsbedingungen für die Synthese von bromierten Phenothiazinen.

Eintrag	Alkylphenothiazin	Eisessig	NaOH	Brom	Ausbeute
<b>1</b>	12.0 g ( <b>124</b> , 56.0 mmol)	250 ml	13.4 g (336 mmol)	2.9 ml (56.0 mmol)	16.0 g ( <b>39</b> , 99 %)
<b>2</b>	10.0 g ( <b>14</b> , 35.0 mmol)	150 ml	8.40 g (210 mmol)	1.82 ml (35.0 mmol)	11.0 g ( <b>4</b> , 86 %)
<b>3</b>	300 mg ( <b>3</b> , 0.40 mmol)	53 ml	85 mg (2.12 mmol)	0.04 ml (0.80 mmol)	112 mg ( <b>38</b> , 32 %)

4.2.1 3-Brom-10-methyl-10*H*-phenothiazin (**39**)

Die Synthese erfolgte analog zur **AV2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan) wurde **39** (16.0 g, 99 %) als farbloser Feststoff erhalten.

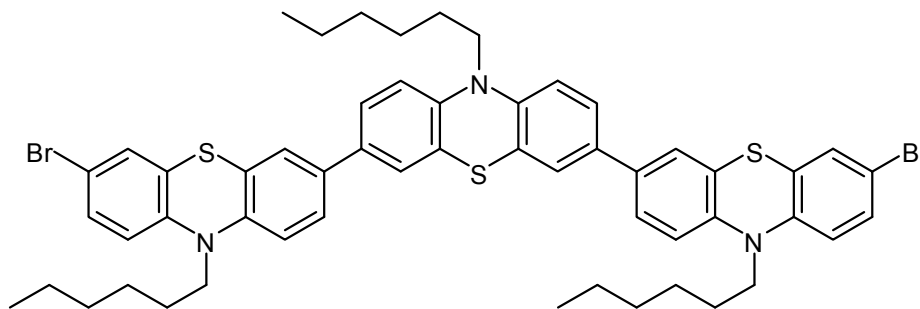
MS (EI<sup>+</sup>) *m/z* (%): 293.0 (100, M<sup>+</sup>).

4.2.2 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**4**)

Die Synthese erfolgte analog zur **AV2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan) wurde **4** (11.0 g, 86 %) in Form eines hellgelben Öls erhalten.

MS (MALDI)  $m/z$  (%): 362.0 ( $M^+$ ).

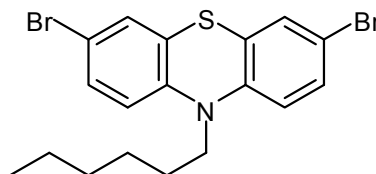
#### 4.2.3 3,7'-Dibrom-10,10',10''-trihexyl-10*H*,10'*H*,10''*H*-[3',7;7',3'']terphenothiazin (**38**)



Die Synthese erfolgte analog zur **AV2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan) wurde **38** (112 mg, 32 %) als gelbes Harz erhalten.

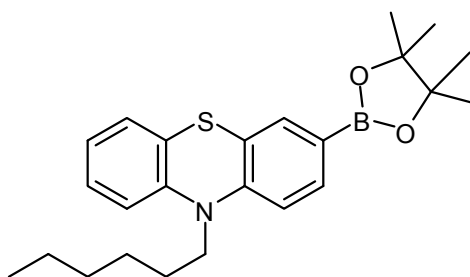
MS (MALDI)  $m/z$ : 1003.2 ( $M^+$ ).

#### 4.2.3 Synthese von 3,7-Dibrom-10*H*-hexyl-phenothiazin (**37**)



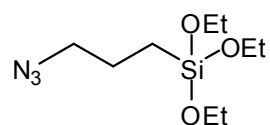
Zu einer Lösung von 14.0 g (49.3 mmol) *N*-Hexylphenothiazin in 100 ml Eisessig wurde elementares Brom (5.06 ml, 98.7 mmol) aus einem Tropftrichter langsam hinzugetropft. Die Lösung wurde bei RT gerührt, dann wurde sie mit 80 ml einer gesättigten Natriumsulfatlösung und mit 60 ml Methylenchlorid versetzt. Nach 2 h langem Rühren wurden die Phasen getrennt und das Rohprodukt mit Methylenchlorid (3x50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten Natriumcarbonatlösung gewaschen (3x60 ml), mit Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck von Lösungsmitteln befreit. Das Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt (Hexan/Aceton 10:1) und **37** (19.2 g, 88 %) wurde in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $\text{D}_6$ , 250 MHz):  $\delta$  0.84 (t,  $J = 6.7$  Hz, 3 H), 1.26-1.29 (m, 4 H), 1.41 (m, 2 H), 1.74 (m, 2 H), 3.87 (t,  $J = 6.9$  Hz, 2 H), 6.92 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2 H), 7.26 (d,  $J = 2.2$  Hz, 2 H), 7.32 (dd,  $J = 2.2$  Hz,  $J = 8.6$  Hz, 2 H).

4.2.4 Synthese von 3-Boronsäurepinakolester-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**5**)

Im ausgeheizten Schlenkkolben wurden 23.1 g (63.7 mmol) 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**4**) in 300 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Langsam wurden 38.8 ml (1.5 Äquiv., 95.5 mmol) einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan hinzuge tropft und 15 min lang gerührt. Dann wurden langsam 9.25 ml (1.5 Äquiv., 95.5 mmol) Trimethylborat zugetropft. Es wurde 1 h lang bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  und dann 1 h lang bei RT gerührt. Es wurden 11.5 g (1.5 Äquiv., 95.9 mmol) Pinakol gelöst in 60 ml abs. Tetrahydrofuran hinzuge tropft und es wurde 2 d lang gerührt. Dann wurden 3.7 ml (63.7 mmol) Essigsäure hinzugegeben. Nach weiteren 16 h wurde Diethylether, dest. Wasser und Natriumsulfit zur Lösung gegeben und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Nach der chromatographischen Reinigung (Hexan/Aceton 50:1) wurde **5** (17.3 g, 66 %) in Form eines dunkelgelben Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $\text{D}_6$ , 300 MHz)  $\delta$  0.84 (t,  $J = 7.2\text{ Hz}$ , 3 H), 1.30 (m, 16 H), 1.44 (m, 2 H), 1.80 (m, 2 H), 3.95 (t,  $J = 7.1\text{ Hz}$ , 2 H), 6.92 (m, 1 H), 7.00 (m, 2 H), 7.12 (dd,  $J = 7.8\text{ Hz}$ ,  $J = 1.5\text{ Hz}$ , 1 H), 7.17 (m, 1 H), 7.43 (d,  $J = 1.5\text{ Hz}$ , 1 H), 7.55 (dd,  $J = 8.1\text{ Hz}$ ,  $J = 1.5\text{ Hz}$ , 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (Aceton- $\text{D}_6$ , 75 MHz)  $\delta$  14.2 ( $\text{CH}_3$ ), 23.2 ( $\text{CH}_2$ ), 25.1 ( $\text{CH}_3$ ), 27.0 ( $\text{CH}_2$ ), 27.4 ( $\text{CH}_2$ ), 32.1 ( $\text{CH}_2$ ), 47.8 ( $\text{CH}_2$ ), 84.4 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 115.9 (CH), 116.8 (CH), 123.2 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 123.5 (CH), 124.5 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 125.3 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 134.1 (CH), 135.1 (CH), 145.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 148.9 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ). Analyse für  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{BNO}_2\text{S}$  (409.3) ber.: C 70.41, H 7.88, N 3.42, S 7.83; gef.: C 70.64, H 7.81, N 3.56, S 7.86.

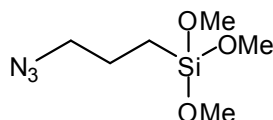
4.2.5 Synthese von 3-Azidpropyl-triethoxysilan (**64**)

In einem 250 ml Kolben wurden 60 mg (0.15 mmol) Tetrabutylammoniumiodid und 6.4 ml (28.8 mmol) 3-Chlorpropyltriethoxysilan in 75 ml Butanon gelöst. Es wurden 9.36 g

(144 mmol) Natriumazid hinzugegeben und die Suspension 50 h lang bei 80 °C gerührt. Dann wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst und 2-mal mit Wasser extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phasen mit Magnesiumsulfat wurde das Rohprodukt vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand vorsichtig destilliert (63 °C, 0.5 mbar). **64** (6.2 g, 87 %) wurde in Form einer gelben Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  0.67 (t,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 1.23 (t,  $J = 7.0$  Hz, 9 H), 1.71 (m, 2 H), 3.26 (t,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 3.82 (q,  $J = 7.0$  Hz, 6 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$  6.7 ( $\text{CH}_2$ ), 18.3 ( $\text{CH}_3$ ), 22.7 ( $\text{CH}_2$ ), 53.8 ( $\text{CH}_2$ ), 58.4 ( $\text{CH}_2$ ).

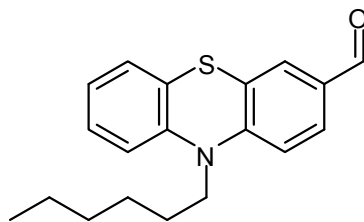
#### 4.2.6 Synthese von 3-Azidpropyl-trimethoxysilan (**65**)



In einem 250 ml Kolben wurden 4.75 ml (24.1 mmol) 3-Iodpropyltrimethoxysilan in 50 ml Butanon gelöst. Es wurden 7.84 g (121 mmol) Natriumazid hinzugegeben und die Suspension 50 h lang bei 80 °C gerührt. Dann wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst und 2-mal mit Wasser extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phasen mit Magnesiumsulfat wurde das Rohprodukt vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand vorsichtig destilliert (63 °C, 0.08 mbar). Dies ergab **65** (4.67 g, 94 %) in Form einer gelben Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  0.67 (t,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 1.69 (m, 2 H), 3.24 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 3.55 (s, 9 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$  6.3 ( $\text{CH}_2$ ), 22.4 ( $\text{CH}_2$ ), 50.5 ( $\text{CH}_3$ ), 53.7 ( $\text{CH}_2$ ). MS ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 145 (10), 121 (58,  $\text{M}^+ - \text{Si}(\text{OMe})_3$ ), 91 (31,  $\text{Si}(\text{OMe})_2$ ), 71 (100).

#### 4.2.7 Synthese von 10-Hexyl-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (**19**)



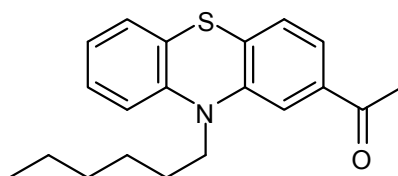
5.80 g (20.4 mmol) 10-Hexyl-10H-phenothiazin (**14**) wurden in 30 ml 1,2-Dichlorethan gelöst und mit 2.50 ml (20.4 mmol) of *N,N*-Dimethylformamid versetzt. Die Lösung wurde



auf 0 °C gekühlt und eine Lösung von 1.90 ml (20.4 mmol) Phosphorylchlorid in 20 ml 1,2-Dichlorethan hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wurde zwei Tage lang bei 85 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurden 25 ml einer 30 %igen Natriumacetatlösung hinzugefügt und das Rohprodukt mit kleinen Portionen Diethylether extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit Magnesiumsulfat wurde das Rohprodukt vom Lösungsmittel befreit. Die säulenchromatographische Reinigung (Hexan/Ether 4:1) des Rückstands ergab **19** (3.51 g, 55 %) in Form eines orangen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $\text{D}_6$ , 250 MHz):  $\delta$  0.86 (t,  $J = 6.6$  Hz, 3 H), 1.28-1.45 (m, 6 H), 1.79 (m, 2 H), 3.86 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2 H), 6.92 (m, 3 H), 7.13 (m, 2 H), 7.59 (m, 2 H). MS ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 311.1 (100,  $\text{M}^+$ ), 240.1 (82,  $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$ ), 226.0 (80,  $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$ ).

#### 4.2.8 Synthese von 2-Acetyl-10-hexyl-10H-phenothiazin (**20**)

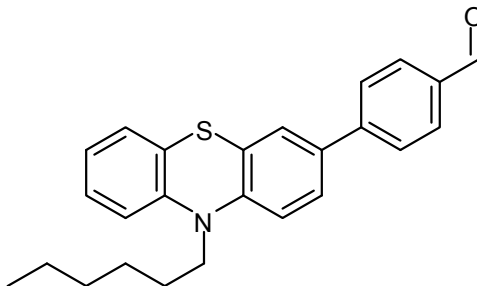


Unter Schutzgasatmosphäre wurden 9.61 g (40 mmol) 2-Acetyl-10H-phenothiazin in 100 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst. Dann wurden unter Rühren 4.71 g (1.05 Äquiv.) Kalium-*tert*-butanolat hinzugegeben. Nach 1 h wurden 10.2 ml (1.8 Äquiv.) Hexylbromid langsam hinzuge tropft und 16 h lang bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit 150 ml Methylenchlorid, 200 ml dest. Wasser und 1 g Natriumsulfit versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Aceton 15:1) wurde **20** (8.01 g, 62 %) in Form eines orangen Öls erhalten.

$R_f$  (Hexan/Aceton 5:1): 0.45.  $^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta$  0.77 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3 H), 1.21 (m, 4 H), 1.34 (m, 2 H), 1.68 (m, 2 H), 2.43 (s, 3 H), 3.78 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2 H), 6.80 (m, 2 H), 6.99 (dd,  $J = 7.5$ ,  $J = 1.5$  Hz, 1 H), 7.07 (m, 2 H), 7.34 (m, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (Aceton- $\text{D}_6$ , 75 MHz):  $\delta$  14.2 ( $\text{CH}_3$ ), 23.0 ( $\text{CH}_2$ ), 26.8 ( $\text{CH}_3$ ), 26.9 ( $\text{CH}_2$ ), 27.0 ( $\text{CH}_2$ ), 31.8 ( $\text{CH}_2$ ), 47.9 ( $\text{CH}_2$ ), 114.3 (CH), 116.2 (CH), 123.0 (CH), 123.2 (CH), 123.9 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 125.0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 127.3 (CH), 127.6 (CH), 128.0 (CH), 136.8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 145.0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 145.9 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 197.4 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 246$  (22595), 282 (22595), 374 nm (1548). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2955$ , 2929, 2856, 1680, 1592, 1559, 1463, 1444, 1378, 1357, 1324, 1275, 1226, 1132, 1108, 921, 810, 750, 636  $\text{cm}^{-1}$ . MS ( $\text{FAB}^+$ )  $m/z$  (%): 325.3 (100,  $\text{M}^+$ ), 254.2 (19,  $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$ ), 240.2 (15,  $\text{M}^+$ -

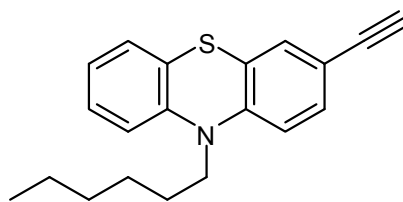
C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>). Analyse für C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>NOS (325.5) ber.: C 73.53, H 7.24, N 4.39, S 9.49; gef.: C 73.81, H 7.12, N 4.30, S 9.85.

#### 4.2.9 Synthese von 4-(10'-Hexyl-10'H-phenothiazin-3-yl)-benzaldehyd (**21**)



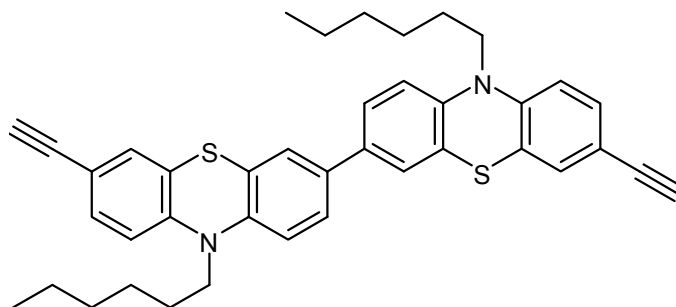
In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 0.63 g (4.21 mmol) 4-Formyl-phenylboronsäure, 1.83 g (5.06 mmol) 3-Brom-10-hexyl-10H-phenothiazin (**4**), 1.74 g (12.6 mmol) Kaliumcarbonat und 0.19 g (0.16 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium in einem mit Argon entgastem Gemisch aus 28 ml Dimethoxyethan und 14 ml Wasser gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 14 h lang bei 90 °C gerührt und nach dem Abkühlen auf RT mit 80 ml Methylenchlorid, 50 ml Wasser und 20 ml einer gesättigten Natriumsulfitlösung versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ether 10:1) wurde **21** (0.86 g, 43 %) in Form eines orangen Harzes erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-D<sub>6</sub>, 300 MHz): δ 0.83 (t, *J* = 6.9 Hz, 3 H), 1.28 (m, 4 H), 1.45 (m, 2 H), 1.79 (m, 2 H), 3.95 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 6.97-7.22 (m, 4 H), 7.40-7.66 (m, 3 H), 7.81 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.94 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 10.03 (s, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (Aceton-D<sub>6</sub>, 75 MHz): δ 14.2 (CH<sub>3</sub>), 23.2 (CH<sub>2</sub>), 27.1 (CH<sub>2</sub>), 27.5 (CH<sub>2</sub>), 32.1 (CH<sub>2</sub>), 47.9 (CH<sub>2</sub>), 116.7 (CH), 116.9 (CH), 123.5 (CH), 124.8 (C<sub>quat.</sub>), 126.4 (CH), 127.2 (CH), 127.5 (CH), 128.1 (CH), 128.4 (CH), 129.1 (CH), 129.8 (CH), 129.9 (CH), 130.4 (CH), 130.9 (CH), 134.3 (C<sub>quat.</sub>), 136.2 (C<sub>quat.</sub>), 145.6 (C<sub>quat.</sub>), 146.2 (C<sub>quat.</sub>), 146.6 (C<sub>quat.</sub>), 192.3 (CH). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ<sub>max</sub>(ε): 252 (28835), 282 (2921), 302 (1897), 376 nm (1138). IR (Film): ν̃ = 2954, 2930, 1696, 1602, 1574, 1465, 1444, 1362, 1334, 1251, 1214, 1171, 810, 749 cm<sup>-1</sup>. MS (FAB<sup>+</sup>): *m/z* (%): 387.3 (100, M<sup>+</sup>), 358.3 (3, M<sup>+</sup>-CHO), 302.2 (22, M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>). Analyse f. C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>NOS (387.5): ber.: C 77.48, H 6.50, N 3.61; gef.: C 77.05, H 6.61, N 3.50.

4.2.10 Synthese von 3-Ethynyl-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**61**)

Unter Schutzgasatmosphäre wurden 5.49 g (15.2 mmol) 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**4**), 145 mg (0.761 mmol) Kupfer(I)iodid, 400 mg (1.52 mmol) Triphenylphosphan und 533 mg (0.761 mmol) Palladium(II)bischlorbistriphenylphosphan in 100 ml abs. Tetrahydrofuran und 50 ml Piperidin gelöst und 10 min lang mit Stickstoff entgast. Danach wurden 4.0 ml (28.1 mmol) Trimethylsilylacetylen hinzugegeben und die Lösung 21 h lang bei 65 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Ether absorbativ über Kieselgel filtriert und die Lösungsmittel entfernt. Der braune Rückstand wurde in 40 ml abs. THF gelöst und mit 23 ml (22.8 mmol) einer 1 M Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid in Tetrahydrofuran versetzt. Die Lösung wurde 1 h lang bei RT gerührt und danach das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt (Hexan/Aceton 100:1). Man erhielt **61** (3.96 g, 85 %) in Form eines gelben Öls.

$^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $\text{D}_6$ , 500 MHz)  $\delta$  0.83 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3 H), 1.26 (m, 4 H), 1.41 (m, 2 H), 1.74 (m, 2 H), 3.58 (s, 1 H), 3.89 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 6.93 (m, 2 H), 6.99 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1 H), 7.11 (dd,  $J = 7.5$  Hz,  $J = 1.0$  Hz, 1 H), 7.18 (m, 2 H), 7.29 (dd,  $J = 8.0$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (Aceton- $\text{D}_6$ , 125 MHz)  $\delta$  13.7 ( $\text{CH}_3$ ), 22.7 ( $\text{CH}_2$ ), 26.5 ( $\text{CH}_2$ ), 26.8 ( $\text{CH}_2$ ), 31.5 ( $\text{CH}_2$ ), 47.3 ( $\text{CH}_2$ ), 78.3 (CH), 83.0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 115.8 (CH), 116.3 (CH), 116.3 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 123.1 (CH), 124.0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 125.0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 127.5 (CH), 127.9 (CH), 130.3 (CH), 131.6 (CH), 144.9 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 146.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ). MS (FAB $^+$ )  $m/z$  (%): 307.3 (100,  $\text{M}^+$ ), 236.2 (53,  $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$ ), 222.2 (68,  $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$ ).

4.2.11 Synthese von 3,7'-Diethinyl-10,10'-dihexyl-10*H*,10'*H*-[7,3']-biphenothiazin (**62**)

Unter Schutzgasatmosphäre wurden 500 mg (0.692 mmol) 3,7'-Dibrom-10,10'-dihexyl-10*H*,10'*H*-biphenothiazin, 7.0 mg (0.035 mmol) Kupfer(I)iodid und 49 mg (0.070 mmol) Palladium(II)bischlorbistriphenylphosphan in 50 ml abs. Tetrahydrofuran und 25 ml Piperidin gelöst und 10 min lang mit Stickstoff entgast. Danach wurden 0.37 ml (2.56 mmol) Trimethylsilylacetylen hinzuge tropft und die Lösung 21 h lang bei 65 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Ether absorbativ über eine Kieselgel filtriert und die Lösungsmittel entfernt. Der braune Rückstand wurde in 20 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst und mit 2.1 ml (2.08 mmol) einer 1 M Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid in Tetrahydrofuran versetzt. Die Lösung wurde 1 h lang bei RT gerührt und danach das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt (Hexan/Aceton 100:1). Man erhielt **62** (110 mg, 27 %) in Form eines gelben Öls.

$R_f$  (Hexan/Aceton 5:1): 0.51.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz)  $\delta$  0.82 (m, 6 H), 1.23 (m, 8 H), 1.31 (m, 4 H), 1.70 (m, 4 H), 3.63 (s, 2 H), 3.76 (t,  $J = 8.0$  Hz, 4 H), 6.71 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H), 6.81 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H), 7.14 (m, 2 H), 7.19 (m, 4 H), 7.24 (dd,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz)  $\delta$  13.5 ( $\text{CH}_3$ ), 20.4 ( $\text{CH}_2$ ), 22.3 ( $\text{CH}_2$ ), 26.2 ( $\text{CH}_2$ ), 31.1 ( $\text{CH}_2$ ), 47.3 ( $\text{CH}_2$ ), 76.4 (CH), 82.5 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 114.7 (CH), 115.3 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 115.4 (CH), 123.8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 124.0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 124.5 (CH), 124.9 (CH), 130.1 (CH), 131.0 (CH), 134.0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 143.2 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 145.3 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ). MS (MALDI) f.  $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{S}_2$   $m/z$ : ber.: 612.263; gef.: 612.206 ( $\text{M}^+$ ).

### 4.3 Synthesen funktionalisierter Oligophenothiazine

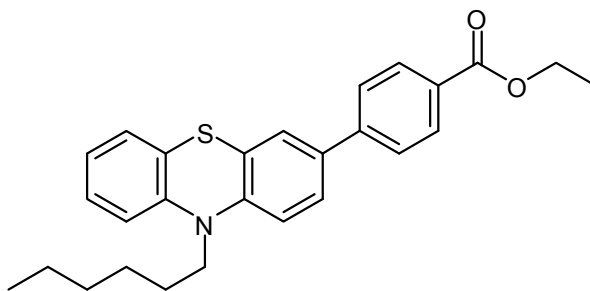
#### 4.3.1 Allgemeine Vorschrift 3 zur Darstellung funktionalisierter Oligophenothiazine mittels *Suzuki-Miyaura* Kreuzkupplung (AV3)

In einem Schlenkkolben wurden 1.0 Äquiv. Phenothiazinboronsäurepinakolyester, 1.0-1.2 Äquiv. des Arylhalogenids, 0.04 Äquiv. Tetrakis(triphenylphosphan)palladium und Kaliumcarbonat in einem mit Argon entgastem Gemisch aus Dimethoxyethan und Wasser (Verhältnis 2:1) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 14 h lang bei 90 °C gerührt und nach dem Abkühlen auf RT mit Methylenchlorid, Wasser und einer gesättigten Natriumsulfitlösung versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige mehrmals mit Methylenchlorid gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt.

Tabelle 4.3: Reaktionsbedingungen für die Synthese funktionalisierter Oligophenothiazine mittels *Suzuki-Miyaura* Kreuzkupplung.

Eintrag	Boronsäureester	Arylhalogenid	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DME/H <sub>2</sub> O	Ausbeute
<b>1</b>	1.23 g ( <b>5</b> , 3.0 mmol)	0.58 ml (3.6 mmol)	139 mg (120 µmol)	1.24 g (9.0 mmol)	20/10 ml	811 mg ( <b>10</b> , 63 %)
<b>2</b>	1.23 g ( <b>5</b> , 3.0 mmol)	0.58 ml (3.6 mmol)	139 mg (120 µmol)	1.24 g (9.0 mmol)	20/10 ml	570 mg ( <b>11</b> , 44 %)
<b>3</b>	2.38 g ( <b>5</b> , 5.85 mmol)	<b>12</b> 2.28 g (5.85 mmol)	175 mg (156 µmol)	5.85 g (42 mmol)	32/16 ml	2.42 g ( <b>8</b> , 70 %)
<b>4</b>	0.95 g ( <b>5</b> , 1.38 mmol)	<b>125</b> 0.54 g (1.38 mmol)	80 mg (69 µmol)	1.37 g (9.9 mmol)	20/10 ml	263 mg ( <b>9</b> , 22 %)

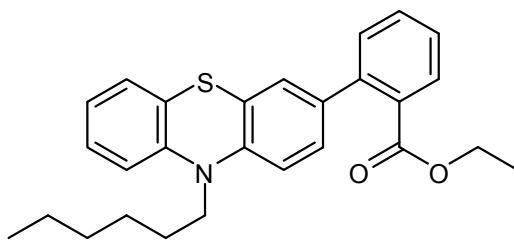
##### 4.3.1.1 Synthese von 4-(10-Hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)benzoesäureethylester (**10**)



Die Synthese erfolgte analog zur AV3. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Aceton 25:1) wurde **10** (811 mg, 63 %) als gelbes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta$  0.85 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3 H), 1.30 (m, 4 H), 1.37 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3 H), 1.47 (m, 2 H), 1.81 (m, 2 H), 3.97 (t,  $J = 6.9$  Hz, 2 H), 4.35 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2 H), 6.95 (dt,  $^dJ = 1.2$  Hz,  $^tJ = 7.5$  Hz, 1 H), 7.04 (d,  $^dJ = 8.1$  Hz, 1 H), 7.11 (d,  $^dJ = 8.4$  Hz, 1 H), 7.16 (m, 1 H), 7.21 (m, 1 H), 7.49 (d,  $^dJ = 2.1$  Hz, 1 H), 7.55 (dd,  $^dJ = 2.1$ ;  $^dJ = 8.7$  Hz, 1 H), 7.74 (d,  $^dJ = 8.7$  Hz, 2 H), 8.04 (d,  $^dJ = 8.7$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (Aceton- $\text{D}_6$ , 75 MHz):  $\delta$  14.2 (CH<sub>3</sub>), 14.6 (CH<sub>3</sub>), 23.3 (CH<sub>2</sub>), 27.1 (CH<sub>2</sub>), 27.5 (CH<sub>2</sub>), 32.1 (CH<sub>2</sub>), 47.9 (CH<sub>2</sub>), 61.4 (CH<sub>2</sub>), 116.7 (CH), 116.9 (CH), 123.5 (CH), 124.9 (C<sub>quat.</sub>), 126.2 (C<sub>quat.</sub>), 126.3 (CH), 127.0 (CH), 127.1 (CH), 128.0 (CH), 128.4 (CH), 129.8 (C<sub>quat.</sub>), 130.7 (CH), 134.6 (C<sub>quat.</sub>), 144.9 (C<sub>quat.</sub>), 145.8 (C<sub>quat.</sub>), 146.4 (C<sub>quat.</sub>), 166.5 (C<sub>quat.</sub>). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 264 (31500), 320 nm (8200). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2956, 2928, 2855, 1713, 1605, 1575, 1463, 1366, 1334, 1273, 1182, 1106, 1019, 856, 772, 748, 485$  cm<sup>-1</sup>. MS (FAB<sup>+</sup>)  $m/z$  (%) = 431.3 (100, M<sup>+</sup>), 386.3 (11, M<sup>+</sup>-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 346.2 (14, M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 300.2 (4, M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 273.2 (3, M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Analyse f. C<sub>27</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>2</sub>S (431.7): ber.: C 75.14, H 6.77, N 3.25, S 7.43; gef.: C 74.95, H 6.91, N 3.15, S 7.33.

#### 4.3.1.2 Synthese von 2-(10-Hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)benzoesäureethylester (**11**)

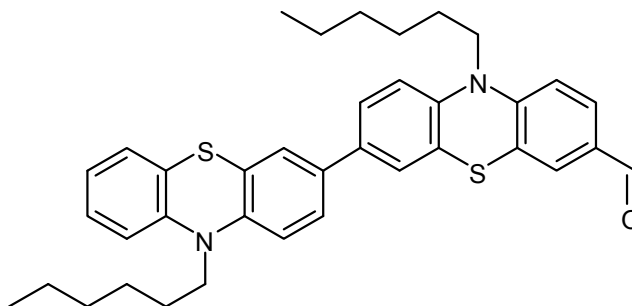


Die Synthese erfolgte analog zur **AV3**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Aceton 25:1) wurde **11** (570 mg, 44 %) als gelbes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta$  0.86 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3 H), 1.04 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3 H), 1.31 (m, 4 H), 1.48 (m, 2 H), 1.81 (m, 2 H), 3.97 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2 H), 4.10 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2 H), 6.94 (dt,  $^dJ = 1.2$  Hz,  $^tJ = 7.5$  Hz, 1 H), 7.05 (m, 2 H), 7.09 (m, 1 H), 7.12 (m, 1 H), 7.15 (m, 1 H), 7.21 (m, 1 H), 7.41 (m, 1 H), 7.45 (m, 1 H), 7.57 (dt,  $^dJ = 1.5$  Hz,  $^tJ = 7.5$  Hz, 1 H), 7.74 (dd,  $^dJ = 1.8$ ,  $^dJ = 7.2$  Hz, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (Aceton- $\text{D}_6$ , 75 MHz):  $\delta$  14.2 (CH<sub>3</sub>), 14.3 (CH<sub>3</sub>), 23.3 (CH<sub>2</sub>), 27.2 (CH<sub>2</sub>), 27.6 (CH<sub>2</sub>), 32.2 (CH<sub>2</sub>), 47.8 (CH<sub>2</sub>), 61.4 (CH<sub>2</sub>), 116.2 (CH), 116.7 (CH), 123.3 (CH), 125.2 (C<sub>quat.</sub>), 125.3 (C<sub>quat.</sub>), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 130.3 (CH), 131.1 (CH), 132.0 (CH), 132.6 (C<sub>quat.</sub>), 136.4 (C<sub>quat.</sub>), 141.7 (C<sub>quat.</sub>), 145.5 (C<sub>quat.</sub>), 146.2 (C<sub>quat.</sub>), 169.2 (C<sub>quat.</sub>). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 246 (28700), 274 (35900), 304 (14400), 352 nm (10800). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2955, 2928, 2856, 1716, 1601, 1577,$

1463, 1444, 1395, 1365, 1333, 1288, 1246, 1194, 1163, 1128, 1089, 762, 465  $\text{cm}^{-1}$ . MS (FAB<sup>+</sup>)  $m/z$  (%) = 431.3 (100, M<sup>+</sup>), 386.3 (14, M<sup>+</sup>-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 346.2 (15, M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 300.2 (5, M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 273.2 (2, M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Analyse f. C<sub>27</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>2</sub>S (431.6): ber.: C 75.14, H 6.77, N 3.25, S 7.43; gef.: C 75.02, H 6.83, N 3.44, S 7.45.

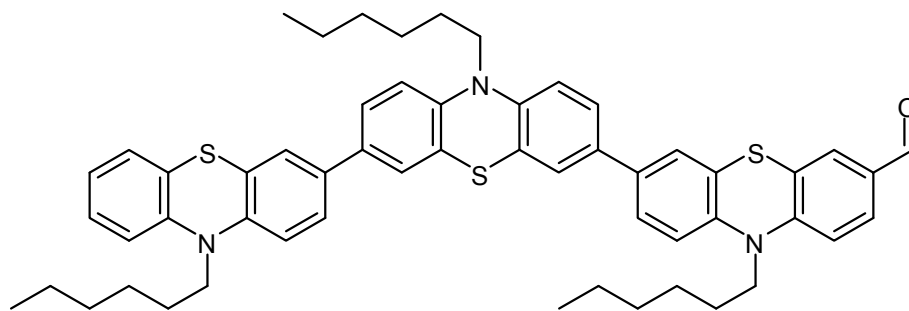
#### 4.3.1.3 Synthese von 10,10'-Dihexyl-10*H*,10'*H*-3,3'-biphenothiazin-7-carbaldehyd (**8**)



Die Synthese erfolgte analog zur **AV3**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ether 40:1) wurde **8** (2.42 g, 70 %) als gelbes Harz erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz):  $\delta$  0.86–0.90 (m, 6 H), 1.28–1.35 (m, 8 H), 1.40–1.47 (m, 4 H), 1.75–1.86 (m, 4 H), 3.84 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2 H), 3.88 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2 H), 6.87–6.94 (m, 5 H), 7.13 (dd,  $J = 7.8$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 1 H), 7.16–7.19 (m, 1 H), 7.28 (dd,  $J = 5.7$  Hz,  $J = 2.1$  Hz, 2 H), 7.31 (t,  $J = 2.3$  Hz, 1 H), 7.34 (t,  $J = 2.3$  Hz, 1 H), 7.56 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1 H), 7.63 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 1 H), 9.77 (s, 1 H) <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 75 MHz):  $\delta$  14.32 (CH<sub>3</sub>), 14.33 (CH<sub>3</sub>), 23.17 (CH<sub>2</sub>), 23.19 (CH<sub>2</sub>), 27.0 (CH<sub>2</sub>), 27.1 (CH<sub>2</sub>), 27.2 (CH<sub>2</sub>), 27.4 (CH<sub>2</sub>), 32.0 (CH<sub>2</sub>), 32.1 (CH<sub>2</sub>), 48.0 (CH<sub>2</sub>), 48.6 (CH<sub>2</sub>), 115.4 (CH), 116.0 (CH), 116.2 (CH), 116.8 (CH), 122.9 (CH), 124.6 (C<sub>quat.</sub>), 124.8 (C<sub>quat.</sub>), 125.0 (C<sub>quat.</sub>), 125.4 (CH), 125.5 (CH), 125.7 (CH), 125.8 (C<sub>quat.</sub>), 125.9 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.5 (CH), 130.7 (CH), 131.7 (C<sub>quat.</sub>), 134.2 (C<sub>quat.</sub>), 135.8 (C<sub>quat.</sub>), 142.9 (C<sub>quat.</sub>), 145.1 (C<sub>quat.</sub>), 145.6 (C<sub>quat.</sub>), 150.9 (C<sub>quat.</sub>), 190.3 (CH). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 270 (39400), 290 (57300), 326 (17800), 396 nm (14100). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2953, 2926, 2854, 1685, 1602, 1579, 1461, 1415, 1377, 1335, 1310, 1279, 1244, 1198, 1144, 1104, 807, 747$   $\text{cm}^{-1}$ . MS (EI<sup>+</sup>, 70 eV)  $m/z$  (%): 594 (18), 593 (43), 592 (M<sup>+</sup>, 100), 507 (24, M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 422 (25, M<sup>+</sup>-2C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>). Analyse f. C<sub>37</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub> (592.9): ber.: C 74.96, H 6.80, N 4.73, S 10.82; gef.: C 75.12, H 6.81, N 4.85, S 10.66.

4.3.1.4 Synthese von 10,10'-Dihexyl-7'-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)-10*H*,10'*H*-3,3'-biphenothiazin-7-carbaldehyd (**9**)



Die Synthese erfolgte analog zur **AV3**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ether 40:1) wurde **9** (263 mg, 22 %) als gelbes Harz erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz):  $\delta$  0.86–0.91 (m, 9 H), 1.28–1.35 (m, 12 H), 1.39–1.49 (m, 6 H), 1.75–1.86 (m, 6 H), 3.82–3.91 (m, 6 H), 6.87–6.94 (m, 7 H), 7.11–7.19 (m, 2 H), 7.28–7.36 (m, 8 H), 7.56 (d,  $J = 1.9$  Hz, 1 H), 7.63 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 1.9$  Hz, 1 H), 9.71 (s, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 75 MHz):  $\delta$  14.32 ( $\text{CH}_3$ ), 14.34 ( $\text{CH}_3$ ), 14.35 ( $\text{CH}_3$ ), 23.17 ( $\text{CH}_2$ ), 23.20 ( $\text{CH}_2$ ), 23.21 ( $\text{CH}_2$ ), 27.0 ( $\text{CH}_2$ ), 27.20 ( $\text{CH}_2$ ), 27.22 ( $\text{CH}_2$ ), 27.36 ( $\text{CH}_2$ ), 27.37 ( $\text{CH}_2$ ), 27.4 ( $\text{CH}_2$ ), 32.0 ( $\text{CH}_2$ ), 32.1 ( $\text{CH}_2$ ), 48.0 ( $\text{CH}_2$ ), 48.1 ( $\text{CH}_2$ ), 48.6 ( $\text{CH}_2$ ), 115.3 (CH), 116.0 (CH), 116.09 (CH), 116.10 (CH), 116.14 (CH), 116.8 (CH), 122.9 (CH), 124.6 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 124.8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 125.0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 125.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 125.2 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 125.4 (CH), 125.42 (CH), 125.44 (CH), 125.4 (CH), 125.6 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 125.7 (CH), 125.76 (CH), 125.78 (CH), 125.9 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.5 (CH), 130.7 (CH), 131.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 134.2 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 134.6 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 134.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 135.8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 142.9 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 144.5 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 144.8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 144.9 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 145.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 150.9 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 190.3 (CH). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2954, 2927, 2855, 1684, 1603, 1579, 1459, 1416, 1379, 1336, 1243, 1199, 1148, 1106, 1006, 874, 807, 747$   $\text{cm}^{-1}$ . UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 264 (66300), 288 (101300), 368 nm (26800). MS (FAB $^+$ )  $m/z$  (%): 876 (19), 875 (44), 874 (78,  $\text{M}+\text{H}^+$ ), 873 (100,  $\text{M}^+$ ), 872 (31), 802 (14,  $\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_{11}$ ), 790 (20), 789 (32,  $\text{M}^++\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{13}$ ), 788 (24,  $\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_{13}$ ), 704 (12,  $\text{M}^++\text{H}-\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ ), 703 (9,  $\text{M}^+-\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ ), 620 (12), 619 (19,  $\text{M}^++\text{H}-\text{C}_{18}\text{H}_{39}$ ), 618 (20,  $\text{M}^+-\text{C}_{18}\text{H}_{39}$ ). Analyse f.  $\text{C}_{55}\text{H}_{59}\text{N}_3\text{OS}_3$  (874.3): ber.: C 75.56, H 6.80, N 4.81, S 11.00; gef.: C 75.56, H 6.83, N 4.88, S 11.10

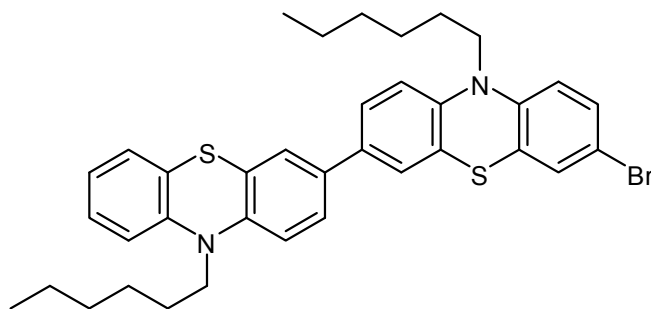


#### 4.3.2 Allgemeine Vorschrift 4 zur Darstellung funktionalisierter Oligophenothiazine mittels der Ein-Topf Brom-Lithium-Austausch-Borylierung-Suzuki Sequenz (BLEBS) (AV4)

Unter Schutzgasatmosphäre wurde 1.0 Äquiv. des Bromphenothiazins in trockenem Tetrahydrofuran gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Es wurden 1.1 Äquiv. einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan hinzuge tropft und nach 5 min Rühren bei -78 °C wurden 1.2 Äquiv. Trimethylborat langsam hinzuge tropft und die Kühlung wurde entfernt. Nach Erreichen von RT wurden zur Lösung 1.2 Äquiv. des Arylhalogenids, 4 mol% Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 1.2 Äquiv. Kalium *tert*-butanolat hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde 14 h lang bei 67 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Lösung mit Methylenchlorid, Wasser und einer gesättigten Natriumsulfatlösung verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt.

Tabelle 4.4: Reaktionsbedingungen für die Synthese funktionalisierter Oligophenothiazine mittels BLEBS Sequenz.

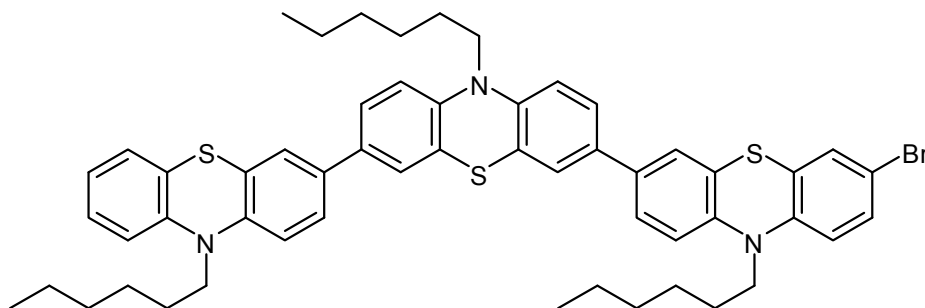
Eintrag	Brom-phenothiazin	<sup>n</sup> BuLi	B(OMe) <sub>3</sub>	Arylhalogenid	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	KO <sup>t</sup> Bu	THF	Ausbeute
<b>1</b>	1.81 g ( <b>4</b> , 5.0 mmol)	3.7 ml (6.0 mmol)	0.44 ml (6.0 mmol)	2.93 g ( <b>13</b> , 6.0 mmol)	231 mg (0.20 mmol)	673 mg (6.0 mmol)	100 ml	2.68 g ( <b>6</b> , 83 %)
<b>2</b>	1.00 g ( <b>6</b> , 1.6 mmol)	0.75 ml (1.9 mmol)	0.14 ml (1.9 mmol)	910 mg ( <b>13</b> , 1.9 mmol)	72 mg (0.06 mmol)	209 mg (1.9 mmol)	50 ml	1.11 g ( <b>7</b> , 77 %)
<b>3</b>	361 mg ( <b>4</b> , 1.0 mmol)	0.69 ml (1.1 mmol)	0.08 ml (1.2 mmol)	275 mg (1.2 mmol)	46 mg (0.04 mmol)	135 mg (1.2 mmol)	15 ml	311 mg ( <b>10</b> , 72 %)
<b>4</b>	361 mg ( <b>4</b> , 1.0 mmol)	0.69 ml (1.1 mmol)	0.08 ml (1.2 mmol)	275 mg (1.2 mmol)	46 mg (0.04 mmol)	135 mg (1.2 mmol)	15 ml	231 mg ( <b>11</b> , 54 %)
<b>5</b>	361 mg ( <b>4</b> , 1.0 mmol)	0.69 ml (1.1 mmol)	0.08 ml (1.2 mmol)	468 mg ( <b>12</b> , 1.2 mmol)	46 mg (0.04 mmol)	135 mg (1.2 mmol)	15 ml	409 mg ( <b>8</b> , 69 %)
<b>6</b>	1.50 g ( <b>6</b> , 2.3 mmol)	1.6 ml (2.6 mmol)	0.2 ml (2.8 mmol)	1.09 g ( <b>12</b> , 2.8 mmol)	108 mg (0.09 mmol)	314 mg (2.8 mmol)	20 ml	386 mg ( <b>9</b> , 62 %)

4.3.2.1 Synthese von 7-Brom-10,10'-dihexyl-10*H*,10'*H*-3,3'-biphenothiazin (**6**)

Die Synthese erfolgte analog zur **AV4**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Aceton 40:1) wurde **6** (2.68 g, 83 %) als gelbes Harz erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $\text{D}_6$ , 300 MHz)  $\delta$  0.82–0.87 (m, 6 H), 1.27–1.29 (m, 8 H), 1.43–1.45 (m, 4 H), 1.71–1.83 (m, 4 H), 3.89 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2 H), 3.92 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 6.90–7.03 (m, 5 H), 7.13–7.22 (m, 2 H), 7.26–7.32 (m, 2 H), 7.35 (d,  $J = 2.2$  Hz, 2 H), 7.39–7.44 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (Aceton- $\text{D}_6$ , 75 MHz)  $\delta$  14.2 ( $\text{CH}_3$ ), 23.2 ( $\text{CH}_2$ ), 27.1 ( $\text{CH}_2$ ), 27.1 ( $\text{CH}_2$ ), 27.4 ( $\text{CH}_2$ ), 27.5 ( $\text{CH}_2$ ), 32.1 ( $\text{CH}_2$ ), 32.2 ( $\text{CH}_2$ ), 47.8 ( $\text{CH}_2$ ), 47.9 ( $\text{CH}_2$ ), 114.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 116.6 (CH), 116.7 (CH), 117.0 (CH), 118.0 (CH), 123.2 (CH), 125.0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 125.6 (CH), 126.0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 126.1 (CH), 126.3 (CH), 127.6 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 130.0 (CH), 130.9 (CH), 134.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 135.3 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 144.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 145.3 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 145.4 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 146.0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 268 (44000), 284 (32000), 326 (16400), 362 nm (11800). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2952, 2925, 2853, 1600, 1575, 1457, 1250 \text{ cm}^{-1}$ . MS (FAB $^+$ )  $m/z$  (%): 644.2 (100,  $\text{M}^+$ ), 599.1 (40,  $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$ ), 474.0 (35,  $\text{M}^+ - 2\text{C}_6\text{H}_{13}$ ). Analyse f.  $\text{C}_{36}\text{H}_{39}\text{BrN}_2\text{S}_2$  (643.8): ber.: C 67.17, H 6.11, N 4.35, S 9.96, Br 12.41; gef.: C 67.13, H 6.20, N 4.35, S 9.89, Br 12.23.

4.3.2.2 Synthese von 7-Brom-10,10'-dihexyl-7'-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)-10*H*, 10'*H*-3,3'-biphenothiazin (**7**)

Die Synthese erfolgte analog zur **AV4**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Aceton 50:1) wurde **7** (1.11 g, 77 %) als gelbes Harz erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz)  $\delta$  0.85 (m, 9 H), 1.29 (m, 12 H), 1.46 (m, 6 H), 1.81 (m, 6 H), 3.95 (m, 6 H), 6.94 (m, 2 H), 7.04 (m, 4 H), 7.21 (m, 3 H), 7.33 (m, 2 H), 7.48 (m, 8 H), 7.39–7.44 (m, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 75 MHz)  $\delta$  14.2 ( $\text{CH}_3$ ), 23.0 ( $\text{CH}_2$ ), 23.0 ( $\text{CH}_2$ ), 26.9 ( $\text{CH}_2$ ), 27.0 ( $\text{CH}_2$ ), 27.1 ( $\text{CH}_2$ ), 27.2 ( $\text{CH}_2$ ), 27.2 ( $\text{CH}_2$ ), 31.8 ( $\text{CH}_2$ ), 31.9 ( $\text{CH}_2$ ), 47.9 ( $\text{CH}_2$ ), 47.9 ( $\text{CH}_2$ ), 48.0 ( $\text{CH}_2$ ), 114.6 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 115.8 ( $\text{CH}$ ), 115.9 ( $\text{CH}$ ), 116.0 ( $\text{CH}$ ), 116.1 ( $\text{CH}$ ), 117.0 ( $\text{CH}$ ), 122.7 ( $\text{CH}$ ), 124.7 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 124.8 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 125.0 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 125.0 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 125.2 ( $\text{CH}$ ), 125.3 ( $\text{CH}$ ), 125.3 ( $\text{CH}$ ), 125.5 ( $\text{CH}$ ), 125.5 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 125.6 ( $\text{CH}$ ), 125.8 ( $\text{CH}$ ), 127.1 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 127.7 ( $\text{CH}$ ), 127.7 ( $\text{CH}$ ), 129.8 ( $\text{CH}$ ), 130.3 ( $\text{CH}$ ), 134.3 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 134.4 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 134.5 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 134.8 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 144.2 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 144.4 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 144.5 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 144.7 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 144.8 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 145.5 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 240 (4300), 272 (6600), 364 (2300), 326 nm (2900). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2953, 2928, 2868, 2854, 1630, 1458, 1378, 1332, 1252, 1241, 807  $\text{cm}^{-1}$ . MS (FAB $^+$ )  $m/z$  (%): 925 (100,  $\text{M}^+$ ), 840 (26,  $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$ ), 755 (10,  $\text{M}^+ - 2\text{C}_6\text{H}_{13}$ ), 640 (12,  $\text{M}^+ - 3\text{C}_6\text{H}_{13}$ ). Analyse f.  $\text{C}_{54}\text{H}_{58}\text{BrN}_3\text{S}_3$  (925.2): ber.: C 70.11, H 6.32, N 4.54, S 10.40, Br 8.64; gef.: C 70.29, H 6.32, N 4.67, S 10.57, Br 8.37.

Die analytischen Daten der Verbindungen **8-11** befinden sich im Kapitel 4.3.1.

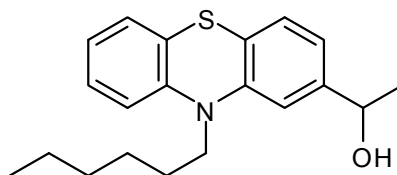
#### 4.4 Synthesen trialkoxysilylsubstituierter (Oligo)Phenothiazine mit Carbamat-Linker

##### 4.4.1 Allgemeine Vorschrift **5** zur Darstellung von Derivaten der 1-(Phenothiazinyl)-alkohole (**AV5**)

In abs. Diethylether wurden 2.0 Äquiv. Lithiumaluminiumhydrid suspendiert und auf 40 °C erwärmt. Dann wurde eine Lösung von 1 Äquiv. des Phenothiazinylcarbaldehyds bzw. -acetats in abs. Diethylether langsam hinzugegeben. Die Lösung wurde 20 h lang bei 40 °C gerührt. Danach wurde die Lösung unter Eiskühlung mit dest. Wasser versetzt, dann mit verd. Salzsäure bis die Lösung einen  $\text{pH}$ -Wert von ca. 2 hatte. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt.

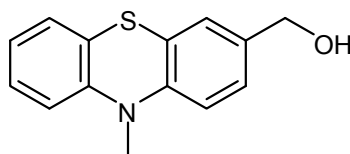
Tabelle 4.5: Reaktionsbedingungen für die Synthese von 1-(Phenothiazinyl)alkoholen.

Eintrag	Carbonylverbindung	LiAlH <sub>4</sub>	Et <sub>2</sub> O	Ausbeute
1	4.96 g ( <b>20</b> , 15.2 mmol)	1.16 g (30.4 mmol)	300 ml	3.84 g ( <b>28</b> , 76 %)
2	0.70 g ( <b>22</b> , 2.90 mmol)	220 mg (5.8 mmol)	120 ml	604 mg ( <b>23</b> , 86 %)
3	300 mg ( <b>19</b> , 1.93 mmol)	73 mg (1.93 mmol)	50 ml	299 mg ( <b>24</b> , 98 %)
4	806 mg ( <b>21</b> , 2.22 mmol)	160 mg (4.44 mmol)	60 ml	620 mg ( <b>27</b> , 71 %)
5	2.4 g ( <b>8</b> , 4.05 mmol)	307 mg (9.1 mmol)	160 ml	1.83 g ( <b>25</b> , 76 %)
6	196 mg ( <b>9</b> , 0.22 mmol)	17 mg (0.45 mmol)	80 ml	130 mg ( <b>26</b> , 66 %)

4.4.1.1 Synthese von 1-(10-Hexyl-10H-phenothiazin-2-yl)ethanol (**28**)

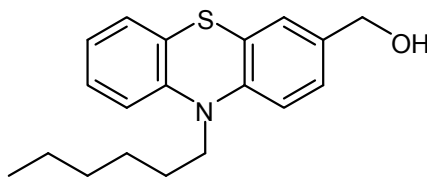
Die Synthese erfolgte analog zur **AV5**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ether 1:1, dann *iso*-Propanol/Hexan 1:1) wurde **28** (3.84 g, 76 %) in Form eines gelben Öls erhalten.

R<sub>f</sub> (Hexan/Aceton 5:1): 0.37. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz) δ 0.87 (m, 3 H), 1.30 (m, 3 H), 1.45 (m, 6 H), 1.78 (m, 2 H), 3.86 (t, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 4.81 (q, *J* = 6.4 Hz, 1 H), 6.87 (m, 1 H), 6.91 (m, 3 H), 7.06 (m, 1 H), 7.10 (m, 1 H), 7.16 (m, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 75 MHz) δ 14.1 (CH<sub>3</sub>), 22.9 (CH<sub>2</sub>), 25.5 (CH<sub>3</sub>), 26.9 (CH<sub>2</sub>), 27.2 (CH<sub>2</sub>), 31.8 (CH<sub>2</sub>), 47.6 (CH<sub>2</sub>), 70.3 (CH), 113.0 (CH), 115.8 (CH), 119.6 (CH), 122.6 (CH), 123.9 (C<sub>quat.</sub>), 125.2 (C<sub>quat.</sub>), 127.4 (CH), 127.5 (CH, 2 C), 145.7 (C<sub>quat.</sub>), 145.9 (C<sub>quat.</sub>), 146.1 (C<sub>quat.</sub>). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε): 258 (33650), 312 nm (5600). IR (Film): ν̄ = 3430, 3063, 2959, 2928, 2856, 1706, 1596, 1586, 1572, 1464, 1444, 1421, 1366, 1321, 1288, 1252, 1239, 749 cm<sup>-1</sup>. MS (EI<sup>+</sup>) *m/z* (%): 327.1 (100, M<sup>+</sup>), 256.1 (68, M<sup>+</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 242.0 (76, M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>). Analyse f. C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>NOS (327.3): ber.: C 73.35, H 7.69, N 4.28, S 9.79; gef.: C 73.04, H 7.78, N 4.15, S 9.44.

4.4.1.2 Synthese von 10-Methyl-10*H*-phenothiazin-3-yl-methanol (**23**)

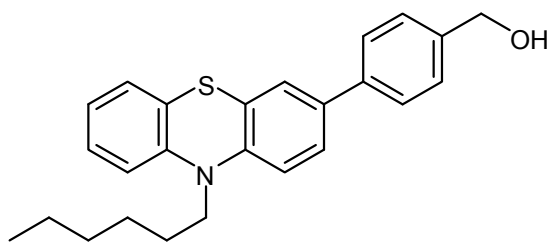
Die Synthese erfolgte analog zur **AV5**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ether 5:1) wurde **23** (604 mg, 86 %) in Form blassgelber Nadeln erhalten.

Smp. 132-133 °C.  $R_f$  (Hexan/Aceton 5:1): 0.08.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz)  $\delta$  3.27 (s, 3 H), 4.46 (s, 2 H), 6.74 (m, 2 H), 6.85 (dt,  $^dJ = 1.0$  Hz,  $^tJ = 7.5$  Hz, 1 H), 7.05 (m, 3 H), 7.13 (m, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 75 MHz)  $\delta$  35.6 ( $\text{CH}_3$ ), 64.7 ( $\text{CH}_2$ ), 114.4 (CH), 114.5 (CH), 122.8 (CH), 123.4 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 123.8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 126.2 (CH), 126.7 (CH), 127.3 (CH), 127.9 (CH), 135.9 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 145.6 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 146.2 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ). MS (FAB $^+$ )  $m/z$  (%): 243.2 (100,  $\text{M}^+$ ), 228.2 (14,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 226.2 (22), 213.2 (11,  $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH}$ ). Analyse f.  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NOS}$  (243.3): ber.: C 69.11, H 5.39, N 5.76, S 13.18; gef.: C 68.88, H 5.31, N 5.46, S 12.94.

4.4.1.3 Synthese von 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl-methanol (**24**)

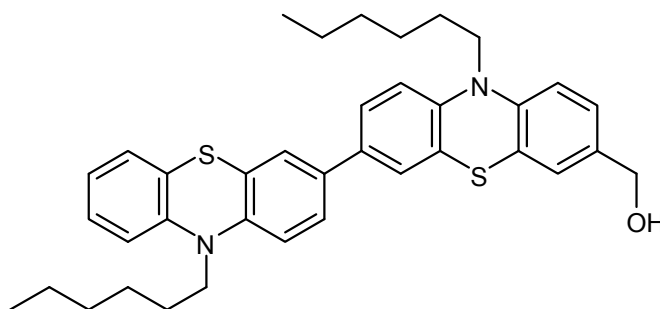
Die Synthese erfolgte analog zur **AV5**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ether 4:1) wurde **24** (770 mg, 77 %) als gelbes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz):  $\delta$  0.76 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H), 1.15-1.35 (m, 6 H), 1.60-1.70 (m, 2 H), 3.70 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2 H), 4.37 (br, 2 H), 6.69-6.80 (m, 3 H), 6.97-7.06 (m, 4 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 75 MHz):  $\delta = 14.6$  ( $\text{CH}_3$ ), 23.4 ( $\text{CH}_2$ ), 27.3 ( $\text{CH}_2$ ), 27.6 ( $\text{CH}_2$ ), 32.2 ( $\text{CH}_2$ ), 48.1 ( $\text{CH}_2$ ), 65.0 ( $\text{CH}_2$ ), 116.1 (CH), 116.2 (CH), 123.0 (CH), 125.0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 125.6 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 126.8 (CH), 126.9 (CH), 128.0 (CH), 136.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 145.4 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 146.0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 260 (36700), 314 nm (7100). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3346, 2954, 2827, 2855, 1577, 1496, 1467, 1444, 1362, 1333, 1287, 1244, 1040, 1011, 814, 747$   $\text{cm}^{-1}$ . MS (EI $^+$ ):  $m/z$  (%): 313.1 (92,  $\text{M}^+$ ), 242.1 (78,  $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$ ), 228.1 (100,  $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$ ), 210.1 (35). Analyse f.  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NOS}$  (313.5): ber.: C 72.80, H 7.40, N 4.47; gef.: C 72.53, H 7.45, N 4.44.

4.4.1.4 Synthese von (4-(10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)methanol (**27**)

Die Synthese erfolgte analog zur **AV5**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ether 4:1) wurde **27** (620 mg, 71 %) als gelbes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta$  0.86 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3 H), 1.27-1.42 (m, 4 H), 1.44 (m, 2 H), 1.80 (m, 2 H), 3.95 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 4.31 (t,  $J = 5.8$  Hz, 1 H), 4.67 (d,  $J = 5.6$  Hz, 2 H), 6.92-7.00 (m, 3 H), 7.14-7.23 (m, 2 H), 7.42 (dd,  $J = 2.6$  Hz,  $J = 3.6$  Hz, 3 H), 7.47 (dd,  $J = 2.2$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 1 H), 7.58 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (Aceton- $\text{D}_6$ , 75 MHz):  $\delta$  14.2 ( $\text{CH}_3$ ), 23.2 ( $\text{CH}_2$ ), 27.1 ( $\text{CH}_2$ ), 27.5 ( $\text{CH}_2$ ), 32.1 ( $\text{CH}_2$ ), 47.9 ( $\text{CH}_2$ ), 116.7 (CH), 116.9 (CH), 123.5 (CH), 124.8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 126.4 (CH), 127.2 (CH), 127.5 (CH), 128.1 (CH), 128.4 (CH), 129.1 (CH), 129.8 (CH), 129.9 (CH), 130.4 (CH), 130.9 (CH), 134.3 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 136.2 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 145.6 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 146.2 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 146.6 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 240 (18050), 270 (33350), 324 nm (8350). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2953, 2928, 2856, 1601, 1576, 1491, 1459, 1364, 1250, 1193, 1039, 1011, 810, 787, 748$   $\text{cm}^{-1}$ . MS ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 389.2 (56,  $\text{M}^+$ ), 318.2 (40,  $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$ ), 304.1 (100,  $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$ ), 286.1 (28), 274.1 (20). Analyse f.  $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{NOS}$  (389.5): ber.: C 77.08, H 6.99, N 3.60; gef.: C 77.21, H 7.21, N 3.59.

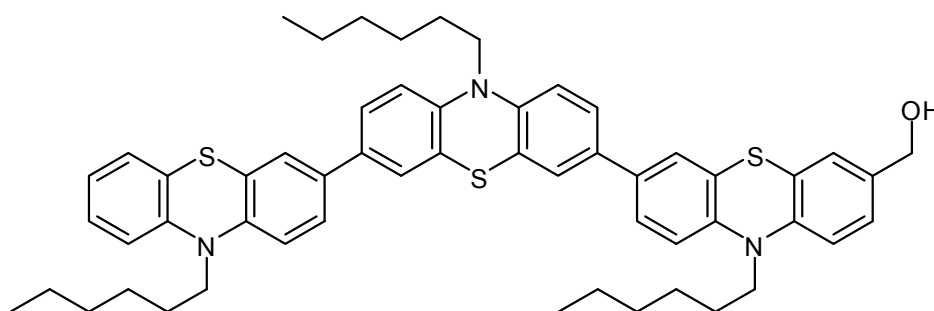
4.4.1.5 Synthese von (10,10'-Dihexyl-10*H*,10'*H*-3,3'-biphenothiazin-7-yl)methanol (**25**)

Die Synthese erfolgte analog zur **AV5**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ether 3:1) wurde **25** (415 mg, 76 %) in Form eines gelben Harzes erhalten.

$R_f$  (Hexan/Aceton 5:1): 0.13.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz)  $\delta$  0.88 (t,  $J = 7.0$  Hz, 6 H), 1.32 (m, 8 H), 1.44 (m, 4 H), 1.79 (m, 4 H), 3.85 (t,  $J = 7.0$  Hz, 4 H), 4.54 (s, 2 H), 6.85 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1 H), 6.90 (m, 4 H), 7.14 (m, 4 H), 7.30 (m, 2 H), 7.32 (dd,  $J = 2.0$  Hz,  $J = 8.0$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz)  $\delta$  13.4 ( $\text{CH}_3$ , 2 C), 22.3 ( $\text{CH}_2$ , 2 C), 26.3 ( $\text{CH}_2$ , 2 C), 26.5 ( $\text{CH}_2$ , 2 C), 31.1 ( $\text{CH}_2$ , 2 C), 47.1 ( $\text{CH}_2$ , 2 C), 64.0 ( $\text{CH}_2$ ), 114.9 (CH), 115.0 (CH), 115.1

(CH), 115.2 (CH), 121.9 (CH), 123.9 (C<sub>quat.</sub>), 124.0 (C<sub>quat.</sub>), 124.5 (CH, 2 C), 124.7 (C<sub>quat.</sub>), 124.8 (CH, 2 C), 125.7 (CH), 125.8 (CH), 126.9 (CH, 2 C), 133.7 (C<sub>quat.</sub>, 2 C), 135.1 (C<sub>quat.</sub>, 2 C), 143.8 (C<sub>quat.</sub>), 143.9 (C<sub>quat.</sub>), 144.0 (C<sub>quat.</sub>), 144.8 (C<sub>quat.</sub>). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ): 270 (52400), 324 (19220), 364 nm (12230). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2954, 2928, 1630, 1460, 1414, 1384, 1333, 1251, 1106, 873, 808, 747 cm<sup>-1</sup>. MS (FAB<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): 594.4 (100, M<sup>+</sup>), 577.4 (37, M<sup>+</sup>-OH), 523.3 (16, M<sup>+</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 509.3 (32, M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 424.2 (30, M<sup>+</sup>-2C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 407.2 (32, M<sup>+</sup>-2C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>-OH), 394.2 (14, M<sup>+</sup>-2C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>-CH<sub>2</sub>OH). Analyse f. C<sub>37</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>·0.3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (594.3 +25.2): ber.: C 72.33, H 6.93, N 4.52; gef.: C 72.30, H 6.74, N 4.52.

#### 4.4.1.6 Synthese von (10,10'-dihexyl-7'-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)-10*H*,10'*H*-3,3'-biphenothiazin-7-yl)methanol (**26**)



Die Synthese erfolgte analog zur **AV5**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ether 3:1) wurde **26** (130 mg, 66 %) als gelbes Harz erhalten.

R<sub>f</sub> (Hexan/Aceton 5:1): 0.13. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz)  $\delta$  0.88 (m, 9 H), 1.32 (m, 12 H), 1.44 (m, 6 H), 1.80 (m, 6 H), 3.85 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 6 H), 4.54 (s, 2 H), 6.89 (m, 7 H), 7.14 (m, 4 H), 7.32 (m, 8 H). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 125 MHz)  $\delta$  13.4 (CH<sub>3</sub>, 3 C), 22.3 (CH<sub>2</sub>, 3 C), 26.2 (CH<sub>2</sub>, 3 C), 26.5 (CH<sub>2</sub>, 3 C), 31.1 (CH<sub>2</sub>, 3 C), 47.1 (CH<sub>2</sub>, 3 C), 64.0 (CH<sub>2</sub>), 114.9 (CH), 115.0 (CH), 115.1 (CH), 115.2 (CH), 121.9 (CH), 123.8 (C<sub>quat.</sub>), 124.0 (C<sub>quat.</sub>), 124.2 (C<sub>quat.</sub>), 124.5 (CH, 2 C), 124.7 (CH), 124.8 (CH, 2 C), 125.7 (CH), 125.8 (CH, 2 C), 126.9 (CH, 3 C), 133.6 (C<sub>quat.</sub>, 3 C), 135.1 (C<sub>quat.</sub>, 3 C), 143.9 (C<sub>quat.</sub>, 3 C), 144.8 (C<sub>quat.</sub>). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ): 270 (24650), 324 (10600), 368 nm (8480). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2924, 2853, 1701, 1604, 1458, 1376, 1330, 1239, 1104, 1039, 872, 805, 745 cm<sup>-1</sup>. MS (MALDI)  $m/z$  ber. f. C<sub>37</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>: 875.398; gef.: 875.300. Analyse f. C<sub>55</sub>H<sub>61</sub>N<sub>3</sub>OS<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (875.4+84.9): ber.: C 69.97, H 6.61, N 4.37; gef.: C 70.32, H 6.57, N 4.30.

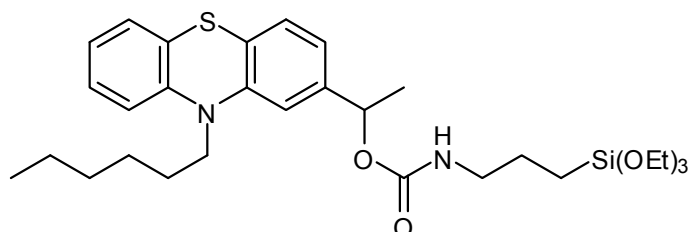
#### 4.4.2 Allgemeine Vorschrift 6 zur Darstellung von trialkoxysilylsubstituierten Phenothiazincarbamaten (AV6)

Ein Gemisch aus 1.0 Äquiv. des Phenothiazinayllkohols, 1.0 Äquiv. von 3-(Triethoxysilyl)propylisocyanat und katalytischen Mengen Dibutylzinndilaurat (DBTL) wurden in einem Schlenkrohr unter Argonatmosphäre vermenget und verschraubt. In einigen Fällen wurde trockenes 1,4-Dioxan als Lösungsmittel hinzugefügt. Das Gemisch wurde 16 h lang bei 70 °C gerührt. Die Produkte wurden nach eintägigem Trocknen im Hochvakuum erhalten.

Tabelle 4.6: Reaktionsbedingungen für die Synthese von Phenothiazinylcarbamaten.

Eintrag	Alkohol	Isocyanat	DBTL	1,4-Dioxan	Ausbeute
<b>1</b>	887 mg ( <b>28</b> , 2.71 mmol)	0.77 ml (2.71 mmol)	3 µl (5.2 µmol)	-	1.52 g ( <b>34</b> , 98 %)
<b>2</b>	487 mg ( <b>23</b> , 2.00 mmol)	0.50 ml (2.00 mmol)	2 µl (3.4 µmol)	-	970 mg ( <b>29</b> , 99 %)
<b>3</b>	620 mg ( <b>24</b> , 2.00 mmol)	0.48 ml (2.00 mmol)	3 µl (5.2 µmol)	-	1.09 g ( <b>30</b> , 99 %)
<b>4</b>	0.45 g ( <b>27</b> , 1.15 mmol)	0.28 ml (1.15 mmol)	3 µl (5.2 µmol)	-	720 mg ( <b>33</b> , 99 %)
<b>5</b>	1.70 g ( <b>25</b> , 2.86 mmol)	0.70 ml (2.86 mmol)	1 µl (1.7 µmol)	10 ml	2.4 g ( <b>31</b> , 98 %)
<b>6</b>	120 g ( <b>26</b> , 0.14 mmol)	0.035 ml (0.14 mmol)	1 µl (1.7 µmol)	5 ml	150 mg ( <b>32</b> , 98 %)

##### 4.4.2.1 Synthese von 1-(10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-2-yl)ethyl-3-(triethoxysilyl)propylcarbammat (**34**)



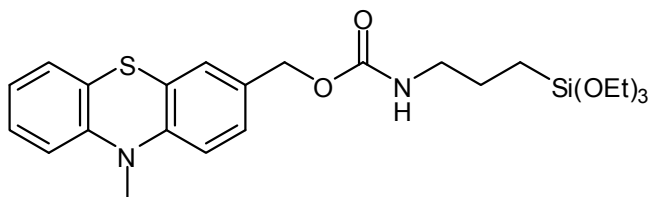
Die Synthese erfolgte analog zur AV6. **34** (1.52 g, 98 %) wurde in Form eines dunkelgelben Öls erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz): δ 0.59 (t, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 0.87 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H), 1.20 (t, *J* = 7.0 Hz, 9 H), 1.31 (m, 4 H), 1.44 (m, 2 H), 1.47 (m, 4 H), 1.57 (m, 3 H), 1.78 (m, 2 H), 3.80



(q,  $J = 7.0$  Hz, 6 H), 3.85 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 5.02 (br, 1 H), 5.68 (m, 1 H), 6.85 (m, 1 H), 6.91 (m, 3 H), 7.07 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1 H), 7.10 (d,  $J = 7.0$  Hz, 1 H), 7.15 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1 H).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 75 MHz):  $\delta$  7.9 ( $\text{CH}_2$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 18.5 ( $\text{CH}_3$ ), 22.7 ( $\text{CH}_2$ ), 23.0 ( $\text{CH}_2$ ), 23.7 ( $\text{CH}_2$ ), 26.9 ( $\text{CH}_2$ ), 27.2 ( $\text{CH}_2$ ), 31.9 ( $\text{CH}_2$ ), 43.8 ( $\text{CH}_2$ ), 47.7 ( $\text{CH}_2$ ), 58.7 ( $\text{CH}_2$ ), 113.7 (CH), 115.9 (CH), 120.1 (CH), 122.7 (CH), 124.4 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 125.2 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 142.6 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 145.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 145.8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 156.0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 260 (28490), 312 nm (4430). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2974, 2928, 2855, 1720, 1526, 1463, 1445, 1423, 1278, 1241, 1195, 1166, 1104, 1078, 957, 776, 751$   $\text{cm}^{-1}$ . MS (FAB $^+$ )  $m/z$  (%): 574.1 (100,  $\text{M}^+$ ), 310.1 (90). HR-MS (FAB $^+$ ) f.  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_5\text{SSi}$ : ber.: 574.2897; gef.: 574.2859. Analyse f.  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_5\text{SSi}\cdot 0.3\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{Si}$  (574.3.3+74.3) ber.: C 61.07, H 8.12, N 4.96; gef.: C 61.09, H 8.21, N 5.03.

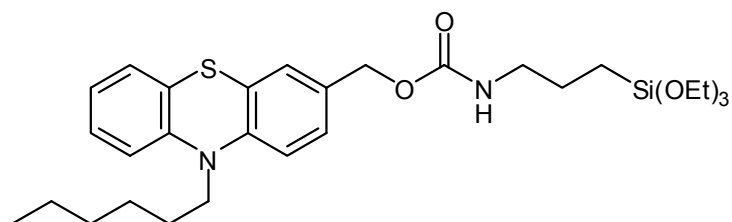
#### 4.4.2.2 Synthese von (10-Methyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methyl-3-(triethoxysilyl)propyl carbamat (**29**)



Die Synthese erfolgte analog zur AV6. **29** (970 mg, 99 %) wurde in Form eines dunkelgelben Öls erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz):  $\delta$  0.58 (t,  $J = 8.1$  Hz, 2 H), 1.18 (t,  $J = 7.2$  Hz, 9 H), 1.57 (m, 2 H), 3.12 (m, 2 H), 3.34 (s, 3 H), 3.77 (q,  $J = 7.1$  Hz, 6 H), 4.94 (s, 2 H), 6.78 (m, 1 H), 6.82 (dd,  $J = 0.9$  Hz,  $J = 7.8$  Hz, 1 H), 6.92 (dt,  $J = 1.2$  Hz,  $J = 7.5$  Hz, 1 H), 7.09-7.20 (m, 4 H).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 75 MHz):  $\delta$  7.8 ( $\text{CH}_2$ ), 18.4 ( $\text{CH}_3$ ), 23.6 ( $\text{CH}_2$ ), 35.5 ( $\text{CH}_3$ ), 43.8 ( $\text{CH}_2$ ), 58.6 ( $\text{CH}_2$ ), 65.9 ( $\text{CH}_2$ ), 114.2 (CH), 114.4 (CH), 122.7 (CH), 123.3 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 123.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 127.2 (CH), 127.3 (CH), 127.8 (CH, 2 C), 131.5 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 145.9 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ , 2 C), 156.5 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 258 (42000), 290 (6300), 312 nm (7000). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2973, 2927, 2886, 1720, 1528, 1467, 1444, 1333, 1250, 1165, 1104, 1080, 958, 812, 776, 752$   $\text{cm}^{-1}$ . MS (EI $^+$ )  $m/z$  (%): 490.2 (100,  $\text{M}^+$ ), 226.1 (46). HR-MS (EI $^+$ ) f.  $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5\text{SSi}$   $m/z$ : ber.: 490.1958; gef.: 490.1956. Analyse f.  $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5\text{SSi}\cdot 0.2\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{Si}$  (490.3+49.5) ber.: C 57.81, H 7.13, N 5.70; gef.: C 57.74, H 7.09, N 5.62.

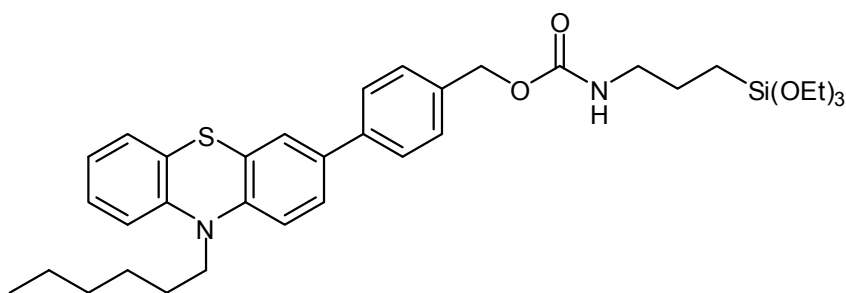
#### 4.4.2.3 Synthese von (10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methyl-3-(triethoxysilyl)propyl carbamat (**30**)



Die Synthese erfolgte analog zur **AV6**. **30** (970 mg, 99 %) wurde in Form eines dunkelgelben Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz):  $\delta$  0.60 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2 H), 0.88 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3 H), 1.21 (t,  $J = 7.0$  Hz, 9 H), 1.29-1.45 (m, 6 H), 1.60 (m, 2 H), 1.77 (m, 2 H), 3.13 (m, 2 H), 3.80 (m, 6 H), 4.95 (br, 2 H), 5.17 (br, 1 H), 6.81-6.92 (m, 3 H), 7.09-7.17 (m, 4 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 75 MHz):  $\delta$  7.8 ( $\text{CH}_2$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3$ ), 18.4 ( $\text{CH}_3$ ), 22.9 ( $\text{CH}_2$ ), 23.6 ( $\text{CH}_2$ ), 26.8 ( $\text{CH}_2$ ), 27.0 ( $\text{CH}_2$ ), 31.7 ( $\text{CH}_2$ ), 43.8 ( $\text{CH}_2$ ), 47.7 ( $\text{CH}_2$ ), 58.6 ( $\text{CH}_2$ ), 65.9 ( $\text{CH}_2$ ), 115.4 (CH), 115.7 (CH), 122.6 (CH), 124.7 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 125.1 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.6 (CH), 131.4 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 145.4 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 145.5 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 156.5 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 260 (31110), 314 nm (5090). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2972, 2928, 2886, 1722, 1529, 1466, 1333, 1243, 1166, 1104, 1080, 958, 777, 749$   $\text{cm}^{-1}$ . MS ( $\text{EI}^+$ ):  $m/z$  (%): 560.3 (82,  $\text{M}^+$ ), 296.1 (38), 247.1 (100), 202.0 (46). HR-MS ( $\text{EI}^+$ ) f.  $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_5\text{SSi}$ : ber.: 560.2740; gef.: 560.2759.

#### 4.4.2.4 Synthese von 4-(10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)benzyl-3-(triethoxysilyl)propyl carbamat (**33**)

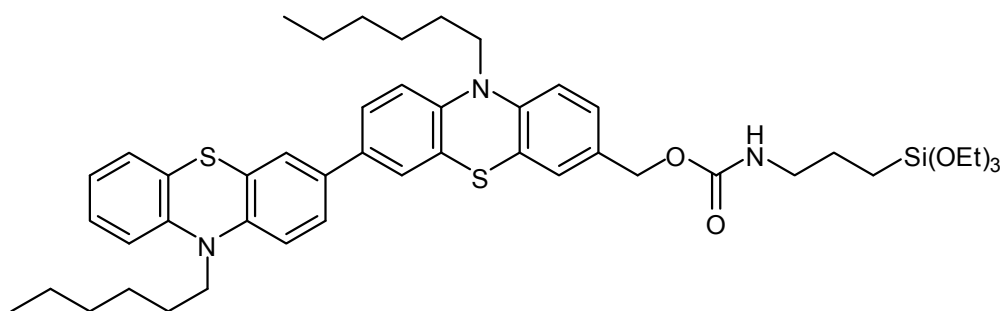


Die Synthese erfolgte analog zur **AV6**. **33** (724 mg, 99 %) wurde in Form eines gelben Harzes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz):  $\delta$  0.60 (t,  $J = 6.9$  Hz, 2 H), 0.87 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3 H), 1.19 (t,  $J = 7.0$  Hz, 9 H), 1.30-1.47 (m, 6 H), 1.60 (m, 2 H), 1.80 (m, 2 H), 3.16 (m, 2 H), 3.79 (m, 8 H), 5.08 (br, 2 H), 5.31 (s, 1 H), 6.91 (t,  $J = 9.2$  Hz, 3 H), 7.11-7.19 (m, 2 H), 7.38 (m, 4 H), 7.53 (d,  $J = 8.2$  Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 75 MHz):  $\delta$  7.84 ( $\text{CH}_2$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3$ ), 18.4 ( $\text{CH}_3$ ), 22.9 ( $\text{CH}_2$ ), 23.6 ( $\text{CH}_2$ ), 26.9 ( $\text{CH}_2$ ), 27.1 ( $\text{CH}_2$ ), 31.7 ( $\text{CH}_2$ ), 43.8 ( $\text{CH}_2$ ), 47.7 ( $\text{CH}_2$ ), 58.6 ( $\text{CH}_2$ ),

66.2 (CH<sub>2</sub>), 115.7 (CH), 115.8 (CH), 122.6 (CH), 124.5 (C<sub>quat.</sub>), 125.4 (C<sub>quat.</sub>), 125.7 (CH), 126.1 (CH), 126.6 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 128.7 (CH), 135.0 (C<sub>quat.</sub>), 136.1 (C<sub>quat.</sub>), 139.8 (C<sub>quat.</sub>), 144.9 (C<sub>quat.</sub>), 145.3 (C<sub>quat.</sub>), 156.5 (C<sub>quat.</sub>). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ<sub>max</sub> (ε): 240 (144870), 268 (23850), 322 nm (6360). IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2954, 2928, 2871, 1700, 1535, 1492, 1464, 1279, 1251, 1195, 1105, 1017, 810, 793, 748 cm<sup>-1</sup>. MS (FAB<sup>+</sup>) *m/z* (%): 636.3 (100, M<sup>+</sup>), 565.2 (8, M<sup>+</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 551.2 (12, M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>). HR-MS (FAB<sup>+</sup>) f. C<sub>35</sub>H<sub>48</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>SiS: ber.: 636.3053; gef.: 636.3029.

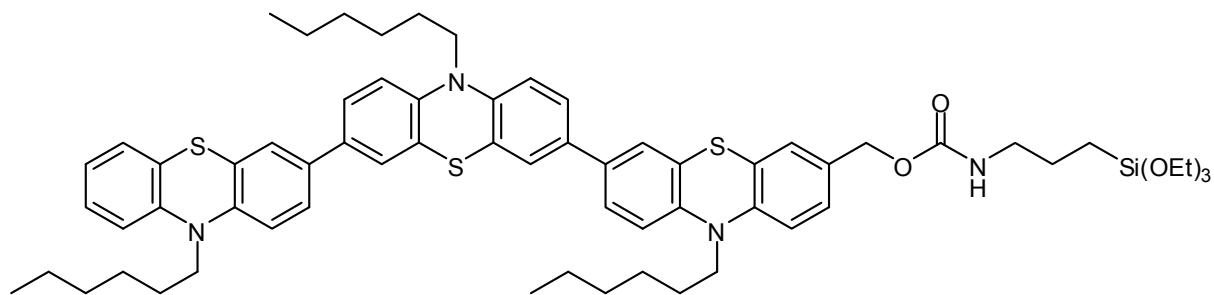
#### 4.4.2.5 Synthese von (10,10'-Dihexyl-10*H*,10'*H*-3,3'-biphenothiazin-7-yl)methyl-3-(triethoxysilyl)propylcarbammat (**31**)



Die Synthese erfolgte analog zur AV6. **31** (2.40 g, 98 %) wurde in Form eines hellbraunen Öls erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): δ 0.59 (t, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 6 H), 1.19 (t, *J* = 7.0 Hz, 9 H), 1.32 (m, 8 H), 1.44 (m, 4 H), 1.60 (m, 2 H), 1.80 (m, 4 H), 3.14 (q, *J* = 6.5 Hz, 2 H), 3.79 (q, *J* = 7.0 Hz, 6 H), 4.94 (s, 2 H), 5.17 (br, 1 H), 6.84 (d, *J* = 6.5 Hz, 1 H), 6.90 (m, 4 H), 7.14 (m, 4 H), 7.29 (m, 2 H), 7.33 (dd, *J* = 2.0 Hz, *J* = 6.5 Hz, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 125 MHz): δ 7.2 (CH<sub>2</sub>), 13.4 (CH<sub>3</sub>), 17.8 (CH<sub>3</sub>), 22.3 (CH<sub>2</sub>), 23.0 (CH<sub>2</sub>), 26.3 (CH<sub>2</sub>), 26.4 (CH<sub>2</sub>), 26.5 (CH<sub>2</sub>), 31.1 (CH<sub>2</sub>), 43.1 (CH<sub>2</sub>), 47.1 (CH<sub>2</sub>), 58.0 (CH<sub>2</sub>), 66.7 (CH<sub>2</sub>), 114.7 (CH), 115.0 (CH), 115.2 (CH), 121.9 (CH), 123.9 (C<sub>quat.</sub>), 124.5 (CH), 124.7 (CH), 124.8 (CH), 126.8 (CH), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 127.1 (CH), 130.8 (C<sub>quat.</sub>), 133.6 (C<sub>quat.</sub>), 133.8 (C<sub>quat.</sub>), 143.6 (C<sub>quat.</sub>), 143.9 (C<sub>quat.</sub>), 144.5 (C<sub>quat.</sub>), 144.8 (C<sub>quat.</sub>), 155.3 (C<sub>quat.</sub>), 155.8 (C<sub>quat.</sub>). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ<sub>max</sub>: 268, 322, 366 nm. IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2926, 1719, 1638, 1509, 1459, 1332, 1212, 1077, 747 cm<sup>-1</sup>. MS (MALDI) f. C<sub>47</sub>H<sub>63</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>Si *m/z*: ber.: 841.398; gef.: 841.427. Analyse f. C<sub>47</sub>H<sub>63</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>Si·2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>2</sub> (841.3+176.1): ber.: C 64.86, H 7.82, N 4.13; gef.: C 64.45, H 8.02, N 4.25.

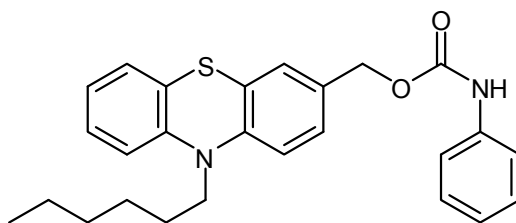
#### 4.4.2.6 Synthese von 10,10'-Dihexyl-7'-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)-10*H*,10'*H*-3,3'-biphenothiazin-7-yl)methyl-3-(triethoxysilyl)propylcarbammat (**32**)



Die Synthese erfolgte analog zur **AV6. 32** (150 mg, 98 %) wurde in Form eines braunes Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  0.60 (m, 2 H), 0.88 (m, 9 H), 1.20 (t,  $J = 7.0$  Hz, 9 H), 1.31 (m, 12 H), 1.42 (m, 6 H), 1.58 (m, 2 H), 1.80 (m, 6 H), 3.11 (m, 2 H), 3.82 (q,  $J = 7.0$  Hz, 6 H), 3.86 (m, 6 H), 4.95 (s, 2 H), 6.84 (m, 1 H), 6.89 (m, 6 H), 7.13 (m, 4 H), 7.32 (m, 8 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  7.2 ( $\text{CH}_2$ ), 13.4 ( $\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 17.8 ( $\text{CH}_3$ ), 22.3 ( $\text{CH}_2$ ), 23.0 ( $\text{CH}_2$ ), 23.4 ( $\text{CH}_2$ ), 26.3 ( $\text{CH}_2$ ), 26.4 ( $\text{CH}_2$ ), 26.5 ( $\text{CH}_2$ ), 31.1 ( $\text{CH}_2$ ), 42.6 ( $\text{CH}_2$ ), 47.1 ( $\text{CH}_2$ ), 47.2 ( $\text{CH}_2$ ), 66.7 ( $\text{CH}_2$ ), 114.7 (CH), 115.0 (CH), 115.1 (CH), 115.2 (CH), 121.9 (CH), 123.9 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 124.0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 124.2 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 124.5 (CH), 124.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 124.8 (CH), 126.8 (CH), 126.9 (CH), 127.1 (CH), 130.8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 133.6 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 133.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 143.6 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 143.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 143.9 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 144.5 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 144.8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 157.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 270 (9570), 324 (3910), 373 nm (3090). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2928, 1719, 1561, 1459, 1414, 1388, 1333, 1213, 1195, 1079, 957, 874, 805 \text{ cm}^{-1}$ . MS (MALDI) f.  $\text{C}_{65}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}_3\text{Si}$   $m/z$ : ber.: 1122.522; gef.: 1122.533.

#### 4.4.3 Synthese von (10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-7-yl)methyl-*N*-phenylcarbammat (**57**)



Im Schlenkrohr wurden 543 mg (1.73 mmol) 1-(10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-7-yl)methanol **24** mit 0.20 ml (1.73 mmol) Phenylisocyanat und 3  $\mu\text{l}$  Dibutylzinndidodecanat vermennt, in 10 ml abs. 1,4-Dioxan gelöst und das Gefäß verschlossen. Die Lösung wurde 16 h lang bei 70 °C gerührt. Nach dem Trocknen bei  $10^{-3}$  mbar wurde **57** (740 mg, 99 %) in Form eines gelben, zähflüssigen Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  0.87 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3 H), 1.30 (m, 4 H), 1.43 (m, 2 H), 1.77 (m, 2 H), 3.84 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 5.06 (s, 2 H), 6.86 (m, 1 H), 6.91 (m, 2 H), 7.06 (m, 1 H), 7.11 (dd,  $J = 7.5$  Hz,  $J = 1.0$  Hz, 1 H), 7.17 (m, 3 H), 7.30 (m, 2 H), 7.38 (m, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  13.4 ( $\text{CH}_3$ ), 22.3 ( $\text{CH}_2$ ), 26.2 ( $\text{CH}_2$ ), 26.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.1 ( $\text{CH}_2$ ), 47.1 ( $\text{CH}_2$ ), 65.9 ( $\text{CH}_2$ ), 114.9 (CH), 115.1 (CH), 118.2 (CH), 119.0 (CH), 119.6 (CH), 122.1 (CH), 123.0 (CH), 124.0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 124.6 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 127.3 (CH), 128.6 (CH), 129.9 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 130.0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 144.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 145.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 152.9 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 262 (15080), 312 nm (2670). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3059, 2928, 2854, 1732, 1653, 1601, 1542, 1499, 1445, 1314, 1215, 1119, 1082, 1051, 1028, 889, 872, 813, 751, 693, 552, 506$   $\text{cm}^{-1}$ . MS (MALDI) f.  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$   $m/z$  (%): ber.: 423.2, gef.: 431.9 ( $\text{M}^+$ ), 295.8 ( $\text{M}^+$ -PhNCO<sub>2</sub>). Analyse f.  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2 \cdot 0.1\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (423.3+8.4) ber.: C 71.07, H 6.44, N 6.35; gef.: C 71.02, H 6.70, N 7.34.

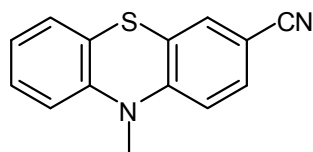
## 4.5 Synthesen von Phenothiazinylaminen und -harnstoffen

### 4.5.1 Allgemeine Vorschrift 7 zur Darstellung von Phenothiazinylnitrilen mittels *Beller-Cyanierung* unter thermischem Erhitzen (AV7)

In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten Schlenkrohr mit Schraubverschluss wurden wasserfreies Natriumcarbonat (1.0 Äquiv. per C-Br Bindung), Kaliumhexacyanoferrat(II) (0.25 Äquiv. per C-Br Bindung; im Mörser zu einem feinpulvrigen Feststoff gemahlen und im Hochvakuum getrocknet), Palladiumacetat (0.001 Äquiv. per C-Br Bindung) und 1,1'-Bis(diphenylphosphan)ferrocen (0.002 Äquiv. per C-Br Bindung) vermengt. Dann wurden bromiertes (Oligo)Phenothiazin (1 Äquiv.) und 6 ml *N*-Methylpyrrolidon hinzugefügt und das Schraubgefäß verschlossen. Die Reaktionslösung wurde im Ölbad unter Rühren erhitzt und nach dem Abkühlen auf RT wurde mit 150 ml Dichlormethan, 20 ml gesättigter Natriumsulfidlösung und 200 ml Wasser verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Ether 60:1).

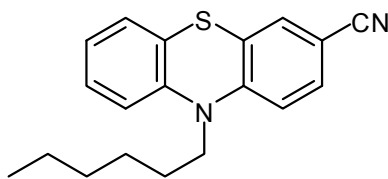
Tabelle 4.7: Reaktionsbedingungen für die Synthese von Phenothiazinylnitrilen unter thermischem Erhitzen.

Eintrag	Bromphenothiazin	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Pd(OAc) <sub>2</sub>	dppf	T/t	Ausbeute
1	3.1 g ( <b>39</b> , 8.4 mmol)	1.55 g (4.2 mmol)	1.78 g (16.8 mmol)	3.8 mg (17 μmol)	19 mg (34 μmol)	120°C 20 h	861 mg ( <b>40</b> , 43 %)
2	5.1 g ( <b>4</b> , 14 mmol)	1.29 g (3.5 mmol)	1.48 g (14.0 mmol)	3.5 mg (14 μmol)	15 mg (28 μmol)	120°C 20 h	3.55 g ( <b>41</b> , 82 %)
3	6.1 g ( <b>37</b> , 14 mmol)	2.58 g (7.0 mmol)	2.97 g (28.0 mmol)	6.3 mg (28 μmol)	31 mg (56 μmol)	120°C 20 h	4.02 g ( <b>42</b> , 86 %)
4	1.14 g ( <b>6</b> , 1.8 mmol)	162 mg (0.44 mmol)	187 mg (1.8 mmol)	4.4 mg (18 μmol)	20 mg (35 μmol)	160°C 3 d	270 mg ( <b>46</b> , 30 %) 301 mg ( <b>15</b> , 15 %)
5	1.8 g ( <b>45</b> , 2.5 mmol)	458 mg (1.3 mmol)	528 mg (5.0 mmol)	1.3 mg (5 μmol)	55 mg (10 μmol)	150°C 2 d	594 mg ( <b>47</b> , 39 %) 189 mg ( <b>46</b> , 15 %)
6	0.20 g ( <b>7</b> , 0.22 mmol)	20 mg (54 μmol)	23 mg (0.22 mmol)	0.48 mg (2 μmol)	2.4 mg (4 μmol)	160°C 2 d	54 mg ( <b>43</b> , 30 %)
7	0.20 g ( <b>38</b> , 0.20 mmol)	36 mg (0.1 mmol)	42 mg (0.40 mmol)	0.89 mg (4 μmol)	4.4 mg (8 μmol)	160°C 2 d	108 mg ( <b>44</b> , 60 %) 17 mg ( <b>43</b> , 10 %)

4.5.1.1 Synthese von 10-Methyl-10*H*-phenothiazin-3-carbonitril (**40**)

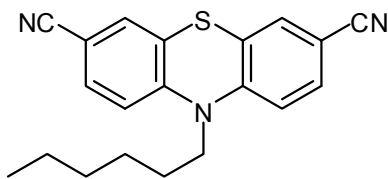
Die Synthese erfolgte analog zur **AV7**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ether 60:1) wurde **40** (861 mg, 43 %) als farblose Nadeln erhalten.

Smp.: 121 °C (Lit: 120-122 °C). R<sub>f</sub> (Hexan/Aceton 5:1): 0.20. <sup>1</sup>H-NMR (Aceton-D<sub>6</sub>, 500 MHz): δ 3.45 (s, 3 H), 7.02 (m, 3 H), 7.15 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 7.25 (dt, <sup>d</sup>*J* = 1.5 Hz, <sup>t</sup>*J* = 7.5 Hz, 1 H), 7.45 (d, *J* = 2.0 Hz, 1 H), 7.56 (dd, *J* = 2.0 Hz, *J* = 8.5 Hz, 1H). <sup>13</sup>C-NMR (Aceton-D<sub>6</sub>, 125 MHz) δ 37.0 (CH<sub>3</sub>), 107.1 (C<sub>quat.</sub>), 116.5 (CH), 117.1 (CH), 120.2 (C<sub>quat.</sub>), 123.6 (C<sub>quat.</sub>), 125.5 (CH), 126.0 (C<sub>quat.</sub>), 128.8 (CH), 130.0 (CH), 131.5 (CH), 134.0 (CH), 146.2 (C<sub>quat.</sub>), 151.5 (C<sub>quat.</sub>). MS (FAB<sup>+</sup>) *m/z* (%): 238.1 (100, M<sup>+</sup>), 223.1 (10, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>). Analyse f. C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S (238.3): ber.: C 70.56, H 4.23, N 11.76; gef.: C 70.41, H 4.19, N 11.78.

4.5.1.2 Synthese von 10-Hexyl-10H-phenothiazin-3-carbonitril (**41**)

Die Synthese erfolgte analog zur **AV7**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ether 60:1) wurde **41** (3.55 g, 82 %) in Form eines gelben Öls erhalten.

$R_f$  (Hexan/Aceton 5:1): 0.55.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  0.87 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3 H), 1.30 (m, 4 H), 1.42 (m, 2 H), 1.77 (m, 2 H), 3.85 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2 H), 6.85 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1 H), 6.90 (m, 1 H), 6.97 (dt,  $^dJ = 1.5$  Hz,  $^tJ = 7.3$  Hz, 1 H), 7.10 (dd,  $J = 7.3$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 1 H), 7.19 (m, 1 H), 7.37 (m, 1 H), 7.41 (dd,  $J = 1.5$  Hz,  $J = 8.5$  Hz, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz)  $\delta$  13.4 ( $\text{CH}_3$ ), 22.2 ( $\text{CH}_2$ ), 26.1 ( $\text{CH}_2$ ), 26.2 ( $\text{CH}_2$ ), 31.0 ( $\text{CH}_2$ ), 47.4 ( $\text{CH}_2$ ), 104.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 114.8 (CH), 115.7 (CH), 118.4 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 123.0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 123.2 (CH), 125.2 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 127.1 (CH), 127.4 (CH), 129.9 (CH), 131.3 (CH), 143.3 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 148.9 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 268 (29550), 340 nm (4600). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3061, 2927, 2855, 2222, 1599, 1574, 1494, 1461, 1401, 1364, 1336, 1283, 1251, 1197, 1136, 1104, 1041, 884, 817, 749, 617, 586, 522$   $\text{cm}^{-1}$ . MS ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 308.0 (100,  $\text{M}^+$ ), 236.9 (88,  $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$ ), 223.0 (75,  $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$ ), 205.0. Analyse f.  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$  (308.3): ber.: C 73.99, H 6.54, N 9.08; gef.: C 74.15, H 6.49, N 8.90.

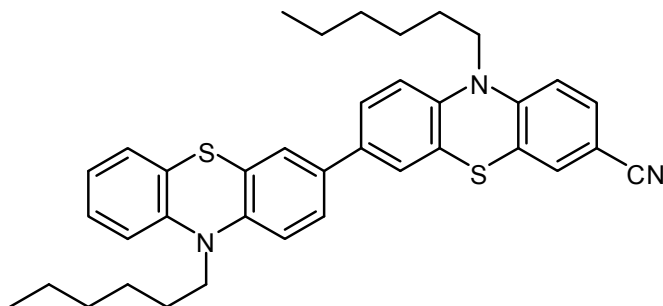
4.5.1.3 Synthese von 10-Hexyl-10H-phenothiazin-3,7-dicarbonitril (**42**)

Die Synthese erfolgte analog zur **AV7**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ether 60:1) wurde **42** (4.02 g, 86 %) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Smp.: 129 °C.  $R_f$  (Hexan/Aceton 5:1): 0.28.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  0.87 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3 H), 1.30 (m, 4 H), 1.42 (m, 2 H), 1.76 (m, 2 H), 3.87 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2 H), 6.91 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H), 7.32 (d,  $J = 2$  Hz, 2 H), 7.46 (dd,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz)  $\delta = 13.3$  ( $\text{CH}_3$ ), 22.2 ( $\text{CH}_2$ ), 25.9 ( $\text{CH}_2$ ), 26.0 ( $\text{CH}_2$ ), 30.9 ( $\text{CH}_2$ ), 47.8 ( $\text{CH}_2$ ), 106.2 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 115.6 (CH), 117.9 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 124.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 130.1 (CH), 131.8 (CH), 147.3 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$ : 277, 335, 366 nm. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2975, 2224, 1605, 1579, 1471, 1401, 1362, 1251, 1201, 1090, 1050, 882, 839, 810, 595$   $\text{cm}^{-1}$ . MS ( $\text{FAB}^+$ )  $m/z$  (%):

333.2 (100,  $M^+$ ), 262.1 (45,  $M^+ - C_5H_{11}$ ). Analyse f.  $C_{20}H_{19}N_3S \cdot 0.06CH_2Cl_2$  (333.3+5.1): ber.: C 71.07, H 5.69, N 12.39; gef.: C 71.11, H 5.75, N 12.23.

#### 4.5.1.4 Synthese von 3-Cyano-10,10'-dihexyl-10*H*,10'*H* 3',7-biphenothiazin (**46**)

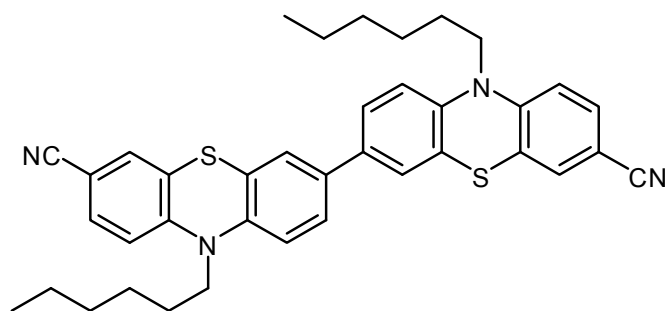


Die Synthese erfolgte analog zur **AV7**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ether 60:1) wurde **46** (0.27 g, 30 %) in Form eines gelben Feststoffs erhalten. Als Nebenprodukt dieser Reaktion wurde die Phenothiazin-Tetrade **15** (0.30 g, 15 %) erhalten. Die spektroskopischen Daten von **15** stimmen völlig überein mit den bereits publizierten Angaben.<sup>[23b]</sup>

Smp. 90 °C.  $R_f$  (Hexan/Aceton 5:1): 0.37.  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , 500 MHz):  $\delta$  0.86-0.89 (m, 6 H), 1.31-1.44 (m, 12 H), 1.80 (m, 4 H), 3.85 (m, 4 H), 6.91-7.03 (m, 5 H), 7.13-7.22 (m, 2 H), 7.26-7.32 (m, 5 H), 7.41-7.43 (dd,  $J = 2.0$  Hz,  $J = 8.5$  Hz, 1 H).  $^{13}C$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , 125 MHz):  $\delta$  13.4 ( $CH_3$ ), 22.2 ( $CH_2$ ), 26.1-26.5 ( $CH_2$ ), 31.1 ( $CH_2$ ), 47.0 ( $CH_2$ ), 47.5 ( $CH_2$ ), 104.7 ( $C_{quat.}$ ), 114.7 (CH), 115.0 (CH), 115.2 (CH), 115.8 (CH), 115.9 ( $C_{quat.}$ ), 118.4 ( $C_{quat.}$ ), 122.0 (CH), 123.3 ( $C_{quat.}$ ), 123.8 ( $C_{quat.}$ ), 124.5 (CH), 124.6 (CH), 124.7 ( $C_{quat.}$ ), 124.8 (CH), 125.2 (CH), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 129.9 (CH), 131.4 (CH), 133.2 ( $C_{quat.}$ ), 135.0 ( $C_{quat.}$ ), 142.0 ( $C_{quat.}$ ), 144.2 ( $C_{quat.}$ ), 144.7 ( $C_{quat.}$ ), 148.7 ( $C_{quat.}$ ). UV/Vis ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ): 279 (65700), 324 (20700), 375 nm (16600). IR (KBr)  $\tilde{\nu} = 2927, 2855, 2361, 2222, 1603, 1579, 1377, 1334, 1245, 1197, 877, 808, 748$   $cm^{-1}$ . MS (MALDI)  $m/z$ : 589.2 ( $M^+$ ). Analyse f.  $C_{37}H_{39}N_3S_2$  (590.0): ber.: C 75.34, H 6.66, N 7.12; gef.: C 75.13, H 6.78, N 6.95.

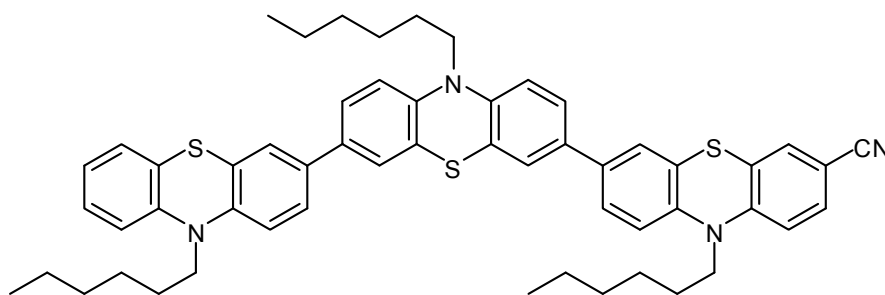
**15**.  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , 300 MHz):  $\delta$  0.85-0.90 (m, 12 H), 1.28-1.35 (m, 16 H), 1.39-1.50 (m, 8 H), 1.75-1.87 (m, 8 H), 3.85 (t,  $J = 7.33$  Hz, 8 H), 6.87-6.93 (m, 10 H), 7.11-7.19 (m, 4 H), 7.30-7.37 (m, 12 H).  $^{13}C$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , 75 MHz):  $\delta$  14.1 ( $CH_3$ ), 23.0 ( $CH_2$ ), 27.0 ( $CH_2$ ), 27.2 ( $CH_2$ ), 31.7 ( $CH_2$ ), 47.8 ( $CH_2$ ), 115.8 (CH), 115.9 (CH), 116.0 (CH), 122.7 (CH), 124.7 ( $C_{quat.}$ ), 125.0 ( $C_{quat.}$ ), 125.2 (CH), 125.5 (CH), 127.6 (CH), 134.4 ( $C_{quat.}$ ), 144.7 ( $C_{quat.}$ ), 145.5 ( $C_{quat.}$ ). MS (FAB $^+$ )  $m/z$  (%): 1126.0 (100,  $M^+$ ), 1042.0 (48,  $M^+ - C_6H_{13}$ ), 787.0 (43,  $M^+ - 4C_6H_{13}$ ).



4.5.1.5 Synthese von 3,7'-Dicyano-10,10'-dihexyl-10*H*,10'*H* 3',7-biphenothiazin (**47**)

Die Synthese erfolgte analog zur **AV7**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ether 60:1) wurde **47** (594 mg, 39 %) in Form eines gelben Feststoffs erhalten. Als Nebenprodukt dieser Reaktion wurde das monocyanierte Produkt **46** (189 mg, 15 %) erhalten.

Smp. 197 °C.  $R_f$  (Hexan/Aceton 5:1): 0.20.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  0.87 (m, 6 H), 1.30-1.43 (m, 12 H), 1.78 (m, 4 H), 3.85 (m, 4 H), 6.84-6.91 (m, 4 H), 7.24-7.41 (m, 8 H),  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  13.8 ( $\text{CH}_3$ ), 22.6 ( $\text{CH}_2$ ), 26.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.4 ( $\text{CH}_2$ ), 47.0 ( $\text{CH}_2$ ), 47.8 ( $\text{CH}_2$ ), 105.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 115.1 (CH), 116.2 (CH), 118.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 123.8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 125.0 (CH), 125.6 (CH), 130.2 (CH), 131.8 (CH), 134.8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 142.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 148.9 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 281 (46800), 333 (11000), 376 nm (11500). IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 2928, 2856, 2222, 1604, 1581, 1543, 1460, 1402, 1339, 1245, 1198, 881, 810, 588  $\text{cm}^{-1}$ . MS (MALDI)  $m/z$ : 614.153 ( $\text{M}^+$ ). Analyse f.  $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{S}_2$  (615.0): ber.: C 74.24, H 6.23, N 9.11; gef.: C 73.74, H 6.31, N 8.71.

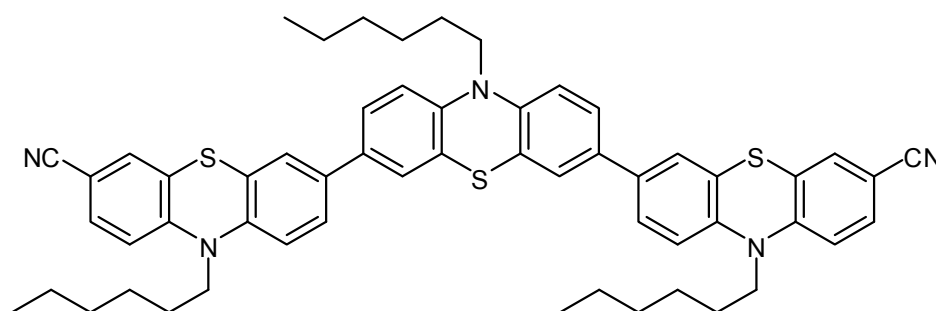
4.5.1.6 Synthese von 3-Cyano-10,10',10''-trihexyl-10*H*,10'*H*,10''*H* [3',7'; 7',3'']terphenothiazin (**43**)

Die Synthese erfolgte analog zur **AV7**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ether 60:1) wurde **43** (54 mg, 30 %) in Form eines gelben Harzes erhalten.

Mp. 87 °C.  $R_f$  (Hexan/Aceton 5:1): 0.31.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  0.87 (m, 9 H), 1.20-1.42 (m, 18 H), 1.80 (m, 6 H), 3.83 (m, 6 H), 6.80-7.11 (m, 7 H), 7.12-7.40 (m, 12 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  13.2 ( $\text{CH}_3$ ), 22.0 ( $\text{CH}_2$ ), 25.9 ( $\text{CH}_2$ ), 26.0 ( $\text{CH}_2$ ), 26.2 ( $\text{CH}_2$ ), 30.8 ( $\text{CH}_2$ ), 30.9 ( $\text{CH}_2$ ), 46.8 ( $\text{CH}_2$ ), 46.9 ( $\text{CH}_2$ ), 47.2 ( $\text{CH}_2$ ), 104.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 114.4 (CH), 114.8 (CH), 114.9 (CH), 115.6 (CH), 118.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 121.7 (CH), 123.0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 123.6 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ),

124.2 (CH), 124.3 (C<sub>quat.</sub>), 124.4 (CH), 124.5 (C<sub>quat.</sub>), 124.5 (CH), 124.6 (C<sub>quat.</sub>), 124.9 (CH), 126.6 (CH), 126.7 (C<sub>quat.</sub>), 129.6 (CH), 131.1 (CH), 132.9 (C<sub>quat.</sub>), 133.3 (C<sub>quat.</sub>), 133.5 (C<sub>quat.</sub>), 134.7 (C<sub>quat.</sub>), 141.7 (C<sub>quat.</sub>), 143.2 (C<sub>quat.</sub>), 143.6 (C<sub>quat.</sub>), 144.5 (C<sub>quat.</sub>), 148.3 (C<sub>quat.</sub>). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 282 (88000), 328 (29200), 376 nm (25800). IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 2926, 2854, 2222, 1719, 1618, 1655, 1603, 1579, 1543, 1459, 1377, 1333, 1242, 1190, 1105, 874, 807, 746 cm<sup>-1</sup>. MS (MALDI)  $m/z$  (%): 870.4 (M<sup>+</sup>). Analyse f. C<sub>55</sub>H<sub>58</sub>N<sub>4</sub>S<sub>3</sub>·2 Et<sub>2</sub>O (872.3+148.2): ber.: C 74.22, H 7.71, N 5.50; gef.: C 74.58, H 7.42, N 5.42.

#### 4.5.1.7 Synthese von 3,7''-Dicyano-10,10',10''-trihexyl-10*H*,10'*H*,10''*H*-[3',7; 7',3''] terphenothiazin (**44**)



Die Synthese erfolgte analog zur **AV7**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Ether 60:1) wurde **44** (108 mg, 60 %) in Form eines gelben Harzes erhalten. Als Nebenprodukt dieser Reaktion wurde das monocyanidierte Produkt **43** (17 mg, 10 %) erhalten.

Smp. 117 °C. R<sub>f</sub> (Hexan/Aceton 5:1): 0.19. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz):  $\delta$  0.88 (m, 9 H), 1.30-1.41 (m, 12 H), 1.43 (m, 6 H), 1.77 (m, 6 H), 3.83 (m, 6 H), 6.82-6.90 (m, 5 H), 7.18 (m, 2 H), 7.29 (m, 2 H), 7.29-7.34 (m, 7 H), 7.39 (m, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 125 MHz):  $\delta$  13.4 (CH<sub>3</sub>), 22.4 (CH<sub>2</sub>), 26.1 (CH<sub>2</sub>), 31.0 (CH<sub>2</sub>), 47.5 (CH<sub>2</sub>), 104.7 (C<sub>quat.</sub>), 114.7 (CH), 115.2 (CH), 115.9 (CH), 118.4 (C<sub>quat.</sub>), 123.3 (C<sub>quat.</sub>), 124.5 (CH), 124.6 (CH), 124.9 (CH), 125.1 (CH), 127.8 (CH), 128.6 (CH), 129.8 (CH), 131.4 (CH), 133.2 (C<sub>quat.</sub>), 134.9 (C<sub>quat.</sub>), 142.0 (C<sub>quat.</sub>), 143.8 (C<sub>quat.</sub>), 148.6 (C<sub>quat.</sub>). UV/Vis:  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ): 281 (106400), 328 (26700), 377 nm (27500). IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 2927, 2855, 2222, 1604, 1581, 1459, 1416, 1378, 1335, 1244, 1197, 1105, 876, 807, 732, 587 cm<sup>-1</sup>. MS (MALDI) f. C<sub>56</sub>H<sub>57</sub>N<sub>5</sub>S<sub>3</sub> ber.: 895.378; gef.: 895.340 (M<sup>+</sup>).

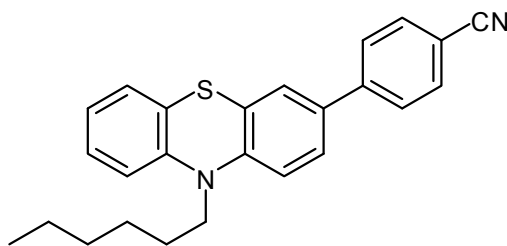
#### 4.5.2 Allgemeine Vorschrift 8 zur Darstellung von Phenothiazinylnitrilen mittels *Beller-Cyanierung* unter dielektrischem Erhitzen (AV8)

In einem Mikrowellengefäß wurden wasserfreies Natriumcarbonat (1.0 Äquiv. per C-Br Bindung), Kaliumhexacyanoferrat(II) (0.25 Äquiv. per C-Br Bindung; im Mörser zu einem feinpulvrigen Feststoff gemahlen und im Hochvakuum getrocknet), Palladiumacetat (0.001 Äquiv. per C-Br Bindung) und 1,1'-Bis(diphenylphosphan)ferrocen (0.002 Äquiv. per C-Br Bindung) vermengt. Dann wurden bromiertes (Oligo)Phenothiazin (1.0 Äquiv.) und 3 ml *N*-Methylpyrrolidon hinzugefügt und das Gefäß verschlossen. Die Reaktionslösung wurde unter Mikrowellenstrahlung erhitzt und nach dem Abkühlen auf RT wurde mit 150 ml Dichlormethan, 20 ml gesättigter Natriumsulfitlösung und 200 ml Wasser verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Ether 60:1).

Tabelle 4.8: Reaktionsbedingungen für die Synthese von Phenothiazinylnitrilen unter dielektrischem Erhitzen.

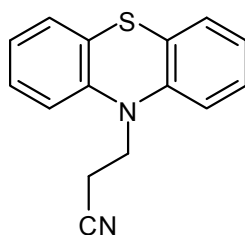
Eintrag	Bromphenothiazin	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Pd(OAc) <sub>2</sub>	dppf	T/t	Ausbeute
1	4.4 g ( <b>39</b> , 15 mmol)	1.38 g (3.8 mmol)	1.59 g (15.0 mmol)	3.4 mg (15 µmol)	16 mg (30 µmol)	140°C 1 h	1.7 g ( <b>40</b> , 49 %)
2	5.0 g ( <b>4</b> , 14 mmol)	1.27 g (3.4 mmol)	1.47 g (14 mmol)	3.5 mg (14 µmol)	15 mg (28 µmol)	120°C 1 h	2.10 g ( <b>41</b> , 59 %)
3	3.0 g ( <b>37</b> , 6.8 mmol)	1.25 g (3.4 mmol)	1.44 g (14 mmol)	3.0 mg (13 µmol)	15 mg (27 µmol)	140°C 1 h	1.81 g ( <b>42</b> , 45 %) 476 mg ( <b>41</b> , 12 %)
4	0.2 g ( <b>45</b> , 0.27 mmol)	51 mg (0.14 mmol)	59 mg (0.55 mmol)	1.2 mg (5.5 µmol)	6.0 mg (11 µmol)	140°C 20 min	71 mg ( <b>47</b> , 42 %) 69 mg ( <b>46</b> , 42 %)
5	0.16 g ( <b>7</b> , 0.17 mmol)	16 mg (43 µmol)	18 mg (0.17 mmol)	0.39 mg (1.7 µmol)	1.9 mg (3.5 µmol)	160°C 1 h	68 mg ( <b>43</b> , 45 %)
6	0.59 g ( <b>38</b> , 0.59 mmol)	108 mg (0.29 mmol)	125 mg (1.12 mmol)	0.3 mg (1.2 µmol)	1.3 mg (2.4 µmol)	160°C 1 h	400 mg ( <b>44</b> , 76 %) 60 mg ( <b>43</b> , 11 %)

Die analytischen Daten der Produkte **40-47** befinden sich im Kapitel 4.5.1.

4.5.3 Synthese von 4-(10-Hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)benzonnitril (**36**)

Unter Schutzgasatmosphäre wurden 2.87 g (7.0 mmol) 3-Boronsäurepinakolester-10-hexyl-10H-phenothiazin (**5**), 1.78 g (9.8 mmol) 4-Brombenzonnitril und 2.90 g (21.0 mmol) Kaliumcarbonat in 80 ml DME und 40 ml Wasser gelöst, 20 min. lang durch Einleiten von Stickstoff entgast, mit 404 mg (350  $\mu$ mol, 5 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium versetzt und 18 h lang bei 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Mischung eine verdünnte Natriumsulfatlösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2-mal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Diethylether 15:1) wurde **36** (2.09 g, 78 %) in Form eines gelben Öls erhalten.

$R_f$  (Hexan/Aceton 5:1): 0.40.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  0.88 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3 H), 1.32 (m, 4 H), 1.43 (m, 2 H), 1.81 (m, 2 H), 3.87 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 6.90 (m, 1 H), 6.94 (m, 1 H), 6.95 (m, 1 H), 7.13 (dd,  $J = 1.5$  Hz,  $J = 7.3$  Hz, 1 H), 7.18 (m, 1 H), 7.37 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1 H), 7.41 (dd,  $J = 2.5$  Hz,  $J = 8.5$  Hz, 1 H), 7.63 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 7.68 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  13.4 ( $\text{CH}_3$ ), 22.3 ( $\text{CH}_2$ ), 26.2 ( $\text{CH}_2$ ), 26.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.1 ( $\text{CH}_2$ ), 47.2 ( $\text{CH}_2$ ), 110.0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 115.2 (CH), 115.3 (CH), 118.6 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 122.3 (CH), 123.6 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 125.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 125.2 (CH), 125.8 (CH), 126.4 (CH), 126.9 (CH), 127.1 (CH), 132.2 (CH), 132.6 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 143.9 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 144.4 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 145.4 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 246 (26600), 276 (29800), 302 (14900), 358 nm (10600). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2955, 2927, 2855, 2225, 1603, 1576, 1489, 1465, 1364, 1296, 1251, 1180, 1137, 843, 813, 750$   $\text{cm}^{-1}$ . MS ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 384.2 (42,  $\text{M}^+$ ), 313.1 (43,  $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$ ), 299.1 (100,  $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$ ). Analyse f.  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}$  (384.5): C 78.09, H 6.29, N 7.28; gef.: C 77.25, H 6.26, N 7.08.

4.5.4 Synthese von 3-(10H-Phenothiazin-10-yl)propylnitril (**35**)

10.0 g (50.0 mmol) 10H-Phenothiazin (**1**) wurden in 75 ml (1.13 mol) Acrylnitril suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Es wurden unter starkem Rühren 5 ml Triton B langsam und vorsichtig hinzugefügt und die Kühlung wurde entfernt. Bei der Zugabe von Triton B kam zu einer sehr heftigen Reaktion. Die Lösung wurde nach dem Abklingen der Reaktion mit 100 ml 1,4-Dioxan versetzt und 1 h lang bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in Wasser gegossen, wobei ein hellbrauner Feststoff ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert und 2 d lang im Hochvakuum getrocknet. Der Feststoff wurde in Aceton mehrmals umkristallisiert und mit kaltem Aceton gewaschen. Dies ergab **35** (10.0 g, 80 %) in Form farbloser Kristalle.

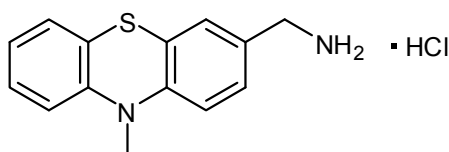
Smp.: 156 °C (Lit.: 156-157 °C).<sup>[171]</sup> <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): δ 2.84 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 4.23 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 6.87 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 6.99 (dt, <sup>1</sup>*J* = 7.5 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.0 Hz, 2 H), 7.21 (m, 4 H). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 125 MHz) δ 16.2 (CH<sub>2</sub>), 43.0 (CH<sub>2</sub>), 115.1 (CH), 117.2 (C<sub>quat.</sub>), 123.0 (CH), 125.8 (C<sub>quat.</sub>), 127.2 (CH), 127.4 (CH), 143.7 (C<sub>quat.</sub>). MS (EI<sup>+</sup>) *m/z* (%): 252.0 (73, M<sup>+</sup>), 212.0 (100, M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CN), 198.0 (71, M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CN), 180.1 (71). Analyse f. C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S (252.2): C 71.40, H 4.79, N 11.10; gef.: C 71.11, H 5.03, N 11.70.

4.5.5 **Allgemeine Vorschrift 9** zur Darstellung von Aminophenothiazinen durch Reduktion (**AV9**)

In abs. Diethylether wurde Lithiumaluminiumhydrid (2.3 Äquiv. per CN-Substituent) suspendiert und auf 40 °C erwärmt. Dann wurde eine Lösung von 1 Äquiv. des Phenothiazinylnitrils bzw. -dinitrils in abs. Diethylether langsam hinzuge tropft. Die Lösung wurde 16 h lang bei 40 °C gerührt. Danach wurde die Lösung unter Eiskühlung mit dest. Wasser, dann mit 20 %iger Natronlauge versetzt und 1 h bei RT gerührt. Die ausgefallenen Salze wurden abfiltriert und die organische Phase wurde abgetrennt. Die etherische Lösung wurde mit wenig konz. Salzsäure versetzt worauf ein oranger bis roter Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abgesaugt und über Nacht im Hochvakuum getrocknet.

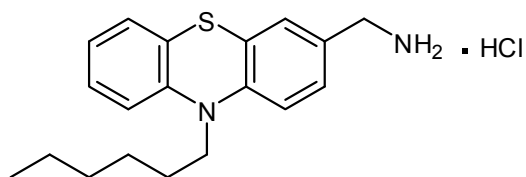
Tabelle 4.9: Reaktionsbedingungen für die Synthese von Phenothiazinylaminen.

Eintrag	Carbonylverbindung	LiAlH <sub>4</sub>	Et <sub>2</sub> O	Ausbeute
1	1.70 g ( <b>40</b> , 7.14 mmol)	624 mg (16.0 mmol)	200 ml	1.30 g ( <b>50</b> , 77 %)
2	3.50 g ( <b>41</b> , 11.3 mmol)	986 mg (26.0 mmol)	100 ml	3.14 g ( <b>51</b> , 89 %)
3	2.50 g ( <b>42</b> , 7.5 mmol)	1.42 g (37.5 mmol)	150 ml	1.03 g ( <b>53</b> , 40 %)
4	1.80 g ( <b>36</b> , 4.68 mmol)	407 mg (10.7 mmol)	80 ml	1.71 g ( <b>49</b> , 94 %)
5	746 mg ( <b>46</b> , 1.26 mmol)	110 mg (2.91 mmol)	30 ml	689 mg ( <b>52</b> , 92 %)

4.5.5.1 Synthese von (10-Methyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylamin (**50**)

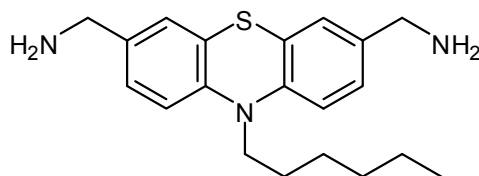
Die Synthese erfolgte analog zur **AV9. 50** (1.30 g, 77 %) wurde in Form eines hellroten Feststoffs erhalten.

Smp. 219 °C. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 500 MHz): δ 3.35 (s, 3 H), 3.88 (s, 2 H), 6.94-6.96 (m, 3 H), 7.14-7.16 (d, *J* = 6.5, 1 H), 7.16 (t, *J* = 6.5, 2 H), 7.31-7.33 (m, 2 H), 8.43 (s, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 125 MHz): δ 35.4 (CH<sub>3</sub>), 41.5 (CH<sub>2</sub>), 114.6 (CH), 114.9 (CH), 121.7 (C<sub>quat.</sub>), 122.3 (C<sub>quat.</sub>), 122.9 (CH), 127.0 (CH), 127.7 (CH), 128.1 (CH), 128.3 (C<sub>quat.</sub>), 128.9 (CH), 145.2 (C<sub>quat.</sub>), 145.6 (C<sub>quat.</sub>). UV/Vis: λ<sub>max</sub> (ε): 260 (3200), 286 nm (2300). IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3381, 3211, 2885, 2693, 2606, 2423, 2036, 1927, 1753, 1670, 1603, 1577, 1529, 1503, 1466, 1417, 1379, 1338, 1283, 1264, 1214, 1180, 1143, 1125, 1049, 970, 949, 919, 900, 869, 823, 746, 693, 615, 579, 557, 535, 505 cm<sup>-1</sup>. MS (EI<sup>+</sup>) *m/z* (%): 242.3 (100, M<sup>+</sup>), 227.0 (40, M<sup>+</sup>-NH<sub>2</sub>), 198.3 (60, M<sup>+</sup>-CH<sub>5</sub>N), 180.1 (19, M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>). Analyse f. C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S·1.25HCl (242.3+45.6): ber.: C 58.40, H 5.34, N 9.73; gef.: C 58.66, H 5.08, N 9.30.

4.5.5.2 Synthese von (10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylamin (**51**)

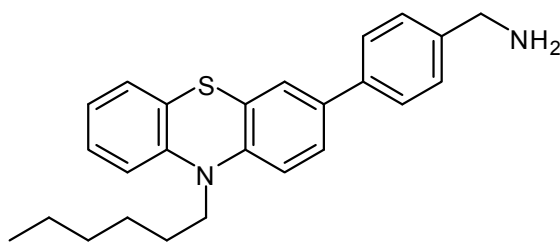
Die Synthese erfolgte analog zur **AV9. 51** (3.14 g, 89 %) wurde in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten.

Smp.: 46 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $\text{D}_6$ , 500 MHz):  $\delta$  0.81 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3 H), 1.22 (m, 4 H), 1.36 (m, 2 H), 1.65 (m, 2 H), 3.86 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 3.90 (m, 2 H), 6.94 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1 H), 7.02 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2 H), 7.14 (dd,  $J = 1.5$  Hz,  $J = 7.5$  Hz, 1 H), 7.20 (t,  $J = 7.0$  Hz, 1 H), 7.29 (m, 2 H), 8.33 (br, 3 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $\text{D}_6$ , 125 MHz):  $\delta$  13.8 (CH<sub>3</sub>), 22.0 (CH<sub>2</sub>), 25.7 (CH<sub>2</sub>), 26.1 (CH<sub>2</sub>), 30.8 (CH<sub>2</sub>), 41.3 (CH<sub>2</sub>), 46.4 (CH<sub>2</sub>), 115.6 (CH), 115.9 (CH), 122.6 (CH), 123.0 (C<sub>quat.</sub>), 123.6 (C<sub>quat.</sub>), 127.1 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (C<sub>quat.</sub>), 128.5 (CH), 144.5 (C<sub>quat.</sub>), 144.8 (C<sub>quat.</sub>). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2925, 1578, 1493, 1463, 1377, 1334, 1243, 1133, 887, 819, 746$  cm<sup>-1</sup>. MS (FAB<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): 312.3 (73, M<sup>+</sup>), 296.0 (100, M<sup>+</sup>-NH<sub>2</sub>), 241.2 (8, M<sup>+</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 227.1 (11, M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 212.1 (17), 211.1 (12, M<sup>+</sup>-NH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>). Analyse f. C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>S·HCl (312.3+36.5) ber.: C 65.40, H 7.22, N 8.03; gef.: C 65.20, H 7.18, N 7.96.

4.5.5.3 Synthese von (10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3,7-diyl)methylendiamin (**53**)

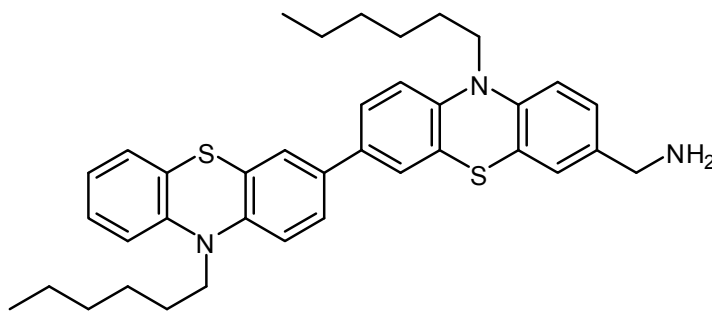
Die Synthese erfolgte analog zur **AV9. 53** (1.03 g, 40 %) wurde in Form eines gelben Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz):  $\delta$  0.82 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3 H), 1.23 (m, 4 H), 1.36 (m, 2 H), 1.64 (m, 2 H), 3.56 (s, 4 H), 3.80 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 6.89 (m, 2 H), 7.09 (m, 4 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 125 MHz):  $\delta$  13.9 (CH<sub>3</sub>), 22.2 (CH<sub>2</sub>), 25.9 (CH<sub>2</sub>), 26.3 (CH<sub>2</sub>), 30.9 (CH<sub>2</sub>), 44.6 (CH<sub>2</sub>), 46.5 (CH<sub>2</sub>), 115.3 (CH), 123.3 (C<sub>quat.</sub>), 125.8 (CH), 126.2 (CH), 138.5 (C<sub>quat.</sub>), 143.2 (C<sub>quat.</sub>). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 260 (6368), 316 nm (1153). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3370, 2928, 1588, 1474, 1412, 1376, 1330, 1246, 1142, 1105, 881, 811, 623$  cm<sup>-1</sup>. MS (FAB<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): 341.3 (100, M<sup>+</sup>), 325.3 (89, M<sup>+</sup>-NH<sub>2</sub>), 256.2 (20, M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 241.1 (25, M<sup>+</sup>-NH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 224.1 (22, M<sup>+</sup>-2NH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>). Analyse f. C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>S (341.3) ber.: C 70.34; H 7.97; N 12.30; gef.: C 70.10, H 8.15, N 11.50.

4.5.5.4 Synthese von 4-(10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)benzylamin (**49**)

Die Synthese erfolgte analog zur AV9. **49** (1.71 g, 94 %) wurde in Form eines gelben, harten Harzes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  0.88 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3 H), 1.32 (m, 4 H), 1.45 (m, 2 H), 1.81 (m, 2 H), 3.88 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 4.83 (s, 2 H), 6.94 (m, 3 H), 7.15 (m, 2 H), 7.44 (m, 3 H), 7.53 (m, 1 H), 7.63 (m, 1 H), 7.75 (m, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  13.4 ( $\text{CH}_3$ ), 22.3 ( $\text{CH}_2$ ), 26.3 ( $\text{CH}_2$ ), 26.5 ( $\text{CH}_2$ ), 31.1 ( $\text{CH}_2$ ), 47.1 ( $\text{CH}_2$ ), 64.4 ( $\text{CH}_2$ ), 115.2 (CH), 115.3 (CH), 122.0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 122.1 (CH), 122.3 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 125.1 (CH), 125.3 (CH), 126.1 (CH), 126.4 (CH), 127.1 (CH), 128.1 (CH), 128.3 (CH), 132.3 (CH), 134.6 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 141.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 144.2 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 144.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 144.8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 272 (9400), 354 nm (3100). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2926, 2853, 2224, 1638, 1601, 1576, 1489, 1461, 1333, 1251, 1179, 1104, 1038, 884, 809, 747, 545 \text{ cm}^{-1}$ . MS ( $\text{FAB}^+$ )  $m/z$  (%): 372.4 (23,  $\text{M}^+-\text{NH}_2$ ), 329.3 (36,  $\text{M}^+-\text{NH}_2-\text{C}_3\text{H}_7$ ), 307.3 (100,  $\text{M}^+-\text{NH}_2-\text{C}_5\text{H}_5$ ), 287.3 (24,  $\text{M}^+-\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_{13}$ ). HR-MS ( $\text{FAB}^+$ ) f.  $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{NS}$   $m/z$ : ber.: 372.1791, gef.: 372.1779.

4.5.5.5 Synthese von (10,10'-Dihexyl-10*H*,10'*H*-3',7'-biphenothiazin-3-yl)methylamin (**52**)

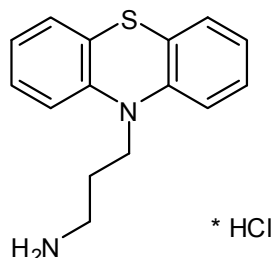
Die Synthese erfolgte analog zur AV9. **52** (689 mg, 92 %) wurde in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Smp. 152 °C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-D}_6$ , 500 MHz):  $\delta$  0.81 (m, 6 H), 1.22-1.36 (m, 12 H), 1.66 (m, 4 H), 2.49 (s, 2 H), 3.85 (m, 6 H), 6.92-7.12 (m, 4 H), 7.14-7.41 (m, 8 H), 8.28 (s, 2 H),  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{DMSO-D}_6$ , 125 MHz):  $\delta$  14.0 ( $\text{CH}_3$ ), 22.2 ( $\text{CH}_2$ ), 26.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.1 ( $\text{CH}_2$ ), 46.6 ( $\text{CH}_2$ ), 47.8 ( $\text{CH}_2$ ), 115.7 (CH), 115.9 (CH), 116.2 (CH), 116.3 (CH), 122.6 (CH), 123.3 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 123.4 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 123.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 124.3 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 124.5 (CH), 124.5 (CH), 125.3 (CH), 125.4 (CH), 127.3 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.2 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 128.7 (CH), 133.2 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 133.5



(C<sub>quat.</sub>). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ): 270 (88500), 284 (73600), 325 nm (32700). IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 2926, 2854, 1603, 1578, 1460, 1415, 1375, 1333, 1245, 1193, 1106, 1054, 873, 807, 746, 613 cm<sup>-1</sup>. MS (MALDI) f. C<sub>37</sub>H<sub>43</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>  $m/z$ : ber.: 593.290; gef.: 593.162.

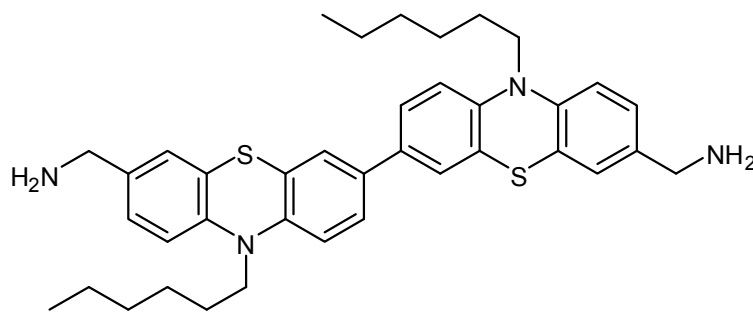
#### 4.5.6 Synthese von 3-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)propylamin (**48**)



In einer Extraktionshülse wurden 2.94 g (11.7 mmol) 3-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)propylnitril **35** mit 150 ml Diethylether extrahiert, wobei zum Ether im Vorlagekolben 1.02 g (26.9 mmol) Lithiumaluminiumhydrid hinzugegeben wurden. Nach 3 d wurden je 1 ml Wasser und 20 %ige Natriumhydroxidlösung hinzugefügt. Die Salze wurden abfiltriert und das Produkt als Ammoniumsalz durch die Zugabe von wenig konz. Salzsäure aus der etherischen Lösung gefällt. **48** (1.66 g, 48 %) wurde in Form eines farblosen, kristallinen Feststoffs erhalten, der sich nach Luftexposition blassrot verfärbt.

Smp.: 227 °C. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 500 MHz):  $\delta$  2.00 (t,  $J$  = 7.25 Hz, 2 H), 2.87 (m, 2 H), 3.99 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 2 H), 6.97 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2 H), 7.08 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2 H), 7.20 (m, 4 H), 8.15 (br, 3 H). <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 125 MHz)  $\delta$  24.5 (CH<sub>2</sub>), 36.5 (CH<sub>2</sub>), 43.6 (CH<sub>2</sub>), 116.0 (CH), 122.6 (CH), 123.9 (C<sub>quat.</sub>), 127.1 (CH), 127.6 (CH), 144.5 (C<sub>quat.</sub>). MS (FAB<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): 257.2 (100, M<sup>+</sup>), 256.2 (70, M<sup>+</sup>-H), 212.2 (23, M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 199.2 (22, M<sup>+</sup>-(CH)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>). Analyse f. C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>S (257.3): ber.: C 61.52, H 5.85, N 9.57; gef.: C 61.29, H 5.93, N 9.33.

#### 4.5.6 Synthese von (10,10'-Dihexyl-10*H*,10'*H*-3,3'-biphenothiazin-7,7'-diyl)dimethylamin (**54**)



Zu einer Lösung von 505 mg Dicyanophenothiazindiade **47** (0.822 mmol) in 30 ml abs. Dichlormethan wurden 1.26 g Tetra-*n*-butylammoniumborhydrid (4.926 mmol) hinzugefügt.

Die Reaktionslösung wurde 20 h lang bei 40 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit 30 ml einer 10 %igen Salzsäurelösung versetzt und 1 h lang bei 100 °C gerührt. Die Lösung wurde mit NaOH neutralisiert und das Rohprodukt wurde mit Dichlormethan extrahiert (3 x 50 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wenig konz. HCl versetzt (pH = 3) worauf sich ein Niederschlag bildete, der nach 2 d abfiltriert wurde. **54** (421 mg, 83 %) wurde als rotes Harz erhalten.

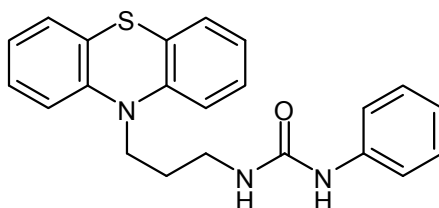
Smp.: 187 °C. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 500 MHz): δ 0.83 (m, 6 H), 1.24 (m, 8 H), 1.38 (m, 4 H), 1.67 (m, 4 H), 3.89 (m, 8 H), 7.05 (m, 4 H), 7.29 (m, 4 H), 7.42 (m, 2 H), 7.46 (d, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 8.26 (br, 5 H). <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 125 MHz) δ 13.0 (CH<sub>3</sub>), 21.1 (CH<sub>2</sub>), 24.9 (CH<sub>2</sub>), 25.2 (CH<sub>2</sub>), 29.9 (CH<sub>2</sub>), 40.5 (CH<sub>2</sub>), 45.6 (CH<sub>2</sub>), 114.6 (CH), 115.2 (CH), 122.2 (C<sub>quat.</sub>), 122.6 (C<sub>quat.</sub>), 123.4 (CH), 124.3 (CH), 126.9 (CH), 127.2 (C<sub>quat.</sub>), 127.7 (CH), 132.2 (C<sub>quat.</sub>), 142.4 (C<sub>quat.</sub>), 143.5 (C<sub>quat.</sub>). UV/Vis (DMSO): λ<sub>max</sub> (ε): 288 (27700), 327 (13480), 370 nm (10100). IR (Film): ν̄ = 2925, 1607, 1464, 1416, 1372, 1334, 1244, 1220, 1191, 1109, 967, 874, 806, 726, 693, 614 cm<sup>-1</sup>. MS (MALDI) f. C<sub>38</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: *m/z*: ber.: 622.316; gef.: 622.223. Analyse f. C<sub>38</sub>H<sub>48</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O (659.4+45.0): ber.: C 61.60, H 7.21, N 7.56; gef.: C 61.53, H 6.90, N 7.22.

#### 4.5.8 Allgemeine Vorschrift 10 zur Darstellung von Phenothiazinylharnstoffen (AV10)

Im Schlenkrohr wurde 1 Äquiv. des Phenothiazinylaminderivats in abs. Methylenchlorid gelöst und mit 1 Äquiv. des Isocyanats versetzt. Die Lösung wurde 24 h lang bei 40 °C, dann 48 h lang bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit dest. Wasser und ges. Natriumsulfitlösung versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase noch 2-mal mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit.

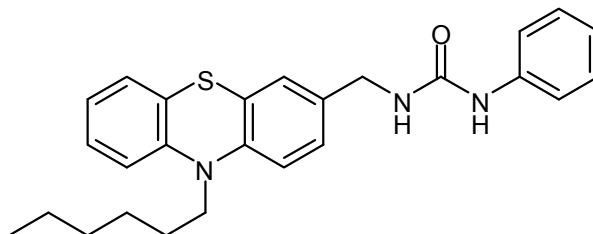
Tabelle 4.10: Reaktionsbedingungen für die Synthese von Phenothiazinylharnstoffen.

Eintrag	Aminoverbindung	Phenylisocyanat	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Ausbeute
<b>1</b>	292 mg ( <b>48</b> , 1.0 mmol)	0.11 ml (1.0 mmol)	10 ml	243 mg ( <b>55</b> , 65 %)
<b>2</b>	300 mg ( <b>51</b> , 0.86 mmol)	0.1 ml (0.86 mmol)	15 ml	298 mg ( <b>56</b> , 80 %)

4.5.8.1 Synthese von 1-(3-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)propyl)-3-phenylharnstoff (**55**)

Die Synthese erfolgte analog zur **AV10. 55** (243 mg, 65 %) wurde in Form eines grünen Feststoffs erhalten.

Smp.: 54 °C. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): δ 1.94 (m, 2 H), 3.28 (m, 2 H), 3.93 (t, *J* = 6.0 Hz, 2 H), 6.83 (br, 1 H), 6.90 (m, 2 H), 7.20 (m, 9 H), 7.28 (d, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 7.70 (br, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 125 MHz) δ 26.0 (CH<sub>2</sub>), 38.7 (CH<sub>2</sub>), 45.2 (CH<sub>2</sub>), 115.6 (CH), 119.5 (CH), 122.6 (CH), 122.7 (CH), 124.8 (C<sub>quat.</sub>), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 138.5 (C<sub>quat.</sub>), 145.0 (C<sub>quat.</sub>), 155.6 (C<sub>quat.</sub>). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>(ε): 305 nm (7800). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3327, 1646, 1597, 1557, 1489, 1489, 1441, 1313, 1233, 1205, 1128, 1037, 893, 747, 693, 503 cm<sup>-1</sup>. MS (FAB<sup>+</sup>) *m/z* (%): 375.3 (100, M<sup>+</sup>), 329.1 (65), 213.1 (56). Analyse f. C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>OS (375.2) ber.: C 70.37; H 5.64; N 11.19; gef.: C 70.09, H 5.78, N 11.32.

4.5.8.2 Synthese von 1-((10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methyl)-3-phenylharnstoff (**56**)

Die Synthese erfolgte analog zur **AV10. 56** (298 mg, 80 %) wurde in Form eines hellroten Feststoffs erhalten, dessen Lösung gelb ist.

Smp.: 115 °C. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): δ 0.86 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H), 1.28 (m, 4 H), 1.39 (m, 2 H), 1.72 (m, 2 H), 3.76 (m, 2 H), 4.19 (s, 2 H), 5.56 (t, *J* = 5.0 Hz, 1 H), 6.72 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 6.84 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 6.98 (m, 4 H), 7.07 (dd, *J* = 1.5 Hz, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 7.14 (m, 1 H), 7.26 (m, 4 H), 7.49 (br). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 125 MHz) δ 13.4 (CH<sub>3</sub>), 22.3 (CH<sub>2</sub>), 26.2 (CH<sub>2</sub>), 31.1 (CH<sub>2</sub>), 42.8 (CH<sub>2</sub>), 114.9 (CH), 115.0 (CH), 119.7 (CH), 119.9 (CH), 122.9 (CH), 126.0 (CH), 126.9 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 138.5 (C<sub>quat.</sub>), 155.6 (C<sub>quat.</sub>). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>(ε) = 269 nm (12800), 313 nm (2150). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3044, 2955, 2929, 1631, 1599, 1558, 1499, 1462, 1441, 1410, 1365, 1310, 1243, 1186, 1141, 1107, 1050, 853, 812, 744, 691, 628, 559, 503 cm<sup>-1</sup>. MS (MALDI) f. C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>OS *m/z*: ber.: 431.203; gef.: 430.984

(M<sup>+</sup>), 295.935 (M<sup>+</sup>-PhNHCO). Analyse f. C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>OS·0.2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (431.3+17.0) ber.: C 70.15, H 6.61, N 9.37; gef.: C 69.92, H 6.62, N 9.49.

#### 4.6 Synthesen trialkoxysilylsubstituierter (Oligo)Phenothiazine mit Triazol-Linker

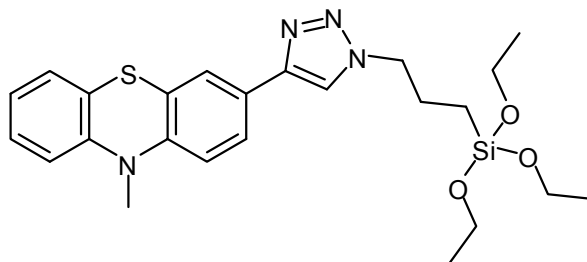
**Allgemeine Vorschrift 11** zur Darstellung von trialkoxysilylsubstituierter Phenothiazinyltriazole (**AV11**)

Im Schlenkrohr wurden 1.0 Äquiv. des Phenothiazinyl-Alkins und 10 mol% Kupfer(I)iodid in trockenem DMF gelöst. Dann wurde das Azids (1.0 Äquiv. per C-C Dreifachbindung) hinzugefügt. Die trübe Reaktionslösung wurde 16 h lang bei RT gerührt, dann über eine Celitefritte filtriert und mit Methylenchlorid extrahiert. Die Lösungsmittel wurden destillativ entfernt und das Produkt über Nacht im Hochvakuum getrocknet.

Tabelle 4.11: Reaktionsbedingungen für die Synthese von Phenothiazinyltriazolen.

Eintrag	Phenothiazinalkin	Azid	CuI	DMF	Ausbeute
<b>1</b>	100 mg ( <b>66</b> , 422 µmol)	105 mg ( <b>64</b> , 422 µmol)	8.0 mg (42 µmol)	3 ml	193 mg ( <b>70</b> , 95 %)
<b>2</b>	129 mg ( <b>61</b> , 422 µmol)	105 mg ( <b>64</b> , 422 µmol)	8.0 mg (42 µmol)	3 ml	228 mg ( <b>71</b> , 97 %)
<b>3</b>	55 mg ( <b>69</b> , 211 µmol)	105 mg ( <b>64</b> , 422 µmol)	4.0 mg (21 µmol)	3 ml	140 mg ( <b>72</b> , 88 %)
<b>4</b>	270 mg ( <b>68</b> , 815 µmol)	402 mg ( <b>64</b> , 1.63 mmol)	16 mg (82 µmol)	3 ml	625 mg ( <b>73</b> , 93 %)
<b>5</b>	735 mg ( <b>63</b> , 1.25 mmol)	256 mg ( <b>65</b> , 1.25 mmol)	24 mg (125 µmol)	7 ml	970 mg ( <b>74</b> , 98 %)
<b>6</b>	59 mg ( <b>62</b> , 96 µmol)	41 mg ( <b>65</b> , 200 µmol)	1.9 mg (10 µmol)	3 ml	90 mg ( <b>75</b> , 92 %)
<b>7</b>	237 mg ( <b>66</b> , 1.0 mmol)	119 mg ( <b>67</b> , 1.0 mmol)	19 mg (0.10 mmol)	5 ml	209 mg ( <b>76</b> , 59 %)

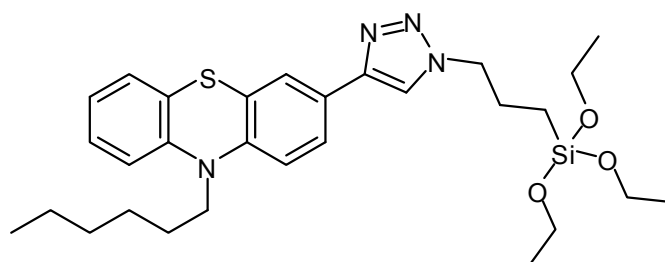
4.6.1 Synthese von 10-Methyl-3-(1-(3-(triethoxysilyl)propyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-10*H*-phenothiazin (**70**)



Triazol **70** wurde analog zur **AV11** synthetisiert. **70** (193 mg, 95 %) wurde als braunes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  0.62 (t,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 1.20 (t,  $J = 7.0$  Hz, 9 H), 2.02 (m, 2 H), 3.39 (s, 3 H), 3.80 (q,  $J = 7.0$  Hz, 6 H), 4.36 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 6.87 (m, 2 H), 6.94 (dt,  $^1J = 7.5$  Hz,  $^dJ = 1.0$  Hz, 1 H), 7.14 (dd,  $J = 1.0$  Hz,  $J = 7.5$  Hz, 1 H), 7.19 (m, 1 H), 7.58 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1 H), 7.64 (dd,  $J = 2.0$  Hz,  $J = 8.5$  Hz, 1 H), 7.73 (s, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  7.1 ( $\text{CH}_2$ ), 17.8 ( $\text{CH}_3$ ), 23.9 ( $\text{CH}_2$ ), 34.9 ( $\text{CH}_3$ ), 52.2 ( $\text{CH}_2$ ), 58.1 ( $\text{CH}_2$ ), 113.8 (CH), 113.8 (CH), 118.8 (CH), 122.1 (CH), 122.5 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 123.4 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 123.6 (CH), 124.3 (CH), 125.1 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 126.7 (CH), 127.2 (CH), 128.2 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 145.1 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 145.2 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 266 (49200), 319 nm (9950). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2889, 2098, 1467, 1334, 1260, 1103, 954, 751, 698, 561, 534$   $\text{cm}^{-1}$ . MS (FAB $^+$ )  $m/z$  (%): 484.3 (100,  $\text{M}^+$ ), 439.2 (18,  $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ), 422.2 (17), 376.3 (42,  $\text{M}^+ - \text{CH}_2 - \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$ ). Analyse f.  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_3\text{SSi} \cdot 0.4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (484.3+34.0) ber.: C 56.50, H 6.37, N 10.80; gef.: C 56.18, H 6.37, N 10.89.

4.6.2 Synthese von 10-Hexyl-3-(1-(3-(triethoxysilyl)propyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-10*H*-phenothiazin (**71**)

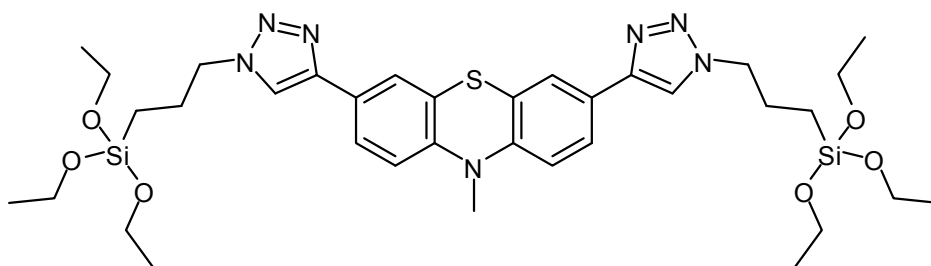


Triazol **71** wurde analog zur **AV11** synthetisiert. **71** (228 mg, 97 %) wurde als braunes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  0.62 (t,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 0.88 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3 H), 1.20 (t,  $J = 7.0$  Hz, 9 H), 1.31 (m, 4 H), 1.44 (m, 2 H), 1.65 (m, 2 H), 1.80 (m, 2 H), 2.03 (m, 2 H), 3.80 (q,  $J = 7.0$  Hz, 6 H), 3.86 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2 H), 4.36 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2 H), 7.16 (m, 2 H), 7.45 (m, 2 H), 7.55 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1 H), 7.62 (dd,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 1 H), 7.72 (s, 1 H), 7.87 (m, 1

H).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  7.1 ( $\text{CH}_2$ ), 13.4 ( $\text{CH}_3$ ), 17.8 ( $\text{CH}_3$ ), 22.3 ( $\text{CH}_2$ ), 23.9 ( $\text{CH}_2$ ), 26.2 ( $\text{CH}_2$ ), 26.5 ( $\text{CH}_2$ ), 31.1 ( $\text{CH}_2$ ), 41.7 ( $\text{CH}_2$ ), 52.2 ( $\text{CH}_2$ ), 58.1 ( $\text{CH}_2$ ), 115.1 ( $\text{CH}$ ), 115.2 ( $\text{CH}$ ), 118.8 ( $\text{CH}$ ), 122.0 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 123.8 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 124.2 ( $\text{CH}$ ), 127.0 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 128.1 ( $\text{CH}$ ), 128.2 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 131.3 ( $\text{CH}$ ), 131.6 ( $\text{CH}$ ), 131.7 ( $\text{CH}$ ), 144.6 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 144.7 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 268 (55400), 318 nm (14250). IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2973, 2927, 1719, 1655, 1579, 1544, 1459, 1390, 1340, 1290, 1252, 1166, 1102, 1080, 957, 793, 750, 726, 698, 560, 528  $\text{cm}^{-1}$ . MS (FAB $^+$ )  $m/z$  (%): 554.3 (100,  $\text{M}^+$ ), 509.3 (12,  $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ), 483.2 (6,  $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$ ), 422.2 (12), 376.3 (24,  $\text{M}^+ - \text{CH}_2 - \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$ ).

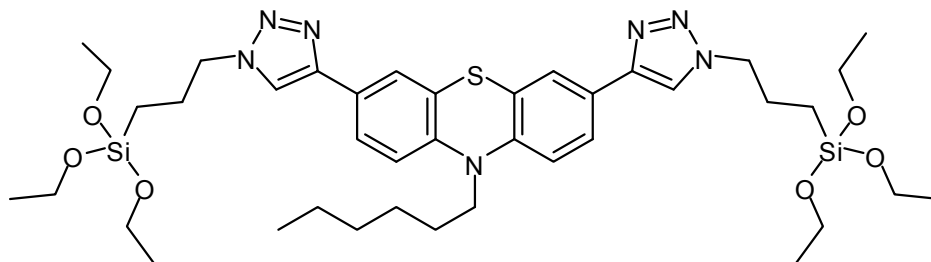
#### 4.6.3 Synthese von 10-Methyl-3,7-bis(1-(3-(triethoxysilyl)propyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)-10H-phenothiazin (**72**)



Bistriazol **72** wurde analog zur **AV11** synthetisiert. **72** (140 mg, 88 %) wurde als braunes Öl erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  0.62 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 4 H), 1.20 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 18 H), 2.03 (m, 4 H), 3.42 (s, 3 H), 3.80 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 12 H), 4.37 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 4 H), 6.90 (m, 1 H), 7.45 (m, 2 H), 7.60 (m, 2 H), 7.74 (m, 1 H), 7.87 (m, 2 H).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  7.1 ( $\text{CH}_2$ ), 17.8 ( $\text{CH}_3$ ), 23.8 ( $\text{CH}_2$ ), 35.0 ( $\text{CH}_3$ ), 52.2 ( $\text{CH}_2$ ), 58.1 ( $\text{CH}_2$ ), 114.0 ( $\text{CH}$ ), 118.8 ( $\text{CH}$ ), 123.0 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 123.7 ( $\text{CH}$ ), 124.4 ( $\text{CH}$ ), 125.3 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 128.2 ( $\text{CH}$ ), 131.7 ( $\text{CH}$ ), 144.8 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 146.1 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 276 (37800), 334 nm (7200). IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2974, 1457, 1392, 1337, 1263, 1079, 957, 787, 698, 560  $\text{cm}^{-1}$ . MS (MALDI) f.  $\text{C}_{35}\text{H}_{53}\text{N}_7\text{O}_6\text{SSi}_2$   $m/z$ : ber.: 756.335, gef.: 756.297 ( $\text{M}^+$ ). Analyse f.  $\text{C}_{35}\text{H}_{53}\text{N}_7\text{O}_6\text{SSi}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (756.5+84.9) ber.: C 51.41, H 6.59, N 11.66; gef.: C 50.79, H 6.35, N 12.24.

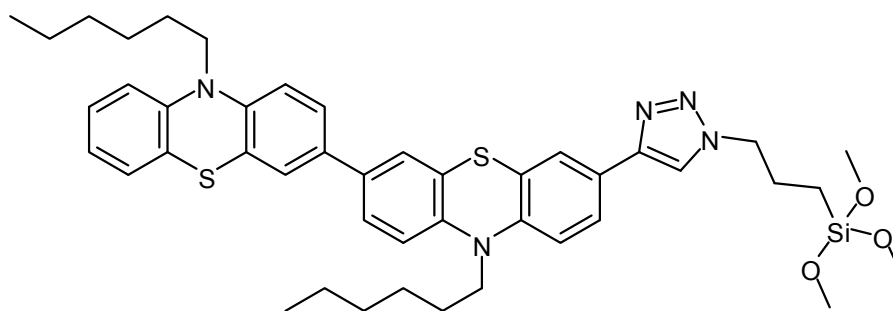
4.6.4 Synthese von 10-Hexyl-3,7-bis(1-(3-(triethoxysilyl)propyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-10*H*-phenothiazin (**73**)



Bistriazol **73** wurde analog zur **AV11** synthetisiert. **73** (625 mg, 93 %) wurde als braunes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  0.62 (t,  $J = 7.7$  Hz, 4 H), 0.88 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3 H), 1.20 (t,  $J = 7.0$  Hz, 18 H), 1.33 (m, 4 H), 1.46 (m, 2 H), 1.83 (m, 2 H), 2.03 (m, 4 H), 3.80 (q,  $J = 7.0$  Hz, 12 H), 3.89 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2 H), 4.37 (t,  $J = 7.3$  Hz, 4 H), 6.93 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H), 7.57 (d,  $J = 2.0$  Hz, 2 H), 7.63 (dd,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 2 H), 7.73 (s, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  7.0 ( $\text{CH}_2$ ), 13.4 ( $\text{CH}_3$ ), 17.8 ( $\text{CH}_3$ ), 22.3 ( $\text{CH}_2$ ), 23.9 ( $\text{CH}_2$ ), 26.2 ( $\text{CH}_2$ ), 26.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.1 ( $\text{CH}_2$ ), 41.7 ( $\text{CH}_2$ ), 52.2 ( $\text{CH}_2$ ), 58.1 ( $\text{CH}_2$ ), 115.2 (CH), 123.8 (CH), 124.2 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 124.3 (CH), 125.1 (CH), 144.2 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 148.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 276 (54500), 335 nm (10100). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2974, 2928, 1871, 1736, 1719, 1655, 1618, 1560, 1458, 1400, 1365, 1296, 1257, 1166, 1079, 956, 789$   $\text{cm}^{-1}$ . MS (MALDI) f.  $\text{C}_{40}\text{H}_{63}\text{N}_7\text{O}_6\text{SSi}_2$   $m/z$ : ber.: 825.4; gef.: 825.4 ( $\text{M}^+$ ). Analyse f.  $\text{C}_{40}\text{H}_{63}\text{N}_7\text{O}_6\text{SSi}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (825.4+83.9) ber.: C 54.05, H 7.19, N 10.76; gef.: C 53.66, H 7.05, N 11.16.

4.6.5 Synthese von 10,10'-Dihexyl-7-(1-(3-(trimethoxysilyl)propyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-10*H*,10'*H*-3,3'-biphenothiazin (**74**)

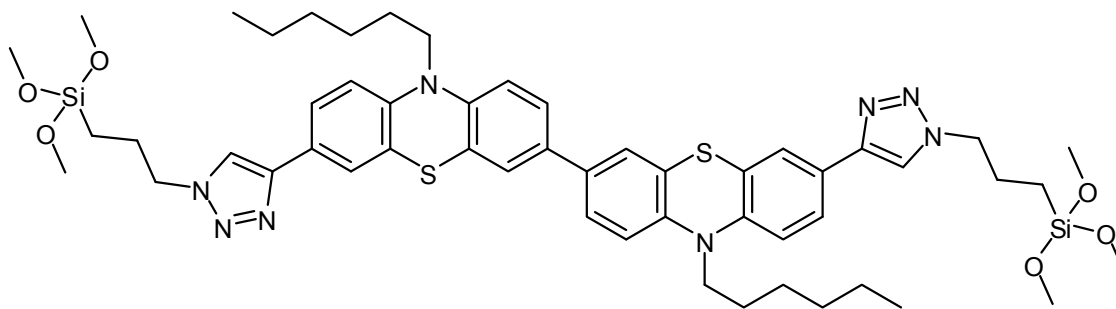


Triazol **74** wurde analog zur **AV11** synthetisiert. **74** (970 mg, 98 %) wurde als braunes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  0.65 (t,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 0.89 (m, 6 H), 1.31 (m, 8 H), 1.44 (m, 4 H), 1.79 (m, 4 H), 2.04 (m, 2 H), 3.57 (s, 9 H), 3.84 (m, 4 H), 4.36 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 6.89 (m, 5 H), 7.15 (m, 2 H), 7.32 (m, 4 H), 7.60 (m, s, 1 H), 7.64 (m, 1 H), 7.74 (s, 1 H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  5.8 ( $\text{CH}_2$ ), 13.5 ( $\text{CH}_3$ ), 22.3 ( $\text{CH}_2$ ), 23.6 ( $\text{CH}_2$ ), 26.2 ( $\text{CH}_2$ ), 26.3 ( $\text{CH}_2$ ), 26.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.1 ( $\text{CH}_2$ ), 47.0 ( $\text{CH}_2$ ), 47.1 ( $\text{CH}_2$ ), 50.1 ( $\text{CH}_3$ ), 52.1 ( $\text{CH}_2$ ), 115.0 ( $\text{CH}$ ), 115.1 ( $\text{CH}$ ), 118.8 ( $\text{CH}$ ), 121.9 ( $\text{CH}$ ), 123.8 ( $\text{CH}$ ), 124.1 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 124.2 ( $\text{CH}$ ), 124.4 ( $\text{CH}$ ), 124.6 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 124.7 ( $\text{CH}$ ), 124.8 ( $\text{CH}$ ), 124.9 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 126.9 ( $\text{CH}$ ), 133.5 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 133.7 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 143.4 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 143.8 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 144.3 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 144.7 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 146.1 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 278 (43200), 328 (14600), 367 nm (12300). IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2926, 2852, 1672, 1577, 1508, 1458, 1376, 1332, 1251, 1191, 1082, 874, 807, 764  $\text{cm}^{-1}$ . MS (MALDI) f.  $\text{C}_{44}\text{H}_{55}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}_2\text{Si}$   $m/z$ : ber.: 793.3; gef.: 793.3 ( $\text{M}^+$ ). Analyse f.  $\text{C}_{44}\text{H}_{55}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}_2\text{Si}\cdot 0.25\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (793.4+21.0) ber.: C 65.18, H 6.86, N 8.59; gef.: C 65.00, H 6.78, N 8.73.

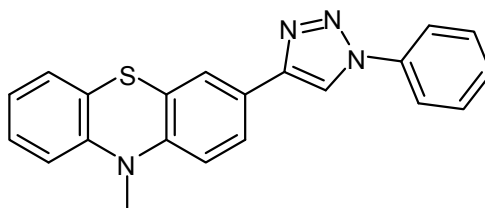
#### 4.6.6 Synthese von 10,10'-Dihexyl-7,7'-bis(1-(3-(trimethoxysilyl)propyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-10*H*,10'*H*-3,3'-biphenothiazin (**75**)



Bistriazol **75** wurde analog zur **AV11** synthetisiert. **75** (90 mg, 92 %) wurde als braunes Öl erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  0.64 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 4 H), 0.88 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 6 H), 1.33 (m, 8 H), 1.46 (m, 4 H), 1.61 (m, 4 H), 1.82 (m, 4 H), 2.02 (m, 4 H), 3.55 (s, 18 H), 3.88 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 4 H), 4.36 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 4 H), 6.93 (d,  $J$  = 3.5 Hz, 2 H), 7.32 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 2 H), 7.35 (dd,  $J$  = 8.0 Hz,  $J$  = 2.0 Hz, 2 H), 7.56 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 2 H), 7.62 (dd,  $J$  = 8.0 Hz,  $J$  = 2.0 Hz, 2 H), 7.72 (s, 2 H).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  5.8 ( $\text{CH}_2$ ), 13.4 ( $\text{CH}_3$ ), 22.3 ( $\text{CH}_2$ ), 23.7 ( $\text{CH}_2$ ), 26.2 ( $\text{CH}_2$ ), 26.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.1 ( $\text{CH}_3$ ), 47.7 ( $\text{CH}_2$ ), 52.1 ( $\text{CH}_2$ ), 115.1 ( $\text{CH}$ ), 115.2 ( $\text{CH}$ ), 118.7 ( $\text{CH}$ ), 122.6 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 122.8 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 123.2 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 123.4 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 123.9 ( $\text{CH}$ ), 124.2 ( $\text{CH}$ ), 124.3 ( $\text{CH}$ ), 124.8 ( $\text{CH}$ ), 131.6 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 142.8 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 144.1 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 278 (50700), 336 nm (16100). IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2926, 1719, 1611, 1560, 1459, 1400, 1400, 1340, 1254, 1191, 1079, 874, 803  $\text{cm}^{-1}$ . MS (MALDI) f.  $\text{C}_{52}\text{H}_{70}\text{N}_8\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}_2$   $m/z$ : ber.: 1022.44; gef.: 1022.5 ( $\text{M}^+$ ).



4.6.7 Synthese von 10-Methyl-3-(1-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-10*H*-phenothiazin (**76**)

Triazol **76** wurde analog zur **AV11** synthetisiert. **76** (209 mg, 59 %) wurde als gelber Feststoff erhalten.

Smp. 168 °C. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): δ 3.41 (s, 3 H), 6.87 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 6.93 (m, 2 H), 7.16 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 7.20 (m, 1 H), 7.47 (m, 1 H), 7.57 (t, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.67 (m, 1 H), 7.73 (dd, *J* = 8.5 Hz, *J* = 2.0 Hz, 1 H), 7.78 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 8.17 (s, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 125 MHz): δ 35.0 (CH<sub>3</sub>), 113.9 (CH), 114.0 (CH), 116.8 (CH), 120.0 (CH), 122.2 (CH), 122.4 (C<sub>quat.</sub>), 123.6 (C<sub>quat.</sub>), 123.8 (CH), 124.4 (C<sub>quat.</sub>), 124.5 (CH), 126.7 (CH), 127.2 (CH), 128.3 (CH), 129.4 (CH), 136.8 (C<sub>quat.</sub>), 145.1 (C<sub>quat.</sub>), 145.5 (C<sub>quat.</sub>), 147.0 (C<sub>quat.</sub>). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ<sub>max</sub> (ε): 268 (57272), 317 nm (12078). IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2955, 1598, 1502, 1463, 1424, 1394, 1332, 1291, 1260, 1229, 1142, 1043, 1001, 886, 818, 794, 758, 745 cm<sup>-1</sup>. MS (FAB<sup>+</sup>) *m/z* (%): 356.3 (100, M<sup>+</sup>), 239.2 (18). Analyse f. C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>S·0.16CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (356.3+13.4) ber.: C 68.19, H 4.43, N 15.00; gef.: C 68.51, H 4.31, N 14.73.

## 4.7 Synthesen thioacetylsubstituierter (Oligo)Phenothiazine

4.7.1 **Allgemeine Vorschrift 12** zur Darstellung von thioacetylsubstituierter (Oligo)Phenothiazine (**AV12**)

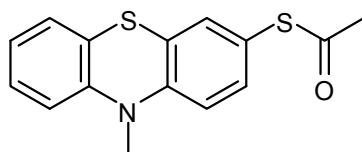
Unter Argonatmosphäre wurden 1.0 Äquiv. des bromierten Phenothiazins in trockenem Tetrahydrofuran gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Es wurde langsam Butyllithium hinzugegeben, worauf sich die Reaktionslösung hellorange färbte. Nach 5 min langem Rühren wurde elementares Schwefel in die Lösung gegeben und nach weiterem 5 min langen Rühren frisch destilliertes Acetylchlorid langsam hinzugegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und die Mischung 12 h lang bei RT gerührt. Danach wurde die Lösung mit 50 ml dest. Wasser, 1.0 g Natriumsulfit und 50 ml Methylenchlorid versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase so lange mit Methylenchlorid extrahiert, bis sich diese nicht mehr verfärbte. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und

unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Chromatographie gereinigt.

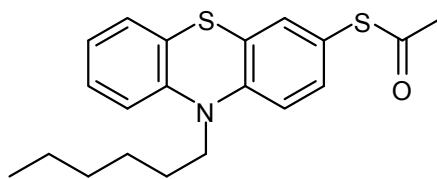
Tabelle 4.12: Reaktionsbedingungen für die Synthese von Thioacetyl-Phenothiazinen.

Eintrag	Phenothiazinbromid	BuLi	S <sub>8</sub>	AcCl	THF	Ausbeute
<b>1</b>	292 mg ( <b>39</b> , 1.0 mmol)	<sup>n</sup> BuLi (1.6 M) 0.70 ml (1.1 mmol)	35 mg (1.1 mmol)	0.07 ml (1.1 mmol)	15 ml	141 mg ( <b>82</b> , 49 %)
<b>2</b>	500 mg ( <b>4</b> , 1.38 mmol)	<sup>n</sup> BuLi (2.5 M) 0.55 ml (1.5 mmol)	49 mg (1.5 mmol)	0.11 ml (1.5 mmol)	25 ml	279 mg ( <b>83</b> , 57 %)
<b>3</b>	800 mg ( <b>37</b> , 1.82 mmol)	<sup>t</sup> BuLi (1.7 M) 4.4 ml (7.4 mmol)	122 mg (3.81 mmol)	0.27 ml (3.7 mmol)	25 ml	317 mg ( <b>86</b> , 41 %)
<b>4</b>	800 mg ( <b>7</b> , 865 μmol)	<sup>t</sup> BuLi (1.7 M) 1.07 ml (1.82 mmol)	29 mg (0.91 mmol)	0.07 ml (0.95 mmol)	25 ml	536 mg ( <b>84</b> , 67 %)
<b>5</b>	200 mg ( <b>81</b> , 166 μmol)	<sup>t</sup> BuLi (1.7 M) 0.20 ml (348 μmol)	6.0 mg (0.17 mmol)	13 μl (0.18 mmol)	10 ml	132 mg ( <b>85</b> , 66 %)

#### 4.7.1.1 Synthese von 3-Thioessigsäure-[S-(10-methyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)]ester (**82**)

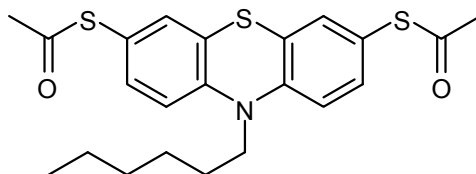


Thioacetat **82** wurde analog zur **AV12** synthetisiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Aceton 80:1) wurde **82** (141 mg, 49 %) in Form eines gelben Öls erhalten.  $R_f$  (Hexan/Aceton 5:1) = 0.29. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz):  $\delta$  2.38 (s, 3H), 3.36 (s, 3 H), 6.84 (m, 2 H), 6.96 (dt, <sup>d</sup>J = 1.2 Hz, <sup>t</sup>J = 4.5 Hz, 1 H), 7.13 (m, 2 H), 7.20 (m, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 75 MHz):  $\delta$  30.2 (CH<sub>3</sub>), 35.7 (CH<sub>3</sub>), 114.7 (CH), 114.8 (CH), 121.2 (C<sub>quat.</sub>), 122.9 (C<sub>quat.</sub>), 123.1 (CH), 124.5 (C<sub>quat.</sub>), 127.4 (CH), 127.9 (CH), 133.1 (CH), 134.4 (CH), 145.6 (C<sub>quat.</sub>), 147.4 (C<sub>quat.</sub>), 194.8 (C<sub>quat.</sub>). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}(\epsilon)$ : 264 (71200), 316 nm (12800). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3057, 2965, 2883, 2819, 1598 cm<sup>-1</sup>. MS (EI<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): 287.0 (M<sup>+</sup>, 100), 245.0 (M<sup>+</sup>-COCH<sub>3</sub>, 62), 230.3 (M<sup>+</sup>-COCH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>, 68), 212.0 (M<sup>+</sup>-SCOCH<sub>3</sub>, 16). HR-MS (EI<sup>+</sup>) f. C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NOS<sub>2</sub>:  $m/z$  ber.: 287.0438, gef.: 287.0458. Analyse f. C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NOS<sub>2</sub> (287.0) ber.: C 62.69, H 4.56, N 4.87; gef.: C 62.68, H 4.78, N 4.81.

4.7.1.2 Synthese von Thioessigsäure-[S-(10-hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)]-ester (**83**)

Thioacetat **83** wurde analog zur **AV12** synthetisiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Aceton 30:1) wurde **83** (279 mg, 57 %) als gelbes Öl erhalten.

$R_f$  (Hexan/Aceton 5:1) = 0.45.  $^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta$  0.88 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3 H), 1.28 (m, 4 H), 1.46 (m, 2 H), 1.77 (m, 2 H), 2.35 (s, 3 H), 3.97 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2 H), 6.94 (m, 1 H), 7.08 (m, 2 H), 7.13 (m, 2 H), 7.24 (m, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (Aceton- $\text{D}_6$ , 75 MHz):  $\delta$  14.2 (CH<sub>3</sub>), 23.2 (CH<sub>2</sub>), 27.1 (CH<sub>2</sub>), 27.4 (CH<sub>2</sub>), 29.9 (CH<sub>3</sub>), 32.1 (CH<sub>2</sub>), 47.9 (CH<sub>2</sub>), 116.9 (CH), 116.9 (CH), 121.9 (C<sub>quat.</sub>), 123.8 (CH), 126.2 (C<sub>quat.</sub>), 126.7 (C<sub>quat.</sub>), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 133.7 (CH), 134.7 (CH), 145.6 (C<sub>quat.</sub>), 147.5 (C<sub>quat.</sub>), 194.2 (C<sub>quat.</sub>). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 240 (11600), 266 (24800), 310 nm (6200). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3061, 2954, 2928, 2855, 1708, 1593, 1486, 1462, 1393, 1377, 1126, 878, 812, 749, 615$  cm<sup>-1</sup>. MS (FAB<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): 357.3 (100, M<sup>+</sup>), 314.3 (18, M<sup>+</sup>-COCH<sub>3</sub>). Analyse für C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>NOS<sub>2</sub> (357.3) ber.: C 67.19, H 6.48, N 3.92; gef.: C 67.16, H 6.52, N 3.86.

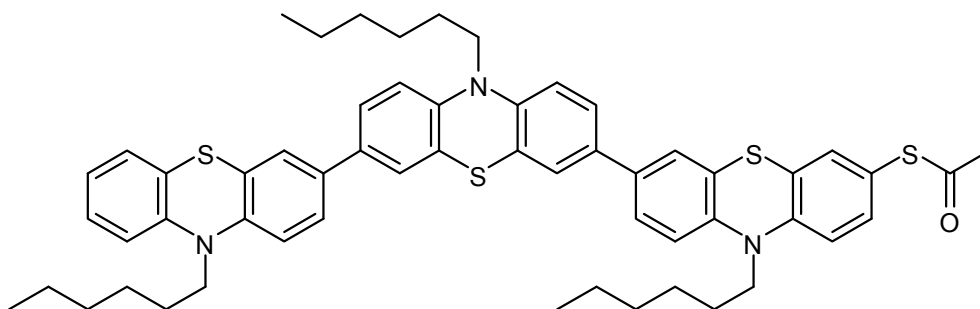
4.7.1.3 Synthese von 3,7-Diacetylsulfanyl-10-hexyl-10H-phenothiazin (**86**)

Thioacetat **86** wurde analog zur **AV12** synthetisiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Lösungsmittelgradient: Hexan → Hexan/Aceton 50:1) wurde **86** (317 mg, 41 %) als gelbes Öl erhalten.

$R_f$  (Hexan/Aceton 5:1) = 0.18.  $^1\text{H-NMR}$  (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz):  $\delta$  0.91 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3 H), 1.33 (m, 4 H), 1.42 (m, 2 H), 1.80 (m, 2 H), 2.38 (s, 6 H), 3.85 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2 H), 6.88 (m, 1 H), 6.90 (m, 1 H), 7.12 (m, 2 H), 7.17 (m, 1 H), 7.20 (m, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 75 MHz):  $\delta$  14.2 (CH<sub>3</sub>), 23.0 (CH<sub>2</sub>), 26.9 (CH<sub>2</sub>), 27.0 (CH<sub>2</sub>), 30.2 (CH<sub>3</sub>), 31.8 (CH<sub>2</sub>), 48.2 (CH<sub>2</sub>), 116.3 (CH), 121.8 (C<sub>quat.</sub>), 125.2 (C<sub>quat.</sub>), 133.5 (CH), 134.3 (CH), 146.3 (C<sub>quat.</sub>), 194.7 (C<sub>quat.</sub>). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 272 (36000), 326 nm (7100). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2955, 2927, 2858, 1707, 1590, 1564, 1463, 1393, 1352, 1332, 1265, 1250, 1124, 949, 813, 615$  cm<sup>-1</sup>. MS (MALDI-TOF)  $m/z$  (%): 431.0 (M<sup>+</sup>), 388 (M<sup>+</sup>-COCH<sub>3</sub>), 356 (M<sup>+</sup>-SCOCH<sub>3</sub>). Analyse f.

$C_{20}H_{25}NO_2S_3$  (431.3): ber.: C 61.22, H 5.84, N 3.24, S 22.29; gef.: C 61.27, H 5.95, N 3.25, S: 20.70.

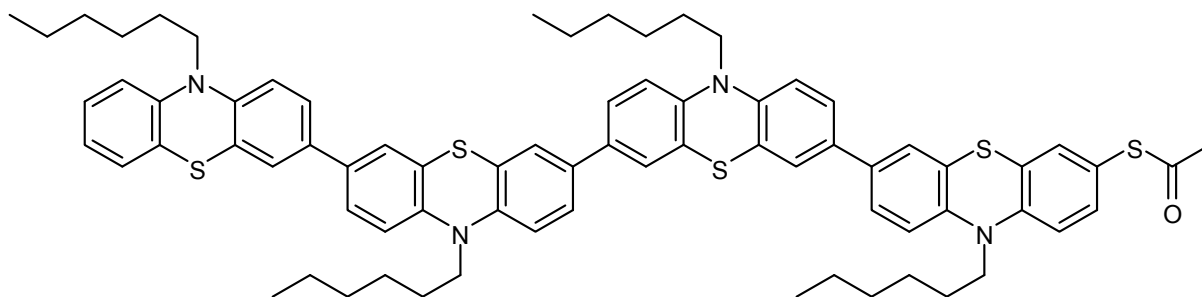
#### 4.7.1.4 Synthese von Thioessigsäure-[S-(10,10',10''-trihexyl-10*H*,10'*H*,10''*H*-terpheno-thiazin-3-yl)]-ester (**84**)



Thioacetat **84** wurde analog zur **AV12** synthetisiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Lösungsmittelgradient: Hexan → Hexan/Aceton 10:1) wurde **84** (536 mg, 67 %) als gelbes Harz erhalten.

$R_f$  (Hexan/Aceton 5:1) = 0.35.  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , 300 MHz):  $\delta$  0.88 (t,  $J = 3$  Hz, 9 H), 1.31 (m, 12 H), 1.44 (m, 6 H), 1.80 (m, 6 H), 2.36 (s, 3 H), 3.85 (t,  $J = 6$  Hz, 6 H), 6.90 (m, 7 H), 7.14 (m, 5 H), 7.29 (m, 7 H).  $^{13}C$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , 75 MHz):  $\delta$  14.2 ( $CH_3$ ), 23.0 ( $CH_2$ ), 27.0 ( $CH_2$ ), 27.1 ( $CH_2$ ), 30.2 ( $CH_3$ ), 31.9 ( $CH_2$ ), 36.3 ( $CH_2$ ), 48.0 ( $CH_2$ ), 115.8 ( $C_{quat.}$ ), 116.0 (CH), 116.2 (CH), 121.1 ( $C_{quat.}$ ), 122.7 (CH), 124.8 ( $C_{quat.}$ ), 125.2 (CH), 125.6 (CH), 127.7 (CH), 133.4 (CH), 134.2 (CH), 143.9 ( $C_{quat.}$ ), 144.7 ( $C_{quat.}$ ), 146.8 ( $C_{quat.}$ ), 194.9 ( $C_{quat.}$ ). UV/Vis ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}(\epsilon)$ : 280 (100100), 326 (38100), 364 nm (31400). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2954, 2928, 2855, 1700, 1635, 1458, 1416, 1379, 1241, 1193, 873, 807, 747$   $cm^{-1}$ . MS (MALDI-TOF)  $m/z$  (%): 919.4 (100,  $M^+$ ), 877.4 (4,  $M^+ - COCH_3$ ). Analyse f.  $C_{56}H_{61}N_3OS_4$  (919.7) ber.: C 73.08, H 6.68, N 4.57, S 13.94; gef.: C 73.08, H 6.60, N 4.69, S 13.99.

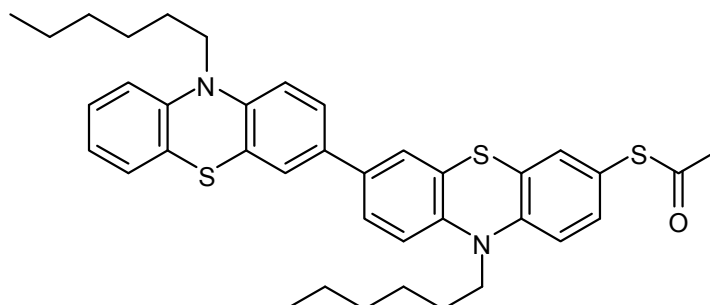
4.7.1.5 Synthese von Thioessigsäure-[S-(10,10',10'',10'''-tetrahexyl-10*H*,10'*H*,10''*H*,10'''*H*-[3,3';7',3'';7'',3''']-quaterphenothiazin-3-yl)]-ester (**85**)



Thioacetat **85** wurde analog zur **AV12** synthetisiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Lösungsmittelgradient: Hexan → Hexan/Aceton 50:1) wurde **85** (132 mg, 66 %) als dunkelgelbes Harz erhalten.

$R_f$  (Hexan/Aceton 5:1) = 0.24.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz):  $\delta$  0.87 (m, 12 H), 1.31 (m, 16 H), 1.43 (m, 8 H), 1.79 (m, ( H), 2.36 (s, 3 H), 3.86 (m, 8 H), 6.89 (m, 8 H), 7.12 (m, 7 H), 7.31 (m, 10 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 75 MHz):  $\delta$  14.2 ( $\text{CH}_3$ ), 23.0 ( $\text{CH}_2$ ), 27.0 ( $\text{CH}_2$ ), 30.2 ( $\text{CH}_3$ ), 31.9 ( $\text{CH}_2$ ), 48.3 ( $\text{CH}_2$ ), 115.9 (CH), 121.8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 125.5 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 127.8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 131.1 (CH), 132.8 (CH), 133.5 (CH), 134.3 (CH), 140.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 140.8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 146.3 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 148.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 194.9 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 282 (92900), 326 (33800), 362 nm (31000). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2955, 2928, 2854, 1706, 1634, 1604, 1575, 1459, 1415, 1379, 1333, 1241, 1192, 1106, 1062, 874, 807, 746, 616  $\text{cm}^{-1}$ . MS (MALDI-TOF)  $m/z$ : 1200.5 ( $\text{M}^+$ ), 1158.5 ( $\text{M}^+ - \text{COCH}_3$ ), 1126.5 ( $\text{M}^+ - \text{SCOCH}_3$ ), 1116.4 ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$ ).

4.7.2 Synthese von Thioessigsäure-[S-(10,10'-dihexyl-10*H*,10'*H*-[7,3']-biphenothiazin-3-yl)]-ester (**87**)

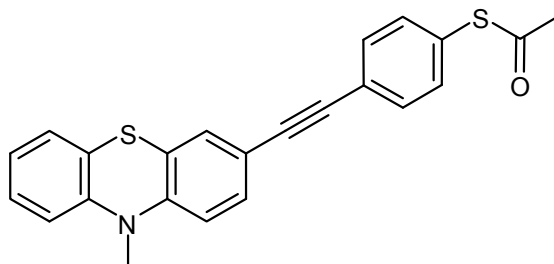


Unter Argonatmosphäre wurden 500 mg (1.38 mmol) 3-Bromo-10,10'-dihexyl-10*H*,10'*H*-phenothiazin-3'-yl-phenothiazin (**6**) in 25 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Es wurden langsam 0.91 ml (1.55 mmol; 2.0 Äquiv.) einer 2.5 M Lösung von *t*-Butyllithium in Hexan hinzuge tropft, worauf sich die Reaktionslösung hellorange

färbte. Nach 10 min langem Rühren wurden langsam 95.0 mg (1.1 Äquiv.) Acetyl-chlorsulfan (**42**) hinzugegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und es wurde 12 h lang gerührt. Danach wurde die Lösung mit 50 ml dest. Wasser, 0.3 g Natriumsulfit und 50 ml Methylenchlorid versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase so lange mit Methylenchlorid extrahiert, bis sich diese nicht mehr verfärbte. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Chromatographie gereinigt (Hexan/Aceton 50:1). Dies ergab **87** (76 mg, 15 %) in Form eines dunkelgelben Harzes.

$R_f$  (Hexan/Aceton 5:1) = 0.42.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz):  $\delta$  0.87 (t,  $J = 6.6$  Hz, 6 H), 1.31 (m, 8 H), 1.43 (m, 4 H), 1.79 (m, 4 H), 2.36 (s, 3 H), 3.85 (t,  $J = 6.9$  Hz, 4 H), 6.86 (m, 1 H), 6.90 (m, 4 H), 7.14 (m, 3 H), 7.29 (m, 4 H), 7.31 (m, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 75 MHz):  $\delta$  14.2 ( $\text{CH}_3$ ), 23.0 ( $\text{CH}_2$ ), 27.1 ( $\text{CH}_2$ ), 27.1 ( $\text{CH}_2$ ), 30.1 ( $\text{CH}_3$ ), 31.9 ( $\text{CH}_2$ ), 48.1 ( $\text{CH}_2$ ), 115.8 (CH), 116.0 (CH), 116.2 (CH), 121.2 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 122.7 (CH), 124.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 124.9 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 125.3 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 125.3 (CH), 125.4 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 125.6 (CH), 127.7 (CH), 133.4 (CH), 134.2 (CH), 134.4 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 135.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 143.9 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 144.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 146.9 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 194.9 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 276 (44900), 324 (18900), 366 nm (15400). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2960, 2927, 2854, 1706, 1601, 1575, 1459, 1393, 1416, 1377, 1334, 1040, 876, 809, 745, 616 \text{ cm}^{-1}$ . MS ( $\text{FAB}^+$ )  $m/z$  (%): 638.6 (100,  $\text{M}^+$ ), 595.5 (12,  $\text{M}^+ - \text{COCH}_3$ ), 553.4 (14,  $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$ ). HR-MS ( $\text{FAB}^+$ ) ber. f.  $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{OS}_3$  (638.3): ber.: 638.2459; gef.: 638.2445.

#### 4.7.3 Synthese von Thioessigsäure-[S-4-(10-Methyl-10H-phenothiazin-3-yl-ethinyl)-phenyl-4-yl]ester (**90**)



In einem mit Stickstoff befüllten Schlenkrohr wurden 200 mg (0.84 mmol) 3-Ethinyl-10-methyl-10H-phenothiazin (**66**) vorgelegt. Dann wurden 213 mg (0.766 mmol) 1-(S-Acetylthio)-4-iodbenzol (**89**), 44 mg (38  $\mu\text{mol}$ ) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium, 8 ml Di-*iso*-propyl-ethylamin und 8 ml Tetrahydrofuran hinzugefügt und das Gefäß verschlossen. Es wurde 3 d lang bei 40 °C gerührt, dann wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Diethylether gelöst. Nach kurzem Filtrieren wurde das

Rohprodukt mittels Flash-Chromatographie (Hexan/Ether 50:1) gereinigt. **90** (157 mg, 53 %) wurde als gelber Feststoff erhalten.

Smp. 129 °C.  $R_f$  (Hexan/Aceton 5:1) = 0.19.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  2.42 (s, 3 H), 3.38 (s, 3 H), 6.80 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1 H), 6.85 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1 H), 6.96 (dt,  $^dJ = 1.0$  Hz,  $^tJ = 7.5$  Hz, 1 H), 7.13 (dd,  $J = 1.5$  Hz,  $J = 8.0$  Hz, 1 H), 7.20 (dt,  $^dJ = 1.5$  Hz,  $^tJ = 8.0$  Hz, 1 H), 7.29 (m, 1 H), 7.36 (dd,  $J = 1.5$  Hz,  $J = 8.0$  Hz, 1 H), 7.39 (m, 2 H), 7.53 (m, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  29.8 ( $\text{CH}_3$ ), 35.0 ( $\text{CH}_3$ ), 88.0 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 90.1 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 113.6 (CH), 114.1 (CH), 116.2 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 122.2 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 122.5 (CH), 123.1 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 124.2 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 126.7 (CH), 127.3 (CH), 127.8 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 129.4 (CH), 130.8 (CH), 131.5 (CH), 134.0 (CH), 144.8 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 145.9 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 193.0 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 277 (64150), 305 (57900), 359 nm (30800). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2877, 2201, 1702, 1599, 1573, 1501, 1460, 1397, 1329, 1259, 1244, 1155, 1120, 1015, 948, 885, 832, 752, 619, 596$   $\text{cm}^{-1}$ . MS (MALDI)  $m/z$ : 386.878 ( $\text{M}^+$ ). Analyse f.  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NOS}_2$  (386.3) ber.: C 71.29, H 4.42, N 3.61; gef.: C 71.19, H 4.44, N 3.65.

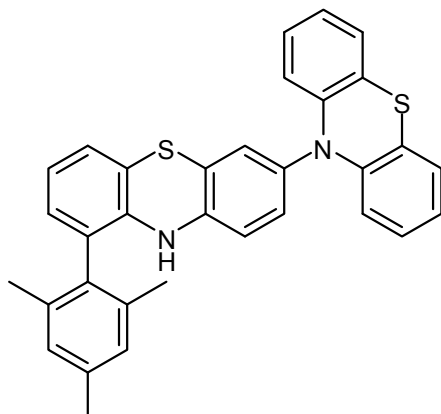
## 4.8 Synthesen von *N*-Arylphenothiazinen

### 4.8.1 Allgemeine Vorschrift 13 zur Darstellung von *N*-Arylphenothiazinen mittels Buchwald-Hartwig-Arylaminierung (AV13)

Unter Schutzgasatmosphäre wurden 1.0 Äquiv. des Arylbromids und 10*H*-Phenothiazin (**1**) (1.1 Äquiv. per C-Br Bindung), 0.03 Äquiv.  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{dba}$  und 0.05 Äquiv. Tri-*tert*-butylphosphantetrafluoroborat in trockenem 1,4-Dioxan gelöst. Die Lösung wurde mit Argon 5 min. lang entgast. Dann wurde Kalium-*tert*-butanolat oder Natrium-*tert*-butanolat (1.15 Äquiv. per C-Br Bindung) zur Reaktionslösung hinzugefügt und 14 h lang bei 101 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde das Gemisch mit 50 ml dest. Wasser, 15 ml gesättigter Natriumsulfatlösung und 50 ml Methylenchlorid versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Chromatographie gereinigt.

Tabelle 4.13: Reaktionsbedingungen für die Synthese von *N*-Arylphenothiazinen.

Eintrag	Phenothiazin	Arylbromid	Pd <sub>2</sub> dba <sub>3</sub> ·dba	PH <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> BF <sub>4</sub>	Base	Dioxan	Ausbeute
<b>1</b>	1.1 g (5.5 mmol)	0.77 ml ( <b>94</b> ) (5.0 mmol)	130 mg (0.15 mmol)	72 mg (0.25 mmol)	KO <sup>t</sup> Bu 842 mg	15 ml	125 mg ( <b>96</b> , 16 %)
<b>2</b>	1.1 g (5.5 mmol)	1.84 g ( <b>100</b> ) (5.0 mmol)	130 mg (0.15 mmol)	72 mg (0.25 mmol)	KO <sup>t</sup> Bu 842 mg	15 ml	1.17 g ( <b>101</b> , 48 %) 0.17 g ( <b>102</b> , 11 %)
<b>3</b>	439 mg (2.2 mmol)	446 mg ( <b>103</b> ) (1.0 mmol)	26 mg (30 μmol)	15 mg (50 μmol)	KO <sup>t</sup> Bu 258 mg	10 ml	390 mg ( <b>104</b> , 57 %) 60 mg ( <b>105</b> , 13 %)
<b>4</b>	395 mg (2.0 mmol)	300 mg ( <b>106</b> ) (0.90 mmol)	22 mg (25 μmol)	12 mg (42 μmol)	KO <sup>t</sup> Bu 235 mg	5 ml	180 mg ( <b>107</b> , 31 %) 30 mg ( <b>108</b> , 7 %)
<b>5</b>	671 mg (3.37 mmol)	751 mg ( <b>109</b> ) (1.53 mmol)	40 mg (46 μmol)	22 mg (76 μmol)	NaO <sup>t</sup> Bu 339 mg	20 ml	800 mg ( <b>115</b> , 73 %)
<b>6</b>	2.78 g (13.9 mmol)	1.50 g ( <b>110</b> ) (6.33 mmol)	165 mg (19 μmol)	91 mg (32 μmol)	NaO <sup>t</sup> Bu 1.40 g	20 ml	1.72 g ( <b>116</b> , 59 %)
<b>7</b>	1.87 g (9.29 mmol)	1.00 g ( <b>111</b> ) (4.22 mmol)	109 mg (127 μmol)	61 mg (0.21 mmol)	NaO <sup>t</sup> Bu 934 mg	20 ml	1.07 g ( <b>117</b> , 50 %)
<b>8</b>	920 mg (4.62 mmol)	500 mg ( <b>112</b> ) (2.10 mmol)	55 mg (63 μmol)	31 mg (0.11 mmol)	NaO <sup>t</sup> Bu 465 mg	20 ml	346 mg ( <b>118</b> , 35 %)
<b>9</b>	2.48 g (13.0 mmol)	1.27 g ( <b>113</b> ) (5.67 mmol)	147 mg (0.17 mmol)	82 mg (0.28 mmol)	NaO <sup>t</sup> Bu 1.25 g	20 ml	800 mg ( <b>119</b> , 30 %)
<b>10</b>	457 mg (2.28 mmol)	250 mg ( <b>114</b> ) (1.04 mmol)	27 mg (31 μmol)	15 mg (52 μmol)	NaO <sup>t</sup> Bu 231 mg	20 ml	250 mg ( <b>120</b> , 52 %)
<b>11</b>	1.1 g (5.5 mmol)	0.77 ml ( <b>94</b> ) (5.0 mmol)	130 mg (0.15 mmol)	72 mg (0.25 mmol)	NaO <sup>t</sup> Bu 533 mg	15 ml	488 mg ( <b>91</b> , 31 %)
<b>12</b>	1.1 g (5.5 mmol)	1.63 g ( <b>98</b> ) (5.0 mmol)	130 mg (0.15 mmol)	72 mg (0.25 mmol)	NaO <sup>t</sup> Bu 533 mg	20 ml	661 mg ( <b>99</b> , 34 %)

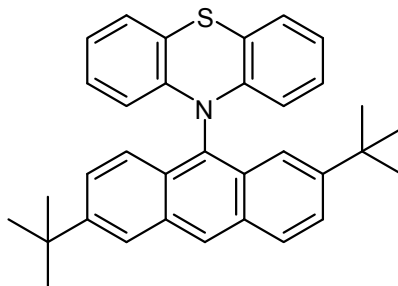
4.8.1.1 Synthese von 9-(2,4,6-Trimethyl-phenyl)-10*H*-[3,10']biphenothiazinyl (**96**)



Die Synthese erfolgte analog zur **AV13**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Aceton 50:1) wurde **96** (125 mg, 16 %) als farblose Nadeln erhalten.

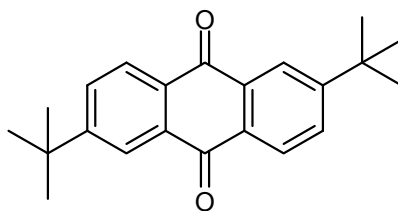
Smp. 114-115 °C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz):  $\delta$  2.05 (s, 6 H), 2.36 (s, 3 H), 5.68 (br, 1 H), 6.28 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2 H), 6.50 (d,  $J = 9.6$  Hz, 1 H), 6.76–7.05 (m, 14 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 75 MHz):  $\delta$  20.5 ( $\text{CH}_3$ ), 21.2 ( $\text{CH}_3$ ), 113.9 (CH), 116.2 (CH), 116.4 (CH), 118.0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 120.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 121.4 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 121.5 (CH), 122.6 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 122.7 (CH), 123.3 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 124.3 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 125.3 (CH), 126.0 (CH), 126.8 (CH), 127.2 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (CH), 128.2 (CH), 129.1 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 130.3 (CH), 132.6 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 135.5 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 137.2 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 137.5 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 138.5 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 139.0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 142.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 144.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 260 (69200), 320 nm (5900). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1635, 1571, 1486, 1461, 1438, 1307, 1285, 1264, 1239, 1129, 1042, 744 \text{ cm}^{-1}$ . MS ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 514.2 ( $\text{M}^+$ , 100), 316.1 ( $\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_8\text{NS}$ , 5), 257.1 (60), 242.1 (37), 225.2 (15), 198.1 (66,  $\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_8\text{NS} - \text{C}_9\text{H}_{11}$ ). Analyse f.  $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_2$  (514.7): ber.: C 77.01, H 5.09, N 5.44; gef.: C 76.90, H 5.28, N 5.36.

#### 4.8.1.2 Synthese von 10-[3',8'-Di-*tert*-butyl-anthracenyl]-10*H*-phenothiazin (**101**)



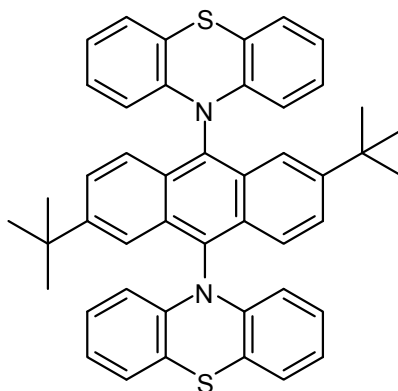
Die Synthese erfolgte analog zur **AV13**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Aceton 60:1) wurde **101** (1.17 g, 48 %) als gelber Feststoff erhalten.

Smp 108 °C.  $R_f$  (Hexan/Aceton 5:1): 0.66.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  1.33 (s, 9 H), 1.45 (s, 9 H), 6.62 (m, 2 H), 6.77 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2 H), 7.07 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H), 7.63 (m, 3 H), 8.07 (m, 2 H), 8.20 (m, 2 H), 8.55 (m, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  30.3 ( $\text{CH}_3$ ), 34.5 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 34.8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 115.8 (CH), 117.5 (CH), 120.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 122.2 (CH), 123.0 (CH), 123.1 (CH), 124.9 (CH), 126.1 (CH), 126.5 (CH), 126.6 (CH), 126.7 (CH), 128.2 (CH), 128.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 129.6 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 131.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 131.8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 132.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 143.3 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 147.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 149.5 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 264 (130500), 286 (5800), 336 (5800), 352 (5200), 368 (4600), 386 nm (4100). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2963, 2904, 2869, 1673, 1594, 1479, 1462, 1436, 1366, 1315, 1269, 1252, 900, 744, 719 \text{ cm}^{-1}$ . MS ( $\text{FAB}^+$ )  $m/z$  (%): 487.4 ( $\text{M}^+$ , 100), 289.3 ( $\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_8\text{NS}$ , 25). Analyse f.  $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{NS} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$  (487.7+43.1): ber.: C 83.72, H 7.60, N 2.64; gef.: C 83.57, H 7.52, N 2.53.

4.8.1.3 Synthese von 2,6-Di-*tert*-butylanthracen-9,10(4a*H*,9a*H*)-dion (**102**)

Dion **102** wurde als Nebenprodukt (0.17 g, 11 %) bei der Synthese von **101** in Form hellgelber Nadeln isoliert.

Smp. 163 °C.  $R_f$  (Hexan/Aceton 5:1): 0.72.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  1.42 (s, 18 H), 7.83 (dd,  $J = 2.0$  Hz,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 8.21 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 8.30 (d,  $J = 2.0$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  30.4 ( $\text{CH}_3$ ), 35.2 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 123.4 (CH), 126.7 (CH), 130.8 (CH), 131.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 133.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 157.8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 182.8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ). MS (FAB $^+$ )  $m/z$  (%): 321.3 ( $\text{M}^+ + \text{H}$ , 100), 305.2 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 21). Analyse f.  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_2$  (320.4): ber.: C 82.46, H 7.55; gef.: C 82.51, H 7.49.

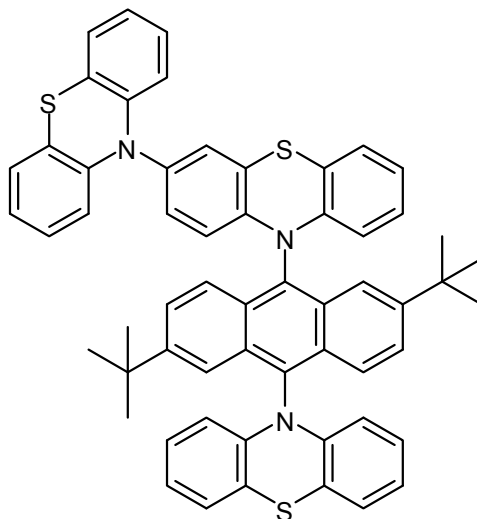
4.8.1.4 Synthese von 10,10'-(2,6-Di-*tert*-butylanthracen-9,10-diyl)bis(10*H*-phenothiazin) (**104**)

Die Synthese erfolgte analog zur **AV13**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Aceton 75:1) wurde **104** (0.39 g, 57 %) als gelber Feststoff erhalten.

Smp. > 200 °C.  $R_f$  (Hexan/Aceton 5:1): 0.68.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  1.19 (s, 9 H), 1.33 (s, 9 H), 6.67 (m, 2 H), 6.80 (m, 5 H), 6.95 (m, 2 H), 7.12 (m, 6 H), 7.29 (m, 1 H), 7.62 (m, 3 H), 7.80 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1 H), 8.34 (m, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  29.9 ( $\text{CH}_3$ ), 30.2 ( $\text{CH}_3$ ), 34.6 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 34.8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 114.7 (CH), 116.0 (CH), 118.1 (CH), 120.6 (CH), 122.2 (CH), 122.4 (CH), 122.5 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 125.8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 126.2 (CH), 126.5 (CH), 126.7 (CH), 126.9 (CH), 127.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 130.4 (CH), 143.4 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 260 (168600), 322 (12500), 360 (11000), 376 (11100), 396 nm (11000). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2951$ , 1628, 1591, 1461, 1374, 1312, 1236, 1112, 822, 742  $\text{cm}^{-1}$ . MS (MALDI)  $m/z$  (%): 684.2 ( $\text{M}^+$ ,

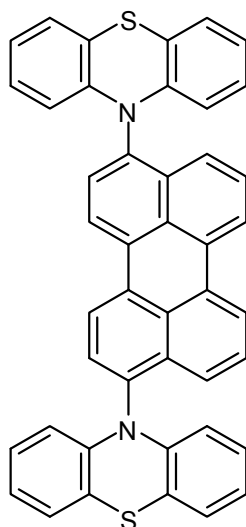
100). Analyse f.  $C_{46}H_{40}N_2S_2 \cdot 0.33CH_2Cl_2$  (685.0+28.3) ber.: C 78.02, H 5.75, N 3.93; gef.: C 78.09, H 5.82, N 3.96.

4.8.1.5 Synthese von 10-(2,6-Di-*tert*-butyl-10-(10*H*-phenothiazin-10-yl)anthracen-9-yl)-10*H*-3,10'-biphenothiazin (**105**)



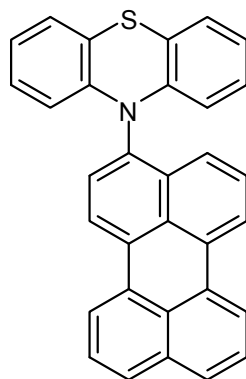
Verbindung **105** wurde als Nebenprodukt (60 mg, 13 %) bei der Synthese von **104** in Form eines gelben Feststoffs isoliert.

Smp. >200 °C.  $R_f$  (Hexan/Aceton 5:1): 0.58.  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , 500 MHz):  $\delta$  1.35 (s, 9 H), 1.37 (s, 9 H), 5.99 (m, 3 H), 6.05 (dd,  $J = 1.0$  Hz,  $J = 8.0$  Hz, 1 H), 6.18 (d,  $J = 1.0$  Hz, 1 H), 6.29 (dd,  $J = 1.0$  Hz,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 6.70 (m, 4 H), 6.83 (m, 9 H), 6.96 (dd,  $J = 1.5$  Hz,  $J = 7.5$  Hz, 2 H), 7.12 (m, 5 H), 7.70 (m, 2 H).  $^{13}C$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , 125 MHz):  $\delta$  30.2 ( $CH_3$ ), 30.3 ( $CH_3$ ), 34.9 ( $C_{quat.}$ ), 115.5 (CH), 116.0 (CH), 116.3 (CH), 117.5 (CH), 118.7 (CH), 119.5 ( $C_{quat.}$ ), 120.4 ( $C_{quat.}$ ), 122.1 (CH), 122.5 (CH), 122.9 ( $C_{quat.}$ ), 123.0 (CH), 124.0 (CH), 124.1 (CH), 124.3 (CH), 126.2 (CH), 126.3 (CH), 126.4 (CH), 126.5 (CH), 126.7 (CH), 126.9 (CH), 127.1 (CH), 127.2 (CH), 128.4 (CH), 129.1 (CH), 130.2 ( $C_{quat.}$ ), 130.3 ( $C_{quat.}$ ), 130.6 ( $C_{quat.}$ ), 133.5 ( $C_{quat.}$ ), 143.2 ( $C_{quat.}$ ), 143.8 ( $C_{quat.}$ ). UV/Vis ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  259, 267 (sh), 324, 358, 375, 395 nm. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2951, 1587, 1461, 1443, 1392, 1306, 1258, 812, 745$   $cm^{-1}$ . MS (MALDI)  $m/z$  (%): 881.3 ( $M^+$ , 100), 684.2 ( $M^+ - C_{12}H_8NS$ , 35). Analyse f.  $C_{58}H_{47}N_3S_3$  (882.2): ber.: C 78.96, H 5.37, N 4.76; gef.: C 78.77, H 5.18, N 4.44.

4.8.1.6 Synthese von 3,10-Di(10*H*-phenothiazin-10-yl)perylene (**107**)

Die Synthese erfolgte analog zur **AV13**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Aceton 100:1) wurde **107** (0.18 g, 31 %) in Form gelber Kristalle erhalten.

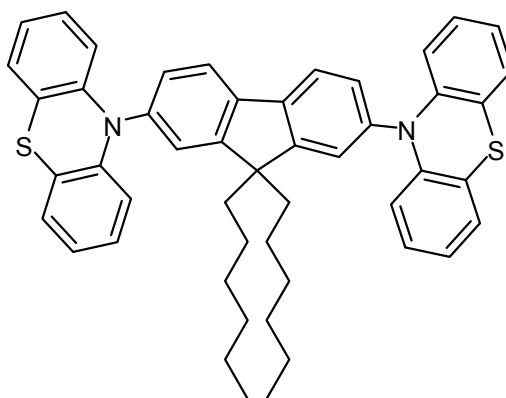
Smp. > 200 °C.  $R_f$  (Hexan/Aceton 5:1): 0.44.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  6.23 (dd,  $J = 1.5$  Hz,  $J = 8.0$  Hz, 4 H), 6.80 (m, 8 H), 7.05 (dd,  $J = 1.5$  Hz,  $J = 7.5$  Hz, 4 H), 7.55 (m, 2 H), 7.72 (m, 2 H), 8.03 (m, 2 H), 8.50 (m, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (THF- $\text{D}_8$ , 125 MHz):  $\delta$  116.9 (CH), 121.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 122.9 (CH), 123.2 (CH), 123.7 (CH), 124.9 (CH), 126.2 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 128.1 (CH), 129.2 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 131.8 (CH), 132.9 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 133.2 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 144.9 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 258 (29700), 323 (2900), 403 (4500), 424 (8100), 449 nm (9100). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1654, 1543, 1509, 1459, 1313, 743$   $\text{cm}^{-1}$ . MS (MALDI) f.  $m/z$ :  $\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_2$ : ber.: 646.180; gef.: 646.154. Analyse f.  $\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_2 \cdot 0.25\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (646.8+21.2): ber.: C 79.56, H 4.00, N 4.19; gef.: C 79.63, H 4.00, N 4.00.

4.8.1.7 Synthese von 10-(Perylen-3-yl)-10*H*-phenothiazin (**108**)

Verbindung **108** wurde als Nebenprodukt (30 mg, 7 %) bei der Synthese von **107** in Form eines gelben Feststoffs isoliert.

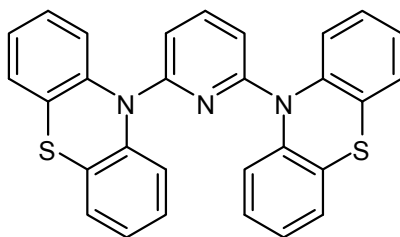
Smp. 117 °C.  $R_f$  (Hexan/Aceton 5:1): 0.53.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  6.21 (m, 2 H), 6.78 (m, 4 H), 7.03 (dd,  $J = 2.0$  Hz,  $J = 7.5$  Hz, 2 H), 7.49 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1 H), 7.57 (m, 2 H), 7.65 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1 H), 7.78 (t,  $J = 8.5$  Hz, 2 H), 7.94 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1 H), 8.28 (m, 2 H), 8.32 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1 H), 8.42 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (THF- $\text{D}_8$ , 125 MHz):  $\delta$  116.8 (CH), 118.4 (CH), 120.8 (CH), 121.9 (CH), 122.1 (CH), 122.2 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 122.3 (CH), 122.8 (CH), 123.0 (CH), 123.5 (CH), 127.4 (CH), 127.7 (CH), 128.0 (CH), 131.5 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 132.2 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 133.2 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 133.3 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 136.0 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 140.0 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 144.7 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 144.8 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$ : 257, 328, 398, 419, 445 nm. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1647, 1462, 1116, 1105$   $\text{cm}^{-1}$ . MS (MALDI)  $m/z$  f.  $\text{C}_{32}\text{H}_{19}\text{NS}$ : ber.: 449.053; gef.: 449.123.

#### 4.8.1.8 Synthese von 3,6-[10,10']Biphenothiazinyl-9,9-dihexyl-9H-fluoren (**115**)



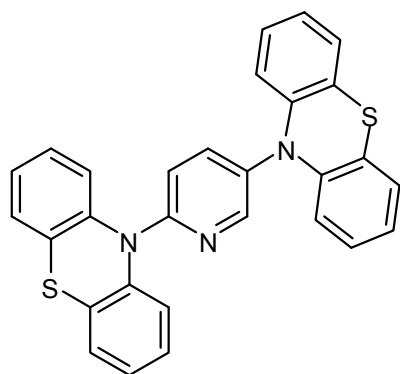
Die Synthese erfolgte analog zur **AV13**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan) wurde **115** (0.80 g, 73 %) als farbloses Harz erhalten.

Smp. 227 °C.  $R_f$  (Hexan/Aceton 10:1): 0.51.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  0.76 (t,  $J = 7.0$  Hz, 6 H), 1.07 (m, 16 H), 2.04 (t,  $J = 8.3$  Hz, 4 H), 6.27 (dd,  $J = 1.5$  Hz,  $J = 8.0$  Hz, 4 H), 6.84 (m, 8 H), 7.03 (dd,  $J = 2.0$  Hz,  $J = 7.3$  Hz, 4 H), 7.39 (dd,  $J = 1.5$  Hz,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 7.44 (d,  $J = 1.5$  Hz, 2 H), 8.02 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  13.4 ( $\text{CH}_3$ ), 22.0 ( $\text{CH}_2$ ), 23.6 ( $\text{CH}_2$ ), 29.1 ( $\text{CH}_2$ ), 31.2 ( $\text{CH}_2$ ), 39.8 ( $\text{CH}_2$ ), 55.5 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 115.4 (CH), 119.3 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 121.8 (CH), 122.1 (CH), 125.6 (CH), 126.2 (CH), 126.5 (CH), 129.4 (CH), 139.7 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 140.0 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 144.1 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 153.7 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 259 (164700), 280 (49600), 308 nm (35200). IR (KBr)  $\tilde{\nu} = 2953, 2925, 2853, 1592, 1483, 1461, 1442, 1305, 1259, 1237, 1121, 1043, 924, 825, 744, 673, 613, 546$   $\text{cm}^{-1}$ . MS (MALDI)  $m/z$ : 728.234 ( $\text{M}^+$ ). Analyse f.  $\text{C}_{49}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{S}_2$  (728.3) ber.: C 80.72, H 6.64, N 3.84; gef.: C 80.72, H 6.79, N 3.82.

4.8.1.9 Synthese von 10, 10'-Biphenothiazinyl-2,6-pyridin (**116**)

Die Synthese erfolgte analog zur **AV13**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan) wurde **116** (1.72 g, 59 %) als farbloser Feststoff erhalten.

Smp. 138 °C.  $R_f$  (Hexan/Aceton 5:1): 0.45.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  6.33 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 7.21 (m, 9 H), 7.39 (dd,  $J = 1.5$  Hz,  $J = 7.5$  Hz, 4 H), 7.46 (dd,  $J = 2.0$  Hz,  $J = 8.0$  Hz, 4 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  100.9 (CH), 125.2 (CH), 126.7 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 133.1 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 138.5 (CH), 141.0 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 155.2 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 251 (39000), 288 (10900), 333 (17600). IR (KBr)  $\tilde{\nu} = 1594, 1575, 1476, 1429, 1345, 1301, 1254, 1194, 1169, 1124, 1087, 1033, 940, 861, 778, 752, 731, 695, 659, 635, 612, 546, 523$   $\text{cm}^{-1}$ . MS ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 475 (5,  $\text{M}^{(\text{n}+2)+}$ ), 474 (15,  $\text{M}^{(\text{n}+1)+}$ ), 473.0 (30,  $\text{M}^+$ ), 274 (20), 242 (35), 198 (100), 154 (23), 127 (8). Analyse f.  $\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}_2$  (473.3) ber.: C 73.54, H 4.04, N 8.87; gef.: C 73.31, H 3.86, N 8.82.

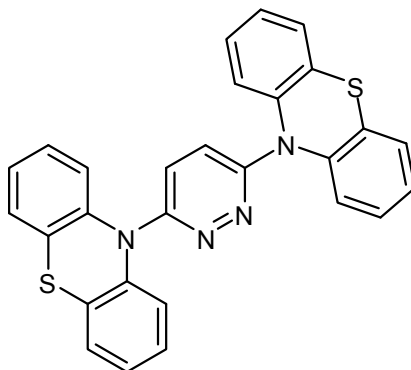
4.8.1.10 Synthese von 10, 10'-Biphenothiazinyl-2,5-pyridin (**117**)

Die Synthese erfolgte analog zur **AV13**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan) wurde **117** (1.07 g, 50 %) als farbloser Feststoff erhalten.

Smp. 220 °C.  $R_f$  (Hexan/Aceton 5:1): 0.50.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  6.29 (dd,  $J = 1.5$  Hz,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 6.82 (dt,  $^{\text{d}}J = 1.5$  Hz,  $^{\text{t}}J = 7.5$  Hz, 2 H), 6.88 (dt,  $^{\text{d}}J = 1.5$  Hz,  $^{\text{t}}J = 7.5$  Hz, 2 H), 7.01 (dd,  $J = 1.5$  Hz,  $J = 7.5$  Hz, 2 H), 7.09 (m, 1 H), 7.23 (dt,  $^{\text{d}}J = 1.0$  Hz,  $J = 7.5$  Hz, 2 H), 7.37 (dt,  $^{\text{d}}J = 1.5$  Hz,  $^{\text{t}}J = 7.5$  Hz, 2 H), 7.48 (m, 3 H), 7.75 (dd,  $J = 1.0$  Hz,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 8.18 (m, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  109.8 (CH), 115.7 (CH), 120.1 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 122.3 (CH), 125.8 (CH), 126.4 (CH), 126.6 (CH), 126.7 (CH), 127.4

(CH), 127.9 (CH), 130.0 (C<sub>quat</sub>), 133.3 (C<sub>quat</sub>), 140.0 (CH), 140.4 (C<sub>quat</sub>), 144.0 (C<sub>quat</sub>), 149.5 (CH), 155.1 (C<sub>quat</sub>). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ): 253 (107800), 283 (26400), 309 nm (26900). IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 1602, 1584, 1551, 1475, 1460, 1440, 1385, 1307, 1259, 1233, 1127, 1082, 1044, 824, 746, 621, 540 cm<sup>-1</sup>. MS (MALDI)  $m/z$ : 472.941 (M<sup>+</sup>). Analyse f. C<sub>29</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (473.3): ber.: C 73.54, H 4.04, N 8.87; gef.: C 73.65, H 4.13, N 8.64.

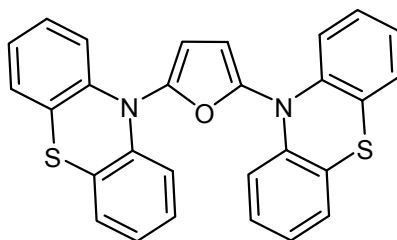
#### 4.8.1.11 Synthese von 10,10'-Biphenothiazinyl-3,6-pyridazin (118)



Die Synthese erfolgte analog zur **AV13**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan, dann Hexan/Ether 10:1) wurde **118** (346 mg, 35 %) in Form eines gelben Harzes erhalten.

Smp. 231 °C.  $R_f$  (Hexan/Aceton 5:1): 0.32. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz):  $\delta$  7.04 (s, 2 H), 7.16 (dt, <sup>d</sup> $J$  = 1.0 Hz, <sup>t</sup> $J$  = 7.5 Hz, 4 H), 7.27 (dt, <sup>d</sup> $J$  = 1.0 Hz,  $J$  = 7.5 Hz, 4 H), 7.37 (dd,  $J$  = 1.5 Hz,  $J$  = 7.5 Hz, 4 H), 7.52 (dd,  $J$  = 1.0 Hz,  $J$  = 7.5 Hz, 4 H). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 125 MHz):  $\delta$  120.1 (CH), 124.8 (CH), 125.3 (CH), 126.8 (CH), 127.5 (CH), 130.8 (C<sub>quat</sub>), 140.8 (C<sub>quat</sub>), 154.9 (C<sub>quat</sub>). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ): 253 (25600), 303 nm (10400). IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 2967, 2371, 2345, 1774, 1725, 1655, 1627, 1578, 1533, 1509, 1478, 1460, 1417, 1364, 1314, 1259, 1233, 1084, 1027, 947, 825, 803, 754, 695, 665, 623, 546 cm<sup>-1</sup>. MS (MALDI)  $m/z$ : 474.9 (M<sup>+</sup>). Analyse f. C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>·0.5H<sub>2</sub>O (478.3+8.0) ber.: C 69.54, H 3.96, N 11.58; gef.: C 69.31, H 4.16, N 11.13.

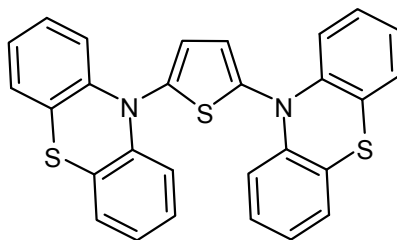
#### 4.8.1.12 Synthese von 10,10'-Biphenothiazinyl-2,5-furan (119)



Die Synthese erfolgte analog zur **AV13**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan) wurde **119** (800 mg, 30 %) in Form eines orangen Harzes erhalten.

Smp. 200 °C.  $R_f$  (Hexan/Aceton 5:1): 0.48.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  6.59 (s, 2 H), 6.78 (d,  $J = 8$  Hz, 4 H), 6.95 (t,  $J = 7.5$  Hz, 4 H), 7.09 (t,  $J = 7.5$  Hz, 4 H), 7.13 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  108.2 (CH), 116.3 (CH), 122.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 123.4 (CH), 126.5 (CH), 126.8 (CH), 142.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 144.8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 252 (80700), 304 nm (8200). IR (KBr)  $\tilde{\nu} = 1615, 1589, 1568, 1462, 1443, 1300, 1253, 1234, 1169, 1126, 1085, 1039, 986, 916, 825, 746, 718, 677, 661 \text{ cm}^{-1}$ . MS ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 464 (10,  $\text{M}^{(\text{n}+2)+}$ ), 463 (21,  $\text{M}^{(\text{n}+1)+}$ ), 462.0 (48,  $\text{M}^+$ ), 236 (100), 198 (100), 154 (21). Analyse f.  $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}_2$  (462.3) ber.: C 72.70, H 3.92, N 6.06; gef.: C 72.13, H 3.72, N 5.84.

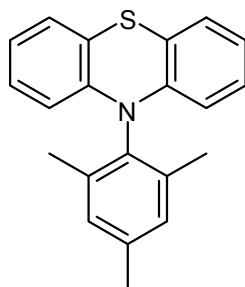
#### 4.8.1.13 Synthese von 10,10'-Biphenothiazinyl-2,5-thiophen (**120**)



Die Synthese erfolgte analog zur **AV13**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan) wurde **120** (250 mg, 52 %) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

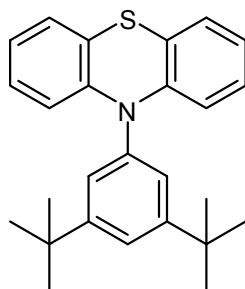
Smp. 215 °C.  $R_f$  (Hexan/Aceton 5:1): 0.45.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  6.91 (d,  $J = 8.5$  Hz, 4 H), 6.95 (d,  $J = 7.5$  Hz, 4 H), 7.06 (m, 2 H), 7.10 (m, 8 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  116.9 (CH), 121.8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 123.3 (CH), 126.4 (CH), 126.5 (CH), 126.9 (CH), 141.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 143.3 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 256 (46300), 311 nm (5100). IR (KBr)  $\tilde{\nu} = 1589, 1556, 1461, 1442, 1302, 1251, 1234, 1198, 1168, 1128, 1042, 915, 814, 750, 712, 659, 631, 562 \text{ cm}^{-1}$ . MS ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 480 (17,  $\text{M}^{(\text{n}+2)+}$ ), 479 (20,  $\text{M}^{(\text{n}+1)+}$ ), 478.0 (50,  $\text{M}^+$ ), 279 (3), 247 (10), 198 (100,  $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_2\text{S} - \text{C}_{12}\text{H}_8\text{NS}$ ), 154 (3), 127 (4). Analyse f.  $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_3$  (478.3) ber.: C 70.26, H 3.79, N 5.85; gef.: C 70.27, H 3.53, N 5.56.



4.8.1.14 Synthese von 10-Mesityl-10*H*-phenothiazin (**91**)

Die Synthese erfolgte analog zur **AV13**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Aceton 30:1) wurde **91** (488 mg, 31 %) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Smp. 137 °C.  $R_f$  (Hexan/Aceton 5:1): 0.88.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  2.15 (s, 6 H), 2.37 (s, 3 H), 5.88 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 6.71 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 6.76 (dt,  $^dJ = 1.5$  Hz,  $^tJ = 7.0$  Hz, 2 H), 6.88 (dd,  $J = 1.5$  Hz,  $J = 7.5$  Hz, 2 H), 7.09 (s, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  17.2 ( $\text{CH}_3$ ), 20.5 ( $\text{CH}_3$ ), 113.7 (CH), 118.0 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 121.6 (CH), 125.8 (CH), 126.8 (CH), 127.3 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 129.4 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 129.9 (CH), 137.6 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 138.0 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 260 (49500), 328 nm (4800). IR (KBr)  $\tilde{\nu} = 2195, 1892, 1591, 1561, 1488, 1460, 1438, 1377, 1315, 1252, 1196, 1157, 1124, 1030, 914, 885, 850, 748, 718, 696, 664, 620, 591, 564$   $\text{cm}^{-1}$ . MS ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 317.2 (100,  $\text{M}^+$ ), 284.2 (24), 198.1 (100,  $\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_8\text{NS}$ ), 119.2 (52,  $\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{11}$ ), 77.2 (97). Analyse f.  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NS}$  (317.3) ber.: C 79.45, H 6.03, N 4.41; gef.: C 79.55, H 6.38, N 3.98.

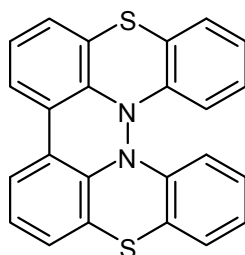
4.8.1.15 Synthese von 10-(3,5-Di-*tert*-butylphenyl)-10*H*-phenothiazin (**99**)

Die Synthese erfolgte analog zur **AV13**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Aceton 100:1) wurde **99** (661 mg, 34 %) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Smp. 145 °C.  $R_f$  (Hexan/Aceton 5:1): 0.81.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  1.37 (s, 18 H), 6.19 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 6.82 (m, 4 H), 7.00 (d,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 7.22 (m, 2 H), 7.57 (s, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  30.8 ( $\text{CH}_3$ ), 34.7 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 115.4 (CH), 119.3 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 121.8 (CH), 124.5 (CH), 126.1 (CH), 126.6 (CH), 139.6 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 144.4 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 153.5 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 258 (46850), 322 nm (4500). IR (KBr)  $\tilde{\nu} = 2960, 1876, 1762, 1715, 1586, 1461, 1421, 1391, 1361, 1312, 1279, 1242, 1200, 1123, 1084, 1041, 990, 932,$

899, 871, 739, 714, 648, 510  $\text{cm}^{-1}$ . MS (MALDI)  $m/z$  (%) f.  $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{NS}$ : ber.: 387.202; gef.: 387.019. Analyse f.  $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{NS}$  (387.6) ber.: C 80.57, H 7.54, N 3.61; gef.: C 80.49, H 7.77, N 3.38.

#### 4.8.2 Synthese von 7,16-Dithia-11b,11c-diaza-dibenzo[a,o]perylene (**95**)

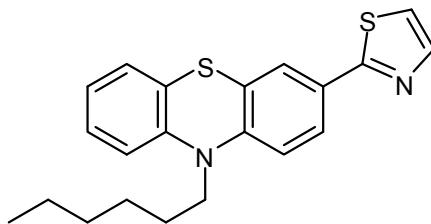


In einem 10 ml Mikrowellengefäß wurden zu 5 ml mit Argon entgastem abs. Tetrahydrofuran 200 mg (1 mmol) 10*H*-Phenothiazin (**1**), 415 mg (3.70 mmol) Kalium-*tert*-butanolat, 0.17 ml (1.1 mmol) Mesitylbromid (**94**), 9.0 mg (0.03 mmol) Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat und 18 mg (0.02 mmol) Palladiumdibenzylidenacetonat gegeben. Das Gefäß wurde verschlossen und die Reaktionslösung wurde 15 min lang bei 150 °C unter Mikrowellenstrahlung gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung mit Methylenchlorid, dest. Wasser und 20 mg Natriumsulfit versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Aceton 100:1) wurde **95** (86 mg, 44 %) in Form blaugelber Kristalle erhalten.

Smp. 108 °C.  $R_f$  (Hexan/Aceton 5:1) = 0.56.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 250 MHz):  $\delta$  6.90 (d,  $^dJ = 7.5$  Hz, 2 H), 7.02 (d,  $^dJ = 8.3$  Hz, 2 H), 7.10 (t,  $^tJ = 7.5$  Hz, 4 H), 7.19 (d,  $^dJ = 8.0$  Hz, 2 H), 7.41 (d,  $^dJ = 7.8$  Hz, 2 H), 7.48 (d,  $^dJ = 7.5$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 75 MHz):  $\delta$  115.5 (CH), 118.7 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 120.1 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 122.3 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 123.2 (CH), 123.3 (CH), 126.9 (CH), 127.5 (CH), 127.8 (CH), 129.6 (CH), 140.1 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 141.5 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 238 (17300), 252 (13500), 276 (15200), 320 (2600), 396 nm (900). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2955, 2925, 2854, 1726, 1634, 1465, 1444, 1416, 1241, 1030, 766, 747 \text{ cm}^{-1}$ . MS ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 394.1 (100,  $\text{M}^+$ ), 396.1 (30, [ $^{34}\text{S}$ ] $\text{M}^+$ ), 362.1 (48,  $\text{M}^+\text{-S}$ ), 330.1 (10,  $\text{M}^+\text{-2S}$ ), 197.0 ( $\text{M}^+\text{-C}_{12}\text{H}_{10}\text{NS}$ ). HR-MS ( $\text{EI}^+$ ) f.  $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2$   $m/z$ : ber.: 394.0598; gef.: 394.0613. Analyse f.  $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2 \cdot 0.5\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  (394.5+37.1) ber.: C 72.36, H 4.44, N 6.49; gef.: C 72.47, H 4.52, N 6.62.

## 4.9 Synthesen weiterer Phenothiazinyl-Heteroaren-Diaden

### 4.9.1 Synthese von 10-Hexyl-3-(thiazol-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**121**)

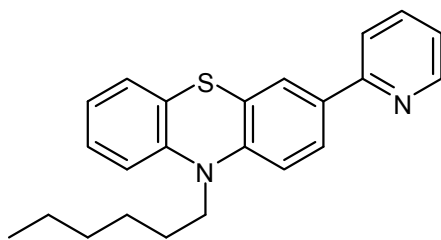


Unter Schutzgasatmosphäre wurden 0.409 g (1.0 mmol) 3-Boronsäurepinakolester-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**5**), 0.164 g (1.0 mmol) 2-Bromthiazol und 0.456 g (3.30 mmol) Kaliumcarbonat in 33 ml Dimethoxyethan und 16 ml Wasser gelöst, 20 min. lang durch Einleiten von Stickstoff entgast, mit 58 mg (50  $\mu$ mol) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium versetzt und 18 h lang bei 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Mischung eine verdünnte Natriumsulfitlösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2-mal mit 50 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Aceton 60:1) wurde **121** (247 mg, 68 %) als gelbes Öl erhalten.

$R_f$  (Hexan/Aceton 5:1): 0.40.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  0.88 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3 H), 1.32 (m, 4 H), 1.45 (m, 2 H), 1.80 (m, 2 H), 3.87 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 6.91 (m, 3 H), 7.12 (dd,  $J = 1.5$  Hz,  $J = 8.0$  Hz, 1 H), 7.17 (m, 1 H), 7.29 (d,  $J = 3.5$  Hz, 1 H), 7.71 (m, 1 H), 7.74 (dd,  $J = 2.5$  Hz,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 7.78 (d,  $J = 3.5$  Hz, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz)  $\delta$  13.4 ( $\text{CH}_3$ ), 22.3 ( $\text{CH}_2$ ), 26.2 ( $\text{CH}_2$ ), 26.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.1 ( $\text{CH}_2$ ), 47.3 ( $\text{CH}_2$ ), 115.0 (CH), 115.3 (CH), 117.7 (CH), 122.4 (CH), 123.6 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 124.7 (CH), 124.8 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 125.3 (CH), 126.9 (CH), 127.1 (CH), 127.7 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 143.1 (CH), 144.2 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 146.4 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ), 166.9 ( $\text{C}_{\text{quat.}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 295 (17600), 365 nm (7900). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2927, 2854, 1599, 1576, 1464, 1418, 1390, 1338, 1282, 1248, 1141, 1103, 1056, 998, 925, 874, 814, 787, 748, 720$   $\text{cm}^{-1}$ . MS (FAB $^+$ )  $m/z$  (%): 366.4 (100,  $\text{M}^+$ ), 295.2 (14,  $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$ ), 281.3 (23,  $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$ ). Analyse f.  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_2 \cdot 0.06\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (366.3+5.1) ber.: C 68.03, H 6.00, N 7.53; gef.: C 67.99, H 5.92, N 7.51.

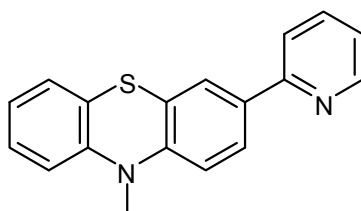
Fluoreszenz ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$ (Stokes-Shift): 508 nm (7700  $\text{cm}^{-1}$ ).

$E_0^{0/+1} = 771$  mV.

4.9.2 Synthese von 10-Hexyl-3-(pyridin-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**122**)

Zu einer Lösung von 2.46 g (6.0 mmol) 3-Boronsäurepinakolester-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**5**) und 0.81 ml (8.4 mmol) 2-Brompyridin in 65 ml entgastem Dimethoxyethan und 35 ml entgastem Wasser gelöst. Es wurden 360 mg (300  $\mu$ mol) Tetrakis-triphenylphosphanpalladium und 2.70 g (19.5 mmol) Kaliumcarbonat hinzugefügt. Die Lösung wurde 16 h lang bei 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Diethylether, dest. Wasser und einer ges. Natriumsulfitlösung versetzt, dann die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde noch drei Mal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Die säulenchromatographische Reinigung (Hexan/Ether 20:1) ergab **122** (1.57 g, 73 %) in Form eines gelben Öls.

$R_f$  (Hexan/Aceton 5:1): 0.54.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  0.88 (t,  $J = 7.0$  Hz, 6 H), 1.32 (m, 4 H), 1.45 (m, 2 H), 1.82 (m, 2 H), 3.88 (t,  $J = 7.25$  Hz, 2 H), 6.94 (m, 3 H), 7.17 (m, 3 H), 7.70 (m, 2 H), 7.83 (m, 2H), 8.61 (m, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz)  $\delta$  13.4 ( $\text{CH}_3$ ), 22.3 ( $\text{CH}_2$ ), 26.2 ( $\text{CH}_2$ ), 26.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.1 ( $\text{CH}_2$ ), 47.2 ( $\text{CH}_2$ ), 115.0 (CH), 115.1 (CH), 119.0 (CH), 121.3 (CH), 122.1 (CH), 123.9 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 124.5 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 125.0 (CH), 125.4 (CH), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 133.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 136.3 (CH), 144.5 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 145.6 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 149.2 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 155.6 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ). Analyse f.  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S} \cdot 0.5 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  (360.5+37.1): ber.: C 75.52, H 7.35, N 7.05; gef.: C 75.35, H 7.15, N 7.31.

4.9.3 Synthese von 10-Methyl-3-(pyridin-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**123**)

Unter Schutzgasatmosphäre wurden 0.30 g (0.885 mmol) 3-Boronsäurepinakolester-10-methyl-10*H*-phenothiazin (**5**), 0.196 g (1.24 mmol) 2-Brompyridin und 0.404 g (2.92 mmol) Kaliumcarbonat in 15 ml Dimethoxyethan und 10 ml Wasser gelöst, 20 min. lang durch

Einleiten von Stickstoff entgast, mit 41 mg (35  $\mu\text{mol}$ ) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium versetzt und 18 h lang bei 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Mischung eine verdünnte Natriumsulfitlösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2-mal mit 50 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Aceton 20:1) wurde **123** (229 mg, 90 %) in Form blassgelben Nadeln erhalten.

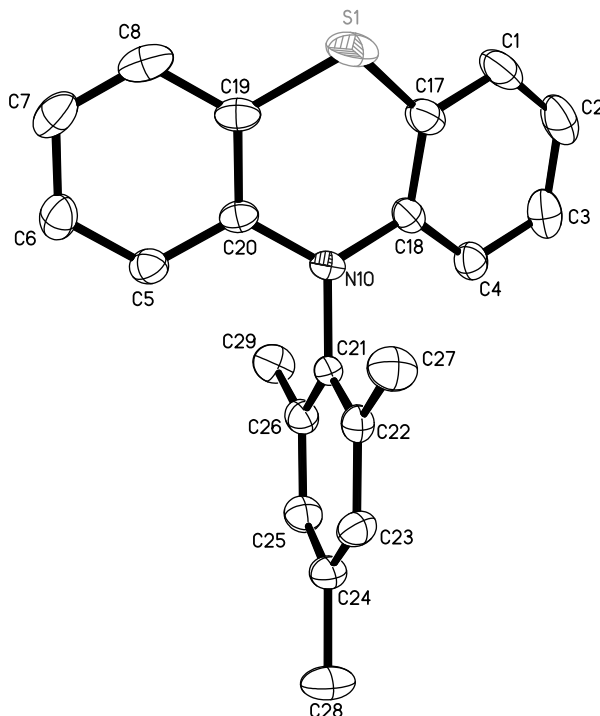
Smp.: 110-111 °C.  $R_f$  (Hexan/Aceton 5:1): 0.27.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  3.44 (s, 3 H), 6.97 (m, 2 H), 7.03 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1 H), 7.17 (dd,  $J = 1.5$  Hz,  $J = 8.0$  Hz, 1 H), 7.24 (m, 2 H), 7.80 (dt,  $^dJ = 2.0$  Hz,  $^tJ = 8.0$  Hz, 1 H), 7.87 (m, 1 H), 7.93 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1 H), 7.97 (dd,  $J = 2.0$  Hz,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 8.61 (m, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz)  $\delta$  36.2 ( $\text{CH}_3$ ), 115.7 (CH), 115.8 (CH), 120.5 (CH), 123.1 (CH), 123.9 (CH), 124.6 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 126.1 (CH), 127.3 (CH), 128.1 (CH), 129.0 (CH), 134.9 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 138.1 (CH), 146.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 147.8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ), 150.8 (CH), 156.9 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ : 268 (25600), 321 nm (7400). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2883, 1601, 1586, 1501, 1456, 1432, 1329, 1286, 1259, 1143, 1123, 1036, 874, 820, 776, 754, 738, 675, 611, 575, 508 \text{ cm}^{-1}$ . MS ( $\text{FAB}^+$ )  $m/z$  (%): 290.2 (100,  $\text{M}^+$ ), 275.2 (13,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ). Analyse f.  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$  (290.1): ber.: C 74.45, H 4.86, N 9.65; gef.: C 74.26, H 5.07, N 9.49.

Fluoreszenz ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\text{Stokes-Shift})$ : 479 (10300  $\text{cm}^{-1}$ ), 510 nm (sh, 11500  $\text{cm}^{-1}$ ).

$E_0^{0/+1} = 656 \text{ mV}$ .

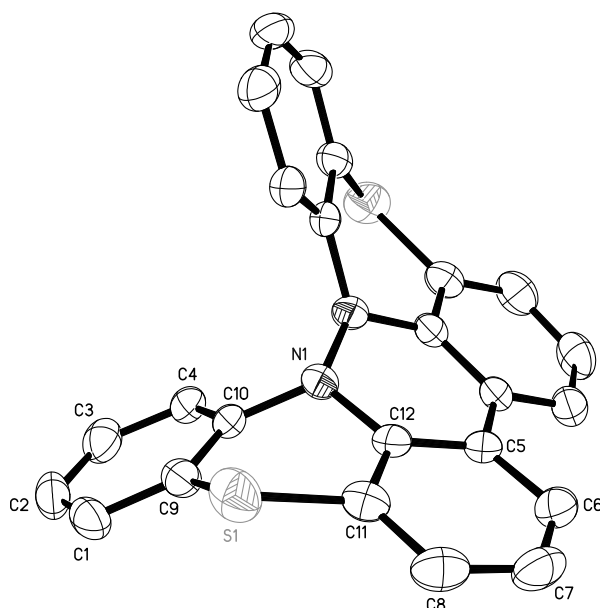
## 5 Anhang

### 5.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 10-Mesityl-10*H*-phenothiazin (**91**)



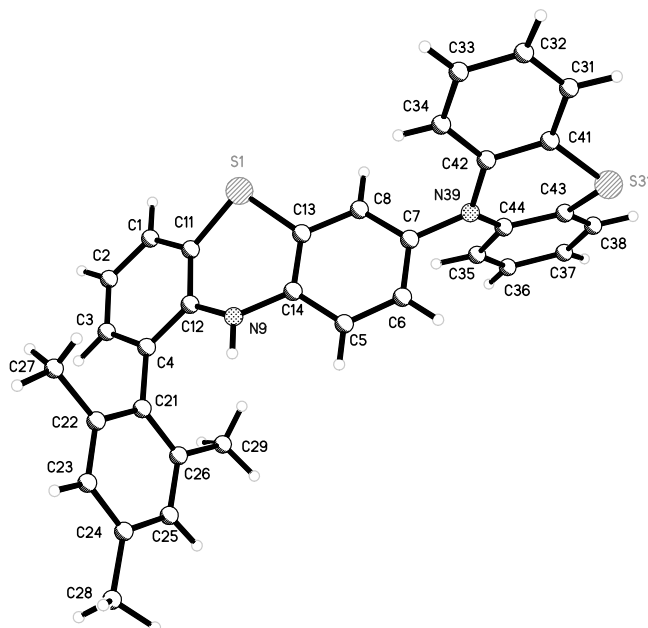
Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> NS	
Molmasse	317.43	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 8.9202(11) Å	α = 90 °
	b = 8.2335(10) Å	β = 95.057(3) °
	c = 22.403(3) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	1639.0(3) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.286 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.196 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.41 x 0.26 x 0.04 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.83 bis 28.34 °	
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11, -10 ≤ k ≤ 10, -29 ≤ l ≤ 29	
Gemessene Reflexe	16459	
Unabhängige Reflexe	4061 (R(int) = 0.0529)	
Beobachtete Reflexe	3447 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.92	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	4061 / 0 / 211	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.33	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.095, wR2 = 0.166	
Max/min Restelektronendichte	0.39 und -0.32 eÅ <sup>-3</sup>	

## 5.2 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 7,16-Dithia-11b,11c-diaza-dibenzo[a,o]-perylene (**95**)



Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	
Molmasse	394.49	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 15.9597(11) Å	α = 90 °
	b = 8.1057(6) Å	β = 98.024(2) °
	c = 13.8457(10) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	1773.6(2) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.477 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.313 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.38 x 0.24 x 0.02 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	2.58 bis 21.50 °	
Indexgrenzen	-16 ≤ h ≤ 16, -8 ≤ k ≤ 8, -14 ≤ l ≤ 14	
Gemessene Reflexe	5217	
Unabhängige Reflexe	1018 (R(int) = 0.0404)	
Beobachtete Reflexe	793 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.89	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	1018 / 0 / 127	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.06	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.032, wR2 = 0.073	
Max/min Restelektronendichte	0.16 und -0.20 eÅ <sup>-3</sup>	

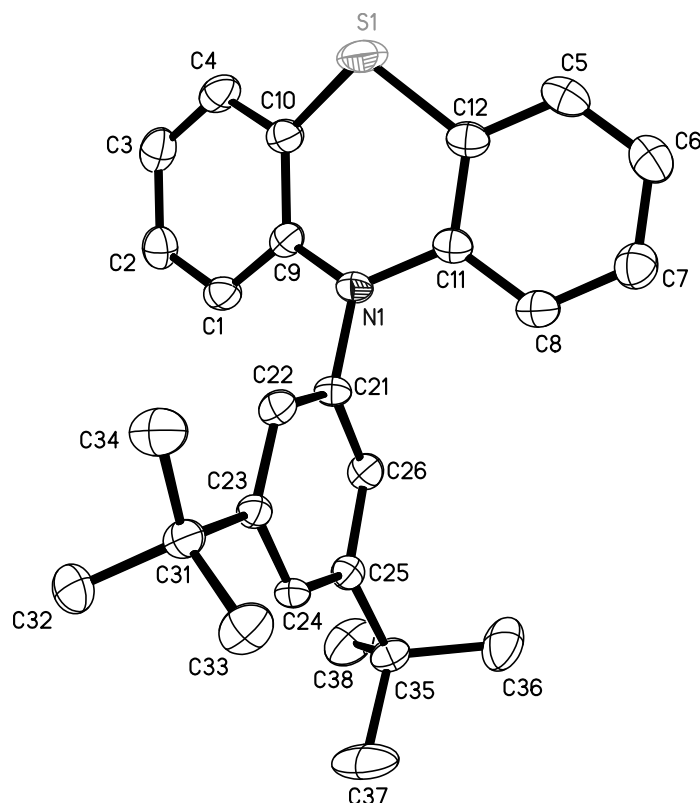
### 5.3 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 9-(2,4,6-Trimethyl-phenyl)-10*H*-[3,10'] biphenothiazinyl (**96**)



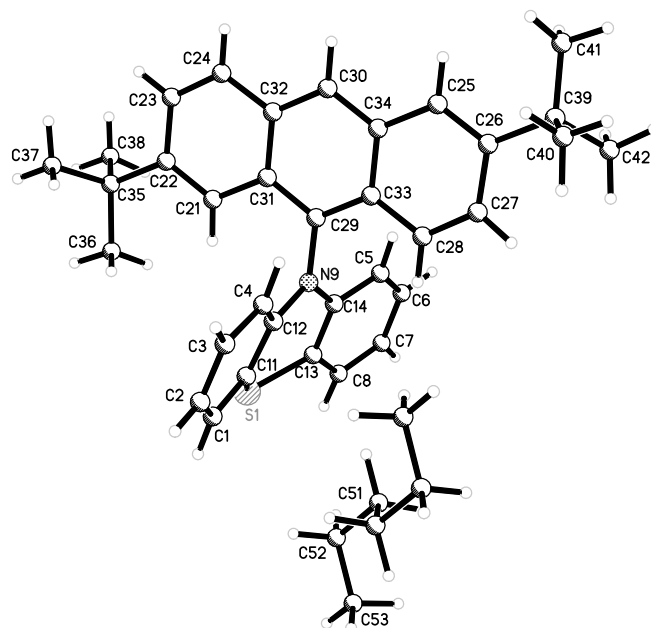
Summenformel	$C_{33}H_{26}N_2S_2$	
Molmasse	514.68	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	trigonal	
Raumgruppe	R-3	
Z	18	
Gitterkonstanten	$a = 33.049(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 33.049(5)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 12.458(4)$ Å	$\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen	$11784(4)$ Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	$1.306$ g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	$0.229$ mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Nadeln	
Kristallgröße	$0.36 \times 0.05 \times 0.05$ mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.23 bis 22.46 °	
Indexgrenzen	$-35 \leq h \leq 35, -35 \leq k \leq 35, -13 \leq l \leq 13$	
Gemessene Reflexe	25858	
Unabhängige Reflexe	3410 (R(int) = 0.0859)	
Beobachtete Reflexe	2554 ( $I > 2\sigma(I)$ )	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.92	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Daten/Restraints/Parameter	3410 / 0 / 438	
Goodness-of-fit nach $F^2$	1.04	
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.043, wR2 = 0.085	
Max/min Restelektronendichte	0.34 und $-0.22$ eÅ <sup>-3</sup>	



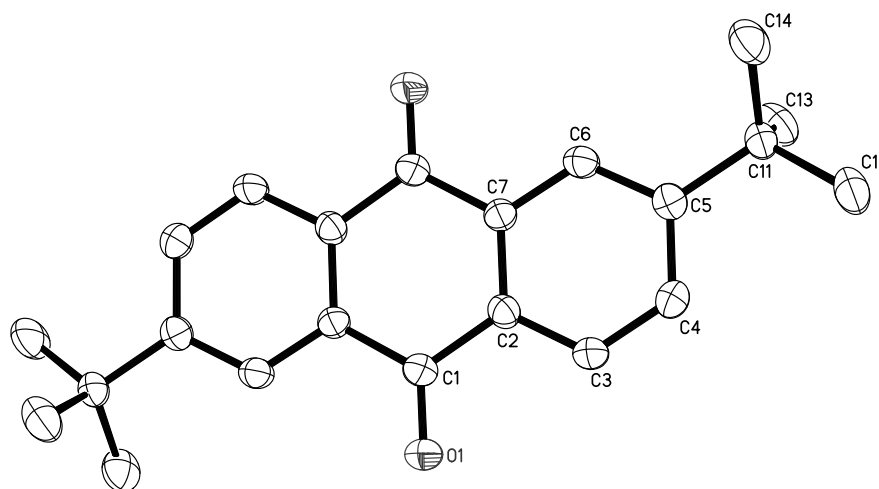
5.4 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 10-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-  
10*H*-phenothiazin (**99**)



Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>29</sub> NS	
Molmasse	387.56	
Temperatur	473(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 10.179(2) Å	$\alpha$ = 69.105(5) °
	b = 11.034(2) Å	$\beta$ = 70.107(5) °
	c = 11.275(2) Å	$\gamma$ = 67.100(4) °
Zellvolumen	1059.5(4) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.215 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.164 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.40 x 0.22 x 0.16 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colorless	
Gemessener Theta-Bereich	2.07 bis 27.47 °	
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -12 ≤ l ≤ 14	
Gemessene Reflexe	7449	
Unabhängige Reflexe	4811 (R(int) = 0.0430)	
Beobachtete Reflexe	2928 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.97 and 0.94	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	4811 / 0 / 259	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.00	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.055, wR2 = 0.112	
Max/min Restelektronendichte	0.24 und -0.30 eÅ <sup>-3</sup>	

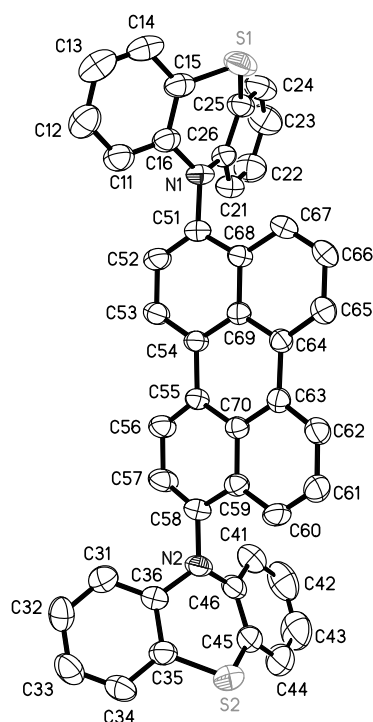
5.5 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 10-[3',8'-Di-*tert*-butyl-anthracenyl]-10*H*-phenothiazin (**101**)


Summenformel	C <sub>37</sub> H <sub>40</sub> NS	
Molmasse	530.76	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 9.091(2) Å	α = 83.976(5) °
	b = 9.227(2) Å	β = 84.600(5) °
	c = 18.537(4) Å	γ = 74.742(5) °
Zellvolumen	1488.3(6) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.184 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.135 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	unregelmäßig	
Kristallgröße	0.16 x 0.11 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	gelb-orange	
Gemessener Theta-Bereich	1.11 bis 22.46 °	
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 9, -19 ≤ l ≤ 19	
Gemessene Reflexe	9661	
Unabhängige Reflexe	3862 (R(int) = 0.048)	
Beobachtete Reflexe	2871 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.98	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	3862 / 0 / 512	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.10	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.056, wR2 = 0.109	
Max/min Restelektronendichte	0.22 und -0.27 eÅ <sup>-3</sup>	

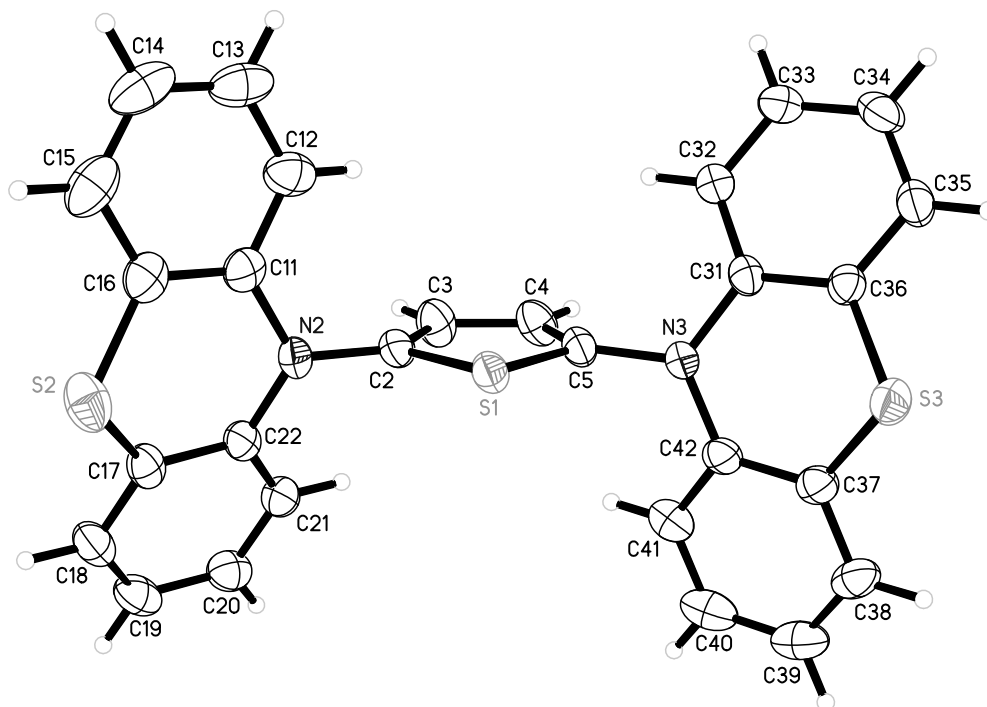
5.6 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2,6-Di-*tert*-butylanthracen-9,10-(4*aH*,9*aH*)-dion (**102**)


Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	
Molmasse	320.41	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	1	
Gitterkonstanten	a = 6.1109(5) Å	$\alpha = 107.220(2)^\circ$
	b = 8.1002(7) Å	$\beta = 104.065(2)^\circ$
	c = 9.9882(8) Å	$\gamma = 102.182(2)^\circ$
Zellvolumen	436.21(6) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.220 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.076 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.41 x 0.12 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	paleyellow	
Gemessener Theta-Bereich	2.26 bis 27.50 °	
Indexgrenzen	-7 ≤ h ≤ 7, -10 ≤ k ≤ 10, -12 ≤ l ≤ 12	
Gemessene Reflexe	4580	
Unabhängige Reflexe	1986 (R(int) = 0.0549)	
Beobachtete Reflexe	1088 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	None	
Max/min Transmission	1.00 and 0.97	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	1986 / 0 / 113	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0.88	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.044, wR2 = 0.091	
Extinktionskoeffizient	0.062(10)	
Max/min Restelektronendichte	0.25 und -0.15 eÅ <sup>-3</sup>	

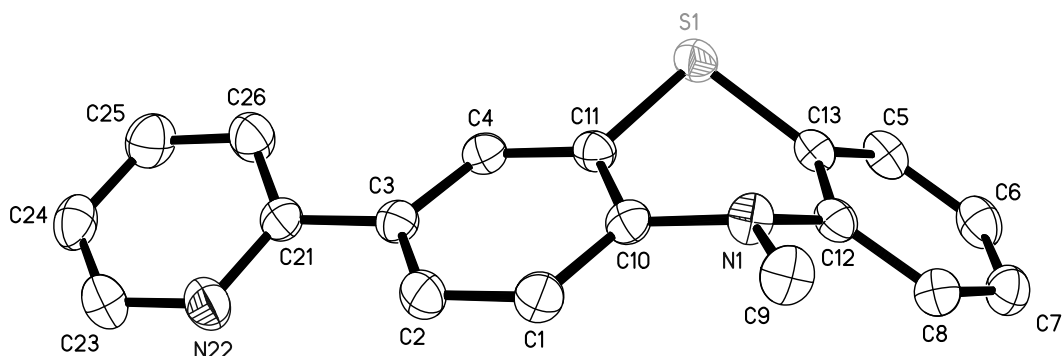
## 5.7 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3,10-Di(10*H*-phenothiazin-10-yl)perylene (107)



Summenformel	$C_{44}H_{26}N_2O_{0.11}S_2$	
Molmasse	648.59	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Z	4	
Gitterkonstanten	$a = 11.4133(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 8.0845(2)$ Å	$\beta = 94.811(1)^\circ$
	$c = 34.0102(6)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$3127.09(11)$ Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	$1.378$ g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	$0.208$ mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	$0.14 \times 0.14 \times 0.13$ mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	orange	
Gemessener Theta-Bereich	1.20 bis $24.09^\circ$	
Indexgrenzen	$-13 \leq h \leq 13, -9 \leq k \leq 9, -39 \leq l \leq 39$	
Gemessene Reflexe	23712	
Unabhängige Reflexe	4960 ( $R(\text{int}) = 0.0547$ )	
Beobachtete Reflexe	3198 ( $I > 2\sigma(I)$ )	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.97 and 0.97	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Daten/Restraints/Parameter	4960 / 0 / 440	
Goodness-of-fit an $F^2$	1.07	
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.045, wR2 = 0.105$	
Max/min Restelektronendichte	$0.19$ und $-0.33$ eÅ <sup>-3</sup>	

5.8 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2,5-Di(10*H*-phenothiazin-10-yl)thiophen  
 (120)


Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	
Molmasse	478.62	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 8.3982(15) Å	$\alpha$ = 83.601(5) °
	b = 8.7381(16) Å	$\beta$ = 87.923(4) °
	c = 17.245(3) Å	$\gamma$ = 62.354(4) °
Zellvolumen	1113.9(3) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.427 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.353 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.16 x 0.15 x 0.04 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	2.38 bis 28.32 °	
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -22 ≤ l ≤ 22	
Gemessene Reflexe	11772	
Unabhängige Reflexe	5501 (R(int) = 0.0474)	
Beobachtete Reflexe	4126 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.95	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	5501 / 0 / 298	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.13	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.071, wR2 = 0.138	
Max/min Restelektronendichte	0.42 und -0.32 eÅ <sup>-3</sup>	

5.9 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 10-Methyl-3-(pyridin-2-yl)-10H-phenothiazin (**123**)


Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S	
Molmasse	290.37	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 11.2455(1) Å	α = 90 °
	b = 5.7014(1) Å	β = 96.489(1) °
	c = 21.9446(3) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	1397.97(3) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.380 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.225 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.70 x 0.18 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	colorless	
Gemessener Theta-Bereich	1.87 bis 27.48 °	
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 14, -7 ≤ k ≤ 7, -28 ≤ l ≤ 28	
Gemessene Reflexe	13543	
Unabhängige Reflexe	3217 (R(int) = 0.0274)	
Beobachtete Reflexe	2808 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 and 0.86	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	3217 / 0 / 191	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.05	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.033, wR2 = 0.087	
Max/min Restelektronendichte	0.27 und -0.26 eÅ <sup>-3</sup>	

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] G. E. Moore, *Electronics* **1965**, *38*, 114-117.
- [2] R. L. Corral, C. B. Gorman, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4556-4579; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 4378-4400.
- [3] A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277-283.
- [4] C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, *408*, 541-548.
- [5] B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8267-8310.
- [6] M. D. Ward, *Chem. Ind. (London)* **1996**, 568-573.
- [7] L. A. Bumm, *Science* **1996**, *271*, 1705-1707.
- [8] M. A. Schneeweis, D. M. Kolb, *Chem. Unser. Zeit* **2000**, *34*, 72-83.
- [9] a) M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, *Science* **1997**, *278*, 252-254. b) M. A. Reed, C. Zhou, M. R. Deshpande, C. J. Muller, T. P. Burgin, L. Jones II, J. M. Tour, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1998**, *852*, 133-144.
- [10] a) J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. B. Weber, M. Mayor, H. v. Löhneysen, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88* (7), 176804/1 - 176804/4. b) H. B. Weber, J. Reichert, F. Wiegand, R. Ochs, D. Beckmann, M. Mayor, R. Ahlrichs, H. v. Löhneysen, *Chem. Phys.* **2002**, *281*, 113-125.
- [11] M. D. Ward *Chem. Ind. (London)* **1997**, 640-645.
- [12] B. L. Feringa, N. P. M. Huck, A. M. Schooovaars, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 681-684.
- [13] A. H. Flood, J. F. Stoddart, D. W. Steuerman, J. R. Heath, *Science* **2004**, *306*, 2055-2056.
- [14] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3290-3328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216-3251.
- [15] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 988-992.
- [16] a) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710-712. b) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834-10843.
- [17] a) N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, *Nature* **2003**, *421*, 350-353. b) N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, T. Taguchi, M. Matsukata, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3385-3394.

- [18] a) L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 2749-2754. b) V. Antochshuk, M. Jaroniec, *Chem. Commun.* **2002**, 258-259. c) V. Antochshuk, O. Olkhovyk, M. Jaroniec, I.-S. Park, R. Ryoo, *Langmuir* **2003**, *19*, 3031-3034. d) O. Olkhovyk, V. Antochshuk, M. Jaroniec, *Colloids Surf. A* **2004**, *236*, 69-72. e) K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2003**, *256*, 213-218. f) T. Kang, Y. Park, K. Choi, J. S. Lee, J. Yi, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1043-1050. g) T. Kang, Y. Park, J. Yi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 1478-1484.
- [19] H. Yoshitake, T. Yokoi, T. Tatsumi, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4603-4610.
- [20] G. Rodriguez-Lopez, M. D. Marcos, R. Martinez-Manez, F. Sancenon, J. Soto, L. A. Villaescusa, D. Beltran, P. Amoros, *Chem. Commun.* **2004**, 2198-2199.
- [21] K. Y. Ho, G. McKay, K. L. Yeung, *Langmuir* **2003**, *19*, 3019-3024.
- [22] C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, *408*, 541-548.
- [23] a) C. S. Krämer, *Dissertation* **2003**, Universität Heidelberg. b) M. Sailer, *Dissertation* **2006**, Universität Heidelberg. c) K. Memminger, *Dissertation* **2007**, Universität Heidelberg. d) N. Bucci, *Dissertation* **2006**, Universität Heidelberg.
- [24] C. Bodea, I. Silberg, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1968**, *9*, 321-460.
- [25] F. Mietzsch, *Angew. Chem.* **1954**, *66*, 363-371.
- [26] T. Uchida, M. Ito, K. Kozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 577-582.
- [27] J. J. H. McDowell, *Acta Cryst.* **1976**, *B32*, 5-10.
- [28] a) E. A. Weiss, M. J. Tauber, R. F. Kelley, M. J. Ahrens, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11842-11850. b) E. A. Weiss, M. J. Ahrens, L. E. Sinks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9510-9511.
- [29] C. S. Krämer, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8619-8624.
- [30] X. Kong, A. P. Kulkarni, A. A. Jenehe, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8992-8999.
- [31] G. Karreman, I. Isenberg, A. Szent-Györgyi, *Science* **1959**, *130*, 1191-1192.
- [32] a) W. Höldrich, M. Hesse, F. Naumann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 232-251; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 226-245. b) J. M. Thomas, *Progr. Inorg. Chem.* **1987**, *35*, 1-49. c) L. Puppe, *Chem. unserer Zeit* **1986**, *20*, 117-127. d) K. Seff, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 121-128. e) N. Wiberg, *Holleman Wiberg – Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **1995**, *101 Aufl.*, 939-941, Walter de Gruyter, Berlin, New York.
- [33] P. Cool, E. F. Vansant, O. Collart, in *Inorganic Chemistry in Focus II*, G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann (Hrsg.), **2005**, 319-344, Wiley-VCH, Weinheim.



- [34] a) A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. I. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* **1993**, *261*, 1299-1303. b) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature*, **1994**, *368*, 317-321. c) Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, G. D. Stucky, *Science*, **1995**, *268*, 1324-1327. d) G. D. Stucky, A. Monier, F. Schüth, Q. Huo, D. I. Margolese, D. Kumar, M. Krishnamurty, P. M. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *240*, 187-200. e) S. H. Tolbert, C. C. Landry, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, P. Norby, J. C. Hanson, A. Monnier, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2247-2256.
- [35] D. C. Calabro, E. W. Valyocsik, F. X. Ryan, *Micropor. Mater.* **1996**, *7*, 243-259.
- [36] S. H. Tolbert, C. C. Landry, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, P. Norby, J. C. Hanson, A. Monnier, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2247-2256.
- [37] R. Simonutti, A. Comotti, S. Bracco, P. Sozzani, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 771-777.
- [38] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties* **1979**, Wiley, New York.
- [39] P. Mariani, V. Luzatti, H. Delacroix, *J. Mol. Biol.* **1988**, *204*, 165-189.
- [40] S. M. Gruner, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7562-7570.
- [41] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834-10843.
- [42] G. D. Stucky, D. Zhao, P. Yang, W. Lukens, N. Melosh, B. F. Chmelka, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *117*, 1-12.
- [43] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309-319.
- [44] a) G. Wedler, *Adsorption - Einführung in Physisorption und Chemisorption* **1970**, Verlag Chemie, Weinheim. b) G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie* **1987**, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim.
- [45] Z. Zhou, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [46] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers* **1994**, Teubner Studienbücher, Stuttgart.
- [47] a) D. A. Loy, K. J. Shea, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1431-1442. b) K. J. Shea, D. A. Loy, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3306-3319.
- [48] a) S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611-9614. b) B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem.*

- Mater.* **1999**, *11*, 3302-3308. c) T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, *402*, 867-871.
- [49] H. Furukawa, T. Watanabe, K. Kuroda, *Chem. Commun.* **2001**, 2002-2003.
- [50] D. J. Macquarrie, R. Maggi, A. Mazzacani, G. Sartori, R. Sartorio, *Appl. Catal. A* **2003**, *246*, 183-188.
- [51] a) I. Motorina, C. M. Crudden, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2325-2328. b) H. M. Lee, S.-W. Kim, T. Hyeon, B. M. Kim, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 1537-1541.
- [52] M. Jia, A. Seifert, M. Berger, H. Giegengack, S. Schulze, W. R. Thiel, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 877-882.
- [53] A. Corma, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias, A. Monge, S. Pérez-Ferreras, F. Sánchez, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1899-1907.
- [54] M. Ganschow, M. Wark, D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 167-170; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 161-163.
- [55] N. Liu, Z. Chen, D. R. Dunphy, Y.-B. Jiang, R. A. Assink, C. J. Brinker, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1773-1776; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1731-1734.
- [56] R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, C. Thieuleux, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 159-166.
- [57] a) R. Marschall, I. Bannat, J. Caro, M. Wark, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2007**, *99*, 190-196. b) R. Marschall, J. Rathouský, M. Wark, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6401-6407.
- [58] M. Vallet-Regi, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5934-5943.
- [59] I. Izquierdo-Barba, L. Ruiz-Gonzalez, J. C. Doadrio, J. M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 983-989.
- [60] a) J. Anthony, C. Boudon, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 794-798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 763-766. b) A. M. Boldi, J. Anthony, v. Gramlich, C. B. Knobler, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 779-796.
- [61] T. Bartik, B. Bartik, M. Brady, M. Dembinski, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 467-469; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 414-417.
- [62] J. Krömer, I. Rios-Carreras, G. Fuhrmann, C. Musch, M. Wunderlin, T. Debaerdemaeker, E. Mena-Osterlitz, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 335-339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *37*, 332-338.
- [63] P. Lainé, V. Marvaud, A. Gourdon, J.-P. Launay, R. Argazzi, C.-A. Bignozzi, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 711-714.

- [64] L. F. Joulie, E. Schatz, M. D. Ward, F. Weber, L. J. Yellowless, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 799-804.
- [65] J. M. Tour, L. Jones II, D. L. Pearson, J. J. S. Lamba, T. P. Burgin, G. M. Whitesides, D. L. Allara, A. N. Parikh, S. V. Atre, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9529-9534.
- [66] D. Dulic, S. J. van der Molen, T. Kudernac, H. T. Jonkman, J. J. D. de Jong, T. N. Bowden, J. van Esch, B. L. Feringa, B. J. van Wees, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 207402 1-4.
- [67] J. M. Tour, A. M. Rawlett, M. Kozaki, Y. Yao, R. C. Jagessar, S. M. Dirk, D. W. Price, M. A. Reed, C. Zhou, J. Chen, W. Wang, I. Campbell, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5118-5134.
- [68] H. G. Tompkins, W. A. Mc Gahan, *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectivity, A User's Guide*, **1999**, John Wiley & Sons, Inc.
- [69] V. A. Gilchrist, J. R. Lu, J. L. Keddie, E. Staples, P. Garrett, *Langmuir* **2000**, *16*, 740-748.
- [70] a) J. Heinze, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1327-1349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1268-1288. b) J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 831-848. c) B. Speiser, *Chemie Unserer Zeit* **1981**, *1*, 21-26. d) C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, **2003**, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim New York Chichester Brisbane Singapore Toronto. e) A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods –Fundamentals and Applications*, **2001**, John Wiley & Sons, New York Chichester Weinheim Brisbane Singapore Toronto.
- [71] *CONDESIM 2000*, PerkinElmer Instruments, **1999**, Version 1.00.
- [72] F. Mietzsch, *Angew. Chem.* **1954**, *66*, 363-371.
- [73] J. D. Bell, J. F. Blount, O. V. Briscoe, H. C. Freeman, *Chem. Commun.* **1968**, 1656-1657.
- [74] S. S. C. Chu, D. van d. Helm, *Acta Cryst.* **1977**, *B33*, 873-876.
- [75] S. S. C. Chu, D. van d. Helm, *Acta Cryst.* **1974**, *B30*, 2489-2490.
- [76] C. L. Klein, J. M. Conrad III, S. A. Morris, *Acta Cryst.* **1985**, *C41*, 1202-1204.
- [77] S. S. C. Chu, D. van d. Helm, *Acta Cryst.* **1975**, *B31*, 1179-1183.
- [78] S. S. C. Chu, H. T. Yang, *Acta Cryst.* **1977**, *B33*, 1892-1896.
- [79] P. Marsau, *Acta Cryst.* **1971**, *B27*, 42-51.
- [80] M. V. Jonavic, E. R. Biehl, P. d. Meester, *J. Heterocyclic Chem.* **1984**, *21*, 1589.

- [81] C. P. Brock, P. J. DeLaLuz, M. Golinski, M. A. Lloyd, T. C. Vanaman, D. S. Watt, *Acta Cryst.* **1996**, *B52*, 713-719.
- [82] S. S. C. Chu, H. T. Yang, D. van d. Helm, *Acta Cryst.* **1976**, *B32*, 2567-2570.
- [83] D. W. Phelps, A. W. Cordes, *Acta Cryst.* **1974**, *B30*, 2812-2816.
- [84] M. V. Jonavic, E. R. Biehl, *J. Heterocyclic Chem.* **1987**, *24*, 51-53.
- [85] D. Pan, D. L. Phillips, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4737-4743.
- [86] J. P. Billon, *Bull. Soc. Chim. France* **1960**, 1784-1785.
- [87] D. Clarke, B. C. Gilbert, P. Hanson, M. C. Kirk, *J. Chem. Soc. (Perkin 1)* **1978**, *2*, 1103-1110.
- [88] R. Hester, K. P. J. Williams, *J. Chem. Soc. (Perkin 2)* **1981**, 852-858.
- [89] G. Cauquis, A. Deronzier, J.-L. Lepage, D. Serve, *Bull. Soc. Chim. France* **1976**, 295-302.
- [90] L. Yang, J.-K. Feng, A.-M. Ren, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5987-5996.
- [91] G. P. Brown, S. Aftergut, *Nature* **1962**, *193*, 361-362.
- [92] M. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1962**, *35*, 609-1611.
- [93] D. R. Kearns, M. Calvin, *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 2026-2030.
- [94] C. Garcia, R. Oyola, L. E. Pinero, R. Arce, J. Silva, V. Sánchez, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3360-3371.
- [95] L. N. Domelsmith, L. L. Munchausen, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6506-6511.
- [96] A. Bernthsen, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1883**, *13*, 2896-2904.
- [97] S. P. Massie, P. K. Kadab, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 347-348.
- [98] D. Villemin, X. Vlieghe, *Sulfur Lett.* **1998**, *21*, 191-198.
- [99] S. V. Filip, I. A. Silberg, E. Surducun, M. Vlassa, V. Surducun, *Synth. Comm.* **1998**, *28*, 337-345.
- [100] M. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1959**, *32*, 294-296.
- [101] I. A. Silberg, G. Cormos, D. C. Oniciu, *Adv. Heterocycl. Chem.* **2006**, *90*, 205-234.
- [102] a) B. F. Hrutford, F. Sowinski, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2021-2022. b) J. F. Bunnett, R. E. Zahrez, *Chem. Rev.* **1951**, *49*, 273-411. c) F. Galbraith, S. Smiles, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1234-1238.
- [103] J. J. Li, *Name Reactions* **2006**, 3. Aufl., Springer, Heidelberg.
- [104] a) R. R. Gupta, V. Saraswat, A. Gupta, M. Jain, V. Gupta, *J. Heterocycl. Chem.* **1992**, *29*, 1703-1707. b) M. Y. Hamadi, R. Gupta, R. R. Gupta, *Heterocycl. Comm.* **1998**, *4*,

- 277-280. c) M. Jain, R. R. Gupta, *Heterocycl. Chem.* **1995**, *1*, 95-100. d) T. J. Zimmermann *Dissertation* **2002**, LMU München.
- [105] a) J. I. G. Cadogan, P. K. K. Lim, *Chem. Comm.* **1971**, 1431-1432. b) J. I. G. Cadogan, R. K. Mackie, M. J. Todd, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1966**, *15*, 491-492.
- [106] T. Dahl, C. W. Tornøe, B. Bang-Andersen, P. Nielsen, M. Jørgensen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1750-1752; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1726-1728.
- [107] a) P. Guttman, P. Ehrlich, *Chem. Zentr.* **1892**, *1*, 221. b) P. Guttman, P. Ehrlich, *Berlin. klin. Wochschr.* **1891**, *28*, 593.
- [108] S. P. Massie, *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 797-833.
- [109] F. Mietzsch, *Angew. Chem.* **1954**, *66*, 363-371.
- [110] B. N. Halpern, G. Erring, P. Dews, *Compt. Rend. Soc. Biol.* **1946**, *140*, 363.
- [111] G. M. Findlay, *Recent Advances in Chemotherapy*, **1950**, 3. Aufl., Vol. I, The Blakiston Company, Philadelphia.
- [112] B. L. Freedlander, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.* **1944**, *67*, 106.
- [113] a) C. M. Murphy, H. Rainer, N. L. Smith, *Anal. Chem.* **1950**, *42*, 2479. b) C. M. Murphy, C. E. Sanders, *Petroleum Refiner* **1947**, *26*, 479.
- [114] a) E. Nishiwaki, H. Nakagawa, M. Takasaki, T. Matsumoto, H. Sakurai, M. Shibuya, *Heterocycles* **1990**, *31*, 1763-1767. b) J. Decuyper, J. Piette, M. Lopez, M. P. Merville, A. Vorst, *Biochem. Pharmacol.* **1984**, *33*, 4025-4031. c) A. G. Motten, G. R. Buettner, C. F. Chignell, *Photochem. Photobiol.* **1985**, *42*, 9-15. d) H. Fujita, I. Matsuo, *Chem. Biol. Interact.* **1988**, *66*, 27-36.
- [115] a) I. S. Forrest, F. M. Forrest, M. Berger, *Biochim. Biophys. Acta* **1958**, *29*, 441-442. b) Y. Iida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 663-667. c) J.-C. Moutet, G. Reverdy, *Nouv. J. Chim.* **1983**, *7*, 105-113.
- [116] Z. Du, K. E. Lind, T. L. James, *Chem. Bio.* **2002**, *9*, 707-712.
- [117] K. E. Lind, Z. Du, K. Fujinaga, B. M. Peterlin, T. L. James, *Chem. Bio.* **2002**, *9*, 185-193.
- [118] C. Buhrmester, L. Moshurchak, R. L. Wang, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A288-A294.
- [119] A. P. Kulkarni, P.-T. Wu, T. W. Kwon, S. A. Jenekhe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19584-19594.
- [120] D.-H. Hwang, S.-K. Kim, M.-J. Park, J.-H. Lee, B.-W. Koo, I.-N. Kang, S.-H. Kim, T. Zyung, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1298-1303.

- [121] X.-H. Zhang, S.-H. Choi, D. H. Choi, K.-H. Ahn, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 5273-5276.
- [122] D. W. Cho, M. Fujitsuka, A. Sugimoto, U. C. Yoon, P. S. Mariano, T. Majima, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11062-11068.
- [123] B. König, M. Pelka, H. Zieg, T. Ritter, H. Bouas-Laurent, R. Bonneau, J. P. Desvergne, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1681-1687.
- [124] S. Fanni, T. E. Keyes, S. Campagna, J. G. Vos, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5933-5935.
- [125] C. Wagner, H.-A. Wagenknecht, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1871-1876.
- [126] C. Petry, M. Lang, H. A. Staab, H. Bauer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1791-1795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1711-1714.
- [127] S. Sasaki, F. Murakami, M. Yoshifuji, *Organometallics* **2006**, *25*, 140-147.
- [128] D. Sun, S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1388-1401.
- [129] T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6563-6566.
- [130] C. S. Krämer, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *18*, 3534-3548.
- [131] M. Sailer, M. Nonnenmacher, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 423-435.
- [132] a) N. Bucci, T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8329-8332. b) N. Bucci, T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8323-8327.
- [133] M. Hauck, J. Schönhaber, A. J. Zuccherro, K. I. Hardcastle, T. J. J. Müller, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6714-6725.
- [134] K. Memminger, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2797-2800.
- [135] A. S. Manoso, C. Ahn, A. Soheili, C. J. Handy, R. Correia, W. M. Seganish, P. DeShong, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8305-8314.
- [136] B. Schetter, B. Speiser, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1472-1480.
- [137] A. Bianco, F. Gasparrani, M. Maggini, D. Misiti, A. Polese, M. Prato, G. Scorrano, C. Toniolo, C. Villani, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7550-7554.
- [138] B. P. Pichon, M. W. Chiman, C. Bied, J. J. E. Moreau, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1126-1130.
- [139] A. Carmona, A. Corma, M. Iglesias, A. San José, F. Sánchez, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *492*, 11-21.
- [140] X. Elias, R. Pleixats, M. W. Chi Man, J. J. E. Moreau, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 751-762.

- [141] T. Kornek, Patentveröffentlichung **DE 10 2004 028 321 B3**, 03.11.2005; eingereicht am 11.06.2004.
- [142] S. Kim, H. E. Pudavar, P. N. Prasad, *Chem. Comm.* **2006**, 2071-2073.
- [143] L. Yong, K. Kirleis, H. Butenschön, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 833-836.
- [144] Y. Maegawa, Y. Goto, S. Inagaki, T. Shimada, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6957-6960.
- [145] M. Ortega-Munoz, J. Lopez-Jaramillo, F. Hernandez-Mateo, F. Santoyo-Gonzalez, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2410-2420.
- [146] S. Brenna, T. Posset, J. Furrer, J. Blümel, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2880-2888.
- [147] a) G. P. Ellis, T. M. Romney-Alexander, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 779-794. b) M. Sundermeier, A. Zapf, M. Beller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3513-3526.
- [148] T. Schareina, A. Zapf, M. Beller, *Chem. Comm.* **2004**, 1388-1389.
- [149] a) L.-H. Li, Z.-L. Pan, X.-H. Duan, Y.-M. Liang, *Synlett*, **2006**, 2094-2098. b) S. A. Weisman, D. Zewge, C. Chen, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1508-1510.
- [150] a) J. W. Ciszek, J. M. Tour, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2801-2803. b) A. A. Dameron, J. W. Ciszek, J. M. Tour, P. S. Weiss, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16761-16767.
- [151] Y. Zhu, N. Gergel, N. Majumdar, L. R. Harriott, J. C. Bean, L. Pu, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 355-358.
- [152] a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483. b) N. Miyaura in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* A. de Meijere, F. Diederich (Hrsg.) **2004**, Wiley-VCH, Weinheim, 41-124.
- [153] a) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147-168. b) S. R. Chemler, D. Trauner, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4676-4701; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 4544-4568.
- [154] J. P. Genet, M. Savignac, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 305-317.
- [155] U. Lauter, W. H. Meyer, G. Wegner, *Macromol.* **1997**, *30*, 2092-2101.
- [156] K. Matos, J. A. Soderquist, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 461-470.
- [157] P. A. Grieco, T. Takigawa, S. L. Bongers, H. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7588-7590.
- [158] S. Gronowitz, D. Peters, *Heterocycles* **1990**, *30*, 645-658.
- [159] M. H. Todd, S. Balasubramanian, C. Abell, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6781-6784.
- [160] C. Coudret, *Synth. Comm.* **1996**, *26*, 3534-3547.

- [161] a) F. Ullmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 2382-2384. b) F. Ullmann, P. Ochsner, *Annalen* **1911**, *81*, 1. c) J. Hassan, M. Sevignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359-1469. d) J. Lindsey, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1433-1441.
- [162] a) A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1456-1459; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1348-1350. b) J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3609-3612.
- [163] T. Okamoto, M. Kuratsu, M. Kozaki, K. Hirotsu, A. Ichimura, T. Matsushita, K. Okada, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3493-3496.
- [164] Literaturübersichten: a) J. F. Hartwig in *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*; E. Negishi (Hrsg.), **2002**, Wiley-Interscience: New York, 1051-1096. b) A. R. Muci, S. L. Buchwald, *Top. Curr. Chem.* **2002**, *219*, 131-209. c) L. Jiang, S. L. Buchwald, in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, A. De Meijere, F. Diederich (Hrsg.) 2004, Wiley-VCH: New York, 699-760. d) J.-P. Corbet, G. Mignani, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2651-2710.
- [165] a) J.-F. Marcoux, S. Doye, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10539-10540. b) A. Kiyomori, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2657-2660. c) A. Klapars, J. Antilla, X. Huang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7727-7729. d) R. A. Altman, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2779-2782. e) R. A. Altman, E. D. Koval, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6190-6199.
- [166] a) C. S. Krämer, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Tetrahedron. Lett.* **2001**, *42*, 8619-8624. b) C. S. Krämer, T. J. Zimmermann, M. Sailer, T. J. J. Müller, *Synthesis* **2002**, 1163-1170.
- [167] a) E. Negishi, T. Yoshida, A. Abramovitch, G. Lew, R. M. Williams, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 343-356. b) G. A. Molander, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3106-3108. c) S. Hara, Y. Satoh, H. Ishiguro, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 735-738.
- [168] *Gaussian 03 (Revision C.03)*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H.



- Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT, **2004**.
- [169] J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* **1996**, 2. Aufl., *Gaussian, Inc.*, Wallingford.
- [170] a) H. H. Mantsch, J. Dehler, *Cand. J. Chem.* **1969**, *47*, 3173-3178. b) J. E. Bloor, B. R. Gilson, R. J. Haas, C. L. Zirkle, *J. Med. Chem.* **1970**, *13*, 922-925.
- [171] E. F. Godefroi, E. L. Wittle, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 1163-1168.
- [172] T. Wakamatsu, H. Inaki, A. Ogawa, M. Watanabe, Y. Ban, *Heterocycles* **1980**, *14*, 1437-1440.
- [173] W. Rettig, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 969-986; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 971-988.
- [174] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* **2002**, 6. Aufl., Thieme, Stuttgart, New York.
- [175] a) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2708-2711; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596-2599. b) C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057-3064. c) V. O. Rodionov, V. V. Fokin, M. G. Finn, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2250-2255; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2210-2215. d) M. V. Gil, M. J. Arévalo, O. López, *Synthesis* **2007**, *11*, 1589-1620.
- [176] Z. Zhou, A. W. Franz, M. Hartmann, A. Seifert, T. J. J. Müller, W. R. Thiel, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4986-4992.
- [177] a) W. Hammond, E. Prouzet, S. D. Mahanti, T. J. Pinnavaia, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 19-25. b) B. Marler, U. Oberhagemann, S. Voltmann, H. Gies, *Microporous Mater.* **1996**, *6*, 375-383.
- [178] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity* **1982**, 2. ed., Academic Press, London.

- [179] a) X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6525-6531. b) X. S. Zhao, G. Q. Lu, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1556-1561.
- [180] a) B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3302-3308. b) S. Ek, E. I. Iiskola, L. Niinisto, J. Vaittinen, T. T. Pakkanen, A. Root, *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108*, 11454-11463.
- [181] P. Ferreira, I. S. Gonçalves, F. E. Kühn, A. D. Lopes, M. A. Martins, M. Pillinger, A. Pina, J. Rocha, C. C. Romão, A. M. Santos, T. M. Santos, A. A. Valente, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2263-2270.
- [182] a) R. M. Krishna, A. M. Prakash, V. Kurshev, L. Kevan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4119-4124. b) T. Y. Wu, Y. Chen, *J. Polymer Sci. A – Polymer Chem.* **2004**, *42*, 1272-1284.
- [183] a) H. J. Shine in *Organic Free Radicals*; W. A. Pryor (Hrsg.) **1978**, American Chemical Society, Washington, DC. b) E. Bosch, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1995**, 1057-1064.
- [184] a) H. Fischer, K.-H. Helwege, *Magnetic Properties of Free Radicals* **1977**, Springer, Berlin. b) N. J. Turro, I. V. Khudyakov, H. van Willigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12273-12280.
- [185] G. Grassi, M. Tyblewski, A. Bauder, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1876-1878.
- [186] G. Albert *Diplomarbeit* **1996**, Universität Heidelberg.
- [187] a) H. G. Tompkins, W. A. McGahan, “*Spectroscopic Ellipsometry and Reflectivity, A User’s Guide*” **1999**, John Wiley & Sons, Inc. b) V. A. Gilchrist, J. R. Lu, J. L. Keddie, E. Staples, P. Garrett, *Langmuir* **2000**, *16*, 740-748.
- [188] J. Kang, A. Ulman, S. Liao, R. Jordan, G. Yang, G. Liu, *Langmuir* **2001**, *17*, 95-106.
- [189] S. Stoycheva, M. Himmelhaus, J. Fick, A. Kornikov, M. Grunze, A. Ulman, *Langmuir* **2006**, *22*, 4170-4178.
- [190] T. Y. B. Leung, P. Schwartz, G. Scoles, F. Schreiber, A. Ulman, *Surf. Sci.* **2000**, *458*, 34-52.
- [191] S. Frey, V. Stadler, K. Heister, W. Eck, M. Zharnikov, M. Grunze, *Langmuir.* **2001**, *17*, 2408-2415.
- [192] M. V. Diudea, I. A. Silberg, *J. Prakt. Chem.* **1982**, *324*, 769-776.
- [193] G. A. Russell, F. A. Neugebauer, *Organic Magnetic Resonance* **1969**, *1*, 125-137.
- [194] K. Shiraishi, A. Rajca, M. Pink, S. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9312-9313.
- [195] W. Wu, A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2003**, 1044-1045.

- [196] V. Sridharan, M. A. Martin, J. C. Menedez, *Synlett* **2006**, 2375-2378.
- [197] Verbindung **102** kann auch nur eine Oxidation von 2,6-Di-*tert*-butylanthracen mit CAN wie berichtet wurde von: U. Müller, V. Enkelmann, M. Adam, K. Müllen, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1217-1225.
- [198] S.-K. Kim, C.-J. Lee, I.-N. Kang, J.-W. Park, J.-H. Lee, K.-S. Kim, C.-K. Choi, S.-D. Lee, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2007**, *462*, 135-142.
- [199] J. Daub, R. Engl, J. Kurzawa, S. E. Miller, S. Schneider, A. Stockmann, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5655-5665.
- [200] a) H. Du, R. A. Fuh, J. Li, A. Corkan, J. S. Lindsey, *Photochem. Photobiol.* **1998**, *68*, 141-142. b) T. V. Magdesieva, I. I. Kukhareva, E. N. Shaposhnikova, G. A. Artamkina, I. P. Beletskaya, K. P. Butin, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *526*, 51-58.
- [201] a) S. Fukuzumi, K. Ohkubo, H. Imahori, D. M. Guldi, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1585-1593. b) R. L. Donkers, F. Maran, D. D. M. Wayner, M. S. Workentin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7239-7248. c) M. Dietrich, J. Heinze, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5142-5145.
- [202] J. Dey, I. M. Warner, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4872-4878.
- [203] J. Catalan, C. Diaz, V. Lopez, P. Perez, R. M. Claramunt, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18392-18398.
- [204] E. Hasegawa, S. Takizawa, T. Seida, A. Yamaguchi, N. Yamaguchi, N. Chiba, T. Takahashi, H. Ikeda, K. Akiyama, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 6581-6588.
- [205] S. S. C. Chu, D. Van der Helm, *Acta Crystallogr.* **1974**, *B30*, 2489-2490.
- [206] H. Li, P. Dupre, W. Kong, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *273*, 272-278.
- [207] a) M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1968**, *10*, 247-422. b) A. W. Bott, *Current Separations* **1997**, 23-26. c) M. E. Stoll, S. R. Lovelace, W. E. Geiger, H. Schimanke, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9343-9351.
- [208] P. D. Enlow, C. Woods, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1273-1274.
- [209] B. Valeur, *Molecular Fluorescence* **2002**, 84-89, Wiley-VCH, Weinheim.
- [210] a) F. Elbe, J. Keck, A. P. Fluegge, H. E. A. Kramer, P. Fischer, P. Hayoz, D. Leppard, G. Rytz, W. Kaim, M. Ketterle, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 8296-8306. b) K. G. Karthikeyan, J. Chorover, *Chemosphere* **2002**, *48*, 955-964.
- [211] a) S. I. Druzhinin, S. L. Dmitruk, S. A. Lyapustina, B. M. Uzhinov, N. I. Makarova, M. I. Knyazhanskii, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1992**, *68*, 319-335. b) A. Weisstuch, A. C. Testa, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 2299-2303.

- [212] C. Fahrni, L. C. Yang, D. G. VanDerveer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3799-3812.
- [213] H. G. O. Becker, R. Beckert, G. Domschke, E. Fanghänel, W. D. Habicher, P. Metz, D. Pavel, K. Schwetlick, *Organikum* **2001**, 21. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim,.
- [214] P. Zanello in *Ferrocenes* (Hrsg.: A. Togni, T. Hayashi), **1995**, 317-430, VCH, Weinheim.
- [215] M. Sailer, R.-A. Gropeanu, T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7509-7512.