Phenothiazin als Donorkomponente in kreuzförmigen Fluorophoren, symmetrischen Triaden und Merocyaninen

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Martina Hauck
aus Emmendingen

Düsseldorf, April 2010

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: 19. Mai 2010

Die hier vorgelegte Arbeit 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 23.04.2010

(Martina Hauck)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2006 bis April 2010 am Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg und am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. T. J. J. Müller angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis 1

Abkürzungsverzeichnis 3

1 Zusammenfassung 7

2 Einleitung und Aufgabenstellung 13

3 Allgemeiner Teil 21

3.1 Literaturübersicht über Phenothiazin 21

3.1.1 Struktur des Phenothiazins 21

3.1.2 Synthese von Phenothiazin 22

3.1.3 Elektronische Eigenschaften von Phenothiazin 25

3.1.4 Anwendungsgebiete von Phenothiazin und seinen Derivaten 26

3.2 Phenothiazinhaltige kreuzförmige Moleküle 33

3.2.1 Literaturübersicht über kreuzförmige Moleküle 33

3.2.2 Synthese der phenothiazinhaltigen kreuzförmigen Moleküle 39

3.2.3 Strukturaufklärung der phenothiazinhaltigen kreuzförmigen Moleküle 40

3.2.4 Absorptions- und Emissionseigenschaften der kreuzförmigen Moleküle 43

3.2.5 Wechselwirkung der phenothiazinhaltigen kreuzförmigen Moleküle mit Metallkationen 45

3.2.6 Fazit aus den Untersuchungen der kreuzförmigen Fluorophore 53

3.3 Phenothiazinhaltige hantelförmige Moleküle 55

3.3.1 Literaturübersicht über phenothiazinhaltige hantelförmige Fluorophore 55

3.3.2 Synthese redoxaktiver hantelförmiger Fluorophore 59

3.3.3 Elektronische Struktur redoxaktiver hantelförmiger Fluorophore 62

3.3.4 Elektronische Eigenschaften der redoxaktiven hantelförmigen Fluorophore 64

3.3.5 Fazit aus den Untersuchungen der hantelförmigen Fluorophore 68

3.4 Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore und deren kovalente Anbindung an [60]Fulleren 69

3.4.1 Literaturübersicht über Donor-Akzeptor-Systeme 69

3.4.2 Synthese der Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore 92

3.4.3 Strukturaufklärung der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden 103

3.4.4 Elektronische Eigenschaften der Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore 113

3.4.5 Fazit der Untersuchungen der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden 134

3.4.6 Verknüpfung der Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore mit [60]Fulleren 135

3.4.7 Strukturaufklärung des Fullerenbausteins und Aufreinigung der Diade mittels präparativer HPLC 142

3.4.8 Elektronische Eigenschaften der Phenothiazin-Merocyanin-Fulleren-Diade 146

3.4.9 Fazit aus den Untersuchungen der Phenothiazin-Merocyanin-Fulleren-Diade 150

4 Ausblick 151

5 Experimenteller Teil 153

5.1 Angaben zu allgemeinen Versuchsbedingungen 153

5.2 Synthese kreuzförmiger Fluorophore 155

5.3 Synthese der hantelförmigen Phenothiazinchromophore 163

5.4 Synthesen der Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore 171

5.4.3 Synthese der Vorstufen 171

5.4.4 Synthese der Phenothiazin-Merocyanin- und der Anilin-Merocyanin-Chromophore 175

5.5 Verknüpfung der Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore mit [60]Fulleren 203

5.5.1 Synthese der Vorstufen 203

5.5.2 *Prato*-Reaktion und Synthese der Phenothiazin-Merocyanin-Fulleren-Diade 208

6 Anhang 213

Molekülverzeichnis 215

Literaturverzeichnis 221

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
abs.	absolut
ber.	berechnet
br	breit
n-BuLi	*n*-Butyllithium
CH_2Cl_2	Dichlormethan
CV	Cyclovoltammetrie
δ	chemische Verschiebung
d	Tag, Dublett
dd	Dublett von Dubletts
dba	Dibenzylidenaceton
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DC	Dünnschichtchromatogramm, Dünnschichtchromatografie
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCE	1,2-Dichlorethan
DCM	4-Dicyanomethylen-2-methyl-6-(*p*-(dimethylamino)styryl)-4*H*-pyran
dest.	destilliert
dppf	1,1-Bis(diphenylphosphano)ferrocen
eq.	Äquivalente
E_0	Standardpotential
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
ESR	Elektronenresonanzspektroskopie
FAB	Fast Atom Bombardement
gef.	gefunden
h	Stunde
Hex	*n*-Hexyl
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital („*highest occupied molecular orbital*“)
HR	Hochauflösung, („*high resolution*“)
Hz	Hertz
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
kat.	katalytische Menge
Kat.	Katalysator

λ	Wellenlänge
LM	Lösungsmittel
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital („*lowest unoccupied molecular orbital*“)
m	mittel, Multiplett
μA	Mikroampere
M	molar
Maldi	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation
min.	Minuten
MS	Massenspektrometrie
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NEt_3	Triethylamin
NOESY	Nuclear *Overhauser* Enhancement Spectroscopy
Nr.	Nummer
q	quartär
quint	Quintett
R	Rest (variabel)
RT	Raumtemperatur
s	stark, Singulett
Smp.	Schmelzpunkt
t	Zeit, Triplett
T	Temperatur
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan; als Substituent Trimethylsilyl-
UV	Ultraviolett
ν	Vorschubgeschwindigkeit
Vis	visible
w	schwach

Aus dieser Arbeit hervorgegangene Publikationen:

„*Phenothiazine Cruciforms: Synthesis and Metallochromic Properties*“ M. Hauck, J. Schönhaber, A. J. Zucchero, K. I. Hardcastle, T. J. J. Müller, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6714-6725.

„*Synthesis, Electronic and Electrooptical Properties of Emissive Solvochromic Phenothiazinyl Merocyanine Dyes*“ M. Hauck, M. Stolte, J. Schönhaber, H.-G. Kuball, T. J. J. Müller, Manuskript in Vorbereitung.

„Synthesis and Electronic Properties of Diphenothiazine Dumbbells bridged by Arenes and Heteroarenes” M. Hauck, R. Turdean, J. Schönhaber, T. J. J. Müller, Manuskript in Vorbereitung.

Vortrag auf der Fachtagung KOPO 2009:

„*Synthesis and electronic properties of highly fluorescent and redox-tunable phenothiazinyl containing dyads*", “KONJUGIERTE OLIGOMERE UND POLYMERE-Von der Synthese zur elektronischen Funktion”, 13.-16.09. 2009, Blaubeuren.

Posterpräsentationen

„*Synthesis and Electronic Properties of Red-Light Emitting Phenothiazinyl Merocyanines*"
Electronic Processes in π-Conjugated Materials (within the framework of GRK 1221),
07.-10.10. 2008, Würzburg.

„*Synthesis and Electronic Properties of Red-Light Emitting Phenothiazinyl Merocyanines*"
11th Belgian Organic Synthesis Symposium BOSS XI, 13.-18.07. 2008, Ghent, Belgium.

„*Red-Light Emitting Phenothiazinyl Merocyanine Dyads: Synthesis and Electronic Properties*"
Workshop des SFB 663, 06.-08.07. 2008, Papenburg.

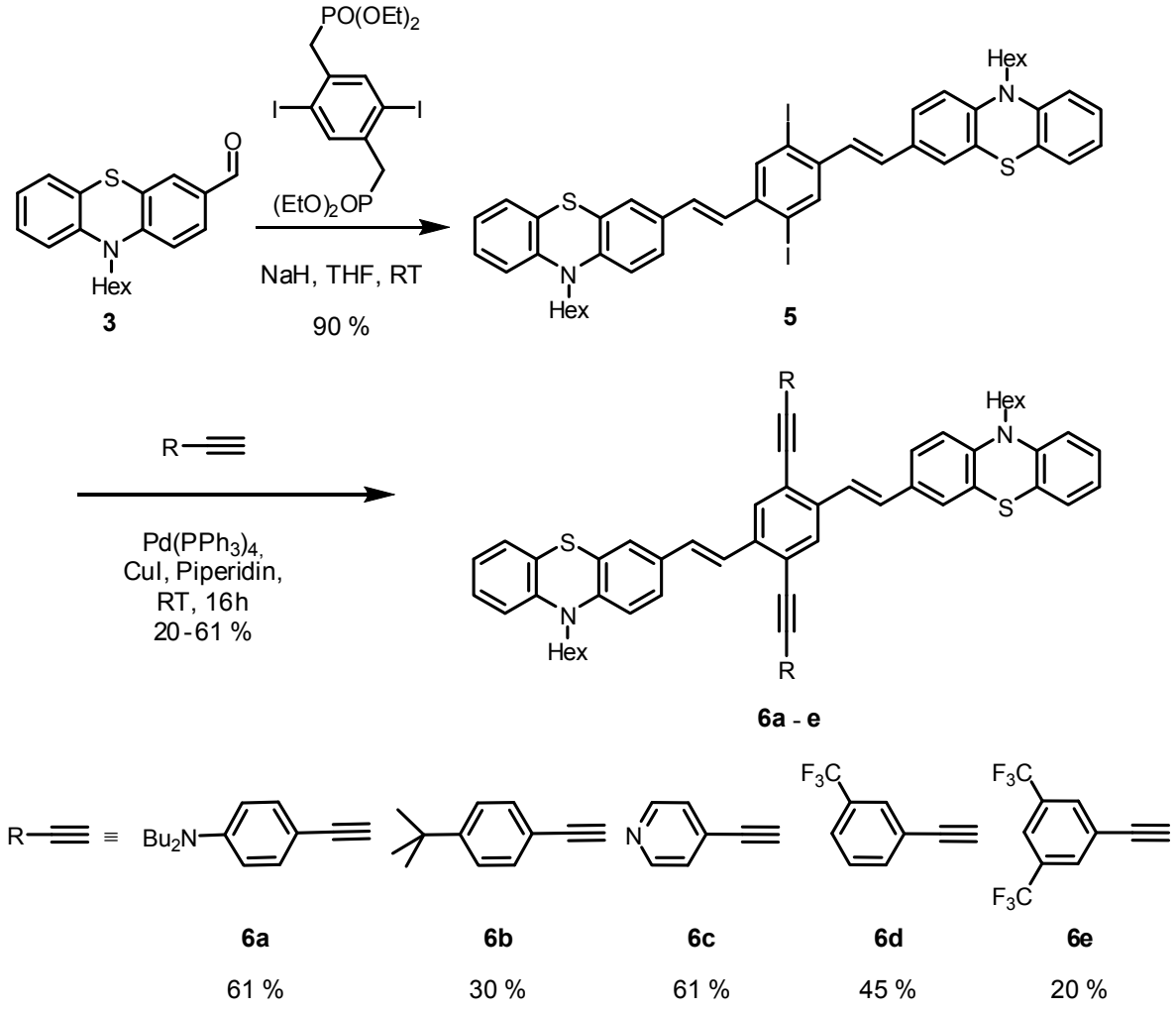
„*Phenothiazine in Donor-Acceptor Dyads - Synthesis and Electronic Properties"*
KOPO 2007 - Von der Synthese zur elektronischen Funktion, 24.9. - 27.9. 2007, Blaubeuren.

„*Synthese und elektrochemische Eigenschaften von Phenothiazin-Merocyanin-Diaden*"
GDCh Wissenschaftsforum Chemie 2007 - Energie, Materialien, Synthese, 16.-19.09.2007, Ulm.

1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese unterschiedlicher phenothiazinhaltiger Chromophor- und Fluorophorsysteme und der Untersuchung ihrer elektronischen Eigenschaften.

Mittels einer *Horner-Wadsworth-Emmons*-Reaktion und einer anschließenden *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion konnten kreuzförmige Fluorophore **6a** - **e** mit zwei Phenothiazinsubstituenten an der distilbenoiden Molekülachse und mit unterschiedlichen Aryl- und Heteroarylsubstituenten an der Dialkinylachse hergestellt werden (Schema 1.1).

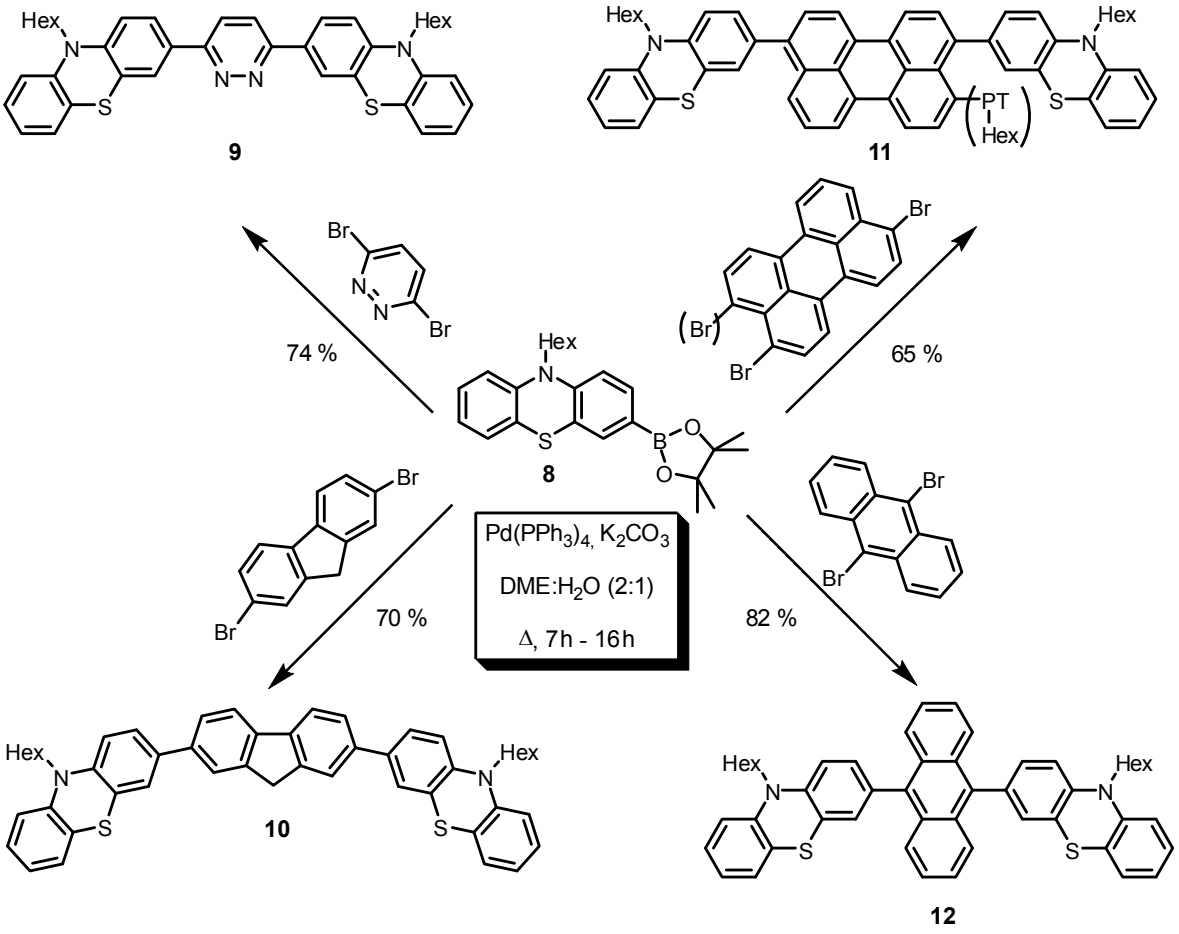


Schema 1.1: Synthese der kreuzförmigen phenothiazinhaltigen Fluorophore **6a** - **e**.

Die elektronischen Eigenschaften der Chromophore wurden mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie untersucht. Durch die besondere Topologie der kreuzförmigen Moleküle kann durch Donor-Akzeptor-Substitution eine räumliche Trennung der Grenzorbitale erreicht werden. Die Einführung von geeigneten Koordinationsstellen

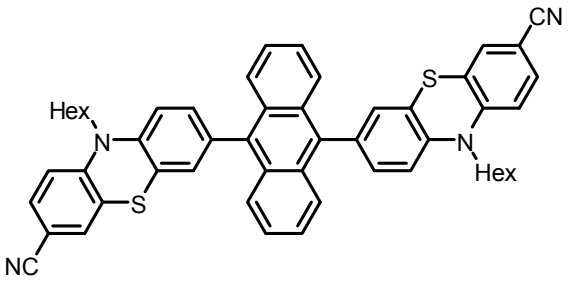
ermöglicht, dass entweder das HOMO oder das LUMO einzeln gezielt adressierbar sind. Dies ist z. B. durch die Wechselwirkung mit verschiedenen Metallkationen möglich, die durch die unterschiedliche Affinität koordinative Bindungen unterschiedlicher Stärke mit den in den Molekülen vorhandenen Stickstoffatomen eingehen und eine Verschiebung der Emissionsmaxima bewirken. So konnte gezeigt werden, dass die Koordination biologisch wichtiger Kationen wie z. B. Mg^{2+}, Ca^{2+} und Zn^{2+} zu einer Emission von Licht unterschiedlicher Wellenlänge führt. Die kreuzförmigen Fluorophore stellen deshalb metallochrome Systeme dar und können als Sonden für verschiedene Metallkationen Anwendungen finden. Auf diese Weise können sogar bestimmte Metallkationen in Gegenwart von anderen Kationen nachgewiesen werden. So lassen sich Magnesiumkationen bereits mit bloßem Auge durch die unterschiedliche Farbe des emittierten Lichts der resultierenden Komplexe in Anwesenheit von Zink- und Calciumkationen nachweisen.

Die Synthese der hantelförmigen Phenothiazinchromophore **9** - **12** erfolgte mittels *Suzuki-Miyaura*-Kupplung vom Pinakolboronsäureester **8** und verschiedenen aromatischen und heteroaromatischen Dibromiden (Schema 1.2).

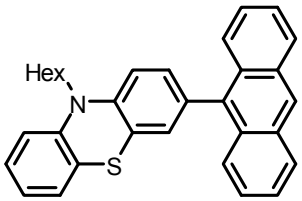


Schema 1.2: Synthese hantelförmiger Chromophore **9** - **12** bestehend aus zwei Phenothiazineinheiten verknüpft über aromatische und heteroaromatische Brücken.

Durch Einführung von Nitrilsubstituenten an den Phenothiazinbausteinen in Verbindung **12** resultierte Verbindung **16**, anhand derer der Einfluss des Substitutionsmusters untersucht werden konnte. Die Auswirkungen der hantelförmigen Topologie wurden durch die Synthese und Untersuchung einer Phenothiazin-Anthracen-Diade **17** als Referenzsubstanz überprüft (Abb. 1.1).



16

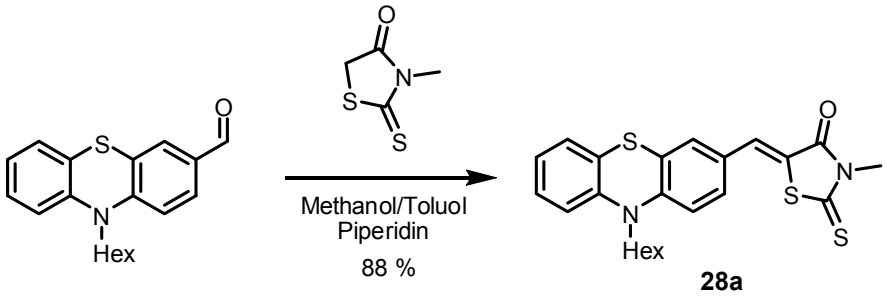


17

Abb. 1.1: Synthetisierte Vergleichssubstanzen **16** und **17**.

Das reversible niedrige Oxidationspotential bleibt prinzipiell in allen Beispielen erhalten und verändert aber seine Lage in Abhängigkeit von der aromatischen oder heteroaromatischen Verbrückung. Die Absorptionsspektren der Triaden **9** und **10** zeigen eine Überlagerung der Absorptionsbanden der Einzelkomponenten. Außerdem erscheinen weitere bathochrom verschobene Banden, die auf eine schwache elektronische Kommunikation im elektronischen Grundzustand hinweisen. Anstelle der charakteristischen Bandenform des Absorptionsspektrums von Perylen wurde eine breite bathochrom verschobene Bande detektiert, so dass von einer schwachen Wechselwirkung im elektronischen Grundzustand der Verbindung **11** ausgegangen werden kann. Dagegen sind die Verbindungen **12**, **16** und **17** im elektronischen Grundzustand entkoppelt und die charakteristischen Absorptionsbanden der molekularen Untereinheiten erscheinen im Spektrum. Im angeregten Zustand der Verbindungen **9** - **12** und **16** findet man dagegen entkoppelte Systeme mit breiten Emissionsbanden und großen *Stokes*-Verschiebungen vor. Mit der Synthese dieser hantelförmigen Verbindungen ist es gelungen, die charakteristischen Emissionseigenschaften von Perylen bzw. Anthracen mit den großen *Stokes*-Verschiebungen der Phenothiazinderivate zu kombinieren. So steht mit dieser Verbindungsklasse eine neue Klasse redoxaktiver Fluorophore zur Verfügung.

Die Phenothiazin-Merocyanin-Diaden **28** - **32** wurden durch *Knoevenagel*-Kondensation der Phenothiazin-3-carbaldehyde mit unterschiedlichen CH-aciden Verbindungen synthetisiert (Schema 1.3, Abb. 1.2).



Schema 1.3: Synthese der Phenothiazin-Merocyanin-Diade **28a**.

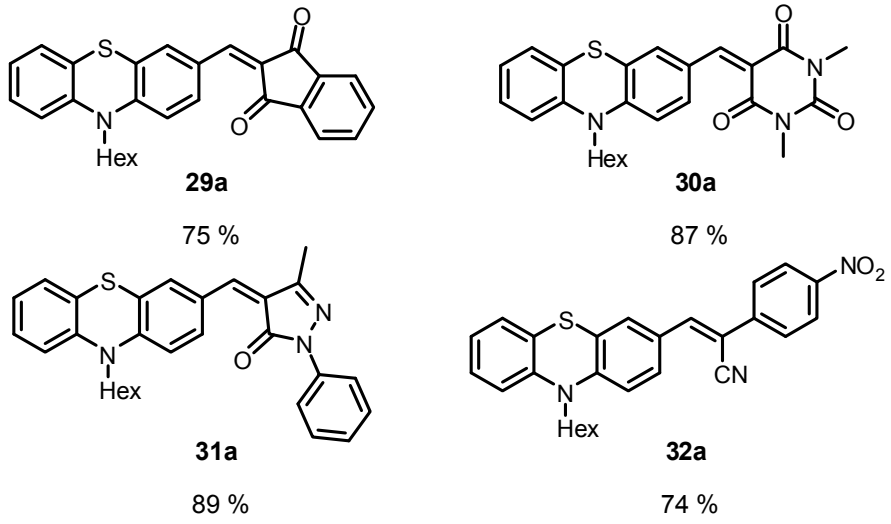
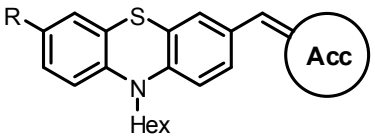


Abb. 1.2: Phenothiazin-Merocyanin-Diaden mit unterschiedlichen Akzeptor-Substituenten.

Die Diversität der Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore wurde zusätzlich durch die Variation der Substituenten R erhöht (Abb. 1.3). Mit unterschiedlichen Methoden der organischen Synthese wurde ein breites Spektrum von schwach elektronenschiebenden Resten wie dem *p*-Tolylsubstituenten bis zu stark elektronenziehenden Resten wie dem Nitrilsubstituenten integriert.



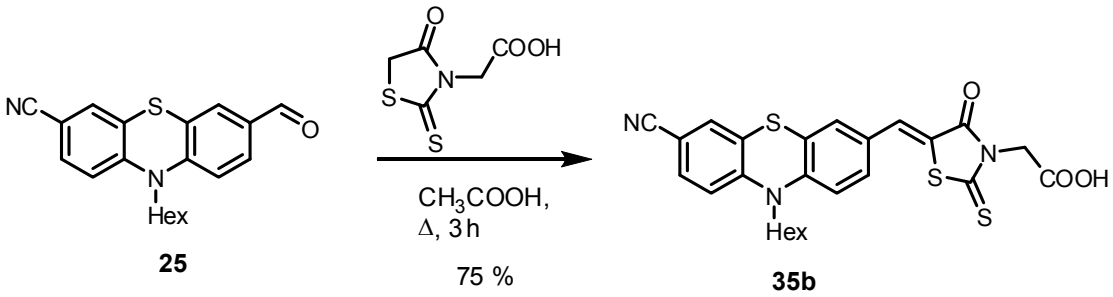
R = *p*-Tolyl, -H, -I, -Br, -CHO, -CN

Abb. 1.3: Substitutionsmuster der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden.

Durch die systematische Synthese der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden nach dem Baukastenprinzip konnten zahlreiche strukturverwandte Derivate hergestellt werden, wobei der Einfluss des Substitutionsmusters auf die elektronischen Eigenschaften der Chromophore grundlegend untersucht werden konnte. So konnte eine Erhöhung der

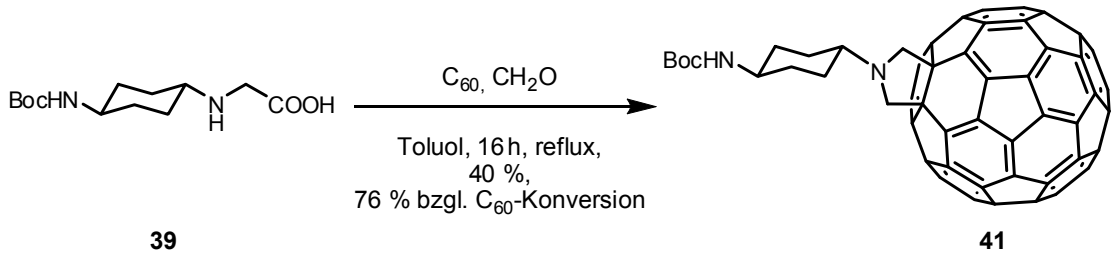
Fluoreszenzquantenausbeute und eine Erhöhung des Halbstufenpotentials durch elektronenziehende Substituenten festgestellt werden. Mit Hilfe von Solvatochromiemessungen, elektrooptischen Absorptionsmessungen (in Kooperation mit *Dr. Matthias Stolte* und *Prof. Dr. Hans-Georg Kuball*, TU Kaiserslautern) und quantenmechanischen Berechnungen (mittels DFT und TD-DFT-Methoden durch *Dipl.-Chem. Jan Schönhaber*) konnten wichtige Erkenntnisse über die Struktur und die Elektronenverteilung des elektronischen Grundzustands, des *Franck-Condon*-Zustands und des schwingungsrelaxierten ersten angeregten Zustands gewonnen werden. So erkennt man einen Zusammenhang zwischen der stark planarisierten Struktur des angeregten Zustands und einer effizienten Fluoreszenzquantenausbeute. Das Prinzip der Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore eröffnet je nach Substitutionsmuster Zugang zu sowohl elektronenreichen Chromophoren zur Anwendung in organischen farbstoffsensibilisierten Solarzellen als auch zu potenten polaritätsabhängigen Fluorophoren für die Anwendung als Polaritätssonden.

Die Verknüpfung des Phenothiazin-Merocyanin-Chromophors **28f** an Fulleren C_{60} sollte über eine geeignete nicht-konjugierte Verbrückung erfolgen. Analog zu der Synthese der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden wurde das Rhodanin-Essigsäurederivat **35b** erhalten (Schema 1.4).



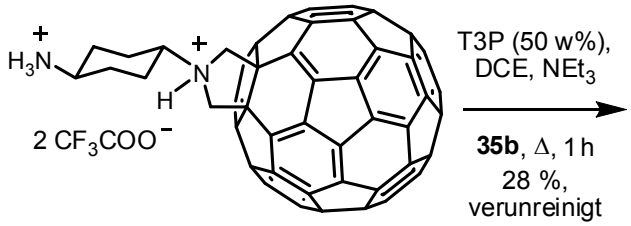
Schema 1.4: Synthese der nitrilsubstituierten Diade **35b**.

Die Synthese des Pyrrolidino-[60]Fullerens **41** gelang mittels einer *Prato*-Reaktion ausgehend von der einseitig Boc-geschützten 2-(4-Aminocyclohexylamino)essigsäure **39** mit Formaldehyd und [60]Fulleren. Basierend auf der C_{60}-Konversion ergab sich eine Ausbeute von 76 % (Schema 1.5).

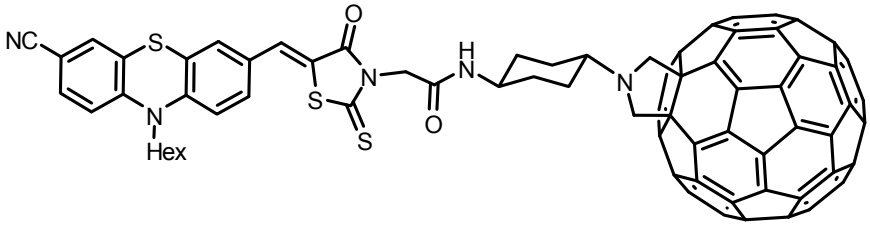


Schema 1.5: *Prato*-Reaktion zur Anknüpfung der *trans*-1,4-Diaminocyclohexylverbrückung an [60]Fulleren.

Die Synthese der Phenothiazin-Merocyanin-Fulleren Diade **43b** erfolgte durch die Knüpfung einer Amidbindung mit T3P als Aktivierungsreagenz (Schema 1.6).



42



43b

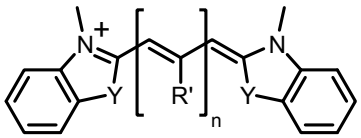
Schema 1.6: Synthese der Phenothiazin-Merocyanin-Fulleren Diade **43b**.

Die Entfernung der Verunreinigungen aus der Phenothiazin-Merocyanin-Fulleren Diade **43b** erfolgte mittels präparativer HPLC. Die elektronischen Eigenschaften wurden mittels Cyclovoltammetrie, Absorptions- und Emissionsspektroskopie untersucht. Die Diade **43b** liegt im elektronischen Grundzustand entkoppelt vor. Im Cyclovoltammogramm erkennt man die reversible Oxidation des Phenothiazin-Merocyanin-Systems. Die drei Reduktionswellen des C_{60} sind mit der irreversiblen Reduktion des Chromophors überlagert. Im Absorptionsspektrum detektiert man ebenfalls eine Überlagerung der Banden der einzelnen Bausteine. Im Emissionsspektrum erkennt man eine breite Bande, die in Form und Lage mit der Emissionsbande des Phenothiazin-Merocyanin-Chromophors **28f** übereinstimmt, allerdings mit deutlich verringerter Fluoreszenzquantenausbeute. Eine elektronische Kommunikation im angeregten Zustand in Form eines photoinduzierten Elektronentransfers kann als wahrscheinlich angenommen werden, da die Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenzlöschung zu $k = 3.36 \times 10^9\ s^{-1}$ abgeschätzt wurde.

2 Einleitung und Aufgabenstellung

Farbstoffe spielen seit jeher eine wichtige Rolle in der Geschichte der Menschheit. Altertümliche Höhlenmalereien rund um den ganzen Erdball zeugen von deren historischer Bedeutung. Bereits seit der Antike verwenden Menschen aus Tieren oder Pflanzen gewonnene Farbstoffe um Kleidung und andere Materialien zu färben.[1]

Heutzutage werden funktionelle Farbstoffe aufgrund ihrer besonderen physikalischen Eigenschaften in zahlreichen Anwendungsgebieten wie der Medizin, der Bioanalytik, der molekularen Elektronik oder zur Energiegewinnung in organischen Solarzellen eingesetzt (*vide infra*). Funktionelle Farbstoffe wurden jedoch zuerst in der Fotografie eingesetzt, wo sie in Form von Cyaninfarbstoffen als Sensibilisatoren zum Einsatz kommen (Abb. 2.1).[2] Da die verwendeten Emulsionen von Silberchlorid oder -bromid nur Licht von 400 bzw. 500 nm und kürzeren Wellenlängen absorbieren, kann nicht das gesamte Spektrum des sichtbaren Lichts erfasst werden und diese Informationen gehen für die resultierende Fotografie verloren. Durch den Zusatz von Cyaninfarbstoffen wird die Empfindlichkeit der fotografischen Materialien deutlich erhöht und auf das gesamte sichtbare Spektrum erweitert. Dazu werden auf die kristallinen Silberhalogenide funktionelle Cyaninfarbstoffe adsorbiert, die bei längeren Wellenlängen absorbieren. Nach der elektronischen Anregung übertragen die Sensibilisatoren die photonische Energie auf das Silberhalogenid. Die Absorptionseigenschaften werden dabei sowohl vom Heteroatom Y als auch von der Anzahl der konjugierten Doppelbindungen zwischen dem Donor- und dem Akzeptorstickstoffatom bestimmt.[3] Man erreicht z. B. mit Benzothiazol und einer konjugierten Doppelbindung (Y = S, n = 0) eine Absorptionsbande zwischen 400 und 500 nm, während bei vier konjugierten Doppelbindungen (Y = S, n = 3) die Absorption bathochrom zu 700 bis 1300 nm verschoben wird. So kann durch den Zusatz von funktionellen Cyaninfarbstoffen eine panchromatische Absorption erreicht werden.



Y = O, S, Se, NR
n = 0 - 3

Abb. 2.1: Funktionelle Cyaninfarbstoffe als Sensibilisatoren für Silberhalogenidfotografie.

Weitere Anwendungsgebiete findet man in der Medizin, wo z. B. in der fotodynamischen Therapie intelligente Farbstoffe als Fotosensibilisatoren eingesetzt werden, um Tumore zu behandeln.[4] Dem Patienten wird dabei ein Sensibilisator verabreicht, der sich selektiv im erkrankten Gewebe anreichert. In Gegenwart von Sauerstoff wird bei Bestrahlung mit Licht

niedriger Energie Singulett-Sauerstoff produziert, der so gezielt den Tumor schädigt. Ein modifizierter Bodipy-Sensibilisator bewirkt in Gegenwart von einer erhöhten Na^+-Konzentration, wie sie in erkranktem Gewebe auftritt, eine effizientere $^1O_2$-Freisetzung als im gesunden Gewebe (Abb. 2.2).[5] Sowohl die selektive Anreicherung des Sensibilisators als auch die erhöhte Na^+-Konzentration im Tumorgewebe bewirken eine intensive Schädigung des Tumors, während das gesunde Gewebe nicht beeinträchtigt wird.

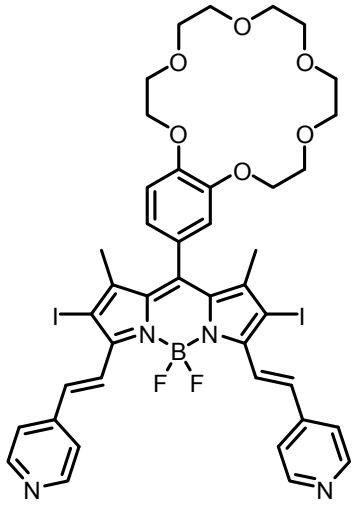


Abb. 2.2: Bodipy-Farbstoff als Sensibilisator in der fotodynamischen Therapie.

Des Weiteren werden funktionelle Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften z. B. in Form von dichromatischen Farbstoffen in LCDs[6] oder Chromophore mit einer hohen Fluoreszenzquantenausbeute in Farbstofflasern eingesetzt.[7,8]

Ein besonderes Augenmerk liegt jedoch auf der Anwendung von funktionellen Farbstoffen in der Bioanalytik, wo sowohl die qualitative Visualisierung als auch besonders die quantitative Untersuchung und Identifizierung der Morphologie von biologischen Strukturen ermöglicht wird.[1,9] Neben dem qualitativen Anfärben von biologisch interessanten Strukturen, wie z. B. DNA, RNA oder Proteinen, gewinnen besonders funktionelle Fluoreszenzfarbstoffe vermehrt an Bedeutung.[10] Da die Emission schon bei sehr geringer Konzentration der Fluorophore detektiert werden kann, steht mit der Fluoreszenzmikroskopie eine sehr empfindliche Analysemethode zur Verfügung.[11] In ausreichender Verdünnung des Probenvolumens ist es sogar möglich einzelne Moleküle zu detektieren (Einzelmolekülspektroskopie).[12] So wurde z. B. aus vier fluoreszenzmarkierten Nukleotiden durch eine DNA-Polymerase eine vollständig markierte DNA-Doppelhelix aufgebaut.[13] Des Weiteren konnten die DNA-Basen durch verschiedene Fluorophore mittels kombinatorischer Synthese substituiert werden (Abb. 2.3). Diese wasserlöslichen Oligodesoxyfluoroside (ODF) konnten durch Bestrahlung

mit Licht derselben energiearmen Wellenlänge simultan angeregt werden. Die Kombination unterschiedlicher Fluorophore mit verschiedenfarbiger Emission deckt das gesamte Spektrum des sichtbaren Lichts in hohen Fluoreszenzquantenausbeuten mit großen *Stokes*-Verschiebungen ab. Durch den Einbau in eine DNA-Doppelhelix sind die Fluorophore nicht nur wasserlöslich, sondern befinden sich ebenfalls in räumlicher Nähe zueinander. Je nach Sequenz wird nicht mehr nur die charakteristische Monomer-Emission detektiert, sondern durch Eximer- und Exciplex-Bildung entstehen zusätzliche bathochrom verschobene Emissionsbanden. Auf diese Weise können Multifluorophore erhalten werden, die simultan mittels niedriger Energie angeregt werden können und zur Visualisierung und Untersuchung biologischer Strukturen eingesetzt werden können.[14]

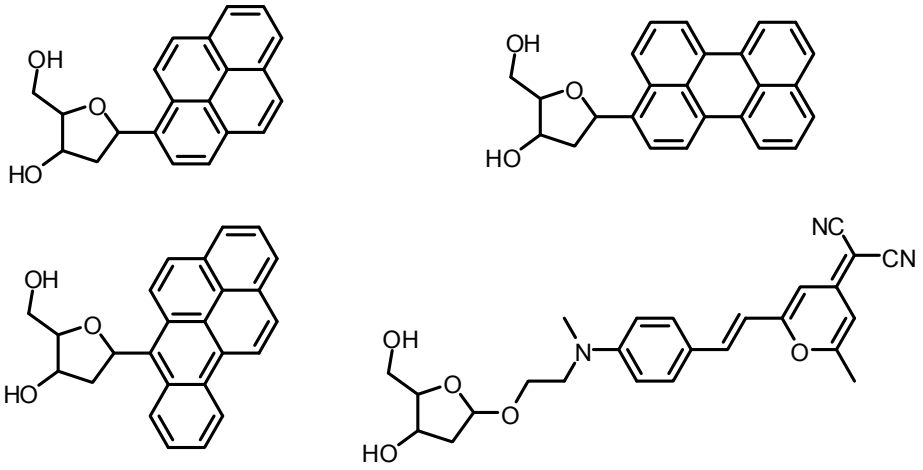


Abb. 2.3: Beispiele für Desoxyfluoroside, die in eine DNA-Doppelhelix eingebaut wurden.

Das grün fluoreszierende Protein („*green fluorescent protein*“, GFP) ist ein in der Molekularbiologie vielgenutzter Marker, mit dem Proteinbewegungen in lebenden Zellen mittels Fluoreszenzmikroskopie in Echtzeit verfolgt werden können.[15] Die DNA des GFP kann neben der Erbinformation des zu untersuchenden Proteins in DNA-Vektoren eingebracht werden. Sobald dieses Protein in der Zelle exprimiert wird, kann dessen Konzentration und Lokalisation in der Zelle anhand der grünen Fluoreszenz des integrierten GFPs ermittelt werden. GFP beeinträchtigt dabei in den meisten Fällen nicht das durch Genexpression entstandene Protein. Viele marine Lebensformen besitzen grün fluoreszierende Proteine, allerdings wird die Bezeichnung GFP nur für das aus der Quallenart *Aequorea victoria* isolierte Protein verwendet.[16] Das Chromophorsystem des GFPs besteht aus einem konjugierten Donor-Akzeptor-System, wobei Phenol als Donorkomponente und 2-Methyl-1*H*-imidazol-5(4*H*)-on als Akzeptoreinheit fungieren (Abb. 2.4). Interessanterweise weist das isolierte Chromophorsystem keine Fluoreszenz auf. Erst durch Fixierung des Chromophors im Protein durch die ihn umgebenden Aminosäuren

kann die typische grüne Emission detektiert werden. Die Emissionseigenschaften des GFPs werden daher maßgeblich von der Proteinumgebung des Chromophors bestimmt. Die Bedeutung der Entdeckung, Untersuchung und Synthese des GFP wurde durch die Auszeichnung von *Martin Chalfie*, *Osamu Shimomura* und *Roger Y. Tsien* mit dem Nobelpreis für Chemie im Jahr 2008 hervorgehoben.[17,18]

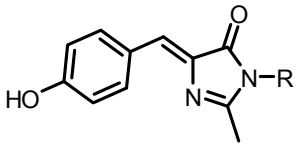


Abb. 2.4: GFP-Chromophor.

Polymere Chromophore werden üblicherweise mit ihren Eigenschaften als Isolatoren in Verbindung gebracht. Konjugierte oligomere oder polymere π-Systeme besitzen allerdings nur eine geringe Bandlücke und können deshalb den elektrischen Strom leiten. Die Entdeckung der organischen Halbleiter im Jahr 1977 durch *Alan G. MacDiarmid*, *Alan J. Heeger* und *Hideki Shirakawa* führte zu einer rasanten Entwicklung dieses Forschungsgebiets und im Jahr 2000 wurden die Forscher für ihre Verdienste mit dem Chemie-Nobelpreis „für die Entdeckung und die Entwicklung leitender Polymere“ ausgezeichnet.[19] Diese Entwicklung ist noch nicht abgeschlossen und funktionelle Farbstoffe aus konjugierten oligomeren oder polymeren π-Systemen werden in der Nanotechnologie als Modelle oder Materialien für molekulare Schalter und Drähte eingesetzt.[20]

Die Entdeckung der Elektrolumineszenz in konjugierten Polymeren leitete die Entwicklung der organischen Leuchtdioden („*organic light emitting diodes*“, OLEDs) ein. Die Emission von Licht aus organischen Halbleitern nach Anlegen einer Spannung eröffnet vielfältige neue Möglichkeiten wie z. B. großflächige OLED-Displays oder die Illumination von Räumen durch OLED-Wandfarbe. Die lichtemittierenden Halbleiter können durch einfache Modifikation in ihren Eigenschaften wie der Farbe des emittierten Lichts oder der Fluoreszenzquantenausbeute variiert werden.[21,22]

Die Energiegewinnung mittels organischer Solarzellen stellt ein weiteres aktuelles Forschungsgebiet der konjugierten π-Systeme dar.[23] Zur Nutzung der Sonnenenergie werden unterschiedliche Ansätze verfolgt. Neben konjugierten Oligomeren und Polymeren in Kombination mit dem Fulleren C_{60} in Plastiksolarzellen[24] wurden auch Chromophorsysteme für den Einsatz in farbstoffsensibilisierten organischen Solarzellen entwickelt.[25] Der große Vorteil der organischen Solarzellen gegenüber anorganischen Materialien ist die günstigere Herstellung der Solarzellen sowie die leichte Modifizierbarkeit und Prozessierbarkeit der verwendeten organischen Moleküle. Die funktionellen Materialien können sowohl die Generierung eines ladungsgetrennten Zustands nach Anregung mit Licht als auch den

Ladungstransport zu den Elektroden übernehmen. Mit Effizienzen von knapp 10 % erreichten farbstoffsensibilisierte organische Solarzellen in den letzten Jahren eine deutliche Leistungssteigerung.

Kreuzförmige Fluorophore, sogenannte Kruziforme, die von *Bunz et al*. entwickelt wurden, verfügen über räumlich getrennte Grenzorbitale (Abb. 2.5).[26] So kann die energetische Lage entweder des HOMOs oder des LUMOs gezielt kontrolliert werden. Befinden sich z. B. an einer der beiden Achsen Koordinationsstellen für Metallkationen, wird sich die Gegenwart dieser Kationen entweder auf die Lage des HOMOs oder des LUMOs auswirken. Dabei ändert sich durch die Manipulation der Bandlücke die Energie des emittierten Lichts, so dass sich diese Systeme zur Unterscheidung biologisch wichtiger Kationen wie z. B. Mg^{2+}, Ca^{2+} und Zn^{2+} eignen.

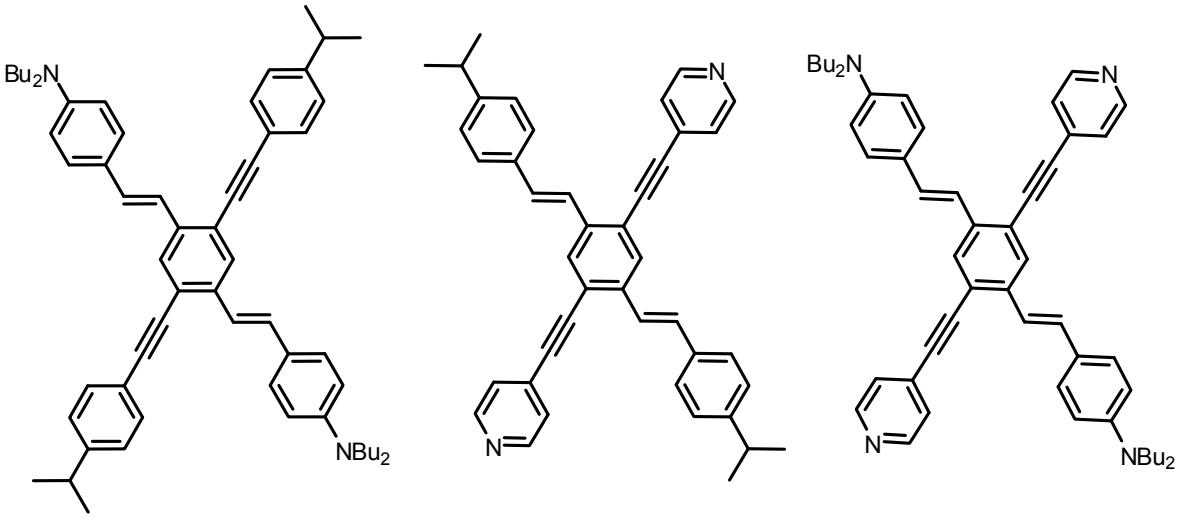


Abb. 2.5: Kreuzförmige Fluorophore von *Bunz et al*.

In der Arbeitsgruppe *Müller* wurden von *Larisa Popa* und *Adam Franz* hantelförmige Phenothiazin-Chromophorsysteme synthetisiert (Abb. 2.6). Dabei erfolgte die Verknüpfung zweier Phenothiazinmoleküle mit einem aromatischen oder heteroaromatischen Fluorophor über das Phenothiazin-Stickstoffatom.[27] Bei der Untersuchung der elektronischen Eigenschaften wurde trotz der Einführung des Perylens, das als Einzelkomponente keine *Stokes*-Verschiebung aufweist, eine bathochrom verschobene Emissionsbande detektiert.

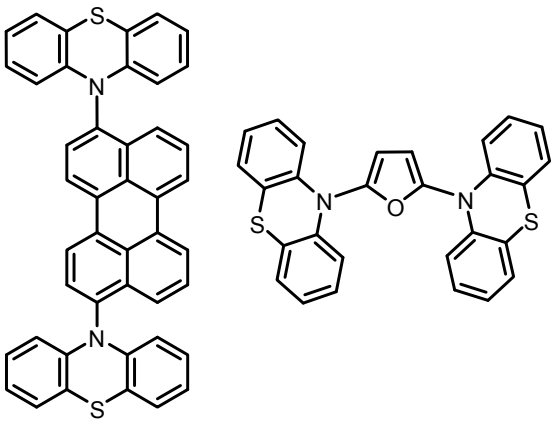


Abb. 2.6: Beispiele für hantelförmige Phenothiazin-Chromophorsysteme nach *Müller*.

Außerdem wurden fluoreszente akzeptorsubstituierte Phenothiazinderivate von *Markus Sailer* in der Arbeitsgruppe *Müller* hergestellt (Abb. 2.7). Durch die Verknüpfung mit aromatischen elektronenziehenden Substituenten wurde im Absorptionsspektrum eine zusätzliche allerdings nur leicht bathochrom verschobene Bande durch intramolekularen Ladungstransfer beobachtet.[28]

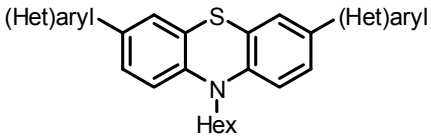


Abb. 2.7: Akzeptorsubstituierte Phenothiazinderivate nach *Müller*.

Des Weiteren wurden Phenothiazin-Fulleren-Diaden von *Nadine Bucci* in der Arbeitsgruppe *Müller* synthetisiert und deren elektronische Eigenschaften untersucht (Abb. 2.8). Dabei konnte die beobachtete Fluoreszenzlöschung durch einen photoinduzierten Elektronentransfer erklärt werden. Allerdings waren die Absorptions- und Emissionscharakteristika nicht mit der Anregungswellenlänge des verwendeten Lasers kompatibel, so dass sowohl eine bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbande als auch eine Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute des Phenothiazinchromophors vonnöten sind.[29]

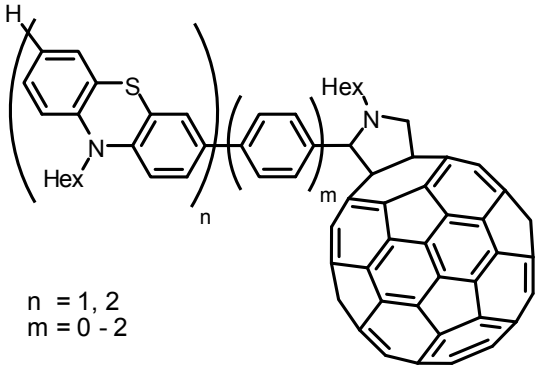


Abb. 2.8: (Oligo)Phenothiazin-pyrrolidino-[60]Fulleren-Diaden nach *Müller*.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es Phenothiazin als elektronenreichen Heterocyclus in verschiedene funktionelle molekulare Systeme einzubringen. Dazu sollten sowohl konjugierte π-Systeme als auch kovalent verknüpfte aber nicht-konjugierte Systeme aufgebaut werden. Durch die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie oder der elektrochemischen Eigenschaften mittels Cyclovoltammetrie sollten grundlegende Erkenntnisse über die elektronische Struktur der verschiedenen Systeme gewonnen werden.

In kreuzförmigen Verbindungen sollte eine der beiden Molekülachsen terminal mit zwei Phenothiazineinheiten substituiert werden. Nach Untersuchung der Absorptions- und Emissionseigenschaften der so erhaltenen Chromophore sollten daraufhin die kreuzförmigen Verbindungen auf ihre Fähigkeit untersucht werden, biologisch wichtige Kationen zu unterscheiden. Je nach Substitutionsmuster der zweiten Molekülachse sollten die Grenzorbitale separat adressierbar sein. In Abhängigkeit von der Stärke der koordinativen Bindung sollte eine Änderung der Bandlücke und damit eine Änderung der Emissionsenergie resultieren, die durch die veränderte Farbe des emittierten Lichts detektiert werden könnte.

Des Weiteren sollten zwei Moleküle Phenothiazin in 3-Position mit aromatischen und heteroaromatischen Fluorophoren, wie z. B. Perylen, verbrückt werden. So sollten neuartige Fluorophore zugänglich gemacht werden, die die hohe Fluoreszenzquantenausbeute der Brücke und die charakteristischen großen *Stokes*-Verschiebungen der Phenothiazine in sich vereinen.

Außerdem sollten Phenothiazin-Merocyanin-Diaden aus Phenothiazin-3-carbaldehyden und unterschiedlichen CH-aciden Verbindungen aufgebaut werden. Durch die Synthese dieser konjugierten π-Systeme sollte eine deutliche bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima in den roten Bereich des Spektrums erreicht werden. Zusätzlich sollte eine Emission mit hoher Fluoreszenzquantenausbeute erreicht werden.

Diese modifizierten Phenothiazinchromophore sollten im Anschluss kovalent mit [60]Fulleren verknüpft werden und die elektronischen Eigenschaften der resultierenden Phenothiazin-[60]Fulleren-Diaden sollten hinsichtlich eines photoinduzierten Elektronentransfers untersucht werden.

3 Allgemeiner Teil

3.1 Literaturübersicht über Phenothiazin

3.1.1 Struktur des Phenothiazins

10*H*-Phenothiazin ist ein elektronenreicher Heterocyclus und besteht aus dem dibenzokondensierten Ringsystem des 1,4-Thiazins (Abb. 3.1).[30]

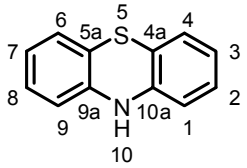


Abb. 3.1: 10*H*-Phenothiazin.

Phenothiazin ist ein gelber Feststoff, der wie seine Derivate, licht- und luftempfindlich ist.[31] Der Zentralring, an den zwei Benzolringe annelliert sind, liegt durch die sp^3-Hybridisierung des Stickstoffatoms und des Schwefelatoms in einer gewinkelten Konformation vor, die als „Schmetterlingsstruktur" („*butterfly structure*") bezeichnet wird (Abb. 3.2).[32]

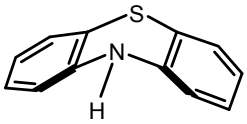


Abb. 3.2: Gewinkelte „Schmetterlingsstruktur" des 10*H*-Phenothiazins.

Durch die gewinkelte Molekülstruktur kann das am Stickstoffatom befindliche Wasserstoffatom unterschiedliche Konfigurationen einnehmen. Man unterscheidet dabei die sogenannte „H-intra"- und die „H-extra"-Konfiguration (Abb. 3.3). Die beiden Konfigurationen sind in Bezug auf ihre elektronischen Eigenschaften nicht äquivalent. Die „H-intra"-Konfiguration ist energetisch günstiger, da das Molekül durch die Überlappung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom mit den delokalisierten π-Systemen der annellierten Benzolringe eine Stabilisierung erfährt. Am Stickstoffatom unsubstituierte Phenothiazinderivate nehmen dementsprechend bevorzugt die „H-intra"-Konfiguration ein, während *N*-alkylierte Phenothiazinderivate aus sterischen Gründen in der „H-extra"-Konfiguration vorliegen. Durch die fehlende Beteiligung des Stickstoffatoms am delokalisierten π-System wird das HOMO in der „H-extra"-Konfiguration abgesenkt und man detektiert erhöhte Oxidationspotentiale der *N*-Alkyl-10*H*-phenothiazine.

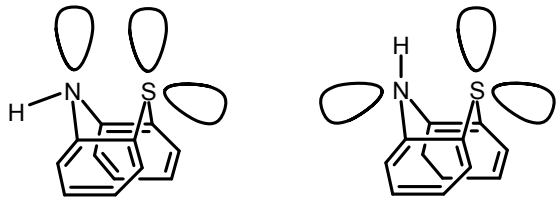
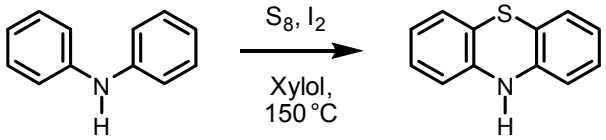


Abb. 3.3: „H-intra"-Konfiguration (links) und „H-extra"-Konfiguration (rechts) des 10*H*-Phenothiazins.

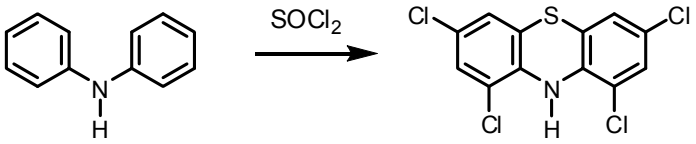
3.1.2 Synthese von Phenothiazin

Die erste Synthese des Phenothiazins wurde von *Bernthsen* im Jahr 1883 veröffentlicht.[33] Dabei wird Diphenylamin mit Schwefel bei hohen Temperaturen von 250 - 260 °C cyclisiert. Mildere Reaktionsbedingungen lassen sich durch Zugabe von 1 % Iod oder Aluminiumtrichlorid realisieren, die sowohl eine niedrigere Temperatur von 150 °C als auch kürzere Reaktionszeiten ermöglichen (Schema 3.1).[34]



Schema 3.1: Synthese von Phenothiazin nach *Bernthsen* unter optimierten Bedingungen.

Die Umsetzung von unsubstituiertem Diphenylamin mit Thionylchlorid führt zu 1,3,7,9-Tetrachlorphenothiazin (Schema 3.2).[35]

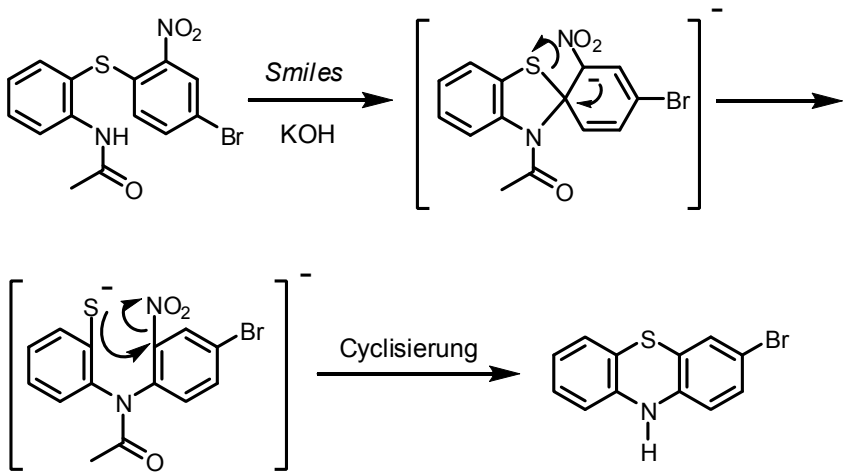


Schema 3.2: Synthese von 1,3,7,9-Tetrachlorphenothiazin.

Substituierte Diphenylamine, die elektronenschiebende Reste tragen, können mit Thionylchlorid ebenfalls zu chlorierten Phenothiazinderivaten umgesetzt werden.[36] Die Chlorierung erfolgt hierbei in *ortho*-Position bezüglich der Substituenten.

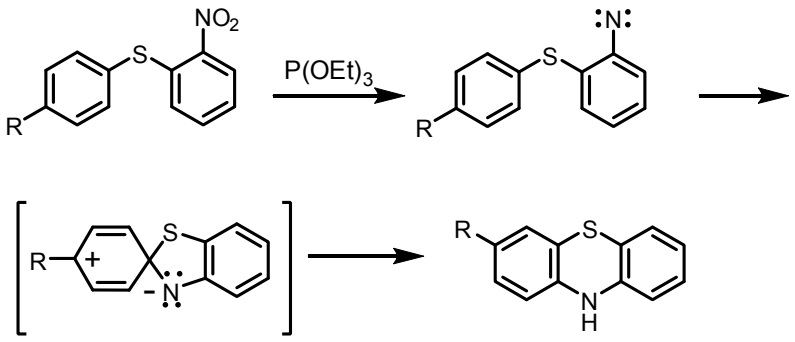
Die *Smiles*-Umlagerung stellt den Schlüsselschritt einer häufig angewendeten Methode zur Synthese substituierter Phenothiazinverbindungen dar (Schema 3.3).[37] Ausgehend von substituierten Diphenylthioethern können Phenothiazinderivate in guten Ausbeuten erhalten werden. Nach Deprotonierung des Amidstickstoffatoms erfolgt eine intramolekulare

nukleophile aromatische Substitution in der *ipso*-Position des Schwefelatoms. Die spirocyclische anionische Zwischenstufe wird durch die Nitrogruppe in *ortho*-Position stabilisiert.[38] Nach anschließender Cyclisierung werden so verschiedene Phenothiazinderivate wie z. B. 3-Bromphenothiazin erhalten. Die gleiche Methodik ermöglicht auch die Einführung anderer funktioneller Gruppen wie Chlor-, Methyl-, Trifluormethyl- oder Nitrosubstituenten.[39]



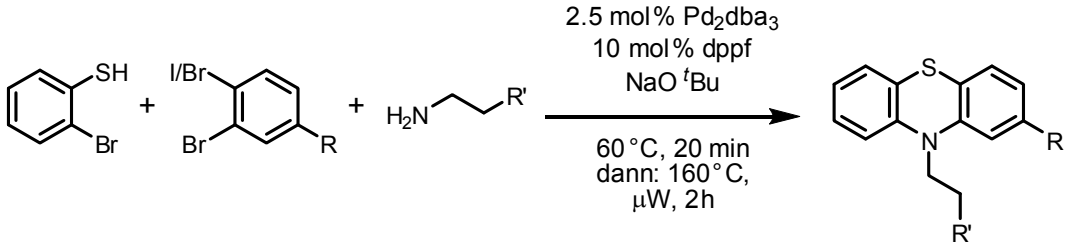
Schema 3.3: Synthese von 3-Bromphenothiazin durch *Smiles*-Umlagerung mit anschließender Cyclisierung.

Außerdem sind in 3-Position substituierte Phenothiazinderivate durch die *Cadogan*-Cyclisierung zugänglich. Bei dieser Reaktion wird eine reduktive Cyclisierung von Nitrophenylsulfiden genutzt, um das tricyclische System aufzubauen.[40] *Cadogan et al.* stellten Phenothiazine aus 2-Nitro-2'-diphenylsulfid durch Reduktion mit Triethylphosphit her. Dabei wird eine Nitren-Zwischenstufe gebildet, die intramolekular den zweiten aromatischen Ring elektrophil angreift, wobei eine spirocyclische Zwischenstufe gebildet wird. Nach sigmatroper Umlagerung und Wanderung eines Protons erhält man ein Phenothiazinderivat.



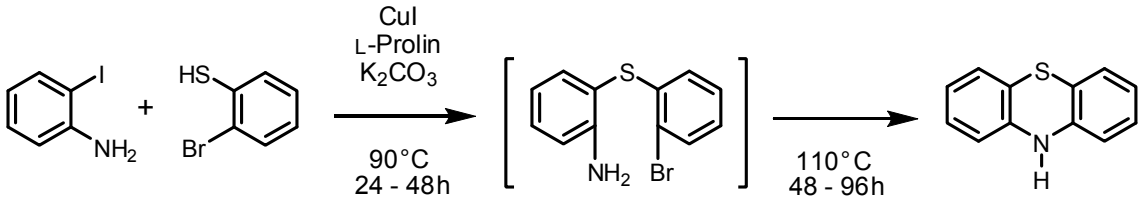
Schema 3.4: Synthese von Phenothiazinderivaten durch die *Cadogan*-Cyclisierung.

Eine Palladium-katalysierte Mehrkomponentenreaktion wurde von *Jørgensen et al.* entwickelt.[41] Dabei wurden 2-Bromthiophenol und 1,2-Dibrombenzol bzw. 2-Brom-Iodbenzol mit Alkylaminen, Pd_2dba_3 und dppf als Phosphanligand unter Mikrowellenbestrahlung umgesetzt. Man erhielt auf diese Weise *N*-Alkylphenothiazinderivate in guten Ausbeuten (Schema 3.5).



Schema 3.5: Palladium-katalysierte Mehrkomponentensynthese nach *Jørgensen*.

Eine andere Strategie von *Ma et al.* zur Synthese von substituierten Phenothiazinen führte mit der Kupfer-katalysierten Kupplungsreaktion von 2-Iodanilin und 2-Bromthiophenol in Gegenwart von L-Prolin zum Erfolg (Schema 3.6).[42] Die Autoren postulierten eine stufenweise Reaktion, die mit der S-Arylierung die Reaktionssequenz einleitete und in der Synthese eines intermediären Diphenylsulfids resultierte. Durch die anschließende *N*-Arylierung, die aufgrund der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit bei erhöhter Temperatur durchgeführt wurde, gelang der Ringschluss zum Phenothiazin. Auf diese Weise konnten verschiedene Substitutionsmuster am Phenothiazin wie z. B. Substitution in 2-; 3-; 1,3-; 2,3-; 2,9- und 3,7-Position mit derselben Methode zugänglich gemacht und auch diverse als Pharmazeutika eingesetzte Phenothiazinderivate synthetisiert werden.

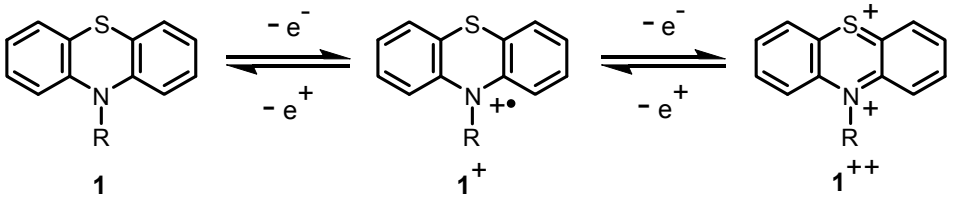


Schema 3.6: Kupfer-katalysierte Kupplungsreaktion zum Aufbau des Phenothiazingrundgerüsts.

3.1.3 Elektronische Eigenschaften von Phenothiazin

Das Absorptionsspektrum von 10*H*-Phenothiazin und seinen Derivaten variiert in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster. Das heterocyclische Grundgerüst des 10*H*-Phenothiazins weist π-π*-Übergänge mit einem Maximum bei λ = 253 nm und mit einem weiteren schwächeren Maximum bei λ = 320 nm auf.[43]

Phenothiazin und seine Derivate sind sehr gute Elektronendonoren.[44] *Brown* und *Aftergut* entdeckten und untersuchten die halbleitenden Eigenschaften des Phenothiazins.[45] Dabei detektierten sie eine Aktivierungsenergie von 1.6 eV in einem Temperaturbereich zwischen 50 - 150 °C. Die Ionisierungspotentiale verschiedener Phenothiazinderivate konnten durch die Auswertung ihrer *Charge-Transfer*-Banden aus den Absorptionsspektren[46] und durch Photoelektronenspektroskopie[47] bestimmt werden. Dabei variieren die Werte um 0.1 - 0.2 eV in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster. Für unsubstituiertes 10*H*-Phenothiazin wurde ein Ionisierungspotential von 7.26 eV bestimmt,[48] während *N*-Methyl-10*H*-phenothiazin ein geringeres Ionisierungspotential von 7.15 eV aufweist.[49] Die Photoelektronenspektroskopie konnte zur Aufklärung der stufenweise erfolgenden Oxidationsprozesse beitragen. Der erste Oxidationsschritt zum Radikalkation erfolgt demzufolge am freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms, was mit einer Strukturänderung zum planaren Radikalkation einhergeht. Das gewinkelte neutrale Phenothiazin erfährt aufgrund der Oxidation eine Geometrieänderung und liegt in Form des Radikalkations als planares Molekül vor.[50] Die Zweitoxidation kann aufgrund der scharfen Bandenform dem freien Elektronenpaar des Schwefelatoms zugeordnet werden. Weitere Untersuchungen des Redoxverhaltens wurden von *Billon et al.* mittels cyclovoltammetrischer Messungen durchgeführt.[51] Dabei wurden zwei separate Ein-Elektronen-Übergänge detektiert. Die Erstoxidation, die zur Bildung des Radikalkations **1**$^{+}$ führt, findet in Acetonitril als Lösungsmittel und mit Tetraethylammoniumperchlorat als Leitsalz bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2}^{0/+1}$ = 270 mV[52] statt. Die weitere Oxidation zum Dikation **1**$^{++}$ findet bei $E_{1/2}^{+1/+2}$ = 770 mV statt (Abb. 3.4). Das Radikalkation **1**$^{+}$, das durch ESR-Messungen[53] nachgewiesen werden konnte, ist im Vergleich zu dem Dikation **1**$^{++}$ stabil. In Gegenwart von Phenothiazin **1** wird **1**$^{++}$ zum Radikalkation **1**$^{+}$ komproportioniert.



1 **1**$^{+}$ **1**$^{++}$

Abb. 3.4: Reversible Oxidation des 10*H*-Phenothiazins **1**.

3.1.4 Anwendungsgebiete von Phenothiazin und seinen Derivaten

In den Farbstoffen Methylenblau und *Lauth's* Violett liegt Phenothiazin in einer chinoiden Struktur vor (Abb. 3.5). Die Synthese von Methylenblau wurde im Jahr 1876 von *Caro* bei der BASF entwickelt. Allerdings gelang erst *Bernthsen* im Jahr 1883 die Strukturaufklärung von Methylenblau und ebenfalls von *Lauth's* Violett.[33]

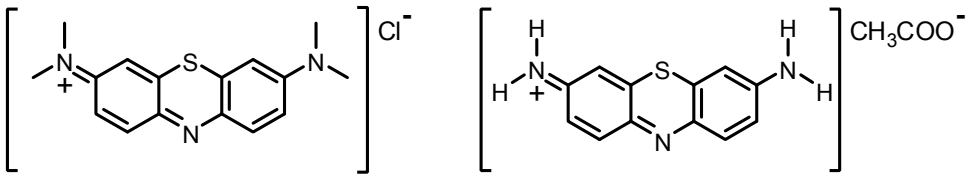


Abb. 3.5: Struktur der Phenothiazinfarbstoffe Methylenblau (links) und Lauth's Violett (rechts).

Bereits 1880 wurden von *Paul Ehrlich* die bakterioziden Eigenschaften von Methylenblau berichtet. Er war es auch der die Verbindung zur selektiven Färbung bestimmter Gewebearten (besonders der grauen Substanz im peripheren Nervensystem) verwendete.[54] In der Molekularbiologie wird Methylenblau ebenso wie *Lauth's* Violett (Thionin-Acetat) zum Anfärben von RNA und DNA verwendet. Es ist zwar nicht so empfindlich wie die Färbung mit Ethidiumbromid, dafür aber weniger toxisch. Es wird ebenfalls zur Blaufärbung von Fasern und Papier verwendet.

Phenothiazin ist bis heute Bestandteil einiger bedeutender pharmazeutischer Wirkstoffe wie z. B. Promethazin (ATOSIL®), Chlorpromazin (MEGAPHEN®) und Trifluorpromazin (PSYQUIL®). Im Jahr 1946 wurde in Frankreich die Wirkung von Promethazin (ATOSIL®) als Antihistaminikum entdeckt. In den 1950er Jahren wurde mit der Einführung von Chlorpromazin (MEGAPHEN®) die Entwicklung der Psychopharmakologie eingeleitet. Das Spektrum der verträglichen Phenothiazinderivate ist sehr groß und sie werden momentan als Neuroleptika und Sedativa eingesetzt (Abb. 3.6).[31b,55] Darüber hinaus werden Phenothiazinderivate auch als Insektizide oder Antioxidationsmittel eingesetzt.

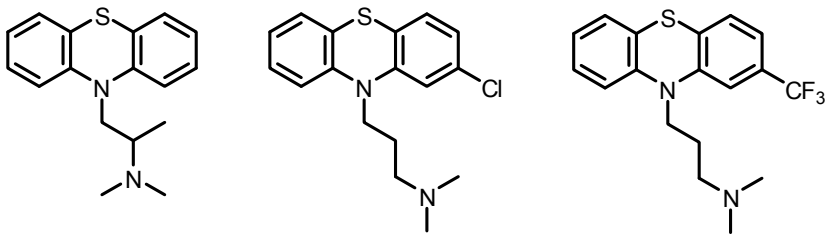


Abb. 3.6: Promethazin (links), Chlorpromazin (Mitte) und Trifluorpromazin (rechts) als Beispiele für Wirkstoffe auf Phenothiazin-Basis.

Aufgrund des geringen und reversiblen Oxidationspotentials sind Phenothiazin und dessen Derivate auch für den Einsatz in den Materialwissenschaften von Bedeutung. Sie wurden z. B. als Redox-Additiva in Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt und verhinderten so Überladung und Entladung der Batterien.[56] Mit Chinolinderivaten substituiertes *N*-Methylphenothiazin wurde in Emitterschichten von organischen Leuchtdioden (OLEDs) eingesetzt. [57] Dabei unterschieden sich die resultierenden Verbindungen in Abhängigkeit von der Art der Verknüpfung in ihren elektronischen Eigenschaften (Abb. 3.7). Während das in 2-Position des Phenothiazingrundgerüsts verknüpfte Chinolinderivat durch einen stärkeren *Charge-transfer*-Charakter eine größere positive Solvatochromie aufwies, äußerte sich die bessere Emissionseffizienz des in 3-Position des Phenothiazingrundgerüsts verknüpften Chinolinderivats in einer höheren Fluoreszenzquantenausbeute und in besseren Emittereigenschaften nach Einbau in OLEDs.

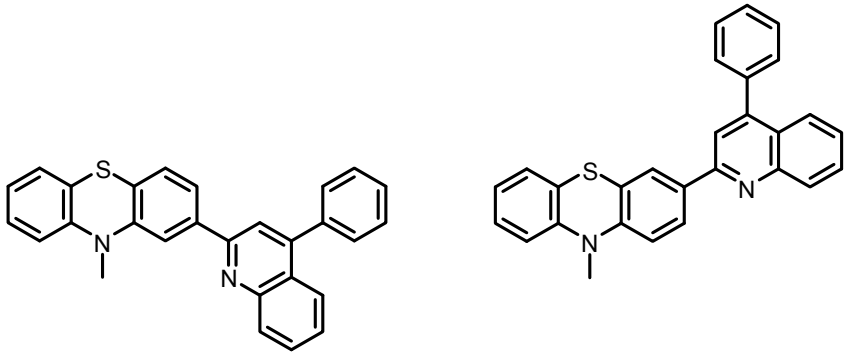


Abb. 3.7: Phenothiazin-Chinolin-Systeme für den Einsatz in OLED-Emitterschichten.

In polymeren Leuchtdioden („*polymer light emitting diodes*“, PLEDs) wurden ebenfalls Phenothiazinderivate in den Emitterschichten eingesetzt.[58] Dabei zeigte das Copolymer aus direkt mit Fluoren verknüpftem Phenothiazin vielversprechende Lochtransport- und Elektrolumineszenzeigenschaften (Abb. 3.8).

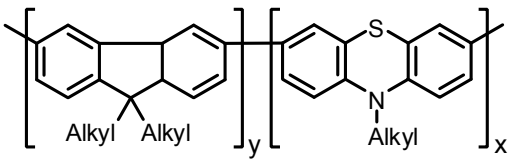


Abb. 3.8: Fluoren-Phenothiazin-Copolymer für den Einsatz in PLED-Emitterschichten.

Eine Verkleinerung der Bandlücke und damit eine rotverschobene Emission konnte durch die Modifikation des Phenothiazinbausteins durch Überführung in ein distilbenoides System erreicht werden.[59] Das distilbenoide Phenothiazinsystem wurde dabei in unterschiedlichen

molaren Verhältnissen in ein Copolymer mit Fluorenyleinheiten eingebaut, um den Einfluss auf die Lochtransport- und Elektrolumineszenzeigenschaften zu untersuchen (Abb. 3.9).

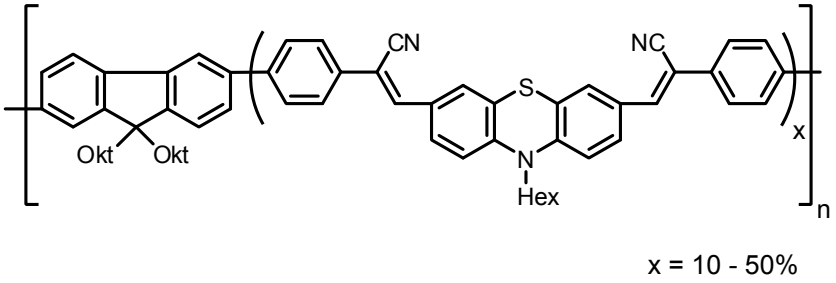


Abb. 3.9: Fluoren-Phenothiazin-Copolymer für den Einsatz in PLED-Emitterschichten.

Phenothiazin wurde bereits in vielen Beispielen als Donor-Komponente in Donor-Akzeptor-Verbindungen eingesetzt, die durch die Fähigkeit zu photoinduziertem Elektronentransfer (PET) als Modellsysteme für Ladungstrennung in biologischen Prozessen, wie z. B. in der Photosynthese, dienen. In kovalent verknüpften Naphthalimid-Phenothiazin-Diaden zeigte sich, dass der PET sowohl von der Art der Verknüpfung als auch von dem Lösungsmittel abhängt.[60] So kann der ladungsgetrennte Zustand z. B. in polaren Lösungsmitteln besser stabilisiert werden als in unpolaren Lösungsmitteln.
Eine Phenothiazin-Riboflavin-Diade wurde über eine koordinative Bindung an einen Zinkkomplex aufgebaut.[61] Die so erhaltenen Komplexe sind wasserlöslich und unter physiologischen Bedingungen einsetzbar. In spektroskopischen Untersuchungen wurde Fluoreszenzlöschung in den Donor-Akzeptor-Diaden beobachtet und als photoinduzierter Elektronentransfer interpretiert.

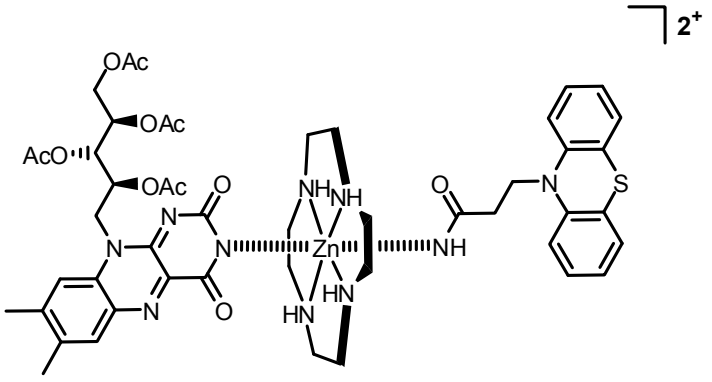


Abb. 3.10: Über einen Zinkkomplex koordinativ verknüpfte Phenothiazin-Riboflavin-Diade.

Außerdem wurden phenothiazinylsubstituierte Pyrimidinbasen in einen DNA-Strang integriert, um den reduktiven Elektronentransfer zu untersuchen (Abb. 3.11).[62] Dazu wurde ein 5-(*N*-Methyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)-2'-desoxyuridin synthetisiert und in eine DNA-

Doppelhelix eingebracht. Als Elektronenakzeptor und Elektronenfalle wurde 5-Brom-2'-desoxyuridin eingebaut. Die Phenothiazin-Uracil-Diade wurde durch Licht angeregt und injizierte daraufhin ein Elektron in die DNA-Doppelhelix. Es wurde ein ladungsgetrennter Zustand erhalten und nach der Behandlung mit Piperidin kam es zur Spaltung der DNA. Anhand der so erhaltenen Fragmente, die mittels HPLC analysiert wurden, konnte die Effizienz des Elektronentransfers bestimmt werden. In der synthetisierten DNA-Base generiert man durch Konjugation des Phenothiazins mit Uracil ein ausgedehnteres π-System, dessen Absorptions- und Emissionseigenschaften durch bathochrome Verschiebung der entsprechenden Banden, sowie leichte anodische Verschiebung des Oxidationspotentials im Vergleich zu *N*-Methyl-10*H*-phenothiazin charakterisiert wurden. Ein nicht-nukleosidisches Phenothiazinderivat konnte als redoxaktive Sonde über die beiden im Molekül befindlichen Hydroxygruppen in DNA eingebaut werden und behielt die charakteristischen elektronischen Eigenschaften des *N*-Methyl-10*H*-phenothiazins bei (Abb. 3.11).[63] Allerdings bildete es kein selektives Basenpaar, während bei dem 5-(*N*-Methyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)-2'-desoxyuridin selektiv eine *Watson-Crick*-Basenpaarbildung mit Adenin beobachtet wurde.

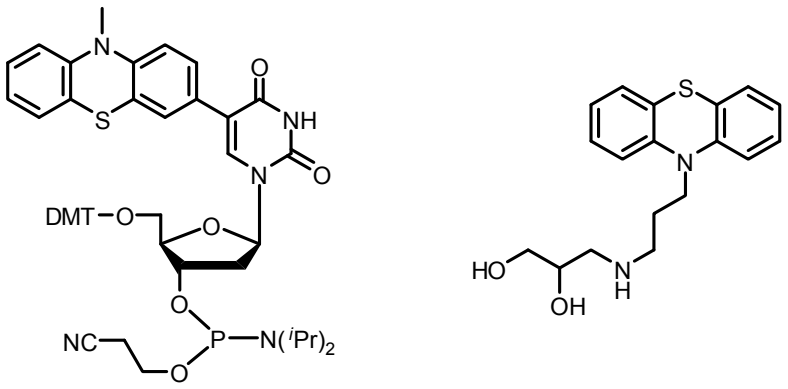


Abb. 3.11: Phenothiazin-Uracil-Derivat (links) und nicht-nukleosidischer Phenothiazinbaustein (rechts) zur Untersuchung von Elektronentransferprozessen in DNA.

Von *Daub et al.* wurde eine stilbenoide Donor-Akzeptor-Verbindung mit Phenothiazin als Donorkomponente und Pyren als Akzeptoreinheit synthetisiert, um den photoinduzierten Elektronentransfer bezüglich der Zusammenhänge zwischen Elektronentransfer, elektronischer Struktur und der Molekülstruktur zu untersuchen (Abb. 3.12).[64] Dabei entstand durch das ausgedehntere konjugierte π-System ein neues Chromophorsystem, welches von den Einzelkomponenten verschiedene Absorptions- und Emissionseigenschaften besitzt. Im Cyclovoltammogramm wurde im anodischen Bereich die reversible Oxidation des Phenothiazins detektiert, während die Reduktionswelle im kathodischen Bereich der Reduktion des Pyrens zugeschrieben wurde.

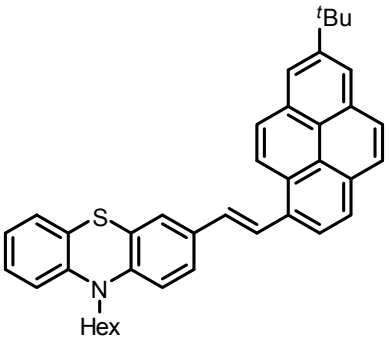


Abb. 3.12: Stilbenoide Phenothiazin-Pyren-Diade.

In einer weiterentwickelten Phenothiazin-Flavin-Diade und einer weiterentwickelten Pyren-Flavin-Phenothiazin-Triade wurde auf die stilbenoide Verknüpfung verzichtet und stattdessen ein Phenylring als verbrückendes Element eingeführt (Abb. 3.13).[65,66] Die Diade, die Triade und die entsprechenden einzelnen Bausteine wurden mittels transienter Fluoreszenzspektroskopie untersucht, wodurch photoinduzierter Elektronentransfer nachgewiesen wurde.

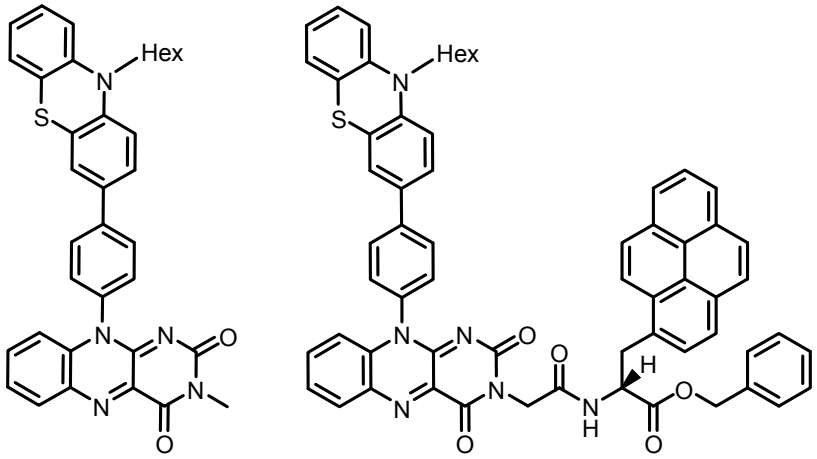


Abb. 3.13: Weiterentwickelte Phenothiazin-Flavin-Diade und Pyren-Flavin-Phenothiazin-Triade.

Von *Christa S. Krämer et al.* wurden in der Arbeitsgruppe *Müller* verschiedene redoxaktive Phenothiazinoligomere als Modelle für molekulare Schalter und Drähte hergestellt (s. Kapitel 3.3).[67,68] Neben linearen Grundgerüsten wurden von *Karin Memminger* Phenothiazinophane synthetisiert und hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften untersucht (Abb. 3.14).[69] Die symmetrischen Cyclophane wiesen zwei separierte Redoxwellen im Cyclovoltammogramm auf und zeigten damit eine ausgeprägte intramolekulare Kommunikation, die durch eine σ-π- und eine transannulare Wechselwirkung zustande kommt. Die Cyclophane liegen entlang einer Raumrichtung hochgeordnet im

Kristall vor und weisen eine blau-grüne Emission mit großen *Stokes*-Verschiebungen von bis zu 9700 cm^{-1} auf. Diese besonderen Eigenschaften ermöglichen den anisotropen Ladungstransport in Phenothiazinophanen wie er z. B. in organischen Feldtransistoren (OFETs) genutzt wird.

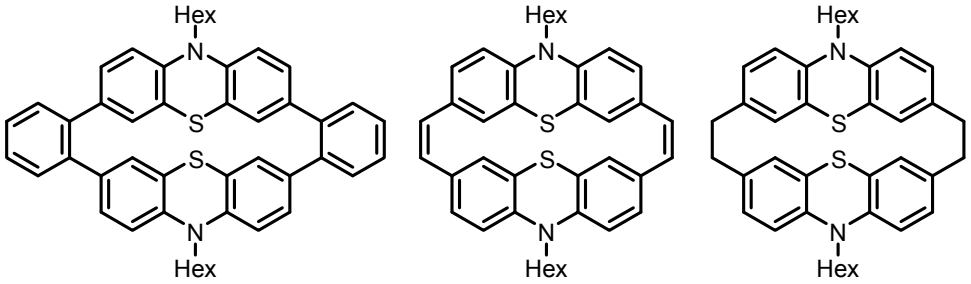


Abb. 3.14: Phenothiazinophane von *Müller*.

Außerdem konnten oligomere Phenothiazinderivate in mesoporöse Silica-Materialien eingebracht werden und dort zu stabilen Radikalkationen oxidiert werden.[70] Des Weiteren konnten sie durch Chemisorption auf Goldoberflächen aufgebracht werden, wo sie hochgeordnete Monoschichten (self-assembled mono-layers, SAMs) bildeten.[71] Phenothiazinderivate mit sperrigen Substituenten am Stickstoffatom des Phenothiazins wurden mittels der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung synthetisiert und zeigten einen vergrößerten Faltwinkel und damit einhergehend ein verringertes Oxidationspotential.[27] Redoxaktive Donor-Akzeptor-Systeme mit abstimmbaren Oxidationspotentialen und interessanten Absorptions- und Emissionseigenschaften konnten durch die *Suzuki-Miyaura*-Kupplung mit elektronenziehenden Aromaten und Heteroaromaten hergestellt werden (Abb. 3.15).[28]

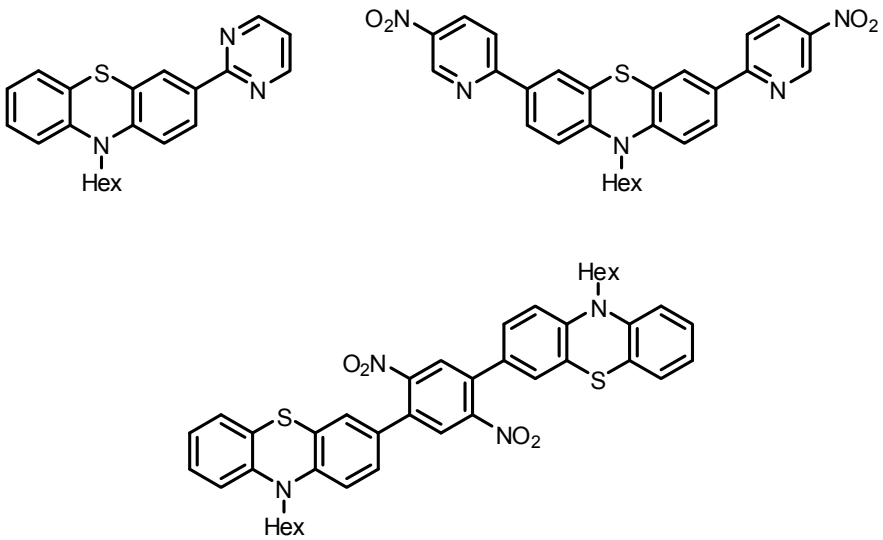


Abb. 3.15: Donor-Akzeptor-Diade, Akzeptor-Donor-Akzeptor-Triade und Donor-Akzeptor-Donor-Triade von *Müller*.

3.2 Phenothiazinhaltige kreuzförmige Moleküle

3.2.1 Literaturübersicht über kreuzförmige Moleküle

Konjugierte Oligomere und Polymere spielen aufgrund ihrer Funktion als organische Halbleiter eine wichtige Rolle in der aktuellen Forschung.[21] Diese Materialien finden Einsatz in organischen Leuchtdioden (OLEDs), organischen Solarzellen und in organischen Feldtransistoren (OFETs). Der große Vorteil organischer Materialien ist deren leichte Modifizierbarkeit und Prozessierbarkeit.[72] Ein wichtiger Vertreter auf dem Gebiet der elektrolumineszenten Polymere ist das Poly(1,4-phenylenvinylen) (PPV) und dessen modifizierte Derivate, d.h. Poly(arylenvinylene), die allgemein als PPVs bezeichnet werden (Abb. 3.16).[73]

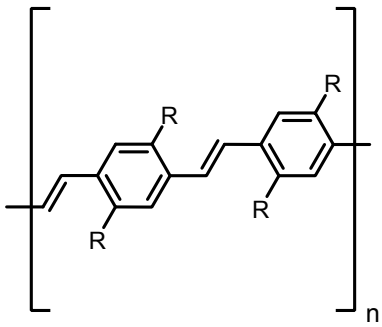
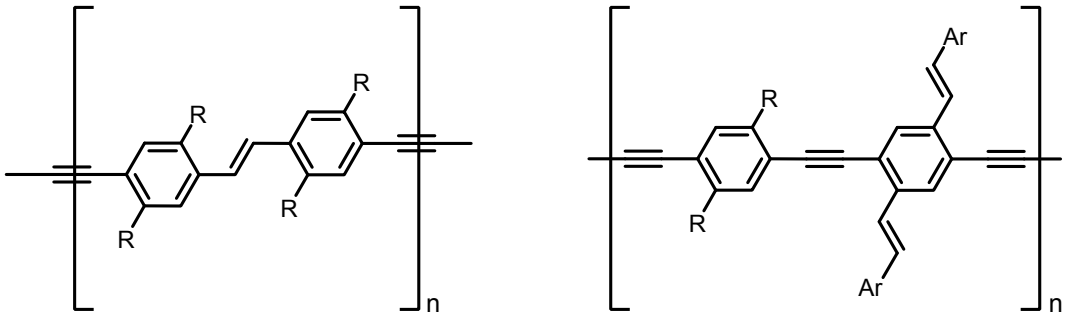


Abb. 3.16: Modifizierte Poly(1,4-arylenvinylen)e (PPVs).

PPV selbst ist in den gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich und daher für den Einsatz in der molekularen Elektronik wenig geeignet. Die modifizierten und in organischen Lösungsmitteln löslichen Derivate zeichnen sich durch intensive Fluoreszenz sowie durch gute Lochinjektions- und Lochleitungseigenschaften aus.[21]

Die dehydrogenierten Analoga der PPVs, die Poly(1,4-phenylenethinylene) (PPEs) weisen durch die Einführung der Dreifachbindungen eine elektronenärmere Struktur auf, so dass durch die energetisch niedrigere Lage des LUMOs die Elektroneninjektion verbessert wurde.[74] Der Nachteil dieses Ansatzes ist, dass das HOMO ebenfalls stabilisiert wird und energetisch niedriger liegt, wodurch wiederum die Lochinjektion erschwert wird.

Um die Eigenschaften der PPVs und der PPEs zu kombinieren und sowohl effiziente Elektronen- als auch Lochinjektion in elektrolumineszenten Anwendungen zu erreichen, wurden von *Bunz et al.* Hybride, sogenannte PPVEs, synthetisiert und untersucht.[75] Dabei zeigte sich, dass die formalen Hybride **A** sich eher wie PPEs verhalten. Allerdings weist das Copolymer **B** neuartige Eigenschaften auf, die weder denen der PPVs noch denen der PPEs ähneln (Abb. 3.17). Um diese Eigenschaften genauer zu untersuchen, wurden die entsprechenden Monomere als Modellverbindungen synthetisiert und untersucht.[76] Diese Monomere weisen zwei Molekülachsen auf und werden aufgrund ihrer Struktur auch als kreuzförmige Verbindungen oder Kruziforme bezeichnet. Neben diesen Modellverbindungen der PPVEs haben auch andere Gruppen den kreuzförmigen Aufbau für die Entwicklung von funktionellen Materialien genutzt.[77-79]



A **B**

Abb. 3.17: Formale Hybride der PPVs und PPEs: PPVEs **A** und **B**.

Scherf und *Farrell et al.* synthetisierten ein kreuzförmig verknüpftes Oligothiophen für die Anwendung in OFETs (Abb. 3.18).[77] Diese Verbindung zeichnet sich durch eine verbesserte Löslichkeit aus und kann z. B. mittels Tintenstrahldrucker auf verschiedene, auch flexible, Materialien aufgebracht werden.

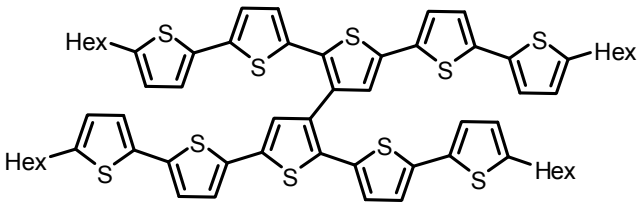


Abb. 3.18: Kreuzförmig verknüpftes Oligothiophen nach *Scherf* und *Farrell*.

Kreuzförmige Verbindungen bieten durch ihren Aufbau die Möglichkeit an beiden Molekülachsen unterschiedliche Funktionalitäten einzuführen.

Nuckolls et al. stellten kreuzförmige Moleküle vor, deren orthogonale Achsen aus Terphenyl und Bisphenyloxazol aufgebaut sind (Abb. 3.19).[78] Diese Moleküle bilden Monoschichten durch Selbstorganisation (*self assembled monolayers*, SAM) auf Elektrodenoberflächen aus. Das Design der kreuzförmig ausgerichteten π-Systeme ermöglicht den Zugang zu molekularen Modellsystemen, in denen die konjugierten π-Systeme senkrecht zu einer Elektrodenoberfläche ausgerichtet sind. Als Substituenten X und Y kommen z. B. Thioacetate, Carboxygruppen, Ester oder Nitrile zum Einsatz, die sich zur Adsorption auf unterschiedlichem Elektrodenmaterial eignen.

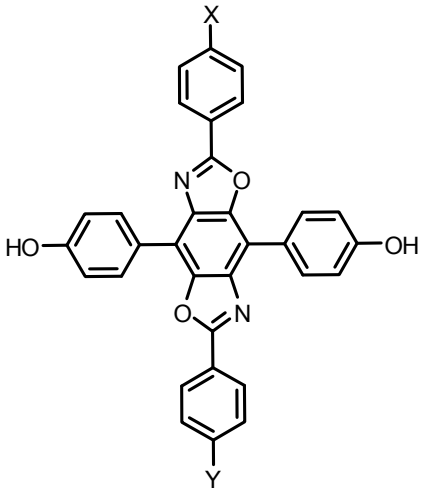


Abb. 3.19: Kreuzförmige Verbindung nach *Nuckolls* zur Aufbringung als SAM auf Elektrodenoberflächen.

Haley et al. synthetisierten 1,2,4,5-Tetraethinylbenzole, die interessante Absorptions- und Emissionseigenschaften aufweisen (Abb. 3.20).[79] Durch Variation des Substitutionsmusters kann die Lage der Absorptions- und Emissionsmaxima verändert werden. Diese Verbindungen weisen hohe Fluoreszenzquantenausbeuten und eine positive Fluoreszenz-solvatochromie auf. Letzteres ist auf das Donor-Akzeptor-Design und einen intramolekularen *Charge-Transfer* zurückzuführen. Bei geeigneter Anordnung der Donor- und Akzeptorsubstituenten ergibt die Rechnung, dass die Grenzorbitale bezüglich der Koeffizienten räumlich separiert sind.

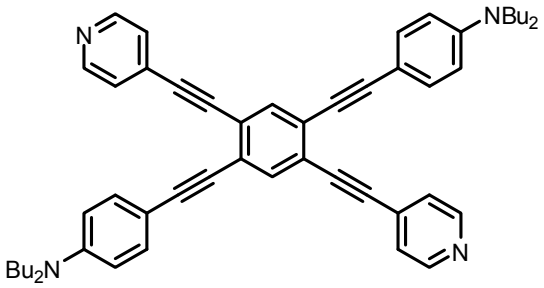
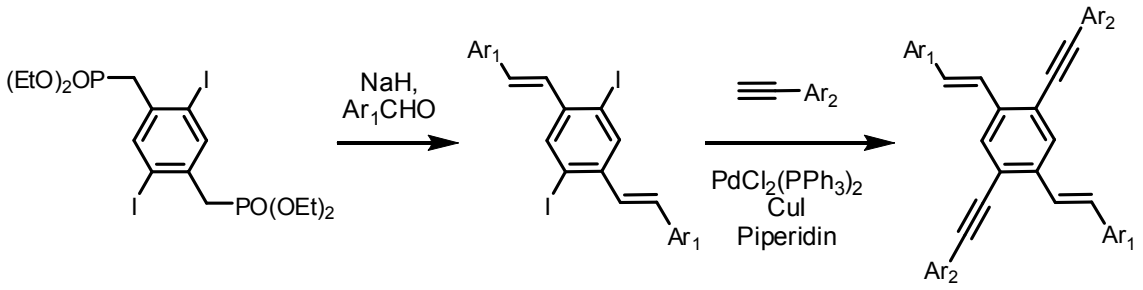


Abb. 3.20: Kreuzförmige Verbindung nach *Haley*.

Von *Bunz et al.* stammen, wie bereits erwähnt, die kreuzförmigen 1,4-Distyryl-2,5-bis(ethinylaryl)benzole. In diesen Beispielen wurden zwei Achsen bestehend aus konjugierten π-Systemen über einen zentralen Benzolring verknüpft. Nachdem in einer *Arbuzov*-Reaktion[80] das entsprechende Diphosphonat erhalten worden war, wurde es in einer *Horner-Wadsworth-Emmons*-Reaktion[81] mit einem aromatischen Aldehyd zur 1,4-Distyryl-Spezies umgesetzt (Schema 3.7). In einer *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion[82] wurde anschließend die Substitution der zweiten Molekülachse mit einem aromatischen Alkin durchgeführt.



Schema 3.7: Synthese kreuzförmiger Verbindungen nach *Bunz*.

Durch die systematische Variation der Substituenten an den beiden Molekülachsen wurde eine Bibliothek an kreuzförmigen Verbindungen geschaffen, so dass die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften in Kombination mit quantenmechanischen Rechnungen eine grundlegende Interpretation ermöglichte.[83] Im Falle einer Donor-Akzeptor-Substitution, bewirkt diese Struktur die räumliche Trennung der Grenzorbitale. Das HOMO und das LUMO kommen auf jeweils unterschiedlichen Molekülachsen zum Liegen und es liegt eine Klasse D („*disjoint*“) Verbindung vor (Abb. 3.21). Sind alle vier Enden der beiden Achsen mit entweder ausschließlich Donor- oder Akzeptorsubstituenten versehen, befindet sich Elektronendichte sowohl im HOMO als auch im LUMO auf dem gesamten Molekülgerüst verteilt und es liegt eine Verbindung der Klasse C („*congruent*“) vor.[84] In einer nach dem Donor-Akzeptor-Prinzip aufgebauten kreuzförmigen Verbindung, sind das HOMO oder LUMO gezielt adressierbar.

Besitzen die Substituenten außerdem mögliche Koordinationsstellen für Lewissäuren, so sind durch Zugabe von Säure oder Metallkationen, die an geeignete Stellen im Molekül koordiniert werden, die Absorptions- und Emissionseigenschaften nahezu beliebig abstimmbar. Durch Anlagerung von Protonen oder Metallkationen lässt sich aber auch eine Klasse C Verbindung durch Wechselwirkung mit den Substituenten einer Achse in ein Molekül mit räumlich getrennten Grenzorbitalen (Klasse D) überführen und umgekehrt.

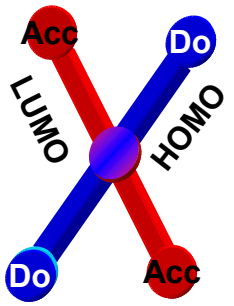
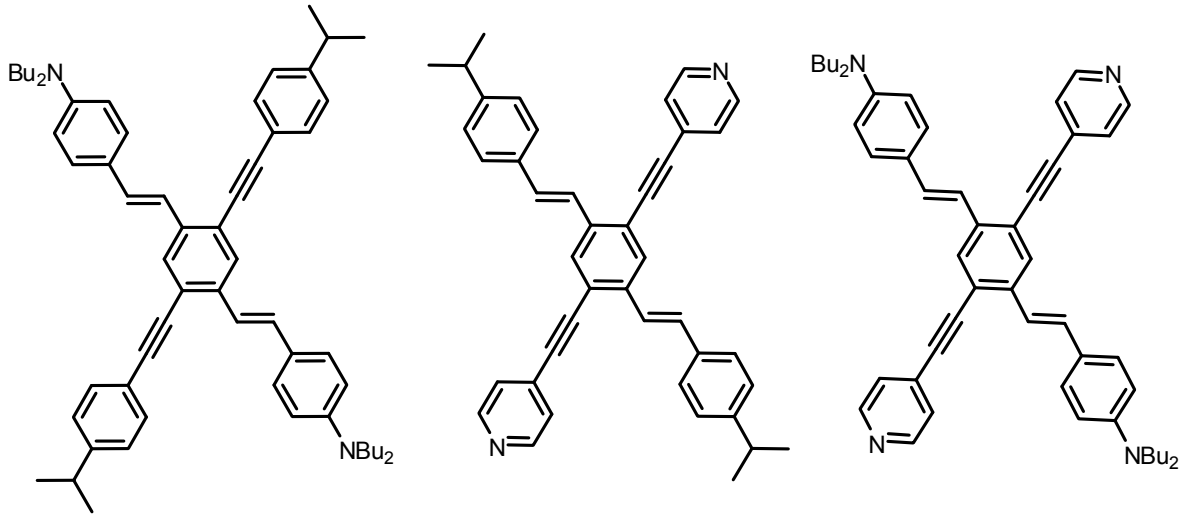


Abb. 3.21: Räumliche Trennung der Grenzorbitale in Donor-Akzeptor-substituierten Kruziformen (Klasse D Kruziform).

Das Prinzip der Adressierbarkeit von ausschließlich einem Grenzorbital und die daraus resultierende Veränderung der elektronischen Eigenschaften durch Zugabe von Säure oder Metallkationen führt bei den drei kreuzförmigen Verbindungen **C**, **D** und **E** zu unterschiedlichen Beobachtungen (Abb. 3.22).



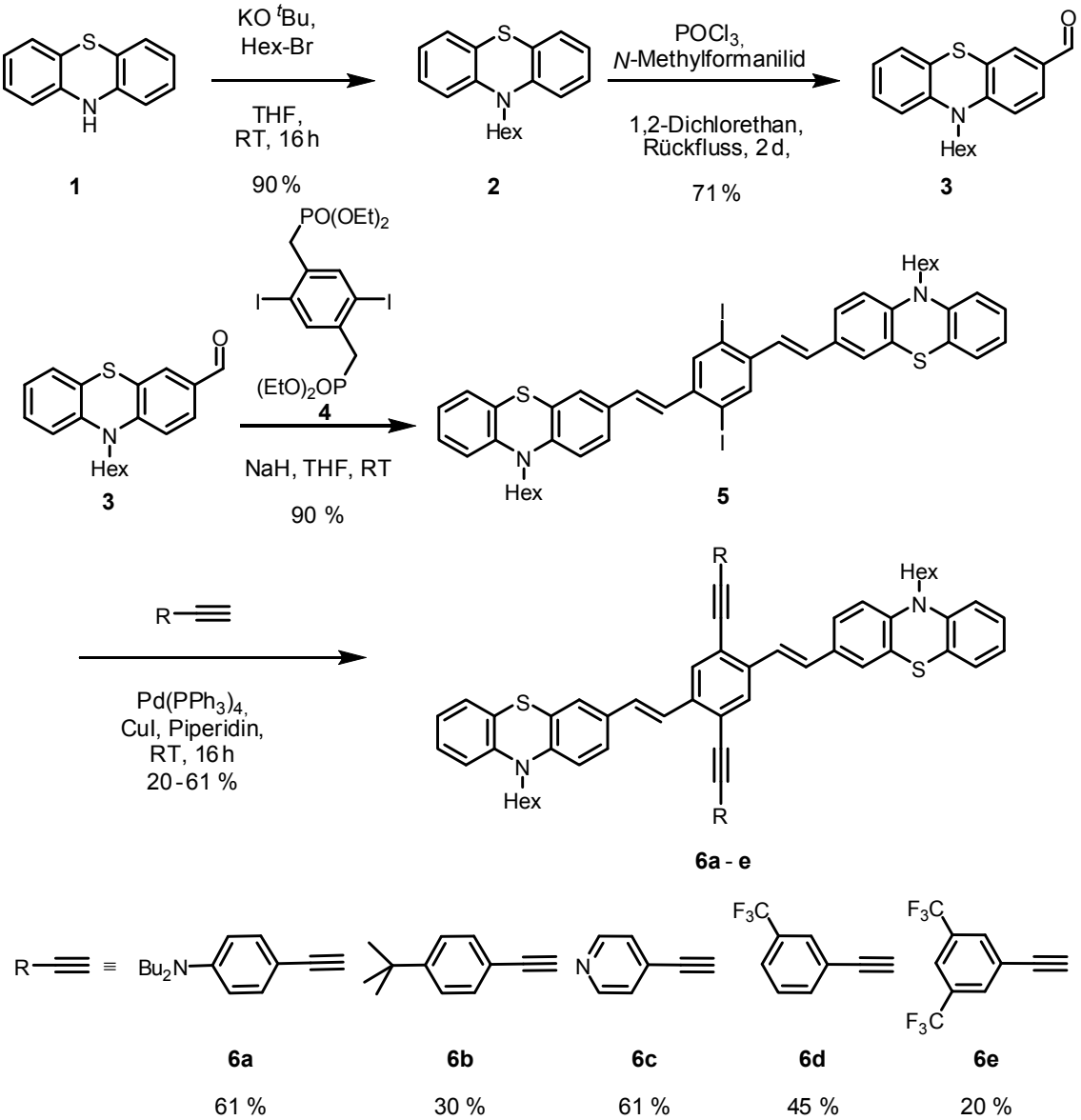
C **D** **E**

Abb. 3.22: Unterschiedlich substituierte kreuzförmige Verbindungen.

Verbindung **C** verfügt über eine donorsubstituierte Molekülachse, die mit den Anilineinheiten eine Bindungsstelle für Protonen und wie im Folgenden gezeigt wird, für Zink- und Magnesiumkationen darstellt. Setzt man zu einer Lösung dieser Verbindung in Dichlormethan Trifluoressigsäure zu, so erkennt man im Absorptions- und Emissionsspektrum eine hypsochrome Verschiebung. Durch Protonierung wird das HOMO energetisch abgesenkt und die Bandlücke dadurch vergrößert. Folglich wird mehr Energie zur Anregung benötigt und in der Emission auch wieder freigesetzt als in der nicht protonierten Spezies. Verbindung **D** dagegen erfährt eine signifikante bathochrome Verschiebung, da nun durch die Protonierung der Pyridineinheiten selektiv das LUMO beeinflusst und energetisch abgesenkt wird. Verbindung **E** hat einen ausgeprägten Donor-Akzeptor-Charakter und mit den Anilin- und Pyridineinheiten gleich zwei Stellen im Molekül, die protoniert werden können. Die Dibutylanilineinheiten sind basischer als die Pyridineinheiten, so dass zuerst das HOMO und dessen energetische Lage beeinflusst wird und durch Stabilisierung eine Absenkung desselben stattfindet. Die vergrößerte Bandlücke führt zu einer Blauverschiebung des Emissionsmaximums. Bei weiterer Zugabe von Säure werden zusätzlich die Pyridineinheiten protoniert und durch Absenkung der energetischen Lage des LUMOs verschiebt sich das Emissionsmaximum wiederum bathochrom, da die Bandlücke wieder verkleinert wurde. Sind also zwei unterschiedliche basische Substituenten in einer solchen Verbindung vorhanden, so erreicht man je nach p*H*-Wert drei unterschiedliche Emissionsmaxima und dadurch drei unterschiedliche Emissionsfarben. Wenn anstelle der Protonen Calcium-, Zink- oder Magnesiumkationen zugesetzt werden, so können diese durch Koordination an die Anilineinheiten- bzw. an die Pyridineinheiten ebenfalls die Grenzorbitale einzeln adressieren und beeinflussen. Die Kationen sollten sich allerdings in ihrer Affinität und der Stärke der koordinativen Bindung unterscheiden. Ca^{2+} ist relativ groß im Vergleich zu den beiden anderen Spezies, während Zn^{2+} mit abgeschlossener d-Schale eine weichere Lewissäure als Mg^{2+} darstellt. Qualitativ verändern sich die längstwelligen Maxima der Absorption und der Emission in der gleichen Weise wie nach Zugabe von Säure, d.h. auch durch die Metallkationen erfährt Verbindung **C** nach Adressierung des HOMOs eine Blauverschiebung und **D** nach Beeinflussung des LUMOs eine Rotverschiebung. Eine Lösung der Verbindung **E** in Dichlormethan erfährt nach Zugabe von Zinkionen eine Blauverschiebung des längstwelligen Emissionsmaximums von 570 nm zu 420 nm und nach weiterer Zugabe von Zn^{2+} im Überschuss schließt sich wiederum eine Rotverschiebung an, so dass das Emissionsmaximum bei 530 nm zu liegen kommt. Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass die Metallkationen an denselben Stellen im Molekül eine koordinative Bindung eingehen, an denen auch die Protonen anlagern und das sind in diesen Beispielen die basischen Stickstoffatome der Dibutylanilin- bzw. der Pyridineinheiten.

3.2.2 Synthese der phenothiazinhaltigen kreuzförmigen Moleküle

Dieses Projekt wurde in Zusammenarbeit mit *Dipl.-Chem. Jan Schönhaber*, *Dr. Anthony J. Zucchero* und *Prof. Dr. Uwe Bunz* durchgeführt. Nachdem 10*H*-Phenothiazin **1** mit Kalium-*tert*-butanolat deprotoniert und mit Hexylbromid alkyliert worden war,[85,86] erfolgte eine *Vilsmeier*-Formylierung des 10-Hexyl-10*H*-phenothiazins **2** mit Phosphoroxychlorid und *N*-Methylformanilid in 1,2-Dichlorethan zu dem Phenothiazin-3-carbaldehyd **3** in 71 % Ausbeute in Form gelber Kristalle (Schema 3.8).[85,87] Eine anschließende *Horner-Wadsworth-Emmons*-Reaktion[81] des Phenothiazin-3-carbaldehyds **3** und des Diphosphonats **4** führte in 90 % Ausbeute zu der gewünschten Diiodoverbindung **5** und wurde in einer anschließenden *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion[82] mit unterschiedlich substituierten aromatischen Alkinen zu den kreuzförmigen Verbindungen **6a** - **e** umgesetzt.



Schema 3.8: Synthese der phenothiazinhaltigen Kruziforme.

Im Fall der Produkte **6a**, **6d** und **6e** wurden die TMS-geschützten Alkine direkt eingesetzt und *in situ* mittels Kaliumhydroxid und unter Zugabe von 1 ml Ethanol entschützt, um sie so für die anschließende Kreuzkupplung zugänglich zu machen. Das pyridinsubstituierte Alkin, das zur Synthese von **6c** eingesetzt wurde, war mit der Triisopropylsilyl-Gruppe geschützt, um die Autoentschützung durch den basischen Pyridin-Stickstoff zu verhindern. Die kontrollierte Entschützung erfolgte *in situ* mittels TBAF. Die Produkte wurden in mittleren bis guten Ausbeuten erhalten. Die Unterschiede in der Ausbeute lassen sich durch aufwändige Aufreinigung erklären, die sich zum Teil schwierig gestaltete, so dass mehrmals umkristallisiert werden musste, bevor reine Substanzen erhalten werden konnten.

3.2.3 Strukturaufklärung der phenothiazinhaltigen kreuzförmigen Moleküle

Am Beispiel von **6a** werden hier die typischen ^{1}H- und ^{13}C-NMR Daten diskutiert. Im aliphatischen Bereich des ^{1}H-NMR-Spektrums (Abb. 3.23) erkennt man die teilweise überlappenden Signale der Alkylketten. Bei einer Verschiebung zwischen δ 3.29 und δ 3.38 erscheinen die Signale der dem Stickstoff benachbarten CH_2-Gruppen der Butylketten als Multiplett mit einem Integral von acht Protonen. Die Resonanz bei δ 3.32 ist den vier CH_2-Gruppen zuzuordnen, die an die beiden Anilin-Stickstoffatome geknüpft sind. Ein als Triplett aufgespaltenes Signal bei δ 3.86 mit einer Kopplungskonstante von 7 Hz entspricht den beiden, den Phenothiazin-Stickstoffatomen benachbarten, CH_2-Gruppen. Im aromatischen Bereich erscheinen die charakteristischen Dubletts des *para*-substituierten Anilins bei δ 6.68 und δ 7.50 mit einer typischen Kopplungskonstante von 9 Hz und einem Integral von jeweils vier Protonen. Das Dublett bei einer chemischen Verschiebung von δ 7.57 und einer Kopplungskonstante von 17 Hz ist den Protonen der dem Phenothiazin-Substituent benachbarten Doppelbindung zuzuordnen. Das zweite Dublett, das durch die beiden anderen vinylischen Protonen der Doppelbindung verursacht wird, kann durch Überlagerung mit anderen Signalen im aromatischen Bereich nicht eindeutig identifiziert werden. Das Singulett, das eine chemische Verschiebung von δ 7.82 aufweist, entspricht der Resonanz der Protonen am zentralen aromatischen Benzolring. Die übrigen Signale, die durch die Resonanzen der aromatischen Protonen des Phenothiazins verursacht werden, wurden nicht weiter zugeordnet.

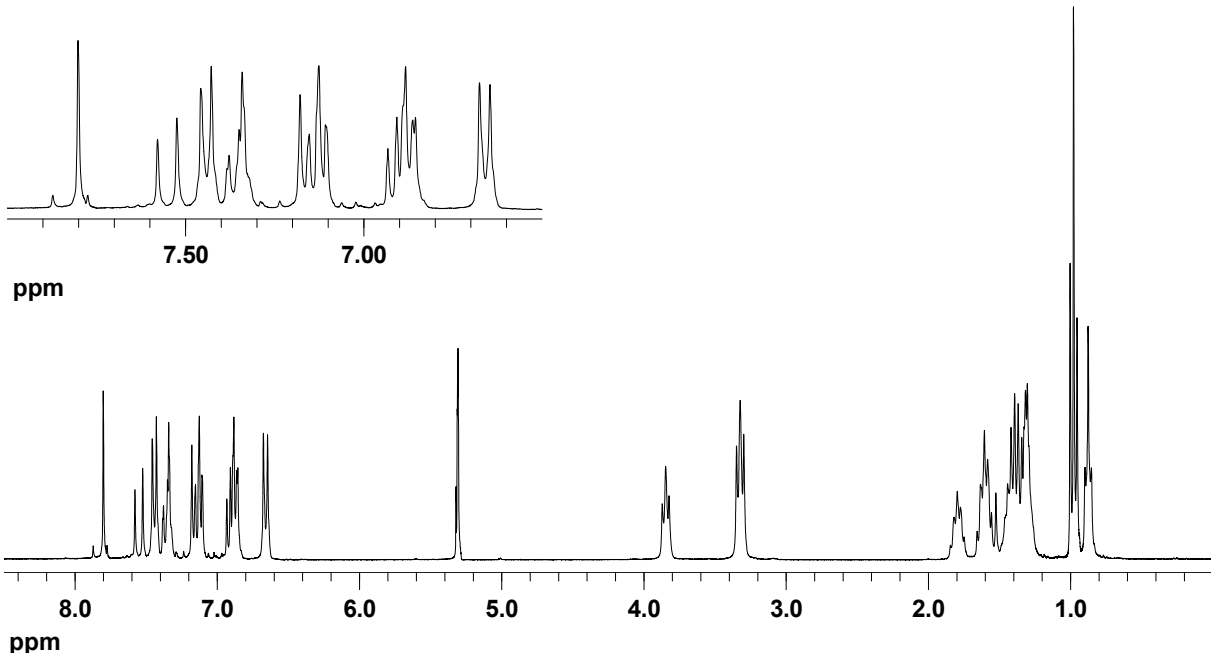


Abb. 3.23: ^{1}H-NMR-Spektrum von Verbindung **6a** (CD_2Cl_2, 300 MHz, RT).

Das ^{13}C-Spektrum lässt insgesamt neun Signale der Alkylketten bei einer chemischen Verschiebung zwischen δ14.1 und δ51.0 erkennen (Abb. 3.24). Die Signale bei einer chemischen Verschiebung von δ14.1 werden den Methylgruppen sowohl der *n*-Hexyl- als auch der Butylketten zugerechnet. Die Resonanzen bei δ20.2, δ29.7 und δ51.0 entsprechen den Methylengruppen der *n*-Butylketten, während die Signale bei δ23.0, δ26.9, δ27.1, δ31.8 und δ47.9 den Methylengruppen der *n*-Hexylketten zuzuordnen sind. Die Kohlenstoffatome der Dreifachbindung finden sich im typischen Bereich bei δ86.2 bzw. δ97.5. Im aromatischen Bereich finden sich 21 Signale, von denen die beiden Resonanzen bei δ111.6 und δ133.1 den Kohlenstoffatomen des *para*-substituierten Anilinrings zuzuordnen sind.

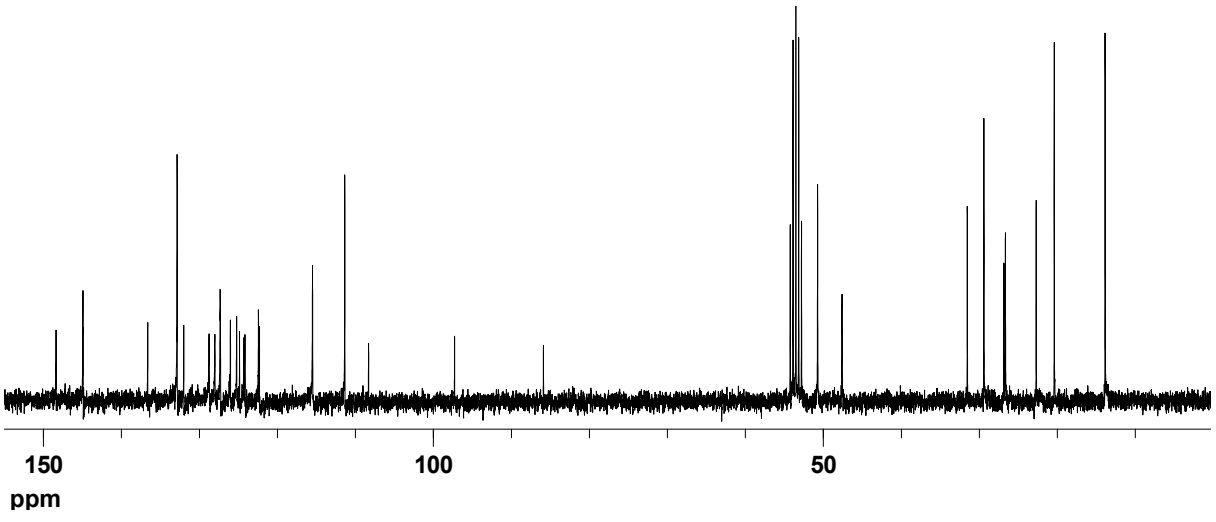


Abb. 3.24: ^{13}C-NMR Spektrum von Verbindung **6a** (CD_2Cl_2, 75.5 MHz, RT).

Von Verbindung **6a** konnten Einkristalle erhalten und vermessen werden (Abb. 3.25). Dabei zeigte sich, dass die Bindungslängen und Bindungswinkel mit denen anderer Kruziformmoleküle übereinstimmen.[76] Im Gegensatz zu anderen Vertretern dieser Verbindungsklasse ist **6a** jedoch vollständig planar und im Kristall bilden sich gegeneinander versetzte Ebenen wie es typischerweise bei aromatischen Kohlenwasserstoffen auftritt, die kein direktes π–π stacking aufweisen.[88] Die Butylgruppen wirken in diesem Fall als molekulare Isolierung.

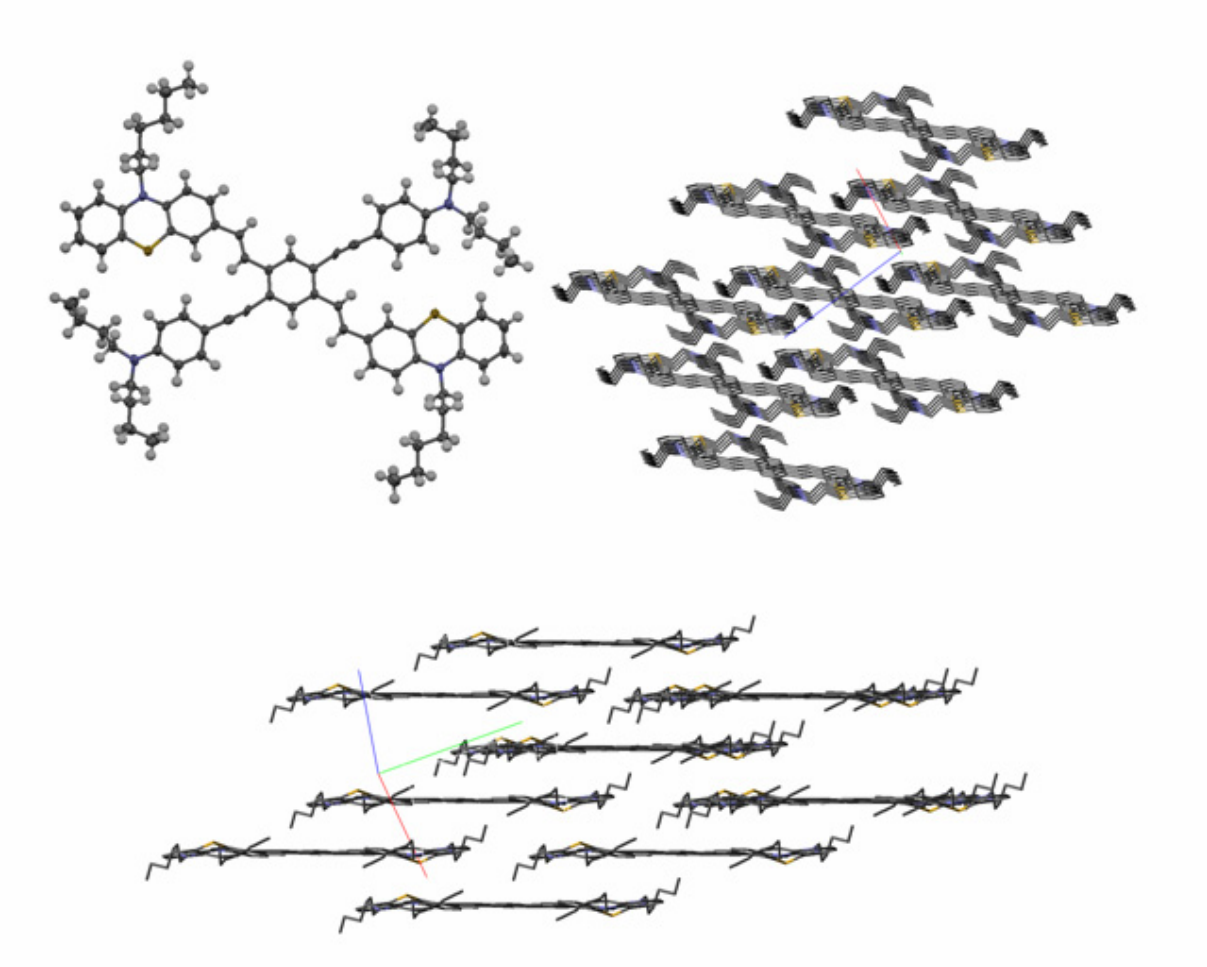


Abb. 3.25: Kristallstruktur der Verbindung **6a** (oben links) und die Packung im Kristall aus zwei verschiedenen Perspektiven (oben rechts und unten).

3.2.4 Absorptions- und Emissionseigenschaften der kreuzförmigen Moleküle

Die Absorptionsspektren der Verbindungen **6b**, **6c**, **6d** und **6e** sehen sehr ähnlich aus und weisen neben einer intensiven Bande im Bereich um 325 nm zusätzlich eine *Charge-Transfer*-Bande zwischen 430 nm und 450 nm auf (Tabelle 3.1, Abb. 3.26, Abb. 3.27). Im Spektrum der Verbindung **6a**, die an beiden Achsen des Moleküls mit Donor-Molekülen substituiert ist, findet man eine einzige sehr breite Bande mit einem Maximum bei 395 nm. Die molaren Absorptionskoeffizienten dieser Verbindungen liegen im Bereich von 43000 - 90000 l/(mol*cm) und nehmen mit wachsendem Donor-Akzeptor-Charakter der Verbindung ab.

Die Fluoreszenzspektren lassen jeweils eine breite Emissionsbande zwischen 532 nm und 595 nm erkennen und weisen somit große *Stokes*-Verschiebungen zwischen 5300 und 6700 cm^{-1} auf. Dabei zeigt sich eine deutliche bathochrome Verschiebung der Emissionsmaxima mit steigendem Akzeptor-Charakter der aromatischen Alkinsubstituenten. So weist die an beiden Molekülachsen donorsubstituierte Verbindung **6a** ein Emissionsmaximum bei 532 nm auf, während die ausgeprägten Donor-Akzeptor-Systeme **6c** bzw. **6e** bei 590 nm und 595 nm emittieren.

Die Quantenausbeute wiederum nimmt mit ausgeprägtem Donor-Akzeptor-Charakter ab und liegt zwischen 53 % für die elektronenreiche Verbindung **6a** und 7 % für das pyridin-substituierte System **6c**.

Tabelle 3.1: Elektronische Eigenschaften der phenothiazinhaltigen Kruziforme (Absorptions-[a] und Emissionsspektren[a]).

Verbindung	Absorption[a] λ_{max} [nm]	Emission[a] λ_{max} [nm]	*Stokes*-Verschiebung [cm^{-1}]	Quanten-ausbeute[b]
6a	252, 278, 312, 348, 392, **450**	532	6700	53 %
6b	242, 280, 328, 358, **433**	562	5300	36 %
6c	250, 300, 326, **440**	590	5800	7 %
6d	250, 326, 340, **440**	579	5500	25 %
6e	252, 328, 414, **440**	595	5900	16 %

[a] Aufgenommen in CH_2Cl_2 bei RT. [b] Bestimmt in CH_2Cl_2 mit Chininsulfat als Standard in 0.1 M H_2SO_4 bei RT.

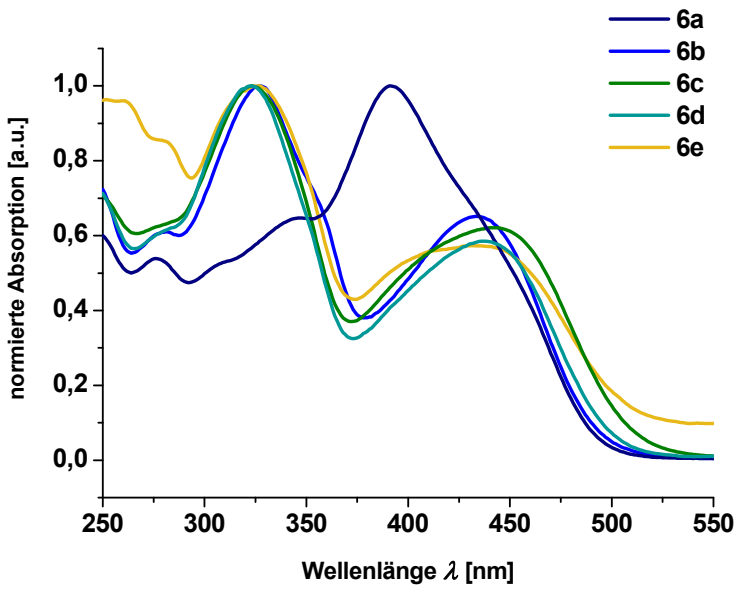


Abb. 3.26: Absorptionsspektren der phenothiazinhaltigen Kruziforme **6a** - **e** (Dichlormethan, RT).

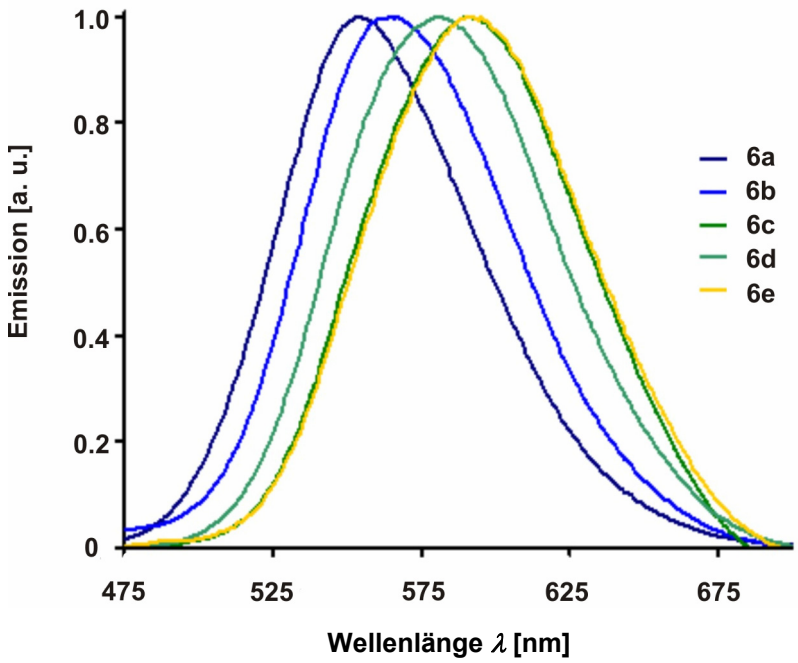


Abb. 3.27: Emissionsspektren der phenothiazinhaltigen Kruziforme **6a** - **e** (Dichlormethan, RT).

3.2.5 Wechselwirkung der phenothiazinhaltigen kreuzförmigen Moleküle mit Metallkationen

Wie durch quantenmechanische Rechnungen und Titrationsexperimente mit Trifluoressigsäure von *A. J. Zucchero* und *U. H. F. Bunz* gezeigt wurde, weisen die Grenzorbitale der Kruziform-Verbindungen **6a**, die an beiden Molekülachsen mit Donor-Einheiten substituiert ist, keine räumliche Trennung auf.[89] Bei Verbindung **6b**, mit Phenothiazin als Donor und neutralem Phenylsubstituent, ist eine geringe räumliche Trennung der Grenzorbitale zu erkennen. Bei Donor-Akzeptor-Verbindung **6c** tritt eine deutliche räumliche Trennung auf, wobei das HOMO auf der elektronenreichen Styrylachse und das LUMO auf der elektronenarmen Alkinachse zu liegen kommt.
Durch Protonierung der Phenothiazineinheiten konnte gezeigt werden, dass Verbindung **6b** durch Stabilisierung des HOMOs ohne wesentliche Beeinflussung des LUMOs eine hypsochrome Verschiebung in der Emission erfährt.[89] Verbindung **6a** wird durch Protonierung der Dibutylaminoeinheiten von einer donorsubstituierten Verbindung in eine Donor-Akzeptor-Verbindung überführt, wobei nun eine räumliche Trennung der Grenzorbitale auftritt. Gleichzeitig wird das LUMO energetisch abgesenkt und es resultiert eine verringerte Bandlücke. Bei weiterer Zugabe der Säure werden die Phenothiazineinheiten ebenfalls protoniert und die daraus resultierende Stabilisierung des HOMOs führt wiederum zu einer Vergrößerung der Bandlücke und damit zu einer hypsochromen Verschiebung des Emissionsmaximums. Verbindung **6c** wird zuerst an den Pyridineinheiten protoniert, was zu einer sehr kleinen Bandlücke durch Stabilisierung des LUMOs führt. Diese Spezies fluoresziert nicht, aber bei weiterer Säurezugabe erfolgt auch hier eine Protonierung der beiden Phenothiazineinheiten und das HOMO wird somit stabilisiert. Es resultiert ein vierfach protoniertes Molekül, das nun an beiden Molekülachsen akzeptorsubstituiert ist und somit einem kongruenten Kruziform entspricht.
Es sollte im Folgenden untersucht werden, ob eine Diagonalisierung durch Wechselwirkung mit Metallsalzen möglich ist und wie sich diese auf die elektronischen Eigenschaften auswirkt. Dazu wurden die Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen in Gegenwart der Metallkationen Mg^{2+}, Zn^{2+} und Ca^{2+} untersucht, wobei aus den Vorarbeiten eine Bindungsaffinität an Aniline und Pyridine von $Mg^{2+} > Zn^{2+} >> Ca^{2+}$ erwartet wurde.[83] Zinkkomplexe des Phenothiazins wurden von *Gowda et al.* am Beispiel des Promazinhydrochlorids postuliert, wobei eine koordinative Bindung des Zn^{2+} am Schwefelatom des Phenothiazins durch eine Verschiebung der C-S-Valenzschwingung im IR-Spektrum angenommen wurde.[90] Ein Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften wurde nicht festgestellt.

Die Kombination der unterschiedlichen kreuzförmigen Verbindungen **6a** - **6e** mit unterschiedlichen Metalltriflaten, die in Dichlormethan gelöst worden waren, ergaben durch Koordination an unterschiedliche Bindungsstellen im Molekül und durch unterschiedliche Affinitäten verschiedenfarbig emittierende Komplexe (Abb. 3.28).

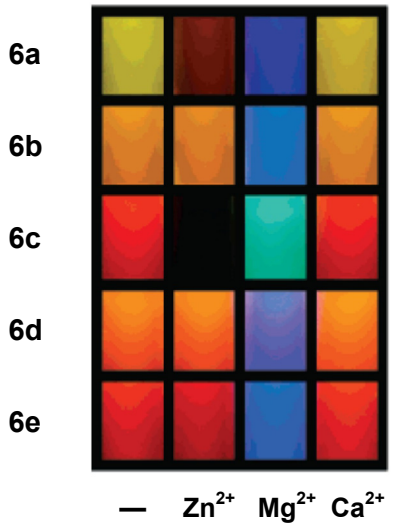


Abb. 3.28: Emission durch Wechselwirkung mit unterschiedlichen Metallkationen (Dichlormethan, Anregungswellenlänge λ = 254 nm).

Die Absorptions- und Emissionspektren der Verbindung **6b** sind besonders interessant, da in diesem Beispiel ausschließlich die phenothiazinsubstituierte Achse zur Koordination der Metallkationen zur Verfügung steht (Abb. 3.29). Diese Verbindung stellt somit eine Modellverbindung für die anderen Kruziformverbindungen, vor allem für **6a** und **6c**, dar. Durch die Titrationsexperimente mit TFA und die quantenmechanischen Rechnungen war gezeigt worden, dass hier eine räumliche Trennung der Grenzorbitale und somit ein Kruziform der Klasse D („*disjoint*“) vorliegt. Durch Koordination der Magnesiumkationen an die Phenothiazineinheiten wird nur das HOMO beeinflusst und hat dessen energetische Absenkung zur Folge. Daraus resultiert eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Maxima von 433 nm zu 371 nm in den Absorptionsspektren bzw. von 563 nm zu 447 nm in den Emissionsspektren (Tabelle 3.2, Tabelle 3.3). $Ca(OTf)_2$ und $Zn(OTf)_2$ nehmen keinen Einfluss auf die Lage der Absorptions- und Emissionsmaxima, so dass keine koordinative Bindung an das Phenothiazin-Stickstoffatom anzunehmen ist.

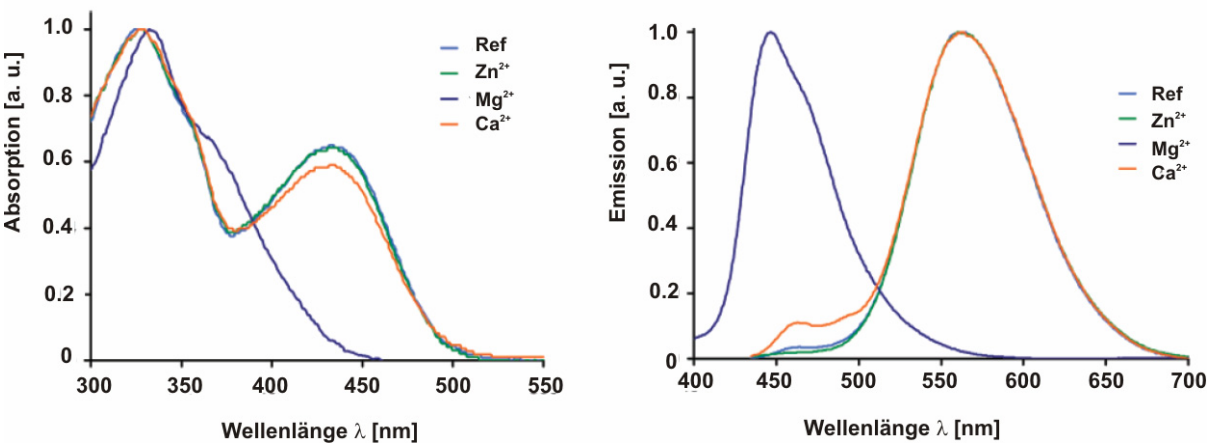


Abb 3.29: Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindung **6b** in Gegenwart unterschiedlicher Metallkationen (Dichlormethan, RT).

Verbindungen **6d** und **6e** sind Kruziforme, die zwar mit stärkeren Akzeptoren an der Alkinachse versehen wurden, deren Substituenten aber keine Koordinationsstellen für Metallkationen darstellen. Daher zeigt sich wie bei Verbindung **6b** keine Änderung der elektronischen Eigenschaften nach Zugabe von $Ca(OTf)_2$ oder $Zn(OTf)_2$, aber nach Zugabe von $Mg(OTf)_2$ erfahren sowohl das längstwellige Absorptions- als auch das längstwellige Emissionsmaximum eine hypsochrome Verschiebung, wobei im Emissionsspektrum zwei Maxima auftreten (Tabelle 3.2, Tabelle 3.3, Abb. 3.30, Abb. 3.31).

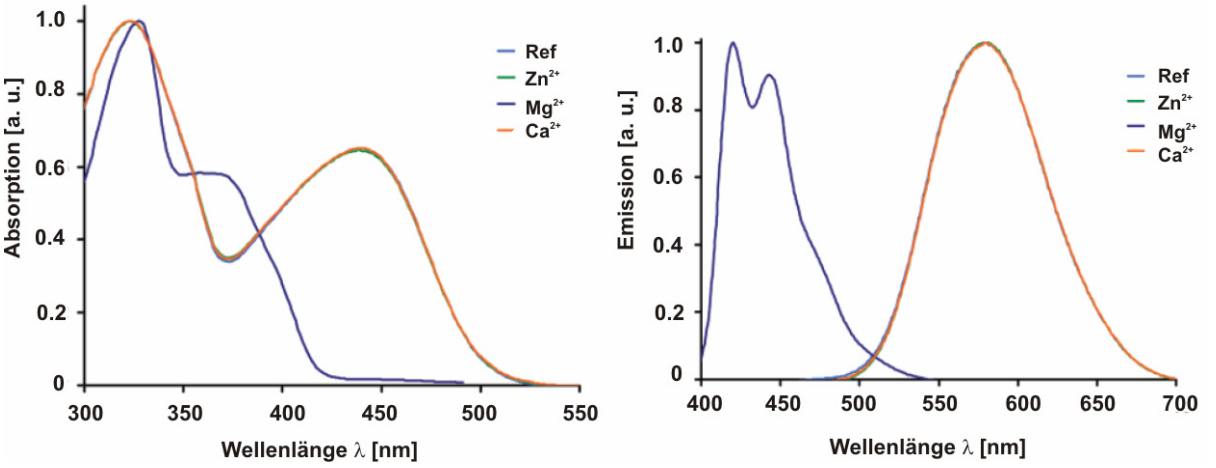


Abb 3.30: Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindung **6d** in Gegenwart unterschiedlicher Metallkationen (Dichlormethan, RT).

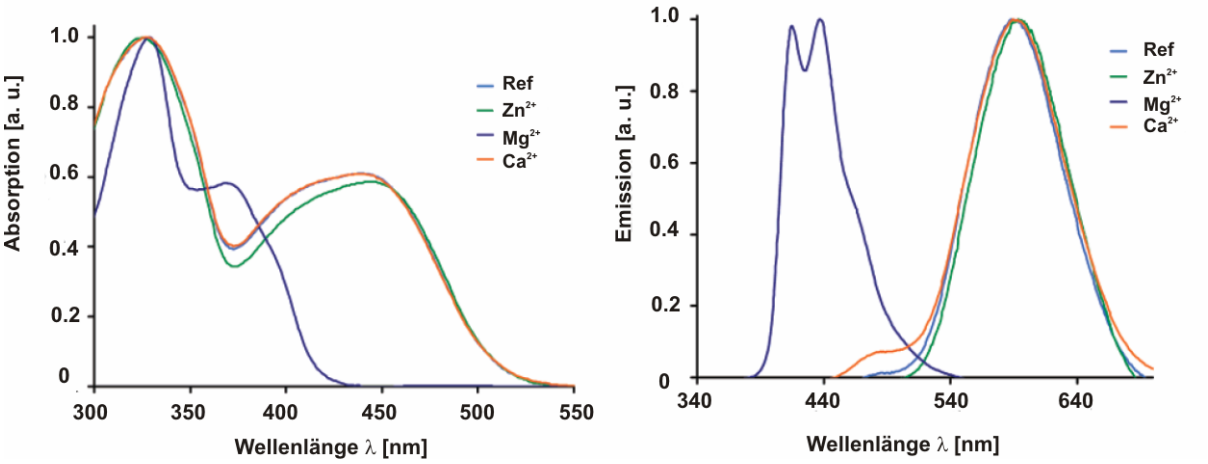


Abb 3.31: Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindung **6e** in Gegenwart unterschiedlicher Metallkationen (Dichlormethan, RT).

Tabelle 3.2: Verschiebung der längstwelligen Absorptionsmaxima[a] der phenothiazinhaltigen Kruziforme in Gegenwart unterschiedlicher Metallkationen.

Absorption[a] **Zugabe von M^{2+}**	**6a**	**6b**	**6c**	**6d**	**6e**
–	392	434	445	437	433
+ Zn^{2+}	431	433	417	440	444
+ Mg^{2+}	369 sh 330	371 sh 332	431 sh 348	362	371
+ Ca^{2+}	392	433	436	440	439

[a] Aufgenommen in CH_2Cl_2 bei RT; die Metalltriflate wurden in Dichlormethan gelöst und zugesetzt.

Tabelle 3.3: Verschiebung der längstwelligen Emissionsmaxima[a] der phenothiazinhaltigen Kruziforme in Gegenwart unterschiedlicher Metallkationen.

Emission[a] **Zugabe von M^{2+}**	**6a**	**6b**	**6c**	**6d**	**6e**
–	552	562	590	579	588
+ Zn^{2+}	586	562	gelöscht	579	594
+ Mg^{2}	418 441	447	512	420 443	415 437
+ Ca^{2+}	557	562	590	579	592

[a] Aufgenommen in CH_2Cl_2 bei RT; die Metallkationen wurden in Form ihrer Triflate gelöst in Dichlormethan zugesetzt.

Die Zugabe von $Ca(OTf)_2$ in Dichlormethan zu einer Lösung von **6a** führte nur zu einer geringfügigen bathochromen Verschiebung bezüglich der Absorptions- und Emissionsmaxima, was aufgrund der geringen Affinität erwartet worden war (Abb. 3.32). Bei Zugabe von $Zn(OTf)_2$ trat eine deutliche bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima von 392 nm zu 431 nm bzw. von 552 nm zu 586 nm auf, während $Mg(OTf)_2$ jeweils eine hypsochrome Änderung der Absorptions- und Emissionsmaxima hervorrief, wobei das längstwelligste Absorptionsmaximum bei 369 nm und zwei Emissionsmaxima bei 418 nm und 441 nm auftraten (Tabelle 3.2, Tabelle 3.3). Die Unterschiede in den spektroskopischen Eigenschaften lassen sich verstehen, wenn man davon ausgeht, dass Zinkkationen zwar an die Anilin-Stickstoffatome koordinieren, jedoch keine koordinative Bindung an den Phenothiazin-Stickstoff erfolgt. Dadurch wird ein Donor-Akzeptor-System generiert bei dem die Grenzorbitale nun räumlich getrennt vorliegen. Das LUMO kommt nach der Zinkkoordination auf der Arylalkinylachse zu liegen und wird energetisch abgesenkt, während das HOMO auf der phenothiazinsubstituierten Achse lokalisiert ist und nicht beeinträchtigt wird. Dadurch verkleinert sich die Bandlücke und es resultiert eine bathochrome Verschiebung.

Die Bindungsaffinität der Magnesiumkationen reicht aus, um nicht nur an die Anilinsubstituenten sondern auch an die ins Molekül eingeführten Phenothiazine zu koordinieren, so dass aus dem donorsubstituierten Kruziform eine an beiden Achsen akzeptorsubstituierte Verbindung mit einer vergrößerten Bandlücke hervorgeht. Das HOMO erfährt in diesem Fall eine größere Stabilisierung als das LUMO und damit resultiert eine hypsochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima.

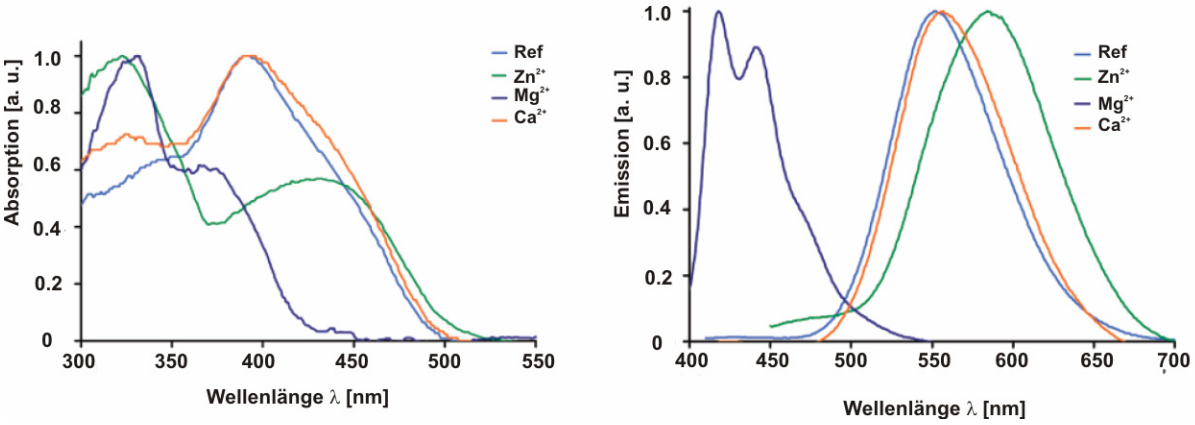


Abb. 3.32: Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindung **6a** in Gegenwart unterschiedlicher Metallkationen (Dichlormethan, RT).

Verbindung **6c** ähnelt der Donor-Akzeptor-Verbindung **E**, die, wie oben beschrieben, nach Zugabe von $Zn(OTf)_2$ und $Mg(OTf)_2$ eine hypsochrome Verschiebung sowohl im Absorptions- als auch im Emissionsspektrum aufweist. Erfolgt eine weitere Zugabe im Überschuss erscheint eine zweite bathochrom verschobene Bande und es resultiert eine grün fluoreszierende Spezies. Diese Ergebnisse können durch eine erste Koordination der Kationen an den Anilineinheiten unter Stabilisierung des HOMOs mit nachfolgender Koordination der Kationen an den Pyridineinheiten unter Stabilisierung des LUMOs interpretiert werden.

Um zu klären ob man ähnliche Ergebnisse auch in den Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindung **6c** findet, wurden erneut Mg^{2+}, Zn^{2+} und Ca^{2+} in Form ihrer Triflate eingesetzt. Die Zugabe von Ca^{2+} bewirkt, wie zu erwarten, keine Veränderung der elektronischen Eigenschaften (Abb. 3.33). Setzt man Zn^{2+} zu, so erscheint im Absorptionsspektrum eine stark verbreiterte Bande, während die Fluoreszenz gelöscht wird (Tabelle 3.2, Tabelle 3.3). Unter Zusatz von Mg^{2+} beobachtet man eine deutliche hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptions- und Emissionsmaxima. Die Zinkionen lagern sich ausschließlich an die stärker koordinierenden Pyridineinheiten an, wodurch ein Klasse D Kruziform mit einer kleinen Bandlücke generiert wird, das nach Anregung strahlungslos relaxieren kann und die Fluoreszenz wird schließlich gelöscht. Dagegen können die Magnesiumionen an alle vier Bindungsstellen koordinieren und ein an beiden Achsen akzeptorsubstituiertes Klasse C („*congruent*“) Kruziform entsteht, dessen Grenzorbitale nicht mehr räumlich getrennt sind. Es resultiert eine grün fluoreszierende Spezies.

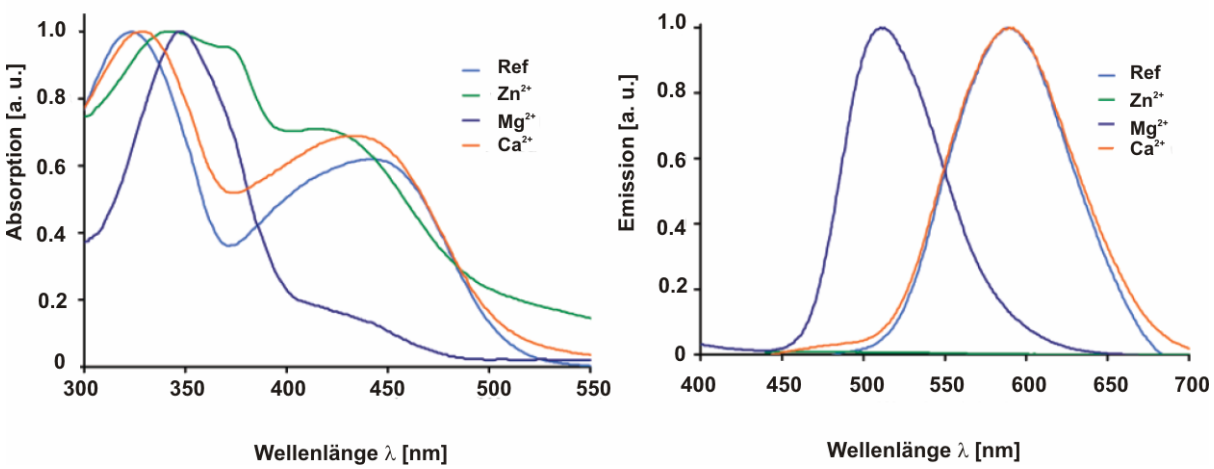


Abb. 3.33: Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindung **6c** in Gegenwart unterschiedlicher Metallkationen. (Dichlormethan, RT).

Um auszuschließen, dass nur zwei der vier Bindungsstellen an die Mg^{2+}-Kationen koordinieren, wurde die Verbindung **6c** mit einem großen Überschuss des Magnesiumtriflats versetzt, wobei durch Koordination an die Pyridineinheiten das LUMO energetisch abgesenkt und die Fluoreszenz, die ein Maximum bei 598 nm aufwies, gelöscht wird (Abb. 3.34). Nach weiterer Zugabe des Magnesiumtriflats im Überschuss erfolgt eine Koordination der Phenothiazin-Stickstoffatome durch die Magnesiumkationen, die durch Absenkung des HOMOs in einer Vergrößerung der Bandlücke und damit in einer hypsochrom verschobenen Emissionsbande mit einem Maximum bei 513 nm resultiert.

Das gleiche Experiment wurde mit Verbindung **6a** durchgeführt (Abb. 3.34). Nach Koordination des Mg^{2+} an die Anilineinheiten erkennt man eine von 552 nm zu 590 nm bathochrom verschobene und verringerte Emissionsbande, die durch die Stabilisierung des LUMOs und die dadurch verkleinerte Bandlücke erklärt werden kann. Nach weiterer Zugabe der Magnesiumkationen werden alle vier Bindungsstellen koordiniert und es entsteht eine hypsochrom verschobene Emissionsbande mit zwei Maxima bei 418 nm und 441 nm.

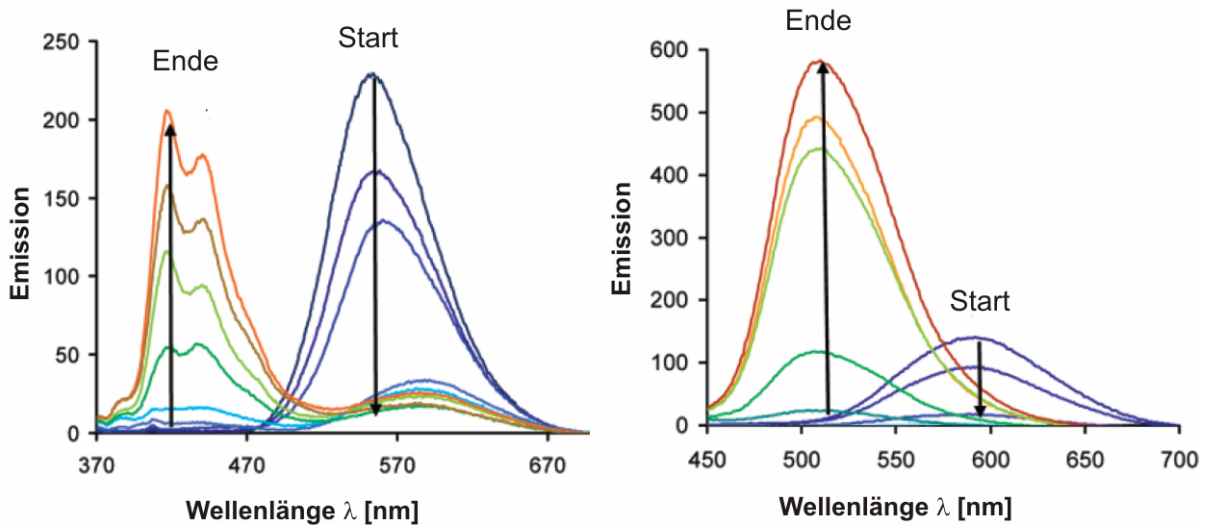


Abb. 3.34: Emission von **6a** (links) und **6c** (rechts) in Gegenwart unterschiedlicher Konzentrationen $Mg(OTf)_2$.

Verschiedene Metallkationen können durch phenothiazinhaltige Kruziformverbindungen komplexiert werden. Die Farbe des emiitierten Lichts lässt auf das in der Lösung enthaltene Kation schließen. Außerdem können bestimmte Metallkationen in Gegenwart von anderen Kationen nachgewiesen werden. So lässt sich mit bloßem Auge durch die unterschiedliche Emission der resultierenden Komplexe die Gegenwart von Mg^{2+} in Anwesenheit von Zn^{2+} und Ca^{2+} nachweisen. Zn^{2+} kann in Gegenwart von Ca^{2+} detektiert werden (Abb. 3.35).

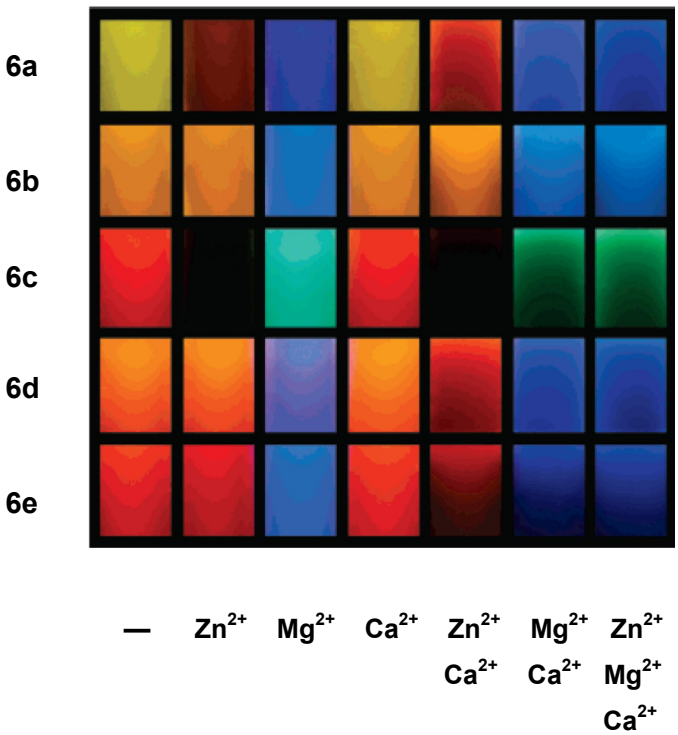


Abb. 3.35: Wechselwirkung mit unterschiedlichen Metallkationen (Dichlormethan).

3.2.6 Fazit aus den Untersuchungen der kreuzförmigen Fluorophore

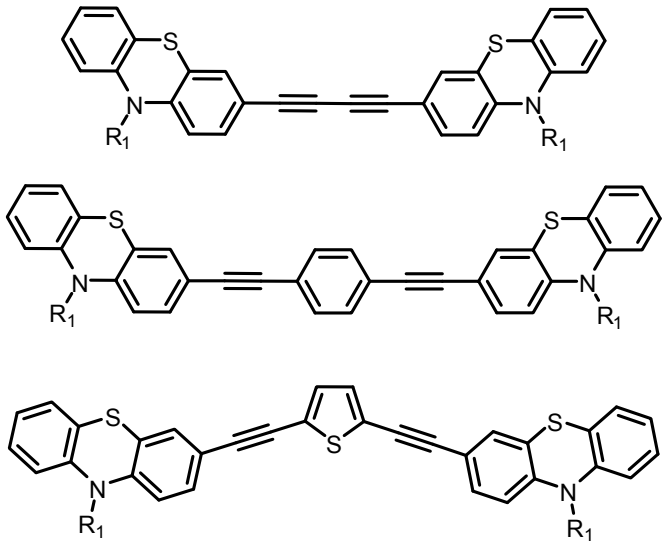
Aus den vorgestellten Experimenten lässt sich ein Prinzip entwickeln, mit dem durch die Emission der Fluorophore die biologisch wichtigen Zink- und Magnesiumkationen in Gegenwart von Calciumkationen detektiert und unterschieden werden können. Dieses Prinzip beruht, wie oben beschrieben, auf der unterschiedlichen Bindungsaffinität der Kationen und auf der daraus resultierenden steuerbaren Koordination an die in den Molekülen vorhandenen Koordinationsstellen. So beeinflusst man entweder ausschließlich das HOMO oder ausschließlich das LUMO und man verändert die elektronischen Eigenschaften dramatisch. Je nach Substitutionsmuster sind die an der Arylenvinylenachse phenothiazinsubstituierten Fluorophore der Klasse C (*„congruent“*, räumlich nicht getrennte) oder der Klasse D (*„disjoint“*, räumlich getrennte) zuzuordnen. Die Klasse C Verbindungen weisen räumlich nicht-getrennte Grenzorbitale auf, während Verbindungen der Klasse D über räumlich getrennte diagonalisierte Grenzorbitale verfügen. Dabei können diese Eigenschaften durch Zusatz von Säure oder von Metallkationen gezielt beeinflusst und verändert werden. Der Einbau von Phenothiazin in die Kruziformverbindungen erweitert die Bibliothek der kreuzförmigen metallochromen Fluorophore und eröffnet durch signifikant unterschiedliche Verschiebungen in Absorptions- und Emissionsspektren neue Möglichkeiten im Vergleich mit den bereits literaturbekannten Kruziformverbindungen.

3.3 Phenothiazinhaltige hantelförmige Moleküle

3.3.1 Literaturübersicht über phenothiazinhaltige hantelförmige Fluorophore

Phenothiazin als redoxaktiver Baustein ist besonders interessant im Hinblick auf den Einsatz in hantelförmigen Molekülen, die als Modelle für stark im Forschungsinteresse stehende molekulare Drähte und Schalter dienen.[91] Durch systematische Untersuchung ihrer elektronischen und elektrochemischen Eigenschaften können grundlegende Erkenntnisse über deren allgemeines Verhalten gewonnen werden und man ermöglicht damit ein besseres Verständnis und zukünftig ein gezieltes Design funktioneller Materialien mit maßgeschneiderten Qualitäten und Merkmalen.

In unserer Arbeitsgruppe wurden unterschiedliche Ansätze zur Synthese solcher redoxaktiver hantelförmiger Oligomere verfolgt. Als verbrückende Elemente wurden sowohl Alkine[67] als auch aromatische und heteroaromatische Verbrückungen[68] eingesetzt (Abb. 3.36, Abb. 3.37). Bei der Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften der Verbindungen zeigte sich, dass die Konjugation durch die Dreifachbindungen zu schwach ist um eine elektronische Kommunikation zwischen den heteroaromatischen Cyclen im Grundzustand zu gewährleisten.



$R_1 = -CH_3, -C_6H_{13}$

Abb. 3.36: Alkinverknüpfte Triaden.

Vielversprechender sind die durch *Suzuki-Miyaura*-Kupplung erhaltenen und über Aromaten und Heteroaromaten direkt verknüpften Phenothiazindiaden und -triaden (Abb. 3.37). So zeigen die Triaden bestehend aus zwei Phenothiazineinheiten und jeweils einer Phenylen-, Biphenylen-, Thiophen- oder Dithiopheneinheit eine elektronische Kommunikation im Grundzustand, die sich durch deutlich voneinander getrennte reversible Oxidationspotentiale äußert. Dabei wird die Erstoxidation des Phenothiazins durch die direkte Konjugation mit der zweiten Phenothiazineinheit zu niedrigeren Oxidationspotentialen im Vergleich zu *N*-Hexylphenothiazin verschoben. Es zeigt sich bei den phenylenverknüpften Phenothiazineinheiten eine schwache Kopplung im Cyclovoltammogramm (ΔE = 31 mV), die bei der über Biphenylen verbrückten Diade sogar noch etwas schwächer ausfällt (ΔE = 20 mV), da hier der Abstand zwischen den beiden Phenothiazineinheiten vergrößert wurde. Die mit Thiophen verknüpfte Triade weist eine deutliche elektronische Kommunikation zwischen der kathodisch verschobenen Erstoxidation und der Zweitoxidation ($E_{1/2}^{0/+1}$ = 644 mV, $E_{1/2}^{+1/+2}$ = 737 mV) und somit einen Unterschied von ΔE = 93 mV auf. Wird ein Dithiophen als verbrückendes Element genutzt, so findet man ebenfalls elektronische Kommunikation, während sich die Oxidationspotentiale nicht deutlich verändern ($E_{1/2}^{0/+1}$ = 661 mV, $E_{1/2}^{+1/+2}$ = 713 mV). Bei der Diade bei der zwei Phenothiazinmoleküle direkt verknüpft sind, ist der Unterschied der Oxidationspotentiale zwischen der Erst- und der stark anodisch verschobenen Zweitoxidation sogar noch deutlicher ($E_{1/2}^{0/+1}$ = 697 mV, $E_{1/2}^{+1/+2}$ = 856 mV, ΔE = 159 mV). Im Cyclovoltammogramm der Phenothiazintriade erkennt man sogar drei getrennte reversible Oxidationen, die von der Oxidation bis zum Trikation zeugen ($E_{1/2}^{0/+1}$ = 610 mV, $E_{1/2}^{+1/+2}$ = 715 mV, ΔE = 105 mV, $E_{1/2}^{+2/+3}$ = 837 mV).

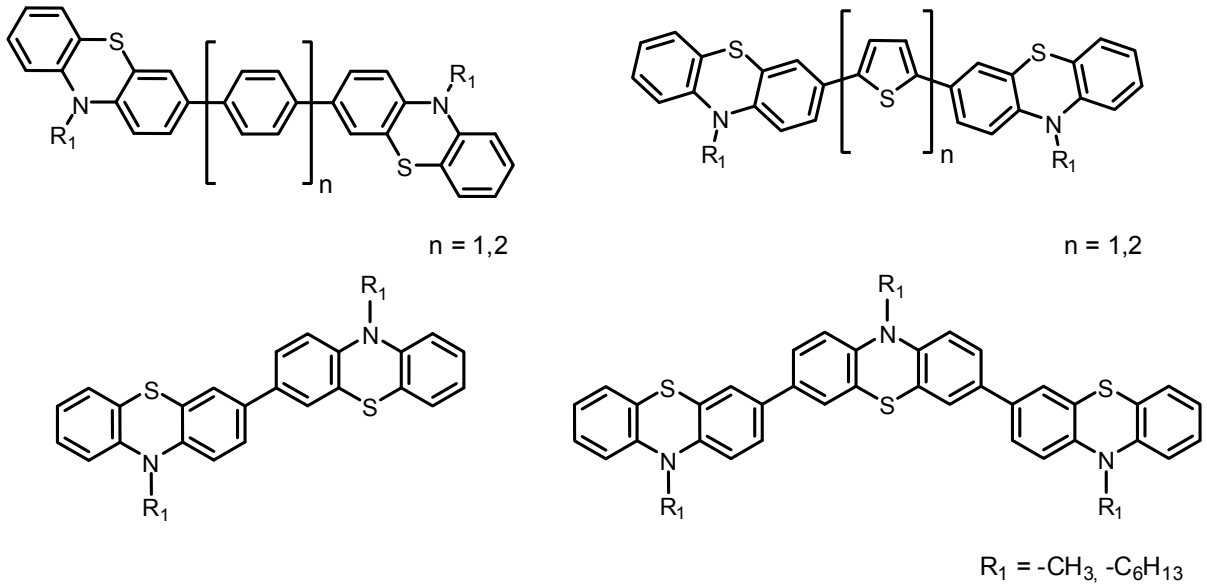


Abb. 3.37: In direkter Konjugation stehende Diaden und Triaden.

Neben den elektrochemischen Eigenschaften zeigen die Absorptions- und Emissionsspektren dieser unterschiedlich verknüpften hantelförmigen Diaden und Triaden interessante Eigenschaften. So erkennt man in den Fluoreszenzspektren der drei alkin-verbrückten Verbindungen eine deutliche Emission (λ_{max} = 485 - 499 nm) mit beträchtlichen *Stokes*-Verschiebungen von 5000 - 6000 cm^{-1}. Die Emission wurde bei diesen Beispielen den durch die Alkinelemente starren Molekülgerüsten zugeschrieben. Interessanterweise tritt aber auch bei den über Aryl- oder Heteroarylbrücken in direkter Konjugation stehenden hantelförmigen Phenothiazindiaden und -triaden eine deutliche Fluoreszenz mit bemerkenswerten *Stokes*-Verschiebungen auf. Letztere weisen auf eine starke Strukturänderung beim Übergang vom Grundzustand zum relaxierten ersten angeregten Zustand hin. So findet man bei den phenylen- bzw. biphenylenverbrückten Phenothiazindiaden mit 27 % und 36 % die höchsten Quantenausbeuten mit *Stokes*-Verschiebungen von 7500 cm^{-1} bzw. 8400 cm^{-1}. Auch die mit Thiophen verknüpfte Diade besitzt trotz der drei Schwefelatome, die als Schweratome agieren, mit einer Quantenausbeute von 17 % und einer *Stokes*-Verschiebung von 5300 cm^{-1} diese einzigartigen Eigenschaften. Beim Übergang zu einer Dithiophenbrücke sinkt die Quantenausbeute auf 8 % während sich die *Stokes*-Verschiebung mit 4700 cm^{-1} in der gleichen Größenordnung befindet. Auch die Phenothiazindiade und -triade reihen sich in diese Substanzklasse mit ihren besonderen Eigenschaften mit Quantenausbeuten von 10 % bzw. 15 % und *Stokes*-Verschiebungen von 7100 cm^{-1} und 6300 cm^{-1} ein.

Ein anderer Zugang zu hantelförmigen phenothiazinhaltigen Molekülen, die als redoxaktive Fluorophore eingesetzt werden können, konnte von *Adam. W. Franz* und *Larisa. N. Popa* in der Arbeitsgruppe *Müller* etabliert werden. Es gelang ihnen, zwei Phenothiazineinheiten mit aromatischen und heteroaromatischen Brücken über die beiden Phenothiazinstickstoffatome zu verbinden (Abb. 3.38).[27] Dabei wurden zwei Phenothiazinmoleküle mit aromatischen Spacern wie Anthracen und Perylen als auch zahlreichen Heterocyclen wie Pyridin, Pyridazin, Thiophen, Furan und Fluoren durch eine *Buchwald-Hartwig*-Reaktion verknüpft. Die resultierenden Triaden wurden in mittleren bis guten Ausbeuten isoliert. Besonders interessant sind auch hier die elektronischen Eigenschaften der Verbindungen. Diese wurden mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie und Cyclovoltammetrie bestimmt. Alle Verbindungen zeigen deutliche Emission von blauem bis zu blau-grünem Licht.

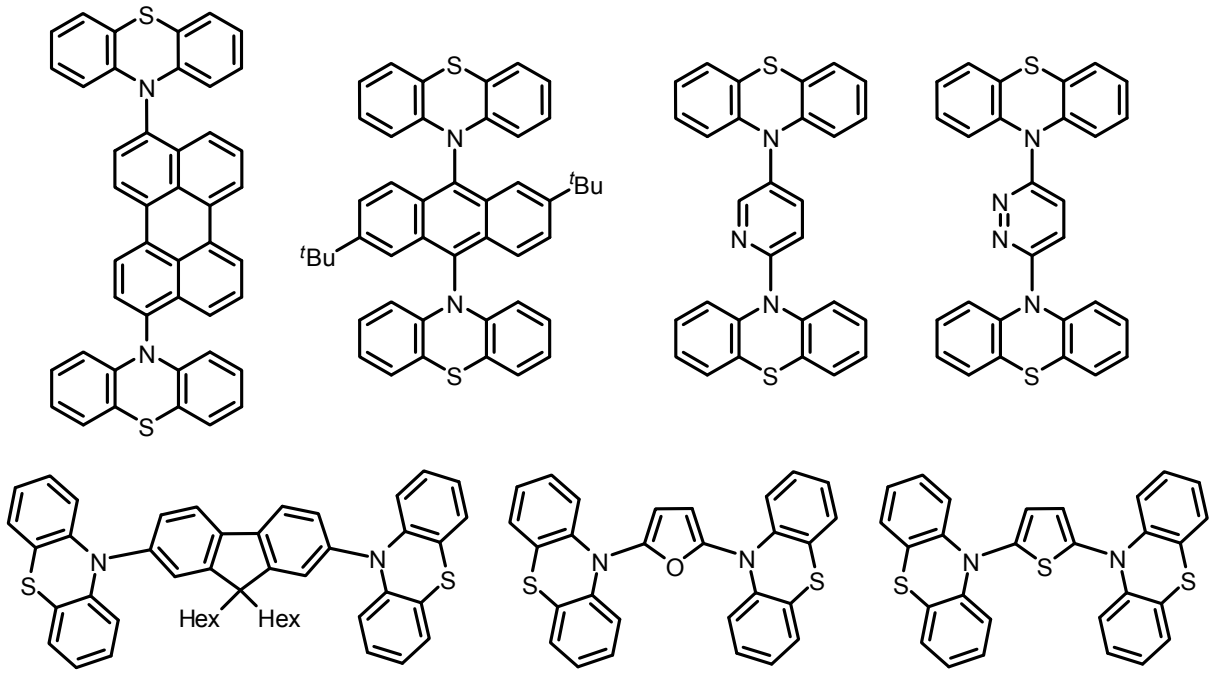


Abb. 3.38: Über das Phenothiazin-Stickstoffatom mit aromatischen und heteroaromatischen Elementen verbrückte Diaden und Triaden.

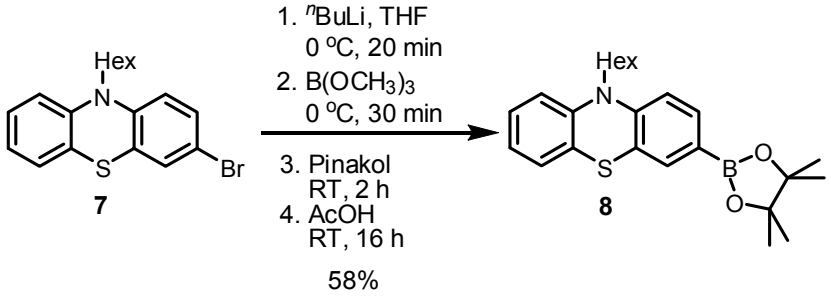
In den Absorptionsspektren sind die Banden der einzelnen Komponenten überlagert, was darauf hinweist, dass im Grundzustand keine elektronische Kommunikation stattfindet. Interessanterweise zeigen alle diese hantelförmigen Verbindungen teilweise beträchtliche *Stokes*-Verschiebungen. So sind sowohl Perylen als auch Anthracen stark fluoreszente Verbindungen, die allerdings keine *Stokes*-Verschiebung aufweisen. Umso überraschender ist eine Verschiebung des Emissionsspektrums der Perylen- bzw. der Anthracen-verbrückten Triaden und mit einer *Stokes*-Verschiebung von 4600 bzw. 1700 cm^{-1}. Die heteroaromatisch verbrückten Triaden weisen sogar *Stokes*-Verschiebungen von 9600 - 13000 cm^{-1} auf. Im angeregten Zustand ist also eine elektronische Kommunikation der hantelförmigen Triaden zu beobachten, die durch die verlängerte Konjugation der Systeme für eine Rotverschiebung verantwortlich ist. In allen Substanzen bleibt die typische reversible Oxidation des Phenothiazingrundkörpers bestehen.

Da in diesen Beispielen die Verbrückung über das Stickstoffatom erfolgte, sollte man durch eine Substitution in 3-Position und damit der Synthese direkt konjugierter hantelförmiger Phenothiazindiaden und -triaden die auftretenden Effekte wie der aufgetretenen *Stokes*-Verschiebung eines Perylenderivats auch beobachten und gegebenenfalls noch verstärken können. Wünschenswert wäre es, wenn man die sehr guten Emissionseigenschaften des Perylens und anderer aromatischer oder heteroaromatischer Brücken nutzen und mit den positiven Eigenschaften der hantelförmigen Phenothiazinderivate, nämlich den großen

Stokes-Verschiebungen und den Redoxeigenschaften durch geeignete Verknüpfung kombinieren könnte. Neue Anwendungen für Fluoreszenzfarbstoffe, die eine signifikant andere Wellenlänge emittieren als die eingesetzte Anregungswellenlänge und damit detektierbar sind und vielfältig genutzt werden können, sind denkbar.

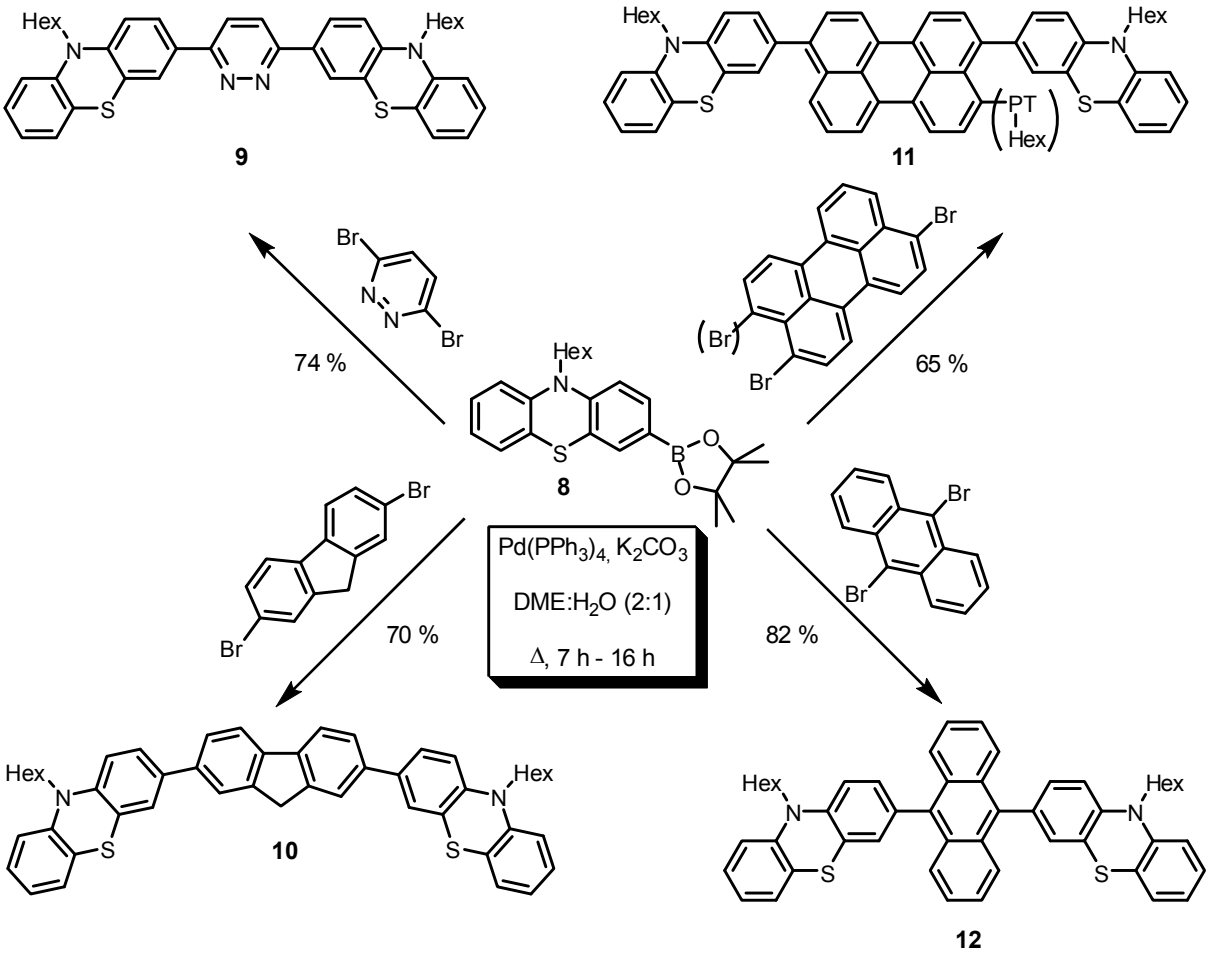
3.3.2 Synthese redoxaktiver hantelförmiger Fluorophore

Die Umsetzung dieses Projektes wurde in Zusammenarbeit mit *Raluca Turdean M. Sc.* durchgeführt. Zuerst wurde Phenothiazin als elektronenreicher Heterocyclus problemlos in 3-Position bromiert und so in das 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin **7** überführt.[92] Durch weitere Funktionalisierung mittels Halogen-Metall-Austausch, Abfangen der reaktiven lithiierten Spezies mit Trimethylborat und eine sich anschließende Umesterung mit Pinakol erhält man den Pinakolboronsäurester **8** als wertvollen Synthesebaustein,[92,93] der für den Einsatz in *Suzuki-Miyaura*-Kupplungen geeignet ist (Schema 3.9).[93,94]



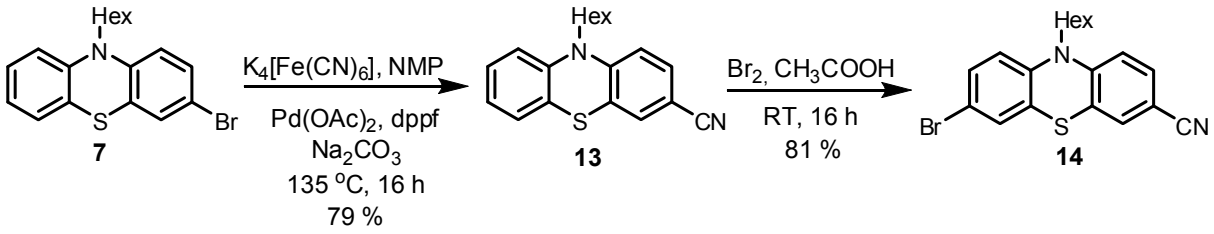
Schema 3.9: Synthese von Pinakolboronsäureester **8** in einer Ein-Topf-Reaktion.

In anschließenden *Suzuki-Miyaura*-Reaktionen wurden die Dibromide unterschiedlicher Aromaten und Heteroaromaten mit dem Boronsäurepinakolester **8** umgesetzt und man erhielt so die heteroaromatischen Triaden **9** - **12** in guten Ausbeuten (Schema 3.10). Dibromperylen wurde analog der Literaturvorschrift von *Müllen et al.* synthetisiert,[95] wobei allerdings ein Gemisch (2:1) aus 3,9- und 3,10-Dibromperylen erhalten wurde, das anaolog zur Literaturvorschrift nicht getrennt werden konnte. Obwohl also in der Synthese der Triade **11** ein Gemisch der Konstitutionsisomere eingesetzt wurde, konnten in den NMR-Spektren, die in CD_2Cl_2 aufgenommen wurden, keine unterschiedlichen Signalsätze beobachtet werden. Laut *Müllen et al.* sind die elektronischen Eigenschaften der Isomere annähernd identisch und führen auch nach weiterer Umsetzung nicht zu unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften.[95]



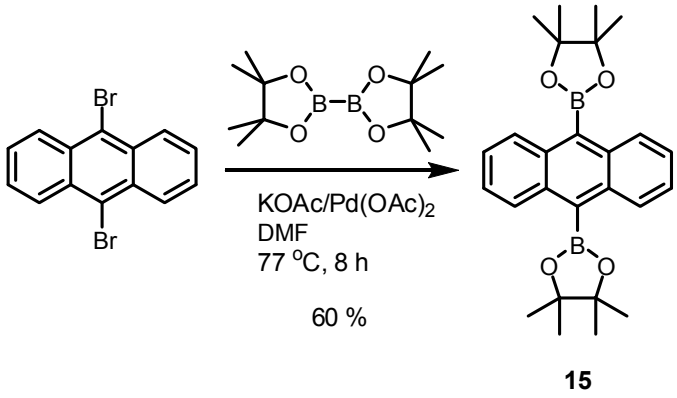
Schema 3.10: Synthese hantelförmiger Chromophore **9** - **12** bestehend aus zwei Phenothiazineinheiten verknüpft über aromatische und heteroaromatische Elemente.

Um hantelförmige phenothiazinhaltige Triaden zu synthetisieren, die an den Phenothiazineinheiten mit Cyanosubstituenten versehen sind, wurde 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin **7** zuerst einer palladiumkatalysierten *Beller*-Cyanierung[27b,96] mit Kalium-hexacyanoferrat(II) als Cyanidquelle unterzogen und das resultierende cyanosubstituierte Phenothiazinderivat **13** wurde im Anschluß erneut bromiert (Schema 3.11). So konnte der in 3,7-Position funktionalisierte Baustein **14** erhalten werden, der sowohl einen Bromsubstituenten für weitere Palladium-katalysierte Reaktionen, als auch einen für die elektronischen Eigenschaften der resultierenden Triade interessanten Cyanosubstituenten enthält.



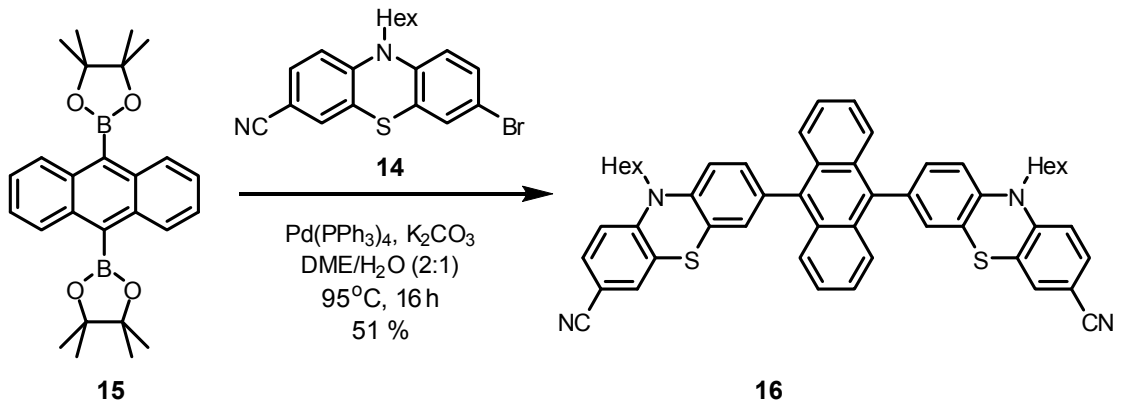
Schema 3.11: Synthese des 7-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbonitrils **14**.

Die Umsetzung zur hantelförmigen zweifach cyanofunktionalisierten Triade sollte mittels *Suzuki-Miyaura*-Reaktion mit dem 9,10-Bispinakolboronsäureester des Anthracens **15** durchgeführt werden. Dieser konnte durch *Miyaura*-Kupplung aus 9,10-Dibromanthracen und Bispinakolatodibor unter Palladiumkatalyse mit Palladiumacetat und Kaliumacetat als Base in guter Ausbeute erhalten werden (Schema 3.12).[97]



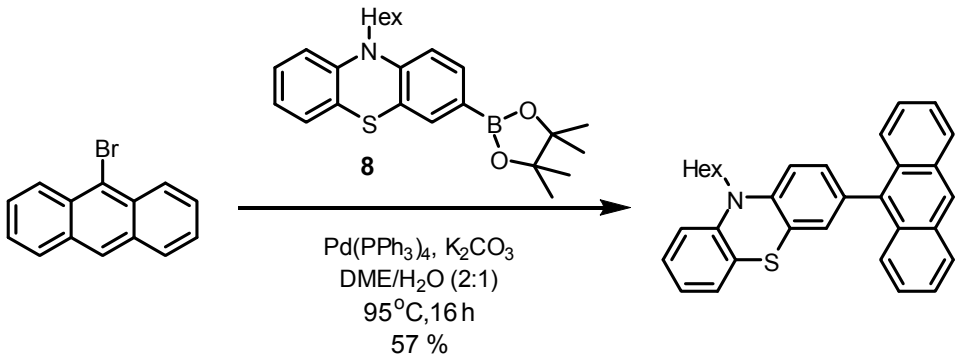
Schema 3.12: Synthese des Bispinakolboronsäureesters des Anthracens **15**.

Mit den Bausteinen 7-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbonitril **14** und 9,10-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)anthracen **15** konnte in einer *Suzuki-Miyaura*-Reaktion die gewünschte Triade **16** erhalten werden (Schema 3.13).



Schema 3.13: Synthese der hantelförmigen und dicyanosubstituierten Triade **16**.

Die bis jetzt vorgestellten symmetrischen Triaden bestehen jeweils aus zwei Phenothiazineinheiten, die über eine aromatische oder heteroaromatische Brücke verknüpft sind. Es wäre nun interessant zu untersuchen, in wie weit sich die elektronischen Eigenschaften der symmetrischen Triade von denen der monosubstituierten Diade unterscheiden. Dazu wurde aus dem Pinakolboronsäureester des Phenothiazins **2** und 9-Bromanthracen durch eine *Suzuki-Miyaura*-Reaktion das gewünschte 3-(Anthracen-9-yl)-10-hexyl-10*H*-phenothiazin **17** erhalten (Schema 3.14).



17

Schema 3.14: Synthese des 3-(Anthracen-9-yl)-10-hexyl-10*H*-phenothiazins **17**.

3.3.3 Elektronische Struktur redoxaktiver hantelförmiger Fluorophore

Die elektronischen Strukturen der verbrückten Diphenothiazintriaden wurden von *Dipl.-Chem. Jan Schönhaber* mittels DFT-Rechnungen unter Verwendung des B3LYP Funktionals[98] in Kombination mit *Poples* 6-31G(d,p) Basissatz,[99] implementiert in das Programm Gaussian03,[100] berechnet. Die Strukturen der perylenverbrückten Triade **11** und der mit Anthracen verbrückten Triade **12** wurden durch Geometrieoptimierung erhalten (Abb. 3.39, Abb. 3.40). Außerdem wurde die geometrieoptimierte Struktur der Diade **17**, in der nur eine Phenothiazineinheit mit Anthracen verknüpft ist, berechnet (Abb. 3.41). Nach der erfolgreichen Geometrieoptimierung wurden die Minima durch eine analytische Frequenzrechnung bestätigt. Die Berechnungen zeigen, dass der Diederwinkel der perylenhaltigen Triade **11** lediglich 57 ° beträgt. Somit wird eine geringe Überlappung und Wechselwirkung der π-Systeme ermöglicht und eine schwache Konjugation der π-Systeme ist gegeben.

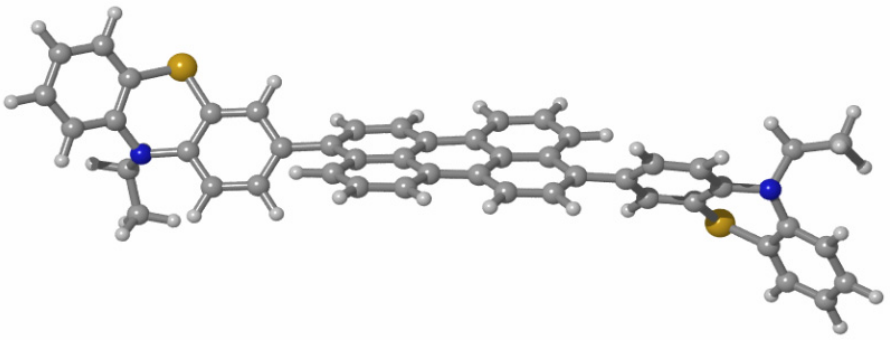


Abb. 3.39: Struktur der geometrieoptimierten hantelförmigen Triade **11**.

Im Gegensatz dazu sind die Phenothiazineinheiten in der Triade **12** bzw. Diade **17** orthogonal zu der Anthraceneinheit ausgerichtet, so dass eine Überlappung der π-Systeme ausgeschlossen ist. Daher ist im Grundzustand der Triade **11** eine schwache Kommunikation der Phenothiazineinheiten und der Perylenverbrückung zu erwarten, während die Triade **12** und die Diade **17** im elektronischen Grundzustand entkoppelt sein sollten. Im angeregten Zustand spielt die Grundzustandsgeometrie keine Rolle, so dass elektronische Kommunikation durchaus im Bereich des Möglichen liegt. Damit können die elektronischen Eigenschaften der Triaden **11** und **12** und der Diade **17** vollständig andere Charakteristika aufweisen. Die elektronischen Eigenschaften des Grundzustands und des angeregten Zustands sollen im folgenden experimentell mit UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie bzw. mit Cyclovoltammetrie bestimmt und auf Grundlage der berechneten Strukturen diskutiert werden.

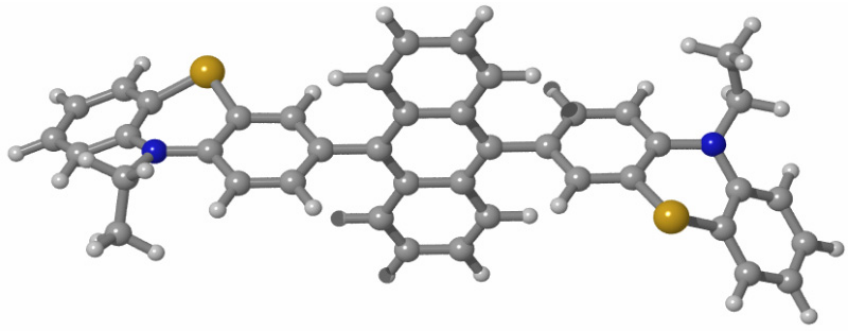


Abb. 3.40: Struktur der geometrieoptimierten hantelförmigen Triade **12**.

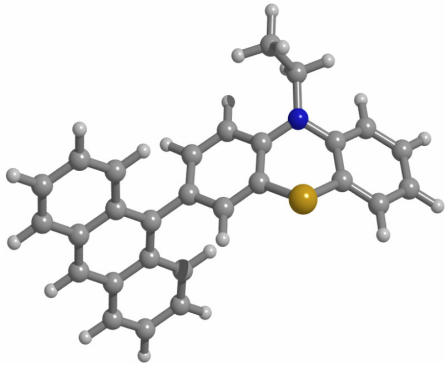


Abb. 3.41: Struktur der geometrieoptimierten Diade **17**.

3.3.4 Elektronische Eigenschaften der redoxaktiven hantelförmigen Fluorophore

Die elektronischen Eigenschaften der hantelförmigen Chromophore **9** - **12**, **16** und der Referenzverbindung **17** wurden mittels Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie und mittels Cyclovoltammetrie untersucht (Tabelle 3.3).

Der Vergleich der Absorptionsspektren der einzelnen Komponenten, nämlich der aromatischen und heteroaromatischen Verbrückungen und 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin, mit den Absorptionsspektren der Triaden **9** und **10** zeigt eine Überlagerung der Absorptionsbanden der Einzelkomponenten. Außerdem erscheinen weitere rot verschobene Banden bei 394 nm (Triade **9**) bzw. 362 nm (Triade **10**), die auf elektronische Kommunikation und auf einen *Charge-Transfer* hinweisen. Im Fall der perylenverknüpften Triade **11** beträgt der Diederwinkel laut den quantenmechanischen Rechnungen 57 ° und ermöglicht somit eine schwache elektronische Kommunikation. Anstelle der charakteristischen Banden des Absorptionsspektrums von Perylen wurde eine breite Bande bei 468 nm mit einer relativ zum längstwelligen Maximum hypsochrom verschobenen Schulter bei 441 nm detektiert (Abb. 3.42). Die Absorptionsspektren der Verbindungen **12**, **16** und **17** weisen die überlagerten und leicht bathochrom verschobenen Spektren der einzelnen Komponenten, nämlich Anthracen und der Phenothiazinderivate, auf. Die längstwelligen Absorptionsmaxima liegen jeweils bei 398 nm (**12** und **16)** bzw. bei 388 nm (**17**). Aufgrund der orthogonalen Anordnung der Phenothiazineinheiten bezüglich des Anthracens wird eine elektronische Kommunikation unmöglich, die π-Systeme der Verbindungen **12**, **16** und **17** sind im elektronischen Grundzustand entkoppelt und die charakteristischen Absorptionsbanden der molekularen Untereinheiten erscheinen im Spektrum.

Tabelle 3.4: Elektronische Eigenschaften der hantelförmigen Diaden und Triaden, 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin, Anthracen und Perylen (Absorptions-[a] und Emissionsspektren[a] und Cyclovoltammetrie[b,g]).

Verbindung	**Absorption λ_{max} [nm]**	**Emission λ_{max} [nm]**	***Stokes*-Verschiebung [cm $^{-1}$]**	**Quanten-ausbeute**	**$E_{1/2}^{0/+2}$ [mV]**	**$E_{1/2}^{+2/+3}$ [mV]**
10-Hexyl-10*H*-phenothiazin [101]	258, **312**	-	-	-	728 [g]	-
Anthracen[102]	312, 323, 339, 356, **376** [c]	**376**, 397, 420, 446, 475, 508 [c]	0	0.32 [c]	940 [g]	-
Perylen[103]	253, 386, 408, **436**[c]	**436**, 463, 496, 528, 594[c]	0	0.94 [c]	940 [g]	1640[h]
9	278, 299, **394**	**521**	6200	0.34[d]	764	-
10	262, 329, **362**	**488**	7200	0.60[d]	678	-
11	259, 316, 441, **468**	**579**	4100	0.36[e]	707	1080
12	258, 315, 359, 379, **398**	**565**	7400	0.01[e]	740	-
16	259, 266, 327, 341, 360, 379, **398**	**509**	5500	0.14[e]	974	-
17	255, 317, 332, 350, 368, **388**	**440**	3000	0.04[f]	738 [g]	1342[h]

[a] Aufgenommen in CH_2Cl_2. [b] Aufgenommen in CH_2Cl_2, 20°C, Elektrolyt: $^nBu_4^+PF_6^-$, Pt-Arbeitselektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl Referenzelektrode. [c] Aufgenommen in Cyclohexan. [d] Bestimmt in CH_2Cl_2 mit Coumarin 151 in Ethanol als Standard. [e] Bestimmt in CH_2Cl_2 mit Coumarin 153 in Ethanol als Standard. [f] Bestimmt in CH_2Cl_2 mit 9,10-Diphenylanthracen in Cyclohexan als Standard. [g] Halbstufenpotential der Ein-Elektronen-Oxidation $E_{1/2}^{0/+1}$. [h] Halbstufenpotential der Oxidation $E_{1/2}^{+1/+2}$.

Die Fluoreszenzspektren der Triaden **9** - **12** und **16** weisen beträchtliche Emission mit wie erwartet großen *Stokes*-Verschiebungen zwischen 4100 und 7400 cm^{-1} auf (Tabelle 3.3). Die Emissionsbanden werden jeweils als breites Signal zwischen 488 nm und 579 nm detektiert. Das Emissionsmaximum der mit Fluoren verknüpften Triade **10** erscheint bei 488 nm und besitzt damit das Maximum bei der kürzesten Wellenlänge mit einer großen *Stokes*-Verschiebung von 7200 cm^{-1} und der mit 60 % höchsten Quantenausbeute der hier vorgestellten Beispiele. Die Triade **9**, die über ein Pyridazinmolekül verknüpft ist, emittiert bei 521 nm und verfügt wiederum über eine große *Stokes*-Verschiebung von 6200 cm^{-1} und einer für Pyridazinderivate überraschend hohen Quantenausbeute von 34 %. Dies wird den Phenothiazineinheiten zugeschrieben, die durch Akzeptorsubstitution erhöhte Quantenausbeuten erreichen. Eine der wichtigsten und charakteristischen Eigenschaften von Perylen selbst ist dessen hohe Quantenausbeute von fast 100 %. Gleichzeitig kann aber keine *Stokes*-Verschiebung beobachtet werden. Eine Kombination der hohen Quantenausbeute des Perylens mit den großen *Stokes*-Verschiebungen der Phenothiazinderivate kann tatsächlich in der Triade **11** erreicht werden. So emittiert Verbindung **11** bei 579 nm und präsentiert eine *Stokes*-Verschiebung von 4100 cm^{-1} und mit 36 % eine hohe Quantenausbeute (Abb. 3.42). Das Emissionsmaximum der zweifach cyanosubstituierten Triade **16** ist mit 509 nm im Vergleich zu dem Maximum der Triade **12** bei 565 nm hypsochrom verschoben. Auch hier können große *Stokes*-Verschiebungen von 5500 cm^{-1} bzw. 7400 cm^{-1} beobachtet werden. Interessanterweise erhöht sich die Quantenausbeute von 1 % in der Triade **12** mit der Einführung der Cyanogruppen in Triade **16** auf 14 %. Dieses Phänomen kann auch bei den Phenothiazin-Merocyanin-Chromophoren (s. Kap. 3.4) beobachtet werden und scheint mit der stärker planarisierten Phenothiazinstruktur des angeregten Zustandes bei Akzeptorsubstitution der Phenothiazinderivate zusammenzuhängen. Die symmetrische Substitution der aromatischen und heteroaromatischen Brücken hat einen wesentlichen Einfluss auf die Lage der Emissionsmaxima und damit auf die charakteristisch großen *Stokes*-Verschiebungen. So ist die *Stokes*-Verschiebung der orthogonal zur Anthraceneinheit angeordneten Diphenothiazinyltriade **12** mit 7400 cm^{-1} im Vergleich mit der Modellverbindung **17** von 3000 cm^{-1} überraschend groß. Die Referenzverbindung **17** verfügt nur über eine Phenothiazineinheit und hat ein hypsochrom verschobenes Emissionsmaximum bei 440 nm. Die Quantenausbeute dagegen ist mit 4 % leicht erhöht im Vergleich zu der Triade **12**.

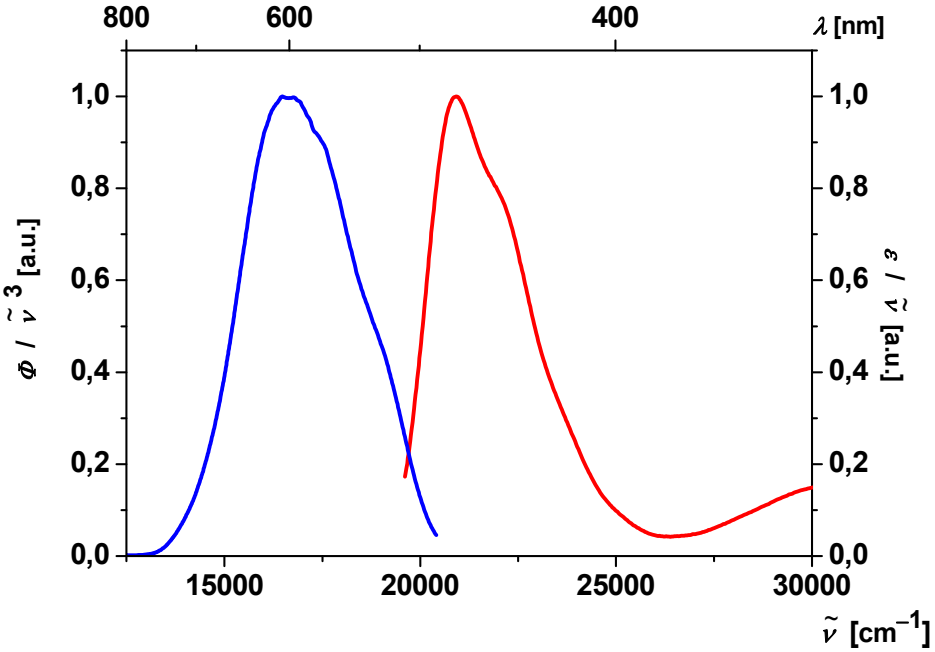


Abb. 3.42: Absorptions- (rot) und Emissionsspektrum (blau) der Triade **11**.

Im Vergleich zu 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin ($E_{1/2}^{0/+1}$ = 728 mV) sind die Oxidationspotentiale der für Phenothiazin charakteristischen reversiblen Oxidationen der Triaden **10** und **11** mit 678 mV bzw. 707 mV geringfügig kathodisch verschoben (Tabelle 3.3). Diese Werte zeigen, dass sowohl die Fluoren- als auch die Peryleneinheiten Elektronendichte auf die Phenothiazinsubstituenten übertragen. Die Reduktion des Perylens ist im Lösungsmittelfenster des Cyclovoltammetrieexperiments nicht sichtbar. Die Wechselwirkung der elektronenziehenden Brücken Pyridazin und Anthracen mit den Phenothiazinsubstituenten in den Chromophorsystemen **9**, **12**, **16** und **17** bewirkt eine anodische Verschiebung zu 740 - 974 mV (Abb. 3.43). Dabei verursachen die stark elektronenziehenden Nitrilsubstituenten in der Triade **16** eine weitere drastische anodische Verschiebung um mehr als 200 mV. Dagegen hat die Einführung des zweiten Phenothiazinsubstituenten in Triade **11**, im Vergleich mit der Modellsubstanz **17**, keinen Einfluss auf das Oxidationspotential. Aufgrund der symmetrischen Anordnung im Molekül und der gehinderten Konjugation der π-Systeme kann keine elektronische Kommunikation im Grundzustand zwischen den einzelnen Komponenten stattfinden und es wird nur eine reversible Oxidation detektiert. Im Falle der Triaden **11** und der Diade **17** erscheint eine zweite Oxidation bei 1080 mV bzw. 1342 mV, die der Perylen- bzw. der Anthracenverbrückung zugeordnet werden kann. Der stark elektronenziehende Charakter der Phenothiazinradikalkationen beeinflusst die Oxidation der Brücke und bewirkt eine Verschiebung zu höheren Potentialen im Vergleich zu den Literaturwerten der Einzelkomponenten.

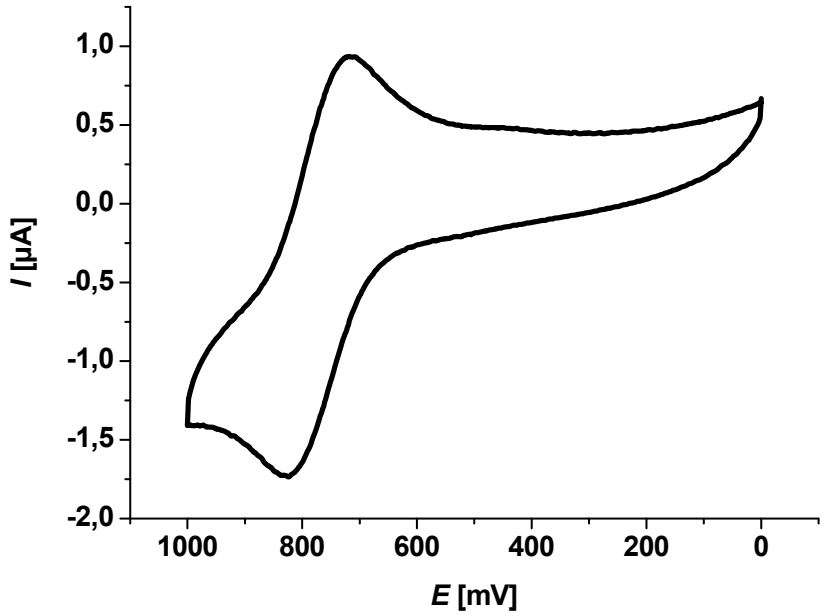


Abb. 3.43: Cyclovoltammogramm von **12** (gemessen in CH_2Cl_2, T = 293 K; 0.1 M Elektrolyt $^{n}Bu_4^{+}PF_6^{-}$, v = 100 mV/s; Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode).

3.3.5 Fazit aus den Untersuchungen der hantelförmigen Fluorophore

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die hantelförmigen Chromophorsysteme durch *Suzuki-Miyaura*-Kupplung leicht zugänglich sind und interessante elektronische Eigenschaften aufweisen. Insbesondere ist es gelungen, die charakteristischen Emissionseigenschaften von Perylen bzw. Anthracen mit den großen *Stokes*-Verschiebungen der Phenothiazinderivate zu kombinieren. Das macht diese Systeme interessant für Anwendungen z. B. als Fluoreszenzmarker. Alle Chromophore weisen beträchtliche Quantenausbeuten auf und wiederum konnte gezeigt werden, dass die akzeptorsubstituierten Phenothiazinderivate erhöhte Quantenausbeuten erreichen. Im Grundzustand findet man eine elektronische Entkopplung, während man im angeregten Zustand ausgeprägte elektronische Kommunikation beobachtet. So steht mit dieser Verbindungsklasse eine neue Klasse redoxaktiver Fluorophore zur Verfügung. Durch tiefgreifende Untersuchungen konnten essentielle Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der hantelförmigen Chromophorsysteme erklärt werden und diese ermöglichen in Zukunft ein gezieltes Design der elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse.

3.4 Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore und deren kovalente Anbindung an [60]Fulleren

3.4.1 Literaturübersicht über Donor-Akzeptor-Systeme

In der Fachliteratur werden unterschiedliche Donor-Akzeptor-Verbindungen beschrieben. Neben dem Einsatz verschiedener Donor- und Akzeptorkomponenten besteht der größte Unterschied in der Verknüpfung dieser Bestandteile. Neben Donor-Akzeptor-Systemen, die aus konjugierten π-Systemen aufgebaut sind, spielen nicht-konjugierte aber kovalent verknüpfte Donor-Akzeptor-Diaden oder -Gemische, sogenannte „*Blends*“, der einzelnen Komponenten eine wichtige Rolle.[23]

3.4.1.1 Konjugierte Donor-Akzeptor-Systeme

Konjugierte Oligomere gewinnen zunehmend an Bedeutung und stehen durch ihre optoelektronischen und halbleitenden Eigenschaften im aktuellen Interesse der Forschung.[21,104,105] Sie finden zahlreiche Anwendungen in unterschiedlichen molekularen Bauteilen wie z. B. in OLEDs, OFETs und organischen Solarzellen. Die organische Synthese erlaubt die Produktion in großem Maßstab und die organischen funktionellen Materialien zeichnen sich durch ihre einfache Prozessierbarkeit aus. Konjugierte Oligomere dienen außerdem häufig als Modellsysteme für polymere Strukturen, da die charakteristischen Eigenschaften der einzelnen Bausteine unabhängig von der Kettenlänge der Polymere untersucht werden können.[106]
Das Donor-Akzeptor-Design konjugierter Moleküle ermöglicht den Zugang zu organischen Halbleitern mit kleinen Bandlücken und mit definierten und einfach abstimmbaren Absorptions- und Emissionseigenschaften.[107] Das Konzept wurde 1876 von *Witt* als Theorie der Chromophore und der auxochromen Gruppen veröffentlicht.[108] Seitdem wurden Donor-Akzeptor-Strukturen experimentell und theoretisch grundlegend untersucht.[109,110]

Solvatochrome Merocyanine

Merocyanine sind α-Donor-ω-Akzeptor-substituierte Polyene und weisen aufgrund ihrer unsymmetrischen Struktur zahlreiche interessante Eigenschaften auf.[105] So zeigen sie Solvatochromie sowohl in ihren Absorptions- als auch in ihren Fluoreszenzspektren.[105]

Der Begriff Solvatochromie beschreibt die ausgeprägte Verschiebung der Absorptions- oder Emissionsbanden bei Veränderung der Lösungsmittelpolarität. Eine hypsochrome Verschiebung mit zunehmender Lösungsmittelpolarität wird als negative Solvatochromie bezeichnet. Die entsprechende bathochrome Verschiebung nennt man positive Solvatochromie.

Die elektronische Struktur der Merocyanine wird durch zwei mesomere Grenzstrukturen beschrieben. (Abb. 3.44). Der Elektronenübergang ist mit einem intramolekularen Ladungstransfer zwischen dem Donor- und dem Akzeptorterminus verbunden, wobei das Dipolmoment (μ_a) im angeregten Zustand vom Dipolmoment des elektronischen Grundzustands (μ_g) verschieden ist.

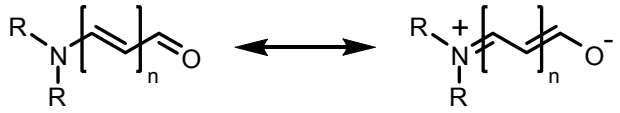


Abb. 3.44: Mesomere Grenzstrukturen von Merocyaninen.

Reichardt et al. untersuchten systematisch die Solvatochromie eines zwitterionischen Farbstoffs. Dabei bedienten sie sich der negativ solvatochromen Betainstruktur, die den größten derzeit bekannten solvatochromen Effekt aufweist. Die längstwellige Absorptionsbande verschiebt sich um 9730 cm^{-1} (357 nm) bei Änderung der Lösungsmittelpolarität von unpolarem Diphenylether bis zu polarem Wasser. Die Farbe der Lösung erscheint in allen Farben des sichtbaren Spektrums von rot (Methanol) über violett (Ethanol), blau (Isoamylalkohol), grün (Aceton) und gelb (Anisol) (Abb. 3.45).[111]

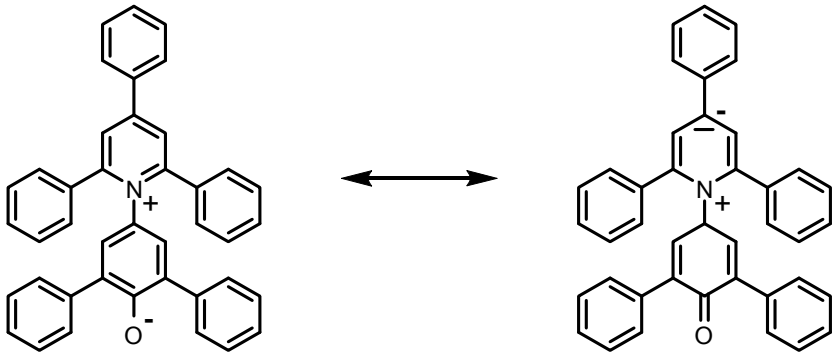


Abb. 3.45: *Reichardts* Betainfarbstoff.

Der Farbstoff Nilrot (Abb. 3.46) weist positive Absorptions- und Fluoreszenzsolvatochromie auf.[112] Im Absorptionsspektrum verschiebt sich die längstwellige Bande um 1010 cm^{-1} von 19190 cm^{-1} in unpolarem Benzol zu 18180 cm^{-1} in polarem Methanol.[113] Jedoch wird die

Lage des Fluoreszenzmaximums weitaus stärker von der Lösungsmittelpolarität beeinflusst. So emittiert Nilrot in *n*-Hexan bei ca. 520 nm, während das Emissionsmaximum in Aceton bathochrom zu 600 nm verschoben ist, was einer Verschiebung von 2560 cm^{-1} entspricht. In der Bioanalytik wird Nilrot als Fluoreszenzfarbstoff eingesetzt, um Zellen anzufärben. Dabei können durch die verschiedenfarbige Emission unpolare Phosphorlipide der Zellmembran (rote Emission) von weniger unpolaren Triglyceriden in intrazellulären Fetttröpfchen (gelb) durch Fluoreszenzmikroskopie unterschieden werden.[114]

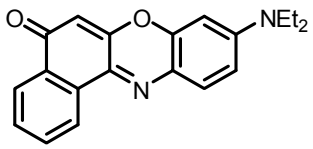


Abb. 3.46: Fluoreszenzfarbstoff Nilrot, der positive Fluoreszenzsolvatochromie aufweist.

Positive Fluoreszenzsolvatochromie tritt auf, falls der angeregte Zustand sich durch ein größeres Dipolmoment auszeichnet als der elektronische Grundzustand.[115] Der Laserfarbstoff 7-Amino-4-trifluormethylcoumarin weist sowohl Absorptions- als auch Fluoreszenzsolvatochromie auf (Abb. 3.47).[116] Dabei ist die Verschiebung des längstwelligen Maximums mit zunehmender Lösungsmittelpolarität in den Emissionsspektren ausgeprägter als in der Absorptionsspektroskopie. Dafür ist ein intramolekularer Ladungstransfer („*intramolecular charge-transfer*“, ICT) verantwortlich, der ausgehend vom unpolaren elektronischen Grundzustand, in dem die ungeladene mesomere Grenzstruktur dominiert (links in Abb. 3.47), in den angeregten Zustand übergeht, der von der dipolaren Grenzstruktur dominiert wird (rechts in Abb. 3.47).[116] Aus diesem planaren intramolekularen *Charge-Transfer*-Zustand erfolgt die Emission. Zunehmende Lösungsmittelpolarität stabilisiert die dipolare Spezies des angeregten Zustands stärker als die Struktur des unpolareren elektronischen Grundzustands und führt zu einer größeren bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums im Vergleich zum Absorptionsmaximum.[116]

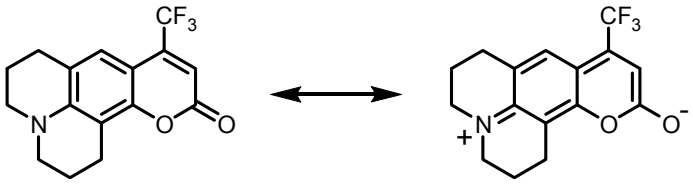


Abb. 3.47: 7-Amino-4-trifluormethylcoumarin, der durch intramolekularen Ladungstransfer in eine dipolare Spezies im elektronisch angeregten Zustand überführt wird.

3.4.1.2 Nicht-konjugierte Donor-Akzeptor-Systeme

Struktur und Chemie des [60]Fullerens

Neben den beiden Kohlenstoffallotropen Diamant und Graphit wurde C_{60} als erstes Fulleren von *Kroto*, *Curl* und *Smalley* im Jahr 1985 massenspektrometrisch nachgewiesen und nach dem Architekten *Richard Buckminster Fuller* als Buckminster Fulleren benannt (Abb. 3.48).[117] Das Lichtbogenverfahren ermöglichte die Synthese in größerem Maßstab und wurde von *Krätschmer*, *Fostiropoulus* und *Huffman* im Jahr 1990 publiziert.[118]
Die sphärische Struktur des C_{60} ist aus zwanzig Sechsringen und zwölf Fünfringen aufgebaut und entspricht damit dem *Euler'schem* Theorem. C_{60} ist durch seine sphärische Struktur hochsymmetrisch (I_h), worin die Ursache seiner charakteristischen Eigenschaften begründet liegt.[119] Im ^{13}C-NMR-Spektrum erscheint nur ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 143. Es ist das kleinste stabile Fulleren und weist zwei charakteristische Strukturmerkmale auf. Zum einen sind alle zwölf Fünfringe isoliert und nur von Sechsringen umgeben. Damit befolgt Fulleren C_{60} die Regel der isolierten Fünfringe (*Isolated Pentagon Rule*) (IPR), die besagt, dass die stabilste Struktur erreicht wird, wenn keine annelierten Fünfringe vorhanden sind. Andernfalls würde eine pentalenartige Struktur zu einer Erhöhung der Ringspannung und zu einer Resonanzdestabilisierung durch das 8π-Elektronensystem führen.[117,120]

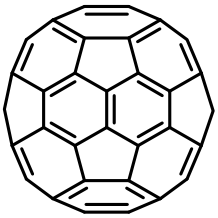


Abb. 3.48: Struktur des [60]Fullerens.

Zum anderen sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in annelierten Sechsringen ([6,6]-Bindungen) mit 1.38 Å kürzer als jene, die die Bindung eines mit einem Fünfring annelierten Sechsrings bilden und 1.45 Å betragen ([5,6]-Bindungen). Die sechzig Kohlenstoffatome sind zwar äquivalent und weisen eine sp^2-Hybridisierung auf, jedoch unterscheiden sich die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen sowohl in ihrer Bindungslänge als auch besonders in ihrer Reaktivität.[119,121] Die hexagonalen Einheiten liegen demzufolge als Cyclohexatrieneinheiten vor, während die Fünfringe als [5]Radialen-Einheit vorliegen und für die sphärische dreidimensionale Struktur des Fullerens verantwortlich sind. Damit wird eine vollständige Delokalisation des π-Elektronensystems ausgeschlossen und das [60]Fulleren kann deshalb nicht als Aromat sondern vielmehr als konjugiertes Polyen betrachtet werden. Die sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatome sind im kugelförmigen C_{60}-Molekül hoher

Spannungsenergie ausgesetzt.[119] Daraus folgt eine besonders ausgeprägte Elektrophilie des [60]Fullerens. Die einzigartigen elektronischen Eigenschaften wurden durch theoretische Berechnungen der Molekülorbitale untersucht. Die Grenzorbitale bestehen aus einem fünffach entarteten HOMO und einem dreifach entarteten LUMO, die beide energetisch niedrig liegen (Abb. 3.49). Das LUMO+1 findet man ebenfalls dreifach entartet bei niedriger Energie.[122]

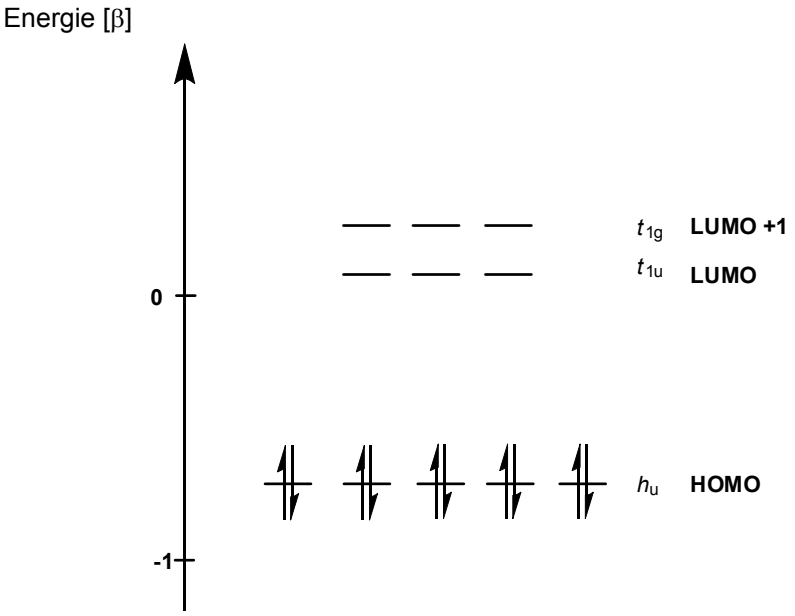
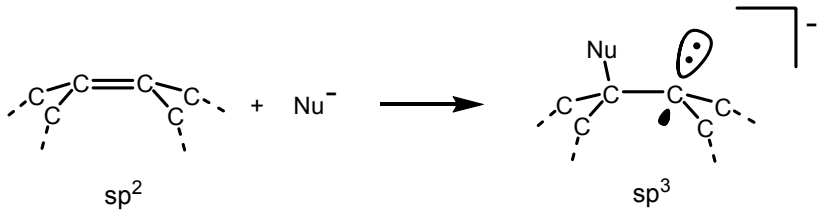


Abb. 3.49: Grenzorbitalschema des [60]Fullerens.

Die Lage der Grenzorbitale und ihre Entartung ermöglicht die Reduktion des C_{60} bis zum Hexaanion.[123] Dieses Phänomen kann durch die hohe Spannungsenergie erklärt werden. Nach Reduktion wird diese durch den Übergang von einer sp^2- zu einer sp^3-Hybridisierung stark abgesenkt. Diese Eigenschaften weisen [60]Fulleren als potenten Elektronenakzeptor aus und ermöglichen Anwendungen in Donor-Akzeptor-Strukturen. Allerdings ist reines C_{60} in den gängigen organischen Lösungsmitteln schlecht löslich. Deshalb wurden zahlreiche Synthesen zur Funktionalisierung des [60]Fullerens entwickelt, die eine bessere Löslichkeit in organischen oder sogar wässrigen Lösungsmitteln ermöglichen. Außerdem können so kovalent verknüpfte C_{60}-Materialien zugänglich gemacht und ihre Eigenschaften untersucht werden.[119]

Die Reaktivität dieses elektronenarmen Polyolefins nutzt man zur Funktionalisierung sowohl mittels nukleophiler Additionen als auch besonders mittels pericyclischer Reaktionen.[124] Im Falle der nukleophilen Additionen wird die destabilisierende Spannungsenergie durch einen Wechsel der Hybridisierung der beteiligten Orbitale von sp^2-Hybridorbitalen zu sp^3-Hybridorbitalen verringert (Schema 3.15).



Schema 3.15: Nukleophile Addition an [60]Fulleren unter Änderung der Hybridisierung.

Die Additionen an die Doppelbindungen erfolgen bevorzugt als 1,2-Additionen, wobei es bei sterisch anspruchsvollen Nukleophilen auch zu 1,4-Additionen oder sogar zu 1,6-Additionen kommen kann. Die 1,2-Additionen sind im Vergleich zu den 1,4-Additionen begünstigt, da so eine energetisch ungünstige [5,6]-Doppelbindung vermieden wird (Abb. 3.50).[125]

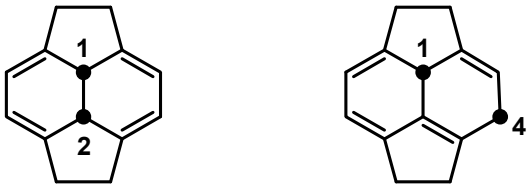
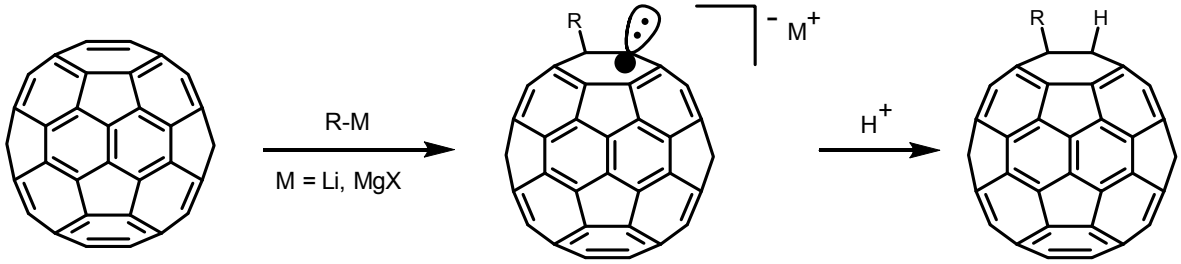


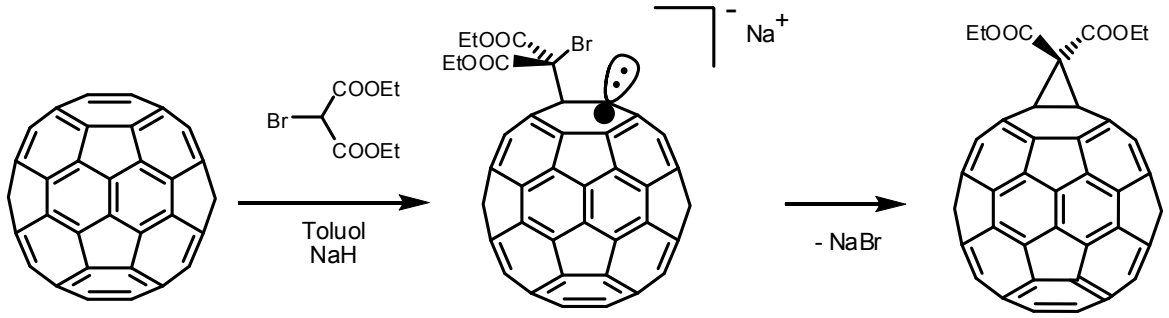
Abb. 3.50: 1,2-Addition und 1,4-Addition an das [60]Fulleren.

Als Nukleophile dienen neben Organolithium- und Grignardverbindungen (Schema 3.16) auch CH-acide Verbindungen wie z. B. α-Halogenester oder α-Halogenketone (Schema 3.17). Nach der Addition eines metallorganischen Kohlenstoffnukleophils und der Entstehung eines RC_{60}-Anions kann dieses durch ein Elektrophil, z. B. H^+, abgefangen werden.[121,126]



Schema 3.16: Nukleophile Addition an [60]Fulleren und anschließende Abfangreaktion durch H^+ als Elektrophil.

In der *Bingel*-Reaktion (Schema 3.17) greifen CH-acide α-Halogenverbindungen nach Deprotonierung [60]Fulleren nukleophil an. Aus dem so entstandenen reaktiven Intermediat wird in einer intramolekularen Substitutionsreaktion ein Cyclopropanring gebildet.[127]

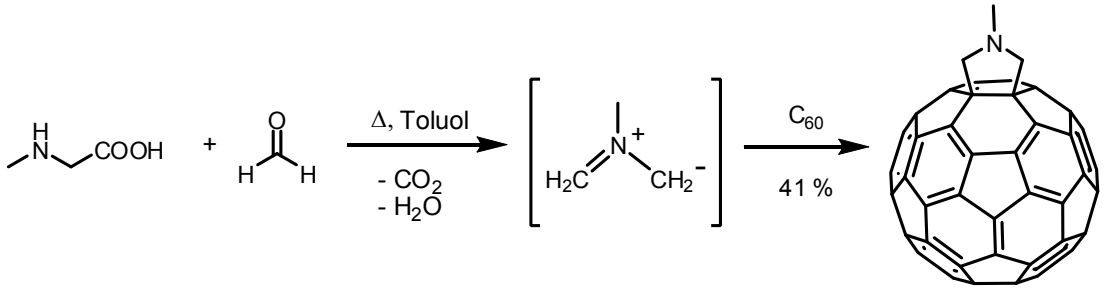


Schema 3.17: Mechanismus der *Bingel*-Reaktion.

Ein Problem bei allen Additionsreaktionen stellt die Mehrfachaddition dar, die jedoch in vielen Fällen durch geeignete Reaktionsführung unter Hochverdünnungsbedingungen unterdrückt werden kann.[126,128]

Pericyclische Reaktionen eignen sich hervorragend für die Funktionalisierung von C_{60} und werden daher häufig angewendet.[119] Der dienophile Charakter der elektronenarmen [6,6]-Doppelbindungen eröffnet vielfältige Möglichkeiten zur Umsetzung in unterschiedlichen Cycloadditionen.[129] In der Literatur findet man viele Beispiele für [4+2]-Cycloadditionen,[130] wie z. B. die *Diels-Alder*-Reaktionen mit Cyclopentadien[131] oder Anthracen[132] als Dienkomponenten. Der Nachteil dieser Reaktion ist die oft beobachtete Retro-*Diels-Alder*-Reaktion, die die Ausbeute deutlich mindern kann.[133]

Ebenfalls sehr viele Beispiele findet man für [3+2] Cycloadditionen mit 1,3-Dipolen. Neben Diazoverbindungen,[129,134] Aziden[135] und Nitriloxiden[136] hat die 1,3-dipolare Cycloaddition von Azomethin-Yliden große Bedeutung erlangt.[137] In der *Prato*-Reaktion wird aus einer α-Aminosäure und einem Aldehyd *in situ* die reaktive Azomethin-Spezies gebildet, die sofort mit C_{60} zu einem Fulleropyrrolidin reagiert (Schema 3.18). Wählt man substituierte Aldehyde anstelle des Paraformaldehyds, so können unterschiedliche funktionelle Gruppen mit [60]Fulleren verknüpft werden.[138]



Schema 3.18: Synthese der Fulleropyrrolidine mittels der *Prato*-Reaktion.

Donor-[60]Fulleren-Diaden

Fulleren C_{60} ist aufgrund des dreifach entarteten und energetisch tiefliegenden LUMOs ein guter Akzeptor und daher leicht reduzierbar. Im Cyclovoltammogramm kann man die Reduktion bis zum Hexaanion beobachten. Aufgrund seiner sphärischen Struktur muss Fulleren C_{60} nach der Aufnahme von Elektronen nur eine niedrige Reorganisationsenergie λ aufbringen und die Reduktion ist damit energetisch begünstigt. Daher ist C_{60} im Besonderen für Photoreduktionen geeignet. Zahlreiche Donor-[60]Fulleren-Diaden wurden als Modelle für Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie synthetisiert.[139-146] Durch den Donor-Akzeptor-Aufbau wird photoinduzierter Elektronentransfer von einer Donorkomponente auf das Fulleren C_{60} ermöglicht. Die Ladungsrekombination erfolgt im invertierten *Marcus*-Bereich, wodurch der ladungsgetrennte Zustand eine lange Lebensdauer hat und daher metastabil wird. Donor-[60]Fulleren-Diaden[139,140] sind durch diesen energiereichen ladungsgetrennten Zustand besonders interessant als Modellsysteme für Photosynthese oder für die Anwendung in organischen Solarzellen zur Energiegewinnung.[141]

H. Imahori et al. untersuchten den photoinduzierten Elektronentransfer in einer Porphyrin-C_{60}-Diade und in einer Porphyrin-Benzochinon-Diade. Beide Diaden sind über annähernd gleiche Verbrückungen verbunden und der Abstand der Donor- und Akzeptoreinheiten befindet sich mit 12.6 Å bzw. 12.7 Å im gleichen Bereich (Abb. 3.51).[142]

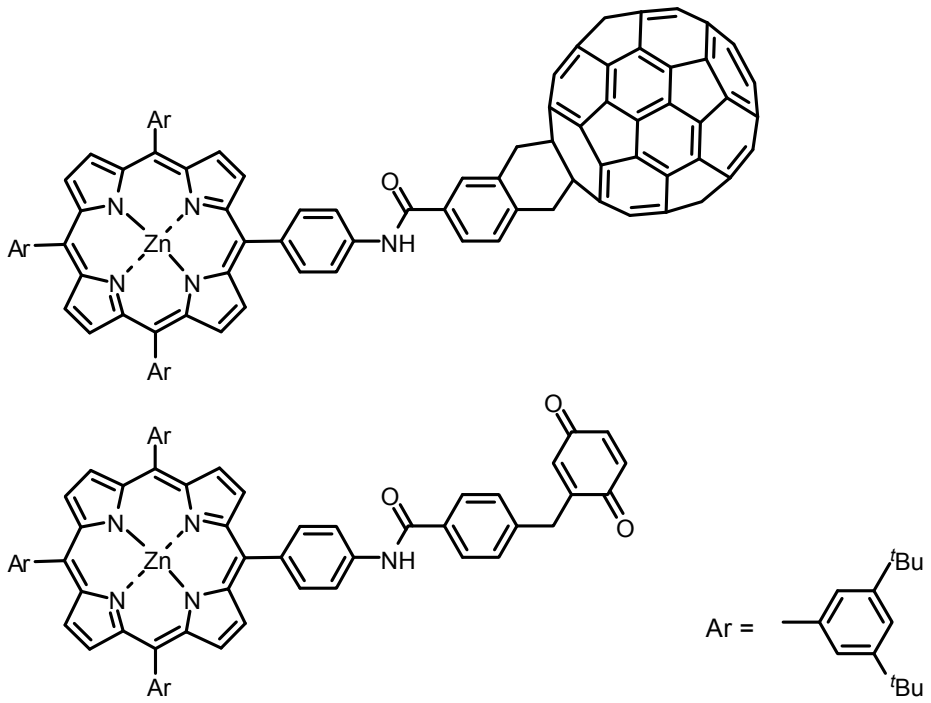


Abb. 3.51: Vergleich einer Porphyrin-[60]fulleren-Diade mit einer Porphyrin-Benzochinon-Diade.

In der Porphyrin-C_{60}-Diade erfolgt schnellerer Ladungstransfer und langsamere Ladungsrekombination als in der Porphyrin-Benzochinon-Diade.[142] Die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers zu dem jeweiligen ladungsgetrennten Zustand (k_{CS}) in THF beträgt $9.0 \times 10^9\ s^{-1}$ für die Porphyrin-C_{60}-Diade bzw. $1.5 \times 10^9\ s^{-1}$ für die Porphyrin-Benzochinon-Diade, während die Geschwindigkeitskonstante der Ladungsrekombination (k_{CR}) in THF mit $2.0 \times 10^9\ s^{-1}$ für die Porphyrin-C_{60}-Diade bzw. $> 50 \times 10^9\ s^{-1}$ für die Porphyrin-Benzochinon-Diade sich um mehr als eine Größenordnung unterscheidet. Die niedrige Reorganisationsenergie λ wird mit der Delokalisation der negativen Ladung über das kugelförmige C_{60}-Molekül begründet. Dadurch wird die Ladungsdichte bezüglich der einzelnen Kohlenstoffatome verringert, während im Benzochinon die Ladungsdichte an den Sauerstoffatomen konzentriert ist. So erfolgt kaum eine Reorganisation der Solvatationshülle und λ_S wird im Vergleich zum Benzochinon reduziert. Die interne Reorganisationsenergie λ_i im C_{60}-Fulleren ist durch das starre Molekülgerüst gleichbleibend klein. Das Resultat ist ein schneller Ladungstransfer auf das C_{60} und eine verlangsamte Ladungsrekombination und damit ein metastabiler ladungsgetrennter Zustand, der zur Energiegewinnung genutzt werden kann.

Dieses Prinzip wurde durch Verknüpfung eines weiten Spektrums unterschiedlicher Donoren wie z. B. Amine, Porphyrine, Phthalocyanine oder Ferrocen und Tetrathiafulvalen an C_{60} bestätigt und genutzt.[143]

Wudl et al. untersuchten den photoinduzierten Ladungstransfer in einer Diade in der Tris(bipyridin)ruthenium(II) als Donor fungiert. In Acetonitril wurde photoinduzierter Elektronentransfer mit einer Geschwindigkeitskonstante $k_{CS} = 6.4 \times 10^6\ s^{-1}$ detektiert. Der ladungsgetrennte Zustand wies bei 80 K eine Lebensdauer von mehreren Millisekunden auf und unterstreicht die verzögerte Ladungsrekombination in Donor-Fulleren-Diaden (Abb. 3.52.).[144]

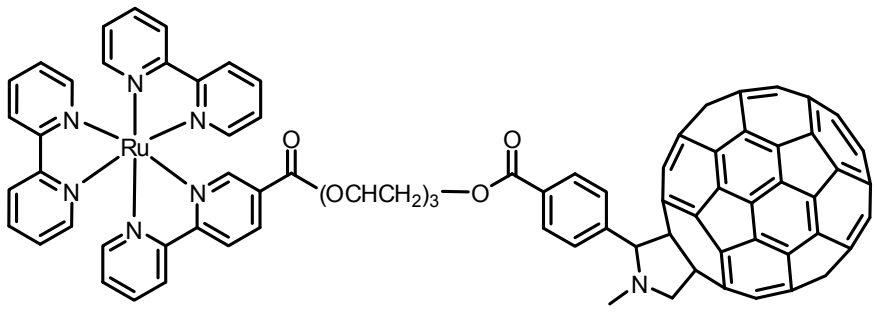


Abb. 3.52: Metallorganische [60]Fulleren-Diade.

Imahori et al. synthetisierten eine Carotinoid-C_{60}-Diade, die in Schwefelkohlenstoff durch photoinduzierten Elektronentransfer innerhalb von 0.8×10^{-12} s einen ladungsgetrennten Zustand aufweist. Die Rekombination der Ladungen ist mit 534×10^{-12} s deutlich langsamer (k_{CS}/k_{CR} = 670). Dabei wird der ladungsgetrennte Zustand mit hoher Effizienz erreicht, so dass die interne Konversion (IC) des Carotinoids vernachlässigbar klein ist (Abb. 3.53).[145]

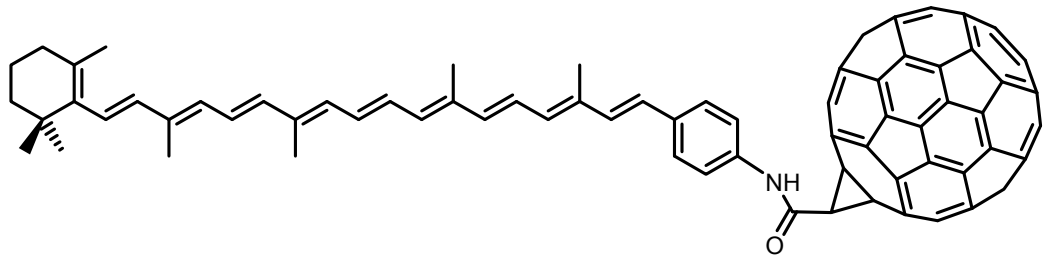


Abb. 3.53: Carotinoid-[60]Fulleren-Diade.

In der Literatur findet man des Weiteren nicht kovalent verknüpfte Donor-Fulleren-Diaden. So gelang es *Schuster et al.* eine durch eine koordinative Bindung verknüpfte Porphyrin-Fulleren-Diade herzustellen. Dazu wurde ein 4-Pyridyl-substituiertes Fulleropyrrolidin in einer *Prato*-Reaktion aus *N*-(4-Pyridyl)glycin, Paraformaldehyd und C_{60} synthetisiert. Die axiale Koordination erfolgte über das Stickstoffatom des Pyridins an das Zinkatom des Porphyrins (Abb. 3.54). Die Bildung des intramolekularen Radikalionenpaars aufgrund eines photoinduzierten Elektronentransfers erfolgt in THF innerhalb von 0.3×10^{-6} s, während die Ladungsrekombination durch Schwächung der koordinativen Bindung intermolekularen Charakter bekommt und deshalb mit 17.8×10^{-6} s deutlich langsamer abläuft.[146]

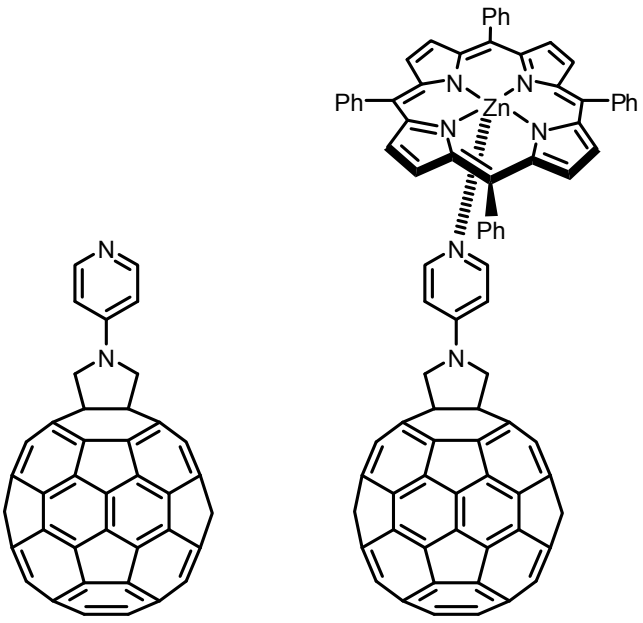


Abb. 3.54: Koordinative Bindung zur Verknüpfung einer Porphyrin-[60]Fulleren-Diade.

Nadine Bucci synthetisierte im Arbeitskreis *Müller* unterschiedlich verknüpfte Phenothiazin-Fulleren-Diaden. Neben Pyrrolidino-[60]Fulleren-Derivaten mit einer unterschiedlichen Anzahl von Phenothiazineinheiten wurden außerdem Ethinyl-hydro-[60]fullerene durch nukleophile Addition von Lithiumacetyliden erhalten (Abb. 3.55, Abb. 3.56).[29],[147] Beide Verbindungsklassen sind im Grundzustand entkoppelt und sowohl in den Absorptionsspektren als auch in CV-Experimenten konnte keine elektronische Kommunikation zwischen den Donor- und Akzeptorkomponenten beobachtet werden. Bei der stationären Fluoreszenzspektroskopie detektiert man allerdings im Fall der Pyrrolidino-[60]fullerene eine beträchtliche Fluoreszenzlöschung. Die Fluoreszenzintensitäten der Diaden wurden zu den entsprechenden Intensitäten der Phenothiazinchromophore ins Verhältnis gesetzt und betragen 3.5 (n = 1, m = 0), 4.5 x 10^3 (n = 1, m = 1), 5.0 x 10^2 (n = 1, m = 2) und 4.5 x 10^9 (n = 2, m = 0). Die größte Fluoreszenzlöschung von 4.5 x 10^9 erkennt man bei dem direkt an den Pyrrolidinring gebundenen Diphenothiazin (n = 2, m = 0).

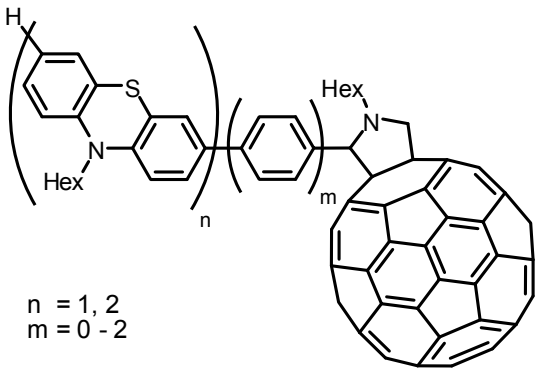


Abb. 3.55: (Oligo)Phenothiazin-Pyrrolidino-[60]Fulleren-Diaden.

Bei den Ethinyl-hydro-[60]fullerenen lässt sich ebenfalls eine Fluoreszenzlöschung feststellen (Abb. 3.56). Hier wurden ebenfalls die Fluoreszenzintensitäten der Diaden zu den entsprechenden Intensitäten der Phenothiazinchromophore ins Verhältnis gesetzt und betragen 12 x 10^3 (n = 1), 1.3 x 10^3 (n = 2) und 0.2 x 10^3 (n = 3). Gleichzeitig wird in der Fluoreszenzspektroskopie kein Energietransfer beobachtet, so dass man von einem effizienten Elektronentransfer von der Phenothiazin-Donor-Einheit auf den Fulleren-Akzeptor ausgehen kann.

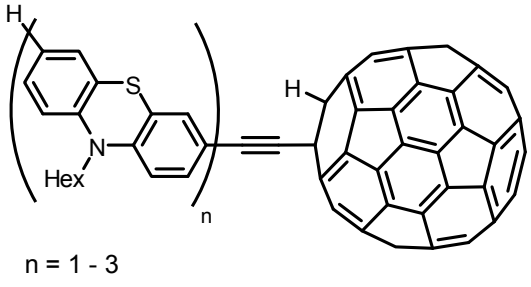


Abb. 3.56: (Oligo)Phenothiazin-ethinyl-hydro-[60]fulleren-Diaden.

3.4.1.3 Anwendung von Donor-Akzeptor-Systemen in organischen Solarzellen

Organische Solarzellen[148] sind ein aktuelles Forschungsgebiet, da der Energiebedarf der Menschheit weiter wachsen wird, während die Rohstoffe weiter abnehmen werden. Organische Solarzellen sind billiger und einfacher herzustellen als die anorganischen Vertreter und zeigen ebenfalls hohe Effizienz. Sowohl konjugierte und als auch nicht konjugierte Donor-Akzeptor-Materialien werden in organischen Solarzellen zur Energiegewinnung eingesetzt.

Die Effizienz η einer Solarzelle berechnet sich aus der Kurzschlussstromdichte bzw. Photostromdichte J_{SC} [mA/cm^2], und der maximalen Leerlaufspannung oder Photospannung V_{OC} [mV], dem Füllfaktor FF und der Intensität des eingestrahlten Lichts I_0(Formel 1).[148]

$$\eta = J_{SC} \text{ x } V_{OC} \text{ x FF}/I_0$$

Formel 1: Effizienz η einer organischen Solarzelle.

Die Kurzschlussstromdichte bzw. Photostromdichte J_{SC} [mA/cm^2] beschreibt wieviel Strom nach Anregung mit Licht erzeugt werden kann. In diesen Parameter gehen die einzelnen Effizienzen der Absorption, der Ladungstrennung und des Ladungstransports bis zu den Elektroden ein. Sie werden durch die wichtige Größe der externen Quantenausbeute *IPCE* („*incident photon-to-current efficiency*“) ausgedrückt. So kann die Effizienz der Stromgewinnung in Abhängigkeit der eingestrahlten Wellenlänge angegeben werden. Die Photospannung V_{OC} wird direkt durch den HOMO-LUMO-Abstand des Donor-Akzeptor-Ensembles bestimmt. I_0 ist die Intensität des einfallenden Lichtes. Meist wird die Probe mit einem Laser unter AM 1.5G-Bedingungen bestrahlt. Diese Bedingungen simulieren das Sonnenlichtspektrum nach Durchdringen der Atmosphäre bis zum Meeresspiegel. Der sogenannte Füllfaktor (FF) ergibt sich aus der tatsächlich erreichten maximalen Leistung (J_{mp} x V_{mp}) und dem Produkt aus Kurzschlussstromdichte und der Leerlaufspannung (J_{SC} x V_{OC}) (Formel 2).

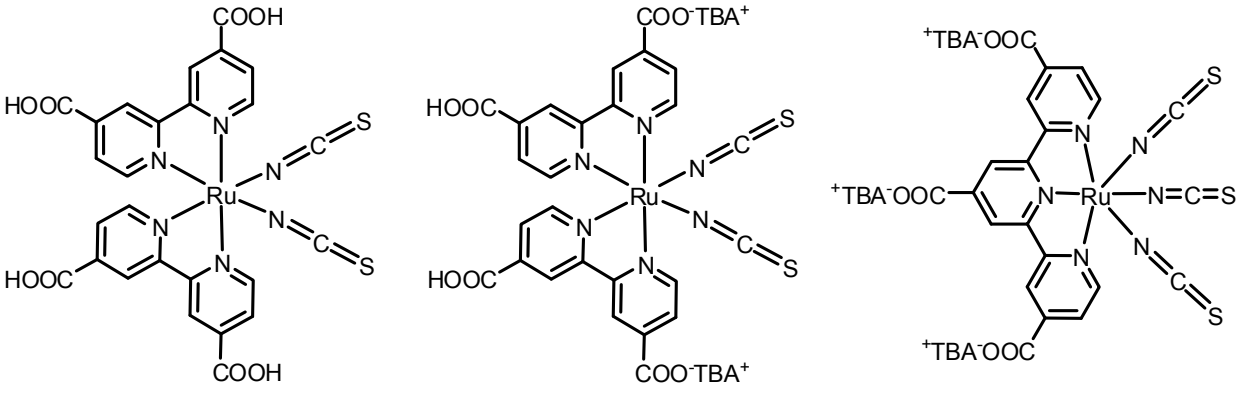
$$\text{FF} = (J_{mp} \text{ x } V_{mp})/(J_{SC} \text{ x } V_{OC})$$

Formel 2: Füllfaktor einer organischen Solarzelle.

Wichtige Erkenntnisse liefert deshalb die Stromdichte-Spannungskurve, in der die Stromdichte gegen die Spannung aufgetragen wird. Aus diesem Graphen lassen sich die maximale Leistung und der Füllfaktor bestimmen.
Organische Solarzellen werden in farbstoffsensibilisierten Solarzellen und in Plastiksolarzellen, die auch „*Bulk heterojunction*"-Solarzellen („*Bulk heterojunction solar cells*", BHJs) genannt werden, unterteilt. Diese beiden Konzepte verfolgen unterschiedliche Ansätze, die beide auf dem Prinzip der einfachen Synthese und der abstimmbaren Eigenschaften molekularer Materialien basieren.

Farbstoffsensibilisierte Solarzellen

Seit der Entwicklung der *Grätzel*-Zelle[149] wurden die Eigenschaften sowohl von Metallkomplexen[150] als auch von metallfreien organischen Molekülen[151] untersucht, mit dem Ziel die Effizienz der Umwandlung der Sonnenenergie in elektrische Energie zu erhöhen.
Farbstoffsensibilisierte Solarzellen („*dye-sensitized solar cells*", DSSCs) bestehen aus einem organischen Farbstoff („*Dye*"), der als Elektronendonor fungiert.[25] Prinzipiell unterscheidet man metallhaltige Farbstoffe wie die Rutheniumkomplexe[152] *N3*,[150,153] *N719*[153,154] und „*Black dye*"[150,155], die mit Effizienzen von 11.03 % (*N3*), 11.18 % (*N719*) und 11.1 % („*Black dye*") die derzeit höchsten Effizienzen aber moderate Absorptionskoeffizienten mit $\varepsilon \leq 20000\ l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$ aufweisen (Abb. 3.57). Denen stehen organische metallfreie Donor-Akzeptor-Farbstoffe gegenüber, deren Absorptionseigenschaften durch Modifikationen an der Struktur abstimmbar sind und deren hohe Absorptionskoeffzienten aus der Farbstoffchemie bekannt sind. Die Effizienzen der farbstoffsensibilisierten organischen Solarzellen liegen derzeit bei über 9 %.[156]



N3 ***N719*** ***Black dye***

(TBA^+ = Tetra-*n*-butylammonium)

Abb. 3.57: Polypyridylruthenium(II)-komplexe *N3*, *N719*, „*Black dye*."

Eine metallfreie organische Solarzelle besteht aus einer Photoanode, einer mesoporösen Metalloxidschicht, einem Sensibilisator (Donor-Akzeptor-Farbstoff), einem Elektrolyt bzw. Lochleiter und einer Gegenelektrode. Der Farbstoff wird auf der Titandioxidoberfläche aufgebracht und dort mittels geeigneter funktioneller Gruppen z. B. einer Carboxylatgruppe, fixiert. Nachdem mit Licht bestrahlt und der Farbstoff angeregt wurde, erfolgt der Ladungstransfer eines Elektrons aus dem angeregten Donormolekül in das Leitungsband des TiO_2. Der oxidierte Farbstoff wird durch Elektronentransfer aus dem Elektrolyten (I^-/I_3^-) regeneriert und ermöglicht die Lochleitung zu der Gegenelektrode, an der wiederum der Lochleiter durch Elektronen aus dem externen Stromkreis reduziert wird. Dabei muss das HOMO des Donors energetisch tiefer liegen als das HOMO des Lochleiters („*hole transport material*“, HTM). Außerdem muss der Elektronentransfer bzw. der Lochtransfer schneller ablaufen als die Rekombination der Ladungen.

Um die optimale Leistungsfähigkeit einer organischen Solarzelle zu erreichen und deren Entwicklung vor allem durch die Erhöhung der Effizienz voranzutreiben, müssen mehrere Punkte beachtet werden. Erstens sollte der Donor über panchromatische Absorptionseigenschaften verfügen, um die optimale Nutzung des gesamten Sonnenlichtspektrums sicherzustellen. Dies wird durch die Absorption im sichtbaren und im NIR-Bereich und sowie einem möglichst großen Absorptionskoeffizienten gewährleistet. Außerdem ist eine räumliche Trennung der Grenzorbitale von Vorteil. Kommt das HOMO vorwiegend auf dem Donorteil zu liegen, kann die entstehende positive Ladung im oxidierten Zustand stabilisiert und eine Rekombination vermieden werden. Dementsprechend bewirkt die Lokalisierung des LUMOs auf dem Akzeptorteil des Farbstoffs, der als Anker zur Adsorption des Farbstoffs auf TiO_2 dient, eine erfolgreiche Ladungsübertragung eines Elektrons in das Leitungsband des TiO_2. Des Weiteren sollte das HOMO energetisch niedriger liegen als das HOMO des Elektrolyten, um gleichmäßig regeneriert zu werden. Liegt das LUMO energetisch höher als das Leitungsband des Titandioxids, ist der Ladungstransfer zur Elektrode gewährleistet. Der Farbstoff sollte hydrophob sein, um den hydrophilen Elektrolyten von der mit Farbstoff versetzten Titandioxidoberfläche abzuschirmen und so die Desorption des Farbstoffes in den Elektrolyten zu verhindern. Schließlich darf der Farbstoff nicht auf der Oberfläche aggregieren, um nach der Anregung die Rückkehr in den Grundzustand über andere Desaktivierungspfade zu verhindern.[157]

Der Farbstoff, der dabei als Elektronendonor dient, ist häufig als Donor-Akzeptor-System konzipiert. Dieses Design bietet mehrere Vorteile: Zum einen wird durch einen intramolekularen *Charge-Transfer* von der Donoreinheit auf den Akzeptorteil des Moleküls dessen Absorptionsspektrum über einen größeren Wellenlängenbereich ausgedehnt als es im Vergleich mit konventionellen konjugierten Oligomeren der Fall ist. Zusätzlich erreicht man durch das Donor-Akzeptor-Design eine räumliche Trennung des HOMOs und des LUMOs. In weiteren physikochemischen Messungen wird der HOMO-LUMO-Abstand mittels Cyclovoltammetrie, Absorptions- und Emissionsspektroskopie in Lösung ermittelt und die Absorption im Festkörper nach Adsorption des Farbstoffes auf Titandioxid gemessen. Um genauere Aussagen treffen zu können, wird der Farbstoff in zeitabhängigen photophysikalischen Messungen („*transient absorption spectroscopy*“) auf die Effizienz der Elektroneninjektion („*electron injection yield*“) untersucht, bei der gemessen wird wie viele Elektronen aus dem organischen Donor tatsächlich in das Leitungsband des Titandioxids gelangen. In der Literatur finden sich sowohl flüssige als auch feste Elektrolytsysteme, wobei Solarzellen mit flüssigem Elektrolyten die höheren Effizienzen aufweisen.[25]

Als Donorkomponenten haben sich elektronenreiche Arylamine bewährt. So erreicht Cumarin als Donor eine Effizienz von 8.2 % (J_{SC} = 15.9 mA cm^{-2}, V_{OC} = 0.69, FF = 0.75) (Abb. 3.58).[158]

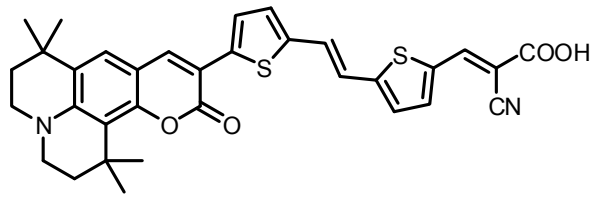


Abb. 3.58: Cumarin in einem Donor-Akzeptor-Farbstoff.

Mit Carbazol als Donor und Cyanacrylsäure als Akzeptor wurde eine Effizienz von 7.7 % erreicht (J_{SC} = 14.0 mA cm-^{2}, V_{OC} = 0.74, FF = 0.74) (Abb. 3.59).[159] Dabei bewirken die konjugierten Thiopheneinheiten ein ausgedehnteres Absorptionsspektrum und die Hexylketten erhöhen den hydrophoben Charakter des Farbstoffes. Die Titandioxidschicht wird so vom Elektrolyten abgeschirmt, so dass sich die Photospannung V_{OC} erhöht.

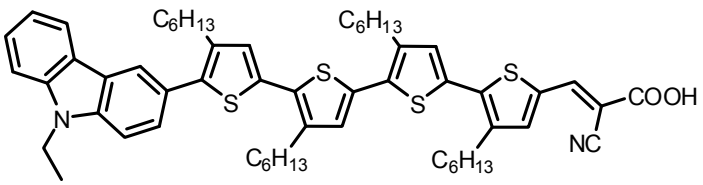


Abb. 3.59: Carbazoleinheit als Donor und in Konjugation mit hexylierten Thiopheneinheiten.

Eine Verringerung der Aggregation und der Ladungsträgerrekombination wurde in einem System mit sterisch anspruchsvollen elektronenreichen Difluorenylphenylaminen verwirklicht. Zu der hohen Effizienz von 8.6 % tragen die hexylierten Thiopheneinheiten bei (J_{SC} = 17.5 mA cm-^{2}, V_{OC} = 0.66, FF = 0.74) (Abb. 3.60).[160]

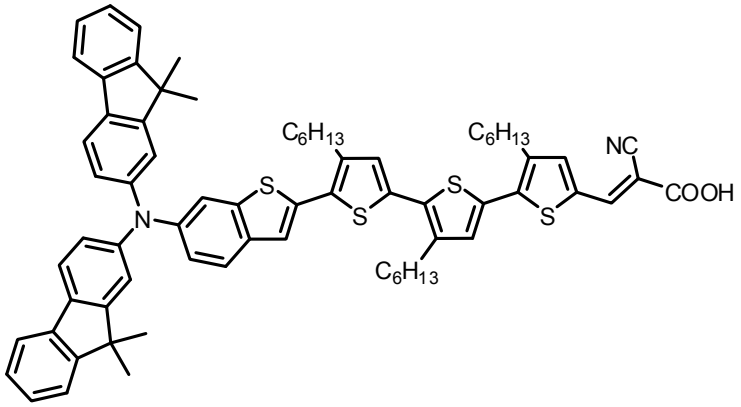


Abb. 3.60: Sterisch anspruchsvolles D-A-System mit elektronenreichem Difluorenylphenylamin.

Ein Donor-Akzeptor-System von relativ einfacher Struktur bestehend aus Triphenylamin als Donorkomponente und einer konjugierten Brücke, die an PPVs erinnert, erreicht eine hohe Effizienz von 9.1 % (J_{SC} = 18.1 mA cm-^{2}, V_{OC} = 0.74, FF = 0.68) (Abb. 3.61).[156b]

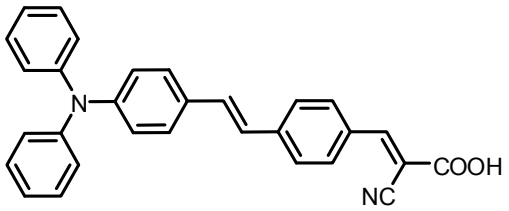


Abb. 3.61: Triphenylamin als Donorkomponente.

Phenothiazin als elektronenreicher Heterocyclus wurde ebenfalls als Donor-Komponente eingesetzt. Dabei wurden sowohl Cyanacrylsäure als auch Rhodaninessigsäure als Akzeptoren mit dem Phenothiazincarbaldehyd **3** kondensiert. Es wurden Effizienzen von 5.5 % bzw. 1.9 % erreicht und es konnte durch Rechnungen gezeigt werden, dass HOMO und LUMO räumlich getrennt sind. Das HOMO liegt wie erwartet größtenteils auf dem elektronenreichen Phenothiazin und das LUMO vorwiegend auf dem Akzeptorteil. Allerdings befindet sich nur ein sehr geringer Anteil des LUMOs auf der als Anker genutzten Essigsäure und so lässt sich die geringere Effizienz als Folge der erschwerten Elektroneninjektion in das Leitungsband erklären (Abb. 3.62).[161]

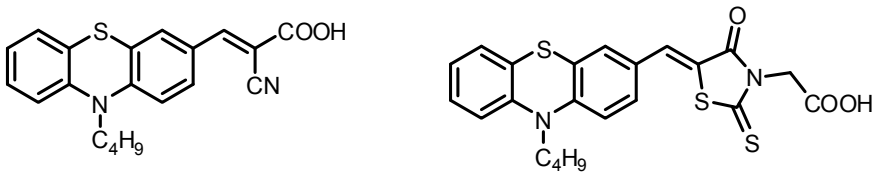


Abb. 3.62: Phenothiazin in Donor-Akzeptor-Systemen.

Indoline haben sich als eine weitere wichtige Gruppe elektronenreicher Arylamine bewährt.[151b,162] Den bisher erfolgreichsten Donor stellt ein Indolin in Kombination mit einem konjugierten Dimer als Akzeptor dar. Mit diesen Bestandteilen erreicht die farbstoffsensibilisierte Solarzelle die derzeit höchste Effizienz η von 9.5 % (Abb. 3.63).[156c]

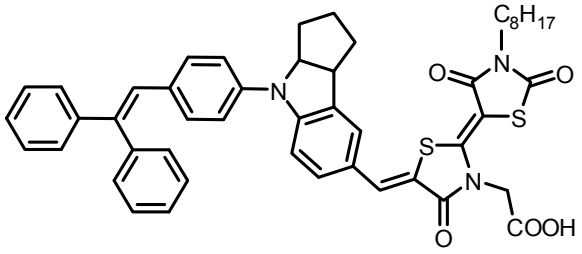


Abb. 3.63: Indolinfarbstoff als Bestandteil der metallfreien organischen farbstoffsensibilisierten Solarzelle mit der derzeit höchsten Effizienz.

Um eine weitere Erhöhung der Effizienzen zu erreichen, muss eine panchromatische Absorption erreicht werden. Da das mit einzelnen Chromophoren nur schwer verwirklicht werden kann, gibt es den Ansatz der Cosensibilisierung wobei mehrere Farbstoffe kombiniert werden. Dadurch erhält man eine höhere *IPCE* und daraus resultierend eine höhere Photostromdichte und eine höhere Effizienz. Das beste Ergebnis wurde mit einem sperrigen Triphenylaminfarbstoff und einem Squarainfarbstoff mit einer Effizienz von 7.4 % erzielt. Die Effizienzen der Solarzellen mit den einzelnen Komponenten lagen bei 7.0 % bzw. 4.2 % (Abb. 3.64).[163]

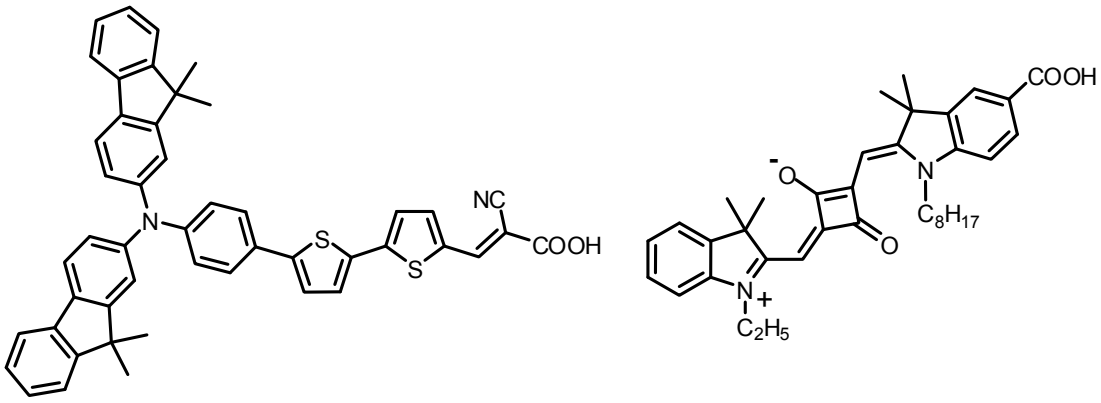


Abb. 3.64: Farbstoffe, die zur Cosensibilisierung in einer metallfreien organischen farbstoffsensibilisierten Solarzelle genutzt werden.

Rhodaninderivate findet man in der Literatur häufig als Bestandteil von Donor-Akzeptor-Systemen in organischen Solarzellen. Es wurde bereits im Jahr 1981 von *G. A. Chamberlain*, *P. J. Cooney* und *S. Dennison* in *Nature* als Bestandteil viel versprechender Merocyanine in *solid-state* Photozellen vorgestellt.[164] Dabei lag die Effizienz gerade bei 0.7 %.[165] *N*-Ethyl-Rhodanin wurde mit Donoren unterschiedlicher Donorstärke umgesetzt und die photovoltaischen Eigenschaften der resultierenden Diaden wurden getestet. Diese zeigten allerdings nur niedrige Effizienzen im Bereich zwischen 10^{-6} % und 0.18 %.
Der Indolinfarbstoff D102[166] (Abb. 3.65) weist einen großen Extinktionskoeffizienten (55800 l $mol^{-1}cm^{-1}$ bei 491 nm) auf, der viermal so groß ist wie der des gebräuchlichen Rutheniumfarbstoffs *N3* (13900 l $mol^{-1}cm^{-1}$ bei 541 nm) und erreichte in der Solarzelle eine Effizienz von 4.1 % im Vergleich zu 6.3 % für *N3*.

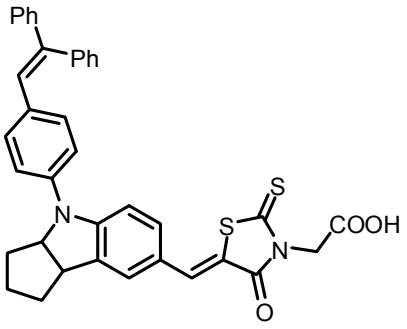


Abb. 3.65: Indolin D102.

Mit Triphenylamin als elektronenreichem Donor, der mit Rhodaninessigsäure als Akzeptor in Materialien für organische Solarzellen eingesetzt wird,[167] sind die Systeme effizienter je elektronenreicher der Donor ist. Zu diesem Zweck wurde einer der Phenylringe mit einer Vinylgruppe funktionalisiert und so erreicht die organische Solarzelle mit TPAR 4 eine Effizienz von 5.84 % (Abb. 3.66).

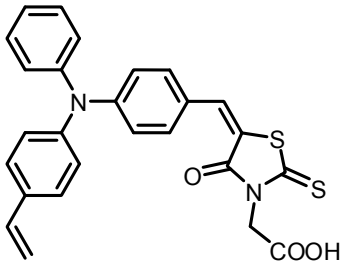


Abb. 3.66: TPAR 4.

Die Anilin-Merocyanin-Diade (Abb.3.67) wurde mit einem Rhodanin-Baustein als Akzeptor synthetisiert und die spektroskopischen Eigenschaften der resultierenden Diade wurden untersucht.[168] Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt 2.9 % in Triacetin bzw. 3.7 % in DMSO und man beobachtet große *Stokes*-Verschiebungen von 2300 cm^{-1} bzw 2850 cm^{-1} in Triacetin bzw. DMSO.

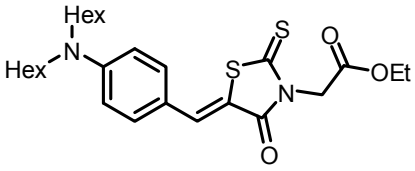


Abb. 3.67: Anilin-Rhodanin-Merocyanin-Diade.

Rhodaninderivate werden außerdem als Phosphathase JSP-1 Inhibitoren in der medizinischen Forschung untersucht und haben einen IC50-Wert von 18 µM.[169] Des Weiteren wirken sie als Inhibitoren gegen die Hepatitis C NS5b RNA Polymerase (Abb.3.68).[170]

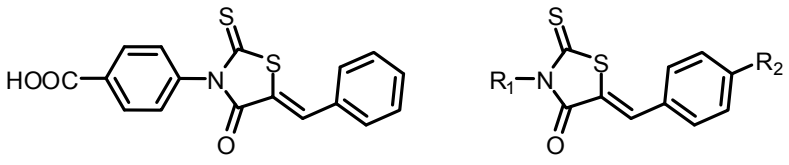
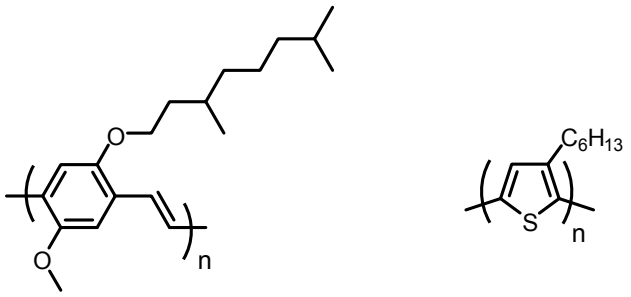


Abb. 3.68: Physiologisch aktive Systeme.

Plastiksolarzellen („*Bulk heterojunction solar cells*“ (BHJs))

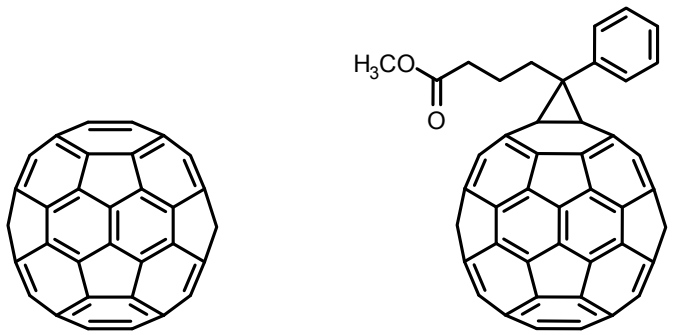
In diesen organischen Solarzellen werden Gemische, sogenannte „*Blends*“, aus konjugierten Polymeren als Donoren und Akzeptoren eingesetzt.[23,24] Diese besonderen Materialien mit einem delokalisierten π-System verfügen über die Eigenschaft Licht des Sonnenspektrums zu absorbieren, einen ladungsgetrennten Zustand zu generieren und die Ladungsträger in ihrer Eigenschaft als Halbleiter zu transportieren. Als Donoren und Lochleiter kommen unterschiedliche elektronenreiche organische Substanzen wie z. B. Phthalocyanine zum Einsatz.[171] Als häufige Beispiele findet man in der Literatur modifizierte PPV-Derivate wie Poly(2-Methoxy-5-(3,7-dimethyloktyloxy))-1,4-phenylenvinylen (MDMO-PPV) oder modifizierte Polythiophene wie Poly(3-Hexylthiophen) (P3HT) (Abb. 3.69).



MDMO-PPV Poly(3-Hexylthiophen)

Abb. 3.69: Konjugierte Polymere Poly[2-Methoxy-5-(3,7-dimethyloktyloxy)]-1,4-phenylenvinylen (MDMO-PPV) (links) und Poly(3-Hexylthiophen) (PEHT) (rechts) als gängige Donorkomponenten.

Neben einigen Beispielen mit Perylenderivaten überzeugt Fulleren C_{60} als Akzeptorkomponente durch seine besonderen Eigenschaften (Abb. 3.70). Eine modifizierte und besser lösliche Struktur stellt (1-(3-Methoxycarbonyl)propyl-1-phenyl[6,6]C_{61} (PCBM) dar (Abb. 3.70).[172]



Fulleren C_{60} PCBM

Abb. 3.70: C_{60}-Fulleren (links) und dessen modifiziertes und besser lösliches Fulleren-Derivat (1-(3 Methoxycarbonyl)propyl-1-phenyl[6,6]C_{61} (PCBM) (rechts).

Saricifitci et al. entdeckten 1992 den ultraschnellen photoinduzierten Elektronentransfer von einem PPV-Derivat auf [60]Fulleren als Akzeptor. Dabei ermöglicht die sphärische Struktur des C_{60} nach Photoanregung des Donor-Akzeptor-Gemischs nicht nur den ultraschnellen Elektronentransfer innerhalb von 45 fs, sondern auch einen metastabilen ladungsgetrennten Zustand.[173] Die Rekombination ist gehemmt und die Ladungsträger werden durch die gleichzeitig als organische Halbleiter fungierenden konjugierten Polymere zu den Elektroden abtransportiert.

Im Gegensatz zu anorganischen Materialien wird nach der Absorption von Photonen in organischen Halbleitern kein freier Ladungsträger erzeugt, sondern es werden Excitionen generiert.[174] Erst nachdem diese Excitonen zur Grenzschicht diffundiert sind, erfolgt die Ladungstrennung und sie werden durch Elektronen- oder Lochleitung zur entsprechenden Elektrode transportiert. Um die Ladungstrennung zu erreichen, darf die Entfernung zur Grenzschicht nicht größer sein als die Diffusionsstrecke des Excitons. Um dies zu gewährleisten wurden sich durchdringende Donor- und Akzeptorschichten, sogenannte *„Bulk heterojunctions“* (BHJ), entwickelt.[24] Darin liegen die Donor-Akzeptor-Phasengrenzen in einem Abstand von 10 - 20 nm und damit im Bereich der Diffusionstrecke eines Excitons. Diese beträchtliche Vergrößerung der Donor-Akzeptor-Kontaktfläche zwischen der Donor- und der Akzeptorschicht führt zu einer erheblichen Steigerung der Dissoziation der Excitonen, die im ladungsgetrennten Zustand resultiert und damit die Effizienz der photovoltaischen Zelle deutlich erhöht. Ein weiterer Vorteil der BHJ-Solarzellen besteht in ihrer günstigen und einfachen Herstellung.

Plastiksolarzellen, die aus MDMO-PPV als halbleitende Donorkomponente und PCBM als lösliche Akzeptoreinheit aufgebaut sind, erreichen eine Effizienz von 2.5 %.[175] Bessere Ergebnisse erreicht man mit der Kombination von P3AT-Derivaten (Poly(3-alkylthiophen) als konjugierte Polymere und C_{60} als Akzeptor. Falls sorgfältig darauf geachtet wird, dass regioreguläre Polymere verwendet werden, werden Effizienzen bis zu 5 % erreicht.[176] Ebenfalls eine Effizienz von 5 % erzielt die Solarzelle, die aus regioregulärem P3HT (Poly(3-Hexylthiophen) und PCBM als löslichem C_{60}-Derivat aufgebaut ist.[177]

Eine andere Weiterentwicklung um hohe Effizienzen organischer Solarzellen zu erreichen, ist die kovalente Verknüpfung des konjugierten Oligomers und der Akzeptorkomponente C_{60} (Abb. 3.71).[178] Die so angestrebten monodispersen π-konjugierten oligomeren Systeme sind dann integraler Bestandteil eines bikontinuierlichen Netzwerks und sollten sowohl die Dissoziation der Excitonenpaare als auch den Transport der Ladungsträger unterstützen und in einer deutlichen Erhöhung der Effizienz resultieren.[178] Zudem wird auf elegante Art und Weise verhindert, dass Fulleren C_{60} in dem *Blend* auskristallisiert und somit für den Ladungstransport nicht mehr zur Verfügung steht. C_{60} kann z.B. durch 1,3-dipolare Cycloaddition, durch [4+2]-Cycloaddition, durch nukleophile Addition eines Lithiumacetylids

oder durch die *Bingel*-Reaktion chemisch modifiziert und mit einem π-konjugierten Oligomer verknüpft werden.

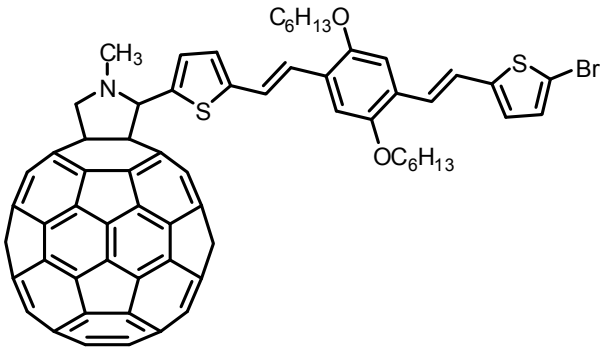


Abb. 3.71: Kovalent verknüpfte π-konjugierte Oligomer/Fulleren-Diade.

Die Absorptionsspektren solcher Diaden und Triaden weisen breite Banden im sichtbaren Bereich mit für konjugierte Oligomere typischen hohen molaren Absorptionskoeffizienten auf, die durch die Absorptionen der konjugierten Oligomere hervorgerufen werden. Typische Absorptionsbanden von Monoaddukten des C_{60} mit deutlich kleineren molaren Absorptionskoeffizienten erkennt man bei 430 nm und 700 nm. Je weiter ausgedehnt das π-System eines konjugierten Oligomers ist, desto kleiner ist die Bandlücke und bei desto kleineren Energien erfolgt die photochemische Anregung.[178] So lassen sich durch gezielte Modifikationen die Absorptionseigenschaften beinahe beliebig einstellen und maßschneidern. Dabei setzen sich die Absorptionsspektren aus den überlagerten Spektren der Einzelkomponenten zusammen, so dass eine Entkopplung im Grundzustand vorliegt. Die elektronischen Eigenschaften der einzelnen Donor- und Akzeptorkomponente bleiben im Grundzustand erhalten und eine Wechselwirkung der beiden Einheiten kann deshalb ausgeschlossen werden.[178] Auch die Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften liefert dasselbe Ergebnis. Die Redoxpotentiale der beiden Komponenten sind zwar durch die Modifikation etwas verschoben, jedoch lassen sich die unabhängigen reversiblen Oxidationen des Donors und des Akzeptors beobachten.[179]

Um die photophysikalischen Eigenschaften der Diaden oder Triaden zu bestimmen und zu interpretieren, ist es nötig, die charakteristischen Eigenschaften der konjugierten Oligomere zu kennen. Diese sind potente Chromophore und zeichnen sich durch eine beträchtliche Fluoreszenz mit hoher Quantenausbeute und kurzer Lebensdauer aus.[179] Aufgrund der starken Absorption des konjugierten Oligomers im Sonnenspektrum, wird durch die Bestrahlung mit sichtbarem Licht ausschließlich der oligomere Chromophor angeregt, während der Akzeptor unbeeinflusst bleibt. Die Emission einer kovalent verknüpften Diade aus diesen beiden Bestandteilen wird typischerweise beinahe vollständig gelöscht.[179,180]

Trotz der schwachen verbleibenden Emission ändert sich die Form des Fluoreszenzspektrums durch Verknüpfung mit C_{60} nicht. Durch die effizientere Ladungstrennung, die durch dieses Design bedingt ist, konnten höhere Photoströme erreicht werden. Allerdings sind die Füllfaktoren niedrig, was vermutlich auf einen verminderten Ladungstransport zurückzuführen ist. Deshalb sind die Effizienzen der organischen Solarzellen mit 0.2 %[179] bis 0.4 %[181] ausbaufähig. Ein weiteres Beispiel, in dem ein Oligo(*p*-Phenylenvinylen)-fulleren eingesetzt wurde, erreicht eine Effizienz von 1.28 % (Abb. 3.72).[182] Die Autoren erklären die Effizienzsteigerung mit der Erhöhung der kristallinen Anteile durch die Einführung des oligomeren PPV-Derivats. So bleibt in der photoaktiven Donor-Akzeptor-Diade die Fähigkeit zur Ladungstrennung erhalten, während der Ladungstransport deutlich verbessert wird.

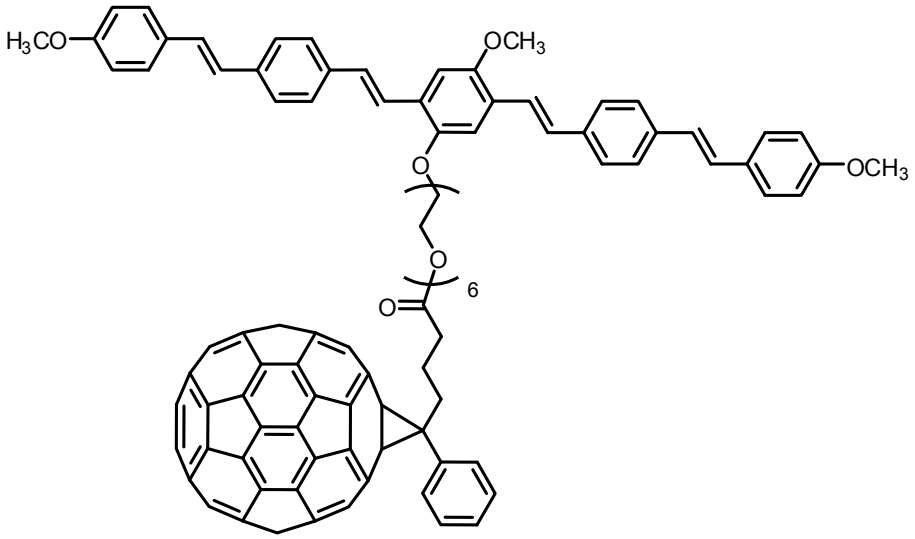


Abb. 3.72: Kovalent verknüpfte π-konjugierte Oligomer-Fulleren C_{60}-Diade.

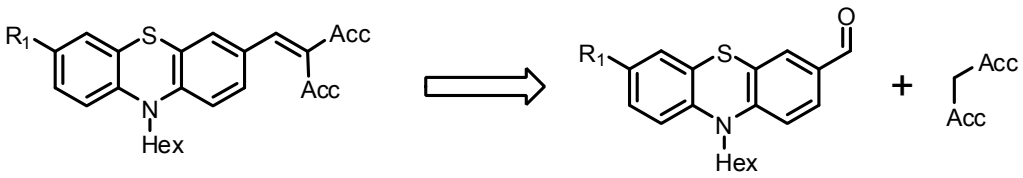
Abschließend lässt sich sagen, dass auf aktuellem Stand der Technik die Plastiksolarzellen aus dem löslichen C_{60}-Derivat PCBM und konjugierten Polymeren die besseren Ergebnisse erzielen. Die Polymere haben gegenüber Oligomeren den Vorteil, dass sie bathochrom verschobene Absorptionen aufweisen und damit in einem intensiveren Bereich des solaren Spektrums mehr Photonen aufnehmen und in elektrische Energie umsetzen können. Der C_{60}-Gehalt in Diaden und Triaden ist wesentlich niedriger als der für den Ladungstransport optimale Gehalt von 4:1 in konjugierten Polymeren/C_{60} Solarzellen. Nichts desto trotz zeigen die Ergebnisse, dass es möglich ist in einem einzigen Molekül eine Ladungstrennung zwischen dem konjugierten Oligomere und C_{60} zu erreichen und einen Photostrom zu generieren. Weitere neue Entwicklungen auf diesem Gebiet schließen auch die molekularen BHJ-Solarzellen („*Molecular Bulk Heterojunctions*“) mit ein, die nach dem Donor-Akzeptor-Prinzip aufgebaute und über konjugierte Brücken verknüpfte Chromophore als

Donorkomponenten nutzen. Durch einen intramolekularen *Charge-Transfer* wird so eine breitere und bathochrom verschobene Absorptionsbande generiert was in einer kleineren Bandlücke resultiert.[183] Für eine optimale Nutzung der Sonnenenergie und eine Erhöhung der Energiekonversion wurden Tandemzellen entwickelt.[184] Diese beruhen auf einer breiteren Abdeckung des solaren Spektrums. Dazu wurden zwei BHJ-Zellen mit unterschiedlichen Donoren in einem photovoltaischen Element vereint. Die Absorptionsmaxima der Donorkomponenten sind komplementär zueinander und decken den kompletten sichtbaren Bereich des Sonnenspektrums von 400 nm bis beinahe 900 nm ab. Dadurch kann die Sonnenenergie effektiver genutzt werden, was sich in einer beträchtlich gesteigerten Effizienz von 6.5 % widerspiegelt.[185]

3.4.2 Synthese der Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore

3.4.2.1 Synthesestrategie

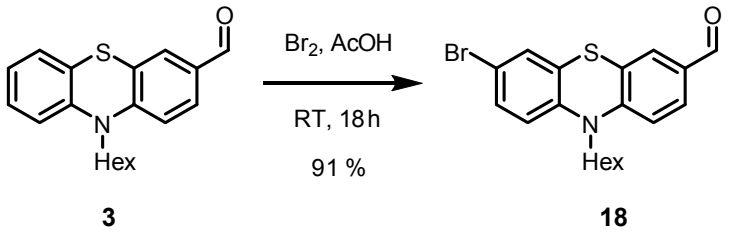
Phenothiazinderivate können als Donorkomponenten in konjugierte Donor-Akzeptor-Systeme integriert werden. Das Donor-Akzeptor-Design bewirkt einen intramolekularen Ladungstransfer und im Absorptionsspektrum wird eine zusätzliche bathochrom verschobene *Charge-Transfer*-Bande detektiert. Derartige Donor-Akzeptor-Verbindungen sind z. B. Phenothiazin-Merocyanin-Diaden. Die retrosynthetische Analyse von Phenothiazin-Merocyanin-Chromophoren ergibt 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd, der in 7-Position unterschiedliche Substituenten tragen kann, und eine CH-acide Verbindung als Edukte (Schema 3.73).



Schema 3.19: Retrosynthetische Analyse einer Phenothiazin-Merocyanin-Diade.

3.4.2.2 Synthese der Vorstufen

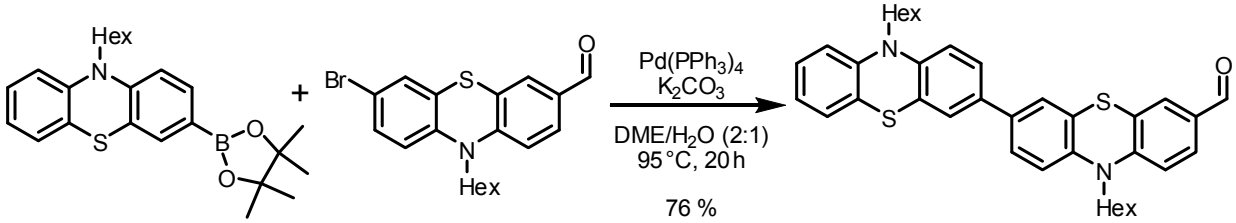
Die Variation des Substitutionsmusters durch verschiedene Methoden der organischen Synthese ermöglicht eine systematische Untersuchung der Substituenteneinflüsse auf die elektronischen und elektrochemischen Eigenschaften der Chromophore. Es wurde ausgehend von 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin **1** ein Baukastensystem entwickelt, das durch verschiedene Transformationen aus dieser Ausgangsverbindung ein breites Spektrum an substituierten 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyden leicht zugänglich macht.
Ausgehend von Phenothiazincarbaldehyd **3**, dessen Synthese in Kapitel 3.2.1 (Schema 3.8) beschrieben ist, erfolgte die Bromierung in 7-Position mit Brom in Essigsäure als Lösungsmittel und man erhielt den 7-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd **18** in sehr guter Ausbeute (Schema 3.20).



3 **18**

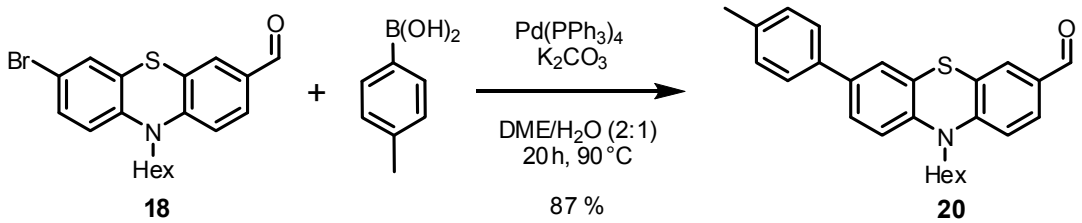
Schema 3.20: Synthese des 7-Brom-10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyds **18**.

Diese Verbindung eröffnet durch den Bromsubstituenten zahlreiche Möglichkeiten zur weiteren Funktionalisierung. So wurden die Aldehyde **19** und **20** durch *Suzuki-Miyaura*-Kupplung mit Phenothiazinboronsäureester **8** bzw. mit *para*-Tolylboronsäure zugänglich gemacht (Schema 3.21, Schema 3.22).



8 **18** **19**

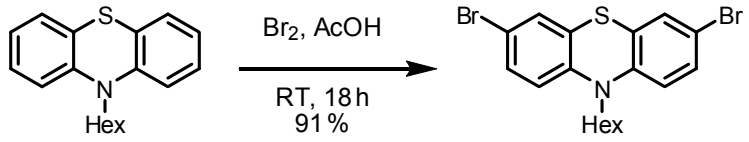
Schema 3.21: Synthese der Phenothiazin-Diade **19**.



18 **20**

Schema 3.22: Synthese des 7-*p*-Tolyl-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyds **20**.

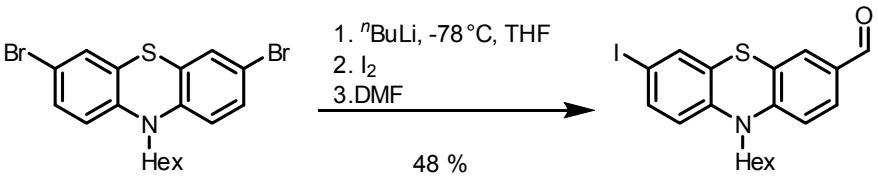
Durch Bromierung von *N*-Hexyl-10*H*-phenothiazin in Essigsäure als Lösungsmittel erhält man 3,7-Dibrom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin **21** in sehr guter Ausbeute als einen wertvollen Baustein (Schema 3.23).[186]



1 **21**

Schema 3.23: Synthese des 3,7-Dibrom-10-hexyl-10*H*-phenothiazins **21**.

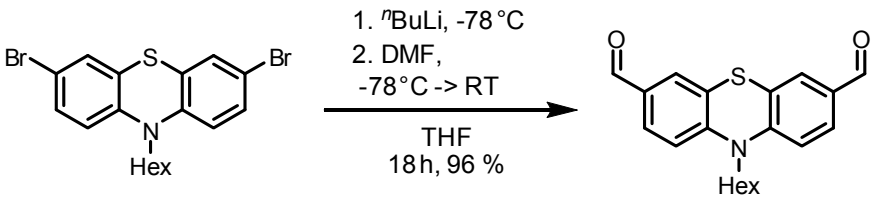
Ein unsymmetrisches Substitutionsmuster wie im Fall des 7-Iod-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd **22** ist zugänglich, indem man die dilithiierte Verbindung zuerst mit einem Äquivalent Iod und anschließend mit einem Äquivalent DMF umsetzt.[186] Dabei muss man darauf achten das in THF gelöste Iod sehr langsam über einen großen Zeitraum, in diesem Fall über sechs Stunden, zuzugeben (Schema 3.24).



21 **22**

Schema 3.24: Synthese des 7-Iod-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd **22**.

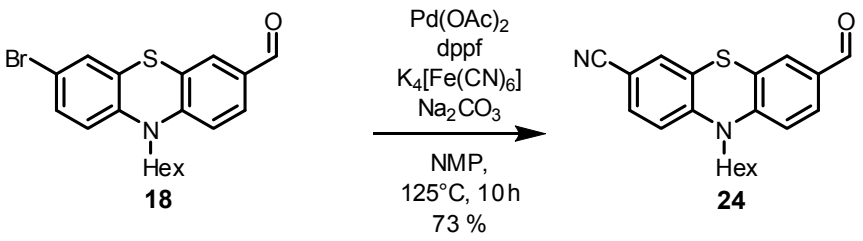
Aus 3,7-Dibrom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin **21** entsteht durch Brom-Lithium-Austausch und Abfangen der dilithiierten Spezies mit zwei Äquivalenten DMF 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3,7-dicarbaldehyd **23** in sehr guter Ausbeute (Schema 3.25).



21 **23**

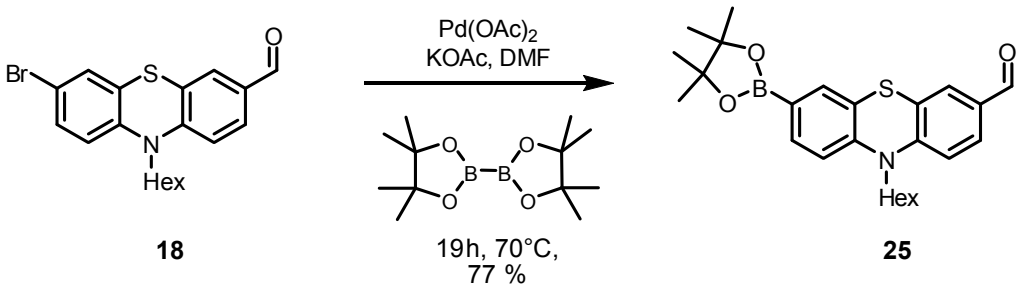
Schema 3.25: Synthese des 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3,7-dicarbaldehyds **23**.

Die Einführung eines stark elektronenziehenden Substituenten in Form eines Nitrils gelang mittels der Palladium-katalysierten *Beller*-Reaktion[96] in der der Bromaldehyd **18** mit dem ungiftigen Kaliumhexacyanoferrat als Cyanidquelle zum korrespondierenden Nitril **24** umgesetzt wurde (Schema 3.26).



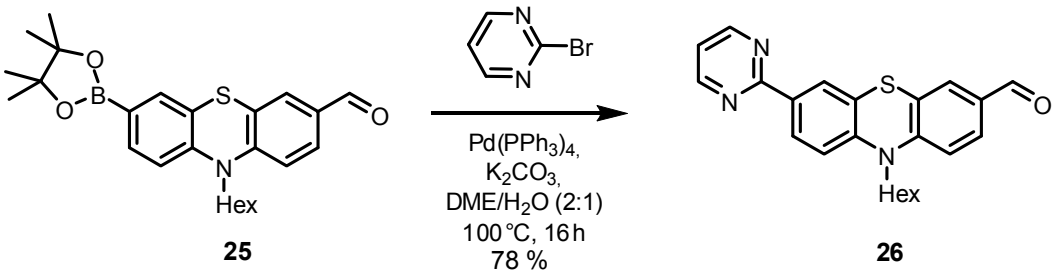
Schema 3.26: Synthese des 7-Formyl-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbonitrils **24**.

Der synthetisch wertvolle Baustein **25**, der sowohl eine für Kreuzkupplungen nutzbare Boronsäurepinakolesterfunktion als auch eine reaktive Aldehydfunktion trägt, konnte von *C. S. Krämer* unter Bedingungen der *Masuda*-Kupplung zugänglich gemacht werden.[93,187] Der Nachteil bei dieser Reaktion besteht darin, dass das als Borylierungsreagenz eingesetzte Pinakolboran ebenfalls als Reduktionsmittel fungiert und die Aldehydfunktion zu einem Alkohol reduziert. So kann höchstens eine Ausbeute von 45 % erreicht werden.
Unter Einsatz von Bis(pinakolato)dibor nach *Miyaura* mit Palladiumacetat als Katalysator und Kaliumacetat als Base ohne weiteren Zusatz eines Phosphanliganden konnte in einer sauberen Reaktion das gewünschte Produkt zum ersten Mal in 77 % Ausbeute erhalten werden (Schema 3.27).[93,188] Diese Verbindung bietet den Vorteil, dass sie direkt mit kommerziell erhältlichen Arylbromiden oder -iodiden umgesetzt werden kann und diese nicht erst in die korrespondierende Boronsäure überführt werden müssen.



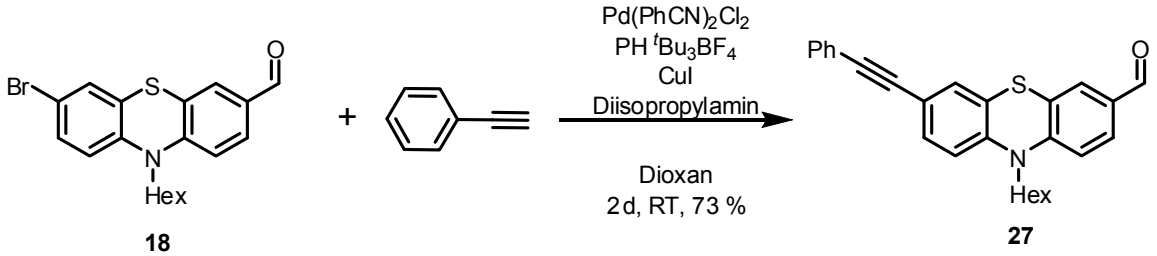
Schema 3.27: Synthese des wertvollen Synthesebausteins **25** nach Miyaura.

Nachdem der Formylboronsäureester **25** isoliert worden war, erfolgte dessen Umsetzung in der bewährten *Suzuki-Miyaura*-Reaktion mit 2-Brom-Pyrimidin und der 2-Pyrimidinyl-Phenothiazincarbaldehyd **26** konnte in 78 % Ausbeute isoliert werden (Schema 3.28).



Schema 3.28: Synthese des 2-Pyrimidinyl-phenothiazincarbaldehyds **26**.

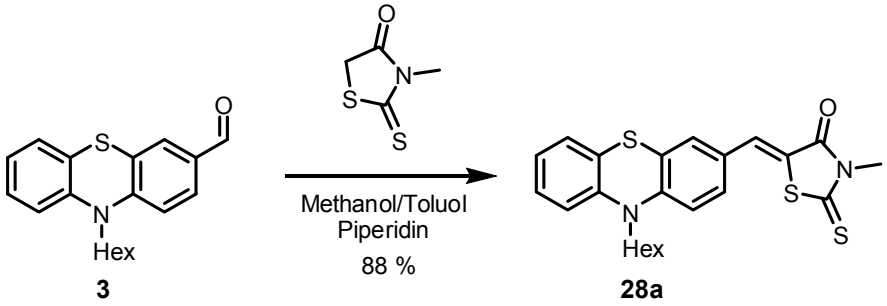
Die Einführung eines Alkinsubstituenten an das Phenothiazinsystem gelang ausgehend von dem Bromaldehyd **18** in einer *Sonogashira*-Kupplung unter *Fu*-Bedingungen. Diese Variation der Reaktionsbedingungen wurde für elektronenreiche Arylbromide entwickelt und erzielte die besten Ergebnisse, um den entsprechenden Phenylethinylaldehyd **27** zu erhalten (Schema 3.29).[189]



Schema 3.29: Synthese des 10-Hexyl-7-(phenylethinyl)-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyds **27**.

3.4.2.3 Synthese der Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore

Die Phenothiazin-Merocyanin-Diaden sind durch *Knoevenagel*-Kondensation der oben beschriebenen Aldehyde mit unterschiedlichen CH-aciden Verbindungen zugänglich. Dazu wurde zuerst der Phenothiazincarbaldehyd **3** mit verschiedenen CH-aciden Verbindungen umgesetzt. Mit *N*-Methylrhodanin als Ausgangsverbindung erhielt man nach Reaktion in einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol und Toluol bei Raumtemperatur mit Piperidin als Base die Diade **28a** in sehr guter Ausbeute von 88 % (Schema 3.30).



Schema 3.30: Synthese der Phenothiazin-Merocyanin-Diade **28a**.

Die Synthese wurde für vier weitere Beispiele (**29a**-**32a**) unter modifizierten Reaktionsbedingungen durchgeführt (Abb. 3.73). Die konjugierte Diade **29a** wurde unter identischen Bedingungen synthetisiert und in guter Ausbeute erhalten. Bei der Darstellung der Verbindung **30a** wurde 1,3-Dimethylbarbitursäure als CH-acide Verbindung eingesetzt. Diese zersetzt sich laut DC-Kontrolle nach Zugabe von Piperidin. Die Reaktion wurde daher ohne Base in einem Lösungsmittelgemisch aus technischem Ethanol und Toluol geführt, das 15 min lang auf 90 °C erhitzt wurde. Die Synthese der Diade **31a** gestaltete sich schwierig, da die CH-acide Verbindung 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on nicht reaktiv genug war. Piperidin als Base reichte in diesem Fall nicht aus um das gewünschte Produkt zu erhalten. Stattdessen wurde T3P als Kondensationsmittel zugesetzt und das Reaktionsgemisch 2.5 h lang zum Rückfluss erhitzt. Die Kondensation von 4-Nitrophenylacetonitril und Phenothiazincarbaldehyd **3** erfolgte dagegen problemlos in einem Lösungsmittelgemisch aus Ethanol und Toluol mit Piperidin als Base, das 15 min lang zum Rückfluss erhitzt wurde und das Produkt **32a** konnte in guter Ausbeute isoliert werden.

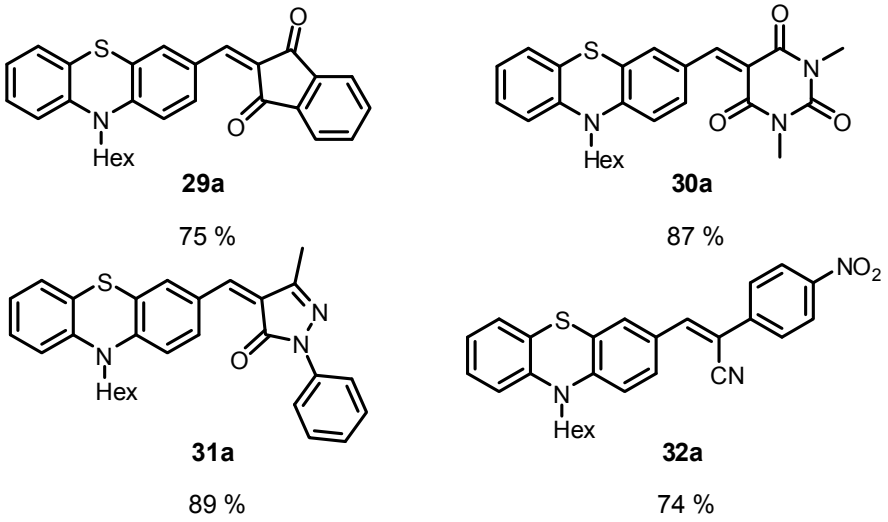


Abb. 3.73: Phenothiazin-Merocyanin-Diaden mit unterschiedlichen Akzeptor-Substituenten.

Auch bei der Synthese der in 7-Position substituierten Phenothiazin-Merocyanin-Diaden kamen aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität der verschiedenen Aldehyde modifizierte Bedingungen zum Einsatz. Diese unterscheiden sich vor allem durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur, die Variation des Lösungsmittelsystems und die unterschiedlich langen Reaktionszeiten (Abb. 3.74, Tabelle 3.5).

Die interessantesten elektronischen Eigenschaften zeichneten sich nach diesen Synthesen bei den Diaden **28**, **29** und **30** ab, so dass bei weiteren Umsetzungen der Fokus auf diesen Akzeptorsystemen lag.

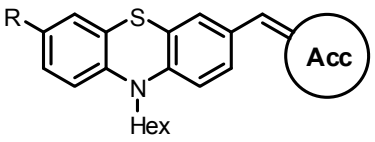
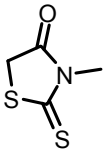
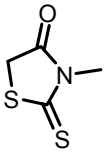
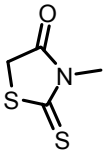
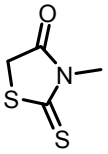
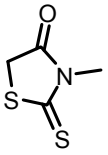
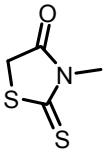
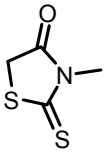
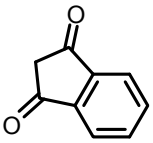
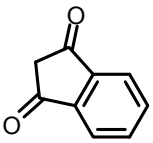
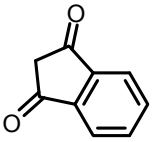
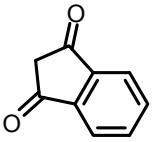
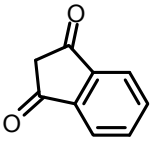
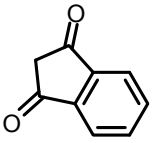
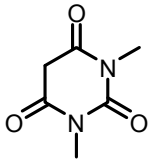
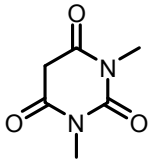
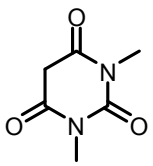


Abb. 3.74: Substitutionsmuster der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden.

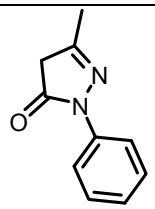
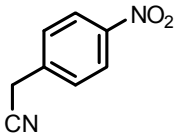
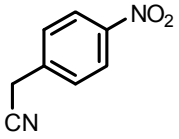
Tabelle 3.5: Synthese der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden.

Eintrag	-R	Acc	Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, T, Base)	Produkt (Ausbeute)
1	-H		MeOH/Toluol, RT Piperidin	**28a** (88 %)
2	-Br		EtOH/Toluol, Δ, Piperidin	**28b** (67 %)
3	-*para*-Tolyl		EtOH/Toluol, Δ, Piperidin	**28c** (95 %)
4	-I		EtOH/Toluol, Δ, Piperidin	**28d** (92 %)
5	-CHO		MeOH/Toluol, RT, Piperidin	**28e** (63 %)
6	-CN		EtOH/Toluol, Δ, Piperidin	**28f** (74 %)
7	2-Pyrimidinyl		EtOH/Toluol, Δ, Piperidin	**28g** (97 %)

Fortsetzung Tabelle 3.5: Synthese der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden.

Eintrag	-R	Acc	Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, T, Base)	Produkt (Ausbeute)
8	-H		MeOH/Toluol, RT, Piperidin	**29a** (75 %)
9	-Br		MeOH/Toluol, RT, Piperidin	**29b** (58 %)
10	-*para*-Tolyl		EtOH/Toluol, Δ, Piperidin	**29c** (83 %)
11	-I		EtOH/Toluol, Δ, Piperidin	**29d** (53 %)
12	-CHO		Toluol/DCE, Δ, T3P	**29e** (55 %)
13	-CN		EtOH/Toluol, Δ, Piperidin	**29f** (54 %)
14	-H		EtOH/Toluol/H_2O, Δ	**30a** (86 %)
15	-Br		EtOH/Toluol/H_2O, Δ	**30b** (95 %)
16	-*para*-Tolyl		EtOH/Toluol/H_2O, Δ	**30c** (84 %)

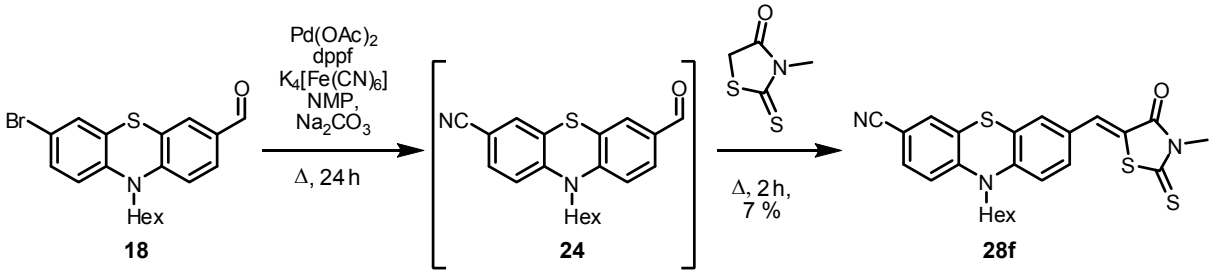
Fortsetzung Tabelle 3.5: Synthese der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden.

Eintrag	-R	Acc	Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, T, Base)	Produkt (Ausbeute)
17	-H		Toluol/DCE, Δ, T3P	**31a** (89 %)
18	-H		EtOH/Toluol, Δ, Piperidin	**32a** (74 %)
19	-Br		EtOH/Toluol, Δ, Piperidin	**32b** (65 %)

3.4.2.4 Synthese der Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore im Ein-Topf-Verfahren

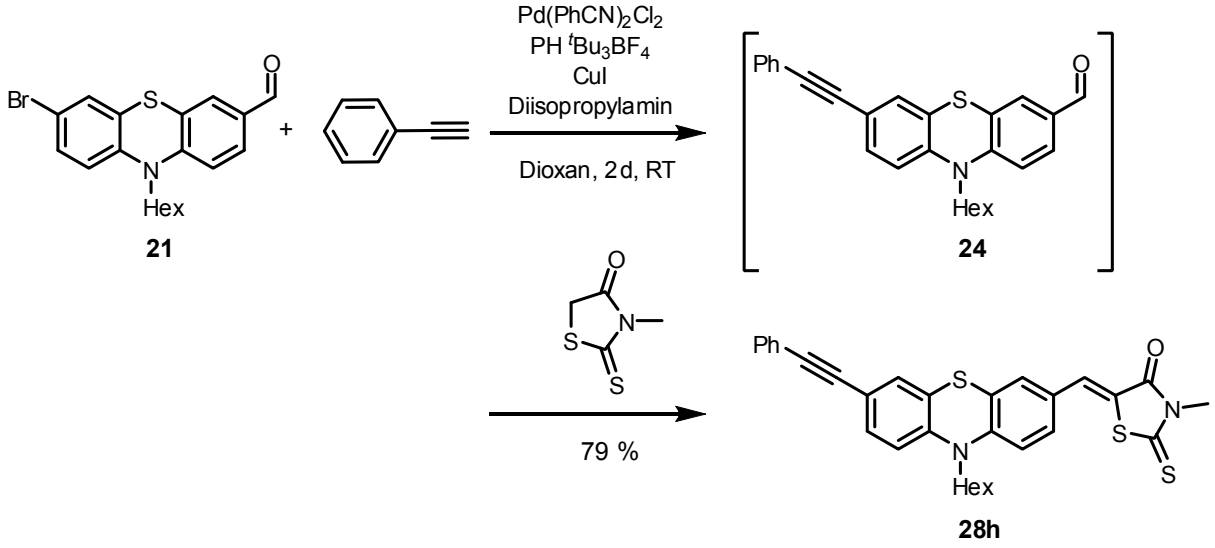
Es wurden außerdem erste Versuche unternommen, Phenothiazin-Merocyanin-Diaden im Ein-Topf-Verfahren herzustellen. Dafür eignet sich besonders die Kombination Palladium-katalysierter Reaktionen, die unter basischen Bedingungen durchgeführt werden, wie z. B. die die *Beller*-Cyanierung[96], *Sonogashira*-Reaktion unter *Buchwald-Fu* Bedingungen[189,190] oder die *Suzuki-Miyaura*-Reaktion mit anschließend durchgeführter *Knoevenagel*-Kondensation (Schema 3.31 - Schema 3.33).

Die Kombination der *Beller*-Cyanierung mit anschließender *Knoevenagel*-Kondensation als Ein-Topf-Reaktion lieferte wegen der überraschend schlechten Umsetzung im zweiten Reaktionsschritt ein schlechtes Ergebnis (Schema 3.31). Aus dem vielfältigen Produktgemisch, dessen Entstehung mittels DC-Kontrolle verfolgt wurde, konnte das Produkt nach aufwendiger Reinigung nur in einer Ausbeute von 7 % isoliert werden.



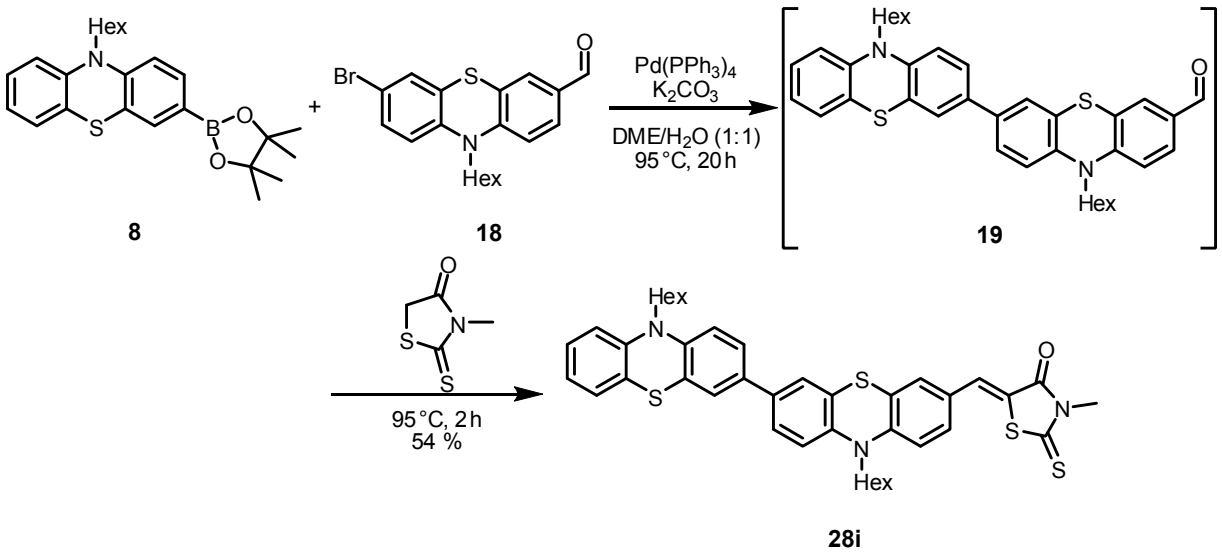
Schema 3.31: Ein-Topf-Synthese zur Darstellung von Phenothiazin-Merocyanin-Diade **28f**.

Nach anfänglichen Schwierigkeiten bei der Aufreinigung der Diade **28h**, die durch Kombination der *Sonogashira*-Kupplung und anschließender *Knoevenagel*-Kondensation im Ein-Topf-Verfahren erhalten wurde, konnte die Ausbeute von 28 % auf 79 % gesteigert werden (Schema 3.32).



Schema 3.32: Ein-Topf-Synthese zur Darstellung von Phenothiazin-Merocyanin-Diade **28h**.

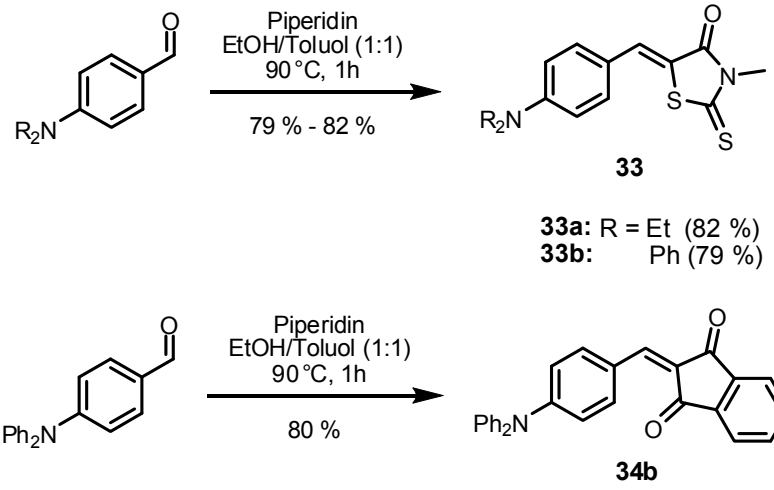
In einem weiteren Ein-Topf-Verfahren wurde Bromaldehyd **18** mit Phenothiazin-boronsäurepinakolester **8** in einer *Suzuki-Miyaura*-Reaktion in einem Lösungsmittelgemisch aus DME und Wasser im Verhältnis 1:1 mit Kaliumcarbonat als Base bei 95 °C zwanzig Stunden lang gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit *N*-Methylrhodanin versetzt und bei gleicher Temperatur weitere zwei Stunden lang gerührt. Man erhielt die entsprechende Triade **28i** in 54 % Ausbeute (Schema 3.33).



Schema 3.33: Synthese der Diade **28i** im Ein-Topf-Verfahren.

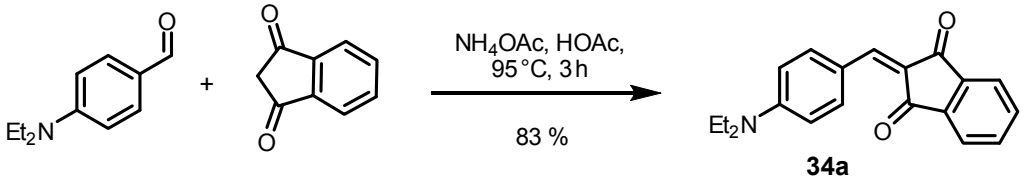
3.4.2.5 Synthese der Anilin-Merocyanin-Diaden

Zum besseren Verständnis der Eigenschaften der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden wurden die korrespondierenden Anilin-Merocyanin-Diaden hergestellt. *N*-Hexylphenothiazin ist formal ein Anilin, welches unsymmetrisch mit einem Alkylrest und einem Arylrest substituiert ist, so dass sowohl die *N*,*N*-Dialkylanilinderivate als auch die *N*,*N*-Diphenylanilinderivate zum Vergleich herangezogen wurden. In einer *Knoevenagel*-Reaktion wurden die entsprechenden *N*,*N*-disubstituierten Anilin-Merocyanin-Diaden **33** und **34** durch Kondensation mit *N*,*N*-disubstituierten *p*-Aminobenzaldehyden und *N*-Methylrhodanin bzw. mit 1,3-Indandion als CH-acide Komponente in sehr guten Ausbeuten erhalten (Schema 3.34).[191]



Schema 3.34: Synthese der *N*,*N*-disubstituierten Anilin-Merocyanin-Diaden **33** und **34**.

Unter den bekannten basischen Bedingungen mit Piperidin als Base in einem Lösungsmittelgemisch aus Ethanol und Toluol im Verhältnis 1:1 sind die gewünschten Kondensationsprodukte **33a**, **33b** und **34b** leicht zugänglich, während die Synthese der Anilin-Merocyanin-Diade **34a** unter diesen Bedingungen nicht zu befriedigenden Ausbeuten führte. Durch Veränderung der Reaktionsbedingungen durch Umsetzung von *N*,*N*-Diethyl-*p* Aminobenzaldehyd in Essigsäure in Gegenwart von Ammoniumacetat, konnte die Ausbeute von 39 % unter basischen Bedingungen auf 83 % gesteigert werden (Schema 3.35).



Schema 3.35: Verbesserung der Ausbeute der Anilin-Merocyanin-Diade **34a** durch Umstellung der Reaktionsbedingungen.

3.4.3 Strukturaufklärung der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Phenothiazincarbaldehyds **24** weist neben den Signalen der Hexylkette im tieffeldverschobenen Aromatenbereich das typische Muster für unsymmetrisch substituierte Phenothiazinderivate auf (Abb. 3.75, Abb. 3.76). Im aliphatischen Bereich des Spektrums findet man die Signale der Hexylkette zwischen δ 0.85 und δ 4.10. Dabei erkennt man die Resonanz der Methylgruppe **1** als Triplett mit einer Kopplungskonstante von 7.1 Hz bei δ 0.85. Es folgen zwei überlagerte Signale der Methylengruppen **2** und **3** als Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von δ 1.26 – 1.34, während die Resonanzen der beiden Methylengruppen **4** und **5** jeweils als Multipletts bei δ 1.45 – 1.52 bzw. δ 1.79 – 1.87 erscheinen. Die dem Phenothiazinstickstoffatom benachbarte Methylengruppe **6** tritt als Triplett bei δ 4.1 mit einer Kopplungskonstante von 7.1 Hz in Erscheinung. Im aromatischen Bereich beobachtet man das typische Aufspaltungsmuster für in 3- und 7-Position unsymmetrisch substituierte Phenothiazinderivate. Dabei spalten die Protonen **7** bzw. **7'** jeweils zu Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von δ 7.24 bzw. δ 7.27 mit einer Kopplungskonstante von 8.6 Hz bzw. 8.5 Hz auf. Die dazu benachbarten Protonen **8** und **8'** spalten zu Dubletts von Dubletts durch eine ^{3}J-Kopplung zu den Protonen **7** bzw. **7'** und eine kleinere ^{4}J-Kopplung zu den Protonen **9** bzw. **9'** auf. Die entsprechenden Resonanzen beobachtet man jeweils bei chemischen Verschiebungen von δ 7.61 mit Kopplungskonstanten von 8.6 Hz bzw. 1.9 Hz und bei δ 7.78 mit Kopplungskonstanten von 8.5 Hz bzw. 1.9 Hz. Die Signale der Wasserstoffkerne **9** und **9'** erkennt man als Dubletts bei δ 7.53 bzw. δ 7.64 mit einer Kopplungskonstante von jeweils 1.9 Hz. Weiter tieffeldverschoben tritt das Signal des Aldehydprotons **10** als Singulett bei einer Verschiebung von δ 9.87 auf.

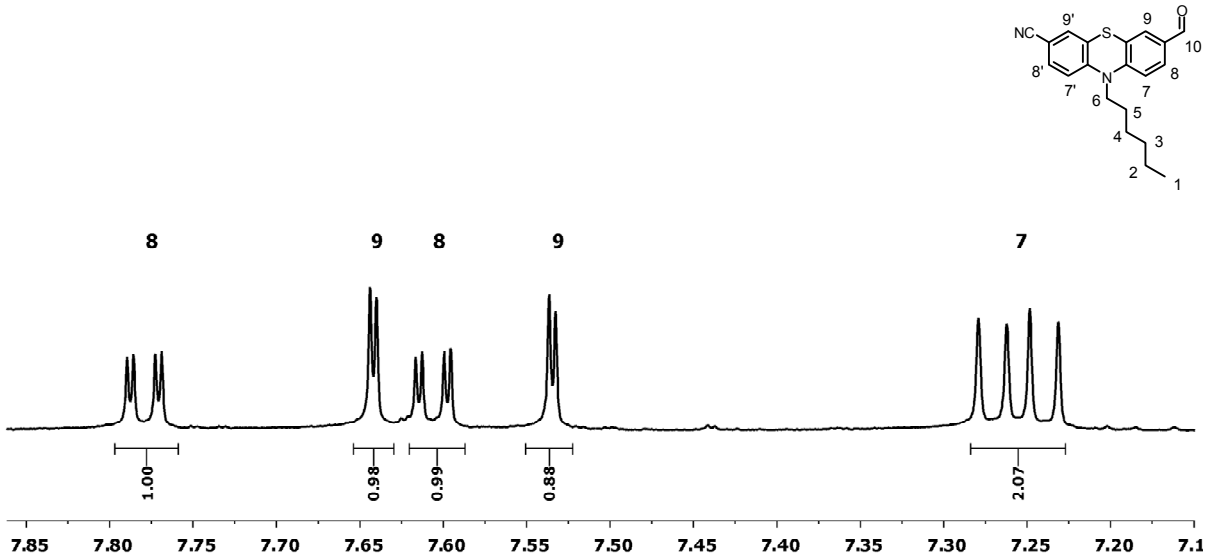


Abb. 3.75: Aromatenbereich des ^{1}H-NMR-Spektrums von Phenothiazincarbaldehyd **24** (Aceton-d_6, 500 MHz, RT).

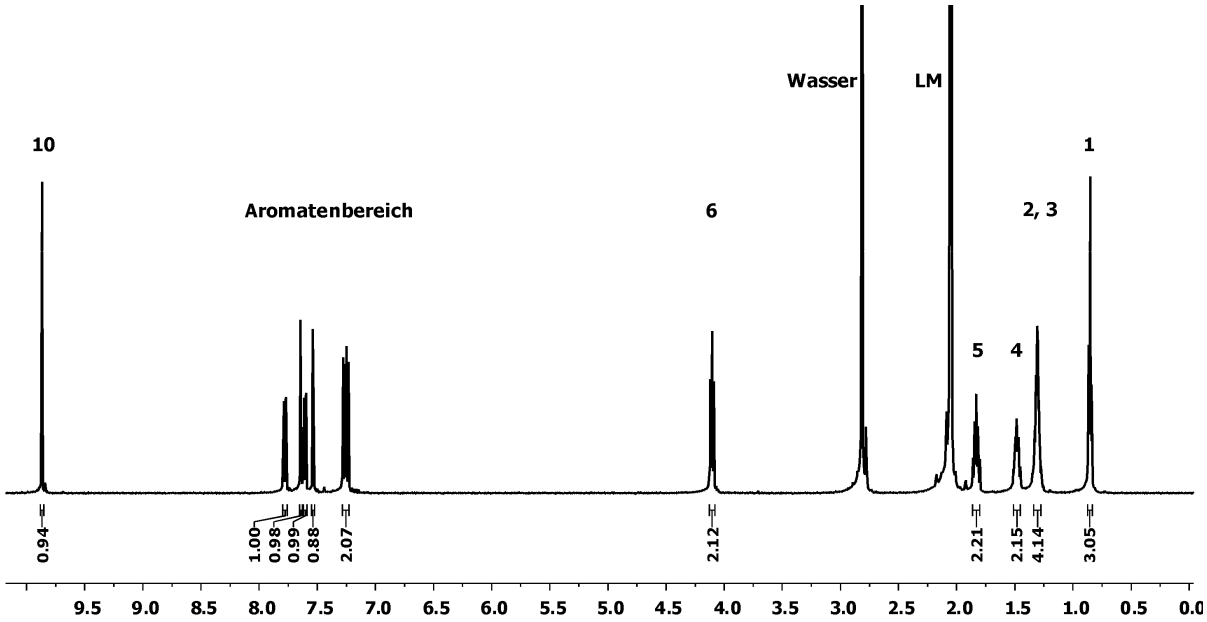


Abb. 3.76: ^{1}H-NMR-Spektrum von Phenothiazincarbaldehyd **24** (Aceton-d_6, 500 MHz, RT).

Im ^{13}C-NMR-Spektrum erkennt man im aliphatischen Bereich die sechs Signale der Hexylkette zwischen δ 14.3 und δ 48.7, wobei die hochfeldverschobene Resonanz der Methylgruppe entspricht und das bei δ 48.7 der dem Phenothiazin-Stickstoffatom benachbarten Methylengruppe zugeordnet werden kann (Abb. 3.77, Abb. 3.78). Im aromatischen Bereich erkennt man neben der charakteristischen Aldehydresonanz bei δ 190.6 sechs Signale aromatischer CH-Gruppen und sieben Signale quartärer Kohlenstoffatome. Durch Inkrementrechnung lassen sich die Resonanzen bei δ 148.8 und δ 149.9 den dem Phenothiazin-Stickstoffatom benachbarten quartären Kohlenstoffatomen zuordnen. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 107.7 lässt sich ebenfalls durch Inkrementrechnung dem nitrilsubstituierten quartären Kohlenstoffatom zuweisen.

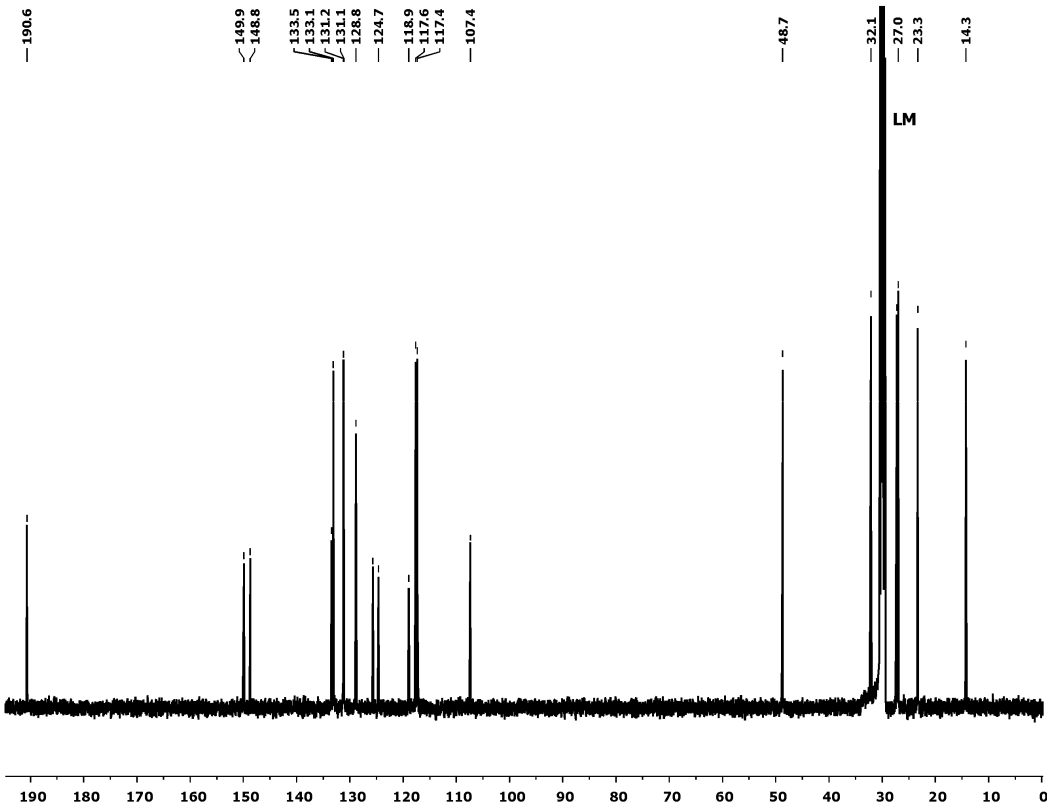


Abb. 3.77: ^{13}C-NMR-Spektrum von Phenothiazincarbaldehyd **24** (Aceton-d_6, 125 MHz, RT).

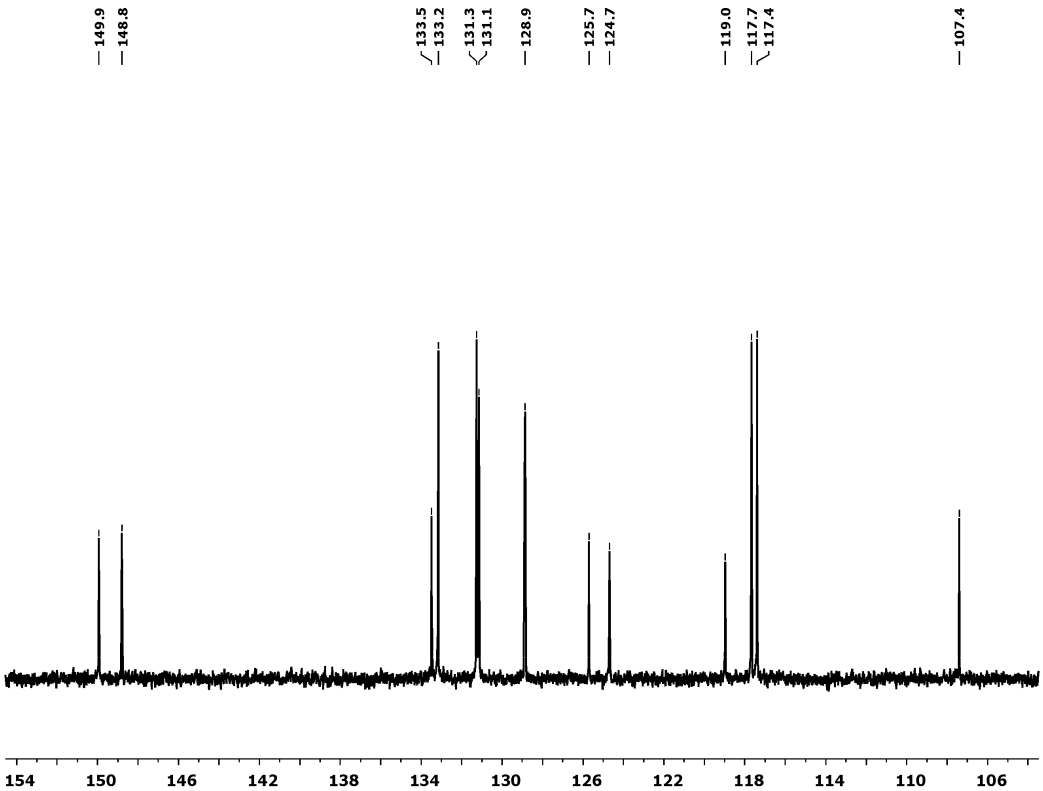


Abb. 3.78: Aromatenbereich des ^{13}C-NMR-Spektrums von Phenothiazincarbaldehyd **24** (Aceton-d_6, 125 MHz, RT).

Im ^{1}H-NMR-Spektrum der Phenothiazin-Merocyanin-Diade **28a** erkennt man neben den charakteristischen Signalen der Hexylkette zwischen δ0.87 und δ3.84 ein Singulett bei δ3.46 als Resonanz der Methylgruppe des *N*-Methylrhodanins (Abb. 3.79). Im aromatischen Bereich des Spektrums tritt durch die Monosubstitution des Phenothiazins eine komplexere Aufspaltung auf (Abb. 3.80). Das zu tiefstem Feld verschobene Signal bei δ7.55 entspricht der Resonanz des vinylischen Protons. Weiter hochfeldverschoben findet man bei einer chemischen Verschiebung von δ7.28 mit Kopplungskonstanten von 8.6 Hz bzw. 2.2 Hz ein als Dublett vom Dublett aufgespaltenes Signal, das einem Proton entspricht. Neben einem Multiplett bei δ7.12 – 7.20 erscheint ein weiteres Dublett vom Dublett bei einer chemischen Verschiebung von δ7.08 mit Kopplungskonstanten von 7.6 Hz bzw. 1.5 Hz, deren Integral jeweils ein Proton ergibt. Bei einer chemischen Verschiebung von δ6.94 detektiert man ein als Dublett vom Triplett aufgespaltenes Signal eines Protons. Die Kopplungskonstanten betragen 7.6 Hz bzw. 1.0 Hz. Zwei überlagerte Dubletts zweier Protonen erscheinen als Multiplett im Bereich zwischen δ6.85 und δ6.90.

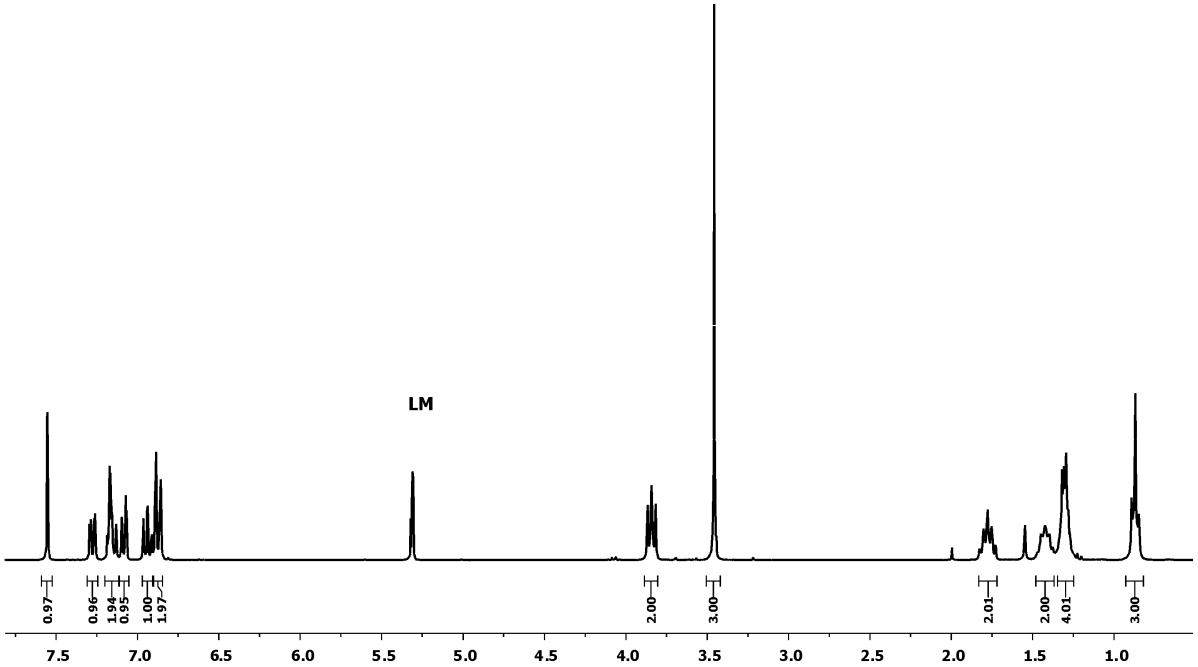


Abb. 3.79: ^{1}H-NMR-Spektrum von Phenothiazin-Merocyanin-Diade **28a** (CD_2Cl_2, 300 MHz, RT).

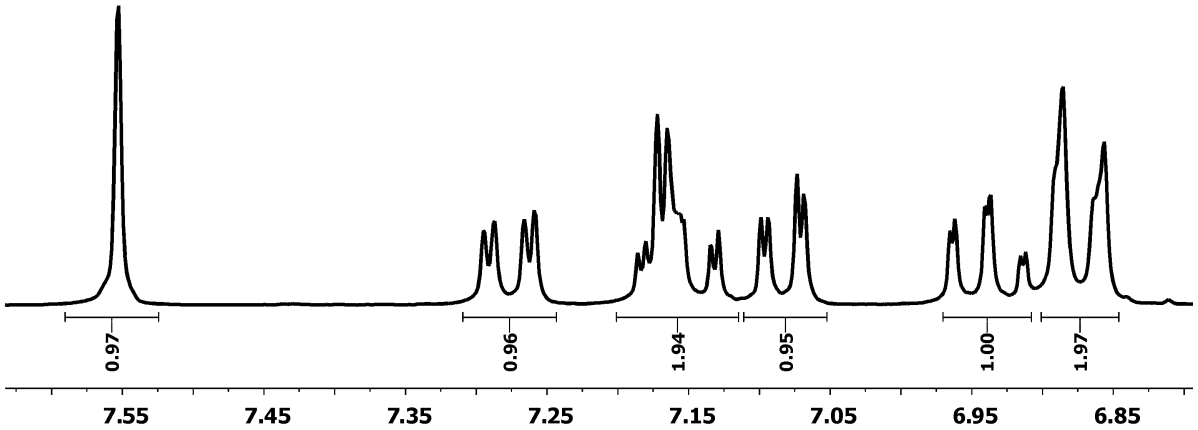


Abb. 3.80: Aromatenbereich des ^{1}H-NMR-Spektrums von Phenothiazin-Merocyanin-Diade **28a** (CD_2Cl_2, 300 MHz, RT).

Im ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **28a** erkennt man im aliphatischen Bereich neben den sechs Signalen der Hexylkette zwischen δ 14.0, das der Resonanz der Methylgruppe entspricht und δ 48.1, das der dem Phenothiazin-Stickstoffatom benachbarten Methylengruppe zugeordnet wird, die Methylgruppe des *N*-Methylrhodanins (Abb. 3.81). Durch die Anknüpfung an das Stickstoffatom erscheint diese CH_3-Gruppe tieffeldverschoben bei einer chemischen Verschiebung von δ 31.4. Zwei Methylengruppen bei δ 26.8 und δ 27.0 liegen sehr eng beieinander (Abb. 3.82). Im aromatischen Bereich (Abb. 3.83) erkennt man zwischen δ 115.7 und δ 147.8 acht Signale aromatischer CH-Gruppen und vier Signale sechs quartärer Kohlenstoffatome. Durch Inkrementrechnung lassen sich die Resonanzen bei δ 143.9 und δ 147.8 den dem Phenothiazin-Stickstoffatom benachbarten quartären Kohlenstoffatomen zuordnen. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 168.0 lässt sich dem quartären Carbonylkohlenstoffatom des *N*-Methylrhodanins zuweisen, während das quartäre Kohlenstoffatom der Thiocarbonylverbindungen bei einer chemischen Verschiebung von δ 193.8 detektiert wird.

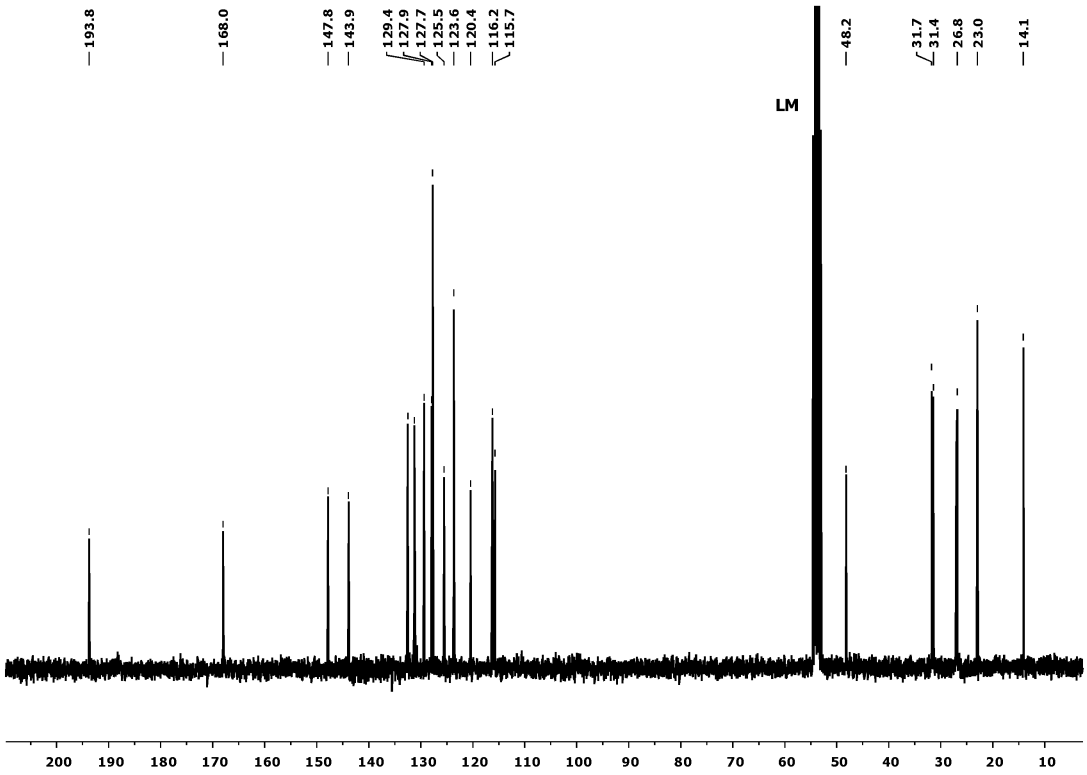


Abb. 3.81: ^{13}C-NMR-Spektrum von Phenothiazin-Merocyanin-Diade **28a** (CD_2Cl_2, 75 MHz, RT).

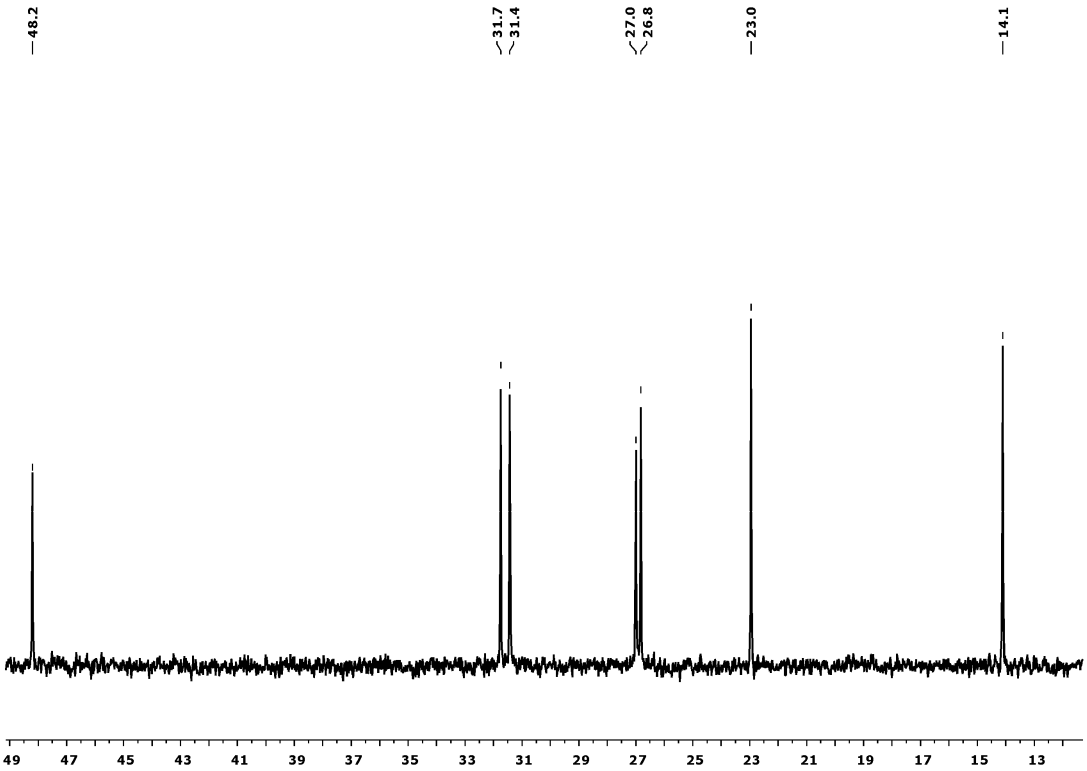


Abb. 3.82: Aliphatenbereich des ^{13}C-NMR-Spektrums von Phenothiazin-Merocyanin-Diade **28a** (CD_2Cl_2, 75 MHz, RT).

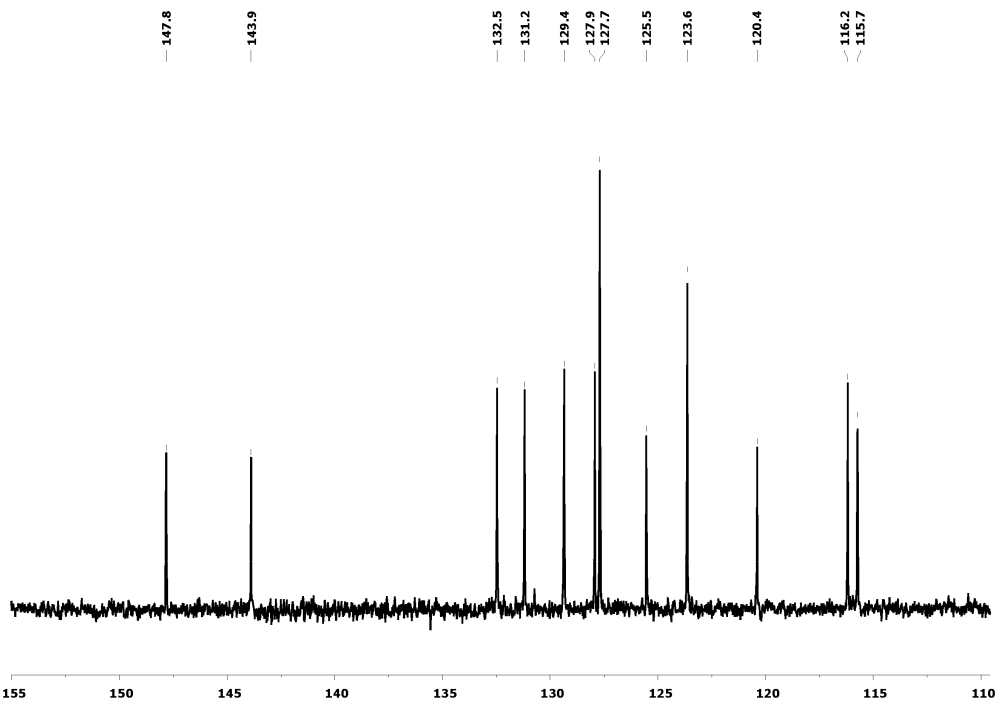


Abb. 3.83: Aromatenbereich des ^{13}C-NMR-Spektrums von Phenothiazin-Merocyanin-Diade **28a** (CD_2Cl_2, 75 MHz, RT).

Die Doppelbindungskonfigurationen der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden **31a** und **32a** wurden durch ein NOESY-Experiment verifiziert. Dabei konnte ein Kreuzpeak des vinylischen Protons und der Methylgruppe (**31a**) bzw. des vinylischen Protons und des aromatischen Dubletts des *para*-Nitrobenzolrings (**32a**) des jeweiligen Akzeptors detektiert werden. Die charakteristischen chemischen Verschiebungen des vinylischen Protons im ^{1}H-NMR-Spektrum der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden **28**, **29**, **30**, **31** und **32** werden durch den jeweiligen Akzeptor bestimmt und liegen zwischen δ 7.53 und δ 8.31 (Tabelle 3.6).

Tabelle 3.6: Verschiebung des vinylischen Protons im ^{1}H-NMR [ppm] (CD_2Cl_2, RT, 500 MHz).

Rest R1	*N*-Methyl-rhodanin	1,3-Indan-dion	1,3-Dimethyl-barbitursäure	3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on	4-Nitro-phenyl-acetonitril
-H	7.55[a]	7.68[a]	8.31	7.52	7.53
-Br	7.59	7.66[a]	8.31	-	7.53
p-Tolyl	7.59	7.68	8.31	-	-
-I	7.58	7.65	-	-	-
-CHO	7.58	7.66	-	-	-
-CN	7.59	7.66	-	-	-

[a] CD_2Cl_2, RT, 300 MHz

Es ist bekannt, dass Doppelbindungen unter Tageslichteinfluss isomerisieren können[192] und so wurden auch die NMR-Proben der Phenothiazin-Merocyanin-Diade **28a** (Abb. 3.84) auf Signale des anderen Diastereomers untersucht. Im ^{1}H-NMR-Spektrum (200 MHz, CD_2Cl_2, RT) beobachtete man die Signale eines einzigen Diastereomers, welches laut Röntgenstrukturanalyse (*vide infra*) in der *Z*-Konfiguration vorliegt.

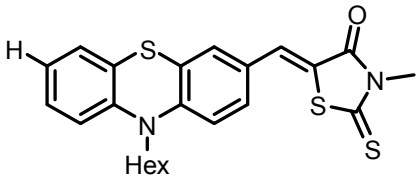


Abb. 3.84: *Z*-Diastereomer der Verbindung **28a**.

Nachdem eine Probe zwei Tage dem Tageslicht ausgesetzt worden war, detektierte man in Spuren das *E*-konfigurierte Isomer. Deutlich erkennbar sind ein charakteristisches Dublett und ein Dublett vom Dublett im Tieffeld des Spektrums (Abb. 3.85). Die beiden Isomere liegen in einem 5:1-Gemisch vor. Die Vergleichsprobe, die vom Tageslicht abgeschirmt war, zeigte keine neuen Signale und lag unverändert vor (Abb. 3.86). Daraus folgt der Schluss, dass die Verbindung diastereomerenrein erhalten wurde und in Lösung unter Lichteinfluss teilweise isomerisiert, so dass die beiden Isomere in einem photostationären Gleichgewicht vorliegen. Da die Lösung der Verbindung **28a** unter Lichtausschluss keine weiteren Signale zeigt, ist das Lösungsmittel somit nicht für die Isomerisierung verantwortlich.

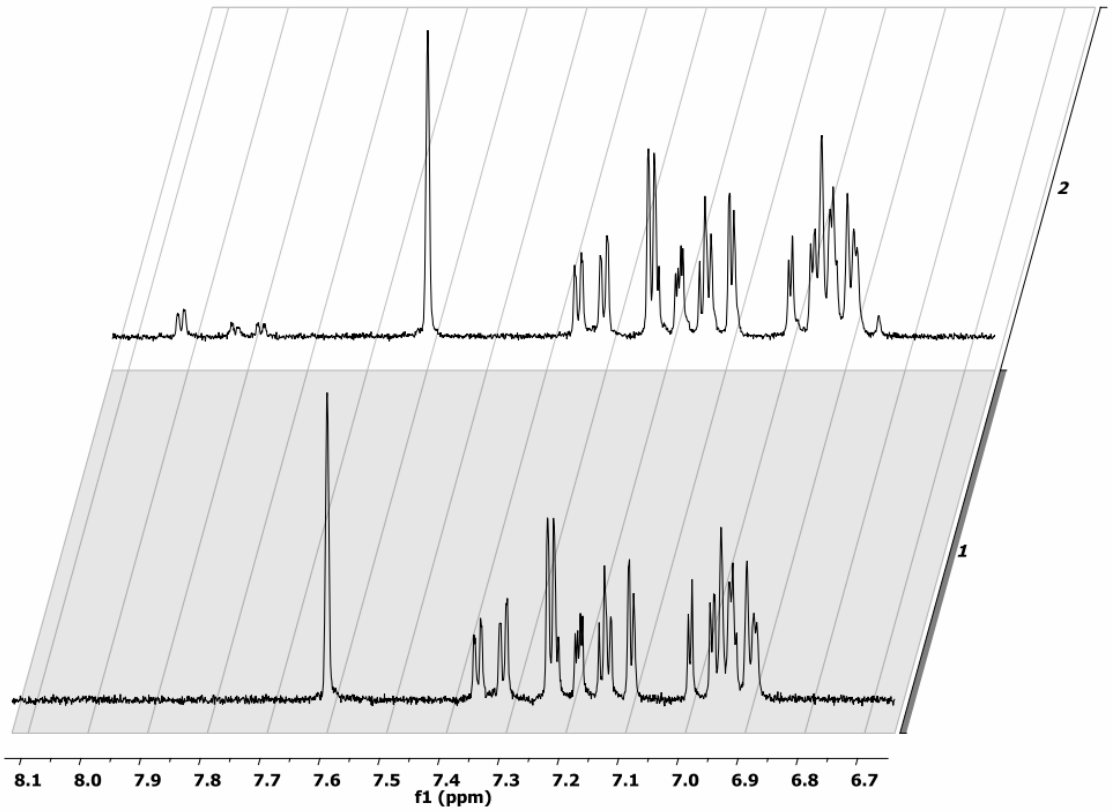


Abb. 3.85: Aromatenbereich des ^{1}H-NMR-Spektrum von Verbindung **28a** (200 MHz, CD_2Cl_2, RT). Vorne: Die Probe wurde direkt vermessen. Hinten: Probe nach zwei Tagen am Tageslicht.

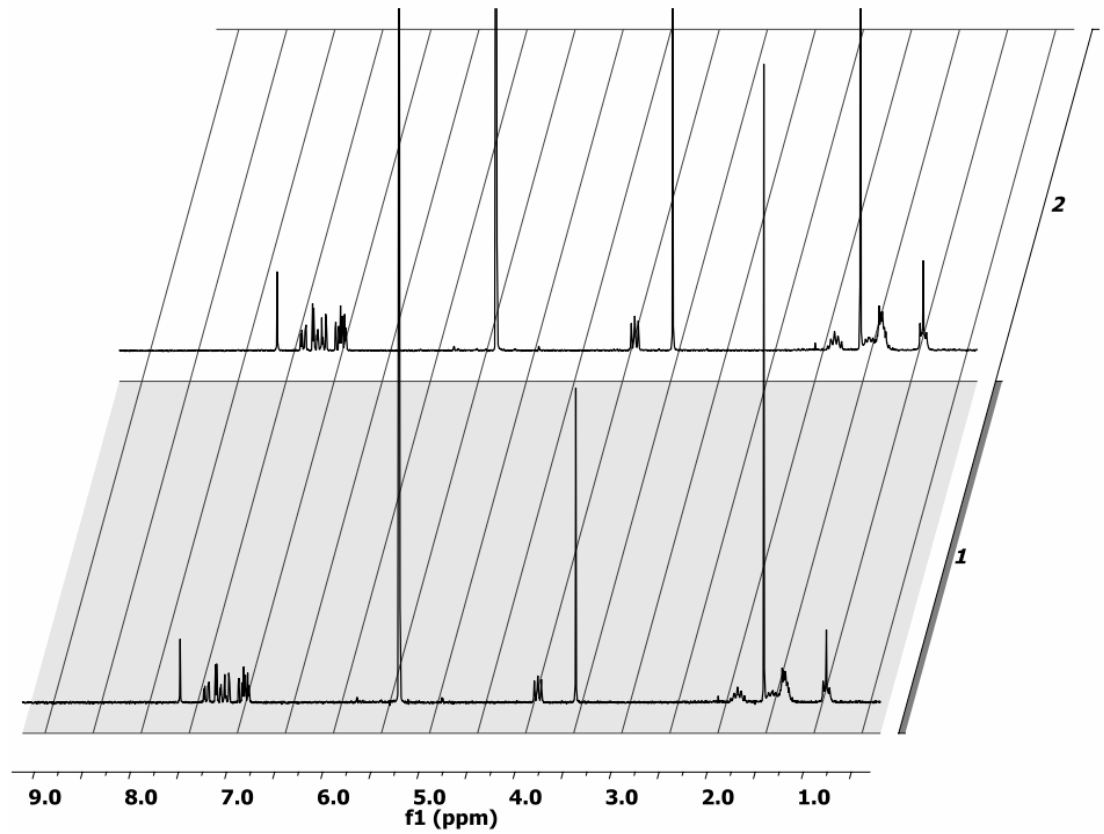


Abb. 3.86: ^{1}H-NMR-Spektrum von Verbindung **28a** (200 MHz, CD_2Cl_2, RT). Vorne: Die Probe wurde direkt vermessen. Hinten: Probe nach zwei Tagen unter Lichtauschluss.

Die *Z*-Konfiguration der Phenothiazin-Merocyanin-Diade **28a** und die Packung im Kristall konnten zusätzlich durch zwei Röntgenstrukturen der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden **28a** und **29a** untersucht und bestätigt werden (Abb. 3.87, Abb. 3.88). Die Merocyaninstruktur führt zu einer vollständig koplanaren Anordnung der Akzeptorkomponente, der Doppelbindung und des sich anschließenden Benzolrings des Phenothiazins. Aufgrund des dipolaren Charakters der Merocyanine und deren antiparaleller Ausrichtung entsteht im Kristall eine Anordnung im Fischgrätenmuster. Der zweite Benzolring und die Hexylkette befinden sich in der Peripherie dieser dicht gepackten Strukturen.

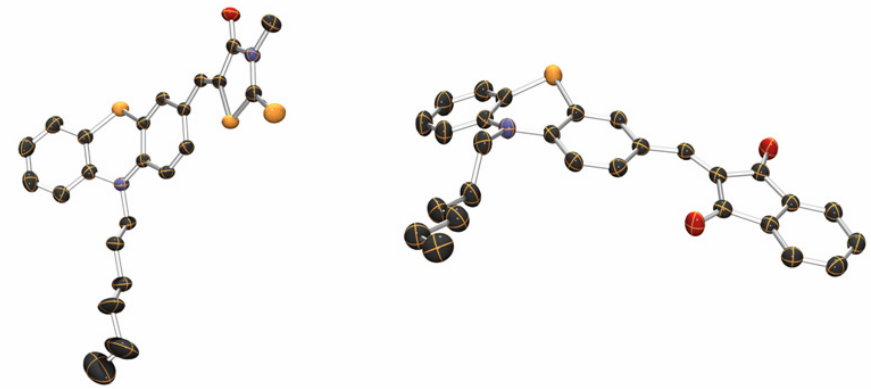


Abb. 3.87: Kristallstruktur der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden **28a** (rechts) und **29a** (links).

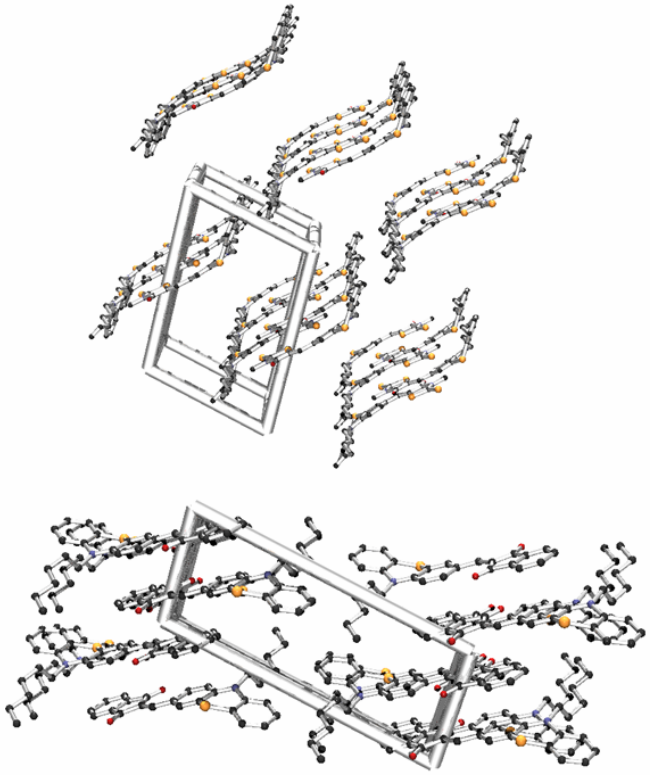


Abb. 3.88: Elementarzellen der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden **28a** (oben) und **29a** (unten).

3.4.4 Elektronische Eigenschaften der Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore

Die elektronischen und elektrochemischen Eigenschaften der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden **28**, **29**, **30**, **31** und **32** wurden mittels Cyclovoltammetrie (Tabelle 3.8) und Absorptions- und Emissionsspektroskopie (Tabelle 3.9) untersucht. UV/Vis- und Fluoreszenzmessungen der Verbindungen **28a** und **28f** wurden außerdem in unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt, um die Solvatochromie der Absorption und der Emission zu bestimmen und daraus Informationen über die Struktur des angeregten Zustands zu erhalten. Die Fluoreszenzquantenausbeuten der Chromophore wurden mit DCM (4-Dicyanomethylen-2-methyl-6-(*p*-(dimethylamino)styryl)-4*H*-pyran) als Standard vermessen.[193] Die Strukturen des elektronischen Grundzustands und des angeregten schwingungsrelaxierten Zustands wurden mit DFT und TD-DFT Rechnungen von *Dipl.-Chem. Jan Schönhaber* ermittelt.

3.4.4.1 Cyclovoltammetrie

In den cyclovoltammetrischen Untersuchungen der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden beobachtet man die reversiblen Oxidationen der Phenothiazineinheit (Tabelle 3.8, Abb. 3.89, Abb. 3.90). Auch hierbei spielt das Substituentenmuster eine wichtige Rolle. So liegt in der Reihe der *N*-Methylrhodanin-Diaden **28a** - **28h** die reversible Erstoxidation im Bereich zwischen 806 mV und 1078 mV. Durch das Donor-Akzeptor-Strukturmotiv ist diese zu höheren Halbstufenpotentialen im Vergleich zu *N*-Hexyl-10*H*-phenothiazin (728 mV) verschoben. Bei Substitution mit elektronenziehenden Resten erfolgt eine weitere anodische Verschiebung, da dadurch die Elektrondichte am Phenothiazin verringert und eine Oxidation erschwert wird. Das lässt sich durch eine *Hammett*-Korrelation der Halbstufenpotentiale gegen die σ_p-Werte veranschaulichen ($r^2 = 0.9848$). In Übereinstimmung mit der Natur des Radikalkations $\mathbf{28}^+$ wird eine Stabilisierung der Ladung sowohl durch induktive als auch mesomere Effekte erreicht und resultiert in der linearen Korrelation der Halbstufenpotentiale mit σ_p (abb. 3.91).

Tabelle 3.8: Cyclovoltammetrische Daten der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden (gemessen in CH_2Cl_2, T = 293 K; 0.1 M Elektrolyt $[Bu_4N][PF_6]$; ν = 100 mV/s; Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode).

Verbindung	$E_{1/2}^{0/+1}$ [mV]	$E_{1/2}^{+1/+2}$ [mV]	$E_{1/2}^{0/-1}$ [mV]
28a	859	-	-1268
28b	930	-	-1211
28c	806	1477	-1327
28d	926	-	-1201
28e	1014	-	-1199
28f	1078	-	-1159
28g	866	-	-1240
28h	886	-	-1210
28i	690	909	-1333
29a	837	1542	-1131
29b	920	1583	-1110
29c	823	1473	-1130
29d	919	1577	-1114
29e	1017	1633	-1106
29f	1068	-	-1073
30a	804	1535	-1090
30b	932	1549	-1107
30c	796	1459	-1100
31a	783	-	-1181
32a	788	1612	-944
32b	906	1589	-1029

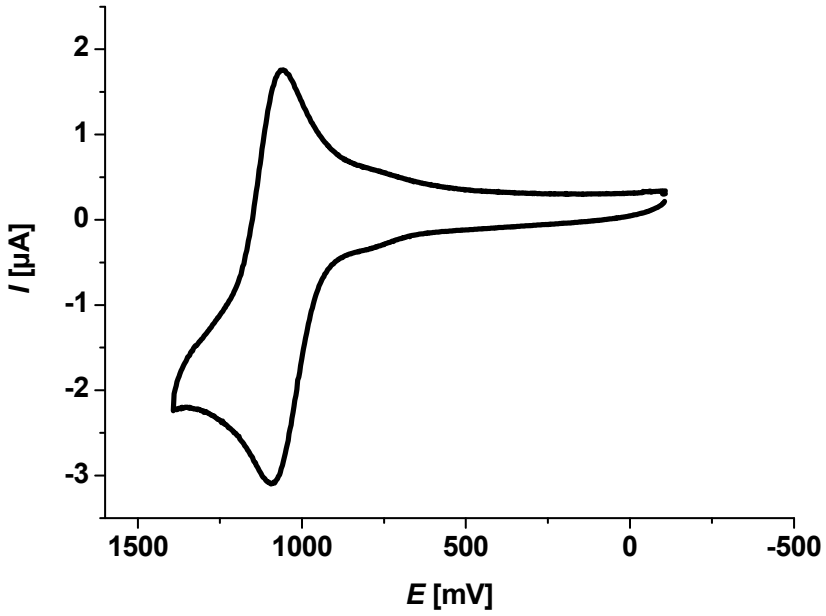


Abb. 3.89: Anodischer Bereich des Cyclovoltammogramms von **28f** (gemessen in CH_2Cl_2, T = 293 K; 0.1 M Elektrolyt $[Bu_4N][PF_6]$; ν = 100 mV/s; Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode).

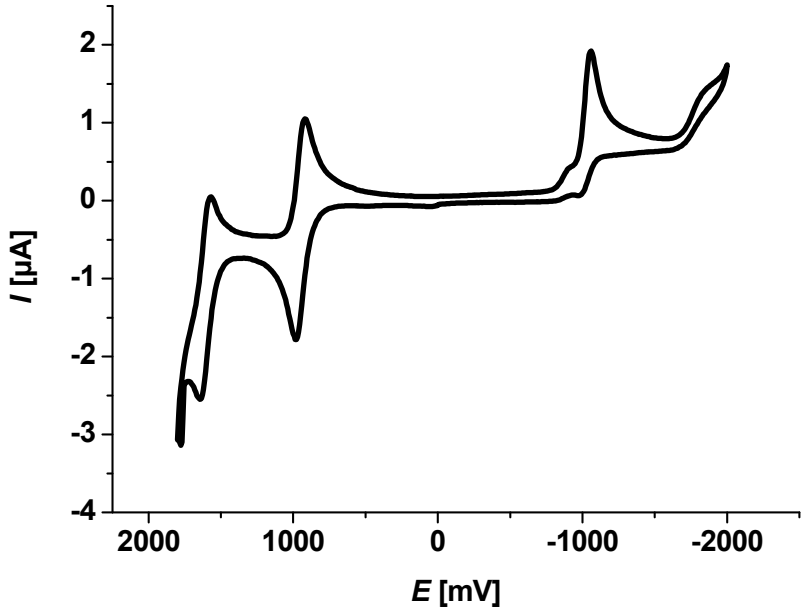


Abb. 3.90: Cyclovoltammogramm von **29d** (gemessen in CH_2Cl_2, T = 293 K; 0.1 M Elektrolyt $[Bu_4N][PF_6]$; ν = 100 mV/s; Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode).

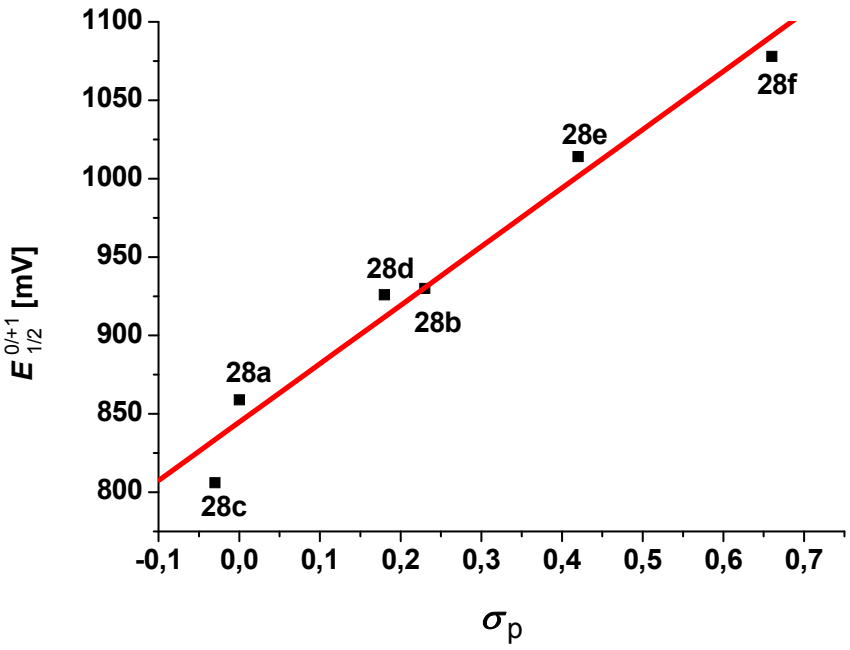


Abb. 3.91: Korrelation der Redoxpotentiale mit *Hammetts* σ_p-Parametern (r^2 = 0.9848).

Bei der elektronreicheren Verbindung **28c** erkennt man außerdem eine zweite reversible Oxidation bei 1477 mV (Tabelle 3.8), die bei den anderen Beispielen wahrscheinlich außerhalb des Lösungsmittelfensters liegt. Eine irreversible Reduktion ist in den Cyclovoltammogrammen aller Merocyanin-Verbindungen zu erkennen und deren Lage ist ebenfalls abhängig von dem Substitutionsmuster. Die Reduktion befindet sich im Bereich zwischen -1327 mV (**28c**) für elektronenreichere Verbindungen und verschiebt sich anodisch für elektronenarme Merocyanin-Diaden bis zu -1159 mV für **28f**. Ein Sonderfall ist Merocyanin **28g** bei dem sowohl die irreversible Reduktion bei -1240 mV als auch die reversible Phenothiazin-Oxidation bei 866 mV detektiert wird, wenn die Spannung in dem Messbereich von -2000 mV bis 1000 mV variiert wird. Erweitert man den Messbereich auf das für Dichlormethan übliche Lösungsmittelfenster bis 1800 mV, so verändert sich das Cyclovoltammogramm. Anstelle der reversiblen Oxidation wird ein irreversibler Oxidationspeak bei 898 mV und eine weitere irreversible Oxidation bei 1537 mV detektiert. Es wäre denkbar, dass durch Wechselwirkung mit dem Pyrimidylrest Folgereaktionen auftreten, die das Phenothiazin-Radikalkation über andere Reaktionswege abreagieren lassen und somit eine Reduktion nicht mehr möglich ist. Eine weiterere Ausnahme bezüglich der Phenothiazin-Oxidation bildet die Diphenothiazin-Merocyanin-Triade **28i**. Da sich in diesem Oligomer zwei oxidierbare Phenothiazin-Einheiten befinden, die sich aber in ihrer elektronischen Natur durch das Substituentenmuster unterscheiden, findet man auch in dem Cyclovoltammogramm zwei reversible Phenothiazin-Oxidationen bei 690 mV und 909 mV. Eine irreversible Reduktion findet sich bei diesem elektronenreichen Beispiel ebenfalls kathodisch verschoben bei -1333 mV.

Die Phenothiazin-Merocyanin-Derivate **29**, **30**, **31** und **32** verhalten sich ähnlich wie die Diaden **28** (Tabelle 3.8). Auch hier ist in allen Fällen die reversible Oxidation des Phenothiazins in Abhängigkeit von dem Substitutionsmuster zu beobachten. So verschieben elektronenziehende Bromsubstituenten die Redoxpotentiale anodisch und elektronenschiebende *p*-Tolylsubstituenten bewirken eine kathodische Verschiebung der Redoxpotentiale. Die Halbstufenpotentiale dieser Diaden sind im Vergleich zu ihren identisch substituierten *N*-Methylrhodanin-Analoga **28** leicht kathodisch verschoben, was auf eine stärkere Akzeptor-Wirkung des *N*-Methylrhodanins schließen lässt. So erscheint wie bei der elektronenreicheren Diade **28c** ein zweites reversibles Oxidationssignal bei 1473 - 1633 mV (**29a** - **29e**), 1459 - 1549 mV (**30a** - **30c**) und 1589 - 1612 mV (**32a** - **32b**). Man beobachtet ebenfalls eine irreversible Reduktion jeweils zwischen -1073 und -1130 mV (**29a** - **29f**), zwischen -1090 mV und -1100 mV (**30a** - **30c**), bei -1181 mV (**31a**) als auch zwischen -944 mV und -1029 mV (**32a** - **32b**).
Durch diese grundlegenden Untersuchungen lässt sich zukünftig das Redoxpotential eines Phenothiazin-Merocyanins anhand dessen Substitutionsmuster vorhersagen und sie ermöglichen deren Anwendungen als redoxschaltbare Donor-Akzeptor-Chromophore.

3.4.4.2 Absorptions- und Emissionseigenschaften

Die Phenothiazin-Merocyanin-Diaden **28** weisen drei breite Absorptionsbanden im UV/Vis-Bereich jeweils zwischen 294 - 307 nm, 356 - 366 nm und 460 - 486 nm auf (Tabelle 3.9, Abb. 3.92). Bei einigen Verbindungen findet man zusätzliche Signale im Bereich zwischen 252 - 285 nm. Dabei besitzt die Bande des längstwelligen Maximums den größten Extinktionskoeffizienten und zeichnet sich durch erheblichen *Charge-Transfer*-Charakter aus. Ähnliches Verhalten spiegelt sich in den UV/Vis-Spektren der Diaden **29a** - **29f** wider. Drei ausgeprägte Banden finden sich zwischen 254 - 271 nm, 332 - 340 nm und 488 - 519 nm, wobei auch hier der längstwellige Übergang die größte Intensität und starken *Charge-Transfer*-Charakter aufweist. In einigen Beispielen findet man Banden schwacher Intensität zwischen 301 nm und 325 nm bzw. zwischen 350 - 363 nm. Bei den Diaden **30**, **31** und **32** finden sich neben den charakteristischen *Charge-Transfer*-Banden Signale bei niedrigerer Wellenlänge zwischen 252 - 287 (**30** und **31**), 309 - 336 und 458 - 509, die unterschiedliche Intensitäten aufweisen. Durch den Vergleich mit den Anilin-Merocyanin-Derivaten **33** und **34** erkennt man deutlich, dass die *Charge-Transfer*-Bande durch die Anilin-Merocyanin-Substruktur verursacht wird. In diesen Beispielen liegen sie mit 472 - 488 im gleichen Bereich wie die der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden. Die Banden bei kürzeren Wellenlängen sind auf die π-π^*-Übergänge des Phenothiazingrundgerüsts zurückzuführen. Der unterschiedliche Einfluss der Akzeptoren zeigt sich ebenfalls in der Lage der *Charge-*

Transfer-Banden. In *N*-Methylrhodanin- und 4-Nitrophenylacetonitril-Merocyaninen **28** und **32** erscheinen diese im identischen Bereich bei kürzeren Wellenlängen zwischen 458 nm und 486 nm, während die mit 1,3-Dimethylbarbitursäure und 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on kondensierten Phenothiazin-Merocyanine **30** und **31** die *Charge-Transfer*-Banden zwischen 482 und 495 nm aufweisen. Diejenigen bei der geringsten Energie findet man in den 1,3-Indandion-Merocyanin-Diaden **29** zwischen 488 - 519 nm. Einen großen Einfluss auf die Lage der Absorptionsbanden hat die elektronische Natur der unterschiedlichen Substituenten. Elektronenziehende Gruppen bewirken eine Absorption bei höherer Energie als neutrale oder elektronenschiebende Substituenten.

Tabelle 3.9: Absorptions[a]- und Emissionsspektren[a] der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden und der Anilin-Merocyanin-Diaden.

Verbindung	Absorption λ_{max} [nm]	Emission λ_{max} [nm]	*Stokes*-Verschiebung [cm^{-1}]	Quanten-ausbeute[b]
28a	252, 303, 366, **472**	652	5800	4 %
28b	299, 361, **467**	638	5700	12 %
28c	269, 302, 360, **481**	660	5600	2 %
28d	257, 299, 362, **470**	643	5700	10 %
28e	300, 365, **466**	621	5500	23 %
28f	294, 362, **460**	622	5600	51 %
28g	279, 306, 361, **479**	648	5500	3 %
28h	285, 307, 356, **478**	650	5500	3 %
28i	265, 301, 358, **486**	655	5300	< 1 %
29a	254, 268, 314, 332, 360, **506**	688	5200	< 1 %
29b	256, 334, **499**	669	5100	< 1 %
29c	268, 311, 340, **519**	685	4700	< 1 %
29d	259, 312, 336, **499**	668	5000	< 1 %
29e	271, 312, 326, 363, **495**	656	5000	< 1 %
29f	268, 301, 325, 350, **488**	644	5200	8 %

[a] Aufgenommen in CH_2Cl_2. [b] Bestimmt in CH_2Cl_2 mit DCM in DMSO als Standard.

Fortsetzung Tabelle 3.9: Absorptions[a]- und Emissionsspektren[a] der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden und der Anilin-Merocyanin-Diaden.

Verbindung	Absorption λ_{max} [nm]	Emission λ_{max} [nm]	*Stokes*-Verschiebung [cm $^{-1}$]	Quanten-ausbeute[b]
30a	252, 324, **495**	678	5500	< 1 %
30b	287, 336, **489**	660	5300	< 1 %
30c	264, 309, **509**	-	-	-
31a	254, 326, **482**	669	5800	< 1 %
32a	323, **463**	-	-	-
32b	325, **458**	-	-	-
33a	254, 322, **480**	542	2400	-
33b	302, **472**	585	4100	-
34a	**488**	529	1600	-
34b	264, 293, **486**	608	4100	-

[a] Aufgenommen in CH_2Cl_2. [b] Bestimmt in CH_2Cl_2 mit DCM in DMSO als Standard.

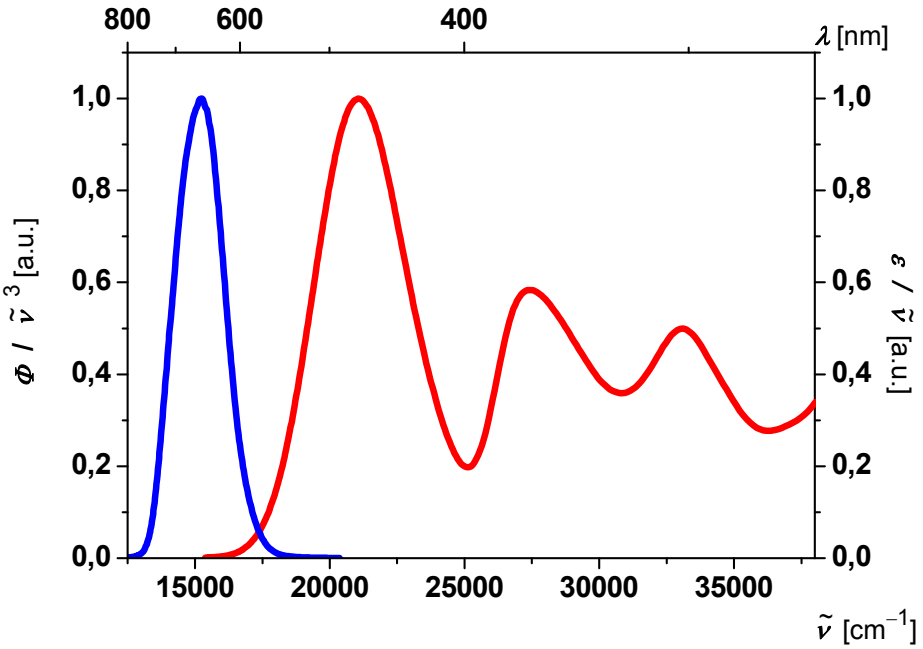


Abb. 3.92: Absorption (rot) und Emission (blau) der Verbindung **28a** (gemessen in Dichlormethan, T = 293 K, Anregungswellenlänge λ_{exc} = 472 nm).

Bei allen Phenothiazin-Merocyanin-Diaden bis auf **30c**, **32a** und **32b** lässt sich eine Emission unterschiedlicher Intensität detektieren. Ein besonderes Charakteristikum sind dabei die großen *Stokes*-Verschiebungen, wie man sie auch in anderen Phenothiazinchromophoren findet. Dabei liegen die Werte der 1,3-Indandione **29** mit 4700 cm^{-1} ein wenig unter denen der *N*-Methylrhodanine **28** (5300 - 5800 cm^{-1}), der Dimethylbarbitursäuren **30a** und **30b** (5300 - 5500 cm^{-1}) und des 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-ons **31a** (5800 cm^{-1}). Die Maxima der breiten Emissionsbanden befinden sich zwischen 621 nm und 655 nm für die *N*-Methylrhodanine **28**, während die der 1,3-Indandione **29** (644 - 688 nm) und der 1,3-Dimethyl-barbitursäuren **30a** und **30b** (660 - 678 nm) und des 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-ons **31a** (669 nm) jeweils bathochrom verschoben sind. Innerhalb dieser Serien sind die mit elektronenziehenden Gruppen substituierten Beispiele hypsochrom verschoben im Vergleich zu den elektronenreichen Merocyaninen. Die Fluoreszenzquantenausbeute verändert sich dabei stark in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster. Dabei spielen sowohl der in der *Knoevenagel*-Reaktion eingeführte Akzeptor als auch besonders die elektronische Natur der Substituenten in 7-Position eine entscheidende Rolle. Die Phenothiazin-Merocyanin-Diaden **32** des 4-Nitrophenylacetonitril-Akzeptors zeigen wie erwartet keine Fluoreszenz und auch die mit 1,3-Dimethylbarbitursäure und 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on substituierten Diaden **30a**, **30b** und **31a** sind nur sehr schwach bzw. gar nicht fluoreszent (**30c**). Die Quantenausbeute steigt leicht mit dem elektronenziehenden Charakter des Substituenten in der Serie der 1,3-Indandion-Diaden **29** (< 1 % - 8 %) bzw. merklich in der Serie der *N*-Methylrhodanin-Diaden **28** (< 1% - 51 %). Sobald das Substitutionsmuster des äußeren Benzolrings des Phenothiazins von elektronenschiebenden Gruppen wie in Diade **28i** (< 1 %) und **28c** (2 %) oder neutralen Gruppen **28a** (4 %) zu schwach elektronenziehenden Substituenten wie in den Brom- **28b** (12 %) oder Iodderivaten **28d** (10 %) übergeht, erhöht sich die Fluoreszenzquantenausbeute deutlich. Das ist umso überraschender da sowohl Brom- als auch besonders Iodatome durch Spin-Bahn-Kopplung *Intersystem crossing* und damit eine Depopulation des S_1-Zustandes begünstigen können. Bei Einführung stark elektronenziehender Gruppen wie der Aldehydfunktion in Diade **28e** oder der Nitrilfunktion in Diade **28f** lässt sich dieser Effekt der Steigerung der Quantenausbeute auf 23 % (**28e**) und 51 % (**28f**) beobachten. Das Nitrilderivat der 1,3-Indandion-Merocyanin-Reihe ist das einzige Beispiel dieser Serie mit nennenswerter Quantenausbeute von 8 %. Der schwach elektronenziehende Phenylacetylenrest in Diade **28h** resultiert in einer Fluoreszenzquantenausbeute von 3 %. Der Einfluss des stärker elektronenziehenden 2-Pyrimindinylsubstituenten fällt in Diade **28g** mit 3 % Quantenausbeute unerwartet niedrig aus und liegt in der gleichen Größenordnung wie die Quantenausbeute der elektronenreicheren *p*-Tolyl-Diade **28c**. So kann vermutet werden, dass die elektronenziehende Wirkung durch unzureichende Konjugation eventuell verringert

wird. Um das zu überprüfen, könnten Kristalle der Verbindung **28g** gewonnen und vermessen werden oder die Struktur durch quantenmechanische Rechnungen untersucht werden. Außerdem wurde die Fluoreszenzlebensdauer der Verbindung **28f** von *Dipl.-Chem. Dennis Dörr* bestimmt. Diese liegt mit $\tau = 4.76$ ns im für Fluoreszenz typischen Bereich. Phosphoreszenz, die bei Molekülen mit Schweratomen durchaus auftreten kann, kann aufgrund der kurzen Lebensdauer ausgeschlossen werden. Die Anilin-Merocyanin-Derivate **33** und **34** als Referenzsysteme weisen ähnliche Absorptionseigenschaften auf (Tabelle 3.9, Abb. 3.93). Die Emissionsmaxima dagegen sind deutlich hypsochrom verschoben und ergeben wesentlich kleinere *Stokes*-Verschiebungen (1600 - 4100 cm^{-1}). Diese Beobachtung belegt die These, dass Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore hocheffiziente Fluorophore bei gleichzeitigem Auftreten von großen *Stokes*-Verschiebungen darstellen.

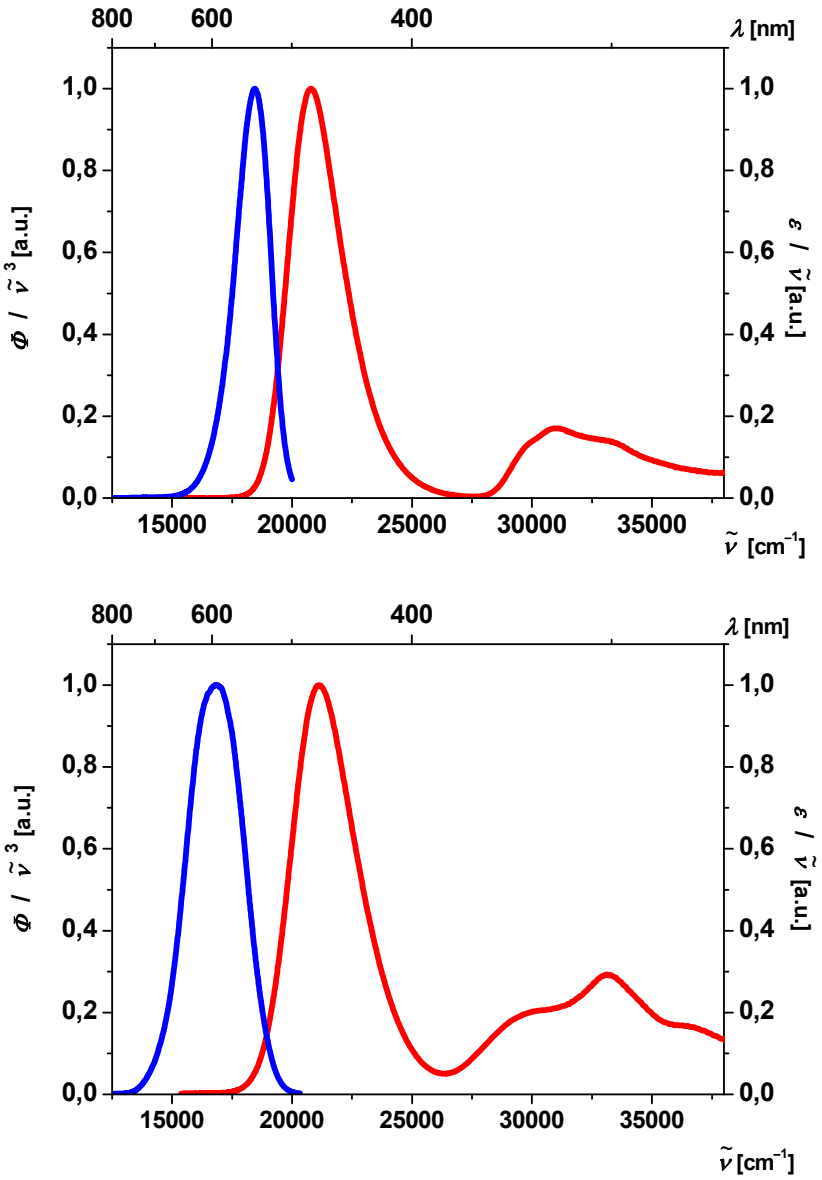


Abb. 3.93: Absorption und Emission der Anilin-Merocyanin-Diaden **33a** (oben) and **33b** (unten) (gemessen in Dichlormethan, $T = 293$ K, Anregungswellenlänge $\lambda_{exc} = 480$ nm bzw. 472 nm).

Große *Stokes*-Verschiebungen können sowohl durch weitreichende strukturelle Veränderungen als auch durch eine große Dipoldifferenz $\Delta\mu$ beim Übergang vom elektronischen Grundzustand in den angeregten Zustand hervorgerufen werden. Letzteres wird durch die Reorganisation der Solvatationshülle entsprechend der Polaritäten des Lösungsmittels und des angeregten Zustandes bestimmt. Um dieses charakteristische Merkmal zu untersuchen und weitere Informationen zu erhalten, wurden die Absorptions- und Emissionseigenschaften der unsubstituierten Diade **28a** und der nitrilsubstituierten Diade **28f** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität untersucht. In beiden Fällen traten nur geringe Verschiebungen der Absorptionsmaxima und damit geringe Solvatochromie auf. Durch Messungen der Absorptionsspektren in Lösungsmitteln variierender Polarität vom unpolaren Methylcyclohexan zum polaren Benzonitril verschoben sich die Absorptionsmaxima der Diaden **28a** und **28f** von 453 nm zu 474 nm bzw. von 443 nm zu 463 nm, was in beiden Fällen einer Verschiebung um 980 cm^{-1} entspricht (Abb. 3.94, Abb. 3.95, Tabelle 3.10, Tabelle 3.11).

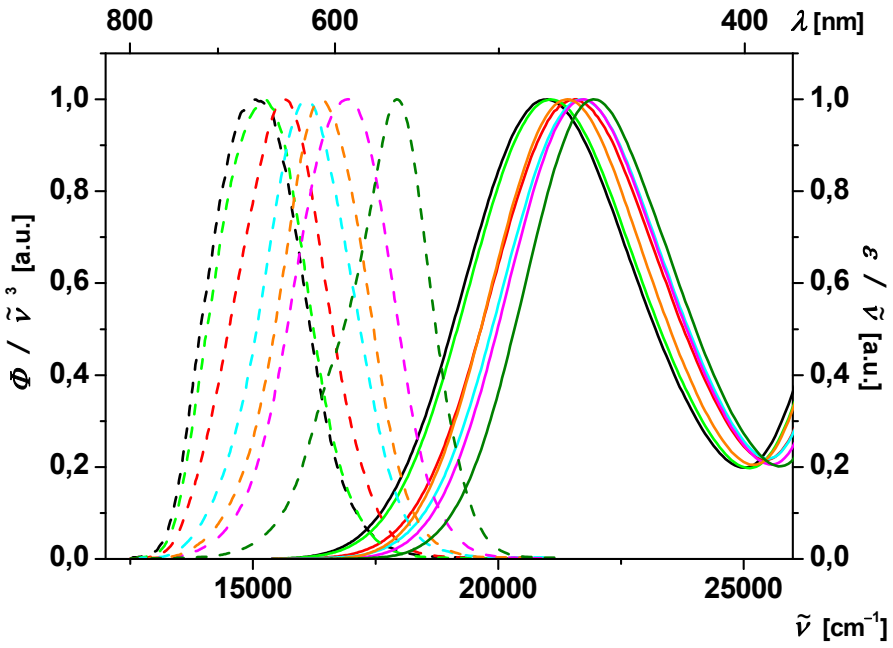


Abb. 3.94: Absorption (—) und Emission (- - -) der Phenothiazin-Merocyanin-Diade **28a** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität. Benzonitril (—), Dichlormethan (—), THF (—), Dibutylether (—), Toluol (—), Dioxan (—), Methylcyclohexan (—) (T = 293 K).

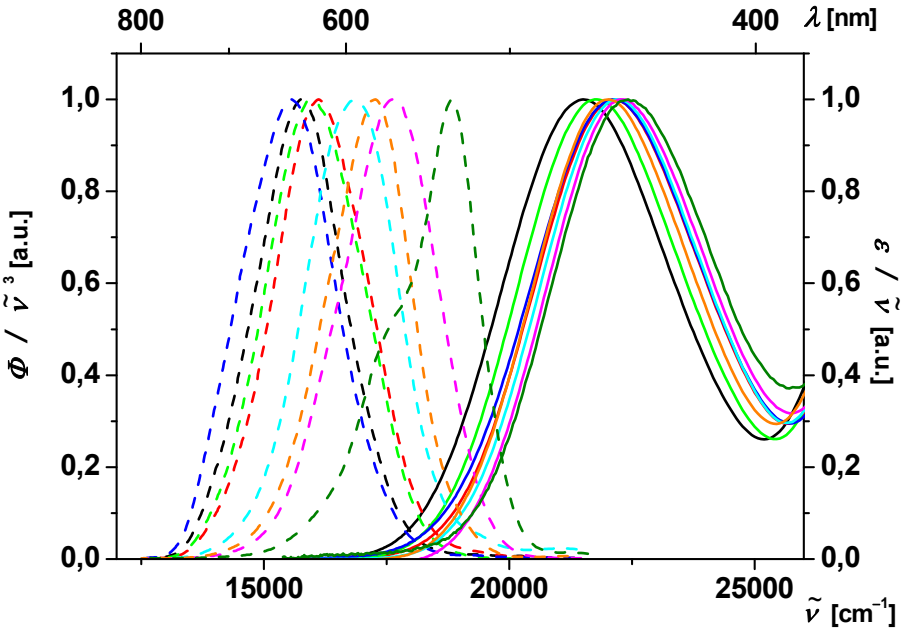


Abb. 3.95: Absorption (—) und Emission (- - -) der Phenothiazin-Merocyanin-Diade **28f** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität. Acetonitril (—), Benzonitril (—), Dichlormethan (—), THF (—), Dibutylether (—), Toluol (—), Dioxan (—), Methylcyclohexan (—) (T = 293 K).

Interessanterweise hat die Lösungsmittelpolarität einen starken Einfluss auf die Lage der Emissionsmaxima. Schon mit bloßen Augen ist die Lösungsmittelabhängigkeit der Emission der Diade **28f** nach Anregung mit UV-Licht zu beobachten (Abb. 3.96).

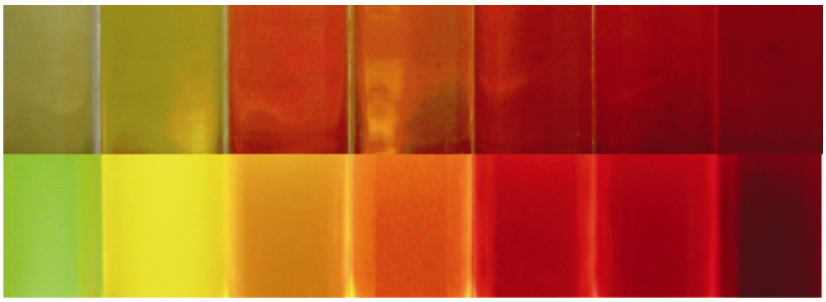


Abb. 3.96: Absorptions- (oben) und Emissionssolvatochromie (unten) des Phenothiazin-Merocyanins **28f** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität (v.l.n.r.: Methylcyclohexan, Dibutylether, Toluol, Dioxan, THF, Dichlormethan und Benzonitril, T = 293 K, Anregungswellenlänge $\lambda_{exc.}$ = 254 nm).

Diese ausgeprägte positive Fluoreszenzsolvatochromie stellt sich auch deutlich in den Emissionspektren der Diaden **28a** und **28f** dar (Tabelle 3.10, Tabelle 3.11). So verschiebt sich das Emissionsmaximum der Diade **28a** von 555 nm in Methylcyclohexan zu 625 nm in Benzonitril bzw. in der Diade **28f** von 530 nm in Methylcyclohexan zu 638 nm in Acetonitril (Verschiebung um 2000 cm^{-1} (**28a**) bzw. 3200 cm^{-1} (**28f**)). Die Diade **28a** zeigt in Acetonitril kein eindeutiges Fluoreszenzsignal. Die *Stokes*-Verschiebungen nehmen aufgrund der geringen Solvatochromie der Absorption für unpolare Lösungsmittel ab und betragen in Methylcyclohexan $\Delta\tilde{\nu}$ = 4100 cm^{-1} (**28a**) bzw. $\Delta\tilde{\nu}$ = 3700 cm^{-1}(**28f**). Bei der Verbindung **28f** erkennt man außerdem eine Änderung der Fluoreszenzbandenform im unpolaren Methylcyclohexan. Die Bande wird deutlich schmaler und an der bathochromen Flanke bildet sich eine schwache Schulter aus.

Die geringe Solvatochromie in den Absorptionsspektren der Merocyanine **28**, die sich durch den marginalen Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf die Lage der Maxima bemerkbar macht, wird durch den kleinen Wert für das Produkt des Grundzustandsdipolmoments μ_g und der Änderung des Dipolmoments $\Delta\mu$ der Merocyanine **28** bestimmt. Die Solvatochromie der Emission hängt hingegen nur von $\Delta\mu$ ab. Die Dipoldifferenz $\Delta\mu$ muss dementsprechend groß sein. Die Dipolmomentsänderung erfolgt simultan mit der *Franck*-*Condon*-Anregung. Mit Relaxation in den Schwingungsgrundzustand des ersten elektronisch angeregten Zustands erfolgt eine erhebliche Geometrieänderung und es resultiert eine wesentlich polarere Spezies. Diese kann durch polare Lösungsmittel stabilisiert und energetisch abgesenkt werden, so dass eine bathochrom verschobene Emission und damit eine positive Solvatochromie beobachtet wird.

Tabelle 3.10: Solvatochromie der Phenothiazin-Merocyanin-Diade **28a**.

Lösungsmittel	**Absorptionsmaximum λ_{max} [nm]**	**Emissionsmaximum λ_{max} [nm]**	***Stokes*-Verschiebung [cm^{-1}]**
Methylcyclohexan	453	555	4100
Dibutylether	458	586	4800
Toluol	464	606	5100
Dioxan	457	616	5600
THF	462	634	5900
Dichlormethan	471	647	5800
Benzonitril	476	655	5700

Tabelle 3.11: Solvatochromie der Phenothiazin-Merocyanin-Diade **28f**.

Lösungsmittel	**Absorptionsmaximum λ_{max} [nm]**	**Emissionsmaximum λ_{max} [nm]**	***Stokes*-Verschiebung [cm^{-1}]**
Methylcyclohexan	443	530	3700
Dibutylether	446	562	4600
Toluol	452	576	4800
Dioxan	448	588	5300
THF	449	614	6000
Dichlormethan	457	621	5800
Benzonitril	463	629	5700
Acetonitril	449	637	6600

Die Auswertung der Solvatochromie wurde von *Dr. Matthias Stolte* und *Prof. Dr. H.-G. Kuball* an der Technischen Universität Kaiserslautern durchgeführt. Basierend auf der *Onsager*-Theorie wurden die sphärischen *Onsager*-Radien der Chromophore auf 5.5 Å (**28a**) und 5.8 Å (**28f**) abgeschätzt.[194] Durch Analyse der Änderung der *Stokes*-Verschiebungen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität können die Änderungen der Dipolmomente ($\Delta\mu$) bestimmt werden.[195] Diese sind sehr groß und betragen $\Delta\mu$ = 39.9 x 10^{-30} Cm (**28a**) bzw. $\Delta\mu$ = 45.7 x 10^{-30} Cm (**28f**). Damit konnte eindrucksvoll bewiesen werden, dass diese beiden Verbindungen große Dipolmomentsdifferenzen beim Übergang vom elektronischen Grundzustand in den angeregten Zustand aufweisen (Abb. 3.97).

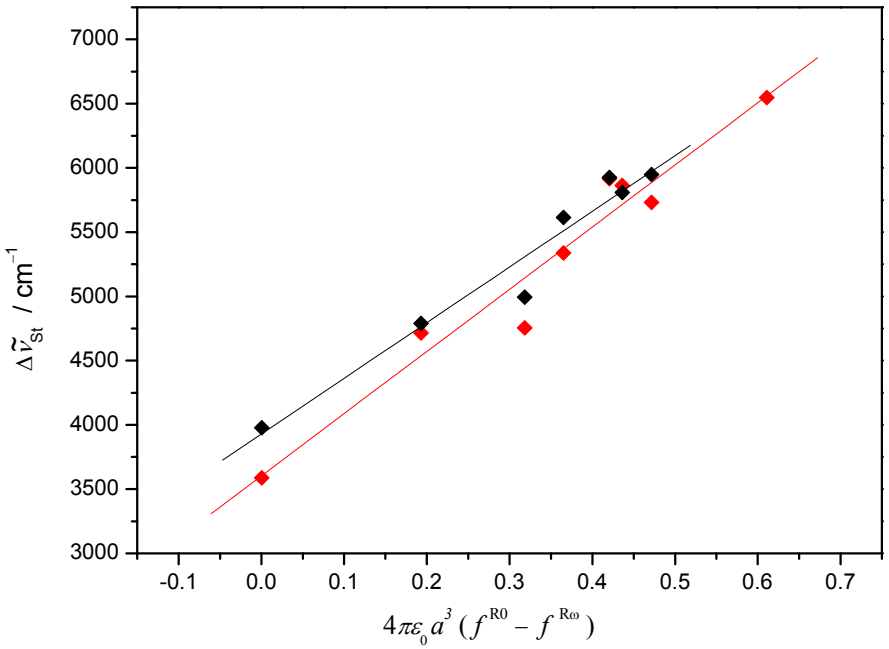


Abb. 3.97: *Stokes*-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ gegen Δf von **28a** (◆,—) und **28f** (◆,—). Die Analyse basiert auf der *Onsager*-Theorie mit dem Feldfaktor f für sphärische Partikel.

3.4.4.3 Elektrooptische Absorptionsspektroskopie

Mit Hilfe der elektrooptischen Absorptionsspektroskopie (EOA-Messungen) lässt sich das Dipolmoment im elektronischen Grundzustand μ_g, die Dipoldifferenz $\Delta\mu$ zum Franck-Condon-Zustand und unter gewissen Annahmen die Orientierung des Dipolmoments zum Dipolübergangsmoment μ_{ag} bestimmen.[196,197] Dabei konnten *Dr. Matthias Stolte* und *Prof. Dr. Hans-Georg Kuball* für die Verbindungen **28a** - **f** und **28a** – **f** eine starke Abhängigkeit vom Substitutionsmuster feststellen (Abb. 3.98).[194] Die Dipolmomente der entsprechenden Substituenten $\mathbf{R_1}$ addieren sich zum Dipolmoment des Chromophorgrundgerüsts und resultieren schließlich in den Gesamtdipolmomenten der Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore. So kann durch Variation des elektronischen Charakters des Rests $\mathbf{R_1}$ von schwach elektronenschiebend bis zu stark elektronenziehend eine Änderung der Orientierung des Dipolmoments erreicht werden. Diese Veränderung der Orientierung zwischen μ_g und dem Übergangsdipolmoment μ_{ag} führt zu einem Wechsel der Elektrochromie von positiv nach negativ.

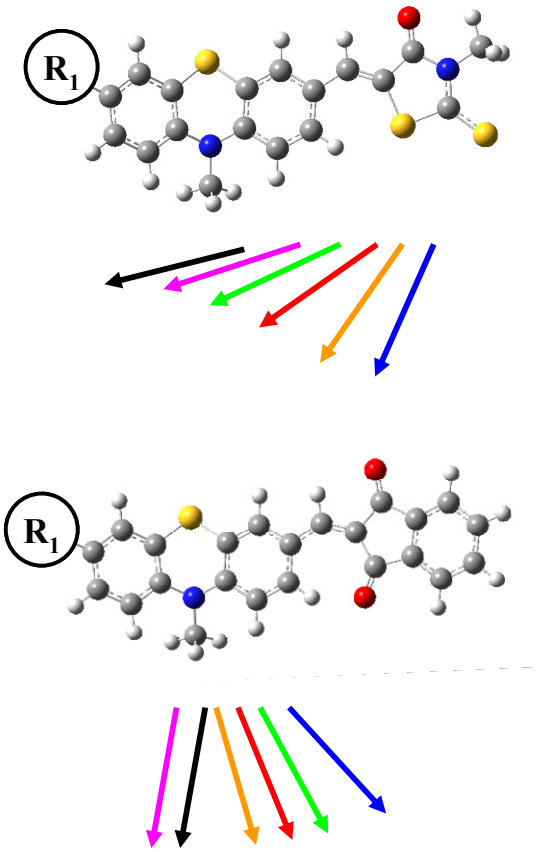


Abb. 3.98: Orientierung der Grundzustandsdipolmomente in Abhängigkeit des Substitutionsmusters der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden **28a** – **f** (oben) bzw. **29a** – **f** (unten), **a** (—), **b** (—), **c** (—), **d** (—), **e** (—), **f** (—). Bei der Darstellung wird die physikalische Definition des Dipolmoments zugrunde gelegt (- → +).

Ein Wechsel zwischen positiver und negativer Elektrochromie bedeutet, dass sich der Winkel α zwischen μ_g und μ_{ag} durch die unterschiedlichen Substituenten **R_1** ändern muss. Durch die kleinen Grundzustandsdipolmomente kann die Winkelabhängigkeit des Grundzustandsdipolmoments μ_g und der Dipoldifferenz $\Delta\mu$ untereinander sowie die Orientierungen der Momente zum Dipolübergangsmoment μ_{ag} nicht mehr vernachlässigt werden. Der Winkel α kann durch verschiedene Näherungen abgeschätzt werden und daraus resultieren die Grundzustandsdipolmomente und Dipoldifferenzen der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden **28a** - **f** bzw. **29a** - **f** (Tabelle 3.12).

Tabelle 3.12: Ergebnisse der Analyse der EOA-Spektren der Verbindungen **28a** - **f** bzw. **29a** - **f**, (gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K).

Verbindung	α **[°]**	μ^{α}_{g} **[10^{-30} Cm]**	$\Delta\mu^{\alpha}_{g}$ **[10^{-30} Cm]**
28a	20.0 - 32.9	13.1 - 15.9	42.0 - 45.6
28b	45.0 - 48.7	11.0 - 14.1	43.1 - 51.3
28c	30.0 - 37.4	15.1 - 17.9	44.2 - 47.9
28d	40.0 - 45.7	12.0 - 15.4	40.6 - 47.4
28e	95.0 - 96.6	9.5 - 9.6	35.5 - 47.3
28f	74.8 - 80.0	14.4 - 15.4	30.3 - 49.0
29a	50.0 - 52.3	7.9 – 11.1	42.4 - 56.6
29b	73.7 - 75.0	8.9 - 9.1	41.7 - 46.2
29c	47.0 - 48.6	10.1 - 11.4	43.1 - 46.9
29d	67.5 - 70.0	7.5 - 8.1	40.2 - 48.4
29e	95.0 - 96.6	9.5 - 9.6	35.5 - 47.3
29f	105 - 107.3	12.9 - 13.5	37.6 - 45.0

3.4.4.4 Untersuchungen zur Struktur des angeregten Zustands

Ein erweitertes und vertieftes Verständnis der elektronischen Eigenschaften wurde durch Untersuchung der elektronischen Struktur der Grenzorbitale mittels DFT-Rechnungen erreicht. Die Elektronendichteverteilung des HOMOs und des LUMOs wurde von *Dipl.-Chem. Jan Schönhaber* mit dem Funktional B3LYP und dem Basissatz 6-311+G ausgehend von den Kristallstrukturanalysen der Verbindungen **28a** und **29a** berechnet. Dabei wurden die Hexylketten zu Ethylgruppen trunkiert, um die Anzahl der Basisfunktionen zu reduzieren. In beiden Fällen ist die Elektronendichte größtenteils auf dem Phenothiazingerüst lokalisiert, während das LUMO hauptsächlich auf dem jeweiligen Akzeptor, der verbrückenden

Doppelbindung und dem sich anschließenden Phenothiazinring zu liegen kommt. Nimmt man einen HOMO-LUMO-Übergang als dominierende längstwellige Absorptionsbande an, zeichnet sich der erste angeregte Zustand durch beträchtlichen *Charge-Transfer*-Charakter vom Phenothiazin auf die Akzeptoruntereinheit aus (Abb. 3.99).

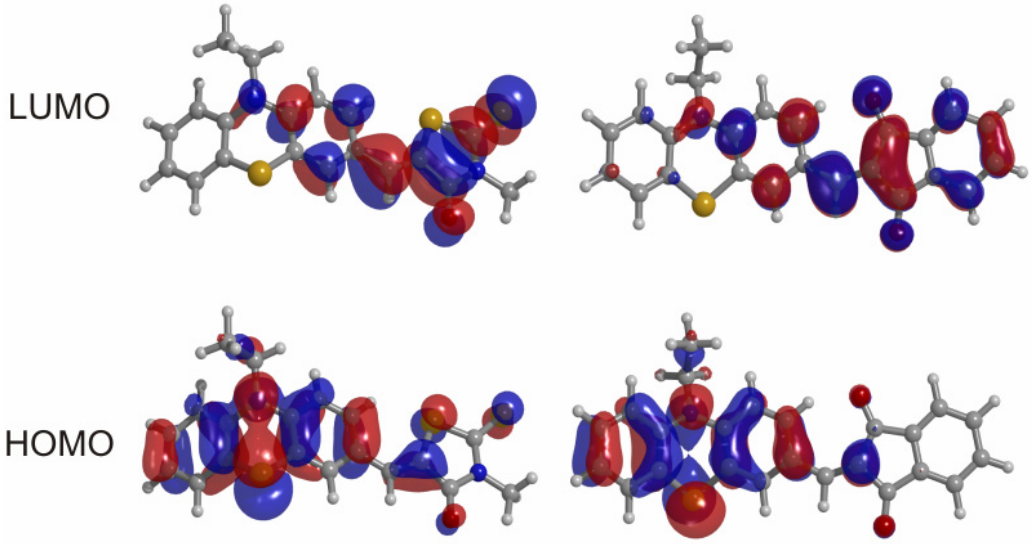


Abb. 3.99: HOMO (unten) und LUMO (oben) der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden **28a** (links) bzw. **29a** (rechts).

Die beobachteten Unterschiede in der Absorptions- und Fluoreszenzsolvatochromie können durch die Unterschiede in der elektronischen Struktur des elektronischen Grundzustands und des schwingungsrelaxierten ersten angeregten Zustands erklärt werden. Dazu wurden von *Dipl.-Chem. Jan Schönhaber* in quantenmechanischen Rechnungen die Geometrien des unsubstituierten Phenothiazin-Merocyanins **28a** und des nitrilsubstituierten Merocyanins **28f** mit der höchsten Fluoreszenzquantenausbeute berechnet.[198] Die Geometrien beider Verbindungen wurden in einer DFT-Rechnung im Programmpaket Gaussian03[100] mit dem B3LYP[98] Funktional und dem *Pople* Basissatz 6-311G*[99] optimiert. Anschließend wurde die optimierte Struktur durch eine Frequenzanalyse mit dem B3LYP Funktional und dem Basissatz 6-311G**[99] verifiziert. Zur Berechnung der Strukturen des schwingungsrelaxierten angeregten Zustands von **28a** und **28f** wurden TD-DFT[199] Berechnungen mit dem B3LYP Funktional und dem Basissatz TZVP in dem Programmpaket Turbomole[200] durchgeführt.

Durch Anregung mit UV/Vis-Licht und nach Übergang in den schwingungsrelaxierten angeregten Zustand tritt eine Änderung des Phenothiazin-Faltwinkels und eine daraus resultierende Planarisierung des Phenothiazin-Merocyanin-Chromophors ein. Der berechnete Phenothiazin-Faltwinkel der S_0-Strukturen der Diaden **28a** und **28f** beträgt in beiden Fällen 141°. Im Vergleich mit den Grundzustandsgeometrien weisen die optimierten

S_1-Strukturen signifikante Geometrieänderungen auf. Besonders auffallend ist die Vergrößerung des Faltwinkels auf 157.9° (**28a**) bzw. 161.1° (**28f**), die in einer beträchtlichen Planarisierung der Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore resultiert (Abb. 3.100).

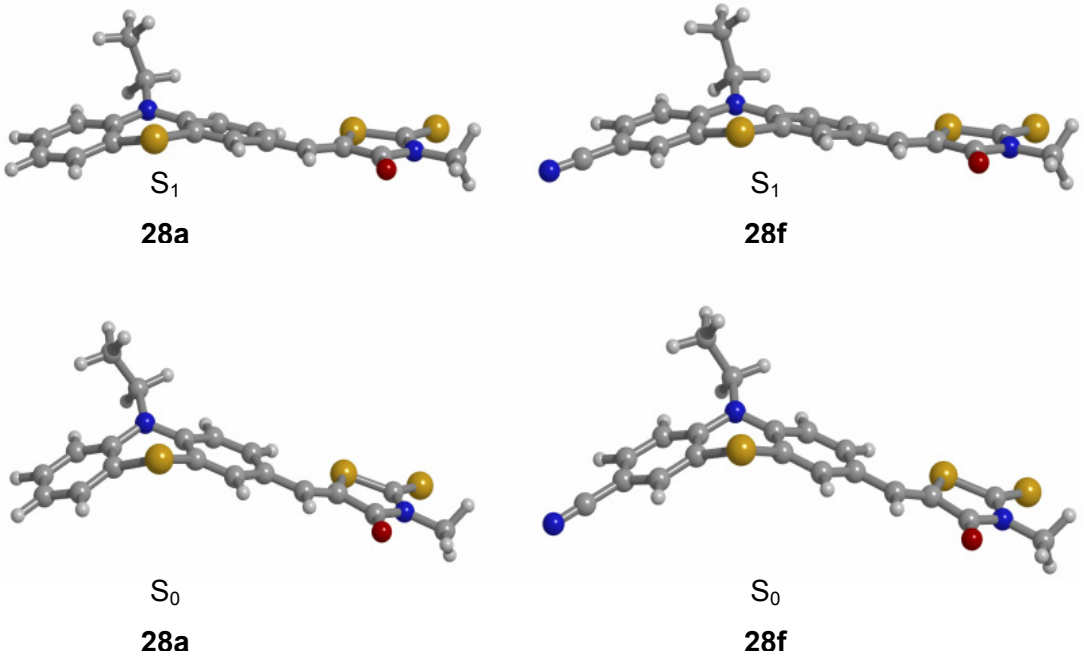


Abb. 3.100: Strukturoptimierter elektronischer Grundzustand (unten) und strukturoptimierter schwingungsrelaxierter angeregter Zustand (oben) der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden **28a** (links) bzw. **28f** (rechts).

Außerdem ist die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung im Phenothiazin-Grundgerüst aufgeweitet, während die Schwefel-Kohlenstoff-Bindung kontrahiert wird. In Bezug auf die *N*-Methylrhodanin-Untereinheit bewirkt die Anregung mit sichtbarem Licht eine Schwächung der Carbonylbindung und der vinylischen Doppelbindung. Diese äußert sich in einer größeren Bindungslänge, wohingegen die benachbarten Bindungen gleichzeitig verkürzt werden (Abb. 3.101, Tabelle 3.13).

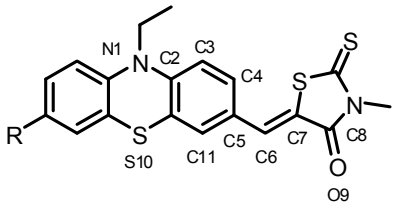


Abb. 3.101: Nummerierung der Atome in den berechneten Strukturen der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden **28a** und **28f**.

Tabelle 3.13: Charakteristische Bindungslängenänderungen beim Übergang von $\mathbf{S_0} \rightarrow \mathbf{S_1}$.

Bindung	**R = H (28a) Grundzust. S_0**	**R = H (28a) Ang. Zust. S_1**	**R = CN (28f) Grundzust. S_0**	**R = CN (28f) Ang. Zust. S_1**
N1-C2	1.40 Å	1.44 Å	1.41 Å	1.43 Å
C2-C3	1.40 Å	1.39 Å	1.40 Å	1.40 Å
C3-C4	1.38 Å	1.38 Å	1.38 Å	1.38 Å
C4-C5	1.40 Å	1.42 Å	1.40 Å	1.43 Å
C5-C6	1.45 Å	1.44 Å	1.45 Å	1.43 Å
C6-C7	1.35 Å	1.37 Å	1.35 Å	1.37 Å
C7-C8	1.48 Å	1.46 Å	1.48 Å	1.46 Å
C8-O9	1.21 Å	1.23 Å	1.21 Å	1.23 Å
S10-C11	1.78 Å	1.76 Å	1.79 Å	1.76 Å
C11-C2	1.41 Å	1.40 Å	1.41 Å	1.41 Å
C11-C12	1.38 Å	1.39 Å	1.38 Å	1.39 Å
C12-C5	1.40 Å	1.40 Å	1.41 Å	1.40 Å

Der angeregte Zustand hat deutlich größeren dipolaren Charakter als der elektronische Grundzustand. So beträgt die Partialladung am Phenothiazin-Stickstoffatom +0.56 (**28a**) bzw. +0.53 (**28f**) im elektronischen Grundzustand und erfährt nach Überführung in den schwingungsrelaxierten angeregten Zustand S_1 eine Umkehr des Vorzeichens in beiden Fällen zu -0.58. Das benachbarte Kohlenstoffatom dagegen trägt eine deutliche positive Partialladung im angeregten Zustand. Die negative Partialladung des Carbonylsauerstoffs verstärkt sich, während das Carbonylkohlenstoffatom weniger stark positiv polarisiert ist (Abb. 3.102, Tabelle 3.14). Der schwingungsrelaxierte angeregte Zustand S_1 der Phenothiazin-Merocyanine besitzt eine ausgeprägte dipolare Struktur, die durch den intramolekularen *Charge-Transfer* hervorgerufen wird. Die Planarisierung resultiert aus der veränderten elektronischen Struktur des schwingungsrelaxierten angeregten Zustands. Die große *Stokes*-Verschiebung wird erstens durch die beträchtliche Geometrieänderung und

zweitens durch die Dipoldifferenz verursacht. Die gesteigerte Emissionseffizienz, die durch die erhöhte Fluoreszenzquantenausbeute repräsentiert wird, ist das Ergebnis des Substituenteneinflusses. Stark elektronenziehende Substituenten üben einen bedeutenden Einfluss auf die elektronische Struktur des schwingungsrelaxierten angeregten Zustands aus und resultieren in einer stärkeren Planarisierung.

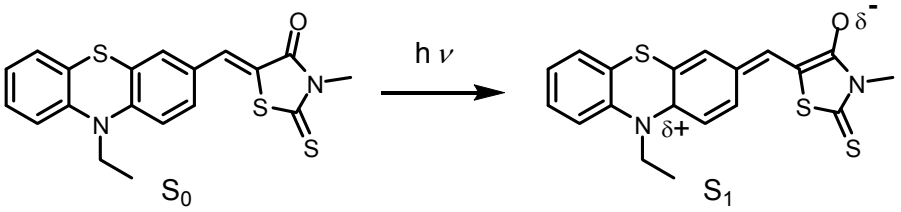


Abb. 3.102: Unpolare Struktur des Grundzustands S_0 und dipolare Struktur des angeregten Zustands S_1 der Phenothiazin-Merocyanin-Diade **28a**.

Tabelle 3.14: *Mulliken*-Ladungen der einzelnen Atome im $\mathbf{S_0}$- und im $\mathbf{S_1}$-Zustand.

Atomnr.	**R = H (28a) Ladung S_0**	**R = H (28a) Ladung S_1**	**R = CN (28a) Ladung S_0**	**R = CN (28a) Ladung S_1**
N1	0.56	-0.58	0.53	-0.58
C2	-0.28	0.33	-0.18	0.32
C3	0.42	-0.02	0.29	-0.02
C4	-0.14	-0.04	-0.23	-0-03
C5	0.45	0.19	0.51	0.19
C6	0.49	-0.02	0.50	-0.01
C7	-0.64	-0.22	-0.67	-0.21
C8	1.33	0.62	1.33	0.63
O9	-0.36	-0.48	-0.34	-0.50
S10	-0.37	0.17	-0.28	0.19
C11	0.33	-0.12	0.29	-0.13
C12	-0.95	-0.09	-0.96	-0.08

Die Geometrieänderung beim Übergang vom elektronischen Grundzustand zum schwingungsrelaxierten ersten angeregten Zustand und die berechneten Ladungsverschiebungen sowie die Bindungslängenänderungen stehen mit den Ergebnissen aus den EOA-Messungen in Einklang.[198] Aus den elektrooptischen Absorptionsmessungen erhält man experimentell die Werte für den *Franck-Condon*-Übergang, während die Auswertung der Solvatochromie die Änderungen der *Stokes*-Verschiebungen ($\Delta\tilde{\nu}$) aus den Absorptions- und Emissionsmessungen berücksichtigt. Somit erhält man aus dem

Solvatochromieexperiment Werte, die sowohl die vertikale Anregung in den *Franck-Condon*-Zustand als auch den vertikalen Übergang aus dem schwingungsrelaxierten ersten angeregten Zustand S_1 in den *Franck-Condon*-Grundzustand, darstellen. In den quantenmechanischen Berechnungen kann man sowohl den Zustand nach Franck-Condon-Anregung als auch den schwingungsrelaxierten angeregten Zustand berechnen. Dazu wurde den Rechnungen zum einen die optimierte Grundzustandsstruktur von S_0 und zum anderen die optimierte Struktur des schwingungsrelaxierten angeregten Zustands S_1 zugrunde gelegt. Aus den beiden experimentellen Methoden geht eindeutig hervor, dass ein beträchtlicher Anstieg des Dipolmoments beim Übergang vom elektronischen Grundzustand S_0 zum angeregten *Franck-Condon*-Zustand (EOA) als auch zum schwingungsrelaxierten ersten angeregten Zustand S_1 (Solvatochromie) stattfindet. *Dr. Matthias Stolte* konnte durch seine Messungen zeigen, dass die Verbindungen **28a** - **f** und **29a** - **f** über kleine Grundzustandsdipolmomente μ_g von 7.5. - 15.9 x 10^{-30} Cm und große Dipoldifferenzen 30.3 - 56.6 x 10^{-30} Cm verfügt (Tabelle 3.12, Tabelle 3.15). Die theoretischen Berechnungen der Dipolmomente mittels unterschiedlicher quantenmechanischer Methoden geben die Tendenz der experimentell ermittelten Werte wieder. Interessanterweise konnte die beste Übereinstimmung mit der semiempirischen PM3-Methode erhalten werden, die ein Grundzustandsdipolmoment von μ_g = 15.9 x 10^{-30} Cm für Verbindung **28a** im Vergleich zu dem experimentell ermittelten Wert von μ_g = 13.1 - 15.9 x 10^{-30} Cm ergab. Die Berechnung der Dipolmomente des *Franck-Condon*-Zustands und der schwingungsrelaxierten Struktur mittels TD-DFT-Rechnungen ergab ein Dipolmoment von μ_g = 18 x 10^{-30} Cm bzw. μ_g = 16.2 x 10^{-30} Cm. Das Übergangsdipolmoment μ_{ag} dagegen liegt mit 21.5 x 10^{-30} Cm in der gleichen Größenordnung wie die aus den theoretischen Berechnungen ermittelten Werte. Die Dipoldifferenz $\Delta\mu$ wird durch die semiempirischen Rechnungen PM3/ZINDO und DFT/ZINDO-CI mit 27.7 bzw. 35.0 x 10^{-30} Cm recht gut wiedergegeben. Die experimentell ermittelten Werte betragen 39.9 x 10^{-30} Cm bzw. 42.0 - 45.6 x 10^{-30} Cm (EOA), während der durch die TD-DFT Rechnung erhaltene Wert mit 47.5 x 10^{-30} Cm etwas zu hoch ausfällt.

Tabelle 3.15: Theoretische Berechnungen des Grundzustands-, des Übergangsdipolmoments und der Dipoldifferenz von **28a** (R = H).

Dipol-moment [10^{-30}Cm]	Exp. Solvato-chromie	Exp. (EOA)	DFT[1] B3LYP 6-31G*	TD-DFT[2] B3LYP TZVP	TD-DFT[3] B3LYP TZVP	PM3 / ZINDO[4]	DFT/ ZINDO-CI[5]
μ_g	---	13.1 - 15.9	18.1	16.2	18.0	15.9	17.7
μ_{ag}	---	21.5	---	15.3	24.7	27.7	29.5
$\Delta\mu$	39.9	42.0 - 45.6	---	47.5	---	37.7	35.0

[1] Geometrieoptimierung von S_0; [2] Geometrieoptimierung von S_1; [3] Single Point von S_1-S_{10} mit der opt. Geometrie des S_0; [4] Geometrieoptimierung von S_o mit PM3, S_1-S_{10} mit ZINDO-CI; [5] ZINDO-CI mit Grundzustandsgeometrie aus den DFT-Rechnungen.

Ähnliche Ergebnisse findet man für den Vergleich der experimentell bestimmten und der berechneten Dipolmomente der Verbindung **28f** (Tabelle 3.16). Während das Grundzustandsdipolmoment μ_g durch die DFT-Berechnungen mit 16 x 10^{-30} Cm mit den durch die EOA-Messungen gefundenen Werten übereinstimmt, ist die Dipoldifferenz $\Delta\mu$ in den theoretischen Rechnungen ebenfalls in einem ähnlichen Bereich wie die durch die Solvatochromie und die EOA-Messungen experimentell ermittelten Werte. Dort findet man für die Dipoldifferenz $\Delta\mu$ Werte von 28.3 x 10^{-30} Cm bzw. 30.3 - 49.0 x 10^{-30} Cm. Der experimentell ermittelte Wert für das Übergangsdipolmoment μ_{ag} stimmt wiederum mit den Rechnungen recht gut überein und beträgt 21.8 x 10^{-30} Cm (EOA) im Vergleich zu 20.4 x 10^{-30} Cm für den berechneten *Franck-Condon*-Übergang (TD-DFT, B3LYP, TZVP).

Tabelle 3.16: Theoretische Berechnungen des Grundzustands-, des Übergansdipolmoments und der Dipoldifferenz von **28f** (R = CN).

Dipol-moment [10^{-30}Cm]	Exp. Solvato-chromie	Exp. (EOA)	DFT[1] B3LYP 6-31G*	TD-DFT[2] B3LYP TZVP	TD-DFT[3] B3LYP TZVP	PM3 / ZINDO[4]	ZINDO-CI[5]
μ_g	---	14.4 – 15.4	16.0	16.1	16.1	8.2	12.4
μ_{ag}	---	21.8	---	17.1	20.4	28.5	30.6
$\Delta\mu$	28.3	30.3 – 49.0	---	28.3	---	26.1	25.9

[1] Geometrieoptimierung von S_0; [2] Geometrieoptimierung von S_1; [3] Single Point von S_1-S_{10} mit der opt. Geometrie des S_0; [4] Geometrieoptimierung von S_o mit PM3, S_1-S_{10} mit ZINDO-CI; [5] ZINDO-CI mit Grundzustandsgeometrie aus den DFT-Rechnungen.

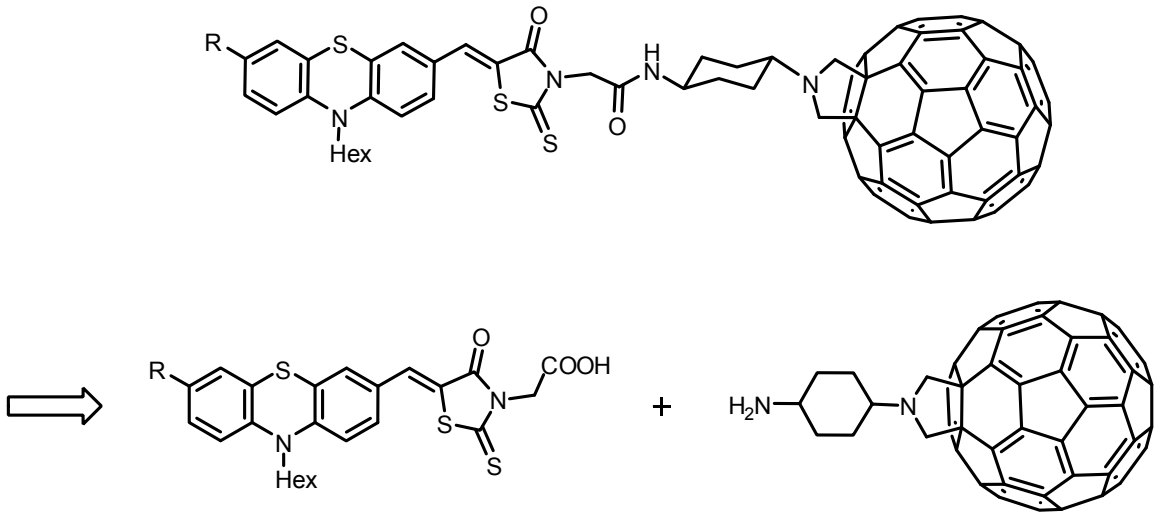
3.4.5 Fazit der Untersuchungen der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden

Durch die systematische Synthese der Phenothiazin-Merocyanin-Diaden nach dem Baukastenprinzip konnte der Substituenteneinfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Chromophore durch Variation des Substitutionsmusters grundlegend untersucht werden. So konnte eine Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute und eine Erhöhung des Halbstufenpotentials durch elektronenziehende Substituenten festgestellt werden. Durch die Entdeckung dieser Prinzipien können zukünftig für die jeweiligen Anforderungen Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore maßgeschneidert werden. Durch verschiedene qualitativ hochwertige experimentelle und theoretische Methoden wie Solvatochromiemessungen, elektrooptische Absorptionsmessungen (EOAM) und quantenmechanische Berechnungen mittels DFT und TD-DFT-Methoden konnten wichtige Erkenntnisse über die Struktur des elektronischen Grundzustands, des *Franck-Condon*-Zustands und des schwingungsrelaxierten ersten angeregten Zustands gewonnen werden. Dadurch erkennt man einen Zusammenhang zwischen der stark planarisierten Struktur des angeregten Zustands und einer effizienten Fluoreszenzquantenausbeute. So lassen sich mit dem Prinzip der Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore je nach Substitutionsmuster potente polaritätsabhängige Fluorophore für die Anwendung z. B. als Polaritätssonden oder als elektronenreiche Chromophore zur Anwendung in organischen farbstoffsensibilisierten Solarzellen entwickeln.

3.4.6 Verknüpfung der Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore mit [60]Fulleren

3.4.6.1 Synthesestrategie

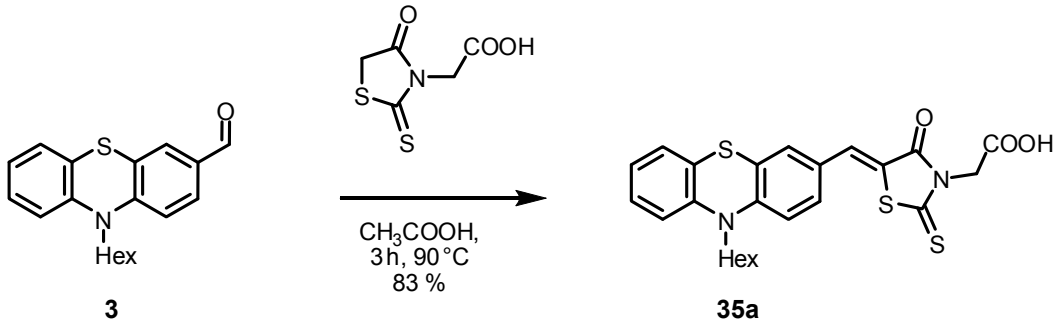
Ziel war es Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore über eine Brücke mit [60]Fulleren zu verknüpfen. Dabei soll die Brücke mehrere Kriterien erfüllen. Erstens sollte sie selbst nicht über ein delokalisiertes π-System verfügen, um eine Konjugation des Donor-Teils mit der Akzeptor-Komponente auszuschließen. Außerdem sollte sie nicht elektronisch oder elektrochemisch in Erscheinung treten, so dass im Falle eines photoinduzierten Elektronentransfers (PET) eine Elektronenübertragung von dem Phenothiazin-Merocyanin-Chromophor auf das [60]Fulleren ohne weitere Wechselwirkung mit der Verknüpfung angenommen und untersucht werden kann. Eine gewisse Stabilität könnte mit Hilfe einer *trans*-1,4-Diaminocyclohexanbrücke erreicht werden, welche über eine *Prato*-Reaktion[137] an [60]Fulleren über einen Pyrrolidinring angebunden werden kann.
Retrosynthetische Analyse des gewünschten Zielmoleküls ergibt das Rhodaninessigsäurederivat des Phenothiazin-Merocyanin-Chromophors und das am Pyrrolidino-*N*-Atom mit 4-Aminocyclohexan substituierte Pyrrolidino[60]fulleren als Ausgangsmaterialien (Schema 3.34).



Schema 3.34: Retrosynthetische Analyse des Zielmoleküls.

3.4.6.2 Synthese der Vorstufen

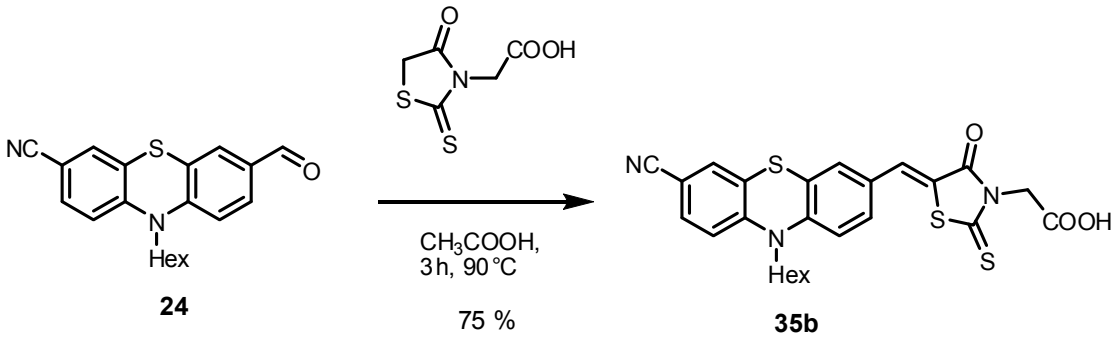
Die Einführung der Carbonsäurefunktion erfolgte mittels *Knoevenagel*-Kondensation des Phenothiazincarbaldehyds **3** und *N*-Rhodaninessigsäure in Essigsäure und in Gegenwart von Ammoniumacetat. Nachdem das Reaktionsgemisch drei Stunden lang auf 90 °C erhitzt worden war, erhielt man das Kondensationsprodukt **35a** in 83 % Ausbeute (Schema 3.35).



3 **35a**

Schema 3.35: *Knoevenagel*-Kondensation zur Synthese der Phenothiazin-Merocyanin-Diade **35a**.

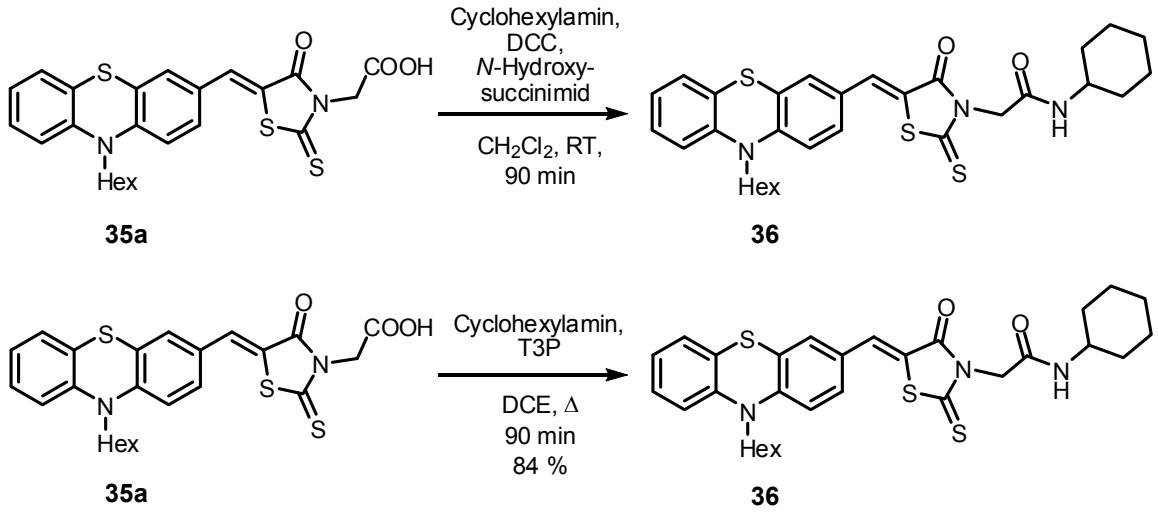
Um für weitere Umsetzungen die nitrilsubstituierte Verbindung **35b** zur Verfügung zu haben, wurde das Nitril **24** mit *N*-Rhodaninessigsäure umgesetzt und man erhielt die gewünschte Verbindung **35b** in 75 % Ausbeute (Schema 3.36).



24 75 % **35b**

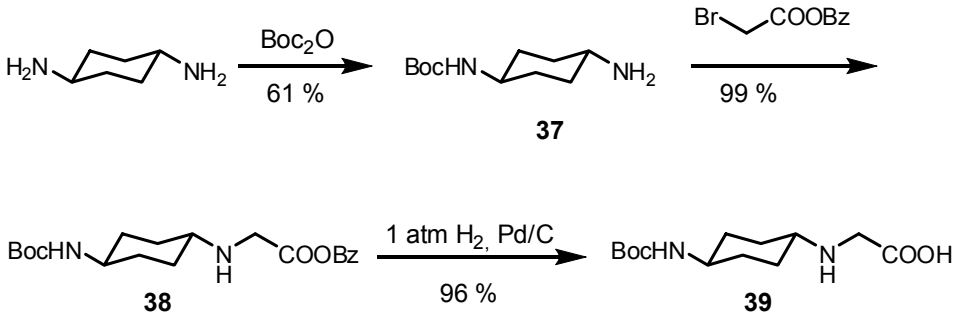
Schema 3.36: Synthese der nitrilsubstituierten Diade **35b**.

Ausgehend von Carbonsäure **35a** wurden nun unterschiedliche Methoden zur Amidknüpfung, die aus der Peptidchemie bekannt sind, getestet. Mit Cyclohexylamin als Aminkomponente unter Einsatz von DCC[201] und *N*-Hydroxysuccinimid[202] erhielt man nach 90 min in Dichlormethan als Lösungsmittel bei Raumtemperatur laut DC-Kontrolle quantitativen Umsatz, allerdings konnte der entstandene Harnstoff nicht vollständig abgetrennt werden, da bei Waschen mit *n*-Hexan neben diesem auch das Produkt ausfällt. Die Umsetzung mit T3P[203] als Kondensationsmittel (50 w% in DCE) bei Raumtemperatur führte zu unvollständigem Umsatz nach 90 min. Durch Erhitzen auf 85°C erfolgte nach 90 min quantitativer Umsatz. Auf dem DC zur Reaktionskontrolle erschien nur ein Produktspot und das Produkt **36** konnte in 84 % Ausbeute erhalten werden (Schema 3.37).



Schema 3.37: Bildung der Amidbindung im Testsystem **36** durch unterschiedliche Aktivierungsreagenzien.

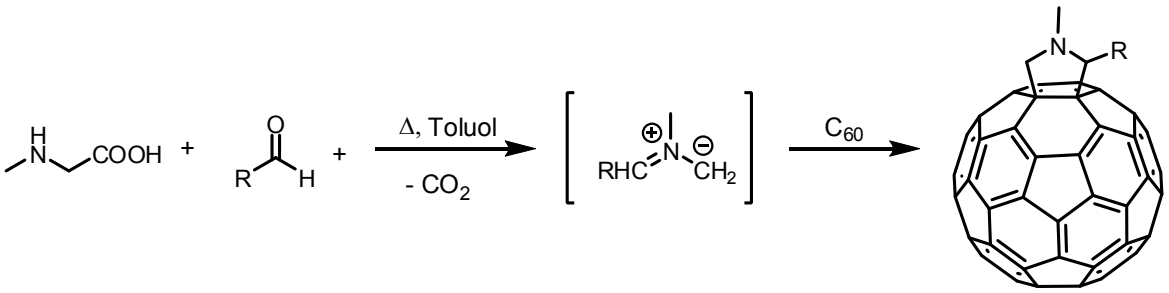
Prato et al. haben bereits eine auf Ethylendiamin basierende ähnliche Brückensynthese vorgestellt,[204] die auf die Synthese der Cyclohexylverbrückung übertragen wurde. Dazu wurde *trans*-1,4-Diaminocyclohexan einseitig mit einer Boc-Schutzgruppe versehen,[205] danach mit Bromessigsäurebenzylester versetzt und in das Aminosäurebenzylesterderivat **38** überführt. Die freie Aminosäure **39** erhielt man nach Hydrierung mit Palladium auf Kohle unter einer Wasserstoffatmosphäre (Schema 3.38).



Schema 3.38: Synthese der Cyclohexyldiaminbrücke **39**.

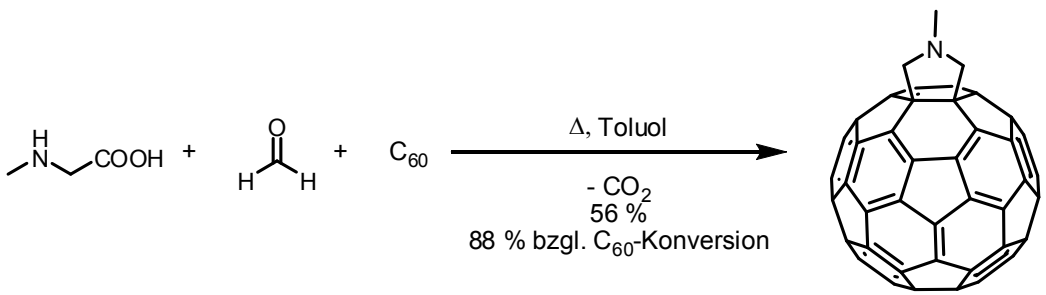
3.4.6.3 Synthese der Diade mittels der *Prato*-Reaktion

Der nächste Schritt auf dem Weg zur Realisierung des Zielmoleküls ist die einseitige Verknüpfung der Brücke an C_{60}. In einer [3+2]-dipolaren Cycloaddition wird die reaktive Azomethin-Ylid Spezies, die *in situ* aus der Aminosäure und Formaldehyd gebildet wird, an C_{60} addiert und es resultieren die gewünschten Pyrrolidino-[60]fullerene (Schema 3.39).[135]



Schema 3.39: *Prato*-Reaktion zur Funktionalisierung von [60]Fulleren.

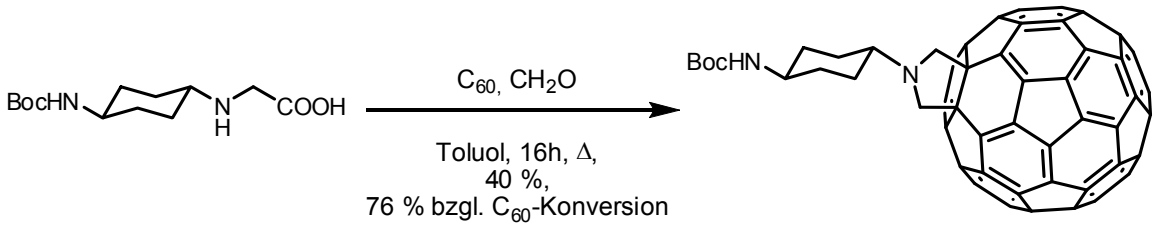
Dazu wurde Fulleren C_{60} zuerst mit zwei Äquivalenten Sarcosin und 4.8 Äquivalenten Formaldehyd in Toluol zwei Stunden lang erhitzt, um die Literaturbedingungen zu überprüfen. Statt der in der Literatur[135] beschriebenen Ausbeute von 41 % konnten lediglich 14 % des Pyrrolidinderivats isoliert werden, da nach dieser Zeit kein ausreichender Umsatz erreicht wurde. Trotz des niedrigen Umsatzes wurde im Massenspektrum neben dem Produktpeak ebenfalls das zweifachaddierte Fullerenderivat gefunden. Da die als Aminosäurekomponente eingesetzte Cyclohexylbrücke **39** über mehrere Stufen hergestellt werden muss und im Massenspektrum außerdem zweifachsubstituiertes [60]Fulleren beobachtet wurde, sollte der Einsatz der Aminosäurekomponente auf ein Äquivalent beschränkt werden. Im Gegenzug sollten zwei Äquivalente C_{60} bezüglich der Aminosäure eingesetzt werden. So konnte, nachdem 16 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und außerdem eine hohe Verdünnung gewährleistet worden war, die Ausbeute des Fulleropyrrolidins **40** auf 56 % gesteigert werden. Es wurde nicht umgesetztes Fulleren zurückisoliert und basierend auf der C_{60}-Konversion ergab sich eine Ausbeute von 88 % (Schema 3.40).



40

Schema 3.40: *Prato*-Reaktion zur Synthese von *N*-Methylpyrrolidino-[60]Fulleren **40**.

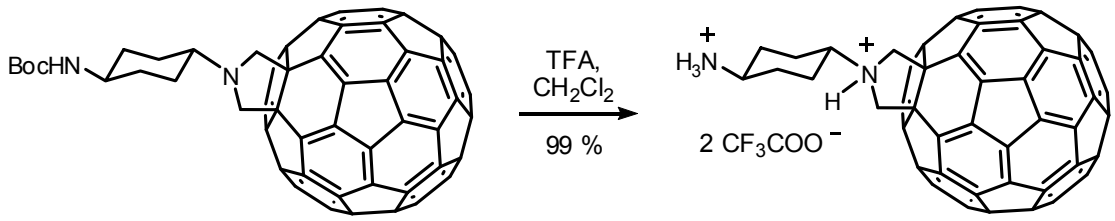
Diese optimierten Bedingungen wurden auf die Synthese des gewünschten Pyrrolidino-[60]Fullerens übertragen, indem anstelle des Sarcosins die einseitig Boc-geschützte 2-(4-Aminocyclohexylamino)essigsäure **39** mit Formaldehyd und [60]Fulleren zur Reaktion gebracht wurde. Allerdings war eine sich an die säulenchromatografische Reinigung anschließende Umkristallisation aus Dichlormethan und Methanol nötig um das gewünschte Produkt in zufriedenstellender Reinheit zu erhalten. Es wurde ebenfalls nicht umgesetztes Fulleren zurückisoliert, so dass sich basierend auf der C_{60}-Konversion eine Ausbeute von 76 % ergab (Schema 3.41).



39 **41**

Schema 3.41: *Prato*-Reaktion zur Anknüpfung der *trans*-1,4-Diaminocyclohexylbrücke an [60]Fulleren.

Bevor die Amidbindung zwischen der [60]Fulleren-Komponente und der Chromophoreinheit geknüpft werden konnte, musste die Boc-Schutzgruppe entfernt werden. Dies geschah mit Trifluoressigsäure in Dichormethan bei Raumtemperatur (Schema 3.42). Der daraus resultierende Feststoff wurde gründlich mit Toluol gewaschen, um die letzten Spuren des Edukts zu entfernen, mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet und anschließend ohne weitere Aufreinigung direkt umgesetzt.

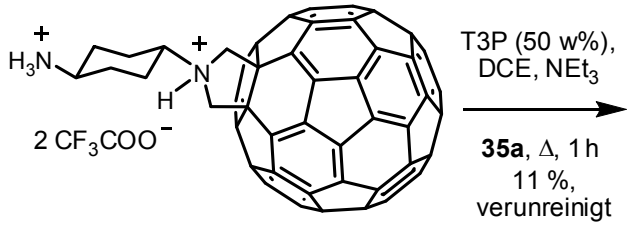


41 **42**

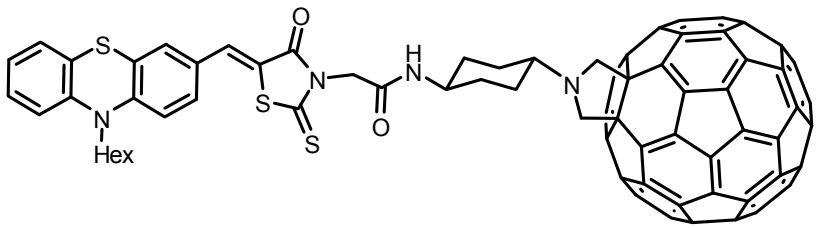
Schema 3.42: Entschützung des Boc-geschützten Amins mit TFA.

Die beiden phenothiazinhaltigen Rhodaninessigsäurederivate **35a** und **35b** sollten durch eine Amidbindung mit dem entschützten freien Amin des Cyclohexylpyrrolidino[60]Fulleren-Bausteins verbunden werden. Dazu waren im Vorfeld, wie oben beschrieben, Optimierungsversuche mit dem Chromophor **35a** und Cyclohexylamin mit T3P als Aktivierungsreagenz erfolgreich und problemlos durchgeführt worden. Die Übertragung

dieser Optimierung auf die Knüpfung der Amidbindung zur Synthese der gewünschten Donor-Akzeptor-Diade verlief leider nicht erfolgreich. So erhielt man auf dem DC, das zur Reaktionskontrolle diente, bereits nach wenigen Minuten Erhitzen im Ölbad eine Vielzahl von Spots. Es konnten zwar beide Produkte **43a** und **43b** isoliert werden und mittels Massenspektrometrie nachgewiesen werden, allerdings erhielt man sie nur in stark verunreinigter Form (Schema 3.43, Schema 3.44).

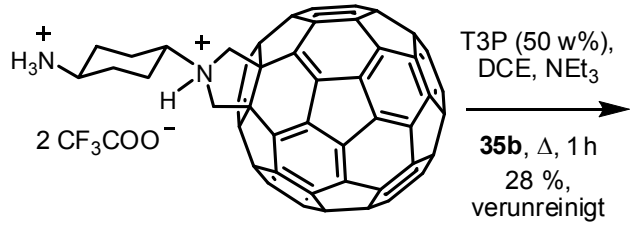


42

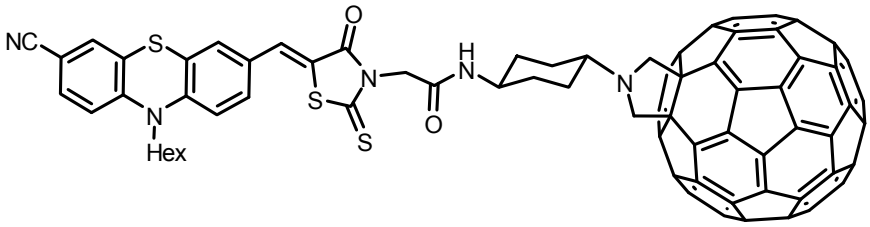


43a

Schema 3.43: Synthese der Phenothiazin-Merocyanin-Fulleren Diade **43a**.



42



43b

Schema 3.44: Synthese der Phenothiazin-Merocyanin-Fulleren Diade **43b**.

Auch bei Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur zeigten sich mehrere Substanzen im Reaktionsgemisch. Die Reaktionsführung lässt sich also offensichtlich nicht von dem

Testsystem der Optimierungsreaktionen auf die Synthese der Endstufen übertragen, so dass nach alternativen Carbonsäureaktivierungsreagenzien gesucht wurde. Ein weiteres bekanntes Peptidbindungsknüpfungsreagenz ist DCC.[201] Nach Aktivierung der Carbonsäure und Bildung des Produkts entsteht ein Harnstoff, der durch Ausfällen mit *n*-Hexan entfernt werden kann. Bei dieser Vorgehensweise fällt allerdings auch das Rohprodukt aus, so dass eine Abtrennung nicht möglich ist. Außerdem liegt der R_f-Wert dieses Harnstoffs im gleichen Bereich wie der des Produktes, so dass eine Trennung mittels Säulenchromatografie nicht möglich ist. Ein wasserlöslicher Harnstoff als Abfallprodukt entsteht bei Einsatz von EDC,[206] der durch Ausschütteln entfernt werden könnte. Mit dieser Versuchsanordnung und *N*-Hydroxysuccinimid erfolgt kein Umsatz und so führt dieser Weg nicht zum Erfolg.
Durch Reinigung der verunreinigten Substanz **43b** mittels präparativer HPLC konnte 1 mg der Substanz in zufriedenstellender Reinheit erhalten und mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie, Massenspektrometrie und Cyclovoltammetrie vermessen werden (*vide infra*).

3.4.7 Strukturaufklärung des Fullerenbausteins und Aufreinigung der Diade mittels präparativer HPLC

Im ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **41** zeigen die Signale der zehn Protonen des Cylohexylrings eine komplexe Aufspaltung (Abb. 1, Abb. 2). Die Resonanzen der vier CH_2-Gruppen **2** erscheinen jeweils als Multipletts in einem Verhältnis von 1:1:1:1 zwischen δ1.41 und δ2.48. Das hochfeldverschobenste Signal ist teilweise von der Resonanz der *tert*-Butyl-Protonen der Boc-Schutzgruppe **1** überlagert. Die beiden Signale der CH-Gruppen **3** des Cylohexylrings erscheinen als Multiplett zwischen δ2.79-2.86 bzw. als breites Signal bei δ3.53-3.65. Das Signal der beiden CH_2-Gruppen des Pyrrolidinrings erscheint als Singulett bei δ4.53.

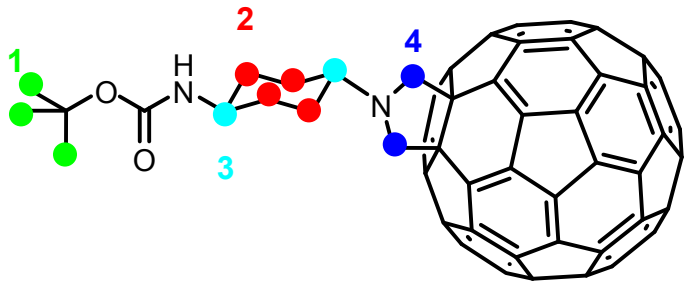


Abb. 3.103: Lokantensatz für das ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **41**.

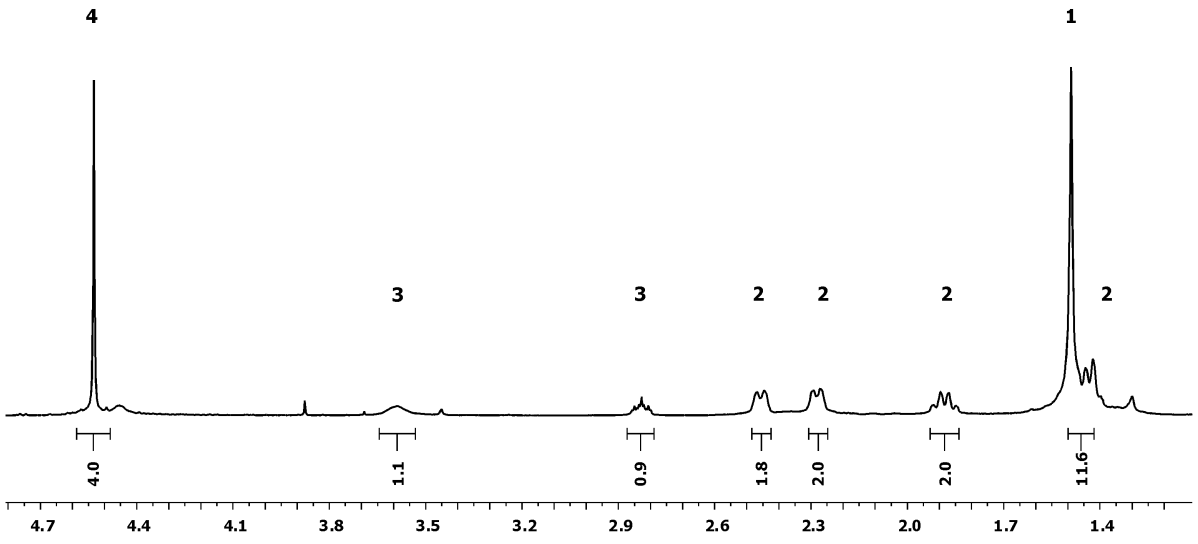


Abb. 3.104: ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **41** (500 MHz, CS_2/CD_2Cl_2 5:1, 298 K).

Im aliphatischen Bereich des ^{13}C-NMR Spektrums erfolgte die Zuordnung der einzelnen Signale unter Zuhilfenahme des DEPT-135-Spektrums und des C,H-Cosy-Spektrums. Man erkennt bei δ28.8 die Resonanzen der Methylprotonen der Boc-Schutzgruppe **1** (Abb. 3,

Abb. 4). Die Signale des Cyclohexylrings finden sich zwischen δ 30.9 und 61.5, wobei die Resonanzen der CH_2-Gruppen **2** jeweils bei δ 30.9 und 32.6 und die Signale der CH-Gruppen **3** bei δ 49.6 bzw. δ 61.5 erscheinen. Die beiden CH_2-Gruppen **4** des Pyrrolidinrings erzeugen ein Signal bei δ 65.9 und das Signal bei δ 70.5 entspricht der Resonanz der beiden sp^3-hybridisierten quartären C-Atome **5**, die die Verbrückung des Pyrrolidinrings am [60]Fulleren darstellen. Schließlich findet man bei δ 78.8 das Signal des quartären *tert*-Butyl-Kohlenstoffatoms **7**. Im aromatischen Bereich des ^{13}C-NMR Spektrums zeigen sich bedingt durch die C_{2v}-Symmetrie 16 Signale des Fullerens zwischen δ 136.8 und 155.5, wobei laut *Prato et al.*[135] 13 Signale jeweils vier C-Atomen und drei Signale jeweils zwei C-Atomen entsprechen. Desweiteren findet man bei δ 154.9 das Signal des quartären Carbonyl-Kohlenstoffatoms **6** der Boc-Schutzgruppe.

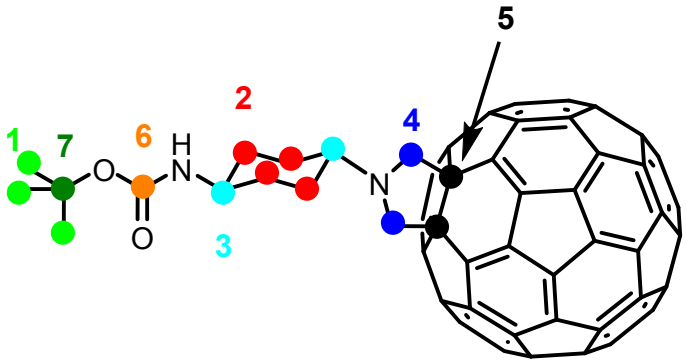


Abb. 3.105: Lokantensatz für das ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **41**.

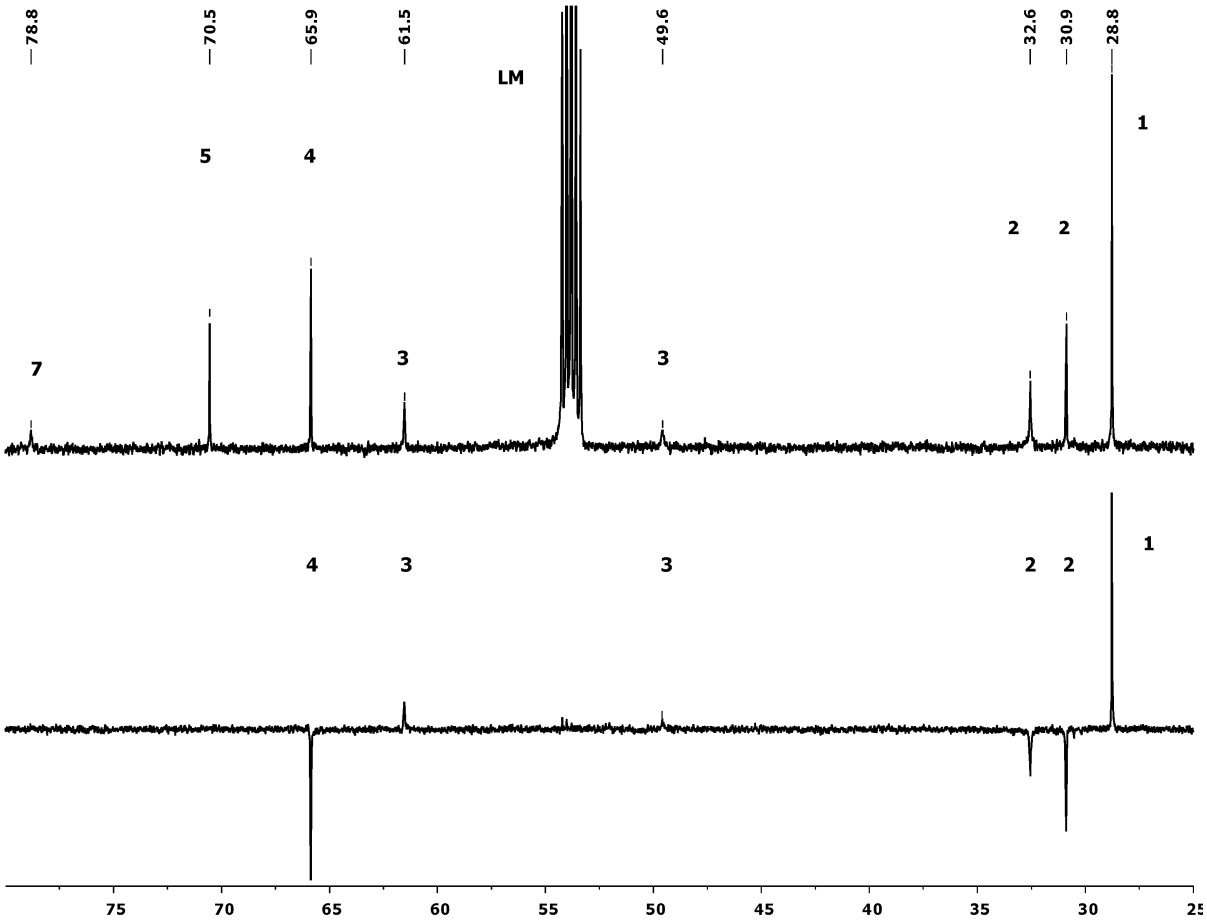


Abb. 3.106: ^{13}C-NMR-Spektrum (oben) und 135-DEPT-NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **41** (125 MHz, CS_2/CD_2Cl_2 5:1, 298 K).

Die unzureichende Reinheit der Endstufe **43b** wurde auch durch ein HPL-Chromatogramm bestätigt. Dazu wurde eine 250 mm lange Sperisorb-CN-Säule für mittelpolare Substanzen gewählt. Als bestes Laufmittel erwies sich Dichlormethan/Hexan 70:30. So konnte eine, im Vergleich zu polareren Gemischen, verlängerte Retentionszeit bei gleichzeitiger Erhaltung einer diskreten Bande erreicht werden. Neben einem großen Peak erkennt man sowohl vor als auch nach diesem mehrere kleinere Verunreinigungen, die auch durch wiederholte Säulenchromatografie nicht abzutrennen waren (Abb. 3.107).

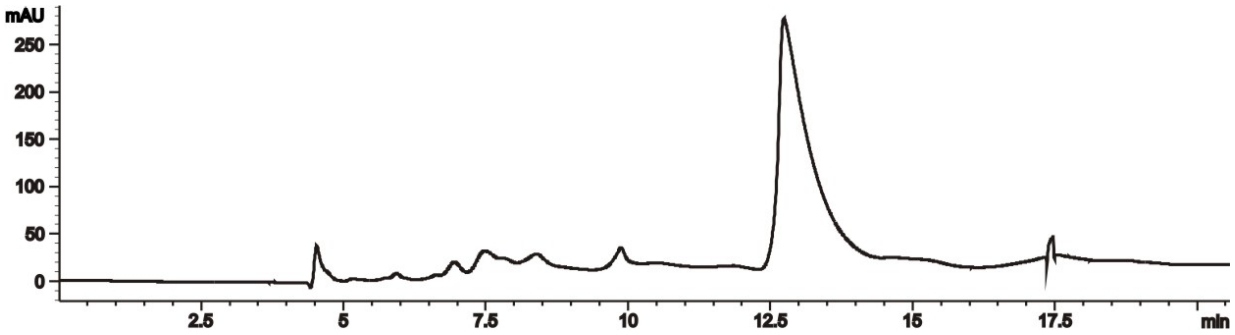


Abb. 3.107: HPL-Chromatogramm der Verbindung **43b** unter Verwendung einer Sperisorb-CN Säule, Dichlormethan/Hexan (70:30).

Durch wiederholte Reinigung mittels präparativer HPLC am Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg dank der freundlichen Unterstützung von *Dipl.-Chem. Géraldine Franck* konnte eine geringe Menge der reinen Substanz erhalten werden. Die Reinheit wurde mittels analytischer HPLC bestätigt (Abb. 3.108).

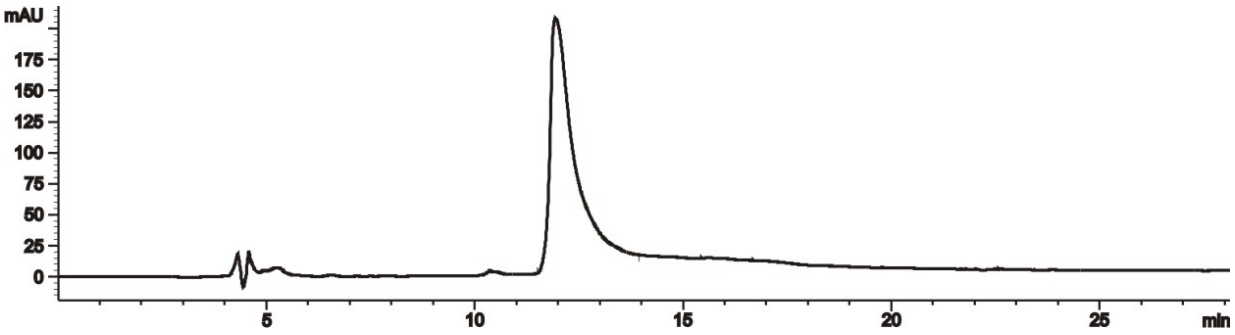


Abb. 3.108: HPL-Chromatogramm nach der Reinigung mittels präparativer HPLC der Verbindung **43b** unter Verwendung einer Sperisorb-CN Säule, Dichlormethan/Hexan (70:30).

3.4.8 Elektronische Eigenschaften der Phenothiazin-Merocyanin-Fulleren-Diade

3.4.8.1 Absorptions- und Emissionseigenschaften

Das Absorptionsspektrum der Phenothiazin-Merocyanin-Fulleren-Diade **43b** weist überlagerte Absorptionsbanden der einzelnen Komponenten auf. So erkennt man die typischen Absorptionsbanden des Pyrrolidino-[60]fullerens, wie sie auch in Verbindung **41** zu finden sind, bei 255 und 329 nm (Abb. 3.110, Tabelle 3.17). Die Absorptionsbanden, die aus dem Phenothiazin-Merocyanin-Chromophor stammen, findet man bei 296 nm, einer Schulter bei 367 nm und der *Charge-Transfer*-Bande bei 460 nm. Das lässt den Schluss zu, dass die beiden Einheiten im Grundzustand elektronisch entkoppelt sind. Die Schulter bei 432 nm entspricht einer schwachen Absorption, die typischerweise bei [6,6]-verbrückten C_{60}-Monoaddukten auftritt.[137]

Im Fluoreszenzspektrum der Phenothiazin-Merocyanin-Fulleren-Diade **43b** erkennt man eine deutliche Emission mit einem Maximum bei λ = 627 nm (Abb. 3.110, Tabelle 3.17). Diese liegt in demselben Bereich wie die Emission des Phenothiazin-Merocyanins **28f**, deren Maximum bei λ = 622 nm erscheint. Allerdings detektiert man in der statischen Fluoreszenzspektroskopie eine beträchtliche Fluoreszenzlöschung. Dabei sinkt die Quantenausbeute der Emission deutlich von 51 % auf 3 %. Diese Verminderung der Fluoreszenzquantenausbeute weist auf einen photoinduzierten Elektronentransfer ausgehend von dem Phenothiazin-Merocyanin-Chromophor als Donoreinheit auf das Fulleren als Akzeptor hin. Dafür spricht, dass sich die Form des Emissionspektrums nicht verändert. Die Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenzlöschung wurde von *Schuster et al.* mit Hilfe der Fluoreszenzlebensdauer des Chromophors und der Fluoreszenz-quantenausbeute des Chromophors und der Diade bestimmt (Formel 3).[207] Des Weiteren wird die Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenzlöschung der Geschwindigkeitskonstante des photoinduzierten Elektronentransfers k_{ET} gleichgesetzt, da dieser die Ursache der Fluoreszenzlöschung ist.

$$k_{ET} = \frac{\left[\phi_{(\text{Chromophor})} - \phi_{(\text{Diade})} \right]}{\left[\tau_{(\text{Chromophor})}\, \phi_{(\text{Diade})} \right]}$$

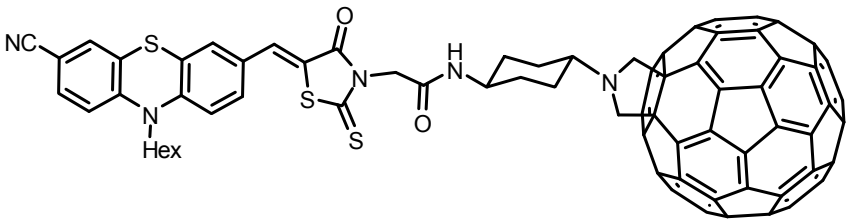
Formel 3: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenzlöschung.

Bei Anwendung auf die Phenothiazin-[60]Fulleren-Diade **43b** lässt sich die Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenzlöschung bzw. des Elektronentransfers zu k_{ET} = 3.36 x 10^9 s^{-1} abschätzen. Diese Annahme müsste durch photophysikalische Messungen bestätigt werden.

Tabelle 3.17: Elektronische Eigenschaften der Einzelkomponenten (**28f** und **41**) und der Diade **43b**.

Verbindung	Absorption[a] λ_{max} [nm]	Emission[a] λ_{max} [nm]	*Stokes*-Verschiebung [cm^{-1}]	Quanten-ausbeute[b]
28f	294, 362, **460**	622	5600	0.51
41	255, **326**	-	-	-
43b	255, 296, 329, 367, 432 (sh), **460**	627	5800	0.03

[a] Bestimmt in CH_2Cl_2. [b] Bestimmt in CH_2Cl_2 mit DCM in DMSO als Standard.



43b

Abb. 3.109: Struktur der Phenothiazin-Merocyanin-Fulleren Diade **43b**.

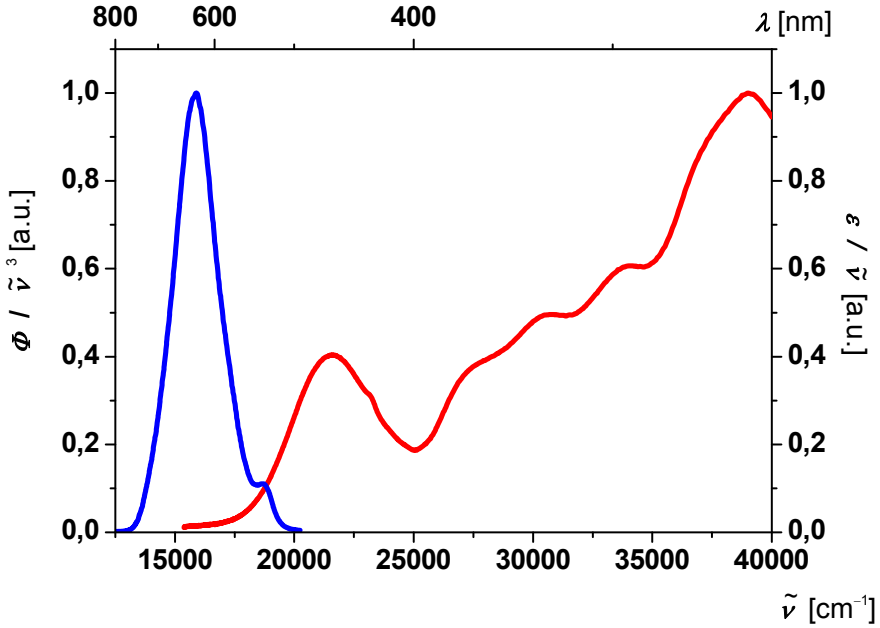


Abb. 3.110: Absorptions- (rot) und Emissionsspektrum (blau) der Diade **43b** (gemessen in CH_2Cl_2, T = 293 K).

3.4.8.2 Elektrochemische Untersuchungen

Die Bausteine (**28f** und **41**) sowie die Phenothiazin-Merocyanin-Fulleren-Diade **43b** wurden auf ihre elektrochemischen Eigenschaften mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Im Cyclovoltammogramm des Bausteins **41** erkennt man drei reversible Reduktionen bei Halbstufenpotentialen von -649 mV, -1025 mV und -1594 mV, die charakteristisch für [60]Fullerenderivate sind (Abb. 3.111, Tabelle 3.18).

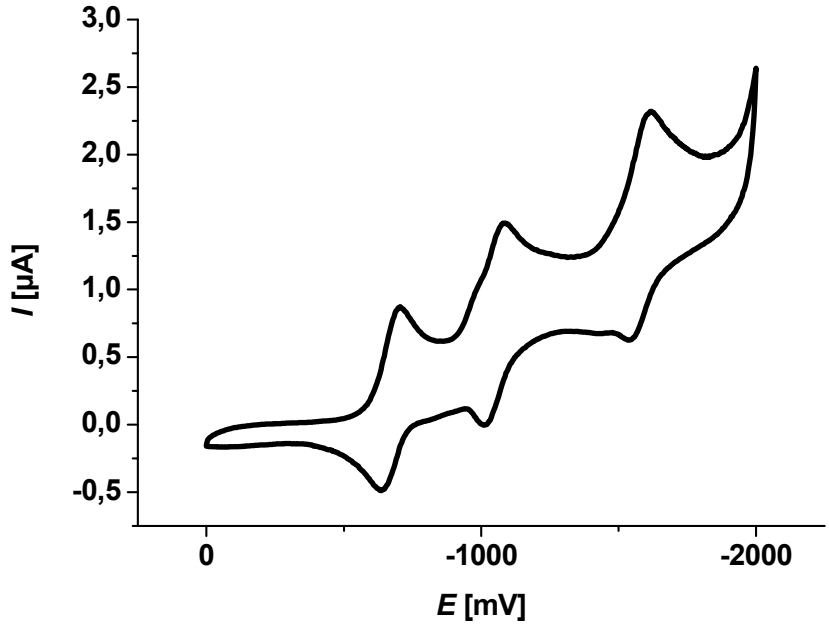


Abb 3.111: Cyclovoltammogramm der Verbindung **41** (gemessen in CH_2Cl_2, T = 293 K; 0.1 M Elektrolyt $[Bu_4N][PF_6]$, v = 100 mV/s; Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode).

Bei der elektrochemischen Untersuchung der Diade **43b** findet man die reversible Oxidation des Phenothiazins bei 1019 mV und drei Reduktionen bei -662 mV, -1045 mV und -1566 mV (Abb. 3.112, Tabelle 3.18). Dabei ist die reversible Phenothiazinoxidation etwas kathodisch verschoben im Vergleich zur Einzelkomponente **28f**. Die irreversible Reduktion der Phenothiazin-Merocyanin-Diade überlagert bei dieser Verbindung mit der zweiten Reduktion des C_{60}, so dass diese nicht eindeutig als reversible Reduktion detektiert werden kann. Ansonsten liegen die Reduktionen der Diade **43b** im selben Bereich wie die der Einzelkomponente **41**.

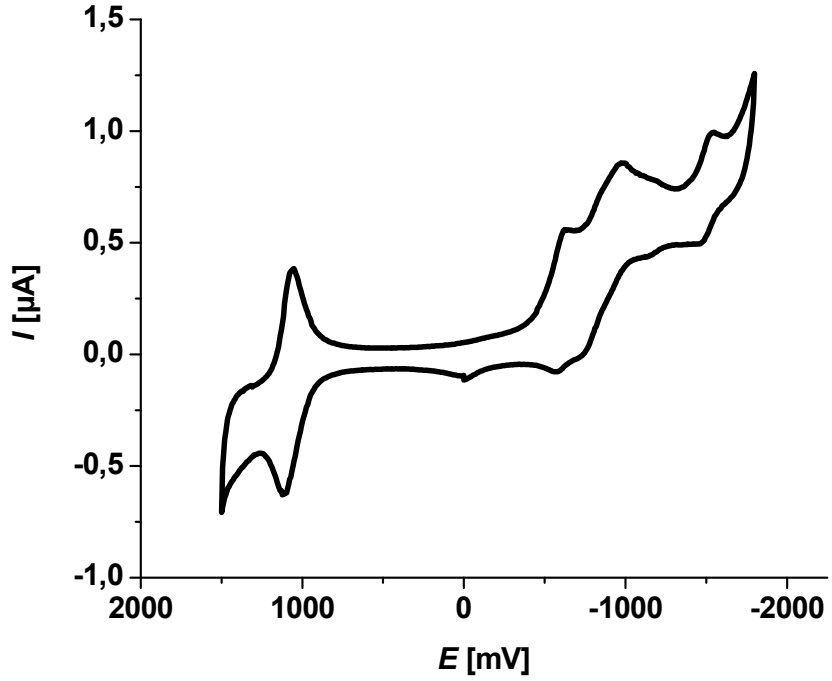


Abb 3.112: Cyclovoltammogramm der Verbindung **43b** (gemessen in CH_2Cl_2, T = 293 K; 0.1 M Elektrolyt $[Bu_4N][PF_6]$, v = 100 mV/s; Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode).

Man erkennt sehr gut, dass beide Komponenten im Molekül enthalten sind und die jeweiligen Redoxsignale überlagern. Dies lässt wie auch die Ergebnisse der Absorptions- und Emissionsspektroskopie auf eine elektronische Entkopplung im Grundzustand schliessen.

Tabelle 3.18: Elektrochemische Eigenschaften der Einzelkomponenten (**28f** und **41**) der Diade **43b**.[a]

Verbindung	$E_{1/2}^{0/+1}$ [mV]	$E_{1/2}^{0/-1}$ [mV]	$E_{1/2}^{-1/-2}$ [mV]	$E_{1/2}^{-2/-3}$ [mV]
28f	1078	-1159	-	-
41	-	-649	-1025	-1594
43b	1019	-662	-1045[b]	-1566

[a] Cyclovoltammetrie gemessen in CH_2Cl_2, T = 293 K; 0.1 M Elektrolyt $[Bu_4N][PF_6]$, v = 100 mV/s; Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode. [b] Irrev. Reduktion überlagert die zweite reversible Reduktion der C_{60}-Komponente.

3.4.9 Fazit aus den Untersuchungen der Phenothiazin-Merocyanin-Fulleren-Diade

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Verknüpfung eines rot-fluoreszierenden Phenothiazin-Merocyanin-Systems mit [60]Fulleren geglückt ist. Nachdem eine nicht-konjugierte Brücke synthetisiert und mittels der *Prato*-Reaktion die Funktionalisierung von C_{60} vorgenommen worden war, gelang nach Untersuchung mehrerer Verknüpfungsreaktionen die Synthese und Aufreinigung der Phenothiazin-Merocyanin-Fulleren-Diade **43b**. Dies weist eine Entkopplung im elektronischen Grundzustand auf, wie durch die Untersuchung und Interpretation der UV/Vis-Spektren und der Cyclovoltammogramme sowohl der Bausteine **28f** und **41** als auch der Diade **43b** ermittelt werden konnte. In der statischen Fluoreszenzspektroskopie detektierte man eine Fluoreszenzlöschung, so dass eine elektronische Kommunikation im angeregten Zustand und damit ein photoinduzierter Elektronentransfer durch die Absenkung der Fluoreszenzquantenausbeute von 51 % der Verbindung **28f** auf 3 % der Diade **43b** wahrscheinlich erscheint. Dies wird durch die große Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenzlöschung, die zu $k = 3.36 \times 10^9\ s^{-1}$ abgeschätzt wurde, bestätigt. Damit weist dieses System vielversprechende Eigenschaften bezüglich eines photoinduzierten Elektronentransfers auf. Die Geschwindigkeitskonstante der Ladungstrennung sowie die Lebensdauer eines potentiellen ladungsgetrennten Zustands müssen in Zukunft durch transiente photophysikalische Messungen untersucht und bestimmt werden.

4 Ausblick

Da die kreuzförmigen phenothiazinhaltigen Fluorophore in der Lage sind, die biologisch wichtigen Kationen Mg^{2+}, Zn^{2+}, und Ca^{2+} zu unterscheiden, könnten diese als Metallkationsonden in biologischen Systemen eingesetzt werden. Dazu müssten sie allerdings in wasserlösliche Fluorophore überführt werden, z. B. mit der Einführung polarer Seitenketten. Dazu könnte die *n*-Hexylkette am Phenothiazinbaustein durch eine polare PEG-Kette ersetzt werden. Hantelförmige Fluorophorsysteme weisen interessante Absorptions- und Emissionseigenschaften auf. Eine größere Bandbreite der Emissionswellenlänge könnte durch Variation des Substitutionsmusters an den Phenothiazineinheiten erreicht werden. Die Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore zeichnen sich durch abstimmbare elektronische Eigenschaften aus. Neben der Erhöhung des Oxidationspotentials steigt auch die Fluoreszenzquantenausbeute mit Zunahme des elektronenziehenden Charakters der Substituenten. Diese Erkenntnis kann für verschiedene Anwendungen ausgenutzt werden. Für eine Weiterentwicklung zum Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen wird ein niedriges Oxidationspotential benötigt. Durch Einführung eines stark elektronenschiebenden Substituenten sollte sowohl das Maximum des Absorptionsspektrums durch Verstärkung des intramolekularen *Charge-Transfers* bathochrom verschoben als auch das Halbstufen-potential durch Erhöhung der Elektronendichte abgesenkt werden. Des Weiteren muss zur Aufbringung und Fixierung des Chromophors auf der Titandioxidoberfläche eine Carboxylgruppe im Molekül vorhanden sein. Zu diesen Zwecken könnten Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore synthetisiert werden, die erstens mit stark elektronenschiebenden Resten substituiert sind und die zweitens mit einer Carboxylgruppe versehen sind, die durch die *Knoevenagel*-Kondensation mit Rhodaninessigsäure als CH-acider Komponente eingeführt werden kann. Für eine Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen eignen sich neben den bereits synthetisierten und untersuchten Chromophorsystemen **28c** und **28i** besonders Phenothiazin-Merocyanin-Systeme, die mit stärkeren Elektronendonoren substituiert sind. Elektronenreiche Arylamine können mittels *Suzuki-Miyaura*-Reaktion oder *Buchwald-Hartwig*-Aminierung in die Phenothiazin-Merocyanin-Systeme integriert werden. Zur Umsetzung komplexerer Systeme wie einem tricyclischen Dihydrochinolinderivat, das als Bromid kommerziell erhältlich ist, kann auch der mit einer Aldehydfunktion versehenen Phenothiazinboronsäureesters **25** herangezogen werden und so zu einer Erweiterung des Baukastensystems. Die Synthese von Phenothiazin-Merocyanin-[60]Fulleren-Diaden könnte durch eine weitere Optimierung der Amidknüpfung zwischen dem freien Amin des Fullerenbausteins **42** und einer einfachen Carbonsäure verbessert werden. Im Anschluss

könnte die Darstellung reiner und unterschiedlich substituierter Phenothiazin-Merocyanin-[60]Fulleren-Diaden gelingen und deren elektronische Eigenschaften könnten untersucht werden. Des Weiteren wäre es auch denkbar, Phenothiazin-Merocyanin-Akzeptor-Diaden mit anderen Akzeptoren wie Anthrachinon-, Naphthochinon- oder Perylenbisimidderivaten zu synthetisieren und deren elektronische Eigenschaften zu untersuchen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Angaben zu allgemeinen Versuchsbedingungen

Sämtliche Kreuzkupplungs- und Tieftemperaturreaktionen wurden in ausgeheizten Schlenk- oder Mehrhalskolben unter Stickstoffatmosphäre und unter Verwendung der Septum- und Kanülentechnik durchgeführt. Reaktionen bei tiefer Temperatur wurden mit Kühlbädern (Aceton/Trockeneis bzw. Eis/Kochsalz-Mischungen) gekühlt. Die verwendeten absoluten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und destilliert.[208] Die Lösungsmittel Tetrahydrofuran, Dichlorethan und Dichlormethan wurden mit einer MB-SPS-800 Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma M. Braun Inertgas-Systeme GmbH, Garching getrocknet. Der Reaktionsfortschritt wurde durch Dünnschichtchromatografie qualitativ verfolgt. Es wurden Aluminiumfertigfolien GF_{254} (Kieselgel 60) der Firma Merck KGaA, Darmstadt verwendet. Zur Detektion wurde mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm und 366 nm bestrahlt oder mit einer 10 %igen Lösung von Molybdatophosphorsäure in Ethanol angefärbt. Bei der Säulenchromatografie kam Kieselgel 60 (Korngröße 0.04-0.063 mm) der Firma Macherey und Nagel, Düren, zum Einsatz. Die säulenchromatografischen Trennungen wurden mit der Flash-Technik durchgeführt, wobei ein Überdruck von 2 bar (Druckluft) verwendet wurde. Alle weiteren nicht selbst hergestellten Chemikalien wurden von den Firmen Acros Organics, Sigma-Aldrich, Fluka und ABCR erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. ^{1}H-NMR Spektren wurden auf den Geräten AC 300, Avance DRX 300, Avance DRX 500 und Avance DRX 250 der Firma Bruker und ^{13}C-NMR Spektren wurden auf einem AC300 oder Avance DRX 500 der Firma Bruker gemessen. Als interner Standard dienten sowohl bei den ^{1}H-NMR- als auch bei den ^{13}C-NMR-Spektren die jeweiligen Lösungsmittelsignale der deuterierten Lösungsmittel: bei ^{1}H-NMR-Spektren Aceton-d_6 (2.05), $CDCl_3$ (7.26), CD_2Cl_2 (5.32), DMSO-d_6 (2.50) und THF-d_8 (3.58/1.73) und bei ^{13}C- Spektren Aceton-d_6 (29.92), $CDCl_3$ (77.23), CD_2Cl_2 (53.80), DMSO-d_6 (39.51) und THF-d_8 (67.57/25.37). Spinmultiplizitäten wurden mit s (Singulett), d (Dublett), dd (Dublett vom Dublett), t (Triplett), td (Triplett vom Dublett), quart. (Quartett), quint. (Quintett) oder m (Multiplett) abgekürzt. Die Zuordnung der quartären C-Atome, CH-, CH_2-, und CH_3-Gruppen erfolgte mittels DEPT-135-Spektren. Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden in der Massenspektrometrischen Abteilung des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg, in der Massenspektrometrischen Abteilung des Departments of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA und in der Massenspektrometrischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf ausgeführt. Die HR-MS-Messungen wurden in den Massenspektrometrischen Abteilungen des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg, des

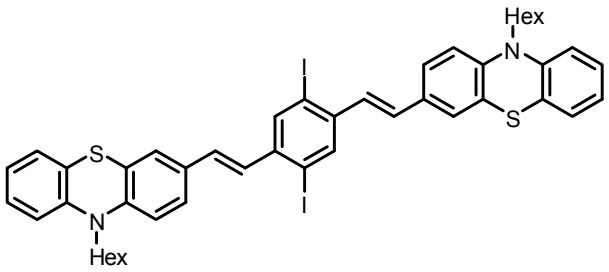
Departments of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA und des MPI für Bioanorganische Chemie Mülheim durchgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker Vector 22 FT-IR aufgenommen. In der Auswertung wurden die Intensitäten der IR-Banden mit w (schwach), m (mittel) und s (stark) abgekürzt. Die UV/Vis-Spektren wurden auf einem 84252 A Diode Array Spectrophotometer der Firma Hewlett Packard aufgenommen. Die Untersuchung der Fluoreszenzeigenschaften erfolgte mit Hilfe eines Perkin Elmer LS55. Dazu wurden die Substanzen in Dichlormethan auf ca. 10^{-6} M verdünnt. Als Standard zur Bestimmung der Quantenaubeute dienten DCM, Coumarin 151, Coumarin 153 oder Chininsulfat. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software FL Winlab der Firma Perkin Elmer. Die kristallografischen Messungen wurden von *Dr. Thomas Oeser* und *Dr. Frank Rominger* am Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg mit einem Bruker SMART APEX-Diffraktometer 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 Platindrahtspirale eingesetzt. Eine 0.1 M Lösung von Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat (zwei Tage im Hochvakuum bei 50 °C getrocknet) in trockenem Dichlormethan wurde als Elektrolyt verwendet. Die Leitsalzlösung und die Probe wurden in das aus dem Trockenschrank entnommene abgekühlte Messgefäß gebracht, und 5 min lang unter Rühren mit Argon gespült. Sämtliche Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Das Model 263A der Firma E&G Princeton Applied Research wurde als Potentiostat/Galvanostat eingesetzt. Mit der Software von PowerSuite Revision 2.12.1 der Firma Princeton Applied Research PerkinElmer Instruments wurde das Programm gesteuert. Als interne Standards wurden Ferrocen oder 9,10-Diphenylanthracen verwendet. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg und im Mikroanalytischen Labor des Pharmazeutischen Instituts der Universität Düsseldorf durchgeführt.

Literaturbekannte Synthesen

10-Hexyl-10*H*-phenothiazin **2**,[85,86] 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd **3**,[85,87] 3-Brom-10-Hexyl-10*H*-phenothiazin **7**,[92] 10-Hexyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin **8**,[93] 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbonitril **13**, 7-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd **18**,[85,93] 10,10'-Dihexyl-10*H*,10'*H*-[3,3']biphenothiazinyl-7-carbaldehyd **19**,[68] 3,7-Dibrom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin **21**,[186] 10-Hexyl-7-iod-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd **22**,[186] 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3,7-dicarbaldehyd **23**,[186] 10-Hexyl-7-(phenylethinyl)-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd **27**,[189] 3,9- bzw. 3,10-Dibromperylen,[95] *tert*-Butyl-4-aminocyclohexylcarbamat **37**[205].

5.2 Synthese kreuzförmiger Fluorophore

3,3'-(1*E*,1'*E*)-2,2'-(2,5-Diiod-1,4-phenylen)bis(ethen-2,1-diyl)bis(10-hexyl-10*H*-phenothiazin) 5



$C_{46}H_{46}I_2N_2S_2$

M = 944.81

Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 788 mg (1.25 mmol) (2,5-Diiod-1,4-phenylen)bis(methylen)-diphosphonsäuretetraethylester und 33.0 mg (1.38 mmol) Natriumhydrid vorgelegt und mit 50 ml trockenem THF versetzt, so dass eine violette Lösung entstand. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 973 mg (3.13 mmol) 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd. Man beobachtete einen Farbumschlag von violett zu orangefarben und eine Trübung des Reaktionsgemisches durch ausfallende Salze. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt und danach mit dest. Wasser versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert und man erhielt 1.06 g (1.12 mmol, 90 %) eines leuchtend orangefarbenen Feststoffs. (Smp. = 178-180°C).

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.85-0.91 (m, 6H), 1.28-1.34 (m, 8H), 1.39-1.48 (m, 4 H), 3.85 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H), 6.83-6.95 (m, 8H), 7.04 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H), 7.12 (dd, *J* = 1.5 Hz, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.14-7.19 (m, 2 H), 7.29-7.34 (m, 4 H), 8.06 (s, 2 H).
^{13}C-NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.2, 23.0, 26.9, 27.1, 31.8, 47.9, 100.6, 115.7, 115.8, 122.8, 124.2, 125.16, 125.17, 125.4, 126.8, 127.6, 127.7, 128.8, 131.3, 136.3, 140.8, 145.0, 145.6.
FAB MS (m/z (%)): 945 ([M+H]$^+$, 66), 944 ([M]$^+$, 100), 899 (10), 898 (13), 896 (13), 873 (10).
HR-MS ber. für $C_{46}H_{46}I_2N_2S_2$: 944.1192, gef.: 944.1168.
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2953 (m), 2927 (m), 2854 (w), 1625 (m), 1599 (m), 1575 (m), 1495 (m), 1467 (s), 1443 (s), 1404 (w), 1364 (w), 1335 (w), 1290 (w), 1247 (m), 1208 (w), 1041 (m).
UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ε) [nm] = 250 (60000), 276 (39000), 328 (36000), 424 (50000).
EA ber. für $C_{46}H_{46}I_2N_2S_2$: C 58.48, H 4.91, N 2.96, gef.: C 58.75, H 4.87, N 2.99.

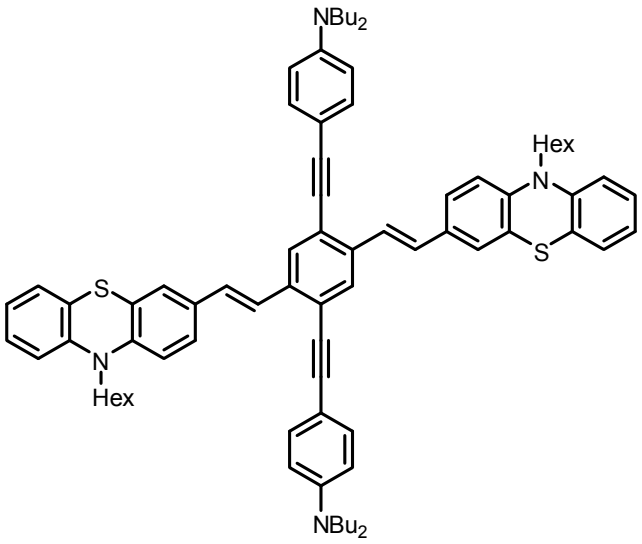
Allgemeine Synthesevorschrift der kreuzförmigen Verbindungen

Unter einer Stickstoffatmosphäre wurde Verbindung **5** in trockenem THF gelöst und mit Piperidin als Base versetzt. Nachdem 2 mol% $PdCl_2(PPh_3)_2$ und 4 mol% CuI zugegeben worden waren, wurde 15 min lang gerührt. Dann wurde das entsprechende geschützte Alkin und Reagenzien, die zu dessen *in situ* Entschützung benötigt wurden, zum Reaktionsgemisch gegeben. Eventuell wurde die Reaktion durch kurzzeitiges Erwärmen gestartet und man ließ 16 h lang bei Raumtemperatur rühren. Es folgte eine wässrige Aufarbeitung und die Reinigung erfolgte mittels Säulenchromatografie oder durch Umkristallisation.

Tabelle 5.1: Ansatzgrößen und Reaktionsbedingungen der *Sonogashira*-Kupplung.

Nr.	**Diiod-Verbindung 5 [mg] (mmol)**	**Alkin [mg] (mmol)**	**THF [ml]**	**Piperidin [ml] (g, mmol)**	**Schutzgruppe des Alkins, (*in situ* entschützt) mg (mmol)**	**Ausbeute [mg] (mmol, %)**
1	300 (0.32) **5**	241 (0.80)	8	1 (0.86, 10.1)	TMS, KOH, EtOH 157 (2.80)	223 (0.19, 61) **6a**
2	200 (0.21) **5**	83.1 (0.53)	8	3 (2.58, 30.3)	-	63.0 (0.06 , 30) **6b**
3	300 (0.32) **5**	208 (0.80)	6	1 (0.86, 10.1)	TIPS, TBAF (1M in THF) 230 (0.88)	176 (0.20, 61) **6c**
4	300 (0.32) **5**	194 (0.80)	7	1 (0.86, 10.1)	TMS, KOH, EtOH 157 (2.80)	148 (0.14, 45) **6d**
5	150 (0.16) **5**	149 (0.48)	2	1 (0.86, 10.1)	TMS, KOH, EtOH 94.0 (1.68)	38.0 (0.03, 20) **6e**

4,4'-(2,5-Bis((*E*)-2-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)vinyl)-1,4-phenylen)bis(ethin-2,1-diyl)bis(*N*,*N*-dibutylanilin) 6a



$C_{78}H_{90}N_4S_2$

M = 1147.73

Als Alkinkomponente wurde TMS-geschütztes 4-Ethinyl-*N*,*N*-dimethylanilin verwendet und *in situ* mit Kaliumhydroxid entschützt. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan verdünnt und dreimal mit dest. Wasser, dreimal mit ges. Kochsalzlösung und einmal mit 5 %iger Ammoniumhydroxidlösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatografisch an Kieselgel mit *n*-Hexan/Essigsäureethylester 9:1 und anschließend wurde aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert. Man erhielt das Produkt in Form orangefarbener Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. (Smp. = 162-166°C).

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.86-0.92 (m, 6 H), 1.00 (t, *J* = 7.3 Hz, 12 H), 1.26-1.49 (m, 20 H), 1.55-1.69 (m, 8H), 1.74-1.88 (m, 4 H), 3.29-3.38 (m, 8 H), 3.86 (t, *J* = 7.1 Hz, 4H), 6.68 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 6.88-6.93 (m, 6 H), 7.10-7.20 (m, 6 H), 7.32-7.41 (m, 4 H), 7.50 (d, *J* = 8.5 Hz, 4 H), 7.57 (d, *J* = 16.3 Hz, 2 H), 7.82 (s, 2 H).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.1, 20.2, 23.0, 26.9, 27.1, 29.7, 31.8, 47.9, 51.0, 86.2, 97.5, 108.6, 111.6, 115.75, 115.77, 122.6, 122.7, 124.4, 125.1, 125.5, 126.3, 127.57, 127.60, 128.3, 129.0, 132.3, 133.1, 133.2, 136.9, 145.18, 145.19, 148.6.

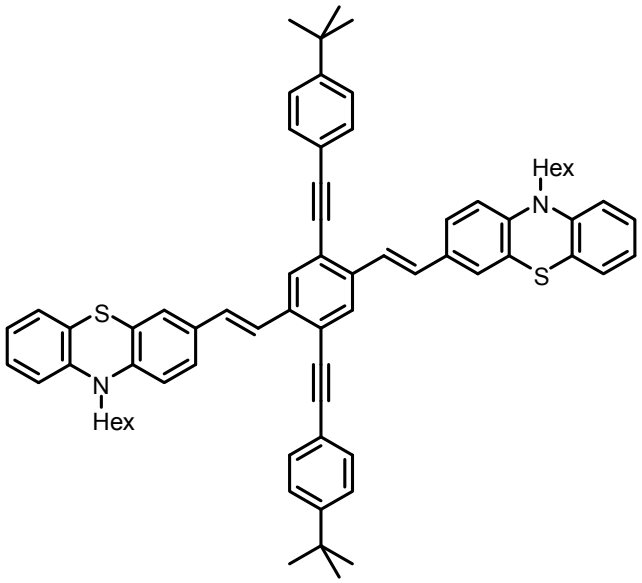
FAB MS (m/z (%)): 1149 (24), 1148 (56), 1147 ($[M+H]^+$, 95), 1146 ($[M]^+$, 100), 1145 (34).

HR-MS ber. für $C_{78}H_{90}N_4S_2$: 1146.6607, gef.: 1146.6631.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2955 (s), 2929 (s), 2869 (m), 2858 (m), 2192 (m), 1604 (s), 1521 (s), 1496 (m), 1465 (m), 1445 (s), 1402 (m), 1367 (m), 1336 (m), 1289 (m), 1247 (m), 1223 (m), 1193 (m), 812 (m), 746 (m).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ε) [nm] = 252 (40000), 278 (36000), 312 (45000), 348 (56000), 392 (90000), 450 (47000).

3,3'-(1*E*,1'*E*)-2,2'-(2,5-Bis((4-*tert*-butylphenyl)ethinyl)-1,4-phenylen)bis(ethen-2,1-diyl)bis(10-hexyl-10*H*-phenothiazin) 6b



$C_{70}H_{72}N_2S_2$

M = 1005.5

Als Alkinkomponente wurde 1-*tert*-Butyl-4-ethinylbenzol verwendet. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch durch Zugabe von Wasser verdünnt und die organische Phase wurde dreimal mit dest. Wasser, zweimal mit gesättigter Kochsalzlösung und zweimal mit 5 %iger Ammoniumhydroxidlösung gewaschen. Nachdem mit Magnesiumsulfat getrocknet worden war, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatografisch an Kieselgel mit *n*-Hexan/Diethylether 4:1 gereinigt und im Anschluss aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert. Man erhielt das Produkt in Form eines gelben Feststoffs. (Smp. = 216-218°C).

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.85-0.92 (m, 6H), 1.28-1.40 (m, 24H), 1.40-1.49 (m, 4H),1.81 (td, *J* = 7.6 Hz, *J* = 14.8 Hz, 4H), 3.86 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H), 6.84 -6.96 (m, 6H), 7.10-7.23 (m, 6H), 7.32-7.40 (m, 4H), 7.50-7.62 (m, 6H), 7.87 (s, 2H).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.1, 23.0, 26.9, 27.1, 31.3, 31.8, 35.2, 47.9, 87.5, 96.0, 115.8, 120.3, 122.4, 122.8, 124.0, 124.4, 125.2, 125.6, 125.9, 126.0, 126.4, 127.59, 127.64, 128.8, 129.6, 131.6, 132.0, 137.5, 145.1, 145.4, 152.5.

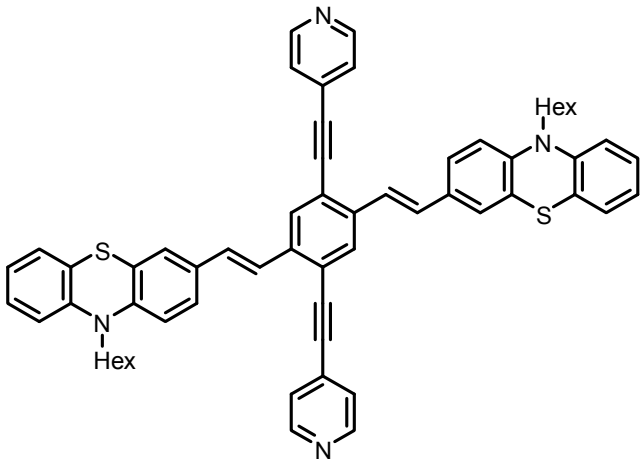
FAB MS (m/z (%)): 1008 (22), 1007 (48), 1006 ($[M+H]^+$, 81), 1005 ($[M]^+$, 100), 1004 (22), 921 (10), 919 (13).

HR-MS ber. für $C_{70}H_{72}N_2S_2$: 1004.5137, gef: 1004.5092.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2985 (m), 2929 (m), 2867 (w), 2858 (w), 1629 (m), 1603 (w), 1575 (w), 1515 (w), 1497 (w), 1466 (s), 1444 (s), 1364 (w), 1335 (w), 1269 (m), 1248 (w), 959 (w), 746 (w), 562 (w).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ε) [nm] = 242 (48000), 280 (37000), 328 (89000), 358 (60000), 433 (60000).

3,3'-(1*E*,1'*E*)-2,2'-(2,5-bis(pyridin-4-ylethinyl)-1,4-phenylen)bis(ethen-2,1-diyl)bis(10-hexyl-10*H*-phenothiazin) 6c



$C_{60}H_{54}N_4S_2$

M = 895.23

Als Alkinkomponente wurde das TIPS-geschützten 4-Ethinylpyridin verwendet und mit einer 1M TBAF-Lösung *in situ* entschützt. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan und Wasser verdünnt und die organische Phase wurde dreimal mit dest. Wasser, dreimal mit gesättigter Kochsalzlösung und einmal mit 5 %iger Ammoniumhydroxidlösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert. Man erhielt das Produkt in Form eines orange-roten Feststoffes. (Smp. = 186-190°C).

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.84-0.93 (m, 6H), 1.25-1.36 (m, 8H), 1.38-1.50 (m, 4H), 1.74-1.86 (m, 4H), 3.85 (t, *J* = 7.1 Hz, 4H), 6.84-6.97 (m, 6H), 7.09-7.21 (m, 6H), 7.29-7.37 (m, 4H), 7.40-7.51 (m, 6H), 7.88 (s, 2H), 8.64 (s, 4H).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.1, 23.0, 26.9, 27.1, 31.8, 47.9, 92.1, 93.2, 115.8, 115.9, 122.0, 122.9, 123.2, 124.3, 125.3, 125.6, 125.7, 126.5, 127.6, 127.7, 129.3, 130.4, 131.2, 131.6, 137.9, 145.0, 145.7, 150.3.

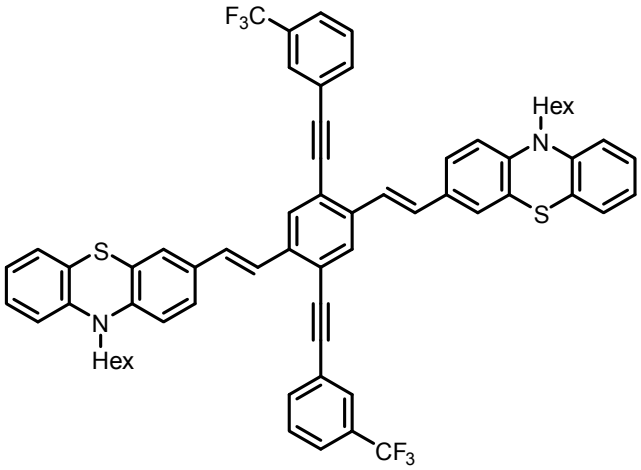
FAB MS (m/z (%)): 897 (28), 896 (54), 895 ($[M+H]^+$, 100), 894 ($[M]^+$, 90), 893 (17), 810 (15).

HR-MS ber. für $C_{60}H_{54}N_4S_2$: 894.3790, gef: 894.3802.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3553 (s), 3548 (s), 3511 (s), 3495 (s), 3456 (s), 3447 (s), 3442 (s), 3436 (s), 3431 (s), 3426 (s), 3420 (s), 3267 (m), 2967 (m), 2957 (w), 2928 (m), 2857 (w), 2207 (w), 1628 (m), 1591 (s), 1575 (w), 1497 (m), 1467 (s), 1443 (w), 1249 (m).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ε) [nm] = 250 (43000), 300 (58000), 326 (78000), 440 (51000).

3,3'-(1*E*,1'*E*)-2,2'-(2,5-bis((3-(trifluormethyl)phenyl)ethinyl)-1,4-phenylen)bis(ethen-2,1-diyl)bis(10-hexyl-10*H*-phenothiazin) 6d



$C_{64}H_{54}F_6N_2S_2$

M = 1029.27

Als Alkinkomponente wurde das TMS-geschütztes 1-Ethinyl-3-(trifluormethyl)benzol verwendet und und *in situ* mit Kaliumhydroxid entschützt. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan verdünnt und dreimal mit dest. Wasser, dreimal mit ges. Kochsalzlösung und einmal mit 5 %iger Ammoniumhydroxidlösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert. Man erhielt das Produkt in Form eines orangefarbenen Feststoffs. (Smp. = 208-210°C).

^{1}H-NMR (500 MHz, THF-d_8): δ 0.86-0.91 (m, 6H), 1.28-1.34 (m, 8H), 1.43-1.51 (m, 4H), 1.81 (td, *J* = 7.5 Hz, *J* = 14.8 Hz, 4H), 3.92 (t, *J* = 7.1 Hz, 4H), 6.89 (dt, *J* = 1.0 Hz, *J* = 7.5 Hz, 2H), 6.94-6.97 (m, 4 H), 7.09 (dd, *J*=1.5 Hz, *J*=7.6 Hz, 2H), 7.11-7.15 (m, 2H), 7.34 (d, *J* = 16.3 Hz, 2H), 7.40 (d, *J* = 1.9 Hz, 2H), 7.42 (dd, *J* = 1.9 Hz, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.59 (d, *J* = 16.3 Hz, 2H), 7.66 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.74 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.89 (d, 2H *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.99 (s, 2 H), 8.02 (s, 2H).

FAB MS (m/z (%)): 1031 (21), 1030 (52), 1029 ([M-H]$^+$, 89), 1028 ([M]$^+$, 100), 1027 (15), 957 (12), 944 (14), 943 (19), 942 (17), 941 (40), 940 (58), 939 (39), 938 (40).

HR-MS ber. für $C_{64}H_{55}F_6N_2S_2$: 1029.3711, gef.: 1029.3722.

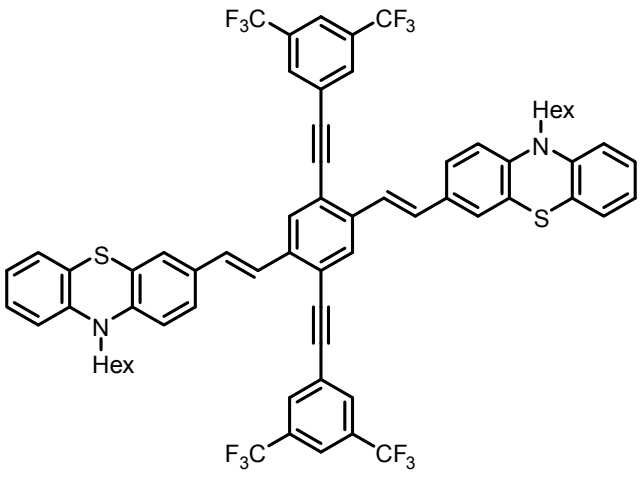
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2958 (w), 2930 (w), 1632 (m),1602 (w), 1575 (w), 1496 (w), 1468 (m), 1443 (w), 1333 (w), 1247 (m), 1168 (m), 1129 (m), 800 (w), 746 (w), 694 (w).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ε) [nm]: 250 (46000), 326 (81000), 340 (68000), 440 (54000).

EA ber. für $C_{64}H_{55}F_6N_2S_2$: C 74.68, H 5.29, N 2.72; gef.: C 74.41, H 5.38, N 2.76.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Podukts konnte kein ^{13}C-NMR Spektrum erhalten werden.

3,3'-(1*E*,1'*E*)-2,2'-(2,5-bis((3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)ethinyl)-1,4-phenylen)-bis(ethen-2,1-diyl)bis(10-hexyl-10*H*-phenothiazin) 6e



$C_{66}H_{52}F_{12}N_2S_2$

M = 1165.27

Als Alkinkomponente wurde das TMS-geschütztes 1-Ethinyl-3,5-bis(trifluormethyl)benzol verwendet und und *in situ* mit Kaliumhydroxid entschützt. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan verdünnt und jeweils zweimal mit ges. Kochsalzlösung und 5 %iger Ammoniumhydroxidlösung gewaschen. Die organische Phase

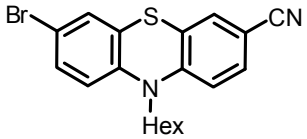
wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Dichlormethan und Toluol umkristallisiert. Man erhielt das Produkt in Form eines gelben Feststoffes. (Smp. = 240-242°C).

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8): δ 0.88-0.96 (m, 6H), 1.30-1.40 (m, 8H), 1.45-1.55 (m, 4H), 1.79-1.89 (m, 4H), 3.95 (t, *J* = 7.0 Hz, 4H), 6.89-7.03 (m, 6H), 7.10-7.20 (m, 4 H), 7.37 (d, *J* = 16.2 Hz, 2H), 7.43-7.49 (m, 4H), 7.62 (d, *J* = 16.3 Hz, 2H), 8.11 (s, 2H), 8.13 (s, 2H), 8.32 (s, 4H).
FAB MS (m/z (%)): 1165 ($[M+H]^+$, 85), 1164 ($[M]^+$, 100), 1163 (15).
HR-MS ber. für $C_{66}H_{52}F_{12}N_2S_2$: 1164.3380, gef: 1164.3342.
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2932 (w), 1630 (m), 1497 (w), 1486 (s), 1445 (w), 1373 (s), 1280 (s), 1248 (w), 1182 (m), 1137 (s), 894 (w), 746 (w), 698 (w), 684 (w).
UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ε) [nm] = 252 (42000), 328 (70000), 414 (40000), 440 (43000).

Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Podukts konnte kein ^{13}C-NMR Spektrum erhalten werden.

5.3 Synthese der hantelförmigen Phenothiazinchromophore

7-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbonitril 14



$C_{19}H_{19}BrN_2S$

M = 387.37

Zu einer Lösung von 1.46 g (4.71 mmol) 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbonitril in ca. 40 ml Eisessig wurden 0.81 g (1.10 eq, 5.18 mmol, 0.26 ml) Brom langsam zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur 16 h lang gerührt. Danach wurden 50 ml gesättigte Natriumsulfitlösung und 50 ml Dichlormethan zugegeben und es wurde weitere 30 min lang gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde auf Celite aufgezogen. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenchromatografie mit *n*-Hexan und dann *n*-Hexan/Aceton 10:1 als Laufmittel. Man erhielt 1.47 g (3.79 mmol, 80 %) des Produkts als gelben Feststoff. (Smp. = 69°C).

^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton-d_6) δ 0.84 (s, 3H), 1.28 (m, 4H), 1.44 (m, 2 H), 1.77 (m, 2H), 3.98 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 7.02 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.15 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.30 (s, 1H), 7.36 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.49 (s, 1H), 7.57 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H).
^{13}C-NMR (125 MHz, Aceton-d_6) δ 15.2 (CH_3), 24.2 (CH_2), 27.9 (CH_2), 28.1 (CH_2), 33.0 (CH_2), 49.2 (CH_2), 107.4 (C_q), 117.1 (C_q), 117.9 (CH), 119.8 (CH), 119.9 (CH), 126.4 (C_q), 127.5 (C_q), 131.2 (CH), 132.0 (CH), 132.4 (CH), 133.9 (CH), 145.0 (C_q), 150.7 (C_q).
EI MS (70 eV, m/z (%)): 388 ([M]$^+$, 100), 301 ([M-C_6H_{13}]$^+$, 50).
UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ε) [nm] = 270 (123700), 328 (17600).
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2913 (w), 2851 (w), 2367 (w), 2345 (w), 2221 (m), 1596 (m), 1496 (w), 1460 (s), 1395 (m), 1357 (m), 1298 (w), 1245 (m), 1198 (w), 1183 (w), 1108 (w), 1050 (w), 887 (w), 799 (w), 752 (w), 725 (w), 651 (w), 586 (w), 545 w).
EA ber. für $C_{19}H_{19}BrN_2S$: C 58.92, H 4.94, N 7.23 gef.: C 58.89, H 4.96, N 7.18.

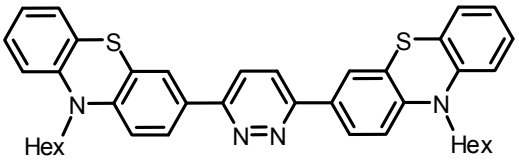
Allgemeine Synthesevorschrift für hantelförmige phenothiazinhaltige Chromophore

In einem Lösungsmittelgemisch aus DME und Wasser (2:1) wurden die entsprechenden Dibromide der Aromaten und Heteroaromaten, der Phenothiazinpinakolboronsäureester **8** und die entsprechende Base vorgelegt und 20 min lang mit Stickstoff entgast. Daraufhin wurde Tetrakis[triphenylphosphan]palladium als Katalysator zugegeben und das Reaktionsgemisch für die angegeben Zeit zum Sieden unter Rückfluss erhitzt. Nachdem auf Raumtemperatur abgekühlt worden war, wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan, dest. Wasser und ges. Natriumsulfitlösung versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung mittels Säulenchromatografie erhielt man das Produkt in Form eines gelben Feststoffes.

Tabelle 5.2: Ansatzgrößen und Reaktionsbedingungen der *Suzuki-Miyaura*-Kupplung.

Nr.	Dibrom-verbindung [mg] (mmol)	Boronsäure-ester 8 [mg] (mmol)	Base [mg] (mmol)	$[Pd(PPh_3)_4]$ [mg] (mmol, mol%)	Volumen LM (t)	Ausbeute [mg] (mmol, %)
1	46.0 (0.19) 3,6-Dibrom-pyridazin	176 (0.43)	K_2CO_3 270 (2.00)	22 (0.02, 10)	12 ml (16 h)	92.0 (0.14 , 75) **9**
2	68 (0.21) 2,7-Dibrom-9*H*-fluoren	190 (0.46)	CsF 319 (2.10)	24 (0.02, 10)	7.5 ml (8 h)	101 (0.14, 67) **10**
3	77 (0.18) 3,9- bzw 3,10-Dibrom-perylen	140 (0.34)	K_2CO_3 263 (1.70)	20 (0.02, 10)	9 ml (7 h)	95 (0.12, 65) **11**
4	67 (0.20) 9,10-Dibrom-anthracen	180 (0.44)	K_2CO_3 274 (2.00)	22 (0.02, 10)	10.5 ml (16 h)	123 (0.17, 85) **12**

3,6-bis(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)-pyridazin 9



$C_{40}H_{42}N_4S_2$

M = 642.92

Die Reinigung erfolgte säulenchromatografisch mit *n*-Hexan/Aceton 10:1 als Laufmittel. (Smp. = 104-105°C).

^{1}H-NMR (500 MHz, THF-d_8) δ 0.87 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H), 1.30-1.33 (m, 8H), 1.45-1.50 (m, 4H), 1.76-1.85 (m, 4H), 3.96 (t, *J* = 7.0 Hz, 4H), 6.89 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 6.97 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.06-7.15 (m, 6H), 7.96 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 7.97 (s, 2H), 8.07 (dd, *J* = 8.5 Hz, *J* = 2.0 Hz, 2H).

^{13}C-NMR (125 MHz, CD_2Cl_2) δ 14.1 (CH_3), 22.9 (CH_2), 26.9 (CH_2), 27.1 (CH_2), 31.8 (CH_2), 47.9 (CH_2), 115.8 (CH), 115.9 (CH), 123.0 (CH), 123.4 (CH), 124.3 (C_q), 125.4 (C_q), 125.5 (CH), 126.1 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 130.5 (C_q), 144.9 (C_q), 147.1 (C_q), 156.3 (C_q).

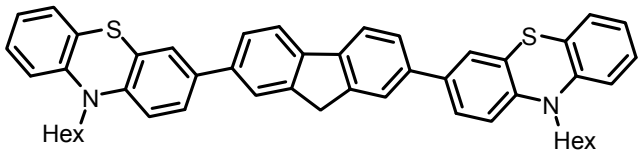
MALDI MS: *m/z* = 642 $[M]^+$.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ε) [nm] = 278 (40500), 299 (34300), 394 (26300).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2926 (w), 2854 (w), 2345 (w), 1500 (w), 1458 (s), 1388 (w), 1334 (w), 1284 (w), 1250 (w), 1105 (w), 808 (w), 747 (w).

EA ber. für $C_{40}H_{42}N_4S_2$: C 74.73, H 6.58, N 8.71, gef.: C 74.78, H 6.82, N 8.56.

2,7-Bis(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)-9*H*-fluoren 10



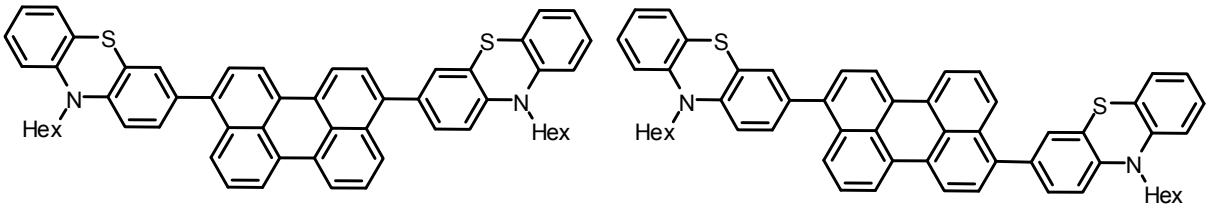
$C_{49}H_{48}N_2S_2$

M = 729.05

Die Reinigung erfolgte säulenchromatografisch mit *n*-Hexan/Aceton 10:1 als Laufmittel. (Smp. = 82-83°C).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 0.86-0.88 (m, 6H), 1.30-1.32 (m, 8H), 1.46-1.49 (m, 4H), 1.78-1.84 (m, 4H), 3.92 (t, *J* = 7.0 Hz, 4H), 3.97 (s, 4H), 6.87 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 6.95 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.01 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.09-7.14 (m, 4H), 7.45 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 7.48 (dd, *J* = 7.5 Hz, *J* = 1.50 Hz, 2H), 7.59 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.78 (s, 2H), 7.82 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H).
^{13}C-NMR (125 MHz, THF-d_8) δ 14.2 (CH_3), 23.4 (CH_2), 27.3 (CH_2), 27.6 (CH_2), 32.3 (CH_2), 37.5 (CH_2), 47.8 (CH_2), 116.2 (CH), 116.3 (CH), 120.7 (CH), 122.9 (CH), 123.5 (CH), 125.4 (C_q), 125.8 (CH), 126.0 (CH), 126.2 (CH), 126.3 (C_q), 127.86 (CH), 127.88 (CH), 136.4 (C_q), 139.3 (C_q), 141.1 (C_q), 145.0 (C_q), 145.3 (C_q), 146.0 (C_q).
MALDI MS *m/z* = 728 [M^+].
UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ε) [nm] = 262 (38700), 329 (40100), 362 (40000).
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2953 (w), 2925 (w), 2855 (w), 2368 (w), 2345 (w), 1638 (w), 1602 (w), 1577 (w), 1467 (s), 1442 (w), 1421 (m), 1362 (w), 1337 (w), 1249 (m), 1105 (w), 749 (m).
EA ber. für $C_{49}H_{48}N_2S_2$: C 80.72, H 6.64, N 3.84, gef.: C 80.51, H 6.86, N 3.71.

3,9 (10)-Bis(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)perylen 11



$C_{56}H_{50}N_2S_2$

M = 815.14

Die Reinigung erfolgte säulenchromatografisch mit *n*-Hexan/Aceton 10:1 als Laufmittel. (Smp. = 199-200°C).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 0.86 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H), 1.32-1.33 (m, 8H), 1.44-1.47 (m, 4H), 1.82-1.88 (m, 4H), 3.91 (t, *J* = 7.0 Hz, 4H), 6.91-6.94 (m, 4H), 7.00 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.14 (dd, *J* = 8.0 Hz, *J* = 1.5 Hz, 2H), 7.18 (td, *J* = 6.8 Hz, *J* = 1.5 Hz, 2H), 7.28 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 7.30 (dd, *J* = 8.5 Hz, *J* = 2.0 Hz, 2H), 7.40 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.44 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.79 (dd, *J* = 8.5 Hz, *J* = 2.0 Hz, 2H), 8.23 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H).

^{13}C-NMR (125 MHz, CD_2Cl_2) δ 14.2 (CH_3), 23.4 (CH_2), 27.4 (CH_2), 27.7 (CH_2), 32.3 (CH_2), 47.9 (CH_2), 116.0 (CH), 116.3 (CH), 120.7 (CH), 120.9 (CH), 121.1 (CH), 121.3 (CH), 123.0 (CH), 125.5 (C_q), 125.8 (C_q), 126.52 (CH), 126.59 (CH), 127.3 (CH), 127.95 (CH), 127.98 (CH), 128.3 (CH), 129.1 (CH), 129.5 (CH), 129.7 (C_q), 131.3 (C_q), 131.4 (C_q), 132.2 (C_q), 132.4 (C_q), 133.7 (C_q), 135.7 (C_q), 139.7 (C_q), 139.8 (C_q), 145.6 (C_q), 146.0 (C_q).

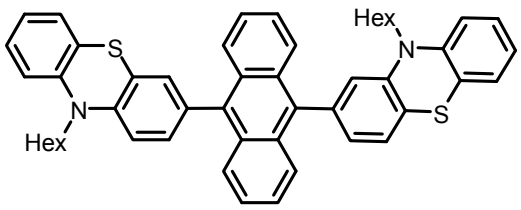
UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ε) [nm9 = 259 (117000), 468 (60300).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2924 (w), 2368 (w), 2345 (w), 1655 (w), 1459 (s), 1389 (m), 1340 (w), 1249 (m), 1103 (w), 810 (w), 746 (w).

MALDI MS *m/z* = 814 $[M]^+$.

EA ber. für $C_{56}H_{50}N_2S_2$: C 82.51, H 6.18, N 3.44, gef.: C 82.41, H 6.33, N 3.26.

9,10-Bis(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)anthracen 12



$C_{50}H_{48}N_2S_2$

M = 741.06

Die Reinigung erfolgte säulenchromatografisch mit *n*-Hexan/Aceton 30:1 als Laufmittel. (Smp. = 217°C).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 0.92 (t, *J* = 7 Hz, 6H), 1.37-1.39 (m, 8H), 1.52-1.54 (m, 4H), 1.90-1.96 (m, 4H), 3.98 (t, *J* = 7.0 Hz, 4H), 6.95-6.99 (m, 4H), 7.11 (dd, *J* = 2.5 Hz, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.16 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.21-7.24 (m, 6H), 7.31-7.33 (m, 4H), 7.73-7.75 (m, 4H).

^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2) δ14.1 (CH_3), 23.0 (CH_2), 27.0 (CH_2), 27.2 (CH_2), 31.9 (CH_2), 47.9 (CH_2), 115.61 (CH), 115.66 (CH), 115.9 (CH), 122.7 (CH), 124.9 (C_q), 125.11 (C_q), 125.15 (C_q), 125.3 (CH), 127.2 (CH), 127.7 (CH), 130.15 (CH), 130.19 (CH), 130.4 (C_q), 130.61 (CH), 130.66 (CH), 133.2 (C_q), 136.5 (C_q), 145.1 (C_q), 145.6 (C_q).

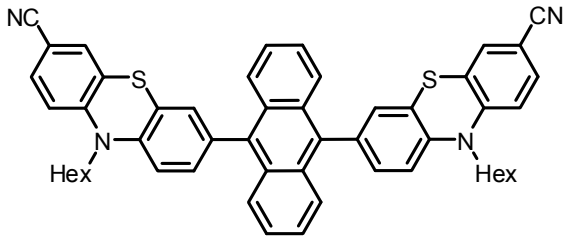
MALDI MS *m/z*= 740 $[M]^+$.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ε) [nm] = 258 (109200), 315 (13000), 359 (10900), 379 (15800), 398 (17000).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2974 (w), 2927 (w), 1637 (w), 1498 (w), 1465 (s), 1387 (w), 1331 w), 1250 (w), 1090 (m), 1050 (s), 881 (w), 813 (w), 771 (w), 749 (w).

EA ber. für $C_{50}H_{48}N_2S_2$: C 81.04, H 6.53, N 3.78, gef: C 80.93, H 6.67, N, 3.59.

7,7'-(Anthracen-9,10-diyl)bis(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbonitril) 16



$C_{52}H_{46}N_4S_2$

M = 791.08

In 3 ml DME und 1.5 ml dest. Wasser wurden 132 mg (0.31 mmol) 9,10-Di-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxoborolan-2-yl)anthracen, 262 mg (2.2 eq, 0.676 mmol) 7-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbonitril und 423 mg (10 eq, 3.07 mmol) Kaliumcarbonat als Base vorgelegt und 20 min lang mit Stickstoff entgast. Daraufhin wurden 35 mg (0.03 mmol, 10 mol%) Tetrakis-[triphenylphosphan]palladium als Katalysator zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h lang zum Sieden unter Rückfluss erhitzt. Nachdem auf Raumtemperatur abgekühlt worden war, wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan, dest. Wasser und ges. Natriumsulfitlösung versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatografisch mit *n*-Hexan/Aceton 20:1 als Laufmittel und man erhielt 0.125 g (0.16 mmol, 52 %) eines gelben Feststoffes. (Smp. = 294°C).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 0.92 (t, *J* = 7 Hz, 6H), 1.37-1.40 (m, 8H), 1.51-1.56 (m, 4H), 1.89-1.95 (m, 4H), 3.99 (t, *J* = 7.75 Hz, 4H), 6.96 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.12-7.14 (m, 2H), 7.18-7.20 (m, 2H), 7.23-7.27 (m, 2H), 7.33-7.37 (m, 6H), 7.48-7.50 (m, 2H), 7.71-7.73 (m, 4H).

^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2) δ 14.1 (CH_3), 22.9 (CH_2), 26.8 (CH_2), 26.9 (CH_2), 31.7 (CH_2), 48.3 (CH_2), 105.5 (C_q), 115.6 (CH), 116.26 (CH), 116.29 (CH), 119.0 (C_q), 123.7 (C_q), 123.8 (C_q), 125.5 (CH), 127.0 (CH), 130.2 (CH), 130.3 (CH), 130.6 (CH), 131.0 (CH), 131.1 (CH), 132.2 (CH), 134.5 (C_q), 136.1 (C_q), 143.4 (C_q), 149.5 (C_q).

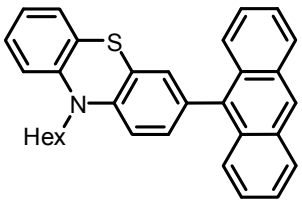
MALDI MS *m/z* = 790 $[M]^+$.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2928 (w), 2223 (m), 1468 (s), 1388 w), 1246 (w), 1198 (w), 769 (w).

UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 259 (115400), 266 (116000), 327 (12600), 341 (13800), 360 (16700), 379 (21400), 398 (21800).

EA ber. für $C_{52}H_{46}N_4S_2$: C 78.95, H 5.86, N 7.08, gef.: C 78.67, H 6.16, N, 7.11.

3-(Anthracen-9-yl)-10-hexyl-10*H*-phenothiazin 17



$C_{31}H_{27}NS$

M = 445.62

In 8 ml DME und 4 ml dest. Wasser wurden 207 mg (0.80 mmol) 9-Bromanthracen, 301 mg (0.73 mmol) 10-Hexyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin und 710 mg (7 eq. 5.14 mmol) Kaliumcarbonat vorgelegt und 20 min lang mit Stickstoff entgast. Daraufhin wurden 42 mg (5 mol%, 0.036 mmol) Tetrakis[triphenylphosphan]palladium als Katalysator zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h lang zum Sieden unter Rückfluss erhitzt. Nachdem auf Raumtemperatur abgekühlt worden war, wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan, dest. Wasser und ges. Natriumsulfitlösung versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatografisch mit *n*-Hexan/Aceton 40:1 als Laufmittel und man erhielt 194 mg (0.44 mmol, 60 %) eines gelben Feststoffes. (Smp. = 87°C).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 0.91 (t, *J* = 6.75 Hz, 3H), 1.34-1.39 (m, 4H), 1.49-1.54 (m, 2H), 1.88-1.94 (m, 2H), 3.97 (t, *J* = 6.75 Hz, 2H), 6.94-6.99 (m, 2H), 7.09 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 7.15-7.24 (m, 4H), 7.34-7.37 (m, 2H), 7.46 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.72 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 8.04 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 8.49 (s, 1H).

^{13}C-NMR (125 MHz, CD_2Cl_2) δ 14.1 (CH_3), 23.0 (CH_2), 27.0 (CH_2), 27.2 (CH_2), 31.8 (CH_2), 47.8 (CH_2), 115.5 (CH), 115.8 (CH), 122.7 (CH), 124.8(C_q), 125.0 (C_q), 125.4 (CH), 125.6 (CH), 126.7 (CH), 127.0 (CH), 127.7 (CH), 128.5 (CH), 130.0 (CH), 130.5 (CH), 130.6 (C_q), 131.7 (C_q), 132.9 (C_q), 136.4 (C_q), 145.1 (C_q), 145.6 (C_q).

MALDI MS *m/z* = 459 $[M]^+$.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2926 (w), 1464 (m), 1358 (m), 1251 (m), 886 (w), 814 (w), 737 (m).

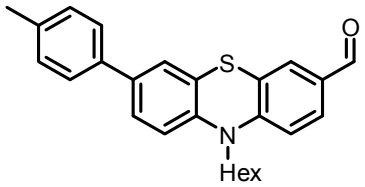
UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 255 (14200), 317 (7000), 332 (7000), 350 (8300), 368 (11100), 388 (11000).

EA ber. für $C_{31}H_{27}NS$: C 83.55; H 6.11; N 3.14, gef.: C 83.62, H 6.36, N 3.05.

5.4 Synthesen der Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore

5.4.3 Synthese der Vorstufen

10-Hexyl-7-*p*-tolyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd 20



$C_{26}H_{27}NOS$

M = 401.56

In einem Schlenkkolben wurden 35 ml DME und 17.5 ml Wasser 20 min lang mit Stickstoff entgast. Unter Schutzgasatmosphäre wurden 0.87 g (6.40 mmol) *p*-Tolylboronsäure, 2.50 g (6.40 mmol) 7-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd und 6.37 g (46.1 mmol, 7.2 eq.) Kaliumcarbonat gelöst und mit 0.20 g (0.17 mmol, 2.7 mol%) $Pd(PPh_3)_4$ versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 20 h lang unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde ges. Natriumsulfitlösung zugegeben und nach 30 min Rühren wurde die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung mittels Säulenchromatografie (*n*-Hexan/Diethylether 4:1) erhielt man 2.24 g (5.58 mmol, 87 %) in Form eines braunen Harzes.

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.88-0.94 (m, 3H), 1.30-1.36 (m, 4H), 1.41-1.48 (m, 2H), 1.76-1.83 (m, 2H), 2.38 (s, 3H), 3.85 (t, *J* = 7.3 Hz, 2 H), 6.88 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 6.90 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.32 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.38 (dd, *J* =2.0 Hz, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.42 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.54 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 7.60 (dd, *J* = 1.6 Hz, *J* = 8.4 Hz, 1H), 9.76 (s, 1H).

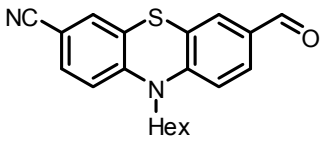
^{13}C-NMR (125.5 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.2 (CH_3), 21.2 (CH_3), 23.0 (CH_2), 26.8 (CH_2), 26.9 (CH_2), 31.7 (CH_2), 48.3 (CH_2), 115.0 (CH), 116.4 (CH), 124.1 (C_q), 124.6 (C_q), 125.6 (CH), 126.1 (CH), 126.5 (2 CH), 128.2 (CH), 129.9 (2 CH), 130.5 (CH), 131.4 (C_q), 136.6 (C_q), 136.8 (C_q), 137.4 (C_q), 142.6 (C_q), 150.6 (C_q), 190.0 (CH).

FAB MS (m/z %): 403 (18), 402 (60) 401 ($[M]^+$, 100), 330 ($[M\text{-}C_5H_{11}]^+$, 12), 317 (12), 316 ($[M\text{-}C_6H_{13}]^+$, 240).

ESI/HR MS: m/z ber. für $C_{26}H_{27}NOSNa$: 424.1706, gef.: 424.1703.

UV/VIS (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 260 (24000), 289 (41000), 395 (9000).
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2925 (m), 2854 (m), 2346 (w), 1686 (s), 1579 (s), 1467 (s), 1244 (m), 1197 (m), 883 (w), 804 (m), 737 (w).

7-Formyl-10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbonitril 24

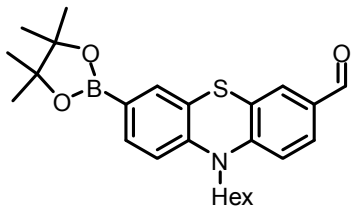


$C_{20}H_{20}N_2OS$
M = 336.45

In einem Schlenkrohr unter Schutzgasatmosphäre wurden im Stickstoffgegenstrom 780 mg (2.0 mmol) 7-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd, 212 mg (2.0 mmol) Natriumcarbonat, 184 mg (0.50 mmol) Kaliumhexacyanoferrat(II), 22.2 mg (0.04 mmol) dppf und 4.5 mg (0.02 mmol) Palladium(II)-acetat in 2 ml *N*-Methyl-2-pyrrolidon gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 17 h lang bei 120°C gerührt. Die tiefbraune Lösung wurde mit gesättigter Natriumsulfitlösung versetzt und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und auf Celite aufgezogen. Anschließend folgte die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 10:1). Es wurden 365 mg (1.09 mmol, 54 %) eines gelben Feststoffes erhalten. (Smp. = 118°C).

^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton-d_6): δ 0.85 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.24-1.35 (m, 4H), 1.47 (quint, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.82 (quint, *J* = 7.4 Hz, 2H), 4.08 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 7.22 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.25 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.51 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 7.60 (dd, *J* = 2.0 Hz, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.62 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz), 7.77 (dd, 1H, *J* = 1.9 Hz, *J* = 8.5 Hz), 9.86 (s, 1H).
^{13}C-NMR (125 MHz, Aceton-d_6): δ 14.3 (CH_3), 23.3 (CH_2), 27.0 (CH_2), 27.3 (CH_2), 32.1 (CH_2), 48.7 (CH_2), 107.4 (C_q), 117.4 (CH), 117.6 (CH), 118.9 (C_q), 124.6 (C_q), 125.7 (C_q), 128.8 (CH), 131.1 (CH), 131.2 (CH), 133.1 (CH), 133.4 (C_q), 148.8 (C_q), 149.9 (C_q), 190.6 (CH).
EI MS: m/z (%) = 336 ([M]$^+$, 11), 265 ([M-C_5H_{11}]$^+$, 20), 251 ([M-C_6H_{13}]$^+$, 16), 223 (9), 57 (6), 43 (100).
UV/VIS (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 257 (14000), 282 (45000), 389 (7500).
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2980 (m), 2916 (m), 2806 (m), 2221 (m), 1684 (s), 1467 (s), 1249 (m), 1199 (m), 925 (w), 834 (w), 806 (w), 711 (w), 639 (w), 592 (w).
EA ber. für $C_{20}H_{20}N_2OS$: C 71.40, H 5.99, N 8.33, gef.: C 71.27, H 6.13, N 8.19.

10-Hexyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd 25[93]



$C_{25}H_{32}BNO_3S$

M = 437.40

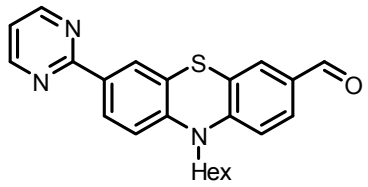
In einen ausgeheizten und unter Stickstoffatmosphäre stehenden Reaktionskolben wurden 10 ml DMF 15 min mit Stickstoff entgast und 0.78 g (2.00 mmol) 7-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd, 0.609 g (2.4 mmol) Bis(pinacolato)diboran, 13.2 mg (0.03 mol%) $Pd(OAc)_2$ und 0.6 g (6 mmol) Kaliumacetat zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 19 h lang bei 70°C gerührt. Nachdem auf Raumtemperatur abgekühlt worden war, wurde die Lösung in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser/ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan gewaschen, die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet und auf Celite aufgezogen. Die Reinigung erfolgte säulenchromatografisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 50:1). Man erhielt 747 mg (1.71 mmol, 86 %) des Produkts als gelbes Öl.

^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton-d_6): δ 0.84 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 1.24-1.37 (m, 16H), 1.40-1.53 (m, 2H), 1.73 (m, 2H), 4.02 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 7.07 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.15 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.44 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 7.54 - 7.61 (m, 2H), 7.71 (dd, *J* = 8.4 Hz, *J* = 1.9 Hz, 1H), 9.83 (s, 1H).

^{13}C-NMR (125.5 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.3 (CH_3), 23.3 (CH_2), 25.2 (4xCH_3), 27.0 (CH_2), 27.4 (CH_2), 32.1 (CH_2), 48.4 (CH_2), 84.6 (2 C_q), 116.6 (CH), 116.8 (CH), 123.6 (C_q), 125.6 (C_q), 128.7 (CH), 130.8 (CH), 132.7 (2 C_q), 134.3 (CH), 135.4 (CH), 147.2 (C_q), 151.0 (C_q), 190.6 (CH).

MALDI MS: m/z = 437 ($[M]^+$).

10-Hexyl-7-(pyrimidin-2-yl)-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd 26



$C_{23}H_{23}N_3OS$

M = 389.51

240 mg (0.55 mmol) Formylphenothiazinboronsäurepinakolester **25** wurden in 6 ml eines Gemisches aus DME/H_2O (2:1) gelöst und 20 min entgast. Nach Zugabe von 99.2 mg (0.61 mmol) 2-Brompyrimidin, 547 mg (3.96 mmol, 7.20 eq.) Kaliumcarbonat und 21 mg (0.017 mmol, 3 mol%) $Pd(PPh_3)_4$, wurde 17 h lang bei 100°C gerührt. Nachdem auf Raumtemperatur abgekühlt worden war, wurde das Reaktionsgemisch mit Diethylether verdünnt, mit Wasser und ges. Kochsalzlösung gewaschen und die wässrigen Phasen mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte mittels Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Aceton 8:1) und man erhielt 187 mg (48.1 mmol, 87 %) eines gelben Öls, das im Kühlschrank fest wurde. (Smp. = 110°C).

^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton-d_6): δ 0.86 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.26-1.38 (m, 4H), 1.46-1.55 (m, 2H), 1.86 (quint, *J* = 7.4 Hz, 2H), 4.10 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.20-7.23 (m, 2H), 7.33 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H), 7.64 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 7.75 (dd, *J* = 8.5 Hz, *J* = 1.9 Hz, 1H), 8.22 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 8.33 (dd, *J* = 8.6 Hz, *J* = 2.0 Hz, 1H), 8.82 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H), 9.85 (s, 1H).
^{13}C-NMR (125.5 MHz, Aceton-d_6): δ 14.3 (CH_3), 23.3 (CH_2), 27.1 (CH_2), 27.4 (CH_2), 32.2 (CH_2), 48.6 (CH_2), 84.7 (2 C_q), 116.7 (CH), 117.2 (CH), 120.2 (CH), 124.4 (C_q), 125.2 (C_q), 127.5 (CH), 128.7 (CH), 130.9 (CH), 132.8 (C_q), 134.1 (C_q), 146.8 (C_q), 150.7 (C_q), 158.4 (2 CH), 163.9 (C_q), 190.6 (CH).
EI MS: m/z (%) = 391 (12), 390 (44), 389 ([M]$^+$, 100), 319 (11), 318 ([M-$C_5H_{11}^+$], 48), 306 (12), 305 (39), 304 ([M-C_6H_{13}]$^+$, 98), 286 (21), 276 (15).
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2953 (w), 1687 (m), 1605 (w), 1567 (m), 1478 (m), 1418 (s), 1398 (m), 1287 (w), 1247 (w), 1205 (w), 1157 (w), 796 (w), 743 (w).
UV/VIS (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] =255 (20600), 264 (21000), 292 (53700), 401 (12300).
EA ber. für $C_{23}H_{23}N_3OS$: C 70.92, H 5.95, N 10.79, gef.: C 71.12, H 5.99, N 10.77.

5.4.4 Synthese der Phenothiazin-Merocyanin- und der Anilin-Merocyanin-Chromophore

Synthese der Merocyanine 28, 29, 32, 33, und 34 mittels *Knoevenagel*-Kondensation (Allgemeine Synthesevorschrift 1):

Eine Lösung aus 1.0 eq. des Aldehyds und 1.1 eq. des *N*-Methylrhodanins oder Indan-1,3-dions in einem Lösungsmittelgemisch aus Ethanol und Toluol (1:1) wurde mit 1 - 5 eq. Piperidin als Base versetzt (Tabelle 5.3 - Tabelle 5.7). Es trat sofort ein Farbumschlag von gelb nach rot ein. Nachdem das Reaktionsgemisch für die angegebene Zeit zum Rückfluss erhitzt worden war, wurden die Merocyanine **28**, **29**, **32**, **33**, und **34** nach der Reinigung als orangefarbene bis tiefrote Feststoffe erhalten.

Synthese der Merocyanine 28 und 29 mittels *Knoevenagel*-Kondensation (Allgemeine Synthesevorschrift 2):

Eine Lösung aus 1.0 eq. des Aldehyds und 1.1 eq. des *N*-Methylrhodanins oder Indan-1,3-dions in einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol und Toluol (2:1) wurde mit 5 eq. Piperidin als Base versetzt (Tabelle 5.3, Tabelle 5.4). Es trat sofort ein Farbumschlag von gelb nach rot ein. Nachdem die Umsetzung bei Raumtemperatur bzw. nach Erhitzen zum Rückfluss durchgeführt worden war, wurde das Rohprodukt durch Umkristallisation oder durch Säulenchromatografie gereinigt. Die Merocyanine **28** und **29** wurden als orangefarbene bis tiefrote Feststoffe erhalten.

Synthese der Merocyanine 30 mittels *Knoevenagel*-Kondensation (Allgemeine Synthesevorschrift 3):

Eine Lösung aus 1.0 eq. des Aldehyds und 1.1 eq. der 1,3-Dimethylbarbitursäure wurde in einem Lösungsmittelgemisch aus Ethanol und Toluol (2:1) mit 0.1 ml Wasser versetzt (Tabelle 5.5). Nachdem das Reaktionsgemisch 30 min lang zum Rückfluss erhitzt worden war, wurden die Merocyanine **30** nach der Reinigung durch Umkristallisation oder durch Säulenchromatografie als dunkelrote Feststoffe erhalten.

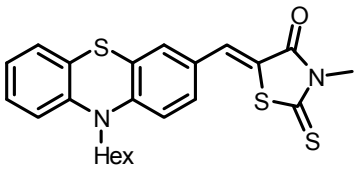
Synthese der Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore 28a - g

Tabelle 5.3: Ansatzgrößen und Reaktionsbedingungen *Knoevenagel*-Kondensation zur Synthese der Merocyanine **28**.

Nr.	Aldehyd [mg] (mmol)	*N*-Methylrhodanin [mg] (mmol)	LM (T, t)	Ausbeute [mg] (mmol, %)
1[b]	156 (0.50) **3**	74 (0.5)	5 ml (RT, 1 h)	194 (0.44, 88) **28a**
2[b]	390 (1.00) **18**	161 (1.10)	15 ml (Δ, 0.5 h)	346 (0.67, 67) **28b**
3[a]	253 (0.63) **20**	102 (0.69)	5 ml (Δ, 0.5 h)	318 (0.60, 95) **28c**
4[a]	218 (0.50) **22**	81.0 (0.55)	3 ml (Δ, 1 h)	261 (0.46, 92) **28d**
5[c]	156 (0.46) **23**	84 (0.55)	5 ml (RT, 1 h)	187 (0.38, 87) **28e**
6[a]	168 (0.50) **24**	140 (0.95)	1 ml (Δ, 1 h)	171 (0.37, 74) **28f**
7[a]	140 (0.36) **26**	60 (0.40)	2 ml (Δ, 1 h)	181 (0.35, 97) **28g**

[a] Synthese nach ASV1, [b] Synthese nach ASV2, [c] MeOH/Toluol (1:1).

(*Z*)-5-((10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen)-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on 28a



$C_{23}H_{24}N_2OS_3$

M = 440.67

Das Produkt kristallisierte aus der Reaktionsmischung aus und man erhielt es in Form roter Kristalle. (Smp. = 159°C).

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.84-0.90 (m, 3H), 1.26-1.34 (m, 4H), 1.36-1.48 (m, 2H), 1.72-1.84 (m, 2H), 3.46 (s, 3H), 3.84 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 6.85-6.90 (m, 2H), 6.90-6.97 (m, 1H), 7.06-7.19 (m, 3H), 7.28 (dd, *J* = 8.6 Hz, *J* = 2.2 Hz, 1H), 7.55 (s, 1H).

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.0 (CH_3), 22.9 (CH_2), 26.8 (CH_2), 26.9 (CH_2), 31.4 (CH_3), 31.7 (CH_2), 48.1 (CH_2), 115.7 (CH), 116.1 (CH), 120.3 (C_q), 123.6 (CH), 125.5 (C_q) 127.6 (CH), 127.9 (CH), 129.3 (CH), 131.1 (CH), 132.4 (CH), 143.9 (C_q) 147.8 (C_q) 167.9 (C_q) 193.9 (C_q).

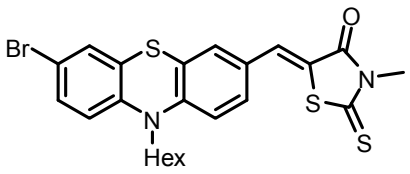
EI MS (70 eV, m/z (%)): 442 (18), 441 (28), 440 ($[M]^+$, 100) 369 ($[M-C_5H_{11}]^+$, 23), 355 ($[M-C_6H_{13}]^+$, 30), 254 (42).

UV/VIS (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 252 (28000), 304 (25000), 366 (25000), 474 (34000).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2956 (w), 2925 (w), 2857 (w), 1710 (m), 1634 (w), 1589 (m), 1569 (m), 1495 (w), 1468 (s), 1443 (w), 1425 (w), 1405 (w), 1370 (m), 1354 (w), 1354 (w), 1292 (s), 1253 (m), 1224 (m), 1127 (m), 1107 (m), 749 (w), 738 (w).

EA ber. für $C_{23}H_{24}N_2OS_3$: C 62.69, H 5.49, N 6.36, gef.: C 62.56, H 5.50, N 6.35.

(*Z*)-5-((7-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen)-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on 28b



$C_{23}H_{23}N_2OS_3Br$

M = 519.54

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde über eine kurze Kieselgelfritte abfiltriert. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt worden war, wurde der Rückstand aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert. Man erhielt das Produkt in Form eines roten Feststoffes. (Smp. = 194°C).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.85-0.90 (m, 3H), 1.28-1.33 (m, 4H), 1.39-1.46 (m, 2H), 1.73-1.81 (m, 2H), 3.48 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 6.75 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 6.91 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.20-7.24 (m, 2H), 7.27 (dd, *J* = 2.2 Hz, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.33 (dd, *J* = 2.1 Hz, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.59 (s, 1H).

^{13}C-NMR (125.5 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.1 (CH_3), 22.9 (CH_2), 26.8 (CH_2), 26.9 (CH_2), 31.5 (CH_3), 31.7 (CH_2), 48.3 (CH_2), 115.6 (C_q), 116.0 (CH), 117.4 (CH), 120.9 (C_q), 124.9 (C_q), 126.1 (C_q), 128.1 (C_q), 129.4 (CH), 129.9 (CH), 130.6 (CH), 131.3 (CH), 132.2 (CH), 143.3 (C_q), 147.4 (C_q),, 168.0 (C_q), 193.7 (C_q).

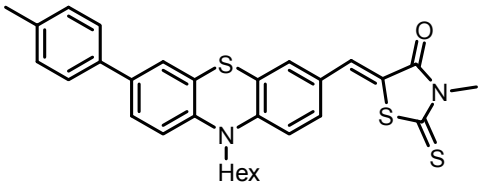
EI MS (70 eV, m/z (%)): 522 (14), 521 (26), 520 ([M-^{81}Br]$^+$, 100), 519 (24), 518 ([M-^{79}Br]$^+$, 86), 449 (22), 447 ([M-C_5H_{11}]$^+$, 19), 435 (40), 433 ([M-C_6H_{13}]$^+$, 38), 335 (14), 334 (67), 333 (16), 332 (62), 267 (10), 253 (15).

UV/VIS (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 299 (16000), 361 (16000), 467 (21000).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2967 (w), 2927 (w), 2859 (w), 1709 (m), 1586 (s), 1562 (m), 1461 (s), 1405 (m), 1354 (m), 1290 (s), 1246 (m), 1128 (m), 1103 (m), 800 (w).

EA ber. für $C_{23}H_{23}N_2OS_3Br$: C 53.17, H 4.46, N 5.39, gef.: C: 53.05, H: 4.42, N: 5.26.

(*Z*)-5-((10-Hexyl-7-*p*-tolyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen)-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on 28c



$C_{30}H_{30}N_2OS_3$

M = 530.77

Die Rohmischung wurde aus *n*-Hexan/Dichlormethan umkristallisiert und anschließend auf Celite aufgezogen und an Kieselgel gereinigt (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 15:1). Man erhielt das Produkt in Form eines dunkelroten Feststoffes. (Smp. = 206°C).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.85-0.94 (m, 3H), 1.27-1.38 (m, 4H), 1.41-1.51 (m, 2H), 1.82 (quint., *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.39 (s, 3H), 3.49 (s, 3H), 3.87-3.91 (m, 2H), 6.91 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 6.94 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.21-7.26 (m, 3H), 7.30-7.34 (m, 2H), 7.39 (dd, *J* = 2.2 Hz, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.44 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.59 (s, 1H).

^{13}C-NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.1 (CH_3), 21.1 (CH_3), 23.0 (CH_2), 26.8 (CH_2), 27.0 (CH_2), 31.4 (CH_3), 31.8 (CH_2), 48.3 (CH_2), 115.0 (CH), 116.3 (CH), 120.4 (C_q), 123.9 (C_q), 125.1 (C_q), 125.7 (CH), 126.2 (CH), 126.5 (2 CH), 127.7 (C_q), 129.4 (CH), 129.9 (2 CH), 131.3 (CH), 132.5 (CH), 136.6 (C_q), 136.9 (C_q), 137.5 (C_q), 142.8 (C_q), 147.6 (C_q), 168.0 (C_q), 193.8 (C_q).

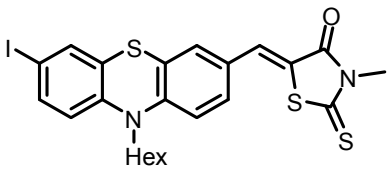
EI MS: m/z (%) = 532 (19), 531 (36), 530 ($[M]^+$, 100), 459 ($[M-C_5H_{11}]^+$, 20), 446 (18), 445 ($[M-C_6H_{13}]^+$, 55), 345, (21), 344 (80), 326 (10), 58 (10), 44 (21), 43 (14).

UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 269 (27000), 302 (25000), 360 (19000), 481 (22000).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2956 (w), 1706 (s), 1595 (w), 1577 (m), 1470 (s), 1405 (m), 1290 (s), 1249 (m), 1128 (w), 1108 (w), 1050 (w), 9891 (w), 932 (w), 886 (w), 803 (w).

EA ber. für $C_{30}H_{30}N_2OS_3$: 67.89, H 5.70, N 5.28, gef.: C 67.65, H 5.70, N 5.23.

(*Z*)-5-((10-Hexyl-7-iod-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen)-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on 28d



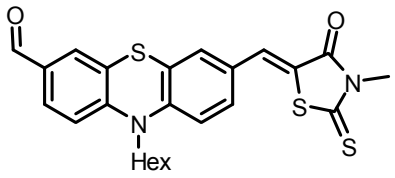
$C_{23}H_{23}IN_2OS_3$

M = 566.54

Die Rohmischung wurde auf Celite aufgezogen und an Kieselgel gereinigt (*n*-Hexan/Aceton 10:1). Man erhielt das Produkt in Form eines dunkelroten Feststoffes. (Smp. = 190 °C).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.82-0.94 (m, 3H), 1.24-1.37 (m, 4H), 1.38-1.47 (m, 2H), 1.77 (quint., *J* = 7.5 Hz, 2H), 3.47 (s, 3H), 3.83 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 6.62 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 6.90 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.20 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 7.31 (dd, *J* = 2.2 Hz, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.39 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.44 (dd, *J* = 2.0 Hz, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.58 (s, 1H).
^{13}C-NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.1 (CH_3), 22.9 (CH_2), 26.8 (CH_2), 26.9 (CH_2), 31.4 (CH_3), 31.7 (CH_2), 48.2 (CH_2), 116.0 (CH), 117.8 (CH), 120.9 (C_q), 125.0 (C_q), 126.2 (C_q), 128.1 (C_q), 129.4 (CH), 131.2 (CH), 132.2 (CH), 135.6 (CH), 136.6 (CH), 144.0 (C_q), 147.4 (C_q), 168.2 (C_q), 193.7 (C_q).
MALDI MS: m/z (%) = 569 (10), 568 (30), 567 (48), 566 ([M]$^+$, 100).
UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 257 (26000), 299 (21000), 362 (20000), 467 (25000).
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2954 (w), 2926 (w), 1709 (s), 1585 (s), 1560 (w), 1497 (w), 1461 (s), 1292 (s), 1245 (m), 1129 (m), 1108 (m), 988 (w), 931 (w), 797 (w).
EA ber. für $C_{23}H_{23}IN_2OS_3$: C 48.76, H 4.09, N 4.94, gef.: C 49.00, H 4.26, N 4.86.

(*Z*)-10-Hexyl-7-((3-methyl-4-oxo-2-thioxothiazolidin-5-yliden)methyl)-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd 28e



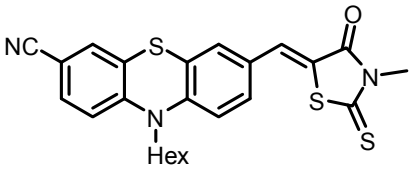
$C_{24}H_{24}N_2O_2S_3$

M = 468.65

Das Produkt kristallisierte aus der Reaktionsmischung aus und wurde mehrmals mit wenig kaltem Methanol gewaschen. Man erhielt das Produkt in Form eines dunkelroten Feststoffes. (Smp. = 196°C).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.83-0.93 (m, 3H), 1.27-1.37 (m, 4H), 1.39-1.50 (m, 2H), 1.78-1.85 (m, 2H), 3.48 (s, 3H), 3.91 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 6.95 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 6.97 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.21 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 7.33 (dd, *J* = 2.1 Hz, ^3J = 8.7 Hz, 1H), 7.56 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H) 7.58 (s, 1H), 7.65 (dd, *J* = 1.9 Hz, *J* = 8.5 Hz, 1H), 9.79 (s, 1H).
^{13}C-NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.1 (CH_3), 22.9 (CH_2), 26.7 (CH_2), 26.9 (CH_2), 31.5 (CH_3), 31.7 (CH_2), 48.8 (CH_2), 115.8 (CH), 116.5 (CH), 121.6 (C_q), 124.3 (C_q), 125.0 (C_q), 128.3 (CH), 128.9 (C_q), 129.4 (CH), 130.6 (CH), 131.2 (CH), 131.9 (CH), 132.2 (C_q), 146.0 (C_q), 149.3 (C_q.), 168.0 (C_q), 190.0 (CH), 193.7 (C_q).
EI MS: m/z (%) = 470 (11), 469 (17), 468 ($[M]^+$, 52), 397 ($[M\text{-}C_5H_{11}]^+$, 17), 383 ($[M\text{-}C_6H_{13}]^+$, 27), 296 (11), 284 (11), 283 (23), 282 (110), 264 (17), 254 (13), 43 (14), 28 (42).
UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 300 (83000), 365 (60000), 466 (71000).
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2929 (w), 2855 (w), 1708 (s), 1687 (s), 1593 (m), 1572 (s), 1544 (w), 1473 (s), 1424 (m), 1402 (s), 1356 (m), 1289 (s), 1251 (s), 1223 (m), 1197 (m), 1128 (s), 1102 (s), 991 (w), 960 (w), 916 (w), 810 (w), 735 (w).
EA ber. für $C_{24}H_{24}N_2O_2S_3$: C 61.51, H 5.16, N 5.98, gef.: C 61.58, H 5.00, N 6.02.

(*Z*)-10-Hexyl-7-((3-methyl-4-oxo-2-thioxothiazolidin-5-yliden)methyl)-10*H*-phenothiazin-3-carbonitril 28f



$C_{24}H_{23}N_3OS_3$

M = 465.65

Die Rohmischung wurde auf Celite aufgezogen und an Kieselgel gereinigt (*n*-Hexan/Aceton 15:1) und anschließend aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert. Man erhielt das Produkt in Form eines roten Feststoffes. (Smp. = 225°C).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H), 1.28-1.34 (m, 4H), 1.39-1.48 (m, 2H), 1.74-1.83 (m, 2H), 3.49 (s, 3H), 3.86-3.92 (m, 2H), 6.90 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 6.96 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.22 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 7.32-7.37 (m, 2H), 7.45 (dd, *J* = 1.9 Hz, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.59 (s, 1H).

^{13}C-NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.1 (CH_3), 22.9 (CH_2), 26.7 (CH_2), 26.8 (CH_2), 31.5 (CH_3), 31.7 (CH_2), 48.5 (CH_2), 106.6 (C_q), 115.0 (CH), 116.6 (CH), 118.7 (C_q), 121.8 (C_q), 124.6 (C_q), 124.9 (C_q), 129.1 (C_q), 129.5 (CH), 130.7 (CH), 131.3 (CH), 131.8 (CH), 132.4 (CH), 146.1 (C_q), 148.1 (C_q), 168.0 (C_q), 193.7 (C_q).

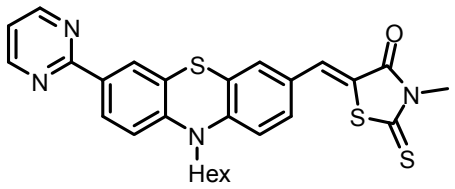
EI MS: m/z (%) = 467 (16), 466 ($[M]^+$, 30), 465 ($[M]^+$, 100), 394 ($[M-C_5H_{11}]^+$, 24), 381 (12), 380 ($[M-C_6H_{13}]^+$, 26), 364 (13), 293 (12), 280 (19), 279 (63), 261 (12), 247 (10), 43 (22).

UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 294 (25000), 362 (17000), 458 (21000).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2923 (w), 2854 (w), 2221 (m), 1704 (s), 1595 (w), 1575 (m), 1472 (s), 1400 (m), 1290 (s), 1253 (m), 1127 (m), 1108 (m), 915 (w), 801 (w).

EA ber. für $C_{24}H_{23}N_3OS_3$: C 61.90, H 4.98, N 9.02, gef.: C 61.70, H 4.99, N 8.98.

(*Z*)-5-((10-Hexyl-7-(pyrimidin-2-yl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen)-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on 28g



$C_{27}H_{26}N_4OS_3$
M = 518.72

Nachdem auf Raumtemperatur abgekühlt worden war, wurde mit Dichlormethan verdünnt und auf Celite aufgezogen. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenchromatografie (*n*-Hexan/Dichlormethan 1:1 → Dichlormethan) und man erhielt das Produkt in Form eines roten Feststoffes. (Smp. = 209°C).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.86-0.92 (m, 3H), 1.31-1.36 (m, 4H), 1.44-1.50 (m, 2H), 1.84 (quint, *J* = 7.5 Hz, 2H), 3.49 (s, 3H), 3.90-3.95 (m, 2H), 6.93 - 7.00 (m, 2H), 7.15 (t, *J* = 4.8 Hz, 1H), 7.24 (d, *J* = 8.6 Hz, *J* = 2.2, 1H), 7.60 (s, 1H), 8.20 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 8.25 (dd, *J* = 8.6 Hz, *J* = 2.0 Hz, 1H), 8.74 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H).
^{13}C-NMR (125.5 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.1 (CH_3), 23.0 (CH_2), 26.8 (CH_2), 26.9 (CH_2), 31.5 (CH_3), 31.7 (CH_2), 48.5 (CH_2), 115.88 (CH), 115.92 (CH), 119.2 (CH), 120.7 (C_q), 123.6 (C_q), 125.3 (C_q), 127.2 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (C_q), 129.4 (CH), 131.2 (CH), 132.3 (CH), 133.2 (C_q), 146.0 (C_q), 147.0 (C_q), 157.5 (2 CH), 163.7 (C_q), 168.1 (C_q), 193.8 (C_q).
MALDI MS: = 521, 520, 519 , 518 ($[M]^+$), 517.
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2930 (w), 1707 (m), 1567 (s), 1509 (w), 1479 (m), 1420 (s), 1397 (s), 1363 (w), 1296 (m), 1247 (w), 1111 (w), 795 (w).
UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 279 (35100), 306 (38700), 361 (32200), 479 (34900).
EA ber. für $C_{27}H_{26}N_4OS_3$: C 62.52, H 5.05, N 10.80, gef.: C 62.44, H 5.09, N 10.87.

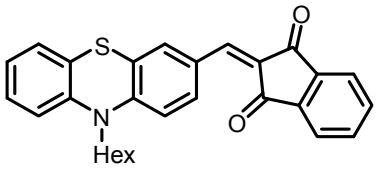
Synthese der Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore 29a - f

Tabelle 5.4: Ansatzgrößen und Reaktionsbedingungen *Knoevenagel*-Kondensation zur Synthese der Merocyanine **29**.

Nr.	Aldehyd [mg] (mmol)	1,3-Indandion [mg] (mmol)	LM (T, t)	Merocyanin [mg] (Ausbeute, %)
1[b]	312 (1.00) **3**	146 (1.00)	10 ml (RT, 1 h)	331 (0.75, 75) **29a**
2[b]	390 (1.00) **18**	161 (1.10)	10 ml (RT, 1 h)	302 (0.58, 58) **29b**
3[a]	241 (0.60) **20**	96.5 (0.66)	6 ml, (Δ, 0.5 h)	157 (0.30, 50) **29c**
4[a]	175 (0.40) **22**	93.0 (0.64)	2 ml, (Δ, 1 h)	117 (0.21, 53) **29d**
5[c]	170 (0.50) **23**	73.0 (0.50)	5 ml, (Δ, 0.5 h)[c]	128 (55) **29e**
6[a]	202 (0.60) **24**	140 (0.96	2 ml, (Δ, 1 h)	152 (0.33, 54) **29f**

[a] Synthese nach ASV1, [b] Synthese nach ASV2, [c]Reaktion in Toluol mit 175 mg (0.55 mmol, 1.1 eq.) ®T3P (2-Propanphosphonsäureanhydrid, 50 w% in DCE, 0.2 ml).

2-((10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen)-2*H*-indan-1,3-dion 29a



$C_{28}H_{25}NO_2S$

M = 439.58

Nach Reinigung des Produkts mittels Säulenchromatografie an Kieselgel (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 4:1) erhielt man das Produkt in Form dunkelroter Kristalle. (Smp. = 145°C).

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.84-0.90 (m, 3H), 1.28-1.36 (m, 4H), 1.46-1.56 (m, 2H), 1.80-1.92 (m, 2H), 4.07 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 7.02 (m, 1H), 7.09-7.27 (m, 4H), 7.68 (s, 1H), 7.89-8.00 (m, 3H), 8.35 (dd, *J* = 8.8 Hz, *J* = 2.0 Hz, 1H), 8.63 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H).

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.1 (CH_3), 23.0 (CH_2), 26.9 (CH_2), 27.1 (CH_2), 31.8 (CH_2), 48.4 (CH_2), 115.0 (CH), 116.3 (CH), 123.1 (CH), 123.2 (CH), 123.8 (C_q), 124.0 (CH), 126.9

(C_q), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (C_q), 133.1 (CH), 135.2 (CH), 135.3 (CH), 135.9 (CH), 140.4 (C_q), 142.8 (C_q), 143.4 (C_q), 145.4 (CH), 150.1 (C_q), 189.7 (C_q), 190.7 (C_q).

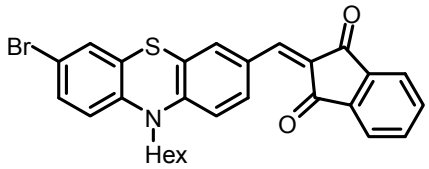
EI MS (70 eV, m/z (%)): 440 ([M+H]$^+$, 23), 439 ([M$^+$], 84), 369 (11), 368 ([M-C_5H_{11}]$^+$, 45), 355 (25), 354 (([M-C_6H_{13}]$^+$, 100), 336 (14), 43 (13), 28 (41).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3060 (w), 2954 (m), 2926 (m), 2853 (m), 1679 (s), 1609 (m), 1584 (s), 1562 (s), 1496 (m), 1466 (s), 1442 (m), 1414 (s), 1351 (s), 1288 (m), 1251 (m), 1205 (s), 1176 (m), 1156 (m), 1090 (m), 998 (m), 737 (s).

UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm] (ε) = 254 (31000), 268 (20000).

EA ber. für $C_{28}H_{25}NO_2S$: C 76.51, H 5.73, N 3.19, S 7.29, gef: C 76.26, H 6.03, N 3.08, S 7.17.

2-((7-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen)-2*H*-indan-1,3-dion 29b



$C_{28}H_{24}NO_2SBr$

M = 518.48

Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen. Man erhält das Produkt in Form eines dunkelroten Feststoffes. (Smp. = 148°C).

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.85-0.92 (m, 3H), 1.28-1.37 (m, 4H), 1.38-1.50 (m, 2H), 1.73-1.86 (m, 2H), 3.46 (s, 3H), 3.83-3.89 (m, 3H), 6.75 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 6.91(d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.24 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 7.26 (dd, *J* = 8.6 Hz, *J* = 2.3 Hz, 1H) 7.66 (s, 1H), 7.75-7.82 (m, 2H), 7.90-7.99 (m, 2H), 8.26 (dd, *J* = 8.7 Hz, *J* = 2.1 Hz, 1 H), 8.34 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H).

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.1 (CH_3), 23.0 (CH_2), 26.8 (CH_2), 27.0 (CH_2), 31.8 (CH_2), 48.6 (CH_2), 115.3 (CH), 116.0 (CH), 117.5 (CH), 123.2 (CH), 123.3 (CH), 123.4 (C_q), 126.3 (C_q), 127.3 (C_q), 128.4 (C_q), 130.0 (CH), 130.5 (CH), 133.1 (CH), 135.3 (CH), 135.5 (CH), 136.0 (CH), 140.4 (C_q), 142.76 (C_q), 142.83 (C_q), 145.2 (CH), 149.6 (C_q), 189.7 (C_q), 190.6 (C_q).

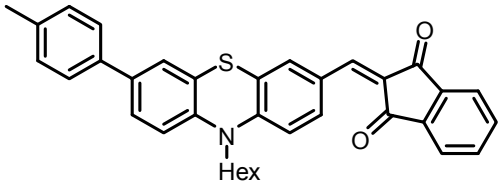
EI MS (70 eV, m/z (%)): 520 (23), 519 ([M-^{81}Br]$^+$, 79), 518 (16), 517 ([M-^{79}Br]$^+$, 76), 448 (23), 446 (28), 435 (97), 434 (30), 433 (100), 432 (21), 367 (17), 353 (13), 352 (13), 296 (28), 264 (15), 220 (12), 104 (20), 76 (21), 43 (57), 41 (25), 32 (11), 29 (17), 28 (83).

UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 256 (35000), 334 (17000), 499 (21000).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2967 (w), 2927 (w), 2859 (w), 1719 (w), 1677 (s), 1578 (s), 1558 (s), 1492 (m), 1461 (s), 1415 (m), 1393 (m), 1350 (m), 1251 (w), 1203 (s), 1154 (m), 1087 (w), 1020 (w), 998 (w), 734 (w).

EA ber. für $C_{28}H_{24}NO_2SBr$: C 64.86, H 4.67, N 2.70, gef.: C 64.76, H 4.69, N 2.60.

2-((10-Hexyl-7-*p*-tolyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen)-1*H*-inden-1,3(2*H*)-dion 29c



$C_{35}H_{31}NO_2S$

M = 529.69

Die Rohmischung wurde auf Kieselgel aufgezogen und an Kieselgel gereinigt (*n*-Hexan/Aceton 10:1). Man erhielt das Produkt in Form eines eines dunkelroten Feststoffes (Smp. = 155°C) und 97.6 mg (0.24 mmol, 40%) des Eduktes.

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.90 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H), 1.28-1.40 (m, 4H), 1.44-1.52 (m, 2H), 1.81-1.90 (m, 2H), 2.37 (s, 3H), 3.93 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 6.90-6.99 (m, 2H), 7.24 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.34 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.39 (dd, *J* = 2.0 Hz, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.45 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.68 (s, 1H), 7.77-7.81 (m, 2H), 7.89-7.99 (m, 2H), 8.29 (dd, *J* = 1.9 Hz, *J* = 8.7 Hz, 1H), 8.42 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H).

^{13}C-NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.1 (CH_3), 21.1 (CH_3), 23.0 (CH_2), 26.9 (CH_2), 27.0 (CH_2), 31.8 (CH_2), 48.5 (CH_2), 114.9 (CH), 116.4 (CH), 123.1 (CH), 123.2 (CH), 123.5 (C_q), 124.1 (C_q), 125.7 (CH), 126.1 (CH), 126.5 (2 CH),126.8 (C_q), 128.1 (C_q), 129.9 (2 CH), 133.0 (CH), 135.2 (CH), 135.4 (CH), 136.0 (CH), 136.81 (C_q), 136.83 (C_q), 137.6 (C_q), 140.4 (C_q), 142.2 (C_q), 142.8 (C_q), 145.3 (CH), 149.8 (C_q), 190.0 (C_q), 190.7 (C_q).

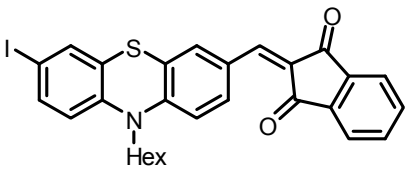
EI MS: m/z (%) = 529 ([M]$^+$, 10), 444 ([M-C_6H_{13}]$^+$, 13).

UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 268 (50000), 311 (24000), 340 (27000), 519 (29000).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2955 (w), 2927 (w), 2371 (w), 2346 (w), 1683 (m), 1597 (w), 1567 (m), 1469 (s), 1412 (w), 1248 (w), 1204 (m), 1154 (w), 1086 (w), 1051 (w), 998 (w), 802 (w), 735 (w).

EA ber. für $C_{35}H_{31}NO_2S$: C 79.36, H 5.90, N 2.64, gef.: C 79.10, H 6.04, N 2.49.

2-((10-Hexyl-7-iod-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen)-1*H*-indan-1,3(2*H*)-dion 29d



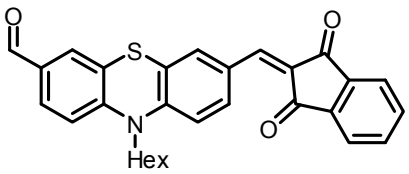
$C_{28}H_{24}INO_2S$

M = 565.47

Die Rohmischung wurde auf Celite aufgezogen und an Kieselgel gereinigt (*n*-Hexan/Aceton 10:1) und anschließend aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert. Man erhielt das Produkt in Form eines dunkelvioletten Feststoffes. (Smp. = 171 °C).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.89 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H), 1.23-1.37 (m, 4H), 1.38-1.49 (m, 2H), 1.76-1.83 (m 2H), 3.86 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 6.64 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 6.92 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.40 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.44 (dd, *J* = 1.8 Hz, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.66 (s, 1H), 7.75-7.82 (m, 2H), 7.89-8.00 (m, 2H), 8.27 (dd, *J* = 1.6 Hz, *J* = 8.7 Hz, 1H), 8.39 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H).
^{13}C-NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.1 (CH_3), 23.0 (CH_2), 26.8 (CH_2), 26.9 (CH_2), 31.7 (CH_2), 48.4 (CH_2), 85.8 (C_q), 115.3 (CH), 117.9 (CH), 123.1 (CH), 123.3 (CH), 123.4 (C_q), 126.4 (C_q), 127.2 (C_q), 128.4 (C_q), 133.0 (CH), 135.3 (CH), 135.4 (CH), 135.6 (CH), 135.9 (CH), 136.5 (CH), 140.4 (C_q), 142.8 (C_q), 143.4 (C_q), 145.1 (CH), 149.5 (C_q), 189.7 (C_q), 190.6 (C_q).
EI MS: m/z (%) = 565 ([M]$^+$, 20), 494 ([M-(C_5H_{11})]$^+$, 6), 480 ([M-(C_6H_{13})]$^+$, 10), 438 ([M-I]$^+$, 20), 367 ([M-I-(C_5H_{11})]$^+$, 9).
UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 259 (42000), 312 (17000), 336 (21000), 499 (26000).
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2954 (w), 2924 (w), 2852 (w), 1673 (s), 1578 (s), 1553 (s), 1497 (w), 1468 (s), 1416 (s), 1388 (m), 1349 (m), 1205 (s), 1152 (w), 1091 (w), 1021 (w), 729 (m).
EA ber. für $C_{28}H_{24}INO_2S$: C 59.47, H 4.28, N 2.48 , gef.: C 59.53, H 4.03, N 2.43.

7-((1,3-dioxo-1*H*-indan-2(3*H*)-yliden)methyl)-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd 29e



$C_{29}H_{25}NO_3S$

M = 467.59

In einem 50 ml Kolben wurden 170 mg (0.5 mmol) 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3,7-dicarbaldehyd und 73.1 mg (0.5 mmol) 1,3-Indandion in 5 ml Toluol gelöst und mit 175 mg (0.55 mmol, 50 w % in DCE, 0.2 ml) T3P versetzt und 30 min lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Farbe änderte sich von hellrot nach dunkelrot. Die Reaktionsmischung wurde auf Celite aufgezogen und mittels Säulenchromatografie (*n*-Hexan/EtOAc 4:1) erhielt man das reine Produkts als dunkelroten Feststoff. (Smp. > 300°C).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.85-0.93 (m, 3H), 1.30-1.38 (m, 4H), 1.42-1.50 (m, 2H), 1.79-1.87 (m, 2H), 3.89-3.96 (m, 2H), 6.92-6.99 (m, 2H), 7.53-7.57 (m, 1H), 7.61-7.67 (m, 2H), 7.75-7.82 (m, 2H), 7.89-7.94 (m, 1H), 7.94-7.99 (m, 1H), 8.26 (dd, *J* = 8.6 Hz, *J* = 2.0 Hz, 1H), 8.37 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 9.78-9.81 (m, 1H).

^{13}C-NMR (125.5 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.1 (CH_3), 23.0 (CH_2), 26.7 (CH_2), 26.9 (CH_2), 31.7 (CH_2), 49.0 (CH_2), 115.7 (CH), 115.8 (CH), 123.2 (CH), 123.3 (CH), 123.4 (C_q), 124.4 (C_q), 127.7 (C_q), 128.3 (CH), 129.1 (CH), 130.4 (CH), 132.3 (C_q), 132.9 (C_q), 135.3 (CH), 135.5 (CH), 135.7 (CH), 140.4 (C_q), 142.8 (C_q), 144.8 (CH), 148.1 (C_q), 148.7 (C_q), 189.6 (C_q), 190.0 (CH), 190.4 (C_q).

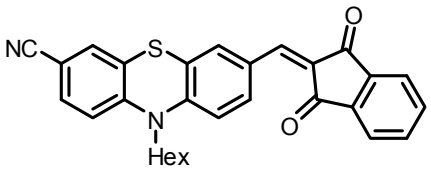
EI MS (70 eV, m/z (%)): 468 (29), 467 ($[M]^+$, 94), 397 (11), 396 ($[M-C_5H_{11}]^+$, 44), 383 (33), 382 ($[M-C_6H_{13}]^+$, 100), 364 (20), 297 (10), 296 (10), 76 (11), 43 (35), 41 (17), 29 (12), 28 (20).

UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 271 (26000), 312 (21000), 326 (22000), 363 (19000), 493 (23000).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2950 (m), 2924 (m), 2800 (m), 1669 (s), 1552 (s), 1478 (s), 1397 (s), 1177 (s), 1141 (s), 1081 (m), 994 (m), 910 (w), 877 (w), 809 (w), 731 (w), 578 (w).

EA ber. für $C_{29}H_{25}NO_3S$ (+10% CH_2Cl_2): C 73.42, H 5.34, N 2.94, gef.: C 73.66, H 5.54, N 3.03.

7-((1,3-Dioxo-1*H*-inden-2(3*H*)-yliden)methyl)-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbonitril (DU05) 29f



$C_{29}H_{24}N_2O_2S$

M = 464.58

Die Rohmischung wurde auf Celite aufgezogen und an Kieselgel gereinigt (*n*-Hexan/Aceton 15:1). Man erhielt das Produkt in Form eines dunkelvioletten Feststoffes. (Smp. = 168-170°C).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.89 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.28-1.38 (m, 4H), 1.41-1.51 (m, 2H), 1.75-1.88 (m, 2H), 3.90 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 6.90 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 6.96 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.33 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 7.44 (dd, *J* = 2.0 Hz, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.66 (s, 1H), 7.78-7.83 (m, 2H), 7.91-7.95 (m, 1H), 7.95-8.00 (m, 1H), 8.26 (dd, *J* = 2.1 Hz, *J* = 8.7 Hz, 1H), 8.39 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H).

^{13}C-NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.1 (CH_3), 22.9 (CH_2), 26.7 (CH_2), 26.8 (CH_2), 31.7 (CH_2), 48.7 (CH_2), 106.8 (C_q), 115.8 (CH), 116.0 (CH), 118.7 (C_q), 123.0 (C_q), 123.2 (CH), 123.3 (CH), 125.1 (C_q), 127.9 (C_q), 129.2 (C_q), 130.6 (CH), 132.2 (CH), 132.9 (CH), 135.4 (CH), 135.6 (CH), 135.8 (CH), 140.4 (C_q), 142.8 (C_q), 144.7 (CH), 147.5 (C_q), 148.1 (C_q), 189.6 (C_q), 190.4 (C_q).

EI MS: m/z (%) = 465 ([^{13}C-M]$^+$, 34), 464 ([M]$^+$, 100), 394 ([^{13}C-M-(C_5H_{11})]$^+$, 12), 393 ([M-(C_5H_{11})]$^+$, 41), 380 ([^{13}C-M-(C_6H_{13})]$^+$, 34), 379 ([M-(C_6H_{13})]$^+$, 85), 362 (19), 322 (11), 44 (32), 43 (39), 41 (15).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2928 (w), 2224 (w), 1720 (w), 1679 (m), 1567 (m), 1469 (s), 1415 (w), 1250 (w), 1204 (m), 1155 (w), 998 (w), 814 (w).

UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 268 (27000), 301 (14000), 325 (13000), 350 (13000), 485 (16000).

EA ber. für $C_{29}H_{24}N_2O_2S$: C 74.97, H 5.21 N 6.03, gef.: C 74.76, H 5.38 N 5.81.

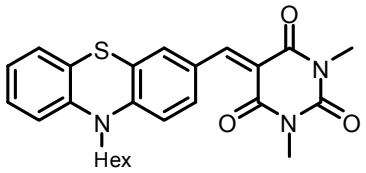
Synthese der Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore 30a - c

Tabelle 5.5: Ansatzgrößen und Reaktionsbedingungen *Knoevenagel*-Kondensation zur Synthese der Merocyanine **30**.

Nr.	Aldehyd [mg] (mmol)	1,3-Dimethylbarbitursäure [mg] (mmol)	LM (T, t)	Merocyanin [mg] (Ausbeute, %)
1[a]	416 (1.34) **3**	209 (1.43)	3 ml (Δ, 0.5 h)	520 (1.16, 86) **30a**
2[a]	523 (1.34) **18**	209 (1.43)	9 ml (Δ, 0.5 h)	670 (1.27, 95) **30b**
3[a]	241 (0.60) **20**	103 (0.66)	7.5 ml (Δ, 0.5 h)	122 (0.23, 28, 70% bezgl. umgesetztes Edukt) **30c**

[a] Synthese nach ASV3

5-((10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen)-1,3-dimethylbarbitursäure 30a



$C_{25}H_{27}NO_3S$

M = 449.57

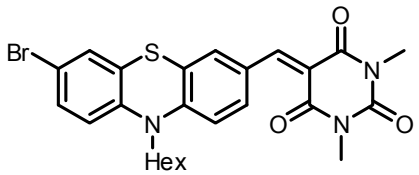
Nach Abkühlen der dunkelroten Lösung auf Raumtemperatur fällt ein dunkelroter Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Ethanol gewaschen wurde. Man erhielt das Produkt in Form eines dunkelroten Feststoffes. (Smp. = 113°C).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2):δ 0.85-0.93 (m, 3H), 1.28-1.36 (m, 4H), 1.41-1.49 (m, 2H), 1.76-1.87 (m, 2H), 3.35 (s, 6H), 3.89 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 6.87 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 6.91 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 6.96 (t, *J* = 7.5 Hz), 1H), 7.09 (dd, *J* = 1.2 Hz, J = 7.6 Hz), 7.13-7.20 (m, 1H), 8.07 (dd, *J* = 2.0 Hz, *J* = 8.8 Hz, 1H), 8.22 (d, *J* = 2.0 Hz,1H), 8.31 (s,1H).

^{13}C-NMR (125.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 14.1 (CH_3), 23.0 (CH_2), 26.8 (CH_2), 27.0 (CH_2), 28.5 (CH_3), 29.1 (CH_3), 31.7 (CH_2), 48.9 (CH_2), 114.4 (C_q), 114.5 (CH), 116.3 (CH), 123.3 (C_q), 123.6 (C_q), 124.0 (CH), 127.1 (C_q), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 133.7 (CH), 137.2 (CH), 143.1(C_q), 150.4 (C_q), 151.7 (C_q), 156.9 (CH), 161.4 (C_q), 163.3 (C_q).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 451 (12), 450 (30), 449 ([M]$^+$, 100), 379 (12), 378 ([M-C_5H_{11}]$^+$, 43), 365 ([M- C_6H_{13}]$^+$, 60), 346 (14), 222 (11), 43 (18).
UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 252 (29000), 324 (14000), 495 (18000).
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2963 (w), 2923 (w), 2856 (w), 1726 (w), 1665 (s), 1544 (m), 1491 (m), 1467 (s), 1419 (m), 1365 (m), 1255 (w), 1222 (m), 1151 (w), 1089 (m), 789 (w), 753 (w).
EA ber. für $C_{25}H_{27}NO_3S$: C 66.79, H 6.05, N 9.35, gef.: C 66.52, H 6.09, N 9.23.

5-((7-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen)-1,3-dimethylbarbitursäure 30b

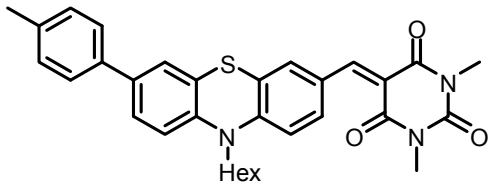


$C_{25}H_{26}N_3O_3S$
M = 528.46

Nach Abkühlen der dunkelroten Lösung auf Raumtemperatur fiel ein dunkelroter Niederschlag aus, der abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen wurde. Man erhielt das Produkt in Form eines dunkelroten Feststoffes. (Smp. = 113°C).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2):δ 0.85-0.92 (m, 3H), 1.28-1.35 (m, 4H), 1.39-1.46 (m, 2H), 1.75-1.83 (m, 2H), 2.38 (s, 3H), 3.35 (s, 6H), 3.85 (t, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 6.76 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 6.87 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.21 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 7.26 (dd, *J* = 2.2 Hz, *J* = 8.7 Hz, 1H), 8.06 (dd, *J* = 2.0 Hz, *J* =8.7 Hz, 1H), 8.20 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 8.31 (s, 1H).
^{13}C-NMR (125.5 MHz, CD_2Cl_2):δ 14.1 (CH_3), 22.9 (CH_2), 26.7 (CH_2), 26.8 (CH_2), 28.5 (CH_3), 29.1 (CH_3), 31.7 (CH_2), 48.5 (CH_2), 114.7 (CH), 114.8 (C_q), 116.0 (C_q), 117.5 (CH), 122.7 (C_q), 126.1 (C_q), 127.4 (C_q), 129.8 (CH), 130.5 (CH), 133.7 (CH), 137.1 (CH), 142.5 (C_q), 149.8 (C_q), 151.6 (C_q), 156.7 (CH), 161.4 (C_q), 163.2 (C_q).
EI MS (70 eV, m/z (%)): 530 (20), 529 ([M-^{81}Br]$^+$, 73), 528 (18), 527 ([M-^{79}Br]$^+$, 72), 458 ([M(^{81}Br)-C_5H_{11}]$^+$, 23), 456 ([M(^{79}Br)-C_5H_{11}]$^+$, 25), 445 (15), 444 ([M(^{81}Br)-C_6H_{13}]$^+$, 59), 443 (12), 442 ([M(^{79}Br)-C_6H_{13}]$^+$, 57), 302 (12), 89 (10), 77 (11), 58 (35), 45 (14), 44 (32), 43 (100).
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1670 (s), 1544 (w), 1492 (m), 1461 (s), 1420 (m), 1221 (w), 1088 (w).
UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 287 (17000), 336 (14000), 489 (18000).
EA ber. für $C_{25}H_{26}N_3O_3S$: C 56.82, H 4.96, N 7.95, gef.: C 56.70, H 4.70, N 7.91.

5-((10-Hexyl-7-*p*-tolyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen)-1,3-dimethylpyrimidin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion 30c



$C_{32}H_{33}N_3O_3S$

M = 539.67

Die Rohmischung wurde auf Celite aufgezogen und an Kieselgel gereinigt (*n*-Hexan/Aceton 15:1). Man erhielt das Produkt in Form eines dunkelroten Feststoffes (Smp. = 120°C) und 130.9 mg (54%) des Eduktes, so dass eine Ausbeute von 70 % bezüglich der Aldehydkonversion resultiert..

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.90 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H), 1.28-1.38 (m, 4H), 1.40-1.53 (m, 2H), 1.79-1.89 (m, 2H), 2.37 (s, 3H), 3.33-3.38 (m, 6H), 3.90 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 6.87 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 6.94 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.31 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 7.38 (dd, *J* = 2.1 Hz, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.44 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.08 (dd, *J* = 1.9 Hz, *J* = 8.8 Hz, 1H), 8.23 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 8.31 (s, 1H).

^{13}C-NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.1 (CH_3), 21.2 (CH_3), 23.0 (CH_2), 26.8 (CH_2), 27.0 (CH_2), 28.5 (CH_3), 29.1 (CH_3), 31.8 (CH_2), 48.5 (CH_2), 114.3 (C_q), 114.4 (CH), 116.4 (CH), 122.8 (C_q), 123.9 (C_q), 125.6 (CH), 126.1 (CH), 126.5 (2 CH), 127.1 (C_q), 129.9 (2 CH), 133.8 (CH), 136.7 (C_q), 136.9 (C_q), 137.3 (CH), 137.6 (C_q), 141. 9 (C_q), 150.0 (C_q), 151.7 (C_q), 156.8 (CH), 161.4 (C_q), 163.3 (C_q).

FAB MS: m/z (%) = 541 (25), 540 (74), 539 ($[M]^+$, 100), 468 ($[M - C_5H_{11}]^+$, 12), 455 (19), 454 ($[M - C_6H_{13}]^+$, 29), 312, (11).

UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 264 (30000), 309 (20000), 335 (17700), 509 (19000).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2953 (w), 2928 (w), 2844 (w), 1725 (w), 1665 (s), 1547 (s), 1468 (s), 1415 (s), 1359 (s), 1314 (m), 1253 (m), 1222 (s), 1172 (m), 1149 (m), 1088 (s),961 (w), 885 (w), 806 (w), 789 (w).

EA ber. für $C_{32}H_{33}N_3O_3S$: 71.04, H 5.92, N 7.83, gef.: C 71.22, H 6.16, N 7.79.

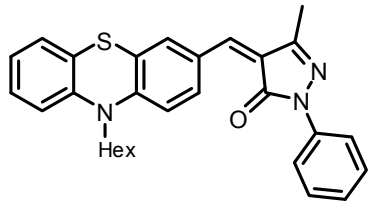
Synthese der Merocyanine 31 und 32

Tabelle 5.6: Ansatzgrößen und Reaktionsbedingungen *Knoevenagel*-Kondensation zur Synthese der Merocyanine **31** und **32**.

Nr.	Aldehyd [mg] (mmol)	CH-acide Verbindung [mg] (mmol)	LM (T, t)	Merocyanin [mg] (Ausbeute, %)
1[a]	156 (0.50) **3**	96 (0.55) 3-Methyl-1-phenyl-1*H*-pyrazol-5(4*H*)-on	5 ml (Δ, 2.5 h)	256 (0.45, 89) **31a**
2[b]	156 (0.50) **3**	90 (0.55) 2-(4-Nitrophenyl)-acetonitril	2 ml (Δ, 15 min)	166 (0.37, 74) **32a**
3[b]	262 (0.67) **18**	109 (0.67) 2-(4-Nitrophenyl)-acetonitril	5 ml (Δ,15 min)	232 (0.43, 65) **32b**

[a] Reaktion in Toluol mit 438 mg (1.38 mmol) ®T3P (2-Propanphosphonsäureanhydrid, 50 w% in DCE, 0.5 ml), [b] Synthese nach ASV1.

(*E*)-4-((10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen)-3-methyl-1-phenyl-1*H*-pyrazol-5(4*H*)-on 31a



$C_{29}H_{29}N_3OS$

M = 467.63

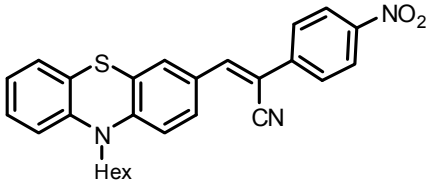
Nach Reinigung mittels Säulenchromatografie (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 9:1) an Kieselgel erhielt man das Produkt als dunkelroten Feststoff. (Smp. = 125°C).

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 0.81-0.90 (m, 3H), 1.25-1.35 (m, 4H), 1.40-1.55 (m, 2H), 1.73-1.89 (m, 2H), 2.30 (s, 3H), 4.01 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 6.99 (ddd, *J* = 7.5 Hz, *J* = 7.5 Hz, *J* = 1.1 Hz, 1H), 7.04-7.10 (m, 2H), 7.11-7.25 (m, 3H), 7.36-7.45 (m, 2H), 7.52 (s, 1H), 8.01-8.08 (m, 2H), 8.40 (dd, *J* = 8.8 Hz, *J* = 2.0 Hz, 1H), 8.70 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H).

^{13}C-NMR (125.5 MHz, CD_2Cl_2):δ 13.5 (CH_3), 14.1 (CH_3), 23.0 (CH_2), 26.8 (CH_2), 27.0 (CH_2), 31.8 (CH_2), 48.4 (CH_2), 114.9 (CH), 116.2 (CH), 119.0 (CH), 123.7 (C_q), 123.8 (CH), 123.9 (C_q), 124.7 (CH), 125.0 (C_q), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (C_q), 129.0 (CH), 132.7 (CH), 135.2 (CH), 139.2 (C_q), 143.4 (C_q), 145.5 (CH), 149.8 (C_q), 151.3 (C_q), 162.7 (C_q).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 468 (33), 467 ([M] $^{+}$, 100) 396 ([M-C_5H_{11}]$^{+}$, 24), 383 (16), 382 ([M-C_6H_{13}]$^{+}$, 64), 250 (20), 249 (57), 248 (39), 247 (10), 231 (15), 230 (10), 222 (10), 216 (10), 204 (16), 198 (10), 185 (16), 105 (12), 77 ([C_6H_5]$^{+}$, 85), 43 (28), 32 (21), 28 ([CO]$^{+}$, 90).
UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 254 (33000), 326 (18000), 482 (15000).
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2966 (w), 2926 (w), 2858 (w), 1719 (w), 1676 (m), 1593 (m), 1560 (s), 1498 (s), 1467 (s), 1364 (m), 1319 (s), 1219 (s), 1118 (m), 998 (m), 750 (m).
EA ber. für $C_{29}H_{29}N_3OS$: C 74.48, H 6.25, N 8.99, gef.: C 74.26, H 6.31, N 8.73.

(*Z*)-3-(10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)-2-(4-nitrophenyl)acrylonitril 32a

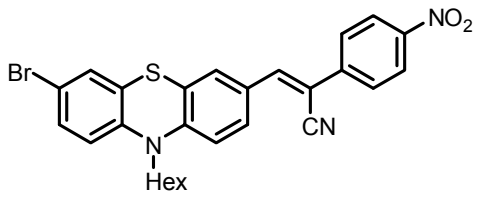


$C_{27}H_{25}N_3O_2S$
M = 455.57

Nach Abkühlen der dunkelroten Lösung auf Raumtemperatur fällt ein dunkelroter Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Ethanol gewaschen wurde. Man erhielt das Produkt in Form eines dunkelroten Feststoffes. (Smp. = 180°C).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2):δ 0.86-0.91 (m, 3H), 1.29-1.35 (m, 4H), 1.42-1.48 (m, 2H), 1.78-1.85 (m, 2H), 3.89 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 6.90-6.94 (m, 2H), 6.96 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.09-7.12 (m, 1H), 7.16-7.20 (m, 1H), 7.53 (s, 1H), 7.66 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 7.78-7.85 (m, 3H), 8.27 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H).
^{13}C-NMR (125.5 MHz, CD_2Cl_2) δ 14.1 (CH_3), 23.0 (CH_2), 26.8 (CH_2), 27.0 (CH_2), 31.8 (CH_2), 48.2 (CH_2), 106 (C_q), 115.5 (CH), 116.2 (CH), 118.1 (C_q), 123.6 (CH), 124.6 (CH, 3C), 125.0 (C_q), 126.7 (CH, 2C), 127.5 (C_q), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 128.8 (CH), 130.1 (CH), 141.5 (C_q), 143.9 (C_q), 144.2 (CH), 147.8 (C_q), 148.5 (C_q).
EI MS (70 eV, m/z (%)): 456 (12), 455 ([M]$^{+}$, 40), 384 ([M-C_5H_{11}]$^{+}$, 14), 370 ([M- C_6H_{13}]$^{+}$, 21), 324 (11), 58 (29), 43 (100).
UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 323 (23000), 463 (20000).
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2953 (w), 2937 (w), 2859 (w), 1569 (w), 1519 (w), 1471 (m), 1442 (w), 1402 (w), 1340 (m), 1255 (w), 1212 (w), 850 (w), 738 (w).
EA ber. für $C_{27}H_{25}N_3O_2S$: C 71.18, H 5.53, N 9.22, gef.: C 70.94, H 5.63, N 9.23.

(*Z*)-3-(7-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)-2-(4-nitrophenyl)acrylonitril 32b



$C_{27}H_{24}BrN_3O_2S$

M = 534.47

Nach Abkühlen der dunkelroten Lösung auf Raumtemperatur fällt ein dunkelroter Niederschlag aus, der abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen wurde. Man das Produkt in Form eines dunkelroten Feststoffes. (Smp. = 162°C).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2):δ 0.86-0.91 (m, 3H), 1.29-1.35 (m, 4H), 1.40-1.47 (m, 2H), 1.75-1.83 (m, 2H), 3.86 (t, *J* = 7.3 Hz, 2 H), 6.75 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 6.93 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.22 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 7.27 (dd, *J* = 2.3 Hz, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.53 (s, 1H), 7.65 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 7.79-7.86 (m, 3H), 8.27 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H).

^{13}C-NMR (125.5 MHz, CD_2Cl_2):δ 14.1 (CH_3), 22.9 (CH_2), 26.8 (CH_2), 26.9 (CH_2), 31.7 (CH_2), 48.3 (CH_2), 115.6 (C_q), 115.7 (CH), 117.4 (CH), 118.0 (C_q), 124.3 (C_q), 124.6 (CH, 2C), 126.1 (C_q), 126.7 (CH, 2C), 127.9 (C_q), 128.9 (CH), 129.9 (CH), 130.2 (CH), 130.6 (CH), 141.4 (C_q), 143.2 (C_q), 144.0 (CH), 147.9 (C_q), 148.1 (C_q).

FAB MS (m/z (%)): 536 (13), 535 ([M-^{81}Br]$^+$, 25), 534 (12), 533 ([M-^{79}Br]$^+$, 25), 466 (14), 465 ([M(^{81}Br)-C_5H_{11}]$^+$, 44), 464 (17), 463 ([M(^{79}Br)-C_5H_{11}]$^+$, 38), 420 ([M(^{81}Br)-C_6H_{13}]$^+$, 17), 418 ([M(^{79}Br)-C_6H_{13}]$^+$, 14).

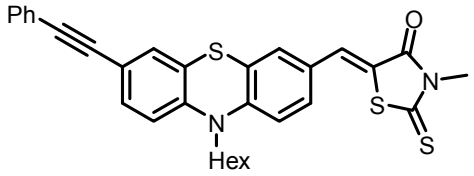
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2953 (w), 2928 (w), 2857 (w), 2211 (w), 1581 (m), 1563 (m), 1517 (m), 1498 (w), 1465 (s), 1398 (m), 1339 (s), 1252 (m), 1209 (m), 1110 (w), 851 (w), 806 (w), 751 (w), 688 (w).

UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 325 (12000), 458 (10000).

EA ber. für $C_{27}H_{24}BrN_3O_2S$: C 60.68, H 4.53, N 7.86, gef.: C 60.83, H 4.65, N 8.00.

Synthesen der *N*-Methylrhodanin-Merocyanine im Ein-Topf-Verfahren

(*Z*)-5-((10-Hexyl-7-(phenylethinyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen)-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on 28h



$C_{31}H_{28}N_2OS_3$
M = 540.76

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden im Stickstoffgegenstrom 11.5 mg (0.03 mmol, 3 mol%) [$PdCl_2(PhCN)_2$), 3.80 mg (0.01 mmol, 1 mol%) CuI, 18.0 mg (0.06 mmol, 6 mol%) Tri-*tert*-butylphosphantetrafluoroborat, 390 mg (1.00 mmol) 10-Hexyl-7-brom-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd und 123 mg (1.20 mmol, 0.13 ml) Phenylacetylen vorgelegt und in 1.8 ml Diisopropylamin und 8 ml Dioxan gelöst. Man ließ zwei Tage lang bei Raumtemperatur rühren und verfolgte den Reaktionsverlauf mittels DC-Kontrolle. Danach wurden 337 mg (2.20 mmol) *N*-Methylrhodanin zugegeben und man konnte einen Farbumschlag von gelb nach rot beobachten. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde lang zum Sieden unter Rückfluss erhitzt. Die Rohmischung wurde über eine kurze Kieselgelfritte filtriert und an Kieselgel gereinigt (*n*-Hexan/CH_2Cl_2 4:1). Nach Umkristallisation aus Dichlormethan erhielt man 429 mg (0.79 mmol, 79%) eines roten Feststoffes. (Smp. = 194-196 °C).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.88 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.27-1.36 (m, 4H), 1.39-1.49 (m, 2H), 1.79 (quint., *J* = 7.5 Hz, 2H), 3.47 (s, 3H), 3.86 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 6.84 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 6.90 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.20 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 7.24 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 7.29-7.37 (m, 5H), 7.47-7.52 (m, 2H), 7.58 (s, 1H).

^{13}C-NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.1 (CH_3), 23.0 (CH_2), 26.8 (CH_2), 26.9 (CH_2), 31.5 (CH_3), 31.7 (CH_2), 48.4 (CH_2), 88.7 ($C_{q.}$), 89.9 (C_q), 115.9 (CH), 116.0 (CH), 118.3 (CH), 120.8 (C_q), 123.5 (C_q), 123.8 (C_q), 125.0 (C_q), 128.2 (C_q), 128.6 (CH), 128.8 (2 CH), 129.4 (CH), 130.3 (CH), 131.3 (CH), 131.4 (CH), 131.8 (2 CH), 132.2 (CH), 144.0 (C_q), 147.1 (C_q), 168.0 (C_q), 193.8 (C_q).

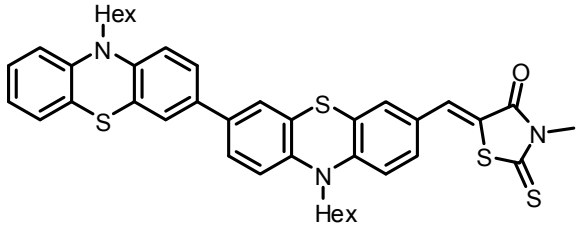
EI MS: m/z (%) = 542 (12), 541 (22), 540 ([M]$^+$, 57), 456 (11), 455 (27), 355 (12), 354 (50).

UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 285 (15000), 307 (16000), 356 (11000), 478 (11000).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2927 (w), 1708 (m), 1591 (w), 1575 (m), 1473 (s), 1400 (m), 1291 (s), 1128 (m), 1103 (m).

EA ber. für $C_{31}H_{28}N_2OS_3$: C 68.85, H 5.22, N 5.18, gef.: C 68.79, H 5.27, N 5.26.

5-(10,10'-Dihexyl-10*H*,10'*H*-[3,3']biphenothiazinyl-7-ylmethylen)-3-methyl-2-thioxo-thiazolidin-4-on 28i



$C_{41}H_{43}N_3OS_4$

M = 722.06

Ein dreimal sekuriertes Schlenkrohr im Stickstoffgegenstrom mit 195 mg (0.55 mmol) 7-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd 497 mg (3.60 mmol) Kaliumcarbonat, 205 mg (0.50 mmol) 10-Hexyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin und 19.7 mg (140 µmol, 2.7 mol%) [$Pd(PPh_3)_4$ befüllt und mit 4.1 ml DME/H_2O (2:1) versetzt. Die Lösung wurde auf 95°C erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Nach etwa 20 Stunden wurde die Lösung mit 169 mg (1.10 mmol) *N*-Methylrhodanin versetzt, wobei die Lösung sich tiefrot färbte. Es wurde weitere zwei Stunden lang bei 95°C gerührt und als das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde es mit Dichlormethan verdünnt. Es wurde mit gesättigter Natriumsulfitlösung und etwas gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und auf Celite aufgezogen. Die Reinigung erfolgte säulenchromatografisch (*n*-Hexan/Dichlormethan 1:1) und man erhielt 201 mg (0.28 mmol, 54 %) eines roten Feststoffes. (Smp. = 141°C).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.88 (m, 6H), 1.25-1.38 (m, 8H), 1.38-1.49 (m, 4H), 1.72-1.85 (m, 4H), 3.48 (s, 3H), 3.79-3.91 (m, 4H), 6.86-6.94 (m, 5H), 7.12 (dd, *J* = 1.4 Hz, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.14-7.18 (m, 1H), 7.19-7.21 (m, 1H), 7.27 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 7.29 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.30-7.35 (m, 3H), 7.58 (s, 1H).

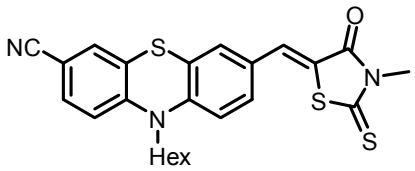
^{13}C-NMR (125.5 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.1 (2 CH_3), 22.9 (2 CH_2), 26.8 (CH_2), 26.9 (CH_2), 26.9 (CH_2), 27.1 (CH_2), 31.4 (CH_3), 31.7 (CH_2), 31.8 (CH_2), 47.7 (CH_2), 48.2 (CH_2), 115.6 (CH), 115.7 (CH), 115.9 (CH), 116.3 (CH), 120.3 (C_q), 122.6 (CH), 123.9 (C_q), 124.4 (C_q), 125.0

(C_q), 125.1 (CH), 125.1 (CH), 125.4 (CH), 125.6 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (C_q), 129.3 (CH), 131.2 (CH), 132.4 (CH), 133.8 (C_q), 135.4 (C_q), 142.6 (C_q), 144.8 (C_q), 144.9 (C_q), 145.4 (C_q), 147.5 (C_q), 168.0 (C_q), 193.8 (C_q).

MALDI MS: m/z = 721 ([M^+]).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2926 (w), 2853 (w), 1707 (m), 1595 (w), 1574 (m), 1460 (s), 1421 (w), 1405 (w), 1355 (w), 1290 (s), 1247 (m), 1223 (w), 1182 (w), 1128 (m), 1103 (m), 802 (w).
UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 265 (42000), 301 (36000), 358 (32000), 486 (28000).
EA ber. für $C_{41}H_{43}N_3OS_4$: C 68.20 H 6.00 N 5.82, gef.: C 68.02 H 5.83 N 5.89.

(*Z*)-10-Hexyl-7-((3-methyl-4-oxo-2-thioxothiazolidin-5-yliden)methyl)-10*H*-phenothiazin-3-carbonitril 28f



$C_{24}H_{23}N_3OS_3$
M = 465.65

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden im Stickstoffgegenstrom 195 mg (0.5 mmol) 7-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd, 53 mg (0.5 mmol) Natriumcarbonat, 46 mg (0.125 mmol) Kaliumhexacyanoferrat(II), 5.6 mg (0.01 mmol) dppf und 1.2 mg (0.005 mmol, 1 mol%) Palladium(II)-acetat in 0.5 ml N-Methyl-2-pyrrolidon gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 16 h lang bei 120°C gerührt. Die tiefbraune Lösung wurde mit (1.1 mmol) *N*-Methylrhodanin versetzt und weitere 90 min lang bei 120°C gerührt. Die Lösung färbte sich rot. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde mit gesättigter Natriumsulfitlösung versetzt und die erhaltenen Phasen getrennt. Die organische Phase wurde dreimal mit gesättigter Natriumsulfitlösung gewaschen und die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und auf Celite aufgezogen. Anschließend folgte die säulenchromatografische Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 10:1). Es wurden 15.1 mg (0.032 mmol, 7%) eines roten Feststoffes erhalten.

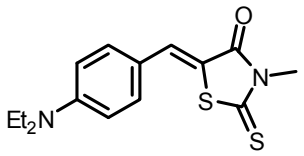
Synthese der Anilin-Merocyanine 33 und 34

Tabelle 5.7: Ansatzgrößen und Reaktionsbedingungen *Knoevenagel*-Kondensation zur Synthese der Anilin-Merocyanine **33** und **34**.

Nr.	Aldehyd [mg] (mmol)	CH-acide Verbindung [mg] (mmol)	LM (T, t)	Merocyanin [mg] (mmol, % Ausbeute)
1[a]	89 (0.5) *N*,*N*-Diethylamino-benzaldehyd	81 (0.55) *N*-Methylrhodanin	1 ml (Δ, 1 h)	125 (0.41, 82) **33a**
2[a]	274 (1.00) *N*,*N*-Diphenylamino-benzaldehyd	162 (1.10) *N*-Methylrhodanin	2 ml (Δ, 1 h)	316 (0.79, 79) **33b**
3[b]	30 (0.17) *N*,*N*-Diethylamino-benzaldehyd	28 (0.2) 1,3-Indandion	0.4 ml (Δ, 3 h)	43 (0.14, 83) **34a**
4[a]	274 (1.00) *N*,*N*-Diphenylamino-benzaldehyd	162 (1.10) 1,3-Indandion	1 ml (Δ, 2.5 h)	321 (0.80, 80) **34b**

[a] Synthese nach ASV1.[b]Reaktion in 0.4 ml Essigsäure mit 13 mg Ammoniumacetat.

(*Z*)-5-(4-(Diethylamino)benzyliden)-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on 33a



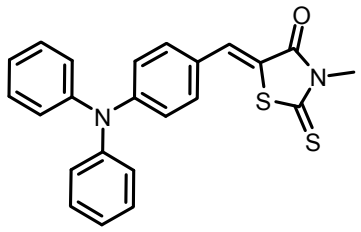
$C_{15}H_{18}N_2OS_2$

M = 306.45

Nachdem auf Raumtemperatur abgekühlt worden war, wurde das Reaktionsgemisch auf Celite aufgezogen. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenchromatografie an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 10:1). Man erhielt das Produkt in Form eines orange-roten Feststoffs. (Smp. = 135 °C).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 1.18 - 1.22 (m, 6H), 3.44 (quart, *J* = 7.2 Hz, 4H), 3.47 (s, 3H), 6.72 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.39 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.64 (s, 2H).
^{13}C-NMR (125.5 MHz, CD_2Cl_2): δ 12.7 (2 CH_3), 31.4 (CH_3), 45.0 (2 CH_2), 112.0 (2 CH), 115.3 (C_q), 120.3 (C_q), 133.9 (2 CH), 134.9 (CH), 150.2 (C_q), 168.3 (C_q), 194.0 (C_q).
EI MS: m/z (%) = 306 ([M]$^+$, 37), 291 ([M-CH_3]$^+$, 38), 205 (57), 191 (14), 190 (100), 175 (15), 162 (37), 161 (84), 160 (40), 148 (12), 134 (29), 133 (34), 118 (11), 102 (11), 91 (11), 89 (52).
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2971 (m), 1702 (s), 1561 (s), 1513 (s), 1427 (m), 1406 (m), 1345 (m), 1271 (m), 1191 (m), 1124 (m), 1093 (m), 1077 (m), 949 (w), 809 (w), 750 (w), 531 (w).
UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 254 (6000), 322 (11000), 486 (45000).
EA ber. für $C_{15}H_{18}N_2OS_2$: C 58.79, H 5.92, N 9.14, gef.: C 58.55, H 6.00, N 9.01.

(*Z*)-5-(4-(Diphenylamino)benzyliden)-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on 33b

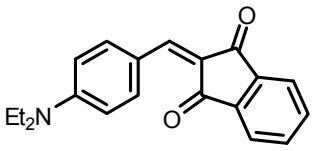


$C_{23}H_{18}N_2OS_2$
M = 402.53

Das Reaktionsgemisch wurde auf Celite aufgezogen. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 5:1). Man erhielt das Produkt in Form eines orangefarbenen Feststoffs. (Smp. = 171°C).

^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton-d_6): δ 3.47 (s, 3H), 7.03 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.19- 7.24 (m, 6H), 7.41 (t, *J* = 7.9 Hz, 4H), 7.51 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.69 (s, 1H).
^{13}C-NMR (125.5 MHz, Aceton-d_6): δ 55.0 (CH_3), 119.9 (C_q), 121.0 (2 CH), 126.1 (2 CH), 126.4 (C_q), 127.1 (4 CH), 130.8 (4 CH), 133.4 (2 CH), 133.6 (CH), 147.3 (2 C_q), 151.4 (C_q), 168.3 (C_q), 194.6 (C_q).
EI MS: m/z (%) = 402 ([M]$^+$, 32), 301 (100), 191 (14), 167 (29), 77 (45), 43 (14).
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1695 (m), 1562 (s), 1489 (m), 1425 (m), 1284 (s), 1192 (m), 1124 (m), 1093 (m), 819 (w), 760 (w), 700 (w).
UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 302 (22000), 472 (47000).
EA ber. für $C_{23}H_{18}N_2OS_2$: C 68.63, H 4.51, N 6.96, gef.: C 68.57, H 4.47, N 6.93.

2-(4-(Diethylamino)benzyliden)-1*H*-inden-1,3(2*H*)-dion 34a



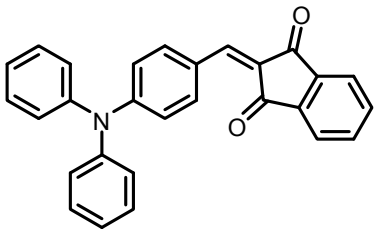
$C_{20}H_{19}NO_2$

M = 305.37

Es wurden 0.4 ml Essigsäure und 13.4 mg (0.17 mmol) Ammoniumacetat vorgelegt und mit 30.0 mg (0.17 mmol) Diethylaminobenzaldehyd und 27.7 mg (0.19 mmol) 1,3-Indandion versetzt und bei 95°C drei Stunden lang gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt worden war, wurde es auf Celite aufgezogen. Die Reinigung erfolgte säulenchromatografisch (*n*-Hexan/Aceton 4:1). Das Produkt wurde in Form dunkelroter Kristalle erhalten. (Smp. = 155°C).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 1.24 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H), 3.49 (quart, *J* = 7.1 Hz, 4H), 6.75 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 7.70 (s, 1H), 7.71-7.76 (m, 2H), 7.83-7.92 (m, 2H), 8.51 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H).
^{13}C-NMR (125.5 MHz, CD_2Cl_2): δ 12.7 (2 CH_3), 45.3 (2 CH_2), 111.5 (2 CH), 121.7 (C_q), 122.4 (CH), 122.5 (CH), 122.7 (C_q), 134.3 (CH), 134.6 (CH), 138.5 (CH), 140.2 (C_q), 142.6 (C_q), 147.1 (CH), 152.6 (C_q), 190.1 (C_q), 191.7(C_q).
EI MS: m/z (%) = 306 (15), 305 ([M]$^+$, 45), 291 (23), 290 ([M-CH_3]$^+$, 100), 262 (14), 233 ([M-NEt_2]$^+$, 16), 177 (19), 176 (18), 162 (25), 130 (13), 105 (11), 104 (21), 101 (13), 77 (17), 76 (18).
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2971 (m), 1665 (m), 1560 (s), 1509 (s), 1452 (m), 1411 (m), 1381 (m), 1346 (m), 1324 (m), 1280 (m), 1186 (s), 1151 (m), 1080 (m), 1019 (m), 993 (m), 820 (m), 786 (w), 735 (w), 666 (w), 589 (w), 519 (w).
UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 275 (18000), 488 (113000)
EA ber. für $C_{20}H_{19}NO_2$: C 78.66, H 6.27, N 4.62, gef.: C 78.63, H 6.45, N 4.62.

2-(4-(Diphenylamino)benzyliden)-1*H*-indene-1,3(2*H*)-dion 34b



$C_{28}H_{19}NO_2$

M = 401.46

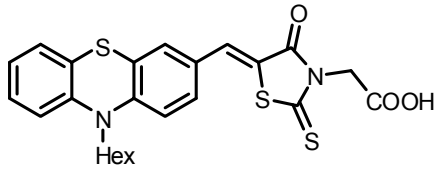
Das Reaktionsgemisch wurde auf Celite aufgezogen und säulenchromatografisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 8:1) gereinigt. Unreine Fraktionen der Säulenchromatografie wurden in Dichlormethan umkristallisiert. Auf diese Weise erhielt man das Produkt in Form orange-roter Kristalle. (Smp. = 212°C).

^{1}H-NMR (500MHz, CD_2Cl_2): δ 6.99 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.18-7.27 (m, 6H), 7.39 (t, *J* = 7.9 Hz, 4H), 7.74 (s, 1H), 7.76-7.80 (m, 2H), 7.88-7.97 (m, 2H), 8.41 (d, *J* = 2H).
^{13}C-NMR (125.5 MHz, CD_2Cl_2): δ 118.9 (2 CH), 122.9 (CH), 123.0 (CH), 125.7 (C_q), 125.9 (2 CH), 126.0 (C_q), 127.0 (4 CH), 130.1 (4 CH), 134.9 (CH), 135.1 (CH), 137.0 (2 CH), 140.3 (C_q), 142.7 (C_q), 146.1 (2 C_q), 146.4 (CH), 153.0 (C_q), 189.8 (C_q), 191.1(C_q).
EI MS: m/z (%) = 401 ([M]$^+$, 80), 243 (10), 167 (30), 104 (22), 101 (17), 77 (100).
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1681 (s), 1573 (s), 1489 (s), 1328 (m), 1285 (m), 1192 (m), 745 (w).
UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 246 (33000), 293 (27000), 486 (85000).
EA ber. für $C_{28}H_{19}NO_2$: C 83.77, H 4.77, N 3.49, gef.: C 83.71, H 4.71, N 3.53.

5.5 Verknüpfung der Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore mit [60]Fulleren

5.5.1 Synthese der Vorstufen

(*Z*)-2-(5-((10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen)-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl)essigsäure 35a[161]



$C_{24}H_{24}N_3O_3S_3$

M = 484.65

Es wurden 1.23 g (16 mmol) Ammoniumacetat in 16 ml Essigsäure vorgelegt und daraufhin zuerst 5.0 g (16 mmol) 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd und dann 3.45 g (17.7 mmol) Rhodaninessigsäure zugegeben und unter Rühren 3 h lang bei 95°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit Dichlormethan verdünnt und mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und das Rohprodukt wurde auf Celite aufgezogen und mittels Säulenchromatografie mit Dichlormethan/Methanol (7:1) gereinigt. Man erhielt 6.63 g (0.41 mmol, 81 %) eines dunkelroten Feststoffes. (Smp. = 200 °C, Zersetzung).

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ 0.82 (t, *J* = 6.3 Hz, 3H), 1.20-1.28 (m, 4H), 1.33-1.42 (m, 2H), 1.63-1.71 m, 2H), 3.89 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 4.64 (s, 2H), 6.96-7.00 (m, 1H), 7.02-7.06 (m, 1H), 7.10-7.16 (m, 2H), 7.18-7.23 (m, 1H), 7.35-7.38 (m, 1H), 7.43-7.47 (m, 1H), 7.72 (s, 1H).

^{13}C-NMR (125.5 MHz, DMSO-d_6): δ 13.1 (CH_3), 22.1 (CH_2), 25.7 (CH_2), 26.1 (CH_2), 30.8 (CH_2), 45.8 (CH_2), 46.9 (CH_2), 116.1 (CH), 116.3 (CH), 118.8 (C_q), 122.1 (C_q), 123.4 (CH), 123.8 (C_q), 127.0 (C_q), 127.2 (CH), 128.0 (CH), 129.4 (CH), 130.8 (CH), 132.7 (CH), 142.9 (C_q), 147.1 (C_q), 166.5 (C_q), 167.3 (C_q), 192.7 (C_q).

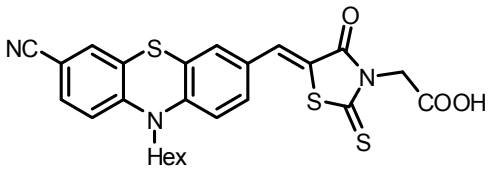
MALDI MS: m/z = 484 ($[M]^+$).

EI/HR MS: m/z ber. für $C_{24}H_{24}N_2O_3S_3$: 484.0949, gef.: 484.0947.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2928 (w), 1707 (w), 1599 (s), 1569 (s), 1404 (m), 1366 (m), 1329 (s), 1252 (w), 1227 (w), 1196 (s), 1110 (m), 662 (w), 628 (w).

UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 253 (21400), 310 (15800), 367 (17800), 500 (18100).

(*Z*)-2-(5-((7-Cyano-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen)-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl)essigsäure 35b



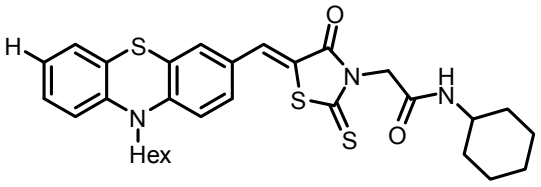
$C_{25}H_{23}N_3O_3S_3$

M = 509.66

Es wurden 38.5 mg (0.5 mmol) Ammoniumacetat in 0.85 ml Essigsäure vorgelegt und mit 0.168 g (0.5 mmol) 7-Formyl-10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbonitril, 105 mg (0.55 mmol) Rhodaninessigsäure und unter Sieden zum Rückfluss 3 h lang bei 95°C gerührt. Die entstandene dunkelrote Lösung wurde mit Eiswasser solange gewaschen, bis der charakteristische Geruch nach Essigsäure verschwunden war. Danach wurde der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und vollständig gelöst. Daraufhin wurde aus Dichlormethan und *n*-Hexan das Produkt ausgefällt. Nach 2.5 Tagen bei Raumtemperatur wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Weitere Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol und auf diese Weise wurden 206 mg (0.41 mmol, 81%) eines roten Feststoffes erhalten. (Smp. = 180 °C, Zersetzung).

^{1}H-NMR (500 MHz, THF-d_8): δ 0.88 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.30-1.36 (m, 4H), 1.43-1.49 (m, 2H), 1.78-1.83 m, 2H), 3.95-4.02 (m, 2H), 4.79 (s, 2H), 7.09 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.14 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.34 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 7.44 (dd, *J* = 8.8 Hz, *J* = 2,1 Hz, 1H), 7.46 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 7.50 (dd, *J* = 8.5 Hz, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.66 (s, 1H).
^{13}C-NMR (125.5 MHz, THF-d_8): δ 14.4 (CH_3), 23.5 (CH_2), 27.3 (CH_2), 27.5 (CH_2), 32.4 (CH_2), 45.4 (CH_2), 48.6 (CH_2), 107.5 (C_q), 117.0 (CH), 117.4 (CH), 121.9 (C_q), 125.2 (C_q), 125.6 (C_q), 129.9 (C_q), 130.4 (CH), 131.3 (CH), 131.5 (CH), 132.4 (CH), 132.8 (CH), 146.9 (C_q), 148.6 (C_q), 167.4 (C_q), 167.5 (C_q), 193.7 (C_q).
MALDI MS: m/z = 509 ($[M]^+$).
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2924 (w), 2224 (w), 1592 (w), 1572 (m), 1474 (s), 1398 (s), 1363 (w), 1326 (m), 1248 (w), 1195 (s), 1124 (m), 1108 (m), 1057 (m), 902 (w), 796 (w), 743 (w).
UV/Vis (DMSO) λ_{max} (ε) [nm] = 295 (9000), 360 (7000), 456 (9000).
EA ber. für $C_{25}H_{23}N_3O_3S_3$: C 58.61, H 4.44, N 8.04, gef.: C 58.91, H 4.55, N. 8.24.

(*Z*)-*N*-Cyclohexyl-2-(5-((10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen)-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl)acetamid 36



$C_{30}H_{35}N_3O_2S_3$

M = 565.81

Es wurden 95.5 mg (0.20 mmol) (*Z*)-2-(5-((10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen)-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl)essigsäure, 5 ml trockenes DCM, 31.0 mg (0.31 mmol) Cyclohexylamin und 561 mg (0.88 mmol, 50 w% Lösung in DCE) T3P vorgelegt. Es entstand eine dunkelrote Lösung, welche 85 min lang bei 80°C gerührt wurde. Nachdem auf Raumtemperatur abgekühlt worden war, wurde der Reaktionsansatz mit DCM verdünnt und mit Wasser gewaschen. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenchromatografie an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 6:1). Man erhielt 93.6 mg (0.17 mmol, 84 %) eines dunkelroten Feststoffes. (Smp. = 210 °C, Zersetzung).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.88 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.12-1.23 (m, 3H), 1.25-1.37 (m, 6H), 1.40-1.47 (m, 2H), 1.57-1.63 (m, 1H), 1.66-1.73 (m, 2H), 1.78 (quint., *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.85-1.95 (m, 2H), 3.66-3.77 (m, 1H), 3.80-3.91 (m, 2H), 4.66 (s, 2H), 6.86-6.91 (dd, *J* = 8.3 Hz, *J* = 2.3 Hz, 2H), 6.92-6.98 (m, 1H), 7.10 (dd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.4 Hz, 1H), 7.13-7.18 (m, 1H), 7.20 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 7.31 (dd, *J* = 8.6 Hz, *J* = 2.1 Hz, 1H), 7.59 (s, 1H).

^{13}C-NMR (125.5 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.1 (CH_3), 22.2 (CH_2), 25.2 (CH_2), 25.8 (CH_2), 26.8 (CH_2), 27.0 (CH_2), 31.7 (CH_2), 33.3 (2 CH_2), 47.0 (CH_2), 48.2 (CH_2), 49.1 (CH), 115.8 (CH), 116.2 (CH), 119.8 (C_q), 123.6 (C_q), 123.7 (CH), 125.5 (C_q), 127.6 (C_q), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 129.4 (CH), 131.3 (CH), 133.35 (CH), 143.8 (C_q), 148.0 (C_q), 163.8 (C_q), 167.6 (C_q), 193.6 (C_q).

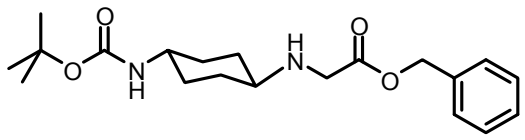
MALDI MS: m/z = 565 ($[M]^+$).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2929 (w), 2854 (w), 1710 (w), 1656 (m), 1589 (m), 1568 (s), 1494 (w), 1467 (s), 1406 (m), 1368 (m), 1332 (m), 1252 (w), 1195 (s), 1113 (w), 1052 (w), 747 (w).

UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 251 (31800), 303 (26600), 365 (27100), 477 (36200).

EA ber. für $C_{30}H_{35}N_3O_2S_3$: C 63.68, H 6.23, N 7.43, gef.: C: 63.87, H: 6.50, N: 7.21.

2-(4-(*tert*-Butoxycarbonylamino)cyclohexylamino)essigsäurebenzylester 38



$C_{20}H_{30}N_2O_4$

M = 362.46

2.43 g (11.0 mmol) des Mono-Boc-geschützten Cyclohexyldiamins wurden mit 30 ml trockenem Dioxan versetzt und auf 0°C gekühlt. Daraufhin wurden 844 mg (3.69 mmol, 0.60 ml) Bromessigsäurebenzylester, welches in 12 ml Dioxan gelöst worden war, langsam zugetropft. Danach wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und über Nacht weitergerührt. Am nächsten Morgen wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und dreimal mit Essigsäurethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde aus Essigsäurethylester und Methanol umkristallisiert und man erhielt 1.33 g (3.67 mmol, 99 %) eines farblosen Feststoffes. (Smp. = 109 °C).

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ 0.90-1.16 (m, 4H), 1.36 (s, 9H), 1.66-1.83 (m, 4H), 2.29 (s, 1H), 3.11 (br, 1H), 3.38 (s, 2H), 6.67 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 5.12 (s, 2H), 7.28-7.45 (m, 5H).
^{13}C-NMR (125.5 MHz, DMSO-d_6): δ 28.3 (CH_3), 31.0 (CH_2), 31.4 (CH_2), 47.8 (CH_2), 49.0 (CH), 55.0 (CH), 65.4 (CH_2), 77.3 (C_q), 127.98 (CH), 128.02 (CH), 136.1 (C_q), 154.8 (C_q), 172.4 (C_q).
EI MS: m/z (%) = 362 ([M]$^+$, 3), 284 (26), 213 (17), 183 (11), 158 (21), 157 (48), 141 (18), 126 (13), 102 (25), 98 (12), 97 (37), 96 (28), 81 (17), 71 (21), 68 (14), 59 (13), 58 (42), 57 (100), 43 (30), 41 (16).
ESI/HR MS: m/z ber. für $C_{20}H_{30}N_2O_4Na$: 385.2098, gef.: 385.2097.
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2939 (w), 2372 (w), 1742 (w), 1686 (m), 1655 (w), 1560 (w), 1525 (m), 1381 (w), 1319 (w), 1165 (w), 1127 (w), 1045 (w), 755 (w), 701 (w).
UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 258 (300).

2-(4-(*tert*-Butoxycarbonylamino)cyclohexylamino)essigsäure 39

$C_{13}H_{24}N_2O_4$

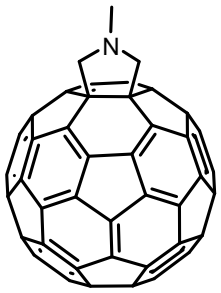
M = 272.34

181 mg (0.5 mmol) des Boc-geschützten 2-(4-Aminocyclohexylamino)essigsäurebenzylesters wurden in 5 ml Methanol gelöst und mit 5 mg Palladium auf Kohle versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch 24 h lang unter einer Wasserstoffatmosphäre rühren. Danach wurde über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer abgezogen. Man erhielt 130 mg (0.48 mmol, 96 %) eines farblosen Feststoffes. (Smp. = 240 °C, Zersetzung).

^{1}H-NMR (500 MHz, D_2O): δ 1.27-1.60 (m, 13H), 1.98-2.20 (m, 4H), 3.11-3.21 (m, 1H), 3.31-3.40 (m, 1H), 3.69 (s, 2H).
^{13}C-NMR (125.5 MHz, D_2O): δ 27.8 (CH_2), 28.1 (CH_3), 30.4 (CH_2), 46.7 (CH_2), 56.3 (CH), 81.4 (C_q), 158.0 (C_q), 171.4 (C_q).
ESI MS: m/z = 272 ($[M-H]^+$).
ESI/HR MS: m/z ber. $C_{13}H_{24}N_2O_4Na$: 295.1628, gef.: 295.1630.
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2943 (1686 (s), 1627 (m), 1523 (m), 1458 (w), 1391 (m), 1366 (m), 1326 (w), 1246 (w), 1174 (s), 1060 (w), 907 (w), 851 (w), 782 (w), 551 (w).

5.5.2 *Prato*-Reaktion und Synthese der Phenothiazin-Merocyanin-Fulleren-Diade

1-Methylpyrrolidino-[60]fulleren 40[135]



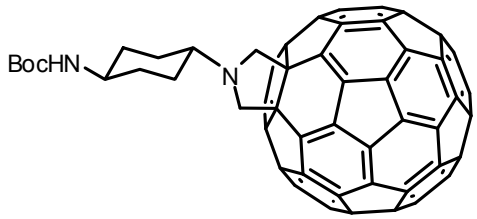
$C_{63}H_7N$

M = 777.74

In einem 1000 ml Dreihalskolben wurden 15 mg (0.16 mmol) *N*-Methylglycin, 202 mg (0.28 mmol, 2 eq.) C_{60} und 22 mg (5 eq.) Paraformaldehyd in 280 ml Toluol vorgelegt und unter Rühren 16 h lang zum Sieden unter Rückfluss erhitzt. Nachdem auf Raumtemperatur abgekühlt worden war, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde auf Celite aufgezogen. Nach der säulenchromatografischen Reinigung an Kieselgel mit *n*-Hexan/Dichlormethan und später Dichlormethan als Laufmittel wurden 67 mg (0.09 mmol, 56 %) Produkt in Form eines braunen Feststoffes isoliert. Außerdem wurden 132 mg (0.18 mmol) C_{60} zurückisoliert. Daraus ergibt sich eine Ausbeute von 88 % basierend auf der Konversion des C_{60}. (Smp. > 300°C).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2/CS_2 1:1): δ 3.02 (s, 3H), 4.43 (s, 4H).
^{13}C-NMR (125.5 MHz, CD_2Cl_2/CS_2 1:1): δ 41.7, 70.4, 71.7, 136.6, 140.5, 140.7, 142.3, 142.5, 142.65, 142.74, 143.0, 144.8, 145.0, 145.7, 145.8, 146.4, 146.5, 146.6, 155.5.
MALDI MS: m/z = 777 ($[M]^+$).

***N*-(4-(*tert*-Butoxycarbonylamino)cyclohexylamino)pyrrolidino-[60]fulleren 41**



$C_{73}H_{24}N_2O_2$

M = 960.34

In einem 1000 ml Dreihalskolben wurden 78 mg (0.28 mmol) 2-(4-(*tert*-Butoxycarbonylamino)cyclohexylamino)essigsäure **39**, 404 mg (0.54 mmol, 2 eq.) C_{60} und 50 mg (1.65 mmol, 5.9 eq.) Paraformaldehyd in 560 ml Toluol vorgelegt und unter Rühren 16 h lang zum Sieden unter Rückfluss erhitzt. Nachdem auf Raumtemperatur abgekühlt worden war, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt auf Celite aufgezogen. Nach der säulenchromatografischen Reinigung an Kieselgel mit Dichlormethan und später Dichlormethan/Methanol (500:1) als Laufmittel wurden 243 mg Rohprodukt in Form eines braunen Feststoffes isoliert. Durch Umkristallisation aus Dichlormethan und Methanol wurden 110 mg (0.11 mmol, 40 %) eines braunen Feststoffes erhalten. Außerdem wurden 296 mg (0.411 mmol) C_{60} zurückisoliert. Daraus ergibt sich eine Ausbeute von 76 % basierend auf der Konversion des C_{60}. (Smp. > 300°C).

^{1}H-NMR (500 MHz, CS_2/CD_2Cl_2 5:1): δ 1.41-1.51 (m, 11H), 1.84-1.93 (m, 2H), 2.25-2.31 (m, 2H), 2.43-2.86 (m, 1H), 3.53-3.65 (m, 1H), 4.53 (s, 4H).

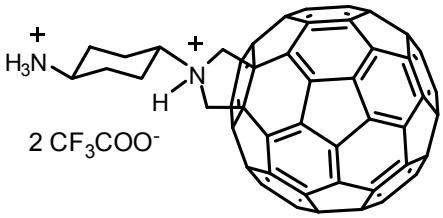
^{13}C-NMR (125.5 MHz, CS_2/CD_2Cl_2 5:1): δ 28.8 (CH_3), 30.9 (CH_2), 32.6 (CH_2), 49.6 (CH), 61.5 (CH), 65.9 (CH_2) 70.6 (C_q), 136.8(C_q), 140.6 (C_q), 142.3 (C_q), 142.5 (C_q), 142.6 (C_q), 143.0 (C_q), 143.5 (C_q), 145.0 (C_q), 145.7 (C_q), 145.9 (C_q), 146.1 (C_q), 146.45 (C_q), 146.50 (C_q), 146.6 (C_q), 147.7 (C_q), 154.9 (C_q), 155.5(C_q).

MALDI MS: m/z = 960 ($[M]^+$).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2930 (w), 1708 (s), 1655 (m), 1638 (m), 1491 (m), 1364 (m), 1166 (m), 1115 (w), 1045 (w), 770 (w), 527 (s).

UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 255 (141000), 326 (43000).

(4-(Ammonium)cyclohexylamino)-pyrrolidino-[60]fulleren (Bis)Trifluoracetat 42



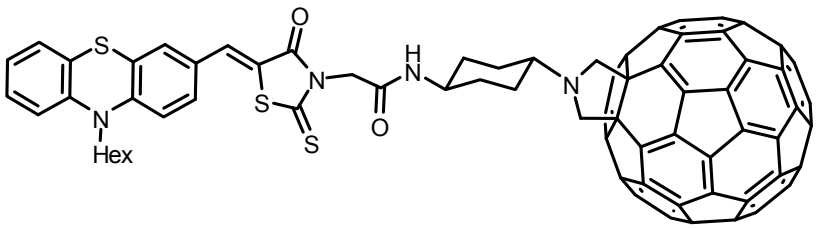
$C_{72}H_{18}N_2O_4F_6$

M = 1088.91

99.5 mg (104 µmol) des Boc-geschützten Pyrrolidinderivat **41** wurden in 3 ml Dichlormethan vorgelegt und mit 3 ml Trifluoressigsäure versetzt. Nachdem bei Raumtemperatur 3h lang gerührt worden war, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde gründlich mit Toluol gewaschen bis das Filtrat farblos und das Edukt vollständig entfernt war. Nachdem man das Produkt über Nacht im Hochvakuum getrocknet hatte, erhielt man 112 mg (99 µmol, 99%) des Produkts in Form eines braunen Feststoffes, der ohne weitere Aufreinigung direkt im Anschluß für die nächsten Reaktionsschritte eingesetzt wurde.

MALDI MS: m/z = 860 ([M^+]) ($C_{68}H_{16}N_2$).

(*Z*)-2-(5-((10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen)-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl)-*N*-(4-(pyrrolidino-[60]fulleren)cyclohexyl)acetamid 43a



$C_{92}H_{38}N_4O_2S_3$

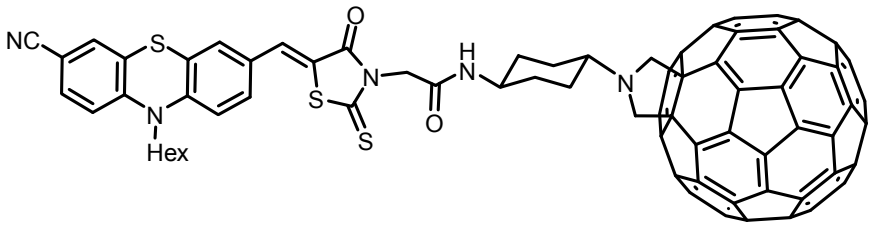
M = 1327.51

110 mg (0.1 mmol) des entschützten Amins **42** wurden in 5 ml Dichlorethan vorgelegt und mit 220 mg (0.22 mmol) Triethylamin versetzt. Es bildete sich eine trübe braune Lösung, die mit 400 mg (0.63 mmol) einer T3P-Lösung (50w% in DCE) und dem Chromophor **35a** versetzt wurde. Das Gemisch wurde eine Stunde lang bei einer Ölbadtemperatur von 105°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit Dichlormethan verdünnt und mit

gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, unter vermindertem Druck eingeengt und auf Celite aufgezogen. Die säulenchromatografische Reinigung erfolgte mit Dichlormethan und dann mit Dichlormethan/Methanol (500:1). Es konnte auch nach wiederholter Säulenchromatografie keine zufrieden stellende Reinheit erreicht werden. Man erhielt 14 mg (11 µmol, 11 %) verunreinigtes Produkt.

MALDI MS: m/z = 1327 ($[M]^+$).

(*Z*)-2-(5-((7-Cyano-10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen)-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl)-*N*-(4-(pyrrolidino-[60]fulleren)cyclohexyl)acetamid 43b



$C_{93}H_{37}N_5O_2S_3$

M = 1351.51

115 mg (106 µmol) des entschützten Amins **42** wurden in 2.5 ml Dichlorethan vorgelegt und mit 220 mg (0.22 mmol) Triethylamin versetzt. Es bildete sich eine trübe braune Lösung, zu der eine Lösung des Chromophors **35b**, in 2.5 ml DCE gelöst und 400 mg (0.63 mmol) einer T3P-Lösung (50w% in DCE), die 15 min vorgerührt worden war, gegeben wurde. Das Gemisch wurde eine Stunde lang bei einer Ölbadtemperatur von 105°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit Dichlormethan verdünnt und mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, unter vermindertem Druck eingeengt und auf Celite aufgezogen. Die säulenchromatografische Reinigung erfolgte mit Dichlormethan und dann mit Dichlormethan/Methanol (500:1). Man erhielt 40 mg (29.6 µmol, 28 %) verunreinigtes Produkt. Durch weitere säulenchromatografische Reinigung und schließlich durch Reinigung mittels präparativer HPLC konnte 1 mg des reinen Produktes erhalten werden.

MALDI MS: m/z = 1351 ($[M]^+$).

UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ε) [nm] = 255 (50200), 296 (26100), 329 (19200), 367 (12700), 460 (11200).

6 Anhang

Kristallstrukturdaten für Verbindung 28a

Tabelle 6.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **28a**.

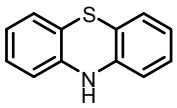
Strukturkennzeichen	**28a**	
Summenformel	$C_{23}H_{24}N_2OS_3$	
Molmasse	440.62	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Z	6	
Gitterkonstanten	a = 13.1613(1) Å	α =99.847(1) °
	b = 13.5626(2) Å	β =100.055(1) °
	c = 19.3139(3) Å	γ =99.063(1) °
Zellvolumen	3281.62(7) $Å^3$	
Dichte (berechnet)	1.338 g/cm^3	
Absorptionskoeffizient µ	0.356 mm^{-1}	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.40 x 0.32 x 0.10 mm^3	
Kristallfarbe	red	
Gemessener Theta-Bereich	1.60 bis 27.44 °	
Indexgrenzen	$-17 \le h \le 17$, $-17 \le k \le 17$, $-24 \le l \le 25$	
Gemessene Reflexe	34039	
Unabhängige Reflexe	14840 (R(int) = 0.0682)	
Beobachtete Reflexe	10066 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.97 und 0.87	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2	
Daten/Restraints/Parameter	14840 / 0 / 790	
Goodness-of-fit an F^2	1.04	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.053, wR2 = 0.140	
Max/min Restelektronendichte	0.88 und -0.57 $eÅ^{-3}$	

Kristallstrukturdaten für Verbindung 29a

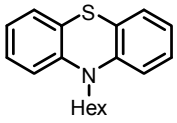
Tabelle 6.2: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **29a**.

Strukturkennzeichen	**29a**	
Summenformel	$C_{28}H_{25}NO_2S$	
Molmasse	439.55	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Z	2	
Gitterkonstanten	a =7.9057(2) Å	α =96.126(1) °
	b =8.3496(1) Å	β =97.187(1) °
	c = 19.3342(5) Å	γ =116.673(1) °
Zellvolumen	1112.21(4) $Å^3$	
Dichte (berechnet)	1.313 g/cm^3	
Absorptionskoeffizient μ	0.172 mm^{-1}	
Kristallform	Blöcke	
Kristallgröße	0.30 x 0.16 x 0.10 mm^3	
Kristallfarbe	rot	
Gemessener Theta-Bereich	2.16 bis 24.71 °	
Indexgrenzen	$-9 \le h \le 9$, $-9 \le k \le 9$, $-22 \le l \le 22$	
Gemessene Reflexe	9322	
Unabhängige Reflexe	3785 (R(int) = 0.0526)	
Beobachtete Reflexe	2943 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 und 0.95	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2	
Daten/Restraints/Parameter	3785 / 31 / 405	
Goodness-of-fit an F^2	1.02	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.042, wR2 = 0.107	
Max/min Restelektronendichte	0.17 und -0.24 $eÅ^{-3}$	

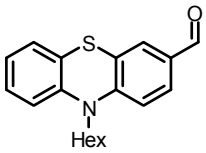
Molekülverzeichnis



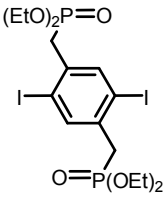
1



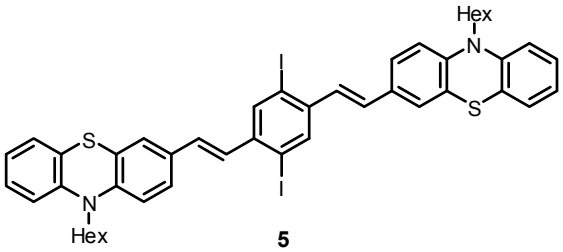
2



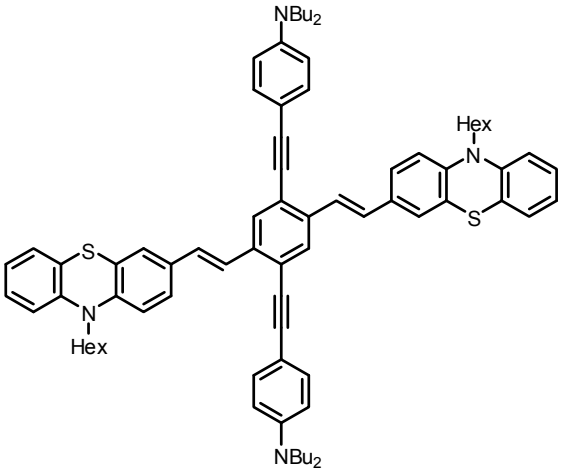
3



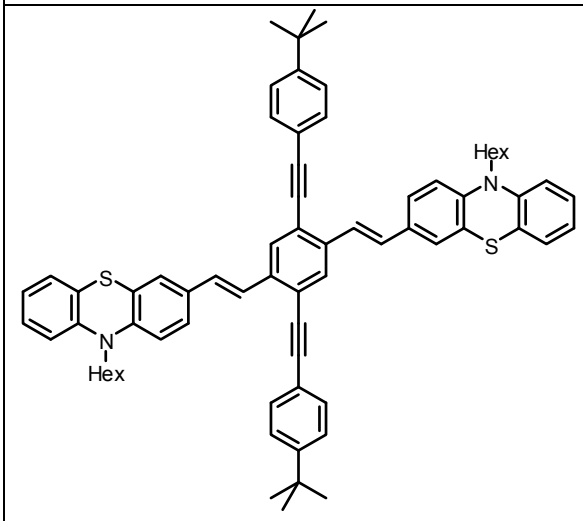
4



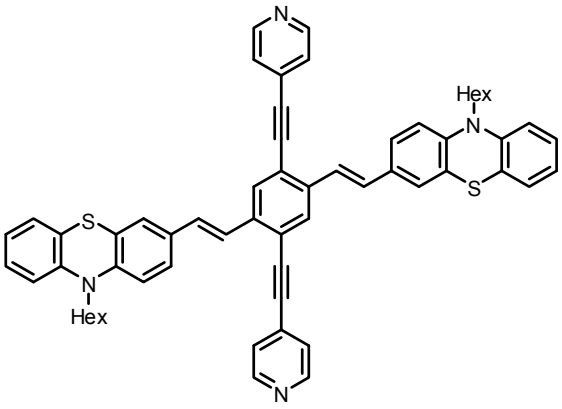
5



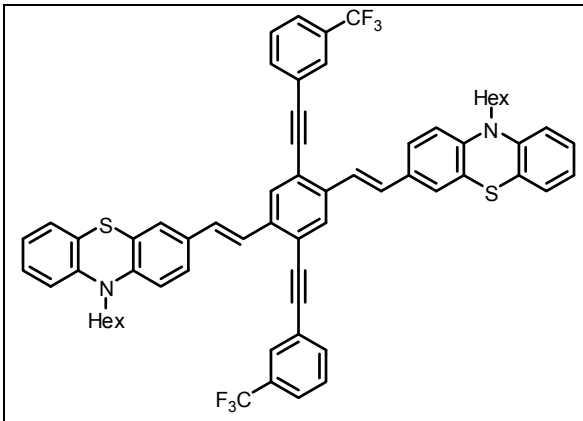
6a



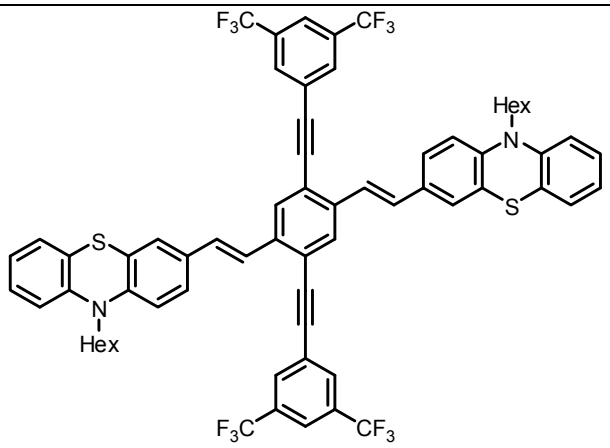
6b



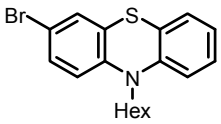
6c



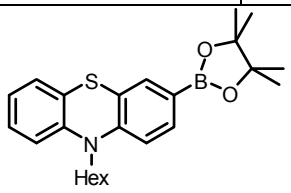
6d



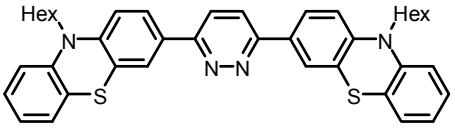
6e



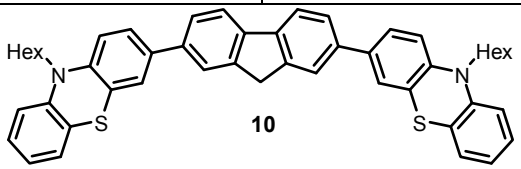
7



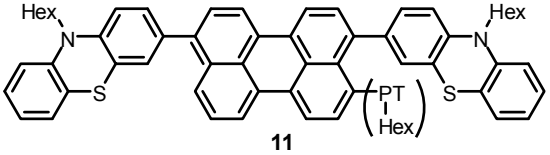
8



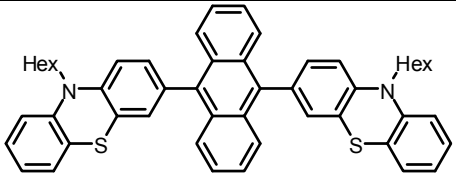
9



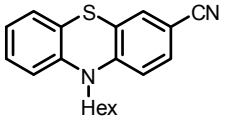
10



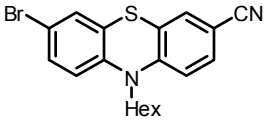
11



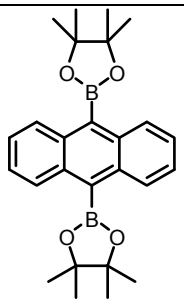
12



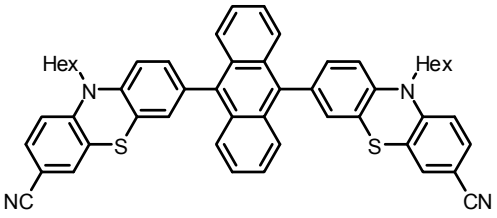
13



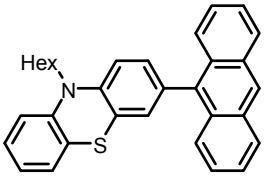
14



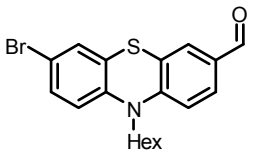
15



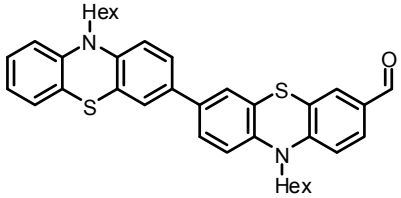
16



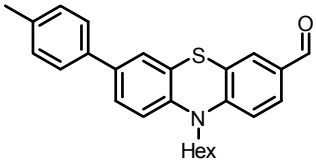
17



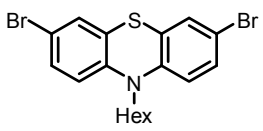
18



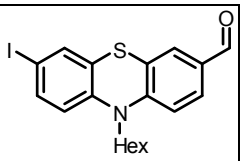
19



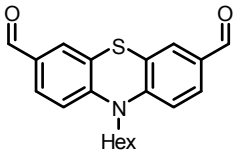
20



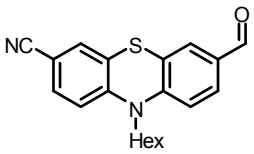
21



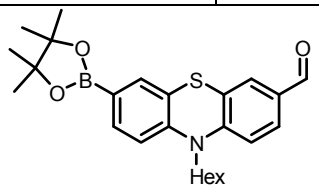
22



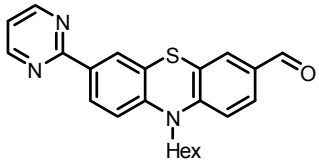
23



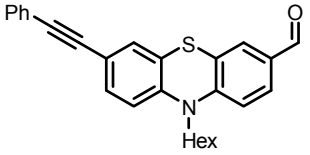
24



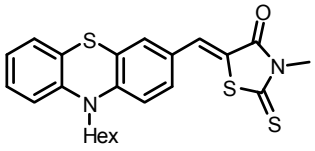
25



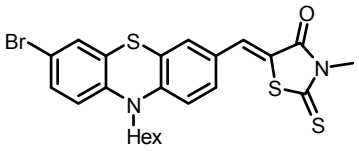
26



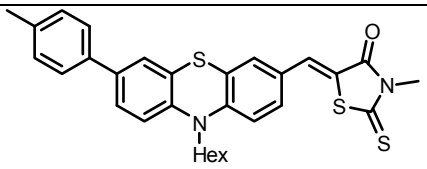
27



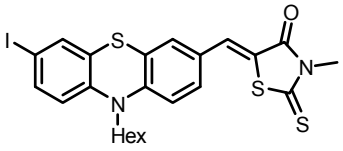
28a



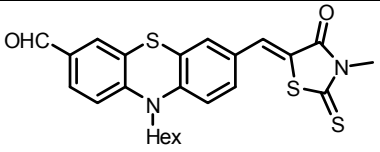
28b



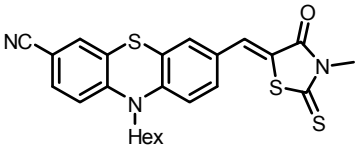
28c



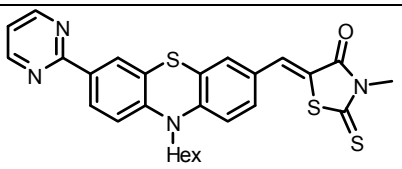
28d



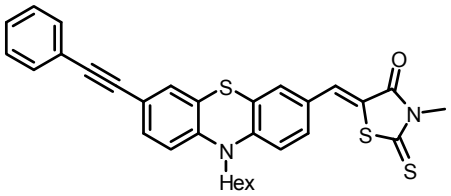
28e



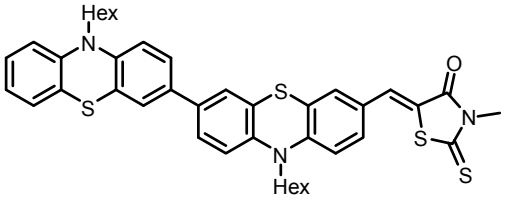
28f



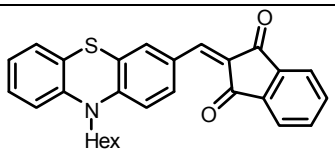
28g



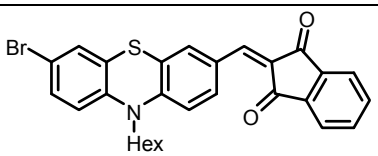
28h



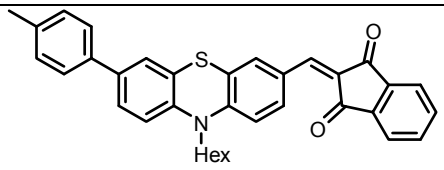
28i



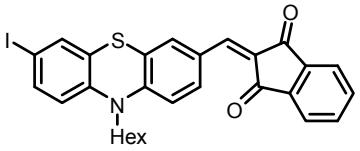
29a



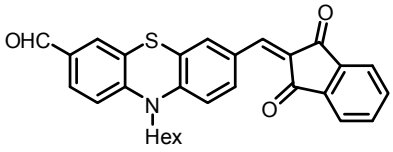
29b



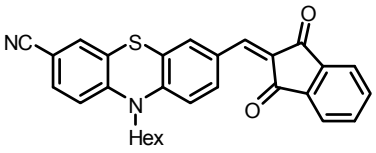
29c



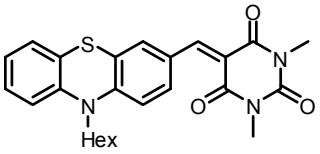
29d



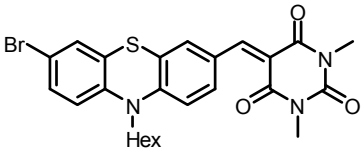
29e



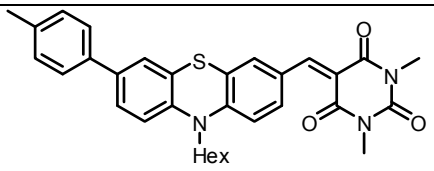
29f



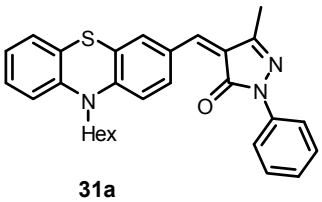
30a



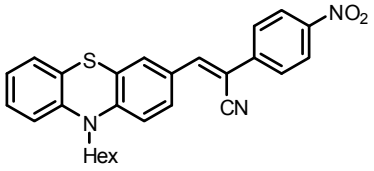
30b



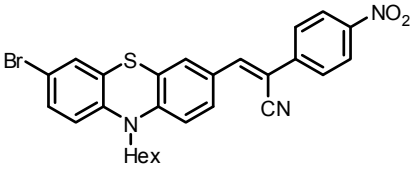
30c



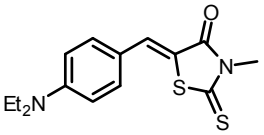
31a



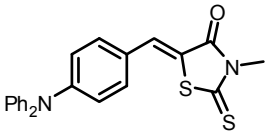
32a



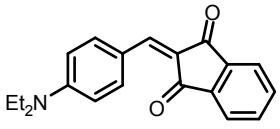
32b



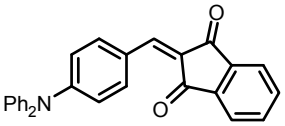
33a



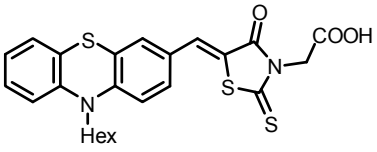
33b



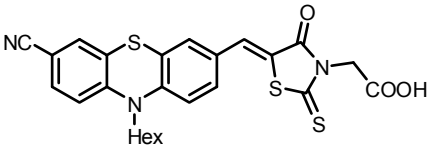
34a



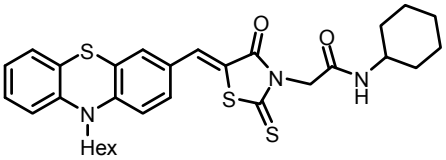
34b



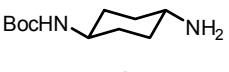
35a



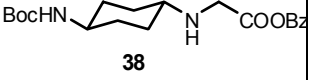
35b



36

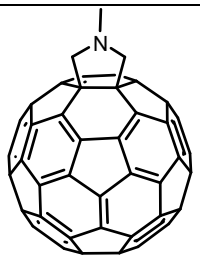


37

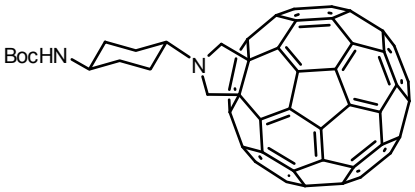


38

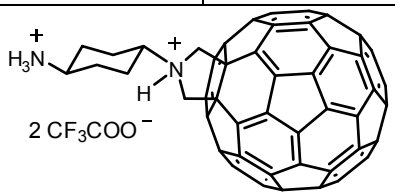
39



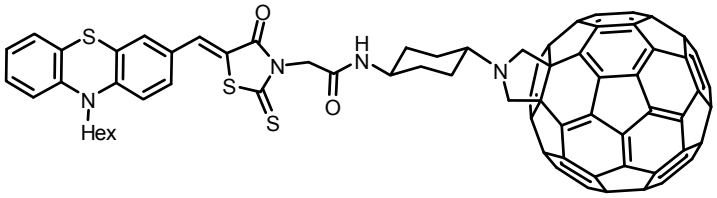
40



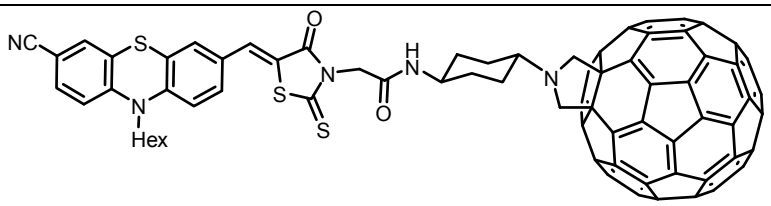
41



42



43a



43b

Literaturverzeichnis

[1] H. Zollinger, *Color Chemistry, Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, *VCHA*, *Verlag Helvetica Chimica Acta AG*, *Zürich* und *Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA*, *Weinheim*, 3. Auflage **2003**.

[2] *Neblette's Handbook of Photography and Reprography*, J. M. Sturge, V. Walworthy, A. Shepp (Hrsg.), 8.Auflage, *Van Nostrand*, *New York*, **1989**.

[3] (a) H. Kuhn *in Dye Sensitization*, W. F. Berg, U. Mazzucato, H. Meier, G. Semerano (Hrsg.), *Focal, London*, **1970**. (b) R. Steiger, H. Hediger, P. Junod, H. Kuhn, D. Möbius, Photogr. *Sci. Eng.* **1980**, *24*, 185-195.

[4] S. O. McDonnel, M. J. Hall, L. T. Allen, A. Byrne, W. M. Gallagher, D. F. O'Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16360-16361.

[5] S. Ozlem, E. U. Akkaya, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 48-49.

[6] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, I. Sage (Hrsg.), *Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA*, *Weinheim*, 5. Auflage **1990**, *Vol. A15*, 359ff.

[7] (a) P. P. Sorokin, J. R. Lankard, *IBM*, *J. Res. Dev.* **1966**, *10*, 162-163. (b) F. P. Schäfer, F. P. W. Schmidt, J. Volze, *Appl. Phys. Lett.* **1966**, *9*, 306-309.

[8] H. Tajalli, A. Ghanadzadeh Gilani, M.S. Zakerhamidi, P. Tajalliu, *Dyes and Pigments*, **2008**, *78*, 15-24.

[9] C. Hansch, A. Leo, S. H. Unger, K. H. Kim, D. Nikaitani, E. J. Lien, *J. Med. Chem.* **1973**, *16*, 1207-1216.

[10] *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R. A. Meyers (Hrsg.*), John Wiley & Sons*, *Chichester*, **2000**.

[11] *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, J. R. Lakowicz (Hrsg.), 3. Auflage, *Springer, New York*, **2006**.

[12] *Single molecule spectroscopy*, R. Rigler, M. Orrit, T. Basché (Hrsg.), *Springer*, *Berlin*, **2001**.

[13] J. Eid, A. Fehr, J. Gray, K. Luong, J. Lyle, G. Otto, P. Peluso, D. Rank, P. Baybayan, B. Bettman, A. Bibillo, K. Bjornson, B. Chaudhuri, F. Christians, R. Cicero, S. Clark, R. Dalal, A. deWinter, D. John, M. Foquet, A. Gärtner, P. Hardenbol, C. Heiner, K. Hester, D. Holden, G. Kearns, X. Kong, R. Kuse, Y. Lacroix, S. Lin, P. Lundquist, C. Ma, P. Marks, M. Maxham, D. Murphy, I. Park, T. Pham, M. Phillips, J. Roy, R. Sebra, G. Shen, J. Sorenson, A. Tomaney, K. Travers, M. Trulson, J. Vieceli, J. Wegener, D. Wu, A. Yang, D. Zaccarin, P. Zhao, F. Zhong, J. Korlach, S. Turner, *Science* **2009**, *323*, 133-138.

[14] Y. N. Teo, J. N. Wilson, E. T. Kool, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3923-3933.

[15] (a) M. Zimmer, *Chem. Rev*. **2002**, *102*, 759-781. (b) T. Stafforst, U. Diederichsen, *Eur. J. Org. Chem*. **2007**, 899-911. (c) M. A. Petersen, P. Riber, L.H. Andersen, M. B. Nielsen, *Synthesis* **2007**, *23*, 3635-3638.

[16] O. Shimomura, F. Johnson, Y. Saiga, *J. Cell. Comp. Physiol.* **1962***, 59*, 223-239.

[17] M. Chalfie, Y. Tu, G. Euskirchen, W. War, D. Prasher, *Science* **1994**, *263*, 802-805.

[18] R. Heim, A. Cubitt, R. Tsien, *Nature* **1995**, *373*, 663-664.

[19] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, *16*, 578-580.

[20] R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4556-4579; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *114*, 4378-4400.

[21] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 416-443; *Angew*. *Chem*. *Int. Ed.* **1998**, *37*, 403-428.

[22] H. Yersin, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *241*, 1-26.

[23] Sonderheft *Organic Photovoltaics*, J.-L. Brédas, J. R. Durrant (Hrsg.) *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1689-1857.

[24] S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324-1338.

[25] A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Angew. Chem* **2009**, *121*, 2510-2536; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474-2499.

[26] A. J. Zucchero, P. L. McGrier, U. H. F. Bunz, *Acc. Chem. Res* **2010**, *43*, 397-408.

[27] (a) A. W. Franz, F. Rominger, T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1795-1802; (b) A. W. Franz, L. N. Popa, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 469-475.

[28] M. Sailer, M. Nonnenmacher, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 423-435.

[29] N. Bucci, T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8323-8327.

[30] C. Bodea, I. Silberg, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1968**, *9*, 321-460.

[31] (a) R. G. Wood, C. H. McCale, G. Williams, *Philosoph. Mag.* **1941**, *31*, 71-80. (b) S. P. Massie, *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 797-833.

[32] J. D. Bell, J. F. Blount, O. V. Briscoe, H. C. Freeman, *Chem. Commun.* **1968**, 1665-1668.

[33] A. Berntsen, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1883**, *13*, 2896.

[34] S. P. Massie, P. K. Kadab, *J. Org. Chem.* **1956**, *32*, 294-296.

[35] (a) H. Kano, M. Fujimoto, *Pharm. Bull.* **1957**, *5*, 393-396. (b) M. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1959**, *32*, 294-296.

[36] I. A. Silberg, G. Cormos, D. C. Oniciu, *Adv. Heterocycl. Chem.* **2006**, *90*, 205-234.

[37] (a) B. F. Hrutford, F. Sowinski, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2021-2022. (b) J. F. Brunnett, R. E. Zahlrez, *Chem. Rev.* **1951**, *49*, 273-411. (c) F. Galbraith, S. Smiles, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1234-1238.

[38] J. J. Li, *Name Reactions* **2006**, 3. Auflage, Springer-Verlag Heidelberg.

[39] (a) R. R. Gupta, V. Saraswat, A. Gupta, M. Jain, V. Gupta, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1992**, *29*, 1703-1707. (b) M. Y. Hamadi, R. Gupta, R. R. Gupta, *Heterocycl. Commun.* **1998**, *4*, 277-280. (c) M. Jain, R. R. Gupta, *Heterocycl. Chem.* **1995**, *1*, 95-100. (d) T. J. Zimmermann, *Dissertation* **2002**, LMU München.

[40] (a) J. I. G. Cadogan, P. K. K. Lim, *Chem. Commun.* **1971**, 1431-1432. (b) J. I. G. Cadogan, R. K. Mackie, M. J. Todd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1966**, *15*, 491-492.

[41] 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.

[42] D. Ma, Q. Geng, H. Zhang, Y. Jiang, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1313-1316; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1291-1294.

[43] (a) H. H. Mantsch, J. Dehler, *Can. 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.

[44] G. Karreman, I. Isenberg, A. Szent-Györgyi, *Science*, **1959**, *130*, 1191-1192.

[45] G. P. Brown, S. Aftergut, *Nature* **1962**, *193*, 361-362.

[46] M. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1962**, *35*, 609-611.

[47] D. R. Kearns, M. Calvin, *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 2026-2030.

[48] C. Garcia, R. Oyola, L. E. Pinero, R. Arce, J. Silva, V. Sánchez, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3360-3371.

[49] L. N. Domelsmith, L. L. Munchhausen, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6506-6511.

[50] T. Uchida, M. Ito, K. Kozawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1983**, *56*, 577-582.

[51] J. P. Billon, *Bull. Soc. Chim. France* **1960**, 1784-1785.

[52] G. Cauquis, A. Deronizer, J.-L. Lepage, D. Serve, *Bull. Soc. Chim. France* **1976**, 295-302.

[53] J. P. Billon, G. Cauquis, J. Combrisson, A. M. Li, *Bull. Soc. Chim. France* **1960**, 2062.

[54] U. L. Bohne, R. P. Kreher, *NiU Chemie* **1999**, *52*, 36-37.

[55] F. Mietzsch, *Angew. Chem.* **1954**, *66*, 363-371.

[56] C. Burmester, L. Moshurchak, R. L. Wang, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A288-A294.

[57] A. P. Kulkarni, P.-T. Wu, T. W. Kwon, S. A. Jenekhe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19584-19594.

[58] 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.

[59] N. S. Cho, J.-H. Park, S.-K. Lee, J. Lee, H.-K. Shim, M.-J. Park, D.-H. Hwang, B.-J. Jung, *Macromolecules* **2006**, *39*, 177-183.

[60] D. Won Cho, M. Fujitsuka, A. Sugimoto, U. Chan Yoon, P. S. Mariano, T. Majima, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11062-11068.

[61] B. König, M. Pelka, H. Zieg, T. Ritter, H. Bouas-Laurent, R. Bonneau, J. P. Desvergne, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1681-1687.

[62] C. Wagner, H.-A. Wagenknecht, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1871-1876.

[63] C. Wagner, H.-A. Wagenknecht, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 48-50.

[64] A. Knorr, J. Daub, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2925-2927; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2664-2666.

[65] J. Shirdel, A. Penzkofer, R. Procházka, Z. Shen, J. Daub, *Chem. Phys.* **2007**, *336*, 1-13.

[66] J. Shirdel, A. Penzkofer, Z. Shen, R. Procházka, J. Daub, *Chem. Phys.* **2007**, *337*, 99-109.

[67] (a) T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6563-6566; (b) C. S. Krämer, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3723-3726.

[68] (a) C. S. Krämer, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Tetrahedron. Lett.* **2001**, *42*, 8619-8624. (b) K. Memminger, *Dissertation* **2007**, Universität Heidelberg.

[69] K. Memminger, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2797-2800.

[70] Z. Zhou, A. W. Franz, M. Hartmann, A. Seifert, T. J. J. Müller, W. R. Thiel, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4986-4992.

[71] C. S. Barkschat, S. Stoycheva, M. Himmelhaus, T. J. J. Müller, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 52-63.

[72] U. Scherf, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *201*, 163-222.

[73] H.-K. Shim, J.-I. Jin, *Adv. Polymer Science* **2002**, *158*, 193-243.

[74] U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605-1644.

[75] a) G. Brizius, N. G. Pschirer, W. Steffen, K. Stitzer, H.-C. zur Loye, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12435- 12440. b) J. N. Wilson, P. M. Windscheif, U. Evans, M. L. Myrick, U. H. F. Bunz, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 8681- 8683.

[76] J. N. Wilson, M. Josowicz, Y. Wang, U. H. F. Bunz, *Chem. Commun.* **2003**, *24*, 2962- 2963.

[77] A. Zen, A. Bilge, F. Galbrecht, R. Alle, K. Meerholz, j. Grenzer, D. Neher, U. Scherf, T. Farrell, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3914-3915.

[78] a) J. E. Klare, G. S. Tulevski, K. Sugo, A. de Picciotto, K. A. White, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6030- 6031. b) Q. Miao, X. L. Chi, S. X. Xiao, R. Zeis, M. Lefenfeld, T. Siegrist, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1340- 1345.

[79] a) S. Samori, S. Tojo, M. Fuijitsuka, E. L. Spitler, M. M. Haley, T. Majima, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2785-2793. b) E. L. Spitler, L. D. Shirtcliff, M. M. Haley, *J. Org. Chem*. **2007**, *72*, 86-96. c) J. A. Marsden, J. J. Miller, L. D. Shirtcliff, M. M. Haley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2464-2476.

[80] a) A. Michaelis, R. Kaehne, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 1048-1055. b) B. A. Arbuzov, *Pure Appl. Chem.* **1964**, *9*, 307-335.

[81] L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, G. Klahre, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2499-2505.

[82] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627-630.

[83] A. J. Zucchero, J. N. Wilson, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11872-11881.

[84] J. N. Wilson, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4124-4125.

[85] C. S. Krämer, *Dissertation* **2003**, Universität Heidelberg.

[86] D. Clarke, B. C. Gilbert, P. Hanson, B. T. Sutcliffe, *Chem. Commun.* **1966**, *13*, 81-87.

[87] N. Buu-Hoi, N. Hoán, *J. Chem. Soc*, **1951**, *16*, 1834-1836.

[88] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525-5534.

[89] M. Hauck, J. Schönhaber, A. J. Zucchero, K. I. Hardcastle, T. J. J. Müller, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6714-6725.

[90] N. M. M. Gowda, H. L. Pacquette, D.-H. Kim, B. Jayaram, *J. Mol. Struct.* **1996**, *382*, 129-135.

[91] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971-5003.

[92] R. Y. Lai, X Kong, S. A. Jenekhe, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12631-12639.

[93] (a) C. S. Krämer, T. J. Zimmermann, M. Sailer, T. J. J. Müller, *Synthesis*, **2002**, 1163-1170; (b) M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 2602-2614.

[94] (a) N. Miyaura, N.; A. Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483. (b) A. Suzuki, In *Metal Catalyzed Cross Coupling Reactions*; P. J. Stang, F. Diederich, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **1998**, pp 49-97. (c) S. P. Stanforth, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 263-303. (d) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147-168.

[95] P. Schlichting, U. Rohr, K. Müllen, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 395-407.

[96] T. Schareina, A. Zapf, M. Beller, *Chem. Commun.* **2004**, 1388-1389.

[97] (a) C. Yang, J. Jacob, K. Müllen, *Macromolecules* **2006**, *39*, 5696-5704. (b) Y. Zhu, A. R. Rabindranath, T. Beyerlein, B. Tieke, *Macromolecules* **2007**, 6981-6989.

[98](a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652; (b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372-1377. (c) R. G. Parr and W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford Univ. Press, Oxford, **1989**.

[99] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724-728.

[100] 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 03, Revision B.03 ed., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

[101] D. Clarke, B. C. Gilbert, P. Hanson, C. M. Kirk, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1978**, 1103-1110.

[102] (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.

[103] (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.

[104] J. M. Tour, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 537-553.

[105] A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera, *Chem. Rev.* **2000**, *100,* 1973-2011.

[106] *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, K. Müllen, G. Wegner (Hrsg.), Wiley-VCH **1998**.

[107] H. Meier, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2536-2561, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2482-2506.

[108] O. N. Witt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1876**, *9*, 522-527.

[109] (a) R. Gompper, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1492-1511*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *11*, 1437-1455. (b) M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce, *Adv. Multi-Photon Proc. Spectr.* **2001**, *13*, 261–337

[110] (a) M. D. Newton, *ACS Symp. Ser.* **2003**, *844*, 196–218. (b) J. J. Wolff, R. Wortmann, *J. Prakt. Chem.* **1998**, *340*, 99–111. (c) J. W. Perry, S. R. Marder, F. Meyers, D. Lu, G. Chen, W. A. Goddard, J. L. Bredas, B. M. Pierce, *ACS Symp. Ser.* **1995**, *601*, 45–56. (d) F. Meyers, J. L. Bredas, *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *42*, 1595–1614.

[111] C. Reichardt*, Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319-2358.

[112] M. M. Davies, H. B. Hetzer*, Anal. Chem.* **1966**, *38*, 451-461.

[113] O. W. Kolling*, Anal. Chem.* **1978**, *50*, 212-215.

[114] P. Greenspan, E. P. Mayer, S. D. Fowler, *J. Cell Biol.* **1985**, 100, 965-973.

[115] E. Lippert in *Optische Anregung organischer Systeme*, W. Foerst (Hrsg.), *Verlag Chemie*, *Weinheim* **1966**.

[116] G. Jones, W. R. Jackson, C. Choi, W. R. Bergmark, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 294-300.

[117] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162-163.

[118] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354-358.

[119] (a) A. Hirsch, *The Chemistry of Fullerenes*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1994**. (b) A. Hirsch, M. Brettreich, *Fullerenes – Chemistry and Reactions*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2005**.

[120] T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, G. E. Hite, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *130*, 203-207.

[121] (a) A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1189-1192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1138-1141. (b) F. Diederich, L. Isaacs, D. Philip, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 243-255. (c) A. Hirsch, *Synthesis* **1995**, 895-912.

[122] R. C. Haddon, L. E. Brus, K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *125*, 459-464.

[123] Q. Xie, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3978-3980.

[124] A. Mateo-Alonso, D. Bonifazi, M. Prato, *Carbon Nanotechnology* **2006**, *155-189.*

[125] A. Hirsch, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *199*, 1-65.

[126] (a) A. Hirsch, T. Grösser, A. Skiebe, A. Soi, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1061-1067. (b) K. Komatsu, Y. Murata, N. Takimoto, S. Mori, N. Sugita, T. S. M. Wan, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6101-6104.

[127] C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957-1959.

[128] A. Hirsch, A. Soi, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 808-810; *Angew*. *Chem*. *Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 766-768.

[129] F. Wudl, A. Hirsch, K. C. Khemani, T. Suzuki, P. M. Allemand, A. Koch, H. Eckert, G. Srdanov, H. M. Webb, *ACS Symp. Ser.* **1992**, *481*, 161-169.

[130] (a) M. A. Yurovskaya, I. V. Trushkov, *Russ. Chem. Bull.* **2002**, *51*, 367-443. (b) S. R. Wilson, D. I. Schuster, B. Nuber, M. S. Meier, M. Maggini, M. Prato, R. Taylor, *Full.: Chem., Phys. Technol.* **2000**, 91-177.

[131] V. M. Rotello, J. B. Howard, T. Yadav, M. M. Conn, E. Viani, L. M. Giovane, A. L. Lafleur, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1561-1562.

[132] J. A. Schlüter, J. M. Seaman, S. Taha, H. Cohen, K. R. Lykke, H. H. Wang, J. M. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 972-974.

[133] M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kurono, M. Ohashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1296-1298.

[134] (a) T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc*, **1992**, *114*, 7301-7302. (b) F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 157-161.

[135] M. Prato, Q. Li, F. Wudl, V. Lucchini, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3613-3615.

[136] (a) M. S. Meier, M. Poplawaska, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4524-4525. (b) H. Irngartinger, C. M. Köhler, U. Huber-Patz, W. Krätschmer, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 581-584.

[137] (a) M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9798-9799. (b) M. Maggini, G. Scorrano, A. Bianco, C. Toniolo, R. P. Sijbesma, F. Wudl, M. Prato, *J. Chem. Soc.,Chem.*

Commun. **1994**, 305-306. (c), M. Prato, M. Maggini, C. Giacometti, G. Scorrano, G. Sandonà, G. Farnia, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5221-5234.

[138] (a) D. Pantarotto, A. Bianco, F. Pellarini, A. Tossi, A. Giangaspero, I. Zelezetsky, J.-P. Briand, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12543-12549. (b) D. M. Guldi, M. Maggini, , E. Menna, G. Scorrano, P. Ceroni, M. Marcaccio, F. Paolucci, S. Roffia, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1597-1605.

[139] L. Echegoyen, L. E. Echegoyen, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 593-601.

[140] T. M. Figueira-Duarte, A. Gegout, J. F. Nierengarten, *Chem. Commun.* **2007**, 109-119.

[141] D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 22-36.

[142] H. Imahori, K. Hagiwara, T. Akiyama, M. Aoki, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, Y. Sakata, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *263*, 545-550.

[143] (a) H. Imahori, Y. Sakata, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 537-546. (b) J. M. Lawson, A. M. Oliver, D. F. Rothenfluh, Y.-Z. An, G. A. Ellis, M. G. Ranasinghe, S. I. Khan, A. G. Franz, P. S. Ganapathi, M. J. Shephard, M. N. Paddon-Row, Y. Rubin, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5032-5054. (c) D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, V. Sgobba, C. Ehli, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 471-487. (d) M. E. El-Khouly, J. H. Kim, K.-Y. Kay, C. S. Choi, O. Ito, S. Fukuzumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5301-5310. (e) D. I. Schuster, K. Li, D. M. Guldi, A. Palkar, L. Echegoyen, C. Stanisky, R. J. Cross, M. Niemi, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15973-15982.

[144] S. Sariciftci, F. Wudl, A. J. Heeger, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, J. Bourassa, P. C. Ford, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *247*, 510-514.

[145] H. Imahori, S. Cardoso, D. Tatman, S. Lin, L. Noss, G. R. Seely, L. Sereno, J. C. de Silber, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, *Photochem. Photobiol.* **1995**, *62*, 1009-1014.

[146] T. Galili, A. Regev, A. Berg, H. Levanon, D. I. Schuster, K. Möbius, A. Savitsky, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8451-8458.

[147] N. Bucci, T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8329-8332.

[148] B. Kippelen, J.-L. Brédas, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 251-261.

[149] B. O'Reagan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737-740.

[150] (a) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382-6390. (b) M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C.A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613-1624. (c) Z.-S. Wang, C.-H. Huang, B.-W. Zhang, Y.-J. Hou, P.-H. Xie, H.-J. Qian, K. Ibrahim, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 567-568. (d) A. Kukrek, D. Wang, Y. Hou, R. Zong, R. Thummel, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10131-10137. (e) Z.-S. Wang, C.-H. Huang, Y.-Y. Huang, B.-W. Zhang, P.-H. Xie, Y.-J. Hou, H.-J. Qian, K. Ibrahim, H.-J. Qian, F.-Q. Liu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2002**, *71*, 261-265. (f) A. Islam, F. A. Chowdhury, Y. Chiba, R. Komiya, N. Fuke, N. Ikeda, K. Nozaki, L. Han, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5178-5185. (g) P. G. Hoertz, R. A. Carlisle, G. J. Meyer, D. Wang, P. Piotrowiak, E. Galoppini, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 325-330.

[151] (a) S. Kim, J. K. Lee, S.O. Kang, J. Ko, J.-H. Yum, S. Fantacci, F. de Angelis, D. Di Censo, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16701-16707. (b) T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12218-12219. (c) Z.-S. Wang, F.-Y. Li, C.-H.

Huang, L. Wang, M. Wei, L.-P. Li, L.-P. Jin, N.-Q. Li, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9676-9682. (d) T. Kitamura, M. Ikeda, K. Shigaki, T. Inoue, N. A. Anderson, X. Ai, T. Lian, S. Yanagida, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1806-1812. (e), K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Sugo, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 597-606. (f) M. Velusamy, K. R. Justion Thomas, J.T. Lin, Y.-C. Hsu, K.-C. Ho, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1899-1902. (g) P. Qin, X. Yang, R. Chen, L. Sun, T. Marinado, T. Edvinsson, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1853-1860.

[152] N. Robertson, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2398-2405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2338-2345.

[153] (a) M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *164*, 3-14.

[154] (a) M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16835-16847. (b) M. K. Nazeeruddin, R. Splivallo, P. Liska, P. Comte, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2003**, 1456-1457.

[155] (a) Y. Chiba, A. Islam, Y.Watanabe, R. Komiya, N. Koide, L. Han, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, L638-L640. (b) M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **1997**, 1705-1706.

[156] S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida, M. Grätzel, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1202-1205. (b) S. Hwang, J. H. Lee, C. Park, H. Lee, C. Kim, C. Park, M.-H. Lee, W. Lee, J. Park, K. Kim, N.-G. Park, C. Kim, *Chem. Commun.* **2007**, 4887-4889. (c) S. Ito, H. Miura, S. Uchida, M. Takata, K. Sumioka, P. Liska, P. Comte, P. Péchy, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2008**, 5194-5196.

[157] J.-H. Yum, P. Chen, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 699-707.

[158] Z. S. Wang, Y. Cui, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, K. Hara, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7224-7230.

[159] (a) N. Koumura, Z. S. Wang, S. Mori, M. Miyashita, E. Suzuki, K. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14256-14257. (b) Z.-S. Wang, N. Koumura, Y. Cui, M. Takahashi, H. Sekiguchi, A. Mori, T. Kubo, A. Furube, K. Hara, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3993-4003.

[160] H. Choi, C. Baik, S. O. Kang, J. Ko, M.-S. Kang, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 333 - 336; *Angew. Chem.Int. Ed*. **2008**, *47*, 327-330.

[161] H. Tian, X. Yang, R. Chen, Y. Pan, L. Li, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Commun.* **2007**, 3741 - 3743.

[162] T. Horiuchi, H. Miura, S. Uchida, *Chem. Commun.* **2003**, 3036-3037.

[163] J.-H. Yum, S.-R. Jang, P. Walter, T. Geiger, F. Nüesch, S. Kim, J. Ko, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Chem. Commun.* **2007**, 4680-4682.

[164] G.A. Chamberlain, P.J. Cooney, S. Dennison, *Nature* **1981**, *289*, 45-47.

[165] A. K. Gosh, T. Feng, *J. Appl. Phys*. **1978**, *49*, 5982-5989.

[166] L. Schmidt-Mende, U. Bach, R. Humphry-Baker, T. Horiuchi, H. Miura, S. Ito, S. Uchida, M. Grätzel, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 813-815.

[167] M. Liang, W. Xu, F. Cai, P. Chen, B. Peng, J. Chen, Z. Li, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4465-4472.

[168] F. Terenziani, M. Morone, S. Gmouh, M. Blanchard-Desce, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 685-696.

[169] N. S. Cutshall, C. O'Day, M. Prezhdo, *Bioorg. Med. Chem. Lett*. **2005**, *15*, 3374-3379.

[170] J.P. Powers, D. E. Piper, Y. Li, V. Mayorga, J. Anzola, J.M. Chen, J.C. Jaen, G. Lee, J. Liu, M.G. Peterson, G. R. Tonn, Q. Ye, N. P. C. Walker, Z. Wang, *J. Med. Chem.* **2006,** *49,* 1034-1046.

[171] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183-185.

[172] F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 157-161.

[173] N. S. Saricifitci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, *Science* **1992**, *258*, 1474-1476.

[174] J. M. Nunzi, *C. R. Physique* **2002**, *3*, 523-542.

[175] S. Haheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 841-843.

[176] M. Reyes- Reyes, K. Kim, D. L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 083506.

[177] J. Kim, S. Kim, H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Huong, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 572-576.

[178] J. L. Segura, N. Martín, D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 31-47.

[179] D. M. Guldi, C. Luo, A. Swartz, R. Gómez, J. L. Segura, N. Martín, C. Brabec, N. S. Sariciftci, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1141-1152.

[180] (a) C. Martineau, P. Blanchard, D. Rondeau, J. Delaunay, J. Roncali, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 283-287. (b) J. J. Aperloo, C. Martineau, P.A. van Hal, J. Roncali, R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 21-31.

[181] N. Negishi, K. Yamada, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsube, Y. Harima, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 404-405.

[182] T. Nishizawa, H. K. Lim, K. Tajima, K. Hashimoto, *Chem. Commun.* **2009**, 2469-2471.

[183] J. Roncali, *Acc. Chem. Res* **2009**, *42*, 1719-1730.

[184] T. Ameri, G. Dennler, C. Lungenschmied, C. J. Brabec, *Energy Environ. Sci* **2009**, *2*, 347-363.

[185] J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nuygen, M. Dante, A. J. Heeger, *Science* **2007**, *317*, 222-225.

[186] C. Muschelknautz, M. Sailer, T.J.J. Müller, *Synlett* **2008**, *6*, 846-848.

[187] M. Murata, T. Oyama, S. Watanabe, Y. Masuda *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 164-168.

[188] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 7508-7510.

[189] C. S. Krämer, T.J.J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3534-3548.

[190] T. Hundertmark, A. F. Littke, S. L. Buchwald, G. C. Fu, *Org. Lett.,* **2000**, *12*, 1729-1731.

[191] (a) A. I. Ginak, K. A. V'yunov, V.A. Barmina, E. G. Sochilin*, Zh. Prikl. Khim.* **1971**, *44*, 2123-2124. (b) A. Mustafa, M. K. Hilmy, *J. Chem. Soc.* **1952**, 1434-1436. (c) X. Li, S.-H. Kim, Y.-A. Son, *Dyes and Pigments* **2009**, *82*, 293-298.

[192] J. M. Drake, M. L. Lesiecki, D. M. Camaioni, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *113*, 530-534.

[193] (a) P. R. Hammond, *Opt. Commun.* **1979**, *29*, 331-333. (b) J. Bourson, B. Valeur, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3871-3876.

[194] M. Stolte, *Dissertation* **2008**, TU Kaiserslautern.

[195] P. D. Zoon, A. M. Brouwer, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 1574-1580.

[196] W. Liptay, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 195-206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 177-188.

[197] J. J. Wolff, R. Wortmann, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1999**, *32*, 121-217.

[198] M. Hauck, M. Stolte, J. Schönhaber, H.-G. Kuball, T. J. J. Müller, Manuskript in Vorbereitung.

[199] (a) F. Furche and D. Rappoport, *Theoretical and Computational Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **2005**.

[200] R. Ahlrichs, M. Baer, M. Haeser, H. Horn, C. Koelmel, *Chem. Phys. Lett*. **1989**, *162*, 165.

[201] M. Mikolajczyk, P. Kielbasinski, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 233-284.

[202] J. E. Zimmerman, G. W. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7152-7152.

[203] (a) H. Wissmann, H.-J. Kleiner, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 129-130; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 133-134. (b) A. L. Llanes García, *Synlett* **2007**, 1328-1329.

[204] K. Kordatos, T. Da Ros, S. Bosi, E. Vázquez, M. Bergamin, C. Cusan, F. Pellarini, V. Tomberli, B. Baiti, D. Pantarotto, V. Georgakilas, G. Spalluto, M. Prato, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4915-4920.

[205] A. D. Baxter, E. A. Boyd, M. Frank-Kamenetsky, J. Porter, S. Price, L.L. Rubin, J.H.A. Stibbard, *U.S. Pat. Appl. Publ.* **2005**, pp. 135, US20050070578.

[206] J. C. Sheehan, P. A. Cruickshank, G. L. Boshart, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 2525-2528.

[207] D. I. Schuster, K. Li, D. M. Guldi, A. Palkar, L. Echegoyen, C. Stanisky, R. J. Cross, M. Niemi, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15973-15982.

[208] Organikum, 21. Auflage, H. G. O. Becker, R. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, W. D. Habicher, P. Metz, D. Pavel, K. Schwetlick, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **2001**.