



**Photosensibilisierbare Donor-Akzeptor-
und Donor-Akzeptor-Chromophor-Systeme
mittels *Ugi*-Reaktion**

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Sarah Bay

aus Dinslaken

Düsseldorf, Dezember 2012

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
Korreferent: Priv.-Doz. Dr. Klaus Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 18.02.2013

Meinen Eltern gewidmet

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 07.12.2012

(Sarah Bay)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2009 bis Dezember 2012 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. T. J. J. Müller angefertigt. Die Forschung wurde von August 2009 bis Juli 2012 durch ein Stipendium der Jürgen Manchot Stiftung gefördert.

Danksagung

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

Meiner Laborkollegin Catherine Dostert möchte ich für das hervorragende Laborklima und viele konstruktive und erheiternde Gespräche - sowohl chemisch als auch alltäglich - danken. Für die Durchsicht des Manuskripts dieser Arbeit danke ich Catherine Dostert, Tim Meyer und Boris Tasch sowie meiner Schwester Katharina Bay, die es durch ihren nicht-chemischen Blickpunkt bereichert hat. Den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für viele unterhaltsame Gespräche, konstruktive Diskussionen, das allgemein gute Miteinander und viele gemeinschaftliche Aktivitäten auch über die Universität hinaus.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Gilch möchte ich für die erfolgreiche Zusammenarbeit und die von ihnen durchgeführten zeitaufgelösten Absorptionsmessungen danken. Außerdem danke ich Peter Behm und Maria Beuer für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren sowie Dr. Peter Tommes und Ralf Bürgel für die massenspektrometrischen Messungen. Für die Aufnahme der IR-Spektren möchte ich mich bei Dagmar Koschel und für die Anfertigung von Elementaranalysen bei Gaby Zerta bedanken. Der Arbeitsgruppe Janiak gilt der Dank für die kristallographische Vermessung meiner Verbindung. Herrn Dr. Bernhard Mayer danke ich für kontinuierliche technische Unterstützung sowie Heidi Webers für die zuverlässige Versorgung mit Verbrauchsmaterialien.

Im Besonderen möchte ich mich bei der Jürgen Manchot Stiftung bedanken, die meine Promotion in der Zeit von August 2009 bis Juli 2012 gefördert hat.

Großer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden, die mich immer unterstützt haben. Danke, dass ich mich voll und ganz auf euch verlassen kann.

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

Publikationen in Fachzeitschriften:

„The Ugi Four-Component Reaction Route to Photoinducible Electron-Transfer Systems“

S. Bay, T. Villnow, G. Ryseck, V. Rai-Constapel, P. Gilch, T. J. J. Müller, *ChemPlusChem* **2013**, 78, 137-141.

„Functional Donor-Acceptor-Systems for Photo-induced Electron Transfer by Ugi-4CR“

S. Bay, T. J. J. Müller, Manuskript in Vorbereitung.

Posterpräsentationen:

“The Ugi-4CR Access to Functional Donor-Acceptor-Systems”

European Symposium on Organic Chemistry (ESOC) 2011, 10. - 15.07.2011, Kreta, Griechenland.

“Functional Donor-Acceptor-Systems for Photo-induced Electron Transfer by Ugi-4CR”

Central European Conference on Photochemistry (CECP) 2012, 05. - 09.02.2012, Bad Hofgastein, Österreich.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	3
1 Zusammenfassung	7
2 Einleitung und Aufgabenstellung	18
3 Allgemeiner Teil	26
3.1 Literaturübersicht	26
3.1.1 Multikomponentenreaktionen	26
3.1.2 Varianten der <i>Ugi</i> -Vierkomponentenreaktion	29
3.1.3 Theorie des photoinduzierten Elektronentransfers	36
3.1.4 Bestimmung der freien Reaktionsenthalpie mittels <i>Rehm-Weller</i> -Gleichung	40
3.1.5 Nachweis von Elektronentransfer durch transiente Absorptionsspektroskopie	41
3.1.6 Struktur und elektronische Eigenschaften von Phenothiazin	45
3.1.7 Eigenschaften von 9,10-Anthrachinon	51
3.1.8 Anwendungen von Donor-Akzeptor-Systemen	53
3.1.8.1 Modellsysteme für artifizielle Photosynthese	54
3.1.8.2 Konjugierte Donor-Akzeptor-Farbstoffe für Farbstoff-Solarzellen	61
3.2 Ergebnisse und Diskussion	67
3.2.1 <i>Ugi</i> -Reaktion zum Aufbau funktionaler Systeme	67
3.2.1.1 Synthese erster <i>Ugi</i> -Produkte	67
3.2.1.2 Strukturaufklärung der ersten <i>Ugi</i> -Produkte	69
3.2.2 Donor-Akzeptor-Diaden mittels <i>Ugi</i> -Reaktion	74
3.2.2.1 Synthese der Edukte	74
3.2.2.2 Synthese der Donor-Akzeptor-Diaden	76
3.2.2.3 Strukturaufklärung der Donor-Akzeptor-Diaden und Referenzen	79
3.2.2.4 Photophysikalische Eigenschaften der Donor-Akzeptor-Diaden	84
3.2.2.5 Ultraschnelle transiente Absorptionsspektroskopie der Diade 9a	94
3.2.2.6 Synthese und Eigenschaften von (Oligo)Phenothiazinen via <i>Ugi</i> -Reaktion	98
3.2.2.7 Fazit aus den Untersuchungen der Donor-Akzeptor-Diaden	101
3.2.3 <i>Ugi</i> -Reaktion mit Chromophoren als Carbonsäurekomponente	102
3.2.3.1 Dansylglycin-basierte Systeme	102
3.2.3.2 Pyren-basierte Systeme	106
3.2.3.3 Styrylpyridinium-Chromophor-basierte Systeme	115
3.2.3.4 Fazit aus den Untersuchungen der Donor-Akzeptor-Chromophor-Systeme	121

3.2.4 Ugi-Reaktion mit Isocyaniden mit Ligationsfunktion	122
3.2.4.1 Ugi-Reaktion mit Methylisocyanoacetat und Entschützung der Esterfunktion	122
3.2.4.2 Ugi-Reaktion mit Triethoxy(3-isocyanopropyl)silan.....	127
3.2.4.3 Photophysikalische Eigenschaften der Donor-Akzeptor-Diaden mit Ligationsfunktion.....	128
3.2.4.3 Fazit aus den Untersuchungen der Donor-Akzeptor-Diaden mit Ligationsfunktion.....	131
4 Ausblick.....	132
5 Experimenteller Teil	135
5.1 Angaben zu allgemeinen Versuchsbedingungen.....	135
5.2 Synthese von Vorstufen.....	137
5.3 Synthese von Nitrilen mittels <i>Beller-Cyanierung</i>	142
5.4 Synthese von Nitrilen mittels <i>Suzuki-Kupplung</i>	145
5.5 Synthese von Aminen durch Reduktion der Nitrile.....	149
5.6 Erste Versuche zur Methodik der <i>Ugi-Reaktion</i>	155
5.7 Synthese von Donor-Akzeptor-Diaden mittels <i>Ugi-4CR</i>	161
5.8 Synthese von Phenothiazinyl-Radikalkation-Salzen.....	176
5.9 Synthese von D-A-Dansylglycin-Systemen mittels <i>Ugi-4CR</i>	178
5.10 Synthese von D-A-Pyren-Systemen mittels <i>Ugi-4CR</i>	183
5.11 Synthese von D-A-Styrylpyridinium-Chromophor-Systemen mittels <i>Ugi-4CR</i> .	192
5.12 Synthese von <i>Ugi</i> -Produkten mit Methylisocyanoacetat.....	197
5.13 Synthese von <i>Ugi</i> -Produkten mit Triethoxy(3-isocyano-propyl)silan	203
6 Anhang	206
6.1 Kristallstrukturdaten der Verbindung 9a	206
7 Molekülverzeichnis.....	207
8 Literaturverzeichnis	212

Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor
Abb.	Abbildung
AQ	Anthrachinon
abs.	absolut
Äq.	Äquivalente
ber.	berechnet
CAL-B	Candida antarctica Lipase B
Car	Carotin
Chl	Chlorophyll
Chr	Chromophor
CR	Ladungsrekombination
Cz	Carbazol
D	Donor
DAS	decay associated spectrum/spectra
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer
dest.	destilliert
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DG	Dansylglycin
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen)
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DSSC	dye sensitized solar cell, farbstoffsensibilisierte Solarzelle
E_0	Standardpotential
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
ET	Elektronentransfer
F	Fluorophor
FT	<i>Fourier</i> -Transformation
gef.	gefunden
ges.	gesättigt

Abkürzungsverzeichnis

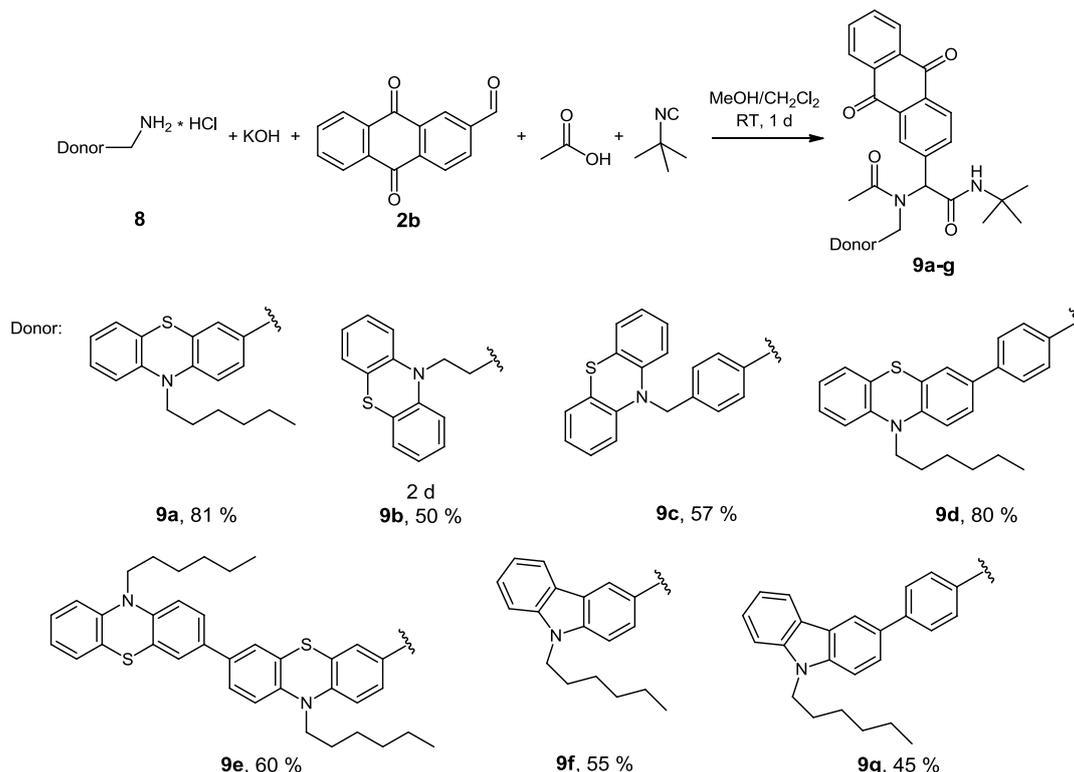
HPLC	high pressure liquid chromatography
HOMO	highest occupied molecular orbital, höchstes besetztes Molekülorbital
HRMS	high resolution mass spectroscopy, hochaufgelöste Massenspektrometrie
IC	internal conversion, interne Konversion
IMCR	Isonitril-basierte Multikomponentenreaktion
IR	Infrarot
ISC	intersystem crossing, Interkombination
konz.	konzentriert
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital, niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MALDI	matrix assisted laser desorption ionization
MS	Massenspektrometrie
MCR	multicomponent reaction, Multikomponentenreaktion
MLCT	metal-to-ligand charge transfer, Metall-Ligand-Ladungstransfer
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
MW	Mikrowellenbestrahlung
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NHE	Normalwasserstoffelektrode
NLO	nicht-lineare Optik
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	nuclear magnetic resonance
OFET	organic field effect transistor, organischer Feldeffekttransistor
OLED	organic light emitting diode, organische Leuchtdiode
P	Porphyrin
P-3CR	<i>Passerini</i> -Dreikomponentenreaktion
PCC	Pyridiniumchlorochromat
PET	photoinduzierter Elektronentransfer
Phäo	Phäophytin
PHOLED	phosphoreszierende organische Leuchtdiode
PLED	polymere Leuchtdiode
PS	Photosystem
PT	Phenothiazin
Py	Pyren
Q	Chinon, Quencher/Löscher
R _f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
SCE	Calomelektrode

simpl.	vereinfacht
Smp.	Schmelzpunkt
solv.	solvatisiert
Styr	Styryl-Pyridinium-Chromophor
THF	Tetrahydrofuran
U-4CR	<i>Ugi</i> -Vierkomponentenreaktion
UV	Ultraviolett
Vis	visible



1 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, die *Ugi*-Vierkomponentenreaktion zum Aufbau von funktionalen π -Elektronensystemen zu etablieren. Es wurden Donor-Akzeptor-Diaden synthetisiert, die elektronenreiche Phenothiazin- und Carbazol-Derivate als Donoren und Anthrachinon als Akzeptor enthalten. Mittels *Ugi*-Reaktion konnten die Donor-Akzeptor-Diaden **9a-g** in guten Ausbeuten von 45 - 81 % erhalten werden (Schema 1.1).



Schema 1.1: Synthese der Donor-Akzeptor-Diaden mittels *Ugi*-Reaktion.

Die Diaden weisen bemerkenswerte elektronische und elektrochemische Eigenschaften auf. So zeigen Absorptionsspektroskopie und Cyclovoltammetrie, dass Donor und Akzeptor im Grundzustand entkoppelt vorliegen, wohingegen mittels Fluoreszenzspektroskopie eine deutliche Löschung der Fluoreszenz des Phenothiazins festzustellen ist, was auf eine Interaktion der funktionalen Einheiten im angeregten Zustand hinweist. Die Anwendung der *Rehm-Weller*-Gleichung liefert in allen Fällen deutlich negative Werte der freien Reaktionsenthalpie des Elektronentransfers ΔG^0_{ET} , sodass Fluoreszenzlöschung durch Elektronentransfer wahrscheinlich ist. Die Ausbildung eines diradikalischen ladungstrennten Zustands mit einer Lebensdauer von > 2 ns kann durch transiente Absorptionsspektroskopie der Diade **9a** und entsprechender Referenzverbindungen, die nur mit Phenothiazin oder Anthrachinon substituiert sind, belegt werden.

Mit Hilfe der *Ugi*-Reaktion konnten die Phenothiazin-Diade **12a** und die Triade **12b** zugänglich gemacht werden (Abb. 1.1). Mittels Absorptionsspektroskopie, Emissionsspektroskopie und Cyclovoltammetrie wurde die Wechselwirkung zwischen den Phenothiazin-Einheiten erforscht. Die Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften ergab zwei klar separierte Erstoxidationen im Fall der Diade **12a**, während die Erstoxidationen zweier Phenothiazine bei Triade **12b** zusammenfallen und die Oxidation der dritten Einheit eine deutliche anodische Verschiebung aufweist.

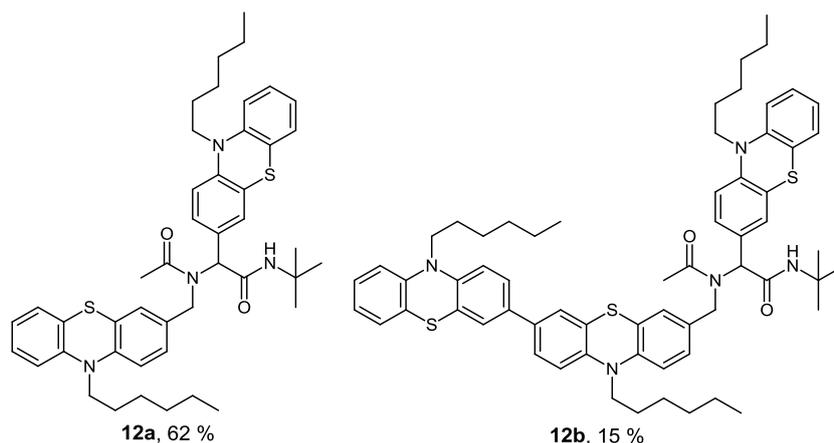


Abb. 1.1: Phenothiazin-Diade **12a** und Triade **12b**.

Das Konzept des Aufbaus von Donor-Akzeptor-Diaden durch *Ugi*-Reaktion ließ sich auf Donor-Akzeptor-Chromophor-Systeme (D-A-Chr) ausweiten. So wurden Dansylglycin (DG), Pyren (Py) und ein Styrylpyridinium-Chromophor (Styr) als Carbonsäurekomponente erfolgreich in der *Ugi*-Reaktion eingesetzt. Die Dansylglycin-basierte D-A-Chr-Verbindung **13a** und die entsprechenden Referenzverbindungen **13b-d** konnten in Ausbeuten von 30 - 95 % isoliert werden. Die Synthese der Pyren-basierten Systemen **14a-e** war ebenfalls erfolgreich. Durch Einsatz eines Styrylpyridinium-Chromophors gelang die Synthese der Donor-Akzeptor-Chromophor-Systeme **19a-d**, die ausgeprägte Absorptionen im sichtbaren Bereich des Lichtspektrums aufweisen (Abb. 1.2).

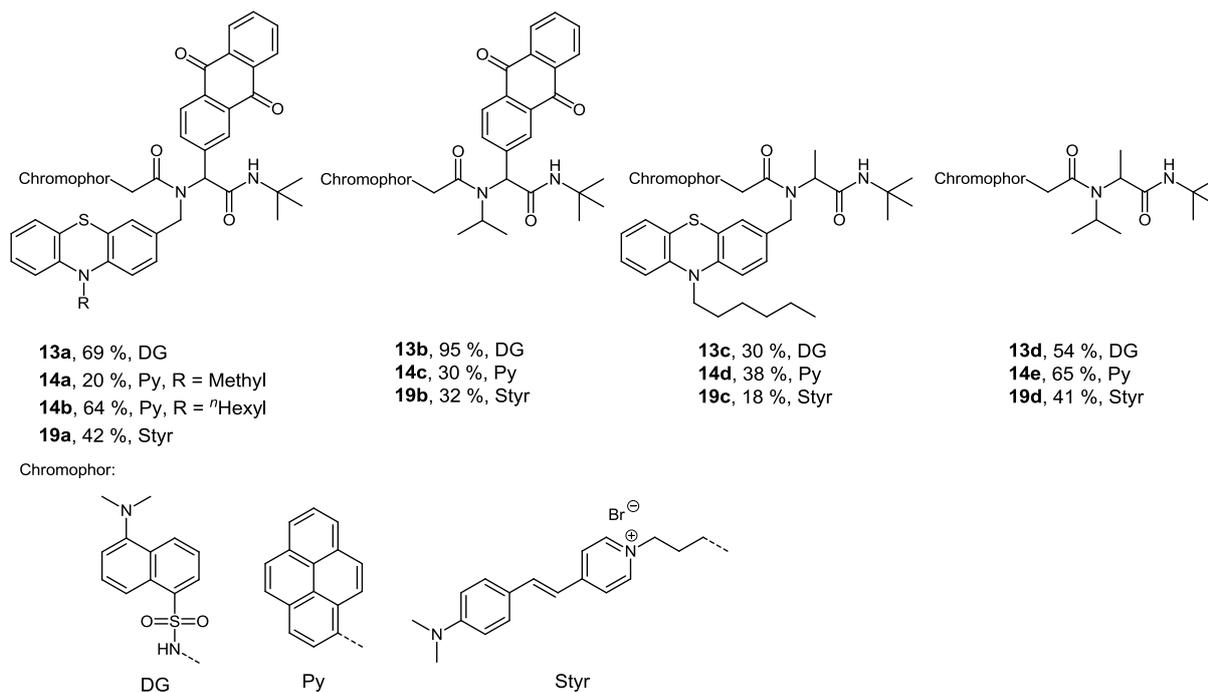


Abb. 1.2: Synthetisierte Donor-Akzeptor-Chromophor-Systeme und entsprechende Referenzen.

Die Verbindungen wurden auf ihre photophysikalischen Eigenschaften hin untersucht und weisen eine Entkopplung der funktionalen Einheiten im elektronischen Grundzustand auf. So stellt sich das Absorptionsspektrum von **13a** als Summe der Spektren von Phenothiazin, Anthrachinon und Dansylglycin dar (Abb. 1.3 a)). Im Falle der Pyren-basierten Systeme **14a-e** ist dieses additive Verhalten im Hinblick auf die Absorptionsspektren ebenfalls zu beobachten. Erstaunlicherweise lässt die Betrachtung der Emissionseigenschaften eine Löschung der Fluoreszenz des Pyrens sowohl in Kombination mit dem Elektronendonator Phenothiazin als auch mit dem Elektronenakzeptor Anthrachinon erkennen (Abb. 1.3 b)). Mit Hilfe der *Rehm-Weller*-Gleichung lässt sich in allen Fällen zeigen, dass die Löschung der Fluoreszenz durch Elektronentransfer ein exergonischer Prozess ist. Im Falle der Styrylpyridinium-Chromophor-basierten Systeme **19a-d** ist Elektronentransfer wahrscheinlich nicht der einzige Desaktivierungspfad des angeregten Zustands.

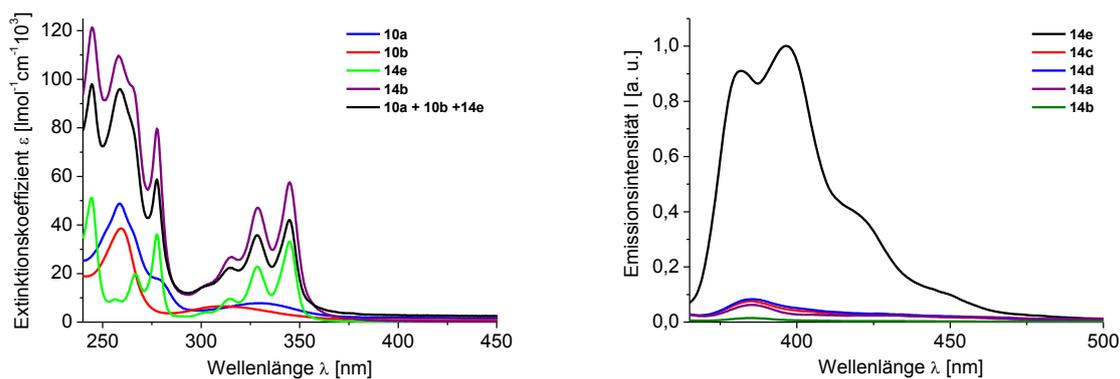


Abb. 1.3: a) Additives Verhalten der Absorptionseigenschaften im Vergleich des D-A-Chr-Systems **13a** mit den entsprechenden *Ugi*-Referenzverbindungen; b) gelöschte Fluoreszenz des Pyrens in den Pyren-basierten Systemen **14a-e** (CH_2Cl_2 , RT).

Darüber hinaus wurde die Interaktion von Phenothiazin mit den Kohlenwasserstoff-Aromaten Pyren, Anthracen und Perylen, die Elektronenakzeptor-Eigenschaften aufweisen, in den mittels *Ugi*-Reaktion in guten Ausbeuten von 56 - 87 % synthetisierten Diaden **15a-c** anhand von Absorptions- und Emissionsspektroskopie sowie cyclovoltammetrisch erforscht (Abb. 1.4). Durch die Bestimmung von relativen Quantenausbeuten konnte die unterschiedlich stark auftretende Löschung der Fluoreszenz der Chromophore quantifiziert werden. Die *Rehm-Weller*-Gleichung liefert negative Werte für die freie Reaktionsenthalpie des Elektronentransfers ΔG^0_{ET} , und macht Fluoreszenzlöschung durch Elektronentransfer wahrscheinlich.

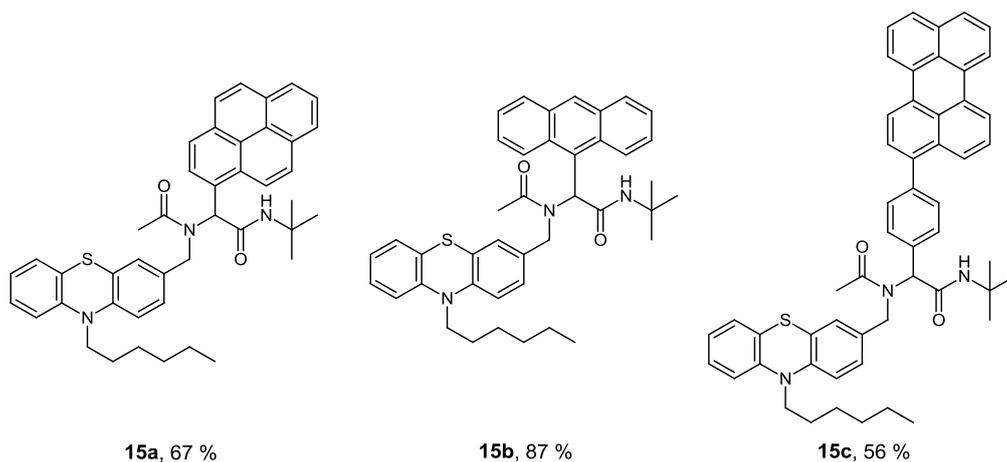
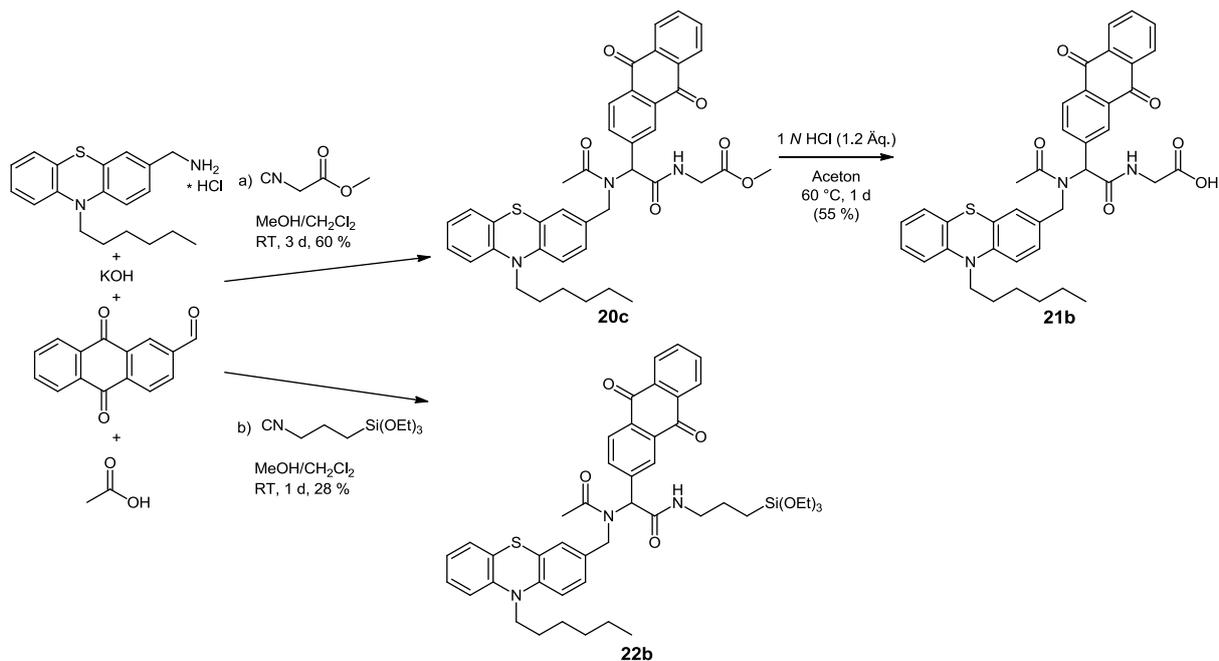


Abb. 1.4: Kombination des elektronenreichen Phenothiazins mit CH-aromatischen Akzeptoren in den *Ugi*-Verbindungen **15a-c**.

Weiterhin konnte mittels der *Ugi*-Reaktion der Zugang zu Donor-Akzeptor-Diaden mit zwei verschiedenen Ligationsfunktionen für Oberflächen realisiert werden. Beim Einsatz von Methylisocyanoacetat als Isonitrilkomponente konnte eine Phenothiazin-Anthrachinon-Diade mit Methylestergruppe **20c** isoliert werden, die unter milden Bedingungen zur freien

Carbonsäure **21b** entschützt werden konnte (Schema 1.2 a)). Diese Carbonsäuregruppe bietet nun die Möglichkeit die Donor-Akzeptor-Diade an Oberflächen wie Titandioxid zu binden, um die Eigenschaften von porösen Materialien oder dünnen Filmen zu modifizieren. Ebenso konnte durch Einsatz eines entsprechenden Isonitrils eine Phenothiazin-Anthrachinon-Diade **22b** synthetisiert werden, die eine Triethoxysilylendgruppe aufweist und somit leicht in organisch-anorganische Silica-Hybridmaterialien inkorporiert werden kann (Schema 1.2 b)).



Schema 1.2: a) Synthese der Donor-Akzeptor-Diade **21b** mit Carbonsäuregruppe; b) Synthese einer Donor-Akzeptor-Diade **22b** mit Triethoxysilylgruppe zur Ligation auf Oberflächen.

Die Charakterisierung mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie sowie Cyclovoltammetrie zeigt, dass die Eigenschaften der Donor-Akzeptor-Diaden **9a-g** auf die Diaden mit Ligationfunktion übertragen werden können (Abb. 1.5). In den Cyclovoltammogrammen der Verbindungen **20c**, **21b** und **22b** sind sowohl die erste reversible Oxidation der Phenothiazin-Einheit als auch die erste reversible Reduktion der Anthrachinon-Einheit im typischen Spannungsbereich zu finden. Fluoreszenz ist nicht zu verzeichnen, was wahrscheinlich auf Elektronentransfer vom Phenothiazin zum Anthrachinon zurückzuführen ist.

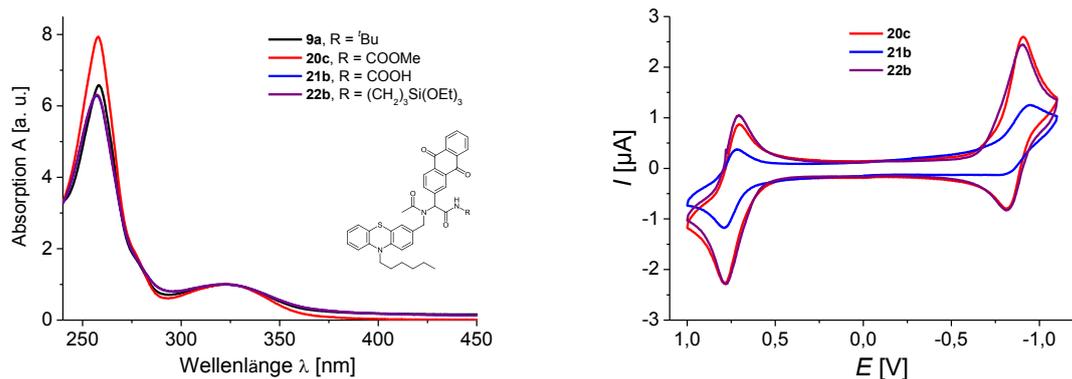
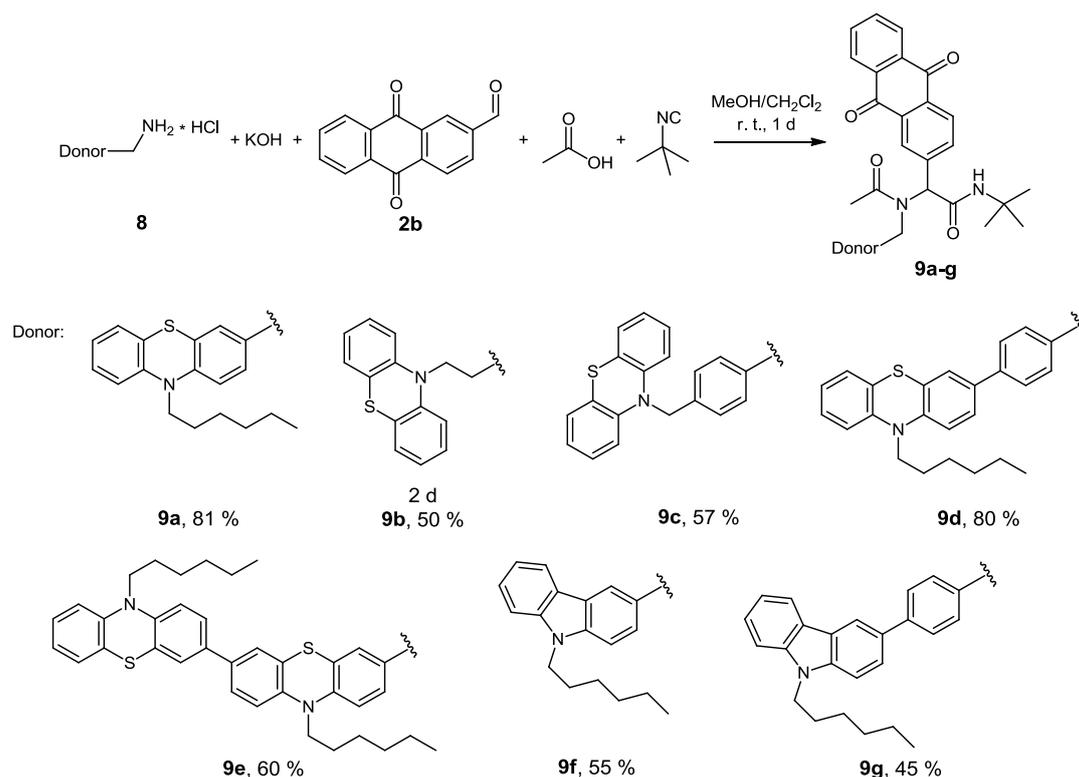


Abb. 1.5: Absorptionsspektren (links) und Cyclovoltammogramme (rechts) der D-A-Diaden mit Ligationsfunktion (CH_2Cl_2 , RT, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Referenzelektrode Ag/AgCl, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, Leitsalz $\text{N}(\text{tBu})_4\text{PF}_6$, $c = 0.1 \text{ mol/l}$).

Die *Ugi*-Reaktion konnte somit zum modularen Aufbau von zum photoinduzierten Elektronentransfer befähigten Donor-Akzeptor-Diaden, Donor-Akzeptor-Chromophor-Systemen sowie Donor-Akzeptor-Diaden mit Ligationsfunktion genutzt werden und die synthetisierten Verbindungen wurden zur Entwicklung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen eingehend photophysikalisch studiert.

1 Abstract

Within this work the *Ugi* four component reaction was established to access functional π -electron systems. Donor-acceptor-dyads were synthesized containing electron rich phenothiazine and carbazole derivatives as electron donors and anthraquinone as acceptor. Utilizing the *Ugi* reaction donor-acceptor dyads **9a-g** were prepared in yields of 45 - 81 %.



Scheme 1.1: Synthesis of donor-acceptor-dyads via *Ugi* reaction.

The dyads exhibit extraordinary electronic and electrochemical characteristics. Absorption spectroscopy and cyclic voltammetry clearly indicate decoupling of donor and acceptor in the electronic ground state, whereas the emission arising from the donor moieties is efficiently quenched according to fluorescence spectroscopy displaying interaction of the functional units in the excited state. Applying the *Rehm-Weller* equation gave negative values for the free enthalpy of the electron transfer reaction ΔG_{ET}^0 in all cases, suggesting the quenching of fluorescence by electron transfer. The formation of a charge separated state consisting of a diradical ion pair persisting for more than 2 ns can be confirmed by ultrafast transient absorption spectroscopy of dyad **9a** and corresponding references.

By means of the *Ugi* reaction the phenothiazine dyad **12a** and triad **12b** were accessible (figure 1.1) and the interaction of the phenothiazine units was investigated by absorption spectroscopy, emission spectroscopy and cyclic voltammetry. Analysis of the

electrochemical behaviour showed two clearly separated first oxidation halfwaves in case of dyad **12a**, while in triad **12b** the oxidations of two phenothiazines appear as one and the third oxidation is shifted anodically.

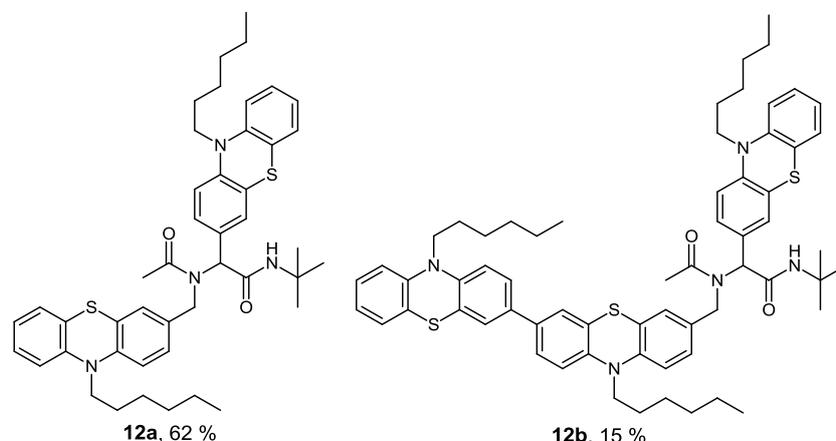


Figure 1.1: Phenothiazine dyad **12a** and triad **12b**.

The concept of assembling donor-acceptor dyads via the *Ugi* reaction was successfully extended to donor-acceptor-chromophore (D-A-Chr) systems using dansyl glycine (DG), pyrene (Py) and a dimethylamino styryl pyridinium chromophore (Styr). The dansyl based D-A-Chr system **13a** and corresponding references **13b-d** could be prepared in 30 - 95 % yield as well as pyrene based systems **14a-e** and styryl chromophore based D-A-Chr systems **19a-d** exhibiting extended absorptions in the range of visible light (figure 1.2).

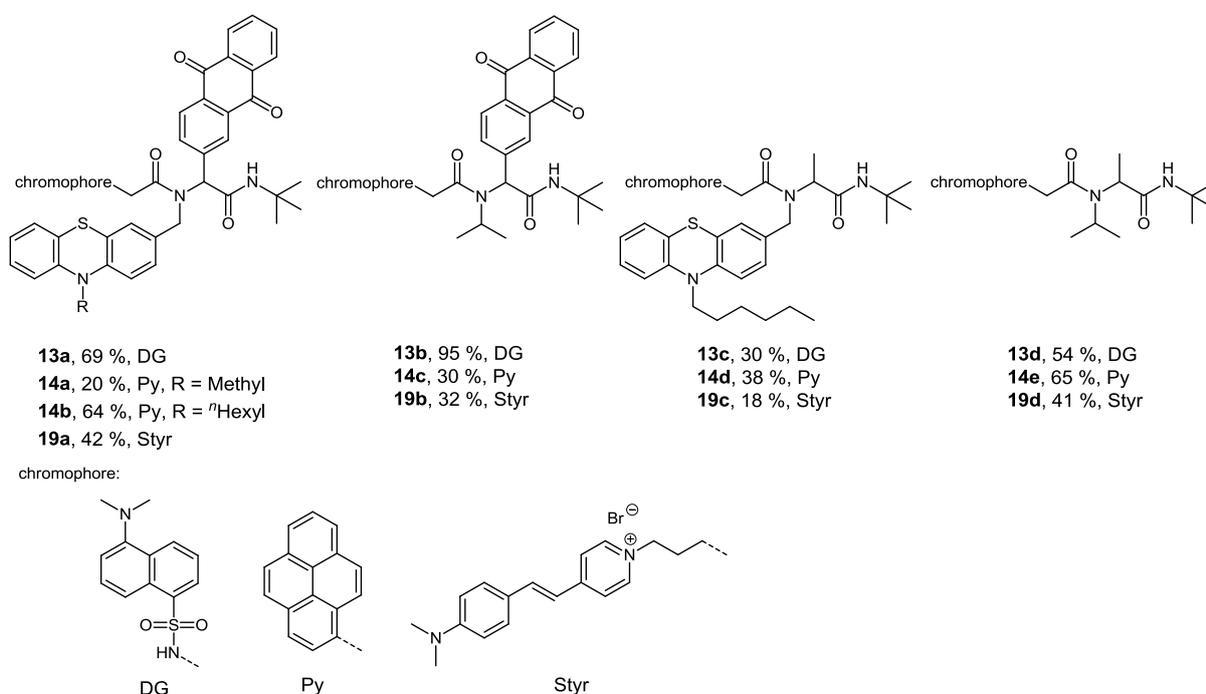


Figure 1.2: Donor-acceptor-chromophore systems and corresponding references.

Examination of the photophysical properties displays decoupling of the functional moieties in the electronic ground state. According to absorption spectroscopy the spectrum of **13a** turns

out to be the sum of the spectra of phenothiazine, anthraquinone and dansyl glycine (figure 1.3, a)). This additive behaviour can also be detected in case of systems **14a-e**. Remarkably, the fluorescence of pyrene is quenched in combination with electron donating phenothiazine as well as electron accepting anthraquinone (figure 1.3, b)). Applying the *Rehm-Weller* equation shows that fluorescence quenching by electron transfer is an exergonic process in all cases. Regarding the chromophore systems **19a-d** electron transfer is not necessarily the only way of depopulating the excited state.

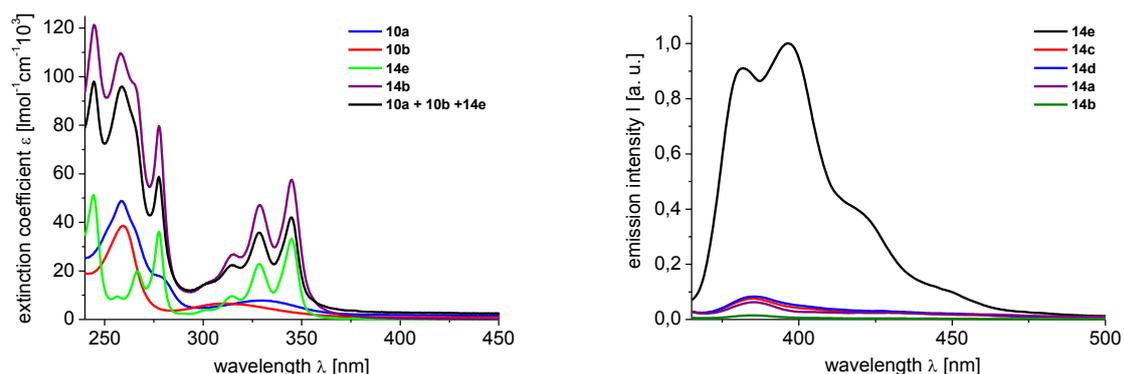


Figure 1.3: a) Additive behaviour in absorption characteristics concerning D-A-Chr system **13a** and corresponding references; b) extinction of pyrenes fluorescence in systems **14a-e** (CH_2Cl_2 , r. t.).

Furthermore the interaction of phenothiazine and electron accepting aromatic hydrocarbons pyrene, anthracene and perylene was studied by means of absorption and emission spectroscopy as well as cyclic voltammetry. The synthesis by *Ugi* reaction yielded dyads **15a-c** in 56 - 87 % (figure 1.4). Determining relative quantum yields the differences in fluorescence quenching were quantified. According to the *Rehm-Weller* equation electron transfer is a probable explanation for the observed quenching of fluorescence.

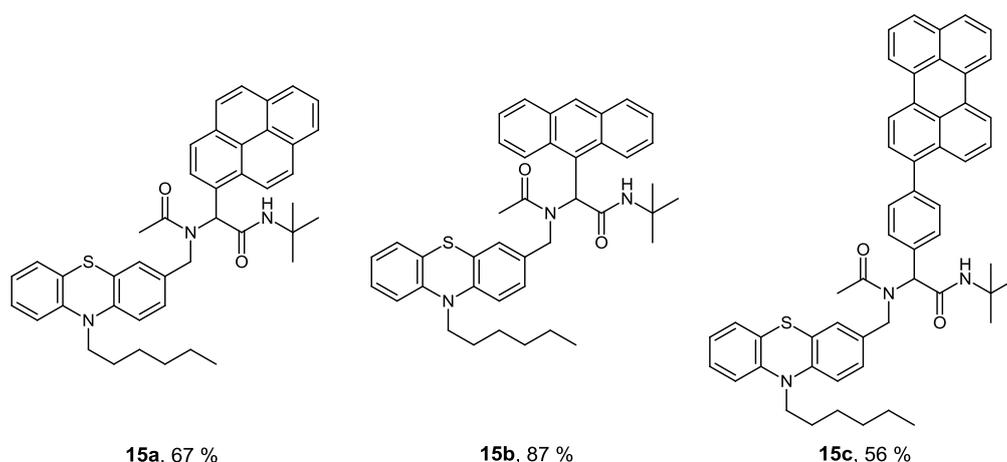
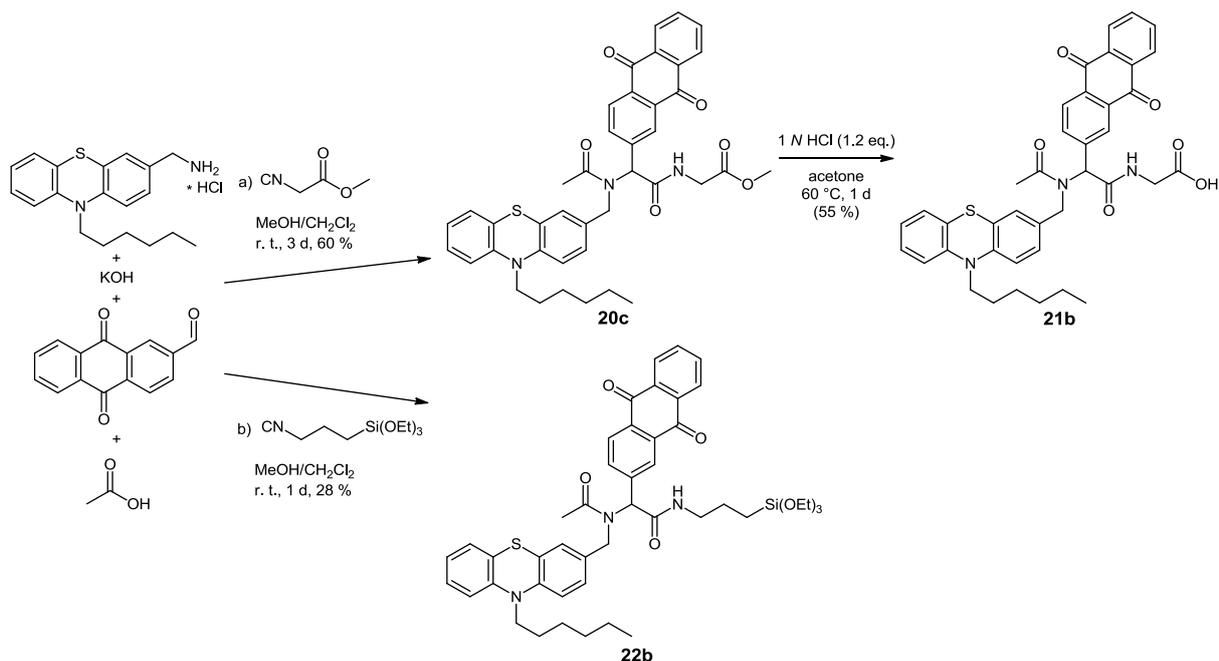


Figure 1.4: Combination of electron rich phenothiazine and aromatic hydrocarbon acceptors in dyads **15a-c**.

In addition the *Ugi* reaction was employed to synthesize donor-acceptor dyads with varying modes of ligation on surfaces. Using methyl 2-isocyanoacetate a phenothiazine-anthraquinone dyad **20c** containing a methyl ester group could be prepared and the carboxylic acid group could be released under mild conditions (scheme 1.2, a)). The carboxylic acid group offers the possibility to bind the molecule to titanium dioxide surfaces to modify the properties of porous materials or thin films. Likewise, a donor-acceptor dyad **22b** was synthesized via *Ugi* reaction utilizing an isonitrile with a triethoxysilyl anchoring group that can be incorporated into organic-inorganic hybrid silica materials (scheme 1.2, b)).



Scheme 1.2: a) Synthesis of donor-acceptor dyad **21b** with carboxylic acid group; b) synthesis of donor-acceptor dyad **22b** with triethoxysilyl group for surface modification.

Characterization of the electronic and electrochemical properties of **20c**, **21b** and **22b** is in accordance with the behaviour of donor-acceptor dyads **9a-g**. The cyclic voltammograms exhibit reversible oxidation and reduction halfwaves of phenothiazine and anthraquinone in the specific range of voltage. According to fluorescence spectroscopy the phenothiazine fluorescence is quenched probably in account of electron transfer.

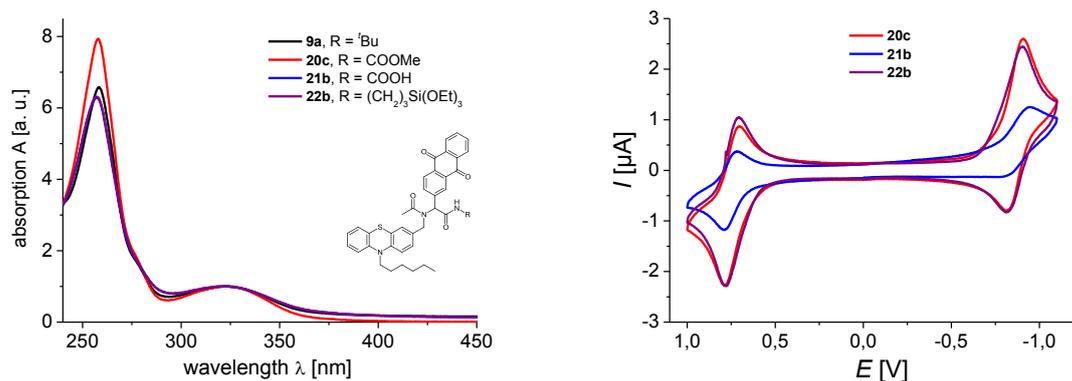


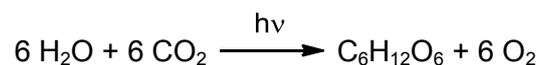
Figure 1.5: Absorption spectra (left side) and cyclic voltammograms (right side) of D-A dyads with varying binding modes (CH_2Cl_2 , r. t., Pt working electrode, Pt counter electrode, Ag/AgCl reference electrode, scan rate 100 mV/s, electrolyte $\text{N}(n\text{Bu})_4\text{PF}_6$, $c = 0.1$ mol/l).

Consequently, the *Ugi* reaction could be employed to access donor-acceptor and donor-acceptor-chromophore systems qualified for photoinduced charge separation as well as donor-acceptor dyads with functions for surface modification. The photophysical characteristics of the functional molecules were investigated to develop fundamental structure-property relations.

2 Einleitung und Aufgabenstellung

Eine der bedeutsamsten Herausforderungen der Menschheit ist die Gewinnung von elektrischem Strom aus Lichtenergie, um eine umweltfreundliche und emissionsfreie Energieversorgung zu gewährleisten. Die von Pflanzen, Algen- und Bakteriengruppen betriebene Photosynthese zur Gewinnung von chemischer Energie aus Lichtenergie dient als Vorbild zur Entwicklung photovoltaischer Systeme, deren flächendeckende Nutzung den Energiebedarf der Menschheit decken soll, und wird schon lange intensiv erforscht.¹

Die natürliche Photosynthese ist ein faszinierender Prozess, den die Natur über viele Jahrmillionen hinweg perfektioniert hat. Photosynthese betreibende Organismen nutzen Sonnenlicht als Energiequelle sowie Kohlenstoffdioxid und Wasser als Chemikalien zur Ausführung zweier lebenswichtiger Prozesse, der oxidativen Spaltung von Wasser zu Sauerstoff, gekoppelt mit der Reduktion von Kohlenstoffdioxid zu Kohlenhydraten (Schema 2.1).²



Schema 2.1: Netto-Gleichung der Photosynthese.

Die Photosynthese besteht aus zwei Reaktionstypen. Lichtabsorption durch Chlorophyll-Derivate, gefolgt von einer Kaskade an Elektronentransferreaktionen, gehört zu den lichtinduzierten Reaktionen. Außerdem findet eine Vielzahl von lichtunabhängigen Dunkelreaktionen statt, in denen die Produkte der Lichtreaktion, ATP und NADPH, zur C-C-Bindungsknüpfung in Kohlenhydraten genutzt werden. Sowohl die Kohlenstoffdioxid-Reduktion im Photosystem I (PS I) als auch die Wasser-Oxidation im Photosystem II (PS II) werden durch Lichtabsorption und Elektronentransfer aus dem angeregten Zustand ausgelöst.²

Die Bestandteile des photosynthetischen Apparates sind auf definierte Art und Weise in einer Thylakoid-Membran angeordnet. In Abbildung 2.1 sind die Schlüsselschritte der Photosynthese schematisch dargestellt.³ Gekoppelt mit der Wasser-Oxidation, die zwei Elektronen zur Verfügung stellt, wird im PS II lichtinduziert das Chlorophyll (Chl) P680 angeregt und ein ladungstrennter Zustand in Kombination mit Phäophytin (P680⁺-Phäo⁻) ausgebildet. Es folgt eine mehrstufige Redoxkaskade zum PS I, die außerdem Energie zur Synthese von ATP freisetzt. Im PS I wird ein weiteres Chlorophyll, das P700, durch Lichtenergie in den angeregten Zustand versetzt und diese Energie wird zur Generation von NADPH genutzt.⁴

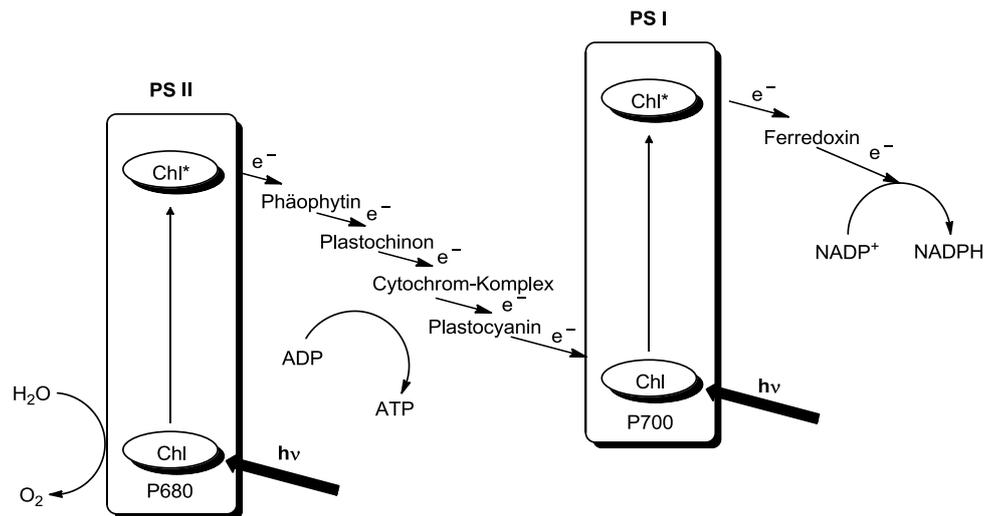


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der photosynthetischen Prozesse.

Die wichtigsten Bestandteile eines Photosystems sind somit der Lichtsammelkomplex und das Reaktionszentrum. Durch den Lichtsammelkomplex, auch als Antennensystem bezeichnet, wird effektiv Lichtenergie aufgenommen und innerhalb von ~ 100 ps zum photochemischen Reaktionszentrum geleitet. Hier wird die Lichtenergie zur Generation eines ladungstrennten Zustands mit einer Quantenausbeute von fast 100 % genutzt, sodass eine transmembrane Potentialdifferenz entsteht, die die Energie für die nachfolgenden Prozesse im Organismus liefert.⁵

Obwohl viele Anstrengungen unternommen wurden die natürliche Photosynthese nachzubilden und zur Gewinnung von Energie aus Sonnenlicht einzusetzen, ist der vollständige Nachbau des photosynthetischen Apparates aufgrund seiner Komplexität noch nicht gelungen. Der Fokus der Forscher liegt deswegen insbesondere auf der Simulation von Teilprozessen der Photosynthese. Dazu gehören das Design und die Synthese von molekularen Donor-Akzeptor-Systemen, die zur lichtinduzierten Ladungsseparation befähigt sind und damit Modellsysteme für den Elektronentransfer im photosynthetischen Reaktionszentrum darstellen.^{6,7}

Studien an biomimetischen Porphyrin-Chinon-Diaden führten zum ausgeprägten Verständnis der Faktoren, die die Effizienz von Elektronentransfer und Ladungsseparation beeinflussen.⁸ Ein ausgedehntes Forschungsinteresse wird der katalysierten dem PS II nachempfundenen „Water-Splitting“-Chemie zuteil.⁹ Die Verknüpfung dieser beiden Prozesse zum Design von günstigen Systemen zur artifiziellen Photosynthese, die zur Wasserspaltung durch Sonnenergie befähigt sind, ist eine vielversprechende Strategie zur Deckung des menschlichen Energiebedarfs, die schon 1912 von *Ciamician* erkannt wurde.¹⁰

Von *Fujishima* und *Honda* wurde 1972 das Potential des Halbleiters Titandioxid als Photokatalysator zur Wasserspaltung, aktiviert durch UV-Licht, aufgedeckt.¹¹ Allerdings absorbiert Titandioxid vorrangig im UV-Bereich, sodass ein großer spektraler Bereich des

Sonnenlichts ungenutzt bleibt. Die Lösung dieser Problematik lag in der Trennung der Lichtabsorption von der Ladungsseparation.¹² Die Einführung eines Sensibilisators, der Licht im sichtbaren Bereich des Lichtspektrums absorbiert und dann, aus dem angeregten Zustand heraus, Ladungsseparation herbeiführt, führte zur Entwicklung der *Grätzel-Zelle*,¹³ die den Grundstein der farbstoffsensibilisierten Solarzellen (dye sensitized solar cells, DSSC) darstellt. Neben den schon lange bekannten siliziumbasierten Solarzellen werden diese farbstoffsensibilisierten und organischen Solarzellen intensiv erforscht.¹⁴ Lichtsensibilisierbare Farbstoffe sind zum photoinduzierten Elektronen- oder Energietransfer befähigt. Dabei kommen vor allem langwellig absorbierende und effizient emittierende Farbstoffe in Frage, die in Gegenwart eines Akzeptors eine photoinduzierte Ladungstrennung ermöglichen. Die Aufgabe der Organischen Chemie ist es hierfür geeignete funktionale π -Elektronensysteme zur Verfügung zu stellen.

Grundlage für einen beobachtbaren photoinduzierten Elektronentransfer (PET)¹⁵ sind geeignete Donor-Akzeptor-Systeme (D-A-Systeme), die einen intramolekularen PET als möglichen Depopulationspfad nach Lichtanregung des Grundzustandes ermöglichen. Vorstellbar sind auch Donor-Chromophor-Akzeptor-Systeme (D-Chr-A-Systeme), bei denen der Chromophor ein Photosensibilisator des D-A-Systems ist (Abb. 2.2).¹⁶ Der Vorteil liegt hier in einem wirkungsvolleren Ladungstransfer, da die Radikationen nicht Bestandteil des lichtabsorbierenden Chromophors sind, sondern räumlich von ihm getrennt vorliegen. Dennoch sollte die Photophysik hinreichend schnell sein, da es sich ausschließlich um intramolekulare Prozesse handelt.

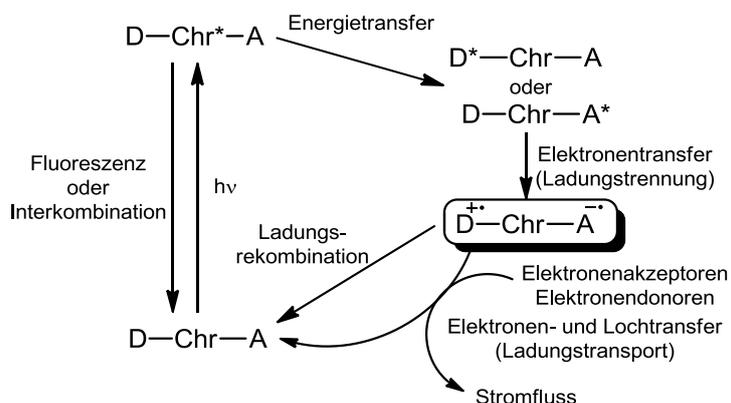


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der photophysikalischen Prozesse in einem Donor-Chromophor-Akzeptor-System.

Der elektronenreiche stickstoffhaltige Heterocyclus Phenothiazin ist ein aussichtsreicher Kandidat unter den Elektronendonoren. Die außergewöhnlichen elektronischen und elektrochemischen Eigenschaften des Phenothiazins bilden unter anderem die Grundlage für die physiologische Aktivität dieser Verbindungen,¹⁷ aber auch für Anwendungen im Bereich der Materialwissenschaften. Wegen der erstaunlichen Redoxeigenschaften wird der photoinduzierte Elektronentransfer (PET) von Phenothiazinen ebenso untersucht wie ihr

Einsatz in elektrisch leitfähigen Charge-Transfer-Kompositen.¹⁸ Sie sind damit eine wichtige Verbindungsklasse im sich derzeit stark entwickelnden Gebiet der "organischen" Elektronik. Durch das niedrige reversible Oxidationspotential und die Donor-Eigenschaften in Donor-Akzeptor-Chromophoren, die teilweise intensive Fluoreszenz aufweisen, sind sie besonders als Emittler in organischen Leuchtdioden (OLEDs) geeignet.¹⁹

Seit einigen Jahren beschäftigt sich die Arbeitsgruppe Müller mit der Chemie und den elektronischen Eigenschaften von linearen und cyclischen Oligophenothiazinen. So wurden unterschiedliche redoxaktive oligomere Phenothiazine als Modelle für molekulare Schalter und Drähte synthetisiert.²⁰ Es konnten Phenothiazin-Oligomere mit bis zu sieben Phenothiazin-Einheiten erhalten werden, wobei sich die Anzahl der Einheiten mit den elektronischen Eigenschaften korrelieren lässt.²¹ Unterschiedlich verknüpfte symmetrische Phenothiazinophane (Abb. 2.3) weisen in den Cyclovoltammogrammen zwei klar separierte Peaks der Erstoxidationen der Phenothiazin-Einheiten auf, die auf ausgeprägte intramolekulare Kommunikation schließen lassen. Im Festkörper liegen die Phenothiazinophane in einer Raumrichtung hoch geordnet vor, was anisotropen Ladungstransport begünstigt und die Anwendung als Lochtransportmaterial in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) ermöglicht.²²

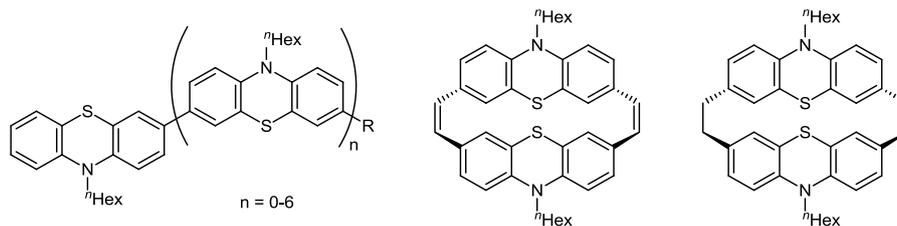


Abb. 2.3: Lineare Phenothiazin-Oligomere und Phenothiazinophane nach Müller.

Neben ihrer reversiblen Oxidierbarkeit zeichnen sich diese Donorsysteme auch durch ausgeprägte Lumineszenz mit großen *Stokes*-Verschiebungen²³ und Lochtransporteigenschaften²⁴ aus. Redoxaktive Donor-Akzeptor-Systeme mit einstellbaren Oxidationspotentialen konnten mittels *Suzuki-Miyaura*-Kupplung aus Phenothiazinyl-Pinacolboronsäureestern und halogenierten Heteroaromaten gewonnen werden.²⁵ Das Konzept der Akzeptorsubstitution des Phenothiazins zur Erweiterung des Absorptionsspektrums und zur modularen Abstimmbarkeit der Redoxeigenschaften wurde in der Synthese von Phenothiazin-Merocyanin-Chromophoren, die ausgeprägte Fluoreszenzsolvatochromie aufweisen, umgesetzt.²⁶ Die Erweiterung dieser Chromophore um eine Carbonsäure-Ankergruppe machte die Anwendung in Farbstoffsolarzellen möglich. So erreichen Phenothiazin-Rhodaninessigsäure-Chromophore Energieumwandlungseffizienzen von 0.4 - 1.9 % (Abb. 2.4).²⁷

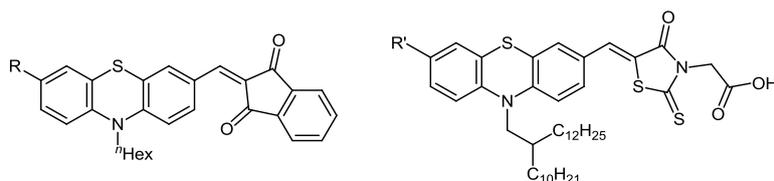


Abb. 2.4: Phenothiazin-Merocyanin-Chromophor und Phenothiazin-Rhodanin-Merocyanin-Chromophor zur Anwendung in DSSC.

Durch geeignete Funktionalisierung mit triethoxysilylsubstituierten Carbamaten als Linkern können (Oligo)Phenothiazine auch in mesoporösem Silica kovalent zu Hybridmaterialien verknüpft²⁸ oder über triethoxysilylsubstituierte Harnstofflinker zur *in situ*-Generation von mesoporösen Hybridmaterialien²⁹ erfolgreich eingesetzt werden (Abb. 2.5). Diese organisch-anorganischen Hybridmaterialien sind fluoreszent und können durch die Bildung stabiler Phenothiazinyl-Radikalkationen reversibel oxidiert werden, was sie als Elektronentransport-Material attraktiv macht.

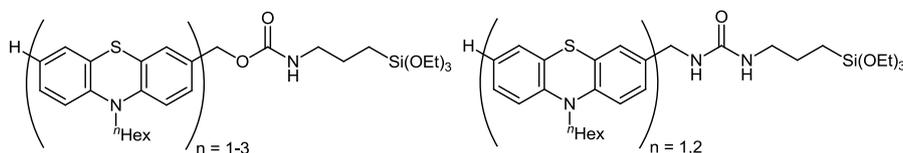


Abb. 2.5: Phenothiazinyl-Carbamate und -Harnstoffe mit Triethoxysilyl-Gruppe zur Inkorporation in Silicamaterialien.

Außerdem wurden sowohl konjugiert als auch nicht konjugiert verknüpfte Phenothiazin-Fulleren-Diaden synthetisiert und systematisch charakterisiert. *Nadine Bucci* gelang mittels *Prato*-Reaktion die Synthese mehrerer (Oligo)Phenothiazin-C₆₀-Diaden, die auf ihre photophysikalischen Eigenschaften hin untersucht wurden (Abb. 2.6, a)).³⁰ Die hier beobachtete Löschung der Fluoreszenz der jeweiligen Phenothiazin-Einheit konnte durch photoinduzierten Elektronentransfer erklärt werden. Die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums der Verbindungen wurde von *Martina Hauck* durch nicht konjugiert verknüpfte Phenothiazin-Merocyanin-Fulleren-Diaden realisiert (Abb. 2.6, b)). Der Cyanosubstituent in der 3-Position des Phenothiazins führte zur gewünschten Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute des Phenothiazin-Merocyanins auf 53 %. In der Fulleren-Diade ist die erwartete Fluoreszenzlöschung zu verzeichnen und zeigt sich in einer geringen Quantenausbeute von 3 %.³¹

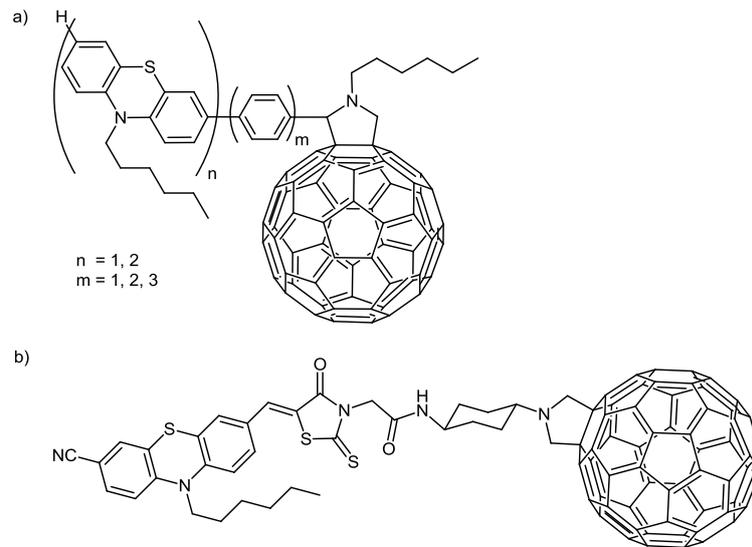


Abb. 2.6: a) Phenothiazin-Fulleren-Diade und b) Phenothiazin-Merocyanin-Fulleren-Diade nach Müller.

Von Wang wurde die aussichtsreiche Kombination des Elektronendonors Phenothiazin und des Elektronenakzeptors Anthrachinon in der Synthese einer konjugiert verknüpften Donor-Akzeptor-Diade und einer Akzeptor-Donor-Akzeptor-Triade beschrieben (Abb. 2.7). Die Verbindungen wurden sowohl experimentell auf ihre elektronischen und elektrochemischen Eigenschaften hin als auch durch quantenchemische Rechnungen auf DFT- und TDDFT-Niveau analysiert. Hier ist eine Entkopplung von Donor und Akzeptor im Grundzustand zu erkennen. Das HOMO ist jeweils komplett auf dem Donor Phenothiazin, das LUMO auf dem Akzeptor Anthrachinon lokalisiert.³²

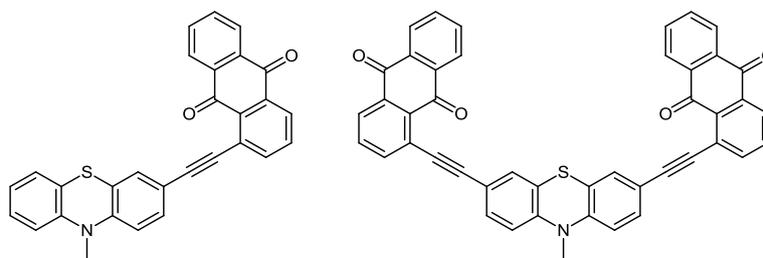
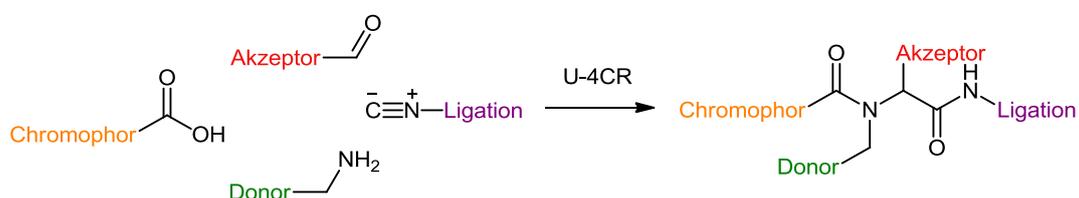


Abb. 2.7: Konjugiert verknüpfte Phenothiazin-Anthrachinon-Diade und symmetrische Akzeptor-Donor-Akzeptor-Triade.

In einem idealisierten funktionalen Farbstoffsystem zur Anwendung in organischen Solarzellen sind im selben Molekül die Donor-, die Akzeptor- und die chromophore Sensibilisatorfunktion sowie eine Anbindungsfunktionalität an dünne Titandioxid-Schichten kovalent miteinander verknüpft. Diese Anforderung kann durch das Gerüstkonzept, bei dem funktionale Bausteine über ein elektronisch indifferentes Gerüst verknüpft werden, befriedigt werden. Die rasche, selektive und modulare Bereitstellung funktionaler Moleküle³³ ist ein komplexes Multiparameterproblem. Eine wichtige Rolle spielen dabei neben der konzeptionellen Einfachheit kurze, selektive und umweltverträgliche Prozesse sowie eine

leichte Zugänglichkeit der Startmaterialien und deren Diversität. In den letzten beiden Jahrzehnten boten die produktiven Konzepte von Multikomponenten-Prozessen, Domino-Reaktionen und sequenziellen Transformationen den Forschern ein breites Feld der Aktivität.^{34,35} Diversitätsorientierte Synthesen³⁶ haben unter anderem in der Entdeckung und Entwicklung von biologisch aktiven Leitstrukturen in der pharmazeutischen und medizinischen Chemie breite Anwendung gefunden. Im Hinblick auf die Entwicklungen der molekularen Elektronik besteht ein erheblicher Bedarf an funktionalen π -Elektronensystemen wie Chromophoren, Fluorophoren und Elektrophoren, die möglichst rasch und effizient bereitgestellt werden können.

Durch Multikomponentenreaktionen können funktionale Bausteine im Ein-Topf-Verfahren zu einem dicht funktionalisierten Molekül reagieren. Einen idealen Weg zur Verknüpfung der gewünschten Bausteine bietet die *Ugi*-Vierkomponentenreaktion. In dieser werden im einfachsten Fall ein Amin, ein Aldehyd, eine Carbonsäure und ein Isonitril zur Reaktion gebracht, um so peptidartige Strukturen bzw. α -Aminoacylamid-Derivate zu erhalten.³⁷ Kombiniert man einen Aldehyd-funktionalisierten Akzeptor mit einem Amin-funktionalisierten Donor, einem Chromophor mit Carbonsäuregruppe und einem Isonitril mit Ligationsfunktion, erhält man durch die *Ugi*-Reaktion ein Molekül mit vier elektronisch verschiedenen Einheiten an einem indifferentem Grundgerüst (Schema 2.2).



Schema 2.2: *Ugi*-Reaktion mit Donor, Akzeptor, Chromophor und Ligationsfunktion.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung einer Methode zum Aufbau dicht funktionalisierter Moleküle mit definierten elektronischen Eigenschaften auf Basis der *Ugi*-Reaktion. Zuerst sollten Donor-Akzeptor-Diaden mit verschiedenen Derivaten der elektronenreichen Heterocyclen Phenothiazin und Carbazol als Donorkomponente synthetisiert werden. Zur Anwendung in der *Ugi*-Reaktion sollten die Phenothiazin- und Carbazol-Derivate als Amine funktionalisiert sein und das Konzept der Synthese von Phenothiazinyl-Methylaminen durch Reduktion der entsprechenden Nitrile sollte auf weitere Phenothiazin- und Carbazol-Derivate ausgedehnt werden. Mit einem Aldehyd-funktionalisierten Antrachinon-Derivat als Akzeptorkomponente sollten Donor-Akzeptor-Diaden mit variierendem Donor synthetisiert werden, die zum lichtinduzierten Ladungstransfer befähigt sind. Die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie und der elektrochemischen Eigenschaften mittels

Cyclovoltammetrie sollten grundlegende Erkenntnisse über die elektronische Struktur der Systeme liefern.

Die so etablierte Methodik sollte auf Donor-Akzeptor-Chromophor-Systeme übertragen werden. Durch den Einsatz verschiedener Chromophore mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften sollte die Wechselwirkung der funktionalen Einheiten im Grund- und angeregten Zustand studiert werden.

Weiterhin sollten Isonitrile mit entsprechenden Ligationsfunktionen in der *Ugi*-Reaktion angewendet werden, um redoxaktive Systeme zur Oberflächenmodifikation zu gewinnen.

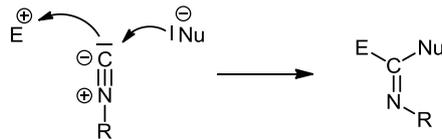
3 Allgemeiner Teil

3.1 Literaturübersicht

3.1.1 Multikomponentenreaktionen

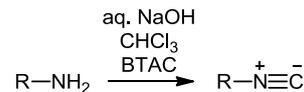
Multikomponentenreaktionen (MCR, multi component reactions) sind Ein-Topf-Reaktionen, bei denen in einem Reaktionsgefäß mehr als zwei Reaktanden umgesetzt werden. Das entstehende Produkt soll substantielle Anteile der Ausgangskomponenten enthalten, womit Multikomponentenreaktionen dem Streben nach Atomökonomie gehorchen. Sie bieten die Möglichkeit in einem Reaktionsschritt hohe Komplexität und Diversität zu erzeugen und besitzen außerdem eine hohe BFE (bond forming efficiency),³⁸ da viele neue Bindungen geknüpft werden.³⁹ Das Potential von Multikomponentenreaktionen zum Aufbau von komplexen Molekülen in der Wirkstoffsynthese und auch im Design funktionaler Farbstoffe ist dabei offensichtlich.

Obwohl viele Multikomponentenreaktionen durchaus als „Klassiker“ zu bezeichnen und schon lange bekannt sind, darunter die *Strecker-Aminosäuresynthese*⁴⁰ aus dem Jahre 1850, die *Hantzsche Dihydropyridinsynthese*,⁴¹ die *Biginelli-Reaktion*⁴² zum Aufbau von Dihydropyrimidinen, die *Mannich-Reaktion*⁴³ sowie die Isonitril-basierten *Passerini*⁴⁴ und *Ugi-Reaktionen*⁴⁵, bestehen auch in der aktuellen Forschung diverse neuartige Anwendungsmöglichkeiten. All diese Multikomponentenreaktionen basieren auf der effektiven Nutzung reaktiver Funktionalitäten. Besonders häufig können polare Mechanismen zur Erklärung herangezogen werden. Die meist genutzten Reaktivitätszentren sind hier Carbonylgruppen, Imine, Iminiumionen, *Michael*-Systeme und vor allem Isonitrile, die sich durch ihren amphiphilen Charakter auszeichnen. Es kommen aber auch unpolare Mechanismen in pericyclischen, radikalisch initiierten oder metallkatalysierten Sequenzen zum Einsatz. Die Isonitril-basierten Multikomponentenreaktionen (IMCR) bilden die wichtigste Untergruppe der MCR, da sie besonders vielfältig einsetzbar sind, große Diversität in der Bindungsknüpfung bieten, eine hohe Toleranz funktioneller Gruppen besitzen und oft den Zugang zu chemo-, regio- und stereoselektiven Reaktionsverläufen ermöglichen.⁴⁶ Die besondere Rolle der Isonitrile lässt sich dabei auf ihre spezielle Reaktivität zurückführen, die die Reaktion mit einem Nukleophil und einem Elektrophil am selben Atom ermöglicht und zur Bildung eines α -Addukts führt (Schema 3.1). Diese außergewöhnliche Eigenschaft teilen Isonitrile nur mit Carbenen und Kohlenstoffmonoxid. Neben der α -Addition sind sie für ihre ausgeprägten α -Acidität und die leichte Bildung von Radikalen bekannt.

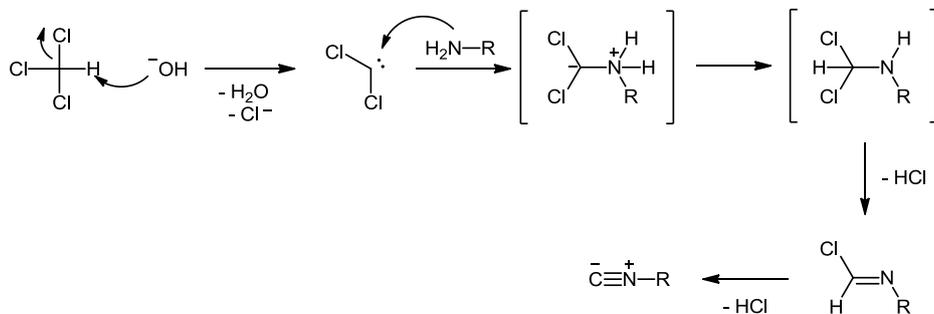


Schema 3.1: Bildung eines α -Addukts aus einem Isonitril.

Isonitrile zeichnen sich außerdem durch ihre gute Zugänglichkeit aus. Ihren Anfang fand die Isonitril-Chemie im Jahre 1859 durch *Lieke*, der Cyanallyl durch eine Substitutionsreaktion an Allyliodid mit Silbercyanid herstellte.⁴⁷ Eine der bedeutendsten Synthesemethoden ist auf *Hofmann* zurückzuführen.⁴⁸ Dabei wird ein primäres Amin mit einer Alkalibase und Chloroform zur Reaktion gebracht. Der charakteristische Geruch des entstehenden Isonitrils wurde als Nachweis für primäre Amine genutzt. Die Synthese wurde von *Ugi*, *Weber* und *Gokel* um einen Phasentransferkatalysator, hier Benzyltriethylammoniumchlorid (BTAC) ergänzt,⁴⁹ um die Ausbeuten signifikant zu steigern (Schema 3.2). Betrachtet man den Mechanismus, wird erst das Chloroform deprotoniert und ein Chloridion abgespalten, was zur Entstehung von Dichlorcarben führt, welches elektrophil mit dem Amin reagiert. Nach Protonentransfer und β -Eliminierung von HCl erfolgt unter Bildung des Isonitrils eine weitere Freisetzung von HCl durch α -Eliminierung (Schema 3.3).⁵⁰

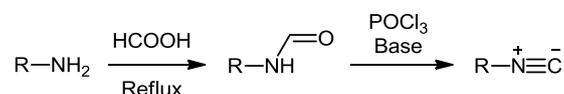


Schema 3.2: Isonitril-Synthese nach der *Hofmann*-Methode.



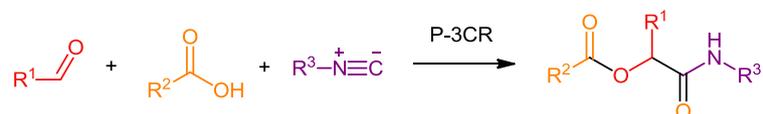
Schema 3.3: Mechanismus der Isonitril-Synthese nach der *Hofmann*-Methode.

Die Synthese von Isonitrilen durch Dehydratisierung von Formamiden unter Einsatz eines wasserentziehenden Agenz' wie Phosphoroxychlorid und einer Base wie Pyridin oder Kalium-*tert*-butanolat wurde maßgeblich von *Ugi* vorangetrieben (Schema 3.4).⁵¹ Das dazu nötige Formamid kann dabei aus dem Amin durch Erhitzen in Ameisensäure gewonnen werden, sodass sich, bezogen auf das Amin, eine zweistufige Isonitril-Synthese ergibt.



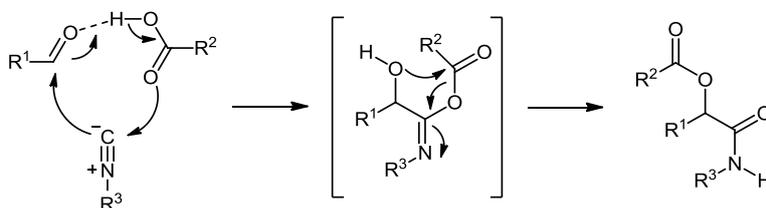
Schema 3.4: Synthese von Isonitrilen durch Dehydratisierung von Formamiden.

Die meisten Isonitril-basierten MCR beziehen sich auf die *Passerini*-Dreikomponentenreaktion (P-3CR) und die *Ugi*-Vierkomponentenreaktion (U-4CR) und Kombinationen selbiger mit anderen Reaktionstypen.^{37b} In der *Passerini*-Reaktion werden eine Carbonylkomponente, ein Nukleophil und ein Isonitril eingesetzt. Im einfachsten Fall, der Reaktion eines Aldehyds, einer Carbonsäure und eines Isonitrils, entsteht ein α -Acyloxycarboxamid, welches eine depsipeptidartige Struktur aufweist (Schema 3.5).



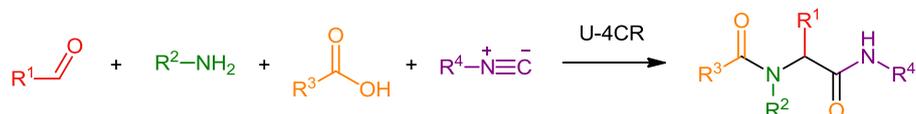
Schema 3.5: Bildung eines α -Acyloxycarboxamid durch die *Passerini*-3CR.

Der Mechanismus der *Passerini*-Reaktion war lange Zeit ungeklärt und hängt von der Art des verwendeten Lösemittels ab. Da die Reaktion in aprotischen, unpolaren Lösemitteln schneller abläuft als in polaren Lösemitteln, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sind, ist es unwahrscheinlich, dass ein extrem polares Zwischenprodukt eine Rolle spielt. Aus diesem Grund wird ein mehr oder weniger konzertierter Mechanismus angenommen, bei dem eine α -Addition des Isonitrils an einem Wasserstoffbrücken-Addukt aus Carbonsäure- und Carbonylkomponente, gefolgt von einer intramolekularen Umcyclierung, stattfindet (Schema 3.6).⁵²



Schema 3.6: Postulierter Mechanismus der *Passerini*-3CR in aprotischen, unpolaren Lösemitteln.

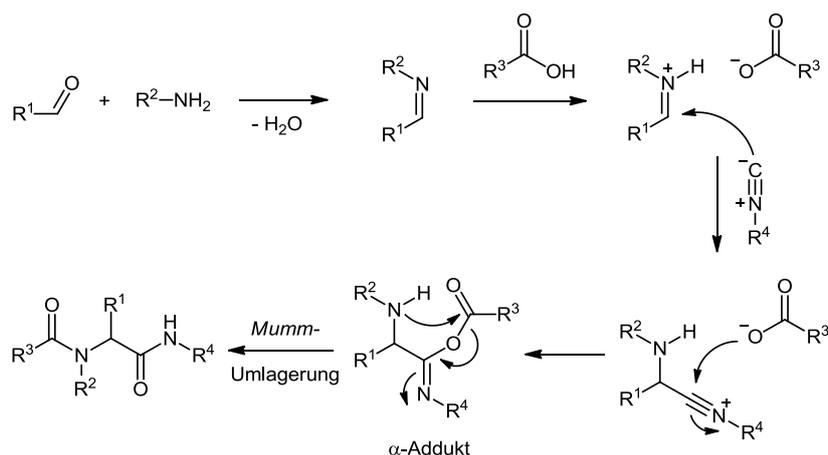
Die *Ugi*-Reaktion lässt sich allgemein als die Reaktion eines Imins oder Enamins mit einem Nukleophil und einem Isonitril definieren. Im einfachsten Fall reagieren hier ein Aldehyd, ein Amin, eine Carbonsäure und ein Isonitril zu einer peptidartigen Struktur, einem α -Aminoacylamid (Schema 3.7).



Schema 3.7: Bildung eines α -Aminoacylamids durch die *Ugi*-Reaktion.

Im Gegensatz zur *Passerini*-Reaktion findet die *Ugi*-Reaktion bevorzugt in sehr polaren Lösemitteln wie zum Beispiel Methanol statt, sodass die Produktbildung durch einen mehrstufigen Mechanismus mit polaren Zwischenprodukten erklärt werden kann.⁵³ Dabei kondensieren zuerst Carbonyl- und Aminkomponente zum Imin, welches anschließend von der Säurekomponente protoniert wird, was die Elektrophilie des Iminiumkohlenstoffs erhöht.

Es folgt der nukleophile Angriff des Isonitrils, welches wiederum vom Carboxylat nukleophil angegriffen wird, so dass das α -Addukt entsteht. Die anschließende *Mumm*-Umlagerung,⁵⁴ bestehend aus einer intramolekularen Acylierung und nachfolgender Hydroxyimin-Amid-Umlagerung, führt zur Bildung des stabilen *Ugi*-Gerüsts (Schema 3.8). Obwohl alle Einzelschritte Gleichgewichtsreaktionen sind, liegt das Gleichgewicht im Umlagerungsschritt komplett auf der Produktseite. Die Triebkraft der Reaktion liegt hier in der Ausbildung zweier Amidbindungen.



Schema 3.8: Mechanismus der *Ugi*-4CR.

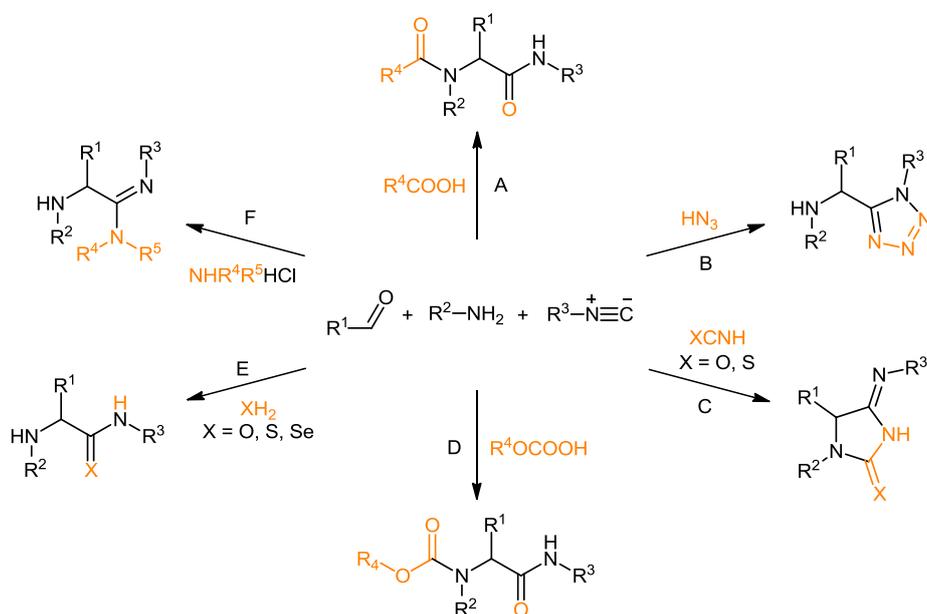
Neben Methanol wird die Produktbildung auch durch weitere polare Lösemittel wie Ethanol und Trifluorethanol begünstigt, allerdings eignet sich auch der Einsatz polarer aprotischer Lösemittel wie Chloroform, DMF, Dichlormethan, THF oder Dioxan.⁵⁵ Die Vorbildung des Imins vor Zugabe der anderen Komponenten verbessert im Allgemeinen die Ausbeuten der Reaktion. Ebenso kann der Zusatz von *Lewis*-Säuren die Produktbildung beschleunigen, was auf die polaren Zwischenstufen des Mechanismus zurückzuführen ist.⁵⁶ In der Regel wirken sich hohe Eduktkonzentrationen von 0.5 bis 2.0 mol/l positiv auf den Reaktionsverlauf aus.⁵⁷ Auch der Einsatz von Mikrowellentechnik ist möglich.⁵⁸

Sowohl in der *Passerini*- als auch in der *Ugi*-MCR wird ein neues Stereozentrum aufgebaut. Ohne das Vorhandensein stereochemischer Information entstehen die Produkte allerdings racemisch, so dass die Stereokontrolle bei der Entwicklung neuer Anwendungsmöglichkeiten von großer Bedeutung ist.

3.1.2 Varianten der *Ugi*-Vierkomponentenreaktion

Bereits 1959 wurde eine große Anzahl an Varianten der U-4CR von *Ugi* beschrieben, die durch die Nutzung verschiedener Nucleophile als Säurekomponente, wie Carbonsäuren, Stickstoffwasserstoffsäure, Cyanate, Thiocyanate, Kohlensäuremonoester, Salze

sekundäre Amine, Wasser und Schwefelwasserstoff teils direkt oder durch interne Folgereaktionen zu strukturell sehr verschiedenen *Ugi*-Produkten führen können (Schema 3.9).⁵⁹



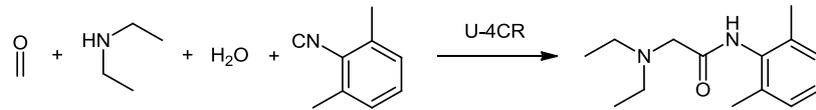
Schema 3.9: Mögliche Reaktionsprodukte der *Ugi*-Reaktion bei Verwendung unterschiedlicher Nucleophile.

Neben dem α -Aminoacylamid, das beim Einsatz einer Carbonsäure entsteht (A), können durch Stickstoffwasserstoffsäure oder Azide⁶⁰ β -Amino-substituierte Tetrazole gewonnen werden (B). Unter Verwendung von Cyanaten⁶¹ und Thiocyanaten⁶² als Nucleophile entstehen Hydantoinimide und Thiohydantoinimide (C). Werden Alkohole in CO_2 -Atmosphäre,⁶³ die im Gleichgewicht mit ihren Kohlensäuremonoestern stehen, eingesetzt, erhält man ein um eine Carbamat-Einheit verlängertes *Ugi*-Grundgerüst (D). Dies entspricht dann einer Fünfkostenreaktion, da die Kohlensäure *in situ* gebildet wird. Auch Wasser,⁶⁴ Schwefelwasserstoff in Form von Thiosulfat und Selenwasserstoff als Nucleophile führen zur Bildung von *Ugi*-Produkten, nämlich β -Aminoamiden (E). Bei Verwendung von Salzen sekundärer Amine fallen α -Aminoimide an (F).

Des Weiteren sind Variationen der Aminkomponente bekannt. So können neben primären Aminen auch sekundäre Amine, Ammoniak, sekundäre Hydrazine⁶⁵ und Hydroxylamin⁶⁶ eingesetzt werden.

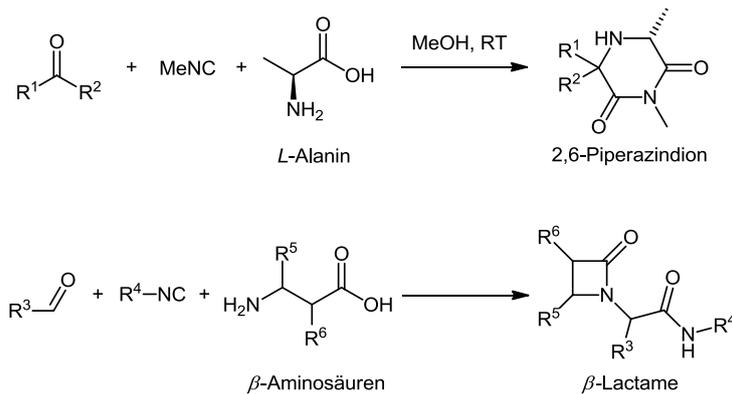
Durch die Variabilität der einzelnen Komponenten wurde das Potential der *Ugi*-Reaktion zum Aufbau von Bibliotheken an Verbindungen in der kombinatorischen Chemie früh erkannt. So lässt sich in nur einer Reaktion durch den Einsatz diverser Amine, Aldehyde, Carbonsäuren und Isonitrile eine Vielzahl von Verbindungen synthetisieren, die dann systematisch auf ihre Eigenschaften hin untersucht werden können. Bereits im Jahre 1959 wurde die Zugänglichkeit des wohlbekannten Lokalanästhetikums Lidocain und zahlreicher Analoga durch die *Ugi*-Reaktion entdeckt.⁶⁷ Unter Verwendung von Formaldehyd als

Carbonylkomponente, Diethylamin als Aminkomponente, Wasser als formale Säurekomponente und Dimethylphenylisocyanid kann in einem Schritt Lidocain, das eine α -Aminoamidgrundstruktur aufweist, synthetisiert werden (Schema 3.10).



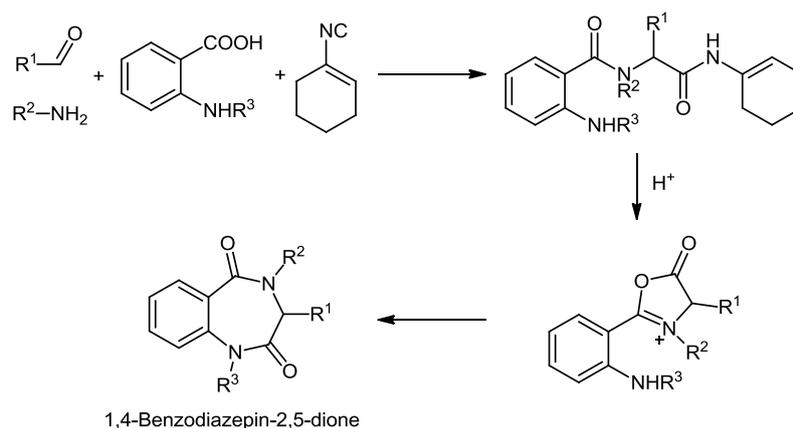
Schema 3.10: Synthese von Lidocain mit Hilfe der *Ugi*-Vierkomponentenreaktion.

Zum Aufbau von cyclischen Verbindungen durch die *Ugi*-Reaktion bietet sich der Einsatz bifunktionaler Edukte an, was signifikant zur Erweiterung des erreichbaren Strukturraums beiträgt. Die Anzahl an Diversitätsfaktoren wird jedoch herabgesetzt, wenn beide funktionellen Gruppen direkt an der *Ugi*-Reaktion beteiligt sind. Setzt man zum Beispiel α -Aminosäuren mit Ketonen und einem Isonitril um, können 2,6-Piperazindione erhalten werden.⁶⁸ Ausgehend von β -Aminosäuren in Kombination mit Oxoverbindungen und Isonitrilen ist der Zugang zu β -Lactamen und somit Penicillin-Derivaten möglich (Schema 3.11).⁶⁹



Schema 3.11: Heterocyclische Verbindungen durch Aminosäuren in der *Ugi*-Reaktion.

Pharmakologisch interessante Benzodiazepin-Derivate, wie 1,4-Benzodiazepin-2,5-dione, können beim Umsatz von Anthranilsäuren mit Oxoverbindungen, Aminen und Cyclohexenylisocyanid durch die U-4CR gewonnen werden.⁷⁰ Dabei entsteht zuerst ein offenkettiges α -Benzoylaminoamid, das im Säuren zum Benzodiazepin cyclisiert (Schema 3.12). Zuerst wird hier die Cyclohexenamid-Gruppe durch Säure aktiviert, was zur Cyclisierung und Abspaltung von Cyclohexanimin führt. Die so gebildete reaktive Azomethin-Ylid-Zwischenstufe (Münchnon) kann nun vom Stickstoffatom der Anthranilsäure nukleophil angegriffen werden, um den Diazepin-Siebenring zu erzeugen.



Schema 3.12: Synthese von Benzodiazepin-Derivaten durch U-4CR und anschließende Cyclisierung.

Da in der *Ugi*-Vierkomponentenreaktion ein neues Stereozentrum aufgebaut wird, das Produkt jedoch im Allgemeinen als Racemat entsteht, spielt die Stereokontrolle bzw. die Einführung stereochemischer Information eine große Rolle in der Entwicklung neuer Methoden in der IMCR-Chemie. Ein Problem ist dabei, dass die Reaktionsmechanismen, die zur Bildung des jeweils gewünschten Produktes führen, abhängig von Lösemittel, Temperatur sowie Natur und Diversität der Edukte, sehr unterschiedlich sein können. Eine Möglichkeit zum Transport von Stereoinformation ist die Nutzung chiraler Startmaterialien. *Ugi* kam jedoch durch Experimente und theoretische Überlegungen schnell zu dem Ergebnis, dass der Einsatz chiraler Amine vielversprechend ist, wohingegen chirale Aldehyde, Isocyanide und Carbonsäure, im besten Fall nur schwache Stereoinduktion liefern.⁴⁶

Die Ansprüche an ein „perfektes chirales Amin“, nämlich hohe Diastereoselektivität, hohe Ausbeuten, universelle Einsetzbarkeit und leichte Abspaltbarkeit des chiralen Hilfsmittels unter milden Bedingungen, werden am ehesten von 1-Phenylethylaminen,⁷¹ α -Aminoferrocenylaminen⁷² und Glycolsylaminen⁷³ erfüllt (Abb. 3.1).

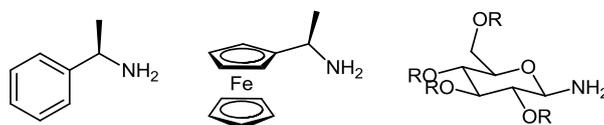
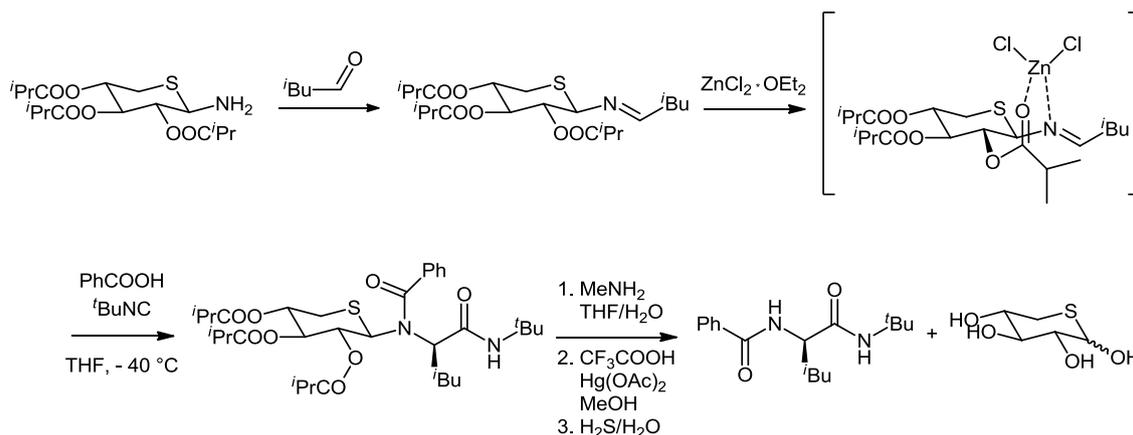


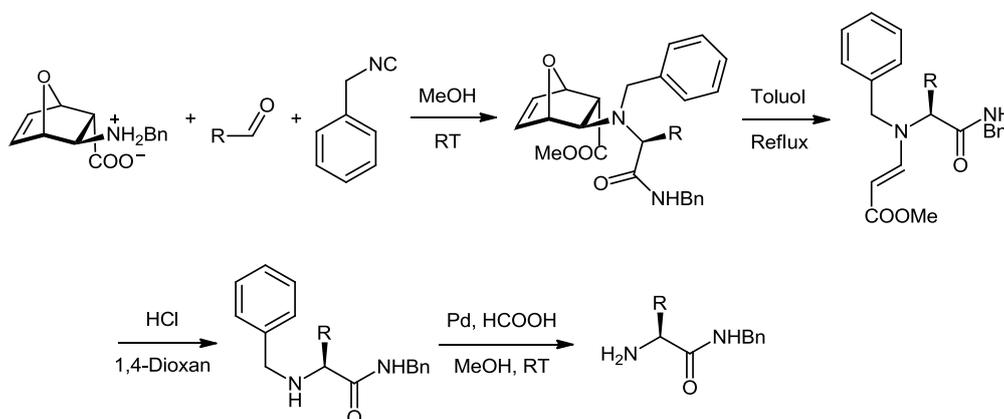
Abb. 3.1: Chirale Amine zur Einführung stereochemischer Information in der *Ugi*-Reaktion.

Beim Einsatz eines Thio-Derivates der Xylopyranose zum stereoselektiven Aufbau von Aminosäure-Derivaten erreichte *Ross* eine Stereoselektivität von 92 % (Schema 3.13).⁷⁴ Das Thiopyranosylamin wurde dabei zuerst mit dem Aldehyd versetzt, um das Imin vorzubilden. Mit Hilfe von Zinkchlorid-Etherat wird das Imin so fixiert, dass der Angriff des Nucleophils bei Zugabe von Isonitril und Carbonsäure nur an der sterisch weniger gehinderten Seite erfolgt. Aminolyse mit Methylamin führt zur Abspaltung der Estergruppen des Zuckerderivats. Das deacylierte chirale Auxiliar kann letztlich unter leicht sauren Bedingungen mit Quecksilberacetat entfernt werden.



Scheme 3.13: Stereoselektive U-4CR zu einem chiralen Aminosäurederivat mit Hilfe eines Thiopyranosylamins und Abspaltung des chiralen Auxiliars.

Ein interessanter Zugang zu enantiomerenreinen α -Aminosäurederivaten in der *D*- und *L*-Form wird von *Basso* durch den Einsatz einer bicyclischen β -Aminosäure als chirales Auxiliar in einer intramolekularen *Ugi*-Reaktion (Schema 3.14) beschrieben.⁷⁵ Dabei wurden gute Ausbeuten von 71 - 96 % erhalten und der Enantiomerenüberschuss lag in allen Fällen bei > 95 %. Nach der Bildung des *Ugi*-Addukts kann ein erster Teil des Auxiliars durch Erhitzen in Toluol zum Rückfluss in einer *Retro-Diels-Alder*-Reaktion abgespalten werden. Durch Entschützung des Enamins mit Salzsäure in 1,4-Dioxan und Hydrogenolyse der Benzylamin-Funktion mit Palladium und Ameisensäure kann das α -Aminosäure-Derivat in enantiomerenreiner Form isoliert werden.

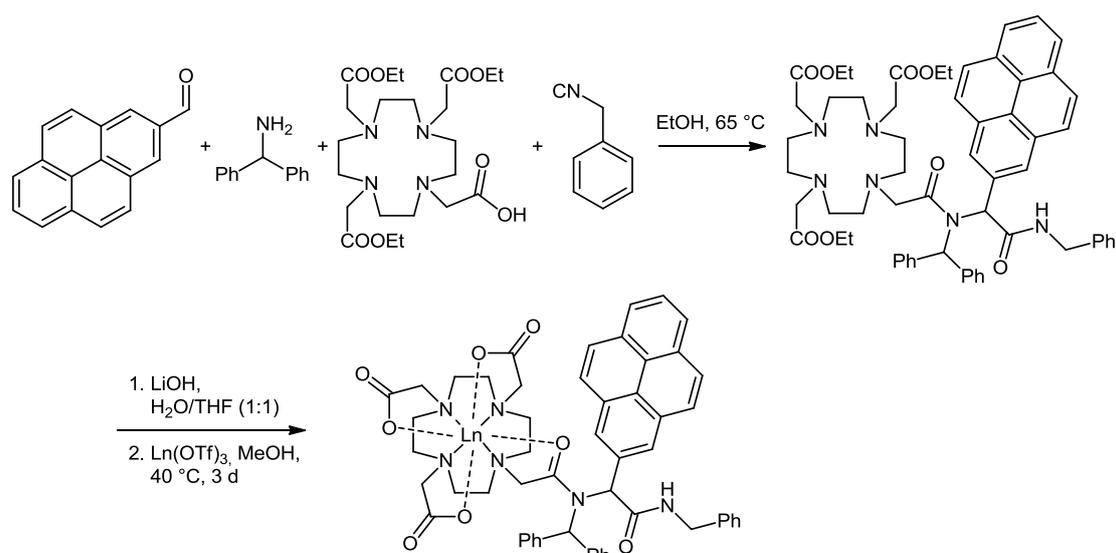


Scheme 3.14: Intramolekulare *Ugi*-Reaktion mit chiralem Auxiliar und Freisetzung des enantiomerenreinen Aminosäurederivats.

Als Alternative zur diversitätsorientierten Multikomponentensynthese in Lösung und anschließender Aufreinigung zum Beispiel durch Hochdurchsatz HPLC wurden viele Festphasen MCR entwickelt, bei denen sich oft die Isonitrilkomponente auf einem unlöslichen Trägermaterial befindet. Der Vorteil der einfachen Aufreinigung durch Abfiltrieren des an das Harz gebundenen Produktes liegt dabei klar auf der Hand. Nach Abspaltung des

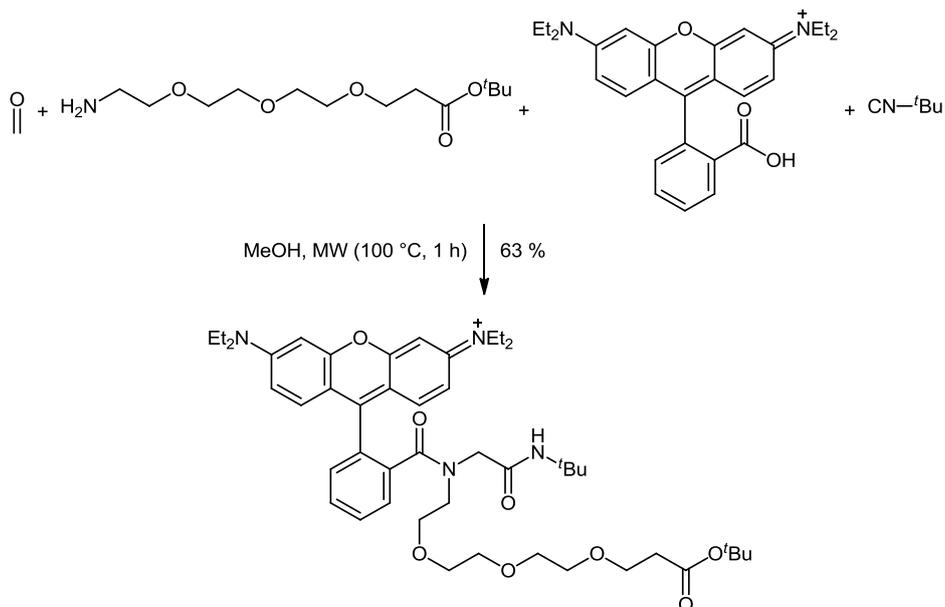
Trägermaterials kann eine funktionelle Gruppe am gewünschten Produkt zurückbleiben, die für Anschlussreaktionen genutzt werden kann.

Nur wenige Beispiele sind bekannt, bei denen Chromophore mit Hilfe der *Ugi*-Reaktion an funktionale Moleküle angebunden werden. *Faulkner* entdeckte die *Ugi*-Reaktion als wertvolles Instrument zum Aufbau von Chromophor-besetzten Azamakrocyclen und ihren Lanthanid-Komplexen, die zur *in vivo*-Markierung von monoklonalen Antikörpern zur Anwendung kommen sollen. Dabei werden fluoreszente Chromophore wie Pyren eingesetzt, deren Fluoreszenz schon bei sehr geringen Konzentrationen detektiert werden kann. Im *Ugi*-Reaktionsschritt werden die beiden funktionalen Bausteine - der Azamakrocyclus und der Chromophor - miteinander verknüpft (Schema 3.15). Anschließend werden die Estergruppen gespalten, um das Lanthanid zu komplexieren. Der Chromophor kann als Sensibilisator der Fluoreszenz des Lanthanid-Ions dienen, wenn der Triplett-Zustand (T_1) des Donor-Chromophors signifikant höher liegt als der emittierende Zustand des Lanthanid-Ions. Für Pyren trifft dies nur in Kombination mit einem komplexierten Ytterbium-Ion zu und führt zu einem Emissionsmaximum bei 980 nm.⁷⁶



Schema 3.15: Synthese eines Lanthanid-komplexierenden Azamakrocyclus mit Pyren durch die U-4CR.

Die Gruppe um *Westermann* nutzte die Carbonsäurefunktion des fluoreszenten Farbstoffs Rhodamin B in Kombination mit Formaldehyd, einem Amino-Ether und *tert*-Butylisocyanid in der *Ugi*-4CR (Schema 3.16), um ein Molekül zu erhalten, das sich als Fluoreszenz-Sonde in der Untersuchung von Proteinen eignet. Die *tert*-Butylestergruppe des Moleküls kann mit Hilfe von Phosphorsäure gespalten werden und die erhaltene Carbonsäure kann mit *N*-Hydroxysuccinimid verestert werden, um so eine reaktive Gruppe zu erhalten, die zur kovalenten Anbindung an Protein-Regionen genutzt werden kann.⁷⁷



Schema 3.16: *Ugi*-Reaktion mit Rhodamin B als Carbonsäurekomponente.

Im Arbeitskreis *Müller* wurde die *Ugi*-Vierkomponentenreaktion zum ersten Mal zum gezielten Aufbau von Homo- und Multichromophoren mit definierten Eigenschaften angewendet. So wurden unter anderem Systeme aufgebaut, die durch entsprechende Funktionalisierung des Chromophors bis zu vier Pyren-Einheiten am *Ugi*-Grundgerüst tragen. Im Besonderen wurde hier die Bildung intramolekularer Pyren-Excimere untersucht, die dann vorliegen, wenn Pyren die Amin- und Aldehyd-Position des α -Aminoacylamidgerüsts besetzt (Abb. 3.2).⁷⁸

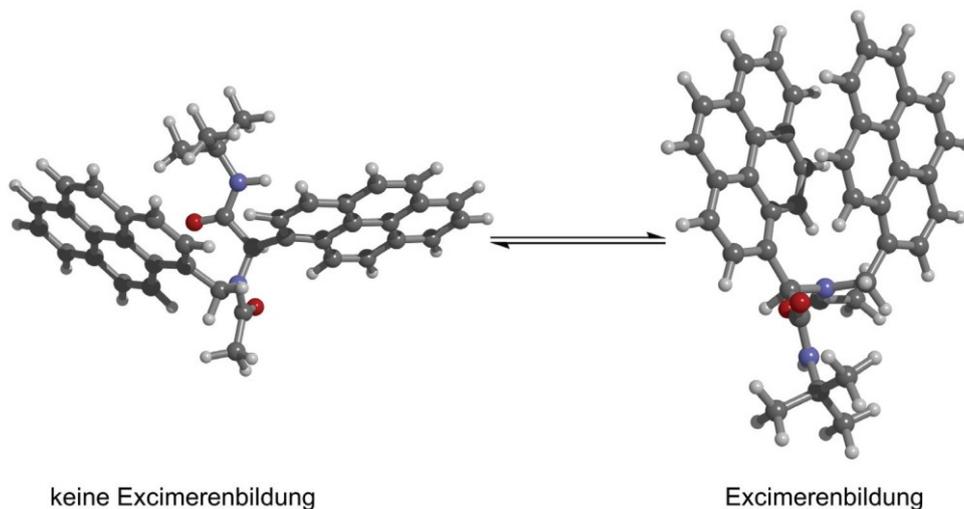


Abb. 3.2: Mögliche Strukturen eines durch die *Ugi*-Reaktion gewonnenen Pyren-Dimers.

Obwohl die *Ugi*-Vierkomponentenreaktion zum Aufbau von komplexen und funktionalen Molekülen von großem Nutzen ist, wurde sie bisher nicht zum modularen Aufbau von funktionalen π -Elektronensystemen mit Donor-Akzeptor-Chromophor-Struktur eingesetzt.

3.1.3 Theorie des photoinduzierten Elektronentransfers

Unter einem photoinduzierten Elektronentransfer versteht man die Übertragung eines Elektrons von einem Elektronendonator D auf einen Elektronenakzeptor A, sodass nach Anregung des Donors oder Akzeptors durch Lichtenergie ein ladungsgetrennter Zustand ausgebildet wird. Die in einem D-A-System ablaufenden Prozesse sind dem *Jablonski*-Diagramm (Abb. 3.3) zu entnehmen.⁷⁹ Wird das D-A-System mit Hilfe von Lichtenergie in den angeregten Zustand versetzt, kann es entweder durch Fluoreszenz oder strahlungslose Desaktivierung in den Grundzustand zurückkehren oder ein Elektronentransfer führt zur Ausbildung eines diradikalischen ladungsgetretenen Zustands. Hierauf können nun Anschlussreaktionen folgen oder das System kehrt durch Rekombination in den Grundzustand zurück. Die Depopulation des angeregten Zustands durch Elektronentransfer ist somit eine mögliche Erklärung für die Löschung von Fluoreszenz.⁸⁰

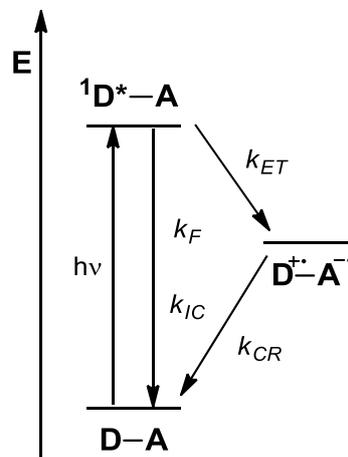


Abb. 3.3: *Jablonski*-Diagramm eines photoinduzierten Elektronentransfers mit Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenz k_F , der strahlungslosen Desaktivierung k_{IC} , des Elektronentransfers k_{ET} und der Ladungsrekombination k_{CR} .

Bei Anregung des D-A-Systems kann entweder der Donor angeregt werden, sodass das Elektron aus dem HOMO des Donors ins LUMO des Akzeptors transferiert wird, oder der Akzeptor wird angeregt und die Elektronenlücke durch Lochtransport geschlossen (Abb. 3.4).

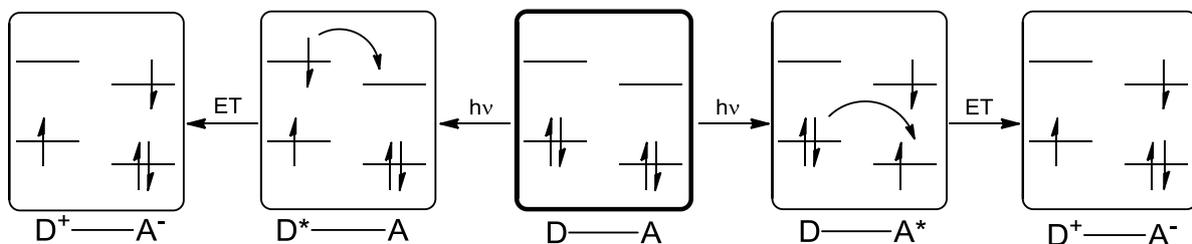


Abb. 3.4: Schematische Darstellung des Elektronentransfers von einem Donor (D) auf einen Akzeptor (A) nach Anregung des Donors (links) und nach Anregung des Akzeptors (rechts).

Im Allgemeinen ist eine Beschreibung eines Elektronentransfer-Prozesses mit Hilfe der *Marcus*-Theorie möglich, die von *Marcus* 1956 entwickelt und im Jahr 1992 mit dem Nobelpreis gewürdigt wurde.⁸¹ In der ersten Version diente die Theorie zur Beschreibung des Elektronentransfers in getrennt voneinander vorliegenden Donoren und Akzeptoren, wurde dann allerdings auch auf verknüpfte Donor-Akzeptor-Konjugate ausgedehnt.⁸² Da chemische Reaktionen anhand der Bewegung der beteiligten Teilchen auf einer Potentialhyperfläche beschrieben werden können, ist es möglich die beiden elektronischen Zustände vor und nach dem Elektronentransfer als Querschnitt ihrer Potentialhyperflächen darzustellen. Die relative Lage der Parabeln der beiden Zustände zueinander wird dabei durch die freie Reaktionsenthalpie ΔG^0_{ET} und die Reorganisationsenergie λ , welche die für den Elektronentransfer benötigte Umorientierung des Systems wiedergibt, eindeutig beschrieben (Abb. 3.5). Des Weiteren lässt sich dem Diagramm die freie Aktivierungsenergie ΔG^*_{ET} entnehmen, die angibt mit welcher Energie die Kernschwingungen des Ausgangszustands angeregt werden müssen, um den Kreuzungspunkt zu erreichen. Der Bereich des Schnittpunkts, dem der energetische Bereich $2 V_{DA}$ zugeordnet ist, beschreibt die elektronische Kopplung zwischen Ausgangs- und Endzustand.

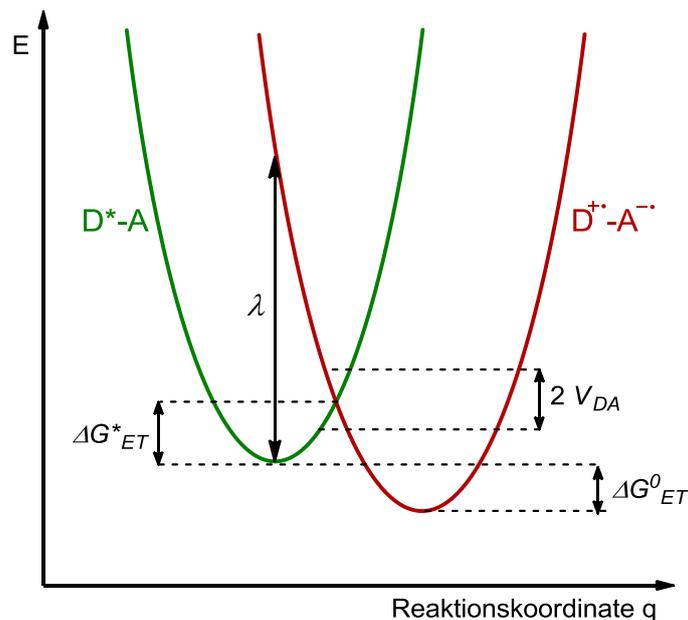


Abb. 3.5: Potentialparabeln des angeregten (D^*-A) und des ladungstrennten Zustands ($D^{+-}A^-$) aufgetragen gegen die Reaktionskoordinate q . Abzulesen sind die drei Parameter ΔG^0_{ET} , ΔG^*_{ET} und λ , die die Lage der Parabeln zueinander charakterisieren.

Die Elektronentransferreaktion besitzt entsprechend der Theorie des Übergangszustands nach *Eyring*⁸³ die Geschwindigkeitskonstante k_{ET} . Diese ist abhängig von der freien Reaktionsenthalpie ΔG^0_{ET} , der Reorganisationsenergie λ , dem Transmissionskoeffizienten κ_{el} , der die Wahrscheinlichkeit des Elektronentransfers abhängig vom Auftreten der richtigen Kernkonfiguration wiedergibt, der *Boltzmann*-Konstante k_B und der Temperatur T (Formel 1).

$$k_{ET} = \kappa_{el} \cdot e^{-\frac{(\Delta G_{ET}^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}} \quad (1)$$

Die sogenannte *Marcus-Gleichung* (Formel 1) beinhaltet außerdem den Zusammenhang zwischen der freien Aktivierungsenergie ΔG_{ET}^* und der freien Reaktionsenthalpie ΔG_{ET}^0 , kombiniert mit der Reorganisationsenergie λ (Formel 2).

$$\Delta G_{ET}^* = \frac{(\lambda + \Delta G_{ET}^0)^2}{4\lambda} \quad (2)$$

Die Reorganisationsenergie λ wird dabei durch die Summe zweier Terme, der inneren und der äußeren Reorganisationsenergie, repräsentiert (Formel 3).

$$\lambda = \lambda_{in} + \lambda_{out} \quad (3)$$

Die innere Reorganisationsenergie λ_{in} berücksichtigt die konformativen Änderungen des Donor-Akzeptor-Systems, wie Bindungslängen und Bindungswinkel, während des Elektronentransfers. Die äußere Reorganisationsenergie λ_{out} beschreibt die Reorganisation der Lösemittelmoleküle beim Zustandswechsel. λ_{in} ist unabhängig vom verwendeten Lösemittel und besitzt in kovalent verknüpften Donor-Akzeptor-Systemen im Allgemeinen kleine Werte im Vergleich zur äußeren Reorganisationsenergie λ_{out} , welche von Lösemittelparametern wie der Polarität und dem Brechungsindex abhängt und den Wert der Reorganisationsenergie λ im Wesentlichen bestimmt. Polare Solventien stabilisieren den ladungstrennten Zustand besser als unpolare.

Betrachtet man die *Marcus-Gleichung* (Formel 1) bzw. die Geschwindigkeitskonstante k_{ET} , bezogen auf verschiedene Werte für ΔG_{ET}^0 , genauer, fällt auf, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit im Falle exergonischer Reaktionen ($\Delta G_{ET}^0 < 0$) mit steigenden Werten für $|\Delta G_{ET}^0|$ ebenfalls erhöht (normale Region der *Marcus-Kurve*), bei $\Delta G_{ET}^0 = -\lambda$ ein Maximum erreicht und bei weiter steigenden Werten für $|\Delta G_{ET}^0|$ wieder abfällt (invertierte Region der *Marcus-Kurve*) (Abb. 3.6). Dies liegt im quadratischen Zusammenhang von ΔG_{ET}^0 und ΔG_{ET}^* (Formel 2) begründet. Trägt man die Geschwindigkeitskonstante k_{ET} logarithmisch gegen die freie Reaktionsenthalpie ΔG_{ET}^0 auf, erhält man die charakteristische *Marcus-Kurve*.

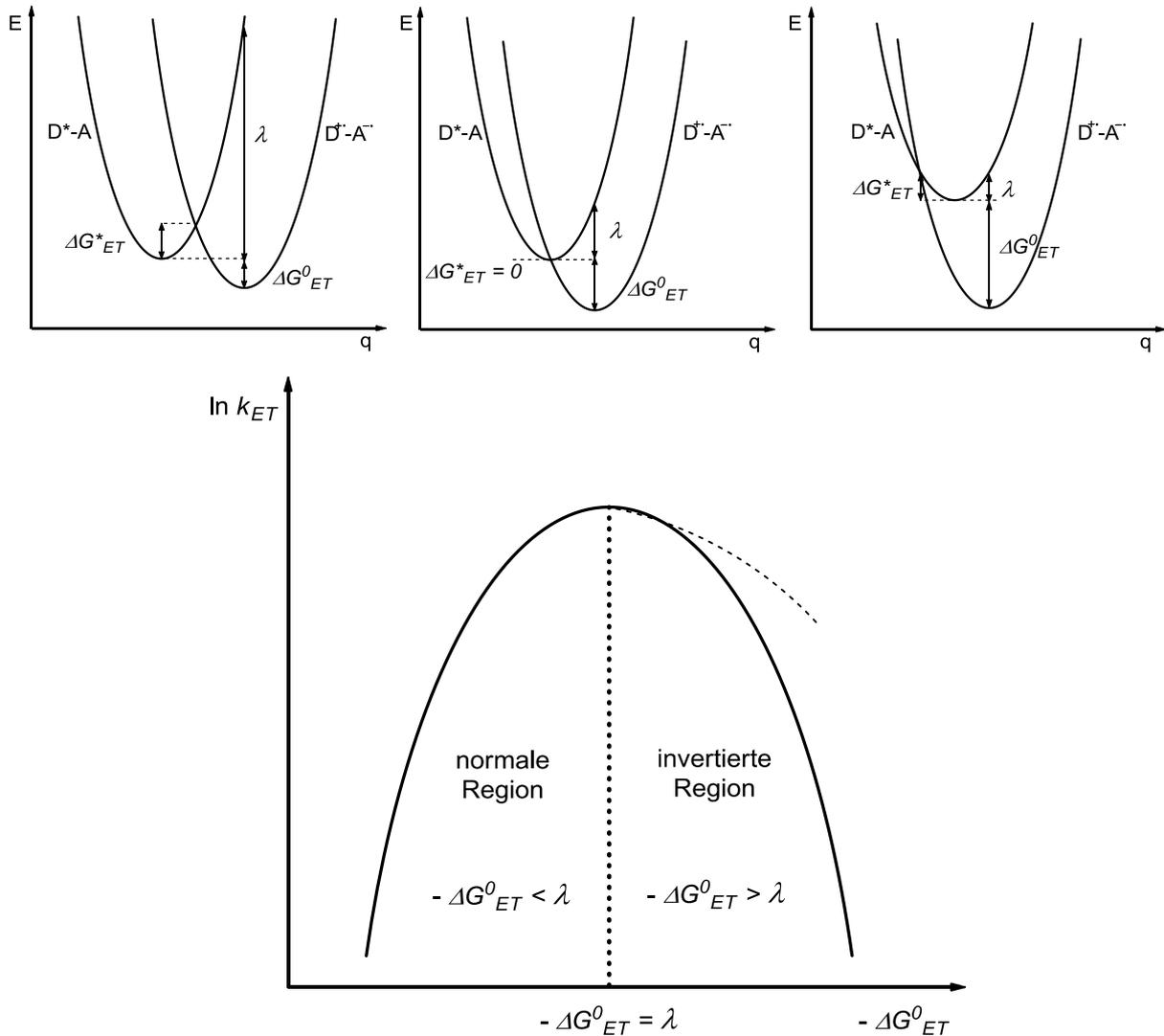


Abb. 3.6: Verschiedene Verhältnisse von ΔG^0_{ET} und λ (oben) und Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante k_{ET} , sodass bei logarithmischer Auftragung die *Marcus-Kurve* entsteht (unten).

Experimentell gelang *Miller* der Nachweis dieses Zusammenhangs 1986 anhand von Porphyrin-Chinon-Modellverbindungen.⁸⁴ Beim Vergleich experimenteller Werte mit der Theorie sind allerdings Abweichungen in der invertierten *Marcus-Region* zu verzeichnen, die auf Tunneleffekte zurückzuführen sind und zu einem „flacheren“ Verlauf der Kurve in der invertierten Region führen.⁸⁵

Abhängig von der elektronischen Kopplung κ_{el} zwischen Ausgangs- und Endzustand kann in der klassischen *Marcus-Theorie* zwischen diabatischem und adiabatischem Elektronentransfer unterschieden werden. Bei großer Kopplung ($\kappa_{el} = 1$) spricht man von adiabatischem Elektronentransfer. Erfüllt wird diese Bedingung bei geringem Abstand von Donor und Akzeptor. Auch bei größeren Entfernungen ist Elektronentransfer möglich, jedoch ist die elektronische Kopplung hierbei klein ($\kappa_{el} \ll 1$) und man spricht von diabatischem Elektronentransfer.

3.1.4 Bestimmung der freien Reaktionsenthalpie mittels *Rehm-Weller-Gleichung*

Beim photoinduzierten Elektronentransfer wird ein Elektron aus dem HOMO des Donors in das LUMO des Akzeptors übertragen. Um eine Vorstellung von der energetischen Lage dieser Orbitale zu erlangen, lassen sich das Ionisierungspotential des Donors und die Elektronenaffinität des Akzeptors betrachten, die wiederum mit den Redoxpotentialen von Donor und Akzeptor korrelieren und leicht durch elektrochemische Methoden wie Cyclovoltammetrie bestimmt werden können. Kombiniert man das Oxidationspotential des Donors E_{Ox}^0 und das Reduktionspotential des Akzeptors E_{Red}^0 mit den elektronischen Eigenschaften von Donor und Akzeptor, konkret der Energie des angeregten Zustands ΔE_{00} , und einem *Coulomb*-Term ΔG_{Solv}^0 , der die Wechselwirkungen des Systems mit dem Lösemittel einbezieht, ergibt sich die *Rehm-Weller-Gleichung*⁸⁶ zur Berechnung der freien Reaktionsenthalpie des Elektronentransfers ΔG_{ET}^0 (Formel 4).

$$\Delta G_{ET}^0 = E_{Ox}^0 - E_{Red}^0 - \Delta E_{00} - \Delta G_{Solv}^0 \quad (4)$$

Die Energie des ladungstrennten Zustands wird von E_{Ox}^0 , E_{Red}^0 und ΔG_{Solv}^0 beschrieben. ΔG_{Solv}^0 ist dabei ein Arbeitsterm, der die *Coulomb*-Stabilisierung zweier Ladungen in einem Lösungsmittel mit der Dielektrizitätskonstante des Lösemittels ϵ_S , der statischen Dielektrizitätskonstante ϵ_0 und dem Abstand r_{DA} von Donor und Akzeptor angibt (Formel 5). Die Anregungsenergie ΔE_{00} stellt sich als die Energiedifferenz zwischen dem ersten angeregten Zustand (S_1) und dem Grundzustand (S_0) dar und lässt sich aus dem Schnittpunkt der normierten Absorptions- und Fluoreszenzspektren als 0-0-Übergang entnehmen.

$$\Delta G_{Solv}^0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_S r_{DA}} \quad (5)$$

Der Zusammenhang der beschriebenen Größen ist in Abb. 3.7 in Form eines Energiediagramms dargestellt. Der Term ΔG_{ET}^{simpl} der freien Enthalpie des Elektronentransfers, der im Verlauf der Arbeit unter anderem genutzt wird, bezieht sich auf die vereinfachte Form der *Rehm-Weller-Gleichung*, die den *Coulomb*-Term nicht berücksichtigt (Formel 6), da der *Coulomb*-Term in polaren Lösemitteln wie Acetonitril und Dichlormethan sehr klein und damit vernachlässigbar ist.⁸⁷

$$\Delta G_{ET}^{simpl} = E_{Ox}^0 - E_{Red}^0 - \Delta E_{00} \quad (6)$$

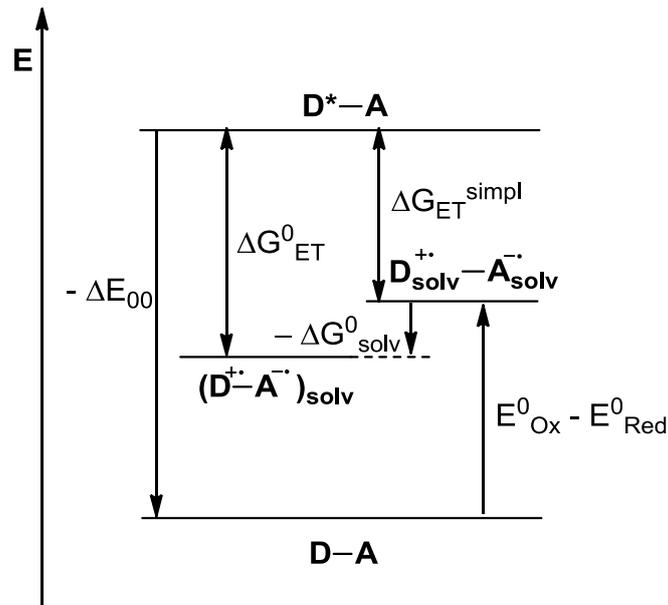


Abb. 3.7: Energiediagramm zur Beschreibung der Größen der *Rehm-Weller*-Gleichung.

Bei negativen Werten für ΔG_{ET}^0 läuft der Elektronentransfer exergonisch ab und ist somit ein wahrscheinlicher Weg der Desaktivierung des angeregten Zustands. Da beim photoinduzierten Elektronentransfer sowohl Donor als auch Akzeptor angeregt werden können (vgl. Kapitel 3.1.3), kann man bei der Betrachtung der Prozesse in der Donor-Akzeptor-Diade einen oxidativen Mechanismus und einen reduktiven Mechanismus formulieren. Im oxidativen Fall wird der Donor bzw. Fluorophor angeregt und überträgt ein Elektron auf den Akzeptor bzw. Quencher. Beim reduktiven Mechanismus hingegen agiert der Elektronenakzeptor als Fluorophor und wird angeregt, um ein Elektron vom Donor, der als Quencher fungiert, aufzunehmen.⁸⁰

3.1.5 Nachweis von Elektronentransfer durch transiente Absorptionsspektroskopie

Zum Nachweis und zur Unterscheidung von Elektronen- und Energietransfer bieten sich besonders transiente spektroskopische Methoden an, da Elektronen- und Energietransferprozesse aus angeregten Zuständen stattfinden. Weit verbreitete Anwendung finden hier vor allem die zeitaufgelöste ESR-Spektroskopie, die den direkten Nachweis ungepaarter Elektronen bzw. radikalionischer Spezies ermöglicht, und die transiente Fluoreszenz- und UV/Vis-Spektroskopie.

Im Gegensatz zur statischen Absorptionsspektroskopie, bei der nur Übergänge aus dem Grundzustand des untersuchten Moleküls betrachtet werden können, lässt sich die transiente Absorptionsspektroskopie als Spektroskopie angeregter Zustände auffassen. Bei

der zeitaufgelösten Absorptionsspektroskopie wird die Absorption der angeregten Zustände mit der Absorption des Grundzustands verglichen, um so die Differenzabsorption ΔA zu erhalten (Formel 7). Aus dem zeitlichen Verlauf dieser Differenz lassen sich unter anderem Rückschlüsse auf Energie- oder Elektronentransferreaktionen in der untersuchten Probe ziehen.⁸⁸

$$\Delta A = A(\text{angeregter Zustand}) - A(\text{Grundzustand}) \quad (7)$$

Das Energieschema einer Donor-Akzeptor-Diade verdeutlicht einige Prozesse, die nach Anregung in einen höher gelegenen Singulett-Zustand erfolgen können (Abb. 3.8). Die Auswertung transientser Absorptionsspektren lässt Rückschlüsse auf Absorptionseigenschaften, Bildungsraten und Lebensdauern der gezeigten Zustände zu. Auf diese Weise lassen sich angeregte und ladungsseparierte Zustände identifizieren.

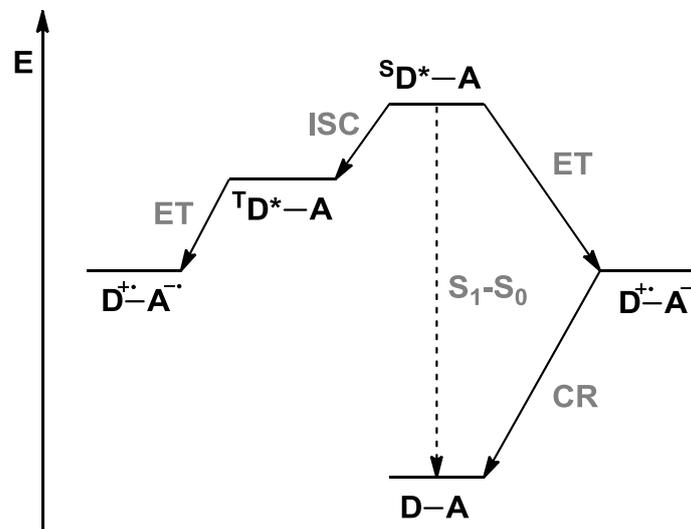


Abb. 3.8: Schematische Darstellung ausgesuchter elektronischer Übergänge in einer Donor-Akzeptor-Diade, die mit Hilfe von transientser Absorptionsspektroskopie verfolgt werden können.

Da nach Anregung alle in Abb. 3.8 gezeigten Desaktivierungspfade des S_1 -Zustands zu finden sind, überlagern sich nach der Lichtanregung verschiedene Zustände, sodass bei der Zuordnung vergleichende Messungen an Referenzverbindungen, die nur Donor oder Akzeptor enthalten, hinzugezogen werden müssen.

Der experimentelle Aufbau einer transienten Absorptionsmessung beruht auf dem „Pump-Probe“-Prinzip, bei dem zwei ultrakurze lasergenerierte Lichtpulse benötigt werden. So wird die Probe zur Zeit $t = 0$ durch den Anregungspuls („pump“) angeregt, gefolgt von einem zeitlich verzögerten Abfragepuls („probe“).⁸⁹ Der lasergenerierte Lichtpuls wird dazu über einen Strahlteiler geleitet. Die Weglänge des Anregepulses kann über bewegliche Spiegel variiert werden, um eine zeitliche Differenz Δt der beiden Pulse herzustellen. Der Anregepuls durchtritt vor Erreichen der Probe einen Chopper, sodass die Probe abwechselnd angeregt ($I(\lambda)_{\text{pumped}}$) und nicht angeregt ($I(\lambda)_{\text{unpumped}}$) vorliegt. Der Abfragepuls hingegen wird durch

einen Calciumfluorid-Kristall geleitet, um ein Weißlicht-Kontinuum zu erzeugen. Auf diese Weise deckt der Puls einen großen spektralen Bereich ab, über den ein Absorptionsspektrum der zuvor angeregten Probe aufgenommen werden kann (Abb. 3.9).⁹⁰

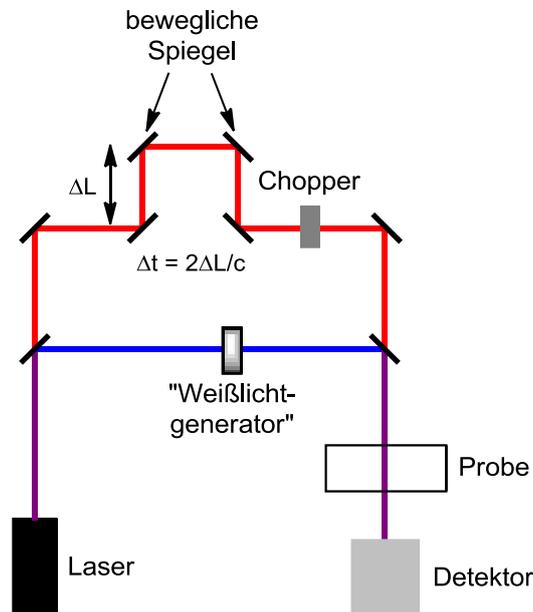


Abb. 3.9: Schematische Darstellung eines „Pump-Probe“-Experiments. Nach Durchtritt des Strahlenteilers ist der Anregungspuls rot dargestellt, der Abfragepuls blau.

Mit Hilfe des *Lambert-Beer'schen* Gesetzes lässt sich die Differenzabsorption ΔA in Abhängigkeit von $I(\lambda)_{pumped}$ und $I(\lambda)_{unpumped}$ beschreiben (Formel 8).⁹¹

$$\Delta A = -\log \frac{I(\lambda)_{pumped}}{I(\lambda)_{unpumped}} \quad (8)$$

Dies geschieht nun bei vielen verschiedenen Verzögerungszeiten t , sodass ein kompletter Datensatz $\Delta A(\lambda, t)$ erhalten wird. Aus diesem Datensatz lassen sich Informationen über die dynamischen Prozesse, wie Energietransfer aus dem angeregten Zustand, Elektronen- und Protonentransferprozesse, Isomerisierungen, Interkombination und interner Konversion, die im System stattfinden, gewinnen.⁹¹

Das beobachtete transiente Absorptionsspektrum kann im Allgemeinen aus mehreren Beiträgen - dem Grundzustandsausbleichen, der stimulierten Emission sowie der Produktabsorption und Absorption des angeregten Zustands - zusammengesetzt sein. Grundzustandsausbleichen und stimulierte Emission liefern dabei einen negativen Beitrag zum erhaltenen Spektrum.

Abb. 3.10 zeigt ein transientes Absorptionsspektrum eines Phenothiazin-Derivats.⁹² Aufgetragen ist hier die Verzögerungszeit t („delay time“) gegen die Wellenlänge λ . Allerdings ist durch den Farbcode der Änderung der Absorbanz ΔA eine weitere Ebene gegeben, so dass es sich um eine quasi-dreidimensionale Darstellung der Messergebnisse handelt. Dem Spektrum lassen sich nun Zeitverläufe bei bestimmten Wellenlängen λ (Abb. x, unten,

$\lambda = 380 \text{ nm}$) - ΔA ist hier gegen die Verzögerungszeit t aufgetragen - und transiente Absorptionsspektren zu bestimmten Zeiten t (Abb. x, rechts, $t = 10 \text{ ps}$), bei denen ΔA gegen λ aufgetragen ist, entnehmen.

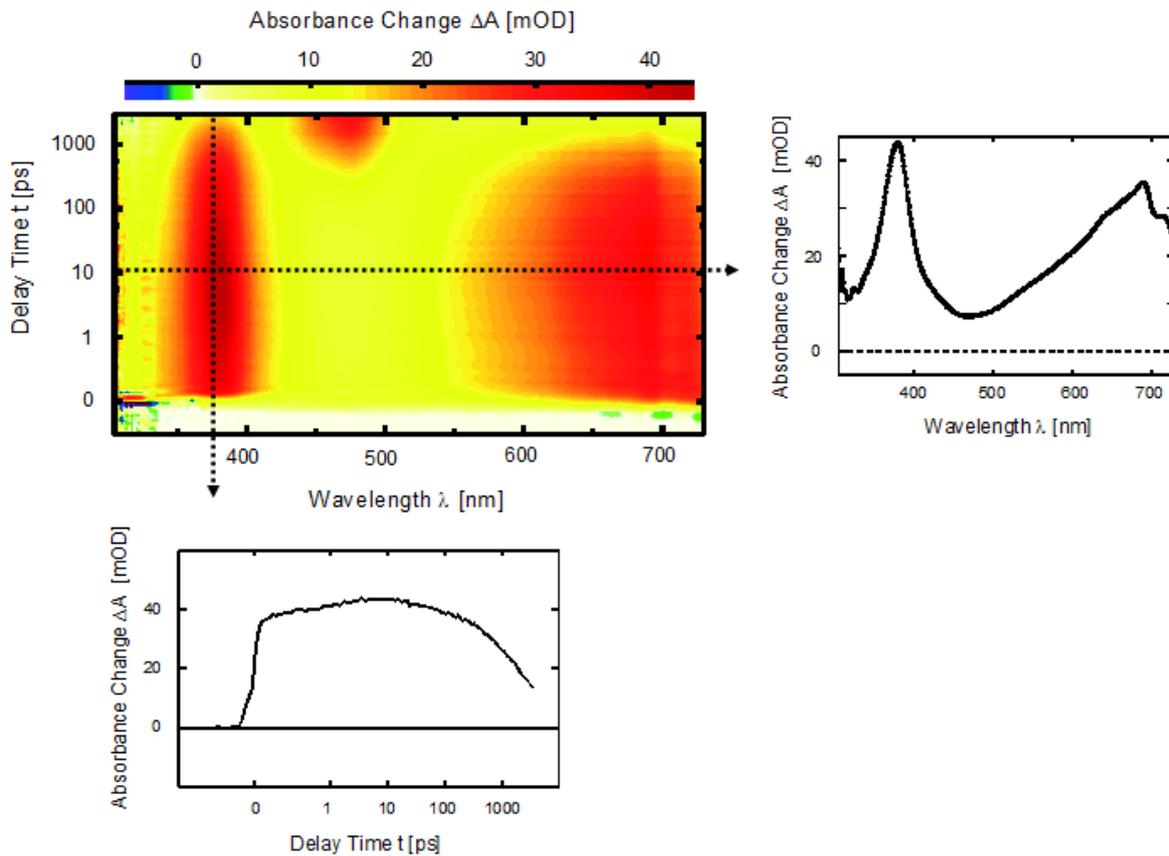


Abb. 3.10: Transientes Absorptionsspektrum mit Zeitverlauf bei 380 nm (unten) und transienter Absorption nach 10 ps (rechts).

Das vollständige Differenzabsorptionsspektrum $\Delta A(\lambda, t)$ lässt sich als Summe einer Anzahl i an *decay associated spectra* (DAS) $\Delta A(\lambda_i)$ zu bestimmten Zeiten ausdrücken (Formel 9).

$$\Delta A(\lambda, t) = \sum_i \Delta A(\lambda_i) e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (9)$$

Ein DAS beschreibt den Zerfall eines Zustands mit der Zeitkonstante τ_i . Durch die Minimierung des Abstandsquadrats über alle Zeiten t und Wellenlängen λ mittels eines *global fits*, einer mathematischen Annäherung der experimentell ermittelten Kurve an einen multiexponentiellen Zerfall, lassen sich DAS erhalten, die dann bezüglich der Zeitkonstanten, die Übergängen zwischen Zuständen zugeordnet werden können, interpretiert werden.⁹³

3.1.6 Struktur und elektronische Eigenschaften von Phenothiazin

Der dreigliedrige elektronenreiche Heterocyclus Phenothiazin wurde vor allem aufgrund seiner Redox Eigenschaften intensiv erforscht. Kristallographische Untersuchungen haben gezeigt, dass Phenothiazin in seiner neutralen Form eine gewinkelte ("butterfly") Struktur einnimmt, wobei der Faltwinkel 153.3° beträgt (Abb. 3.11).⁹⁴ Das Radikalkation besitzt hingegen eine annähernd planare Struktur, wobei die C-S-Bindung im Vergleich zum neutralen Phenothiazin stark verkürzt ist, was dazu führt, dass eine π -Elektronendelokalisierung über das gesamte Ringsystem stattfindet.⁹⁵ Dies gilt auch für den angeregten Zustand des Moleküls, was *Yang* durch zeitabhängige DFT-Rechnungen an Phenothiazin-Fluoren-Oligomeren zeigte.⁹⁶

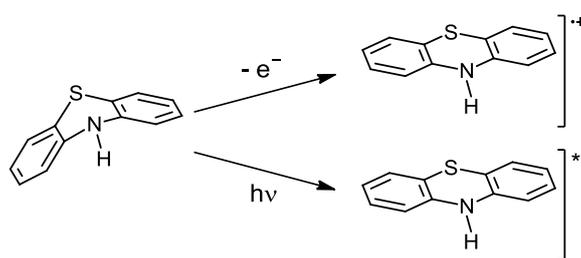


Abb. 3.11: Schmetterlingsähnliche Struktur des Phenothiazins und Planarisierung durch Oxidation oder Lichtanregung.

Befinden sich Substituenten am Stickstoffatom, wird der Faltwinkel des Moleküls beeinflusst, bzw. nimmt er mit steigender Größe und sterischem Anspruch der Substituenten zu. Durch die Faltung des Moleküls können Substituenten am Stickstoff zwei verschiedene Konfigurationen einnehmen. Unterschieden wird hier zwischen der quasi-äquatorialen ("*H-intra*") oder quasi-axialen ("*H-extra*") Konfiguration (Abb. 3.12),⁹⁷ die unterschiedliche elektronische Eigenschaften aufweisen. Falls Phenothiazin unsubstituiert vorliegt, wird die quasi-äquatoriale Konfiguration bevorzugt, da das freie Elektronenpaar am Stickstoff mit den π -Elektronen der Phenylringe überlappen kann. Befinden sich Alkylsubstituenten am Stickstoff, ist die quasi-axiale Konfiguration elektronisch begünstigt, da die Delokalisierung des freien Elektronenpaars am Stickstoff verringert und somit die Energie des HOMOs herabgesetzt wird.

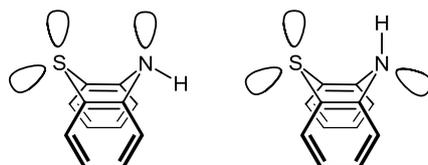
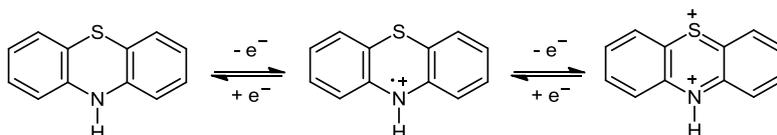


Abb. 3.12: Schematische Darstellung der "*H-intra*"- (links) und "*H-extra*"-Konfiguration (rechts).

Die guten Elektronen-Donor-Eigenschaften des Phenothiazins wurden durch Elektronenspektroskopie und Molekülberechnungen⁹⁸ untersucht und durch Messungen des Ionisierungspotentials von *Lyons*⁹⁹ bestätigt. Mit den Halbleitereigenschaften von

Phenothiazin beschäftigten sich *Brown* und *Aftergut*.¹⁰⁰ Sie zeigten, dass die Aktivierungsenergie bei Temperaturen von 50 bis 150 °C einen Wert von 1.6 eV aufweist. Außerdem können Phenothiazin-Derivate als Ein-Elektronen-Donoren eingesetzt werden. Die intermolekularen Elektronentransfer-Eigenschaften haben *Adam et al.*¹⁰¹ untersucht. So ist es möglich mit Phenothiazin-Derivaten 1,2-Dioxetan zu Pinakol zu reduzieren. Bei diesem Ein-Elektronen-Transfer (SET = single electron transfer) wird ein stabiles Radikalkation gebildet, welches durch UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden kann. Auch mit kovalent gebundenen Phenothiazinen sind Ein-Elektronen-Übertragungen möglich.¹⁰²

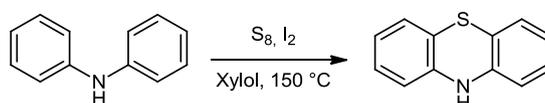
Nach der Erstoxidation findet eine weitere Oxidation zum Dikation statt (Schema 3.17). Die ersten systematischen Untersuchungen dazu wurden von *Billon* durchgeführt.¹⁰³ Durch cyclovoltammetrische Messungen konnte gezeigt werden, dass es zu zwei separaten Ein-Elektronen-Übergängen kommt. Das Halbstufenpotential der ersten Oxidation des unsubstituierten Phenothiazins liegt in Acetonitril/Tetrabutylammoniumperchlorat bei $E_0^{0/+1} = 270$ mV. Das Dikation wird durch eine weitere Oxidation bei $E_0^{+1/+2} = 770$ mV gebildet.¹⁰⁴ Seine Lebensdauer ist allerdings kurz, solange noch Edukt im Reaktionsgemisch vorhanden ist, da es vom neutralen Phenothiazin reduziert wird. Es findet also eine Komproportionierung statt.



Schema 3.17: Oxidation des Phenothiazins zum Radikalkation sowie zum Dikation.

Unterschiedlich substituierte Phenothiazin-Derivate liefern charakteristische UV/Vis-Spektren. Im einfachsten Falle des 10H-Phenothiazins findet man zwei Absorptionsmaxima mit unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten. Das Maximum bei $\lambda = 253$ nm ist dabei viel intensiver als das bei $\lambda = 320$ nm. Durch die Aufnahme von polarisierten Anregungsspektren konnten *Mantsch* und *Dehler*¹⁰⁵ zeigen, dass die längerwellige Absorption durch drei π - π^* -Übergänge verursacht wird, die kurzwellige intensivere liegt in zwei π - π^* -Übergängen begründet.

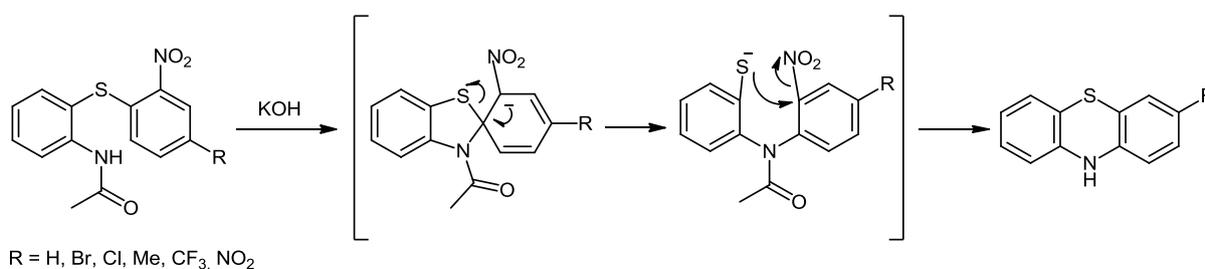
Die erste bekannte Phenothiazin-Synthese geht auf *Berthsen* zurück und stammt bereits aus dem Jahre 1883.¹⁰⁶ Hier wird Diphenylamin mit Schwefel bei hohen Temperaturen von 250 - 260 °C zur Reaktion gebracht. Durch Zugabe von 1 % Iod oder Aluminiumtrichlorid können mildere Reaktionsbedingungen realisiert werden, die niedrigere Temperaturen und eine verkürzte Reaktionszeit ermöglichen (Schema 3.18).¹⁰⁷



Schema 3.18: Optimierte Bedingungen zur Synthese von Phenothiazin nach *Berthsen*.

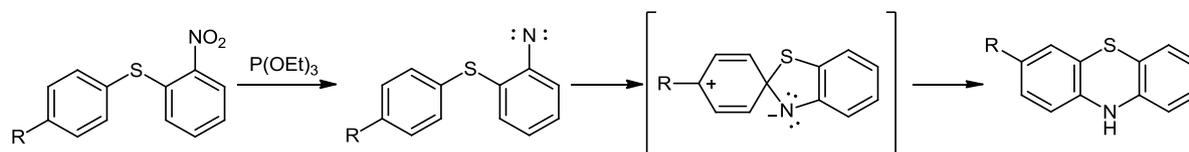
Durch Verwendung von unsubstituiertem Diphenylamin und Thionylchlorid statt elementarem Schwefel können 1,3,7,9-Tetrachlorphenothiazine erhalten werden.¹⁰⁸ Mit elektronenschiebenden Resten substituierte Diphenylamine können ebenfalls eingesetzt werden. Die Chlorierung erfolgt dann in *ortho*-Position bezüglich der Donorsubstituenten.¹⁰⁹

Eine weitere wichtige Methode, die in der Synthese von Phenothiazin-Derivaten breite Anwendung findet, geht von substituierten Diphenylthioethern aus und enthält als Schlüsselschritt die *Smiles*-Umlagerung.¹¹⁰ Der Mechanismus der Cyclisierung verläuft über eine intramolekulare nukleophile aromatische Substitution. Nach Deprotonierung des Amidstickstoffs erfolgt der Angriff in der *ipso*-Position des Schwefelatoms, so dass eine spirocyclische anionische Zwischenstufe generiert wird, die durch die Nitrogruppe in *ortho*-Position stabilisiert ist (Schema 3.19).¹¹¹ Auf die nun stattfindende Umlagerung folgt die Cyclisierung zum Phenothiazin unter Abspaltung der Nitrogruppe. Auf diese Weise sind Phenothiazine mit Brom-, Chlor-, Methyl-, Trifluormethyl- oder Nitrosubstituenten in 1-, 2- oder 3-Position zugänglich.¹¹²



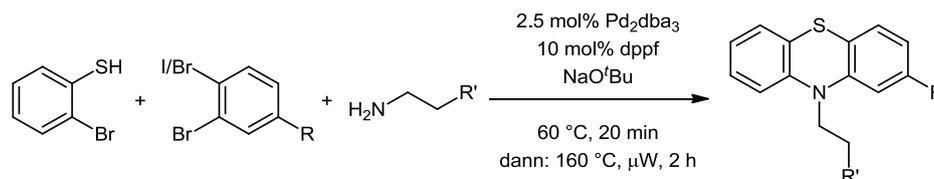
Schema 3.19: Synthese von substituierten Phenothiazin-Derivaten mittels *Smiles*-Umlagerung.

Mit Hilfe der reduktiven *Cadogan*-Cyclisierung können ebenfalls in 3-Position substituierte Phenothiazin-Derivate synthetisiert werden.¹¹³ 2-Nitro-2'-diphenylsulfid wird hier unter Verwendung von Triethylphosphit zum Nitren reduziert, woraufhin durch elektrophilen Angriff eine spirocyclische Zwischenstufe gebildet wird. Nach einer sigmatropen Umlagerung und der Wanderung eines Protons kann Phenothiazin erhalten werden (Schema 3.20).



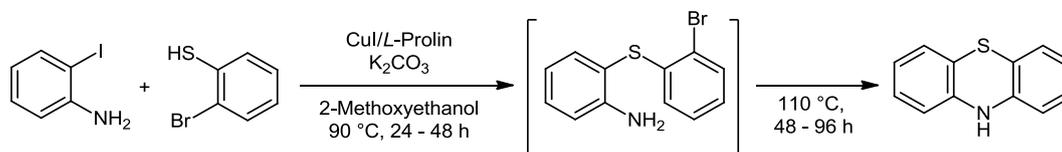
Schema 3.20: *Cadogan*-Cyclisierung von Nitrophenylsulfiden.

Von *Jørgensen* wurde eine Palladium-katalysierte Mehrkomponentensynthese von Phenothiazin-Derivaten - unter anderem Promazin und Chlorpromazin - entwickelt.¹¹⁴ Ausgehend von 2-Bromthiophenol, 1,2-Dibrombenzol bzw. 1-Brom-2-iodbenzol und Alkylaminen können unter Verwendung eines Katalysatorsystems aus Pd₂dba₃ und dpfp als Phosphanligand unter Mikrowellenbestrahlung *N*-Alkylphenothiazine in guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 3.21).



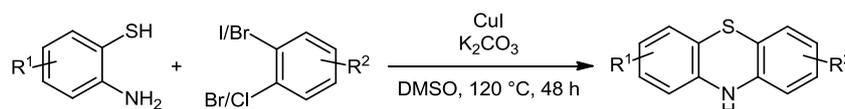
Schema 3.21: Multikomponentensynthese *N*-alkylierter Phenothiazin-Derivate nach *Jørgensen*.

Eine weitere neuartige Methode von *Ma* zur Synthese substituierter Phenothiazin-Derivate basiert auf einem Katalysatorsystem aus Kupfer(I)iodid und *L*-Prolin als Ligand. Ausgehend von 2-Iodanilin und 2-Bromthiophenol kann das Phenothiazin-Grundgerüst in einer Ausbeute von 77 % erhalten werden (Schema 3.22).¹¹⁵ Zuerst findet hier die *S*-Arylierung zum Diphenylsulfid statt, gefolgt von der *N*-Arylierung bei erhöhter Temperatur. Auf diese Weise sind Phenothiazin-Derivate mit vielfältigen Substitutionsmustern zugänglich.



Schema 3.22: Synthese von Phenothiazin in einer CuI/*L*-Prolin-katalysierten Sequenz.

Eine ligandenfreie Kupfer(I)-katalysierte Sequenz wurde von *Dai* entwickelt. Ausgehend von einem 2-Amino-thiophenol und einem dihalogenierten Benzol können mono- und disubstituierte Phenothiazin-Derivate synthetisiert werden (Schema 3.23). Auf einen Kupferkoordinierenden Liganden kann hier verzichtet werden, da diese Rolle vom 2-Amino-thiophenol übernommen wird.¹¹⁶



Schema 3.23: Ligandenfreie CuI-katalysierte Sequenz zur Synthese von Phenothiazin-Derivaten.

Phenothiazin-Derivate sind sowohl in den Materialwissenschaften als auch in der pharmazeutischen Industrie von großer Bedeutung. Phenothiazin ist ein rein synthetischer Heterocyclus und ein natürliches Vorkommen ist bisher nicht bekannt. Obwohl die erste Phenothiazin-Synthese *Berthsen* 1883 gelang, wurde bereits 1876 die Synthese der Phenothiazin-basierten Farbstoffe Methyleneblau und *Lauth's* Violett aus Diarylaminen und Schwefel bei 250 - 260 °C von *Caro* bei der BASF entwickelt, auch wenn ihre Struktur zu diesem Zeitpunkt noch nicht geklärt war (Abb. 3.13).¹¹⁷ Seither wurden diese Farbstoffe zum Färben von Materialien und Stoffen verwendet.

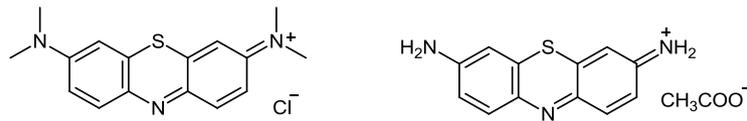


Abb. 3.13: Methylenblau (links) und *Lauth's Violet* (rechts).

In den 1950er Jahren wurden einige Phenothiazin-Derivate mit pharmakologisch interessanten Eigenschaften synthetisiert.¹¹⁷ 10*H*-Phenothiazin selbst hat insektizide, antiseptische und antihelminthische Wirkung und Phenothiazin-Derivate sind auch heute noch in Medikamenten präsent. So sind die in 10-Position substituierten Derivate als Sedativa und antipsychotische Wirkstoffe bekannt. Der am frühesten entdeckte und bekannteste Vertreter ist Chlorpromazin (Handelsname Megaphen[®]) und gilt als erstes Neuroleptikum und damit als Grundstein der Psychopharmakologie. Die eng verwandten Strukturen Promethazin (Atosil[®]), Levomepromazin (Neurocil[®]) und Thioproperazin (Mayeptil[®]) sind wirksam als Beruhigungsmittel, Antihelminthika, Antiemetika, Neuroleptika oder Antihistaminika (Abb. 3.14).¹¹⁸

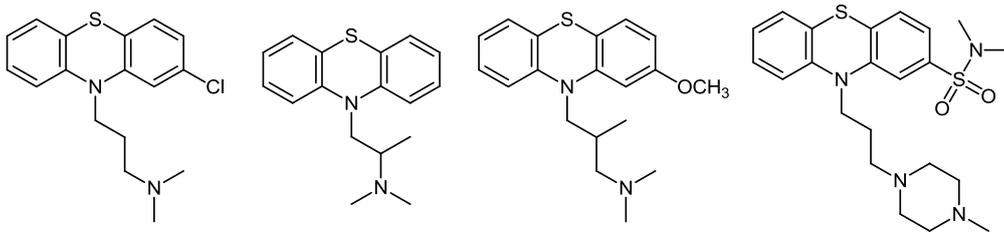


Abb. 3.14: In Arzneimitteln Verwendung findende Phenothiazin-Derivate Chlorpromazin, Promethazin, Levomepromazin und Thioproperazin.

Seit Ende der 1980er Jahre überwiegt aufgrund ihrer außergewöhnlichen elektronischen und elektrochemischen Eigenschaften der materialwissenschaftliche Einsatz von Phenothiazin-Derivaten. So untersuchte *Dahn* den Einfluss einer redoxaktiven Phenothiazin-Spezies auf die Lebensdauer von Lithium-Ionen-Batterien und konnte zeigen, dass der Zusatz des Redox-Additivs die Überladung und Entladung der Batterien verhindert und die Stabilität vergrößert.¹¹⁹ Verschiedene Phenothiazin-Derivate finden Anwendung in Emitterschichten von organischen Leuchtdioden (OLEDs). Phenothiazin-Phenylchinolin-Diaden mit Donor-Akzeptor-Charakter weisen gute elektro- und photolumineszente Eigenschaften auf. Anhand von zwei unterschiedlich verknüpften Diaden (Abb. 3.15, a)) konnten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufgeklärt werden. Obwohl beide Diaden hohe Fluoreszenzquantenausbeuten aufweisen, ist die Effizienz der Elektrolumineszenz des über die 3-Position des Phenothiazins verknüpften Derivats wesentlich ausgeprägter.¹²⁰ Aus Phenothiazin und Fluoren aufgebaute Copolymere können aufgrund ihrer elektrolumineszenten Eigenschaften sowohl als Emitterschicht in polymeren Leuchtdioden (PLEDs) als auch in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) zur Anwendung kommen. Das Copolymer zeigt dabei eine deutlich gesteigerte Effizienz gegenüber dem nur Fluoren enthaltenden Homopolymer.¹²¹

Eine Rotverschiebung der Lumineszenz konnte durch Modifikation der Phenothiazin-Einheit mittels einer Arylvinylen-Einheit und der damit einhergehenden geringeren Bandlücke erreicht werden (Abb. 3.15, b)).¹²²

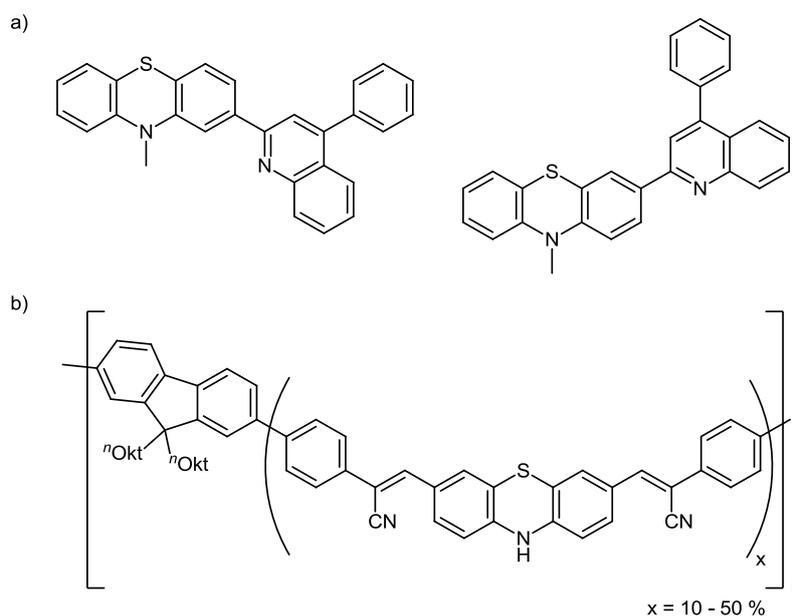


Abb. 3.15: a) Phenothiazin-Phenylchinolin-Diaden zur Anwendung in OLEDs, b) rot emittierendes Fluoren-Phenothiazin-Copolymer für PLEDs.

Von *Jang* wurden rot phosphoreszierende Phenothiazin-modifizierte Diphenylsilan-Materialien entwickelt (Abb. 3.16, a)), deren Eignung für phosphoreszierende OLEDs (PHOLEDs) untersucht wurde. Diese weisen eine größere Effizienz im Vergleich mit fluoreszierenden OLEDs auf, da sowohl Singulett- als auch Triplett-Exzitonen genutzt werden können. Die synthetisierten Materialien sind zum effektiven Elektronen- und Lochtransport befähigt, wobei die Lochtransporteigenschaften maßgeblich von der elektronenreichen Phenothiazin-Einheit beeinflusst werden.¹²³ Die aggregationsinduzierte Fluoreszenz eines vinylich-verbrückten Anthracen-Phenothiazin-Systems (Abb. 3.16, b)) wurde von *Zhang* untersucht. Interessanterweise besitzt die Verbindung piezofluorochrome Eigenschaften. Sie ändert also bei physischer oder mechanischer Krafteinwirkung ihr Emissionsverhalten reversibel.¹²⁴

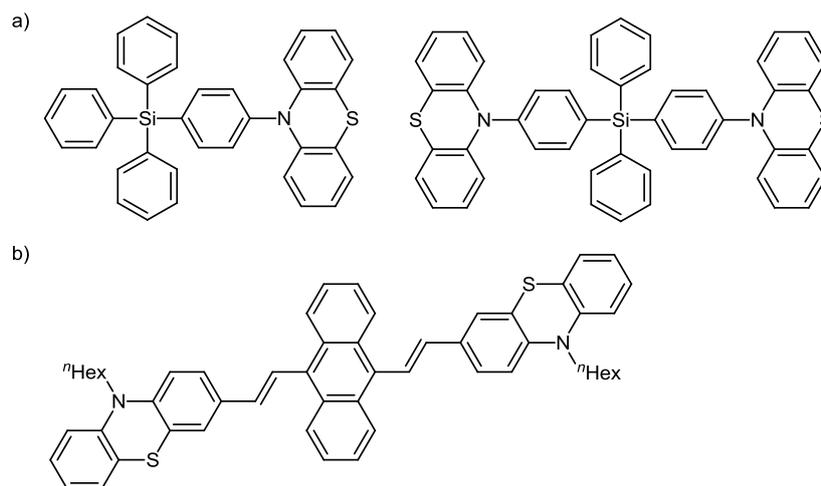
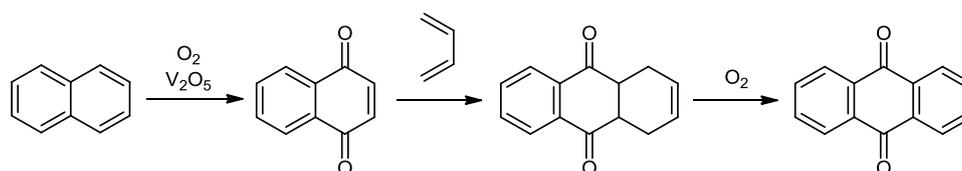


Abb. 3.16: a) Phenylsilan-Phenothiazin-Systeme für PHOLEDs, b) Anthracen-Phenothiazin-Triade mit aggregationsinduziertem Emissionsverhalten.

Außerdem wurden die photophysikalischen Eigenschaften des Phenothiazins durch den Einsatz als Donorkomponente in Modellsystemen mit Donor-Akzeptor-Struktur zur Untersuchung von PET-Prozessen vielfältig genutzt (siehe Kapitel 3.1.8.1).

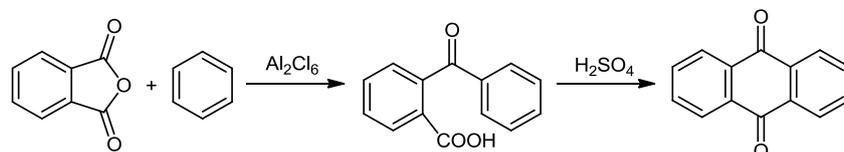
3.1.7 Eigenschaften von 9,10-Anthrachinon

Der aromatische Carbocyclus Anthrachinon (nach IUPAC: 9,10-Dioxoanthracen) ist als Grundmotiv in vielen Farbstoffen¹²⁵ und als Additiv beim Bleichen von Papier schon lange bekannt.¹²⁷ Die erste Synthese des Anthrachinons gelang *Laurent* 1835 durch Oxidation von Anthracen mit Salpetersäure.¹²⁶ Allerdings fallen bei Verwendung von Salpetersäure immer Nitro-Verbindungen als Nebenprodukte an, die schwer vom Produkt zu trennen sind.¹²⁷ Im industriellen Maßstab wird Anthrachinon mit Hilfe verschiedener Methoden hergestellt. Die am weitesten verbreitete Methode ist Oxidation von Anthracen durch Chrom(VI)-Reagenzien wie Chromsäure. Weitere Methoden sind die Gasphasen-Synthese durch Oxidation von Anthracen mit Luftsauerstoff oder der Naphthalin-Prozess. Bei diesem wird Naphthalin mit Luftsauerstoff und einem Vanadiumpentoxid-Katalysator zum Naphthochinon oxidiert, welches dann in einer *Diels-Alder*-Reaktion mit Butadien umgesetzt wird. Sauerstoff-Oxidation führt zur Bildung des Anthrachinons (Schema 3.24).



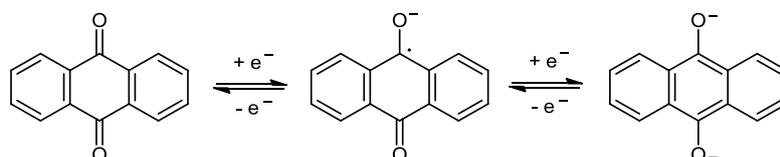
Schema 3.24: Naphthalin-Prozess.

Ausgehend von Phthalsäureanhydrid und Benzol kann Anthrachinon ebenfalls großtechnisch in zwei Reaktionsschritten synthetisiert werden. Zuerst wird dabei *ortho*-Benzoylbenzoesäure in einer *Friedel-Crafts*-Reaktion gebildet, welche dann durch Erhitzen in konzentrierter Schwefelsäure zum Anthrachinon cyclisiert (Schema 3.25).¹²⁸



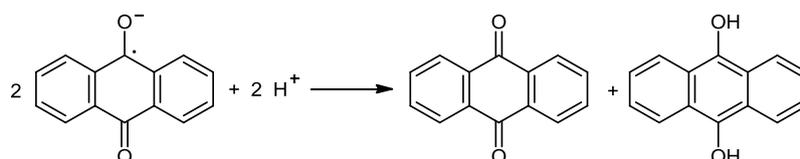
Schema 3.25: Zweistufige Anthrachinon-Synthese mittels *Friedel-Crafts*-Reaktion.

Anthrachinon zeichnet sich besonders durch seine Redox Eigenschaften aus. In aprotischen Lösemitteln werden Chinone wie Anthrachinon in zwei Stufen, in denen jeweils ein Elektron übertragen wird, reduziert (Schema 3.26). Die zugehörigen Redoxpotentiale sind dabei stark abhängig vom verwendeten Lösemittel.¹²⁹ Polarographische Untersuchungen der Reduktion des Anthrachinons in Acetonitril ergeben Redoxpotentiale von $E_0^{0/-1} = -0.94$ V und $E_0^{-1/-2} = -1.45$ V gemessen gegen die Standard-Calomel-Elektrode (SCE).¹³⁰ Compton untersuchte den Einfluss von Lithium-Ionen auf elektrochemisch generierte Anthrachinon-Radikalanionen und fand, dass die auftretende Komplexbildung eine Verschiebung des Redoxpotentials zu niedrigerer Spannung hin verursacht.¹³¹



Schema 3.26: Reduktion des Anthrachinons zum Radikalanion und Dianion.

Spektroelektrochemische Messungen zeigen für das Radikalanion eine typische Absorptionsbande bei 544 nm in Acetonitril, bei Verwendung von DMF als Lösemittel erscheint die Bande leicht bathochrom verschoben bei 555 nm. Diese sind jedoch in Anwesenheit eines Protonendonors nicht vorhanden, da eine Disproportionierung zweier Radikalanionen zum neutralen Anthrachinon und zum Anthrahydrochinon stattfindet (Schema 3.27).¹³²



Schema 3.27: Disproportionierung zweier Anthrachinon-Radikalanionen.

Im UV/Vis-Spektrum von Anthrachinon sind vier unterschiedlich stark ausgeprägte Übergänge zu finden. Der längstwellige Übergang bei etwa 400 nm besitzt einen sehr kleinen Exktinktionskoeffizienten und kann dem $n-\pi^*$ -Übergang zugeordnet werden. Die

Absorptionsbanden bei Wellenlängen von 250, 270 und 320 nm werden von π - π^* -Übergängen verursacht.¹³³ Fluoreszenz ist bei Anthrachinon in Lösungen nicht zu detektieren,¹³⁴ allerdings fluoresziert Anthrachinon in der Gasphase blau.¹³⁵ Hydroxy-substituierte Anthrachinon-Derivate lassen ebenfalls Fluoreszenz erkennen, diese ist allerdings auf intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen.¹³⁶ Das auffälligste Merkmal des Anthrachinons in der IR-Spektroskopie ist die C-O-Streckschwingung, die bei 1678 cm^{-1} zu finden ist.¹³⁷

Aufgrund ihres Potentials als Antitumor-Medikamente und der Anwendung von Anthracyclinen, Mitoxantron, Ametantron¹³⁸ (Abb. 3.17) und ihren Derivaten wird die Interkalation von Anthrachinon-Derivaten in DNA erforscht.¹³⁹

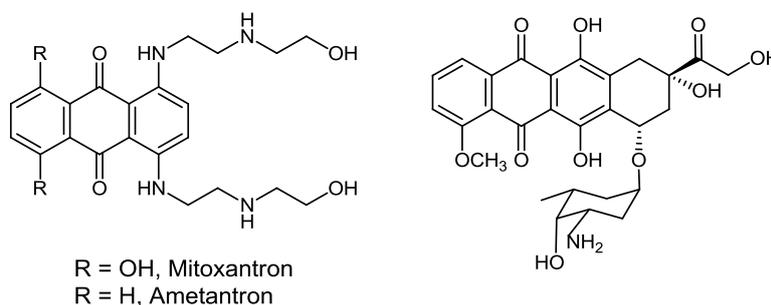


Abb. 3.17: Strukturen von Mitoxantron, Ametantron und dem Anthracyclin Doxorubicin.

Neben der Anwendung von Anthrachinon-Derivaten als Elektronenakzeptor in Donor-Akzeptor-Modellsystemen für PET-Prozesse, die aufgrund des in der natürlichen Photosynthese vorhandenen Chinon-Akzeptors offensichtlich ist (siehe Kapitel 3.1.8.1),⁸ kommen Anthrachinon-Derivate auch als Elektronenakzeptoren mit flüssig-kristallinen Eigenschaften zum Einsatz. So bilden Dialkoxy-substituierte Anthrachinone diskotische Phasen mit n-Halbleitereigenschaften und zeichnen sich durch hohe Temperaturstabilität aus.¹⁴⁰

Anthrachinon-basierte Polymere werden als Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien erprobt¹³⁷ und Kopolymere mit Fluoren zeichnen sich durch schmale Bandlücken aus und sollen in Solarzellen Verwendung finden.¹⁴¹

3.1.8 Anwendungen von Donor-Akzeptor-Systemen

Unter den funktionalen organischen Materialien stellen Donor-Akzeptor-Systeme eine wichtige Klasse von Verbindungen dar, die in der Entwicklung neuer Technologien im Bereich der molekularen Elektronik und Optoelektronik eine große Rolle spielen. Sie besitzen Schlüsselpositionen als funktionale Einheiten in Gleichrichtern, NLO-Materialien (nonlinear optics), organischen photovoltaischen Aufbauten und in Systemen zur

Untersuchung künstlicher Photosynthese.¹⁴² Grundsätzlich lassen sich verschiedene Klassen von Donor-Akzeptor-Systemen definieren, die in der Art der Verknüpfung der funktionalen Einheiten differieren. So kommen in unterschiedlichen Bereichen konjugierte, nicht konjugierte und nicht kovalent verknüpfte Donor-Akzeptor-Verbindungen zum Einsatz.

Die ersten Donor-Akzeptor-Diaden wurden in den 70er Jahren von *Aviram* und *Ratner* beim Versuch, elektronische Phänomene auf molekularer Ebene zu erklären, hergestellt und charakterisiert. Ein über einen Spacer als Tunnelbarriere nicht konjugiert verknüpftes Konjugat, aufgebaut aus einem Tetrathiafulvalen-Derivat als Elektronendonator (D) und einer Tetracyanquinodimethan-Einheit als Elektronenakzeptor (A), sollte als molekularer Gleichrichter dienen (Abb. 3.18). Durch quantenmechanische Rechnungen und experimentelle Befunde konnte hier eine ausgeprägte Richtungsabhängigkeit des Stromflusses aufgezeigt werden, wenn die Diade sich in einem entsprechenden Aufbau zwischen zwei Elektroden befindet.¹⁴³

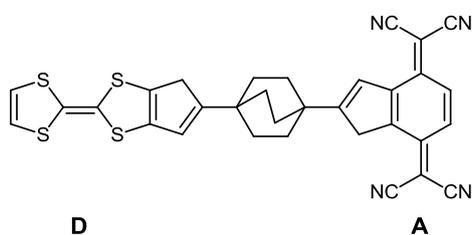


Abb. 3.18: Modell eines molekularen Gleichrichters.

3.1.8.1 Modellsysteme für artifizielle Photosynthese

Das immer weiter voranschreitende Verständnis der Prozesse der natürlichen Photosynthese auf molekularer Ebene wird durch die Entwicklung von Modellsystemen für artifizielle Photosynthese mit Donor-Akzeptor-Strukturen inspiriert und maßgeblich vorangetrieben. Der zentrale Prozess der sowohl bakteriellen als auch pflanzlichen Photosynthese ist die Absorption von Sonnenlicht durch einen Lichtsammelkomplex, gefolgt von Elektronentransfer im Reaktionszentrum, der zur Ladungstrennung führt. Der ladungstrennte Zustand wird dabei erstaunlicherweise mit einer Effizienz von 100 % erreicht. Auf diesem Weg wird Sonnenlicht in elektrische Energie umgesetzt, die für chemische Folgeprozesse, wie die Reduktion von Kohlenstoffdioxid mit dem schwachen Reduktionsmittel Wasser unter Bildung von Sauerstoff, und weitere Sekundärprozesse genutzt wird.⁸

Die von Pflanzen, Algen- und Bakteriengruppen betriebene Photosynthese zur Gewinnung von chemischer Energie aus Lichtenergie, dient als Vorbild zur Entwicklung photovoltaischer Systeme, deren flächendeckende Nutzung den Energiebedarf der Menschheit decken soll und wird schon lange intensiv erforscht.¹⁴⁴

In der bakteriellen Photosynthese sind die Strukturen einiger Reaktionszentren durch Kristallstrukturanalysen aufgeklärt worden, was zur Untersuchung der photoinduzierten Ladungstrennung im System maßgeblich beitrug.¹⁴⁵ Durch ein umgebendes Protein werden die einzelnen Bestandteile, ein dimeres und ein monomeres Bakteriochlorophyll, Bakteriophäophytin, ein Chinon und ein Cytochrom, strukturell fixiert. Nach Anregung des dimeren Bakteriochlorophyll „special pairs“ folgt eine Redoxkaskade, bei der das resultierende Elektron erst zum primären Akzeptor Bakteriophäophytin gelangt und dann über das Bakteriochlorophyll an den sekundären Akzeptor, das Chinon, weitergegeben wird.^{146,8} Der letzte Schritt erfolgt dabei sehr schnell (~ 200 ps) und führt zur Bildung eines langlebigen ladungstrennten Zustands. Die Reduktion des primären Donors durch das Häm des Cytochroms hingegen ist ein langsamer Prozess.⁷⁹

Bis jetzt ist die genaue Nachahmung der Photosyntheseprozesse aufgrund ihrer Komplexität nicht möglich, allerdings existieren bereits eine Reihe von Donor-Chromophor-Akzeptor-Systemen, die in der Lage sind, Teilprozesse der Photosynthese nachzustellen.¹⁴⁷ Die Photosynthese besteht aus einer großen Zahl gekoppelter Redoxprozesse, sodass die relative Lage der Redoxpotentiale der beteiligten Spezies von großer Bedeutung ist. Da Porphyrine und ihre Derivate, zu denen auch Chlorophyll und Bakteriochlorophyll gehören, ein ausgedehntes π -Elektronensystem, breite Absorptionen in einem weiten Bereich des sichtbaren Lichtspektrums und hohe molare Extinktionskoeffizienten besitzen, bieten sie sich als lichtsammelnde Chromophore in Modellsystemen an. Aufgrund des passenden Redoxpotentials sind Chinone als Elektronenakzeptoren von großem Vorteil, da sie stufenweise zu stabilen Reduktionsprodukten umgesetzt werden können. Dies führte dazu, dass eine Vielzahl von Porphyrin-Chinon-Diaden (P-Q-Diaden) zum Studium von photoinduzierten Elektronentransferprozessen synthetisiert und untersucht wurde, die aufgrund ihrer Beschaffenheit als biomimetisch angesehen werden können.⁸

Die ersten einfachen P-Q-Diaden wurden von *Kong* und *Tabushi* bereits Ende der 1970er Jahre entwickelt (Abb. 3.19).¹⁴⁸ In diesen und verwandten Systemen übernimmt das Tetraarylporphyrin die Rolle des Chlorophylls als Elektronendonator nach Lichtanregung und das Benzochinon fungiert als Akzeptor. Die Desaktivierung des angeregten Zustands durch Ladungsseparation steht hier in üblicher Weise in Konkurrenz zu Interkombination, interner Konversion und Fluoreszenz, was den größten Unterschied der Modellsysteme zur natürlichen Photosynthese darstellt. Dennoch konnte schon in diesen einfachen Systemen die effiziente Bildung des ladungstrennten Zustands $P^{*+}-Q^-$ nachgewiesen werden und der Einfluss der Architektur der Systeme, des Lösemittels, der Temperatur und der Beschaffenheit des verbrückenden Elements untersucht werden.¹⁴⁹

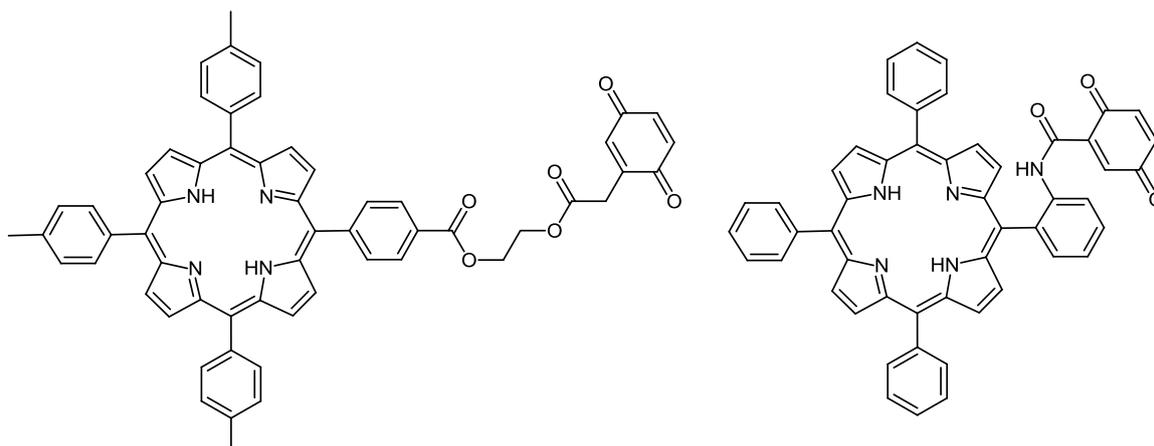


Abb. 3.19: Porphyrin-Chinon-Diaden der ersten Generation.

Von *van Gersdorff* wurden strukturell ähnliche Verbindungen synthetisiert, bei denen P und Q ebenfalls amidisch verknüpft sind.¹⁵⁰ Hier wurden zudem Derivate dargestellt, die durch die Verbrückung über einen Cyclohexanring konformativ eher starr sind. Alle P-Q-Diaden wurden mit Hilfe von magnetischer Resonanz- und Picosekundenfluoreszenzspektroskopie charakterisiert. Es kann eine deutliche Löschung der Porphyrin-Fluoreszenz durch Elektronentransfer zum Benzochinon verzeichnet werden.

Cormier entwickelte eine Porphyrin-Anthrachinon-Diade, in der die Anthrachinon-Einheit direkt an die *meso*-Position des Porphyrins gebunden ist (Abb. 3.20). Schon im Absorptionsspektrum der Verbindung zeigt sich hier die starke elektronische Kopplung von Donor und Akzeptor. Ebenso ist die Löschung der Fluoreszenz des Porphyrins zu beobachten. Obwohl nur schwach negative Werte für die freie Reaktionsenthalpie ΔG^0 zu verzeichnen sind, kann die hohe Elektronentransferrate k_{ET} auf die starke elektronische Kopplung zwischen dem angeregten Porphyrin und dem Chinon, die im geringen Abstand und der fehlenden nicht konjugierten Brücke begründet ist, zurückgeführt werden.¹⁵¹

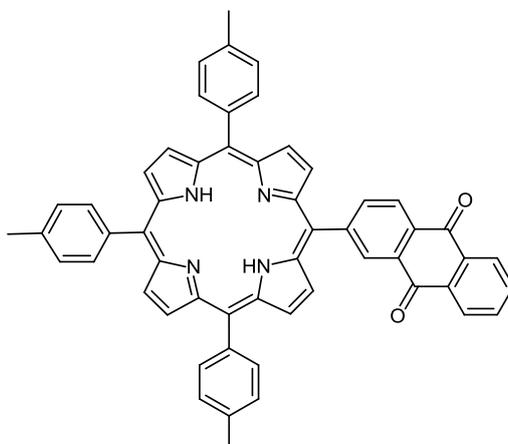


Abb. 3.20: Direkt verknüpfte Porphyrin-Anthrachinon-Diade nach *Cormier*.

Um der Redoxkaskade der Photosynthese näherzukommen, wurden etliche Triaden synthetisiert, die neben Donor und Akzeptor einen photosensibilisierbaren Chromophor tragen, sodass die Ladungen im ladungstrennten Zustand räumlich besser separiert sind. *Johnson*¹⁵² und *Wasielowski*¹⁵³ entwickelten Triaden in denen ein Chlorophyll-Donor kovalent über eine Phorphyrinbrücke mit einem Chinon-Akzeptor verknüpft ist. Die Triaden nach *Moore*¹⁵⁴ enthalten neben Porphyrin und Benzochinon ein Carotenoid (Car) als sekundären Donor. In dieser Car-P-Q-Triade (Abb. 3.21) führt Photoanregung des Porphyrins in den ersten angeregten Singulettzustand Car-¹P*-Q, aus dem durch einen sequentiellen zweistufigen Elektronentransferprozess der ladungstrennte Zustand Car⁺-P-Q⁻ gebildet wird.

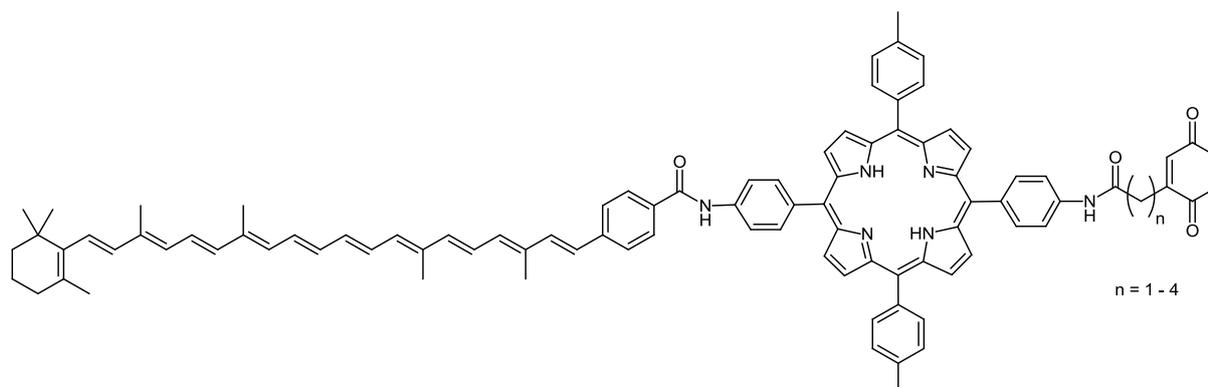


Abb. 3.21: Im Abstand variierende Car-P-Q-Triaden nach *Moore*.

Obwohl sich Porphyrin-Chinon-basierte Systeme aufgrund des biomimetischen Ansatzes als Modellsysteme für die Prozesse der artifiziellen Photosynthese anbieten, werden aktuell auch andere interessante Bausteine als Donoren, Chromophore und Akzeptoren in Betracht gezogen. Auf der Akzeptor-Seite sind zahlreiche Beispiele für die Verwendung von Fulleren zu finden.¹⁵⁵ Die Verwendung von Ru(II)-Pyridin-Komplexen als Chromophor in der supramolekularen Chemie zum Aufbau von Elektronentransfer-Systemen ist ebenfalls ausführlich dokumentiert.¹⁵⁶ Auf der Donor-Seite haben neben den Porphyrinen und aromatischen Kohlenwasserstoffen Perylenediimide,¹⁵⁷ (Oligo)thiophene,^{155a,158} und Phenthiazin-Derivate,¹⁵⁹ die sich besonders durch ihr reversibles und variabel einstellbares Redoxverhalten auszeichnen, das Interesse der Forscher geweckt.

Der Einfluss der Lösemittelpolarität auf den Ladungstransfer in einer amidisch verknüpften Diade aus Quarterthiophen als Donor und Anthrachinon als Akzeptor wurde von *Wan* erforscht (Abb. 3.22). Es konnte gezeigt werden, dass in polaren Lösemitteln wie Acetonitril und Dichlormethan ein sehr schneller intramolekularer PET stattfindet und zu einem ladungstrennten Zustand führt, der nach einer gewissen Zeit rekombiniert. Die Ladungstransfer-Prozesse finden auf einer Pico- und Femtosekunden-Zeitskala statt. In

unpolaren Lösemitteln wie Hexan hingegen liegt der ladungstrennte Zustand energetisch über dem angeregten Zustand der Diade, so dass kein PET stattfinden kann.¹⁵⁸

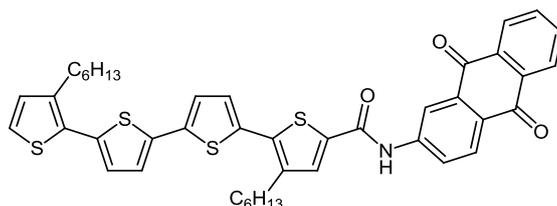


Abb. 3.22: Quarterthiophen-Anthracinon-Diade nach *Wan*.

Wenger untersuchte die aussichtsreiche Kombination eines Ruthenium-Polypyridyl-Chromophors als Photosensibilisator und Donor mit dem Akzeptor Anthrachinon (Abb. 3.23, a)). Hier wurde die Kinetik des Elektronentransfers in Abhängigkeit des Lösemittels sowie der elektronischen Natur des Chromophors und des verbrückenden Elements betrachtet. Sowohl die Änderung des Lösemittels von Dichlormethan zu Acetonitril als auch die Einführung von elektronenschiebenden *tert*-Butyl-Substituenten hatten eine schnellere Bildung des ladungstrennten Zustands zur Folge.¹⁶⁰ Bei Erweiterung des linearen starren Systems um eine zusätzliche Triarylamin-Einheit als Elektronendonator (Abb. 3.23, b)) konnte ein langlebiger ladungstrennter Zustand mit einer Lebensdauer von 80 - 1300 ns, bestehend aus einem Triarylamin-Radikalkation und einem Anthrachinon-Radikalanion, mittels transientser Absorptionsspektroskopie nachgewiesen werden.¹⁶¹

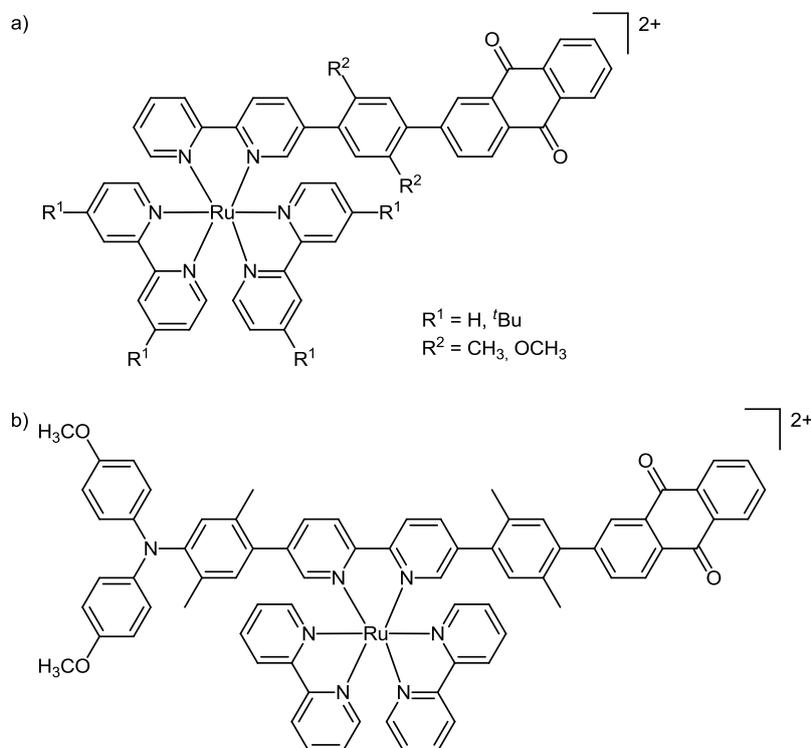


Abb. 3.23: a) Ru(II)-Polypyridyl-Anthracinon-Diade und b) Triarylamin-Ru(II)-Polypyridyl-Anthracinon-Triade nach *Wenger*.

Daub entwickelte fluoreszente stilbenoide Donor- und Akzeptor-substituierte Pyren-Diaden, um ihre elektrochemisch-induzierte Lumineszenz zu untersuchen. Mit Hilfe elektrochemischer und optoelektrochemischer Methoden sollten hier Zusammenhänge zwischen Elektronenübertragung, Elektronenstruktur und Molekülstruktur aufgeklärt werden. Der Chromophor Pyren wurde mit dem Elektronendonator Phenothiazin kombiniert, da hierdurch gute Fluoreszenzeigenschaften zu erwarten waren. Zum Vergleich wurde aber auch eine Anthrachinon-Pyren-Diade synthetisiert (Abb. 3.24). Im Falle der Phenothiazin-Pyren-Diade können die auftretenden spektroskopischen Befunde, wie die bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima, auf die Entstehung eines neuen Gesamchromophors durch die konjugierte Verknüpfung der beiden Einheiten zurückgeführt werden.¹⁶² Weiterhin wurden von *Daub* Stilbene mit Donor-Akzeptor-Substitution mittels *Wittig*-Reaktion synthetisiert. 10-Methyl-10*H*-phenothiazin, 10-Methylphenoxazin und Phenoxatiin dienten als Donoren, als Akzeptoren kamen Anthrachinon und eine Phenylgruppe zum Einsatz. Hier zeigte sich, dass elektrochemische Oxidation der Verbindungen zur (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung der stilbenoiden Doppelbindung führt, bei Reduktion bleibt die Konfiguration erhalten.¹⁶³

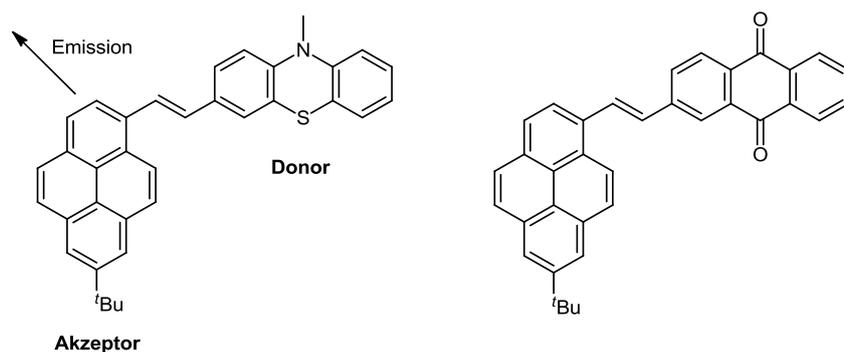


Abb. 3.24: Stilbenoide Pyren-Phenothiazin-, Pyren-Anthrachinon-Diaden.

In Zusammenarbeit mit *Wasielowski* wurden weitere Phenothiazin-Pyren-Diaden, die über einen verbrückenden Phenylring in der 3-Position des Phenothiazins oder direkt über das Phenothiazin-Stickstoffatom verbunden sind, synthetisiert und mittels transientser Femtosekunden-Absorptionsspektroskopie untersucht.¹⁶⁴ Außerdem wurden Phenothiazin-Flavin-Diaden¹⁶⁵ und eine Pyren-Flavin-Phenothiazin-Triade,¹⁶⁶ die die Elektronen- und Energietransferprozesse natürlicher Photorezeptoren simulieren soll, hergestellt (Abb. 3.25). In allen Fällen wurden durch transiente optische Spektroskopie Elektronentransfer und die Ausbildung eines ladungsgelassenen Zustands nachgewiesen. Im Grundzustand liegen die einzelnen funktionalen Bausteine entkoppelt vor. Die Fluoreszenz des Pyrens wird in der Triade durch Energietransfer zum Flavin gelöscht, da das Absorptionsmaximum des Flavins mit der Emissionsbande des Pyrens überlappt. Die Löschung der Fluoreszenz des Flavins hingegen kann mit photoinduziertem Elektronentransfer vom Phenothiazin zum Flavin erklärt werden.

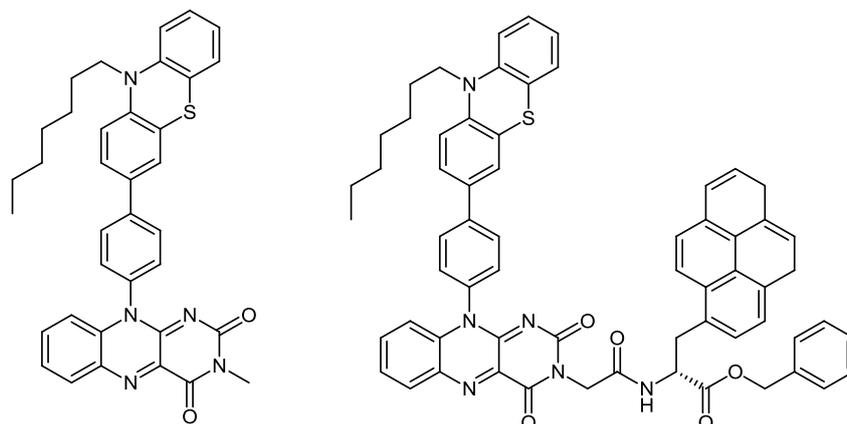


Abb. 3.25: Phenothiazin-Flavin-Diade und Phenothiazin-Flavin-Pyren-Triade.

Suneesh und *Gopidas* entwickelten Bis(phenylethynyl)pyren- (Abb. 3.26, a))¹⁶⁷ und Bis(phenylethynyl)-anthracen-Phenothiazin-Diaden (Abb. 3.26, b))¹⁶⁸, die langlebige photoinduzierte Ladungstrennung in der invertierten *Marcus*-Region zeigen. In beiden Fällen liegen Donor und Akzeptor im Grundzustand entkoppelt vor, was anhand des additiven Verhaltens der Absorptionen von Donor und Akzeptor bewiesen werden kann. Außerdem ist eine deutliche Löschung der Fluoreszenz des Pyrens oder Anthracens durch Elektronentransfer des Phenothiazins zum jeweiligen Akzeptor zu verzeichnen, was durch Nanosekunden-Blitzlichtphotolyse nachgewiesen wurde. Der langlebige ladungstrennte Zustand und die langsame Rekombination der Ladungen sind auf Effekte der invertierten *Marcus*-Region zurückzuführen.

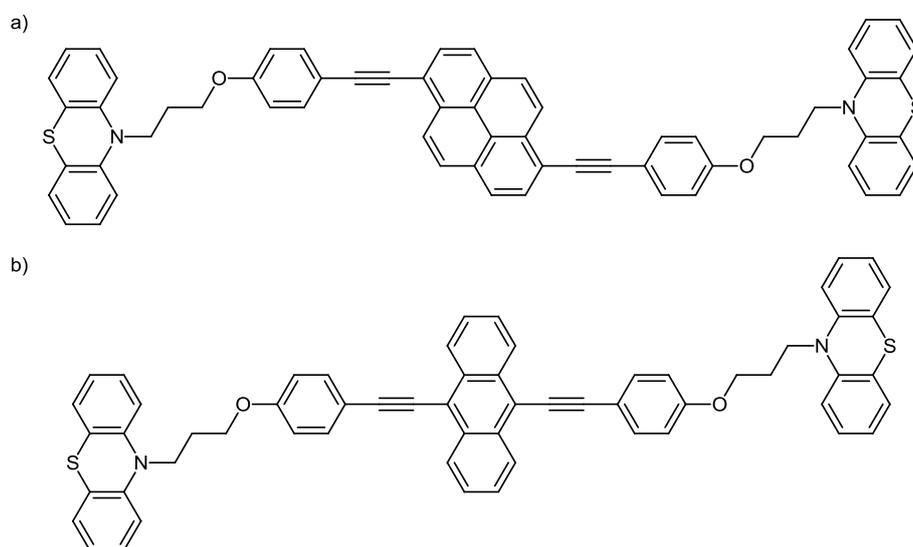


Abb. 3.26: PT-Pyren-PT und PT-Anthracen-PT-Systeme nach *Suneesh* und *Gopidas*.

Ein Modellsystem für artifizielle Photosynthese, in dem sowohl Phenothiazin als auch Anthrachinon zum Einsatz kommen, wurde von *Meyer* entwickelt.¹⁶⁹ Die funktionalen Einheiten, Phenothiazin als Elektronendonator, Anthrachinon als Elektronenakzeptor, und ein Tris(bipyridin)ruthenium(II)-Chromophor als Lichtsammelsystem, wurden hier über ein

lineares Oligoprolin-Gerüst miteinander verknüpft und die intramolekularen Elektronentransferprozesse untersucht (Abb. 3.27).¹⁷⁰ Das System konnte über Festphasen-Synthese an Methylbenzhydrylamin-Harz ausgehend von den Carbonsäure-funktionalisierten Bausteinen, die mit einem entsprechend funktionalisierten Prolin-Derivat umgesetzt wurden, erhalten werden. Das Prolin-Rückgrat des Moleküls nimmt eine durch Circular dichroismus nachgewiesene Helixstruktur ein, sodass die funktionalen Einheiten sich in unmittelbarer Nähe zueinander befinden und zwischen der Phenothiazin- und der Anthrachinon-Einheit ein Abstand von 18 Å liegt. Es zeigt sich, dass bei Anregung des Chromophors an der MLCT-Bande (metal-to-ligand charge transfer) bei 457 nm Elektronentransfer stattfindet, der zu einem ladungstrennten Zustand führt, in dem ein Anthrachinon-Radikalanion und ein Phenothiazin-Radikalkation vorliegen. Der ladungstrennte Zustand wird dabei abhängig vom Lösemittel mit einer Effizienz von 33 - 96 % gebildet. Es überwiegt ein reduktiver Lösungsmechanismus, bei dem im ersten Schritt der angeregte Zustand des Chromophors vom Phenothiazin gelöscht wird, gefolgt vom Elektronentransfer zum Anthrachinon.

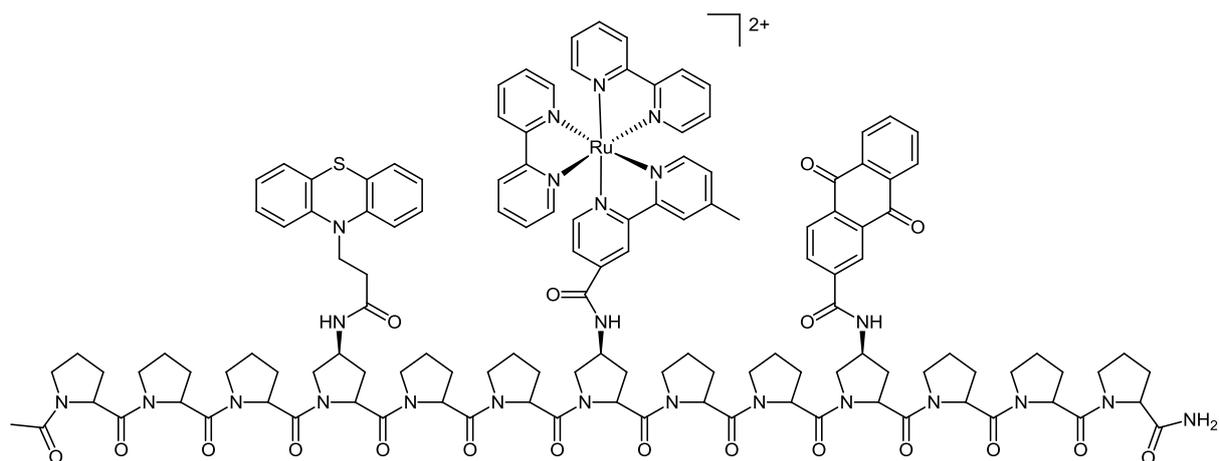


Abb 3.27: Oligoprolin-verknüpfte Donor-Chromophor-Akzeptor-Triade nach Meyer.

3.1.8.2 Konjugierte Donor-Akzeptor-Farbstoffe für Farbstoff-Solarzellen

Das Grundmotiv der Photosynthese, Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische und chemische Energie durch die Nutzung eines zentralen Donor-Akzeptor-Elements, kommt auch in photoelektrochemischen Zellen zur Anwendung. Als Gegenentwurf zu in der Herstellung teuren Silizium-basierten Solarzellen, stellen organische Solarzellen eine kostengünstige und vielversprechende Alternative dar.¹⁴ Seit Grätzels Arbeiten und der Entwicklung der Grätzel-Zelle¹³ werden die Eigenschaften sowohl von Metallkomplexen¹⁷¹ als auch von metallfreien organischen Farbstoffen¹⁷² für den Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen (dye sensitized solar cells, DSSC) untersucht. Die Energieumwandlungseffizienzen, die dabei derzeit erreicht werden, liegen bei etwa 11 %

unter standardisierter Beleuchtung („Global Air Mass 1.5“ = AM 1.5 G). Die Sensibilisatoren stammen aus zwei großen Bereichen. Es handelt sich zum einen um funktionalisierte Ruthenium(II)-Polypyridyl-Komplexe wie N3^{171,173} und dem „Black dye“^{174,175} (Abb. 3.28), zum anderen um metallfreie organische Donor-Akzeptor-Farbstoffe. Diese sind von Vorteil, da sie einerseits kein teures Ruthenium enthalten, andererseits leichter durch etablierte Synthesemethoden hergestellt werden können. Außerdem sind ihre Absorptionseigenschaften durch Modifikationen an der Struktur einstellbar und ihre hohen Absorptionskoeffizienten aus der Farbstoffchemie bekannt. Die Effizienzen metallfreier farbstoffsensibilisierter Solarzellen liegen derzeit um 9 %.¹⁷⁶

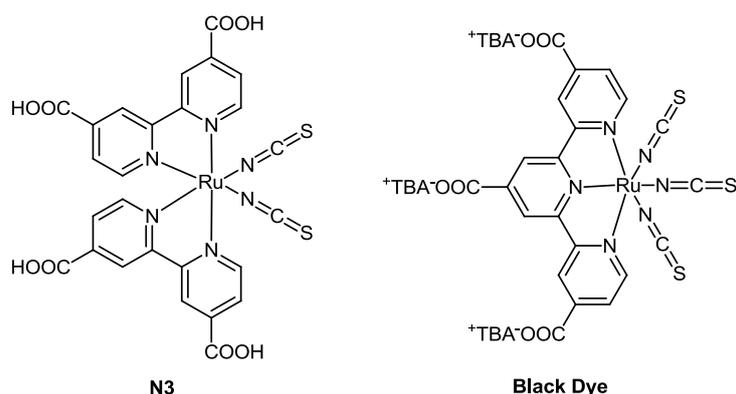


Abb. 3.28: Ruthenium(II)-Polypyridyl-Komplexe N3 und „Black dye“ (TBA⁺ = Tetra-*n*-butylammonium).

Im Allgemeinen bestehen metallfreie farbstoffsensibilisierte Solarzellen aus einer Photoanode, einer mesoporösen halbleitenden Metalloxidschicht, einem Sensibilisator, dem Donor-Akzeptor-Farbstoff, einem Elektrolyt bzw. Lochleiter und der Gegenelektrode (Abb. 3.29). Einfallendes Licht wird vom Sensibilisator, der auf einer Titandioxidoberfläche aufgebracht ist, absorbiert. Es findet Ladungstrennung durch photoinduzierten Elektronentransfer aus dem angeregten Donormolekül in das Leitungsband des TiO₂ statt. Der nun oxidierte Farbstoff wird durch Elektronentransfer aus dem Elektrolyten (I₃⁻/I⁻) zurückreduziert. Dies ermöglicht die Lochleitung zur Gegenelektrode, an der nun der Lochleiter durch Elektronen aus dem externen Stromkreis regeneriert wird. Der Elektronen- bzw. Lochtransfer muss dazu schneller ablaufen als die Rekombination der Ladungen.¹⁴

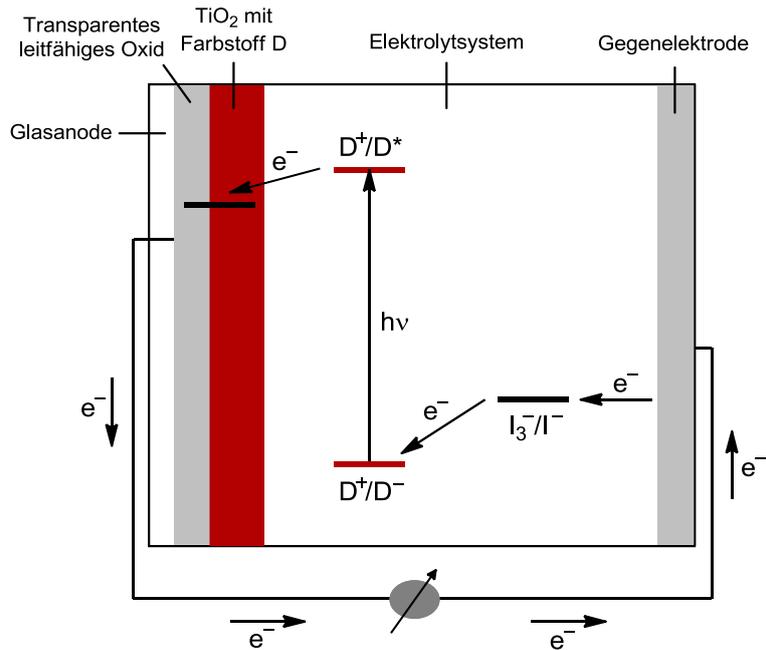


Abb. 3.29: Funktionsprinzip einer DSSC.

Die Leistungsfähigkeit von metallfreien farbstoffsensibilisierten Solarzellen wird stark von den Eigenschaften und der Molekülstruktur des eingesetzten Farbstoffs bestimmt. Der Farbstoff sollte möglichst im gesamten sichtbaren Bereich und einem Teil des Nahinfrarotbereichs absorbieren und dabei einen großen molaren Extinktionskoeffizienten aufweisen. Außerdem muss das LUMO des Farbstoffs nahe an der Ligationsfunktion, die üblicherweise aus einer Carbonsäure- oder Phosphonsäuregruppe besteht, lokalisiert sein und energetisch über der Leitungsbandkante des TiO₂ liegen. Das HOMO des Farbstoffs wiederum muss unter dem Energieniveau des Lochleitermaterials liegen, damit der oxidierte Farbstoff regeneriert werden kann. Des Weiteren sollte der eingesetzte Donor-Akzeptor-Farbstoff sowohl redoxstabil als auch stabil im angeregten Zustand sein, um eine hohe Lebenszeit der Solarzelle zu gewährleisten. Die Aggregatbildung des Farbstoffes auf der Oberfläche sollte verhindert werden, da sonst nach der Anregung die Rückkehr in den Grundzustand über andere Desaktivierungspfade denkbar ist.¹⁷⁷

Das Design des Farbstoffs als Donor-Akzeptor-System bietet dabei einige Vorteile. Einerseits wird durch intramolekularen Ladungstransfer vom Donor- auf den Akzeptorteil des Moleküls dessen Absorptionsspektrum auf einen größeren Wellenlängenbereich erweitert, andererseits erreicht man durch den Donor-Akzeptor-Aufbau eine räumliche Trennung von HOMO und LUMO der Verbindung. In physikochemischen Messungen kann der HOMO-LUMO-Abstand mittels Cyclovoltammetrie, Absorptions- und Emissionsspektroskopie ermittelt werden. Zur Untersuchung der Effizienz der Elektroneninjektion werden transiente photophysikalische Spektroskopiemethoden herangezogen. Das Elektrolytsystem kann

dabei flüssig oder fest sein, wobei Solarzellen mit flüssigem Elektrolyten höhere Energieumwandlungseffizienzen erreichen.¹⁴

Idealerweise bestehen Farbstoffe für DSSC aus einem Donor und einem Akzeptor, die durch eine konjugierte π -Brücke verbunden sind, sowie einer am Akzeptor befindlichen Ligationsfunktion zur Fixierung auf der mesoporösen Titandioxidschicht. Elektronenreiche Arylamine und ihre Derivate haben sich als Donorkomponente in Donor-Akzeptor-Farbstoffen besonders bewährt.

So erreicht ein Oligoen mit Dialkylamino-Gruppen als Donor und einer Cyanacrylsäure-Akzeptor-Gruppe, die gleichzeitig zur Ligation genutzt werden kann, nach *Hara*¹⁷⁸ und *Yanagida*¹⁷⁹ in einer Solarzelle eine Energieumwandlungseffizienz von $\eta = 6.8\%$ (Abb. 3.30, links). Beim Einsatz von Cumarin-Derivaten als Elektronendonator und einem Thiophen-Baustein in der Oligoen-Brücke (Abb. 3.30, rechts) kann die Effizienz sogar auf 7.2% gesteigert werden.¹⁸⁰

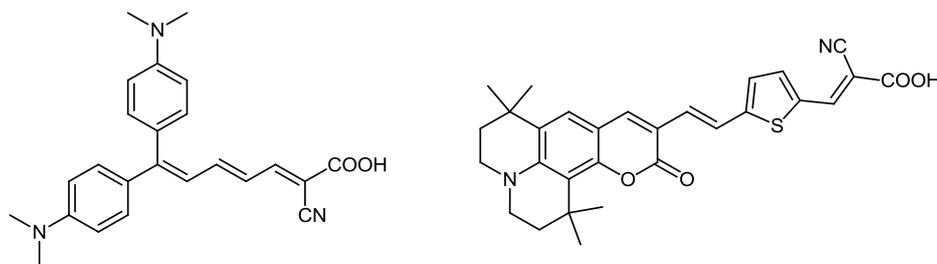


Abb. 3.30: Konjugierte Donor-Akzeptor-Chromophore nach *Yanagida* und *Hara*.

Ebenfalls von *Hara* wurden Chromophore mit dem elektronenreichen Heterocyclus Carbazol als Donor entwickelt. Als verbrückendes Element diente zum einen ein alkyliertes, zum anderen ein nicht vollständig alkyliertes Quarterthiophen (Abb. 3.31).¹⁸¹ Die im Falle des alkylierten Derivats höhere Energieumwandlungseffizienz von $\eta = 7.7\%$ ist dabei auf die gesteigerte Lebensdauer des ladungstrennten Zustands und die bessere Packung des Farbstoffs auf der Titandioxidoberfläche aufgrund des hydrophoberen Charakters der Verbindung zurückzuführen.¹⁴

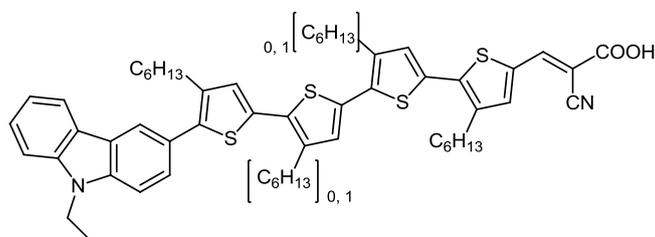


Abb. 3.31: Carbazol als Donor in konjugierten Donor-Akzeptor-Farbstoffen.

Beim Einsatz von sehr sperrigen Difluorenylphenylaminen als Donoren, die Aggregation und Ladungsrekombination verhindern sollen, in Kombination mit (Oligo)Thiophenen konnte *Grätzel* gute Effizienzen von 5.1 bis 8.2% erhalten.¹⁸² Der hier gezeigte Chromophor mit

Dithienothiophen-Kern und Cyanacrylsäureakzeptor besitzt eine Energieumwandlungseffizienz von 8.0 % (Abb. 3.32, links).¹⁸³ Mit Hilfe des strukturell eher einfachen Chromophors, bestehend aus einer Triphenylamin-Einheit als Donor, einer verbrückenden Phenylenvinylen-Gruppe und einem Cyanacryl-Akzeptor (Abb. 3.32, rechts), kann eine erstaunliche Effizienz von 9.1 % erzielt werden.^{176b}

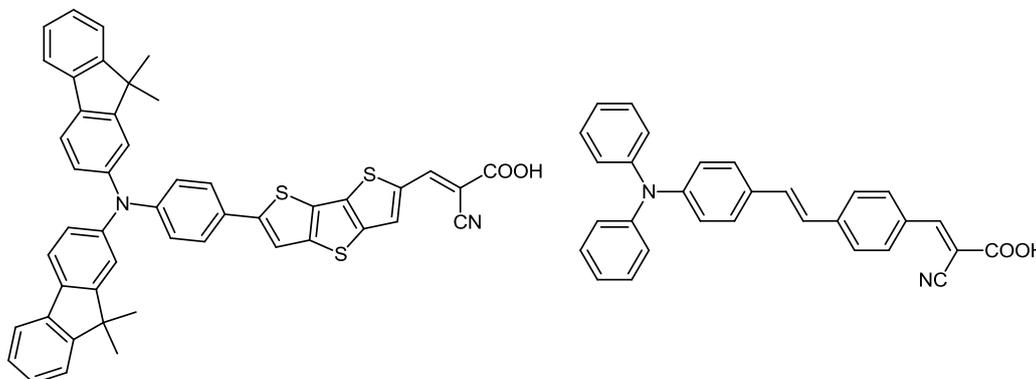


Abb. 3.32: Difluorenylphenylamin (links) und Triphenylamin (rechts) als Donoren.

Auch die Verwendung des elektronenreichen Phenothiazins als Donorkomponente ist durchaus gewinnbringend. Beim Vergleich der Cyanacrylsäure- und Rhodaninessigsäure-Akzeptorfunktion (Abb. 3.33) wurden Energieumwandlungseffizienzen von 5.5 und 1.9 % gemessen. Hier konnte außerdem durch DFT-Rechnungen gezeigt werden, dass das LUMO im Falle der Cyanacrylsäure auf selbiger lokalisiert ist, im Falle der Rhodaninessigsäure auf dem Rhodanin-Grundgerüst, woraus eine Isolierung des LUMO von der Ankergruppe resultiert. Eine effektive Elektronenübertragung in das Leitungsband des Titandioxids funktioniert auf diese Weise nicht gut und erklärt die geringere Effizienz.¹⁸⁴

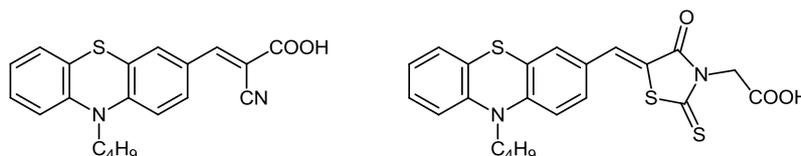


Abb. 3.33: Phenothiazin als Donor in konjugierten Donor-Akzeptor-Chromophoren nach Sun.

Von Müller wurden ebenfalls auf Phenothiazin als Donor basierende Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore mit Rhodaninessigsäure-Akzeptor entwickelt. Die Synthese gelang dabei über *Knoevenagel*-Kondensation des entsprechenden Phenothiazinyl-Carbaldehyds mit der CH-aciden Rhodaninessigsäure. Hier wurde primär der Einfluss eines zusätzlichen Donor-Substituenten wie Phenothiazin, Carbazol oder Pyrrolidin in 3-Position auf die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften sowie die Effizienz in einer DSSC analysiert. Der in Abb. 3.34 gezeigte Chromophor erreichte dabei die höchste Energieumwandlungseffizienz von $\eta = 1.8$ %.²⁷

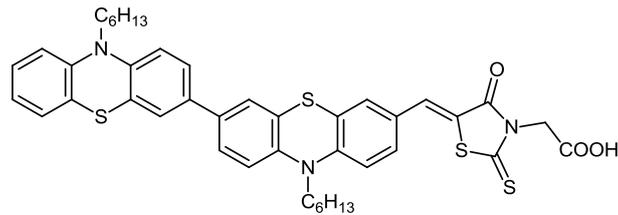


Abb. 3.34: Phenothiazin-Merocyanin-Chromophor zur Verwendung in DSSC nach Müller.

Die bisher höchste Energieumwandlungseffizienz eines organischen Chromophors in einer metallfreien farbstoffsensibilisierten Solarzelle von 9.5 % konnte mit einem Indolin-Donor-Chromophor von Grätzel erreicht werden (Abb. 3.35).^{185,14}

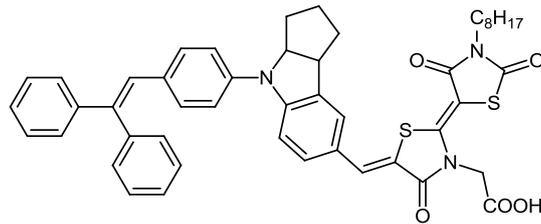


Abb. 3.35: Indolin-Chromophor mit der derzeit höchsten Effizienz η .

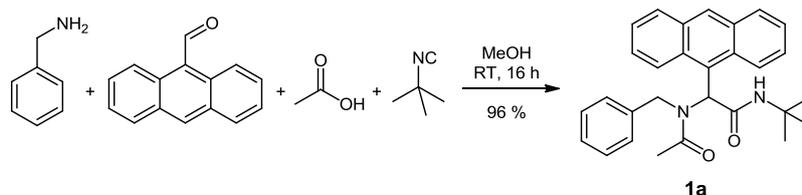
Obwohl die gezeigten organischen Chromophore mit Donor-Akzeptor-Motiv hohe Absorptionskoeffizienten bei Absorptionen im sichtbaren Bereich des Lichts aufweisen, sind die Absorptionsbanden im Vergleich zu Ruthenium(II)-polypyridyl-Chromophoren eher schmal. Um den Absorptionsbereich zu erweitern oder sogar panchromatische Absorption zu erreichen, ist die Verwendung von mehreren organischen Farbstoffen, die sich in ihren Absorptionseigenschaften ergänzen, in einer Solarzelle, sogenannte Cosensibilisierung, denkbar.¹⁸⁶

3.2 Ergebnisse und Diskussion

3.2.1 Ugi-Reaktion zum Aufbau funktionaler Systeme

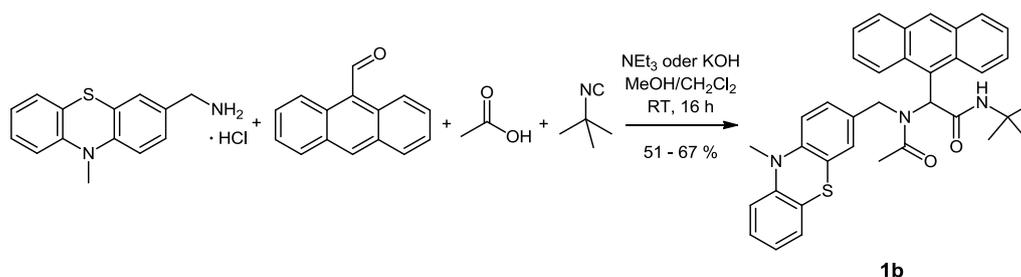
3.2.1.1 Synthese erster Ugi-Produkte

Um die Ugi-Vierkomponentenreaktion zur Verknüpfung funktionaler Einheiten zu etablieren, wurden zur Entwicklung der Methodik zunächst einfache, leicht zugängliche und verfügbare Edukte genutzt. Bei Verwendung von Benzylamin, Anthracen-9-carbaldehyd, Essigsäure und *tert*-Butylisocyanid konnte das gewünschte Ugi-Produkt **1a** gewonnen werden, dessen Synthese bereits beschrieben wurde.⁷⁸ Das Lösemittel wurde jedoch zu Methanol variiert und die Eduktkonzentration auf 0.2 mol/l erhöht (Schema 3.28). Amin- und Aldehydkomponente wurden hier wie auch im weiteren Verlauf zusammen gelöst und eine Stunde lang gerührt, um das Imin vorzubilden. Erst danach wurden die Carbonsäure- und Isocyanidkomponente zugegeben.



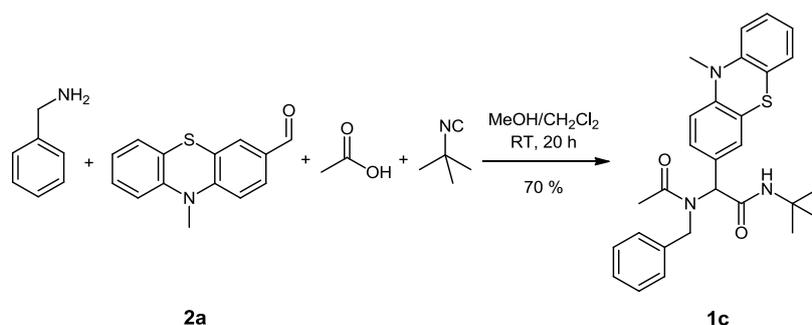
Schema 3.28: Synthese des Ugi-Produkts **1a**.

Als erster Schritt auf dem Weg zu einem mehrfach funktionalisierten Ugi-Produkt wurde die Aminkomponente verändert und durch den elektronenreichen Heterocyclus Phenothiazin ersetzt, dessen Fähigkeiten als Elektronendonator vielseitig erprobt sind. (10-Methyl-10*H*-phenothiazin-3yl)methylamin wurde dabei in Form seines Hydrochlorids eingesetzt, was den Zusatz einer Base nötig macht (Schema 3.29).¹⁸⁷ Hierzu wurde Triethylamin gewählt, durch den Einsatz von Kaliumhydroxid in Methanol konnte die Ausbeute des Produktes **1b** jedoch von 51 auf 67 % gesteigert werden. Ein Gemisch aus möglichst wenig Methanol (2 ml) und Dichlormethan (1 - 2 ml) erwies sich gutes Lösemittel. Es wurde nun zuerst das Hydrochlorid mit der Base 30 min. lang vorgerührt, dann die Aldehydkomponente hinzugefügt und nach einer Stunde Reaktionszeit wurden Essigsäure und *tert*-Butylisocyanid zugegeben.



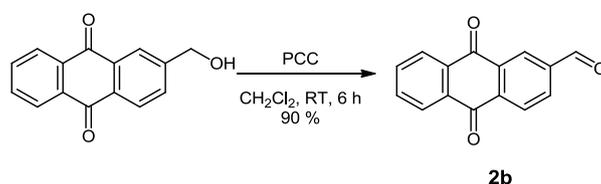
Schema 3.29: Synthese des *Ugi*-Produkts **1b** mit einem Phenothiazinyl-Hydrochlorid als Aminkomponente.

Durch *Vilsmeyer*-Formylierung des 10-Methyl-10*H*-phenothiazins nach bekannter Vorschrift¹⁸⁸ konnte 10-Methyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (**2a**) in einer Ausbeute von 30 % synthetisiert werden und somit der Donorbaustein Phenothiazin als Aldehydkomponente zusammen mit Benzylamin, Essigsäure und *tert*-Butylisocyanid in der *Ugi*-Reaktion eingesetzt werden (Schema 3.30), um das entsprechende *Ugi*-Produkt **1c** in einer Ausbeute von 70 % zu erhalten.



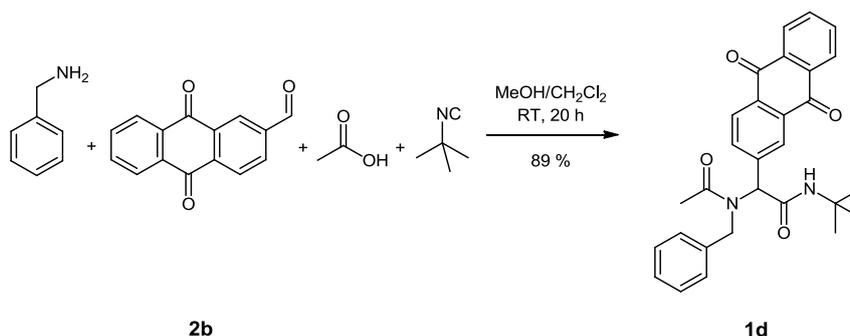
Schema 3.30: Synthese des *Ugi*-Produkts **1c**.

Neben dem Elektronendonator Phenothiazin sollte auch ein Elektronenakzeptor eingeführt werden. Dazu wurde der Zwei-Elektronenakzeptor Anthrachinon ausgewählt. Anthrachinon-2-carbaldehyd (**2b**) kann leicht durch Oxidation von 2-Hydroxymethylantrachinon mit PCC in Dichlormethan bei Raumtemperatur in einer Ausbeute von 90 % erhalten werden (Schema 3.31).¹⁸⁹



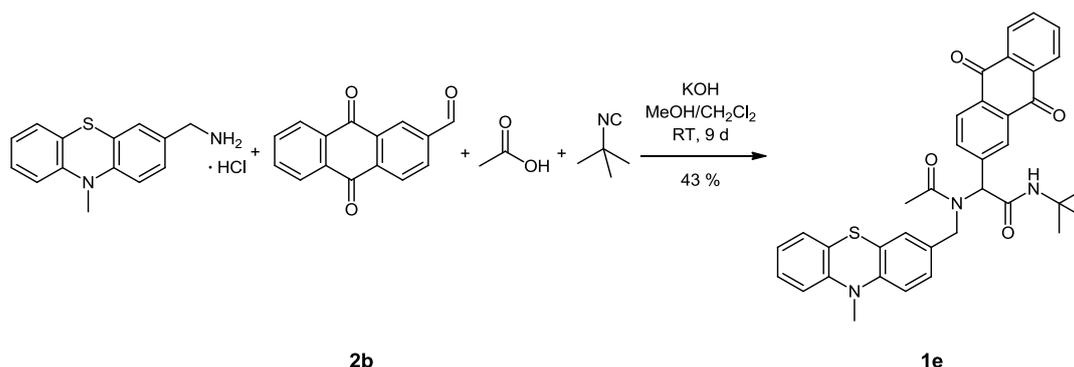
Schema 3.31: Oxidation des 2-Hydroxymethylantrachinons zum Anthrachinon-2-carbaldehyd.

Der Akzeptorbaustein **2b** wurde nun als Aldehydkomponente in der *Ugi*-Reaktion genutzt und ein weiteres *Ugi*-Produkt **1d** konnte in einer Ausbeute von 89 % synthetisiert werden (Schema 3.32).



Schema 3.32: *Ugi*-Reaktion mit Anthrachinon als Elektronenakzeptor.

Durch Kombination des (10-Methyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylamins als Donor und Anthrachinon-2-carbaldehyd als Akzeptor konnte zusammen mit Essigsäure und *tert*-Butylisocyanid in der *Ugi*-Reaktion eine erste Donor-Akzeptor-Verbindung **1e** synthetisiert werden (Schema 3.33). Allerdings mussten aufgrund der mangelnden Reaktivität des Hydrochlorids eine lange Reaktionszeit von neun Tagen und eine geringe Ausbeute von 43 % in Kauf genommen werden.

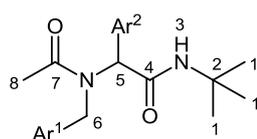


Schema 3.33: Synthese einer ersten *Ugi*-Donor-Akzeptor-Verbindung **1e**.

Das Prinzip des Aufbaus von Strukturen mit mehreren funktionalen Bausteinen wie Elektronendonoren und -akzeptoren ist also durch eine Multikomponentenreaktion, die *Ugi*-Vierkomponentenreaktion, realisierbar.

3.2.1.2 Strukturaufklärung der ersten *Ugi*-Produkte

Der Strukturbeweis der *Ugi*-Produkte **1a-e** erfolgte über ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie sowie Elementaranalysen. Das in der *Ugi*-Reaktion gebildete α -Aminoacylamid-Gerüst weist typische Signale in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren auf. Zur eindeutigen Zuordnung ist der Lokantensatz der Verbindungen in Abb. 3.36 dargestellt und die chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.



- 1a:** Ar¹ = Ph, Ar² = Anthracen-9-yl
1b: Ar¹ = 10-Methyl-10*H*-phenothiazin-3-yl, Ar² = Anthracen-9-yl
1c: Ar¹ = Ph, Ar² = 10-Methyl-10*H*-phenothiazin-3-yl
1d: Ar¹ = Ph, Ar² = Anthrachinon-2-yl
1e: Ar¹ = 10-Methyl-10*H*-phenothiazin-3-yl, Ar² = Anthrachinon-2-yl

Abb. 3.36: Lokantensatz der *Ugi*-Produkte **1a-e**.

Da als Isocyanidkomponente immer *tert*-Butylisocyanid zum Einsatz kam, ist in den ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen ein typisches Singulett der Protonen der *tert*-Butylgruppe **1** bei δ 1.24 bis 1.34 zu finden. Die aus der Essigsäure stammende Methylgruppe **8** erzeugt ebenfalls ein scharfes Singulett bei δ 2.04 bis 2.21. Die Protonen der Methylengruppe **6** sind durch das Stereozentrum **5** diastereotop, sodass deren Resonanz in zwei Dubletts aufspaltet. So entsteht bei chemischen Verschiebungen von δ 4.40 bis 4.64 und δ 4.63 bis 4.82 und mit Kopplungskonstanten von $J = 15.6$ Hz bis $J = 17.6$ Hz ein leicht identifizierbares Signalmuster. Signale von Amidprotonen erscheinen in chlorierten Lösemitteln üblicherweise im Bereich von δ 5.5 bis 9.5,¹⁹⁰ so auch **3**, das ein breites Singulett bei chemischen Verschiebungen von δ 5.04 bis 6.06 verursacht. Das Signal des Protons am Stereozentrum **5** ist abhängig vom Substituenten Ar² unterschiedlich stark ins Tieffeld verschoben und im Bereich von δ 5.78 bis 7.65 zu finden. Anthracen als Ar² sorgt, wie es in den Verbindungen **9a** und **9b** der Fall ist, durch einen stark ausgeprägten diamagnetischen Ringstrom für eine starke Tieffeldverschiebung der Resonanz des Protons **5**. Die übrigen aromatischen Reste lassen das Proton weniger tieffeldverschoben erscheinen.

Tabelle 3.1: Chemische Verschiebungen der Gerüstprotonen im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, RT, 500 MHz).

Verbindung	H ¹ δ [ppm]	H ⁸ δ [ppm]	H ⁶ δ [ppm]	H ³ δ [ppm]	H ⁵ δ [ppm]
1a	1.24 (s)	2.18 (s)	4.62 (d), 4.76 (d) $J = 17.6$ Hz	5.04 (s, br)	7.65 (s)
1b^a	1.25 (s)	2.21 (s)	4.40 (d), 4.67 (d) $J = 17.4$ Hz	5.17 (s, br)	7.50 (s)
1c^a	1.29 (s)	2.04 (s)	4.47 (d), 4.67 (d) $J = 17.6$ Hz	5.73 (s, br)	5.78 (s)
1d	1.33 (s)	2.17 (s)	4.64 (d), 4.82 (d) $J = 17.6$ Hz	6.06 (s, br)	
1e	1.34 (s)	2.19 (s)	4.53 (d), 4.63 (d) $J = 15.6$ Hz	5.92 (s, br)	6.03 (s)

^a CD₂Cl₂, RT, 500 MHz

Auch die ¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen **1a-e** weisen typische chemische Verschiebungen der Kohlenstoffkerne des α -Aminoacylamid-Gerüsts auf (Tabelle 3.2). Die

Resonanz der Methylgruppe der Acylfunktion **8** erscheint bei δ 22.6 bis 22.9, die drei Methylgruppen der *tert*-Butylgruppe **1** bilden ein Signal im Bereich von δ 28.3 bis 28.9 aus. Bei einer chemischen Verschiebung zwischen δ 50.1 und 51.4 ist das Signal der Methylengruppe **6** zu erkennen, was im typischen Bereich für eine Methylengruppe mit benachbartem Stickstoffatom liegt. Die Resonanz des quartären Kohlenstoffkerns der *tert*-Butylgruppe **2** erscheint bei einer chemischen Verschiebung von δ 51.9 bis 52.2. Im aliphatischen Bereich am weitesten verschoben ist das Signal des Stereozentrums **5** und erscheint zwischen δ 57.3 und 62.7. Die beiden Carbonyl-Kohlenstoffkerne **4** und **7** verursachen je ein stark ins Tieffeld verschobenes Signal zwischen δ 168.1 und 173.0, was mit der typischen chemischen Verschiebung von Carbonyl-Kohlenstoffkernen übereinstimmt.

Tabelle 3.2: Chemische Verschiebungen der Kohlenstoffkerne des *Ugi*-Gerüsts der Verbindungen **1a-e** in den ^{13}C -NMR-Spektren (CDCl_3 , RT, 125.8 MHz).

Verbindung	C^8	C^1	C^6	C^2	C^5	C^4, C^7
	δ [ppm]					
1a	22.8	28.8	50.7	52.1	57.2	171.0, 172.8
1b^a	22.8	28.8	50.1	52.2	57.3	171.2, 172.3
1c^a	22.9	28.9	51.0	51.9	62.6	169.3, 172.3
1d	22.6	28.8	51.4	52.2	62.7	168.1, 173.0
1e	22.7	28.3	50.6	52.2	62.4	168.1, 172.7

^a CD_2Cl_2 , RT, 125.8 MHz

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **1e**, die mit 10-Methyl-10*H*-phenothiazin und Anthrachinon aromatisch substituiert ist, weist, neben den beschriebenen Signalen der Gerüstprotonen, die typischen Signale ebendieser Verbindungen auf (Abb. 3.37). Die Methylgruppe am Phenothiazin-Stickstoff **9** erscheint als Singulett bei δ 3.14. Das Proton am Stereozentrum **5** verursacht ein scharfes Singulett bei einer chemischen Verschiebung von δ 6.03, das Amidproton **3** ergibt ein breiteres Singulett bei δ 6.13. Die aromatischen Protonen des Phenothiazin-Grundkörpers (PT) erzeugen teilweise überlagerte Multipletts bei chemischen Verschiebungen von δ 6.5 bis 7.2, die Protonen des Anthrachinon-Grundkörpers (AQ) bilden ebenfalls überlagerte Multipletts aus, die allerdings etwas weiter im Tieffeld im Bereich von δ 7.6 bis 8.3 erscheinen. Die Zuordnung der aromatischen Protonen der Phenothiazin- und Anthrachinon-Einheit erfolgte mit Hilfe eines $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Experiments (Abb. 3.38). Deutlich ist hier außerdem die geminale Kopplung der diastereotopen Protonen **6** zu erkennen, die sich in der Aufspaltung zu zwei Dupletts mit typischen Kopplungskonstanten von $J = 17.3$ Hz zeigt. Die Protonen **3** und **5** zeigen erwartungsgemäß keine Kopplungen zu anderen Kernen.

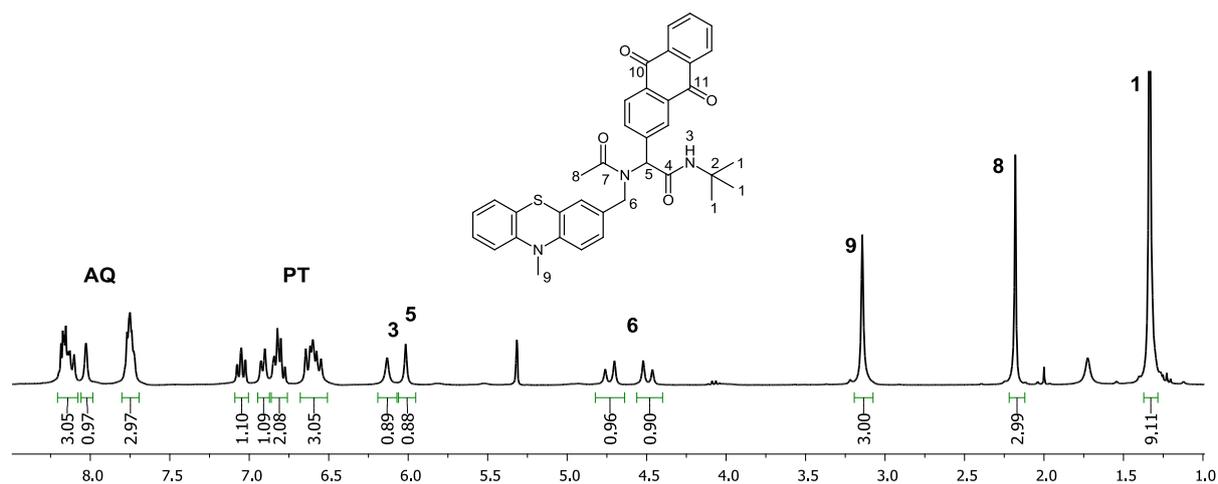


Abb. 3.37: ^1H -NMR-Spektrum der *Ugi*-Verbindung **1e** (CD_2Cl_2 , RT, 300 MHz).

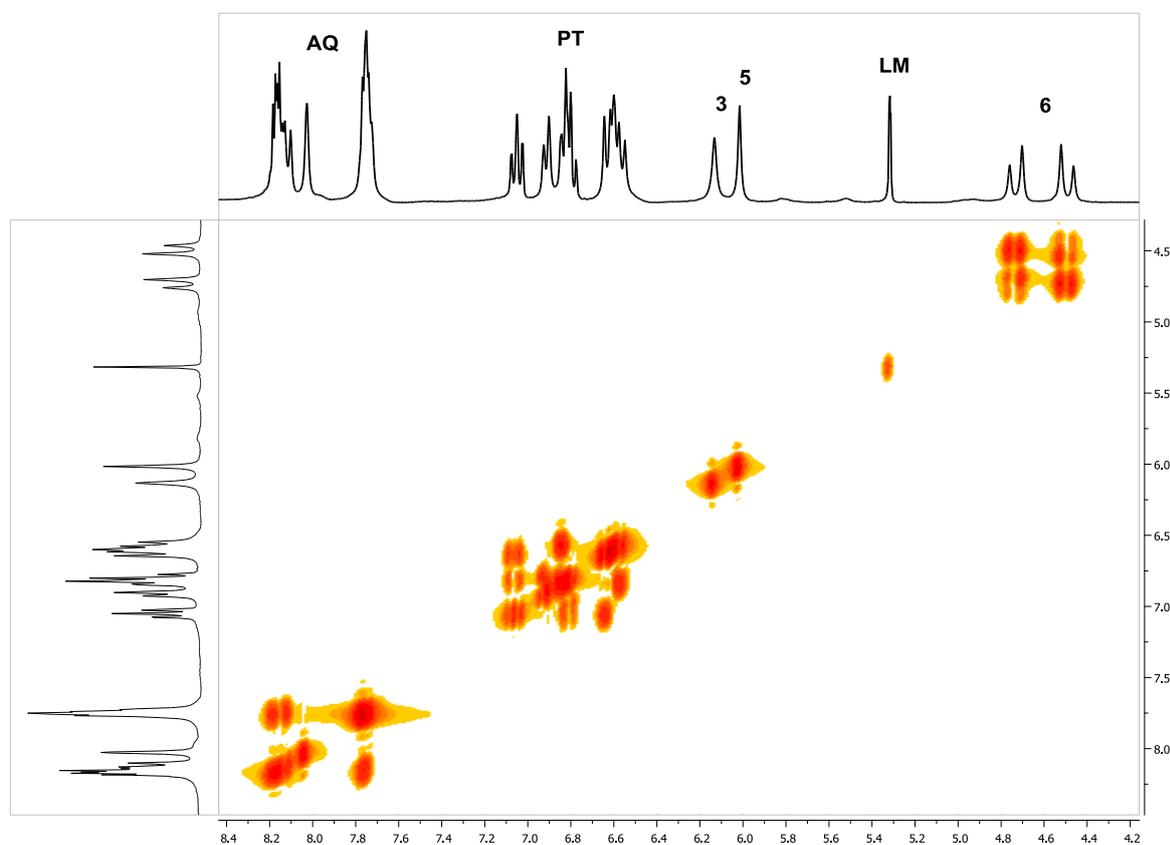


Abb. 3.38: Ausschnitt des $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrums der *Ugi*-Verbindung **1e** (CD_2Cl_2 , RT 300 MHz).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **1e** sind die Signale der Gerüstprotonen im jeweils üblichen Bereich zu finden (Abb. 3.39). So erscheinen die Methylgruppen der *tert*-Butylgruppe **1** als intensives Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 28.9. Die Resonanz der Methylgruppe der Acylfunktion **8** tritt bei δ 22.8 auf, während die Resonanz der Methylgruppe der Phenothiazin-Einheit **9** durch die Nähe zum Stickstoffatom merklich ins Tieffeld verschoben ist und bei δ 35.5 erscheint. Die Methylengruppe **6**, die sich sowohl in

Nachbarschaft eines Stickstoffatoms als auch eines Aromaten befindet, ist bei einer chemischen Verschiebung von δ 50.9 zu finden und lässt sich anhand des DEPT-135-Spektrums eindeutig zuordnen, ebenso wie der quartäre Kohlenstoffkern **2**, dessen Signal bei δ 52.3 auftritt. Die Resonanz des Kohlenstoffkerns **5** ist tieffeldverschoben bei δ 62.8 zu finden. Die 24 aromatischen Kohlenstoffkerne der Phenothiazin- und Anthrachinon-Gerüste erscheinen als einzeln aufgelöste Signale im Bereich von δ 114.4 bis 145.8, wobei die Signale der 14 tertiären Kohlenstoffkerne deutlich zu unterscheiden sind. Die amidischen Carbonyl-Kohlenstoffkerne des *Ugi*-Gerüsts verursachen zwei Signale bei δ 168.3 und δ 172.7, die beiden Carbonyl-Kohlenstoffkerne des Anthrachinons fallen in diesem Fall zu einem noch weiter im Tieffeld liegenden Signal bei δ 182.9 zusammen.

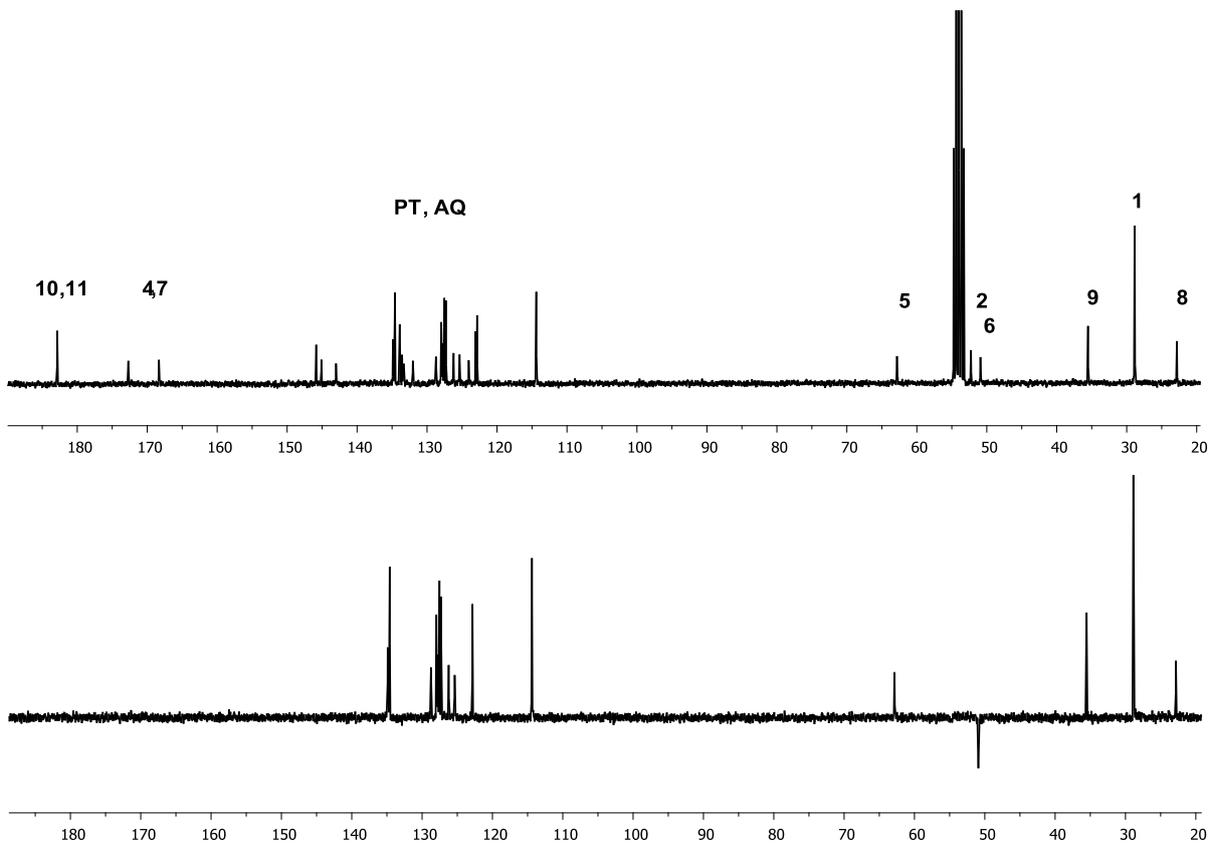
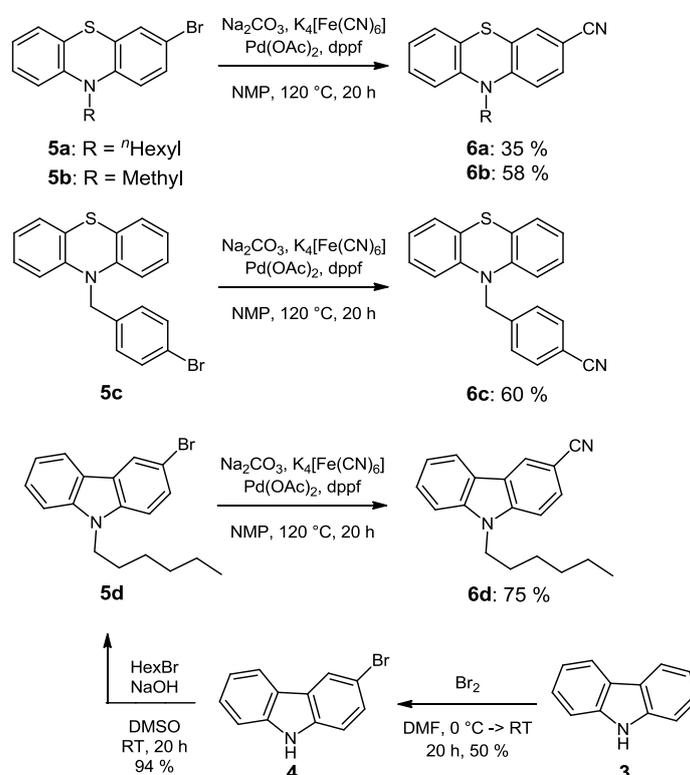


Abb. 3.39: ^{13}C -NMR-Spektrum (oben) und DEPT-135-Spektrum (unten) der *Ugi*-Verbindung **1e** (CD_2Cl_2 , RT, 75.5 MHz).

3.2.2 Donor-Akzeptor-Diaden mittels *Ugi*-Reaktion

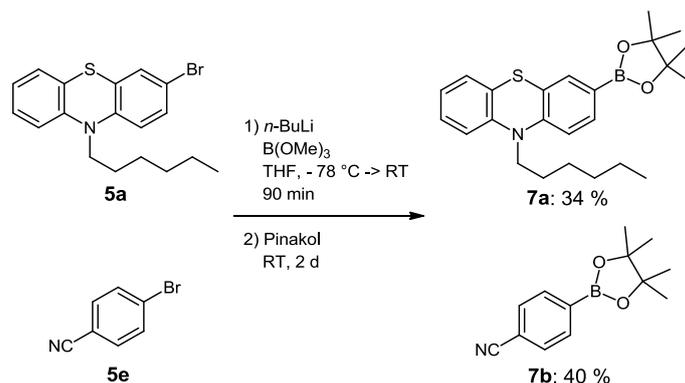
3.2.2.1 Synthese der Edukte

Um den Einfluss der Donorkomponente zu untersuchen, wurden diverse Phenothiazin-Derivate als Methylamin-Hydrochloride funktionalisiert, um sie in der *Ugi*-Reaktion einsetzen zu können. Dazu wurden Brom-substituierte Verbindungen **5** der *Beller*-Cyanierung,¹⁹¹ einer Palladium-katalysierten Cyanierung mit Kaliumhexacyanoferrat(II) als ungiftiger Cyanidquelle unterzogen (Schema 3.34), um die Nitrile **6a-d** in Ausbeuten von 35 - 75 % zu erhalten. Das für Phenothiazin-Derivate bereits etablierte Protokoll¹⁹² konnte dabei auf die analoge Carbazol-basierte Verbindung **5d** übertragen werden. Diese wurde in zwei Stufen ausgehend von Carbazol **3** erst bromiert,¹⁹³ dann hexyliert.¹⁹⁴



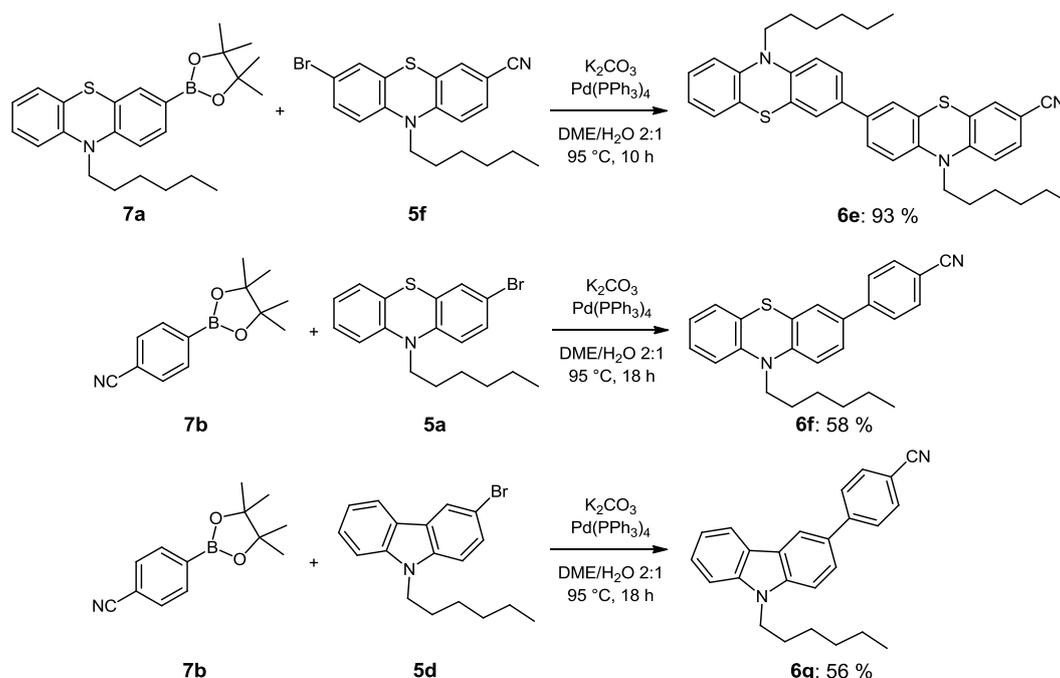
Schema 3.34: *Beller*-Cyanierung der Arylbromide **5a-d**.

Drei weitere Nitrile, die über ein aromatisch verlängertes Phenothiazin- oder Carbazol-Gerüst verfügen, konnten mittels einer *Suzuki*-Kupplung hergestellt werden. Die dazu benötigten Edukte in Form der Pinakolboronsäureester **7a** und **7b** wurden nach bekannter Vorschrift¹⁹⁵ synthetisiert. Um dies zu erreichen wurden die Arylbromide **5a** und **5e** erst mit Hilfe von *n*-Butyllithium einem Brom-Lithium-Austausch unterzogen und die so gebildete reaktive Spezies wurde mit Trimethylborat abgefangen, um nach anschließender Umesterung die stabilen Pinakolboronsäureester **7a** und **7b** in Ausbeuten von 34 und 40 % zu erhalten (Schema 3.35).



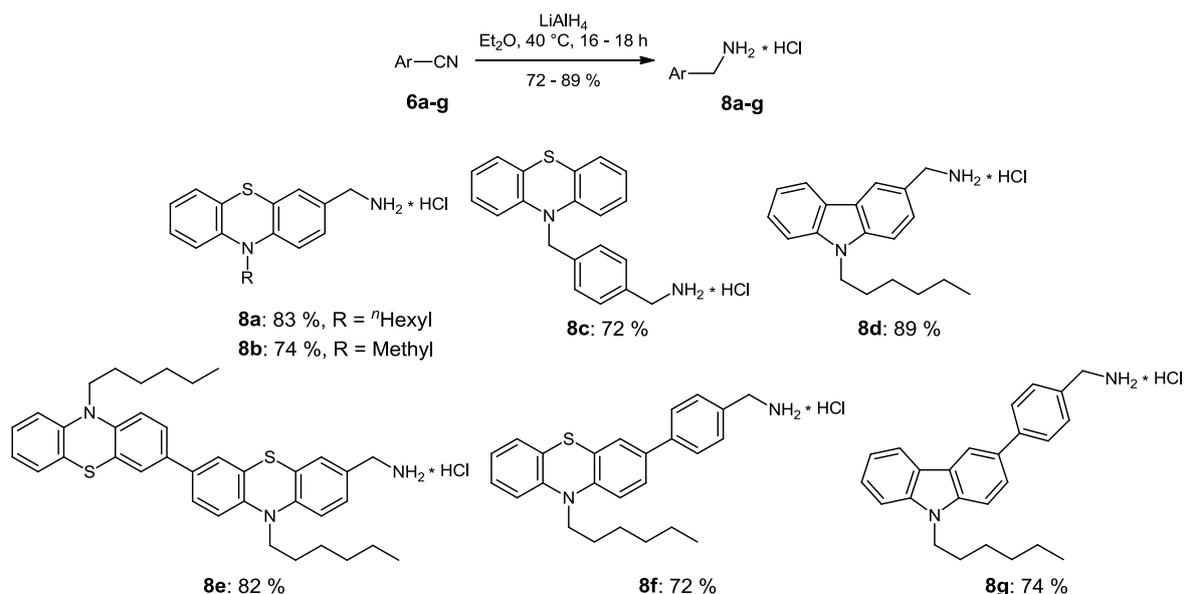
Schema 3.35: Synthese der Pinakolboronsäureester **7a** und **7b**.

Diese wurden in Kombination mit den entsprechenden Brom-substituierten Phenothiazin- und Carbazol-Derivaten **5f**, **5a** und **5d** in der *Suzuki*-Kreuzkupplung eingesetzt, um ein Nitril mit zwei Phenothiazin-Einheiten **6e**, ein Phenothiazin- **6f** und ein Carbazol-Derivat **6g** mit Benzonitril-Einheit in 3-Position in Ausbeuten von 56 bis 93 % zu erhalten (Schema 3.36).



Schema 3.36: *Suzuki*-Kupplung zur Synthese weiterer Nitrile **6e-g**.

Die Phenothiazinyl- und Carbazolyl-Nitrile **6a-g** konnten mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether zu ihren entsprechenden Aminen reduziert werden¹⁹⁶ und wurden durch die anschließende saure Aufarbeitung in Form ihrer Hydrochloride isoliert (Schema 3.37). Die Synthese der Methylamin-Hydrochloride **8a-g** gelang in sehr guten Ausbeuten von 72 - 89 %.

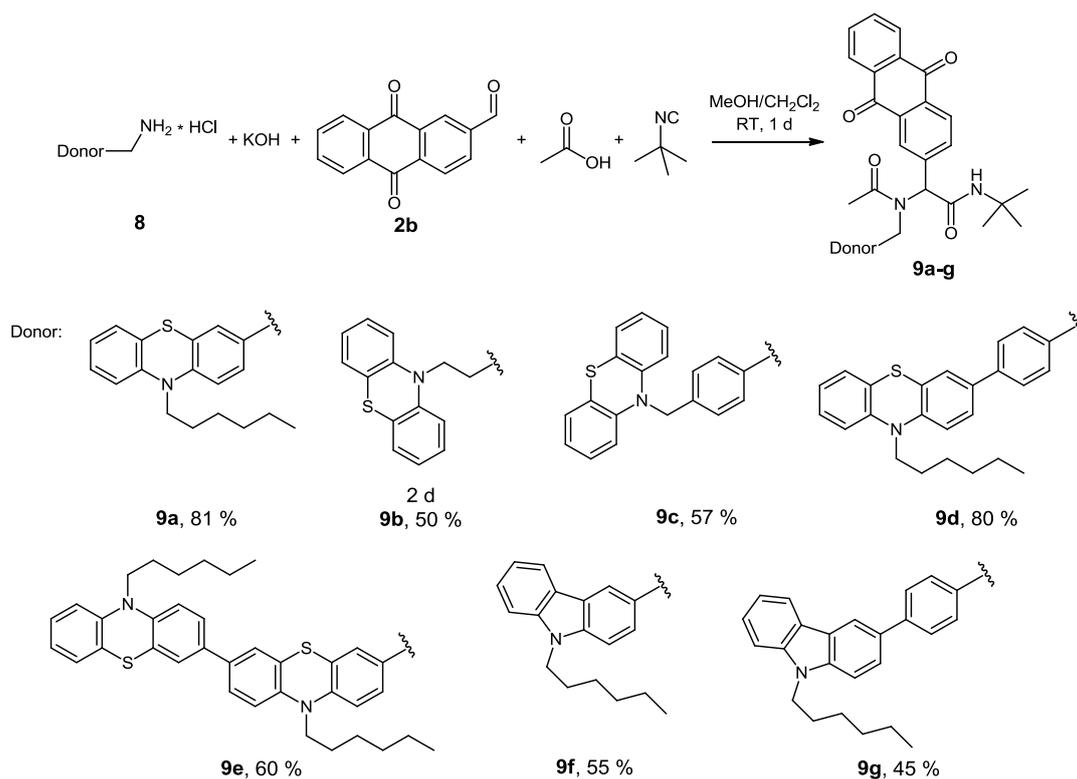


Schema 3.37: Reduktion der Nitrile **6a-g** mit Lithiumaluminiumhydrid.

Der Strukturbeweis der Nitrile **6a-g** und Hydrochloride **8a-g** erfolgte mittels $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie sowie EI-massenspektrometrisch. Im Falle nicht literaturbekannter Verbindungen wurden außerdem IR- und UV/Vis-Spektren aufgenommen sowie Elementaranalysen vorgenommen.

3.2.2.2 Synthese der Donor-Akzeptor-Diaden

Durch die *Ugi*-Vierkomponentenreaktion konnten Donor-Akzeptor-Diaden synthetisiert werden, die jeweils Anthrachinon als Akzeptorkomponente enthalten und sich in der Donorkomponente unterscheiden. Die *Ugi*-Donor-Akzeptor-Verbindungen **9a-g** wurden innerhalb eines Tages in einer Mischung aus Methanol und Dichlormethan als Lösemittel und unter Zusatz von Kaliumhydroxid zur Freisetzung des Amins aus dem Hydrochlorid in Ausbeuten von 45 - 81 % erhalten (Schema 3.38). Die Eduktkonzentration lag, abhängig von der Löslichkeit der Edukte, bei 0.1 bis 0.25 mol/l. Als Donorkomponente kamen drei monomere Phenothiazin-Derivate **9a-c**, die sich jeweils in der Verknüpfung an das und im Abstand zum *Ugi*-Gerüst unterscheiden, zwei in 3-Position aromatisch verlängerte Phenothiazin-Derivate (**9d** und **9e**) sowie zwei Carbazol-basierte Verbindungen (**9f** und **9g**) zum Einsatz. Auf diese Weise sollte der Einfluss der Variation der Donorkomponente auf die Eigenschaften der Donor-Akzeptor-Diaden untersucht werden.



Schema 3.38: Ugi-Reaktion mit Anthrachinon und verschiedenen Elektronendonoren (abweichende Reaktionszeit, Ausbeute).

Des Weiteren wurden Referenzverbindungen **10a-d** synthetisiert, die zum einen nur eine Akzeptorfunktion (**10a**), zum anderen nur eine Donorfunktion (**10b-d**) am elektronisch indifferenten Gerüst tragen (Abb. 3.40). Verbindung **10a**, bei der der Anthrachinon-carbaldehyd **2b** zusammen mit Isopropylamin zum Einsatz kam, konnte in einer Ausbeute von 66 % erhalten werden, während sie bei **10b** und **10c**, die ausgehend von den Phenothiazin-basierten Methylamin-Hydrochloriden **8a** und **8f** zusammen mit Acetaldehyd hergestellt wurden, beiden Fällen nur bei 38 % lag. Dies ist wahrscheinlich auf den geringen Siedepunkt des Acetaldehyds von 20 °C zurückzuführen, wurde aber in Kauf genommen, da durch den Einsatz des kleinsten Aldehyds nur eine Methylgruppe an der entsprechenden Position des Ugi-Gerüsts zu finden ist. Somit ist kein Einfluss dieser Komponente auf die elektronischen Eigenschaften der Verbindungen zu erwarten.

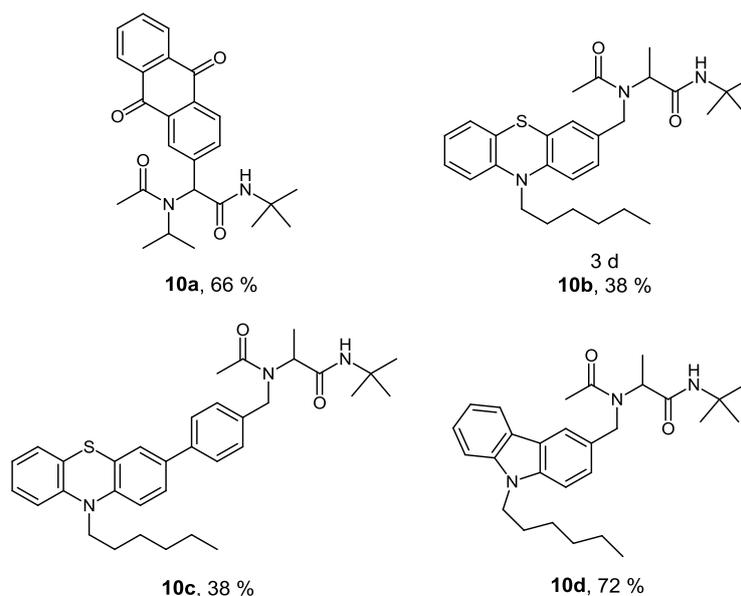
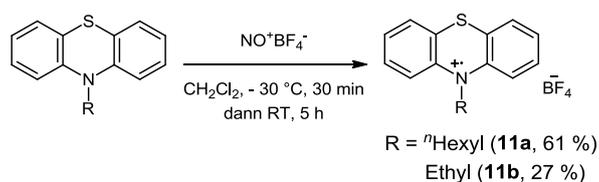


Abb. 3.40: Synthetisierte Referenzverbindungen **10a-d** (abweichende Reaktionszeit, Ausbeute).

Um die im weiteren Verlauf aufgenommenen transienten Absorptionsspektren mit einer passenden Referenz zu vergleichen, wurden zwei Phenothiazinyl-Radikalkation-Salze **11a** und **11b** (Schema 3.39) hergestellt, die den ersten Oxidationszustand der Phenothiazin-Einheit beschreiben und in der Donor-Akzeptor-Diade als Modell des Radikalkations im diradikalischen ladungsgetreunten Zustand dienen können. Dazu wurde das Alkylphenothiazin in absolutem Dichlormethan gelöst und langsam bei -30 °C mit Nitrosyltetrafluoroborat versetzt.¹⁹⁷ Die tief schwarzen Radikalkation-Salze konnten in Ausbeuten von 61 und 27 % erhalten werden.



Schema 3.39: Synthese der Radikalkation-Salze.

Die Struktur und Reinheit der Radikalkationen wurden durch Elementaranalyse, ESI-MS und UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen. In den Absorptionsspektren der beiden Verbindungen sind, zusätzlich zu den bei Phenothiazin-Derivaten typischen Absorptionen im kurzwelligen Bereich, nämlich Absorptionsmaxima bei $\lambda = 270$ und 320 nm , spezifische Absorptionen im langwelligen Bereich zu erkennen. Das intensivste Absorptionsmaximum liegt bei **11a** und **11b** bei $\lambda = 516\text{ nm}$ und besitzt einen Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 11000\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Außerdem sind weniger intensive Absorptionsbanden bei 770 und 860 nm zu finden. Verglichen mit der Literatur,¹⁹⁸ zeigen die Verbindungen die für Phenothiazinyl-Radikalkationen typischen Absorptionsbanden.

3.2.2.3 Strukturaufklärung der Donor-Akzeptor-Diaden und Referenzen

Der Strukturbeweis der *Ugi*-Donor-Akzeptor-Verbindungen und der entsprechenden Referenzen erfolgte mittels $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -, IR-Spektroskopie, MALDI-Massenspektrometrie sowie Elementaranalysen. Der Lokantensatz zur Zuordnung der Signale in der NMR-Spektroskopie ist in Abb. 3.41 dargestellt. Die Donor-Akzeptor-Verbindungen **9a-g** enthalten jeweils 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-Derivate oder 9-Hexyl-9*H*-carbazol als Ar^1 und Anthrachinon als Ar^2 und zeigen die typischen Signale des α -Aminoacylamid-Gerüsts, ebenso wie die Referenzen **10a-d**, die nur mit Donor oder Akzeptor substituiert sind (Tabelle 3.3).

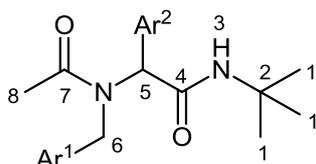


Abb. 3.41: Lokantensatz der Verbindungen **9a-g** und **10a-d**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ergeben die Methylgruppen **1** und **8** Singulets bei chemischen Verschiebungen von δ 1.25 bis 1.34, wobei die Signale weiter tieffeldverschoben sind, wenn beide aromatischen Reste vorhanden sind, wie es bei den Verbindungen **9a-g** der Fall ist. Die diastereotopen Protonen **6** rufen in den Verbindungen **9a-g** zwei Dubletts mit typischen Kopplungskonstanten von $J = 16.6$ Hz bis $J = 18.0$ Hz hervor. In Verbindung **10a** kam Isopropylamin als Aminkomponente zum Einsatz, sodass bei **6** statt diastereotoper Protonen und einem aromatischen Rest diastereotope Methylgruppen und ein Proton zu finden sind. Die Signale der Protonen der diastereotopen Methylgruppen erscheinen dabei als zwei Dubletts bei δ 1.30 und 1.40 mit Kopplungskonstanten von $J = 6.6$ Hz. Das Proton **6** ergibt ein Septett bei einer chemischen Verschiebung von δ 4.23. Im Falle der Verbindungen **10b-d** ist statt eines aromatischen Rests Ar^2 eine Methylgruppe vorhanden. Die Protonen der Methylgruppe an Stelle von Ar^2 ergeben ein Dublett bei δ 1.20 (**10b**) und 1.23 (**10c**). Das Signal der Protonen **6** erscheint in beiden Fällen als Quartett bei δ 4.45 (**10b**) und 4.60 (**10c**) mit typischen Kopplungskonstanten von $J = 17.6$ Hz und $J = 18.0$ Hz. Das Signal des Protons **5** ist weniger stark verschoben als bei Verbindungen mit aromatischen Resten Ar^2 und erscheint durch Kopplung mit der Methylgruppe als Quartett bei einer chemischen Verschiebung von δ 4.89 (**10b**) und 4.97 (**10c**). Das Amidproton **3** erscheint in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Donor-Akzeptor-Verbindungen **9a-g** und in denen der Referenzverbindungen **10a-d** als breiteres Singulett bei chemischen Verschiebungen von δ 5.89 bis 7.21 im für Amidprotonen üblichen Bereich.

Tabelle 3.3: Chemische Verschiebungen der Gerüstprotonen der Verbindungen **9a-g** und **10a-d** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , RT, 500 MHz).

Verbindung	$\text{H}^1 \delta$ [ppm]	$\text{H}^8 \delta$ [ppm]	$\text{H}^6 \delta$ [ppm]	$\text{H}^3 \delta$ [ppm]	$\text{H}^5 \delta$ [ppm]
9a	1.33 (s)	2.19 (s)	4.52 (d), 4.69 (d) $J = 16.6 \text{ Hz}$	5.91 (s, br)	6.03 (s)
9b^a	1.33 (s)	1.97 (s)	3.68 - 3.86 (m)	6.08 (s, br)	5.75 (s)
9c	1.30 (s)	2.14 (s)	4.61 (d), 4.79 (d) $J = 17.7 \text{ Hz}$	6.10 (s, br)	6.02 (s)
9d	1.35 (s)	2.24 (s)	4.62 (d), 4.84 (d) $J = 17.4 \text{ Hz}$	5.97 (s, br)	6.10 (s)
9e	1.34 (s)	2.22 (s)	4.51 (d), 4.69 (d) $J = 17.2 \text{ Hz}$	5.89 (s, br)	6.05 (s)
9f	1.34 (s)	2.34 (s)	4.77 (d), 4.99 (d) $J = 16.8 \text{ Hz}$	5.97 (s, br)	6.01 (s)
9g^b	1.37 (s)	2.27 (s)	4.67 (d), 4.88 (d) $J = 17.6 \text{ Hz}$	5.99 (s, br)	6.10 (s)
10a	1.34 (s)	2.22 (s)	-	7.21 (s, br)	4.86 (s)
10b^a	1.25 (s)	2.04 (s)	4.45 (q) $J = 17.6 \text{ Hz}$	6.14 (s, br)	4.89 (q)
10c^a	1.27 (s)	2.07 (s)	4.60 (q) $J = 18.0 \text{ Hz}$	6.20 (s, br)	4.97 (q)
10d	1.28 (s)	2.16 (s)	4.76 (s)	6.25 (s, br)	5.06 (q)

^a CD_2Cl_2 , RT, 500 MHz. ^b CDCl_3 , RT, 300 MHz.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **9a**, **9d-g** und **10b-d**, bei denen die Donorfunktion über die 3-Position ans *Ugi*-Gerüst gebunden ist, sind im aliphatischen Bereich die typischen Signale der Hexylkette am jeweiligen Stickstoffatom des Phenothiazins oder Carbazols bei chemischen Verschiebungen von δ 0.8 bis 4.0 zu finden. Die Methylgruppe der Hexylkette erscheint als Triplett am Anfang des aliphatischen Bereichs. Am weitesten verschoben ist die Methylengruppe in direkter Nachbarschaft zum Stickstoffatom ebenfalls als Triplett zu erkennen. Die vier mittleren Methylengruppen ergeben drei oder vier Multipletts zwischen δ 1.0 und 2.0, die zum Teil vom Signal der Protonen der *tert*-Butylgruppe überlagert werden. Im aromatischen Bereich des Spektrums sind bei den Verbindungen die typischen Signale der sieben Protonen in 3-Position unsymmetrisch substituierter Phenothiazin- und Carbazol-Derivate bei chemischen Verschiebungen von δ 6.5 bis 7.5 zu sehen. Die Verbindungen **9d**, **9f** und **10c** weisen zusätzlich zwei Dubletts der vier Protonen des *para*-substituierten Phenyrrings bei chemischen Verschiebungen von δ 6.9 bis 7.3 und δ 7.8 bis 8.1 mit typischen

Kopplungskonstanten von $J = 7.6$ Hz bis $J = 8.1$ Hz auf. Im Spektrum der Verbindung **9e**, die eine Phenothiazin-Diade als Donorkomponente enthält, sind im aromatischen Bereich zusätzlich zu den sieben Protonen der ersten Phenothiazin-Einheit sechs weitere aromatische Protonen des zweiten Phenothiazin-Gerüsts zu finden, die zusammen mit den anderen aromatischen Protonen überlagerte Multipletts bilden. Im Falle der Verbindungen **9b** und **9c**, in denen die Donorkomponente über das Phenothiazin-Stickstoffatom ans *Ugi*-Gerüst gebunden ist, sind zwei bzw. eine zusätzliche Methylengruppe vorhanden, die im aliphatischen Bereich des Spektrums als Multipletts (**9b**) und Singulett (**9c**) erscheinen. In beiden Fällen ist durch die Verknüpfung über das Stickstoffatom der Phenothiazin-Grundkörper symmetrisch und somit sind die acht Protonen des aromatischen Gerüsts in Spektren erster Ordnung als zwei Dubletts und zwei Triplets bei chemischen Verschiebungen von δ 6.4 bis 7.2 zu erkennen. Der verbrückende Phenylring der Verbindung **9c** ergibt zwei Dubletts bei δ 6.94 und 7.08 mit für *para*-substituierte Aromaten typischen Kopplungskonstanten von $J = 7.8$ Hz.

Die Verbindungen **9a-g** und **10a** tragen Anthrachinon als Ar^2 , sodass im aromatischen Bereich des Spektrums die sieben aromatischen Protonen des Anthrachinon-Rests als zum Teil überlagerte Multipletts zwischen δ 7.6 und 8.4 auftreten.

In den ^{13}C -NMR-Spektren der Diaden **9a-g** und der Referenzverbindungen **10a-d** sind ebenfalls die typischen Signale der Kohlenstoffkerne des *Ugi*-Gerüsts zu finden (Tabelle 3.4). Dabei fällt auf, dass die chemische Verschiebung der Kohlenstoffkerne der Methylgruppen **8** und **1** immer gleich sind. In der chemischen Verschiebung des quartären Kohlenstoffkerns der *tert*-Butylgruppe **2** sind nur leichte Unterschiede zu festzustellen. Sind Ar^1 und Ar^2 vorhanden, die auch Teil der Donor-Akzeptor-Verbindungen **9a-g** sind, erscheinen die Signale der Kohlenstoffkerne **5** und **6**, die den aromatischen Einheiten am nächsten sind, bei höherer chemischer Verschiebung als im Falle nur einer aromatischen Einheit in den Verbindungen **10a-d**.

Tabelle 3.4: Chemische Verschiebungen der Kohlenstoffkerne des *Ugi*-Gerüsts der Donor-Akzeptor-Verbindungen **9a-g** und **10a-d** in den ^{13}C -NMR-Spektren (CDCl_3 , RT, 125.8 MHz).

Verbindung	C^8	C^1	C^6	C^2	C^5	C^4, C^7
	δ [ppm]	δ [ppm]	δ [ppm]	δ [ppm]	δ [ppm]	δ [ppm]
9a	22.8	28.8	50.6	52.2	62.4	172.6, 175.2
9b^a	21.7	28.9	46.3	52.1	63.4	168.6, 172.3
9c	22.8	28.8	51.1 o. 52.3	52.1	62.7	168.0, 172.8
9d	22.8	28.8	51.0	52.2	62.4	168.2, 172.7
9e	22.8	28.8	50.5	52.2	62.2	168.1, 172.5
9f	22.9	28.8	52.1	52.1	62.8	168.3, 172.6
9g^b	22.8	28.8	51.2	52.2	62.7	168.2, 172.8
10a	23.2	28.7	51.49 (CH)	51.51	63.9	169.6, 171.4
10b^a	22.8	28.9	48.5	51.3	54.1	170.8, 172.8
10c^a	22.7	28.9	48.9	51.3	54.0	170.9, 173.0
10d	22.7	28.8	49.3	51.2	53.9	170.9, 173.2

^a CD_2Cl_2 , RT, 125.8 MHz. ^b CDCl_3 , RT, 75.5 MHz.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **10a** (Abb. 3.42) weist im aliphatischen Bereich zwei Dubletts bei chemischen Verschiebungen von δ 1.30 und δ 1.40 auf, die von den diastereotopen Methylgruppen **9** hervorgerufen werden. Die neun Protonen der *tert*-Butylgruppe verursachen ein Singulett bei δ 1.34, die Methylgruppe **8** ergibt ein Singulett bei δ 2.22. Das Proton **6** erscheint durch die Kopplung mit den diastereotopen Methylgruppen als Septett bei einer chemischen Verschiebung von δ 4.23. Das Singulett bei δ 4.86 ist dem Proton am Stereozentrum **5** zuzuordnen, während das breitere Singulett bei δ 7.21 zum Amidproton **3** gehört. Im aromatischen Bereich des Spektrums sind die sieben Protonen des Anthrachinon-Gerüsts bei chemischen Verschiebungen von δ 7.6 bis 8.4 zu finden.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **10a** (Abb. 3.43) weist im Hochfeld bei chemischen Verschiebungen von δ 21.1, δ 21.6 und δ 23.2 die Signale der Methylgruppen **8**, **9** und **9'** auf. Bei δ 28.7 erscheint das typische Signal der Kohlenstoffkerne der Methylgruppen der *tert*-Butylgruppe **1**. Die Signale der Kohlenstoffkerne **2** und **6** liegen hier sehr nahe beieinander. Durch Vergleich mit dem DEPT-135-Spektrum lässt sich das etwas weiter tieffeldverschobene Signal bei δ 51.51 jedoch dem quartären Kohlenstoffkern **2** zuordnen. Die Resonanz des Kohlenstoffkerns des Stereozentrums **5** tritt bei δ 63.9 auf. Im aromatischen Bereich sind die zwölf Kohlenstoffkerne des aromatischen Anthrachinon-Gerüsts bei chemischen Verschiebungen von δ 125.3 bis 144.3 zu finden. Die amidischen Carbonyl-Kohlenstoffkerne **4** und **7** verursachen Signale bei δ 169.6 und δ 171.4, die

Carbonyl-Kohlenstoffkerne **10** und **11** des Anthrachinons erscheinen durch größere Entschirmung bei δ 182.9 und δ 183.1.

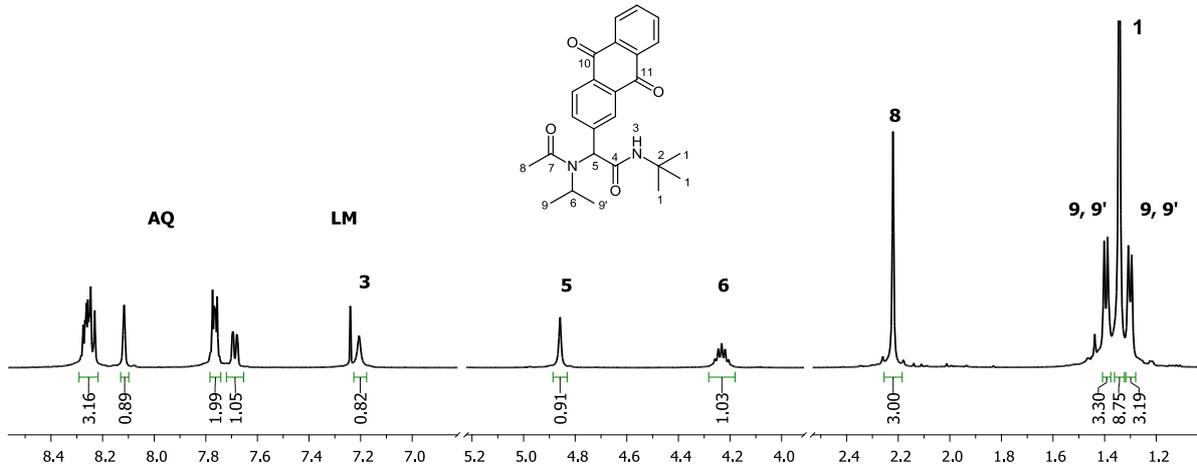


Abb. 3.42: Ausschnitte des ^1H -NMR-Spektrums von *Ugi*-Verbindung **10a** (CDCl_3 , RT, 500 MHz).

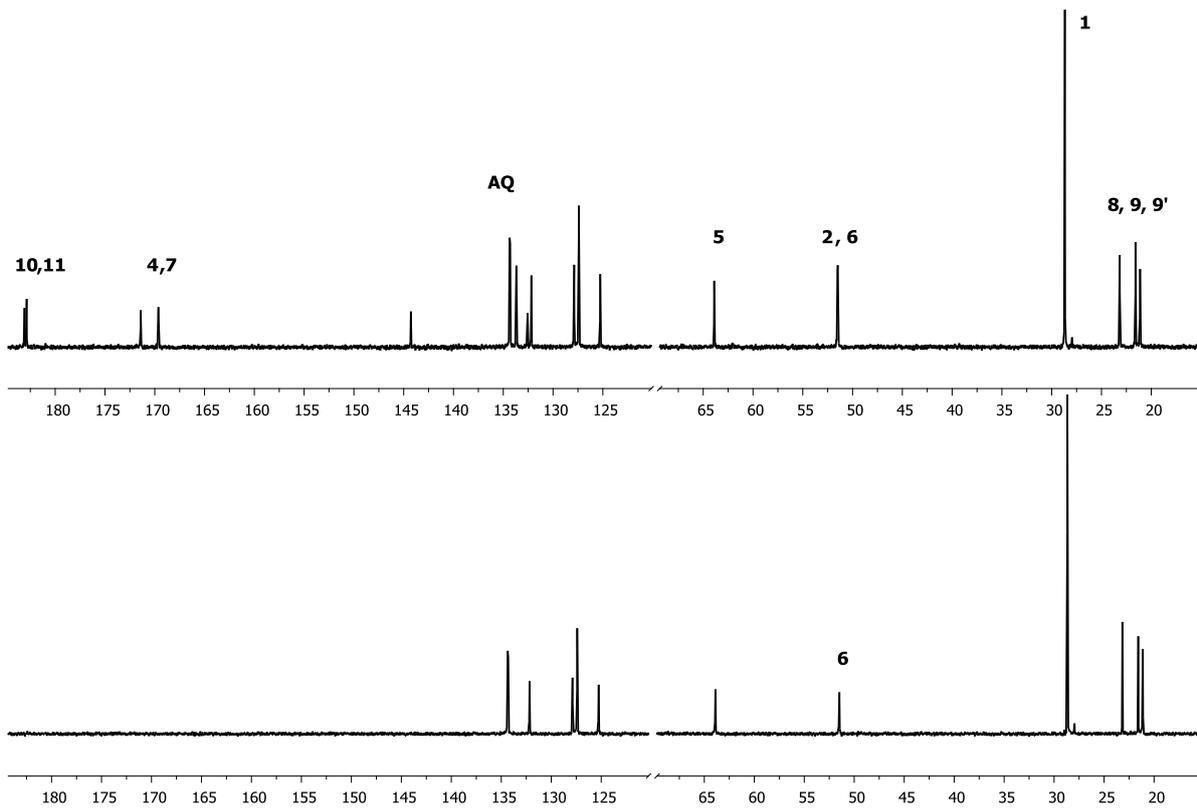


Abb. 3.43: Ausschnitte des ^{13}C -NMR-Spektrums (oben) und des DEPT-135-Spektrums (unten) der *Ugi*-Verbindung **10a** (CDCl_3 , RT, 125.8 MHz).

3.2.2.4 Photophysikalische Eigenschaften der Donor-Akzeptor-Diaden

Cyclovoltammetrie

Die synthetisierten *Ugi*-Donor-Akzeptor-Verbindungen und ihre Referenzen wurden durch Cyclovoltammetrie auf ihre elektrochemischen Eigenschaften hin untersucht. Die erhobenen Daten sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst. Zum Vergleich wurden außerdem Anthrachinon (AQ) und 9-Hexyl-9*H*-carbazol (Cz(Hex)) vermessen, das Redoxpotential von 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin (PT(Hex)) wurde der Literatur entnommen.¹⁹⁹

Tabelle 3.5: Cyclovoltammetrische Daten der Verbindungen **9a-g** und **10a-d** (CH₂Cl₂, RT, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Referenzelektrode Ag/AgCl, Vorschubgeschwindigkeiten 100, 250, 500 und 1000 mV/s, Leitsalz N(ⁿBu)₄PF₆, c = 0.1 mol/l).

Verbindung	$E_{1/2}^{0/+1}$ [mV]	$E_{1/2}^{+1/+2}$ [mV]	$E_{1/2}^{-1/0}$ [mV]	$E_{1/2}^{-2/-1}$ [mV]
9a	711	-	-874	-1434
9b	775	-	-850	-1496
9c	778	-	-873	-1374
9d	706	1452	-902	-1394
9e	631	801	-881	-1381
9f	894	1222	-935	-1423
9g	1168	-	-915	-
10a	-	-	-922	-1428
10b	726	-	-	-
10c	706	1426	-	-
10d	1316	-	-	-
PT(Hex) ¹⁹⁹	728	-	-	-
AQ	-	-	-963	-1531
Cz(Hex)	883	1230	-	-

Wirft man zuerst einen Blick auf die Werte der Referenzverbindungen **10a-d** und der Einzelkomponenten PT(Hex), AQ und Cz(Hex), fällt auf, dass der Einbau ins *Ugi*-Gerüst die Lage der Redoxpotentiale nur leicht verändert. Die Reduktionspotentiale von **10a** liegen etwas niedriger als die von AQ, da die Anthrachinoneinheit durch den Einbau ins Gerüst elektronenreicher ist, die relative Lage der beiden Halbstufenpotentiale zueinander ist hingegen in **10a** und AQ gleich. Verbindung **10b**, die eine PT(Hex)-Einheit besitzt, weist das gleiche Halbstufenpotential im oxidativen Bereich auf wie 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin. Verbindung **10c**, die eine in 3-Position aromatisch verlängerte Phenothiazineinheit enthält und dadurch elektronenreicher ist als **10b**, weist eine leicht kathodisch verschobene erste reversible Oxidation bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = 706$ mV auf. Auch die zweite reversible Oxidation erscheint hier innerhalb des messbaren Bereichs des Lösemittels

Dichlormethan bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = 1426$ mV. Im Cyclovoltammogramm des 9-Hexyl-9*H*-carbazols ist eine quasi-reversible Oxidation bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = 1230$ mV zu finden. Des Weiteren entsteht im zweiten Zyklus ein zweiter quasi-reversibler Oxidationspeak bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = 883$ mV (Abb. 3.44). Dieser tritt allerdings nicht auf, wenn der Messbereich auf 0 bis 1.1 V beschränkt wird. In der Carbazol-haltigen Referenzverbindungen **10d** ist eine etwas weiter anodisch verschobene quasi-reversible Oxidation bei $E_{1/2} = 1316$ mV zu finden. Der Peak im Bereich um 900 mV ist hier nicht klar zu erkennen.

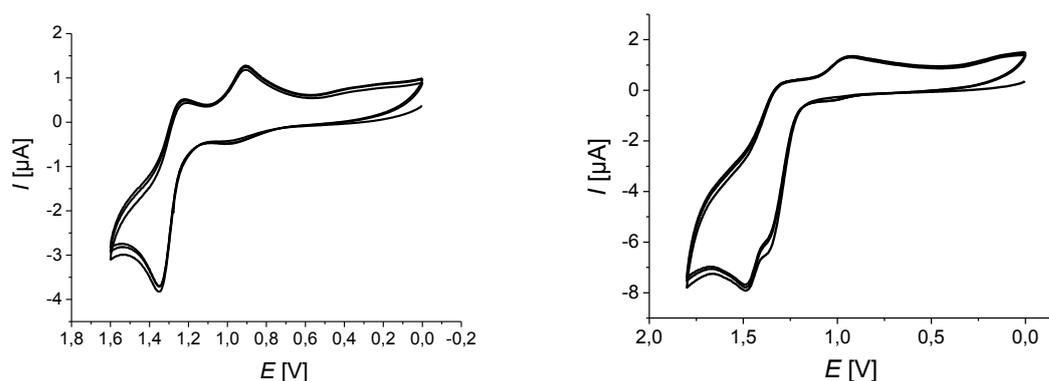


Abb. 3.44: Cyclovoltammogramme von Cz(Hex) (links) und **10d** (rechts), CH₂Cl₂, RT, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Referenzelektrode Ag/AgCl, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, Leitsalz 0.1 mol/l N(ⁿBu)₄PF₆.

In den Cyclovoltammogrammen der Donor-Akzeptor-Verbindungen **9a-g** können die Redoxpotentiale der Donor- und Akzeptor-Einheiten nachgewiesen werden. Die Cyclovoltammogramme der Verbindungen **9a-c**, die monomere Phenothiazin-Einheiten tragen, zeigen die typische reversible Erstoxidation des Phenothiazins bei Halbstufenpotentialen von $E_{1/2} = 711$ mV bis 778 mV. Die zweite Oxidation des Phenothiazins liegt hier außerhalb des Messbereichs des Lösemittels Dichlormethan und konnte nicht aufgezeichnet werden. Verbindung **9d**, die in 3-Position des Phenothiazins einen zusätzlichen Phenylring enthält, besitzt ein reversibles erstes Oxidationspotential von $E_{1/2} = 706$ mV, das ebenso wie das Halbstufenpotential von **10c** leicht kathodisch verschoben ist. Durch den zusätzlichen elektronenreichen Phenylring ist hier außerdem die zweite reversible Oxidation des Phenothiazins bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = 1452$ mV zu erkennen. Das Cyclovoltammogramm der Verbindung **9e**, die zwei Phenothiazin-Einheiten enthält, zeigt bei Halbstufenpotentialen von $E_{1/2} = 631$ mV und $E_{1/2} = 801$ mV die jeweiligen Erstoxidationen der beiden PT-Einheiten. Die Carbazol-basierten Verbindungen **9f** und **9g** besitzen quasi-reversible Oxidationen bei Halbstufenpotentialen von $E_{1/2} = 1222$ mV und $E_{1/2} = 1168$ mV. Im Cyclovoltammogramm von **9f** ist außerdem eine Oxidation bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = 894$ mV klar zu erkennen. Die beiden reversiblen Reduktionen des Anthrachinons

liegen im erwarteten Bereich von $E_{1/2} = -850$ bis -902 mV für die erste Reduktion und $E_{1/2} = -1374$ bis -1496 mV für die zweite Reduktion. Die Cyclovoltammogramme der Donor-Akzeptor-Verbindungen stellen sich also größtenteils als Addition der einzelnen Bestandteile dar, was darauf hindeutet, dass im Grundzustand keine Wechselwirkung zwischen den funktionalen Einheiten bzw. Donor und Akzeptor stattfindet. Im Falle der Cyclovoltammogramme der einfachsten Donor-Akzeptor-Verbindung **9a** und der Referenzen **10a** und **10b**, ist genau dieser Effekt zu beobachten (Abb. 3.45).

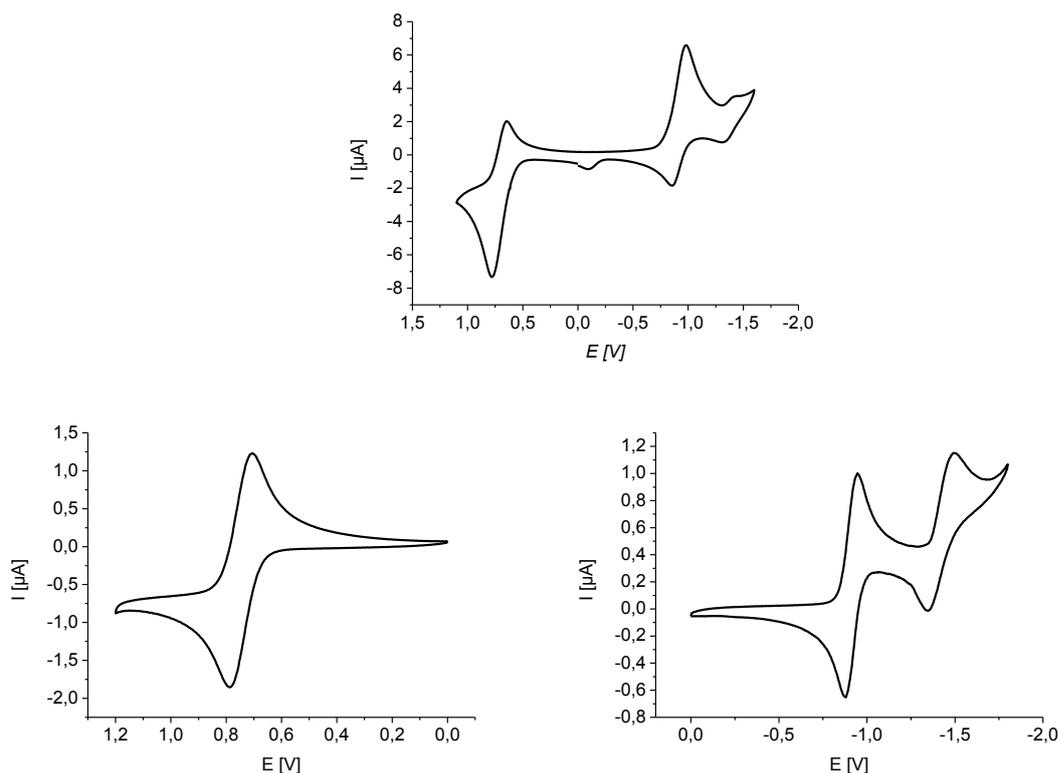


Abb. 3.45: Cyclovoltammogramme von **9a** (oben), **10b** (unten links) und **10a** (unten rechts), CH_2Cl_2 , RT, Pt-Arbeits- und Gegenelektrode, Referenzelektrode Ag/AgCl, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, Leitsalz 0.1 mol/l $\text{N}(\text{tBu})_4\text{PF}_6$.

Absorptions- und Emissionseigenschaften

Die *Ugi*-Donor-Akzeptor-Diaden **2a-g** wurden mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie auf ihre elektronischen Eigenschaften untersucht und die Absorptions- und Emissionsmaxima der Verbindungen sind Tabelle 3.6 und Abb. 3.46 zu entnehmen. Die Phenothiazin-basierten Donor-Akzeptor-Diaden **9a-e** weisen ähnliche optische Eigenschaften auf und besitzen ein Absorptionsmaximum höherer Intensität bei einer Wellenlänge von $\lambda = 257$ bis 259 nm und ein weniger intensives längerwelliges Maximum bei 319 bis 326 nm, ebenso wie es bei dem isolierten 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin und Anthrachinon der Fall ist. Im Absorptionsspektrum der Carbazol-basierten Diade **9f** sind die Absorptionsmaxima der Carbazol-Einheit (siehe **10d** und 9-Hexyl-9*H*-carbazol) zu finden, die

mit den Absorptionen der Anthrachinon-Einheit überlagert sind. Im Spektrum der Verbindung **9g**, bei der das Carbazol mit einem Phenylring substituiert ist, ist eine abweichende Absorption mit einem hohen Extinktionskoeffizienten bei einer Wellenlänge von $\lambda = 285$ nm zu erkennen, die sich aus der Wechselwirkung der Carbazol-Einheit mit dem verbrückenden Aromaten ergeben muss.

Tabelle 3.6: Absorptions- und Emissionsmaxima der Verbindungen **9a-g** und **10a-d** (CH_2Cl_2 , RT, das jeweils fettgedruckte Absorptionsmaximum wurde als Anregungswellenlänge in der Fluoreszenzspektroskopie genutzt).

Verbindung	Absorption	Emission	Stokes-Shift
	$\lambda_{max., abs.}$ [nm] ($\epsilon \cdot 10^3 \cdot [\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$)	$\lambda_{max., em.}$ [nm]	$\Delta \tilde{\nu}$ [cm^{-1}]
9a	258 (69), 323 (11)	-	-
9b	257 (44), 319 (5)	-	-
9c	258 (87), 325 (10)	-	-
9d	258 (92), 326 (19)	-	-
9e	259 (145), 326 (40)	-	-
9f	250 (58), 265 (69), 298 (21), 335 (11)	-	-
9g	255 (85), 285 (62)	-	-
10a	259 (49), 329 (6)	-	-
10b	259 (39), 311 (6)	450	9900
10c	269 (61), 320 (18)	463	9700
10d	240 (47), 267 (29), 298 (17), 336 (4), 352 (4)	362, 377	800
PT(Hex)²⁰⁰	258 (31), 312 (5)	444	9600
AQ	254 (56), 274 (18), 325 (6)	-	-
Cz(Hex)	265 (24), 295 (16), 333 (4), 347 (4)	355, 370	600

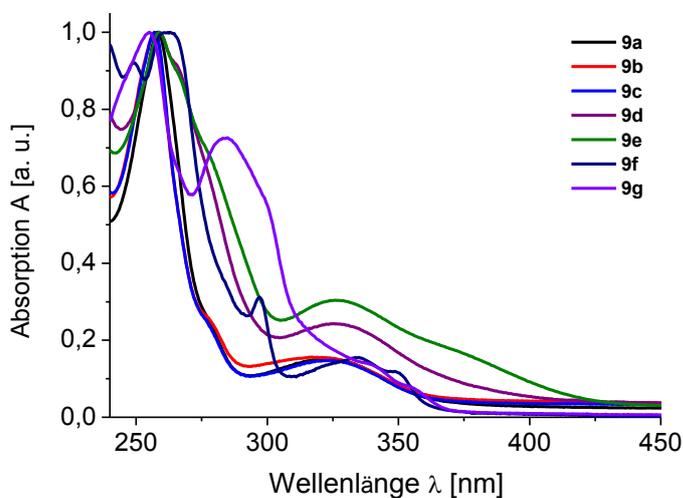


Abb. 3.46: Normierte Absorptionsspektren der Ugi-Donor-Akzeptor-Verbindungen **9a-g** (CH_2Cl_2 , RT).

Wirft man einen Blick auf die Extinktionskoeffizienten der Absorptionsmaxima der Donor-Akzeptor-Verbindungen **9a-g** und ihrer entsprechenden Referenzverbindungen **10a-d**, stellt man fest, dass die Extinktionskoeffizienten der Donor-Akzeptor-Verbindungen erwartungsgemäß viel höhere Werte aufweisen als die nur mit Donor oder Akzeptor substituierten Verbindungen. Trägt man den molaren Extinktionskoeffizienten ϵ gegen die Wellenlänge auf und vergleicht die Spektren der Donor-Akzeptor-Verbindungen mit der Summe der *Ugi*-Akzeptor-Verbindung **10a** und der jeweiligen Donor-Verbindung, ist eine deutliche Übereinstimmung zu erkennen. Dies ist sowohl im Falle der Phenothiazin-Anthrachinon-Diade **9d** als auch der Carbazol-Anthrachinon-Diade **9f** gegeben (Abb. 3.47). Da die Absorptionsspektren der Donor-Akzeptor-Diaden die Summe der beiden Einzelkomponenten darstellen, kann darauf geschlossen werden, dass Donor und Akzeptor im Grundzustand entkoppelt vorliegen und nicht miteinander wechselwirken.

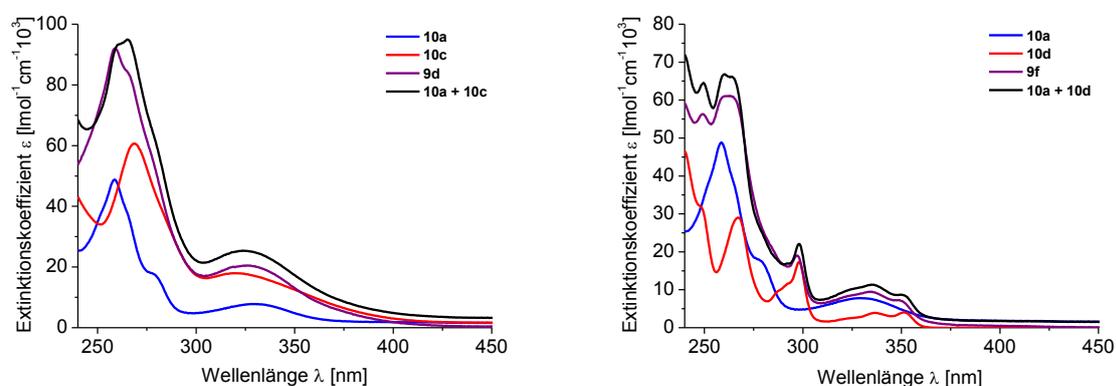


Abb. 3.47: Absorptionsspektren der Donor-Akzeptor-Verbindungen **9d** (links) und **9f** (rechts) sowie der entsprechenden *Ugi*-Referenzverbindungen und Darstellung der Summe der Extinktionskoeffizienten der Referenzen (CH_2Cl_2 , RT).

Einen ersten Einblick in mögliche Vorgänge im angeregten Zustand bietet die statische Fluoreszenzspektroskopie. In den Emissionsspektren der *Ugi*-Donor-Verbindungen **10b-d** (Abb. 3.48) sind die Emissionsmaxima des Phenothiazin- bzw. Carbazol-Grundkörpers zu finden. Die Verbindungen **10b** und **10c** weisen Emissionsmaxima bei Wellenlängen von $\lambda = 450 \text{ nm}$ und 463 nm auf und damit verbunden große *Stokes*-Verschiebungen von $\Delta\tilde{\nu} = 9900 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\tilde{\nu} = 9700 \text{ cm}^{-1}$, wie sie für Phenothiazin-Derivate üblich sind.²³ Im Emissionsspektrum der Carbazol-Verbindung **10d** liegen zwei Emissionsmaxima bei $\lambda = 362 \text{ nm}$ und 377 nm nah beieinander, während die *Stokes*-Verschiebung hier nur einen Wert von $\Delta\tilde{\nu} = 800 \text{ cm}^{-1}$ aufweist. Bei Verbindung **10a** kann, ebenso wie bei der Stammverbindung Anthrachinon, keine Fluoreszenz detektiert werden.

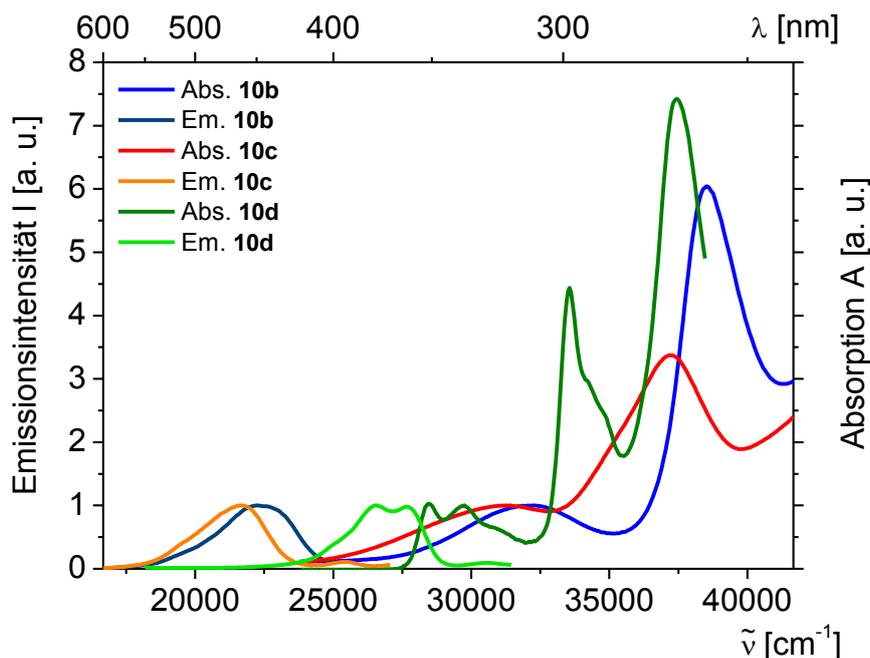


Abb. 3.48: Absorptions- und Emissionsspektren der *Ugi*-Donor-Verbindungen **10b-d** (CH_2Cl_2 , RT, als Anregungswellenlänge diente bei **10b** und **10c** das längstwellige Absorptionsmaximum, **10d** wurde bei $\lambda = 294 \text{ nm}$ angeregt).

Die Donor-Akzeptor-Verbindungen **9a-g** zeigen im Gegensatz zu den Referenzverbindungen **10b-d** keine Fluoreszenz, was ein Indiz dafür ist, dass die funktionalen Einheiten im angeregten Zustand miteinander kommunizieren. Es wurden relative Quantenausbeuten Φ_{rel} in Bezug auf die Referenzen **10b-d** bestimmt (Tabelle 3.7), die nachweisen, dass die Fluoreszenz der Donor-Moleküle in allen Fällen um mehr als 90 % gequencht wird.

Tabelle 3.7: Relative Quantenausbeuten der Donor-Akzeptor-Verbindungen.

Ref.	10b				10c		10d	
	1e	9a	9b	9c	9d	9e	9f	9g
Φ_{rel}^a	0.08	0.07	0.04	0.05	> 0.01	> 0.01	0.01	0.04

^a Bestimmt in CH_2Cl_2 bei RT, die Quantenausbeute der Referenzen wurde jeweils als 1.0 gesetzt.

Vermisst man die Donor-Akzeptor-Verbindungen **1e** und **9a-g** und die nur Donor-substituierten Verbindungen **10b-d** bei vergleichbar geringen Konzentrationen, lässt sich in allen Fällen eine deutliche Löschung der Fluoreszenz feststellen (Abb. 3.49), was auf eine sehr rasche Depopulation des angeregten S_1 -Zustands hinweist. -

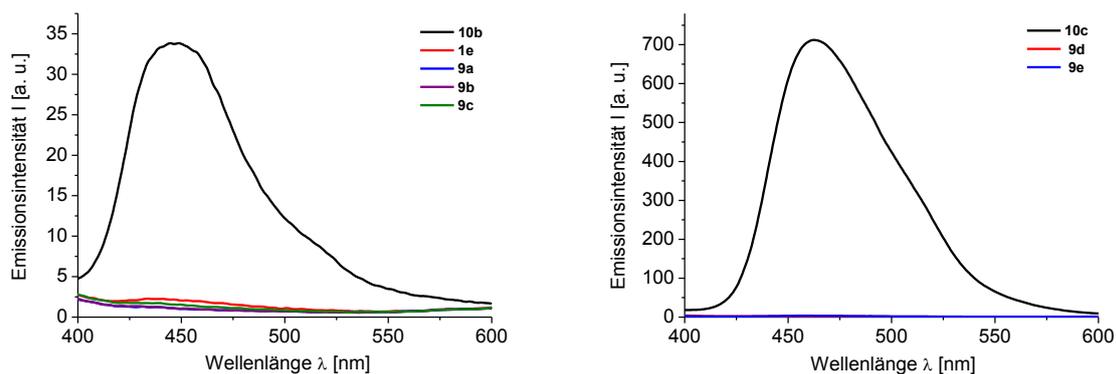


Abb. 3.49: Fluoreszenzspektren (CH_2Cl_2 , RT) der Referenzen **10b** und **10c** und der PT-basierten Donor-Akzeptor-Verbindungen bei vergleichbar geringen Konzentrationen von $c = 0.7 - 2.9 \cdot 10^{-6}$ mol/l.

Freie Enthalpie des Elektronentransfers mittels *Rehm-Weller-Gleichung*

Eine mögliche Erklärung der nicht vorhandenen Fluoreszenz ist Fluoreszenzlöschung durch Elektronentransfer, wie er in derartigen Donor-Akzeptor-Verbindungen zu erwarten wäre. Ob ein photoinduzierter Elektronentransfer (PET) als Mechanismus der Löschung der Fluoreszenz⁸⁰ in Betracht gezogen werden kann, lässt sich durch die Berechnung der freien Reaktionsenthalpie des Elektronentransfers ΔG_{ET}^0 nach der *Rehm-Weller-Gleichung*⁸⁶ (Formel 4) überprüfen. Ausgehend von den Redoxpotentialen E^0 des Fluorophors und des Quenchers sowie der Anregungsenergie ΔE_{00} , die aus dem Schnittpunkt der normierten Emissions- und Absorptionsspektren des Fluorophors erhalten wird, lässt sich die Wahrscheinlichkeit für einen exergonischen intramolekularen Elektronentransfer berechnen. Berücksichtigt man den *Coulomb*-Term (Formel 5), benötigt man neben der Elementarladung eines Elektrons $e = 1.6022 \cdot 10^{-19}$ C und der elektrischen Feldkonstante im Vakuum $\epsilon_0 = 8.8542 \cdot 10^{-12}$ C \cdot V $^{-1}$ \cdot m $^{-1}$ zusätzlich die Dielektrizitätskonstante des Lösemittels ϵ_S , in dem die elektronischen und elektrochemischen Messungen durchgeführt wurden (hier Dichlormethan, $\epsilon_S = 8.71$)²⁰¹ sowie den Abstand der Ladungen von Donor und Akzeptor r_{DA} . Ausgehend von den Redoxpotentialen sowie Absorptions- und Emissionsdaten konnten freie Reaktionsenthalpien des Elektronentransfers ΔG_{ET}^{simpl} aus der vereinfachten Form der *Rehm-Weller-Gleichung* unter Vernachlässigung des *Coulomb*-Terms in den *Ugi*-Donor-Akzeptor-Verbindungen **9a-g** berechnet werden, ebenso wie Werte für ΔG_{ET} , die unter Verwendung der geschätzten Abstände von Donor und Akzeptor in den Diaden den *Coulomb*-Term beinhalten (Tabelle 3.8). Für alle Verbindungen ergeben sich dabei deutlich negative Werte von $\Delta G_{ET}^{simpl} = -1.50$ bis -1.32 eV und $\Delta G_{ET}^0 = -1.87$ bis -1.64 eV, woraus sich ableiten lässt, dass der PET als Lösungsmechanismus energetisch begünstigt ist und einen möglichen Weg zur strahlungslosen Desaktivierung des angeregten Zustands darstellt. Sowohl bei Berücksichtigung als auch bei Vernachlässigung des *Coulomb*-Terms ist

derselbe Trend zu erkennen. In den Phenothiazin-haltigen Verbindungen **9a-e** ist die Differenz des Oxidations- und Reduktionspotentials tendenziell kleiner als in den Carbazol-haltigen Verbindungen **9f** und **9g**, was einen stärker negativen Wert der freien Reaktionsenthalpie zur Folge hat. Mit steigendem Abstand von Donor und Akzeptor, werden die Werte für die freie Reaktionsenthalpie größer. Die Initialverbindung **9a** besitzt den niedrigsten Wert für ΔG_{ET}^0 und ist deshalb ein ideales Modellsystem zur genaueren Untersuchung des Elektronentransfers sowie der Bildung, Dauer und energetischen Lage des ladungstrennten Zustands.

Tabelle 3.8: Berechnung der freien Reaktionsenthalpie des Elektronentransfers mit Hilfe der *Rehm-Weller*-Gleichung.

Verb.	E_{Ox}^0 [V] ^a	E_{Red}^0 [V] ^a	ΔE_{00} [eV] ^b	ΔG_{ET}^{simpl} [eV]	r_{DA} [nm] ^c	ΔG_{Solv}^0 [eV]	ΔG_{ET}^0 [eV]
9a	0.91	-0.675	3.084 (402 nm)	-1.50	45	0.368	-1.87
9b	0.974	-0.651	3.084 (402 nm)	-1.46	51	0.324	-1.78
9c	0.977	-0.674	3.084 (402 nm)	-1.43	73	0.227	-1.66
9d	0.830	-0.682	2.931 (423 nm)	-1.42	63	0.263	-1.68
9e	0.905	-0.703	2.931 (423 nm)	-1.32	52	0.318	-1.64
9f	1.421	-0.736	3.493 (355 nm)	-1.34	45	0.368	-1.70
9g	1.367	-0.716	3.493 (355 nm)	-1.41	58	0.285	-1.69

^a E^0 vs. NHE, umgerechnet nach $E^0(\text{Ag}/\text{AgCl}) + 0.199 \text{ V} = E^0(\text{NHE})$. ^b ΔE_{00} wurde aus dem Schnittpunkt der normierten Absorptions- und Emissionsspektren der Referenzverbindungen **10b-d** berechnet. ^c Die Abschätzung der Abstände basiert auf FF-MM2-Berechnungen mit Chem3D.

Kristallstruktur, Grenzorbitale und Strukturoptimierung

Von einem partiell oxidierten Derivat der Diade **9a** konnte ein Kristall gewonnen werden, der sich zur Lösung der Kristallstruktur eignete. Darin ist deutlich zu erkennen, dass die beiden aromatischen Einheiten Phenothiazin und Anthrachinon parallel übereinander liegen. Dass die Diade **9a** ein Stereozentrum besitzt und racemisch anfällt, spiegelt sich auch in der

Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle wider. In der Elementarzelle, die vier Moleküle enthält, liegen sich jeweils ein (*R*)- und ein (*S*)-Enantiomer gegenüber (Abb. 3.50).

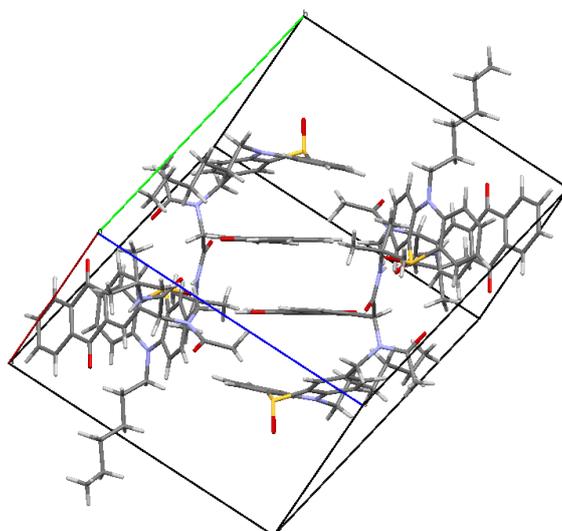


Abb. 3.50: Elementarzelle der Diade **9a**.

Um ein erweitertes und vertieftes Verständnis der elektronischen Eigenschaften der Donor-Akzeptor-Diade **9a** zu erreichen, wurde die elektronische Struktur der Grenzorbitale mittels DFT-Rechnungen im Programmpaket Gaussian03²⁰² untersucht. Ausgehend von der Kristallstruktur des teilweise oxidierten Derivats der Verbindung **9a** wurde die Elektronendichteverteilung der Grenzorbitale mit dem B3LYP-Funktional²⁰³ und dem *Pople* Basissatz 6-311G*²⁰⁴ berechnet.

Es zeigt sich, dass die Koeffizientendichte im HOMO komplett auf dem Phenothiazin-Gerüst lokalisiert ist, während die Koeffizientendichte im LUMO auf der Anthrachinon-Einheit zu liegen kommt (Abb. 3.51). Die Erwartungen an eine Donor-Akzeptor-Verbindung werden somit erfüllt. Die räumliche Nähe von Donor und Akzeptor ($\sim 4 \text{ \AA}$) passt zur beobachteten Fluoreszenzlöschung und macht Elektronentransfer wahrscheinlich. Dass die beiden aromatischen Einheiten in einer Art von π -stacking parallel übereinander liegen, ist ebenfalls eine schlüssige Erklärung für die Tieffarbigkeit der Donor-Akzeptor-Verbindungen im Festkörper. In Lösung hingegen sind die Verbindungen eher schwach farbig und im Absorptionsspektrum ist keine zur Violettfärbung des Festkörpers passende CT-Bande zu finden.

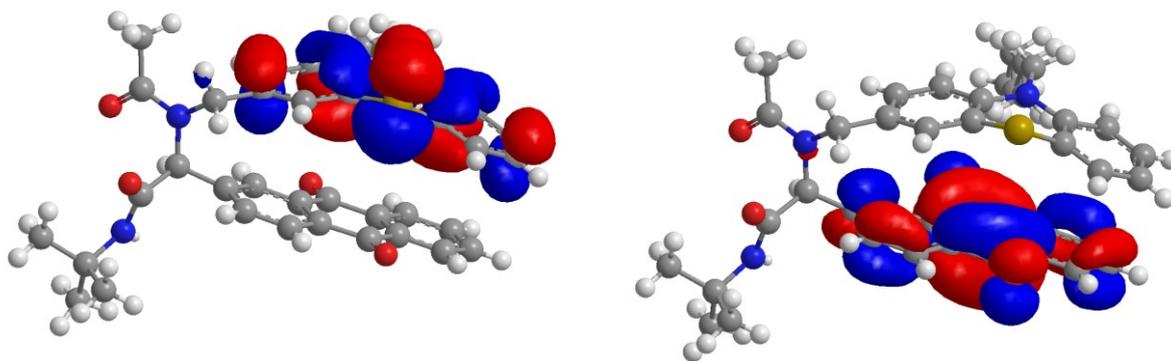


Abb. 3.51: HOMO (links) und LUMO (rechts) der *Ugi*-Donor-Akzeptor-Verbindung **9a**.

Da das α -Aminoacylamid-Gerüst einige Rotationsfreiheitsgrade besitzt und die beiden funktionalen Einheiten über drei frei drehbare Einfachbindungen miteinander verknüpft sind, sind mehrere Konformationen niedriger Energie denkbar. Ausgehend von der Kristallstruktur wurde mit Hilfe der Dihedral Driver-Funktion in Chem3D ein weiteres lokales Minimum, eine Konformation bei der Phenothiazin und Anthrachinon nicht übereinander liegen, sondern um 115° gegeneinander verdreht sind, identifiziert (Abb. 3.52). Die freie Energie beider Konformere wurde in einer DFT-Rechnung mit Gaussian03 mit dem B3LYP Funktional und dem *Pople* Basissatz 6-311G* berechnet. Der Vergleich der freien Energien der Konformere ergab, dass die der Kristallstruktur entnommene Konformation um 0.4 eV gegenüber der anderen stabilisiert ist.

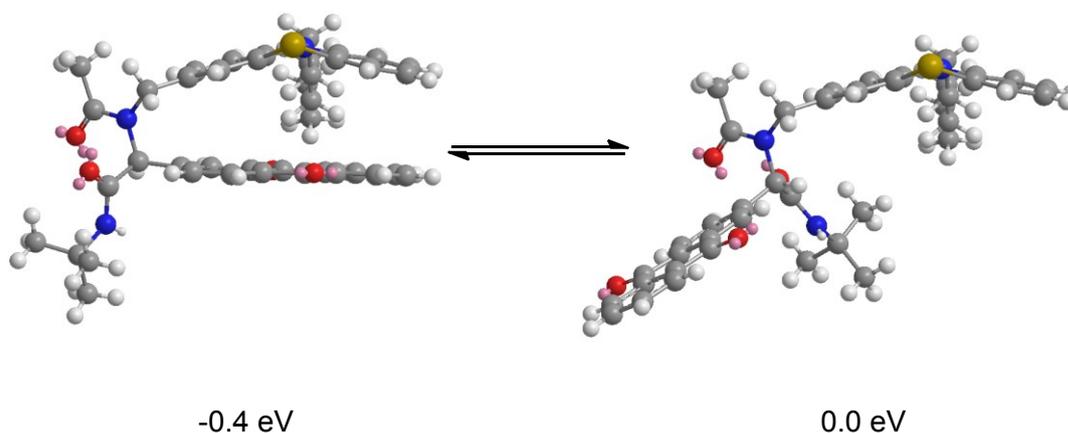


Abb. 3.52: Mögliche Konformationen der Diade **9a**.

3.2.2.5 Ultraschnelle transiente Absorptionsspektroskopie der Diade **9a**

In Zusammenarbeit mit der AG Femtosekundenspektroskopie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Leitung von Prof. *Gilch* wurden von Dipl.-Chem. *Torben Villnow* und B. Sc. *Felix Gmerek* transiente Absorptionsspektren der Donor-Akzeptor-Verbindung **9a** und der entsprechenden Referenzen **10a** und **10b** aufgenommen, um ein besseres Verständnis der im angeregten Zustand ablaufenden Prozesse zu gewinnen.

Da in den transienten Messungen Acetonitril als Lösemittel diente, wurden die Untersuchungen der elektrochemischen, Absorptions- und Emissionseigenschaften der Diade **9a** sowie der Referenzen **10a** und **10b** in Acetonitril, ebenso wie die Berechnung der freien Reaktionsenthalpie mit Hilfe der *Rehm-Weller*-Gleichung (Tabelle 3.9), wiederholt.

Tabelle 3.9: Elektronische Eigenschaften der *Ugi*-Produkte **9a**, **10a** und **10b** (Acetonitril, RT).

	$E_{1/2}^{0/+1}$ [mV] ^a	$E_{1/2}^{-1/0}$ [mV] ^a	$E_{1/2}^{-2/-1}$ [mV] ^a	$\lambda_{max., abs.}$ [nm] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max., em.}$ [nm]	ΔE_{00} [eV] ^b	ΔG^0_{PET} [eV] ^d
9a	699	-825	-1321	256 (81000), 322 (9000)	-	2.94 ^c	-1.48
10a	-	-840	-1386	257 (58000), 328 (7000)	-	2.94 ^c	-
10b	710	-	-	268 (25000), 307 (4000)	445	3.31	-

^a Acetonitril, RT, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Referenzelektrode Ag/AgCl, Vorschubgeschwindigkeiten 100, 250, 500 und 1000 mV/s, Leitsalz N(ⁿBu)₄PF₆, c = 0.1 mol/l.

^b Gewonnen aus dem Schnittpunkt der normierten Absorptions- und Emissionsspektren von **10b**.

^c Wert wurde der Literatur entnommen.²⁰⁵ ^d $\Delta G^0_{PET} = \Delta E^0_{ox} - \Delta E^0_{red} - \Delta E_{00} - \Delta E^0_{solv}$ mit ΔE^0_{ox} und ΔE^0_{red} in eV, $\Delta E^0_{solv} = 0.09$ eV mit einem Abstand von 4.2 Å von PT und AQ.

Alle Verbindungen wurden mit einem Anregungspuls von 330 nm bestrahlt, was mit Blick auf die Absorptionsmaxima der Verbindungen bedeutet, dass die Anthrachinon-Einheit stärker angeregt wird, als das Phenothiazin. Bestände auch im angeregten Zustand keine Wechselwirkung zwischen den beiden funktionalen Einheiten, sollte sich das transiente Spektrum der Diade **9a** als gewichtete Summe der transienten Einzelspektren von **10a** und **10b** darstellen.

Im transienten Absorptionsspektrum der *Ugi*-Anthrachinon-Referenz **10a** (Abb. 3.53) ist schon zu Beginn der Messung ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 380$ nm zu sehen, das auch am Ende des Messbereichs noch vorhanden ist, allerdings in der Intensität abnimmt. Dafür wird etwa nach 1 ps ein neues Maximum bei $\lambda = 620$ nm ausgebildet, das auch nach 2 ns noch besteht. Die Interkombination von unsubstituiertem Anthrachinon wird in der Literatur mit einer Zeitkonstante von 160 fs beschrieben.²⁰⁶ Das initiale *decay associated spectrum*

(DAS) der Verbindung **10a** stimmt sehr gut mit dem Spektrum bei 160 fs überein, sodass angenommen werden kann, dass **10a** in einer ähnlichen Zeit in den Triplett-Zustand übergeht, was ebenfalls eine Erklärung für die nicht detektierbare Fluoreszenz des Anthrachinons ist. Die Absorptionsbande bei $\lambda = 620$ nm wird mit einer Zeit von ~ 2 ps gebildet und bleibt über den gesamten Messbereich bis 3 ns bestehen, kann zurzeit jedoch keinem Prozess eindeutig zugeordnet werden.

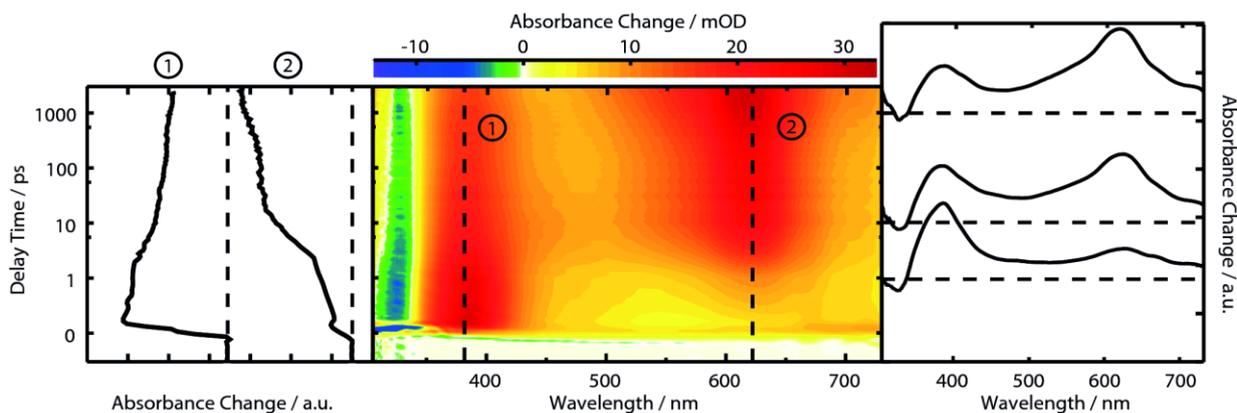


Abb. 3.53: Transientes Absorptionsspektrum (Mitte), ausgewählte Zeitverläufe (links, 380 (1) und 620 nm (2)) und transiente Absorptionsspektren zu ausgewählten Zeiten (rechts, 1, 10 und 1000 ps) der Verbindung **10a** (Acetonitril, 293 K, Anregungspuls 330 nm).

Das transiente Absorptionsspektrum der *Ugi*-Phenothiazin-Verbindung **10b** zeigt schon am Anfang des Messbereichs zwei Absorptionsmaxima bei $\lambda = 380$ nm und 690 nm, ein weiteres entsteht nach etwa 1 ns bei $\lambda = 475$ nm (Abb. 3.54). Der dominante kinetische Prozess besitzt eine Zeitkonstante von ~ 1200 ps. Dieser Wert stimmt gut mit der Fluoreszenzlebensdauer (vgl. 10-Heptyl-10*H*-phenothiazin¹⁶⁵) überein und deutet somit auf eine Depopulation des Singulett-Zustands durch Interkombination in den Triplett-Zustand in dieser Zeit hin. Die bei 475 nm entstehende Absorptionsbande zeigt die Signatur des Triplettsspektrums²⁰⁷ und bestätigt somit diese Deutung.

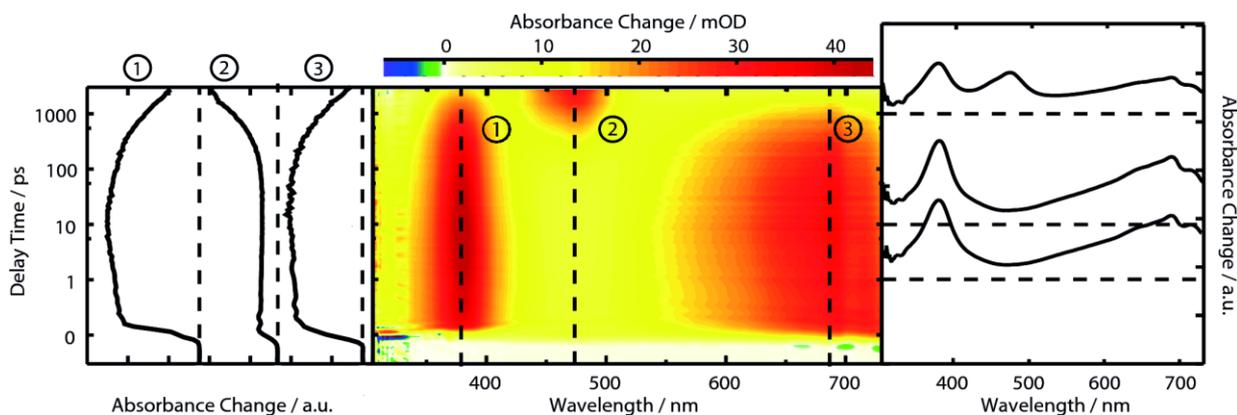


Abb. 3.54: Transientes Absorptionsspektrum (Mitte) der Verbindung **10b** mit ausgewählten Zeitkonstanten (links, 380 (1), 475 (2) und 690 nm (3)) und transiente Absorptionsspektren zu ausgewählten Zeiten (rechts, 1, 10 und 1000 ps), (Acetonitril, 293 K, Anregungspuls 330 nm).

Vergleicht man nun das transiente Absorptionsspektrum der D-A-Diade **9a** mit der anhand der Extinktionskoeffizienten gewichteten Summe der Spektren von **10a** und **10b**, ist keine Übereinstimmung zu erkennen. Daraus lässt sich schließen, dass die funktionalen Einheiten im angeregten Zustand miteinander wechselwirken, was der Erwartung entspricht, wenn man einen Elektronentransfer zwischen Donor und Akzeptor annimmt. Das Spektrum der Diade **9a** lässt zu Beginn der Messung zwei Absorptionsbanden bei $\lambda = 390$ und 580 nm erkennen. Bereits nach ~ 100 fs erscheint ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 550$ nm, das bis zum Ende des Messbereichs bestehen bleibt (Abb. 3.55).

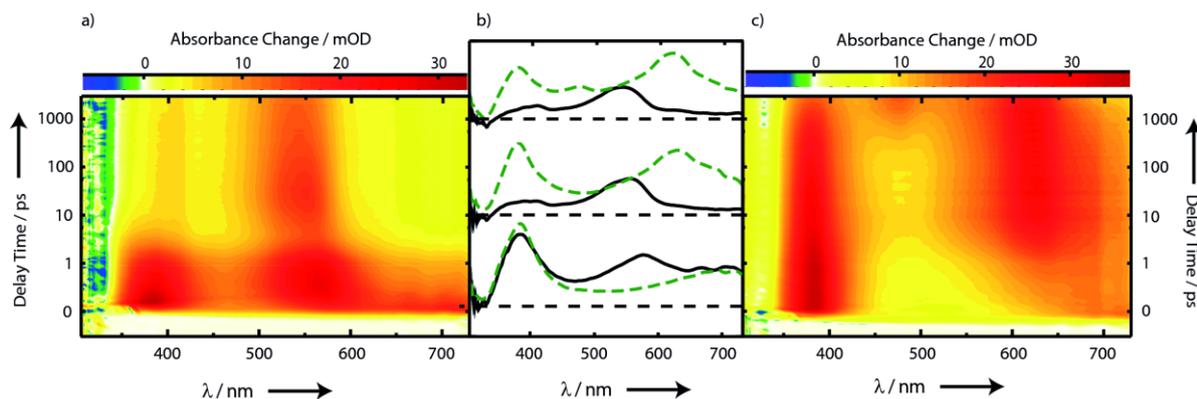


Abb. 3.55: a) Transientes Absorptionsspektrum der Diade **9a**, c) gewichtete Summe der Spektren von **10a** und **10b** und b) transiente Absorptionsspektren zu ausgewählten Zeiten (grün: Summe aus **10a** und **10b**, schwarz: **9a**), (Acetonitril, 293 K, Anregungspuls 330 nm).

Geht man davon aus, dass in der Donor-Akzeptor-Diade **9a** ein Elektronentransfer vom Phenothiazin zum Anthrachinon stattfindet, sollte eine diradikalische Spezies - ein aus einem Phenothiazinyl-Radikalkation (PT^{+}) und einem Anthrachinonyl-Radikalanion (AQ^{-}) bestehendes Radikalpaar - nachweisbar sein. Folglich wurden die Absorptionsspektren des Phenothiazinyl-Radikalkations **11a** und eines Anthrachinon-Radikalanions²⁰⁸ addiert und mit dem transienten Absorptionsspektrum, das den Zustand des Moleküls 2 ns nach der Anregung beschreibt, verglichen. In der Tat weist das Spektrum von **9a** deutliche Gemeinsamkeiten mit der Summe der Spektren der beiden Radikale der getrennt voneinander vorliegenden Moleküle auf (Abb. 3.56). Die Diskrepanz der Absorptionsmaxima ist dabei wahrscheinlich auf die starke Abhängigkeit der AQ^{-} -Radikalanion-Spezies von äußeren Einflüssen wie Lösemittelpolarität, Temperatur oder Anwesenheit von Sauerstoff zurückzuführen.²⁰⁹

Unter der Annahme, dass Zerfall und Bildung dieser Bande das Verhalten des ladungstrennten Zustands wiedergeben, kann die Kinetik durch die Analyse eines *global fits* ermittelt werden. Der entsprechende Zeitverlauf weist eine komplexe Kinetik auf, der vier Zeitkonstanten von $\tau = 0.3, 1.2, 7.0$ und 320 ps zugeordnet werden können.

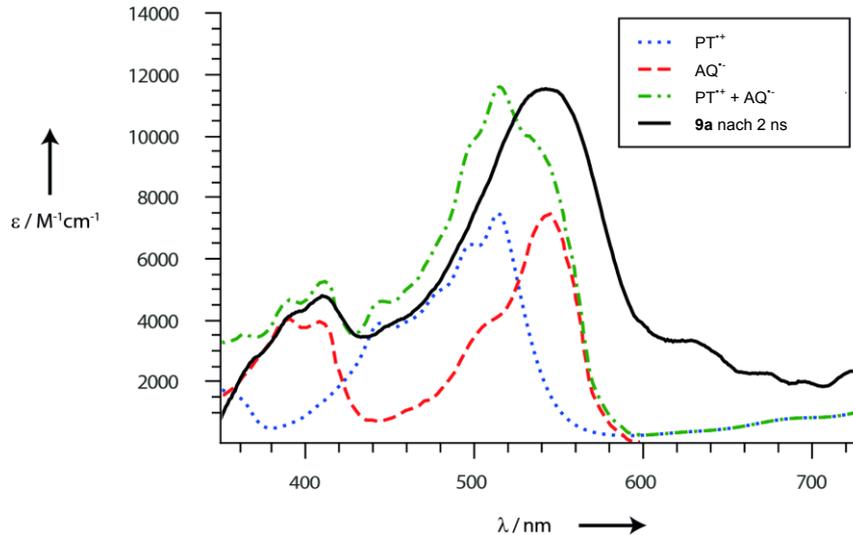


Abb. 3.56: Transientes Absorptionsspektrum der Diade **9a** 2 ns nach der Anregung im Vergleich mit Absorptionsspektren der Radikalspezies und der Summe der Radikalspektren.

Fasst man die gewonnenen thermodynamischen und kinetischen Daten zusammen, lässt sich ein Energiediagramm erstellen (Abb. 3.57). Ausgehend von der Annahme, dass in der PT-AQ-Diade **9a** bei einem Anregungspuls von 330 nm vornehmlich die Anthrachinon-Einheit angeregt wird, ist bekannt, dass der gebildete angeregte Singulett-Zustand $^1AQ^*$ durch Interkombination in wenigen 100 fs in den Triplett Zustand $^3AQ^*$ übergeht.²¹⁰ Sowohl Singulett²¹¹ als auch Triplett²⁰⁵ liegen energetisch höher als der ladungstrennte Zustand, dessen energetische Lage mit Hilfe der Redoxpotentiale von Anthrachinon und Phenothiazin abgeschätzt werden kann. Elektronentransfer in Konkurrenz mit Interkombination auf einer 100 fs-Zeitskala kann zur Erklärung der Vorgänge im System angenommen werden, da der ladungstrennte Zustand so schnell gebildet wird. Elektronentransfer aus dem Triplett-Zustand ist dabei langsamer und findet mit einer Zeitkonstante von 7.0 ps statt. Der aus dem Singulett-Zustand gebildete ladungstrennte Zustand rekombiniert nach 1.2 ps, wohingegen der aus dem Triplett-Zustand hervorgehende ladungstrennte Zustand aufgrund des Spinverbots viel langlebiger ist.

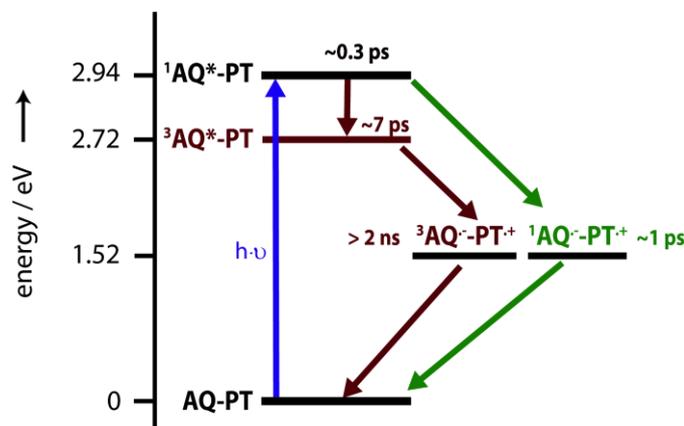


Abb. 3.57: Energiediagramm der möglichen kinetischen Prozesse im Ugi-PT-AQ-System.

3.2.2.6 Synthese und Eigenschaften von (Oligo)Phenothiazinen via Ugi-Reaktion

Um den Einfluss der Verknüpfung durch das Ugi-Gerüst auf die elektronischen und elektrochemischen Eigenschaften des Phenothiazins zu untersuchen, wurden Systeme entwickelt, die in Amin- und Aldehyd-Position Phenothiazin-Einheiten aufweisen (Abb. 3.58). Die Diade **12a** und die Triade **12b** wurden innerhalb eines Tages Reaktionszeit nach der üblichen Methode in Ausbeuten von 62 und 15 % isoliert. Analog zur Referenzverbindung **10b** wurde außerdem Verbindung **12c** synthetisiert, die nur in der Aldehyd-Position eine Phenothiazin-Einheit besitzt.

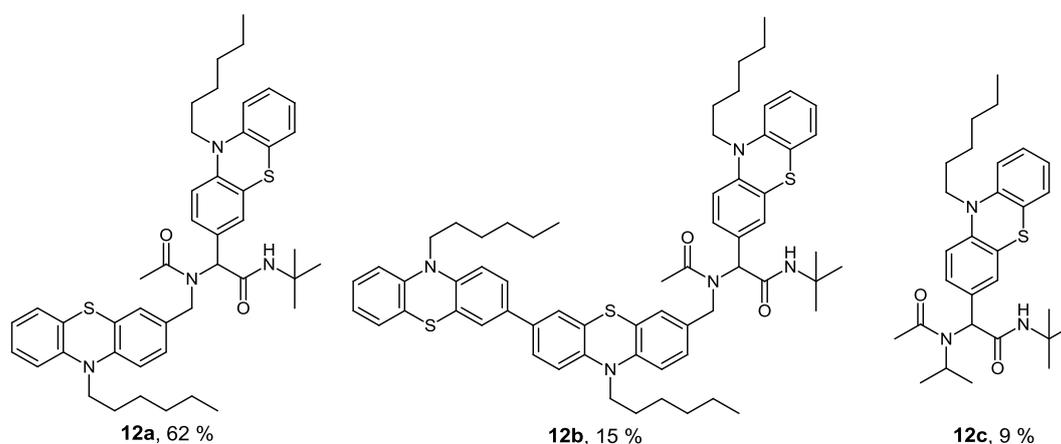


Abb. 3.58: Phenothiazin-Diade **12a**, Triade **12b** und Referenz **12c**.

Der Strukturbeweis der Verbindungen erfolgte über $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -, IR-Spektroskopie und Elementaranalysen oder hochaufgelöste Massenspektrometrie. Weiterhin wurden die Verbindungen mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie sowie cyclovoltammetrisch untersucht (Tabelle 3.10).

Tabelle 3.10: Redoxpotentiale, Absorptions- und Emissionsmaxima der Verbindungen **12a-c** (CH_2Cl_2 , RT, das jeweils fettgedruckte Absorptionsmaximum wurde als Anregungswellenlänge in der Fluoreszenzspektroskopie genutzt).

Verbindung	$E_{1/2}^{\text{Ox}}$ [mV] ^a	Absorption	Emission	Stokes-Shift
		$\lambda_{\text{max., abs.}}$ [nm] ($\epsilon \cdot 10^3 \cdot [\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$)	$\lambda_{\text{max., em.}}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]
12a	688, 811, 1342	260 (58), 315 (10)	442	9100
12b	605, 785	263 (68), 321 (24)	465	9600
12c	713	261 (52), 310 (6)	446	9800

^a CH_2Cl_2 , RT, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Referenzelektrode Ag/AgCl, Vorschubgeschwindigkeiten 100, 250, 500 und 1000 mV/s, Leitsalz $\text{N}(\text{tBu})_4\text{PF}_6$, $c = 0.1 \text{ mol/l}$.

Wirft man einen Blick auf die Redoxpotentiale der Verbindungen, sind im Cyclovoltammogramm der Verbindung **12a** drei reversible Oxidationen zu erkennen. Die

ersten Oxidationen der beiden Phenothiazin-Einheiten erfolgen bei Halbstufenpotentialen von $E_{1/2} = 668$ mV und $E_{1/2} = 811$ mV. Bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = 1342$ mV findet die Zweitoxidation der einen der beiden Phenothiazin-Einheiten statt. Das Cyclovoltammogramm der Triade **12b** zeigt zwei reversible Oxidationen bei Halbstufenpotentialen von $E_{1/2} = 605$ mV und $E_{1/2} = 785$ mV, die im Vergleich mit Diade **12a** kathodisch verschoben sind, da die Verbindung insgesamt durch die zusätzliche Phenothiazin-Einheit elektronenreicher ist. Unterzieht man die Daten einer Konvolution, was der ersten Ableitung der Intensität nach der Zeit entspricht, werden nah beieinander liegende Potentiale als klar getrennte Peaks sichtbar. Im Falle der Verbindung **12a** stellen sich die beiden Erstoxidationen als getrennte Signale der gleichen Intensität dar. Wirft man einen Blick auf die Konvolution der Daten der Verbindung **12b**, lässt sich die Oxidation bei $E_{1/2} = 785$ mV anhand von Intensität und Breite klar zwei Oxidationsvorgängen zuordnen (Abb. 3.59). Die Oxidationen der zweiten und dritten Phenothiazin-Einheit fallen hier also zusammen. Die Referenzverbindung **12c** weist die Erstoxidation des Phenothiazins bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = 713$ mV auf, was im selben Bereich wie die Oxidation der Verbindung **10b** liegt. Die Kombination zweier Phenothiazine in **12a** führt also zu einer Wechselwirkung zwischen den Einheiten, wobei die Erstoxidation kathodisch verschoben ist und sehr wahrscheinlich auf die PT-Einheit in der Aldehyd-Position zurückzuführen ist. Die zweite Oxidation ist anodisch verschoben, da das bereits einfach oxidierte System schwerer ein weiteres Mal zu oxidieren ist. Im Falle der Triade **12b** findet die Erstoxidation bei noch geringerer Spannung statt und ist der elektronenreichsten PT-Einheit in der Amin-Position zuzuordnen. Anschließend werden die beiden verbliebenen PT-Einheiten nahezu gleichzeitig oxidiert, sodass nur ein Oxidationspeak bei höherer Spannung zu erkennen ist.

Die UV/Vis- und Fluoreszenzspektren der Verbindungen **12a-c** zeigen die typischen Absorptionen und Emissionen von Phenothiazin-Derivaten (Abb. 3.60). So sind ein Absorptionsmaximum höherer Intensität bei Wellenlängen von $\lambda = 260$ bis 263 nm und ein längerwelliges bei $\lambda = 310$ bis 321 nm zu finden, die beide im Falle der Verbindung **12c** aufgrund der Konjugation der direkt verknüpften Phenothiazin-Einheiten in der Amin-Position des *Ugi*-Gerüsts bathochrom verschobene Schultern aufweisen. Die Verbindungen besitzen Emissionsmaxima bei Wellenlängen von $\lambda = 442$ bis 465 nm, sodass sich typischerweise große Stokes-Verschiebungen von $\Delta\tilde{\nu} = 9100$ bis 9800 cm^{-1} ergeben, die auf bedeutsame geometrische Veränderungen beim Übergang der Moleküle vom Grund- in den angeregten Zustand zurückzuführen sind.

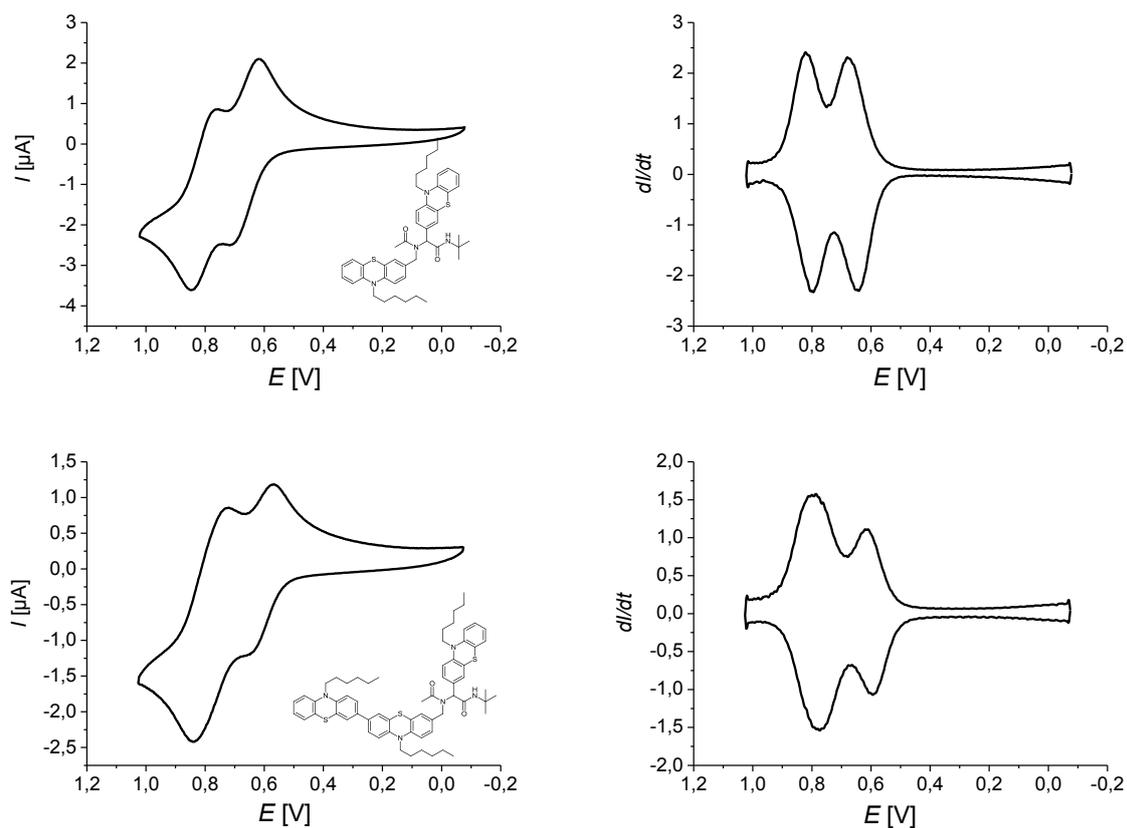


Abb. 3.59: Anodischer Bereich der Cyclovoltammogramme (CH_2Cl_2 , 20 °C, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Referenzelektrode Ag/AgCl, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, Leitsalz 0.1 mol/l $\text{N}(\text{nBu})_4\text{PF}_6$) der Verbindungen **12a** (oben links) und **12b** (unten links) und Konvolution der Daten (jeweils rechts) zur Untersuchung der elektronischen Kopplung der Phenothiazin-Einheiten.

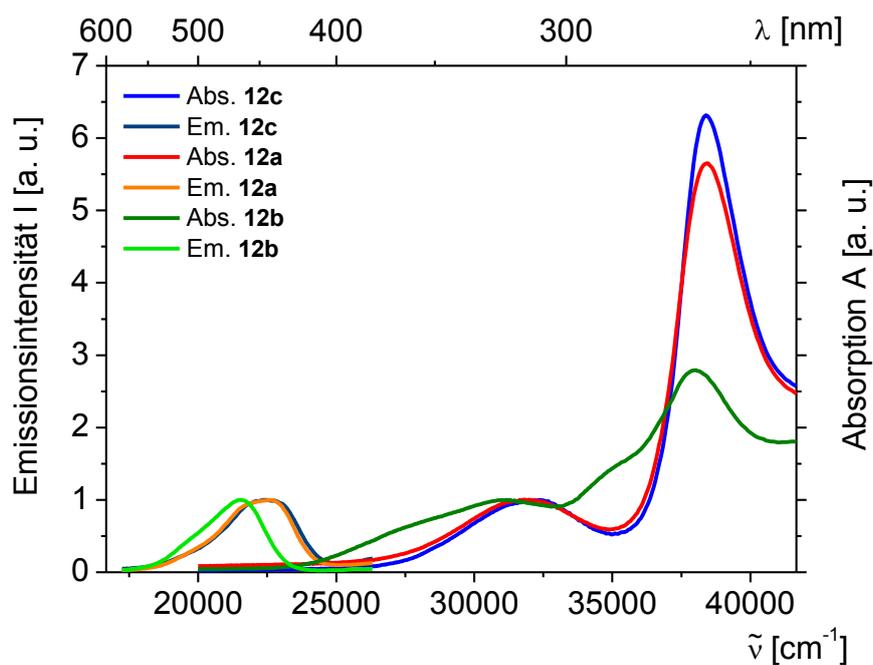


Abb. 3.60: Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen **12a-c** (CH_2Cl_2 , RT).

3.2.2.7 Fazit aus den Untersuchungen der Donor-Akzeptor-Diaden

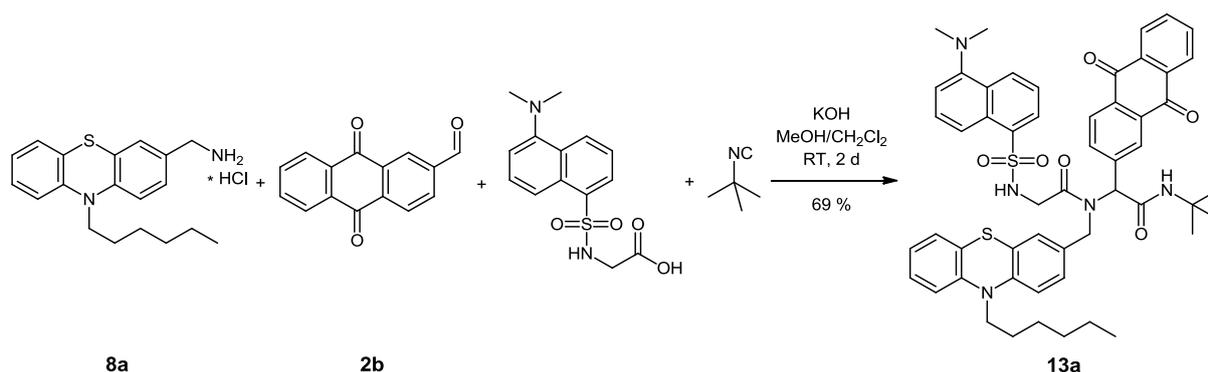
Wie die vorgestellten Experimente zeigen, ist mit Hilfe der *Ugi*-Vierkomponentenreaktion der Aufbau diverser Donor-Akzeptor-Diaden in einem Reaktionsschritt möglich. Vielfältige als Amin funktionalisierte Elektronendonoren lassen sich einsetzen und mit dem Elektronenakzeptor Anthrachinon kombinieren um Donor-Akzeptor-Diaden mit in Abstand und Verknüpfung variierendem Donor zu erhalten. Durch die Untersuchung der elektronischen und elektrochemischen Eigenschaften der Verbindungen konnten bedeutende Struktur-Eigenschafts-Beziehungen hergestellt werden. So ist bei Betrachtung und Interpretation der UV/Vis-Spektren und der Cyclovoltammogramme der Donor-Akzeptor-Diaden eine Entkopplung im elektronischen Grundzustand zu verzeichnen. Die in der statischen Fluoreszenzspektroskopie festgestellte Löschung der Fluoreszenz der jeweiligen Phenothiazin- und Carbazol-Einheiten weist auf eine ausgeprägte Kommunikation der funktionalen Bausteine im elektronisch angeregten Zustand hin und kann durch photoinduzierten Elektronentransfer erklärt werden. Dass Fluoreszenzlöschung durch Elektronentransfer einen möglichen Desaktivierungspfad des angeregten Zustands darstellt, wird durch die Anwendung der *Rehm-Weller*-Gleichung bestätigt, die durchweg negative Werte für die freie Reaktionsenthalpie des Elektronentransfers liefert. Die transiente Absorptionsspektroskopie der Initial-Diade **9a** untermauert diese Theorie. So zeigt sich, dass der gewünschte ladungstrennte Zustand gebildet wird und eine Lebensdauer von > 2 ns besitzt. Die synthetisierten Systeme bieten also eine ausgezeichnete Grundlage für weitere Studien des photoinduzierten Elektronentransfers und beweisen, dass durch die *Ugi*-Vierkomponentenreaktion funktionale π -Elektronensysteme mit definierten photophysikalischen Eigenschaften effizient zugänglich sind.

3.2.3 Ugi-Reaktion mit Chromophoren als Carbonsäurekomponente

3.2.3.1 Dansylglycin-basierte Systeme

Das nächste Ziel bestand darin die Systeme, neben Elektronendonator und Elektronenakzeptor, um einen weiteren funktionalen Baustein, einen Chromophor, der im besten Fall als Sensibilisator des Elektronentransfers fungiert, zu erweitern. Um den Einsatz in der *Ugi*-Reaktion zu ermöglichen und dem Gerüstkonzept treu zu bleiben, sollte der Chromophor eine Carbonsäurefunktion tragen. Für erste Studien zur Verknüpfung von Donor, Akzeptor und Chromophor über die *Ugi*-Reaktion diente das kommerziell erhältliche Dansylglycin (DG).

Ausgehend von Hydrochlorid **8a** und Aldehyd **2b** konnte mit Hilfe von Kaliumhydroxid zur Freisetzung des Amins mit Dansylglycin und *tert*-Butylisocyanid innerhalb von zwei Tagen Reaktionszeit in einem Lösemittelgemisch aus Methanol und Dichlormethan das gewünschte Donor-Akzeptor-Chromophor-System **13a** in einer Ausbeute von 69 % isoliert werden (Schema 3.39).



Schema 3.39: Synthese eines ersten *Ugi*-Donor-Akzeptor-Chromophor-Systems **13a**.

Um den Einfluss der einzelnen funktionalen Bausteine auf die elektronischen und elektrochemischen Eigenschaften der Systeme zu untersuchen, wurden in gleicher Weise Verbindungen **13b-d** synthetisiert, die Chromophor und Akzeptor (**13b**), Chromophor und Donor (**13c**) und nur Dansylglycin (**13d**) beinhalten (Abb. 3.61).

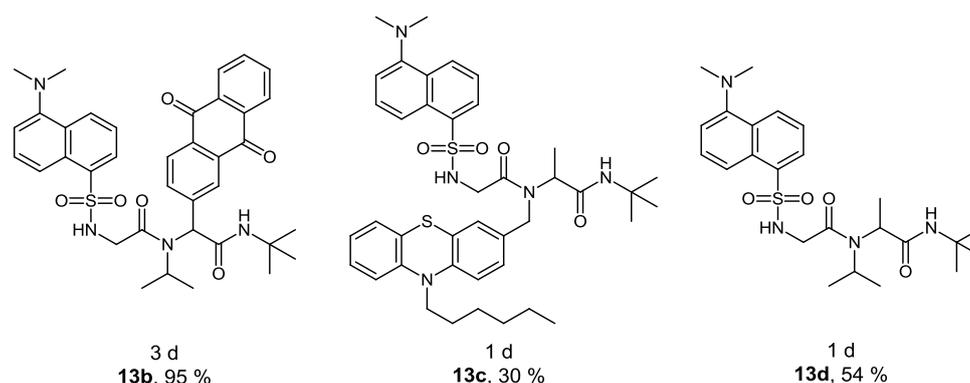


Abb. 3.61: Dansylglycin enthaltende Verbindungen **13b-d** (Reaktionszeiten, Ausbeute).

Die NMR-Spektren der Dansylglycin-basierten Verbindungen **13a-d** enthalten neben den typischen Signalen des *Ugi*-Gerüsts und des Phenothiazin- und/oder Anthrachinon-Grundkörpers, auch die des Dansylglycins. Statt der der Amidgruppe benachbarten Methylgruppe, die beim Einsatz von Essigsäure entsteht, enthalten die Verbindungen eine Methylengruppe mit diastereotopen Protonen. Diese bildet zwei zum Teil überlagerte Dubletts bei chemischen Verschiebungen von δ 3.5 bis 3.9 aus, die Kopplungen zum Sulfonamidproton mit typischerweise kleinen Kopplungskonstanten von $J = 4.2$ bis 4.6 Hz aufweisen.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Referenzverbindung **13d** verdeutlicht die strukturellen Besonderheiten der Dansylglycin enthaltenden Verbindungen (Abb. 3.62). Im aliphatischen Bereich sind die Resonanzen der diastereotopen Methylgruppen **9** als zwei Dubletts bei chemischen Verschiebungen von δ 1.08 und 1.16 zu finden, die Methylprotonen **10** erzeugen ebenfalls ein Dublett bei δ 1.32. Die drei Methylgruppen der *tert*-Butylgruppe **1** rufen wie üblich ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von δ 1.19 hervor, die sechs Protonen der Methylgruppen am Dansyl-Stickstoffatom **12** erscheinen als Singulett bei δ 2.86. Die Signale des Protons am Stereozentrum **5** und des Protons der Isopropylgruppe **6** bilden ein überlagertes Multipllett bei δ 3.62 bis 3.72. Das Dublett bei einer chemischen Verschiebung von δ 3.74 weist eine Kopplungskonstante von $J = 4.3$ Hz auf, die auf die Kopplung mit dem Sulfonamidproton **11** zurückzuführen ist, welches ein Triplett bei δ 5.93 erzeugt. Das Amidproton **3** weist eine chemische Verschiebung von δ 6.21 auf. Im aromatischen Bereich des Spektrums sind die Resonanzen des disubstituierten Naphthyl-Grundkörpers als vier Dubletts und zwei Dubletts von Dubletts zu sehen. Die einzelnen Signale können den Protonen mit Hilfe von Inkrementrechnungen zugeordnet werden.

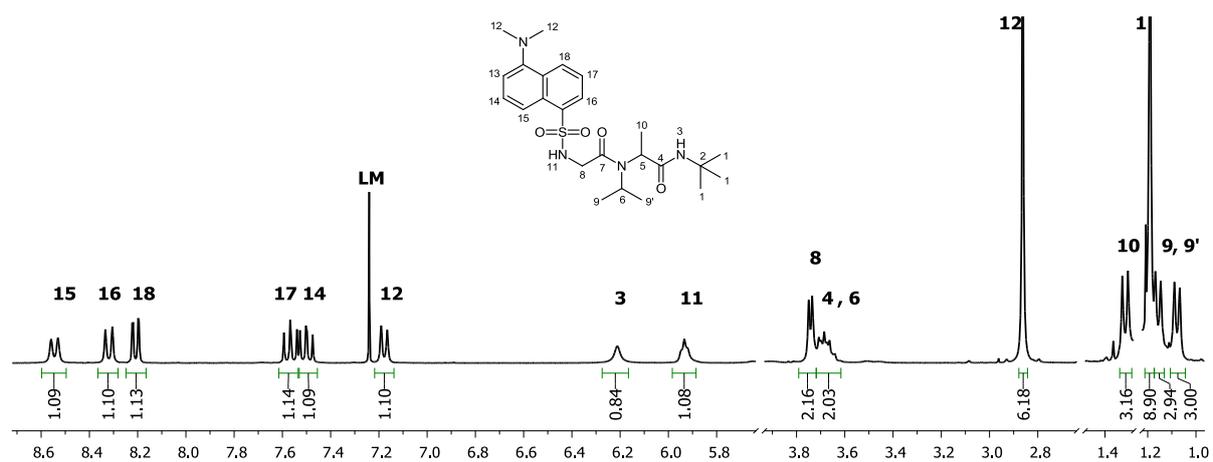


Abb. 3.62: Ausschnitte des ^1H -NMR-Spektrums der *Ugi*-Dansylglycin-Verbindung **13d** (CDCl_3 , RT, 300 MHz).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **13d** (Abb. 3.63) sind im aliphatischen Bereich die typischen Signale der Kohlenstoffkerne des *Ugi*-Gerüsts zu finden. Bei chemischen

Verschiebungen von δ 15.8, 21.0 und 21.1 sind die Resonanzen der Methylgruppen **9** und **10** nachweisbar, die Kohlenstoffkerne der Methylgruppen **1** erscheinen bei δ 28.7, während die der Methylgruppen **12** bei δ 45.7 zu sehen sind. Der Kohlenstoffkern der Methylengruppe **8** erzeugt ein Signal bei δ 44.8 und lässt sich mit Hilfe des 135-DEPT-Spektrums eindeutig zuordnen, ebenso wie der quartäre Kohlenstoffkern **2** bei einer chemischen Verschiebung von δ 51.2. Die Kohlenstoffkerne in Nachbarschaft zum Amidstickstoffatom **5** und **6** ergeben Signale bei δ 48.6 und 55.1. Im aromatischen Bereich sind die Signale der sechs primären und vier quartären Kohlenstoffkerne des Naphthyl-Grundkörpers des Dansylglycins bei chemischen Verschiebungen von δ 115.2 bis 134.4 zu finden. Die amidischen Carbonylkohlenstoffkerne des *Ugi*-Gerüsts erzeugen in üblicher Weise Resonanzen bei δ 166.7 und 170.6.

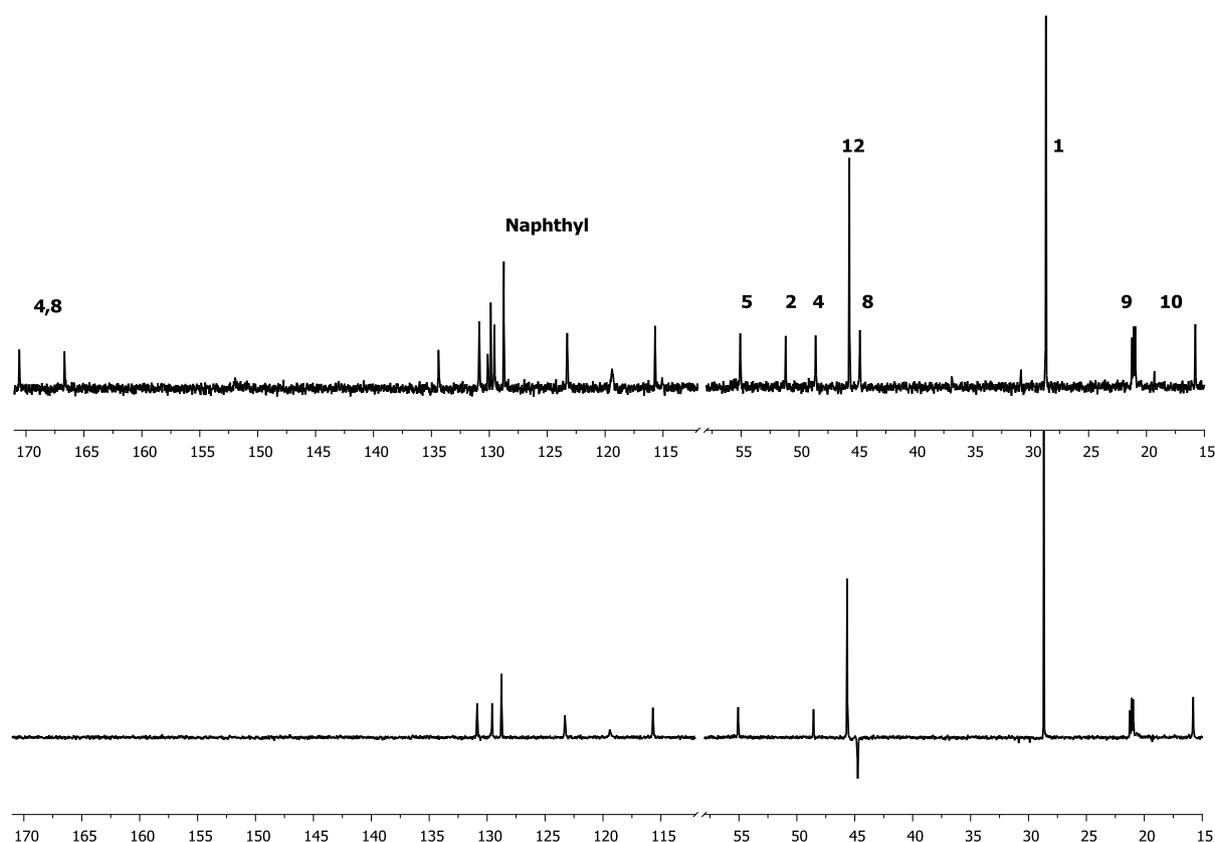


Abb. 3.63: Ausschnitte des ^{13}C -NMR- (oben) und 135-DEPT-Spektrums (unten) von **13d** (CDCl_3 , RT, 75.5 MHz).

Die elektronischen Eigenschaften der Verbindungen **13a-d** wurden mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Die drei funktionalen Einheiten Phenothiazin, Anthrachinon und Dansylglycin absorbieren in sehr ähnlichen Bereichen des Lichtspektrums, sodass die Spektren der Verbindungen jeweils zwei Absorptionsmaxima aufweisen. Das kürzerwellige Maximum höherer Intensität ist bei Wellenlängen von $\lambda = 258$ bis 260 nm zu finden, das zweite Absorptionsmaximum erscheint bei $\lambda = 320$ bis 344 nm. Trägt man die molaren Extinktionskoeffizienten ϵ gegen die Wellenlänge auf und vergleicht das Spektrum

der Donor-Akzeptor-Chromophor-Verbindung **13a** mit den Spektren der einzelnen funktionalen Einheiten (Abb. 3.64, oben), ist deutlich zu erkennen, dass das Spektrum der Verbindung **13a** die Summe der Einzelspektren darstellt. Ähnlich gute Übereinstimmungen der addierten Spektren mit dem Spektrum der D-A-Chr-Verbindung ergeben sich auch bei Kombination von **13b** und **13c** mit den entsprechenden Referenzen (Abb. 3.64, unten). Die einzelnen funktionalen Bausteine der Verbindungen üben also im Grundzustand keine Wechselwirkungen aus und liegen erwartungsgemäß entkoppelt vor.

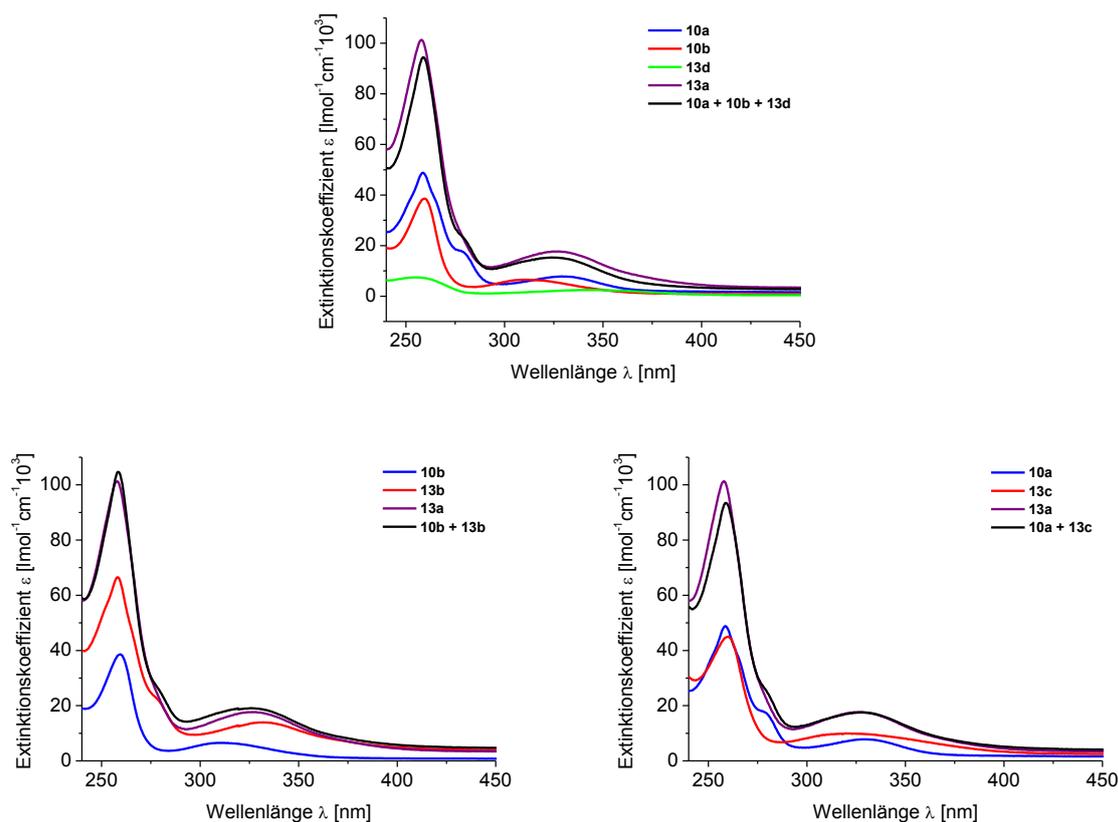


Abb. 3.64: Auftragung der molaren Extinktionskoeffizienten der D-A-Chr-Verbindung **13a** gegen die Wellenlänge im Vergleich mit den drei *Ugi*-Einzelkomponenten **10a**, **10b** und **13d** (oben), der DG-AQ-Verbindung **13b** und *Ugi*-PT **10b** (unten links) sowie der DG-PT-Verbindung **13c** und *Ugi*-AQ **10a** (unten links), (CH_2Cl_2 , RT).

In der Darstellung der normierten Absorptions- und Emissionsspektren der Dansylglycin-basierten Verbindungen **13a-d** (Abb. 3.65) wird deutlich, dass auch in den Donor- und/oder Akzeptor-haltigen Verbindungen eine leichte Fluoreszenz zu verzeichnen ist, allerdings deutlich weniger ausgeprägt, als in *Ugi*-Dansylglycin-Verbindung **13d**. Das Emissionsmaximum des Phenothiazins ist aufgrund der höheren Quantenausbeute des Dansylglycins nicht ersichtlich.

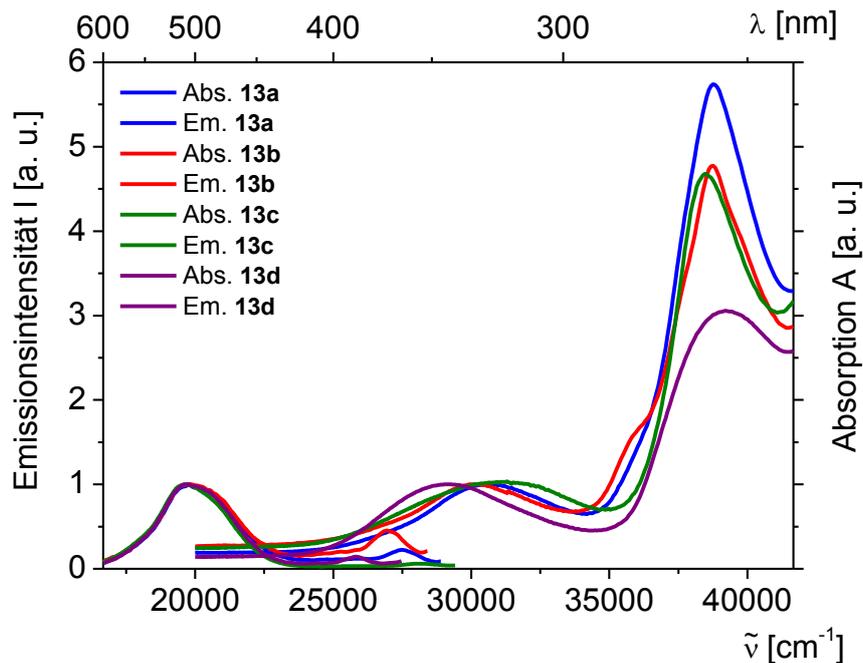
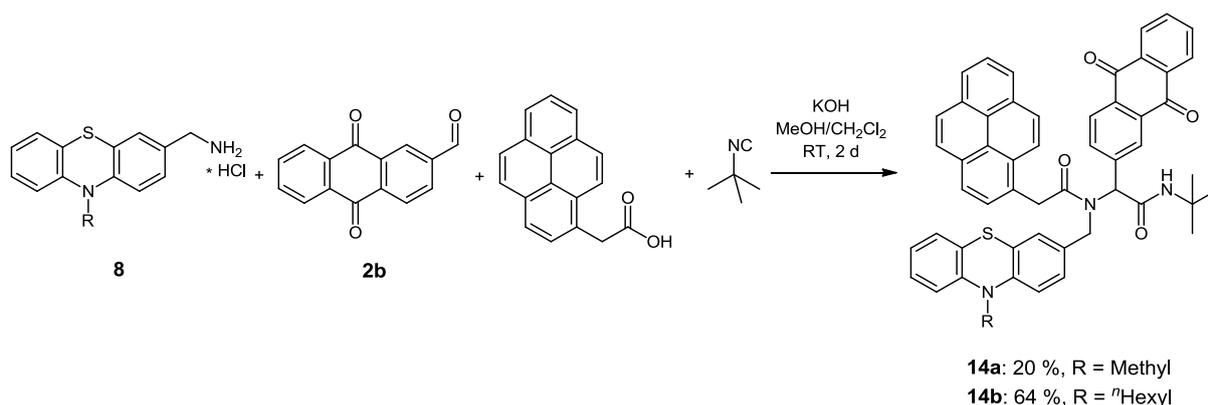


Abb. 3.65: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen **13a-d** (CH_2Cl_2 , RT, als Anregungswellenlänge in der Fluoreszenzspektroskopie diente das längstwellige Absorptionsmaximum).

3.2.3.2 Pyren-basierte Systeme

Pyren besitzt fünf Absorptionsmaxima zwischen $\lambda = 260$ und 340 nm und zwei dicht beieinander liegende Emissionsmaxima bei Wellenlängen von $\lambda = 378$ und 388 nm.²¹² Wirft man einen Blick auf das Redoxverhalten von Pyren, sind in der Literatur sowohl Oxidations- als auch Reduktionspotentiale dokumentiert.²¹³ Pyren kann in Donor-Akzeptor-Verbindungen also je nach Wahl des Partners als Elektronendonator oder als Elektronenakzeptor fungieren. Um die Wechselwirkungen des Pyrens in D-A-Chr-Verbindungen zu untersuchen, wurden die Triaden **14a** und **14b** synthetisiert, die als Donor 10-Methyl- bzw. 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin und als Akzeptor Anthrachinon enthalten. Aufgrund der besseren Reaktivität wurde allerdings im weiteren Verlauf 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-methylamin-hydrochlorid (**8a**) als Aminkomponente etabliert und die Ausbeute auf diese Weise erhöht. Die D-A-Chr-Triaden **14a** und **14b** konnten mit 2-(Pyren-1-yl)-essigsäure als Carbonsäurekomponente und *tert*-Butylisocyanid innerhalb von zwei Tagen Reaktionszeit in einem Lösemittelgemisch aus Methanol und möglichst wenig Dichlormethan in Ausbeuten von 20 % und 64 % isoliert werden (Schema 3.40).



Schema 3.40: Synthese der Pyren-haltigen D-A-Chr-Verbindungen **14a** und **14b**.

Um die optischen und elektronischen Eigenschaften der Triaden besser interpretieren zu können, wurden Verbindungen **14c** und **14d** synthetisiert, die zusätzlich zum Pyren nur den Akzeptor Anthrachinon und nur den Donor Phenothiazin enthalten sowie eine Referenzverbindung **14e**, bei der das *Ugi*-Gerüst nur mit der Pyren-Einheit substituiert ist (Abb. 3.66). Die Ausbeuten lagen dabei zwischen 30 und 65 %.

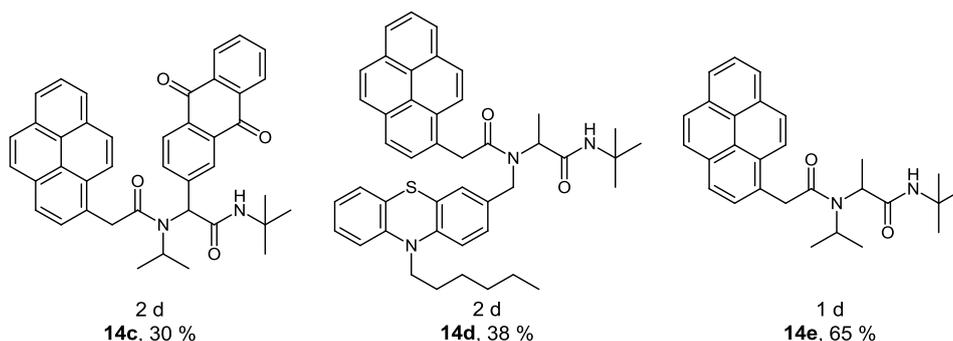


Abb. 3.66: Durch die *Ugi*-Reaktion gewonnene Pyren-haltige Referenzverbindungen **14c-e** (Reaktionszeit, Ausbeute).

Zusätzlich zu den 2-(Pyren-1-yl)-essigsäure basierten Verbindungen wurde eine weitere Pyren-haltige Verbindung **15a** in einer guten Ausbeute von 67 % erhalten (Abb. 3.67), bei deren Synthese PT-hydrochlorid **8a** und 1-Pyren-carboxaldehyd zum Einsatz kamen. Durch die Betrachtung der beiden PT-Pyren-Diaden **14d** und **15a** kann der Einfluss der Verknüpfung des Pyrens auf die Eigenschaften der Systeme betrachtet werden. Außerdem wurden eine PT-Anthracen-Diade **15b** und eine PT-Perylen-Diade **15c** mit Hilfe der *Ugi*-Reaktion in Ausbeuten von 87 und 56 % synthetisiert. Diese aromatischen Kohlenwasserstoffe, die alle im Sinne eines Elektronendonors und -akzeptors reagieren können, ermöglichen Vergleiche der Redox-, Absorptions- und Emissionseigenschaften in der jeweiligen Kombination mit Phenothiazin.^{214,167,168}

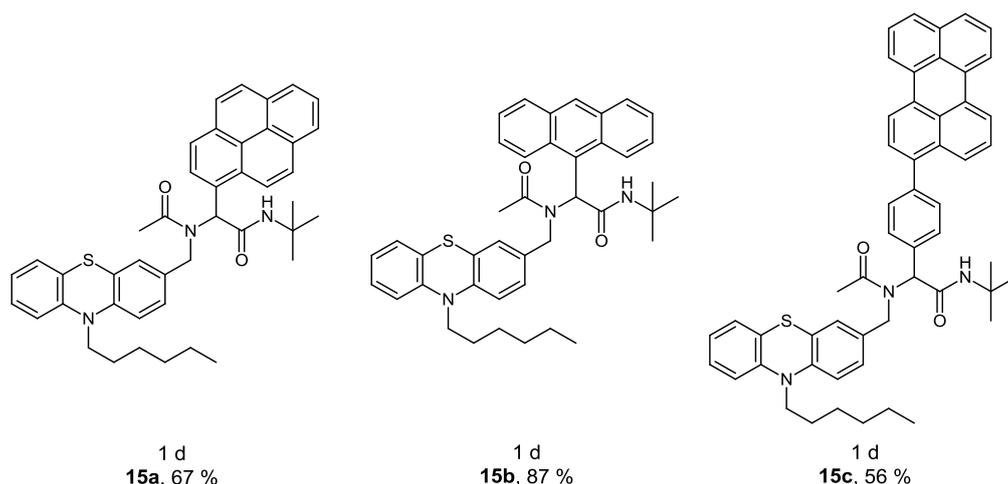
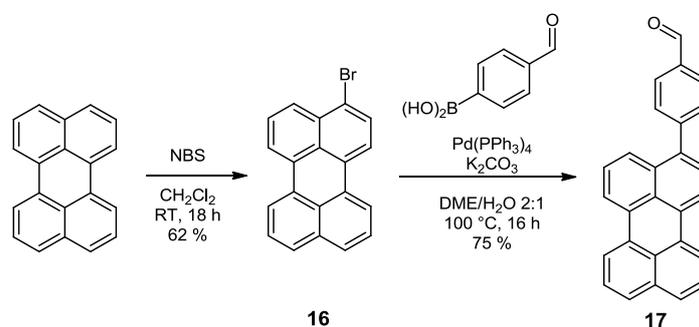


Abb. 3.67: Kombination von PT und CH-Aromaten in den *Ugi*-Verbindungen **15a-c** (Reaktionszeit, Ausbeute).

Der zur Synthese von **15c** benötigte 4-(Perylen-3-yl)-benzaldehyd (**17**) wurde in zwei Stufen ausgehend von Perylen hergestellt. Der kommerziell erhältliche und funktionalisierbare Chromophor Perylen (Absorptionsmaximum 440 nm, $\epsilon = 35000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Emissionsmaximum 445 nm) wurde dazu mit NBS bromiert²¹⁵ und die bromierte Spezies in einer *Suzuki*-Kupplung mit 4-Formylphenylboronsäure umgesetzt, um die Zielverbindung **17** in einer guten Ausbeute von 75 % zu erhalten (Schema 3.41).



Schema 3.41: Aldehyd-Funktionalisierung des Perylens.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **14e** (Abb. 3.68) sind neben den typischen Signalen des nur in Carbonsäure-Position substituierten *Ugi*-Gerüsts die Resonanzen des aromatischen Pyren-Grundkörpers sowie der verbrückenden Methylengruppe **8** zu erkennen. Die Methylgruppen **1** verursachen ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von δ 1.27, die diastereotopen Methylgruppen **9** erscheinen als zwei Dubletts bei δ 1.00 und δ 1.11, die Methylgruppe **10** erzeugt ein Dublett bei δ 1.61. Die Protonen **5** und **6** erscheinen als Quartett bei δ 3.76 und Septett bei δ 4.18. Das Amidproton **3** ist bei einer typischen chemischen Verschiebung von δ 6.99 zu finden. Die Methylengruppe **8** besitzt diastereotope Protonen, die in bekannter Weise zwei Dubletts bei chemischen Verschiebungen von δ 4.35 und δ 4.43 mit Kopplungskonstanten von $J = 15.6 \text{ Hz}$ hervorrufen. Die neun aromatischen Protonen des Pyrens erzeugen acht Dubletts und ein Triplett im Bereich von δ 7.7 bis 8.3,

sind allerdings nicht einzeln definiert, sondern erscheinen im Spektrum als zum Teil überlagerte Multipletts.

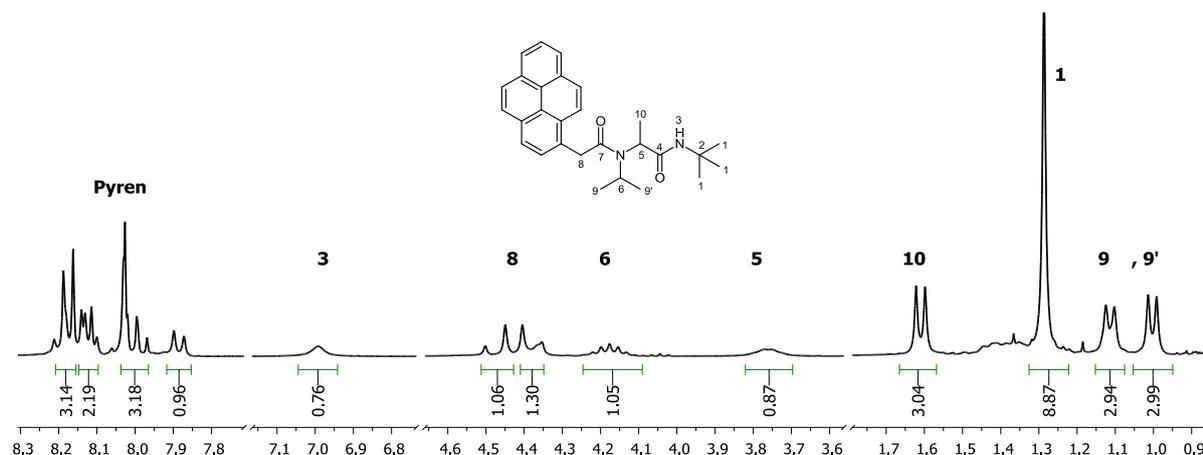


Abb. 3.68: Ausschnitte des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **14e** (CDCl_3 , RT, 300 MHz).

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Pyren-haltigen Verbindungen sind die neun primären und sieben quartären aromatischen Kohlenstoffkerne des Pyren-Grundkörpers als einzeln aufgelöste Signale im Bereich von δ 123.0 bis 131.5 zu erkennen.

Die elektrochemischen Eigenschaften der Pyren-Verbindungen **14a-e** und PT-CH-Aromat-Diaden **15a-c** wurden mittels Cyclovoltammetrie untersucht und die gewonnenen Daten in Tabelle 3.11 zusammengefasst. Die Erstoxidation der Phenothiazin-Einheit ist in den Verbindungen **14a**, **14b** und **14d** bei typischen Halbstufenpotentialen von $E_{1/2}^{0/+1} = 671$ mV bis 730 mV zu finden. Die beiden Reduktionen des Anthrachinons der Verbindungen **14a-c** treten ebenfalls im typischen Spannungsbereich auf. Vergleicht man die Redoxpotentiale der beiden PT-Pyren Diaden **14d** und **15a**, die sich in der Verknüpfung der Pyren-Einheit unterscheiden, ist zu erkennen, dass die Verknüpfung der Pyren-Einheit über die Aldehyd-Position aufgrund der höheren Elektronendichte das Halbstufenpotential kathodisch auf 620 mV verschiebt. Die PT-Diaden **15a** und **15b** weisen im oxidativen Bereich irreversible Oxidationen bei 1470 und 1440 mV auf, die von der Pyren bzw. Anthracen-Einheit verursacht werden. Gleiches gilt für **14e**, Pyren und Anthracen, die ebenfalls irreversible Oxidationen aufweisen. Das gebildete Radikalkation ist offensichtlich nicht stabil genug, um wieder reduziert zu werden. Die Literaturwerte^{213a} für Pyren ($E^{\text{Ox}} = 0.85$ V) und Anthracen ($E^{\text{Ox}} = 0.94$ V) können unter den hier gewählten Bedingungen also nicht reproduziert werden. Die PT-Perylen-Diade **15c** hingegen besitzt eine reversible Oxidation des Perylens bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = 996$ mV, die im Vergleich zum Oxidationspotential des Perylens von 1029 mV leicht kathodisch verschoben ist, was auf den zusätzlichen Phenylring, der den Perylen-Grundkörper mit dem Ugi-Gerüst verknüpft, zurückzuführen ist.

Verbindung **17** weist ein in der elektronenziehenden Aldehyd-Funktion begründetes anodisch verschobenes Oxidationspotential von $E_{1/2} = 1042$ mV auf.

Tabelle 3.11: Cyclovoltammetrische Daten der Verbindungen **14a-e** und **15a-c** sowie Referenzen (CH_2Cl_2 , RT, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Referenzelektrode Ag/AgCl, Vorschubgeschwindigkeiten 100, 250, 500 und 1000 mV/s, Leitsalz $\text{N}(\text{tBu})_4\text{PF}_6$, $c = 0.1$ mol/l, vs. Fc/Fc^+).

Verbindung	$E_{1/2}^{0/+1}$ [mV]	$E_{1/2}^{+1/+2}$ [mV]	Irr. Ox [mV]	$E_{1/2}^{-1/0}$ [mV]	$E_{1/2}^{-2/-1}$ [mV]
14a	730	-	-	-904	-1376
14b^a	679	-	-	-903	-1349
14c^a	-	-	-	-933	-1365
14d	671 ^a 697	-	-	-	-
14e	-	-	~ 1460	-	-
15a^a	620	-	~ 1470	-	-
15b	688	-	~ 1440	-	-
15c	685	996	-	-	-
17	1042	-	~ 1650	-	-
Pyren	-	-	~ 1475	-	-
Anthracen	-	-	~ 1430	-	-
Perylen	1029	-	~ 1700	-	-

^a Potentiale vs. Decamethylferrocen als interner Standard.

Die Absorptionsspektren der *Ugi*-D-A-Pyren-Verbindungen **14a-e** (Tabelle 3.12, Abb. 3.69, links) zeigen die typischen Absorptionsmaxima, die dem Pyren-Grundkörper zugeordnet werden können bei Wellenlängen von $\lambda = 345$, 329 und 315 nm, außerdem zwei bis drei kürzerwellige Maxima höherer Intensität. Die Referenzverbindung **14e**, die aus dem Pyren-substituierten *Ugi*-Gerüst besteht, zeigt außerdem bei einer Anregungswellenlänge von 345 nm zwei Emissionsmaxima bei Wellenlängen von $\lambda = 382$ nm und 396 nm, woraus sich eine Stokes-Verschiebung von $\Delta\tilde{\nu} = 2800$ cm^{-1} ergibt. Regt man nicht das längstwellige Absorptionsmaximum der Verbindung an, sondern bei 260 nm, liegt das intensivste Emissionsmaximum immer noch bei $\lambda = 400$ nm und zusätzlich ist ein weiteres Maximum bei $\lambda = 423$ nm zu erkennen. Die Struktur der Emissionsbanden entspricht auf diese Weise eher dem Spiegelbild des Absorptionsspektrums.

Trägt man den molaren Extinktionskoeffizienten ϵ gegen die Wellenlänge λ auf und vergleicht das Absorptionsspektrum der Donor-Akzeptor-Pyren-Triade **14b** mit den Absorptionsspektren der einzelnen funktionalen Bausteine, stellt man fest, dass sich das Absorptionsspektrum von **14b** als Summe der funktionalen Einheiten darstellt (Abb. 3.69,

rechts). Erwartungsgemäß liegen auch in diesem D-A-Chr-System die elektronisch unterschiedlichen Einheiten im Grundzustand entkoppelt vor.

Tabelle 3.12: Absorptions- und Emissionsmaxima der Verbindungen **14a-e** und **15a-c** (CH_2Cl_2 , RT, das jeweils fettgedruckte Absorptionsmaximum wurde als Anregungswellenlänge in der Fluoreszenzspektroskopie genutzt).

Verbindung	Absorption	Emission	Stokes-Shift
	$\lambda_{\text{max., abs.}}$ [nm] ($\epsilon \cdot 10^3 \cdot [\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$)	$\lambda_{\text{max., em.}}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]
14a	245 (124), 258 (112), 278 (77), 316 (30), 329 (47), 345 (56)	-	-
14b	245 (121), 258 (110), 278 (80), 316 (27), 329 (58)	-	-
14c	245 (68), 259 (45), 266 (46), 278 (49), 315 (13), 329 (28), 345 (36)	-	-
14d	245 (83), 260 (51), 265 (52), 278 (53), 315 (18), 329 (34), 345 (45)	-	-
14e	245 (51), 256 (9), 265 (20), 278 (36), 315 (10), 329 (23), 345 (33)	382, 396 400 ^a , 423 ^a	2800
15a	245 (67), 259 (40), 266 (39, sh), 279 (36), 318 (15), 332 (27), 348 (33)	425	5200
15b	259 (207), 308 (sh, 7), 319 (7), 336 (7), 355 (8), 374 (9), 394 (7)	435	2400
15c	258 (51), 294 (7), 301 (sh, 6), 400 (sh, 11), 422 (24), 448 (30)	465	800
17	258 (34), 424 (20), 449 (24)	496	2100

^a Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc.}} = 260$ nm.

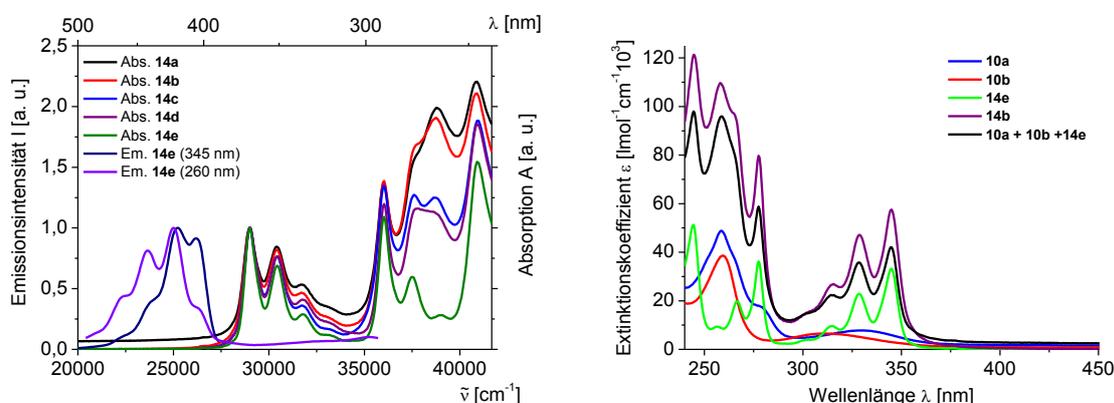


Abb. 3.69: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren der Ugi-Pyren-Verbindungen **14a-e** (links) und Auftragung des molaren Extinktionskoeffizienten gegen die Wellenlänge zum Vergleich der Ugi-D-A-Chr-Verbindung **14b** mit der Summe der einzelnen funktionalen Bausteine (rechts), (CH_2Cl_2 , RT).

Die Verbindungen **14a-d**, die zusätzlich zum Pyren weitere funktionale Einheiten tragen, zeigen im Gegensatz zu **14e** keine Fluoreszenz. Vermisst man die Proben bei gleicher Konzentration ($c = 10^{-6}$ mol/l) ist weder bei Anregung bei $\lambda_{\text{exc.}} = 345$ nm noch bei $\lambda_{\text{exc.}} = 260$ nm Emission zu detektieren (Abb. 3.70). Das heißt, die Fluoreszenz des Pyrens wird sowohl in Kombination mit dem Elektronenakzeptor Anthrachinon (**14c**) als auch in Kombination mit dem Elektronendonator Phenothiazin (**14d**) sowie in den D-A-Chr-Systemen **14a** und **14b** gelöscht.

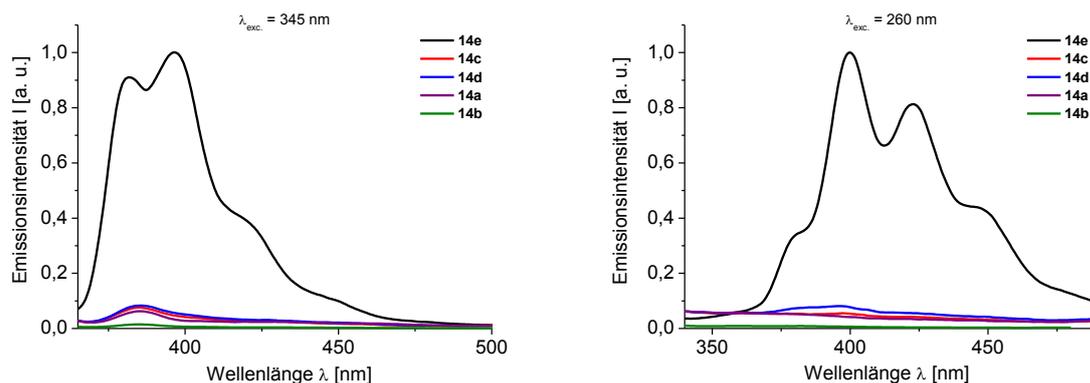


Abb. 3.70: Emissionsspektren der Verbindungen **14a-e** gemessen bei vergleichbar geringen Konzentrationen, Anregung bei 345 nm (links) und 260 nm (rechts), (CH_2Cl_2 , RT).

Um die Wahrscheinlichkeit für Fluoreszenzlöschung durch Elektronentransfer zu ermitteln, wurde die *Rehm-Weller*-Gleichung herangezogen. Da innerhalb des messbaren Spannungsbereichs des Lösemittels Dichlormethan in der Cyclovoltammetrie keine reversiblen Redoxprozesse des Pyrens aufgezeichnet werden konnten, wurden zur Berechnung der freien Reaktionsenthalpie des Elektronentransfers $\Delta G_{\text{ET}}^{\text{simpl}}$ Literaturwerte herangezogen ($E_{1/2}^{\text{Ox}} = 1.36$ V, $E_{1/2}^{\text{Red}} = -2.04$ V, vs. SCE in MeCN).^{213a} Die *Ugi*-PT-Referenzverbindung **10b** besitzt in Acetonitril ein Halbstufenpotential von $E_{1/2} = 710$ mV, die *Ugi*-AQ-Referenzverbindung **10a** eines von $E_{1/2} = -840$ mV. Betrachtet man Pyren ($E_{1/2}^{\text{Red}} = -1.796$ V vs. NHE) in Kombination mit *N*-Hexylphenothiazin ($E_{1/2}^{\text{Ox}} = 0.909$ V vs. NHE) als Quencher und bezieht die Anregungsenergie ΔE_{00} des Fluorophors (PT, $\lambda = 402$ nm, entspricht 3.08 eV), die aus dem Schnittpunkt der normierten Absorptions- und Emissionsspektren gewonnen werden kann, mit ein, lässt sich unter Vernachlässigung des *Coulomb*-Terms die freie Reaktionsenthalpie des Elektronentransfers zu -0.38 eV berechnen. Pyren lässt sich in Kombination mit *N*-Hexylphenothiazin allerdings auch als Fluorophor ($\lambda = 368$ nm, entspricht $\Delta E_{00} = 3.69$ eV) ansehen, sodass sich eine freie Reaktionsenthalpie von $\Delta G_{\text{ET}}^{\text{simpl}} = -0.66$ eV ergibt, die dem reduktiven Lösungsprozess zugeordnet werden kann. Kombiniert mit Anthrachinon ($E_{1/2}^{\text{Red}} = -0.641$ V vs. NHE) als Quencher, kann Pyren ($E_{1/2}^{\text{Ox}} = 1.604$ V vs. NHE) ebenfalls als Fluorophor betrachtet werden. Unter Nutzung der Anregungsenergie des Pyrens ($\lambda = 368$ nm, entspricht 3.69 eV),

ergibt sich wiederum unter Vernachlässigung des *Coulomb*-Terms die freie Reaktionsenthalpie des Elektronentransfers zu -1.12 eV. Aus diesen deutlich negativen Werten lässt sich ableiten, dass der PET als Lösungsmechanismus durchaus energetisch begünstigt ist und einen möglichen Weg zur strahlungslosen Desaktivierung des angeregten Zustands darstellt. Die Löschung der Fluoreszenz des Pyrens sowohl in Kombination mit dem Elektronendonator Phenothiazin als auch mit dem Akzeptor Anthrachinon kann also durch photoinduzierten Elektronentransfer erklärt werden.

Die PT-CH-Aromat-Diaden **15a** und **15b** weisen sehr schwache Fluoreszenz auf, die bei Konzentrationen von $c = 10^{-6}$ mol/l nicht aufzuzeichnen ist. Die Fluoreszenz der Perylen enthaltenden Verbindung **15c** hingegen ist deutlich stärker ausgeprägt. Die Lage der Emissionsbanden und die Größenordnung der *Stokes*-Verschiebungen sind auf die jeweiligen aromatischen Kohlenwasserstoffe zurückzuführen (Abb. 3.71). Um den Effekt der unterschiedlich starken Fluoreszenz der Diaden von Phenothiazin mit Pyren, Anthracen und 3-Phenylperylen in der Aldehyd-Position zu quantifizieren, wurden relative Quantenausbeuten im Vergleich zur *Ugi*-PT-Verbindung **10b** bestimmt, da der Phenothiazin-Chromophor in allen Verbindungen mit derselben Verknüpfung enthalten ist (Tabelle 3.13). Als Anregungswellenlänge wurde deshalb das Absorptionsmaximum des Phenothiazins ($\lambda_{\text{exc.}} = 320$ nm) genutzt. Der schon augenscheinlich erkennbare Trend der sehr schwachen Fluoreszenz von **15a** und **15b** und der starken Fluoreszenz der Perylen-haltigen Verbindung **15c** zeigt sich in der hohen relativen Quantenausbeute $\Phi_{\text{rel}} = 23.72$ von **15c**. Dass die Fluoreszenz in den Diaden dennoch als zum Teil gelöscht betrachtet werden kann, zeigt sich im Vergleich der gemessenen Quantenausbeuten mit Literaturquantenausbeuten von Anthracen ($\Phi = 0.36$ in Cyclohexan), Pyren ($\Phi = 0.32$ in Cyclohexan) und Perylen ($\Phi = 0.94$ in Cyclohexan)²¹⁶ und ist demnach auf in den Diaden stattfindende inter- und intramolekulare Elektronen- und Energietransferprozesse zurückzuführen.

Betrachtet man die CH-aromatischen Elektronenakzeptoren Pyren ($E_{1/2}^{\text{Red}} = -2.04$ V, vs. SCE in MeCN), Anthracen ($E_{1/2}^{\text{Red}} = -1.97$ V, vs. SCE in MeCN) und Perylen ($E_{1/2}^{\text{Red}} = -1.66$ V, vs. SCE in MeCN)^{213a} als Fluorophor und Phenothiazin als Quencher lässt sich ein reduktiver Lösungsmechanismus formulieren. Es zeigt sich, dass bei Anwendung der *Rehm-Weller*-Gleichung in allen drei Fällen negative Werte der freien Reaktionsenthalpie des Elektronentransfers erhalten werden (Tabelle 3.14), sodass Fluoreszenzlöschung durch Elektronentransfer vom Phenothiazin auf den jeweiligen CH-Aromaten als Erklärung für die teilweise gelöschte Fluoreszenz herangezogen werden kann.

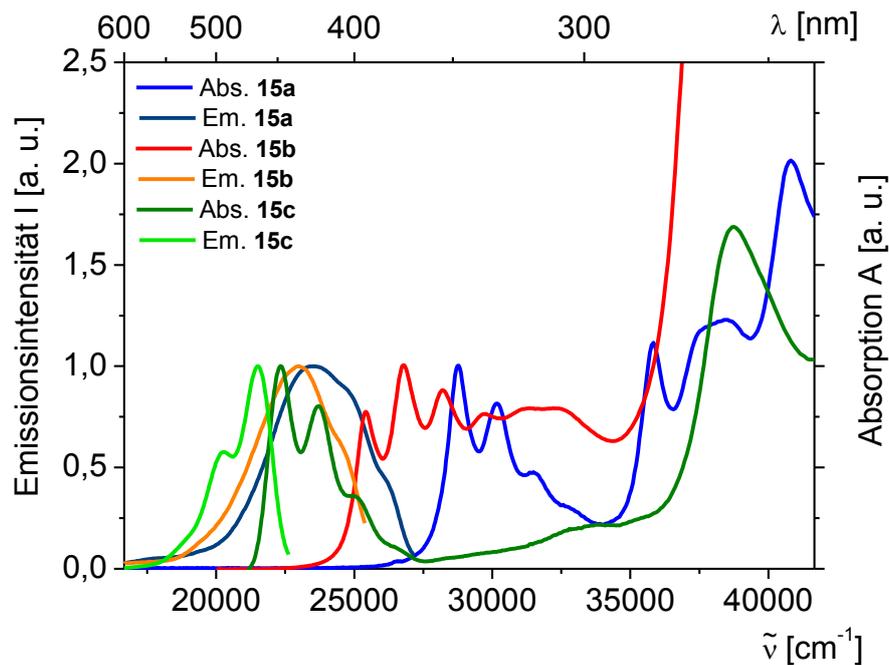


Abb. 3.71: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen **15a-c** (CH_2Cl_2 , RT, als Anregungswellenlänge in der Fluoreszenzspektroskopie diente jeweils das längstwellige Absorptionsmaximum).

Tabelle 3.13: Relative Quantenausbeuten der Verbindungen **15a-c** (CH_2Cl_2 , bezogen auf die Quantenausbeute der Referenz **10b**, die als 1.0 angenommen wurde).

Ref.	10b		
Probe	15a	15b	15c
Φ_{rel}^a	2.14	2.18	23.72

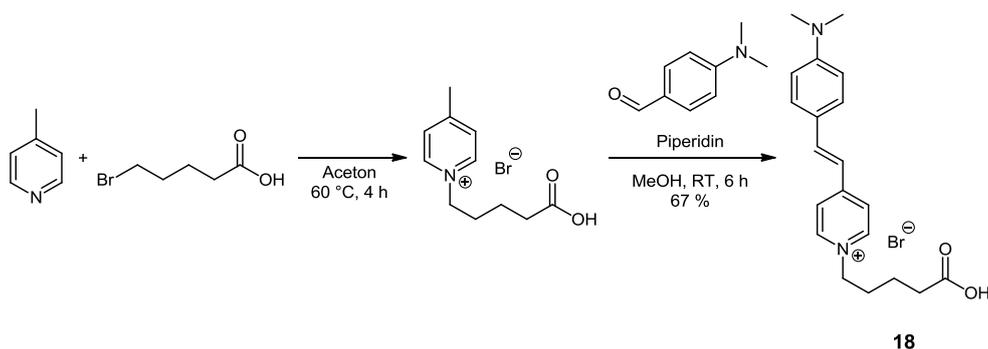
Tabelle 3.14: Berechnung der freien Reaktionsenthalpie des Elektronentransfers mit Hilfe der *Rehm-Weller*-Gleichung.

funkt.	Einheit	E_{Ox}^0 [V] ^a	E_{Red}^0 [V] ^a	ΔE_{00} [eV] ^b	ΔG_{ET}^{simpl} [eV]
Q:	PT	0.91		3.37	-0.66
F:	Pyren		-1.80	(368 nm)	
Q:	PT	0.91		3.09	-0.46
F:	Anthracen		-1.73	(401 nm)	
Q:	PT	0.91		2.72	-0.39
F:	Perylen		-1.42	(456 nm)	

^a E^0 vs. NHE, umgerechnet nach $E^0(\text{SCE}) + 0.244 \text{ V} = E^0(\text{NHE})$. ^b ΔE_{00} wurde aus dem Schnittpunkt der normierten Absorptions- und Emissionsspektren von **15a-c** berechnet.

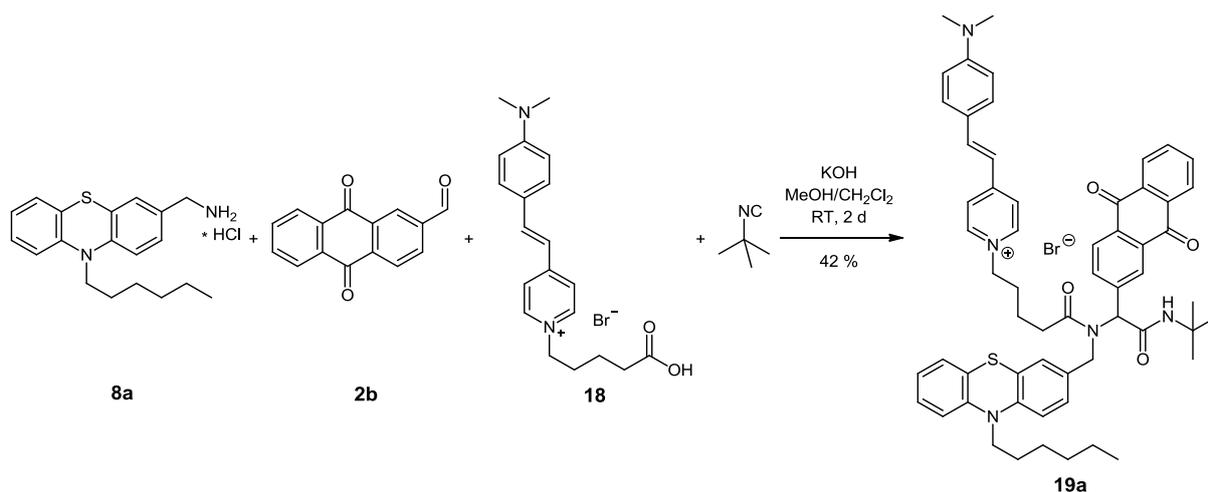
3.2.3.3 Styrylpyridinium-Chromophor-basierte Systeme

Ausgehend von 1-(4-Carboxybutyl)-4-methylpyridin-1-ium-bromid und 4-(Dimethylamino)-benzaldehyd kann nach Literaturvorschrift²¹⁷ in einer *Knoevenagel*-Kondensation mit Piperidin als Base und in Methanol als Lösemittel innerhalb von sechs Stunden bei Raumtemperatur ein stilbenartiger Chromophor mit Carbonsäurefunktionalität **18** in einer Ausbeute von 67 % erhalten werden (Schema 3.42). Dieser absorbiert im Gegensatz zu Dansylglycin und Pyren im sichtbaren Bereich des Lichtspektrums und ermöglicht somit prinzipiell Anwendungen in photovoltaischen Aufbauten zur Gewinnung von Strom aus Sonnenlicht.



Schema 3.42: Synthese eines Styrylpyridinium-Chromophors mit Carbonsäurefunktionalität **18**.

Chromophor **18** kann nun zusammen mit Hydrochlorid **8a**, Anthrachinon-carbaldehyd **2b** und *tert*-Butylisocyanid in der *Ugi*-Reaktion eingesetzt werden, um ein weiteres Donor-Akzeptor-Chromophor-System **19a** innerhalb einer Reaktionszeit von zwei Tagen in einer Ausbeute von 42 % zu erhalten (Schema 3.43).



Schema 3.43: Synthese der Styrylpyridinium-Chromophor-basierten D-A-Chr-Verbindung **19a**.

Um den Einfluss des Chromophors auf die elektronischen und elektrochemischen Eigenschaften der D-A-Chr-Systeme zu untersuchen, wurden Referenzverbindungen synthetisiert, die den Chromophor und Anthrachinon (**19b**), Chromophor und Phenothiazin (**19c**) und nur den Chromophor am *Ugi*-Gerüst (**19d**) enthalten (Abb. 3.72). Die Synthese

gelang dabei in Ausbeuten von 18 - 41 %, wobei die teils geringen Ausbeuten auf den ionischen Charakter der Verbindungen und die damit verbundenen Schwierigkeiten bei der säulenchromatographischen Aufreinigung zurückzuführen sind. Im Falle der Verbindung **19c** entstanden als Nebenprodukt 39 % des entsprechenden *Passerini*-Produkts, dies konnte jedoch trotz identischer Bedingungen bei der Synthese der anderen den Styrylpyridinium-Chromophor enthaltenden Verbindungen nicht beobachtet werden.

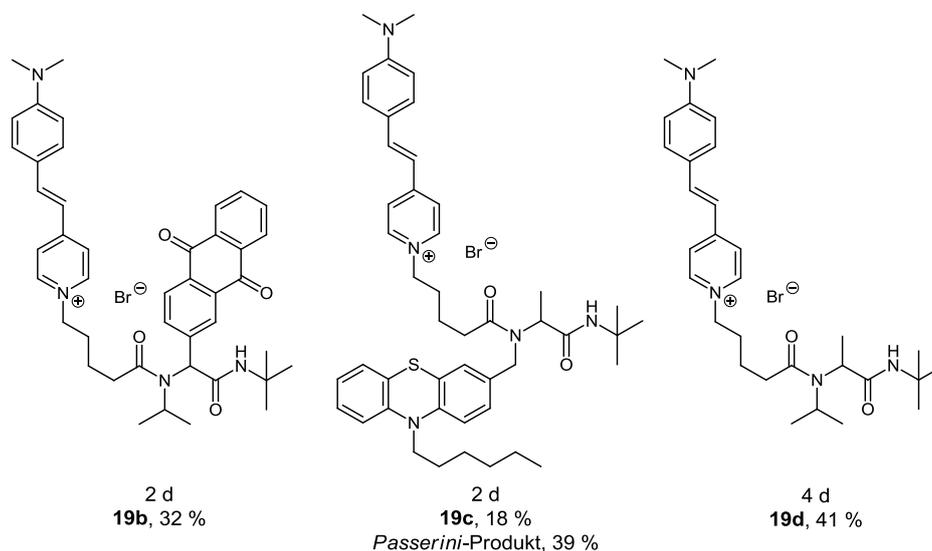


Abb. 3.72: Ugi-Verbindungen **19b-d** mit Styrylpyridinium-Chromophor (Reaktionszeit, Ausbeute).

Die strukturellen Besonderheiten der Verbindungen **19a-d**, die den Styrylpyridinium-Chromophor beinhalten, werden deutlich, wenn man das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Stammverbindung **18** betrachtet (Abb. 3.73). Die Protonen der Methylengruppen **3** und **4** erzeugen jeweils ein Dublett vom Triplet bei chemischen Verschiebungen von δ 1.48 und 1.89, die Methylengruppe **2** erscheint als Triplet bei δ 2.28 und die Methylengruppe **5**, die dem Pyridinium-Stickstoffatom benachbart ist, bildet ebenfalls ein weiter tieffeldverschobenes Triplet bei δ 4.45 aus. Die Kopplungskonstanten der Resonanzen der Methylengruppen liegen erwartungsgemäß zwischen $J = 7.2\text{ Hz}$ und $J = 7.5\text{ Hz}$. Im aliphatischen Bereich des Spektrums ist außerdem das Signal der Protonen der beiden Methylgruppen am Stickstoffatom **15** bei einer chemischen Verschiebung von δ 3.01 zu finden. Im aromatischen Bereich des Spektrums sind drei Signalpaare der aromatischen Protonen und der Protonen der Doppelbindung zu sehen, die sich anhand der Verschiebungen und Kopplungskonstanten zuordnen lassen. Am geringsten verschoben erscheinen dabei die Protonen des oberen Phenylrings **12** und **13** als zwei Dubletts mit Kopplungskonstanten von $J = 9.0\text{ Hz}$ bei chemischen Verschiebungen von δ 6.78 und 7.60. Die Protonen der Doppelbindung **9** und **10** verursachen Dubletts bei δ 7.20 und 7.95 mit für Protonen einer *trans*-konfigurierten Doppelbindung typischen Kopplungskonstanten von $J = 16.1\text{ Hz}$. Die Protonen des Pyridiniumrings **6** und **7** zeigen Resonanzen bei chemischen Verschiebungen von δ 8.09 und 8.82 mit Kopplungskonstanten von $J = 6.9\text{ Hz}$. Das in der

Stammverbindung noch vorhandene Proton der Carbonsäurefunktion erscheint als breites Singulett im Tieffeld bei einer chemischen Verschiebung von δ 12.11.

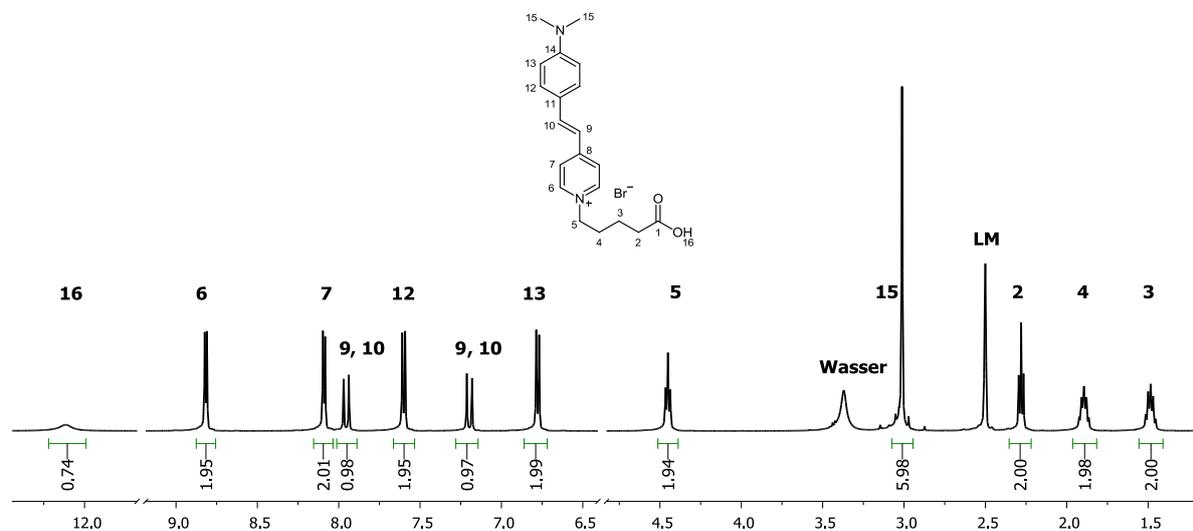


Abb. 3.73: Ausschnitte des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des Carbonsäure-funktionalisierten Styrylpyridinium-Chromophors **18** (DMSO-d_6 , RT, 500 MHz).

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des Chromophors **18** (Abb. 3.74) weist im aliphatischen Bereich die Signale der Kohlenstoffkerne der Methylengruppen **2-5** bei chemischen Verschiebungen von δ 20.9, 29.9, 32.9 und 58.7 auf. Die Resonanz der Methylgruppen **15** wird im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum vom Lösemittelsignal überdeckt, lässt sich jedoch über das $^{13}\text{C-DEPT}$ -Spektrum eindeutig identifizieren. Im aromatischen Bereich des Spektrums sind die sieben unterschiedlichen Kohlenstoffkerne des Phenyl- und Pyridiniumrings bei chemischen Verschiebungen zwischen δ 111.9 und 153.8 zu finden. Die drei quartären Kohlenstoffkerne **8**, **11** und **14** erzeugen dabei Signale bei δ 122.5, 151.9 und 155.8. Die der Doppelbindung zugehörigen Kohlenstoffkerne erscheinen bei chemischen Verschiebungen von δ 117.1 und 142.2. Im Tieffeld ist der Kohlenstoffkern der Carboxylgruppe bei δ 174.1 ersichtlich.

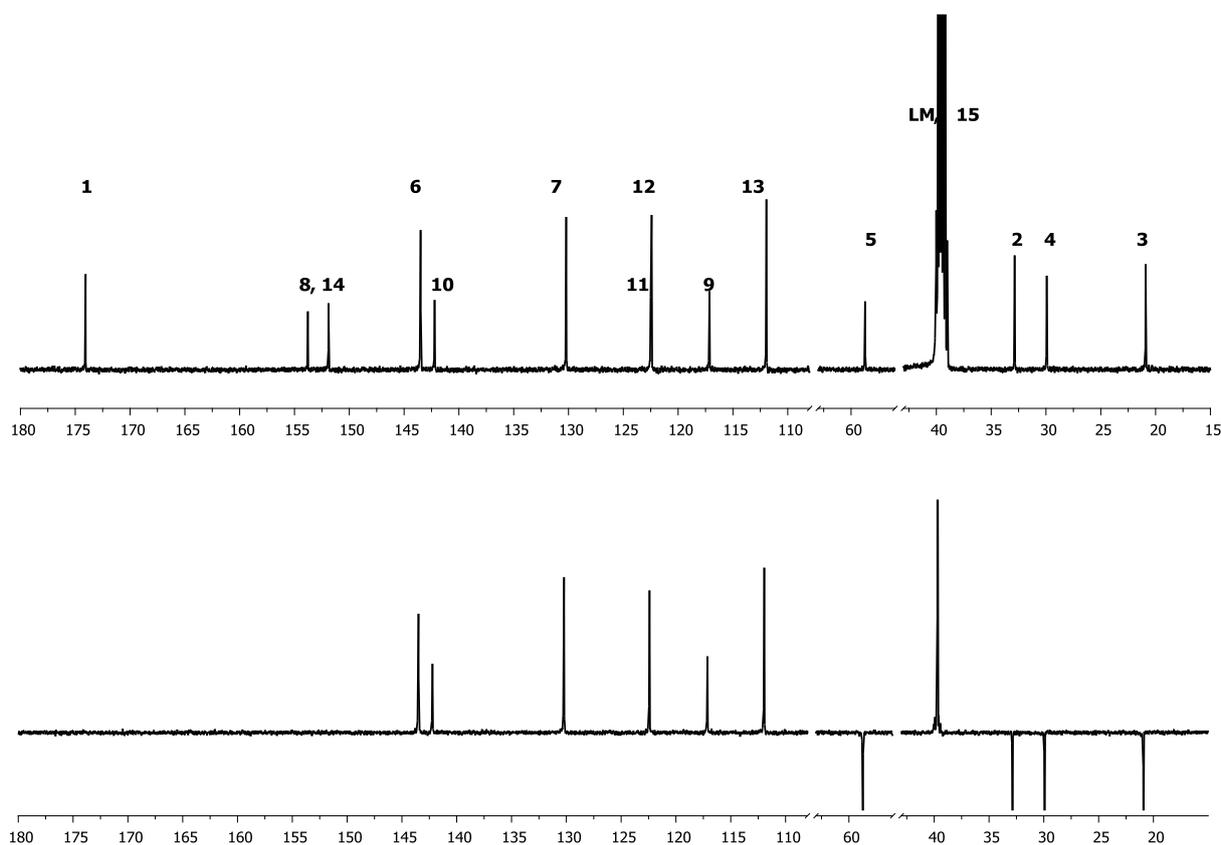


Abb. 3.74: Ausschnitte des ^{13}C -NMR- und $^{135}\text{-DEPT}$ -Spektrums des Chromophors **18** (DMSO-d_6 , RT, 125.8 MHz).

Die elektronischen Eigenschaften der D-A-Chr-Verbindungen **19a-d** wurden mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie analysiert, außerdem wurden relative Quantenausbeuten, bezogen auf den Chromophor-Grundkörper **18**, bestimmt (Tabelle 3.15).

Tabelle 3.15: Photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen **19a-d** und **18** (CH_2Cl_2 , RT).

Verbindung	Absorption	Emission	Stokes-Shift	Φ_{rel}^a
	$\lambda_{max., abs.}$ [nm] ($\epsilon \cdot 10^3 \cdot [\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$)	$\lambda_{max., em.}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	
19a	259 (98), 308 (23), 505 (53)	594	3000	0.43
19b	259 (82), 320 (20), 506 (62)	594	2900	0.56
19c	260 (61), 304 (18), 507 (35)	591	2800	0.70
19d	274 (9), 509 (28)	595	2900	-
18	274 (13), 510 (36)	595	2800	1.0

^a Relative Quantenausbeuten bezogen auf die Quantenausbeute des Styrylpyridinium-Chromophors **18**, die als 1.0 angenommen wurde.

Die Absorptionsspektren der Verbindungen **19a-c** haben ein sehr ähnliches Erscheinungsbild und weisen neben zwei Absorptionsmaxima bei etwa 260 nm und 304 bis 320 nm, die den Phenothiazin- und/oder Anthrachinon-Einheiten zugeordnet werden können, eine weitere intensive Absorptionsbande bei einer Wellenlänge von $\lambda = 505$ bis 507 nm auf,

die auf den Styrylpyridinium-Chromophor zurückzuführen ist. Die *Ugi*-Verbindung **19d**, die nur den Styrylpyridinium-Chromophor enthält, sowie die Stammverbindung **18** zeigen ebendieses Absorptionsmaximum und ein kürzerwelliges bei $\lambda = 274$ nm, welches eine geringere Intensität besitzt.

Erwartungsgemäß fluoreszieren **19d** und **18** und weisen ein Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von $\lambda = 595$ nm und eine sich daraus ergebende *Stokes*-Verschiebung von $\Delta\tilde{\nu} = 2800$ bzw. 2900 cm^{-1} auf (Abb. 3.75). Auch in den Emissionsspektren der D-A-Chr-Systeme **19a-c** ist das Emissionsmaximum des Styrylpyridinium-Chromophors zu finden, was darauf schließen lässt, dass hier keine effiziente Fluoreszenzlöschung durch Elektronentransfer auftritt. Wirft man jedoch einen Blick auf die relativen Quantenausbeuten der Verbindungen **19a-c**, die bezogen auf Stammverbindung **18** bestimmt wurden, ist ein deutlicher Trend zu erkennen. Verbindung **19c**, die neben dem Styrylpyridinium-Chromophor den Donor Phenothiazin enthält, erreicht die größte relative Quantenausbeute von $\Phi_{rel} = 0.70$, die Chromophor-Anthrachinon-Diade **19b** besitzt eine geringere relative Quantenausbeute von 0.56 auf. Die D-A-Chr-Triade **19c** weist die geringste relative Quantenausbeute auf. Hier werden 57 % der Fluoreszenz gelöscht.

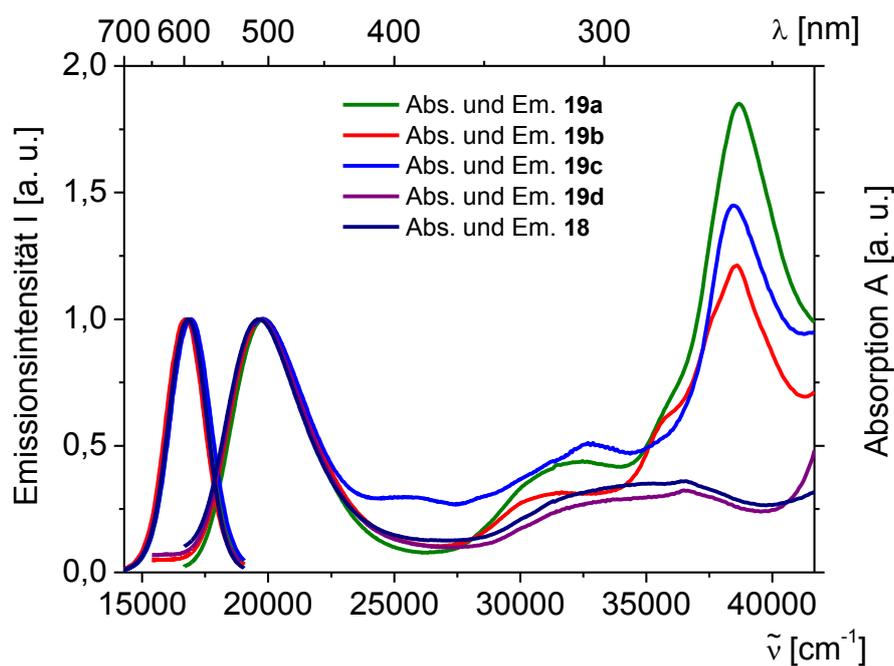


Abb. 3.75: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren der *Ugi*-Verbindungen mit Styrylpyridinium-Chromophor **19a-d** (CH_2Cl_2 , RT).

Vergleicht man das Absorptionsspektrum des D-A-Chr-Systems **19a** mit den Spektren der einzelnen funktionalen Bausteine, ist zu erkennen, dass bei der Auftragung des molaren Extinktionskoeffizienten gegen die Wellenlänge im spektralen Bereich von 240 bis 400 nm, das Spektrum von **19a** der Summe der Einzelspektren genau entspricht. Im Bereich des

Absorptionsmaximums des Styrylpyridinium-Chromophors ist diese Übereinstimmung hingegen nur näherungsweise gegeben (Abb. 3.76).

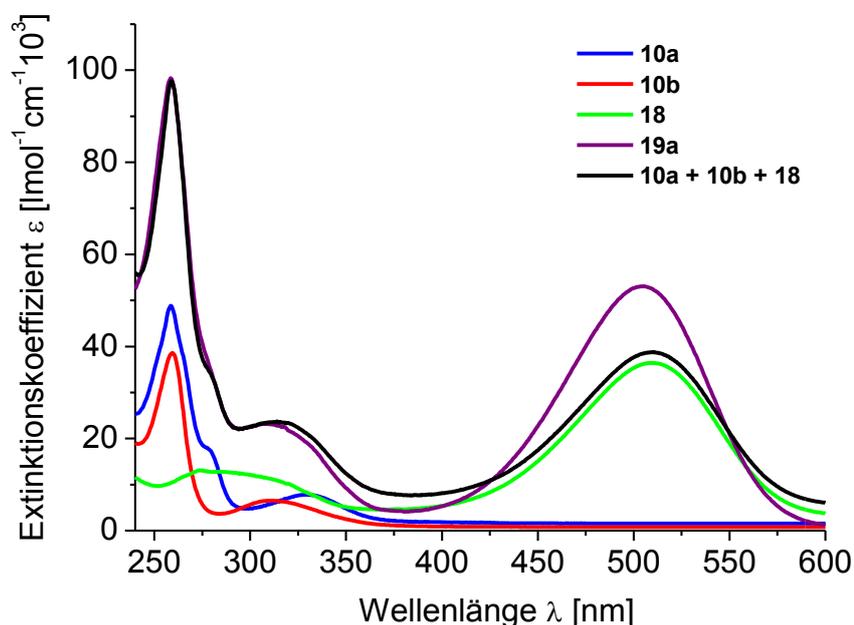


Abb. 3.76: Auftragung des molaren Extinktionskoeffizienten gegen die Wellenlänge zum Vergleich der *Ugi-D-A-Chr*-Verbindung **19a** mit der Summe der einzelnen funktionalen Bausteine (CH_2Cl_2 , RT).

Eine mögliche Erklärung der teilweise gelöschten Fluoreszenz des Styrylpyridinium-Chromophors in Kombination mit Elektronendonator und/oder -akzeptor lässt sich bei Betrachtung der Redoxpotentiale der funktionalen Einheiten und Anwendung der *Rehm-Weller*-Gleichung finden.

Im Cyclovoltammogramm (MeCN, RT, interner Standard Fc/Fc^+) der Stammverbindung **18** sind eine quasireversible Oxidation mit einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = 871$ mV und eine irreversible Reduktion bei -1161 mV zu sehen, was sich auch mit der Literatur, in der ein strukturell ähnlicher Chromophor beschrieben wird, in Einklang bringen lässt.²¹⁸

Nimmt man die in Acetonitril gemessenen Redoxpotentiale der *Ugi-PT*-Verbindung **10b** und der *Ugi-AQ*-Verbindung **10b** hinzu und bezieht alle Redoxpotentiale auf die Normalwasserstoffelektrode, lassen sich bei Betrachtung des Styrylpyridinium-Chromophors (Styr) als Fluorophor ein reduktiver und ein oxidativer Lösungsprozess formulieren (Tabelle 3.16). Sowohl in Kombination mit Anthrachinon als auch Phenothiazin als Quencher und unter Einbezug der Anregungsenergie ΔE_{00} des Styrylpyridinium-Chromophors ergeben sich unter Vernachlässigung des *Coulomb*-Terms negative Werte für die freie Enthalpie des Elektronentransfers ΔG_{ET}^{simpl} . Der stärker negative Wert des Styrylpyridinium-AQ-Systems lässt sich mit der niedrigeren relativen Quantenausbeute der A-Chr-Diade **19b** korrelieren.

Für die teilweise gelöschte Fluoreszenz können aus energetischer Sicht Elektronentransferprozesse mitverantwortlich sein.

Tabelle 3.16: Berechnung der freien Reaktionsenthalpie des Elektronentransfers mit Hilfe der *Rehm-Weller*-Gleichung.

Prozess	funkt. Einheit		E^0_{Ox} [V] ^a	E^0_{Red} [V] ^a	ΔE_{00} [eV] ^b	ΔG_{ET}^{simpl} [eV]
oxidativ	F:	Styr	1.07		2.21	-0.50
	Q:	AQ		-0.64	(560 nm)	
reduktiv	Q:	PT	0.91		2.21	-0.34
	F:	Styr		-0.96	(560 nm)	

^a E^0 vs. NHE, umgerechnet nach $E^0(\text{Ag}/\text{AgCl}) + 0.199 \text{ V} = E^0(\text{NHE})$. ^b ΔE_{00} wurde aus dem Schnittpunkt der normierten Absorptions- und Emissionsspektren von **18** berechnet.

3.2.3.4 Fazit aus den Untersuchungen der Donor-Akzeptor-Chromophor-Systeme

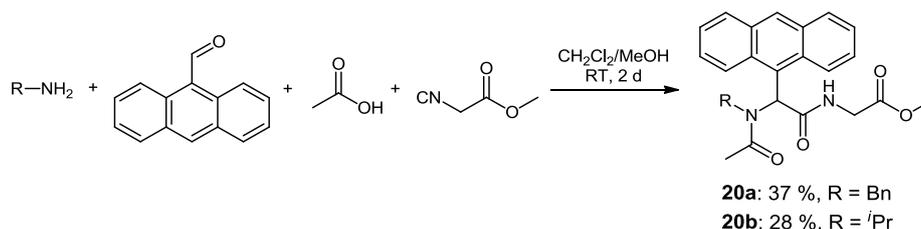
Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die *Ugi*-Reaktion den schnellen und modularen Aufbau von diversen Donor-Akzeptor-Chromophor-Systemen ermöglicht. Drei Chromophore, die sich sowohl in ihren Absorptions- und Emissions- sowie Redox Eigenschaften unterscheiden, konnten erfolgreich eingesetzt werden. Durch den Vergleich der Donor-Akzeptor-Chromophor-Systeme mit entsprechenden Referenzverbindungen konnten Rückschlüsse auf die Funktion des jeweiligen funktionalen Bausteins gezogen werden. So weisen alle Systeme eine Entkopplung des elektronischen Grundzustands auf, was sich anhand ihrer Absorptionsspektren und Cyclovoltammogrammen nachweisen lässt. Die Interaktion der funktionalen Einheiten im angeregten Zustand zeigt sich in der unterschiedlich stark ausgeprägten Löschung der Fluoreszenz. Diese kann durch die Bestimmung relativer Quantenausbeuten bezogen auf die jeweilige *Ugi*-Chromophor-Referenzverbindung quantifiziert werden. Sowohl in Kombination mit Phenothiazin als auch mit Anthrachinon ist eine Löschung der Fluoreszenz zu verzeichnen. Mit Hilfe der *Rehm-Weller*-Gleichung kann die freie Reaktionsenthalpie des Elektronentransfers mit den relativen Quantenausbeuten korreliert werden, auch wenn hier Elektronentransfer wohl nicht den einzigen Desaktivierungspfad des angeregten Zustands darstellt.

3.2.4 Ugi-Reaktion mit Isocyaniden mit Ligationsfunktion

3.2.4.1 Ugi-Reaktion mit Methylisocyanoacetat und Entschützung der Esterfunktion

Um funktionale π -Elektronensysteme auf Oberflächen aufzubringen, wird eine polare Ligationsfunktion (z. B. Carboxyl-, Sulfonsäure-, Phosphonsäure-, Silylethergruppe) benötigt, die mit Funktionalitäten auf der Oberfläche von anorganischen Materialien kovalente Bindungen eingeht oder adsorptiv gebunden werden kann.²¹⁹ Methyl-2-isocyanoacetat ist kommerziell erhältlich, enthält eine Estergruppe, die zur Carbonsäure entschützt werden kann, und lässt sich durch die Isonitrilfunktion in der *Ugi*-Reaktion einsetzen.

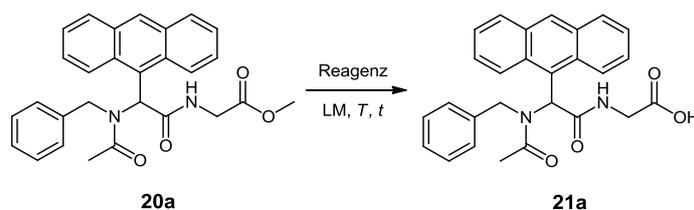
Um ein Testsystem zu herzustellen, dessen Umsatz sich leicht durch Dünnschichtchromatographie verfolgen lässt, wurde Anthracen-9-carbaldehyd als stark fluoreszierende Aldehydkomponente ausgewählt. Als Amin wurden zum einen Benzylamin zum anderen Isopropylamin verwendet. Essigsäure diente als Säurekomponente. Auf diese Weise wurden die Verbindungen **20a** und **20b** in Ausbeuten von 37 und 28 % erhalten (Schema 3.44).



Schema 3.44: *Ugi*-Reaktion mit Methylisocyanoacetat.

Vergleicht man die Ausbeute an Verbindung **20a** mit der Ausbeute der analogen Verbindung **1a**, in der *tert*-Butylisocyanid als Isonitrilkomponente eingesetzt wurde - die Ausbeute betrug dabei 96 % - wird deutlich, dass die relativ geringe Ausbeute mit der zwar höheren Reaktivität, aber geringeren Stabilität des Methylisocyanoacetats zu erklären ist. Da die Ausbeute in der Reaktion mit Benzylamin besser war, wurde Verbindung **20a** in größerem Maßstab (10 mmol, Ausbeute 29 %) isoliert, um verschiedene Methoden zur Freisetzung der Carbonsäurefunktion aus dem Ester zu erproben.

Zur Entschützung von Esterfunktionen bieten sich mehrere Möglichkeiten. Dem *Ugi*-Gerüst ähnliche Peptid-Strukturen lassen sich unter Einsatz von Salzsäure²²⁰ oder basisch unter Mitwirkung von Lithiumhydroxid und Wasserstoffperoxid²²¹ entschützen. Die Versuche zur Freisetzung der Carbonsäuregruppe (Schema 3.45) sind in Tabelle 3.17 aufgeführt.



Schema 3.45: Verseifung der Esterfunktion zur freien Carbonsäure.

Tabelle 3.17: Versuche zur Entschützung der Esterfunktion.

Eintrag	Reagenz	Lösemittel	<i>T, t</i>	Beobachtung
1	1 N HCl (2.0 Äq.)	Aceton	90 °C, 1 d	Edukt umgesetzt
2	1 N HCl (1.2 Äq.)	Aceton	90 °C, 2 d	Edukt umgesetzt
3	1 N HCl (1.2 Äq.)	MeOH	90 °C, 2 d	Edukt fast nicht umgesetzt
4	Novozym 435	CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O	RT, 1 d	kein Umsatz
5	Novozym 435	MTBE/H ₂ O	RT, 1 d	kein Umsatz
6	LiOH x H ₂ O	THF/MeOH/H ₂ O	RT, 1 d	Edukt umgesetzt
7	1 N HCl (1.2 Äq.)	Aceton	RT, 4 d	noch viel Edukt vorhanden
8	1 N HCl (1.2 Äq.)	Aceton	60 °C, 1 d	Edukt umgesetzt

Es zeigt sich, dass die Verwendung von Salzsäure in Aceton als Lösemittel zum Umsatz des Edukts führt. Dünnschichtchromatographisch sind zwei neu entstandene Spots zu erkennen. Bei dem Versuch säulenchromatographisch aufzureinigen (*n*-Hexan/Ethylacetat/AcOH 10:1:0.1 und CH₂Cl₂/MeOH 10:1), wurden zwei Feststoffe isoliert, die jedoch nicht als das gewünschte Produkt identifiziert werden konnten. Die Analyse dieser Stoffe durch EI-MS weist darauf hin, dass es sich um die Fragmente **A** und **B** (Abb. 3.77) der Zielverbindung handelt, deren Entstehung im Fall **A** auf eine Spaltung der Amidbindung, im Fall **B** auf eine Decarboxylierung zurückzuführen ist.



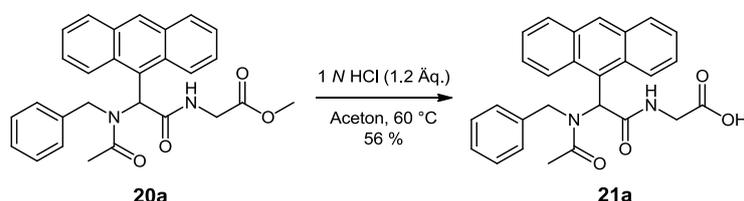
Abb. 3.77: Zerfallsprodukte der gewünschten Verbindung **20a**.

Bei der Verwendung von Methanol als Lösemittel entsteht mindestens ein weiteres Nebenprodukt. Der Versuch die Esterfunktion enzym-katalytisch (CAL-B) zu spalten führte nicht zum Umsatz. Bei der basischen Esterspaltung (Eintrag 6) ist hingegen ein Umsatz

festzustellen. Das gewünschte Produkt konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung ebenfalls nicht isoliert werden.

Im weiteren Verlauf zeigte sich, dass es vorteilhaft ist auf die säulenchromatographische Aufreinigung zu verzichten und stattdessen die Reaktionslösung mit Dichlormethan und verdünnter Natriumhydroxidlösung zu versetzen, die Phasen zu trennen und die organische mehrmals mit verdünnter Natriumhydroxidlösung zu waschen. Versetzt man daraufhin die vereinigten wässrigen Phasen mit konzentrierter Salzsäure, fällt ein gelblicher Feststoff aus, bei dem es sich um die gewünschte Carbonsäure **21a** handelt.

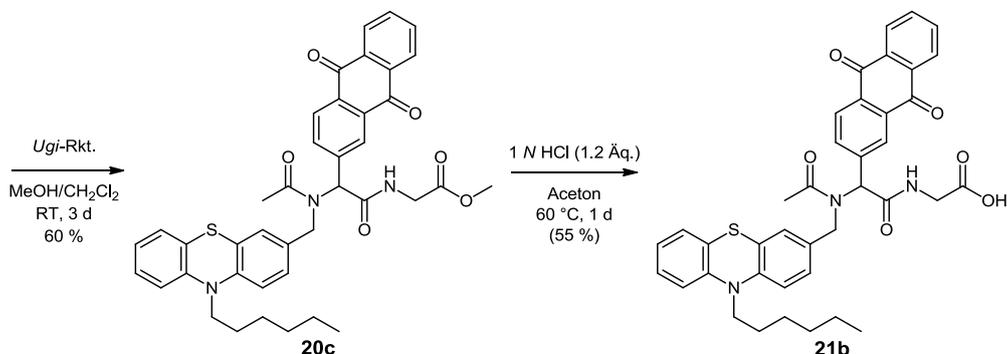
Als beste Reaktionsbedingungen erwiesen sich Aceton als Lösemittel und eine Temperatur von 60 °C, da der Umsatz hier schneller ist als bei RT, jedoch keine weiteren Nebenprodukte anfallen wie es bei 90 °C der Fall ist (Schema 3.46). Auf diese Weise konnte die gewünschte Carbonsäure in einer Ausbeute von 56 % isoliert werden.



Schema 3.46: Entschützung des Methylesters mit 1 N HCl.

Die so entwickelte Methode wurde auf ein Donor-Akzeptor-System angewandt. Ausgehend von Phenothiazinmethylamin-hydrochlorid **8a**, Anthrachinon-carbaldehyd **2b**, Methyl-2-isocyanoacetat und Essigsäure konnte die gewünschte Verbindung **20c** in einer Ausbeute von 44 % (Reaktionszeit 1 d) oder 60 % (Reaktionszeit 3 d) erhalten werden (vgl. Ausbeute mit *tert*-Butylisocyanid als Isonitrilkomponente: 1 d, 81 %) (Schema 3.47).

Auch die Entschützung der Esterfunktion war unter den oben genannten Reaktionsbedingungen erfolgreich, allerdings erfolgte die Aufreinigung hier doch säulenchromatographisch, da die Verbindung trotz mehrmaligen Ausschüttelns mit verdünnter Natriumhydroxidlösung in der organischen Phase verblieb.



Schema 3.47: Synthese und Entschützung des Methylesters der D-A-Verbindung.

Die Struktur der Verbindungen **20a-c** und **21a** wurden durch ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie sowie Elementaranalyse nachgewiesen. Die

Entstehung von Verbindung **21b** wurde durch MALDI-Massenspektrometrie nachgewiesen und durch hochaufgelöste Massenspektrometrie bestätigt.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Esters **20a** (Abb. 3.78) weist im aliphatischen Bereich in gewohnter Weise die Methylgruppe **8** bei einer chemischen Verschiebung von δ 2.19 auf, die Methylgruppe der Esterfunktion **9** ist bei δ 3.52 ebenfalls als Singulett zu finden. Die nun zusätzlich vorhandenen diastereotopen Protonen **2**, die aus dem Isonitril stammen, erzeugen durch die Kopplung mit dem Stickstoffatom zwei Dubletts von Dubletts mit Kopplungskonstanten von $J = 5.0$ und 18.3 Hz. Die aus dem Amin stammenden diastereotopen Protonen **6** rufen zwei Dubletts bei chemischen Verschiebungen von δ 4.58 und 4.70 mit Kopplungskonstanten von $J = 17.7$ Hz hervor. Das Amidproton **3** erscheint durch die Kopplung mit den Protonen **2** als leicht verbreitertes Triplett bei δ 5.80. Im aromatischen Bereich sind die drei Resonanzen des Phenylrings als Dublett bei δ 6.36 (**11**), als Triplett bei δ 6.63 (**12**) und als Triplett bei δ 6.73 (**13**) zu finden und können anhand der Multiplizitäten, Intensitäten und zueinander passenden Kopplungskonstanten zugeordnet werden. Das Proton am Stereozentrum **5** erzeugt ein stark tieffeldverschobenes Singulett bei δ 7.76. Die aromatischen Protonen der Anthracen-Einheit, die, abgesehen von **21**, das ein Singulett im Tieffeld bei δ 8.34 erzeugt, aufgrund der Symmetrie des Molekülteils jeweils paarweise auftreten, rufen zwei überlagerte Triplets und zwei Dubletts bei chemischen Verschiebungen von δ 7.3 bis 8.4 hervor.

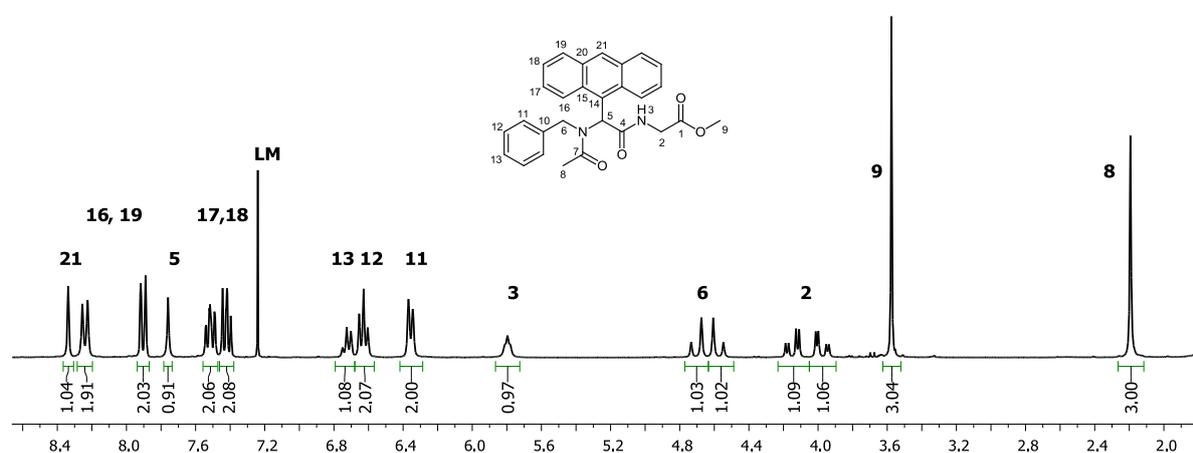


Abb. 3.78: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Esters **20a** (CDCl_3 , RT, 300 MHz).

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **20a** (Abb. 3.79) ist die Resonanz des Kohlenstoffkerns der Methylgruppe des Esters **9** bei einer chemischen Verschiebung von δ 52.4 zu finden, die Methylengruppe **2** erzeugt ein Signal bei δ 42.0. Der Kohlenstoffkern **5** erscheint durch die Anthracen-Einheit in direkter Nachbarschaft tieffeldverschoben bei δ 57.1. Die acht verschiedenen tertiären und vier quartären aromatischen Kohlenstoffkerne des Anthracens und des Phenylrings erzeugen zwölf Signale zwischen δ 124.2 und 137.2. Im Tieffeld ist

neben den immer vorhandenen Carbonylkohlenstoffkerne **4** und **7**, ebenfalls die Resonanz des Carbonylkohlenstoffkerns der Esterfunktion **1** zu finden. Die Signale der quartären Kerne erscheinen bei typischen Verschiebungen von δ 169.9, 172.3 und 172.9.

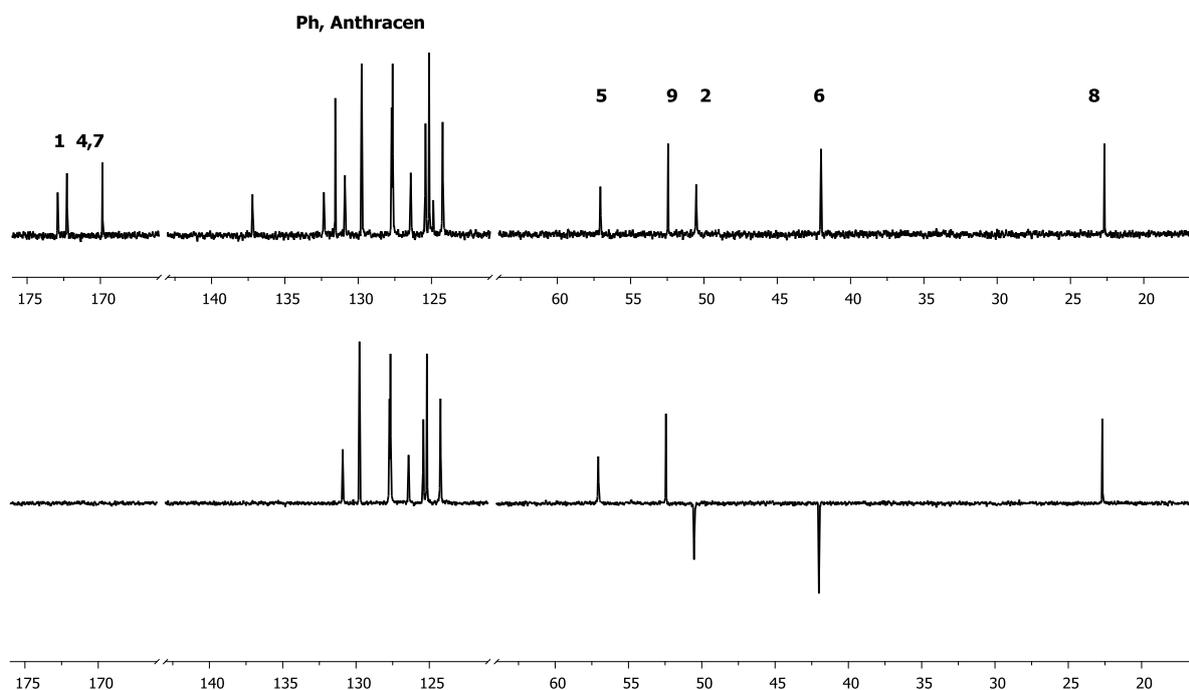


Abb. 3.79: Ausschnitte des ^{13}C -NMR- und $^{135}\text{-DEPT}$ -Spektrums der Verbindung **20a** (CDCl_3 , RT, 75.8 MHz).

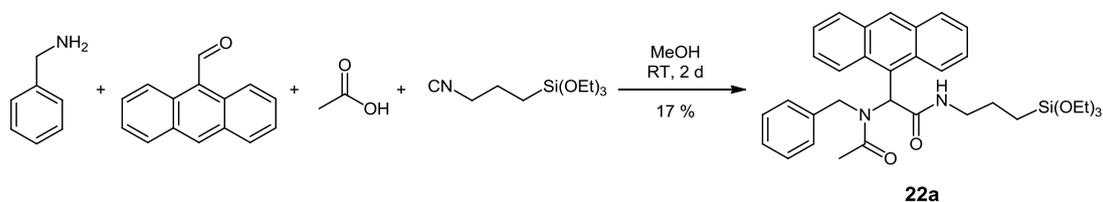
Auch im ^1H -NMR-Spektrum der D-A-Verbindung mit Ligationsfunktion **20c** erzeugt die aus dem Methylisocyanoacetat stammende Methylgruppe ein Singulett bei δ 3.78. Die diastereotopen Protonen rufen zwei überlagerte Dubletts von Dubletts bei chemischen Verschiebungen von δ 4.03 und 4.09 mit einer kleinen Kopplungskonstante von $J = 5.3$ Hz, die auf die Kopplung mit dem Amidproton zurückzuführen ist, und einer für diastereotope Protonen üblichen größeren Kopplungskonstante von $J = 18.2$ Hz hervor.

Im ^1H -NMR-Spektren der Verbindung **21a**, bei der die Esterfunktion entschützt wurde und die damit eine Carbonsäurefunktion aufweist, fehlt das Signal des vormals vorhandenen Methylesters erwartungsgemäß. Stattdessen erzeugt das Proton der Carbonsäurefunktion ein breites Singulett bei einer chemischen Verschiebung von δ 12.64.

3.2.4.2 Ugi-Reaktion mit Triethoxy(3-isocyanopropyl)silan

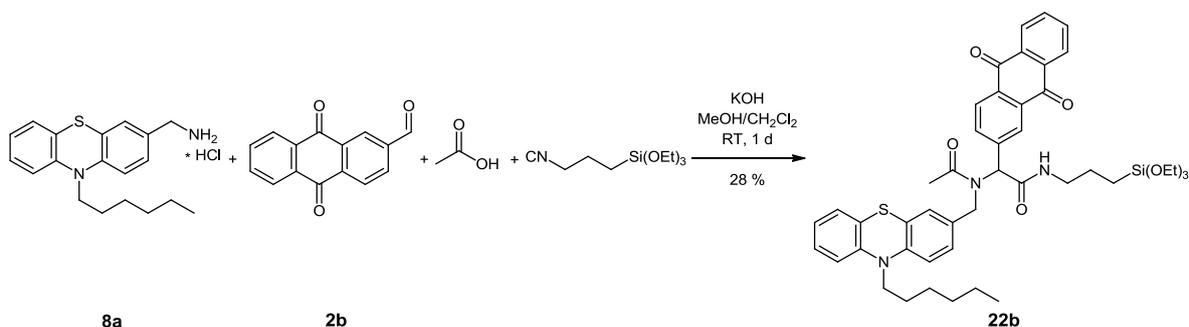
Neben Methyl-2-isocyanoacetat, das kommerziell erhältlich ist und eine Estergruppe enthält, die zur Carbonsäure entschützt werden kann, lässt sich auch Triethoxy(3-isocyanopropyl)silan durch die Isonitrilfunktion in der *Ugi*-Reaktion einsetzen, um auf diese Weise eine Triethoxysilyl-Ankergruppe in Moleküle einzubringen. Es besteht somit die Möglichkeit, in einem Reaktionsschritt D-A-Systeme und D-A-Chr-Systeme mit Ligationsfunktion aufzubauen, um so materialwissenschaftliche Anwendungen oder die Synthese von Hybridmaterialien zu ermöglichen.

In der Reaktion von Anthracen-9-carbaldehyd, Benzylamin, Essigsäure und Triethoxy(3-isocyanopropyl)silan lässt sich das gewünschte Produkt **22a** innerhalb von einem Tag im Lösemittel Methanol bei Raumtemperatur in einer Ausbeute von 17 % erhalten (Schema 3.48). Die relativ geringe Ausbeute (vgl. mit *tert*-Butylisocyanid 96 %, mit Methylisocyanoacetat 37 %) ist dabei nicht nur auf die Reaktivität und Empfindlichkeit des Isonitrils zurückzuführen, sondern auch auf Verluste, die in der säulenchromatographischen Aufreinigung begründet liegen. Die Triethoxysilylgruppe der Verbindung bietet alle Voraussetzungen, um an das Kieselgel gebunden zu werden. Benutzt man allerdings eine kurze Chromatographie-Säule mit geringem Durchmesser und wählt ein polares Lösemittelgemisch (in diesem Falle *n*-Hexan/Ethylacetat im Verhältnis 2:3), ist säulenchromatographische Aufreinigung, die aufgrund der immer in geringem Maße anfallenden Nebenprodukte (Imin, *Passerini*-Produkt) nötig ist, möglich.



Schema 3.48: *Ugi*-Verbindung **22a** mit Triethoxysilyl-Funktion zur Ligation auf Oberflächen.

Überträgt man die an Verbindung **22a** erprobten Bedingungen auf ein komplexeres System mit Phenothiazinmethylamin **8a** und Anthrachinon-2-carbaldehyd **2b**, lässt sich Verbindung **22b** in einer Ausbeute von 28 % synthetisieren (Schema 3.49).



Schema 3.49: Synthese eines D-A-Systems mit Triethoxysilyl-Gruppe **22b** zur Verankerung auf Oberflächen.

Der Strukturbeweis der Verbindungen erfolgte über $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -, IR-Spektroskopie Massenspektrometrie sowie Elementaranalyse (**22a**) oder hochaufgelöste Massenspektrometrie (**22b**).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **22a** (Abb. 3.80) werden die strukturellen Besonderheiten der Triethoxysilyl-funktionalisierten Verbindungen deutlich. Die neun Protonen der drei Methylgruppen der Silylether-Funktion **1** ergeben ein klares Triplet bei einer chemischen Verschiebung von δ 1.11, während dazu passend das Quartett der drei Methylengruppen **2** bei δ 3.70 zu finden ist. Die drei Methylengruppen, die die Silylether-Gruppe mit dem *Ugi*-Gerüst verbinden, rufen drei Signale unterschiedlicher Multiplizität hervor. Das Triplet bei δ 0.43 wird von Methylengruppe **3** verursacht und lässt trotz diastereotoper Protonen keine weitere Aufspaltung erkennen, da das Stereozentrum relativ weit entfernt ist. Die Methylengruppen **4** und **5** erscheinen als Multipllett bei δ 1.40 bis 1.60 und δ 3.15 bis 3.34 und weisen, wenn auch überlagert, Kopplungen miteinander, mit dem Amidproton **6** und dem Stereozentrum auf. Die übrigen Gerüstprotonen und aromatischen Protonen verursachen die üblichen Signale.

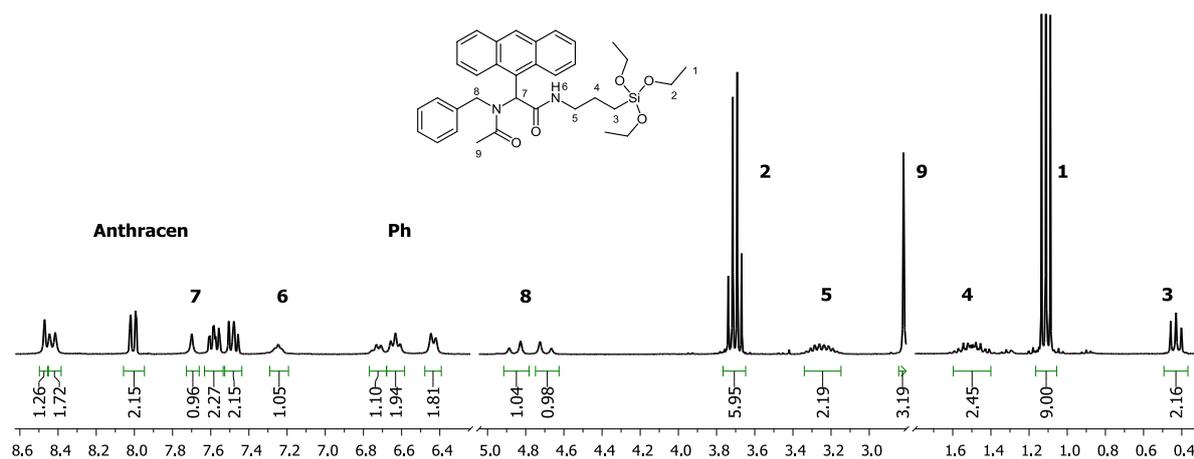


Abb. 3.80: Ausschnitte des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des Triethoxysilylethers **22a** (Aceton-d_6 , RT, 300 MHz).

3.2.4.3 Photophysikalische Eigenschaften der Donor-Akzeptor-Diaden mit Ligationsfunktion

Die Donor-Akzeptor-Verbindungen mit Ligationsfunktionen **21b** und **22b** sowie die Vorstufe mit Esterfunktion **20c** wurden mittels Cyclovoltammetrie und Absorptionsspektroskopie charakterisiert (Tabelle 3.18).

Die Absorptionsspektren der Verbindungen weisen erwartungsgemäß zwei Absorptionsmaxima unterschiedlicher Intensität auf, wobei das kürzerwellige bei Wellenlängen von $\lambda = 257 - 258$ nm, das längerwellige bei $\lambda = 323 - 324$ nm liegt (Abb. 3.81).

Die Absorptionseigenschaften der D-A-Diade **9a**, die anstelle einer Ligationsfunktion eine

tert-Butylgruppe besitzt, lassen sich also auf die Verbindungen **20c**, **21b** und **22b** übertragen. Fluoreszenz kann ebenfalls nicht detektiert werden, was wohl auf die Löschung der Fluoreszenz des Phenothiazins durch Elektronentransfer auf die Anthrachinon-Einheit zurückzuführen ist (siehe Kapitel 3.2.2.4 und 3.2.2.5).

Die Cyclovoltammogramme der Verbindungen weisen die reversible Erstoxidation des Phenothiazins bei Halbstufenpotentialen von $E_{1/2} = 699$ bis 712 mV auf, die Anthrachinon-Einheit wird bei Halbstufenpotentialen von $E_{1/2} = -907$ bis -922 mV reduziert (Abb. 3.82). Die zweite Reduktion des Anthrachinons ist nur im Falle der Verbindungen **20c** und **22b** klar zu erkennen und findet bei Halbstufenpotentialen von $E_{1/2} = -1368$ und -1261 mV statt.

Die so geschaffenen Donor-Akzeptor-Systeme mit zwei verschiedenen Ligationsfunktionen könnten nun auf Oberflächen wie Titandioxid aufgebracht oder in mesoporöse Silicamaterialien eingebracht werden, um zu untersuchen, ob die photophysikalischen Eigenschaften der Donor-Akzeptor-Verbindungen sich auf die Hybridmaterialien übertragen lassen.

Tabelle 3.18: Absorptionscharakteristika und Redoxpotentiale der D-A-Diaden mit Ligationsfunktion **20c**, **21b** und **22b** (CH_2Cl_2 , RT).

Verbindung	Absorption	$E_{1/2}^{0/+1}$	$E_{1/2}^{-1/0}$	$E_{1/2}^{-2/-1}$
	$\lambda_{max., abs.}$ [nm] ($\epsilon \cdot 10^3 \cdot [\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$)	[mV] ^a	[mV] ^a	[mV] ^a
20c	258 (75), 323 (9)	711	-922	-1368
21b	257 (52), 323 (8)	712	-907	-
22b	258 (93), 324 (12)	699	-919	-1261

^a CH_2Cl_2 , RT, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Referenzelektrode Ag/AgCl, Vorschubgeschwindigkeiten 100, 250, 500 und 1000 mV/s, Leitsalz $\text{N}(\text{tBu})_4\text{PF}_6$, $c = 0.1$ ml/l.

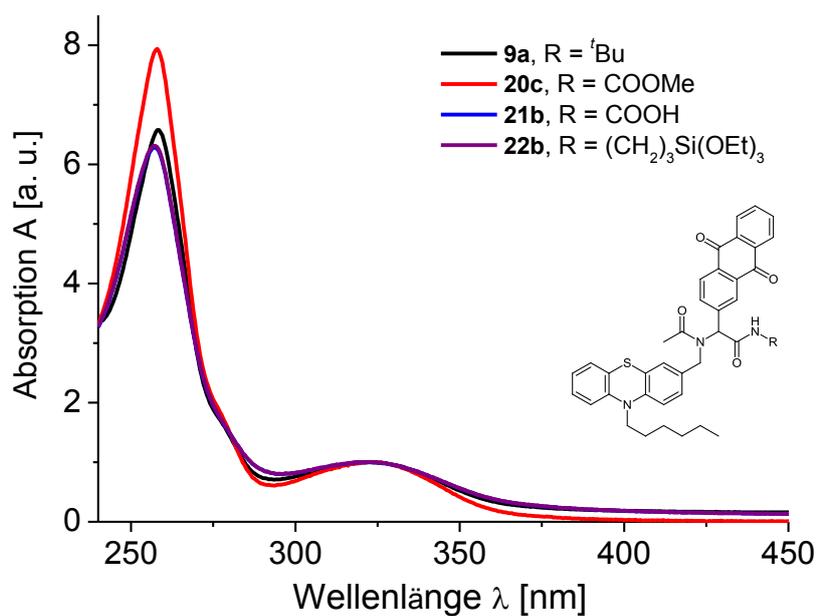


Abb. 3.80: Normierte Absorptionsspektren der Donor-Akzeptor-Verbindungen mit Ligationsfunktion im Vergleich mit Stammverbindung **9a** (CH₂Cl₂, RT).

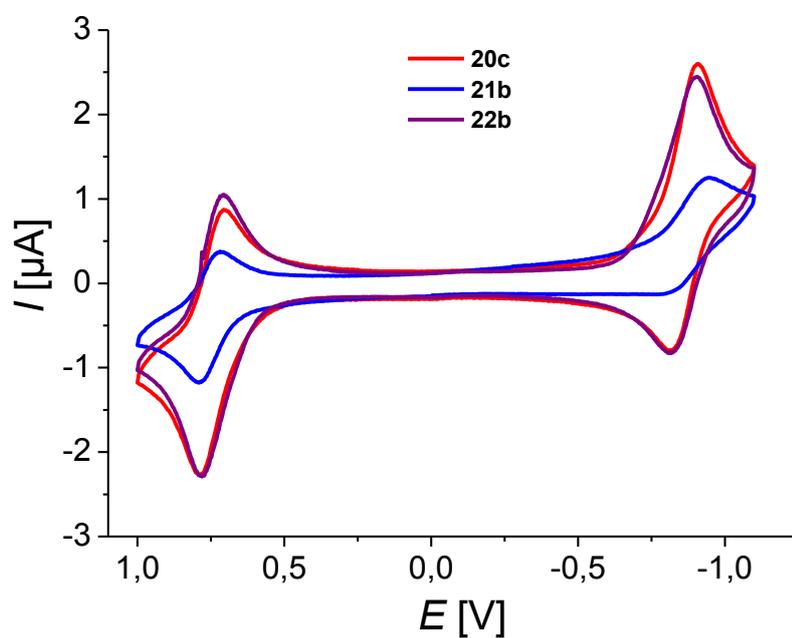


Abb. 3.81: Cyclovoltammogramme der Donor-Akzeptor-Verbindungen mit Ligationsfunktion (CH₂Cl₂, RT, Pt-Arbeits- und -Gegenelektrode, Referenzelektrode Ag/AgCl, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, Leitsalz N(ⁿBu)₄PF₆, c = 0.1 mol/l).

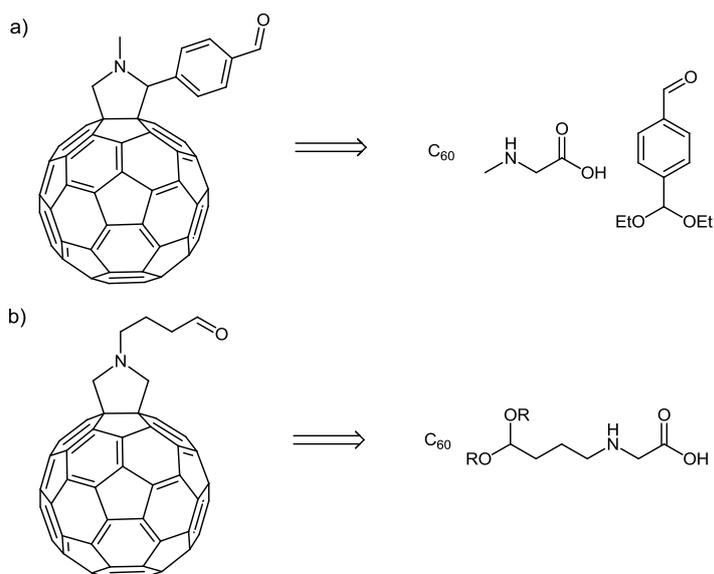
3.2.4.3 Fazit aus den Untersuchungen der Donor-Akzeptor-Diaden mit Ligationsfunktion

Die durchgeführten Experimente zeigen, dass der Aufbau von Donor-Akzeptor-Verbindungen mit Ligationsfunktion zur Verankerung funktionaler π -Elektronensysteme auf Oberflächen durch den Einsatz von entsprechend funktionalisierten Isocyaniden durch die *Ugi*-Reaktion in einem Reaktionsschritt möglich ist. Die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften der Donor-Akzeptor-Systeme bleiben dabei erhalten, was den Syntheseweg über eine Multikomponentenreaktion auch für komplexere Donor-Akzeptor- oder Donor-Akzeptor-Chromophor-Systeme attraktiv erscheinen lässt.

Durch die eingeführte Triethoxysilyl-Ankergruppe ist der Einbau der funktionalen organischen Systeme in mesoporöse Silicamaterialien und die Ligation auf dünnen Titandioxid-Filmen zu erreichen. Die interessanten photophysikalischen und Redox Eigenschaften sollten sich somit auf Kompositmaterialien übertragen lassen. Die Carbonsäuregruppe ermöglicht die Bindung an mesoporöses Titandioxid, das in farbstoffsensibilisierten Solarzellen zur Anwendung kommt, sodass durch die *Ugi*-Reaktion gewonnene chromophore Systeme auch in diesen eingesetzt werden können.

4 Ausblick

Durch den in dieser Arbeit entwickelten modularen Zugang zu Donor-Akzeptor-Diaden via *Ugi*-Reaktion, kann die Variation der funktionalen Bausteine effektiv erzielt werden. Der Einfluss der Donor-Komponente auf die elektronischen und elektrochemischen Eigenschaften der Systeme wurde hinreichend untersucht. Die Variation der Akzeptor-Komponente zu anderen Chinonen wie Naphthochinon²²² oder auch Perylenbisimid-Derivaten und die Charakterisierung der Eigenschaften in Phenothiazin-Akzeptor-Diaden wäre simpel zu bewerkstelligen. Besonders interessant wäre hier der Einsatz eines entsprechend funktionalisierten C₆₀-Fullerens als potentem Elektronenakzeptor, der bis zu sechs Elektronen aufnehmen kann.²²³ Um dem Gerüstkonzept treu zu bleiben, wäre die Funktionalisierung des Fulleren als Aldehyd ideal. Dies ließe sich über die *Prato*-Reaktion²²⁴ realisieren. Dabei wird C₆₀ in einer [2+3]-Cycloaddition mit einem Aminosäurederivat wie Sarcosin und einem Aldehyd zur Reaktion gebracht.²²⁵ Da das Zielmolekül eine Aldehydfunktion tragen soll, müssen die Edukte entsprechend funktionalisiert vorliegen. Dabei wäre es zum einen denkbar, die Aldehydkomponente zu funktionalisieren und zusammen mit Sarcosin in der Reaktion einzusetzen (Schema 4.1, a)), wobei ein asymmetrisches Fulleropyrrolidin-Derivat entstünde. Zum anderen könnten eine Aminosäurekomponente mit geschützter Aldehydfunktion und Formaldehyd herangezogen werden, sodass ein symmetrisches Fulleropyrrolidin-Derivat entstünde (Schema 4.1, b)), was die spektroskopische Auswertung vereinfachen würde.



Schema 4.1: Retrosynthetische Überlegungen zur Synthese eines Aldehyd-funktionalisierten C₆₀-Fulleren-Derivats.

Ebenso wäre es vorteilhaft, das Konzept zur Synthese von Donor-Akzeptor-Chromophor-Systemen auf weitere Chromophore auszuweiten, die im sichtbaren Bereich des Lichtspektrum absorbieren. Vielversprechende Modellsysteme könnten durch carboxysäurefunktionalisierte Nilrot-,²²⁶ Perylenbisimid-²²⁷ oder Trinitril-Chromophor-Derivate²²⁸ erhalten werden (Abb. 4.1).

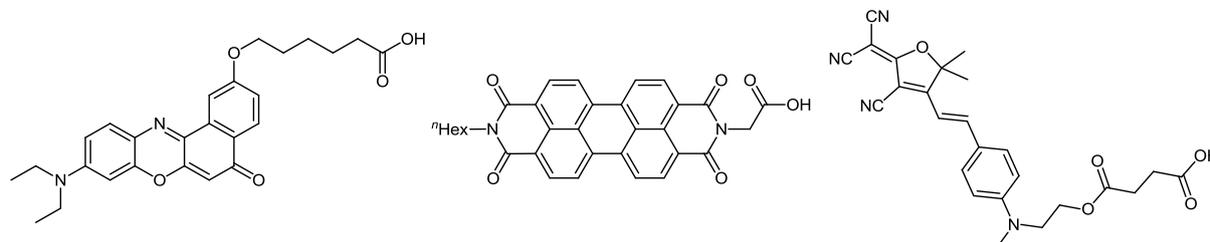


Abb. 4.1: Carboxysäurefunktionalisierte Nilrot-, Perylenbisimid- und Trinitril-Chromophore.

Durch den Einsatz von Porphyrin-Derivaten in Kombination mit Phenothiazin als Donor und Anthrachinon als Akzeptor wäre der Zugang zu biomimetischen Modellsystemen für PET ähnlich des D-A-Chr-Systems im PS II möglich (Abb. 4.2).

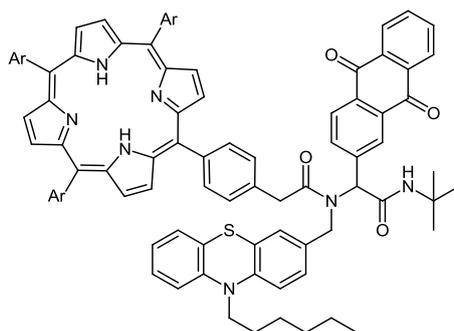


Abb. 4.2: Durch *Ugi*-Reaktion zu synthetisierendes Porphyrin-Donor-Akzeptor-System.

Es wäre außerdem denkbar, durch den Einsatz von drei entsprechend funktionalisierten Chromophoren, die unterschiedliche Absorptionseigenschaften aufweisen und verschiedene Bereiche des sichtbaren Lichtspektrums abdecken, einen Gesamtchromophor zu erzeugen, der große Teile des sichtbaren Lichts - wenn nicht sogar panchromatisch - absorbiert. Der additive Effekt ließe sich durch die Verknüpfung mit Hilfe einer Multikomponentenreaktion wie der *Ugi*-Reaktion hervorheben.

Die durch die *Ugi*-Reaktion erhaltenen Donor-Akzeptor-Verbindungen mit Ligationsfunktion könnten in anorganische Silicamaterialien inkorporiert werden, um organisch-anorganische Hybridmaterialien mit interessanten elektrochemischen und elektrooptischen Eigenschaften darzustellen. Die Triethoxysilyl-Funktion ermöglicht die Funktionalisierung von definierten mesoporösem Silicamaterialien, wie zum Beispiel MCM-41 und SBA-15, die hexagonale Poren besitzen. Durch Funktionalisierung mit Donor-Akzeptor-Diaden könnten

photoinduzierter Elektronentransfer und Lochtransport durch die Silicamaterialien beobachtet und erforscht werden.

Die bei Verwendung von Methylisocyanoacetat als Isonitrilkomponente in der *Ugi*-Reaktion freisetzbare Carbonsäuregruppe könnte zur Funktionalisierung von dünnen Titandioxidfilmen, die als Photokatalysatoren dienen, genutzt werden.²²⁹ Es könnte lohnenswert sein den Einfluss der Donor-Akzeptor-Diaden auf die elektronischen und elektrochemischen Eigenschaften der TiO₂-Materialien tiefergehend zu analysieren.

Letztlich könnten auch Donor-Akzeptor-Chromophor-Systeme mit Ligationsfunktion mit Hilfe der *Ugi*-Reaktion synthetisiert werden, die aufgrund ihrer optoelektronischen Eigenschaften in farbstoffsensibilisierten Solarzellen Anwendung finden könnten.

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.²³⁰ Die Lösungsmittel Tetrahydrofuran, Dichlormethan und Diethylether wurden mit einer MB-SPS-800 Lösungsmittelrocknungsanlage der Firma M. Braun Inertgas-Systeme GmbH, Garching getrocknet. Der Reaktionsfortschritt wurde durch Dünnschichtchromatografie qualitativ verfolgt. Es wurden Aluminiumfertigungsfolien GF254 (Kieselgel 60) der Firma Merck KGaA, Darmstadt verwendet. Zur Detektion wurde mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm und 366 nm bestrahlt oder mit Hilfe einer Iodkammer angefärbt. Bei der Säulenchromatographie kam Kieselgel 60 (Korngröße 0.04-0.063 mm) der Firma Macherey und Nagel, Düren, zum Einsatz. Die säulenchromatographischen 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, Alfa Aesar TCI, ABCR und Priaxon erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren wurden auf dem Gerät Avance DRX 500, AV III 600 oder AV III 300 der Firma Bruker gemessen. Als interner Standard dienten sowohl bei den ¹H-NMR- als auch bei den ¹³C-NMR-Spektren die jeweiligen Lösungsmittelsignale der deuterierten Lösungsmittel: Aceton-d₆ (¹H δ 2.05, ¹³C δ 29.9), CDCl₃ (¹H δ 7.24, ¹³C δ 77.2), CD₂Cl₂ (¹H δ 5.32, ¹³C δ 54.0), DMSO-d₆ (¹H δ 2.50, ¹³C δ 39.5). Spinmultiplizitäten wurden mit s (Singulett), d (Dublett), dd (Dublett vom Dublett), t (Triplet), td (Triplet vom Dublett), q (Quartett), quint (Quintett), sept (Septett) oder m (Multipllett) abgekürzt. Die Zuordnung der primären (CH₃), sekundären (CH₂), tertiären (CH) und quartären Kohlenstoffkerne (C_{quat.}), erfolgte mittels DEPT-135-Spektren. Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden in der Abteilung Massenspektrometrie der Anorganischen und Organischen Chemie der Universität Düsseldorf ausgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker Vector 22 FT-IR oder Shimadzu IRAffinity-1 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. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software FL Winlab der Firma Perkin Elmer. Die

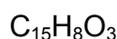
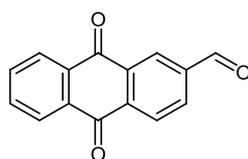
Aufnahme der Cyclovoltammogramme erfolgte in einer kleinvolumigen Zelle (3.0 ml) mit einer Dreielektrodenanordnung. Als Arbeitselektrode wurde ein mit Glas ummantelter Platindraht, als Referenzelektrode eine Ag/AgCl-Elektrode, bestehend aus einem Silberdraht in einer gesättigten NaCl-Lösung, und als Gegenelektrode ein Platindraht eingesetzt. Eine 0.1 M Lösung von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat in trockenem Dichlormethan (AcroSeal) wurde als Elektrolyt verwendet. Die Leitsalzlösung und die Probe wurden jeweils 3 min lang unter Rühren mit Argon gespült. Sämtliche Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Die Proben wurden bei Vorschubgeschwindigkeiten von 100, 250, 500 und 1000 mV/s vermessen und zur Bestimmung der Halbstufenpotentiale wurden die Werte gemittelt. Das Model 263A der Firma E&G Princeton Applied Research wurde als Potentiostat/Galvanostat eingesetzt. Mit Hilfe der Software PowerSuite Revision 2.12.1 der Firma Princeton Applied Research Perkin/Elmer Instruments wurde das Programm gesteuert. Als interne Standards wurden Ferrocen ($E_0^{0/+1} = 450 \text{ mV}$)²³¹, Diphenylanthracen ($E_0^{0/+1} = 1200 \text{ mV}$) und Decamethylferrocen ($E_0^{0/+1} = -95 \text{ mV}$) verwendet. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Pharmazeutischen Instituts der Universität Düsseldorf durchgeführt. Die Aufnahme der Kristallstruktur erfolgte im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie (Arbeitsgruppe *Prof. Dr. C. Janiak*) der Universität Düsseldorf mit einem Bruker APEXII Diffraktometer.

5.2 Synthese von Vorstufen

Die Synthese folgender Phenothiazin- und Carbazol-Derivate erfolgte nach Literaturvorschrift:

10-Methyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd **2a**,^{232,233} 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd **2c**,^{232,233} 3-Brom-9*H*-carbazol **4**,¹⁹³ 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin **5a**,¹⁹⁵ 3-Brom-10-methyl-10*H*-phenothiazin **5b**,¹⁹⁵ 10-(4-Brombenzyl)-10*H*-phenothiazin **5c**,¹⁹⁵ 3-Brom-9-hexyl-9*H*-carbazol **5d**,¹⁹⁴ 7-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbonitril **5f**,¹⁹⁵ 10-Hexyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin **7a**.¹⁹⁵

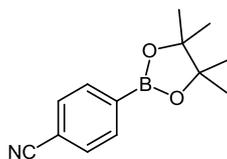
5.2.1 9,10-Dioxo-9,10-dihydroanthracen-2-carbaldehyd (**2b**)¹⁸⁹



236.22 g/mol

In einem ausgeheizten und sekurierten Zweihalskolben wurden unter einer Stickstoffatmosphäre 1.67 g (7 mmol) 2-(Hydroxymethyl)anthrachinon in 150 ml abs. Dichlormethan suspendiert und mit 2.26 g (10.5 mmol) PCC versetzt. Die Reaktionslösung wurde 6 h lang bei Raumtemperatur gerührt, dann über wenig Kieselgel abfiltriert und mit viel Dichlormethan nachgespült. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan/CH₂Cl₂ 2:1). Man erhielt 1.49 g (6.3 mmol, 90 %) eines grünlichen Feststoffes.

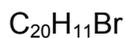
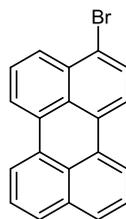
R_f (CH₂Cl₂) = 0.23. **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.79 - 7.88 (m, 2H), 8.27 (dd, 1H, *J* = 1.6 Hz, *J* = 8.0 Hz), 8.29 - 8.36 (m, 2H), 8.44 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz), 8.76 (d, 1H, *J* = 1.6 Hz), 10.21 (s, 1H). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 127.7 (2CH), 128.4 (CH), 129.7 (CH), 133.3 (CH), 133.5 (C_{quat.}), 133.6 (C_{quat.}), 134.4 (C_{quat.}), 134.8 (CH), 134.8 (CH), 137.1 (C_{quat.}), 140.1 (C_{quat.}), 182.3 (C_{quat.}), 182.6 (C_{quat.}), 191.0 (CH). **EI-MS**: *m/z* (%) = 236 ([M]⁺, 100), 235 ([M - H]⁺, 90), 207 ([M - CHO]⁺, 29).

5.2.2 4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzonnitril (7b)

3.64 g (20 mmol, 1.0 Äq.) 4-Brombenzonnitril wurden in einem ausgeheizten 250 ml Zweihalskolben unter einer Stickstoffatmosphäre in 100 ml THF gelöst und mit einer Aceton-Trockeneis-Mischung auf - 65 °C gekühlt. Langsam wurden 19 ml einer 1.6 molaren Lösung von *n*-Butyllithium (30 mmol, 1.5 Äq.) in *n*-Hexan zugetropft. Nach 1.5 h wurden innerhalb von 10 min mit einer Spritze durch ein Septum 3.4 ml (30 mmol, 1.5 Äq.) Trimethylborat zugetropft und die Reaktionslösung wurde weitergerührt. Nach einer Stunde wurde sie auf RT aufgetaut und eine weitere Stunde lang gerührt. Dann wurden 3.6 g (30 mmol, 1.5 Äq.) Pinakol zugegeben. Die Reaktionslösung wurde zwei Tage lang bei RT gerührt, dann wurden 1.2 ml (20 mmol, 1.0 Äq.) Eisessig zugefügt und zwei Stunden lang gerührt. Das durch Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) aufgereinigt. Man erhielt 1.84 g (8.03 mmol, 40 %) eines farblosen Feststoffes.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) = 0.48. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Aceton- d_6): δ = 1.36 (s, 12H), 7.79 (d, 2H, J = 8.3 Hz), 7.90 (d, 2H, J = 8.2 Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, Aceton- d_6): δ = 25.2 (CH₃), 85.4 (C_{quat.}), 115.5 (C_{quat.}), 119.3 (C_{quat.}), 132.2 (CH), 136.0 (CH). **EI-MS**: m/z (%) = 229 ([M]⁺, 9), 214 ([M - CH₃]⁺, 88), 143 ([M - C₆H₁₂]⁺, 100), 130 ([M - C₆H₁₂O]⁺, 69).

5.2.3 3-Bromperylen (16)²¹⁵

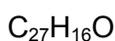
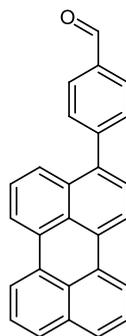


331.21 g/mol

In einem verdunkelten 500 ml Kolben wurden 1.01 g (4 mmol, 1.0 Äq.) Perylen in 230 ml abs. Dichlormethan gelöst und langsam in kleinen Portionen mit 783 mg (4.4 mmol, 1.1 Äq.) *N*-Bromsuccinimid versetzt. Die Reaktionslösung wurde 18 h lang bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf Celite adsorbiert. Das Rohprodukt wurde über einen Glasfilter mit Kieselgel fraktioniert filtriert (*n*-Hexan → *n*-Hexan/CH₂Cl₂ 1:1). Das gewünschte Produkt konnte dabei nicht komplett vom Edukt getrennt werden, es wurden jedoch 1.00 g (3.0 mmol, 75 %) eines gelben Feststoffes erhalten, der nach Vergleich der Intensitäten im ¹H-NMR ein Produkt/Edukt-Gemisch von 82:18 enthält, wodurch sich eine Ausbeute des Produkts von 62 % ergibt.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.42 - 7.49 (m, 2H), 7.54 (dd, 1H, *J* = 7.6 Hz, *J* = 8.4 Hz), 7.63 - 7.70 (m, 2H), 7.72 (d, 1H, *J* = 8.2 Hz), 7.95 (d, 1H, *J* = 8.2 Hz), 8.05 (dd, 1H, *J* = 0.8 Hz, *J* = 8.4 Hz), 8.12 (dd, 1H, *J* = 0.8 Hz, *J* = 7.6 Hz), 8.14 - 8.17 (m, 1H), 8.19 (dd, 1H, *J* = 0.9 Hz, *J* = 7.7 Hz). **GC MS** (EI): *m/z* (%) = 332 (88), 331 ([M]⁺, 20), 330 (91), 251 ([M - Br]⁺, 39), 250 (87), 125 ([M - Br - C₁₀H₆]⁺, 100).

5.2.4 4-(Perylen-3-yl)benzaldehyd (17)

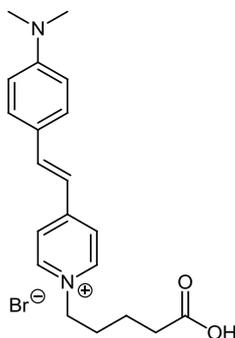


356.42 g/mol

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten 25 ml Schlenkrohr wurden 6 ml eines DME/H₂O 2:1 Gemischs 10 min lang mit Stickstoff entgast und anschließend mit 331 mg (1 mmol, 1.0 Äq.) 3-Bromperylen, 225 mg (1.5 mmol, 1.5 Äq.) 4-Formylphenylboronsäure, 967 mg (7.0 mmol, 7.0 Äq.) Kaliumcarbonat und 35 mg (0.03 mmol, 0.03 Äq.) Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf 100 °C erhitzt und 22 h lang gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung mit 100 ml Dichlormethan versetzt und mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit 75 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde auf Celite adsorbiert und säulenchromatographisch (*n*-Hexan/CH₂Cl₂ 2:1) aufgereinigt um 267 mg (0.75 mmol, 75 %) eines orangen Feststoffes zu erhalten.

Smp.: 213 - 216 °C. **R_f** (*n*-Hexan/CH₂Cl₂ 2:1) = 0.13. **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.39 - 7.53 (m, 4H), 7.65 - 7.74 (m, 5H), 7.98 - 8.04 (m, 2H), 8.17 - 8.27 (m, 4H), 10.11 (s, 1H). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 120.0 (CH), 120.7 (CH), 120.77 (CH), 120.83 (CH), 125.7 (CH), 126.89 (CH), 126.92 (CH), 127.2 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 128.8 (C_{quat.}), 129.3 (C_{quat.}), 130.1 (CH), 130.9 (CH), 131.2 (C_{quat.}), 131.4 (C_{quat.}), 131.8 (C_{quat.}), 131.9 (C_{quat.}), 132.8 (C_{quat.}), 134.9 (C_{quat.}), 135.6 (C_{quat.}), 138.6 (C_{quat.}), 147.5 (C_{quat.}), 192.2 (CH). **MALDI-MS:** *m/z* = 356.1 ([M]⁺). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) [nm] = 258 (34000), 424 (20000), 449 (24000). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3049 (w), 2222 (w), 1603 (w), 1506 (w), 1497 (w), 1385 (w), 1295 (w), 1211 (w), 1109 (w), 903 (w), 845 (m), 827 (m), 814 (s), 777 (s), 760 (s), 689 (w). **EA:** C₂₇H₁₆O (356.1) x ½ CH₂Cl₂ ber.: C 83.43, H 4.07; gef.: C 83.20, H 4.28.

5.2.5 1-(4-Carboxy-butyl)-4-[2-(4-dimethylamino-phenyl)-vinyl]-pyridiniumbromid (18)²¹⁷



In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 4.92 g (18 mmol) (1-Carboxypentyl)-4-methylpyridiniumbromid und 2.98 g (20 mmol) 4-Dimethylaminobenzaldehyd in 50 ml Methanol gelöst und mit 4.94 ml (50 mmol) Piperidin versetzt. Die Reaktionslösung wurde 6 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Danach wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit etwa 100 ml dest. Wasser versetzt. Mit wässriger HBr-Lösung (45 w%) wurde ein tiefroter Feststoff ausgefällt. Nach Absaugen und Umkristallisieren aus Et₂O/EtOH wurden 4.86 g (12 mmol, 67 %) eines dunkellila Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ = 1.48 (quint, 2H, *J* = 7.5 Hz), 1.89 (quint, 2H, *J* = 7.5 Hz), 2.28 (t, 2H, *J* = 7.4 Hz), 3.01 (s, 6H), 4.45 (t, 2H, *J* = 7.2 Hz), 6.78 (d, 2H, *J* = 9.0 Hz), 7.20 (d, 1H, *J* = 16.1 Hz), 7.60 (d, 2H, *J* = 8.9 Hz), 7.95 (d, 1H, *J* = 16.1 Hz), 8.09 (d, 2H, *J* = 6.9 Hz), 8.82 (d, 2H, *J* = 6.9 Hz), 12.11 (s, 1H). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, DMSO-d₆): δ = 20.9 (CH₂), 29.9 (CH₂), 32.9 (CH₂), 39.7 (2CH₃), 58.7 (CH₂), 111.9 (2CH), 117.1 (CH), 122.4 (2CH), 122.5 (C_{quat.}), 130.2 (2CH), 142.2 (CH), 143.5 (2CH), 151.9 (C_{quat.}), 153.8 (C_{quat.}), 174.1 (C_{quat.}). **ESI-MS**: *m/z* (%) = 325.5 ([M - Br]⁺, 100).

5.3 Synthese von Nitrilen mittels Beller-Cyanierung

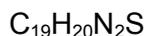
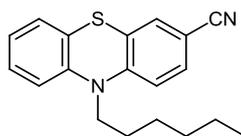
Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten 25 ml Schlenkrohr mit Schraubverschluss wurden wasserfreies Natriumcarbonat (1.0 Äq. pro C-Br-Bindung), Kaliumhexacyanoferrat(II) (0.25 Äq. pro C-Br-Bindung, im Mörser zu einem feinpulvrigen Feststoff gemahlen und im Hochvakuum getrocknet), Palladium(II)acetat (0.01 Äq. pro C-Br-Bindung) und 1,1'-Bis(diphenylphosphan)ferrocen (0.02 Äq. pro C-Br-Bindung) vermengt. Dann gab man bromiertes Phenothiazin (1.0 Äq.) und 6 ml NMP hinzu und verschloss das Schlenkrohr. Die Reaktionslösung wurde im Ölbad bei 120 °C unter Rühren 20 h lang erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionslösung nach dem Abkühlen mit 150 ml Dichlormethan, sowie 20 ml gesättigter Natriumsulfitlösung und 150 ml dest. Wasser verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Um das NMP zu entfernen wurde die organische Phase mehrmals mit dest. Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte nach Adsorption auf Celite säulenchromatographisch. Die experimentellen Details sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tabelle. 5.1: Reaktionsbedingungen der Synthese von Phenothiazinylnitrilen mittels Beller-Cyanierung.

Eintrag	Ar-Br	K ₄ [Fe(CN) ₆]	Na ₂ CO ₃	Pd(OAc) ₂	dppf	T, t	Ausbeute
1	5a	0.53 g	0.61 g	13 mg	63 mg	120 °C 20 h	1.02 g (58 %, 6a)
	2.07 g 5.7 mmol	1.4 mmol	5.7 mmol	57 µmol	0.114 µmol		
2	5b	2.86 g	3.29 g	70 mg	344 mg	120 °C 20 h	2.58 g (35 %, 6b)
	6 g 31 mmol	7.75 mmol	31 mmol	310 µmol	620 µmol		
3	5c	0.32 g	0.37 g	10 mg	38 mg	120 °C 20 h	0.76 g (60 %, 6c)
	1.27 g 3.5 mmol	0.9 mmol	3.5 mmol	35 µmol	70 µmol		
4	5d	0.92 g	1.06 g	12 mg	39 mg	120 °C 20 h	2.07 g (75 %, 6d)
	3.3 g 10 mmol	2.5 mmol	10 mmol	55 µmol	70 µmol		

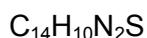
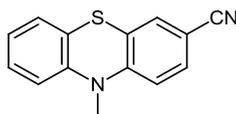
5.3.1 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbonitril (6a)¹⁹²



Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Hexan/Aceton 10:1) wurden 1.02 g (3.3 mmol, 58 %) eines gelben Öls erhalten.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 5:1) = 0.33. **¹H-NMR** (500 MHz, Aceton-*d*₆): δ = 0.81 (t, 3H, J = 7.0 Hz), 1.17 - 1.33 (m, 4H), 1.38 - 1.55 (m, 2H), 1.64 (quint, 1H J = 7.2 Hz), 4.00 (t, 2H, J = 7.1 Hz), 7.01 (td, 1H, J = 1.1 Hz, J = 7.5 Hz), 7.08 (dd, 1H, J = 0.9 Hz, J = 8.2 Hz), 7.10 - 7.17 (m, 2H), 7.19 - 7.27 (m, 1H), 7.46 (d, 1H, J = 1.9 Hz), 7.55 (dd, 1H, J = 2.0 Hz, J = 8.5 Hz). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, Aceton-*d*₆): δ = 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.0 (CH₂), 27.4 (CH₂), 31.1 (CH₂), 48.2 (CH₂), 106.1 (C_{quat.}), 116.8 (CH), 117.5 (C_{quat.}), 119.3 (C_{quat.}), 124.1 (C_{quat.}), 124.6 (CH), 126.3 (C_{quat.}), 128.3 (CH), 128.9 (CH), 131.0 (CH), 132.8 (CH), 144.7 (C_{quat.}), 150.3 (C_{quat.}). **EI-MS**: m/z (%) = 308 ([M]⁺, 66), 237 ([M - C₅H₁₁]⁺, 100), 223 ([M - C₆H₁₃]⁺, 87).

5.3.2 10-Methyl-10*H*-phenothiazin-3-carbonitril (6b)¹⁹²



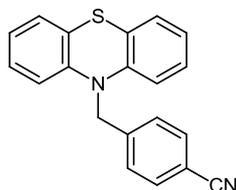
Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Aceton 5:1) gereinigt. Man erhielt 2.58 g (10.8 mmol, 35 %) eines farblosen Feststoffes.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 5:1) = 0.21. **¹H-NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.38 (s, 3H), 6.81 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 6.86 (dd, 1H, J = 1.0 Hz, J = 8.2 Hz), 6.99 (td, 1H, J = 1.1 Hz, J = 7.5 Hz), 7.11 (dd, 1H, J = 1.5 Hz, J = 7.6 Hz), 7.21 (ddd, 1H, J = 1.5 Hz, J = 7.4 Hz, J = 8.2 Hz), 7.32 (d, 1H, J = 1.9 Hz), 7.44 (dd, 1H, J = 2.0 Hz, J = 8.5 Hz). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 35.6 (CH₃), 105.3 (C_{quat.}), 114.1 (CH), 114.9 (CH), 118.8 (C_{quat.}), 122.0 (C_{quat.}), 123.6 (CH),

124.4 (C_{quat.}), 127.2 (CH), 128.0 (CH), 129.9 (CH), 132.0 (CH), 144.3 (C_{quat.}), 147.9 (C_{quat.}).

EI-MS: m/z (%) = 238 ([M]⁺, 100), 223 ([M - CH₃]⁺, 57).

5.3.3 4-((10H-Phenothiazin-10-yl)methyl)benzonnitril (6c)



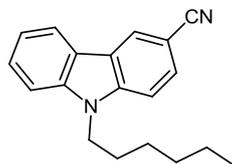
C₂₀H₁₄N₂S

314.40 g/mol

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) wurden 0.76 g (2.41 mmol, 60 %) eines gelblichen harzigen Feststoffes erhalten.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) = 0.15. **¹H-NMR** (500 MHz, Aceton-d₆): δ = 5.30 (s, 2H), 6.80 (dd, 2H, *J* = 0.9 Hz, *J* = 8.2 Hz), 6.90 - 6.96 (m, 2H), 7.03 - 7.10 (m, 2H), 7.16 (dd, 2H, *J* = 1.5 Hz, *J* = 7.6 Hz), 7.60 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 7.74 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, Aceton-d₆): δ = 52.2 (CH₂), 111.7 (C_{quat.}), 116.8 (CH), 119.3 (C_{quat.}), 123.9 (CH), 124.7 (C_{quat.}), 127.9 (CH), 128.4 (CH), 128.9 (CH), 133.3 (CH), 144.3 (C_{quat.}), 145.4 (C_{quat.}). **EI-MS:** m/z (%) = 314 ([M]⁺, 6), 198 ([M - CH₂C₆H₄CN]⁺, 59), 116 ([CH₂C₆H₄CN]⁺, 31).

5.3.4 9-Hexyl-9H-carbazol-3-carbonitril (6d)



C₁₉H₂₀N₂

276.38 g/mol

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) wurden 2.07 g (7.5 mmol, 75 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 5:1) = 0.35. **¹H-NMR** (500 MHz, Aceton-d₆): δ = 0.82 (t, 3H, *J* = 7.2 Hz), 1.18 - 1.33 (m, 4H), 1.32 - 1.45 (m, 2H), 1.87 (q, 2H, *J* = 7.5 Hz), 4.48 (t, 2H, *J* = 7.3 Hz),

7.21 - 7.38 (m, 1H), 7.56 (ddd, 1H, $J = 1.2$ Hz, $J = 7.2$ Hz, $J = 8.3$ Hz), 7.66 (d, 1H, $J = 8.3$ Hz), 7.70 - 7.82 (m, 2H), 8.22 - 8.32 (m, 1H), 8.52 - 8.62 (m, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 14.3$ (CH_3), 23.3 (CH_2), 27.5 (CH_2), 29.7 (CH_2), 32.3 (CH_2), 43.8 (CH_2), 102.3 (C_{quat}), 110.7 (CH), 111.1 (CH), 121.0 (C_{quat}), 121.1 (CH), 121.8 (CH), 122.8 (C_{quat}), 123.9 (C_{quat}), 126.1 (CH), 128.0 (CH), 129.6 (CH), 142.1 (C_{quat}), 143.1 (C_{quat}). **EI-MS:** m/z (%) = 276 ($[\text{M}]^+$, 23), 205 ($[\text{M} - \text{C}_5\text{H}_{11}]^+$, 100).

5.4 Synthese von Nitrilen mittels Suzuki-Kupplung

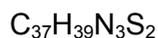
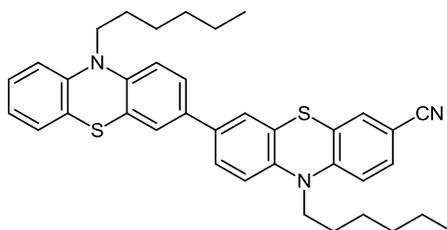
Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten 25 ml Schlenkrohr wurden 1.0 Äq. Arylboronsäure, 1.1 Äq. Arylbromid, 7.2 Äq. Kaliumcarbonat und 0.03 Äq. Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium in 15 ml eines entgasten DME/ H_2O 2:1 Gemisches suspendiert und auf 95 °C erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionslösung mit Dichlormethan versetzt und mit Natriumsulfit-Lösung und ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde auf Celite adsorbiert und säulenchromatographisch aufgereinigt. Die experimentellen Details sind Tabelle 5.2 zu entnehmen.

Tabelle 5.2: Experimentelle Details der Suzuki-Kupplung.

Eintrag	Ar-Bpin	Ar-Br	K_2CO_3	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	T, t	Ausbeute
1	7a	5f	1.49 g	52 mg	95 °C	824 mg
	614 mg	639 mg	11 mmol	45 μmol	10 h	(93 %, 6e)
	1.5 mmol	1.65 mmol				
2	7b	5a	2.99 g	104 mg	90 °C	678 mg
	687 mg	1.20 g	22 mmol	90 μmol	18 h	(58 %, 6f)
	3 mmol	3.3 mmol				
3	7b	5d	2.99 g	138 mg	95 °C	589 mg
	687 mg	1.09 g	22 mmol	120 μmol	18 h	(56 %, 6g)
	3 mmol	3.3 mmol				

5.4.1 10,10'-Diethyl-10*H*,10'*H*-[3,3'-biphenothiazin]-7-carbonitril (6e)¹⁹²

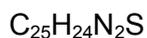
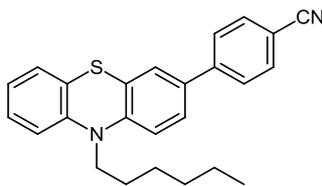


589.86 g/mol

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Hexan/Aceton 10:1) wurden 824 mg (1.5 mmol, 93 %) eines gelben, stark fluoreszierenden Feststoffes erhalten.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 20:1) = 0.27. **¹H-NMR** (500 MHz, Aceton-*d*₆): δ = 0.84 (t, 6H, J = 6.9 Hz), 1.20 - 1.36 (m, 8H), 1.39 - 1.51 (m, 4H), 1.79 (q, 4H, J = 7.5 Hz), 3.94 (t, 2H, J = 7.0 Hz), 3.96 (t, 2H, J = 7.1 Hz), 6.94 (td, 1H, J = 1.1 Hz, J = 7.5 Hz), 7.03 (t, 2H, J = 8.3 Hz), 7.06 (t, 2H, J = 8.8 Hz), 7.14 (dd, 1H, J = 1.4 Hz, J = 7.6 Hz), 7.17 - 7.22 (m, 1H), 7.35 - 7.38 (m, 2H), 7.41 - 7.47 (m, 3H), 7.54 (dd, 1H, J = 2.0 Hz, J = 8.5 Hz). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, Aceton-*d*₆): δ = 14.33 (CH₃), 14.34 (CH₃), 23.3 (CH₂), 23.4 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.3 (CH₂), 27.6 (CH₂), 32.2 (CH₂), 32.3 (CH₂), 47.9 (CH₂), 48.2 (CH₂), 106.0 (C_{quat.}), 116.67 (CH), 116.70 (CH), 116.9 (CH), 117.6 (CH), 119.3 (C_{quat.}), 123.4 (CH), 124.6 (C_{quat.}), 125.1 (C_{quat.}), 125.6 (CH), 125.7 (CH), 125.9 (C_{quat.}), 126.1 (C_{quat.}), 126.3 (CH), 126.6 (CH), 128.1 (CH), 128.4 (CH), 131.0 (CH), 132.9 (CH), 134.5 (C_{quat.}), 136.2 (C_{quat.}), 143.4 (C_{quat.}), 145.5 (C_{quat.}), 146.0 (C_{quat.}), 150.0 (C_{quat.}). **MALDI-MS**: m/z = 589.2 ([M]⁺).

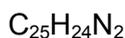
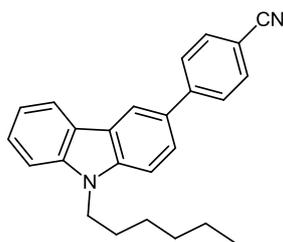
5.4.2 4-(10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)benzonitril (**6f**)¹⁹²



384.54 g/mol

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 25:1) wurden 678 mg (1.8 mmol, 58 %) eines gelben, stark fluoreszierenden Öls erhalten.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.36. **¹H-NMR** (500 MHz, Aceton-*d*₆): δ = 0.85 (t, 3H, J = 7.0 Hz), 1.23 - 1.35 (m, 4H), 1.42 - 1.52 (m, 2H), 1.81 (q, 2H, J = 7.5 Hz), 3.98 (t, 2H, J = 7.0 Hz), 6.96 (td, 1H, J = 1.0 Hz, J = 7.4 Hz), 7.05 (d, 1H, J = 7.5 Hz), 7.11 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 7.16 (dd, 1H, J = 1.5 Hz, J = 7.6 Hz), 7.17 - 7.25 (m, 1H), 7.49 (d, 1H, J = 2.2 Hz), 7.57 (dd, 1H, J = 2.2 Hz, J = 8.5 Hz), 7.76 - 7.86 (m, 4H). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, Aceton-*d*₆): δ = 14.3 (CH₃), 23.4 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.2 (CH₂), 48.0 (CH₂), 111.2 (C_{quat.}), 116.9 (CH), 117.0 (CH), 119.5 (C_{quat.}), 123.7 (CH), 124.9 (C_{quat.}), 126.3 (C_{quat.}), 126.4 (CH), 127.2 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 128.6 (CH), 133.6 (CH), 133.8 (C_{quat.}), 145.0 (C_{quat.}), 145.7 (C_{quat.}), 146.8 (C_{quat.}). **EI-MS**: m/z (%) = 384 ([M]⁺, 59), 313 ([M - C₅H₁₁]⁺, 57), 299 ([M - C₆H₁₃]⁺, 100), 281 ([M - C₆H₄CN]⁺, 26).

5.4.3 4-(9-Hexyl-9H-carbazol-3-yl)benzonnitril (6g)

352.47 g/mol

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1) wurden 589 mg (1.7 mmol, 56 %) eines farblosen kristallinen Feststoffes erhalten.

Smp.: 136 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 5:1) = 0.31. **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz), 1.22 - 1.35 (m, 4H), 1.35 - 1.48 (m, 2H), 1.88 (q, 2H, *J* = 7.5 Hz), 4.31 (t, 2H, *J* = 7.3 Hz), 7.25 - 7.29 (m, 1H), 7.43 (d, 1H, *J* = 8.2 Hz), 7.46 (d, 1H, *J* = 8.5 Hz), 7.48 - 7.52 (m 1H), 7.68 (dd, 1H, *J* = 1.8 Hz, *J* = 8.5 Hz), 7.70 - 7.75 (m, 2H), 7.76 - 7.81 (m, 2H), 8.14 (d, 1H, *J* = 7.7 Hz), 8.30 (d, 1H, *J* = 1.5 Hz). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 14.2 (CH₃), 22.7 (CH₂), 27.2 (CH₂), 29.2 (CH₂), 31.8 (CH₂), 43.5 (CH₂), 109.3 (CH), 109.4 (CH), 109.9 (C_{quat.}), 119.3 (CH), 119.48 (CH), 119.51 (C_{quat.}), 120.6 (CH), 122.9 (C_{quat.}), 123.7 (C_{quat.}), 125.1 (CH), 126.4 (CH), 127.8 (CH), 130.1 (C_{quat.}), 132.8 (CH), 140.8 (C_{quat.}), 141.2 (C_{quat.}), 146.8 (C_{quat.}). **EI-MS:** *m/z* (%) = 352 ([M]⁺, 34), 281 ([M - C₅H₁₁]⁺, 100). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) [nm] = 301 (42000), 330 (29000). **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1597 (s), 1509 (w), 1477 (s), 1380 (m), 1350 (m), 1325 (m), 1298 (m), 1257 (m), 1236 (m), 1178 (m), 1154 (m), 1127 (m), 1124 (m), 1014 (m), 893 (w), 856 (m), 812 (m), 808 (s), 768 (w), 746 (m), 725 (m), 630 (w), 558 (m). **EA:** C₂₅H₂₄N₂ (352.2) ber.: C 85.19, H 6.86, N 7.95; gef.: C 85.02, H 6.61, N 7.93.

5.5 Synthese von Aminen durch Reduktion der Nitrile

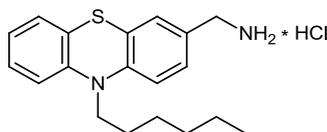
Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 2.3 Äq. Lithiumaluminiumhydrid in Ether suspendiert und zum Rückfluss erhitzt. 1.0 Äq. des Arylnitrils wurde gelöst in Ether langsam zugetropft. Nach 16 h wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Eiskühlung vorsichtig mit 10 ml dest. Wasser und 10 ml 20 %-iger Natriumhydroxid-Lösung versetzt und bei RT gerührt. Der dabei anfallende Niederschlag wurde abfiltriert und die Phasen getrennt. Die wässrige wurde mit Ether gewaschen und aus der etherischen Phase das Hydrochlorid durch Zugabe von wenigen Tropfen konz. Salzsäure gefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Die experimentellen Details sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Experimentelle Details der Nitril-Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid.

Eintrag	Ar-CN	LiAlH ₄	Et ₂ O	T, t	Ausbeute
1	6a , 1.02 g	0.29 g	50 ml	40 °C	857 mg
	3.3 mmol	7.6 mmol	+ 50 ml	18 h	(74 %, 8a)
2	6b , 2.47 g	0.90 g	100 ml	40 °C	2.42 g
	10.4 mmol	23.9 mmol	+ 150 ml	18 h	(83 %, 8b)
3	6c , 0.72 g	0.20 g	100 ml	40 °C	580 mg
	2.3 mmol	4.9 mmol	+ 40 ml	18 h	(72 %, 8c)
4	6d , 1.89 g	0.60 g	75 ml	40 °C	1.93 g
	6.19mmol	15.8 mmol	+ 60 ml	18 h	(89 %, 8d)
5	6e , 0.97 g	0.15 g	100 ml	40 °C	854 mg
	1.7 mmol	3.8 mmol	+ 50 ml	16 h	(82 %, 8e)
6	6f , 0.68 g	0.15 g	75 ml	40 °C	540 mg
	1.8 mmol	4.1 mmol	+ 30 ml	16 h	(72 %, 8f)
7	6g , 0.35 g	0.09 g	75 ml	40 °C	263 mg
	1.0 mmol	2.3 mmol	+ 50 ml	18 h	(74 %, 8g)

5.5.1 (10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methanamin Hydrochlorid (8a)¹⁹⁶



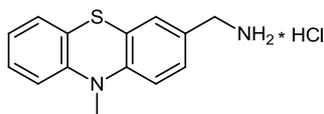
$C_{19}H_{25}ClN_2S$

348.93 g/mol

Man erhielt 857 mg (2.45 mmol, 74 %) eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 0.81 (t, 3H, J = 7.0 Hz), 1.17 - 1.29 (m, 4H), 1.30 - 1.42 (m, 2H), 1.59 - 1.70 (m, 2H), 3.85 (t, 2H, J = 6.9 Hz), 3.89 (s, 2H), 6.94 (t, 1H, J = 7.4 Hz), 7.01 (d, 2H, J = 8.2 Hz), 7.14 (dd, 1H, J = 7.6 Hz, J = 1.4 Hz), 7.16 - 7.23 (m, 1H), 7.28 - 7.33 (m, 2H). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 13.8 (CH₃), 22.0 (CH₂), 25.8 (CH₂), 26.1 (CH₂), 30.8 (CH₂), 41.3 (CH₂), 46.4 (CH₂), 115.6 (CH), 115.9 (CH), 122.6 (CH), 123.1 (C_{quat.}), 123.6 (C_{quat.}), 127.1 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (C_{quat.}), 128.6 (CH), 145.5 (C_{quat.}), 144.9 (C_{quat.}). **EI-MS**: m/z (%) = 312 ([M⁺ - HCl], 100), 241 ([M⁺ - HCl - C₅H₁₁], 44), 227 ([M⁺ - HCl - C₆H₁₃], 51), 198 (M⁺ - HCl - C₆H₁₃ - CH₂NH₂], 15).

5.5.2 (10-Methyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methanamin Hydrochlorid (8b)¹⁹⁶



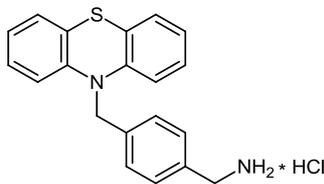
$C_{14}H_{15}ClN_2S$

278.80 g/mol

Man erhielt 2.42 g (8.7 mmol, 83 %) eines orangen Feststoffes.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 3.29 (s, 3H), 3.89 (s, 2H), 6.91 - 7.00 (m, 3H), 7.12 - 7.24 (m, 2H), 7.29 - 7.35 (m, 2H), 8.46 (s, 2H). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 35.4 (CH₃), 41.2 (CH₂), 114.6 (CH), 114.9 (CH), 121.8 (C_{quat.}), 122.3 (CH), 122.9 (C_{quat.}), 127.0 (CH), 127.7 (CH), 128.1 (CH), 128.4 (C_{quat.}), 129.0 (CH), 142.2 (C_{quat.}), 145.6 (C_{quat.}). **EI-MS**: m/z (%) = 279 ([M]⁺, 1), 242 ([M - HCl]⁺, 100), 226 ([M - HCl - NH₂]⁺, 25), 198 ([M - HCl - CH₂NH₂ - CH₃]⁺, 18), 37 (39).

5.5.3 (4-((10*H*-Phenothiazin-10-yl)methyl)phenyl)methanamin Hydrochlorid (8c)

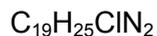
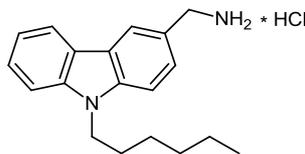


354.90 g/mol

Man erhielt 580 mg (1.6 mmol, 72 %) eines farblosen Feststoffes.

Smp.: 213 °C. **¹H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 3.95 (s, 1H), 5.1 (s, 1H), 6.78 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz), 6.91 (t, 2H, *J* = 7.5 Hz), 7.07 (t, 2H, *J* = 7.7 Hz), 7.51 (d, 2H, *J* = 7.6 Hz), 7.35 (d, 2H, *J* = 7.9 Hz), 7.46 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 8.53 (s, 3H). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 41.8 (CH₂), 50.6 (CH₂), 115.8 (CH), 122.7 (CH), 126.88 (CH), 126.9 (CH), 127.5 (CH), 129.2 (CH), 132.7 (C_{quat.}), 137.3 (C_{quat.}), 144.2 (C_{quat.}). **EI-MS:** *m/z* (%) = 318 ([M - HCl]⁺, 11), 198 ([M - HCl - CH₂C₅H₄CH₂NH₂]⁺, 100). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) [nm] = 256 (46000), 310 (6000). **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1595 (m), 1491 (m), 1465 (s), 1368 (m), 1286 (w), 1256 (m), 1219 (m), 1129 (w), 1050 (w), 865 (w), 752 (s), 648 (w), 627 (w). **EA:** C₂₀H₁₉ClN₂S (354.1) x ¼ HCl ber.: C 65.99, H 5.33, N 7.70; gef.: C 65.73, H 5.78, N 7.46.

5.5.4 (9-Hexyl-9H-carbazol-3-yl)methanamin Hydrochlorid (8d)



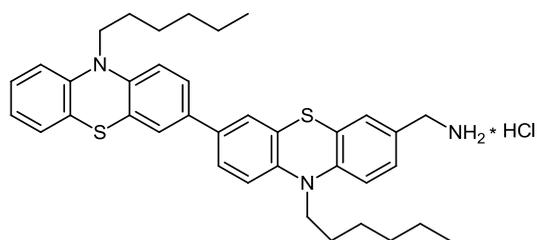
316.87 g/mol

Man erhielt 1.93 g (6.1 mmol, 89 %) eines hellgelben Feststoffes.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 0.79 (t, 3H, *J* = 7.0 Hz), 1.13 - 1.36 (m, 6H), 1.68 - 1.83 (m, 2H), 4.15 (d, 2H, *J* = 5.6 Hz), 4.40 (t, 2H, *J* = 7.0 Hz), 7.22 (t, 1H, *J* = 7.4 Hz), 7.47 (t, 1H, *J* = 7.7 Hz), 7.57 - 7.68 (m, 3H), 8.09 (d, 1H, *J* = 7.7 Hz), 8.28 (s, 1H), 8.55 (s, 3H). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 13.8 (CH₃), 22.0 (CH₂), 26.1 (CH₂), 28.5 (CH₂), 31.0 (CH₂), 42.3

(CH₂), 42.7 (CH₂), 109.4 (CH), 109.6 (CH), 119.0 (CH), 120.1 (CH), 121.3 (CH), 121.8 (C_{quat.}), 121.9 (C_{quat.}), 124.2 (C_{quat.}), 126.0 (CH), 126.9 (CH), 139.9 (C_{quat.}), 140.4 (C_{quat.}). **EI-MS**: m/z (%) = 280 ([M - HCl]⁺, 77), 264 ([M - HCl - NH₂]⁺, 27), 209 ([M - HCl - C₅H₁₁]⁺, 100), 180 ([M - HCl - NH₂ - C₆H₁₃]⁺, 39).

5.5.5 (10,10'-Dihexyl-10H,10'H-[3,3'-biphenothiazin]-7-yl)methanamin Hydrochlorid (8e)¹⁹⁶



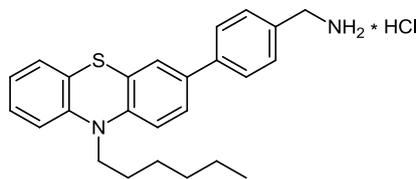
C₃₇H₄₄ClN₃S₂

630.35 g/mol

Man erhielt 854 mg (1.4 mmol, 82 %) eines gelben pulvrigen Feststoffes.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ = 0.73 - 0.90 (m, 6H), 1.10 - 1.29 (m, 8H), 1.30 - 1.45 (m, 4H), 1.59 - 1.74 (m, 4H), 3.79 - 3.87 (m, 4H), 3.89 (s, 2H), 6.93 (t, 1H, J = 7.4 Hz), 6.96 - 7.07 (m, 4H), 7.14 (d, 1H, J = 7.5 Hz), 7.19 (t, 1H, J = 7.7 Hz), 7.29 - 7.35 (m, 2H), 7.36 - 7.41 (m, 2H), 7.41 - 7.48 (m, 2H), 8.47 (s, 3H). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, DMSO-d₆): δ = 13.82 (CH₃), 13.83 (CH₃), 22.1 (CH₂), 25.78 (CH₂), 25.82 (CH₂), 26.1 (CH₂), 26.7 (CH₂), 30.8 (CH₂), 41.2 (CH₂), 46.5 (CH₂), 115.5 (CH), 115.7 (CH), 115.92 (CH), 116.02 (CH), 122.4 (CH), 123.1 (C_{quat.}), 123.2 (C_{quat.}), 123.6 (C_{quat.}), 124.1 (C_{quat.}), 124.32 (CH), 124.34 (CH), 125.1 (CH), 125.2 (CH), 127.1 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (C_{quat.}), 128.6 (CH), 133.0 (C_{quat.}), 133.3 (C_{quat.}), 143.4 (C_{quat.}), 143.7 (C_{quat.}), 144.5 (C_{quat.}). **MALDI-MS**: m/z = 593.2 ([M - HCl]⁺).

5.5.6 (4-(10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)methanamin Hydrochlorid (8f)¹⁹⁶

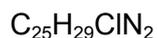
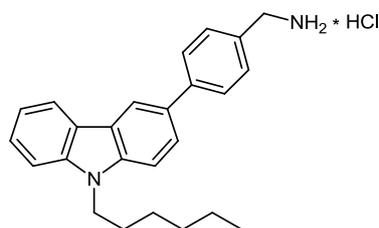


425.03 g/mol

Man erhielt 540 mg (1.4 mmol, 72 %) eines harzigen blau-grünen Feststoffes.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 0.81 (t, 3H, J = 6.8 Hz), 1.14 - 1.29 (m, 4H), 1.29 - 1.45 (m, 2H), 1.58 - 1.76 (m, 2H), 3.88 (t, 2H, J = 6.9 Hz), 4.02 (d, 2H, J = 5.5 Hz), 6.94 (t, 1H, J = 7.5 Hz), 7.02 (d, 1H, J = 8.2 Hz), 7.07 (d, 1H, J = 8.6 Hz), 7.15 (d, 1H, J = 7.4 Hz), 7.20 (t, 1H, J = 7.7 Hz), 7.46 (d, 1H, J = 1.7 Hz), 7.52 (dd, 1H, J = 1.7 Hz, J = 8.5 Hz), 7.55 (d, 2H, J = 8.2 Hz), 7.67 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 8.57 (s, 3H). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 13.6 (CH₃), 21.8 (CH₂), 25.6 (CH₂), 25.9 (CH₂), 30.6 (CH₂), 41.5 (CH₂), 46.2 (CH₂), 115.6 (CH), 115.8 (CH), 122.3 (CH), 123.1 (C_{quat.}), 124.2 (C_{quat.}), 124.7 (CH), 125.6 (CH), 125.8 (CH), 126.9 (CH), 127.4 (CH), 129.3 (CH), 132.8 (C_{quat.}), 133.6 (C_{quat.}), 138.9 (C_{quat.}), 144.3 (C_{quat.}), 144.5 (C_{quat.}). **EI-MS**: m/z (%) = 388 ([M - HCl]⁺, 94), 317 ([M - HCl - C₅H₁₁]⁺, 49), 303 ([M - HCl - C₆H₁₃]⁺, 100).

5.5.7 (4-(9-Hexyl-9H-carbazol-3-yl)phenyl)methanamin Hydrochlorid (8g)



392.96 g/mol

Man erhielt 0.26 g (0.7 mmol, 74 %) eines hellgelben Feststoffes.

Smp.: 216 °C. **¹H-NMR** (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 0.78 (t, 3H, *J* = 6.4 Hz), 1.05 - 1.38 (m, 6H), 1.63 - 1.87 (m, 2H), 4.06 (d, 2H, *J* = 4.4 Hz), 4.39 (t, 3H, *J* = 6.4 Hz), 7.21 (t, 1H, *J* = 7.3 Hz), 7.46 (t, 1H, *J* = 7.5 Hz), 7.53 - 7.70 (m, 4H), 7.71 - 7.89 (m, 3H), 8.25 (d, 1H, *J* = 7.6 Hz), 8.51 (s, 1H), 8.60 (s, 3H). **¹³C-NMR** (75.5 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 13.9 (CH₃), 22.0 (CH₂), 26.2 (CH₂), 28.5 (CH₂), 31.0 (CH₂), 41.9 (CH₂), 42.4 (CH₂), 109.5 (CH), 109.7 (CH), 118.5 (CH), 118.9 (CH), 120.6 (CH), 122.2 (C_{quat.}), 122.7 (C_{quat.}), 124.7 (CH), 126.0 (CH), 126.7 (CH), 129.6 (CH), 130.3 (C_{quat.}), 132.2 (C_{quat.}), 139.7 (C_{quat.}), 140.5 (C_{quat.}), 141.2 (C_{quat.}). **EI-MS:** *m/z* (%) = 356 ([M - HCl]⁺, 86), 285 ([M - HCl - C₅H₁₁]⁺, 100), 142 ([C₆H₄CH₂NH₃Cl]⁺, 46). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ) [nm] = 286 (49000), 362, (3000). **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2924 (s), 1774 (w), 1251 (w), 1719 (w), 1686 (w), 1655 (m), 1597 (s), 1561 (m), 1543 (w), 1509 (m), 1476 (s), 1466 (s), 1380 (m), 1351 (m), 1239 (m), 1155 (w), 1123 (w), 890 (w), 840 (w), 808 (m), 746 (m), 536 (w). **EA:** C₂₅H₂₉ClN₂ (392.2) x ¼ HCl ber.: C 74.68, H 7.33, N 6.97; gef.: C 74.52, H 7.31, N 7.13.

5.6 Erste Versuche zur Methodik der Ugi-Reaktion

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Amine

In einem 25 ml Schlenkrohr wurden 1.0 Äq. Amin- und 1.0 Äq. Aldehydkomponente in möglichst wenig Lösemittel gelöst und für eine Stunde gerührt. Dann wurden 1.0 Äq. Essigsäure und 1.0 Äq. *tert*-Butylisocyanid zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Hydrochloride

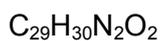
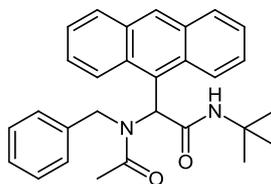
In einem 25 ml Schlenkrohr wurden 1.0 Äq. Methylaminhydrochlorid und 1.0 Äq. Kaliumhydroxid in möglichst wenig Methanol gelöst und 30 min lang gerührt. 1.0 Äq. der Aldehydkomponente wurde mit möglichst wenig Dichlormethan zugegeben und eine Stunde lang gerührt. Dann wurden 1.0 Äq. Essigsäure und 1.0 Äq. *tert*-Butylisocyanid zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt.

Die experimentellen Details sind Tabelle 5.4 zu entnehmen.

Tabelle 5.4: Experimentelle Details zur Synthese von *Ugi*-Produkten.

Eintrag	Ansatz	Lösemittel	Base	T, t	Ausbeute
1	1 mmol	5 ml MeOH	-	16 h, RT	420 mg (96 %, 1a)
2	0.5 mmol	6 ml MeOH	1 mmol NEt ₃	16 h, RT	145 mg (51 %, 1b)
3	0.7 mmol	3 ml CH ₂ Cl ₂ / 3 ml MeOH	0.7 mmol KOH	16 h, RT	260 mg (67 %, 1b)
4	1 mmol	4 ml MeOH/ 3 ml CH ₂ Cl ₂	-	20 h, RT	330 mg (70 %, 1c)
5	0.5 mmol	3 ml CH ₂ Cl ₂ / 2 ml MeOH	-	16 h, RT	208 mg (89 %, 1d)
6	0.5 mmol	3 ml CH ₂ Cl ₂ / 1 ml MeOH	0.5 mmol KOH	9 d, RT	130 mg (43 %, 1e)

5.6.1 2-(Anthracen-9-yl)-2-(*N*-benzylacetamido)-*N*-(*tert*-butyl)acetamid (1a)⁷⁸

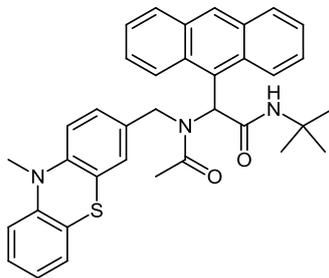


438.56 g/mol

Der aus der Reaktionslösung ausgefallene farblose Feststoff wurde abfiltriert. Die Mutterlösung wurde auf Celite aufgezogen und säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Aceton 5:1) gereinigt. Man erhielt 420 mg (0.96 mmol, 96 %) eines farblosen Feststoffes.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 5:1) = 0.14. **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.24 (s, 9H), 2.18 (s, 3H), 4.62 (d, 1H, J = 17.6 Hz), 4.76 (d, 2H, J = 17.6 Hz), 5.04 (s, 1 NH), 6.25 (d, 2H, J = 7.6 Hz), 6.56 (t, 2H, J = 7.6 Hz), 6.68 (t, 1H, J = 7.3 Hz), 7.39 - 7.47 (m, 2H), 7.50 - 7.59 (m, 2H), 7.65 (s, 1H), 7.89 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 8.31 (s, 1H), 8.38 (d, 2H, J = 9.0 Hz). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 22.8 (CH₃), 28.8 (3CH₃), 50.7 (CH₂), 52.1 (C_{quat.}), 57.2 (CH), 124.8 (CH), 125.2 (CH), 125.3 (CH), 125.9 (C_{quat.}), 126.3 (CH), 127.4 (CH), 127.6 (CH), 128.7 (C_{quat.}), 129.6 (CH), 130.6 (CH), 131.6 (C_{quat.}), 137.4 (C_{quat.}), 171.0 (C_{quat.}), 172.8 (C_{quat.}). **MALDI-MS**: m/z = 439.1 ([M]⁺).

5.6.2 2-(Anthracen-9-yl)-N-(tert-butyl)-2-(N-((10-methyl-10H-pheno-thiazin-3-yl)methyl)acetamido)acetamid (1b)



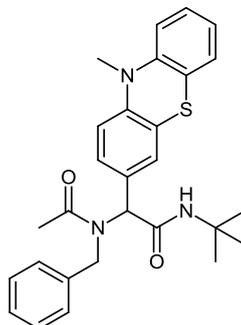
$C_{36}H_{35}N_3O_2S$

573.75 g/mol

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Aceton 10:1) gereinigt. Man erhielt 260 mg (0.45 mmol, 67 %) eines gelben Feststoffes.

Smp.: 235 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 5:1) = 0.16. **¹H-NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.25 (s, 9H), 2.21 (s, 3H), 3.04 (s, 3H), 4.40 (d, 1H, *J* = 17.4 Hz), 4.67 (d, 1H, *J* = 17.4 Hz), 5.17 (s, 1H), 5.68 (s, 1H), 5.94 (d, 1H, *J* = 8.3 Hz), 6.08 (d, 1H, *J* = 8.3 Hz), 6.70 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz), 6.92 (t, 1H, *J* = 7.4 Hz), 7.03 (d, 1H, *J* = 7.5 Hz), 7.15 (t, 1H, *J* = 7.7 Hz), 7.38 - 7.46 (m, 2H), 7.5 (s, 1H), 7.53 - 7.61 (m, 2H), 7.82 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 8.18 (s, 1H), 8.30 (d, 2H, *J* = 9.0 Hz). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 22.8 (CH₃), 28.8 (3CH₃), 35.4 (CH₃), 50.1 (CH₂), 52.2 (C_{quat.}), 57.3 (CH), 111.9 (C_{quat.}), 113.2 (CH), 114.4 (CH), 122.5 (C_{quat.}), 122.7 (CH), 124.4 (CH), 124.8 (CH), 125.0 (CH), 125.4 (CH), 126.4 (C_{quat.}), 127.4 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 130.0 (CH), 131.0 (CH), 131.9 (C_{quat.}), 132.0 (C_{quat.}), 132.7 (C_{quat.}), 144.2 (C_{quat.}), 146.1 (C_{quat.}), 171.2 (C_{quat.}), 172.3 (C_{quat.}). **MALDI-MS:** *m/z* = 573.2 [M]⁺. **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) [nm] = 317 (5000), 355 (5000), 373 (6000), 394 (5000). **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1681 (m), 1624 (s), 1543 (w), 1467 (s), 1424 (m), 1333 (m), 1256 (m), 1142 (w), 966 (w), 884 (w), 801 (w), 732 (m), 532 (w). **EA:** C₃₆H₃₅N₃O₂S (573.8) ber.: C 75.36, H 6.15, N 7.32; gef.: C 75.17, H 5.96, N 7.36.

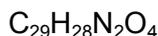
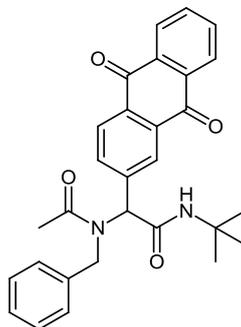
5.6.3 2-(*N*-Benzylacetamido)-*N*-(*tert*-butyl)-2-(10-methyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)acetamid (1c)


$$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$$
$$473.63 \text{ g/mol}$$

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) gereinigt. Man erhielt 330 mg (0.70 mmol, 70 %) eines farblosen Feststoffes.

Smp.: 194 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) = 0.32. **¹H-NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.29 (s, 9H), 2.04 (s, 3H), 3.29 (s, 3H), 4.47 (d, 1H, *J* = 17.7 Hz), 4.69 (d, 1H, *J* = 17.6 Hz), 5.73 (s, br, NH), 5.78 (s, 1H), 6.67 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 6.81 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz), 6.94 (t, 1H, *J* = 7.4 Hz), 6.99 - 7.06 (m, 3H), 7.07 - 7.19 (m, 6H). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 22.9 (CH₃), 28.9 (3CH₃), 35.7 (CH₃), 51.0 (CH₃), 51.9 (C_{quat.}), 62.6 (CH), 114.4 (CH), 114.7 (CH), 123.1 (CH), 123.4 (C_{quat.}), 124.0 (C_{quat.}), 126.8 (CH), 127.3 (CH), 127.6 (CH), 128.1 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.4 (CH), 130.2 (C_{quat.}), 138.6 (C_{quat.}), 146.0 (C_{quat.}), 146.3 (C_{quat.}), 169.3 (C_{quat.}), 172.7 (C_{quat.}). **MALDI-MS:** *m/z* = 473.0 [M]⁺. **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) [nm] = 259 (41000), 314 (7000). **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1681 (s), 1626 (s), 1557 (m), 1494 (w), 1463 (s), 1408 (s), 1359 (w), 1329 (s), 1280 (m), 1256 (s), 1225 (m), 1203 (m), 1139 (m), 1038 (w), 951 (w), 880 (w), 848 (w), 809 (w), 768 (m), 732 (m), 698 (m), 654 (w), 635 (w), 569 (w), 532 (w), 503 (w). **EA:** C₂₇H₁₈Br₄N₂S₂ (473.6) ber.: C 71.00, H 6.60, N 8.87; gef.: C 70.96, H 6.72, N 8.85.

5.6.4 2-(*N*-benzylacetamido)-*N*-(*tert*-butyl)-2-(9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-2-yl)acetamid (1d)

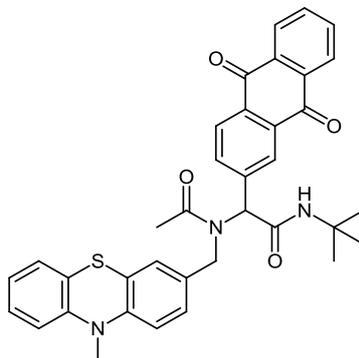


468.54 g/mol

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1) gereinigt. Man erhielt 208 mg (0.44 mmol, 89 %) eines gelblichen Feststoffes.

Smp.: 101 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 5:1) = 0.09. **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.33 (s, 9H), 2.17 (s, 3H), 4.64 (d, 1H, *J* = 17.6 Hz), 4.82 (d, 1H, *J* = 17.6 Hz), 6.06 (s, br, 2H), 6.97 (d, 2H, *J* = 7.4 Hz), 7.04 (d, 1H, *J* = 7.1 Hz), 7.11 (t, 2H, *J* = 7.4 Hz), 7.71 - 7.82 (m, 3H), 8.09 - 8.18 (m, 2H), 8.19 - 8.29 (m, 2H). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 22.6 (CH₃), 28.8 (3CH₃), 51.4 (CH₂), 52.2 (C_{quat.}), 62.7 (CH), 126.3 (CH), 127.4 (CH), 127.4 (2CH), 127.7 (CH), 128.2 (CH), 128.7 (CH), 130.6 (C_{quat.}), 130.8 (C_{quat.}), 133.1 (C_{quat.}), 133.5 (C_{quat.}), 133.6 (C_{quat.}), 133.6 (C_{quat.}), 134.4 (2CH), 134.7 (CH), 137.2 (C_{quat.}), 142.4 (C_{quat.}), 168.1 (C_{quat.}), 173.0 (C_{quat.}), 182.7 (C_{quat.}), 182.8 (C_{quat.}). **MALDI-MS:** *m/z* = 469.1 ([M]⁺). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) [nm] = 258 (46000), 330 (7000). **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1677 (s), 1665 (s), 1594 (m), 1543 (w), 1453 (w), 1411 (w), 1365 (w), 1326 (s), 1294 (s), 1223 (w), 933 (w), 712 (m). **EA:** C₂₇H₁₈Br₄N₂S₂ (468.5) ber.: C 74.34, H 6.02, N 5.98; gef.: C 74.39, H 6.31, N 5.72.

5.6.5 *N*-(*tert*-butyl)-2-(9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-2-yl)-2-(*N*-((10-methyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methyl)acetamido)acetamid (1e)



$$\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$$

$$603.73 \text{ g/mol}$$

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) gereinigt. Man erhielt 130 mg (0.22 mmol, 43 %) eines dunkel lila Feststoffes.

Smp.: 207 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) = 0.38. **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.34 (s, 9H), 2.19 (s, 3H), 3.15 (s, 3H), 4.53 (d, 1H, *J* = 15.8 Hz), 4.63 (d, 1H, *J* = 15.3 Hz), 5.92 (s, br, 1NH), 6.03 (s, 1H), 6.51 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz), 6.55 (s, 1H), 6.58 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz), 6.78 (d, 2H, *J* = 7.1 Hz), 6.92 (d, 1H, *J* = 7.4 Hz), 7.01 (t, 1H, *J* = 7.5 Hz), 7.70 - 7.75 (m, 2H), 7.77 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz), 8.05 (s, 1H), 8.14 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz), 8.16 - 8.23 (m, 2H). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 22.7 (CH₃), 28.3 (3CH₃), 35.2 (CH₃), 50.6 (CH₂), 52.2 (C_{quat.}), 62.4 (CH), 114.0 (CH), 114.1 (CH), 122.6 (CH), 122.9 (C_{quat.}), 124.07 (C_{quat.}), 124.12 (C_{quat.}), 124.9 (CH), 125.7 (CH), 127.1 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (CH), 128.6 (CH), 131.38 (C_{quat.}), 131.41 (C_{quat.}), 133.0 (C_{quat.}), 133.3 (C_{quat.}), 133.48 (C_{quat.}), 133.50 (C_{quat.}), 134.25 (CH), 134.28 (CH), 134.6 (CH), 142.3 (C_{quat.}), 168.1 (C_{quat.}), 172.7 (C_{quat.}), 182.57 (C_{quat.}), 182.62 (C_{quat.}). **MALDI-MS:** *m/z* = 603.2 ([M]⁺). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) [nm] = 258 (75000), 320 (11000). **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1736 (w), 1674 (s), 1627 (s), 1593 (s), 1552 (m), 1501 (m), 1468 (s), 1420 (m), 1403 (m), 1364 (m), 1331 (s), 1292 (s), 1252 (s), 1142 (m), 1041 (w), 991 (m), 932 (m), 847 (w), 813 (m), 750 (m), 710 (s), 671 (w), 635 (w), 599 (w), 557 (w). **EA:** C₃₆H₃₃N₃O₄S (603.2) ber.: C 71.62, H 5.51, N 6.96; gef.: C 71.34, H 5.53, N 6.97.

5.7 Synthese von Donor-Akzeptor-Diaden mittels Ugi-4CR

Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem 25 ml Schlenkrohr wurden 1.0 Äq. Methylaminhydrochlorid und 1.0 Äq. Kaliumhydroxid in möglichst wenig Methanol gelöst und 30 min lang gerührt. 1.0 Äq. der Aldehydkomponente wurde mit möglichst wenig Dichlormethan zugegeben und eine Stunde lang gerührt. Dann wurden 1.0 Äq. Essigsäure und 1.0 Äq. *tert*-Butylisocyanid zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Die experimentellen Details sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Tabelle 5.5: Experimentelle Details der Synthese der D-A-Systeme.

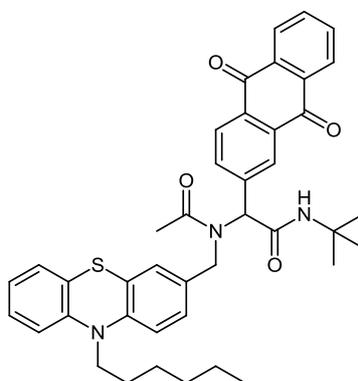
Eintrag	Ansatz	Lösemittel	Base	T, t	Ausbeute
1	0.5 mmol	2 ml MeOH/ 2 ml CH ₂ Cl ₂	0.5 mmol	1 d, RT	273 mg (81 %, 9a)
2	0.5 mmol	3 ml MeOH/ 2 ml CH ₂ Cl ₂	0.5 mmol	2 d, RT	153 mg (50 %, 9b)
3	0.5 mmol	2 ml MeOH/ 2 ml CH ₂ Cl ₂	0.5 mmol	1 d, RT	193 mg (57 %, 9c *)
4	0.5 mmol	2 ml MeOH/ 2 ml CH ₂ Cl ₂	0.5 mmol	1 d, RT	299 mg (80 %, 9d *)
5	0.5 mmol	2 ml MeOH/ 2 ml CH ₂ Cl ₂	0.5 mmol	1 d, RT	287 mg (60 %, 9e *)
6	0.5 mmol	2 ml MeOH/ 2.2 ml CH ₂ Cl ₂	0.5 mmol	1 d, RT	187 mg (55 %, 9f *)
7	0.5 mmol	2 ml MeOH/ 2 ml CH ₂ Cl ₂	0.5 mmol	1 d, RT	162 mg (45 %, 9g)
8	0.5 mmol	2 ml MeOH/ 2 ml CH ₂ Cl ₂	-	1 d, RT	138 mg (66 %, 10a *)
9	1.0 mmol	3 ml MeOH/ 1 ml CH ₂ Cl ₂	1.0 mmol	3 d, RT	185 mg (38 %, 10b)
10	0.5 mmol	3 ml MeOH	0.5 mmol	1 d, RT	105 mg (35 %, 10c)
11	0.5 mmol	2 ml MeOH	0.5 mmol	1 d, RT	162 mg (72 %, 10d)
12	0.5 mmol	2 ml MeOH/ 1 ml CH ₂ Cl ₂	0.5 mmol	1 d, RT	233 mg (62 %, 12a)

Fortsetzung Tabelle 5.5: Experimentelle Details der Synthese der D-A-Systeme.

Eintrag	Ansatz	Lösemittel	Base	T, t	Ausbeute
13	0.2 mmol	2 ml MeOH	0.2 mmol	1 d, RT	27 mg (15 %, 12b)
14	1.0 mmol	2 ml MeOH	1.0 mmol	2 d, RT	45 mg (9 %, 12c)

* Diese *Ugi*-Endverbindungen wurden bereits in Zusammenarbeit mit Nina Ebert im Rahmen ihrer Bachelorarbeit (vorgelegt im September 2010, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf) unter meiner Anleitung und Betreuung synthetisiert, allerdings konnten die Ausbeuten im Verlauf meiner Arbeit signifikant gesteigert werden.

5.7.1 *N*-(*tert*-butyl)-2-(9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-2-yl)-2-(*N*-((10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methyl)acetamido)acetamid (**9a**)



$C_{41}H_{43}N_3O_4S$

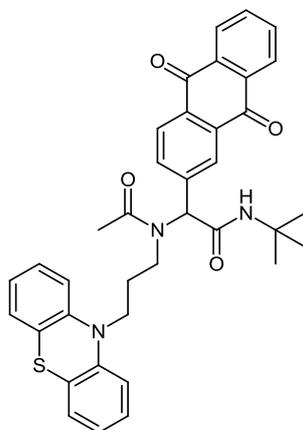
673.86 g/mol

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) gereinigt. Man erhielt 273 mg (0.41 mmol, 81 %) eines lila Feststoffes.

Smp.: 176 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) = 0.28. **¹H-NMR** (600 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 5:1): δ = 0.87 (t, 3H, *J* = 5.9 Hz), 1.27 - 1.30 (m, 4H), 1.34 (s, 9H), 1.36 - 1.39 (m, 2H), 1.60 - 1.67 (m, 2H), 2.11 (s, 3H), 3.73 (t, 2H, *J* = 6.5 Hz), 4.64 (d, 1H, *J* = 17.5 Hz), 4.83 (d, 1H, *J* = 17.5 Hz), 6.25 (s, 1H), 6.63 (s, 1H), 6.72 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz), 6.79 (t, 2H, *J* = 7.6 Hz), 6.88 (t, 2H, *J* = 7.5 Hz), 7.05 (t, 1H, *J* = 7.4 Hz), 7.28 (s, 1H), 7.78 (d, 1H, *J* = 7.2 Hz), 7.84 - 7.89 (m, 2H), 8.07 - 8.13 (m, 2H), 8.17 - 8.22 (m, 2H). **¹³C-NMR** (151 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 5:1): δ = 14.6 (CH₃), 22.6 (CH₃), 23.6 (CH₂), 27.4 (CH₂), 27.5 (CH₂), 28.9 (CH₃), 32.4 (CH₂), 47.9 (CH₂), 50.2 (CH₂), 51.9 (C_{quat.}), 61.8 (CH), 116.0 (CH), 116.2 (CH), 123.1 (CH), 124.9 (C_{quat.}), 125.4 (C_{quat.}), 125.8 (CH), 126.3 (CH), 127.8 (CH), 128.2 (CH), 128.8 (CH), 133.4 (C_{quat.}), 133.9 (C_{quat.}), 134.31 (C_{quat.}), 134.34 (C_{quat.}), 135.0 (CH), 135.1 (CH), 135.4 (CH), 144.5 (C_{quat.}), 144.8 (C_{quat.}), 145.8 (C_{quat.}), 168.9 (C_{quat.}), 172.2 (C_{quat.}), 182.7 (C_{quat.}), 182.9 (C_{quat.}). **IR**

(KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3287 (w), 3070 (w), 2947 (w), 2928 (w); 1686 (m), 1672 (s), 1622 (s), 1593 (m), 1557 (m), 1503 (w), 1470 (s), 1454 (m), 1442 (m), 1420 (m), 1406 (m), 1367 (m), 1362 (m), 1323 (m), 1311 (m), 1292 (s), 1267 (m), 1246 (m), 1225 (m), 1204 (w), 1169 (w), 1155 (w), 1144 (w), 1107 (w), 1053 (w), 1041 (w), 989 (m), 933 (m), 862 (w), 806 (m), 791 (w), 741 (s), 708 (s), 673 (m), 638 (m). **UV/Vis** (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) [nm] = 258 (69200), 323 (11000). **MALDI-MS**: m/z = 673.3 ($[\text{M}]^+$). **EA**: $\text{C}_{41}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ (673.3) ber.: C 73.08, H 6.43, N 6.24; gef.: C 73.06, H 6.27, N 6.00.

5.7.2 2-(*N*-(3-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)propyl)acetamido)-*N*-(*tert*-butyl)-2-(9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-2-yl)acetamid (9b)



$\text{C}_{37}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$

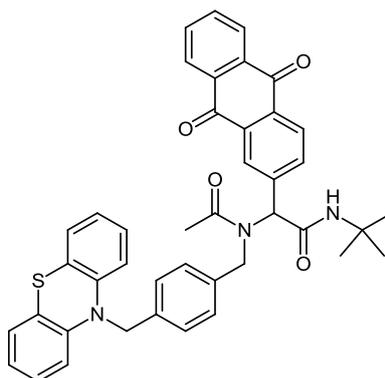
617.76 g/mol

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) wurden 153 mg (0.25 mmol, 50 %) eines roten Feststoffes erhalten.

Smp.: 204 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) = 0.13. **¹H-NMR** (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.33 (s, 9H), 1.56 - 1.66 (m, 2H), 1.97 (s, 3H), 3.42 - 3.55 (m, 2H), 3.68 - 3.86 (m, 2H), 5.75 (s, 1H), 6.08 (s, 1H), 6.76 (d, 2H, J = 8.2 Hz), 6.84 (t, 2H, J = 7.4 Hz), 7.04 - 7.13 (m, 4H), 7.70 (d, 1H, J = 8.1 Hz), 7.79 - 7.90 (m, 2H), 8.10 - 8.22 (m, 2H), 8.25 - 8.33 (m, 2H). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, CD_2Cl_2): δ = 21.7 (CH₃), 27.4 (CH₂), 28.9 (3CH₃), 44.6 (CH₂), 46.3 (CH₂), 52.1 (C_{quat.}), 63.4 (CH); 116.2 (CH), 123.3 (CH), 126.5 (C_{quat.}), 127.59 (CH), 127.64 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 133.4 (C_{quat.}), 134.0 (C_{quat.}), 134.05 (C_{quat.}), 134.1 (C_{quat.}), 134.7 (CH), 134.77 (CH), 134.8 (CH), 143.4 (C_{quat.}), 145.5 (C_{quat.}), 168.6 (C_{quat.}), 172.3 (C_{quat.}), 183.1 (2 C_{quat.}). **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3287 (w), 3059 (w), 2961 (w), 1672 (m), 1624 (s), 1591 (m), 1572 (w), 1547 (m), 1458 (s), 1429 (m), 1383 (w), 1366 (m), 1325 (m), 1296 (s), 1263 (m), 1227 (m), 1211 (m), 1173 (w), 1128 (m), 1109 (w), 1057 (w), 1040 (m), 951 (w),

932 (m), 907 (w), 857 (w), 800 (w), 754 (s), 729 (w), 708 (s), 675 (w), 634 (w). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) [nm] = 257 (43600), 319 (5100). **MALDI-MS**: m/z = 617.1 ([M]⁺). **EA**: C₃₇H₃₅N₃O₄S (617.2) ber.: C 71.94, H 5.71, N 6.80; gef.: C 71.86, H 5.52, N 6.71.

5.7.3 2-(N-(4-((10H-Phenothiazin-10-yl)methyl)benzyl)acetamido)-N-(tert-butyl)-2-(9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-2-yl)acetamid (9c)



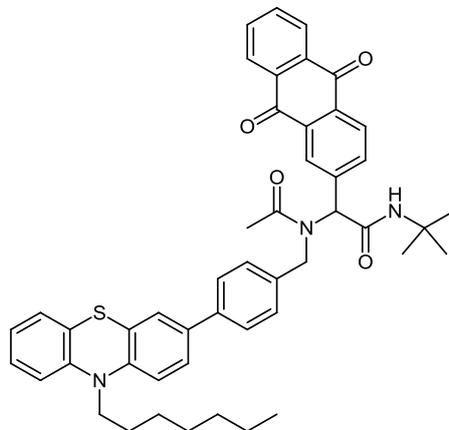
C₄₂H₃₇N₃O₄S

679.83 g/mol

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) wurden 193 mg (0.28 mmol, 57 %) eines hellbraunen Feststoffes erhalten.

Smp.: 177 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) = 0.08. **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.30 (s, 9H), 2.16 (s, 3H), 4.61 (d, 1H, *J* = 17.7 Hz), 4.79 (d, 1H, *J* = 17.7 Hz), 4.87 (s, 2H), 6.02 (s, 1H), 6.10 (s, 1H), 6.44 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 6.79 (t, 2H, *J* = 7.4 Hz), 6.88 (t, 2H, *J* = 7.6 Hz), 6.94 (d, 2H, *J* = 7.8 Hz), 7.01 (d, 2H, *J* = 7.4 Hz), 7.08 (d, 2H, *J* = 7.8 Hz), 7.71 (d, 1H, *J* = 7.8 Hz), 7.74 - 7.79 (m, 2H), 8.09 - 8.16 (m, 2H), 8.20 - 8.24 (m, 2H). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 22.7 (CH₃), 28.8 (CH₃), 51.1 (CH₂), 52.1 (C_{quat.}), 52.3 (CH₂), 62.8 (CH), 115.5 (CH), 122.7 (CH), 123.4 (C_{quat.}), 126.8 (CH), 127.0 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 127.7 (CH), 128.0 (CH), 133.0 (C_{quat.}), 133.50 (C_{quat.}), 133.53 (C_{quat.}), 134.5 (CH), 134.7 (CH), 136.0 (C_{quat.}), 142.5 (C_{quat.}), 144.5 (C_{quat.}), 168.0 (C_{quat.}), 172.8 (C_{quat.}), 182.6 (C_{quat.}), 182.7 (C_{quat.}). **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3311 (m), 2959 (w), 1736 (w), 1677 (s), 1619 (s), 1560 (m), 1543 (m), 1509 (w), 1491 (w), 1409 (s), 1359 (s), 1324 (s), 1294 (s), 1247 (m), 1209 (s), 1052 (w), 971 (w), 931 (m), 858 (m), 794 (w), 747 (m), 712 (m), 679 (w), 556 (w). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) [nm] = 258 (86600), 325 (10000). **MALDI-MS**: m/z = 679.2 ([M]⁺). **EA**: C₄₂H₃₇N₃O₄S (679.3) ber.: C 74.20, H 5.49, N 6.18; gef.: C 74.42, H 5.72, N 5.89.

5.7.4 *N*-(*tert*-Butyl)-2-(9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-2-yl)-2-(*N*-(4-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)benzyl)acetamido)acetamid (9d)



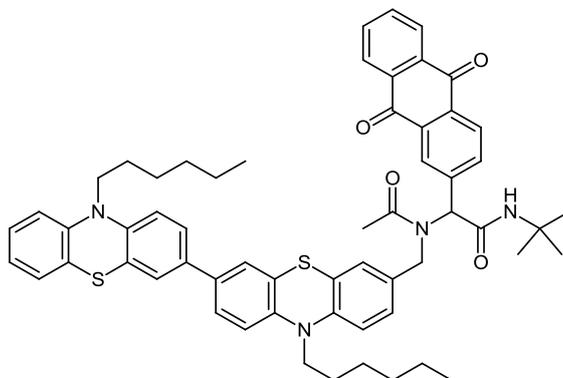
$C_{47}H_{47}N_3O_4S$

749.96 g/mol

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) wurden 299 mg (0.40 mmol, 80 %) eines tiefroten Feststoffes erhalten.

Smp.: 146 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) = 0.11. **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.85 (t, 3H, *J* = 7.0 Hz), 1.26 - 1.31 (m, 4H), 1.35 (s, 9H), 1.38 - 1.43 (m, 2H), 1.68 - 1.86 (m, 2H), 2.24 (s, 3H), 3.69 - 3.94 (m, 2H), 4.61 (d, 1H, *J* = 17.5 Hz), 4.84 (d, 1H, *J* = 17.3 Hz), 5.97 (s, 1H); 6.10 (s, 1H), 6.73 - 6.81 (m, 1H), 6.84 - 6.91 (m, 1H), 6.89 - 6.99 (m, 3H), 7.04 (s, 1H), 7.07 - 7.17 (m, 3H), 7.20 (d, 2H, *J* = 7.5 Hz), 7.59 - 7.63 (m, 1H), 7.65 (td, 1H, *J* = 1.6 Hz, *J* = 7.5 Hz), 7.81 (d, 1H, *J* = 7.6 Hz), 8.01 (s, 1H), 8.10 - 8.16 (m, 2H), 8.17 - 8.22 (m, 1H). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 14.2 (CH₃), 22.7 (CH₃), 22.8 (CH₂), 26.9 (CH₂), 28.8 (CH₃), 31.7 (CH₂), 47.9 (CH₂), 51.0 (CH₂), 52.2 (C_{quat.}), 62.4 (CH), 115.8 (CH), 122.8 (CH), 125.4 (C_{quat.}), 125.7 (CH), 126.6 (CH), 126.86 (CH), 126.91 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 127.8 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 133.0 (C_{quat.}), 133.3 (C_{quat.}), 133.4 (C_{quat.}), 134.32 (CH), 134.34 (CH), 134.4 (CH), 134.44 (CH), 136.1 (C_{quat.}), 138.8 (C_{quat.}), 142.1 (C_{quat.}), 144.9 (C_{quat.}), 168.2 (C_{quat.}), 172.7 (C_{quat.}), 182.5 (C_{quat.}), 182.8 (C_{quat.}). **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3296 (w), 2927 (m), 1776 (w), 1736 (w), 1719 (w), 1671 (s), 1629 (s), 1594 (s), 1560 (m), 1509 (m), 1491 (m), 1460 (s), 1364 (m), 1325 (s), 1292 (s), 1249 (s), 1227 (s), 934 (m), 807 (m), 751 (m), 711 (m). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ) [nm] = 258 (92100), 326 (18900). **MALDI-MS:** *m/z* = 749.3 ([M]⁺). **EA:** C₄₇H₄₇N₃O₄S (749.3) ber.: C 75.27, H 6.32, N 5.60; gef.: C 75.27, H 6.59, N 5.57.

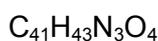
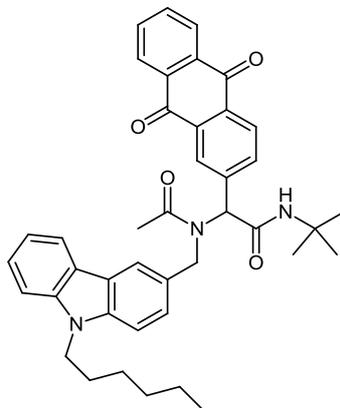
5.7.5 *N*-(*tert*-Butyl)-2-(*N*-((10,10'-dihexyl-10*H*,10'*H*-[3,3'-biphenothiazin]-7-yl)methyl)acetamido)-2-(9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-2-yl)acetamid (9e)



Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) wurden 287 mg (0.30 mmol, 60 %) eines braunen Feststoffes erhalten.

Smp.: 138 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) = 0.24. **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.82 - 0.88 (m, 6H), 1.20 - 1.32 (m, 10H), 1.34 (s, 9H), 1.38 - 1.47 (m, 2H), 1.54 - 1.63 (m, 2H), 1.75 - 1.86 (m, 2H), 2.22 (s, 3H), 3.49 - 3.97 (m, 2H), 3.76 - 3.92 (m, 2H), 4.51 (d, 1H, *J* = 17.0 Hz), 4.69 (d, 1H, *J* = 17.3 Hz), 5.89 (s, 1H), 6.05 (s, 1H), 6.44 (s, 1H), 6.49 - 6.66 (m, 2H), 6.76 (d, 1H, *J* = 7.8 Hz), 6.80 - 6.95 (m, 3H), 7.01 (s, 1H), 7.04 - 7.18 (m, 3H), 7.19 - 7.31 (m, 2H), 7.59 (td, 1H, *J* = 1.2 Hz, *J* = 7.4 Hz), 7.61 - 7.65 (m, 1H), 7.77 (d, 1H, *J* = 7.8 Hz), 8.03 (s, 1H), 8.07 (d, 1H, *J* = 7.4 Hz), 8.11 (d, 1H, *J* = 7.5 Hz), 8.14 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 14.2 (CH₃), 22.7 (CH₃), 22.8 (CH₂), 26.8 (CH₂), 26.9 (CH₂), 28.8 (CH₃), 31.6 (CH₂), 31.7 (CH₂), 47.8 (CH₂), 50.5 (CH₂), 52.2 (C_{quat.}), 62.2 (CH), 115.06 (CH), 115.13 (CH), 115.3 (C_{quat.}), 115.6 (CH), 115.8 (CH), 122.6 (CH), 124.1 (CH), 124.9 (CH), 125.1 (CH), 125.2 (CH), 125.3 (CH), 125.5 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 128.7 (CH), 131.3 (C_{quat.}), 133.1 (C_{quat.}), 133.2 (C_{quat.}), 133.36 (C_{quat.}), 133.39 (C_{quat.}), 134.1 (CH), 134.2 (CH), 134.5 (CH), 142.2 (C_{quat.}), 168.1 (C_{quat.}), 172.5 (C_{quat.}), 182.5 (C_{quat.}), 182.6 (C_{quat.}). **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2925 (m), 2855 (m), 2346 (w), 1774 (w), 1718 (w), 1676 (s), 1655 (s), 1638 (s), 1594 (s), 1560 (m), 1520 (m), 1509 (m), 1459 (s), 1364 (m), 1325 (m), 1292 (s), 1245 (m), 931 (w), 807 (w), 746 (w), 710 (m). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) [nm] = 259 (144600), 326 (40200). **MALDI-MS:** *m/z* = 954.4 ([M]⁺). **EA:** C₅₉H₆₂N₄O₄S₂ (954.4) ber.: C 74.18, H 6.51, N 5.81; gef.: C 74.05, H 6.49, N 5.73.

5.7.6 *N*-(*tert*-Butyl)-2-(9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-2-yl)-2-(*N*-((9-hexyl-9*H*-carbazol-3-yl)methyl)acetamido)acetamid (9f)

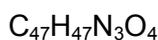
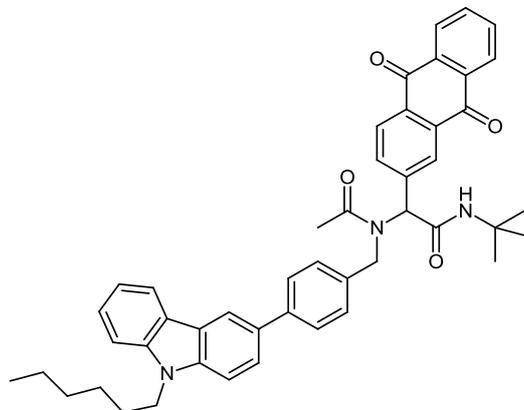


641.80 g/mol

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1) wurden 187 mg (0.28 mmol, 55 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

Smp.: 214 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) = 0.32. **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.82 (t, 3H, *J* = 6.6 Hz), 1.15 - 1.28 (m, 6H), 1.34 (s, 9H), 1.61 - 1.73 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 3.88 - 4.10 (m, 2H), 4.77 (d, 1H, *J* = 16.9 Hz), 4.99 (d, 1H, *J* = 16.8 Hz), 5.97 (s, 1H), 6.01 (s, 1H), 7.00 - 7.09 (m, 2H), 7.12 (s, 2H), 7.22 - 7.30 (m, 1H), 7.38 (s, 1H), 7.61 - 7.72 (m, 2H), 7.78 (d, 2H, *J* = 7.9 Hz), 7.92 (s, 1H), 7.96 - 8.08 (m, 3H). **¹³C-NMR** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 14.2 (CH₃), 22.7 (CH₂), 22.9 (CH₃), 27.1 (CH₂), 28.8 (CH₃), 29.0 (CH₂), 31.7 (CH₂), 43.1 (CH₂), 52.1 (CH₂), 62.8 (CH), 108.6 (CH), 109.0 (CH), 118.7 (CH), 119.1 (CH), 120.4 (CH), 122.0 (C_{quat.}), 122.8 (C_{quat.}), 124.4 (CH), 126.0 (CH), 127.0 (CH), 127.2 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (C_{quat.}), 128.6 (CH), 132.8 (C_{quat.}), 132.9 (C_{quat.}), 133.2 (C_{quat.}), 133.9 (CH), 134.0 (CH), 134.4 (CH), 139.5 (C_{quat.}), 140.6 (C_{quat.}), 142.3 (C_{quat.}), 168.3 (C_{quat.}), 172.6 (C_{quat.}), 182.3 (2 C_{quat.}). **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3294 (m), 2961 (m), 1775 (w), 1736 (w), 1719 (w), 1675 (s), 1655 (m), 1619 (s), 1594 (s), 1560 (s), 1509 (w), 1459 (m), 1413 (m), 1333 (s), 1292 (s), 1246 (m), 1224 (m), 1152 (m), 963 (w), 931 (w), 814 (w), 786 (w), 749 (w), 706 (m), 670 (w), 556 (w). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) [nm] = 250 (57600), 265 (69400), 298 (21200), 335 (10500). **EI-MS:** *m/z* = 641 ([M]⁺, 0.3), 598 ([M - COCH₃]⁺, 0.7), 321 ([M - Cz(Hex) - CH₂ - ^tBu]⁺, 100), 264 ([Cz(Hex) - CH₂]⁺, 42), 57 ([^tBu]⁺, 23), 44 ([COCH₃]⁺, 65). **EA:** C₄₁H₄₃N₃O₄ (641.3) ber.: C 76.73, H 6.75, N 6.55; gef.: C 76.54, H 6.55, N 6.47.

5.7.7 *N*-(*tert*-Butyl)-2-(9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-2-yl)-2-(*N*-(4-(9-hexyl-9*H*-carbazol-3-yl)benzyl)acetamido)acetamid (9g)

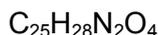
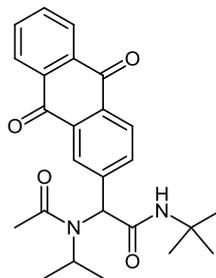


717.89 g/mol

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) wurden 162 mg (0.23 mmol, 45 %) eines gelben Feststoffes erhalten.

Smp.: 219 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) = 0.32. **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.85 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz), 1.16 - 1.33 (m, 6H), 1.37 (s, 9H), 1.75 - 1.93 (m, 2H), 2.27 (s, 3H), 4.26 (t, 2H, *J* = 7.2 Hz), 4.67 (d, 1H, *J* = 17.6 Hz), 4.88 (d, 1H, *J* = 17.6 Hz), 5.99 (s, 1H), 6.10 (s, 1H), 7.04 (d, 2H, *J* = 7.9 Hz), 7.21 (d, 1H, *J* = 6.9 Hz), 7.30 (d, 1H, *J* = 8.5 Hz), 7.38 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz), 7.40 - 7.50 (m, 4H), 7.51 - 7.64 (m, 2H), 7.84 (d, 1H, *J* = 7.7 Hz), 8.02 (s, 1H), 8.05 (d, 1H, *J* = 7.8 Hz), 8.10 (d, 1H, *J* = 1.5 Hz), 8.13 (dd, 1H, *J* = 1.5 Hz, *J* = 7.5 Hz), 8.18 (d, 2H, *J* = 7.7 Hz). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 14.2 (CH₃), 22.75 (CH₂), 22.77 (CH₃), 27.2 (CH₂), 28.8 (CH₃), 29.2 (CH₂), 31.8 (CH₂), 43.4 (CH₂), 51.2 (CH₂), 52.2 (C_{quat.}), 62.7 (CH), 108.96 (CH), 108.98 (CH), 118.7 (CH), 119.1 (CH), 120.7 (CH), 123.1 (C_{quat.}), 123.4 (C_{quat.}), 124.9 (CH), 126.0 (CH), 126.9 (CH), 127.3 (CH), 127.37 (CH), 127.39 (CH), 127.8 (CH), 128.7 (CH), 131.3 (C_{quat.}), 133.1 (C_{quat.}), 133.4 (C_{quat.}), 133.5 (C_{quat.}), 134.18 (CH), 134.23 (CH), 134.6 (CH), 135.3 (C_{quat.}), 140.1 (C_{quat.}), 141.0 (C_{quat.}), 141.2 (C_{quat.}), 142.3 (C_{quat.}), 142.9 (C_{quat.}), 168.2 (C_{quat.}), 172.8 (C_{quat.}), 182.6 (C_{quat.}), 182.8 (C_{quat.}). **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3265 (w), 3063 (w), 2958 (w), 2926 (w), 1672 (s), 1630 (m), 1593 (m), 1557 (w), 1479 (m), 1468 (m), 1450 (m), 1433 (w), 1414 (m), 1404 (m), 1350 (w), 1325 (m), 1310 (m), 1290 (s), 1275 (m), 1246 (m), 1219 (m), 1200 (w), 1173 (w), 1155 (w), 1123 (w), 1069 (w), 1045 (w), 1016 (w), 991 (m), 883 (w), 858 (w), 812 (m), 788 (w), 731 (m), 710 (s), 669 (m), 637 (m), 617 (w). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) [nm] = 255 (84900), 285 (61700). **MALDI-MS:** *m/z* = 718.4 ([M]⁺). **EA:** C₄₇H₄₇N₃O₄ (717.4) ber.: C 78.63, H 6.60, N 5.85; gef.: C 78.44, H 6.60, N 5.68.

5.7.8 *N*-(*tert*-Butyl)-2-(9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-2-yl)-2-(*N*-isopropylacetamido)acetamid (10a)

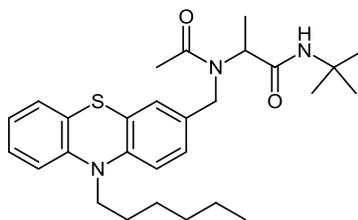


420.50 g/mol

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) wurden 138 mg (0.33 mmol, 66 %) eines hellgelben Feststoffes erhalten.

Smp.: 209 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) = 0.29. **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.30 (d, 3H, *J* = 6.5 Hz), 1.34 (s, 9H), 1.40 (d, 3H, *J* = 6.7 Hz), 2.22 (s, 3H), 4.23 (sept, 1H, *J* = 6.5 Hz), 4.86 (s, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.69 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz), 7.74 - 7.78 (m, 2H), 8.12 (s, 1H), 8.22 - 8.29 (m, 3H). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 21.1 (CH₃), 21.6 (CH₃), 23.2 (CH₃), 28.7 (CH₃), 51.49 (CH), 51.51 (C_{quat.}), 63.9 (CH), 125.3 (CH), 127.37 (CH), 127.41 (CH), 127.9 (CH), 132.2 (CH), 132.6 (C_{quat.}), 133.6 (C_{quat.}), 133.68 (C_{quat.}), 133.69 (C_{quat.}), 134.3 (CH), 134.4 (CH), 144.3 (C_{quat.}), 169.6 (C_{quat.}), 171.4 (C_{quat.}), 182.9 (C_{quat.}), 183.1 (C_{quat.}). **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3261 (w), 3274 (m), 1678 (s), 1624 (s), 1594 (m), 1547 (m), 1439 (m), 1389 (w), 1364 (w), 1326 (s), 1296 (s), 1229 (w), 1186 (w), 995 (w), 933 (w), 849 (w), 803 (w), 710 (m), 634 (w), 582 (w), 540 (w). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) [nm] = 259 (49000), 329 (6000). **ESI-MS** negative: *m/z* (%) = 420.5 (28, [M]), 419.6 (100, [M - H]⁻). **EA:** C₂₅H₂₈N₂O₄ (420.2) ber.: C 71.41, H 6.71, N 6.66; gef.: C 71.68, H 6.60, N 6.57.

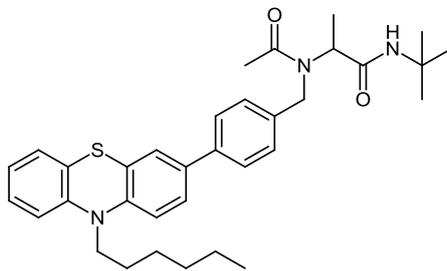
5.7.9 *N*-(*tert*-Butyl)-2-(*N*-((10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methyl)-acetamido)propanamid (10b)


$$\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$$
$$481.69 \text{ g/mol}$$

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) wurden 185 mg (0.38 mmol, 38 %) eines gelben harzigen Feststoffes erhalten.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) = 0.30. **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 0.87 (t, 3H, J = 7.0 Hz), 1.20 (d, 3H, J = 7.1 Hz), 1.25 (s, 9H), 1.28 - 1.32 (m, 4H), 1.38 - 1.43 (m, 2H), 1.76 (quint, 2H, J = 7.4 Hz), 2.04 (s, 3H), 3.82 (t, 2H, J = 7.2 Hz), 4.45 (q, 2H, J = 17.6 Hz), 4.89 (q, 1H, J = 7.1 Hz), 6.14 (s, 1NH), 6.83 (d, 1H, J = 8.3 Hz), 6.87 (d, 1H, J = 8.2 Hz), 6.88 - 6.92 (m, 1H), 6.94 - 6.97 (m, 1H), 6.97 - 7.01 (m, 1H), 7.10 (dd, 1H, J = 1.2 Hz, J = 7.5 Hz), 7.13 - 1.17 (m, 1H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (125.8 MHz, CD_2Cl_2): δ = 14.3 (CH_3), 14.6 (CH_3), 22.8 (CH_3), 23.2 (CH_2), 27.1 (CH_2), 27.3 (CH_2), 28.9 (CH_3), 32.0 (CH_2), 47.9 (CH_2), 48.5 (CH_2), 51.3 ($\text{C}_{\text{quat.}}$), 54.1 (CH), 115.98 (CH), 116.04 (CH), 122.9 (CH), 124.9 ($\text{C}_{\text{quat.}}$), 125.4 (CH), 125.7 (CH), 125.9 (CH), 127.8 (CH), 127.9 ($\text{C}_{\text{quat.}}$), 132.6 ($\text{C}_{\text{quat.}}$), 145.1 ($\text{C}_{\text{quat.}}$), 145.8 ($\text{C}_{\text{quat.}}$), 170.8 ($\text{C}_{\text{quat.}}$), 172.8 ($\text{C}_{\text{quat.}}$). **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2959 (w), 2928 (w), 2857 (w), 1676 (m), 1630 (s), 1576 (w), 1541 (m), 1497 (m), 1462 (s), 1443 (s), 1406 (m), 1391 (m), 1364 (m), 1331 (m), 1287 (m), 1252 (s), 1225 (m), 1207 (m), 1163 (w), 1134 (w), 1103 (m), 1038 (m), 1015 (m), 978 (w), 928 (w), 891 (w), 849 (w), 804 (m), 746 (s), 727 (m), 673 (w), 610 (w). **UV/Vis** (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) [nm] = 259 (39000), 310 (6000). **MALDI-MS**: m/z = 481.2 ($[\text{M}]^+$). **EA**: $\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (481.3) ber.: C 69.82, H 8.16, N 8.72; gef.: C 69.64, H 8.03, N 8.58.

5.7.10 *N*-(*tert*-Butyl)-2-(*N*-(4-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)benzyl)-acetamido)propanamid (10c)



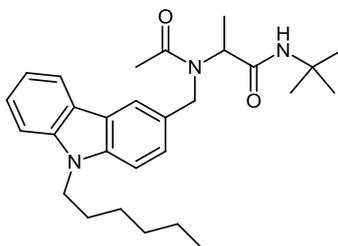
$C_{34}H_{43}N_3O_2S$

557.79 g/mol

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Hexan/Aceton 6:1) wurden 105 mg (0.38 mmol, 38 %) eines gelben harzigen Feststoffes erhalten.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 6:1) = 0.22. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 0.88 (t, 3H, J = 7.1 Hz), 1.23 (d, 3H, J = 6.9 Hz), 1.26 (s, 9H), 1.30 - 1.33 (m, 4H), 1.42 - 1.48 (m, 2H), 1.81 (quint, 2H, J = 7.6 Hz), 2.07 (s, 3H), 3.87 (t, 2H, J = 7.2 Hz), 4.60 (q, 2H, J = 18.0 Hz), 4.97 (q, 1H, J = 7.1 Hz), 6.20 (s, 1 NH), 6.88 - 6.96 (m, 3H), 7.13 (dd, 1H, J = 1.4 Hz, J = 7.6 Hz), 7.14 - 7.19 (m, 1H), 7.26 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 7.36 (d, 1H, J = 1.8 Hz), 7.39 (dd, 1H, J = 1.9 Hz, J = 8.4 Hz), 7.52 (d, 2H, J = 8.1 Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): δ = 14.3 (CH_3), 14.6 (CH_3), 22.7 (CH_3), 23.2 (CH_2), 27.1 (CH_2), 27.3 (CH_2), 28.9 (CH_2), 32.0 (CH_2), 48.0 (CH_2), 48.9 (CH_2), 51.3 ($\text{C}_{\text{quat.}}$), 54.0 (CH), 116.0 (CH), 116.1 (CH), 122.9 (CH), 124.8 ($\text{C}_{\text{quat.}}$), 125.7 ($\text{C}_{\text{quat.}}$), 125.9 (CH), 126.3 (CH), 127.1 (CH), 127.2 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 135.1 ($\text{C}_{\text{quat.}}$), 137.3 ($\text{C}_{\text{quat.}}$), 139.4 ($\text{C}_{\text{quat.}}$), 145.2 ($\text{C}_{\text{quat.}}$), 145.6 ($\text{C}_{\text{quat.}}$), 170.8 ($\text{C}_{\text{quat.}}$), 173.0 ($\text{C}_{\text{quat.}}$). **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2978 (m), 2970 (m), 2928 (w), 1680 (m), 1630 (m), 1601 (w), 1576 (w), 1523 (m), 1489 (m), 1460 (s), 1414 (m), 1391 (m), 1362 (m), 1333 (m), 1294 (m), 1252 (m), 1225 (m), 1190 (m), 1177 (m), 1138 (m), 1107 (m), 1078 (w), 1037 (w), 1015 (w), 951 (w), 883 (m), 831 (w), 806 (s), 787 (m), 748 (m), 735 (m), 708 (m), 685 (w), 610 (m). **UV/Vis** (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) [nm] = 269 (61000), 320 (18000). **MALDI-MS**: m/z = 557.3 ($[\text{M}]^+$). **EA**: $\text{C}_{34}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (557.3) x $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ber.: C 70.66, H 7.96, N 6.51; gef.: C 70.53, H 7.98, N 6.53.

5.7.11 *N*-(*tert*-Butyl)-2-(*N*-((9-hexyl-9*H*-carbazol-3-yl)methyl)-acetamido)propanamide (10d)



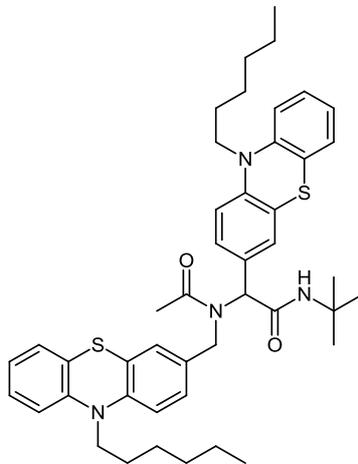
$$\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_2$$

$$449.63 \text{ g/mol}$$

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) wurden 162 mg (0.36 mmol, 72 %) eines gelblichen Harzes erhalten.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) = 0.29. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.84 (t, 3H, J = 7.2 Hz), 1.25 (d, 3H, J = 7.1 Hz), 1.28 (s, 9H), 1.30 - 1.43 (m, 4H), 1.44 - 1.60 (m, 2H), 1.83 (quint, 2H, J = 7.2 Hz), 2.16 (s, 3H), 4.26 (t, 2H, J = 7.3 Hz), 4.76 (s, 2H), 5.06 (q, 1H, J = 7.1 Hz), 6.25 (s, 1 NH), 7.18 - 7.24 (m, 1H), 7.24 - 7.28 (m, 1H), 7.32 - 7.41 (m, 2H), 7.42 - 7.49 (m, 1H), 7.84 - 7.89 (m, 1H), 8.05 (d, 1H, J = 7.8 Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 14.2 (CH_3), 14.5 (CH_3), 22.68 (CH_2), 22.70 (CH_3), 27.2 (CH_2), 28.9 (CH_2), 29.1 (CH_2), 31.8 (CH_2), 43.4 (CH_2), 49.3 (CH_2), 51.2 (C_{quat}), 53.9 (CH), 109.0 (CH), 109.2 (CH), 117.8 (CH), 119.1 (CH), 120.6 (CH), 122.5 (C_{quat}), 123.3 (C_{quat}), 123.9 (CH), 126.1 (CH), 128.1 (C_{quat}), 139.9 (C_{quat}), 141.0 (C_{quat}), 170.9 (C_{quat}), 173.2 (C_{quat}). **MALDI-MS**: m/z = 450.0 ($[\text{M}]^+$). **UV/Vis** (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) [nm] = 240 (47000), 267 (29000), 298 (17000), 336 (4000), 352 (4000). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3309 (w), 3273 (w), 3049 (w), 2965 (w), 2926 (w), 2860 (w), 1674 (m), 1622 (s), 1553 (m), 1493 (m), 1472 (m), 1456 (m), 1418 (m), 1389 (w), 1360 (m), 1329 (m), 1258 (m), 1225 (m), 1209 (m), 1188 (m), 1152 (w), 1125 (w), 1090 (w), 1063 (w), 1038 (w), 1011 (w), 976 (w), 891 (w), 804 (m), 770 (w), 745 (s), 723 (m), 648 (w), 617 (w). **EA**: $\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_2$ (449.3) $\times \frac{1}{4}$ HCl ber.: C 73.85, H 8.76, N 8.91; gef.: C 74.09, H 8.60, N 8.91.

5.7.12 *N*-(*tert*-Butyl)-2-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)-2-(*N*-((10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methyl)acetamido)acetamid (12a)



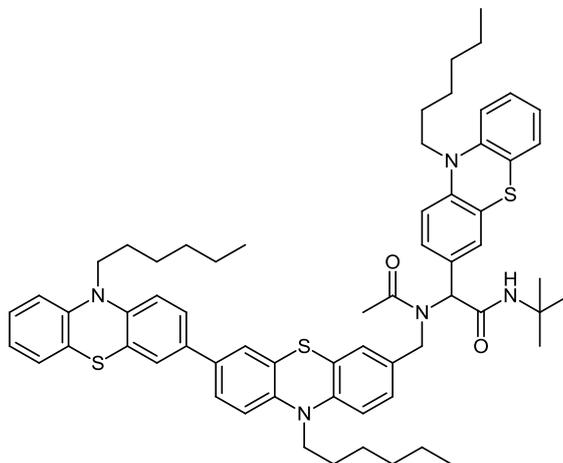
$$\text{C}_{45}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$$

$$749.08 \text{ g/mol}$$

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) gereinigt. Man erhielt 233 mg (0.31 mmol, 62 %) eines hellbraunen Feststoffes.

Smp.: 90 - 92 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) = 0.26. **¹H-NMR** (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.81 - 0.90 (m, 6H), 1.22 - 1.28 (m, 8H), 1.29 (s, 9H), 1.34 - 1.44 (m, 4H), 1.64 - 1.78 (m, 4H), 2.04 (s, 3H), 3.73 (t, 4H, *J* = 7.2 Hz), 4.37 (d, 1H, *J* = 17.6 Hz), 4.56 (d, 1H, *J* = 17.5 Hz), 5.67 (s, 1H), 5.77 (s, 1H), 6.62 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 6.65 (s, 1H), 6.70 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 6.74 - 6.83 (m, 3H), 6.83 - 6.93 (m, 3H), 7.00 - 7.08 (m, 3H), 7.08 - 7.15 (m, 2H). **¹³C-NMR** (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 14.3 (2CH₃), 22.9 (CH₃), 23.2 (2CH₂), 27.1 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.3 (2CH₂), 28.9 (3CH₃), 31.99 (CH₂), 32.02 (CH₂), 47.9 (CH₂), 48.0 (CH₂), 52.0 (C_{quat.}), 62.3 (CH), 115.48 (CH), 115.54 (CH), 115.8 (CH), 115.9 (CH), 122.7 (CH), 122.9 (CH), 124.6 (C_{quat.}), 124.8 (C_{quat.}), 125.2 (C_{quat.}), 125.3 (C_{quat.}), 125.6 (CH), 125.9 (CH), 127.68 (CH), 127.73 (CH), 127.77 (CH), 127.80 (CH), 129.1 (CH), 129.2 (CH), 130.0 (C_{quat.}), 132.6 (C_{quat.}), 144.5 (C_{quat.}), 145.3 (C_{quat.}), 145.7 (C_{quat.}), 145.8 (C_{quat.}), 169.2 (C_{quat.}), 172.6 (C_{quat.}). **MALDI-MS:** *m/z* = 748.4 ([M]⁺). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) [nm] = 260 (58000), 315 (10000). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2955 (w), 2924 (w), 2855 (w), 1684 (w), 1628 (m), 1576 (w), 1541 (w), 1495 (w), 1460 (s), 1443 (m), 1404 (w), 1364 (w), 1331 (w), 1287 (w), 1246 (m), 1225 (m), 1196 (w), 1163 (w), 1134 (w), 1105 (w); 1048 (w), 808 (w), 746 (s), 606 (w). **EA:** C₄₅H₅₆N₄O₂S₂ (748.4) ber.: C 72.15, H 7.54, N 7.48; gef.: C 71.89, H 7.74, N 7.23.

5.7.13 *N*-(*tert*-Butyl)-2-(*N*-((10,10'-dihexyl-10*H*,10'*H*-[3,3'-biphenothiazin]-7-yl)methyl)acetamido)-2-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)acetamid (12b)



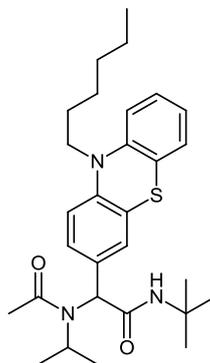
$C_{63}H_{75}N_5O_2S_3$

1030.50 g/mol

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1) wurden 27 mg (0.03 mmol, 15 %) eines gelben Harzes erhalten.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) = 0.34. **1H -NMR** (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 0.82 - 0.90 (m, 9H), 1.21 - 1.27 (m, 8H), 1.30 (s, 9H), 1.36 - 1.49 (m, 8H), 1.66 - 1.86 (m, 8H), 2.05 (s, 3H), 3.62 - 3.81 (m, 4H), 3.86 (t, 2H, J = 7.2 Hz), 4.38 (d, 1H, J = 17.6 Hz), 4.57 (d, 1H, J = 17.7 Hz), 5.65 (s, 1H), 5.79 (s, 1H), 6.59 - 6.73 (m, 3H), 6.75 - 6.84 (m, 3H), 6.85 - 6.95 (m, 5H), 7.00 - 7.08 (m, 2H), 7.11 - 7.22 (m, 4H), 7.25 - 7.33 (m, 3H). **^{13}C -NMR** (75.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 14.3 (CH₃), 22.9 (CH₃), 23.2 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.3 (CH₂), 27.4 (CH₂), 28.9 (CH₃), 32.00 (CH₂), 32.04 (CH₂), 48.0 (CH₂), 52.0 (C_{quat.}), 62.2 (CH), 115.4 (CH), 115.5 (CH), 115.9 (CH), 116.0 (CH), 116.1 (CH), 122.85 (CH), 122.94 (CH), 124.5 (C_{quat.}), 124.6 (C_{quat.}), 124.8 (C_{quat.}), 125.2 (C_{quat.}), 125.4 (CH), 125.5 (CH), 125.6 (CH), 126.0 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 129.18 (CH), 129.20 (CH), 129.95 (C_{quat.}), 129.97 (C_{quat.}), 132.6 (C_{quat.}), 134.5 (C_{quat.}), 134.6 (C_{quat.}), 144.2 (C_{quat.}), 144.5 (C_{quat.}), 144.8 (C_{quat.}), 144.9 (C_{quat.}), 145.3 (C_{quat.}), 145.7 (C_{quat.}), 145.8 (C_{quat.}), 169.3 (C_{quat.}), 172.6 (C_{quat.}). **MALDI-MS**: m/z = 1029.5 ($[M]^+$). **UV/Vis** (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) [nm] = 263 (68000), 321 (24000). **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2955 (w), 2926 (w), 2852 (w), 1682 (w), 1634 (w), 1545 (w), 1493 (w), 1458 (s), 1416 (w), 1362 (w), 1331 (w), 1248 (m), 1225 (m), 1194 (w), 1134 (w), 1103 (m), 1032 (w), 874 (w), 804 (m), 746 (s). **HRMS** (ESI): ($C_{63}H_{75}N_5O_2S_3 + H^+$) ber.: 1030.51557; gef.: 1030.51554.

5.7.14 *N*-(*tert*-Butyl)-2-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)-2-(*N*-isopropylacetamido)acetamid (12c)



$C_{29}H_{41}N_3O_2S$

495.72 g/mol

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1) wurden 45 mg (0.09 mmol, 9 %) eines gelben Harzes erhalten.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) = 0.32. 1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 0.87 (t, 3H, J = 7.0 Hz), 1.14 (d, 3H, J = 6.6 Hz), 1.28 (s, 9H), 1.29 - 1.34 (m, 7H), 1.38 - 1.46 (m, 2H), 1.74 - 1.83 (m, 2H), 2.15 (s, 3H), 3.82 (t, 2H, J = 7.3 Hz), 4.06 - 4.17 (m, 1H), 4.59 (s, 1H), 6.66 (s, 1H), 6.81 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 6.84 - 6.94 (m, 2H), 7.00 (d, 1H, J = 1.8 Hz), 7.05 - 7.12 (m, 2H), 7.12 - 7.19 (m, 1H). ^{13}C -NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 14.3 (CH₃), 21.5 (CH₃), 23.2 (CH₂), 23.4 (CH₃), 27.1 (CH₂), 27.3 (CH₂), 28.8 (CH₃), 32.0 (CH₂), 47.9 (CH₂), 51.4 (1CH, 1C_{quat.}), 63.0 (CH), 115.6 (CH), 115.9 (CH), 122.8 (CH), 124.8 (C_{quat.}), 125.1 (C_{quat.}), 126.6 (CH), 127.0 (CH), 127.78 (CH), 127.81 (CH), 132.2 (C_{quat.}), 145.0 (C_{quat.}), 145.6 (C_{quat.}), 170.3 (C_{quat.}), 171.2 (C_{quat.}). **MALDI-MS**: m/z = 495.2 ([M]⁺). **UV/Vis** (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) [nm] = 261 (52000), 310 (6000). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2957 (w), 2923 (w), 2868 (w), 2850 (w), 1670 (m), 1624 (m), 1608 (m), 1576 (w), 1545 (m), 1497 (w), 1460 (s), 1443 (m), 1427 (m), 1406 (w), 1389 (w), 1364 (m), 1329 (m), 1296 (m), 1246 (s), 1225 (m), 1192 (m), 1184 (m), 1140 (w), 1107 (w), 1076 (w), 1039 (w), 885 (w), 800 (m), 748 (m), 694 (m), 683 (w). **HRMS** (ESI): ($C_{29}H_{41}N_3O_2S + H^+$) ber.: 496.29922; gef.: 496.29912.

5.8 Synthese von Phenothiazinyl-Radikalkation-Salzen

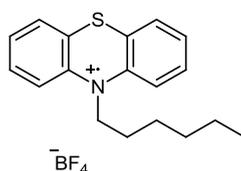
Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem 25 ml Zweihalskolben wurden unter einer Stickstoffatmosphäre 1.0 Äq. *N*-Alkylphenothiazin in 10 ml abs. Dichlormethan gelöst und in einer Kältemischung aus Eis und Magnesiumchlorid auf -25 °C gekühlt. Portionsweise wurden 1.1 Äq. Nitrosyltetrafluorborat zugegeben, wobei die Lösung sich dunkelrot färbte. Innerhalb von 20 min ließ man die Reaktionslösung sich auf RT erwärmen und rührte 5 h lang. Der entstandene Feststoff wurde unter Stickstoff abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Die experimentellen Details sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

Tabelle 5.6: Experimentelle Details zur Synthese der Radikalkation-Salze.

Eintrag	N-Alkyl-PT	NO ⁺ BF ₄ ⁻	Ausbeute
1	10-Hexyl-10 <i>H</i> -PT 142 mg (0.5 mmol)	64 mg (0.55 mmol)	113 mg (0.31 mmol, 61 %, 11a)
2	10-Ethyl-10 <i>H</i> -PT 114 mg (0.5 mmol)	64 mg (0.55 mmol)	42 mg (0.13 mmol, 27 %, 11b)

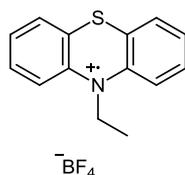
5.8.1 10-Hexyl-10*H*-phenothiazinyl-tetrafluorborat (**11a**)



Zur Kristallisation des Produkts wurde *n*-Hexan zugegeben und der so entstandene schwarze Feststoff wurde unter Stickstoff abfiltriert. Man erhielt 113 mg (0.31 mmol, 61 %) eines schwarzen Feststoffes.

Smp.: 143 - 145 °C. **ESI-MS:** m/z (%) = 283.4 ([M - BF₄]⁺, 13), 212.3 ([M - BF₄ - C₅H₁₁]⁺, 100), 198.4 ([M - BF₄ - C₆H₁₃]⁺, 81). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) [nm] = 273 (62000), 320 (3000), 516 (12000), 768 (2000), 869 (2000). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2926 (w), 2866 (w), 1560 (m), 1537 (w), 1516 (w), 1452 (w), 1439 (w), 1315 (w), 1325 (w), 1233 (w), 1188 (w), 1103 (m), 1049 (s), 1032 (s), 1016 (s), 961 (w), 910 (w), 820 (w), 756 (s), 725 (w), 711 (m), 660 (w). **EA:** C₁₈H₂₁BF₄NS⁺ (370.1) ber.: C 58.39, H 5.72, N 3.78; gef.: C 58.14, H 5.48, N 3.74.

5.8.2 10-Ethyl-10*H*-phenothiazinyl-tetrafluoroborat (11b)



314.13 g/mol

Man erhielt 42 mg (0.13 mmol, 27 %) eines schwarzen Feststoffes.

Smp.: 166 - 169 °C. **ESI-MS:** m/z (%) = 227.4 ($[\text{M}^+ - \text{BF}_4^-]$, 75), 212.5 ($[\text{M}^+ - \text{BF}_4^- - \text{CH}_3]$, 16), 198.4 ($[\text{M}^+ - \text{BF}_4^- - \text{C}_2\text{H}_5]$, 100). **UV/Vis** (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) [nm] = 273 (37000), 322 (2000), 516 (10000), 769 (1000), 863 (2000). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3076 (w), 2986 (w), 1558 (w), 1537 (w), 1522 (w), 1476 (w), 1456 (w), 1437 (w), 1313 (w), 1283 (w), 1229 (w), 1180 (w), 1105 (m), 1045 (s), 1030 (s), 989 (m), 962 (w), 889 (w), 864 (w), 758 (s), 712 (m), 660 (w). **EA:** $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{BF}_4\text{NS}^+$ (314.1) ber.: C 53.53, H 4.17, N 4.46; gef.: C 53.34, H 4.45, N 4.42.

5.9 Synthese von *D-A-Dansylglycin-Systemen mittels Ugi-4CR*

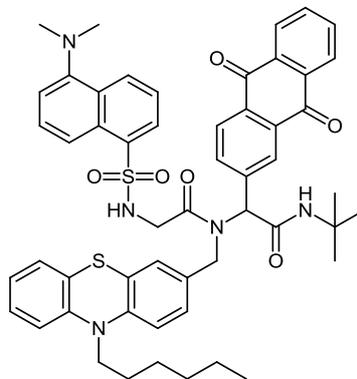
Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem 25 ml Schlenkrohr wurden 1.0 Äq. Amin-hydrochlorid in MeOH gelöst, mit 1.0 Äq. Kaliumhydroxid versetzt und 30 min lang gerührt. Dann wurde 1.0 Äq. Aldehydkomponente zugegeben und die Reaktionslösung eine Stunde lang gerührt. Dann wurden 1.0 Äq. Dansylglycin und 1.0 Äq. *tert*-Butylisocyanid zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Die experimentellen Details sind Tabelle 5.7 zu entnehmen.

Tabelle 5.7: Experimentelle Details zur Synthese von *Ugi*-Produkten.

Eintrag	Ansatz	Lösemittel	Base	<i>T, t</i>	Ausbeute
1	0.25 mmol	2 ml MeOH/ 2 ml CH ₂ Cl ₂	0.25 mmol	2 d, RT	158 mg (69 %, 13a)
2	0.25 mmol	2 ml MeOH/ 2 ml CH ₂ Cl ₂	-	2 d, RT	159 mg (95 %, 13b)
3	0.5 mmol	3 ml MeOH	0.5 mmol	1 d, RT	110 mg (30 %, 13c)
4	0.5 mmol	2 ml MeOH	-	1 d, RT	129 mg (54 %, 13d)

5.9.1 *N*-(*tert*-Butyl)-2-[[2-(5-dimethylamino-naphthalen-1-sulfonyl-amino)-acetyl]-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-ylmethyl)-amino]-2-(9,10-dioxo-9,10-dihydro-anthracen-2-yl)-acetamid (13a)



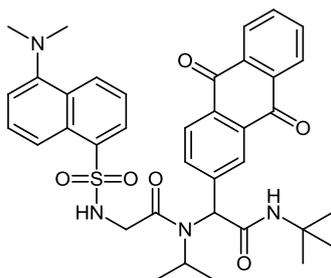
922.16 g/mol

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) gereinigt. Man erhielt 158 mg (0.17 mmol, 69 %) eines dunkelbraunen Feststoffes.

Smp.: 136 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) = 0.15. **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.84 (t, 3H, *J* = 6.9 Hz), 1.24 (s, 9H), 1.25 - 1.36 (m, 6H), 1.53 - 1.61 (m, 2H), 2.89 (s, 6H), 3.54 - 3.63 (t, 2H, *J* = 6.9 Hz), 3.83 (t, 2H, *J* = 4.2 Hz), 4.38 (d, 1H, *J* = 17.3.0 Hz), 4.46 (d, 1H, *J* = 17.3 Hz), 5.84 (s, 1H), 6.02 (s, 1H), 6.24 (t, 1H, *J* = 4.0 Hz), 6.29 - 6.35 (m, 1H), 6.46 (d, 1H, *J* = 8.3 Hz), 6.54 - 6.65 (m, 2H), 6.76 (t, 1H, *J* = 7.4 Hz), 6.87 (dd, 1H, *J* = 1.0 Hz, *J* = 7.5 Hz), 6.99 (t, 1H, *J* = 7.4 Hz), 7.14 - 7.22 (m, 1H), 7.37 (t, 1H, *J* = 7.5 Hz), 7.52 (t, 1H, *J* = 8.0 Hz), 7.59 (dd, 1H, *J* = 1.2 Hz, *J* = 8.0 Hz), 7.69 - 7.77 (m, 2H), 7.99 (m, 1H), 8.04 - 8.12 (m, 2H), 8.12 - 8.19 (m, 2H), 8.35 (d, 1H, *J* = 7.3 Hz), 8.44 - 8.56 (m, 1H). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 14.2 (CH₃), 22.8 (CH₂), 26.7 (CH₂), 26.8 (CH₂), 28.7 (3CH₃), 31.6 (CH₂), 45.1 (CH₂), 45.7 (CH₃), 47.6 (CH₂), 48.8 (CH₂), 52.3 (C_{quat.}), 62.4 (CH), 115.1 (CH), 115.2 (CH), 122.1 (C_{quat.}), 122.4 (C_{quat.}), 122.5 (CH), 123.4 (CH), 123.8 (C_{quat.}), 125.0 (CH), 125.1 (CH), 125.2 (C_{quat.}), 125.4 (CH), 127.3 (CH), 127.39 (2CH), 127.42 (CH), 127.5 (2CH), 127.8 (CH), 128.7 (CH), 129.7 (CH), 129.9 (C_{quat.}), 130.0 (C_{quat.}), 130.8 (CH), 133.2 (C_{quat.}), 133.3 (C_{quat.}), 133.42 (C_{quat.}), 133.44 (C_{quat.}), 134.1 (C_{quat.}), 134.27 (CH), 134.29 (CH), 134.7 (CH), 141.2 (C_{quat.}), 144.2 (C_{quat.}), 144.6 (C_{quat.}), 167.4 (C_{quat.}), 169.3 (C_{quat.}), 182.4 (C_{quat.}), 182.5 (C_{quat.}). **MALDI-MS:** *m/z* = 921.4 ([M]⁺). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) [nm] = 258 (101000), 328 (18000). **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3366 (w), 2957 (w), 2930 (w), 2868 (w), 2360 (w), 1674 (s), 1651 (m), 1591 (m), 1576 (w), 1513 (w), 1502 (w), 1462 (s), 1408 (m), 1393 (m), 1366 (m), 1323 (s), 1290 (s), 1246 (m), 1221 (m), 1161 (m), 1142 (s), 1061 (m), 974 (w), 931 (m), 854

(w), 808 (m), 789 (s), 746 (m), 710 (s), 681 (m), 665 (m), 625 (s). **EA:** C₅₃H₅₅N₅O₆S₂ (921.4) ber.: C 69.03, H 6.01, N 7.59; gef.: C 69.14, H 6.03, N 7.61.

5.9.2 *N*-(*tert*-Butyl)-2-[[2-(5-dimethylamino-naphthalen-1-sulfonylamino)-acetyl]-isopropyl-amino]-2-(9,10-dioxo-9,10-dihydro-anthracen-2-yl)-acetamid (13b)



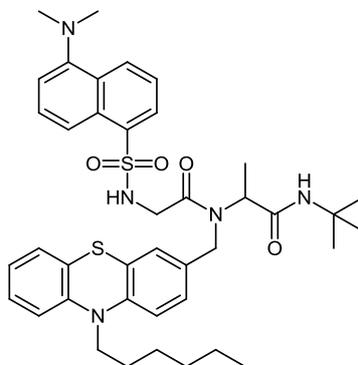
C₃₇H₄₀N₄O₆S

668.80 g/mol

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) gereinigt. Man erhielt 159 mg (0.23 mmol, 95 %) eines gelben Feststoffes.

Smp.: 187 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) = 0.10. **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.14 (d, 3H, *J* = 6.5 Hz), 1.21 (s, 9H), 1.32 (d, 3H, *J* = 6.5 Hz), 2.88 (s, 6H), 3.88 - 4.00 (m, 3H), 4.85 (s, 1H), 5.80 (t, 1H, *J* = 4.0 Hz), 6.34 (s, 1H), 7.18 (d, 1H, *J* = 6.5 Hz), 7.46 - 7.57 (m, 3H), 7.75 - 7.82 (m, 2H), 8.08 (s, 1H), 8.17 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz), 8.21 (d, 1H, *J* = 7.2 Hz), 8.24 - 8.29 (m, 3H), 8.53 - 8.60 (m, 1H). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 21.2 (CH₃), 21.3 (CH₃), 28.6 (3CH₃), 44.8 (CH₂), 45.7 (CH₃), 49.7 (CH), 51.8 (C_{quat.}), 63.7 (CH), 115.68 (CH), 115.70 (CH), 119.24 (C_{quat.}), 123.3 (C_{quat.}), 125.9 (CH), 127.5 (2CH), 128.1 (2CH), 128.8 (CH), 129.4 (CH), 129.8 (C_{quat.}), 130.1 (C_{quat.}), 130.9 (CH), 132.4 (CH), 132.9 (C_{quat.}), 133.58 (C_{quat.}), 133.60 (C_{quat.}), 133.7 (C_{quat.}), 134.4 (CH), 134.5 (CH), 143.2 (C_{quat.}), 167.8 (C_{quat.}), 168.1 (C_{quat.}), 182.7 (C_{quat.}), 182.8 (C_{quat.}). **MALDI-MS:** *m/z* = 667.3 ([M]⁺). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) [nm] = 258 (67000), 332 (14000). **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3306 (w), 2966 (w), 2936 (w), 2868 (w), 2830 (w), 2789 (w), 1670 (s), 1624 (m), 1591 (m), 1537 (m), 1479 (w), 1460 (m), 1443 (m), 1398 (m), 1367 (w), 1337 (s), 1325 (s), 1285 (s), 1248 (m), 1219 (m), 1202 (m), 1186 (m), 1157 (m), 1144 (s), 1121 (m), 1080 (w), 1058 (m), 1053 (m), 989 (w), 934 (m), 926 (w), 912 (m), 874 (w), 802 (m), 783 (s), 721 (m), 708 (s), 698 (m), 681 (w), 651 (m), 621 (s). **EA:** C₃₇H₄₀N₄O₆S (668.3) ber.: C 66.45, H 6.03, N 8.38; gef.: C 66.56, H 5.97, N 8.27.

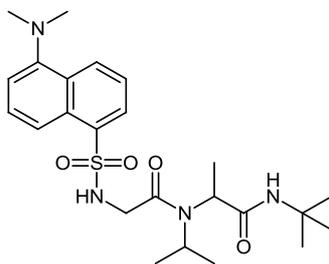
5.9.3 *N*-(*tert*-Butyl)-2-[[2-(5-dimethylnaphthalen-1-sulfonyl-amino)-acetyl]-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-ylmethyl)-amino]-propionamid (13c)



Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) wurden 110 mg (0.15 mmol, 30 %) eines gelben Harzes erhalten.

Smp.: 99 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) = 0.11. **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.85 (t, 3H, *J* = 6.3 Hz), 1.16 (s, 9H), 1.26 - 1.30 (m, 4H), 1.32 (d, 3H, *J* = 4.8 Hz), 1.38 - 1.43 (m, 2H), 1.72 - 1.79 (m, 2H), 2.86 (s, 6H), 3.61 (ddd, 2H, *J* = 4.5 Hz, *J* = 16.5 Hz, *J* = 43.5 Hz), 3.78 (t, 2H, *J* = 7.1 Hz), 4.31 (d, 2H, *J* = 7.2 Hz), 4.80 (q, 1H, *J* = 7.0 Hz), 5.90 (s, 1NH), 5.95 (t, 1NH, *J* = 4.0 Hz), 6.69 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz), 6.76 (s, 1H), 6.85 (d, 1H, *J* = 8.2 Hz), 6.91 (t, 1H, *J* = 7.5 Hz), 7.09 (d, 1H, *J* = 7.6 Hz), 7.12 - 7.17 (m, 2H), 7.17 - 7.22 (m, 1H), 7.32 (t, 1H, *J* = 7.7 Hz), 7.48 (t, 1H, *J* = 8.0 Hz), 8.05 (d, 1H, *J* = 7.3 Hz), 8.25 - 8.32 (m, 1H), 8.42 - 8.49 (m, 1H). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 14.2 (CH₃), 14.5 (CH₃), 22.8 (CH₂), 26.9 (CH₂), 27.0 (CH₂), 28.7 (CH₃), 31.6 (CH₂), 44.8 (CH₂), 45.7 (CH₃), 46.8 (CH₂), 47.7 (CH₂), 51.4 (C_{quat.}), 54.4 (CH), 115.6 (CH), 115.7 (CH), 120.1 (C_{quat.}), 122.8 (CH), 123.4 (CH), 123.5 (C_{quat.}), 124.4 (C_{quat.}), 124.6 (C_{quat.}), 124.8 (CH), 125.0 (CH), 125.4 (C_{quat.}), 126.0 (C_{quat.}), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 128.6 (CH), 129.8 (CH), 130.3 (C_{quat.}), 130.9 (CH), 145.06 (C_{quat.}), 145.13 (C_{quat.}), 169.5 (C_{quat.}), 169.8 (C_{quat.}). **MALDI-MS:** *m/z* = 729.3 ([M]⁺). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) [nm] = 260 (45000), 320 (10000). **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2957 (w), 2930 (w), 2860 (w), 2835 (w), 1725 (w), 1645 (s), 1576 (w), 1540 (w), 1523 (w), 1506 (w), 1456 (s), 1406 (m), 1395 (m), 1362 (m), 1329 (m), 1288 (w), 1242 (m), 1229 (m), 1202 (m), 1184 (w), 1161 (m), 1142 (s), 1103 (m), 1072 (w), 1061 (w), 1045 (w), 1001 (w), 945 (w), 853 (w), 789 (s), 748 (m), 683 (w), 667 (w), 623 (s). **EA:** C₄₀H₅₁N₅O₄S₂ (729.3) ber.: C 65.81, H 7.04, N 9.59; gef.: C 65.65, H 7.20, N 9.20.

5.9.4 *N*-(*tert*-Butyl)-2-[[2-(5-dimethylnaphthalen-1-sulfonyl-amino)-acetyl]-isopropyl-amino]-propionamid (13d)


$$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$$
$$476.63 \text{ g/mol}$$

Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) wurden 129 mg (0.27 mmol, 54 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

Smp.: 146 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) = 0.26. **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.08 (d, 3H, *J* = 6.6 Hz), 1.16 (d, 3H, *J* = 6.7 Hz), 1.19 (s, 9H), 1.32 (d, 3H, *J* = 7.1 Hz), 2.86 (s, 6H), 3.62 - 3.72 (m, 2H), 3.74 (d, 2H, *J* = 4.3 Hz), 5.93 (t, 1H, *J* = 3.9 Hz), 7.18 (d, 1H, *J* = 7.5 Hz), 7.50 (dd, 1H, *J* = 7.6 Hz, *J* = 8.5 Hz), 7.57 (dd, 1H, *J* = 7.8 Hz, *J* = 8.5 Hz), 8.21 (dd, 1H, *J* = 1.2 Hz, *J* = 7.3 Hz), 8.32 (d, 1H, *J* = 8.7 Hz), 8.54 (d, 1H, *J* = 8.5 Hz). **¹³C-NMR** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 15.8 (CH₃), 21.0 (CH₃), 21.1 (CH₃), 28.7 (CH₃), 44.8 (CH₃), 45.7 (CH₃), 48.6 (CH), 51.2 (C_{quat.}), 55.1 (CH), 115.1 (C_{quat.}), 115.7 (CH), 119.4 (CH), 123.3 (CH), 128.8 (CH), 129.6 (CH), 129.9 (C_{quat.}), 130.1 (C_{quat.}), 130.9 (CH), 134.4 (C_{quat.}), 166.7 (C_{quat.}), 170.6 (C_{quat.}). **MALDI-MS:** *m/z* = 475.1 ([M]⁺). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) [nm] = 255 (7000), 344 (2000). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2311 (w), 1869 (w), 1844 (w), 1830 (w), 1771 (w), 1749 (w), 1734 (w), 1717 (w), 1684 (m), 1653 (m), 1636 (m), 1589 (w), 1516 (m), 1521 (s), 1456 (m), 1437 (m), 1361 (m), 1339 (m), 1314 (m), 1298 (m), 1259 (w), 1227 (m), 1200 (w), 1161 (m), 1136 (s), 1101 (m), 1053 (m), 1042 (m), 991 (w), 916 (w), 866 (w), 795 (s), 746 (m), 725 (m), 687 (m), 665 (m), 631 (m), 615 (m). **EA:** C₂₄H₃₆N₄O₄S (476.3) ber.: C 60.48, H 7.61, N 11.75; gef.: C 60.30, H 7.59, N 11.48.

5.10 Synthese von D-A-Pyren-Systemen mittels Ugi-4CR

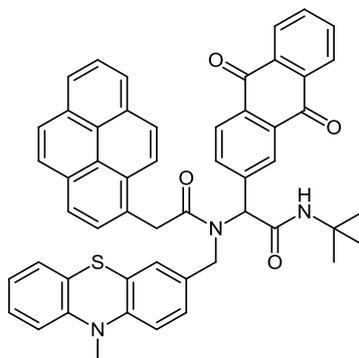
Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem 25 ml Schlenkrohr wurden 1.0 Äq. Amin-hydrochlorid in MeOH gelöst, mit 1.0 Äq. Kaliumhydroxid versetzt und 30 min lang gerührt. Dann wurde 1.0 Äq. Aldehydkomponente zugegeben und die Reaktionslösung für eine Stunde gerührt. Dann wurden 1.0 Äq. Säurekomponente und 1.0 Äq. *tert*-Butylisocyanid zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Die experimentellen Details sind Tabelle 5.8 zu entnehmen.

Tabelle 5.8: Experimentelle Details zur Synthese von Ugi-Produkten.

Eintrag	Ansatz	Lösemittel	Base	T, t	Ausbeute
1	0.5 mmol	4 ml MeOH/ 2 ml CH ₂ Cl ₂	0.5 mmol	2 d, RT	82 mg (20 %, 14a)
2	0.3 mmol	2 ml MeOH/ 1 ml CH ₂ Cl ₂	0.3 mmol	2 d, RT	151 mg (64 %, 14b)
3	0.5 mmol	3 ml MeOH/ 1 ml CH ₂ Cl ₂	0.5 mmol	2 d, RT	131 mg (38 %, 14c)
4	0.5 mmol	3 ml MeOH/ 1 ml CH ₂ Cl ₂	-	2 d, RT	92 mg (30 %, 14d)
5	1.0 mmol	2 ml MeOH/ 1 ml CH ₂ Cl ₂	-	1 d, RT	278 mg (65 %, 14e)
6	0.5 mmol	2 ml MeOH	0.5 mmol	1 d, RT	225 mg (67 %, 15a)
7	0.5 mmol	2 ml MeOH/ 1 ml CH ₂ Cl ₂	0.5 mmol	1 d, RT	281 mg (87 %, 15b)
8	0.25 mmol	2 ml MeOH/ 1 ml CH ₂ Cl ₂	0.25 mmol	1 d, RT	114 mg (56 %, 15c)

5.10.1 *N*-(*tert*-Butyl)-2-(9,10-dioxo-9,10-dihydro-anthracen-2-yl)-2-[(10-methyl-10*H*-phenothiazin-3-ylmethyl)-(2-pyren-1-yl-acetyl)-amino]-acetamid (14a)



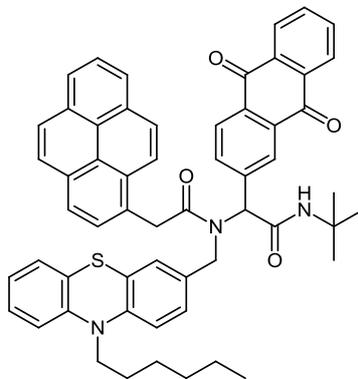
$$\text{C}_{52}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$$

$$803.96 \text{ g/mol}$$

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) gereinigt. Man erhielt 83 mg (0.10 mmol, 20 %) eines dunkelblauen Feststoffes.

Smp.: 232 - 234 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) = 0.15. **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.32 (s, 9H), 3.15 (s, 3H), 4.45 (q, 2H, *J* = 16.1 Hz), 4.59 (d, 1H, *J* = 17.0 Hz), 4.83 (d, 1H, *J* = 17.3 Hz), 6.01 (s, 1H), 6.02 (s, 1H), 6.51 (d, 1H, *J* = 8.2 Hz), 6.56 (s, 1H), 6.62 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz), 6.77 - 6.87 (m, 2H), 6.95 (d, 1H, *J* = 7.4 Hz), 7.05 (t, 1H, *J* = 7.6 Hz), 7.70 - 7.77 (m, 2H), 7.81 (d, 1H, *J* = 7.8 Hz), 7.88 (d, 1H, *J* = 7.7 Hz), 7.93 - 8.04 (m, 5H), 8.07 - 8.15 (m, 5H), 8.17 - 8.23 (m, 2H). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 28.8 (3CH₃), 35.3 (CH₃), 39.6 (CH₂), 50.6 (CH₂), 52.2 (C_{quat.}), 63.5 (CH), 100.2 (C_{quat.}), 114.1 (2CH), 122.7 (CH), 122.9 (C_{quat.}), 123.1 (CH), 124.2 (C_{quat.}), 124.9 (C_{quat.}), 125.1 (CH), 125.2 (CH), 125.3 (CH), 125.5 (CH), 125.9 (CH), 126.2 (CH), 127.2 (CH), 127.37 (CH), 127.44 (2CH), 127.5 (C_{quat.}), 127.57 (CH), 127.64 (2CH), 127.8 (CH), 128.2 (CH), 128.35 (CH), 128.44 (C_{quat.}), 128.6 (C_{quat.}), 129.5 (C_{quat.}), 130.9 (C_{quat.}), 131.0 (C_{quat.}), 131.5 (C_{quat.}), 133.1 (C_{quat.}), 133.4 (C_{quat.}), 133.5 (C_{quat.}), 134.3 (2CH), 134.6 (CH), 142.3 (C_{quat.}), 145.1 (C_{quat.}), 145.4 (C_{quat.}), 168.0 (C_{quat.}), 173.4 (C_{quat.}), 182.6 (C_{quat.}), 182.7 (C_{quat.}). **MALDI-MS:** *m/z* = 803.3 ([M]⁺). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) [nm] = 245 (124000), 258 (112000), 278 (77000), 316 (30000), 329 (47000), 345 (56000). **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3360 (w), 3048 (w), 2967 (w), 2162 (w), 1979 (w), 1697 (m), 1672 (m), 1647 (s), 1589 (m), 1530 (w), 1508 (w), 1470 (m), 1431 (w), 1412 (w), 1394 (m), 1362 (w), 1339 (m), 1292 (m), 1256 (m), 1246 (m), 1227 (m), 1215 (m), 1177 (m), 1144 (w), 1126 (w), 1111 (w), 1043 (w), 1018 (w), 974 (w), 932 (m), 889 (w), 837 (s), 808 (m), 784 (w), 748 (m), 704 (s), 683 (m), 667 (m), 634 (w). **EA:** C₅₂H₄₁N₃O₄S (803.3) ber.: C 77.68, H 5.18, N 5.14; gef.: C 77.55, H 5.14, N 5.09.

5.10.2 *N*-(*tert*-Butyl)-2-(9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-2-yl)-2-(*N*-((10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methyl)-2-(pyren-1-yl)acetamido)-acetamid (14b)



$C_{57}H_{51}N_3O_4S$

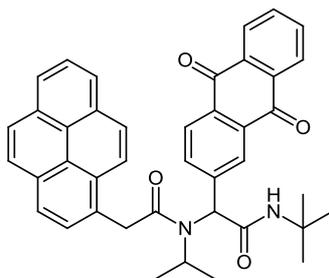
874.10 g/mol

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 6:1) gereinigt. Man erhielt 151 mg (0.17 mmol, 64 %) eines gelben Feststoffes.

Zers.: 205 - 208 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1) = 0.24. **¹H-NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.85 (t, 3H, *J* = 6.4 Hz), 1.21 - 1.29 (m, 6H), 1.32 (s, 9H), 1.57 - 1.64 (m, 2H), 3.65 (t, 2H; *J* = 7.2 Hz), 4.45 (q, 2H, *J* = 16.2 Hz), 4.61 (d, 1H, *J* = 17.2 Hz), 4.89 (d, 1H, *J* = 17.3 Hz), 6.04 (s, 1H), 6.08 (s, 1H), 6.62 (d, 1H, *J* = 8.2 Hz), 6.66 (s, 1H), 6.71 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz), 6.83 (t, 1H, *J* = 7.5 Hz), 6.86 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz), 6.96 (d, 1H, *J* = 7.1 Hz), 7.07 (t, 1H, *J* = 7.6 Hz), 7.74 - 7.78 (m, 2H), 7.80 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz), 7.90 (d, 1H, *J* = 7.6 Hz), 7.96 - 8.06 (m, 5H), 8.12 - 8.15 (m, 3H), 8.15 - 8.22 (m, 4H). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 14.3 (CH₃), 23.2 (CH₂), 27.1 (2CH₂), 28.8 (CH₃), 32.0 (CH₂), 39.7 (CH₂), 47.9 (CH₂), 50.8 (CH₂), 52.3 (C_{quat.}), 63.8 (CH), 115.6 (CH), 115.7 (CH), 122.8 (CH), 123.7 (CH), 124.4 (C_{quat.}), 125.1 (C_{quat.}), 125.2 (C_{quat.}), 125.4 (CH), 125.5 (C_{quat.}), 125.6 (CH), 125.75 (CH), 125.77 (CH), 126.2 (CH), 126.55 (CH), 126.59 (C_{quat.}), 127.56 (2CH), 127.61 (CH), 127.7 (CH), 127.78 (CH), 127.83 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 128.6 (CH), 129.5 (C_{quat.}), 129.9 (C_{quat.}), 131.2 (C_{quat.}), 131.3 (C_{quat.}), 131.6 (C_{quat.}), 131.9 (C_{quat.}), 133.4 (C_{quat.}), 133.7 (C_{quat.}), 133.9 (C_{quat.}), 134.6 (2CH), 135.0 (CH), 143.0 (C_{quat.}), 144.8 (C_{quat.}), 145.3 (C_{quat.}), 168.2 (C_{quat.}), 173.4 (C_{quat.}), 182.8 (C_{quat.}), 182.9 (C_{quat.}). **MALDI-MS:** *m/z* = 873.4 ([M]⁺). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) [nm] = 245 (121000), 258 (110000), 278 (80000), 316 (27000), 329 (58000). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3308 (w), 3040 (w), 2959 (w), 2924 (w), 2857 (w), 1690 (m), 1672 (m), 1607 (s), 1595 (m), 1574 (w), 1537 (m), 1499 (w), 1464 (m), 1456 (m), 1422 (w), 1410 (w), 1393 (w), 1352 (w), 1321 (w), 1294 (m), 1277 (w), 1240 (m), 1223 (m), 1186 (w), 1167 (w), 1148 (w), 1107 (w), 1043 (w), 932 (w), 920 (w), 843 (s), 833 (w), 810 (w), 791 (w), 754 (m), 704 (s), 694 (w), 679

(w), 648 (w), 631 (w). **EA:** C₅₇H₅₁N₃O₄S (873.4) ber.: C 78.32, H 5.88, N 4.81; gef.: C 78.08, H 6.13, N 4.78.

5.10.3 *N*-(*tert*-Butyl)-2-(9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-2-yl)-2-(*N*-isopropyl-2-(pyren-1-yl)acetamido)acetamid (14c)



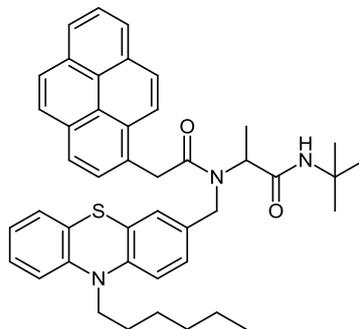
C₄₁H₃₆N₂O₄

620.74 g/mol

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) gereinigt. Man erhielt 131 mg (0.19 mmol, 38 %) eines gelben Feststoffes.

Zers.: 235 - 239 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) = 0.24. **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.15 (d, 3H, *J* = 6.5 Hz), 1.31 (d, 3H, *J* = 6.6 Hz), 1.38 (s, 9H), 4.42 - 4.51 (m, 2H), 4.55 (d, 1H, *J* = 15.7 Hz), 4.86 (s, 1H), 7.56 (s, 1H), 7.64 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz), 7.73 - 7.79 (m, 2H), 7.90 (d, 1H, *J* = 7.8 Hz), 7.96 (t, 1H, *J* = 7.6 Hz), 8.01 - 8.06 (m, 3H), 8.08 - 8.18 (m, 6H), 8.19 - 8.21 (m, 1H), 8.24 - 8.28 (m, 1H). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 21.0 (CH₃), 21.5 (CH₃), 28.7 (CH₃), 40.5 (CH₂), 51.3 (CH), 51.6 (C_{quat.}), 64.4 (CH), 122.9 (CH), 124.9 (C_{quat.}), 125.11 (CH), 125.12 (CH), 125.3 (C_{quat.}), 125.5 (CH), 125.7 (CH), 126.3 (CH), 127.1 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 127.58 (CH), 127.63 (CH), 127.8 (CH), 128.2 (C_{quat.}), 128.4 (CH), 129.4 (C_{quat.}), 130.9 (C_{quat.}), 131.0 (C_{quat.}), 131.5 (C_{quat.}), 132.0 (CH), 132.5 (C_{quat.}), 133.60 (C_{quat.}), 133.64 (C_{quat.}), 133.7 (C_{quat.}), 134.2 (CH), 134.3 (CH), 144.0 (C_{quat.}), 169.8 (C_{quat.}), 172.3 (C_{quat.}), 182.85 (C_{quat.}), 182.88 (C_{quat.}). **ESI-MS** negative: *m/z* (%) = 620.6 ([M], 47), 619.6 ([M - H]⁻, 100); positive: *m/z* (%) = 643.8 ([M + Na]⁺, 100). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) [nm] = 245 (68000), 259 (45000), 266 (46000), 278 (49000), 315 (13000), 329 (28000), 345 (36000). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3042 (w), 2967 (w), 2932 (w), 2874 (w), 2359 (w), 1655 (m), 1645 (m), 1636 (m), 1603 (w), 1539 (w), 1506 (m), 1454 (m), 1435 (m), 1391 (w), 1362 (m), 1339 (w), 1312 (m), 1275 (w), 1248 (w), 1227 (m), 1190 (m), 1152 (w), 1125 (w), 1099 (w), 1067 (w), 1030 (w), 893 (w), 845 (s), 833 (m), 818 (w), 756 (w), 712 (s), 660 (w), 667 (w). **EA:** C₄₁H₃₆N₂O₄ (620.3) ber.: C 79.33, H 5.85, N 4.51; gef.: C 79.09, H 5.85, N 4.63.

5.10.4 *N*-(*tert*-Butyl)-2-(*N*-((10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methyl)-2-(pyren-1-yl)acetamido)propanamid (14d)



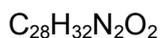
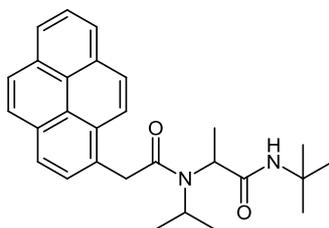
$C_{44}H_{47}N_3O_2S$

681.93 g/mol

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 6:1) gereinigt. Nach Umkristallisation aus Ethanol erhielt man 131 mg (0.19 mmol, 38 %) eines gelben Feststoffes.

Smp.: 94 - 98 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) = 0.25. **¹H-NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.88 (t, 3H, *J* = 7.0 Hz), 1.26 (s, 9H), 1.31 - 1.34 (m, 5H), 1.35 - 1.49 (m, 4H), 1.73 - 1.83 (m, 2H), 3.83 (t, 2H, *J* = 7.0 Hz), 4.31 (dd, 2H, *J* = 16.1 Hz, *J* = 40.4 Hz), 4.56 (d, 1H, *J* = 17.7 Hz), 4.68 (d, 1H, *J* = 17.7 Hz), 5.03 (q, 1H, *J* = 6.9 Hz), 6.21 (s, 1H), 6.85 (d, 1H, *J* = 8.3 Hz), 6.90 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz), 6.95 (d, 1H, *J* = 7.4 Hz), 7.01 - 7.04 (m, 1H), 7.06 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 7.16 (d, 1H, *J* = 7.4 Hz), 7.19 (t, 1H, *J* = 7.8 Hz), 7.83 (d, 1H, *J* = 7.8 Hz), 7.92 (d, 1H, *J* = 9.2 Hz), 7.99 - 8.09 (m, 4H), 8.12 (d, 1H, *J* = 7.8 Hz), 8.17 (d, 1H, *J* = 7.6 Hz), 8.19 (d, 1H, *J* = 7.6 Hz). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 14.3 (CH₃), 14.6 (CH₃), 23.2 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.3 (CH₂), 28.9 (CH₃), 32.0 (CH₂), 39.6 (CH₂), 47.9 (CH₂), 48.1 (CH₂), 51.4 (C_{quat.}), 54.5 (CH), 116.0 (CH), 116.1 (CH), 122.9 (CH), 123.7 (2CH), 124.9 (C_{quat.}), 125.1 (C_{quat.}), 125.3 (CH), 125.4 (C_{quat.}), 125.5 (CH), 125.6 (CH), 125.76 (CH), 125.83 (CH), 126.1 (C_{quat.}), 126.6 (CH), 127.7 (CH), 127.85 (CH), 127.89 (2CH), 128.3 (CH), 129.8 (C_{quat.}), 129.9 (C_{quat.}), 131.1 (C_{quat.}), 131.3 (C_{quat.}), 131.9 (C_{quat.}), 132.4 (C_{quat.}), 145.2 (C_{quat.}), 145.7 (C_{quat.}), 170.7 (C_{quat.}), 173.4 (C_{quat.}). **MALDI-MS:** *m/z* = 681.3 ([M]⁺). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) [nm] = 245 (83000), 260 (51000), 265 (52000), 278 (53000), 315 (18000), 329 (34000), 345 (45000). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2957 (w), 2928 (w), 2855 (w), 1680 (m), 1631 (m), 1636 (s), 1603 (w), 1576 (w), 1522 (m), 1506 (m), 1462 (s), 1443 (m), 1404 (m), 1362 (m), 1331 (m), 1287 (m), 1242 (m), 1225 (m), 1182 (m), 1134 (w), 1103 (m), 1040 (w), 995 (w), 930 (w), 895 (w), 843 (s), 818 (m), 806 (m), 746 (s), 712 (s), 681 (m). **EA:** C₄₄H₄₇N₃O₂S (681.3) + ½ EtOH ber.: C 76.67, H 7.15, N 5.96; gef.: C 76.64, H 7.47, N 5.98.

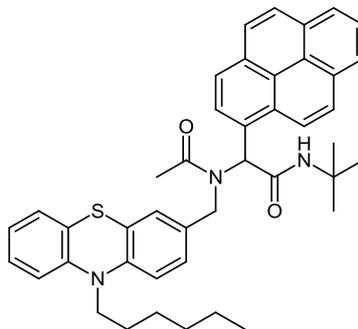
5.10.5 *N*-(*tert*-Butyl)-2-(*N*-isopropyl-2-(pyren-1-yl)acetamido) propanamid (14e)



Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 7:1) gereinigt. Man erhielt 278 mg (0.65 mmol, 65 %) eines gelben Feststoffes.

Smp.: 133 °C. R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) = 0.24. **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.00 (d, 3H, J = 6.6 Hz), 1.11 (d, 3H, J = 6.6 Hz), 1.29 (s, 9H), 1.61 (d, 3H, J = 7.1 Hz), 4.09 (m, 1H), 4.30 - 4.40 (m, 1H), 4.43 (dd, 2H, J = 15.6 Hz, J = 29.0 Hz), 6.99 (s, 1H), 7.89 (d, 1H, J = 7.9 Hz), 7.96 - 8.04 (m, 3H), 8.09 - 8.15 (m, 2H), 8.16 - 8.21 (m, 3H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 16.3 (CH_3), 20.8 (CH_3), 21.2 (CH_3), 28.8 (CH_3), 40.7 (CH_2), 50.4 (CH), 51.0 ($\text{C}_{\text{quat.}}$), 56.0 (CH), 123.0 (CH), 124.9 ($\text{C}_{\text{quat.}}$), 125.1 (CH), 125.3 ($\text{C}_{\text{quat.}}$), 125.4 (CH), 125.6 (CH), 126.3 (CH), 126.8 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 128.3 (CH), 129.0 ($\text{C}_{\text{quat.}}$), 129.3 ($\text{C}_{\text{quat.}}$), 130.8 ($\text{C}_{\text{quat.}}$), 131.0 ($\text{C}_{\text{quat.}}$), 131.5 ($\text{C}_{\text{quat.}}$), 171.8 ($\text{C}_{\text{quat.}}$), 172.1 ($\text{C}_{\text{quat.}}$). **ESI-MS:** m/z (%) = 451.7 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$, 100), 215.5 ($[\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}_2]^+$, 47). **UV/Vis** (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) [nm] = 245 (51000), 256 (9000), 265 (20000), 278 (36000), 315 (10000), 329 (23000), 345 (33000). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3262 (w), 3053 (w), 2925 (w), 2932 (w), 1684 (m), 1670 (s), 1605 (m), 1593 (m), 1541 (m), 1536 (w), 1427 (m), 1362 (w), 1323 (m), 1294 (s), 1265 (w), 1221 (m), 1198 (w), 1175 (m), 1167 (m), 1134 (w), 932 (w), 843 (m), 804 (w), 756 (w), 706 (s), 687 (m), 654 (w), 635 (w). **EA:** $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$ (428.3) ber.: C 78.47, H 7.53, N 6.54; gef.: C 78.38, H 7.77, N 6.34.

5.10.6 *N*-(*tert*-Butyl)-2-(*N*-((10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methyl)-acetamido)-2-(pyren-1-yl)acetamid (15a)



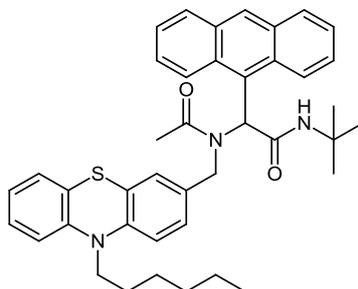
$$\text{C}_{43}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$$

$$667.90 \text{ g/mol}$$

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) gereinigt. Nach Umkristallisation aus Ethanol erhielt man 225 mg (0.34 mmol, 67 %) eines gelben Feststoffes.

Smp.: 127 - 130 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) = 0.26. **¹H-NMR** (500 MHz, Aceton-*d*₆): δ = 0.83 (t, 3H, J = 7.2 Hz), 1.18 - 1.30 (m, 6H), 1.40 (s, 9H), 1.42 (s, 2H), 2.11 (s, 3H), 3.16 - 3.28 (m, 2H), 4.57 (d, 1H, J = 17.7 Hz), 4.68 (d, 1H, J = 17.7 Hz), 5.90 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 6.03 (d, 1H, J = 1.6 Hz), 6.28 (dd, 1H, J = 1.7 Hz, J = 8.3 Hz), 6.57 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 6.72 (dd, 1H, J = 1.4 Hz, J = 7.6 Hz), 6.79 (t, 1H, J = 7.4 Hz), 7.03 (t, 1H, J = 7.0 Hz), 7.31 (s, 1H), 7.32 (s, 1H), 7.94 (d, 1H, J = 2.0 Hz), 8.02 (d, 1H, J = 7.6 Hz), 8.08 (d, 1H, J = 7.9 Hz), 8.11 - 8.20 (m, 3H), 8.20 - 8.26 (m, 3H). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, Aceton-*d*₆): δ = 14.3 (CH₃), 22.7 (CH₃), 23.3 (CH₂), 26.9 (CH₂), 27.1 (CH₂), 29.0 (CH₃), 32.1 (CH₂), 47.4 (CH₂), 50.1 (CH₂), 51.9 (C_{quat.}), 58.1 (CH), 114.6 (CH), 116.0 (CH), 122.7 (CH), 123.8 (C_{quat.}), 124.4 (CH), 124.7 (C_{quat.}), 125.2 (C_{quat.}), 125.29 (CH), 125.32 (C_{quat.}), 125.4 (CH), 125.6 (CH), 126.4 (CH), 126.5 (CH), 127.0 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (CH), 127.96 (CH), 128.01 (CH), 128.6 (CH), 129.1 (CH), 131.5 (C_{quat.}), 131.65 (C_{quat.}), 131.69 (C_{quat.}), 132.0 (C_{quat.}), 132.3 (C_{quat.}), 133.0 (C_{quat.}), 143.5 (C_{quat.}), 145.5 (C_{quat.}), 171.2 (C_{quat.}), 171.9 (C_{quat.}). **MALDI-MS:** m/z = 667.3 ([M]⁺). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ) [nm] = 245 (67000), 259 (40000), 266 (39000, sh), 279 (36000), 318 (15000), 332 (27000), 348 (33000). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3285 (w), 3049 (w), 2957 (w), 2926 (w), 2855 (w), 1682 (m), 1624 (s), 1543 (m), 1497 (w), 1464 (s), 1443 (m), 1420 (m), 1404 (m), 1364 (m), 1331 (m), 1314 (m), 1283 (m), 1242 (s), 1224 (m), 1184 (m), 1138 (w), 1105 (w), 1053 (w), 1034 (w), 978 (w), 970 (w), 943 (w), 843 (s), 826 (m), 818 (m), 800 (m), 789 (m), 745 (s), 714 (m), 683 (m), 644 (m), 623 (m). **EA:** C₄₃H₄₅N₃O₂S (667.3) ber.: C 77.33, H 6.79, N 6.29; gef.: C 77.15, H 6.61, N 6.02.

5.10.7 2-(Anthracen-9-yl)-N-(tert-butyl)-2-(N-((10-hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)methyl)acetamido)acetamid (15b)



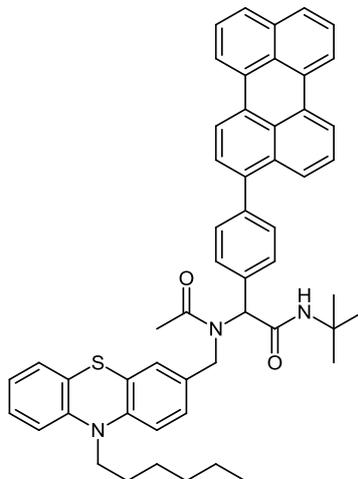
$C_{41}H_{45}N_3O_2S$

643.88 g/mol

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) wurden 281 mg (0.44 mmol, 87 %) eines hellgelben Feststoffes erhalten.

Smp.: 119 - 121 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) = 0.23. **¹H-NMR** (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.89 (t, 3H, *J* = 6.7 Hz), 1.25 (s, 9H), 1.27 - 1.34 (m, 6H), 1.47 - 1.62 (m, 2H), 2.23 (s, 3H), 3.51 (t, 2H, *J* = 7.2 Hz), 4.40 (d, 1H, *J* = 17.4 Hz), 4.67 d, 1H, *J* = 17.4 Hz), 5.17 (s, 1H), 5.69 (d, 1H, *J* = 1.5 Hz), 5.91 - 6.05 (m, 2H), 6.74 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz), 6.89 (td, 1H, *J* = 0.8 Hz, *J* = 7.6 Hz), 7.01 (dd, 1H, *J* = 1.5 Hz, *J* = 7.6 Hz), 7.07 - 7.17 (m, 1H), 7.37 - 7.46 (m, 2H), 7.50 (s, 1H), 7.52 - 7.61 (m, 2H), 7.81 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 8.16 (s, 1H), 8.31 (d, 2H, *J* = 9.1 Hz). **¹³C-NMR** (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 14.4 (CH₃), 22.8 (CH₃), 23.2 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.2 (CH₂), 28.8 (CH₃), 32.0 (CH₂), 47.5 (CH₂), 50.1 (CH₂), 52.2 (C_{quat.}), 57.2 (CH), 114.4 (CH), 115.7 (CH), 122.6 (CH), 124.0 (C_{quat.}), 124.5 (CH), 124.6 (CH), 125.0 (CH), 125.3 (C_{quat.}), 125.4 (CH), 126.4 (C_{quat.}), 127.6 (CH), 127.65 (CH), 127.69 (CH), 130.0 (CH), 130.9 (CH), 131.8 (C_{quat.}), 131.9 (C_{quat.}), 132.7 (C_{quat.}), 143.6 (C_{quat.}), 145.7 (C_{quat.}), 171.1 (C_{quat.}), 172.2 (C_{quat.}). **MALDI-MS:** *m/z* = 643.3 ([M]⁺). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) [nm] = 259 (207000), 308 (sh, 7000), 319 (7000), 336 (7000), 355 (8000), 374 (9000), 394 (7000). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3335 (w), 2959 (w), 2926 (w), 2855 (w), 1584 (m), 1632 (m), 1622 (m), 1539 (w), 1495 (w), 1464 (s), 1429 (m), 1408 (m), 1393 (w), 1368 (w), 1317 (w), 1275 (w), 1244 (m), 1225 (m), 1180 (m), 1157 (w), 1136 (w), 1105 (w), 1050 (w), 970 (w), 918 (w), 889 (m), 847 (w), 808 (w), 785 (w), 735 (s), 694 (w), 646 (w). **EA:** C₄₁H₄₅N₃O₂S (643.3) ber.: C 76.48, H 7.04, N 6.53; gef.: C 76.30, H 6.89, N 6.33.

5.10.8 *N*-(*tert*-Butyl)-2-(*N*-((10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methyl)-acetamido)-2-(4-(perylene-3-yl)phenyl)acetamid (15c)



$C_{53}H_{51}N_3O_2S$

794.06 g/mol

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) wurden 112 mg (0.14 mmol, 56 %) eines gelben Harzes erhalten.

Smp.: 138 - 141 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) = 0.19. **¹H-NMR** (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.78 (t, 3H, *J* = 6.5 Hz), 1.11 - 1.22 (m, 4H), 1.36 (s, 9H), 1.56 - 1.73 (m, 4H), 2.11 (s, 3H), 3.73 (t, 2H, *J* = 7.1 Hz), 4.66 (dd, 2H, *J* = 17.9 Hz, *J* = 39.7 Hz), 5.86 (s, 1H), 6.14 (s, 1H), 6.69 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 6.73 (s, 1H), 6.80 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 6.87 (td, 1H, *J* = 1.1 Hz, *J* = 7.5 Hz), 7.06 (dd, 1H, *J* = 1.5 Hz, *J* = 7.6 Hz), 7.12 (ddd, 1H, *J* = 1.6 Hz, *J* = 7.4 Hz, *J* = 8.1 Hz), 7.32 (d, 2H, *J* = 7.8 Hz), 7.37 - 7.42 (m, 2H), 7.47 (d, 2H, *J* = 6.0 Hz), 7.51 (d, 2H, *J* = 7.5 Hz), 7.59 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 7.71 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 8.14 - 8.24 (m, 4H). **¹³C-NMR** (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 14.3 (CH₃), 22.9 (CH₃), 23.1 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.3 (CH₂), 29.0 (CH₃), 32.0 (CH₂), 47.9 (CH₂), 50.3 (CH₂), 52.1 (C_{quat.}), 62.6 (CH), 115.6 (CH), 115.9 (CH), 120.5 (CH), 120.8 (CH), 121.0 (CH), 122.7 (CH), 124.9 (C_{quat.}), 125.3 (C_{quat.}), 125.5 (CH), 125.7 (CH), 126.3 (C_{quat.}), 126.5 (CH), 127.2 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 128.4 (CH), 129.1 (C_{quat.}), 129.5 (C_{quat.}), 130.4 (CH), 130.6 (CH), 131.2 (C_{quat.}), 131.6 (C_{quat.}), 131.8 (C_{quat.}), 132.6 (C_{quat.}), 133.3 (C_{quat.}), 135.3 (C_{quat.}), 135.4 (C_{quat.}), 139.7 (C_{quat.}), 141.2 (C_{quat.}), 144.6 (C_{quat.}), 145.8 (C_{quat.}), 169.4 (C_{quat.}), 172.8 (C_{quat.}). **MALDI-MS:** *m/z* = 793.4 ([M]⁺). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) [nm] = 258 (51000), 294 (7000), 301 (sh, 6000), 400 (sh, 11000), 422 (24000), 448 (30000). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2955 (w), 2924 (w), 2866 (w), 2855 (w), 2359 (w), 2322 (w), 1684 (m), 1628 (m), 1558 (w), 1523 (w), 1497 (w), 1458 (s), 1418 (w), 1404 (m), 1389 (m), 1362 (m), 1329 (w), 1287 (w), 1250 (m), 1223 (m), 1196 (w), 1134 (w), 1105 (w),

1020 (w), 976 (w), 939 (w), 812 (s), 770 (s), 748 (s). 602 (m). **EA:** C₅₃H₅₁N₃O₂S (793.4) x ¼
CH₂Cl₂ ber.: C 78.45, H 6.37, N 5.15; gef.: C 78.63, H 6.31, N 5.13.

5.11 Synthese von D-A-Styrylpyridinium-Chromophor-Systemen mittels Ugi-4CR

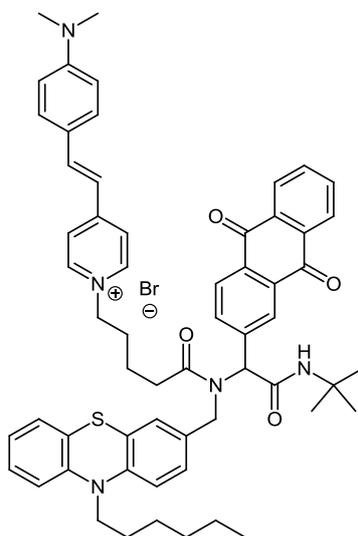
Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem 25 ml Schlenkrohr wurden 1.0 Äq. Amin-hydrochlorid in MeOH gelöst, mit 1.0 Äq. Kaliumhydroxid versetzt und 30 min lang gerührt. Dann wurde 1.0 Äq. Aldehydkomponente zugegeben und die Reaktionslösung eine Stunde lang gerührt. Dann wurden 1.0 Äq. Säurekomponente **18** und 1.0 Äq. *tert*-Butylisocyanid zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Die experimentellen Details sind in Tabelle 5.9 zusammengefasst.

Tabelle 5.9: Experimentelle Details zur Synthese von *Ugi*-Produkten.

Eintrag	Ansatz	Lösemittel	Base	T, t	Ausbeute
1	0.5 mmol	4 ml MeOH/ 2 ml CH ₂ Cl ₂	0.5 mmol	2 d, RT	210 mg (41 %, 19a)
2	0.5 mmol	3 ml MeOH/ 2 ml CH ₂ Cl ₂	-	2 d, RT	123 mg (32 %, 19b)
3	0.5 mmol	2 ml MeOH	0.5 mmol	2 d, RT	75 mg (18 %, 19c)
4	1.0 mmol	3 ml MeOH	-	3 d, RT	117 mg (41 %, 19d)

5.11.1 (E)-1-(5-((2-(*tert*-butylamino)-1-(9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-2-yl)-2-oxoethyl)((10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methyl)-amino)-5-oxopentyl)-4-(4-(dimethylamino)styryl)pyridin-1-ium bromid (19a)



$C_{59}H_{64}BrN_5O_4S$

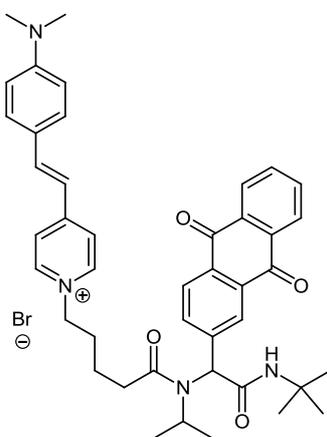
1019.14 g/mol

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Dichlormethan/Methanol 50:1 → 30:1) wurden 210 mg (0.21 mmol, 41 %) eines tiefroten Harzes erhalten.

R_f (CH₂Cl₂/MeOH 20:1) = 0.23. **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.80 (t, 3H, J = 7.1 Hz), 1.18 - 1.24 (m, 6H), 1.36 (s, 9H), 1.44 - 1.51 (m, 2H), 1.53 - 1.78 (m, 2H), 1.81 - 1.90 (m, 2H), 2.11 - 2.21 (m, 2H), 2.83 - 2.96 (m, 2H), 3.03 (s, 6H), 3.43 - 3.53 (m, 2H), 4.43 - 4.51 (m, 1H), 4.73 - 4.85 (m, 2H), 5.27 (s, 1H), 6.39 (d, 1H, J = 9.5 Hz), 6.50 (s, 1H), 6.61 - 6.72 (m, 6H), 6.77 (d, 2H, J = 7.2 Hz), 7.38 - 7.43 (m, 2H), 7.57 (d, 2H, J = 6.6 Hz), 7.65 - 7.68 (m, 2H), 7.76 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 8.05 - 8.11 (m, 3H), 8.15 (d, 1H, J = 7.4 Hz), 8.40 (s, 1H), 8.97 (d, 2H, J = 6.5 Hz). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 14.2 (CH₃), 21.5 (CH₂), 22.8 (CH₂), 26.6 (CH₂), 26.7 (CH₂), 28.8 (CH₃), 31.3 (CH₂), 31.6 (CH₂), 33.5 (CH₂), 40.3 (CH₃), 47.5 (CH₂), 47.6 (CH₂), 52.3 (C_{quat.}), 59.2 (CH₂), 63.2 (CH), 112.1 (CH), 114.7 (CH), 114.9 (CH), 116.5 (CH), 122.0 (CH), 122.6 (CH), 122.7 (CH), 123.6 (C_{quat.}), 124.2 (C_{quat.}), 126.1 (CH), 126.4 (CH), 127.1 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 127.6 (CH), 128.2 (CH), 130.78 (CH), 130.83 (CH), 132.8 (C_{quat.}), 132.9 (C_{quat.}), 133.2 (C_{quat.}), 133.55 (C_{quat.}), 133.56 (C_{quat.}), 134.0 (CH), 134.4 (CH), 134.6 (C_{quat.}), 142.9 (C_{quat.}), 143.0 (CH), 143.1 (C_{quat.}), 143.5 (CH), 143.8 (C_{quat.}), 152.5 (C_{quat.}), 154.1 (C_{quat.}), 168.3 (C_{quat.}), 174.3 (C_{quat.}), 182.6 (C_{quat.}), 182.8 (C_{quat.}). **MALDI-MS**: m/z = 938.4 ([M - Br]⁺). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ) [nm] = 259 (98000), 308

(23000), 505 (53000). IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953 (w), 2924 (w), 2855 (w), 1672 (m), 1643 (m), 1578 (s), 1526 (m), 1497 (w), 1462 (s), 1443 (m), 1364 (m), 1325 (s), 1290 (s), 1263 (m), 1246 (m), 1223 (m), 1207 (m), 1159 (s), 1042 (w), 972 (w), 932 (m), 874 (w), 810 (m), 748 (m), 709 (s), 633 (m). EA: C₅₉H₆₄BrN₅O₄S (1017.4) ber.: C 69.53, H 6.33, N 6.87; gef.: C 69.33, H 6.61, N 6.59.

5.11.2 1-(4-[[*tert*-Butylcarbamoyl-(9,10-dioxo-9,10-dihydro-anthracen-2-yl)-methyl]-isopropyl-carbamoyl]-butyl)-4-[2-(4-dimethylamino-phenyl)-vinyl]-pyridinium-bromid (19b)



C₄₃H₄₉BrN₄O₄

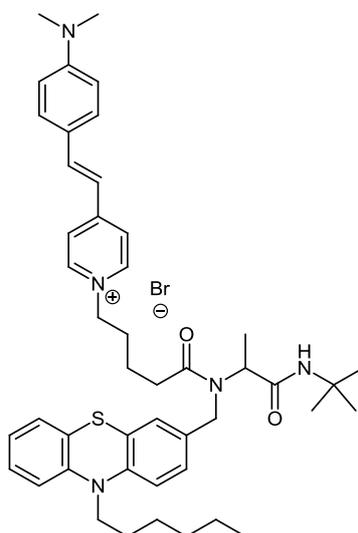
765.78 g/mol

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Dichlormethan/Methanol 15:1) wurden 123 mg (0.16 mmol, 32 %) eines tiefroten Harzes erhalten.

R_f (CH₂Cl₂/MeOH 10:1) = 0.35. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.26 (d, 3H, J = 6.4 Hz), 1.31 (s, 9H), 1.38 (d, 3H, J = 6.5 Hz), 1.77 (s, 2H), 1.96 - 2.18 (m, 4H), 2.59 - 2.79 (m, 2H), 3.04 (s, 6H), 4.33 - 4.47 (m, 1H), 4.54 - 4.66 (m, 1H), 4.71 - 4.81 (m, 1H), 4.83 (s, 1H), 6.66 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 6.75 (d, 1H, J = 15.9 Hz), 7.01 (s, 1H), 7.45 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 7.49 (d, 1H, J = 15.9 Hz), 7.65 - 7.74 (m, 5H), 8.04 (s, 1H), 8.10 - 8.16 (m, 1H), 8.17 - 8.23 (m, 2H), 8.92 (d, 1H, J = 6.4 Hz). ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 21.3 (CH₃), 21.4 (CH₂), 21.6 (CH₃), 28.7 (CH₃), 31.1 (CH₂), 33.5 (CH₂), 40.4 (CH₃), 50.4 (CH), 51.5 (C_{quat.}), 59.8 (CH₂), 63.7 (CH), 106.4 (C_{quat.}), 112.2 (CH), 115.4 (C_{quat.}), 116.5 (CH), 122.67 (CH), 122.71 (C_{quat.}), 125.3 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 127.8 (CH), 130.8 (CH), 132.5 (C_{quat.}), 132.6 (CH), 133.46 (C_{quat.}), 133.53 (C_{quat.}), 133.6 (C_{quat.}), 134.3 (CH), 134.4 (CH), 143.1 (CH), 143.6 (CH), 144.5 (C_{quat.}), 169.4 (C_{quat.}), 173.3 (C_{quat.}), 182.7 (C_{quat.}), 183.1 (C_{quat.}). MALDI-MS: m/z = 685.3 ([M -

Br]⁺). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ) [nm] = 259 (82000), 320 (20000), 506 (62000). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3194 (w), 3036 (w), 2965 (w), 2920 (w), 2901 (w), 1674 (m), 1643 (w), 1622 (w), 1574 (s), 1528 (m), 1514 (m), 1435 (m), 1364 (m), 1348 (w), 1323 (m), 1292 (s), 1250 (m), 1225 (w), 1211 (w), 1157 (s), 1125 (m), 1074 (m), 1047 (m), 988 (m), 932 (m), 880 (m), 835 (m), 804 (m), 789 (w), 746 (w), 708 (s), 689 (w), 660 (w). **EA**: C₄₃H₄₉BrN₄O₄ (764.3) x ¼ HBr ber.: C 65.62, H 6.28, N 7.16; gef.: C 65.43, H 6.39, N 7.57.

5.11.3 (*E*)-1-(5-((1-(*tert*-Butylamino)-1-oxopropan-2-yl)((10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methyl)amino)-5-oxopentyl)-4-(4-(dimethylamino)-styryl)pyridin-1-ium bromid (19c)



C₄₆H₆₀BrN₅O₂S

826.97 g/mol

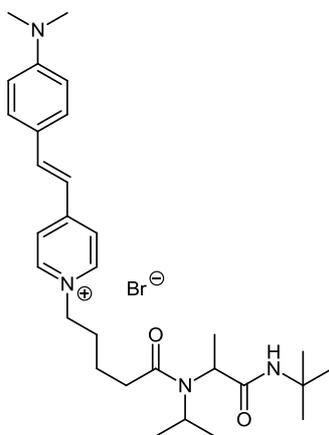
Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Dichlormethan/Methanol 25:1) wurden 75 mg (0.09 mmol, 18 %) des gewünschten *Ugi*-Produktes als tiefrotes Harz und 105 mg (0.197 mmol, 39 %) des entsprechenden *Passerini*-Produktes (M = 532.51 g/mol) erhalten.

R_f (CH₂Cl₂/MeOH 20:1) = 0.40. **¹H-NMR** (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 0.80 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz), 1.12 (s, 9H), 1.18 (d, 3H, *J* = 7.1 Hz), 1.20 - 1.27 (m, 4H), 1.27 - 1.45 (m, 4H), 1.45 - 1.56 (m, 2H), 1.58 - 1.69 (m, 2H), 1.75 - 1.96 (m, 2H), 2.15 - 2.42 (m, 2H), 3.02 (s, 6H), 3.75 - 3.87 (m, 2H), 4.33 - 4.42 (m, 1H), 4.42 - 4.51 (m, 2H), 6.79 (d, 2H, *J* = 9.0 Hz), 6.83 - 6.95 (m, 2H), 6.95 - 7.06 (m, 3H), 7.06 - 7.12 (m, 1H), 7.12 - 7.23 (m, 2H), 7.59 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 7.87 - 7.99 (m, 1H), 8.01 - 8.12 (m, 2H), 8.73 (d, 1H, *J* = 6.8 Hz), 8.81 (d, 1H, *J* = 6.9 Hz). **¹³C-NMR** (75.5 MHz, DMSO-d₆): δ = 13.8 (CH₃), 21.2 (CH₂), 22.0 (CH₂), 25.8 (CH₂), 26.1

(CH₂), 26.2 (CH₂), 28.2 (CH₃), 28.3 (CH₃), 30.1 (CH₂), 30.8 (CH₂), 32.1 (CH₂), 39.7 (CH₃), 46.4 (CH₂), 50.0 (C_{quat.}), 52.8 (CH), 58.9 (CH₂), 112.0 (CH), 115.6 (CH), 115.7 (CH), 117.1 (CH), 122.35 (CH), 122.41 (CH), 122.5 (C_{quat.}), 123.3 (C_{quat.}), 125.5 (CH), 127.0 (CH), 127.6 (CH), 130.2 (CH), 133.2 (C_{quat.}), 134.0 (C_{quat.}), 142.2 (CH), 142.9 (C_{quat.}), 143.4 (CH), 143.5 (CH), 145.0 (C_{quat.}), 152.9 (C_{quat.}), 153.8 (C_{quat.}), 170.4 (C_{quat.}), 172.7 (C_{quat.}). **MALDI-MS**: m/z = 746.3 ([M - Br]⁺). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) [nm] = 260 (61000), 304 (18000), 507 (35000). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3204 (w), 3030 (w), 2951 (w), 2928 (w), 2855 (w), 1732 (w), 1663 (m), 1636 (m), 1622 (m), 1574 (m), 1520 (m), 1494 (m), 1462 (s), 1418 (m), 1362 (m), 1333 (m), 1250 (m), 1225 (m), 1207 (m), 1163 (s), 1111 (m), 1013 (m), 986 (m), 945 (w), 905 (w), 883 (w), 839 (m), 808 (m), 750 (s). **HRMS** (ESI) (C₄₆H₆₀N₅O₂S)⁺ ber.: 746.44622; gef.: 746.44676.

Passerini-Produkt: **MALDI-MS**: m/z = 452.1 ([M-Br]⁺).

5.11.4 1-{4-[(1-*tert*-Butylcarbamoyl-ethyl)-isopropyl-carbamoyl]-butyl}-4-[2-(4-dimethylamino-phenyl)-vinyl]-pyridinium-bromid (19d)



C₃₀H₄₅BrN₄O₂

573.61 g/mol

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Dichlormethan/Methanol 10:1) wurden 117 mg (0.20 mmol, 41%) eines tiefroten Harzes erhalten.

R_f (CH₂Cl₂/MeOH 10:1) = 0.36. **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.18 (d, 3H, J = 6.6 Hz), 1.23 (d, 3H, J = 2.6 Hz), 1.25 (s, 9H), 1.45 (d, 3H, J = 7.2 Hz), 1.62 - 1.79 (m, 2H), 2.04 - 2.10 (m, 2H), 2.37 - 2.60 (m, 2H), 3.03 (s, 6H), 3.65 - 3.74 (m, 1H), 4.08 - 4.18 (m, 1H), 4.65 - 4.78 (m, 2H), 6.29 (s, 1 NH), 6.65 (d, 2H, J = 8.9 Hz), 6.82 (d, 1H, J = 15.9 Hz), 7.48 (d, 2H, J = 8.9 Hz), 7.56 (d, 1H, J = 15.9 Hz), 7.77 (d, 2H, J = 6.5 Hz), 9.02 (d, 2H, J = 6.8 Hz). **¹³C-**

NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 16.0 (CH₃), 21.4 (CH₃), 21.48 (CH₂), 21.51 (CH₃), 28.9 (CH₃), 31.1 (CH₂), 33.5 (CH₂), 40.3 (CH₃), 49.2 (CH), 51.0 (C_{quat.}), 54.2 (CH), 59.8 (CH), 112.1 (CH), 116.5 (CH), 122.4 (C_{quat.}), 122.8 (CH), 130.8 (CH), 143.1 (CH), 143.7 (CH), 152.6 (C_{quat.}), 154.3 (C_{quat.}), 171.7 (C_{quat.}), 172.1 (C_{quat.}). **ESI-MS**: m/z (%) = 493.7 ([M - Br]⁺, 100). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ) [nm] = 274 (9000), 509 (28000). **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2964 (w), 2930 (w), 2970 (w), 1734 (w), 1670 (m), 1641 (m), 1622 (m), 1580 (s), 1526 (s), 1468 (m), 1448 (m), 1435 (m), 1364 (m), 1327 (m), 1261 (m), 1225 (m), 1209 (m), 1161 (s), 1126 (m), 1065 (w), 1045 (m), 980 (w), 945 (w), 881 (w), 831 (m), 814 (w), 735 (w). **EA**: C₃₀H₄₅BrN₄O₂ (572.3) x HBr ber.: C 58.68, H 7.47, N 9.12; gef.: C 58.64, H 7.64, N 9.25.

5.12 Synthese von Ugi-Produkten mit Methylisocynoacetat

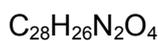
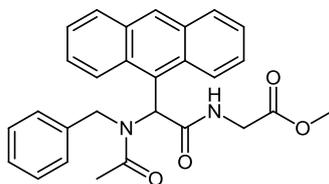
Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem 25 ml Schlenkrohr wurden 1.0 Äq. Amin- und 1.0 Äq. Aldehydkomponente in möglichst wenig Lösemittel gelöst und eine Stunde lang gerührt. Dann wurden 1.0 Äq. Essigsäure und 1.0 Äq. Methyl-2-isocynoacetat zugegeben und die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Die experimentellen Details sind Tabelle 5.10 zu entnehmen.

Tabelle 5.10: Experimentelle Details zur Synthese von Ugi-Produkten mit Methylisocynoacetat.

Eintrag	Ansatz	Lösemittel	Base	T, t	Ausbeute
1	2.0 mmol	7 ml MeOH	-	2 d, RT	332 mg (37 %, 20a)
2	2.0 mmol	7 ml MeOH		2 d, RT	231 mg (28 %, 20b)
3	0.5 mmol	2 ml MeOH/ 1 ml CH ₂ Cl ₂	0.5 mmol KOH	3 d, RT	206 mg (60 %, 20c)

5.12.1 Methyl-2-(2-(anthracen-9-yl)-2-(*N*-benzylacetamido)acetamido)acetat (20a)

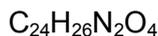
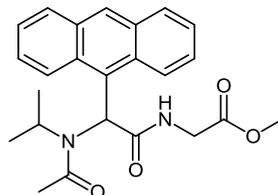


454.52 g/mol

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:3) gereinigt. Man erhielt 332 mg (0.73 mmol, 37 %) gelber Kristalle.

Smp.: 192 - 194 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:3) = 0.24. **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.19 (s, 3H), 3.58 (s, 3H), 4.06 (ddd, 2H, *J* = 5.0 Hz, *J* = 18.3, *J* = 22.9 Hz), 4.64 (q, 2H, *J* = 17.7 Hz), 5.80 (s, 1H), 6.36 (d, 2H, *J* = 7.4 Hz), 6.63 (t, 2H, *J* = 7.4 Hz), 6.73 (t, 1H, *J* = 7.3 Hz), 7.46 - 7.38 (m, 2H), 7.56 - 7.47 (m, 2H), 7.90 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz), 7.76 (s, 1H), 8.24 (d, 2H, *J* = 8.9 Hz), 8.34 (s, 1H). **¹³C-NMR** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 22.7 (CH₃), 42.0 (CH₂), 50.5 (CH₂), 52.4 (CH₃), 57.1 (CH), 124.2 (CH), 124.9 (C_{quat.}), 125.2 (CH), 125.4 (CH), 126.4 (CH), 127.65 (CH), 127.71 (CH), 129.8 (CH), 130.9 (CH), 131.6 (C_{quat.}), 132.3 (C_{quat.}), 137.2 (C_{quat.}), 169.9 (C_{quat.}), 172.3 (C_{quat.}), 172.9 (C_{quat.}). **EI-MS:** *m/z* (%) = 454 ([M⁺], 5), 411 ([M⁺ - CH₃CO], 6). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) [nm] = 339 (3000), 354 (6000), 373 (9000), 393 (8000). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3059 (w), 3030 (w), 2936 (w), 1749 (m), 1680 (m), 1641 (s), 1602 (w), 1523 (m), 1494 (w), 1464 (w), 1443 (m), 1412 (m), 1366 (m), 1348 (w), 1323 (w), 1294 (w), 1271 (w), 1258 (w), 1200 (s), 1175 (s), 1098 (w), 1072 (w), 1022 (w), 978 (w), 951 (w), 937 (w), 893 (m), 844 (w), 785 (w), 731 (s), 723 (s), 698 (m), 653 (w), 606 (w). **EA:** C₂₈H₂₆N₂O₄ (454.2) ber.: C 73.99, H 5.77, N 6.16; gef.: C 73.85, H 5.74, N 6.23.

5.12.2 Methyl-2-(2-(anthracen-9-yl)-2-(*N*-ethylacetamido)acetamido)acetat (20b)

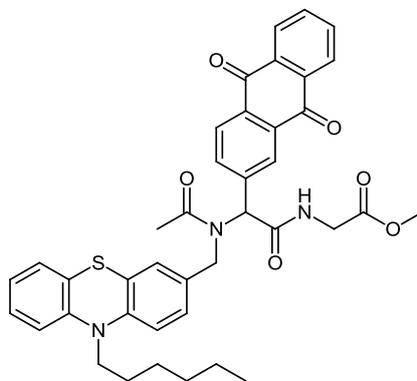


406.47 g/mol

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:2) gereinigt. Man erhielt 231 mg (0.57 mmol, 28 %) gelber Kristalle.

Zers.: 219 - 221 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:2) = 0.18. **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.51 (d, 3H, *J* = 6.1 Hz), 1.59 (d, 3H, *J* = 7.1 Hz), 2.36 (s, 3H), 3.59 (s, 3H), 3.72 - 3.85 (m, 1H), 3.94 (dd, 1H, *J* = 3.9 Hz, *J* = 18.0 Hz), 4.16 (dd, 1H, *J* = 3.9 Hz, *J* = 17.9 Hz), 5.83 (s, 1H), 7.41 - 7.60 (m, 5H), 7.99 - 8.12 (m, 4H), 8.54 (s, 1H). **¹³C-NMR** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 22.4 (CH₃), 24.4 (CH₃), 42.0 (CH₂), 47.8 (CH₃), 52.5 (CH₃), 59.7 (CH), 124.1 (CH), 125.3 (CH), 125.9 (C_{quat.}), 127.8 (CH), 129.9 (CH), 130.8 (CH), 131.7 (C_{quat.}), 132.4 (C_{quat.}), 170.0 (C_{quat.}), 171.8 (C_{quat.}), 172.4 (C_{quat.}). **MALDI-MS:** *m/z* = 406.0 ([M]⁺). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) [nm] = 337 (3000), 354 (7000), 372 (9000), 392 (8000). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3003 (w), 2936 (w), 1744 (s), 1681 (s), 1636 (w), 1626 (w), 1601 (s), 1537 (m), 1521 (m), 1506 (w), 1477 (w), 1435 (s), 1389 (m), 1362 (s), 1327 (m), 1314 (s), 1261 (m), 1219 (s), 1202 (s), 1180 (m), 1144 (m), 1132 (m), 1107 (w), 1057 (w), 1022 (w), 995 (w), 983 (w), 945 (w), 800 (m), 789 (m), 760 (w), 720 (s), 729 (s), 681 (w), 662 (w), 621 (w), 606 (m). **EA:** C₂₄H₂₆N₂O₄ (406.2) ber.: C 70.92, H 6.45, N 6.89; gef.: C 69.13, H 6.35, N 6.64.

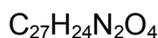
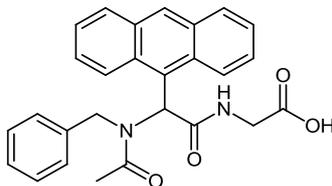
5.12.3 Methyl-2-(2-(9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-2-yl)-2-(*N*-((10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methyl)acetamido)acetamido)acetat (20c)



Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:3) gereinigt. Man erhielt 206 mg (0.29 mmol, 60 %) eines lila Feststoffes.

Smp.: 99 - 101 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:2) = 0.18. **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.83 (t, 3H, *J* = 6.8 Hz), 1.23 - 1.33 (m, 4H), 1.50 - 1.62 (m, 2H), 1.65 - 1.77 (m, 2H), 2.22 (s, 3H), 3.51 - 3.65 (m, 2H), 3.74 (s, 3H), 4.06 (dd, 2H, *J* = 5.3 Hz, *J* = 11.5 Hz), 4.49 (d, 1H, *J* = 17.0 Hz), 4.65 (d, 1H, *J* = 15.6 Hz), 6.10 (s, 1H), 6.53 (s, 1H), 6.55 - 6.65 (m, 2H), 6.66 - 6.73 (m, 1H), 6.77 (t, 2H, *J* = 7.0 Hz), 6.88 (d, 1H, *J* = 6.9 Hz), 6.97 (t, 1H, *J* = 7.6 Hz), 7.69 - 7.75 (m, 2H), 7.82 (d, 1H, *J* = 8.3 Hz), 8.08 (s, 1H), 8.11 - 8.18 (m, 3H). **¹³C-NMR** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 14.1 (CH₃), 22.5 (CH₃), 22.7 (CH₂), 26.6 (CH₂), 26.7 (CH₂), 31.5 (CH₂), 41.6 (CH₂), 47.6 (CH₂), 50.7 (CH₂), 52.6 (CH₃), 61.9 (CH), 115.1 (CH), 122.4 (CH), 123.8 (C_{quat.}), 125.0 (C_{quat.}), 125.3 (CH), 125.5 (CH), 127.26 (CH), 127.31 (CH), 127.4 (CH), 127.7 (CH), 128.7 (CH), 130.6 (C_{quat.}), 133.0 (C_{quat.}), 133.1 (C_{quat.}), 133.4 (C_{quat.}), 134.15 (CH), 134.18 (CH), 134.9 (CH); 141.4 (C_{quat.}), 144.2 (C_{quat.}), 144.6 (C_{quat.}), 169.2 (C_{quat.}), 170.1 (C_{quat.}), 172.7 (C_{quat.}), 182.40 (C_{quat.}), 182.42 (C_{quat.}). **MALDI-MS:** *m/z* = 689.2 ([M]⁺). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) [nm] = 258 (75000), 323 (9000). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3063 (w), 2951 (w), 2928 (w), 2855 (w), 1749 (w), 1672 (s), 1653 (m), 1593 (m), 1526 (w), 1497 (w), 1464 (s), 1441 (m), 1404 (m), 1366 (w), 1325 (m), 1290 (s), 1242 (m), 1206 (s), 1179 (m), 1144 (w), 1105 (w), 1036 (w), 978 (w), 932 (m), 852 (w), 804 (w), 748 (m), 710 (s), 671 (w), 633 (w). **EA:** C₂₄H₂₆N₂O₄ (689.3) ber.: C 69.65, H 5.70, N 6.09; gef.: C 69.40, H 5.92, N 6.07.

5.12.4 2-(2-(Anthracen-9-yl)-2-(*N*-benzylacetamido)acetamido)essigsäure (21a)

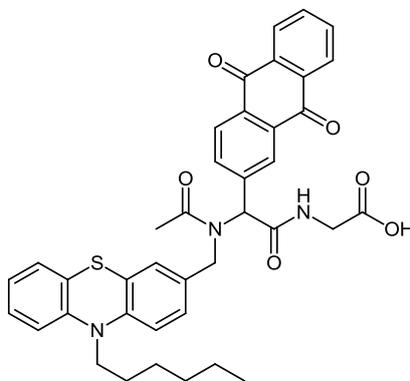


440.49 g/mol

In einem 25 ml Schlenkrohr wurden 114 mg (0.25 mmol) **20a** in 4 ml Aceton gelöst und langsam mit 0.3 ml (0.3 mmol) einer 1 N HCl-Lösung mittels einer Spritze versetzt. Die Reaktionslösung wurde 1 d lang gerührt. Dann wurde sie mit etwa 10 ml verdünnter NaOH-Lösung und 10 ml CH₂Cl₂ versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige mit zwei Tropfen konz. HCl-Lösung neutralisiert, wobei ein gelblicher Feststoff ausfiel. Nach dem Absaugen des Feststoffes wurde er im Vakuum getrocknet. Man erhielt 62 mg (0.14 mmol, 56 %) eines gelblichen Feststoffes.

Zers.: 210 - 213 °C. **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.05 (s, 3H), 3.71 (dd, 1H, *J* = 5.1 Hz, *J* = 17.2 Hz), 3.96 (dd, 1H, *J* = 6.1 Hz, *J* = 17.1 Hz), 4.55 (d, 1H, *J* = 18.0 Hz), 4.87 (d, 1H, *J* = 18.1 Hz), 6.20 (d, 2H, *J* = 7.5 Hz), 6.53 (t, 2H, *J* = 7.5 Hz), 6.68 (t, 1H, *J* = 7.2 Hz), 7.42 - 7.52 (m, 2H), 7.52 - 7.64 (m, 3H), 7.99 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz), 8.36 (d, 2H, *J* = 8.9 Hz), 8.47 (s, 1H), 8.55 (t, 1H, *J* = 5.4 Hz, NH), 12.64 (s, 1H, OH). **¹³C-NMR** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 22.2 (CH₃), 41.3 (CH₂), 49.8 (CH₂), 55.9 (CH), 124.4 (CH), 124.6 (CH), 124.7 (CH), 125.9 (CH); 126.7 (CH), 127.0 (C_{quat.}), 127.1 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 130.9 (C_{quat.}), 131.5 (C_{quat.}), 137.1 (C_{quat.}), 171.1 (C_{quat.}), 171.5 (C_{quat.}), 171.8 (C_{quat.}). **MALDI-MS:** *m/z* = 441.1 ([M]⁺). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) [nm] = 338 (3000), 354 (6000), 373 (8000), 393 (7000). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2928 (w), 2855 (w), 2359 (w), 2342 (w), 1701 (m), 1678 (s), 1643 (m), 1522 (m), 1464 (m), 1452 (m), 1410 (m), 1346 (m), 1323 (w), 1300 (w), 1265 (m), 1234 (s), 1211 (m), 1198 (w), 1177 (w), 1165 (w), 1103 (w), 1076 (m), 1043 (m), 1020 (w), 982 (w), 953 (w), 932 (w), 910 (m), 880 (w), 799 (m), 725 (s), 733 (s), 696 (m), 667 (w), 650 (w). **EA:** C₂₇H₂₄N₂O₄ x EtOH (440.2 + 46.0) ber.: C 71.59, H 6.21, N 5.76; gef.: C 71.28, H 6.08, N 6.00.

5.12.5 2-(2-(9,10-Dioxo-9,10-dihydroanthracen-2-yl)-2-(N-((10-hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)methyl)acetamido)acetamido)essigsäure (21b)


$$\text{C}_{39}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$$
$$675.79 \text{ g/mol}$$

In einem 25 ml Schlenkrohr wurden 103 mg (0.15 mmol) **20c** in 5 ml Aceton gelöst und langsam mit 0.18 ml (0.18 mmol) einer 1 N HCl-Lösung mittels einer Spritze versetzt und die Reaktionslösung wurde einen Tag lang gerührt. Das Rohprodukt wurde auf Celite adsorbiert und säulenchromatographisch ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 5:1) aufgereinigt, sodass 56 mg (0.08 mmol, 55 %) eines lila Feststoffes erhalten wurden.

MALDI-MS: $m/z = 675.2$ ($[\text{M}]^+$). **UV/Vis** (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) [nm] = 257 (52000), 323 (8000).

HRMS (ESI) ($\text{C}_{39}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$) ber.: 675.23976, gef.: 675.23999.

5.13 Synthese von Ugi-Produkten mit Triethoxy(3-isocyanopropyl)silan

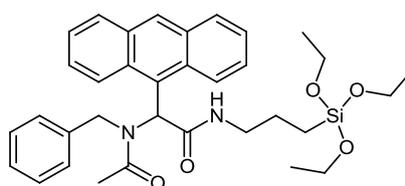
Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem 25 ml Schlenkrohr wurden 1.0 Äq. Amin- und 1.0 Äq. Aldehydkomponente in möglichst wenig Lösemittel gelöst und eine Stunde lang gerührt. Dann wurden 1.0 Äq. Säurekomponente und 1.0 Äq. Triethoxy(3-isocyanopropyl)silan zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Die experimentellen Details sind in Tabelle 5.11 zusammengefasst.

Tabelle 5.11: Experimentelle Details zur Synthese von Ugi-Produkten.

Eintrag	Ansatz	Lösemittel	Base	T, t	Ausbeute
1	0.5 mmol	2 ml MeOH	-	1 d, RT	51 mg (17 %, 22a)
2	0.5 mmol	2 ml MeOH/ 1 ml CH ₂ Cl ₂	KOH	1 d, RT	118 mg (28 %, 22b)

5.13.1 2-(Anthracen-9-yl)-2-(N-benzylacetamido)-N-(3-(triethoxysilyl)propyl)acetamid (**22a**)

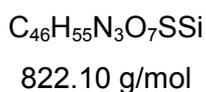
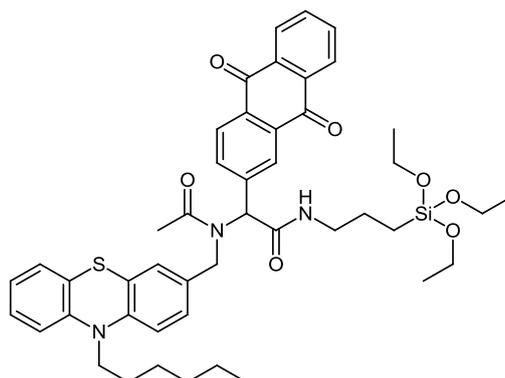


Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:3) gereinigt. Man erhielt 51 mg (0.09 mmol, 17 %) eines gelben Feststoffes.

Smp.: 130 - 134 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) = 0.24. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆): δ = 0.37 - 0.49 (m, 2H), 1.11 (t, 9H, *J* = 7.0 Hz), 1.40 - 1.60 (m, 2H), 2.82 (s, 3H), 3.15 - 3.34 (m, 2H), 3.70 (q, 6H, *J* = 7.0 Hz), 4.70 (d, 1H, *J* = 17.8 Hz), 4.86 (d, 1H, *J* = 17.8 Hz), 6.43 (d, 2H, *J* = 7.5 Hz), 6.63 (t, 2H, *J* = 7.4 Hz), 6.68 - 6.77 (m, 1H), 7.25 (t, 1H, *J* = 5.3 Hz), 7.44 - 7.63 (m, 2H), 7.54 - 7.63 (m, 2H), 7.70 (s, 1H), 7.95 - 8.06 (m, 2H), 8.43 (d, 2H, *J* = 8.9 Hz), 8.47 (s, 1H). **¹³C-NMR** (75.5 MHz, Aceton-d₆): δ = 8.6 (CH₂), 18.7 (CH₃), 22.6 (CH₃), 23.6

(CH₂), 43.4 (CH₂), 51.2 (CH₂), 57.7 (CH), 58.8 (CH₂), 125.5 (CH), 125.8 (CH), 126.2 (CH), 126.9 (CH), 127.1 (C_{quat.}), 127.8 (CH), 128.3 (CH), 130.4 (CH), 130.8 (CH), 132.5 (C_{quat.}), 133.2 (C_{quat.}), 139.2 (C_{quat.}), 172.4 (C_{quat.}), 172.8 (C_{quat.}). **MALDI-MS**: $m/z = 587.3$ ([M]⁺). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) [nm] = 338 (2000), 354 (5000), 373 (7000), 393 (6000). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3296 (w), 2972 (w), 2926 (w), 2878 (w), 2361 (w), 2332 (w), 1680 (m), 1628 (m), 1533 (m), 1466 (w), 1450 (w), 1412 (m), 1389 (w), 1364 (w), 1341 (w), 1327 (w), 1296 (w), 1261 (m), 1233 (m), 1200 (w), 1163 (w), 1099 (m), 1074 (s), 1045 (m), 1020 (w), 1001 (w), 961 (m), 937 (m), 916 (w), 897 (w), 847 (w), 781 (m), 762 (m), 733 (s), 696 (s), 677 (m), 669 (m), 637 (m). **EA**: C₃₄H₄₂N₂O₅Si (586.3) ber.: C 69.59, H 7.21, N 4.77; gef.: C 69.47, H 7.34, N 4.92.

5.13.2 2-(9,10-Dioxo-9,10-dihydroanthracen-2-yl)-2-(*N*-((10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methyl)acetamido)-*N*-(3-(triethoxysilyl)propyl)acetamid (22b)



Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:2) gereinigt. Man erhielt 117 mg (0.14 mmol, 28 %) eines braunen Harzes.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:2) = 0.43. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆): δ = 0.53 - 0.64 (m, 2H), 0.85 (t, 3H, J = 6.6 Hz), 1.16 (t, 9H, J = 7.0 Hz), 1.22 - 1.36 (m, 6H), 1.49 - 1.70 (m, 4H), 2.82 (s, 3H), 3.14 - 3.38 (m, 2H), 3.68 (t, 2H, J = 6.2 Hz), 3.78 (q, 6H, J = 7.0 Hz), 4.65 (d, 1H, J = 17.7 Hz), 4.82 (d, 1H, J = 17.2 Hz), 6.34 (s, 1H), 6.54 (s, 1H), 6.62 - 6.90 (m, 5H), 7.03 (t, 1H, J = 7.6 Hz), 7.53 (s, 1H), 7.82 (d, 1H, J = 7.4 Hz), 7.84 - 7.92 (m, 2H), 8.02 - 8.13 (m, 2H), 8.13 - 8.24 (m, 2H). **¹³C-NMR** (75.5 MHz, Aceton-d₆): δ = 8.5 (CH₂), 14.4 (CH₃), 18.8 (3CH₃), 22.5 (CH₃), 23.4 (CH₂), 23.8 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.3 (CH₂), 32.2 (CH₂), 42.8 (CH₂), 47.8 (CH₂), 50.4 (CH₂), 58.9 (3CH₂), 61.8 (CH), 116.0 (CH), 116.2 (CH), 123.0 (CH), 123.1

(CH), 124.6 (C_{quat.}), 125.9 (CH), 126.5 (CH), 127.7 (CH), 127.76 (CH), 127.81 (CH), 128.2 (CH), 128.7 (C_{quat.}), 129.5 (CH), 133.3 (C_{quat.}), 133.6 (C_{quat.}), 133.9 (C_{quat.}), 134.3 (C_{quat.}), 134.4 (C_{quat.}), 135.1 (CH), 135.2 (CH), 135.3 (C_{quat.}), 136.0 (CH), 144.3 (C_{quat.}), 145.7 (C_{quat.}), 169.5 (C_{quat.}), 172.2 (C_{quat.}). **MALDI-MS**: $m/z = 821.4$ ($[M]^+$). **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) [nm] = 258 (93000), 324 (12000). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2951 (w), 2926 (w), 2857 (w), 1672 (m), 1636 (m), 1593 (m), 1578 (w), 1558 (w), 1464 (m), 1443 (w), 1398 (w), 1364 (w), 1323 (m), 1290 (s), 1242 (w), 1196 (w), 1163 (w), 1130 (w), 1101 (m), 1072 (m), 1036 (w), 978 (w), 955 (w), 932 (m), 791 (m), 746 (m), 710 (s), 669 (w). **HRMS** (ESI) (C₄₆H₅₅N₃O₇SSi + H⁺) ber.: 822.36027; gef.: 822.35879.

6 Anhang

6.1 Kristallstrukturdaten der Verbindung **9a**

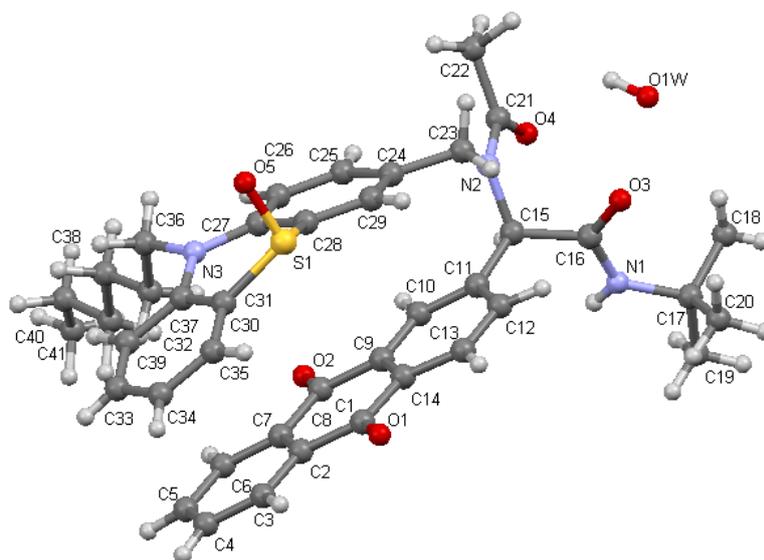
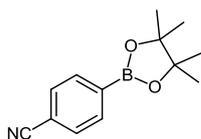
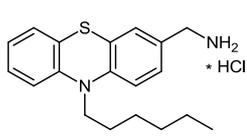
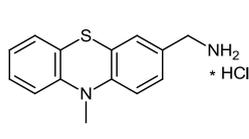
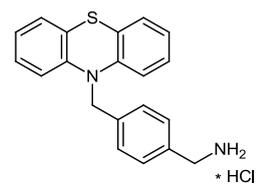
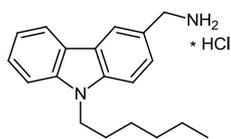
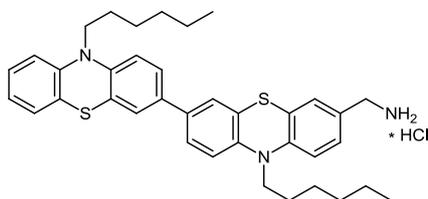
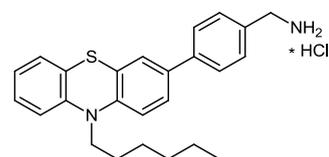
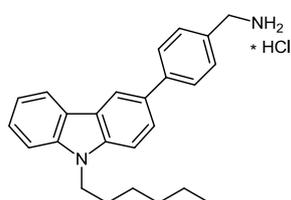
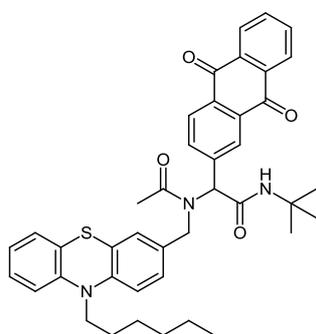
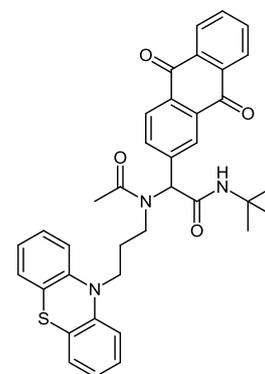
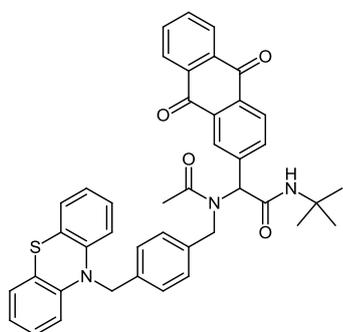
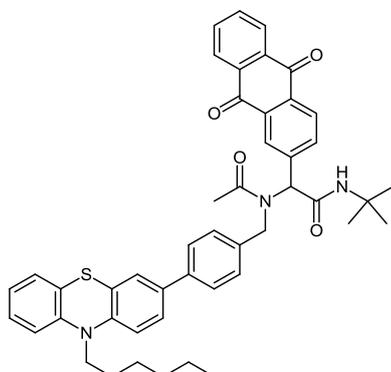
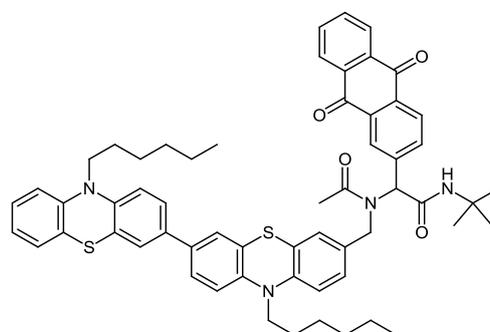
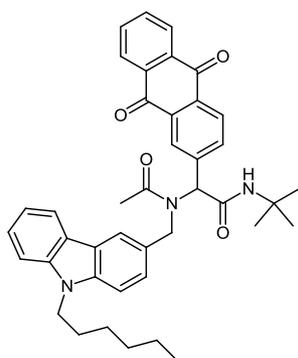
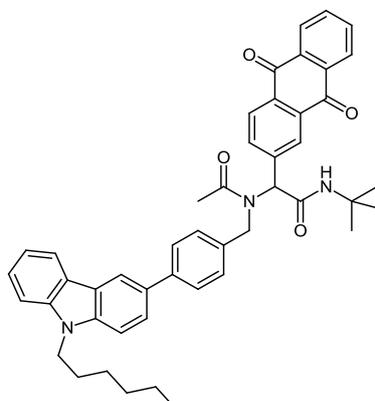
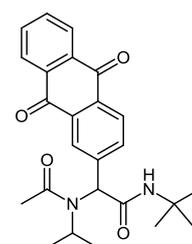
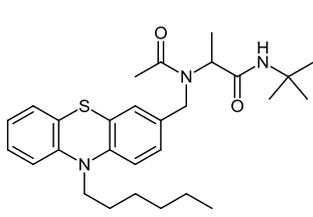


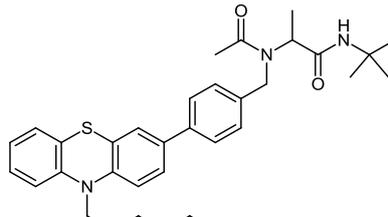
Tabelle 6.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **9a**.

Summenformel	C ₄₁ H ₄₃ N ₃ O ₆ S (entspricht 9a + O + OH)	
Molmasse	705.84	
Temperatur	298(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P 1 21/c 1	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 15.3923(18) Å	α = 90 °
	b = 16.3424(19) Å	β = 105.855(7) °
	c = 15.8269(19) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	3829.8(8) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.224 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.134 mm ⁻¹	
Kristallform	spheric	
Kristallfarbe	braun	
Gemessener Theta-Bereich	1.83 bis 25.17°	
Indexgrenzen	-18 ≤ h ≤ 18, -19 ≤ k ≤ 19, -18 ≤ l ≤ 18	
Gemessene Reflexe	33664	
Unabhängige Reflexe	6815 (R(int) = 0.0325)	
Beobachtete Reflexe	5040 (I > 2σ(I))	
Max/min Transmission	0.905	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	6815 / 0 / 588	
Goodness-of-fit an F ²	1.024	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.0490, wR2 = 0.1337	
Max/min Restelektronendichte	0.282 e ⁻ /Å ³ und -0.387 e ⁻ /Å ³	

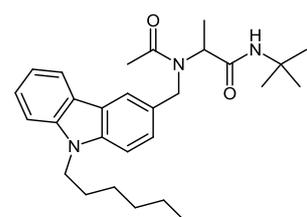
**7b****8a****8b****8c****8d****8e****8f****8g****9a****9b****9c****9d****9e****9f****9g****10a**



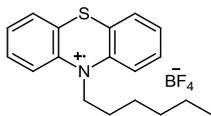
10b



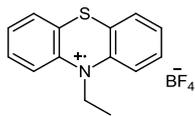
10c



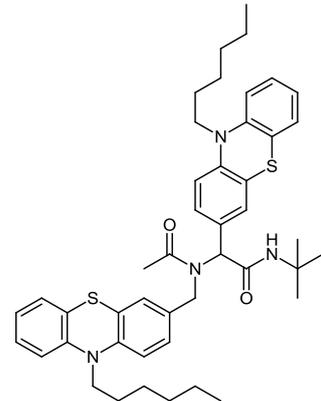
10d



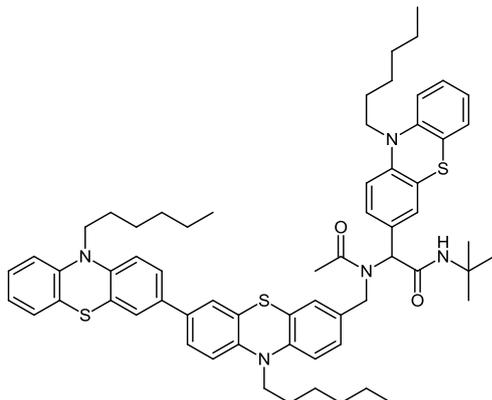
11a



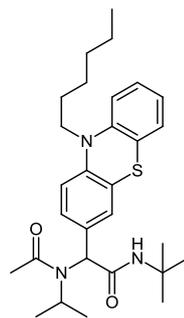
11b



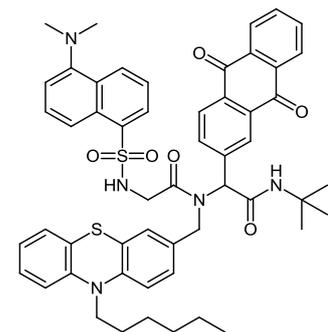
12a



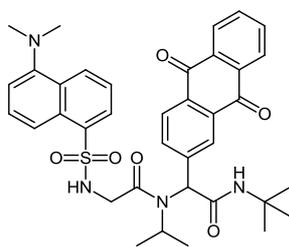
12b



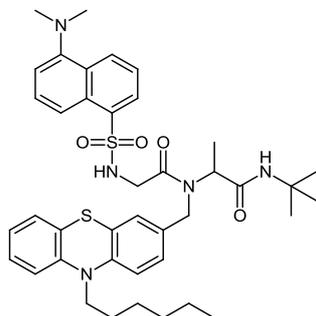
12c



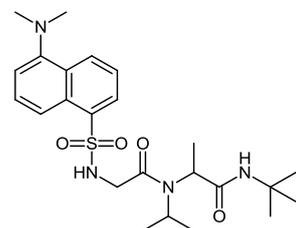
13a



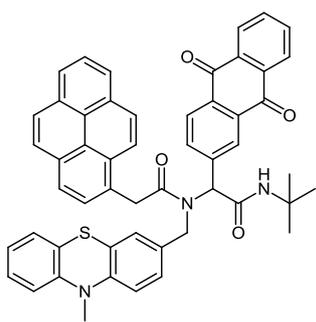
13b



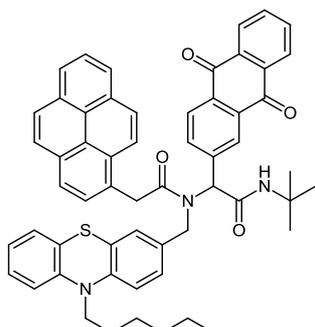
13c



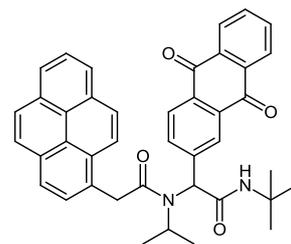
13d



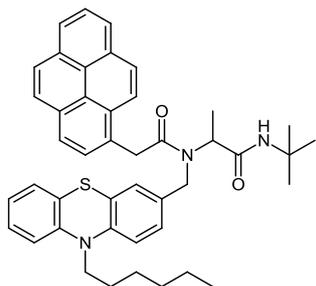
14a



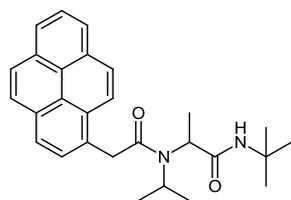
14b



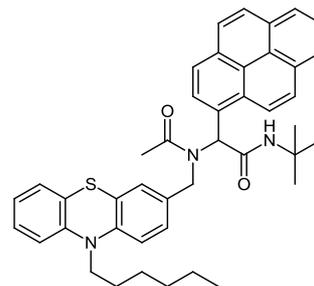
14c



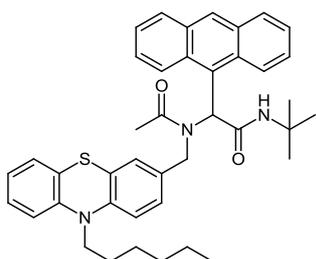
14d



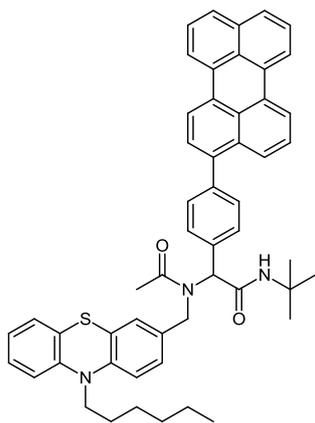
14e



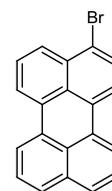
15a



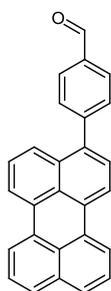
15b



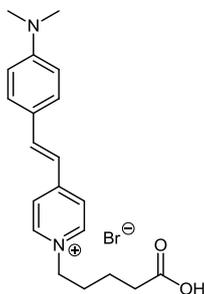
15c



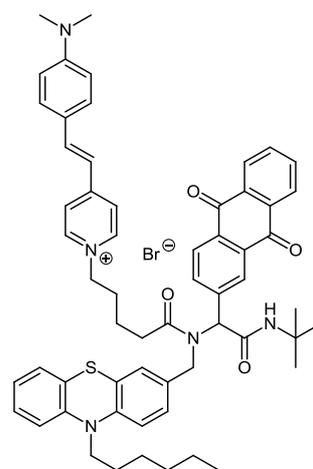
16



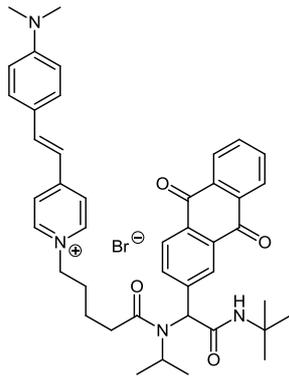
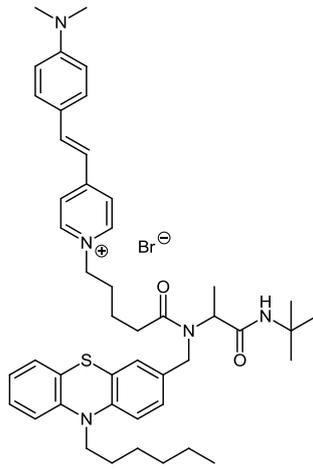
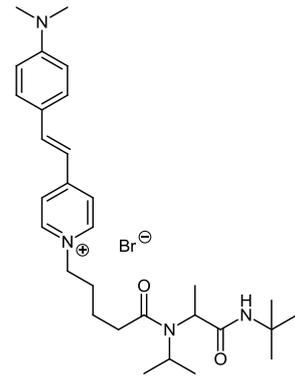
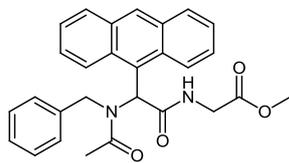
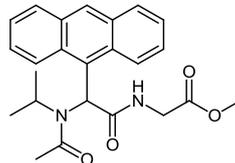
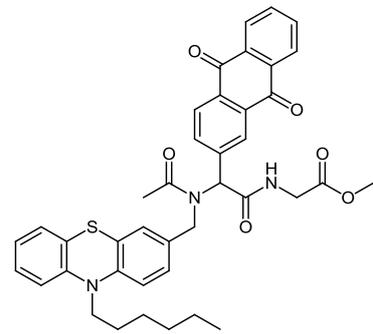
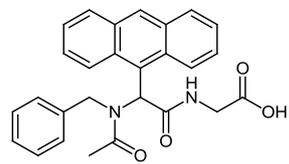
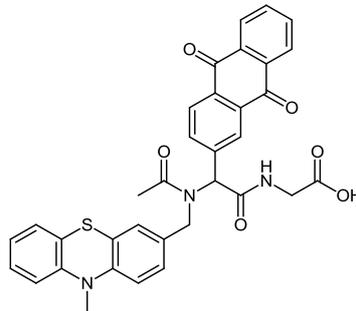
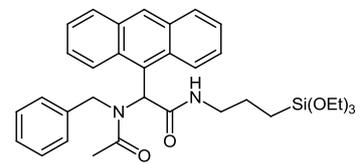
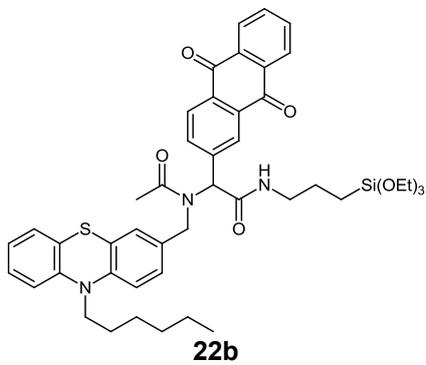
17



18



19a

**19b****19c****19d****20a****20b****20c****21a****21b****22a****22b**

8 Literaturverzeichnis

- ¹ I. McConnell, G. Li, G. W. Brudvig, *Chem. Biol.* **2010**, *17*, 434-447.
- ² K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2010**, *21*, 298-310.
- ³ E. Kohen, R. Santus, J. G. Hirschberg, *Photobiology*, Academic Press, San Diego, **1995**.
- ⁴ J. Barber, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 185-196.
- ⁵ V. Sundström, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *59*, 53-77.
- ⁶ a) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 40-48. b) L. Sun, L. Hammarström, B. Åkermark, S. Styring, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 36-49.
- ⁷ M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435-461.
- ⁸ H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 929-947; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 849-866.
- ⁹ a) J. P. McEvoy, G. W. Brudvig, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4455-4483. b) A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253-278. c) M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori, N. S. Lewis, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6446-6473.
- ¹⁰ G. Ciamician, *Science* **1912**, *36*, 385-394.
- ¹¹ A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37-38.
- ¹² M. Grätzel, *Nature* **2001**, *414*, 338-344.
- ¹³ B. O'Reagan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737-740.
- ¹⁴ B. A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2510-2536; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474-2499.
- ¹⁵ a) G. J. Kavarnos, *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer*, VCH Publishers Inc., **1993**. b) P. Piotrowiak, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 143-150. c) K. G. Thomas, V. Biju, P. V. Kamat, M. V. George, D. M. Guldi, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 1299-1307. d) H. Lemmetyinen, N. V. Tkachenko, A. Efimov, M. Niemi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 397-412. e) A. B. Ricks, K. E. Brown, M. Wenninger, S. D. Karlen, Y. A. Berlin, D. T. Co, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4581-4588.
- ¹⁶ R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4556-4579; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4378-4400.
- ¹⁷ a) I. Forrest, F. Forrest, *Biochim. Biophys. Acta* **1958**, *29*, 441-442. b) Y. Iida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 663-667. c) J.-C. Moutet, G. Reverdy, *Nouv. J. Chim.* **1983**, *7*, 105-113.
- ¹⁸ a) R. C. Wheland, J. L. Gillson, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3916-3925. b) P. Berges, J. Kudnig, G. Klar, E. Sanchez-Martinez, R. Diaz-Calleja, *Synth. Met.* **1992**, *46*, 207-219. c) A. Knorr, J. Daub, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2925-2927; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*,

- 2664-2666. d) H. Spreitzer, J. Daub, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1150-1158. e) H. Spreitzer, M. Scholz, G. Gescheidt, J. Daub, *Liebigs Ann.* **1996**, 2069-2077.
- ¹⁹ a) S. A. Jenekhe, L. Lu, M. M. Alam, *Macromolecules* **2001**, *34*, 7315-7324. b) X. Kong, A. P. Kulkarni, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8992-8999. c) R. Y. Lai, X. Kong, S. A. Jenekhe, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12631-12639.
- ²⁰ 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. c) C. S. Krämer, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8619-8624. d) C. S. Krämer, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3534-3548. e) K. Memminger, *Dissertation* **2007**, Universität Heidelberg.
- ²¹ a) M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2602-2614. b) M. Sailer, F. Rominger, T. J. J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 299-308.
- ²² K. Memminger, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2797-2800.
- ²³ a) M. Hauck, J. Schönhaber, A. J. Zuccherro, K. I. Hardcastle, T. J. J. Müller, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6714-6725. b) A. W. Franz, F. Rominger, T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1795. c) A. W. Franz, L. N. Popa, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 469-475.
- ²⁴ T. J. J. Müller, A. W. Franz, C. S. Barkschat (née Krämer), M. Sailer, K. Meerholz, D. Müller, A. Colsmann, U. Lemmer, *Macromol. Symp.* **2010**, *287*, 1-7.
- ²⁵ M. Sailer, M. Nonnenmacher, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 423-435.
- ²⁶ M. Hauck, M. Stolte, J. Schönhaber, H.-G. Kuball, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9984-9998.
- ²⁷ T. Meyer, D. Ogermann, A. Pankrath, K. Kleinermanns, T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3704-3715.
- ²⁸ a) Z. Zhou, A. W. Franz, M. Hartmann, A. Seifert, T. J. J. Müller, W. R. Thiel, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4986-4992. b) A. W. Franz, Z. Zhou, R. Turdean, A. Wagener, B. Sarkar, M. Hartmann, S. Ernst, W. R. Thiel, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3895-3905.
- ²⁹ a) A. W. Franz, *Dissertation* **2008**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. b) Z. Zhou, A. W. Franz, S. Bay, B. Sarkar, A. Seifert, P. Yang, A. Wagener, S. Ernst, M. Pagels, T. J. J. Müller, W. R. Thiel, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 2001-2015.
- ³⁰ a) N. Bucci, T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8323-8327. b) N. Bucci, T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8329-8332.
- ³¹ M. Hauck, *Dissertation* **2010**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- ³² W.-W. Zhang, W.-L. Mao, Y.-X. Hu, Z.-Q. Tian, Z.-L. Wang, Q.-J. Meng, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 9997-10004.
- ³³ T. J. J. Müller, U. H. F. Bunz (Hrsg.), *Functional Organic Materials - Syntheses, Strategies and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim **2007**.

- ³⁴ J. Zhu, H. Bienaymé, Hrsg., *Multicomponent Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- ³⁵ a) I. Ugi, A. Dömling, W. Hörl, *Endeavour* **1994**, *18*, 115-122. b) R. W. Armstrong, A. P. Combs, P. A. Tempest, S. D. Brown, T. A. Keating, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 123-131. c) H. Bienaymé, C. Hulme, G. Odden, P. Schmitt, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3321-3329. d) I. Ugi, A. Dömling, B. Werner, *J. Heterocycl. Chem.* **2000**, *37*, 647-658.
- ³⁶ a) S. L. Schreiber, *Science* **2000**, *287*, 1964-1969. b) P. Arya, D. T. H. Chou, M. G. Baek, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 351-358; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 339-346. c) M. D. Burke, E. M. Berger, S. L. Schreiber, *Science* **2003**, *302*, 613-618. d) S. L. Schreiber, M. D. Burke, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 48-60; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 46-58.
- ³⁷ a) I. Ugi, R. Meyr, U. Fetzer, C. Steinbrückner, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 386-387. b) A. Dömling, I. Ugi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3300-3344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3168-3210. c) I. Ugi, B. Werner, A. Dömling, *Molecules* **2003**, *8*, 53-66.
- ³⁸ L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115-136.
- ³⁹ A. Dömling, W. Wang, K. Wang, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3083-3135.
- ⁴⁰ A. Strecker, *Ann. Chem. Pharm.* **1854**, *91*, 349-351.
- ⁴¹ A. Hantzsch, *Chem. Ber.* **1881**, *14*, 1637-1638.
- ⁴² a) P. Biginelli, *Chem. Ber.* **1891**, *24*, 1317-1319. b) P. Biginelli, *Chem. Ber.* **1891**, *24*, 2962-2967.
- ⁴³ F. Blicke, *Org. React.* **1942**, *1*, 303-341.
- ⁴⁴ M. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.* **1921**, *51*, 126-129.
- ⁴⁵ I. Ugi, R. Meyr, U. Fetzer, C. Steinbrückner, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 386-388.
- ⁴⁶ A. Dömling, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 17-89.
- ⁴⁷ W. Lieke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1859**, *112*, 316-321.
- ⁴⁸ A. W. Hofmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1870**, *3*, 63.
- ⁴⁹ W. P. Weber, G. W. Gokel, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 1637-1640.
- ⁵⁰ J. U. Nef, *Ann. Chem.* **1892**, *270*, 267-335.
- ⁵¹ a) I. Ugi, R. Meyr, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 702-703. b) I. Ugi, R. Meyr, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 239-248.
- ⁵² a) R. H. Baker, D. Stanonis, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 699-702. b) I. Ugi, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 9-22; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 8-21. c) H. Bock, I. Ugi, *J. Prakt. Chem.* **1997**, *339*, 385-389.
- ⁵³ A. Dömling, I. Ugi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3300-3344.
- ⁵⁴ a) O. Mumm, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 887-893. b) O. Mumm, H. Hesse, H. Volquartz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1915**, *48*, 379-391.
- ⁵⁵ G. Neyer, J. Achatz, B. Danzer, I. Ugi, *Heterocycles* **1990**, *30*, 863-869.
- ⁵⁶ S. Marcaccini, T. Torroba, *Nature Protocols* **2007**, *2*, 632-639.

- ⁵⁷ J. W. McFarland, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2179-2181.
- ⁵⁸ A. M. L. Hoel, J. Nielsen, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3941-3944.
- ⁵⁹ a) I. Ugi, R. Meyr, U. Fetzer, C. Steinbrückner, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 386. b) I. Ugi, C. Steinbrückner, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 267-268.
- ⁶⁰ I. Ugi, F. Bodesheim, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2797-2801.
- ⁶¹ I. Ugi, K. Offermann, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 2276-2281.
- ⁶² I. Ugi, F. K. Rosendahl, F. Bodesheim, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *666*, 54-61.
- ⁶³ a) H. Groß, J. Gloede, I. Keitel, D. Kunath, *J. Prakt. Chem.* **1968**, *37*, 192-199. b) T. A. Keating, R. W. Armstrong, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 867-871.
- ⁶⁴ a) G. Opitz, W. Merz, *Justus Lieb. Ann. Chem.* **1962**, *652*, 163-175. b) N. Kreutzkamp, K. Lämmerhirt, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 394-395; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 372-373. c) D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 878-893; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1974**, *13*, 789-804.
- ⁶⁵ I. Ugi, F. Bodesheim, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *666*, 61-64.
- ⁶⁶ A. Dömling, I. Ugi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3300-3344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3168-3210.
- ⁶⁷ I. Ugi, C. Steinbrückner, DE-B 1, 103, 337, **1959**.
- ⁶⁸ I. Ugi, W. Hörl, C. Hanusch, T. Schmid, E. Herdtweck, *Heterocycles* **1998**, *47*, 985-990.
- ⁶⁹ a) I. Ugi, E. Wischhöfer, *Chem. Ber.* **1961**, *95*, 136-140. b) M. Hatanaka, H. Yamamoto, H. Nitta, T. Ishimaru, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3883-3886. c) K. Kehagia, I. Ugi, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 9523-9530.
- ⁷⁰ T. A. Keating, R. W. Armstrong, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8935-8939.
- ⁷¹ I. Ugi, G. Kaufhold, *Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *709*, 11-28.
- ⁷² D. Marquarding, P. Hoffman, H. Heitzer, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1969-1971.
- ⁷³ H. Kunz, W. Sager, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 557-559.
- ⁷⁴ G. F. Ross, E. Herdtweck, I. Ugi, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 6127-6133.
- ⁷⁵ A. Basso, L. Banfi, R. Riva, G. Guanti, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 575-579.
- ⁷⁶ M. Main, J. S. Snaith, M. M. Meloni, M. Jauregui, D. Sykes, S. Faulkner, A. M. Kenwright, *Chem. Commun.* **2008**, 5212-5214.
- ⁷⁷ S. Brauch, M. Henze, B. Osswald, K. Naumann, L. A. Wessjohann, S. S. van Berkel, B. Westermann, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 958-965.
- ⁷⁸ J. Spitzley, *Dissertation* **2012**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- ⁷⁹ V. Balzani (Hrsg.), *Electron Transfer in Chemistry, Vol. 1*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- ⁸⁰ J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Third Edition, Springer, Baltimore, **2006**.

- ⁸¹ a) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966-978. b) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 679-701. c) R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 891-899. d) R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, *811*, 265-322.
- ⁸² S. F. Nelsen, J. Adamus, J. J. Wolff, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1589-1590.
- ⁸³ P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- ⁸⁴ G. L. Closs, L. T. Calcaterra, N. J. Green, K. W. Penfield, J. R. Miller, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3673-3683.
- ⁸⁵ M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, E. B. Pewitt, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5562-5563.
- ⁸⁶ D. Rehm, A. Weller, *Z. Phys. Chem Neue Folge* **1970**, *69*, 183-200.
- ⁸⁷ a) M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5043-5045. b) J. S. Lindsey, J. K. Delany, D. C. Mauzerall, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3610-3621. c) H. A. Staab, G. Voigt, J. Weiser, M. Futscher, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2303-2310.
- ⁸⁸ G. Bieser, *Zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie an modifizierten photosynthetischen Reaktionszentren und am Enzym DNA-Photolyase*, Herbert Utz Verlag, München, **1996**.
- ⁸⁹ C. Rullière (Hrsg.), *Femtosecond Laser Pulses, Principles and Experiments*, 2. Auflage, Springer Science+Business Media, New York, **2005**.
- ⁹⁰ a) S. Laimgruber, H. Schachenmayr, B. Schmidt, W. Zinth, P. Gilch, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **2006**, *85*, 557-564. b) T. Schmierer, G. Ryseck, T. Villnow, N. Regner, P. Gilch, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, *11*, 1313-1321.
- ⁹¹ R. Berera, R. van Grondelle, J. T. M. Kennis, *Photosynth. Res.* **2009**, *101*, 105-118.
- ⁹² Aufzeichnungen von Dipl.-Chem. T. Villnow.
- ⁹³ a) J. M. Beechem, M. Ameloot, L. Brand, *Anal. Instrum.* **1985**, *14*, 379-402. b) I. H. M. van Stockum, D. S. Larsen, R. van Grondelle, *Biochim. Biophys. Acta* **2004**, *1657*, 82-104.
- ⁹⁴ J. D. Bell, J. F. Blount, O. V. Briscoe, H. C. Freeman, *Chem. Comm.* **1968**, *24*, 1656-1657.
- ⁹⁵ T. Uchida, M. Ito, K. Kozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 577-582.
- ⁹⁶ L. Yang, J.-K. Feng, A.-M. Ren, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5987-5996.
- ⁹⁷ C. Bodea, I. Silberg, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1968**, *9*, 321-460.
- ⁹⁸ G. Karremann, I. Isenberg, A. Szent-Györgyi, *Science*, **1959**, *130*, 1191-1192.
- ⁹⁹ L. E. Lyons, J. C. Mackie, *Nature*, **1963**, *197*, 589-589.
- ¹⁰⁰ G. P. Brown, S. Aftergut, *Nature*, **1962**, *193*, 361-362.
- ¹⁰¹ W. Adam, S. Hückmann, F. Vargas, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6315-6318.
- ¹⁰² Y. Hu, S. Tsukiji, S. Shinkai, S. Oichi, H. Dürr, I. Hamachi, *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 442-443.
- ¹⁰³ J.-P. Billon, *Bull. Soc. Chim. France* **1960**, 1784-1785.
- ¹⁰⁴ G. Cauquis, A. Deronzier, J.-L. Lepage, D. Serve, *Bull. Soc. Chim. France* **1976**, 295-302.
- ¹⁰⁵ H. Mantsch, J. Dehler, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 1373-1378.

- ¹⁰⁶ A. Bernthsen, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1883**, *13*, 2896-2904.
- ¹⁰⁷ S. P. Massie, P. K. Kadab, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 347-348.
- ¹⁰⁸ M. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, *32*, 294-296.
- ¹⁰⁹ I. A. Silberg, G. Cormos, D. C. Oniciu, *Adv. Heterocycl. Chem.* **2006**, *90*, 205-234.
- ¹¹⁰ a) F. Galbraith, S. Smiles, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1234-1238. b) J. F. Bunnett, R. E. Zahlrez, *Chem. Rev.* **1951**, *49*, 273-411. c) B. F. Hrutford, F. Sowinski, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2021-2022.
- ¹¹¹ J. J. Li, *Name Reactions*, 3. Aufl., Springer, Heidelberg, **2006**.
- ¹¹² a) R. R. Gupta, V. Saraswat, A. Gupta, M. Jain, V. Gupta, *J. Heterocycl. Chem.* **1992**, *29*, 1703-1707. b) M. Jain, R. R. Gupta, *Heterocycl. Chem.* **1995**, *1*, 95-100. c) M. Y. Hamadi, R. Gupta, R. R. Gupta, *Heterocycl. Comm.* **1998**, *4*, 277-280. d) T. J. Zimmermann *Dissertation 2002*, LMU München.
- ¹¹³ a) J. I. G. Cadogan, R. K. Mackie, M. J. Todd, *Chem. Comm. (London)* **1966**, *15*, 491a. b) J. I. G. Cadogan, P. K. K. Lim, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 1431-1432.
- ¹¹⁴ 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.
- ¹¹⁵ D. Ma, Q. Geng, H. Zhang, Y. Jiang, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1313-1316; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1291-1294.
- ¹¹⁶ C. Dai, X. Sun, X. Tu, L. Wu, D. Zhan, Q. Zeng, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5367-5369.
- ¹¹⁷ S. P. Massie, *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 797-833.
- ¹¹⁸ a) F. Mietzsch, *Angew. Chem.* **1954**, *66*, 363-371. b) H. Auterhoff, *Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie*, Wiss. Verl.-Ges., Stuttgart, 14. Auflage, **1999**, 303-318. b) H. Lüllmann, K. Mohr, *Pharmakologie und Toxikologie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 14. Auflage, **1999**, 310-316.
- ¹¹⁹ C. Buhrmester, L. Moshurchak, R. L. Wang, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A288-A294.
- ¹²⁰ a) A. P. Kulkarni, P.-T. Wu, T. W. Kwon, S. A. Jenekhe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19584-19594. b) T. W. Kwon, A. P. Kulkarni, S. A. Jenekhe, *Synthetic Met.* **2008**, *158*, 292-298.
- ¹²¹ 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.
- ¹²² N. S. Cho, J.-H. Park, S.-K. Lee, J. Lee, H.-K. Shim, *Macromolecules* **2006**, *39*, 177-183.
- ¹²³ S. E. Jang, J. Y. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* **2011**, *17*, 575-579.
- ¹²⁴ X. Zhang, Z. Chi, J. Zhang, H. Li, B. Xu, X. Li, S. Liu, Y. Zhang, J. Xu, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 7606-7611.

- ¹²⁵ a) E. S. B. Ferreira, A. N. Hulme, H. McNab, A. Quye, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 329-336. b) H. Iwanaga, *Materials* **2009**, 2, 1636-1661.
- ¹²⁶ A. Laurent, *Ann. Chim. Phys.* **1835**, 60, 220-223.
- ¹²⁷ J. Houben, *Das Anthracen und die Anthrachinone*, Georg Thieme Verlag, Leipzig, **1929**.
- ¹²⁸ A. Vogel, *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, 3, 503-511.
- ¹²⁹ D. Pletcher, H. Thompson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, 94, 3445-3450.
- ¹³⁰ M. E. Peover, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4540-4549.
- ¹³¹ A. J. Wain, G. G. Wildgoose, C. G. R. Heald, L. Jiang, T. G. J. Jones, R. G. Compton, *J. Phys Chem. B* **2005**, 109, 3971-3978.
- ¹³² G. A. Gruver, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.* **1972**, 36, 85-99.
- ¹³³ a) R. H. Peters, H. H. Summer, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2101-2110. b) A. Navas Diaz, *J. Photochem. Photobiol. A*, **1990**, 53, 141-167.
- ¹³⁴ C. Liebermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1880**, 13, 913-916.
- ¹³⁵ a) O. Fischer, H. Ziegler, *J. Prakt. Chem.* **1912**, 86, 289-297. b) G. Wiedemann, E. C. Schmidt, *Ann. Physik* **1895**, 292, 201-254.
- ¹³⁶ T. Förster, *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, **1982**.
- ¹³⁷ Z. Song, H. Zhan, Y. Zhou, *Chem. Commun.* **2009**, 448-450.
- ¹³⁸ C. A. Gandolfi, G. Beggiolin, E. Menta, M. Palumbo, C. Sissi, S. Spinelli, F. Johnson, *J. Med. Chem.* **1995**, 38, 526-536.
- ¹³⁹ H. Ihmels, D. Otto, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 258, 161-204.
- ¹⁴⁰ A. E. Murshell, W. H. Kan, V. Thangadurai, T. C. Sutherland, *Phys Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 4626-4634.
- ¹⁴¹ J. F. Lee, S. L. C. Hsu, P. I. Lee, J. Y. Chuang, J. S. Chen, W. Y. Chou, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2012**, 96, 218-225.
- ¹⁴² a) M. C. Petty, M. R. Bryce, D. Bloor (Hrsg.), *Introduction to Molecular Electronics*, Oxford University Press, New York, **1995**. b) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Molecular Devices and Machines - A Journey into the Nano World*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- ¹⁴³ A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 29, 277-283.
- ¹⁴⁴ I. McConnell, G. Li, G. W. Brudvig, *Chem. Biol.* **2010**, 17, 434-447.
- ¹⁴⁵ a) J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *Nature* **1985**, 318, 618-624. b) J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 872-892; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 829-847. c) R. Huber, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 849-871; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 848-869.

- ¹⁴⁶ T. Arlt, S. Schmidt, W. Kaiser, C. Lauterwasser, M. Meyer, H. Scheer, W. Zinth, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 11757-11761.
- ¹⁴⁷ J. H. Alstrum-Acevedo, M. K. Brennaman, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6802-6827.
- ¹⁴⁸ I. Tabushi, N. Koga, M. Yanagita, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 257-260.
- ¹⁴⁹ D. Gust, T. A. Moore, *Science* **1989**, *244*, 35-41.
- ¹⁵⁰ J. van Gersdorff, M. Huber, H. Schubert, D. Niethammer, B. Kirste, M. Plato, K. Mobius, H. Kurreck, R. Eichberger, R. Kietzmann, F. Willig, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 690-692; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 670-672.
- ¹⁵¹ R. A. Cormier, M. R. Posey, W. L. Bell, H. N. Fonda, J. S. Connolly, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 4831-4843.
- ¹⁵² D. G. Johnson, M. P. Niemczyk, D. W. Minsek, G. P. Wiederrecht, W. A. Svec, G. L. Gaines, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5692-5701.
- ¹⁵³ M. R. Wasielewski, G. L. Gaines, G. P. Wiederrecht, W. A. Svec, M. P. Niemczyk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10442-10443.
- ¹⁵⁴ a) T. A. Moore, D. Gust, P. Mathis, J.-C. Mialocq, C. Chachaty, R. V. Bensasson, E. J. Land, D. Doizi, P. A. Liddell, W. R. Lehmann, G. A. Nemeth, A. L. Moore, *Nature* **1984**, *307*, 630-632. b) D. Gust, T. A. Moore, P. A. Liddell, G. A. Nemeth, L. R. Makings, A. L. Moore, D. Barrett, P. J. Pessiki, R. V. Bensasson, M. Rougee, C. Chachaty, F. C. De Schryver, M. Van der Auweraer, A. R. Holzwarth, J. S. Connolly, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 846-856. c) D. Gust, T. A. Moore, *Science* **1989**, *244*, 35-41.
- ¹⁵⁵ a) H. Imahori, Y. Mori, Y. Matano, *J. Photochem. Photobiol. C* **2003**, *4*, 51-83. b) S. Fukuzumi, T. Kojima, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1427-1439. c) D. Wróbel, A. Graja, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2555-2577.
- ¹⁵⁶ V. Balzani, G. Bergamini, F. Marchioni, P. Ceroni, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1254-1266.
- ¹⁵⁷ L. F. Dössel, V. Kamm, I. A. Howard, F. Laquai, W. Pisula, X. Feng, C. Li, M. Takase, T. Kudernac, S. De Feyter, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5876-5886.
- ¹⁵⁸ J. Wan, A. Ferreira, W. Xia, C. H. Chow, K. Takechi, P. V. Kamat, G. Jones II, V. I. Vullev, *J. Photochem. Photobiol. A* **2008**, *197*, 364-374.
- ¹⁵⁹ a) X. Sun, Y. Liu, X. Xu, C. Yang, G. Yu, S. Chen, Z. Zhao, W. Qiu, Y. Li, D. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10786-10792. b) Y. Sasaki, Y. Araki, O. Ito, M. M. Alam, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6*, 560-565. c) C. V. Suneesh, K. R. Gopidas, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 18725-18734. d) T. Miura, R. Carmieli, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 5769-5778. e) Z. Li, Q. Dong, Y. Li, B. Xu, M. Deng, J. Pei, J. Zhang, F. Chen, S. Wen, Y. Gao, W. Tian, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 2159-2168.

- ¹⁶⁰ J. Hankache, O. S. Wenger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 2685-2692.
- ¹⁶¹ J. Hankache, M. Niemi, H. Lemmetyinen, O. S. Wenger, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6333-6344.
- ¹⁶² A. Knorr, J. Daub, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2925-2927; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2664-2666.
- ¹⁶³ H. Spreitzer, M. Scholz, G. Gescheidt, J. Daub, *Liebigs Ann.* **1996**, 2069-2077.
- ¹⁶⁴ a) S. Schneider, J. Kurzawa, A. Stockmann, R. Engl, J. Daub, P. Matousek, M. Towrie, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *348*, 277-284. b) J. Daub, R. Engl, J. Kurzawa, S. E. Miller, S. Schneider, A. Stockmann, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5655-5665. c) N. Acar, J. Kurzawa, N. Fritz, A. Stockmann, C. Roman, S. Schneider, T. Clark, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 9530-9541.
- ¹⁶⁵ J. Shirdel, A. Penzkofer, R. Procházka, Z. Shen, J. Daub, *Chem. Phys.* **2007**, *336*, 1-13.
- ¹⁶⁶ a) Z. Shen, R. Procházka, J. Daub, N. Fritz, N. Acar, S. Schneider, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 3257-3267. b) J. Shirdel, A. Penzkofer, Z. Shen, R. Procházka, J. Daub, *Chem. Phys.* **2007**, *337*, 99-109.
- ¹⁶⁷ C. V. Suneesh, K. R. Gopidas, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 18725-18734.
- ¹⁶⁸ C. V. Suneesh, K. R. Gopidas, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 1606-1614.
- ¹⁶⁹ a) S. L. Mecklenberg, B. M. Peek, B. W. Erickson, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8542-8544. b) S. L. Mecklenberg, B. M. Peek, J. R. Schoonover, D. G. McCafferty, C. G. Wall, B. W. Erickson, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5479-5495. c) D. G. McCafferty, B. M. Bishop, C. G. Wall, S. G. Hughes, S. L. Mecklenberg, T. J. Meyer, B. W. Erickson, *Tetrahedron* **1995**, *4*, 1093-1106.
- ¹⁷⁰ a) D. R. Striplin, S. Y. Reece, D. G. McCafferty, C. G. Wall, D. A. Friesen, B. W. Erickson, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5282-5291. b) C. P. Myers, M. E. Williams, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2416-2428.
- ¹⁷¹ 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) 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. c) 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. d) Z.-S. Wang, C.-H. Huang, Y.-Y. Huang, B.-W. Zhang, P.-H. Xie, Y.-J. Hou, K. Ibrahim, H.-J. Qian, F.-Q. Liu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2002**, *71*, 261-265. e) P. G. Hoertz, R. A. Carlisle, G. J. Meyer, D. Wang, P. Piotrowiak, E. Galoppini, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 325-330. f) A. Kukrek, D. Wang, Y. Hou, R. Zong, R. Thummel, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10131-10137. g) A. Islam, F.

- A. Chowdbury, Y. Chiba, R. Komiya, N. Fuke, N. Ikeda, K. Nozaki, L. Han, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5178-5185.
- ¹⁷² a) 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. b) 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. c) T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12218-12219. 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) M. Velusamy, K. R. Justion Thomas, J. T. Lin, Y.-C. Hsu, K.-C. Ho, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1899-1902. f) 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. 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.
- ¹⁷³ M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *164*, 3-14.
- ¹⁷⁴ Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, L. Han, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, L638-L640.
- ¹⁷⁵ M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **1997**, 1705-1706.
- ¹⁷⁶ a) 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.
- ¹⁷⁷ J.-H. Yum, P. Chen, M. Grätzel, K. M. Nazeeruddin, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 699-707.
- ¹⁷⁸ K. Hara, M. Kurashige, S. Ito, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, *Chem. Commun.* **2003**, 252-253.
- ¹⁷⁹ T. Kitamura, M. Ikeda, K. Shigaki, T. Inoue, N. A. Anderson, X. Ai, T. Lian, S. Yanagida, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1806-18-12.
- ¹⁸⁰ K. Hara, M. Kurashige, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 783-785.
- ¹⁸¹ 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.
- ¹⁸² a) S. Kim, J. K. Lee, S. O. Kang, J. Ko, J. H. Yum, S. Fantacci, F. DeAngelis, D. DiCenso, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16701-16707. b) S. Kim, H. Choi, D. Kim, K. Song, S. O. Kang, J. Ko, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 9206-9212. c) S. Kim, H. Choi, C. Baik, K. Song, S. O. Kang, J. Ko, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 11436-11443. d) 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. e) I. Jung, J. K. Lee, K. H. Song, K. Song, S. O. Kang, J. Ko, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 3652-3658. f) D. Kim, J. K. Lee, S. O. Kang, J. Ko, *Tetrahedron* **2007**, 63, 1913-1922.
- ¹⁸³ H. Qin, S. Wenger, M. Xu, F. Gao, X. Jing, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9202-9203.
- ¹⁸⁴ H. Tian, X. Yang, R. Chen, Y. Pan, L. Li, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Commun.* **2007**, 3741-3743.
- ¹⁸⁵ S. Ito, H. Miura, S. Uchida, M. Takata, K. Sumioka, P. Liska, P. Comte, P. Pechy, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2008**, 5194-5196.
- ¹⁸⁶ a) J.-J. Cid, J.-H. Yum, S.-R. Jang, M. K. Nazeeruddin, E. Martinez-Ferrero, E. Palomares, J. Ko, M. Grätzel, T. Torres, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8510-8514; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8358-8362. b) N. Robertson, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1028-1030; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1012-1014.
- ¹⁸⁷ S. Marcaccini, T. Torroba, *Nature Protocols* **2007**, 2, 632-637.
- ¹⁸⁸ N. Bucci, *Dissertation* **2006**, Universität Heidelberg.
- ¹⁸⁹ N. Martín, I. Pérez, L. Sánchez, C. Seoane, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 5690-5695.
- ¹⁹⁰ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6. Aufl., Thieme, Stuttgart, New York, **2002**.
- ¹⁹¹ a) M. Sundermeier, A. Zapf, M. Beller, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1700-1703; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1661-1664. b) T. Schareina, A. Zapf, M. Beller, *Chem. Comm.* **2004**, 1388-1389.
- ¹⁹² A. W. Franz, L. N. Popa, T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 3300-3303.
- ¹⁹³ M. Tavasli, S. Bettington, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, A. P. Monkman, *Synthesis* **2005**, 1619-1624.
- ¹⁹⁴ R. Grisorio, A. Dell'Aquila, G. Romanazzi, G. P. Suranna, P. Mastrorilli, P. Cosma, D. Acierno, E. Amendola, G. Ciccarella, C. F. Nobile, *Tetrahedron* **2006**, 62, 627-634.
- ¹⁹⁵ Dissertation A. W. Franz, **2010**, Universität Düsseldorf.
- ¹⁹⁶ L. N. Mataranga-Popa, A. W. Franz, S. Bay, T. J. J. Müller, *Lett. Org. Chem.* **2012**, 9, 211-217.
- ¹⁹⁷ A. Ehmann, R. Gompper, H. Hartmann, T. J. J. Müller, K. Polborn, R. Schütz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 581-584.
- ¹⁹⁸ a) S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3683-3697. b) K. Kozawa, T. Hoshizaki, T. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 2039-2044.
- ¹⁹⁹ N. Bucci, T. J. J. Müller, *Tetrahedron Letters* **2006**, 47, 8323-8327.
- ²⁰⁰ M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 2602-2614.
- ²⁰¹ P. Ruostesuo, P. Piriä-Honkanen, *Journal of Solution Chemistry* **1990**, 19, 473-483.

- ²⁰² Gaussian 03, Revision D.01, 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, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- ²⁰³ 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**.
- ²⁰⁴ R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654.
- ²⁰⁵ G. A. Zaleskaya, S. I. Blinov, *Sov. Phys. Dokl.* **1985**, *30*, 297-299.
- ²⁰⁶ A. Lauer, A. L. Dobryakov, S. A. Kovalenko, H. Fidder, K. Heyne, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 8723-8732.
- ²⁰⁷ G. Sarata, Y. Noda, M. Sakai, H. Takahashi, *J. Mol. Struct.* **1997**, *413-414*, 49-59.
- ²⁰⁸ a) R. G. Compton, B. A. Coles, M. B. G. Pilkington, D. J. Bethell, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 663-670.
- ²⁰⁹ a) H. J. van Ramesdonk, B. H. Bakker, M. M. Groeneveld, J. W. Verhoeven, B. D. Allen, J. P. Rostron, A. Harriman, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13145-13150. b) R. Frank, G. Greiner, H. Rau, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3481-3490.
- ²¹⁰ A. Lauer, A. L. Dobryakov, S. A. Kovalenko, H. Fidder, K. Heyne, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 8723-8732.
- ²¹¹ W. G. Herkstroeter, A. A. Lamola, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4537-4540.
- ²¹² Y. Qiao, J. Zhang, W. Xu, D. Zhu, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 3395-3405.
- ²¹³ a) V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 98-103. b) P. Charlesworth, W. Lee, W. S. Jenks, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15152-15155. c) S. Fukuzumi, K. Ohkubo, H. Imahori, D. M. Guldi, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1585-1593. d) Z. Shen, R. Procházka, J. Daub, N. Fritz, N. Acarb, S. Schneider, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 3257-3269.
- ²¹⁴ E. Vauthey, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 2001-2011.

- ²¹⁵ Patent US2011/15440, A1, **2011**.
- ²¹⁶ I. B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, Academic Press, New York, **1971**.
- ²¹⁷ L. Schneider, *Dissertation*, Universität Düsseldorf **2001**.
- ²¹⁸ I. A. Al-Ansari, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, *134*, 593-599.
- ²¹⁹ F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3290-3328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216-3251.
- ²²⁰ R. De Wachter, L. Brans, S. Ballet, I. Van den Eynde, D. Feytens, A. Keresztes, Z. Urbanczyk-Lipkowska, D. Tourwé, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 2266-2278.
- ²²¹ J.-E. Jee, Y. Hitotsuyanagi, K. Takeya, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 4117 - 4125.
- ²²² R. A. Cormier, J. S. Connolly, L. S. Pelter, *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 2155-2164:
- ²²³ a) Q. Xie, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3978-3980. b) L. Echegoyen, L. E. Echegoyen, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 593-601. c) D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 22-36. d) T. M. Figueira-Duarte, A. Gegout, J. F. Nierengarten, *Chem. Commun.* **2007**, 109-119.
- ²²⁴ M. Prato, Q. Li, F. Wudl, V. Lucchini, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3613 - 3615.
- ²²⁵ a) M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9798 - 9799. b) M. Prato, M. Maggini, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 519 - 526.
- ²²⁶ a) M. M. Davis, H. B. Hetzer, *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 451-461. b) M. S. J. Briggs, I. Bruce, J. N. Miller, C. J. Moody, A. C. Simmonds, E. Swann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 1051-1058. c) S. A. Martin-Brown, Y. Fu, G. Saroja, M. M. Collinson, D. A. Higgins, *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 486-494.
- ²²⁷ a) R. Sun, C. Xue, M. Owak, R. M. Peetz, S. Jin, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6696-6699. b) H. J. Kitto, E. Schwartz, M. Nijmeisland, M. Koepf, J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5615-5624. c) X. Yang, X. Xu, H.-F. Ji, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 7196-7202.
- ²²⁸ a) D. Villemin, L. Liao, *Synth. Commun.* **2001**, *31*, 1771-1780. b) S. J. Lord, H. D. Lee, R. Samuel, R. Weber, N. Liu, N. R. Conley, M. A. Thompson, R. J. Twieg, W. E. Moerner, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 14157-14167. c) J. Gao, Y. Cui, J. Yu, W. Lin, Z. Wang, G. Qian, *Dyes Pigments* **2010**, *87*, 204-208.
- ²²⁹ M. Wark, J. Tschirch, O. Bartels, D. Bahnemann, J. Rathouský, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, *84*, 247-253.
- ²³⁰ H. G. O. Becker, R. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, W. D. Habicher, P. Metz, D. Pavel, K. Schwetlick, *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**.

²³¹ P. Zanello in *Ferrocenes* (Hrsg.: A. Togni, T. Hayashi), VHC, Weinheim, **1995**, pp. 317-430.

²³² C. S. Krämer, *Dissertation 2003*, Universität Heidelberg.

²³³ N. Buu-Hoi, N. Hoán, *J. Chem. Soc.* **1951**, *16*, 1834-1836.