



Phenothiazin-Merocyanine für farbstoffsensibilisierte Solarzellen

Diversitätsorientierte Ein-Topf-Synthese
und Optimierung der elektronischen Eigenschaften

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Tim Meyer
aus Geldern

Düsseldorf, September 2014

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: 27.10.2014

Meinen Eltern und
meiner Familie gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2010 bis August 2014 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 Oktober 2011 bis Mai 2014 durch ein Stipendium der Evonik Stiftung gefördert.



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 17.09.2014

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'T. Meyer', is shown above the name in parentheses.

(Tim Meyer)

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Thomas J. J. Müller für die interessante und herausfordernde Aufgabenstellung sowie die ausgezeichnete Betreuung von der ersten Konzeptionierung bis hin zum Abfassen dieser Arbeit.

Meinen Laborkollegen Melanie Denißen und Dr. Jan Nordmann möchte ich für die vielen konstruktiven Gespräche, das hilfreiche Miteinander und die stets freundliche und erheiternde Laboratmosphäre danken. Für die Durchsicht des Manuskripts dieser Arbeit danke ich Lucilla Levi, Dr. Sarah Bay und Dr. Patrick Maroof. Sämtlichen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die fachliche Unterstützung und die unzähligen gemeinschaftlichen Aktivitäten auch außerhalb des Labors.

Dr. Daniel Ogermann der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Karl Kleinermanns möchte ich für die erfolgreiche Zusammenarbeit, der Konstruktion der Solarzelldevices sowie der Weitergabe seines fachlichen Knowhows bedanken. Lucilla Levi gilt mein Dank für die Erstellung der quantenmechanischen Berechnungen und das gemeinschaftliche Studium der praktischen Zellkonstruktion.

Bei meinen Bachelorstudenten Andrea Pankrath und Francesco König, der Spezialisierungspraktikantin Roxanne Tschersich und den Praktikanten Herman Bauer und Max Riedl bedanke ich mich für die gelungene Zusammenarbeit und die präparative Unterstützung im Labor.

Für die Aufnahme der IR-Spektren möchte ich Dagmar Koschel danken. Auch gilt mein Dank den Mitgliedern der Massenspektrometrischen Abteilung Ralf Bürgel und Dr. Peter Tommes. Für die Erstellung der Elementaranalysen danke ich Gaby Zerta. Bei Prof. Janiak bedanke ich mich für die Aufnahme der Kristallstrukturdaten. Ganz besonderer Dank gilt außerdem Maria Breuer für die unermüdliche Aufnahme der NMR-Spektren. Herrn Dr. Bernhard Mayer, Heidi Webers, Dagmar Riedl, Anja Beineke und Erik Schönstein danke ich für das allzeit stimmige „rundherum“, die stetige Versorgung mit Verbrauchsmaterialien und die technische Unterstützung.

Im Besonderen möchte ich mich bei der Evonik-Stiftung bedanken, die meine Promotion in der Zeit von Oktober 2011 bis Mai 2014 gefördert hat. Allen voran gilt mein Dank Susanne Peitzmann, Erika Sticht, Prof. Dr. Wolfgang Leuchtenberger sowie meinem Mentor Dr. Christoph Weckbecker. Durch zahlreiche Vorträge und Exkursionen haben sie mir einen ausgezeichneten Einblick in die chemische Industrie ermöglicht.

Großer Dank gilt zudem meiner Familie und meinen Freunden für die jahrelange Unterstützung in allen Belangen des Lebens. Vielen Dank!

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert und auf wissenschaftlichen Fachtagungen präsentiert:

Publikation in Fachzeitschrift:

„*Phenothiazinyl Rhodanylidene Merocyanines for Dye-Sensitized Solar Cells*“ T. Meyer, D. Ogermann, A. Pankrath, K. Kleinermanns, T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 3704-3715.

Vortrag auf einer Fachtagung:

„*Merocyanine-based Chromophores for DSSCs – Rapid One-pot Synthesis and Electrochemical Properties*“ KOPO 2013: Conjugated oligomers and polymers, 15.09.-18.09.2013, Retzbach-Zellingen.

Posterpräsentation:

„*Donor-substituted (Phenothiazine-)Merocyanines for Dye-sensitized Solar-Cells – Rapid Synthesis and Photophysical Properties*“ 24. Lecture Conference on Photochemistry, 29.09.-01.10.2014, Köln.

Inhaltsverzeichnis

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	5
1. ZUSAMMENFASSUNG.....	7
1.1 Abstract.....	11
2. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG.....	15
2.1 Aufgabenstellung.....	26
3. ALLGEMEINER TEIL.....	29
3.1 Kenntnisstand und Literaturübersicht.....	29
3.1.1 Phenothiazin	29
3.1.1.1 Struktur und elektronische Eigenschaften.....	29
3.1.1.2 Ursprung und Synthese des Phenothiazins	31
3.1.1.3 Anwendungen der Phenothiazine	33
3.1.1.3.1 Farbstoffe	33
3.1.1.3.2 Pharmakologie.....	33
3.1.1.3.3 Molekulare Elektronik	35
3.1.2 Solarzellen.....	37
3.1.2.2 Konventionelle Solarzellen	41
3.1.2.2.1 Aufbau und Funktionsweise	41
3.1.2.3 Plastiksolarzelle	43
3.1.2.3.1 Aufbau	43
3.1.2.3.2 Funktionsweise	44
3.1.2.3.3 Organische photoaktive Materialien	47
3.1.2.3.4 Ausblick.....	52
3.1.2.4 Farbstoffsensibilisierte Solarzellen	53
3.1.2.4.1 Aufbau	53
3.1.2.4.2 Funktionsweise	54
3.1.2.4.3 Alternative Redoxsysteme und Lochtransportmaterialien	58
3.1.2.4.4 Chromophore	59
3.1.2.4.5 Ausblick.....	72
3.1.3 Synthesestrategien	74
3.1.3.1 Diversitätsorientierte Synthese ³³	74
3.1.3.2 Multikomponentenreaktionen	75
3.1.3.3 Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungen.....	77
3.1.3.3.1 Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion.....	77
3.1.3.4 Knoevenagel-Kondensation	79

3.2 Methoden und experimentelle Ausstattung	81
3.2.1 UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie	81
3.2.1.1 Absorptionsspektroskopie in Transmission	81
3.2.1.2 Absorptionsspektroskopie in Reflexion	83
3.2.1.2 Fluoreszenzspektroskopie.....	83
3.2.2 Grundlagen der Cyclovoltammetrie	84
3.2.3 Weiterführende Interpretationen der photophysikalischen Eigenschaften	89
3.2.4 Farbstoffsensibilisierte Solarzellen	91
3.2.4.1 Standardisierte Solarzellenpräparation	92
3.2.4.2 Wellenlängenabhängige Photon-zu-Elektron Umwandlungseffizienz	95
3.2.4.3 Füllfaktor und Gesamteffizienz	95
3.3 Ergebnisse und Diskussion.....	97
3.3.1 Löslichkeitsproblematik und Machbarkeitsstudie der DSSCs	97
3.3.1.1 „Schwalbenschwanz“ zur Steigerung der Löslichkeit.....	98
3.3.1.1.1 Strukturaufklärung.....	100
3.3.1.2 Darstellung Schwalbenschwanz-substituierter Phenothiazin-Rhodanine	102
3.3.1.2.1 Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften.....	104
3.3.2 Stufenweise Darstellung Donor-substituierter Phenothiazin-Merocyanine.....	106
3.3.2.1 Darstellung 7-Donor-substituierter Phenothiazin-3-carbaldehyde 7a-e	106
3.3.2.1.1 Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften.....	109
3.3.2.2 Darstellung Donor-substituierter Phenothiazin-Rhodaninessigsäure-Merocyanine	111
3.3.2.2.1 Strukturaufklärung.....	113
3.3.2.2.2 Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften.....	116
3.3.3 Kupplungs-Kondensations-Sequenz (<i>Coupling-Condensation Sequence</i> CoConS)	132
3.3.3.1 Darstellung bifunktionaler Synthesebausteine 5a-d	134
3.3.3.2 Darstellung elektronenreicher Organylboronsäureester 18	136
3.3.3.3 Auswahl CH-acider Akzeptorbausteine 19	143
3.3.3.3.1 Darstellung Akzeptor-substituierter Phenothiazine mittels <i>Knoevenagel</i>-Kondensation	145
3.3.3.3.2 Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften	157
3.3.3.4 Optimierungsstudien zur Kupplungs-Kondensations-Sequenz	165
3.3.3.5 Darstellung funktionaler Chromophore mittels CoCon-Sequenz	170
3.3.3.6 Derivatisierung Carbonsäure-haltiger Chromophore	184
3.3.3.7 Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften	190
3.4 Ausblick.....	205
 4. EXPERIMENTELLER TEIL	 209
4.1 Angaben zu allgemeinen Versuchsbedingungen und Analytik.....	209
4.1.1 Gewerblich erworbene Vorstufen/Feinchemikalien	211
4.2 Synthetische Arbeiten	212
4.2.1 Darstellung literaturbekannter Vorstufen	212
4.2.2 Darstellung der Synthesevorstufen bifunktionalen Grundkörper.....	213
4.2.3 Darstellung bifunktionaler Grundkörper	221
4.2.4 Darstellung 7-Donor-/akzeptorsubstituierter Phenothiazin-3-carbaldehyde.....	225
4.2.4.1 Generelle Methode der wässrigen Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion (GM1) zur Darstellung 7-Donor-substituierter Phenothiazin-3-carbaldehyde	226
4.2.4.1 Generelle Methode der Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplungsreaktion (GM2) zur Darstellung 7-donorsubstituierter Phenothiazin-3-carbaldehyde.....	229

4.2.5 Synthese borylierter Donorfragmente.....	234
4.2.5.1 Generelle Methode der Suzuki-Kreuzkupplung zum Aufbau der Donorfragmente (GM3)	239
4.2.5.2 Generelle Methode der Borylierung der Donorkomponenten (GM4)	242
4.2.6 Generelle und optimierte Methode der Suzuki-Kupplung zur Darstellung Donor-substituierter Grundkörper-Carbaldehyde (GM5)	254
4.2.7 Darstellung der Merocyanin-Chromophore	260
4.2.7.1 Generelle Methode zur Synthese der Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore des Typs Sub-VI-Akz mittels Knoevenagel-Kondensation (GM6)	260
4.2.7.2 Generelle Methode zur Synthese von Chromophoren des Typs Sub-GK-Akz mit Hilfe der Kupplungs-Kondensations-Sequenz (GM7)	283
4.2.7.3 Generelle Methode der Veresterung Carbonsäure-funktionalisierter Chromophorsysteme (GM8)	378
 5. MOLEKÜLVERZEICHNIS	 393
5.1 Systematische Namenscodierung der synthetisierten Chromophore.....	398
 6. LITERATURVERZEICHNIS.....	 409

Abkürzungsverzeichnis

a.u.	<i>Arbitrary units</i> ; Ohne Einheit
Ac	Acetat
Akz	Akzeptor; <i>hier</i> : elektronenziehendes Fragment der CoConS-Produkte
Alk	Alkylrest
AM	<i>Air Mass</i> ; Luftmasse
Äq.	Äquivalent(e)
ATP	Adenosintriphosphat
BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan; <i>auch</i> 9-BBN
Bdg.	Bedingungen
BHJ	<i>Bulk-Heterojunction</i> ; <i>hier</i> : Konstruktionstyp einer Plastiksolarzelle
bpy	Bipyridin, <i>hier</i> : Bipyridin-Ligand eines Komplexes
Bu	<i>n</i> -Butylrest
^t Bu	<i>tert</i> -Butylrest
BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
C _{14,10}	Schematische Abkürzung des Schwalbenschwanz-Substituenten: -CH ₂ CH(C ₁₀ H ₂₁)C ₁₂ H ₂₅
CB	<i>Conducting band</i> ; Leitungsband
CDCA	Chenodeoxycholsäure
CoConS	<i>Coupling-condensation sequence</i> ; Kupplungs-Kondensations-Sequenz
CV	Cyclovoltammetrie
D-A	Donor-Akzeptor-System
dba	Dibenzylidenaceton
DC	Dünnschicht-Chromatographie
DCM	Standart-Fluoreszenzfarbstoff: 4-Dicyanomethylen-2-methyl-6-[<i>p</i> -(dimethylamino)styryl]-4 <i>H</i> -pyran
DEPT	<i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i> ; ¹³ C-NMR-Experiment mit Polarisationstransfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
Do	Donor; <i>hier</i> : elektronendonierendes Molekülfragment der CoConS-Produkte
DOS	Diversitätsorientierte Synthese
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
DSSC	<i>Dye sensitized solar cell</i> ; Farbstoffsensibilisierte Solarzelle
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethylrest
ET	Elektronentransfer
Fc	Ferrocen
FF	Füllfaktor
FTO	<i>Fluorine doped tin oxide</i> ; Fluor-dotiertes Zinnoxid
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
GK	Grundkörper; <i>hier</i> : Basismolekülfragment der CoConS-Produkte
Hex	Hexylrest
HJ	<i>Heterojunction</i> ; <i>hier</i> : Konstruktionstyp einer Plastiksolarzelle
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i> ; NMR-Experiment mit Weitbereichskorrelation
HOMO	<i>Highest occupied molecule orbital</i> ; Höchstenergetisch besetztes Molekülorbital
HTM	<i>Hole transporting material</i> ; lochleitendes Material

IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> ; Weltklimarat
IPCE	<i>Incident Photon-to-Current Efficiency</i> ; Wellenlängenabhängige Photon zu Elektron Umwandlungseffizienz
<i>i</i> Pr	<i>Iso</i> -Propylrest
ITO	<i>Indium tin oxide</i> ; Indiumzinnoxid
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> ; Internationale Union für reine und angewandte Chemie
Kat., kat	Katalysator, katalytisch
LDA	Lithiumdiisopropylamid
Lsm	Lösungsmittel
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecule orbital</i> ; Niedrigstenergetisches unbesetztes Molekülorbital
MALDI	<i>Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization</i> ; Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation
MCR	<i>Multi-component reaction</i> ; Multikomponentenreaktion
MDMO-PPV	Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenvinyl]
Me	Methylrest
MLCT	<i>Metall-Ligand-Charge-Transfer</i> ; Metall zu Ligand-Ladungstransfer
MPP	<i>Maximal Power Point</i> ; Punkt maximaler Leistung
MW	Mikrowellenbestrahlung
N3	<i>cis</i> -Bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)
N/A	<i>Not Available</i> ; nicht verfügbar
NADPH	Nicotinamidadenindinukleotidphosphat
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NHE	<i>Normal hydrogen electrode</i> ; Normalwasserstoffelektrode
NIR	Nahinfrarot
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	<i>Nuclear magnetic resonance</i> ; Kernspinresonanz
NOESY	<i>Nuclear overhauser enhancement and exchange spectroscopy</i> ; NMR-Experiment zur räumlichen Strukturaufklärung
OFET	Organischer Feldeffekttransistor
OHJ	<i>Ordered-Heterojunction</i> ; hier: Konstruktionstyp einer Plastiksolarzelle
OLED	<i>Organic light emitting diode</i> ; Organische Leuchtdiode
OPV	Organische Photovoltaik
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PC ₆₁ BM	Phenyl-C ₆₁ -butylsäuremethylester
PCE	<i>Photo-Conversion-Efficiency</i> ; Photoumwandlungseffizienz oder auch Gesamteffizienz
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)/Polystyrolsulfonat
PET	<i>Photon-induced-electron-transfer</i> , auch <i>PIET</i> ; Photon induzierter Elektronentransfer
PHJ	<i>Planar-Heterojunction</i> , hier: Konstruktionstyp einer Plastiksolarzelle
PT	10 <i>H</i> -Phenothiazin
PV	Photovoltaik
R	Variabler Molekülrest
RFID	<i>Radio-frequency identification</i> ; Identifizierung mit Hilfe elektromagnetischer Wellen
RK	Rekombination
RT	Raumtemperatur
Sub	Substituent; hier: der variable Rest CoConS-Produkte
T3P	Propylphosphonsäureanhydrid
TBA	Tetrabutylammonium
TBP	4- <i>tert</i> -Butylpyridin
TFA	Trifluoressigsäure
TFT	<i>Thin-Film-Transistor</i> ; Dünnschichttransistor
THF	Tetrahydrofuran
Tol	Tolyl-Rest
TOS	Targetorientierte Synthese
UV	Ultraviolettes Licht (190 - 380 nm)
Vis	Visuelles Licht, sichtbares Licht (380 - 800 nm)

1. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung und Etablierung einer effizienten Synthese von funktionalen, redoxaktiven Chromophorsystemen, vorzugsweise auf Basis Donor-substituierter Phenothiazin-Merocyanine. Mit Hilfe des systematischen Studiums der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen konnte die elektronische Charakteristik der Verbindungen hinsichtlich ihrer Anwendung als Sensibilisatoren Titandioxid-basierter Solardevices optimiert werden, die schlussendlich 93 % der Performance klassischer Grätzel-Zellen auf Basis von Ruthenium-Polypyridyl-Komplexen lieferten.

Den Ausgangspunkt der synthetischen Arbeiten bildeten die im Arbeitskreis entwickelten Phenothiazin-Rhodanin-Merocyanine von *Hauck*,¹ die sich durch eine gute Lichtabsorption und einstellbare Oxidationspotentiale auszeichnen. Der ersten Machbarkeitsstudie zur prinzipiellen Nutzung der Chromophore in farbstoffsensibilisierten Solarzellen stand ihre schlechte Löslichkeit in nahezu allen üblichen organischen Lösungsmitteln gegenüber, die die strukturelle und elektronische Analyse sowie die Präparation von Solarzellen erschwerte oder nahezu unmöglich machte. Ein verändertes Substitutionsmuster durch Einführung einer langkettigen und zudem verzweigten Alkylkette in Form des 24-gliedrigen „Schwalbenschwanzes“ schuf Abhilfe und implizierte den Derivaten eine gute Handhabbarkeit, die gar positiven Einfluss auf die Aufarbeitungsmethodik der Reaktionsansätze zeigte (vgl. Abbildung 1-1). Entsprechend funktionalisierte Phenothiazin-Analoga fanden Einzug in farbstoffsensibilisierte Solarzellarchitekturen, lieferten mit 0.4 - 0.7 % jedoch geringe Gesamteffizienzen.

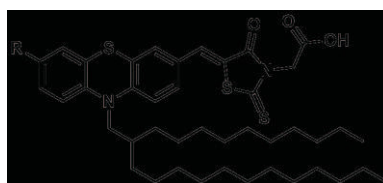
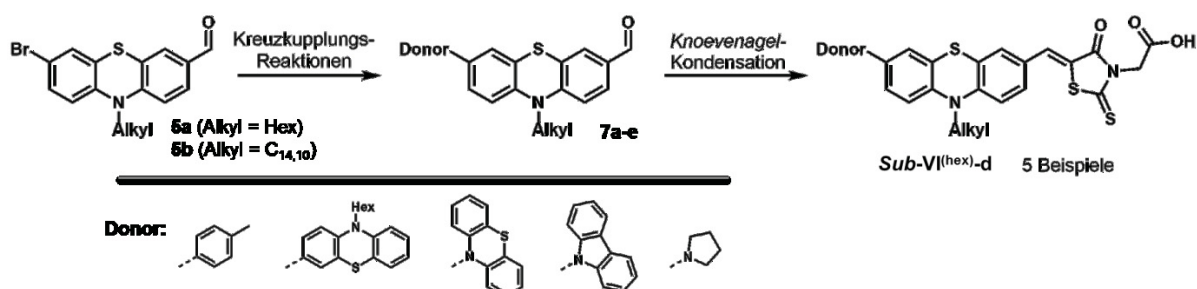


Abbildung 1-1: Alkyl-modifiziertes Phenothiazin-Rhodanin-Merocyanin (R = -H: **H-VI-d**, R = -Br: **Br-VI-d**, R = -CN: **CN-VI-d**).

Die zunächst Akzeptor-/Akzeptor-substituierten Phenothiazin-Chromophore wiesen dabei auf einen Zusammenhang zwischen der maximal erreichbaren Effizienz und dem Elektronenreichtum der Verbindungen hin, so dass in einer ersten Optimierungsstudie eine Reihe elektronenschiebender Donorfragmente das Substitutionsmuster der Merocyanine bereicherte. Unterschiedliche Übergangs-

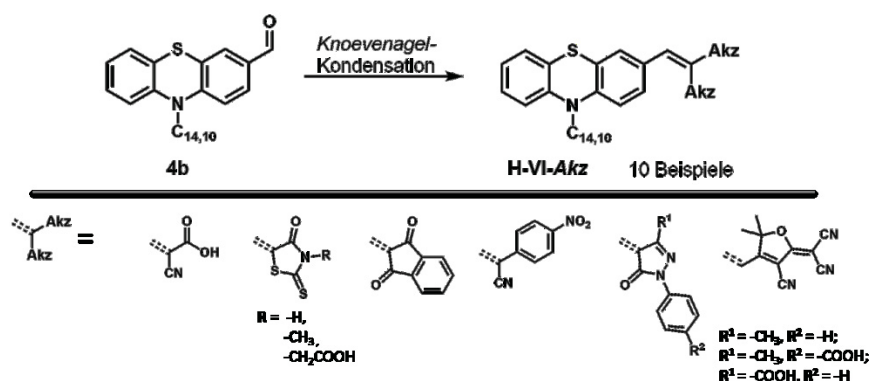
metall-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen ermöglichten die Einführung dieser Fragmente, wobei sich die *Suzuki*-Kupplung als die effizienteste Methode zur Vereinigung der elektronenreichen Substrate erwies (siehe Schema 1-1).



Schema 1-1: Zweistufige Synthesesequenz zur Darstellung Donor-substituierter Phenothiazin-Rhodanin-Merocyanine des Typs **Sub-VI^(hex)-d**; ausgehend von den orthogonal bifunktionalen 7-Brom-phenothiazin-3-carbaldehyden **4b** und **5b** über verschiedene Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungs-Reaktionen und der anschließender *Knoevenagel*-Kondensation. **Unten:** Realisierte Chromophorstrukturen **2-; 14-; 17-; 18-; 19-VI^(hex)-d** (v.l.n.r.).

Der Donor-Substitution war ein großer Einfluss auf die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften der Chromophore nachzuweisen, dessen Grund in einer Destabilisierung des HOMO-Niveaus und einer damit einhergehenden energetischen Erniedrigung des Grenzoritalabstandes zu finden war. Entsprechend sensibilisierte Solarzellen profitierten von dieser Strategie und wiesen Effizienzen von bis zu 1.9 % für das Diphenothiazin-Merocyanin **14-VI^{hex}-d** auf, was einer Vervierfachung der Ausgangsleistung entsprach. Sterisch anspruchsvolle Substituenten zeigten jedoch aufgrund einer Verdrillung der verbundenen π -Systeme keinen derartigen Effekt und wiesen lediglich die Summe der Eigenschaften ihrer Fragmente auf.

Ebenso wurde der Einfluss der elektronischen Natur des Akzeptormotivs auf die Eigenschaften der Chromophore einer genaueren Betrachtung unterzogen. Durch Variation der CH-aciden Akzeptorkomponente wurde dazu mit Hilfe der *Knoevenagel*-Kondensation eine Reihe unterschiedlich substituierter Phenothiazin-Merocyanine synthetisiert und studiert (siehe Schema 1-2).

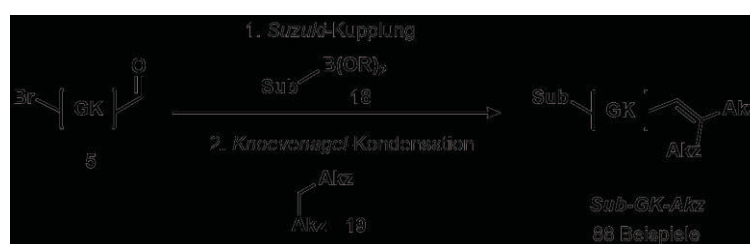


Schema 1-2: *Knoevenagel*-Kondensation zur Darstellung der Phenothiazin-Merocyanine des Typs **H-VI-Akz** unter Variation der CH-aciden Akzeptorkomponente. **Unten:** Realisierte Chromophorstrukturen **H-VI-a, -b, -c, -d, -e, -f, -g, -h, -i, -k** (v.l.n.r.).

Während sich die elektrochemischen Eigenschaften der Verbindungen unbeeindruckt von der Akzeptor-Substitution zeigten, konnte eine starke Abhängigkeit ihrer photophysikalischen

Charakteristik nachgewiesen werden, was eine besondere Beeinflussung des LUMO-Energieniveaus bewies. Dabei konnte mit der Stärke des elektronendefizitären Charakters eine Stabilisierung des Orbitalniveaus beobachtet werden.

Die weitere Optimierung des Chromophordesigns konzentrierte sich auf die Kombination der beschriebenen Effekte. Ein konträres Substitutionsmuster, bestehend aus einem stark elektronenschiebenden Donor- und einem stark elektronenziehenden Akzeptormotiv, sollte in der Lage sein die Grenzorbitale des entsprechenden Chromophors gleichsam zu beeinflussen und damit niederenergetische elektronische Anregungsenergien ermöglichen. Um eine zügige Entwicklung der neuartigen Strukturen zu gewährleisten, sollte die klassische Darstellung einem einfacheren und effizienteren Zugang weichen, welcher in Form der Kupplungs-Kondensations-Sequenz (*Coupling-Condensation-Sequence*, CoConS) eindrucksvoll realisiert werden konnte. Die zweistufige Synthesesequenz aus einer *Suzuki*-Kreuzkupplung und anschließender *Knoevenagel*-Kondensation im Ein-Topf-Verfahren ersetzte dabei die zuvor aufwendige Syntheseprozedur der schrittweisen Darstellung und implementierte zudem eine beachtliche Diversität der Produkte (siehe Schema 1-3).



Schema 1-3: Kupplungs-Kondensations-Sequenz zur Darstellung von *Push-Pull*-Chromophoren des Typs **Sub-GK-Akz** (Substituent-Grundkörper-Akzeptor) hoher Diversität.

Die Kupplungs-Kondensations-Sequenz ermöglichte in einer Art Baukastenprinzip die bedingungslose Variation und Kombination ihrer Substrate in Form der bifunktionalen Grundkörper **5**, der Organylboronsäuren/-säureester **18** und der CH-aciden Akzeptorverbindungen **19** und genügte damit den Ansprüchen einer diversitätsorientierten Synthese. Nach aufwendiger Darstellung vielfältiger Edukte zum Aufbau umfangreicher Substanzklassen konnten 88 Beispiele *Push-Pull*-substituierter Chromophore des Typs **Sub-GK-Akz** mit Hilfe der neuen Ein-Topf-Methodik synthetisiert und im Anschluss vollständig charakterisiert werden.

Fernab der klassischen Phenothiazin-Rhodanin-Merocyanine konnte mit Hilfe des modularen Aufbaus der Kupplungs-Kondensations-Sequenz eine Vielzahl neuartiger, divergenter Strukturdesigns realisiert werden. Abbildung 1-2 zeigt eine Auswahl der synthetisierten Chromophorstrukturen. Neben der Darstellung der Phenyl-, Thiophen- und Carbazol-basierten Analoga der PT-Rhodanine war ebenso die Einführung alternativer Donor- und Akzeptormotive möglich. Phenothiazinylboronsäureester erlaubten zudem den Aufbau ausgedehnter konjugierter Merocyaninstrukturen durch den Einschub

von Phenyl- und Thiophenspacern innerhalb des vorliegenden *Push-Pull*-Systems (vgl. Abbildung 1-2, **16-III-a**). Die entsprechenden Chromophore zeichnen sich durch eine bathochrom verschobene Absorptionscharakteristik und niedrige Oxidationspotentiale aus.

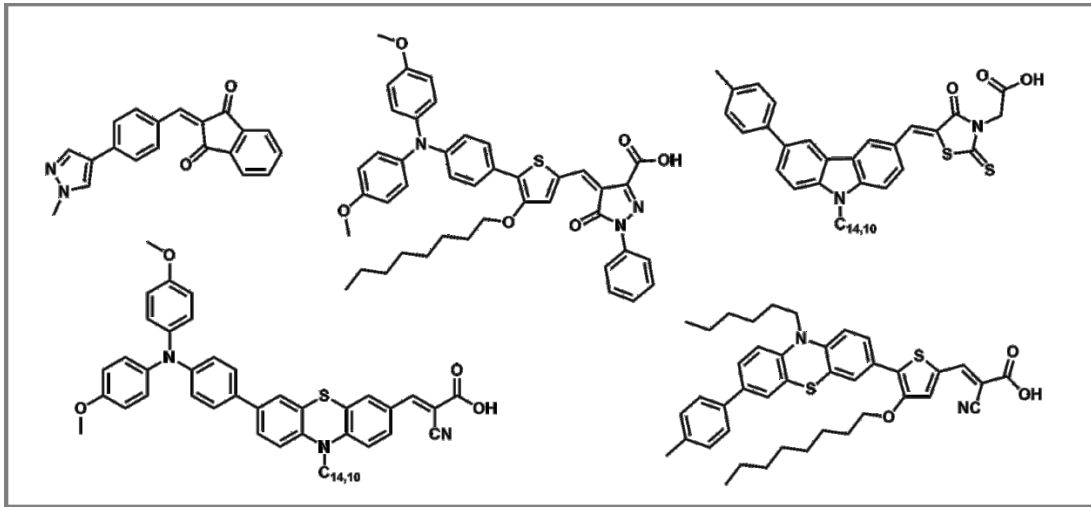


Abbildung 1-2: Funktionale *Push-Pull*-Chromophore des Typs **Sub-VI-Akz** der CoConS: **11-I-e** (o.l.), **13-III-i** (o.m.), **2-IV-d** (o.r.), **13-VI-a** (u.l.), **16-III-a** (u.r.).

Die NMR-spektroskopische Analyse der Carbonsäure-haltigen Verbindungen erwies sich als äußerst problematisch, was mit Hilfe von Absorptions- und Fluoreszenzexperimenten mit der Ausbildung von dimeren oder oligomeren Strukturen erklärt werden konnte. Durch die Zugabe von Säuren oder Basen wurde dennoch eine Möglichkeit der Spektrenaufnahme gefunden, die meist einem Strukturbeweis genügte. Anderenfalls konnte eine strukturelle Interpretation nach Veresterung der Chromophore erfolgen.

18 designoptimierte *Push-Pull*-Chromophore fanden zudem Verwendung in entsprechenden Solarzellarchitekturen und wurden hinsichtlich ihrer Eignung zur Photostromerzeugung untersucht. Mit einer Effizienz von 3.9 % konnte der Phenothiazin-basierte Farbstoff **13-VI-a** die beste Leistung erzielen und lieferte eindrucksvoll 93 % der Effizienz klassischer Ruthenium-basierter Solarzellen (siehe Abbildung 1-2). Während sich eine Kombination aus dem elektronenreichen Methoxy-substituierten Triphenylamin als Donor und der Cyanessigsäure als elektronendefizitäres Akzeptor-Fragment als bestes Substitutionsmuster der Phenothiazin-Merocyanine herausstellte, zeigten die Spacer-erweiterten Derivate entgegen ihrer verbesserten elektronischen Eigenschaften eine geminderte Performance ihrer entsprechenden Solarzellen

1.1 Abstract

The present work deals with the development and establishment of an efficient synthesis of functional, redox-active chromophores preferably based on donor-substituted phenothiazine merocyanines. With the help of systematic studies of their structure-property relationships, the electronic characteristics of these compounds could be optimized with regard to their application as sensitizers of titanium dioxide-based solar devices, and provided finally 93 % of the performance of classical Grätzel cells based on ruthenium polypyridyl complexes.

The synthetic work is based on the phenothiazine-rhodanine merocyanines developed in the working-group by Hauck,¹ which are characterized by good light absorption and adjustable oxidation potentials. However, preliminary studies on utilizing the chromophores in dye-sensitized solar cells failed, due to their poor solubility in almost all common organic solvents, which complicated the structural and electronic analysis as well as the preparation of solar cells. Introduction of a long and also branched alkyl chain in form of the 24 unit “swallowtail” solved this problem and additionally resulted in positive effects for the work up procedure of the reaction mixture (see Figure 1.1-1). Appropriately functionalized phenothiazine analogues were applied in self-constructed dye-sensitized solar cells delivering low efficiencies of only 0.4 – 0.7 %.

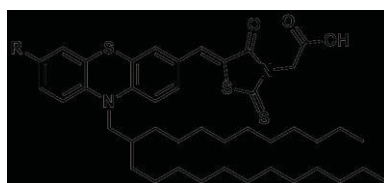
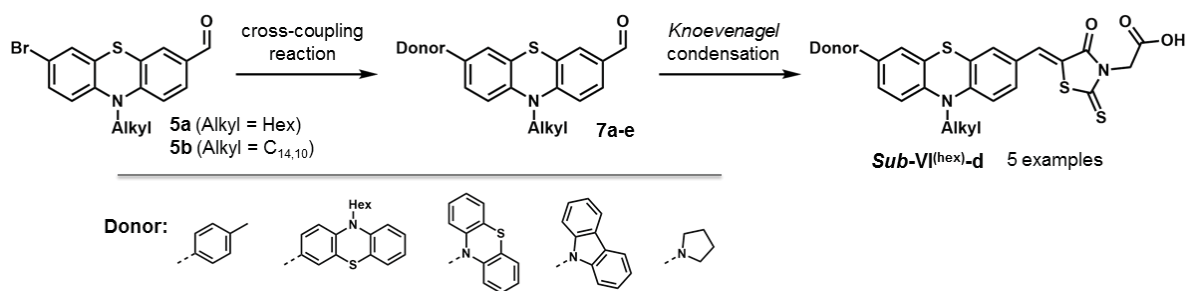


Figure 1.1-1: Alkyl modified phenothiazine rhodanine merocyanine (R = -H: **H-VI-d**, R = Br: **Br-VI-d**, R = -CN: **CN-VI-d**).

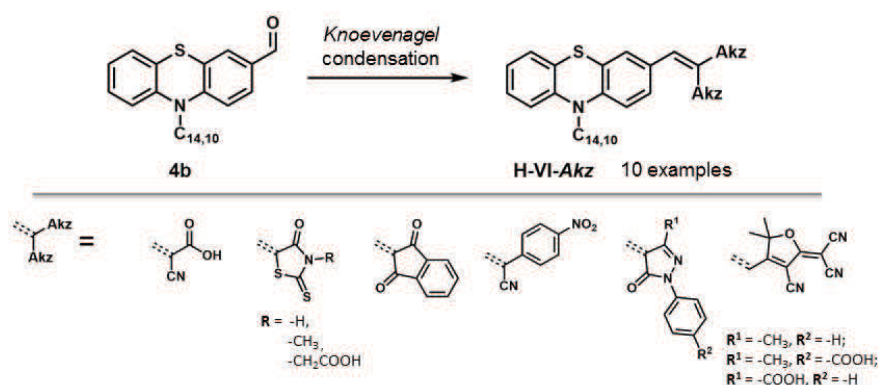
The first acceptor-acceptor-substituted phenothiazine chromophores exhibited a correlation between the maximum achievable efficiency and the electron richness of the compounds, so that in an initial optimization study a series of electron-donating fragments complemented the substitution pattern of the merocyanines. Different transition metal catalysed cross-coupling reactions allowed the introduction of these fragments. The *Suzuki* coupling proved to be the best and most efficient method for combining the electron-rich substrates (see Scheme 1.1-1).



Scheme 1.1-1: Two-step synthesis sequence to prepare donor substituted phenothiazine rhodanine merocyanines of type **Sub-VI^(hex)-d**; starting from the orthogonal bi-functional 7-bromo-phenothiazine-3-carbaldehyde **4b** and **5b** by various transition metal catalysed reactions and following *Knoevenagel* condensation. **Bottom:** Realized chromophore structures **2-; 14-; 17-; 18-; 19-VI^(hex)-d** (from left to right).

The donor substitution was found to have a large influence on the photophysical and electrochemical properties of the chromophores, which can be rationalized by destabilization of the HOMO levels and a concomitant decrease in the frontier orbital energy distance. Accordingly sensitized solar cells have benefited from this strategy and showed efficiencies of up to 1.9 % for the diphenothiazine merocyanine **14-VI^{hex}-d**, which represents a fourfold increase of the initial value. However, sterically demanding substituents showed no such effect due to a twisting of the associated π -systems and derivatives were characterized by the sum of the properties of their fragments.

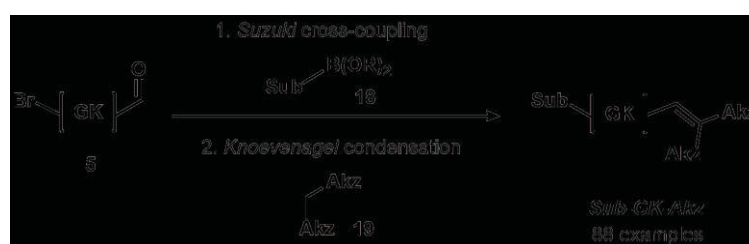
Similarly, the influence of the electronic nature of the acceptor motif on the properties of the chromophores was subjected to a detailed consideration. A series of differently substituted phenothiazine merocyanines was synthesized by using the *Knoevenagel* condensation and varying the CH-active acceptor compounds. Afterwards the electronic properties of these new compounds were studied (see Scheme 1.1-2).



Scheme 1.1-2: *Knoevenagel* condensation for preparation of phenothiazine-merocyanine dyes of type **H-VI-Akz** under variation of the CH-active acceptor compounds. **Bottom:** Realized chromophore structures **H-VI-a, -b, -c, -d, -e, -f, -g, -h, -i, -k** (from left to right); Akz = acceptor functionality.

While the electrochemical properties of the compounds were unaffected by the acceptor substitution, a strong dependence on their photophysical characteristic could be demonstrated, which proofed a special influence on the LUMO energy levels. A stabilization of the orbital level could be observed with the strength of the electron-withdrawing character.

The further optimization of the chromophore design was focused on the combination of the described effects. A contrary substitution pattern, consisting of a strong electron-donating group and a strong electron-withdrawing acceptor motif was envisaged to affect the frontier orbitals of the corresponding chromophores equally, thus allowing low-energy electronic excitation energies. To ensure a quick and diversity-oriented entry to novel structures a much simpler and more effective coupling-condensation sequence (CoConS) replaced the classical synthesis. The two-step synthetic sequence consisting of a *Suzuki* cross-coupling and following *Knoevenagel* condensation in a one-pot fashion substituted the previously complicated procedure of the stepwise product formation and also implemented a considerable diversity of products (see Scheme 1.1-3).



Scheme 1.1-3: Coupling-condensation sequence for the preparation of *push-pull* chromophores of the type **Sub-GK-Akz** (substituent-building block-acceptor) of high diversity.

The novel coupling-condensation sequence allowed the variation and combination of the substrates in form of the bifunctional building block **5**, the boronic acids/esters **18** and the CH-active acceptor compounds **19** in a kind of construction kit principle and thus the new procedure met the needs of a diversity synthesis. After extensive experimental preparation of diverse starting materials, 88 examples for push-pull substituted chromophores of the type **Sub-GK-Akz** could be synthesized using this new one-pot method and the compounds were fully characterized afterwards.

Apart from classical phenothiazine rhodanine merocyanines, a variety of innovative and divergent structure designs could be realized using the modular synthesis of the coupling-condensation sequence. Figure 1.1-2 shows a selection of the synthesized chromophore structures. In addition to the preparation of the phenyl-, thiophene-, and carbazole-based analogues of the PT-rhodanines, the introduction of alternative donor and acceptor motifs was possible.

Phenothiazine boronic acid esters also allowed the development of extended conjugated merocyanine structures by the insertion of phenyl and thiophene spacer within the push-pull system (see Figure 1.1-2, **16-III-a**). The corresponding chromophores are characterized by a bathochromic shifted absorption behaviour and low oxidation potentials.

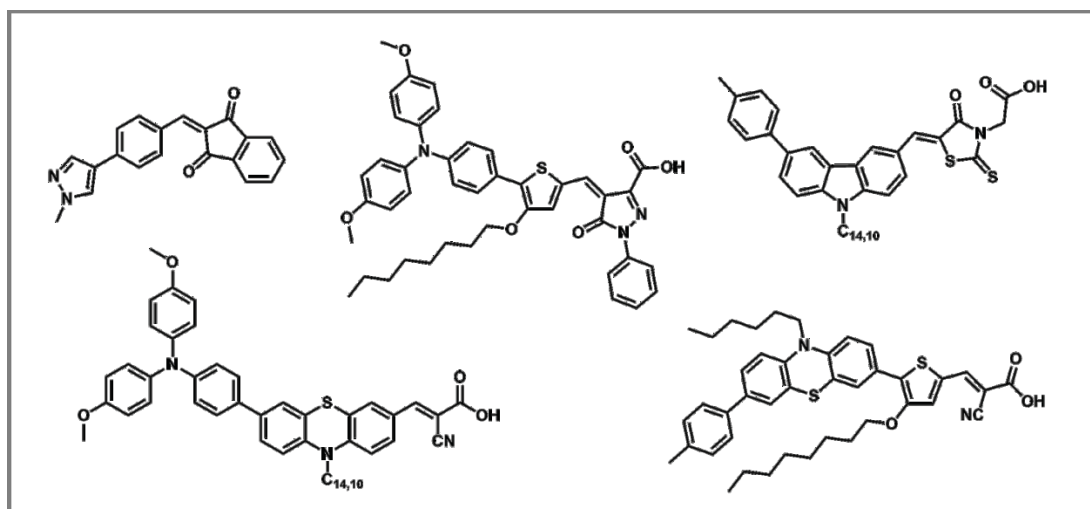


Figure 1.1-2: Functional *push-pull*-chromophores of the type **Sub-VI-Akz** of the CoConS: **11-I-e** (t.l.), **13-III-i** (t.m.), **2-IV-d** (t.r.), **13-VI-a** (b.l.), **16-III-a** (b.r.).

The NMR spectroscopic analysis of the carboxylic acid containing compounds proved extremely problematic, what could be explained with the help of absorption and fluorescence experiments by the formation of dimeric or oligomeric structures. Addition of acids or bases enabled the spectra recording and ultimately the structure proof in most cases. Otherwise, a structural interpretation was achieved after esterification of the chromophores.

18 structure-optimized push-pull chromophores also found application in corresponding solar cells and were examined for their suitability for photocurrent generation. The phenothiazine-based dye **13-VI-a** achieved the best performance, which resulted in an efficiency of 3.9 % and means impressive 93 % of the efficiency of classical ruthenium-based solar cells (see Figure 1.1-2, b.l.).

It turned out, that a combination of the electron-rich methoxy-substituted triphenylamine as donor and the cyan acetic acid as an electron withdrawing acceptor fragment is the best choice for the phenothiazine merocyanines, while the spacer-extended derivatives showed a reduced performance of their solar cells despite their improved electronic properties.

2. Einleitung und Aufgabenstellung

„Niemand auf diesem Planeten bleibt von den Auswirkungen des **Klimawandels** unberührt“, so der Präsident des IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*; Weltklimarat der Vereinten Nationen) *Rajendra Pachauri* bei der Präsentation des nunmehr fünften Weltklimaberichtes,ⁱ welcher sich mit möglichen Zukunftsszenarien der weltweiten Klimaerwärmung, den Folgen sowie möglicher Gegenmaßnahmen beschäftigt.² Die Forscher machten unmissverständlich klar, dass der Klimawandel ungebrems in seiner Entwicklung fortbesteht und bisherige Bemühungen zum Klimaschutz einer Wende nicht genügen. Durch weiterhin stetig steigende, menschen-bedingte Treibhausgas-Emissionen kommt es zu einer andauernden Erderwärmung, welche zunehmend Auswirkung auf die weltweite Klimaentwicklung zeigen wird. Dabei sind die angesprochenen Probleme, wie Extremwetterlagen, Übersäuerung der Ozeane und die Eisschmelze mit allen ihren zu erwartenden Auswirkungen in ihrer Art und ihrem Ausmaß regional sehr unterschiedlich zu erwarten. Dies macht Anpassungsmaßnahmen wie die Einrichtung von Frühwarnsystemen, verbessertem Küstenschutz sowie städtebauliche Modifikationen unabdingbar und wird unser zukünftiges Leben zunehmend prägen. Der 2007 für seine Bemühung zur Aufklärung der Klimaentwicklung mit dem Friedensnobelpreis ausgezeichnete IPCC fügt jedoch hinzu, dass das Ausmaß dieser beunruhigenden Entwicklung vom zukunftsnahe Klimaschutz abhängt und damit weiterhin durch menschliches Handeln beeinflussbar bleibt. Die Wissenschaftler sind sich einig, dass eine Überschreitung der Oberflächen-erwärmung um mehr als zwei Grad gegenüber der vorindustriellen Zeit unter allen Umständen unterbunden werden muss. Dabei spielt die gezielte Reduzierung der Treibhausgasemission die entscheidende Rolle, um größere Bedrohungen der menschlichen Sicherheit zu vermeiden und lebenswichtige Wälder, Ozeane und Arten zu schützen. Erste internationale Bemühungen begannen Ende der 90er Jahre mit der Ratifizierung des sogenannten Kyoto-Protokolls, welches die führenden Industrienationen (außer der USA und Kanada) zu einer Reduktion ihres CO₂-Ausstoßes verpflichtete.³ Da die gesetzten Ziele nur zum Teil erfüllt werden konnten und aufgrund aufstrebender Industrie- und Schwellenländer, die Treibhausgasproduktion ungemindert wächst, sind bis dato weiterführende

ⁱ 5. Weltklimabericht (5.1 *The Physical Science Basis* 27.09.13, Stockholm/Schweden; 5.2 *Impacts, Adaptation and Vulnerability* 31.03.14, Yokohama/Japan; 5.3 *Mitigation of Climate Change* 15.04.14, Berlin/Deutschland).

vertragliche Verpflichtungen (Kyoto II) nur schwer international vereinbar und in ihrem Ausmaß völlig unzureichend.⁴ Somit resultieren die drohende Klimakatastrophe und die zugleich stetige Zunahme des menschlichen Energiebedarfs weltweit in eine der herausforderndsten politischen, wirtschaftlichen und wissenschaftlichen Problemstellungen des 21. Jahrhunderts.

Vor dem Hintergrund des beschlossenen Atomausstiegs, nach der nuklearen Katastrophe von Fukushima 2011 und dem dadurch bedingten gesellschaftlichen Druck zur Abschaffung dieser im Zweifel unkontrollierbaren Energiequelle, steht die Bundesrepublik Deutschland vor den Herausforderungen einer **umfassenden Energiewende**. Die Sicherstellung der Energieversorgung bei zugleich drastischer Senkung der CO₂-Bilanz macht die nachhaltige und effiziente Nutzung vorhandener fossiler Energieträger und darüber hinaus in besonderem Maße den Zugang zu regenerativen Energien unausweichlich. Auch die zunehmende Verteuerung konventioneller Energieträger ließ die Erforschung und Entwicklung neuartiger Methoden der Energieerzeugung, -transport und -speicherung zu den Schlüsseltechnologien der heutigen Zeit werden. Neben wind-, wasser- und biomassebetriebenen Kraftwerken spielt die Photovoltaik (PV) eine Vorreiterrolle bei der Lösung unseres Energieproblems. Solarzellen machen es möglich eine völlig dezentrale Stromerzeugung aufzubauen, da sie von einer unversiegbaren und weltweit verfügbaren Energiequelle, der Sonneneinstrahlung, speisen. Die stündliche Dosis dieser Strahlung, die unsere Erdoberfläche erreicht, genügt um die Weltbevölkerung ein Jahr mit Energie zu versorgen, was das immense Potential dieser uns allgegenwärtigen Energiequelle verdeutlicht.⁵ Darüber hinaus fallen während des Betriebs photovoltaischer Zellen weder umweltschädliche Emissionen oder Abfallprodukte konventioneller Energieerzeugung noch jegliche Geräuschbelästigung oder aufwendige Wartungsarbeiten alternativer ökologischer Energieerzeugung, wie der Windkraft, an.⁶ Immerwährende Kritikpunkte stehen hingegen in Zusammenhang mit dem aufwendigen und kostenintensiven Herstellungsverfahren der Solarzellenmodule, des zum Teil bedenklichen Materialeinsatzes sowie ihrer unflexiblen Einsatzmöglichkeiten.

Ende des letzten Jahrhunderts war eine flächendeckende Versorgung mit **erneuerbaren Energien** noch undenkbar, doch in nur zwei Dekaden sind die Kosten der Umwandlung von z.B. Wind- und Lichtenergie in elektrischen Strom aufgrund des technologischen Fortschritts und der zunehmenden Massenfertigung deutlich gesunken und nähern sich denen konventioneller Kraftwerke.⁶ Diese Entwicklung ist staatlichen Reglementierungen und Subventionen zu verdanken ohne die diese Technologie weiterhin ein Nischenprodukt höchster Exklusivität wäre. Anfang der 90er Jahre initiierte das bundesweite Investitionsprogramm „1000 Dächer“ den Beginn der flächendeckenden Installation tausender, netzgekoppelter Photovoltaikanlagen, was auch im Ausland, vor allem in Japan, seine Nachahmer fand und der **Photovoltaik** zum Aufstieg verhalf. Angekommen im Massenmarkt konnten

durch gezielte Optimierung des Konstruktionsprozesses mit verringertem Materialaufwand und Defektraten die Herstellungskosten entscheidend gesenkt werden. Die gleichzeitige kontinuierliche Effizienzsteigerung der vergangenen Jahre mit aktuellen Werten von 20 % moderner Solarzellenmodule führt zu ihrer energetischen Amortisation nach nur noch rund einem Jahr Betriebsdauer (vgl. Abbildung 2-1).⁷

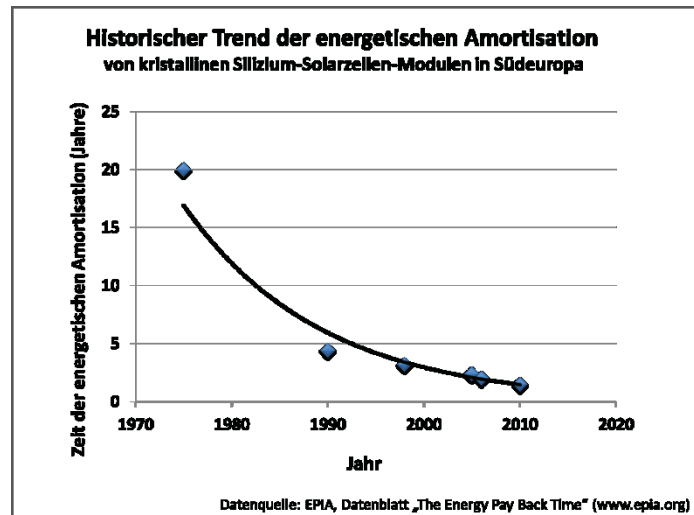


Abbildung 2-1: Historische Entwicklung der energetischen Amortisation kristalliner Silizium-Solarzellen-Module zwischen 1976 und 2010 in Südeuropa.⁷

Mit einer technischen Lebensdauer moderner Solarzellen von mehr als 30 Jahren, verspricht dies einen 95 prozentigen „sauberen“ Anteil ihrer produzierten Gesamtenergie.⁸ Dieser historische Werdegang der Solarzellentechnologie verhalf ihr zu einem Anfang des 21. Jahrhunderts beginnenden und sich exponentiell entwickelnden Anwendungsboom (vgl. Abbildung 2-2).

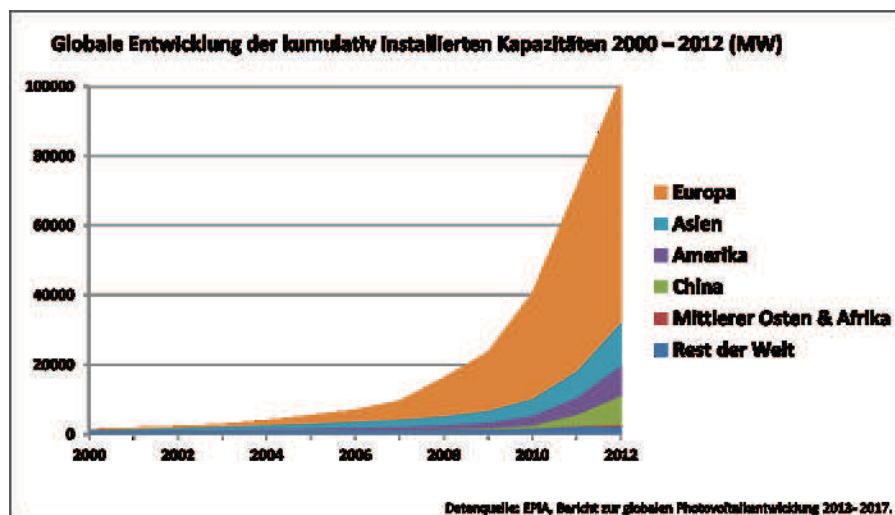


Abbildung 2-2: Exponentieller Anstieg der kumulativ installierten Photovoltaik-Kapazitäten, mit einer Verhundertfachung im Zeitraum von 2000 bis 2012. Zunächst auf den europäischen Markt beschränkt, weitet sich die PV zunehmend auf andere Kontinente, vornehmlich Asien aus.

Ende 2012 hat die weltweit verfügbare kumulative PV-Kapazität die 100 GW-Marke überschritten, was einer Leistung von 65 Kernkraftreaktoren (1.3 GW) und einer erzeugten Energie von zwölf stetig

betriebenen Kernreaktoren entspricht. Damit kann jährlich der Ausstoß von rund 53 Millionen Tonnen CO₂ gegenüber der konventionellen, fossilen Energiegewinnung eingespart werden. Mit 70 % der weltweit verfügbaren Kapazitäten und den größten Wachstumsraten aller alternativen Energiequellen bildet Europa den Motor des Photovoltaikmarktes. Nicht ohne Auswirkungen; denn schon heute sind gut ein Viertel des deutschen Energiehaushaltes mit regenerativen Energien zu decken (2000: 7 %), von denen 20 % der Sonne zu verdanken sind (vgl. Abbildung 2-3).⁹

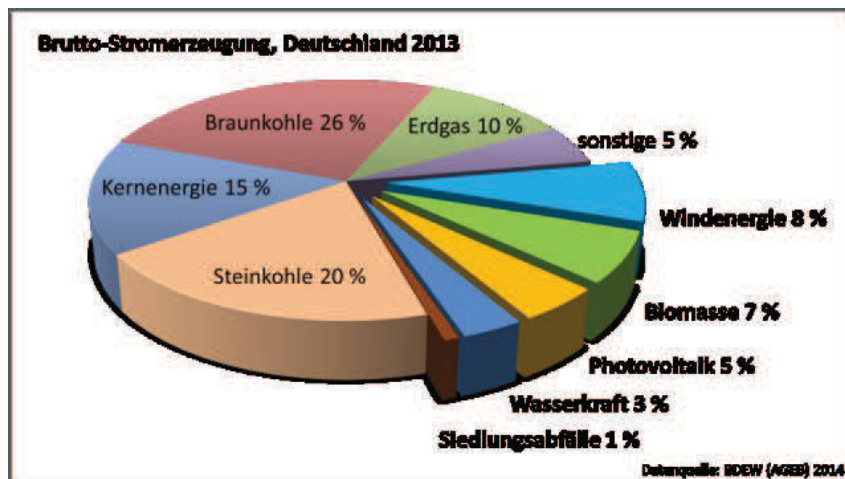


Abbildung 2-3: Brutto-Stromerzeugung der Bundesrepublik Deutschland im Jahre 2013, davon 24 % aus erneuerbaren Energiequellen (hervorgehobener Diagrammteil).

Doch der Erneuerungsprozess der Energiewirtschaft geriet zuletzt ins Stocken. Die konventionellen, auf anorganischen Halbleitern basierenden Technologien wie die Photovoltaik aber auch die moderne energieeffiziente Mikroelektronik stoßen in ihrer Fortentwicklung zunehmend auf **unüberwindbare natürliche Grenzen**, welche ihre Optimierungspotentiale einschränken und ihre stetige Verbreitung gefährden.¹⁰

Nahezu 90 % aller Photovoltaikanlagen und die gesamte moderne Mikrotechnologie basieren auf dem anorganischen Halbleitermaterial Silizium. Es ist zwar das zweithäufigste Element der Erdkruste, findet sich dort allerdings im natürlichen Zustand nur gebunden in Quarz und Silicaten wieder.¹¹ Für die Konstruktion hochtechnologischer elektronischer Bauelemente, wozu auch Solarzellen zählen, wird dieses Halbmetall in besonders reiner Form und hochkristallinem Zustand benötigt. Dazu ist zunächst ein sehr kosten- und energieaufwendiges Aufschlussverfahren nötig, mit Hilfe dessen Quarz bei 2000 °C in einem Schmelz-Reduktionsverfahren zum elementaren Silizium umgesetzt wird. Kleinste Verunreinigungen werden dem Rohsilizium durch die Überführung in Trichlorsilan, einem folgenden aufwendigen Destillationsverfahren und abschließenden Kristallisationsprozess entzogen (*Siemens-Verfahren*).^{12,13} Dabei fallen große Mengen Abfallprodukte an, die zudem die Ausbeute des gewünschten Produktes signifikant schmälern. Es folgt ein nicht weniger aufwendiges Herstellungsverfahren der Devices, welches u. a. aus erneuten Schmelz- und Kristallisationsprozessen, Säge- und Ätzprozessen sowie dem Dotiervorgang besteht. Außerdem werden hohe Temperaturen, Vakuum-

verfahren und Lithographie benötigt, um aus den Materialien funktionsfähige Solarzellen und elektronische Bauelemente herzustellen.¹³ Zwar konnte der Prozess durch stetige Optimierung und Reduzierung der Abfallprodukte innerhalb der letzten 60 Jahre nach Erfindung der Solarzelle kontinuierlich verbessert, effizienter und kostengünstiger gestaltet werden, doch bleibt er weiterhin **aufwendig und energiehungrig**. Dies versagt der Mikrotechnologie und Photovoltaik den Einzug in neuartige Anwendungsgebiete preiswerter Geschäftssegmente.

Anorganische Halbleitermaterialien verdanken ihre guten stromleitenden Eigenschaften ihrer kristallinen Anordnung, welche aber zugleich Grund ihrer starren und formsteifen Gestalt ist. In Kombination mit einer aus Stabilitätsgründen auf ein Minimum beschränkten Schichtdicke ist ihre Anwendung auf **flexiblen biege- oder faltbaren Substraten** nicht möglich, was die Realisierung von Zukunftstechnologien wie faltbaren Bildschirmen, RFID-tags und kostengünstigen Solarzellen behindert oder gar unmöglich macht.¹⁴

Mit dem technologischen Fortschritt der letzten Jahrzehnte und der stetigen **Miniaturisierung** bei gleichzeitiger Effizienzsteigerung elektronischer Bauelemente hat sich ihre Integrationsdichte rasant erhöht, was sich in gigantischen Kennzahlen von mehr als sieben Milliarden Transistoren bei einer Dichte von 1.25 Milliarden pro Quadratzentimeter eines modernen Grafikchipsatzes äußert.¹⁵ *Gordon Moore*, Mitbegründer der Firma *Intel*, prophezeite schon 1965 ein absehbares Ende der Siliziumtechnologie aufgrund der natürlichen Grenzen der Miniaturisierung unter der Annahme einer stetigen Verdopplung der Transistordichte in einem Zeitraum von zwei Jahren. Dieses Statement ging als „Moore'sches Gesetz“ in die Geschichte ein und wird auch heute noch in zahlreichen Publikationen zur Zukunft der Mikrotechnologie diskutiert.¹⁶ Mehr denn je stehen wir aufgrund der unüberwindbaren physikalischen und chemischen Grundgesetze, wie das Auftreten von Tunneleffekten bei zu kurzen Distanzen elektrischer Leiter, vor den Grenzen weiteren Miniaturisierungspotentials.¹⁷

Angeichts dieser Ausgangslage, wo hohe Herstellungskosten, fehlende Flexibilität und eine ausgereizte Miniaturisierung der konventionellen Technologien die Realisierung innovativer Zukunftsvisionen versagen, ist die Wissenschaft angehalten mit **neuartigen Materialien und Techniken** zu antworten. Mit Hilfe dieser könnten durch Kostenreduktion und Flexibilität die Anwendungsmöglichkeiten von Solarzellen immens gesteigert und durch miniaturisierte Elektronik die Energieeffizienz korrespondierender Bauelemente entscheidend erhöht werden. Somit trägt auch die Wissenschaft aktiv zum zukünftigen Klimaschutz bei.

Eine entscheidende Entdeckung der Wissenschaftler *Alan J. Heeger*, *Alan G. MacDiarmid* und *Hedeki Shirakawa* revolutionierte 1977 die moderne Elektronik und stieß auf höchstes internationales Forschungsinteresse.¹⁸ Für gewöhnlich sind Polymere makroskopisch gesehen Kunststoff oder Plastik ohne jegliche metallische Eigenschaften. Sie isolieren und leiten daher keinen Strom, woher ihre Anwendung als Ummantelungs- und Separationsmedium metallischer Leiter rührt. *Heeger*,

MacDiarmid und *Shirakawa* veränderten jedoch diese Sicht durch die Entdeckung eines elektrisch leitenden Polymers, dem Polyacetylen, dessen Leitfähigkeit durch AsF_5 -Dotierung sogar die elementaren Silbers übertraf (10^9 S m^{-1} vs 10^8 S m^{-1}). Dieser Fund gilt als Geburtsstunde der *Molekularen Elektronik*, welche heute als Lösung der zahlreichen Probleme der konventionellen Technologie gesehen wird und bescherte den drei Wissenschaftlern 2000 den Nobelpreis der Chemie.

In der **Molekularen Elektronik**, die in zahlreichen Publikationen auch als *Organische Elektronik* bezeichnet wird, werden die Eigenschaften organischer Moleküle durch ihre gezielte Positionierung makroskopisch nutzbar gemacht und damit konventionelle Elektronik ersetzt.¹⁹ Im einfachsten Fall liegt nur ein Materialaustausch einer oder mehrerer Komponenten eines herkömmlichen Bauelements vor, um neue oder verbesserte Eigenschaften zu implementieren. Der Wegfall einkristalliner, anorganischer Halbleiterstrukturen macht dabei den Gebrauch kostspieliger Vakuumverfahren und aufwendiger Reinraumtechnik unnötig. Die neuartigen, organischen Materialien eröffnen den Weg einer gelösten Prozessierbarkeit, was den Einsatz einfachster Drucktechniken wie *Inkjet* und *Offset* ermöglicht, bis hin zu einem Roll-Prozess großflächiger Substrate wie wir ihn bisher nur vom Druck der Tageszeitung her kennen.²⁰ Neben den laufenden Betriebs- und Materialkosten, bewegen sich auch die Investitionskosten entsprechender Anlagen in völlig anderen Dimensionen: Millionen statt Milliarden.¹⁴ Dadurch werden völlig neue Anwendungsideen elektronischer Bauelemente, wie die Einführung von *RFID-tags* im Einzelhandel- und Versandgeschäft erst finanzierbar. Die Molekulare Elektronik verspricht zudem eine nie dagewesene Flexibilität ihrer Devices bei gleichzeitiger Stabilität der physikalischen Eigenschaften. Durch den Gebrauch biege- und faltbarer Substrate wird aus Zukunftsvisionen wie aufrollbaren Bildschirmen Wirklichkeit. Die neue Technologie wird die hochspezialisierte Silizium-Elektronik nicht verdrängen, sie aber entscheidend ergänzen und durch ihren Kostenvorteil und ihre Flexibilität neue Geschäftsfelder erschließen. Glaubt man aktuellen Marktstudien, wird sich die druckbare Elektronik zu einem Multi-Milliarden Euro Markt innerhalb der nächsten Dekade entwickeln.¹⁴

Trotz dieser guten Verheißungen steht die **Wissenschaft vor zahlreichen Herausforderungen**. Neben der Entwicklung und Kombination geeigneter Materialien, gilt es ihre optimale Verarbeitung zu gewährleisten und großtechnische Prozesse zu etablieren, um die neuen Produkte dem Massenmarkt kostengünstig zur Verfügung stellen zu können.

Elektrooptische Anwendungen, wie Organische Leuchtdioden (OLED), Organische Feldeffekttransistoren (OFET) und die Organischen Photovoltaik (OPV) gelten heute als die fortschrittlichsten und erfolgversprechendsten Technologien der neuartigen elektrofunktionalen, organischen Materialien unserer Zeit.²¹ Während sich die OLED-Technologie mit einer nie dagewesenen Energieeffizienz und Qualität der visuellen Darstellung, innerhalb der letzten fünf Jahre zum Standard

moderner Bildschirme von Smartphones, Handhelds und kleinerer Tablet-Computer entwickelt hat, kämpft man bei der Massenfertigung potenter OFET- und OPV-Devices noch mit essentiellen Problemen.²² Angesichts der drohenden Klimakatastrophe arbeiten Wissenschaftler auf der ganzen Welt an der zeitnahen Realisierung molekülbasierter Photovoltaik. Die neu gewonnene Flexibilität und kostengünstige Herstellung versprechen eine Vielzahl neuer Anwendungsmöglichkeiten, wobei die photoaktiven Schichten fernab vorgegebener Modulnormen ihren Platz finden. Autodächer, Dachziegel und Jalousien werden stromerzeugende Materialien tragen, genauso wie die Dünnschicht-Technologie die Beschichtung einzelner Fensterscheiben bis hin zu ganzen Treibhauskomplexen zulässt, ohne ihre Transparenz zu beeinträchtigen.²³

Das Vorbild der Licht-Strom-Umwandlung mit Hilfe organischer Moleküle liegt in der Natur schon in vollkommener Perfektion vor. Die **Photosynthese**, beherrscht von Pflanzen, Algen und Bakterien gehört zu den faszinierendsten und komplexesten Prozessen der Natur (vgl. Abbildung 2-4).

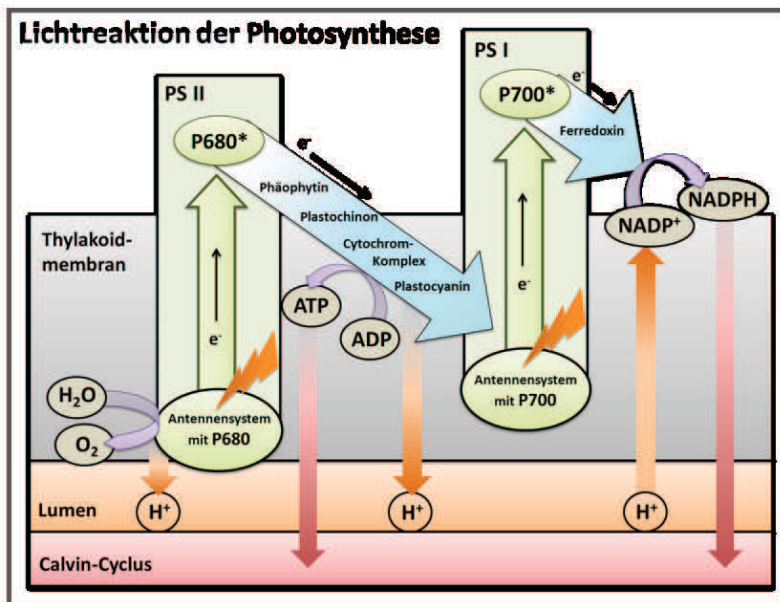


Abbildung 2-4: Lichtreaktion der Photosynthese:²⁴ Der photosynthetische Reaktionsablauf spielt sich größtenteils innerhalb der Thylakoidmembran ab, wo er durch zwei Lichtsammelsysteme, den sogenannten Photosystemen I und II (PSI, PSII), angetrieben wird. Diese bestehen aus dem photoaktiven Chlorophyll-a und -b sowie weiteren Antennenchromophoren wie Carotinoiden, um ein möglichst ausgedehntes Absorptionsspektrum zu gewährleisten. Aus dem photoangeregten Singulettzustand des Porphyrin-Chelat-Komplexes P680 ($\lambda_{\max} = 680 \text{ nm}$) des PSII erfolgt die Ladungstrennung des Excitons mit einer fast 100 prozentigen Effizienz, ausgelöst durch einen Elektronentransfer auf ein gebundenes, primäres Phäophytin-Akzeptormotiv. Das zurückbleibende Radikal P680⁺ stellt ein starkes Oxidationsmittel dar, das durch Elektronenaufnahme

nach der Oxidation von Wasser regeneriert wird. Die Protolyse von Wasser stellt also die Elektronengewinnung zur stetigen Unterhaltung der Photosynthese dar. Aus dem hohen Energieniveau der Phäophytin-Einheit ist das angeregte Elektron in der Lage „downhill“ eine Kaskade von Redoxreaktionen auszulösen, die u.a. die ATP-Synthase unterhält, um Energieäquivalente für den Calvin-Zyklus zu generieren und schlussendlich als Elektronenlieferant des PSI dient. Die Elektronen werden durch erneute Lichtabsorption des Antennensystems wieder auf ein höheres Energieniveau katapultiert, wo sie nach einem Ladungstransfer auf das Ferredoxin, die NADPH-Synthase unterhalten. Mit Hilfe des Protonengradienten des Lumen, welches ihr H⁺-Angebot aus der Protolyse des Wassers und der Redoxkaskade speist, wird NADP⁺ zu NADPH reduziert und damit ein weiterer essentieller Baustein für die folgende Dunkelreaktion gewonnen. Hier wird im Calvin-Zyklus die Reduktion von Kohlenstoffdioxid zu Kohlenhydraten unter dem Verbrauch von ATP und NADPH vollzogen. In der Summe ist die Photosynthese die durch Licht unterhaltene Umwandlung von Kohlenstoffdioxid zu Kohlenhydraten mit Hilfe des schwachen Reduktionsmittels Wasser und unter Ausstoß von Sauerstoff.

Es grenzt an ein Wunder, wie die Evolution im Laufe ihrer Zeit einen Vorgang geschaffen hat, der angefangen mit der Photoanregung eines Farbstoffes, über die Ausbildung eines ladungsgetrennten Zustandes, eine Kaskade unterschiedlicher Redoxreaktionen auslöst, welche die kontinuierliche Oxidation von Wasser vorantreibt und gewonnene Energie in Form von ATP (Adenosintriphosphat) und NADPH (Nicotinamidadenindinukleotidphosphat) speichert. Diese, aus der Lichtreaktion

stammenden Bausteine, werden für anschließende Prozesse des *Calvin*-Cyclus der Dunkelreaktion benötigt, um Kohlenstoffdioxid zu Kohlenhydraten zu reduzieren, was die primäre Baustoffquelle der Pflanzen darstellt.²⁵

Gegenstand aktueller Forschungsanstrengungen ist die Aufklärung dieser komplexen Prozesse, bis hin zur Nachempfindung von Teilreaktionen mit Hilfe biomimetischer molekularer Modellsysteme,²⁶ die die Umwandlung der Sonneneinstrahlung zu alternativen, makroskopisch nutzbaren Energieäquivalenten ermöglichen.

Die **Oxidation von Wasser** (Protolyse) liefert den Energieträger Wasserstoff, welcher als ökologischer Ersatz fossiler, konventioneller Treibstoffe gilt.²⁷ Die Umwandlung in elektrische Energie erfolgt durch Umsetzung mit Sauerstoff innerhalb einer Brennstoffzelle²⁸, was auch einen mobilen Einsatz erlaubt und lediglich Wasser als unbedenkliches Abfallprodukt erzeugt. Außerdem überzeugt es wie alle sekundären Energiequellen durch einfachste Speicher- und Transportmöglichkeiten; ein bis heute ungelöstes Problem erneuerbarer Energien. In geeigneter Kombination könnte damit Sonnenenergie auch nachts verfügbar gemacht und eine kontinuierliche Stromeinspeisung gewährleistet werden.

Ebenso von wissenschaftlichem und wirtschaftlichem Interesse ist die Nutzung der energiereichen Elektronen eines photoangeregten molekularen Farbstoffs. Durch vorgegebene und kontrollierte Desaktivierungspfade mit Hilfe aufeinander folgender Redoxprozesse kann ein **Elektronenfluss in Vorzugsrichtung** generiert werden, der makroskopisch als Energiequelle dient.

Beide Prozesse der Photosynthese finden ihren Ursprung in der Wechselwirkung auftreffender Lichtquanten mit dem zu Grunde liegenden Chromophorsystem. Der Ladungsträgergeneration in Form eines Excitons, schließt sich ein Ladungstransfer auf ein Strukturmotiv hoher Elektroaffinität, dem Akzeptor an, welcher wiederum die Ladungsseparation durch Folgeprozesse gewährleistet. Diese Abfolge verläuft unter höchster Effizienz, obwohl stets die Rekombination der Ladungsträger als alternativer Desaktivierungspfad möglich ist.

Anfang der 90er Jahre gelang *Grätzel* durch Kombination eines organischen Farbstoffs mit dem, als Photokatalysator bekannten Titandioxid innerhalb einer elektrochemischen Zellapparatur, eine künstliche Umsetzung der Licht-Strom-Umwandlung der Photosynthese.¹⁵³ Unter Sonnenbestrahlung war es ihm möglich eine Sensibilisierung des Halbleiters mit Hilfe des Chromophors hervorzurufen und dadurch einen kontinuierlichen Stromfluss zu erzeugen. Der Aufbau dieser heute als *Grätzel*-Zelle bekannten elektrochemischen Konstruktion gilt als Ursprung der modernen **farbstoffsensibilisierten Solarzellen** (*dye-sensitized solar cell*, DSSC; vgl. Kapitel 3.1.2.4). Die photoaktiven und halbleitenden Eigenschaften des Titandioxids waren zwar schon lange bekannt, doch konnten sie aufgrund der relativ großen Bandlücke, nur durch den Einsatz hoher Energien wie UV-Strahlung genutzt werden. *Grätzel* verringerte diesen Energieaufwand durch Auslagerung der Photoanregung auf ein gebundenes

Farbstoffmolekül, welches durch folgenden Elektronentransfer die halbleitenden Eigenschaften des Oxids anspricht. Die rasch einsetzenden Forschungsbemühungen zeigten die besondere Eignung von Chromophoren mit **Donor-Akzeptor-Strukturmotiv**²⁹, welches einen intramolekularen Ladungs-Transfer nach Photoanregung bedingt.³⁰ Dadurch zeichnen sich korrespondierende Farbstoffe durch breite Absorptionsbanden und lokalisierte HOMO-/LUMO-Aufenthaltswahrscheinlichkeiten aus, welche durch kontrollierte Positionierung der Moleküle, die Effizienz der Folgeprozesse begünstigen. DSSCs³¹ entwickeln sich damit neben den Plastiksolarzellen (vgl. Kapitel 3.1.2.3) zunehmend zu potentiellen Alternativen der konventionellen Siliziumtechnologie auf Basis Organischer Elektronik und versprechen aufgrund ihrer Materialzusammensetzung nie dagewesene Anwendungsmöglichkeiten.

Aufgabe der Organischen Chemie ist es geeignete **funktionale π -Elektronensysteme** für den Einsatz in organischen Solarzellen zur Verfügung zu stellen. Die rasche, selektive und modulare Bereitstellung solcher funktionaler Moleküle ist ein komplexes Multiparameterproblem. Neben der konzeptionellen Einfachheit, spielen sichere, kurze, selektive und umweltverträgliche Prozesse sowie eine leichte Zugänglichkeit zu Startmaterialien und deren Diversität eine wichtige Rolle. In den letzten beiden Jahrzehnten haben die produktiven Konzepte von Multikomponenten-Prozessen, Domino-Reaktionen und sequenziellen Transformationen die Synthetiker nachhaltig stimuliert.³² Die Verknüpfung von Diversität mit der Erzeugung neuer Funktionalität hat diversitätsorientierten Synthesen³³ die Bühne bereitet, die beispielsweise in der Entdeckung und Entwicklung von biologisch aktiven Leitstrukturen in der Pharmazeutischen und Medizinischen Chemie breite Anwendung gefunden haben. Im Hinblick auf die Entwicklung einer Molekularen Elektronik und Photonik besteht ein erheblicher Bedarf an funktionalen π -Elektronensystemen, wie Chromophoren, Fluorophoren und Elektrophoren, die rasch und effizient bereitgestellt werden müssen. Die Arbeitsgruppe von *Prof. Müller* hat mit der Entwicklung von **modularen Synthesen** von maßgeschneiderten Fluoreszenzfarbstoffen dieses neue Konzept in den vergangenen Jahren etabliert.^{34,35}

Unter den elektronenreichen heterocyclischen π -Elektronensystemen (Donoren) sind **Phenothiazine** besonders interessant. Das tricyclische heteroaromatische Grundgerüst der Phenothiazine³⁶ ist in der Pharmazie fest etabliert. Phenothiazine weisen als elektronenreiche Aromaten niedrige und in der Regel reversible erste Oxidationspotentiale^{36,37} auf, die in stabilen Radikalkationen resultieren. Diese Eigenschaften bilden u.a. die Grundlage der pharmakologischen Aktivität dieser Verbindungen,³⁸ aber auch für Anwendungen im Bereich der Materialwissenschaften.³⁹ Wegen der ausgeprägten Photoelektrochromie wird der photoinduzierte Elektronentransfer (PET)⁴⁰ von Phenothiazinen ebenso untersucht wie ihr Einsatz in elektrisch leitfähigen *Charge-Transfer*-Kompositen.⁴¹ Sie sind damit eine wichtige und potente Verbindungsklasse im sich stark entwickelnden

Gebiet der Molekularen Elektronik.⁴² Durch das niedrige Oxidationspotenzial, auch von Polyphenothiazinen, und die Donor-Eigenschaft in Donor-Akzeptor-Chromophoren, die teilweise intensive Fluoreszenz aufweisen, sind sie besonders für den Einsatz als Emitter in OLEDs geeignet.⁴³ Seit einigen Jahren beschäftigt sich die Arbeitsgruppe von Prof. Müller mit der Chemie und den elektronischen Eigenschaften von linearen und cyclischen Oligophenothiazinen (vgl. Abbildung 2-5).⁴⁴

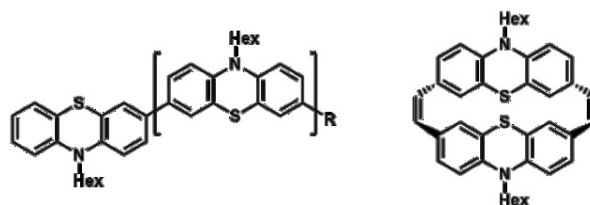


Abbildung 2-5: Lineare und cyclische Oligophenothiazine als Modellsysteme für Lochleitermaterialien nach Müller et al.⁴⁴

Neben ihrer reversiblen Oxidierbarkeit zeichnen sich diese Donorsysteme auch durch ausgeprägte Lumineszenz mit großen Stokes-Verschiebungen⁴⁵ und Lochtransporteigenschaften⁴⁶ aus.

Durch geeignete Funktionalisierung mit triethoxysilylsubstituierten Carbamaten als Linkern können Oligophenothiazine in mesoporösem Silica kovalent zu Hybridmaterialien verknüpft⁴⁷ bzw. über triethoxysilylsubstituierte Harnstofflinker zur *in situ*-Synthese von mesoporösen Hybridmaterialien⁴⁸ erfolgreich eingesetzt werden (vgl. Abbildung 2-6).

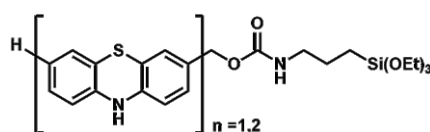


Abbildung 2-6: Triethoxysilylsubstituierte Phenothiazinderivate zur Anbindung an Silica nach Franz.⁴⁸

Durch Variation der elektronischen Natur elektronendefizitärer Aryl- und Heteroarylsubstituenten konnten Phenothiazin-haltige Donor-Akzeptor-Systeme mit einstellbaren Oxidationspotentialen unter Anwendung der *Suzuki-Miyaura*-Kupplung synthetisiert werden.⁴⁹ Das Konzept konnte durch Kombination entsprechender Carbaldehyde mit CH-aciden Akzeptormotiven auf Phenothiazin-Merocyanin-Diaden erweitert werden.¹ Diese *Charge-Transfer*-Komposite zeichnen sich durch bathochrom verschobene und verbreiterte Absorptionsbanden sowie einer ausgeprägten Fluoreszenz-solvatochromie aus, was auf polare photoangeregte Zustände hinweist.

Nicht konjugiert verknüpfte Phenothiazin-[60]Fulleren-Diaden (PT-C₆₀)⁵⁰ kann man im Sinne einer Dreikomponentenreaktion durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Azomethinyliden an C₆₀⁵¹ erhalten (vgl. Abbildung 2-7). In den Cyclovoltammogrammen dieser Verbindungen findet man klar separierte reversible Redoxprozesse, für die phenothiazinzentrierten Einelektronenoxidationen und die drei ersten fullerenzentrierten Einelektronenreduktionen.

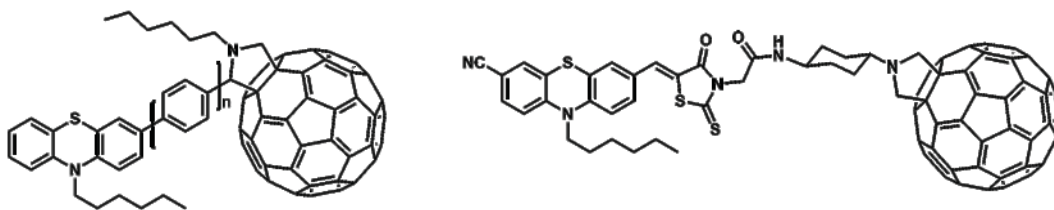


Abbildung 2-7: Phenothiazin-[60]Fulleren-Diaden nach *Bucci* (links)⁵⁰ und *Hauck* (rechts)^{1a} zum Studium des photo-induzierten Elektronentransfers.

Den UV/Vis-Absorptionsspektren zufolge sind in den PT-C₆₀-Diaden das Phenothiazinfragment und der C₆₀-Akzeptor erwartungsgemäß im Grundzustand entkoppelt. Jedoch zeigt das Emissionsverhalten, durch Messung der statischen Fluoreszenz bestimmt, dass es zu einem beachtlichen Quenchen der phenothiazinlokalisierten Fluoreszenz kommt, was durch Desaktivierungspfade über Ladungstransferprozesse erklärt werden kann. Die Diade nach *Hauck* wurde durch Einbringen des Merocyanin-Strukturtyps gemäß ihrer Lumineszenzeigenschaften modifiziert, wobei es zu einer Senkung der Aktivierungsbarriere der Prozesse kommt (siehe Abbildung 2-7, rechts).^{1a}

Entsprechende Anthrachinon-substituierte Phenothiazin-Chromophore konnten im Zuge meiner Diplomarbeit synthetisiert und PET-Vorgänge mit Hilfe ihrer photophysikalischen Eigenschaften studiert werden (vgl. Abbildung 2-8, links).⁵²

Auf äußerst elegante Weise verschaffte sich *Bay* mit Hilfe einer Vierkomponentensynthese nach *Ugi* Zugang zu Donor-Chromophor-Akzeptor-Systemen, bei denen der Chromophor den Photosensibilisator des D-A-Systems darstellt (vgl. Abbildung 2-7, rechts).⁵³

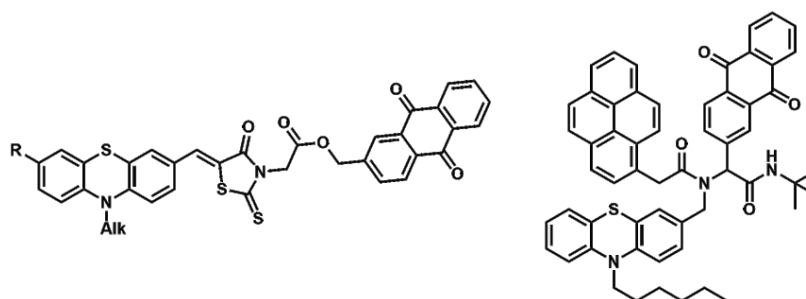


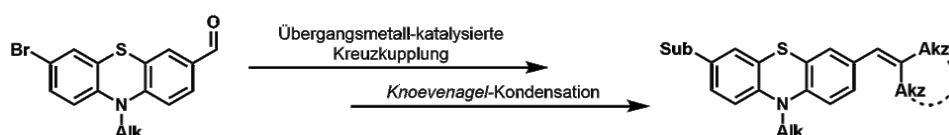
Abbildung 2-8: Links: Phenothiazin-Merocyanin-Anthrachinon-Diaden zum Studium des PET,⁵² R = -H, -CN; rechts: Chromophor-Donor-Akzeptor-Triade nach *Bay*.⁵³

Die konkrete Zuweisung, der bei einem photoinduzierten Elektronentransfer eine Rolle spielenden Teilprozesse auf drei isolierte Molekülfragmente, stellt einen konzeptionellen Vorteil in der Entwicklung hocheffizienter Chromophore für den Einsatz in Solarzellen dar. Erst nach eingehender Optimierung und Feinjustierung der funktionalen π -Elektronensysteme, werden sie über ein wohl definiertes Rückgrat in Beziehung gesetzt.

2.1 Aufgabenstellung

Mit den in der Arbeitsgruppe von Prof. Müller erarbeiteten Bausteinsynthesen fluoreszenter, redoxaktiver (Oligo-)Phenothiazinsysteme, deren Eigenschaftsuntersuchungen, der ersten erfolgreichen Hybridmaterialsynthesen und meinen Vorarbeiten zu Phenothiazin-Akzeptor-Diaden ist die Basis für diese Arbeit gelegt.

Das Ziel ist die Entwicklung eines modularen Aufbaus funktionaler, photosensibilisierbarer π -Elektronensysteme mit der Etablierung einer neuartigen **Kupplungs-Kondensations-Sequenz** (*Coupling-Condensation Sequence*, CoConS) bestehend aus metall- und organokatalytischen Methoden im Ein-Topf-Verfahren. Ausgehend von einem orthogonal bifunktionellen (Hetero)Aryl-System eröffnet dies den schnellen und einfachen Zugang zu neuartigen Chromophoren, vorzugsweise auf Basis donorsubstituierter Phenothiazin-Merocyanine, für organische Solarzellen. Dazu eignet sich insbesondere der 7-Brom-10-alkyl-phenothiazin-3-carbaldehyd als zentraler Baustein der gewünschten Synthesesequenz. Dieses Edukt ist einfach durch einen im Arbeitskreis entwickelten und etablierten dreistufigen Syntheseweg zugänglich.⁵² Mittels der orthogonalen Reaktivität des bifunktionalen Phenothiazins ist es möglich, durch Wahl der Reaktionsbedingungen die beiden vorliegenden elektrophilen Funktionalitäten selektiv anzusprechen, wodurch sich eine Sequenz aus Übergangsmetall-katalysierter Kreuzkupplung und folgender *Knoevenagel*-Kondensation anbietet (siehe Schema 2-1).



Schema 2-1: Vorgeschlagene modulare Synthesesequenz, bestehend aus einer Übergangsmetall-katalysierten Kreuzkupplung und anschließender *Knoevenagel*-Kondensation im Ein-Topf zur Synthese elektronenreicher Phenothiazin-Merocyanine als Sensibilisatoren für organische Solarzellen.

Das Potential einer solchen **sequenziellen, diversitätsorientierten Dreikomponentensynthese** soll durch beliebige Kombination geeignet funktionalisierter Edukt-Bausteine veranschaulicht und dadurch eine Vielzahl divergenter Chromophorsysteme zugänglich gemacht werden. Dazu ist es nötig, neben einer Auswahl unterschiedlicher bifunktionaler Arylsysteme, eine Variation CH-acider Akzeptorkomponenten sowie eine Auslese der benötigten Metallorganyle für die Kreuzkupplungsmethodik zur Verfügung zu stellen.

Darüber hinaus sollen sich systematische Studien der **Struktur-Eigenschafts-Beziehungen** mittels experimenteller Methoden, wie Absorptions- und Emissionsspektroskopie, sowie

cyclovoltammetrische Messungen und theoretische Methoden wie quantenchemische Rechnungen anschließen, um ein umfassendes Verständnis der elektronischen Struktur der photosensibilisierbaren Farbstoffsysteme zu erlangen.

Durch freie Carboxylat- und Aminfunktionalitäten soll eine Selbstorganisation der Chromophore auf nanokristallinen Titandioxidoberflächen realisiert werden. Nach Interpretation der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen soll eine Vorauswahl vielversprechender Farbstoffderivate Anwendung in **selbst konstruierten farbstoffsensibilisierten Solarzellen** finden und charakteristische Strom-Spannungs-Kurven und Kenndaten wie Füllfaktoren sowie wellenlängenabhängige und Gesamt-Effizienzen bestimmt werden. Die daraus resultierenden Erkenntnisse kommen der weiteren Entwicklung alternativer, modifizierter Chromophorstrukturen zu Gute.

3. Allgemeiner Teil

3.1 Kenntnisstand und Literaturübersicht

3.1.1 Phenothiazin

3.1.1.1 Struktur und elektronische Eigenschaften

Der sehr elektronenreiche, tricyclische Heterocyclus 10*H*-Phenothiazin (**1**) gehört zu der Untergruppe der 1,4-Thiazine, deren zentraler schwefel- und stickstoffhaltiger Thiazinring von zwei Benzoringen anelliert vorliegt (vgl. Abbildung 3.1-1, links).⁵⁴

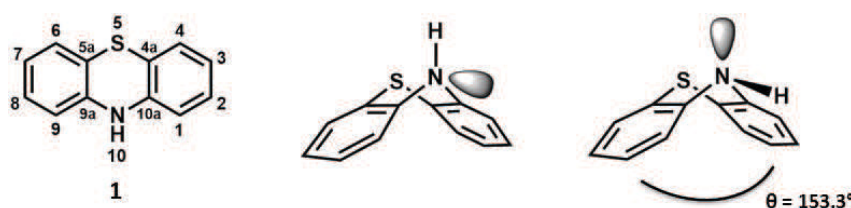


Abbildung 3.1-1: 10*H*-Phenothiazin (**1**). Links: Systematische Nummerierung nach IUPAC; Mögliche Konformationen der Schmetterlingsstruktur: Mitte: *H-extra*, rechts: *H-intra*.

Aufgrund der sp^3 -hybridisierten Heteroatome des Ringsystems und ihrer dadurch bedingten tetraedrischen Bindungsmodalität liegt das Phenothiazin im elektronischen Grundzustand in einer gewinkelten Struktur vor, welche aufgrund ihrer Ähnlichkeit zum tierischen Pendanten als „Schmetterlingsstruktur“ bezeichnet wird. Dies ermöglicht dem Stickstoffatom durch Inversion zwei verschiedene Konfigurationen einzunehmen, die wiederum zwei unterschiedliche Konformationen des Phenothiazins zur Folge haben.⁵⁵ Man unterscheidet die *H-extra*- (Abb. 3.1-1, Mitte) von der *H-intra*-Konformation (Abb. 3.1-1, rechts). Letztere erfährt, aufgrund der Überlappung der π -Systeme der anellierten Benzoringe mit dem Orbital des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms, eine energetische Stabilisierung und stellt damit das favorisierte Konformer *N*-unsubstituierter Phenothiazine dar. Aus sterischen Gründen liegt bei einer Alkylierung die *H-extra*-Konformation vor, wodurch das freie Elektronenpaar eine *quasi*-äquatoriale Position einnimmt. Die Art der Substitution am Stickstoffatom beeinflusst darüber hinaus die Größe des Faltwinkels θ bezüglich der S/N-Molekülachse, welche sowohl eine Stauchung als auch eine Aufweitung in Bezug auf das nicht

substituierte 10*H*-Phenothiazin ($\theta = 153.3^\circ$) erfahren kann (vgl. Abb. 3.1-2).⁵⁶ Dabei ist die Änderung sowohl von sterischen als auch elektronischen Effekten abhängig. Alkylketten und Arylsubstituenten stauchen im Allgemeinen den Winkel, im Fall des Ethylrestes gar auf 135.0° .⁵⁷ *Ortho*-Substituenten einer Arylsubstitution hingegen weiten den Winkel proportional zu ihrer räumlichen Ausdehnung.^{58,59}

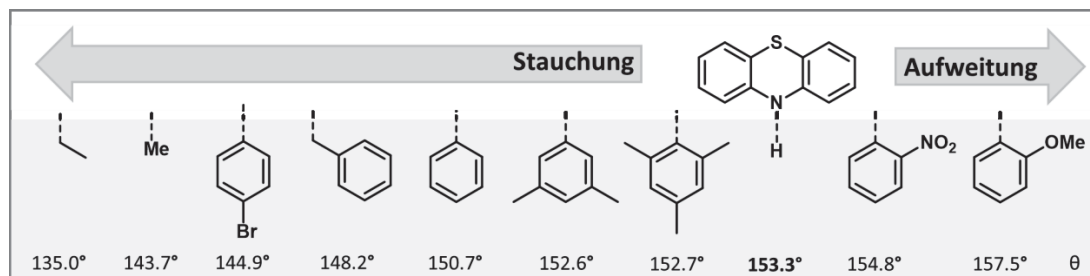
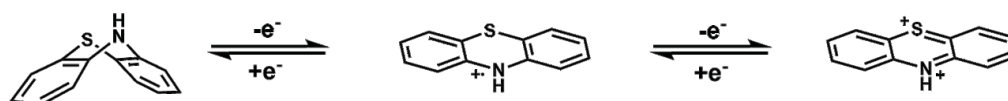


Abbildung 3.1-2: Einfluss der Stickstoffsubstitution auf die Größe des Faltwinkels der Schmetterlingsstruktur des Phenothiazins.

Aber auch das Substituentenmuster des eigentlichen Heterocyclus übt Einfluss auf die Schmetterlingsstruktur aus und gipfelt, in Form des 1,3,4-Trifluor-2-nitro-10*H*-phenothiazins mit einem Faltwinkel von nahezu 178° , in ihrer vollständigen Auflösung.⁶⁰

Phenothiazin und seine niedermolekularen Derivate sind meist farblose bis gelbe Verbindungen, welche sich durch längere Einwirkung von Licht und Luftsauerstoff oxidativ zersetzen.⁶¹ Mittels cyclovoltammetrischer Messungen können dem unsubstituierten Heterocyclus zwei reversible Oxidationen mit Halbstufenpotentialen von $E_{1/2}^{0/+1} = 270 \text{ mV}$ und $E_{1/2}^{+1/+2} = 770 \text{ mV}$ in Acetonitril/Tetraethylammoniumperchlorat⁶² nachgewiesen werden. Weiterführende Untersuchungen der oxidierten Zustände mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie konnten die erste Elektronenentnahme dem Stickstoffatom zuordnen,⁶³ wodurch eine Planarisierung des Ringsystems ermöglicht wird (siehe Schema 3.1-1).⁶⁴



Schema 3.1-1: Reversibles Oxidationsverhalten des Phenothiazins, einhergehend mit einer Planarisierung des tricyclischen Ringsystems.

Dieser besonderen Eigenschaft verdankt das Phenothiazin den besonders stabilen Charakter des Radikalkations, begründet mit der formalen Delokalisierung der positiven Ladung auf das komplette Ringsystem durch die Überlappung der *N*-C- und S-C- π -Orbitale. Die Zweitoxidation führt zum Dikation. Elektronenspinresonanz(ESR)-spektroskopische Messungen zeigen, dass die zusätzliche positive Ladung am Schwefelatom lokalisiert ist. In Gegenwart neutralen Phenothiazins kommt es hier allerdings stets zur Komproportionierung des Dikations zum stabileren Radikalkation.

Die substitutionsabhängigen Absorptionsspektren zeigen im Falle des unsubstituierten Pendanten π - π^* -Übergänge des tricyclischen Grundgerüsts, welche sich zu einem intensiven Maximum bei $\lambda = 253 \text{ nm}$ und einem schwächeren längerwelligen Maximum bei $\lambda = 320 \text{ nm}$ (Lösungsmittel:

Dichlormethan) charakterisieren lassen.⁶⁵ Theoretische Untersuchungen an Phenothiazin-Fluoren-Oligomeren von *Feng et al.* zeigen, dass der photonisch angeregte Zustand ebenfalls mit einer Planarisierung des Ringsystems einhergeht.⁶⁶

3.1.1.2 Ursprung und Synthese des Phenothiazins

Der Klasse der Phenothiazine konnte bis dato kein natürlicher Ursprung nachgewiesen werden und sie ist daher allein auf synthetischem Wege zugänglich. Historisch gesehen trat das Strukturelement 1876 zum ersten Mal auf die Bühne chemischer Synthesearbeiten in Form des Methyleneblaus (vgl. Abbildung 3.1-3), welches als blauer Farbstoff von *Caro* in den Laboratorien der *BASF* geschaffen wurde.

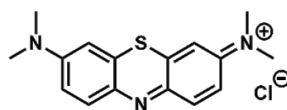
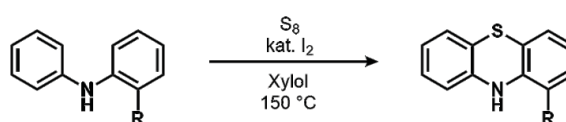


Abbildung 3.1-3: Methyleneblau, gilt als Ursprung des Phenothiazin-Strukturtyps.

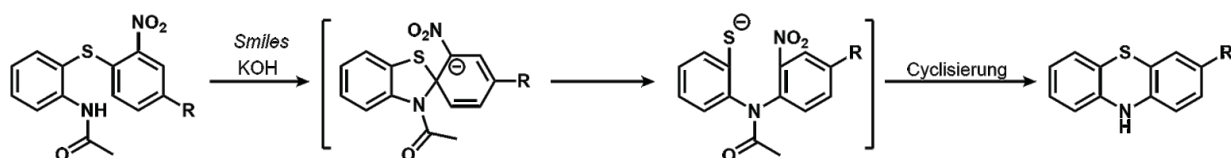
Untersuchungen zur chemischen Konstitution gehen jedoch vor allem auf *Bernthsen* zurück, die 1883 in der Präsentation der ersten gezielten Synthese des Phenothiazins resultierten.⁶⁷ Den Ausgangspunkt bildet dabei Diphenylamin, welches in Anwesenheit von Schwefel unter hohen Temperaturen von 250 °C zur Cyclisierung gebracht werden kann. Modifikationen nach *Kadaba* ermöglichen durch Zugabe von Iod und Verwendung von Xylol als Lösungsmittel den Gebrauch gemilderter Temperaturen von 150 °C.⁶⁸ Dadurch sind zudem in 1-Position substituierte Derivate wie 1-Chlor-, 1-Methyl- oder 1-Methoxyphenothiazin zugänglich (siehe Schema 3.1-2).



Schema 3.1-2: Modifizierte Synthesebedingungen nach *Kadaba* zum Aufbau 1-substituierter 10H-Phenothiazine; R = -Cl, -Me, -OMe.⁶⁸

Eine sich anschließende Optimierung gelang nach Einzug der Mikrowellentechnologie in die moderne Synthesechemie. Entsprechend modifizierte Varianten der *Bernthsen*-Synthese wurden unabhängig voneinander von *Villemin*⁶⁹ und *Silberg*⁷⁰ publiziert und machen nach kürzester Reaktionszeit, ein zudem erweitertes Spektrum 1-substituierter Phenothiazine zugänglich.

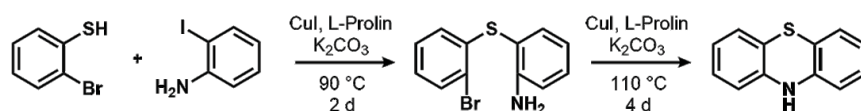
Ausgehend von amino- und nitrosubstituierten Diphenylthioethern stellt die *Smiles*-Umlagerung den Schlüsselschritt einer weit verbreiteten und zudem auch in dieser Arbeit genutzten Methodik zur Darstellung substituierter Phenothiazine dar (siehe Schema 3.1-3).⁷¹



Schema 3.1-3: Darstellung 3-substituierter Phenothiazine nach *Smiles* über eine intermediär durchlaufene, doppelte aromatische Substitution.⁷¹

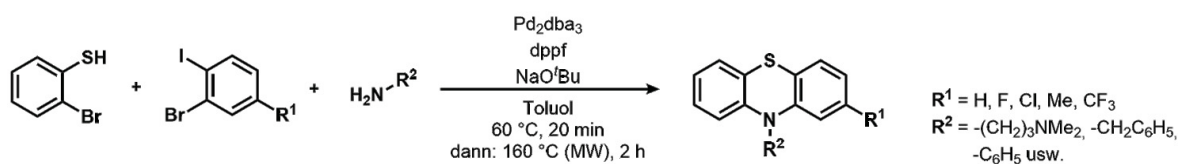
Der Mechanismus verläuft über eine intramolekulare, nucleophile aromatische Substitution, die durch die Deprotonierung der acylgeschützten Aminofunktionalität ausgelöst wird. Ein Angriff *ipso* zum Schwefelatom führt intermediär zu einer *spirocyclischen*, anionischen Zwischenstufe, welche durch elektronenziehende *ortho*- und *para*-Substituenten stabilisiert wird. Diese formale Umlagerung führt von einer Schwefel- zu einer Stickstoff-verbrückten diphenylischen Spezies, welche durch eine zweite intramolekulare, nucleophile aromatische Substitution und damit ringschließende Reaktion unter Abspaltung der Nitrofunktionalität das tricyclische Phenothiazingerüst bildet.⁷²

Aber auch mit Hilfe Übergangsmetall-katalysierter Kupplungsreaktionen sind Phenothiazine erfolgreich darstellbar. *Ma et al.* etablierten eine Sequenz aus zwei aufeinander folgenden *Ullmann*-Kupplungen eines 2-Iodanilins und 2-Bromthiophenols.⁷³ Temperaturkontrolliert schließt sich dabei der intermolekularen Kreuzkupplung zum Bromphenylthioanilin eine intramolekulare und damit ringschließende Kupplung zum gewünschten Heterocyclus an (siehe Schema 3.1-4). Aufgrund der Toleranz vielfältiger Eduktstrukturen eröffnet dies den Zugang einer breiten Variabilität des Substitutionsmusters des Heterocycluses.



Schema 3.1-4: Kupfer-katalysierte Synthesesequenz aus zwei aufeinanderfolgenden Kupplungsreaktionen nach *Ullmann* zum Aufbau des Phenothiazin-Grundkörpers.⁷³

Jørgensen et al. entwickelten eine Palladium-katalysierte Mehrkomponentensynthese ausgehend von 2-Bromthiophenol, 1,2-Dibrom- bzw. 1-Iod-2-brombenzol und einem aliphatischen bzw. aromatischen primären Amin.⁷⁴ Die entsprechenden Stickstoff-substituierten Phenothiazinderivate können nach Mikrowellenbestrahlung und Anwesenheit von Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0) (Pd_2dba_3) als Katalysator und Bis(diphenylphosphano)ferrocen (dppf) als Ligand in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden (siehe Schema 3.1-5).



Schema 3.1-5: Palladium-katalysierte Mehrkomponentensynthese nach *Jørgensen*.⁷⁴

3.1.1.3 Anwendungen der Phenothiazine

3.1.1.3.1 Farbstoffe

Die Geburtsstunde der systematisch verstandenen Organischen Chemie geht einher mit der Entwicklung der Teerfarbenchemie Mitte des 19ten Jahrhunderts. Sie befähigte zur gezielten Synthese künstlicher Farben, welche sich aufgrund der aufkommenden farbenfrohen Mode, zum dominierenden Produkt der damaligen chemischen Industrie entwickelte.⁷⁵ Firmengründungen wie *AGFA* und *BASF* kurbelten die Entwicklung tausender neuartiger Farbstoffe an, unter denen sich neben Mauvein und Magenta (heute Fuchsin) auch Phenothiazin-haltige Vertreter wie Methylenblau (vgl. Abb. 3.1-3) und *Lauths* Violett befanden. Mit der großtechnischen Herstellung dieser Teerfarbstoffe wurde eine neue Ära in der Färbung von Faserstoffen wie Baumwolle und Seide beschritten und exotische anorganische Chromophore wurden vom Markt verdrängt.

3.1.1.3.2 Pharmakologie

Abseits der organischen Farbstoffchemie stellte Phenothiazin über ein Jahrhundert die Leitstruktur einer Vielzahl pharmakologischer und biomedizinischer Medikationen dar und erlebt dieser Tage womöglich eine Wiedergeburt als Antioxidans im Kampf gegen neurodegenerative Krankheiten.⁷⁶

1890 entdeckte *Ehrlich* die Fähigkeit Methylenblaus der selektiven Färbung plasmodienter Bestandteile des Blutes und schloss auf eine gleichzeitige, spezifische Auslöschung ihrer toxischen Wirkung.⁷⁵ Dies begründet den ersten, heute jedoch umstrittenen, medizinischen Einsatz eines Phenothiazinderivates als Mittel gegen Malaria Ende des 19ten Jahrhunderts.⁷⁷ Mit dem Befund *Campbell* und *Howards* der insektiziden Aktivität unsubstituierten Phenothiazins gegenüber Schädlingen wie Moskito-Larven und Fruchtfliegen, konnte das Wirkspektrum alsbald über das einzelliger Organismen hinaus erweitert werden.⁷⁸ Der Gebrauch in heimischen Gärten war aber aufgrund der mangelnden Substrathaftung und Haltbarkeit begrenzt. Durch einen verzögerten Welkprozess des behandelten Obstes konnte jedoch zudem auf eine antibakterielle und antifugale Wirkung des Präparates geschlossen werden.⁷⁹ Als Anthelminthikum fand es Anfang der 30er Jahre prophylaktische Anwendung bei Nutztvieh und wurde zu Zeiten mangelnder Hygiene während des zweiten Weltkrieges auch menschlichen Körpern verabreicht.⁸⁰ Hohe Einnahmedosen gingen jedoch mit einer Vielzahl an Nebenwirkungen wie Schlaflosigkeit und Gelbsucht einher, wodurch alternativen und potenteren Medikamenten der Weg bereitet wurde.⁸¹

Promethazin (vgl. Abb. 3.1-4, Mitte links) wurde als Allergikum und zur Co-Medikation in der Anästhesie bekannt.⁸² Der potentielle Nachfolger Chlorpromazin (vgl. Abb. 3.1-4, Mitte) versagte, aufgrund zahlreicher Nebenwirkungen, führte aber ab 1952 zu einer grundlegenden Revolution der medizinischen Therapie psychiatrischer Störungen und gilt heute als Begründer der modernen

Psychiatrie. Es zeigte als Beruhigungsmittel, Anxiolytikum und Psychopharmakon außergewöhnliche Erfolge bei psychotischen Patienten durch gezielte Blockierung ihrer Angstzustände.⁸³ Unzählige Dokumentationen berichten von lebensverbesserten Zuständen, jahrelang eingesperrter Patienten durch kontinuierliche Medikation mit Chlorpromazin.⁸⁴ Aufgrund der unselektiven Wirkungsweise des Präparates, als Antagonist zahlreicher Neurotransmitter-Rezeptoren wie Dopamin D1-D5, Histamin und Serotonin, waren zahlreiche Nebenwirkungen bis hin zu motorischen Störungen zu ertragen.⁸⁵ Das mangelnde Verständnis der Wirkmechanismen verwehrt der Wissenschaft die Entwicklung spezialisierter und selektiverer Folgepräparate und resultierte Ende des zwanzigsten Jahrhunderts in der kontinuierlichen Verdrängung der phenothiazinhaltigen Präparate. Bis zu diesem Zeitpunkt waren Antipsychotika mit Phenothiazin-Kern fast 40 Jahre konkurrenzlos und sind in klinischen Anwendungen bis heute nicht wegzudenken.⁷⁶ So nannte die Welthandelsorganisation noch 2009 unter den drei unentbehrlichsten Medikamenten bei Psychosen neben Haloperidol (Haldol®) zwei Phenothiazinpräparate: Chlorpromazin (Megaphen®) und Fluphenazin (Generikum) (Abb. 3.1-4, Mitte rechts).⁸⁶

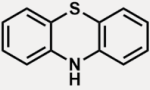
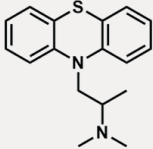
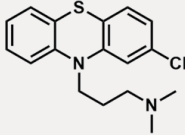
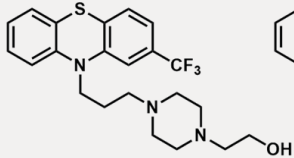
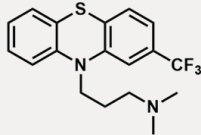
				
Phenothiazin	Promethazin	Chlorpromazin	Fluphenazin	Trifluorpromazin
Leitstruktur, anthelminthische, antiseptische und antioxidante Eigenschaften	Klassisches Antihistaminikum und Allergikum, weltweiter Gebrauch bis heute	Das erste Antipsychotikum und Begründer der modernen Psychiatrie	Potentes Antipsychotikum auf der WHO-Liste der essentiellen Medikamente 2009	Antipsychotikum und hemmende Wirkung des mykobakteriellen Wachstums

Abbildung 3.1-4: Berühmte Vertreter der pharmakologisch aktiven Phenothiazinderivate.

Durch aktuelle Studien zur antibakteriellen Forschung konnte einer Reihe der Psychopharmakologie entliehenen Phenothiazinstrukturen, allen voran Trifluorpromazin (vgl. Abb. 3.1-4, rechts), eine hemmende Wirkung mykobakteriellen Wachstums nachgewiesen werden, was vor allem interessant für zukünftige Tuberkulose-Behandlungen sein könnte.⁸⁷ Die antioxidative Wirkung des resonanzstabilisierten Radikalkations des Phenothiazins wird heute zunehmend verstanden und spielt in der aktuellen Erforschung und gezielten Unterdrückung *oxidativen Stresses*⁸⁸ eine besondere Bedeutung.⁸⁹ In diesem Zustand liegt ein Ungleichgewicht oxidierten und reduzierten Stoffe im Organismus vor, was heute als Ursache für das Altern eines Menschen, sowie autoimmuner und neurodegenerativer Erkrankungen wie Parkinson und Alzheimer gesehen wird. In neusten Studien zur Alzheimerbekämpfung konnte das Eingreifen Methylenblaus als Antioxidans in pathogenetischen Prozessen der Krankheit nachgewiesen werden. Eventuell begründet dies die Entwicklung eines neuen Phenothiazin-basierten Präparats für die Medizin des 21. Jahrhunderts.

3.1.1.3 Molekulare Elektronik

Den außergewöhnlichen elektronischen Eigenschaften des Phenothiazins sind seine zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten in der Molekularen Elektronik geschuldet. Die Ausbildung des Thiazinrings, verbrückt über ein elektronenreiches Schwefelatom, verhilft dem Heterocyclus zu einem erniedrigten Oxidationspotential und damit einhergehend zu einem verstärkten Donorcharakter im Vergleich zu seinen direkten Verwandten in Form des Diphenylamins und Carbazols.^{43c} Diesen Eigenschaften verdanken Phenothiazinderivate Nutzen in Lithium-Ionen-Batterien, wo sie durch effektiven Schutz vor Über- und Entladungszuständen für eine besondere Langlebigkeit sorgen.⁹⁰

Theoretische⁹¹ und experimentelle Studien^{43a} zeigen, dass aufgrund der Schmetterlingsstruktur, Phenothiazin-basierte Moleküle weniger zu intermolekularen Wechselwirkungen wie π -Stacking, Excimer- und Aggregatbildung neigen, was vielfältige Vorteile in der Verarbeitung und Konstruktion elektrofunktionaler Devices bietet.

Weiterhin verdankt das Phenothiazin zudem seinen strukturell einstellbaren und teils intensiven Absorptions- und Emissionseigenschaften die Verwendung als beliebter Synthesebaustein in der Entwicklung elektrooptischer Materialien. *Kulkarni et al.* präsentierten eine strukturell einfache Phenothiazin-Chinolin-Diade, welche sich aufgrund ihrer hohen Fluoreszenzquantenausbeute für den Einsatz in Emitterschichten organischer Leuchtdioden eignet (vgl. Abbildung 3.1-5, links).⁹²

Auch im Arbeitskreis *Müller* konnten Akzeptor-substituierte Phenothiazin-Chromophore und -Fluorophore mit adressierbaren und einstellbaren Oxidationspotentialen synthetisiert werden. Der licht- bzw. redoxgesteuerte, reversible Übergang zweier stabiler Zustände begründet ihren Einsatz als molekulare Schalterstrukturen.^{1,49} Außerdem kann die bei Donor-Akzeptor-Systemen durchlaufene Elektronenseparation für elektronische Folgeprozesse genutzt werden, wie sie in der Photosynthese eine bedeutende Rolle spielen und in farbstoffsensibilisierten Solarzellen praktische Anwendung finden (vgl. Kapitel 3.1.2.4 – Farbstoffsensibilisierte Solarzellen).

Die von *Hauck* synthetisierten kreuzförmigen Phenothiazin-Fluorophore zeichnen sich durch eine besondere Donor-Akzeptor-Topologie aus (vgl. Abbildung 3.1-5, rechts).^{1a,45c}

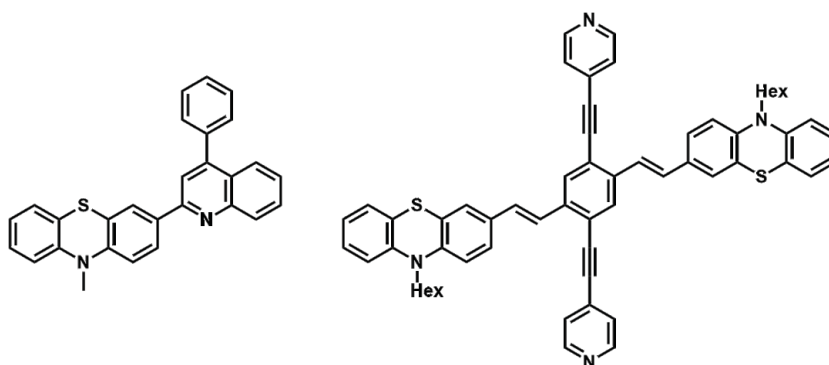


Abbildung 3.1-5: Links: Chinolin-substituiertes *N*-Methylphenothiazin nach *Kulkarni*;⁹² rechts: Kreuzförmiges Phenothiazin-Fluorophor nach *Hauck*.^{1a,45c}

Die Orthogonalität der funktionalen Einheiten bedingt eine räumliche Trennung der Grenzorbitale, welche durch geeignete Koordinationsstellen gezielt adressierbar sind. Durch charakteristische Wechselwirkungen lassen sich derartige Strukturen als Sonden für Metallkationen verwenden, da sie in Kombination differenziertes Absorptions- und Emissionsverhalten aufweisen.

Nicht konjugiert verknüpfte Donor-Akzeptor-Komposite dienen dem Studium des photoinduzierten Elektronentransfers (PET). Solche biomimetischen Modelle stoßen in der Nachahmung photosynthetischer Mechanismen auf großes wissenschaftliches Interesse (vgl. Kapitel 2 – Einleitung).

Auch innerhalb π -konjugierter, alternierender Donor-Akzeptor-Polymeren finden Phenothiazine Anwendung. Durch ihren elektronenschiebenden Charakter destabilisieren sie das HOMO-Energie-niveau des Molekülstrangs, was zu entsprechend kleinen Bandlücken führt. Die resultierenden p-halbleitenden Materialien dienen in der Materialwissenschaft zur Realisierung organischer Feldeffekttransistoren, organischer Leuchtdioden^{43,93} und Polymer-basierter Solarzellen (vgl. Kapitel 3.1.2.3 – Plastiksolarzelle).

3.1.2 Solarzellen

In der Photovoltaik wird mit Hilfe von Solarzellen Lichtenergie, vorzugsweise aus Sonnenlicht, in elektrische Energie umgewandelt. Der Umwandlungsprozess beruht auf dem von *Becquerel* 1839 entdeckten Photoeffekt, bei dem unter Lichteinstrahlung in halbleitenden Festkörpern freie Ladungsträger generiert werden können.⁹⁴ Nach der Bändertheorie der Halbleiter wird durch Absorption des Photons ein gebundenes Elektron des Valenzbandes über die Bandlücke E_g hinweg in das unbesetzte Leitungsband angeregt. Die nun freien Ladungsträger des generierten Elektron/Loch-Paares können durch ein Potentialfeld angesprochen werden. Der gerichtete, entgegengesetzte Abtransport der Elektronen und Löcher bedingt einen makroskopisch nutzbaren Stromfluss, was dem Grundprinzip konventioneller Solarzellen entspricht (vgl. Kapitel 3.1.2.1).⁹⁵ Dabei können nur Photonen zur Stromerzeugung genutzt werden, deren Energien $h\nu$ größer oder gleich der Bandlücke des eingesetzten Halbleiters sind. Mit einer Bandlücke von $E_g = 1.1$ eV heutiger konventioneller Siliziumzellen sind damit 77 % des zur Verfügung stehenden Sonnenspektrums bis zu einer Wellenlänge von 1100 nm zur Energieerzeugung nutzbar (vgl. Abbildung 3.1-6).⁹⁶

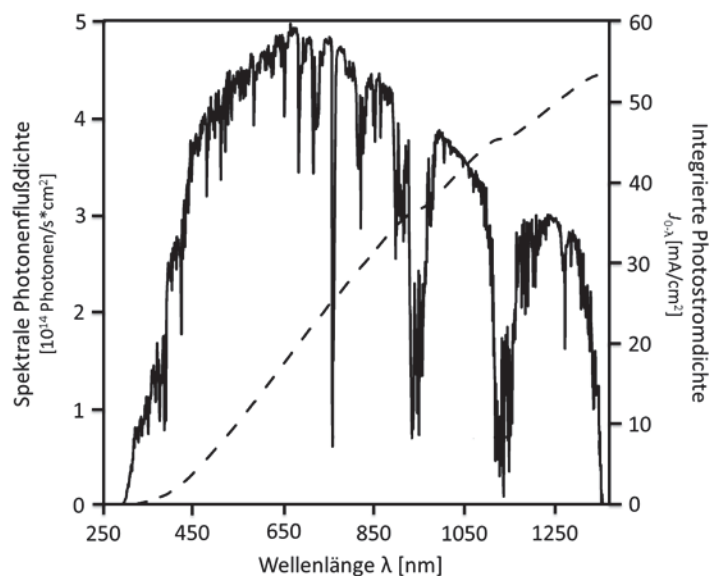


Abbildung 3.1-6: Spektrale Photonenflussdichte des Sonnenspektrums, künstlich erzeugtes Sonnenspektrum nach AM 1.5G (durchgezogene Linie). Kumulative Photostromdichte: Summe des maximal erzielbaren Stromflusses bei einer Bestrahlung von 300 nm bis zur jeweiligen Wellenlänge (gestrichelte Linie).⁹⁷

Neuartige, organische Materialien ermöglichen seit Ende des letzten Jahrhunderts die Realisierung alternativer, photovoltaischer Architekturen, wie die Plastik- (vgl. Kapitel 3.1.2.3) und Farbstoff-solarzelle (vgl. Kapitel 3.1.2.4). Die hier zu überwindende Energiedifferenz ist durch den Abstand der HOMO- und LUMO-Energieniveaus der aktiven Chromophormaterialien gegeben. Im Gegensatz zu (halb)leitenden Materialien kommt es dabei nicht zur Ausbildung freier Ladungsträger sondern zur Entstehung von gebundenen Elektron/Loch-Paaren, welche erst durch ein geeignetes Moleküldesign

und eine optimierte Zellarchitektur durch Folgeprozesse in freie Ladungen getrennt, separiert und abtransportiert werden können.

Während konventionellen Zellen unterhalb der Bandenergiegrenze nahezu das volle Sonnenlichtspektrum zur Anregung ihrer Elektronen ins Leitungsband zur Verfügung steht, zeigen ihre organischen Pendanten definierte Absorptionsbanden. In der Regel sind hier zudem größere Energiedifferenzen von aktuell ca. 1.2 - 2.0 eV zu überwinden, was in den meisten Fällen den limitierenden Faktor der Zellperformance darstellt (siehe folgende Kapitel). Bei einer Bandlücke von $E_g = 2.0$ eV sind nur noch Photonen höherer Energie und damit unterhalb einer Wellenlänge von 620 nm in der Lage elektrochemische Prozesse in der photoaktiven Zellschicht auszulösen, was gerade einmal 20 % des Sonnenspektrums entspricht. Daher sind Materialien organischer und anorganischer Natur von Nöten, die sich durch eine möglichst kleine Anregungsenergie und damit einem bathochrom verschobenen und zusätzlich panchromatisch ausgedehnten Absorptionsspektrum auszeichnen, um den korrespondierenden Solarzellen eine möglichst große Lichtquantenausbeute zu ermöglichen.

Der wichtigste und zudem meist diskutierte Parameter zur Beurteilung der Qualität und Performance einer beliebigen Solarzelle ist die Photoumwandlungseffizienz (*Photo-Conversion-Efficiency*; PCE) oder auch Gesamteffizienz η , was dem prozentualen Verhältnis der tatsächlich erreichten maximalen Nutzleistung $P_{\max}$ des Systems zur Eingangsleistung P_{in} der jeweiligen Lichtquelle entspricht (Gleichung 01):⁹⁷

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{in}}} * 100 \% = \frac{J_{\max} * U_{\max}}{I_L} * 100 \% = \frac{J_{\text{sc}} * U_{\text{oc}} * \text{FF}}{I_L} * 100\% \quad (01)$$

Die maximale Nutzleistung ist dabei das Produkt des Stromflusses $J_{\max}$ und der Spannung $U_{\max}$, die an diesem Betriebspunkt der Zelle dem System entnommen werden können. I_L ist die Bestrahlungsstärke der Lichtquelle.⁹⁸ Mit Hilfe der graphischen Darstellung einer typischen, experimentell ermittelten Strom-Spannungs-Kurve einer Solarzelle (*UI*-Kennlinie) lassen sich $P_{\max}$ und eine Reihe weiterer wichtige Beziehungen und Parameter zur Charakterisierung der Zelle herleiten (vgl. Abb. 3.1-7). Zwei weitere interessante Schlüsselcharakteristika der Solarzellen sind die äußeren Grenzen der Strom-Spannungs-Beziehung, an denen aufgrund eines wertlosen Faktors des Leistungsproduktes keine Leistung erzeugt wird. Die Kurzschlussstromdichte J_{sc} beschreibt den maximal erreichbaren Stromfluss der Zelle ohne jeglichen extern angelegten Widerstand oder Verbraucher. Die Größe wird beeinflusst durch systemeigene Faktoren, wie die Zahl absorbierter Photonen, die Effizienz des Ladungstransfers und der Ladungsträgerbeweglichkeit innerhalb des Devices. Die Leerlaufspannung U_{oc} gibt wiederum die Spannung an, die erreicht werden kann, wenn kein Stromfluss ermöglicht wird, d.h. ein externer „unendlich“ großer Widerstand angelegt wird. Die Größe der Spannung wird maßgeblich durch die Bandlücke des Halbleiters bzw. die Differenz der HOMO- und LUMO-Energieniveaus des organischen

Atmosphärenhöhe bereithalten. Das entspricht in etwa den Gegebenheiten in Mitteleuropa zur Sommerzeit.¹⁰¹ Experimentell kann ein solches Spektrum mit Hilfe kommerziell erhältlicher Filter realisiert werden.

Neben der PCE, die die gemittelte Effizienz des gesamten Sonnenspektrums wiedergibt, wird zudem die IPCE, die „*Incident Photon-to-Current Efficiency*“ bestimmt, welche eine wellenlängenabhängige Aussage zur Effizienz der Photonen-Elektronen-Umwandlung ermöglicht.⁹⁸ Dabei ist die IPCE definiert als das Verhältnis der Anzahl der erzeugten Elektronen N_e zu der Anzahl der einfallenden Photonen N_p pro Sekunde und Fläche (vgl. Gleichung 03).

$$\text{IPCE} = \frac{N_e}{N_p} * 100 \% \quad (03)$$

Die Anzahl der erzeugten Elektronen mit der Elementarladung e ergibt sich aus der Stromstärke J , dem Quotienten aus Ladung Q pro Zeit t , die dem System entnommen werden kann (vgl. Gleichung 04):

$$J = \frac{Q}{t} = \frac{N_e * e}{t} \quad \Leftrightarrow \quad N_e = \frac{J * t}{e} \quad (04)$$

Ebenso lässt sich die Anzahl der einfallenden Photonen aus der Energie E_p und Leistung P_p eines Photons in Bezug zur Gesamtleistung des einfallenden Lichtes I_L berechnen (vgl. Gleichung 05):

$$I_L = \frac{\lambda * t}{h * c} N_p \quad \Leftrightarrow \quad N_p = \frac{I_L * t * \lambda}{h * c} ; \quad \text{mit } E_p = \frac{h * c}{\lambda} \quad \text{und } P_p = \frac{E_p}{t} \quad (05)$$

Damit ergibt sich für die IPCE die folgende Beziehung (Gleichung 06):

$$\text{IPCE} = \frac{N_e}{N_p} = \frac{h * c * t * J}{e * I_L * t * \lambda} = \frac{1240 * J}{I_L * \lambda} \quad (06)$$

Üblicherweise wird nur das Maximum der wellenlängenabhängigen IPCE-Kurve angegeben, was keine Aussage über den Verlauf und der Ausdehnung ermöglicht.

3.1.2.2 Konventionelle Solarzellen

3.1.2.2.1 Aufbau und Funktionsweise⁹⁸

Der Großteil aller weltweit eingesetzten Solarzellmodule basiert auf kristallinem Silizium als Halbleitermaterial. Dabei wird das ca. 200 μm dicke und mit Bor vordotierte (p-dotierte) Material an beiden Oberflächen bis ca. 1 μm in die Tiefe nachdotiert. Während der rückwärtigen Seite der korrespondierenden Solarzelle weitere überschüssige Defektelektronen hinzugefügt werden, um damit eine hochgedopte Pufferzone (p^+) zwischen der Basis und dem Rückseitenkontakt zu generieren, wird die zum Lichteinfall gerichtete Seite durch Phosphoreinwirkung n-dotiert (vgl. Abb. 3.1.8, links).

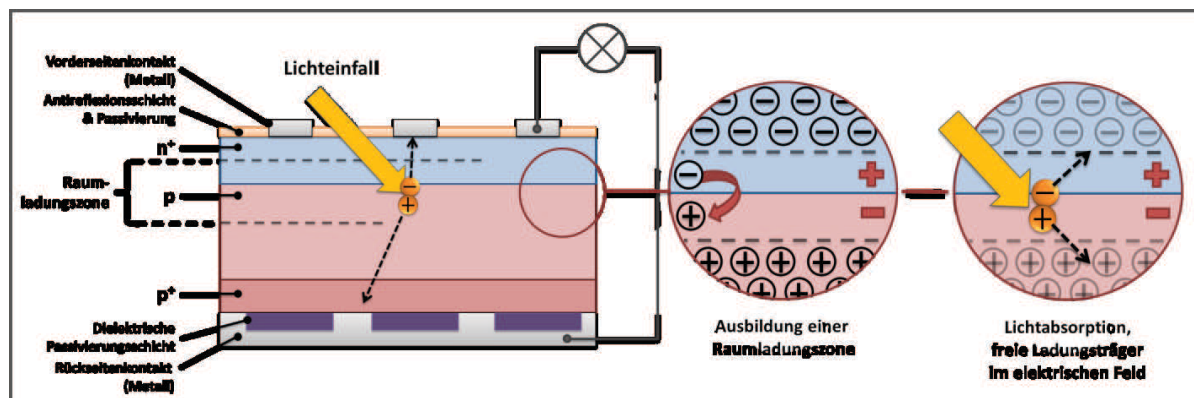


Abbildung 3.1-8: Links: Schematischer Aufbau einer konventionellen Solarzelle aus Silizium-Halbleitermaterialien; Mitte: Der Kontakt der n- und p-dotierten Materialien erzeugt ein permanentes elektrisches Feld, innerhalb der sogenannten Raumladungszone; rechts: Durch Lichtabsorption entstehen freie Ladungsträger, die vom elektrischen Feld in Vorzugsrichtung beschleunigt werden.

Diese Drei-Schichten-Struktur befindet sich zwischen zwei Elektroden, wobei die obere, dem Licht zugewandte lediglich aus diskreten Kontaktfingern besteht, um Photonen ungehindert passieren zu lassen. Zwischen ihnen ist eine Passivierungs- und Antireflexionsschicht aufgebracht, welche zum einen die Zelle abkapselt und des Weiteren die Lichtquantenausbeute schräg auftreffenden Lichtes erhöht. Rückseitig sorgt die hochgedopte Pufferzone zusammen mit der dielektrischen Passivierungsschicht für eine niedrige Rekombinationsrate der generierten Ladungsträger an der angrenzenden Elektrode. Während der p-Halbleiterbereich der Siliziumschicht aufgrund des geringen Anteils niedervalenteren Bors innerhalb des Kristallgitters, bewegliche Elektronenlöcher besitzt, zeichnet sich der n-Halbleiter mit höhervalenteren Phosphoreinschlüssen durch frei bewegliche Elektronen aus. Isoliert voneinander sind diese Materialien elektronisch neutral. Bringt man sie aber in Kontakt, wie es bei einer Solarzelle der Fall ist, kommt es innerhalb der sogenannten Raumladungszone zur Ausbildung eines elektrischen Feldes und damit zur Ionisation der Materialien innerhalb dieses begrenzten Bereichs (vgl. Abb. 3.1-8, Mitte). Der n-dotierte Bereich, welcher über frei bewegliche Elektronen verfügt, erhält dadurch eine positive Ladung an der Grenzschicht, während der p-dotierte Bereich durch Elektronenaufnahme eine negative Partialladung erfährt.

Während der Lichtbestrahlung der Solarzelle kommt es zur Absorption von Photonen durch das Halbleitermaterial im Inneren der Zelle, wodurch Elektronen ins Leitungsband angeregt werden (vgl. Abb. 3.1-8, rechts). Elektronen und Löcher sind delokalisiert und diffundieren unabhängig voneinander durch den Halbleiter. Wenn sie innerhalb ihrer Lebenszeit, vor einer möglichen Rekombination, die Raumladungszone erreichen oder eventuell sogar innerhalb dieses Bereichs erzeugt werden, geraten sie in den Einfluss des dort herrschenden, permanenten elektrischen Feldes und werden durch dieses in Vorzugsrichtung beschleunigt und zu ihren korrespondierenden Elektroden getrieben. Dadurch entsteht ein Stromfluss, der an den Elektroden abgegriffen und genutzt werden kann.

Im Wesentlichen haben sich drei Arten Silizium-basierter Solarzellen etabliert, die sich durch ihre divergente Halbleiter-Morphologie in den Herstellungskosten und der Effizienz der Stromerzeugung unterscheiden. Dabei muss zwischen den publizierten Laborwerten¹⁰² und den tatsächlich erreichten Wirkungsgraden industriell produzierter Zellmodule¹⁰³ unterschieden werden, wobei es nicht selten zu beachtlichen Differenzen kommt. Daher soll angemerkt sein, dass im Folgenden auf die Leistungsdaten kommerziell erwerblicher, großtechnisch gefertigter Solarzellarchitekturen eingegangen wird.

Dickschichtige Architekturen kristalliner Siliziummaterialien zeigen die höchsten Effizienzen von derzeit 20 % für monokristalline (*c*-Si) und 16 % für polykristalline (*poly*-Si) Halbleiterstrukturen. Letztere finden, aufgrund ihrer kostengünstigeren Herstellung und der dadurch bedingten niedrigeren Amortisationszeiten, bevorzugt Einsatz in der Stromerzeugung. Amorphes Silicium (*a*-Si) ist ebenfalls in der Lage zu funktionsfähigen Solarzellen verarbeitet zu werden. Das Fehlen einer Kristallstruktur macht zwar besonders dünn-schichtige Architekturen möglich, begründet aber auch die niedrigen Effizienzen von 7 %, wodurch *a*-Si lediglich Gebrauch in kleineren Anwendungen wie Taschenrechnern findet.

Alternative Halbleitermaterialien haben sich ebenfalls etabliert, wozu das extrem teure, aber leistungsstarke Galliumarsenid gehört. Mit großtechnisch realisierbaren Umwandlungseffizienzen von 30 % bleibt es allerdings vorerst der Raumfahrt vorbehalten. Außerdem haben seit 2007 Cadmium-tellurid-basierte Zellen den Weg in die Massenproduktion gefunden, da sie sich durch ein kostengünstigeres Herstellungsverfahren auszeichnen.¹⁰⁴ Neben einer verringerten Stromausbeute ($\eta = 10\%$) werden sie jedoch stets aufgrund des Gebrauchs gesundheitsschädlicher Materialien kritisiert.

3.1.2.3 Plastiksolarzelle

3.1.2.3.1 Aufbau

Die erste, effiziente Plastiksolarzelle wurde 1986 von *Tang et al.* beschrieben und lieferte auf Anhieb eine PCE von einem Prozent.¹⁰⁵ Dieser Typ organischer Solarzellen wird auch als Festphasen-Zellen oder *Heterojunction(HJ) solar cells* bezeichnet, da hier eine Kombination aus zwei festphasigen, meist organischen Materialien innerhalb zweier Elektroden zum Einsatz kommt (vgl. Abb. 3.1-9). Die Anode ist auf einem Glassubstrat oder einer vorzugweisen flexiblen Alternative aufgebracht und besteht meist aus einem transparenten, leitfähigen Metalloxid, welches sich zudem durch eine große Austrittsarbeit auszeichnen sollte (z.B. ITO).¹⁰⁶ Sie ist gleichzeitig der Eintrittsort der Sonnenstrahlen, die hier auf das angrenzende photoaktive, organische Material treffen. Die Kathode wiederum bildet das andere Ende der Schichtarchitektur der Zelle und besteht meist aus Metallen niedriger Austrittsarbeit wie Aluminium, Calcium oder Magnesium und dient zudem als Reflektor nicht-absorbierten Lichtes.¹⁰⁶ Die zwei photoaktiven organischen Spezies im Zellinneren haben neben der Absorption des einfallenden Sonnenlichts die Aufgabe, getrieben durch die Lage ihrer elektronischen Energieniveaus zueinander, eine Ladungsträgergeneration und den darauf folgenden Elektronen- bzw. Lochfluss in Vorzugsrichtung zu ermöglichen und voranzutreiben (vgl. Kapitel 3.1.2.3.2). Dazu kombiniert man für gewöhnlich ein elektronendefizitäres Akzeptor- und ein elektronenreiches Donormaterial. Die Zelle von *Tang* bestand aus diskreten Schichten einer solchen Materialauswahl, was der einfachsten Architektur der Plastiksolarzellen entspricht und folglich *Planar-Heterojunction (PHJ)* genannt wird (vgl. Abbildung 3.1-9, A).¹⁰⁵

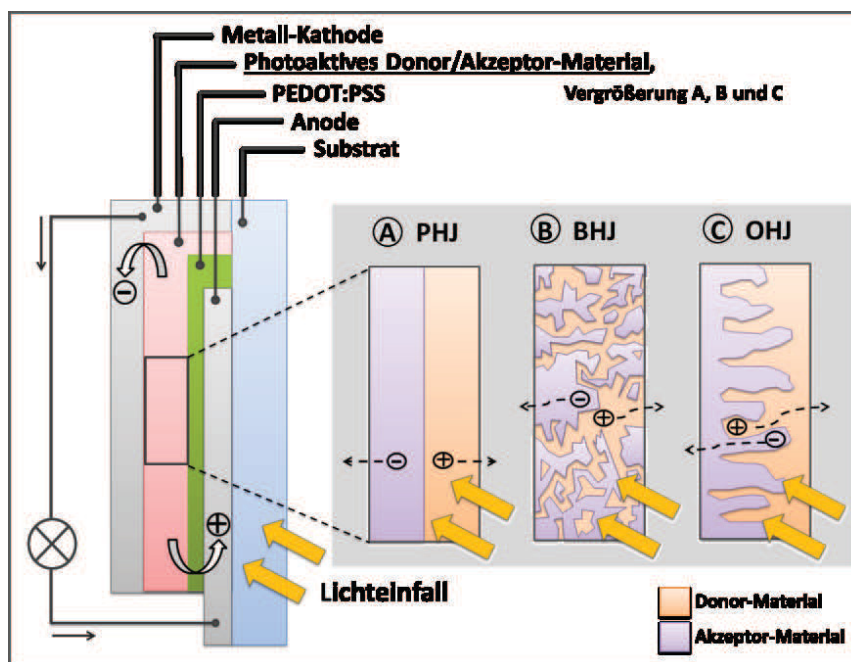


Abbildung 3.1-9: Zellarchitektur und Funktionsweise einer Plastiksolarzelle. Die Vergrößerung zeigt schematisch die unterschiedlichen Möglichkeiten der Grenzflächenbildung zwischen den photoaktiven Donor- und Akzeptormaterialien: **A) Planar-Heterojunction (PHJ)**^{105,106} **B) Bulk-Heterojunction (BHJ)**¹⁰⁷ und **C) Ordered-Heterojunction (OHJ)**¹⁰⁶ (siehe grauen Kästen).

Neben dieser ersten Generation der neuartigen Zellkonstruktion hat sich seit 1995 eine alternative Art der Kombination der Materialien etabliert, welche auf eine spontane Phasenseparation einer gelöst verarbeiteten Mischung der Donor- und Akzeptorkomponenten beruht. Dadurch bildet sich ein bikontinuierliches und sich vollkommen durchdringendes Netzwerk mit nanostruktureller Morphologie aus, welches der Grund einer um ein Vielfaches effizienteren Arbeitsweise dieser sogenannten *Bulk-Heterojunction* (BHJ) *solar cells* ist (vgl. Abb. 3.1-9, B).¹⁰⁷ Neuste Untersuchungen zeigen, dass die schwer zu steuernde „Unordnung“ der Phasen der BHJs zu Performance-limitierenden Nachteilen führt, welche im Zuge eines kontrollierten, sich durchdringenden, kammartigen Wachstums der Donor- und Akzeptordomänen in den sogenannten *Ordered-Heterojunction* (OHJ) *solar cells* überwunden werden können (vgl. Abb. 3.1-9, C).¹⁰⁶

3.1.2.3.2 Funktionsweise

Die Funktionsweise der vorgestellten Plastiksolarzellen basiert trotz ihrer unterschiedlichen Architekturen stets auf der gleichen Reaktionsabfolge, welche sich zu Absorption und Excitonbildung (A), Excitondiffusion (ED), Ladungstransfer (LT), Ladungsseparation (LS), sowie der abschließenden Ladungsträgersammlung an den Elektroden (LTS) zusammenfassen lässt und nur in der Effizienz ihrer Einzelschritte ihren Unterschied findet (vgl. Abb. 3.1-10).¹⁰⁸

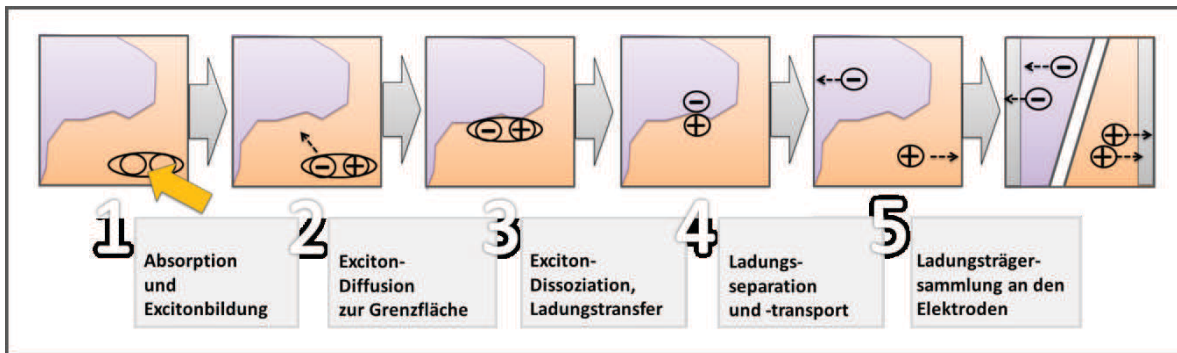


Abbildung 3.1-10: Reaktionskaskade der Stromerzeugung innerhalb einer Plastiksolarzelle. Donormaterial: orange, Akzeptormaterial: violett.

Die Effizienz der Photostromerzeugung $\eta(\lambda, U)$ ist durch das Produkt der Effizienzen dieser Einzelschritte gegeben und lässt sich wie folgt beschreiben (vgl. Gleichung 07; λ = Einstrahlwellenlänge, U = Spannung):

$$\eta(\lambda, U) = \eta_A(\lambda) * \eta_{ED} * \eta_{LT}(U) * \eta_{LS}(U) * \eta_{LTS}(U) \quad (07)$$

Die Kaskade der Photostromerzeugung beginnt mit der Absorption des Sonnenlichtes, was aufgrund des Elektronenreichtums meist dem Donormaterial auferlegt ist. Unzählige Publikationen zeigen, dass die Absorptionseigenschaften der Zelle keineswegs den Ergebnissen des isolierten, gelösten Materials gleichen, sondern dass zahlreiche morphologische Effekte diese beeinflussen.¹⁰⁸

Von Vorteil sind Materialien mit erhöhter Tendenz zur Selbstorganisation in homogenen Schichten oder gar Kristallisationsneigung.¹⁰⁶ Sie weisen meist ein intensiveres und ausgedehntes Absorptionsspektrum auf, welches die Lichtquantenausbeute entscheidend erhöht.¹⁰⁹ Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern führt die Absorption von Photonen nicht zur Bildung freier Ladungsträger sondern, aufgrund der um ein vielfaches kleineren Dielektrizitätskonstante des Materials, zur Ausbildung von Excitonen.¹¹⁰ Diese auch als *Frenkel*-Typ Excitonen bezeichneten angeregten Zustände können als *Coloumb*-Kraft-gebundene Elektron/Loch-Paare beschrieben werden.¹¹¹ Da sie sich auf kürzester Distanz, innerhalb eines Moleküls befinden zeichnen sie sich durch elektronische Neutralität und dem Fehlen eines Dipolmomentes aus.¹¹² Ihre begrenzte Lebenszeit bis zur erneuten Rekombination erlaubt ihnen nur eine sehr kurze Diffusionsstrecke L_D von ca. 10 nm inmitten des Donormaterials.¹¹³ Innerhalb dieses beschränkten Zeit- und Distanzfensters muss das Exciton den Weg zur Grenzschicht der photoaktiven organischen Donor-/Akzeptor-Materialien finden, um erfolgreich eine Dissoziation eingehen zu können. Dabei ist es, aufgrund der Neutralität, nicht durch das elektrische Feld der Zelle beeinflusst.¹¹⁰ Nur Photonen, die in der L_D -Distanz zur Grenzschicht absorbiert werden, tragen somit zum Photostrom bei. Hier zeigt sich der Vorteil der BHJ- und OHJ-Zellarchitektur gegenüber der PHJ-Konstruktion, welche aufgrund extrem vergrößerter Grenzschichten und der damit einhergehenden Verkleinerung der Donor- und Akzeptor-Domänenquerschnitte, die Dissoziationsrate positiv beeinflussen.^{106,114} Elektrostatische Kräfte an der Grenzfläche, welche sich aufgrund der unterschiedlichen Lagen der Energieniveaus der Donor- und Akzeptormaterialien ausbilden, unterstützen die Exciton-Dissoziation mit einem Elektronentransfer zum Material höherer Elektronenaffinität.¹⁰⁵ Das korrespondierende Loch verbleibt hingegen in der Domäne niedrigeren Ionisierungspotentials.¹¹⁵ Die Ladungen sind weiterhin *Coloumb*-gebunden an der Grenzfläche lokalisiert. Das nun vorliegende Dipolmoment des Ladungspaares kann durch das elektrische Feld der Zelle angesprochen werden und somit zu einer Ladungsseparation und zu mehr oder weniger delokalisierten Elektronen und Löchern führen, welche sich entgegengesetzt in Richtung der Elektroden bewegen.^{106,110} Hier spielt nun eine weitere Materialkonstante eine entscheidende Rolle und bedingt damit die Gesamteffizienz der Zelle auf besonderer Weise. Die Ladungsträgerbeweglichkeit μ der Donor- und Akzeptorkomponenten ist ein Maß für ihre Fähigkeit, Löcher bzw. Elektronen durch homogene Filme ihres Materials unter Zuhilfenahme eines elektrischen Feldes zu transportieren. Während anorganische Halbleiter aufgrund ihrer großen, delokalisierten Leitungsbänder mit Beweglichkeiten von bis zu $10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aufwarten, zeigen organische Materialien moderate Größen von $10^{-5} - 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für amorphe und bis zu $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für geordnete bis kristalline Strukturen.¹¹⁰ Auch hier zeigt sich eine bedeutende Abhängigkeit der Performance und Leistung der Solarzelle von der Morphologie der photoaktiven Schicht. Die ungeordnete Domänenverteilung der Donor- und Akzeptormaterialien in BHJ-Solarzellen, welche sogar zum Teil einen hohen

Anteil von inselbildenden und damit isolierten Materialbereichen aufweisen, erschwert die Ausbildung eines homogenen, gleichgerichteten elektrischen Feldes innerhalb der Zelle, welches den eigentlichen Antrieb der freien Ladungsträger darstellt.⁵ Zusätzlich bedingt die willkürliche Morphologie eine erhöhte Rekombinationsrate der Ladungsträger auf ihrem Weg zu den entsprechenden Elektroden. Die alternative Materialverteilung der OHJ-Zellen sollte durch das Vorliegen gleichmäßiger, gerichteter und vor allem kontinuierlicher Strukturen zum einen die Bildung eines homogenen elektrischen Feldes begünstigen, die Ladungsträgerbeweglichkeiten dadurch entscheidend erhöhen und zum anderen die Rekombinationsrate senken.¹⁰⁶ Allerdings ist diese Art der Zellenarchitektur technisch noch schwer realisierbar, weshalb bisher nur organisch/anorganische Kombinationen verwirklicht werden konnten. Die Ladungsträgerbeweglichkeiten der isolierten Materialien sind mit Hilfe von TFT(*Thin-Film-Transistor*)-Charakterisierungen zugänglich,¹¹⁶ wo vor allem die Donormaterialien ein zweites Anwendungsgebiet erfahren.¹¹⁷ Im Allgemeinen zeigen Donormaterialien eine bessere Lochleitung als die Akzeptormaterialien den Elektronentransport unterstützen, weshalb in der Konstruktion der Zellen meist ein erhöhter prozentualer Anteil der elektronendefizitärer Spezies von 60 - 80 % zum Einsatz kommt.¹¹⁸ Dem Ladungstransport schließt sich die Ladungsträgersammlung innerhalb der Elektroden und damit die Vollendung des Stromkreislaufs über eine externe Verbrückung an. Die Überwindung der Grenzfläche der organischen Spezies zur anorganischen Elektrode stellt hier das Hauptproblem dar, da energetische und kinetische Barrieren die Ladungsträgerinjektion oftmals verhindern bzw. erschweren.¹¹⁹ Eine geeignete Kombination des hydrophilen Elektrodenmaterials und der hydrophoben organischen Substanzen mit der Ausbildung einer elektronisch-kommunizierenden Grenzfläche mit möglichst kleinen Eigenwiderständen, ist auch heute noch eine der Hauptherausforderungen der Zellkonstruktion. Eine Reihe von Optimierungsansätzen wurde etabliert, um das Zusammenspiel der Materialien zu verbessern.¹²⁰ Mit Hilfe von Oberflächenmodifikationen kann gezielt die freie Energie und Austrittsarbeit der Elektroden beeinflusst sowie die Oberflächenbeschaffenheit für den Halbleiter-Kontakt verbessert werden, was letztendlich die Bereitschaft des Ladungsträgeraustausches erhöht.¹¹⁹ Neben (fluorierten) Alkyl- und Aryl-haltigen Molekülen mit Carboxyl- bzw. Phosphonsäure-haltigen Anbindungsgruppen¹²¹ kommen hochpotente lochleitende Polymere wie PEDOT:PSS (vgl. Abb. 3.1-11)¹²² oder ultradünne Schichten von Alkalimetallhalogeniden wie Lithiumfluorid¹²³ zwischen dem Donormaterial und der Anode zum Einsatz. Weniger oft kommt es auch zur Optimierung der Akzeptor/Kathodengrenzschicht, wo bevorzugt Moleküle mit großer Bandlücke wie Bathocuproine als Elektrontransport- und Loch-blockierendes Material Anwendung finden.¹²⁴

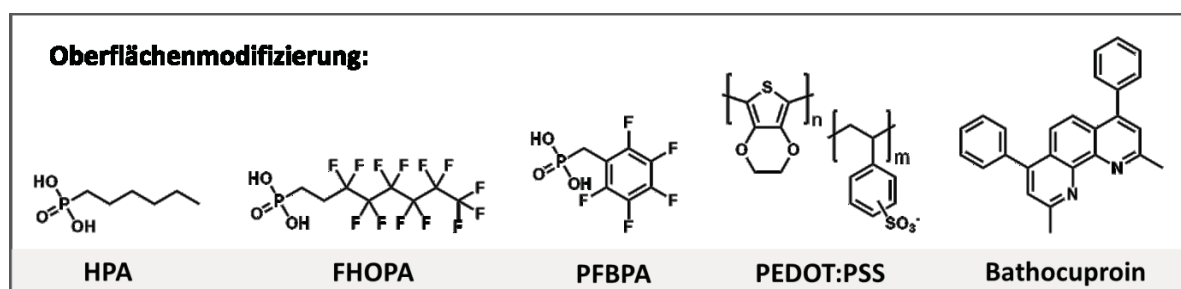


Abbildung 3.1-11: Elektrodenoberflächen modifizierende Materialien zur Unterstützung der ungehinderten Ladungsträgerübertragung: Hexylphosphonsäure (HPA), „(Fluorhexan)octylphosphonsäure“ (FHOPA), Perfluorbenzylphosphonsäure (PFBPA), Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)/Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS), Bathocuproin.

3.1.2.3.3 Organische photoaktive Materialien

Wie die vorangegangene Beschreibung der photochemischen Vorgänge einer Plastiksolarzelle vermuten lässt, kommt den photoaktiven organischen Substanzen eine Schlüsselrolle in der stetig vorangetriebenen Optimierung zu. Nach der ersten Realisierung im Jahre 1986 kann heute nach 3 Jahren intensiver Forschungsarbeit und andauerndem weltweiten Interesse mit einer Effizienz von über 10 % im Laborversuch der Durchbruch der Realisierungsgrenzen kommerzieller Nutzung vermeldet werden.¹²⁵ Neben der Effizienz stellen die einfache Verarbeitung der Materialien, die Reproduzierbarkeit der Zellcharakteristik und die Haltbarkeit gegenüber Luftsauerstoff und höheren Temperaturen weitere Herausforderungen dar, die es zu überwinden gilt.

Um einer Solarzelle ein breites Absorptionsspektrum gepaart mit einer guten Ladungsträgerbeweglichkeit innerhalb eines homogenen Materialbereichs zu ermöglichen, greift man bevorzugt zu Polymeren als Donorkomponenten. Ihr konjugiertes Rückgrat sorgt für ein ausgedehntes π -System mit niedriger Bandlücke¹²⁶ und zusätzliche Funktionalisierungen garantieren die nötige Löslichkeit zur Verarbeitung und verbessern die Interaktion im Festkörper.¹²⁷ Aber auch kleinere Moleküle mit einstellbaren Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sind Gegenstand aktueller Forschung.¹²⁸ Insgesamt bietet die Literatur eine kaum überschaubare Masse unterschiedlichster Strukturvorschläge elektronenreicher Donormaterialien.¹²⁹ Ganz im Gegenteil zur Akzeptorkomponente, wo trotz intensiver Forschungsarbeiten nur eine sehr übersichtliche Anzahl geeigneter Substanzen den Weg in die Plastiksolarzelle gefunden hat; meist mit ernüchternden Ergebnissen. Seit nun mehr als zwei Jahrzehnten, angefangen mit der Entdeckung des ultraschnellen photoinduzierten Ladungstransfers zwischen einem elektronenreichen Donorpolymer und dem aromatischen Kohlenstoffkäfig Fulleren durch *Sariciftci et al.* im Jahre 1992, hat sich der Einsatz von Fullerenderivaten als Akzeptormaterial bewährt.¹³⁰ Trotz einiger molekularer¹³¹ sowie Polymer-basierter¹³² Alternativen gilt es auch heute noch als die bevorzugte Wahl in der Konstruktion Performance-starker Solarzellendevices.

Das elektronenreiche Polymer Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) in Verbindung mit dem zur besseren Löslichkeit und Handhabbarkeit funktionalisierten Fulleren-Akzeptormotiv Phenyl-C₆₁-butylsäure-

methylester (PC₆₁BM) (vgl. Abb. 3.1-12) ist die bekannteste und intensivst erforschte Materialkombination der Plastiksolarzelle, was sich in 1033 Publikationen allein im Zeitraum zwischen 2002 und 2010 äußert.¹³³ Aufgrund der guten Selbstorganisation des Polymers auf Oberflächen, die sogar zur Kristallisation tendiert, sind sehr gute Ladungsträgerbeweglichkeiten von mehr als $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erreichbar.¹³⁴ Dadurch konnten Gesamteffizienzen von 5 - 6 % erreicht werden,¹³⁵ obwohl die korrespondierenden Zellen aufgrund einer relativ großen Bandlücke des Polymers und einer dadurch bedingten unteren Absorptionsgrenze von 650 nm nur 22.4 % der Photonen des Sonnenlichtes ansprechen.¹³⁶

Ein weiterer, eher historischer Vertreter eines elektronenreichen Polymers stellt MDMO-PPV dar. Das durch die Alkoxysubstitution elektronenreiche Poly(1,4-phenylen-vinyl) (vgl. Abb. 3.1-12) liefert in Kombination mit Fulleren-Akzeptoren in zahlreichen Beispielen Gesamteffizienzen von 2 - 3 %.¹³⁷

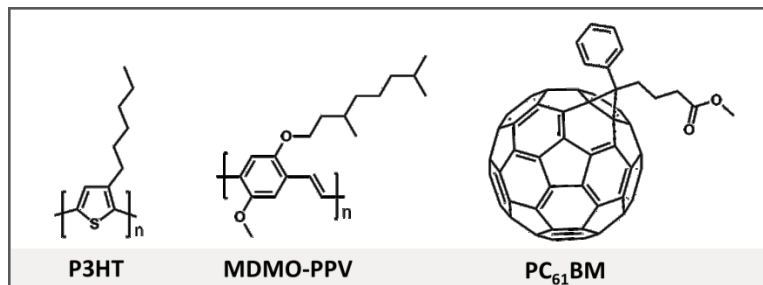


Abbildung 3.1-12: Etablierte Donor- (P3HT, MDMO-PPV) und Akzeptormaterialien (PC₆₁BM).

Eine weitere Effizienzsteigerung der P3HT- und MDMO-PPV-basierten Solarzellen ist aufgrund ihrer vergleichsweise hohen LUMO-Energieniveaus und der dadurch resultierenden hypsochromen Absorption der Polymere nicht möglich. Neue Materialien mit niedrigen Bandlücken, ausgedehntem und zudem bathochrom-verschobenem Absorptionsverhalten, hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten und der Fähigkeit einer selbstorganisierten Filmbildung traten daher zunehmend in das Interesse aktueller Forschungsanstrengungen.

Die Auswahl geeigneter Donor- und Akzeptormaterialien sollte mit Hilfe ihrer Grenzorbital-Energieniveaus geschehen. Eine potente Performance korrespondierender Solarzellen ist unausweichlich mit der geeigneten Kombination der in der Energieumwandlung involvierten energetischen Lagen ihrer Komponenten verknüpft. Abbildung 3.1-13 veranschaulicht graphisch diese Beziehungen in einem Energiediagramm.^{107c,108,138} Die Differenz des LUMO- und HOMO-Energieniveaus und somit die Bandlücke der Donorsubstanz korreliert direkt mit der Lage des Absorptionsspektrums und sollte zwischen 1.3 und 1.8 eV liegen, um zum einen eine ausreichende Lichtquantenausbeute zu garantieren, zum anderen aber eine Überempfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff zu verhindern.

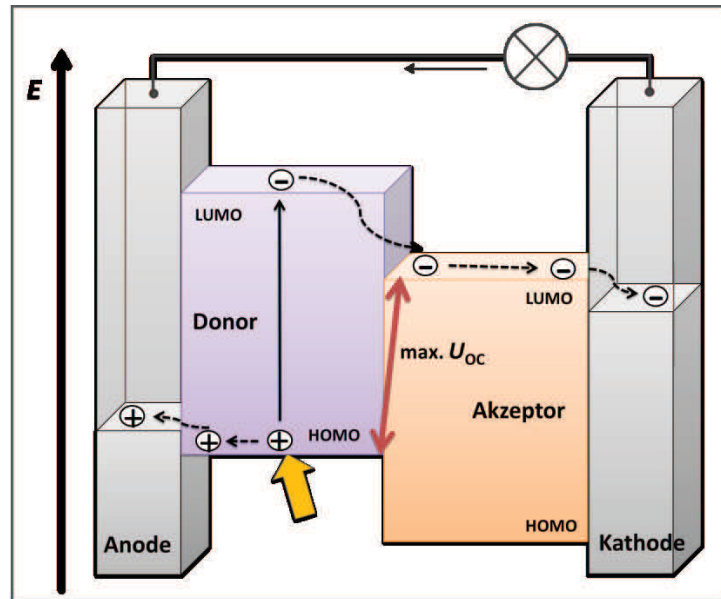


Abbildung 3.1-13: Orbitalenergiendiagramm einer Plastiksolarzelle: Die Lage der Niveaus zueinander entscheidet über die korrekte Funktion sowie die Performance der Zelle. Die maximal erreichbare Leerlaufspannung ist durch die Differenz des HOMOs des Donor- und des LUMOs des Akzeptormaterials gegeben (roter Pfeil).

Um einen Ladungstransfer an der Grenzschicht der Domänen zu ermöglichen, muss zudem das LUMO-Niveau des Akzeptors unterhalb dessen des Donors liegen. Die zusätzliche Beziehung zwischen dem HOMO-Energieniveau des Donors E_{HOMO}^D und dem LUMO-Energieniveau des Akzeptors E_{LUMO}^A , dessen Differenz die Leerlaufspannung bestimmt (vgl. Gleichung 08; spezifische Potentialverluste: 0.3 eV), macht die Auswahl geeigneter Materialien zu einer Herausforderung.¹³⁹

$$U_{OC} = |E_{HOMO}^D| - |E_{LUMO}^A| - 0.3 \text{ eV} \quad (08)$$

Eine Verringerung der Bandlücke des Donors darf nicht auf Kosten der Leerlaufspannung geschehen, da nur eine Spannung oberhalb von 0.5 V die Grundlage einer hohen Gesamteffizienz der Zelle ist.¹¹⁹ Daher sollte bei der Einflussnahme auf die Energieniveaus der Grenzorbitale der Fokus auf der Erniedrigung des LUMO-Levels liegen.¹¹⁰

Auch bei neuartigen Strukturvorschlägen halbleitender Polymere für hocheffiziente Plastiksolarzellen ist und bleibt das Thiophen der populärste und meist angewandte Heterocyclus. Während allerdings kleine Modifikationen am P3HT-Grundgerüst, wie verlängerte, verzweigte oder sauerstoffverbrückte Seitenketten, schlechtere Performance zeigten, erzielten Kombinationen mit neuartigen Strukturfragmenten teils beeindruckende Ladungsträgerbeweglichkeiten und Tendenzen der Selbstorganisation.

Ein alternierendes *Push-Pull*-Design der Polymere ist eine beliebte und erfolgreiche Methode zur gezielten Modifikation ihrer Grenzorital-Energieniveaus. In Donor-Akzeptor-Copolymeren nimmt der Doppelbindungscharakter zwischen den einzelnen Kettengliedern zu, wodurch eine besondere

Beeinflussung der Bandlücke hervorgerufen werden kann. Das HOMO-Energieniveau des Polymers wird dabei maßgeblich vom Donorfragment bestimmt, während das LUMO-Level Akzeptoreigenschaften zeigt. Unzählige Polymere mit Bandlücken zwischen 1.0 und 2.0 eV wurden in diesem Stil synthetisiert.^{129c,140} Dabei kommen eine Reihe unterschiedlichster Struktur motive zum Einsatz wie Fluorene, Carbazole, Dibenzosilole und Benzodithiophene als Donorkomponenten sowie Benzothiadiazole und Diketopyrrolopyrrole als elektronendefizitäre Bestandteile, um nur einige Beispiele zu benennen. Im Folgenden soll ein Einblick in die Vielfalt unterschiedlichster Struktur motive mit Hilfe einer Auswahl an Beispielen aufgezeigt werden, welche Anwendung in Plastiksolarzellen finden und mit deren Hilfe eine stetige Optimierung ihrer Charakteristika erreicht werden konnte.

Die Copolymere DP1¹⁴¹ und DP2¹⁴² basieren auf dem Benzothiadiazol als elektronendefizitäre Spezies und sind über ein Thiophen-verbrücktes Rückgrat mit Carbazol- bzw. Phenothiazin-Donoren verknüpft (vgl. Abb. 3.1-14). Trotz der kleineren Bandlücke von DP2 (1.79 eV vs 1.88 eV) und der damit verbundenen bathochrom verschobenen Absorption zeigt das Carbazolderivat überlegende Charakteristik der korrespondierenden Solarzellen, welche ihren Höhepunkt in einer dreimal so hohen PCE von über 6 % findet. Der Grund dieser großen Diskrepanz könnte in der besseren Selbstorganisation im Festkörper des planaren carbazolytischen Systems zu finden sein. Das Polymer DP1 ist zudem ein gutes Beispiel der kontinuierlichen Effizienzsteigerung durch optimierte Zellkonstruktion. So lieferte das Polymer bei seiner Vorstellung 2008 lediglich 4.6 % in Kombination mit dem Fulleren-derivat PC₇₁BM (Verhältnis 1:2). Ein Jahr später berichtete die gleiche Arbeitsgruppe um *Leclerc* eine Performancesteigerung auf 5.7 % durch Wahl eines alternativen Donor/Akzeptor-Verhältnisses von 1:4 sowie einer optimierten Schichtdicke. *Heeger et al.* berichteten im selben Jahr durch den Einsatz oberflächenmodifizierter Elektroden, bei gleichzeitigem Einsatz dickerer Schichten, eine weitere Effizienzsteigerung auf nunmehr 6.1 %.

Poly(pyrrol[3,4-c]pyrrol-1,4-dion) oder auch Polydiketopyrrolopyrrol findet Anwendung als Akzeptorkomponente innerhalb des Copolymers DP3.¹⁴³ Dadurch ist eine Verringerung der Bandlücke um 0.5 eV im Vergleich zum Polythiophen P3HT ($E_g = 1.9$ eV) möglich. Das neuartige alternierende Polymer zeigt allerdings sehr starke Lösungsmittelleffekte. Die Wahl des verarbeitenden Lösungsmittels beeinflusst vermutlich maßgeblich die Morphologie der Materialien innerhalb der Zellarchitektur, wodurch stark differenzierte Gesamteffizienzen zu beobachten sind, die ihr Maximum bei 4 % finden.

DP4,¹⁴⁴ eine Kombination aus Thieno[3,4-b]pyrazin und Fluoren als elektronendonierende Spezies, zeigt eine PCE von lediglich 1.4 %, was auf eine extrem niedrige Kurzschlussstromdichte von $3.90 \text{ mA V}^{-1}\text{s}^{-1}$ zurückzuführen ist. Vermutlich kommt es hier nicht zu einer effizienten Ladungsträgergeneration.

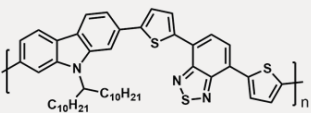
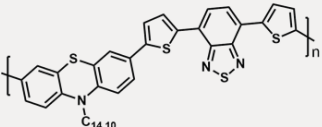
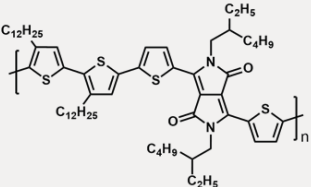
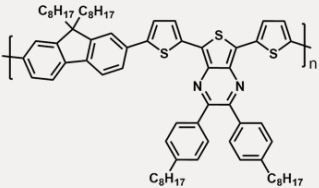
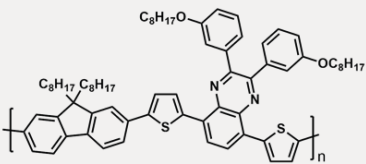
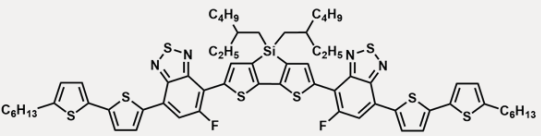
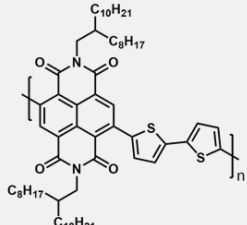
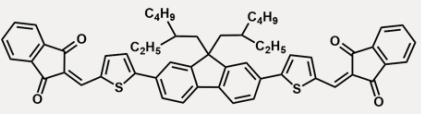
DP1		DP1:PC₇₁BM(1:4) $J_{SC} = 10.6 \text{ mA/cm}^2$ $U_{OC} = 0.88 \text{ V}$ FF = 0.66 PCE = 6.10 %
DP2		DP2:PC₇₁BM(1:2) $J_{SC} = 5.75 \text{ mA/cm}^2$ $U_{OC} = 0.77 \text{ V}$ FF = 0.38 PCE = 1.69 %
DP3		DP3:PC₇₁BM(1:2) $J_{SC} = 11.3 \text{ mA/cm}^2$ $U_{OC} = 0.61 \text{ V}$ FF = 0.58 PCE = 4.00 %
DP4		DP4:PC₆₁BM(1:4) $J_{SC} = 3.90 \text{ mA/cm}^2$ $U_{OC} = 0.64 \text{ V}$ FF = 0.58 PCE = 1.40 %
DP5		DP5:PC₆₁BM(1:3) $J_{SC} = 6.00 \text{ mA/cm}^2$ $U_{OC} = 1.00 \text{ V}$ FF = 0.63 PCE = 3.70 %
DSM		DSM:PC₇₁BM(7:3) $J_{SC} = 15.5 \text{ mA/cm}^2$ $U_{OC} = 0.80 \text{ V}$ FF = 0.72 PCE = 8.94 %
AkzP		AkzP:P3HT(1:0.75) $J_{SC} = NA$ $U_{OC} = 0.56 \text{ V}$ FF = 0.65 PCE = 1.40 %
AkzSM		AkzSM:P3HT(1:1.2) $J_{SC} = 3.82 \text{ mA/cm}^2$ $U_{OC} = 0.96 \text{ V}$ FF = 0.67 PCE = 2.43 %

Abbildung 3.1-14: Übersicht einer Auswahl Donor/Akzeptor-Materialkombinationen für Plastiksolarzellen mit ihren jeweiligen charakteristischen Kenndaten (rechts).

In Verbindung mit Chinoxalin-basierten Akzeptorfragmenten des Fluorencopolymers DP5¹⁴⁵ kann die Gesamteffizienz mit 3.70 % mehr als verdoppelt werden.

Heeger präsentierte zudem eines der ersten „kleinen“, molekülbasierten Donormaterialien DSM,¹⁴⁶ welches zudem Kompatibilität zu den etablierten Fullerenakzeptoren zeigt. In Kombination sind Gesamteffizienzen von 8.94 % realisierbar, was den kleinen Molekülen eine Konkurrenzfähigkeit unter den anzahlmäßig weit überlegenden Polymeren verspricht.

Neben der großen Anzahl strukturell verschiedener Donormaterialien für Plastiksolarzellen finden sich auch einige alternative Strukturvorschläge zu den weit verbreiteten und angewandten Fulleren-derivaten. AkzP¹⁴⁷ ist ein Beispiel für ein Akzeptor-Polymer auf Basis des Naphthalendiimids. Es zeichnet sich durch eine sehr hohe Elektronenbeweglichkeit von $0.85 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aus, welche auf den hohen Grad der Filmkristallisation des Materials zurückgeführt wird. Erste BHJ-Präparationen resultierten allerdings in ernüchternden Ergebnissen mit Gesamteffizienzen von 0.1 - 0.2 % in Kombination mit P3HT als Donormaterial. Das Problem wird auf eine spontane Phasenseparation der Materialien zurückgeführt, die eher in der Bildung einer PHJ-Solarzelle resultiert. Dies kann durch die Wahl eines Lösungsmittelgemisches aus Xylol und Cyanonaphthalen (1:1) und der dadurch verhinderten Voraggregation des Akzeptormaterials verhindert werden. Korrespondierende Zellen zeigen gesteigerte Effizienzen von 1.4 %.

Watkins et al. präsentierten ein symmetrisches Akzeptormaterial auf Molekülbasis, welches kostengünstigen Edukten entspringt und mittels einer Kombination aus *Suzuki*-Kupplung und Kondensationsreaktion schnell und einfach erhältlich ist. Dieses zweifach Indandion-substituierte Dithienylfluoren, AkzSM¹⁴⁸ zeigt eine bemerkenswerte Zellcharakteristik, welche vor allem durch eine hohe Leerlaufspannung von 0.96 V auf sich aufmerksam macht. Es konnte gezeigt werden, dass die verzweigten Alkylketten des Fluorens essentiell für eine PCE von 2.43 % sind. Lineare Alkylketten verändern die Morphologie mit einer stärkeren intermolekularen Kopplung und sinkenden Effizienzen.

Eine Reihe von Publikationen und Übersichtsartikeln befasst sich mit der Entwicklung neuartiger Copolymer-Strukturen mit vorhersagbaren Bandlücken, Absorptions- und Selbstorganisationsverhalten.¹⁴⁰ Auf der Suche nach dem optimalen Material, werden mit Hilfe der Eigenschaften der isolierten Fragmente Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Polymere hergeleitet und dadurch Strukturvorschläge entwickelt.

3.1.2.3.4 Ausblick

Weitere Forschungsanstrengungen, in Form einer interdisziplinären Zusammenarbeit von Synthetikern, Physikern und Ingenieuren sind von Nöten, um die neuartigen Materialien den Anforderungen gemäß zu optimieren und kombiniert in einer Gesamtkonstruktion in Form einer Plastiksolarzelle dem Markt zur Verfügung zu stellen. Erst mit der Realisierung großflächiger Solarzellenmodule mit Gesamteffizienzen von 10 % bei einer garantierten Haltbarkeit von mehr als 10 Jahren ist man in der Lage, der konventionellen Technik ein konkurrenzfähiges Produkt gegenüberzustellen.^{106,139a} Erste Firmen haben begonnen in Pilot-Produktionsanlagen zu investieren, um eine standardisierte Massenproduktion zu ermöglichen. Vor einigen Jahren noch undenkbar, berichtete *Mitsubishi-Chemicals* kürzlich vom Durchbruch der „10 %-Hürde“ einer Plastiksolarzelle mit

einer PCE von 11.7 %.¹⁴⁹ *Heliatek* (Dresden) antwortete nur Monate später mit 12.0 % einer Molekül-basierten Zelle und kündigte eine Massenproduktion im Roll-Prozess für das Jahr 2014 an.¹⁵⁰ Weitere Effizienzsteigerungen über 15 % sind denkbar durch den Einsatz neuer, verbesserter Materialien oder alternativer Zellarchitekturen wie Tandem-Zellen (mehrere, übereinander platzierte photoaktive Schichten mit unterschiedlichen Absorptionsbereichen)¹⁵¹ oder sog. ternären Solarzellen (*organic ternary solar cells*), welche für eine bathochrome Absorption zusätzliche IR-sensitive Substanzen enthalten.¹⁵²

3.1.2.4 Farbstoffsensibilisierte Solarzellen

Die erste farbstoffsensibilisierte Solarzelle (*Dye-sensitized solar cell*, DSSC) wurde 1991 von Grätzel beschrieben und ist seither auch unter dem Namen *Grätzel-Zelle* bekannt. Die elektrochemische Konstruktion lieferte von Beginn an eine beeindruckende Effizienz von 7.1 % bei einer maximalen IPCE von 80 %.¹⁵³ Das Funktionsprinzip basiert auf der Photoabsorption einer mono-molekularen Chromophorschicht, die eine Potentialdifferenz an der Grenzschicht zweier Medien, eines n- und p-halbleitenden Materials zur Folge hat. Ein gerichteter Abtransport der Ladungsträger macht die entstandene elektrische Energie nutzbar.

3.1.2.4.1 Aufbau^{154,155}

Die photochemischen Vorgänge der Stromerzeugung spielen sich bei einer farbstoff-sensibilisierten Solarzelle zwischen zwei leitfähig beschichteten Substraten, der Anode und der Kathode, ab, welche aus Glas oder vorzugsweise einem flexiblen Polymermaterial bestehen. Als elektronenleitende Beschichtung haben sich transparente, halbleitende Metalloxide wie Indium-zinnoxid (*Indium Tin Oxide*, ITO) und Fluor-dotiertes Zinnoxid (*Fluorine doped Tin Oxide*, FTO) bewährt (vgl. Abb. 3.1-15).¹⁵⁶ Während die Anode mit Platin-Nanopartikeln funktionalisiert wird, wird eine ca. 8 - 20 µm dicke Schicht¹⁵⁷ eines mesoporösen, halbleitenden Metalloxids auf die Kathodenoberfläche aufgebracht. Neben Zinkoxid- (ZnO), Zinnoxid- (SnO_2)^{31c} und Aluminiumoxid- (Al_2O_3)^{31b} finden bevorzugt Titandioxid-Nanopartikel des tetragonalen Kristallsystems Anatas (TiO_2)^{31c} Anwendung. Aber auch alternative Morphologien¹⁵⁸ wie Nanotubes¹⁵⁹ und -stäbchen¹⁶⁰ sind Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten. Die hoch poröse, dreidimensionale Struktur des mesoporösen Titandioxids verleiht ihr eine aktive Oberfläche von bis zu 1000 cm² pro Quadratzentimeter Kathodenoberfläche und charakterisiert sich durch eine ausgeprägte Reaktivität.¹⁶¹ Sie bildet die Grundlage der Farbstoff-adsorption. Geeignete Linkerfunktionalitäten, wie terminale Carbonsäure- oder Phosphonsäure-reste¹⁶² der Farbstoffmoleküle, machen die Ausbildung chemisch stabiler Bindungen mit dem Halbleitermaterial möglich.

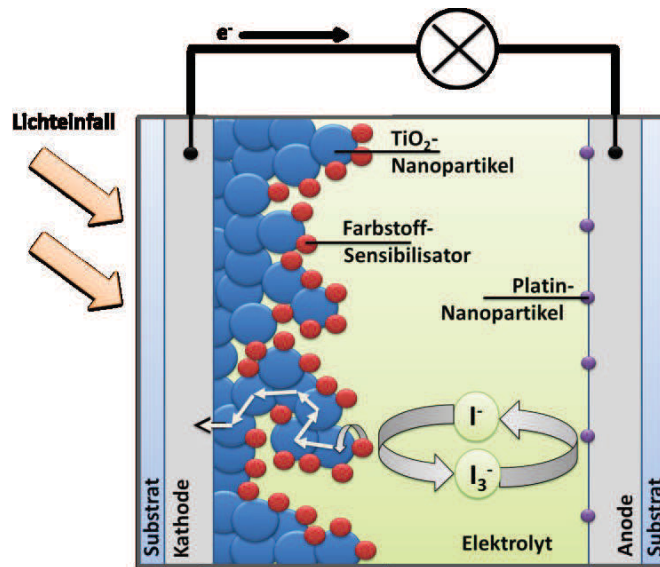


Abbildung 3.1-15: Schematischer Aufbau einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle.

Durch zeitweilige Kontaktierung des mesoporösen Materials mit einer entsprechenden farbstoffhaltigen Lösung, lässt sich eine völlige Oberflächenabdeckung bis tief in die Porenstruktur realisieren. Der Chromophorbelag ist nicht nur Ausgangspunkt der eigentlichen Sonnenlicht/Stromumwandlung, er hat auch die Aufgabe das n-halbleitende Metalloxid vom angrenzenden p-Halbleiter, meist in Form eines redoxaktiven Elektrolytsystems, abzuschirmen und zu isolieren. Die Redoxflüssigkeit bildet dabei das Kontaktmedium zur Gegenelektrode, der Anode, um die elektrochemische Konstruktion der Zelle zu vervollständigen.

3.1.2.4.2 Funktionsweise^{31,154,155}

Zwar bietet Titandioxid als halbleitendes Material die Möglichkeit der photonischen elektronischen Anregung, doch ist diese, aufgrund der relativ großen Bandlücke von 3.2 eV¹⁶³, nur durch Einsatz hochenergetischer Strahlung unterhalb 400 nm zu realisieren. Somit kommt dem adsorbierten Farbstoff die Aufgabe eines Sensibilisators zu, indem er durch Absorption sichtbaren Lichtes eine Anregung erfährt, die inmitten der Grenzschicht p- und n-halbleitender Materialien in gekoppelten Elektronen- und Kationenbewegungen resultiert; ähnlich den Vorgängen der Photosynthese.

Die dabei durchlaufenen Ladungsträgerbewegungen und -übergänge können mit Hilfe eines Energiediagramms nach dem Bändermodell veranschaulicht werden (vgl. Abb. 3.1-16), wobei eine einwandfreie Funktion und leistungsstarke Performance der Zelle nur durch Kombination geeigneter Energieniveaus gegeben und durch Wahl der Materialien und des Zelldesigns beeinflussbar ist.¹⁶⁴

Die Reaktionskaskade beginnt mit der Absorption von Sonnenlicht, welches bevorzugt kathodenseitig in die Zelle dringt. Dabei ist eine möglichst bathochrom und panchromatische Lichtausbeute von Vorteil, um einen möglichst großen Anteil des Sonnenlichtspektrums zur Strom-

lage einer erfolgreichen Reduktion ist das Vorliegen eines Redoxpartners niedrigeren Potentials. Hier hat sich der Einsatz eines flüssigen Elektrolytsystems auf Basis des I_3^-/I^- -Redoxpaares ($E_{\text{Redox}} = 0.4 \text{ V vs NHE}$) bewährt.^{31a} Es bietet neben einer guten Löslichkeit der aktiven Substanzen auch in nicht volatilen organischen Lösungsmitteln den Vorteil der vollkommenen Einvernahme der Porenstruktur, wodurch eine flächendeckende Grenzschicht gewährleistet wird. Auf diese Weise ist eine effektive und schnelle Reduktion aller Farbstoffmoleküle gewährleistet. Von Nachteil ist jedoch der zweistufige Ein-Elektronen-Oxidationsmechanismus des Iodids. Durch die Abgabe eines Elektrons wird zunächst das Diiodid-Radikal $I_2^{\bullet-}$ gebildet, welches erst durch eine folgende Disproportionierung die erwartete oxidierte Spezies in Form von elementarem Iod liefert.¹⁶⁶ Die eigentliche Regeneration findet daher aus einem höher-energetischen Potentialniveau ($E_{\text{Redox}}(I^-/I_2^{\bullet-}) = 0.54 \text{ V vs NHE}$) heraus statt.¹⁶⁷ Dadurch kommt es zu einem Potentialverlust, der gleichsam die treibende Kraft der eigentlichen Redoxreaktion mindert (vgl. Abb. 3.1-16). Die elektronische Leitfähigkeit des Elektrolytsystems ist aufgrund der relativ großen Ionenkonzentrationen (min. $0.5 \text{ M } [I^-]$) durch Diffusion und dem *Grotthuss*-Mechanismus¹⁶⁸ sogar in gelierartigen Medien gegeben.¹⁶⁹ An der Gegenelektrode erfährt das Iodid-gebundene Iod dann die entsprechende Reduktion. Sie wird durch die katalytische Dissoziation an Platin-Nanopartikeln ausgelöst, was die Aktivierungsenergie der Reaktion entscheidend senkt und vor einem Überpotential der Zelle schützt.¹⁷⁰

Auf der kathodischen Seite der Zelle werden mit dem Ladungstransfer Elektronen vom angeregten Chromophor ins Leitungsband des Halbleiters transferiert. Ihre Aufgabe ist es durch Diffusion die leitende Elektrodenschicht zu erreichen, um letztendlich die Stromgeneration voranzutreiben. Der Erfolg dieses Prozesses ist von diversen Parametern wie der Lebensdauer τ_0 und dem Diffusionskoeffizienten D_0 der freien Ladung, sowie der Dicke der Titandioxidschicht d abhängig. Intensive Untersuchungen zeigten, dass eine Schichtdicke von ca. $10 \mu\text{m}$ das beste Verhältnis aller relevanten Prozesse bereithält und dadurch die Ladungsträgerausbeute ihr Maximum erfährt. Dies entspricht in etwa der Hälfte der durchschnittlichen Diffusionsstrecke L_0 eines Elektrons, welche sich über ihren Diffusionskoeffizienten und die Lebenszeit definiert (vgl. Gleichung 09):¹⁷¹

$$L_0 = (D_0 * \tau_0)^{1/2}, \quad \frac{L_0}{d} > 2 \quad (09)$$

Die Lebenszeit eines freien Ladungsträgers innerhalb des Leitungsbandes des Halbleiters ist durch Rekombinationsprozesse und Elektronenfallen auf einige wenige Mikrosekunden beschränkt. Letzteres ist durch Kristallfehlstellungen bedingt und bewirkt die dauerhafte Bindung einer begrenzten Anzahl von Elektronen innerhalb des Valenzbandes, was Auswirkungen auf das Fermi-Energieniveau haben kann.¹⁷² Rekombinationsprozesse sind im Allgemeinen spannungsabhängige Vorgänge und nehmen mit der Anzahl der freien Elektronen im Leitungsband zu. Dabei kommt es neben dem Elektronrücktransfer zum oxidierten Farbstoff (RK_1) auch zu Elektronenübertragungen auf das Redox-

Elektrolytsystem (RK₂) (vgl. Abb. 3.1-16).³¹ Beide Prozesse gilt es zu verhindern, da sie zu einer Minderung der Photostromausbeute führen. Die Größe der Rekombinationsraten ist abhängig vom TiO₂/Elektrolyt-Kontakt sowie der Art des Farbstoffs und des Elektrolytsystems. Während die Rekombination mit dem Farbstoff in den meisten Fällen eher eine untergeordnete Rolle spielt, konnte beobachtet werden, dass der sonst sehr langsame Ein-Elektronen-Reduktionsprozess des Iods mit Titandioxid durch bestimmte Farbstoffmoleküle katalysiert und um den Faktor 100 beschleunigt werden kann.¹⁷³ Funktionale Molekülfragmente sind dabei in der Lage Iod zu binden, Reaktionsintermediate zu stabilisieren und dadurch die Aktivierungsenergie der Rückreaktion entscheidend zu senken. Auch eine lückenhafte Chromophorbeschichtung führt durch mangelnde Isolation der Halbleiterschicht zu einer erhöhten Rate von Rekombinationen. Coadsorbierte Moleküle wie 4-*tert*-Butylpyridin (TBP) werden dem Elektrolytsystem hinzugefügt um Isolationsfehlstellen durch Coadsorption zu beseitigen und Rekombinationsprozessen vorzubeugen.¹⁷⁴

Die maximal abgreifbare Spannung einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle ist im einfachsten Fall nach der Bändertheorie durch die elektronischen Grenzenergielagen der p- und n-halbleitenden Materialien, der Leitungsbandkante des Halbleiters sowie dem Redoxpotential des Elektrolyten gegeben (vgl. Gleichung 10, vgl. Abb. 3.1-16):

$$U_{OC} = |E_{CB} - E_{Redox}| \quad (10)$$

Damit ist einer Titandioxid- und Iodid-Elektrolyt-basierten Zelle eine natürliche Grenze der Leerlaufspannung von ca. 0.9 V vorgegeben. Diese Annahme beruht jedoch auf dem außer Acht lassen jeglicher Rekombinations- und Verlustprozesse. Mit Hilfe der Tafelgleichung, die den Zusammenhang zwischen der Stromdichte und dem Elektrodenpotential in der Elektrochemie beschreibt, lassen sich solche Potential-mindernden Prozesse berücksichtigen und die Spannung U_{OC} lässt sich im stationären Zustand in Abhängigkeit der beeinflussenden Faktoren beschreiben (vgl. Gleichung 11).^{31a}

$$U_{OC} = \frac{kT}{e} * \ln \left(\frac{J_{in}}{k_{RK} * n_{e,0} * [I_3^-]} \right) \quad (11)$$

Neben der Temperatur gehört die Bestrahlungsstärke der Zelle zu den positiv beeinflussenden Faktoren. Steigt ihr Wert, nimmt auch die Spannung des Systems zu. Letzteres kann, aufgrund ihrer Proportionalität, dem Fluss der injizierten Elektronen J_{in} gleichgesetzt werden und bewirkt Gleichung 11 folgend bei einer Verzehnfachung der Strahlungsintensität einen Spannungszuwachs von 59 mV. Dies konnte auch näherungsweise in experimentellen Studien belegt werden.^{174a,175} Negativen Einfluss zeigen hingegen die Geschwindigkeitskonstante der Rekombinationen k_{RK} , die Elektronendichte des Leitungsbandes im Dunkeln $n_{e,0}$, sowie die Konzentration der oxidierten Redoxspezies $[I_3^-]$.

3.1.2.4.3 Alternative Redoxsysteme und Lochtransportmaterialien

Mit Beginn der DSSC-Präparation hat sich die Kombination aus Iod und Iodid aufgrund des passenden Standardpotentials als aktives Redoxsystem des Elektrolyten bewährt und sich seither zum meist studierten und angewandten p-Halbleitermaterial entwickelt. Es bietet auch heute noch die schnellste Farbstoffregeneration und aufgrund einer sehr langsamen Reaktionskinetik mit TiO_2 eine relativ niedrige Rekombinationsrate mit den generierten Ladungsträgern.^{31a} Das flüssige Medium sorgt neben einer guten Löslichkeit für die Ausbildung einer flächendeckenden Grenzschrift selbst in den Poren des Halbleitermaterials und garantiert zudem eine hervorragende Ladungsträgerbeweglichkeit.¹⁶⁹ Eine Reihe nachteiliger Eigenschaften veranlasst die Forschungsgemeinschaft dennoch zunehmend zur Entwicklung alternativer Systeme.¹⁷² Neben der lichtabsorbierenden Wirkung von Iod ($\lambda = 430 \text{ nm}$), können Farbstoff-komplexierende Eigenschaften die Photostromdichte negativ beeinflussen.¹⁷² Außerdem führt der komplizierte, radikalische, zweistufige Ein-Elektronen-Regenerationsmechanismus zu einer limitierten Zellspannung von 0.7 - 0.8 V. Iod ist bekanntlich ein aggressives Element. Als Oxidationsmittel hat es auf nahezu alle Metalle eine korrosive Wirkung.¹⁷⁶ Aus diesem Grund muss bei der Konstruktion der Zelle zum einen auf die Kompatibilität der eingesetzten Materialien geachtet und zum anderen in besonderem Maße die vollkommene Abdichtung der Zelle gewährleistet werden. Während das Eindringen von Luft aufgrund der oxidierenden Wirkung verhindert werden muss, gilt es zudem eine konstante Konzentration des flüchtigen Elements Iod, sowie aller flüssigen Komponenten auch nach Jahren des Dauerbetriebs sicherzustellen.¹⁷⁷ Damit wird die großtechnische Präparation der Zelle zu einer Herausforderung. Dass das Redox-System nicht ohne weiteres austauschbar ist, zeigt die Verwendung von Ferrocen als redoxaktive Spezies, welches durch enorm gesteigerte Rekombinationsraten die Spannung der Zelle auf ein Minimum beschränkt.¹⁷⁸ Pseudo-Halogene (wie $[\text{SCN}]_2/\text{SCN}^-$)¹⁷⁹ und Kupferkomplexe¹⁸⁰ konnten zwar erfolgreich eingesetzt werden, lieferten aufgrund einer langsameren Farbstoffregeneration jedoch nur rund ein Zehntel der vergleichbaren Performance Iod-basierter Zellen. Ein-Elektron-Redoxsysteme in Form von *N*-heterocyclisch-stabilisierten Kobaltkomplexen konnten von Grätzel¹⁸¹ und Bignozzi¹⁸² beschrieben werden. Sie lieferten in Kombination mit den klassischen Farbstoffen aufgrund eines schnelleren Rekombinationsmechanismus zunächst jedoch nur moderate Effizienzen von 5 %.¹⁸³ Intensive Studien verhalfen zu einem tiefgreifenden Verständnis der Problematik, welcher heute mit einem modifizierten Chromophordesign begegnet werden kann. Hydrophobe Endgruppen in Form langer Alkyl- oder Alkoxyketten bilden eine Pufferzone und schirmen dadurch effektiv den Elektrolyten vom metallischen Halbleiter ab.¹⁸⁴ Dies verhilft nicht nur den Iod-basierten Zellen zu weiterer Effizienzsteigerung,¹⁸⁵ sondern begründet auch den heutigen Siegeszug der Kobaltkomplexe, die dadurch neben ihrer mannigfaltigen Vorteile in der Anwendung auch mit hervorragenden und zum Teil überlegenen Gesamteffizienzen der Zellen aufwarten. In der Anwendung

haben sich Co(II)/Co(III)-Komplexe mit Bipyridin(bpy)-Liganden (E_0 vs NHE: 0.54 V) bewährt (vgl. Abbildung 3.1-17).¹⁸⁶

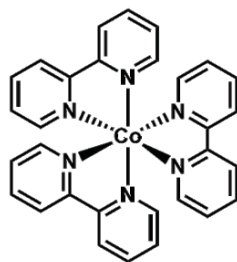


Abbildung 3.1-17: $[\text{Co}(\text{bpy})]^{2+/3+}$.

Von größerem Interesse ist jedoch nicht der Austausch des Redoxsystems allein, sondern der Ersatz des vollständigen, flüssigen Elektrolytsystems durch festphasige Alternativen. Ein solches „Solid-State“-Zelldesign könnte allen erwähnten Nachteilen begegnen.¹⁷² Hier bedarf es der Anwendung fester, lochleitender Materialien (*hole-transporting materials*, HTM). Als anorganischer Lochleiter wurde Kupferiodid erprobt.¹⁸⁰ Gelöst verarbeitet, liefert es nach Erstarren eine beeindruckende Effizienz von 6 %. Diese ist jedoch nur von kurzer Dauer, da Kupferiodid unter den Betriebsbedingungen an der Grenzschicht zum Titandioxid unter der Bildung des Oxids und elementaren Iods oxidiert wird.¹⁸⁷ Größeres Potential zeigen halbleitende Polymere, die mit Hilfe von photoelektrochemischen und thermischen Polymerisationsverfahren *in situ* erzeugt werden, um eine porentiefe Kontaktierung zu ermöglichen.¹⁷² Während prominente Vertreter photoelektronischer Anwendungen wie P3HT-¹⁸⁸ und PANI¹⁸⁹-basierter Zellsysteme nur sehr schlechte Performance liefern, konnten mit dotiertem PEDOT erste Erfolge verzeichnet werden.¹⁹⁰ Allerdings bedürfen auch hier die eingesetzten Farbstoffmoleküle einer besonderen strukturellen Anpassung, um die elektronische Interaktion an der Grenzfläche zu verbessern (siehe Kapitel 3.1.2.4.4).

3.1.2.4.4 Chromophore

Der Chromophor spielt auch in der DSSC-Konstruktion die entscheidende Rolle der Energieumwandlung. Platziert zwischen den p- und n-halbleitenden Materialien, hat er die Aufgabe durch Absorption von Lichtenergie kontinuierlich Elektronen in ein höheres Energieniveau zu „pumpen“, um dadurch eine Potentialdifferenz innerhalb der Zelle zu unterhalten.

Ruthenium(II)-Polypyridyl-Komplexe

Seit der Erfindung der farbstoffsensibilisierten Solarzelle dominieren funktionalisierte Ruthenium(II)-Polypyridyl-Komplexe in Kombination mit Iodid-Elektrolyten hochpotente Solarzellenmodule mit beeindruckenden Effizienzen von mittlerweile mehr als 11 %. Zu ihren prominentesten Vertretern gehört, neben dem „Black dye“ (N749)¹⁹¹, der mit vier Ligationsmodi versehene Farbstoff N3¹⁹² (vgl. Abb. 3.1-18). Letzterer hat sich zusammen mit seinem zweifach deprotonierten Pendanten

N719¹⁹³ zu einem allgemein anerkannten Standard innerhalb der DSSC-Forschergemeinschaft auserkoren, was den Vergleich der Performance unterschiedlicher Farbstoffe, Solarzellenarchitekturen sowie Messmethoden und -apparaturen vereinfacht.¹⁹⁴

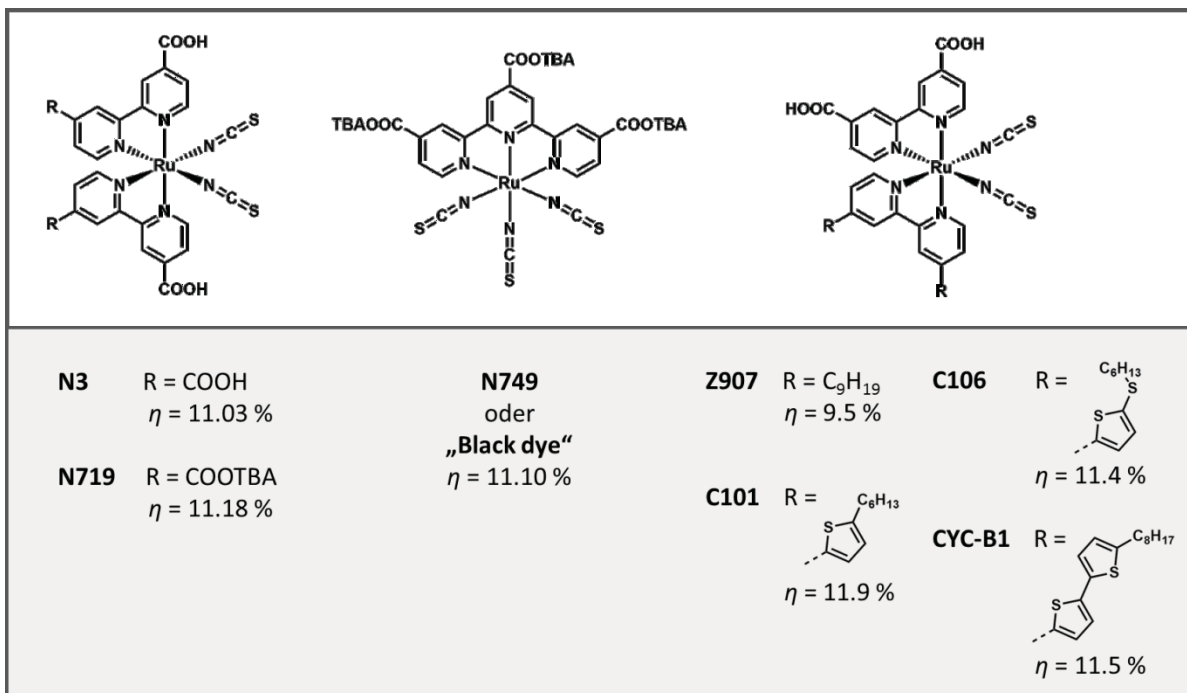


Abbildung 3.1-18: Ruthenium(II)-Polypyridyl-Komplexe als potente Sensibilisatoren für farbstoffsensibilisierte Solarzellen. Da es sich um viel diskutierte Molekülstrukturen handelt, wurden die literaturbekannten Bezeichnungen beibehalten: N3,¹⁹² N719,¹⁹³ N749,¹⁹¹ Z907,¹⁹⁶ C101,¹⁹⁹ C106²⁰⁰ und CYC-B1²⁰¹.

Die hohen Effizienzen der Ruthenium(II)-Polypyridyl-basierten Zellen können ihren breiten Absorptionen im sichtbaren und Nahinfrarot(NIR)-Bereich zugeschrieben werden, welche auf die elektronenziehende Wirkung der Säuregruppen und einer damit einhergehenden Stabilisierung des π^* -Orbitals zurückzuführen sind. Dadurch werden niederenergetische elektronische Anregungen in Form von Metall-zu-Ligand-Ladungstransfers (MLCT) möglich, welche zudem die Elektroneninjektion ins Leitungsband des TiO₂ erleichtern.¹⁹⁵ Die molaren Extinktionskoeffizienten dieser Chromophore sind mit Werten um 15000 L mol⁻¹ cm⁻¹ allerdings als eher gering einzuschätzen, wodurch es zu einem Verlust der Lichtausbeute kommt und potente Zellkonstruktionen dicke Halbleiterschichten voraussetzen. Die andauernde strukturelle Modifikation dieser Chromophorklasse mit der laufenden Präsentation neuartiger Moleküldesigns zeigt das große Interesse der Forscher an der Überwindung dieser Effizienz-limitierenden Eigenschaft. Dabei wird bevorzugt ein Dipyridyl-Ligand in seiner elektronischen Struktur modifiziert, um Einfluss auf die elektronischen Energieniveaus des Farbstoffs auszuüben. Substituierte Alkylketten, wie sie im Chromophor Z907¹⁹⁶ vorzufinden sind, zeigen dabei jedoch leicht verringerte Gesamteffizienzen korrespondierender Zellen. Sie verleihen den Farbstoffen aber eine hervorragende Stabilität, was Z907 zum ersten erfolgreichen Kandidaten eines 1000 Stunden dauernden Stabilitätstests befähigte.¹⁹⁷ Zahlreiche Studien beschäftigen sich mit der gezielten Vergrößerung des π -Systems der Liganden durch Anbringung unterschiedlichster Struktur-

fragmente.¹⁹⁸ Insbesondere Thiophenderivate zeigen dabei eine positive Auswirkung auf die Lichtausbeute durch eine intensivere und zudem bathochrom-verschobene MLCT-Absorptionsbande des Farbstoffkomplexes (vgl. Abb. 3.1-18: CYC-B1: $\epsilon = 24000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Auch die korrespondierenden Zellen profitieren dabei von den erweiterten Absorptionseigenschaften, was sich allerdings nur in moderaten Effizienzsteigerungen weniger Zehntel äußert. In Kombination mit festphasigen, polymeren Lochleitermaterialien entsprechender *Solid-State*-Zellen beweisen die optimierten Rutheniumkomplexe (C101¹⁹⁹, C106²⁰⁰, CYC-B1²⁰¹) hingegen ihre besondere Eignung, da die substituierten Thiophenfragmente durch intermolekulare π - π -Wechselwirkungen (π -*Stacking*) eine verbesserte elektronische Kommunikation über die Grenzfläche hinweg gewährleisten.

Die eher moderate Effizienzsteigerungsrate der Rutheniumkomplexe veranlasste zu weiteren Forschungsanstrengungen, wobei ein- und mehrkernige Metallkomplexe auf Basis alternativer Metallkationen wie Os^{2+} , Pt^{2+} , Cu^{1+} und Fe^{2+} systematisch untersucht wurden, allerdings ohne erwähnenswerten Erfolg.¹⁷⁷ Die begrenzte Verfügbarkeit der meist seltenen Metalle sowie die zudem besonders zeit- und arbeitsintensive Synthese der Komplexe führen zunehmend zur Entwicklung und Erprobung metallfreier organischer Farbstoffe.

Organische Farbstoffmoleküle

Die Organische Chemie hält ein immenses Repertoire etablierter synthetischer Methoden bereit, wodurch eine einfache, sowie kostengünstige Herstellung hochfunktionalisierter Chromophorsysteme realisierbar ist. Durch gut verstandene Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sind zudem die Absorptionseigenschaften dieser Moleküle gezielt einstellbar.²⁰² Außerdem weisen organische Farbstoffe, speziell jene des Donor/Akzeptor-Strukturmotivs enorme Absorptionskoeffizienten auf, wodurch sie sich zu einer beliebten und ernstzunehmenden Alternative der Rutheniumkomplexe entwickelt haben.²⁰³ Durch hochfunktionales Chromophordesign in Verbindung mit einer angepassten Zellkonstruktion sind heute Gesamteffizienzen von über 10 % erreichbar. Phthalocyanine und Porphyrine sind in der Lage die beiden angesprochenen Konzepte in Form einer metallhaltigen Donor/Akzeptor-Molekülstruktur zu vereinen und warten aktuell mit einem Leistungsrekord von 13 % auf.²⁰⁴

In der Literatur sind unzählige Strukturvorschläge organischer Farbstoffe für den Einsatz in DSSCs beschrieben, teils mit beeindruckenden Effizienzen. Diese Moleküle basieren meist auf einem konjugierten *Push-Pull*-System eines elektronenreichen Donorfragments und eines elektronen-defizitären Akzeptormotivs.²⁰⁵ Die Kombination dieser konträren Molekülteile begründet die besonderen Absorptionseigenschaften dieser Farbstoffklasse. Zahlreiche theoretische Berechnungen derartiger Donor-Akzeptor-Systeme mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) beweisen eine

isolierte Lokalisation der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten ihrer Grenzorbitale.^{29,206} Das Ausmaß dieser molekülübergreifenden Trennung ist abhängig von der Stärke des zu Grunde liegenden *Push-Pull*-Charakters und korreliert mit der zu überwindenden Energielücke während der Lichtabsorption. Dieser Tatsache sind die einstellbaren Absorptionseigenschaften der Chromophore geschuldet. Das Donorfragment beeinflusst dabei maßgeblich das höchstbesetzte Molekülorbital des Grundzustandes (HOMO), indem es ein Großteil der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte verteilt beansprucht. Das Energieniveau dieses Zustandes kann gezielt durch zusätzliche Elektronendichte destabilisiert werden. Der Akzeptorteil hingegen bestimmt in besonderem Maße die elektronische Verteilung des niedrigsten, unbesetzten Molekülorbitals (LUMO), da sich die Elektronendichte dieses Zustandes hier konzentriert. Stark elektronenziehende Fragmente stabilisieren dabei das elektronische Energieniveau des Orbitals. Die energieärmste Absorptionsbande der π - π^* -Übergänge eines solchen Chromophors ist daher auf einen photoinduzierten Ladungstransferprozess (PET) innerhalb der Molekülstrukturgrenzen vom Donor- zum Akzeptormotiv zurückzuführen.²⁰⁷ Dies macht eine gute, ununterbrochene elektronische Kopplung der beiden Fragmente (über eine konjugierte π -Brücke) unausweichlich, um die induzierte Ladungsseparation und damit den vektoriellen Elektronentransfer zu erleichtern. Neben dem Charakter des *Push-Pull*-Systems hat zudem die Art und Distanz der verbrückenden Einheit Einfluss auf die Absorptionseigenschaften. Gemäß den Gesetzen der Quantenmechanik sinken die Energieniveaus mit Größe des π -Systems, wobei eine uneingeschränkte Kommunikation der funktionalen Einheiten nicht außer Acht gelassen werden darf.²⁰⁸ Der organische Farbstoff bedarf daher eines konzeptionellen Aufbaus.

Durch die akzeptorseitige Anbindung mit Hilfe geeigneter Ligationsmodi wird die gezielte Positionierung des Farbstoffs in der Solarzelle möglich und somit eine optimierte elektronische Kopplung zum Halbleitermaterial.¹⁶² Bei energetischer Übereinkunft kann dabei ein Elektronentransfer vom LUMO-Orbital des angeregten Farbstoffmoleküls ins Leitungsband (3d- und t_{2g} -Orbitale) des Titandioxids erleichtert werden (vgl. Abbildung 3.1-19).^{209,210} Die positive Ladung des zurückbleibenden Chromophors ist im angeregten Zustand donorseitig lokalisiert, wodurch sie einen maximalen Abstand zur Grenzschicht einnimmt. Rekombinationen mit freien Elektronen des Halbleiters werden dadurch unwahrscheinlicher und die direkte Nähe zum redoxaktiven Elektrolyten erleichtert den erwünschten Regenerationsprozess.^{211,212}

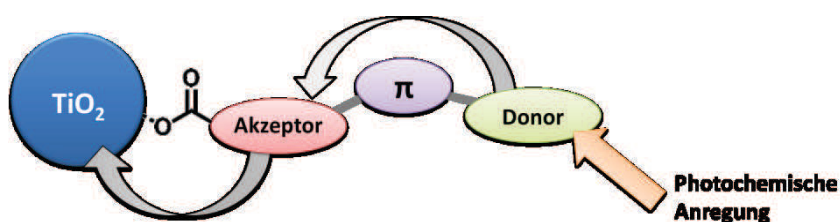


Abbildung 3.1-19: Schematische Darstellung des Prinzips der Ladungserzeugung mit Hilfe Donor/Akzeptor-basierter Sensibilisatoren.

Mit Hilfe der Chromophorarchitektur lassen sich somit die Absorptionseigenschaften gezielt einstellen und eine effiziente Ladungsträgergeneration in der Solarzelle unterstützen. Durch bedachte Positionierung funktioneller Gruppen, unter Beachtung der etablierten Gesetze der organischen Farbstoffchemie, kann darüber hinaus eine Feinabstimmung und Optimierung der Eigenschaften der Farbstoffe erzielt werden.^{202,213} Die gleichzeitige Einhaltung der systembasierten energetischen Grenzen der Solarzelle, der Leitungsbandkante des Titandioxids ($E = 0.5 \text{ eV vs NHE}$) und des Redoxpotentials des Elektrolyten (Iodid: -0.54 eV vs NHE) macht die Entwicklung geeigneter Farbstoffmoleküle zu einer Herausforderung.

Theoretische Berechnungen der Verteilung der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten sowie der energetischen Lage der Grenzorbitale unterstützen zwar die Suche nach geeigneten Strukturmotiven, doch hat sich in der praktischen Arbeit eher eine Art *Trial and Error* (Versuch und Irrtum)-Mentalität verbreitet.²¹⁴ Diese ist der Tatsache geschuldet, dass intermolekulare Wechselwirkungen an der Grenzschicht mit anderen Farbstoffmolekülen oder Bestandteilen des Elektrolyten sowie elektronische Wechselwirkung mit dem Halbleiter nur unzureichend vorhersagbar sind. Theoretisch entwickelte Chromophore mit abgestimmten, elektronischen Energieniveaus können dabei im praktischen Einsatz in der Solarzelle aufgrund unerwarteter Interaktionen ein desaströses Ergebnis liefern. Viele der eingesetzten Moleküle neigen aufgrund ihres ausgeprägten *Push-Pull*-Systems und des dadurch bedingten großen Dipolmoments zu unerwünschter Aggregat- und Excimerbildung. Experimentell kann dies durch Absorptionsspektroskopie in Reflexion der farbstoffbeschichteten Halbleiteroberfläche nachgewiesen werden. Typischerweise zeigen dabei *H-Aggregate*²¹⁵ ausgeprägte blau- und *J-Aggregate*²¹⁶ rot-verschobene PET-Banden im Absorptionsspektrum, die zudem durch eine Verbreiterung²¹⁷ im Vergleich zu den Banden der entsprechenden Farbstofflösungen auffallen. Dabei kommt es meist zu einem erheblichen Performanceverlust korrespondierender Zellen. Zusammengelagerte Farbstoffmoleküle absorbieren das einfallende Licht schlechter und es kommt zudem zu einem erhöhten Maß alternativer Desaktivierungsmechanismen der angeregten Spezies,²¹⁸ so dass eine effiziente Elektroneninjektion verhindert wird. Durch gezieltes Moleküldesign kann der Problematik begegnet werden. Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf der Vermeidung planarer Molekülstrukturen. Da dies bei Chromophorsystemen aufgrund des zu Grunde liegenden ausgedehnten funktionalen π -Systems nur eingeschränkt zu realisieren ist, dienen spezielle Substituenten wie sterisch anspruchsvolle Gruppen und lange Alkyl- und insbesondere Alkoxyketten als Störfaktoren der Aggregation.²¹⁹ Auch ein sternenförmiges Moleküldesign gilt als eine erfolgreiche Methode, um unerwünschte intermolekulare Wechselwirkungen zu mindern, was durch funktionalisierte Triphenylamine realisiert werden kann.²²⁰ Darüber hinaus entdeckten Grätzel *et al.* 1993 bei Versuchen mit natürlichen Pflanzenextrakten die leistungssteigernde Wirkung coadsorbierender Steroid-Säuren wie Chenodeoxycholsäure (CDCA) (vgl. Abbildung 3.1-20).²²¹

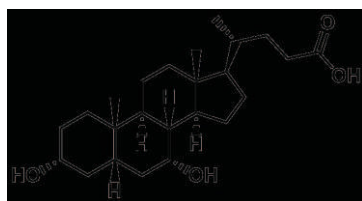


Abbildung 3.1-20: Chenodeoxycholsäure (CDCA).

In entsprechenden Solarzellen verhindern sie die Aggregation der Farbstoffmoleküle, indem sie sich zwischen ihnen anlagern. Versuche mit nicht aggregierenden Chromophormolekülen zeigen allerdings auch effizienzmindernde Effekte. Das konkurrierende Adsorptionsverhalten beider Spezies hat zweifellos eine niedrigere Beladungsrate des Farbstoffes auf der Titandioxidschicht zur Folge, was zu einer erniedrigten Lichtausbeute führt. Ein optimiertes Moleküldesign ist daher der Anwendung eines Coadsorbers vorzuziehen.

Chromophorstrukturen für farbstoffsensibilisierte Solarzellen lassen sich durch eine baukastenähnliche Synthese realisieren. Dabei werden meist gut studierte und bewährte Molekülfragmente anderer optoelektronischer Anwendungen zu hochfunktionalisierten Farbstoffmolekülen kombiniert.²⁹ Immer wiederkehrende Motive elektronenreicher Donorfragmente basieren auf Strukturen wie *N,N*-Dimethylanilin, Coumarin, Tetrahydrochinolin, Pyrrolidin, Carbazol, Diphenylamin, Triphenylamin, Fluoren, Indolin, Hemicyanin und Phenothiazin. Über eine konjugierte Verbrückung, welche meist aus Polyenen, Thiophenen, Furanen, Phenylringen oder ihren Derivaten realisiert wird, wird eine Verbindung und elektronische Kopplung zum Akzeptormotiv gewährleistet. Trotz intensiver Forschungsarbeiten ist hier die Auswahl alternativer Strukturen auf einige wenige begrenzt. Cyanacrylsäure hat sich als elektronendefizitärer Molekülteil und gleichzeitige Ligationsmodalität in der Anwendung bewährt. Es bietet meist die beste elektronische Kopplung zum Halbleitermaterial, wodurch die Elektroneninjektion erleichtert wird. Aber auch andere Carbonsäuren und Derivate der Rhodanine kommen zum Einsatz (vgl. Abbildung 3.1-21, links). Die bloße Säure weist nur einen geringen elektronenziehenden Charakter auf, was ihren Einfluss auf das LUMO-Energie-niveau stark beschränkt. Sie spielt im Wesentlichen keine bedeutende Rolle im Moleküldesign und ist lediglich in den Rutheniumkomplexstrukturen wiederzufinden. Rhodanin-basierte *Push-Pull*-Systeme in Form von Merocyaninen zeichnen sich durch exzellente Absorptionseigenschaften aus, welche sich durch breite PET-Banden mit hohen Intensitäten charakterisieren. Problematisch gestaltet sich meist ihre Anbindung an das Halbleitermaterial. In einigen Veröffentlichungen konnte gezeigt werden, dass das häufig genutzte Derivat Rhodanin-3-essigsäure eine unzureichende elektronische Kopplung zum Leitungsband des Titandioxids bietet, wodurch die Elektroneninjektion erschwert wird.²²² Der Unterschied zur Cyanessigsäure besteht in der vorliegenden molekularen Aufgabentrennung. Während der cyclische Grundkörper die elektronenziehenden Eigenschaften des Derivats verkörpert, sorgt die unkonjugiert verknüpfte Essigsäurefunktionalität für die erfolgreiche Anbindung. Die

Elektronendichte des LUMO-Orbitals ist dadurch nicht nah genug an der Grenzschicht lokalisiert und der Elektronentransfer mit der Überwindung einer größeren Distanz verbunden. Es wurde aber auch von potenten Farbstoffderivaten mit Rhodanin-3-essigsäure und hohen Effizienzen korrespondierender Zellen berichtet.²²³

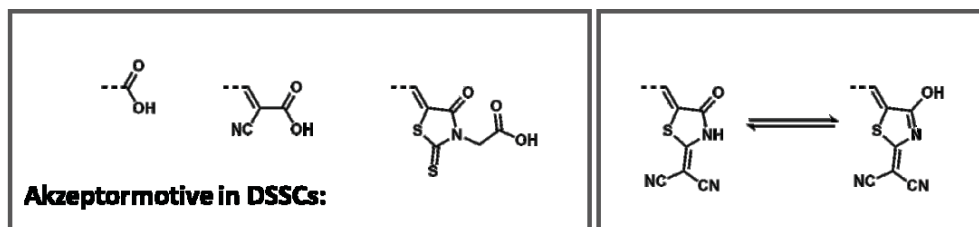


Abbildung 3.1-21: Akzeptormotive für den strukturellen Aufbau von *Push-Pull*-Chromophorstrukturen für den Einsatz in DSSCs.

Außerdem konnte ein Rhodaninderivat ohne freie Carbonsäurefunktionalität erfolgreich als Chromophor in DSSCs Anwendung finden (siehe Abbildung 3.1-21, rechts). Die Amidresonanz des zu Grunde liegenden Malonitril-substituierten Rhodanins ist verantwortlich für die erfolgreiche Bindung an das Halbleitermaterial, wodurch eine direkte Anbindung des Akzeptormotivs realisierbar ist. Die dadurch optimierte Überlappung der Grenzorbitale sorgt für eine gute elektronische Kommunikation, welche sich in erhöhten Effizienzen der korrespondierenden Solarzellen niederschlägt.²²⁴

Die Entwicklung potenter Chromophorstrukturen ist oftmals ein langwieriger Prozess, der vom Verständnis der limitierenden Faktoren bestimmt wird. Das simple *Push-Pull*-System der Triphenylaminacrylsäure bildet die Basis einer ganzen Farbstoffklasse, aus der, durch kontinuierliche Strukturoptimierung, zahlreiche Chromophore für DSSCs hervorgehen. Das nackte Donor-Akzeptor-system (TC307, vgl. Abbildung 3.1-22) liefert mit 2.3 % nur eine moderate Effizienz.²²⁵ Eine Verdopplung der Leistung mit einer Licht/Stromumwandlungsrate von 4.7 % ist allein durch die Einführung *para*-ständiger Alkoxy substituenten (CA-1) und der dadurch bedingten Erhöhung der Elektronendichte möglich.²²⁴ Die enorm gestiegene Leerlaufspannung entsprechender Solarzellenkonstruktionen deutet zudem auf eine effiziente Unterdrückung der Rekombinationsprozesse hin, was auf das Vorhandensein der langkettigen Substituenten zurückzuführen ist. Die Optimierung der Absorptionseigenschaften kann durch Aufweitung der Merocyaninstruktur des *Push-Pull*-Systems durch Einführung einer konjugierten π -Brücke realisiert werden. Aufgrund der guten Polarisierbarkeit und abstimmbaren spektroskopischen und elektronischen Eigenschaften haben sich π -konjugierte Oligothiophene und entsprechende Derivate bewährt. Die Integration von Thiophen (Dye-O)²²⁶, Cyclopentadithiophen (C218)²²⁷ oder einer Dicyclopenta-thiophen-substituierten Phenyleinheit (LC5)²⁰⁴ als verbrückende Elemente führt in nahezu allen Fällen zu einer Erhöhung der Effizienz der entsprechenden Solarzellen, wenn auch in unterschiedlichem Ausmaß. Das Prinzip einer proportionalen Effizienzsteigerung bei Ausdehnung des ungesättigten Elektronensystems gilt nicht. Vielmehr ist die Möglichkeit einer ungehinderten elektronischen Kopplung des verbundenen *Push-Pull*-Systems, über die Brücke hinweg

von essenzieller Bedeutung in der Entwicklung Performance-optimierter Chromophorsysteme. Dies begründet auch die Diskrepanz der Effizienzen der Farbstoffmoleküle LC5 und C218. Die Phenyleinheit innerhalb der Cyclopentathiopheneinheiten der Verbindung LC5 verringert die elektronische Kommunikation des Systems. C218 hingegen galt über einen großen Zeitraum als viel diskutiertes Referenzdesign eines potenten, organischen Chromophors, da es mit 8.6 % hervorragende Effizienzen in Solarzellen liefert. Im Vergleich zum unverbrückten Farbstoff CA-1 weist er eine um 4560 cm^{-1} bathochrom verschobene PET-Bande bei 549 nm höherer Intensität auf ($\epsilon = 46000\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$).

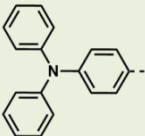
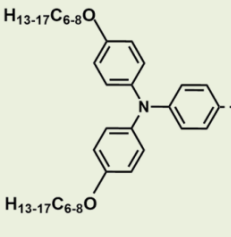
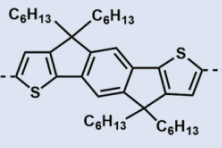
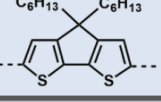
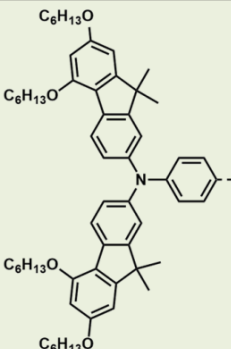
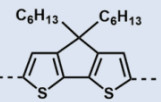
Donor-	- π -	-Akzeptor	Zellcharakteristik
	---		TC307 $\eta = 2.3\%$ $J_{sc} = 4.9\text{ mA/cm}^2$ $V_{oc} = 620\text{ mV}$ $FF = 0.74$
	---   		CA-1 $\eta = 4.7\%$ $J_{sc} = 8.2\text{ mA/cm}^2$ $V_{oc} = 789\text{ mV}$ $FF = 0.72$ Dye-O $\eta = 6.4\%$ $J_{sc} = 11.3\text{ mA/cm}^2$ $V_{oc} = 804\text{ mV}$ $FF = 0.70$ LC5 $\eta = 7.5\%$ $J_{sc} = 13.0\text{ mA/cm}^2$ $V_{oc} = 785\text{ mV}$ $FF = 0.73$ C218 $\eta = 8.6\%$ $J_{sc} = 14.8\text{ mA/cm}^2$ $V_{oc} = 755\text{ mV}$ $FF = 0.77$
			JF419 $\eta = 10.3\%$ $J_{sc} = 16.2\text{ mA/cm}^2$ $V_{oc} = 840\text{ mV}$ $FF = 0.76$

Abbildung 3.1-22: Entwicklung Triphenylaminacrylsäure-basierter Farbstoffe als Sensibilisatoren der DSSCs. Da es sich zum Teil um viel diskutierte Molekülstrukturen handelt, wurden die Bezeichnungen der Originalliteratur beibehalten: TC307²²⁵, CA-1²²⁴, Dye-O²²⁶, C218²²⁷, LC5²⁰⁸, JF419²²⁸.

Eine anschließende Modifikation der Donorstruktur mit Austausch der Alkoxy-substituierten Phenylringe durch difunktionalisierte elektronenreiche Fluorenfragmente verhilft der entsprechenden Solarzelle zu respektablen Effizienzen von über 10 % (vgl. Abb. 3.1-22, JF419).²²⁸ Interessanterweise kann diese Steigerung weniger auf verbesserte Absorptionseigenschaften zurückgeführt werden, da sich diese im Vergleich zu C218 in Lage und Intensität kaum verbessern. Es ist allerdings davon auszugehen, dass der sterisch enorm anspruchsvolle Donorsubstituent die Rekombinationsrate auf ein

Minimum beschränkt. Außerdem wurde von einer extrem schnellen Regeneration des Farbstoffs durch das verwendete Cobalt-basierte Elektrolytssystem berichtet, was auf eine gute Erreichbarkeit der Fluoreneinheiten zurückgeführt wird.

Auf analoge Art entstand in den letzten 25 Jahren der DSSC-Entwicklung eine unüberschaubare Anzahl unterschiedlichster Chromophorsysteme als potentielle Sensibilisatoren des nanoporösen Titandioxids. Eine Auswahl ist in Abbildung 3.1-23 dargestellt und setzt sich aus Repräsentanten historischer Meilensteine der Farbstoffentwicklung sowie Strukturvorschlägen der aktuellen Literatur zusammen.

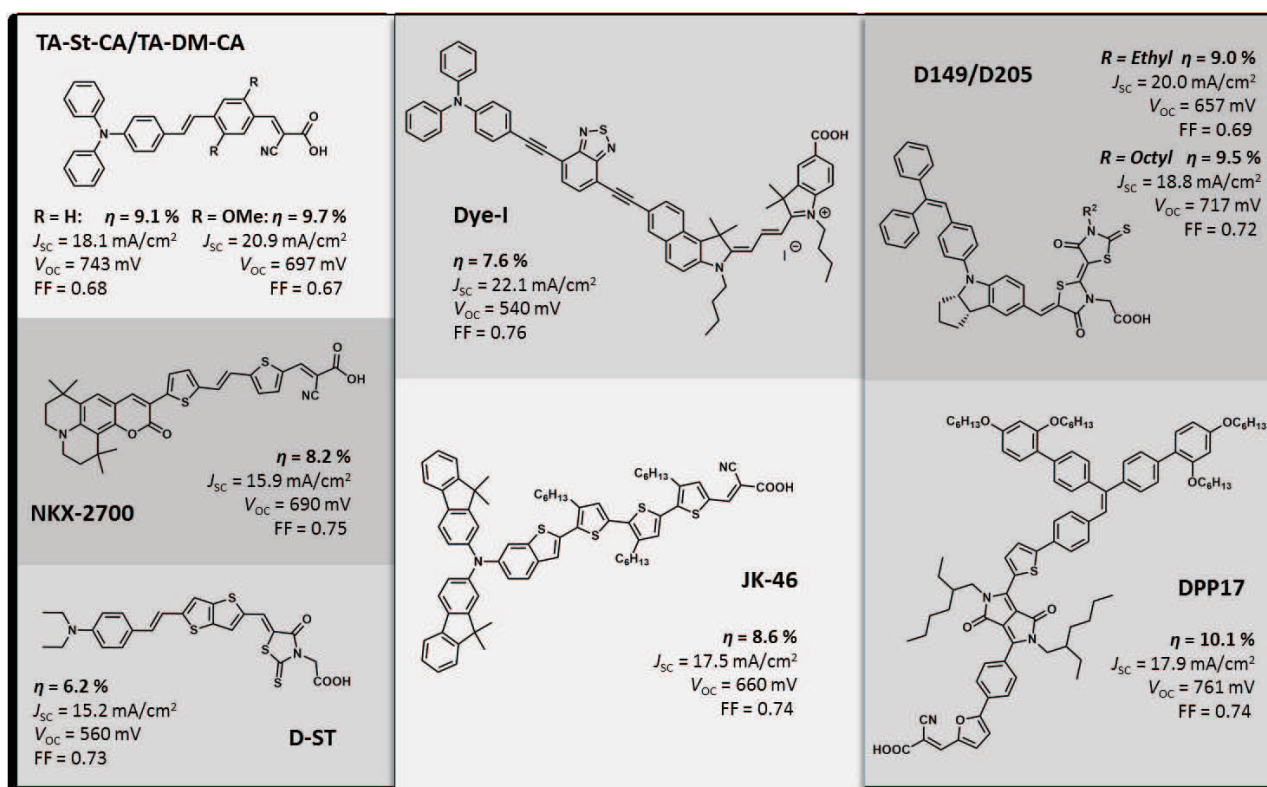


Abbildung 3.1-23: Strukturvorschläge für Chromophore von farbstoffsensibilisierter Solarzellen. Da es sich zum Teil um viel diskutierte Molekülstrukturen handelt, wurden die Bezeichnungen der Originalliteratur beibehalten: TA-St-CA²²⁹, TA-DM-CA²³⁰, NKX-2700²³¹, D-ST²³², Dye-I²³³, JK-46²³⁴, D149²³⁵, D205²³⁶, DPP17²³⁷.

Der 2007 von *Hwang et al.* beschriebene Triphenylaminfarbstoff (TA-St-CA)²²⁹ zeichnet sich zwar durch eine sehr einfache Struktur aus, fällt andererseits jedoch durch unerwartet hohe Effizienzen korrespondierender Zellen von 9.1 % auf. Dies ist auf hohe IPCE-Werte von über 80 % im Bereich von 400 bis 500 nm zurückzuführen. Die maximal erreichbare Performance der Zellen reagiert dabei empfindlich auf Modifikationen der Molekülstruktur. Der Austausch der verbrückenden Phenyleinheit durch Thiophenderivate resultiert stets in verminderten Zelleffizienzen.²³⁸ Eine Erhöhung der Elektronendichte der π -Brücke durch zweifache Methoxysubstitution (TA-DM-CA)²³⁰ kann allerdings eine Effizienzsteigerung auf nunmehr 9.7 % bewirken, was mit bathochrom verschobenen Absorptionsbanden und der dadurch erhöhten Lichtausbeute zu erklären ist. Der Farbstoff NKX-2700 präsentiert ein Cumarin-haltiges Donorfragment innerhalb eines konjugierten *Push-Pull*-System.²³¹ Die

zunächst moderaten Effizienzen sind auf eine ausgeprägte Neigung zu π -*Stacking* und Excimerbildung auf der Halbleiteroberfläche zurückzuführen. Die Coadsorbanz von CDCA verringert zwar die Farbstoffbeladung um 50 %, kann aber zugleich den Photostrom der Zelle um ein Drittel erhöhen, was ausgezeichnete Effizienzen von 8.2 % zur Folge hat. D-ST ist ein Beispiel eines Farbstoffs mit alternativem Akzeptormotiv in Form der Rhodanin-3-essigsäure.²³² Entgegen zahlreicher Untersuchungsergebnisse der unzureichenden Überlappung, der bei der Elektroneninjektion eine Rolle spielenden Grenzorbitale, zeigt der Chromophor ausgezeichnete Gesamteffizienzen.

Dye-I gehört zur Klasse der ionischen Farbstoffe, welche ebenfalls erfolgreich Anwendung als Sensibilisatoren in DSSCs finden.²³³ Interessanterweise zeigen entsprechende Zellen ihre maximale Performance bei verringerter Strahlungsintensität mit einer Lampenleistung von 75 mW cm⁻². Die Molekülstruktur des Farbstoffs JK-46 stellt eine sternförmige Formation dar, welche bewusst gewählt wurde, um intermolekulare π - π -Wechselwirkungen zu erschweren.²³⁴ Mit Hilfe dieses Konzepts wird u.a. versucht auf coadsorbierende Substanzen wie CDCA zu verzichten, um einen maximalen Grad der Farbstoffbeladung auf der Halbleiteroberfläche zu realisieren. *Ho et al.* präsentierten schon 2006 den Indolinfarbstoff D149, der mit einer fünfmal höheren Extinktion im Vergleich zum Rutheniumfarbstoff N719 auf sich aufmerksam machte.²³⁵ In Iodid-basierten Solarzellen liefert er Effizienzen von 8.4 %, die einer Beschränkung aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen, in Form von *J*-Aggregaten²³⁹ erfahren. Mit Hilfe zweier unterschiedlicher Konzepte kann diese ungewollte Wechselwirkung gemindert bzw. unterdrückt werden. Mit Hilfe einer verlängerten Alkylkette des Rhodaninakzeptors des Farbstoffs D205 kann durch sterische Hinderung einer ausgeprägten Aggregation entgegengewirkt werden, was sich in erhöhten Effizienzen von 8.6 % äußert.²³⁶ Ebenso liefert eine Solarzellenkonstruktion des Farbstoffs D149 unter Anwendung des Coadsorbers CDCA eine gesteigerte Effizienz von 9.0 %. Eine DSSC-Kombination des Farbstoffs D205 sowie der Steriod-Säure vereint beide Konzepte der Zelloptimierung und resultiert abermals in gesteigerten Effizienzen von 9.5 %. *Yum et al.* präsentierten in der aktuellen Literatur einen potenten Farbstoff modifizierten Strukturtyps in Form einer Donor-Akzeptor- π -Akzeptor-Verknüpfung. Der Diketopyrrolopyrrol-Chromophor DPP17 weist aufgrund seiner Molekülarchitektur eine besondere Stabilität auf.²³⁷ Außerdem kann durch das doppelte Akzeptormotiv eine verbesserte Ladungsträgerseparation innerhalb des Moleküls im angeregten Zustand verwirklicht werden, was positiven Einfluss auf die Breite der PET-Bande des Absorptionsspektrums zeigt. Aufgrund seiner weitgehend panchromatischen Absorption zeigt DPP17 in Kombination mit Cobalt-basierten Elektrolyten hervorragende Effizienzen von über 10 %. Klassische Iodid-basierte Zellkonstruktionen zeigen hingegen verringerte Effizienzen von nur 7.1 %. Weitere Beispiele dieser Verbindungsklasse sind literaturbekannt, wobei sich neben Diketopyrrolopyrrolen Chinoxaline²⁴⁰ und Benzothiazole²⁴¹ als zusätzliche Akzeptoreinheiten bewährten.

Metall-komplexierte organische *Push-Pull*-Systeme

Porphyrin, der Grundkörper des Chlorophylls, ein cyclisch Methin-verbrücktes Tetrapyrrol, gehört aufgrund seiner natürlichen Herkunft zu den meist studierten Grundbausteinen photosynthetischer Systeme.²⁰³ Charakteristisch zeichnet es sich durch zwei relevante Absorptionsbanden, einer intensiven *Soret*-Bande bei 400 nm und einer moderaten *Q*-Bande bei 600 nm aus, welche insgesamt aber eine relativ niedrige Lichtausbeute bereithalten. Strukturelle Veränderungen zur Optimierung der photoelektronischen Eigenschaften verhalten dem heterocyclischen Ringsystem dennoch zur erfolgreichen Anwendung als Sensibilisator in DSSCs.²⁴²

Neben π -System vergrößernden Maßnahmen und der Integration eines *Push-Pull*-Systems spielt die Komplexierung von Metallionen, in der Regel von Zn^{2+} , zur Ausbildung intensiver MLCT-Banden eine entscheidende Rolle in der Realisierung des Vorhabens. 2004 wurde mit dem Trimesityl-substituierten Derivat ZnP-1 nach *Watson et al.* eines der ersten synthetischen Porphyrin-Derivate für den Einsatz in DSSCs vorgeschlagen (vgl. Abb. 3.1-24).²⁴³ Die sterisch anspruchsvollen peripheren Substituenten dienen der Unterdrückung intermolekularer Wechselwirkungen wie π -*Stacking* und der Aggregatbildung. Zudem sorgt auch hier eine Carbonsäurefunktionalität für die Anbindung an das Halbleitermaterial der Zelle. Die fortbestehende schlechte Lichtausbeute des Farbstoffes verhindert allerdings bessere Effizienzen als 4.6 %.

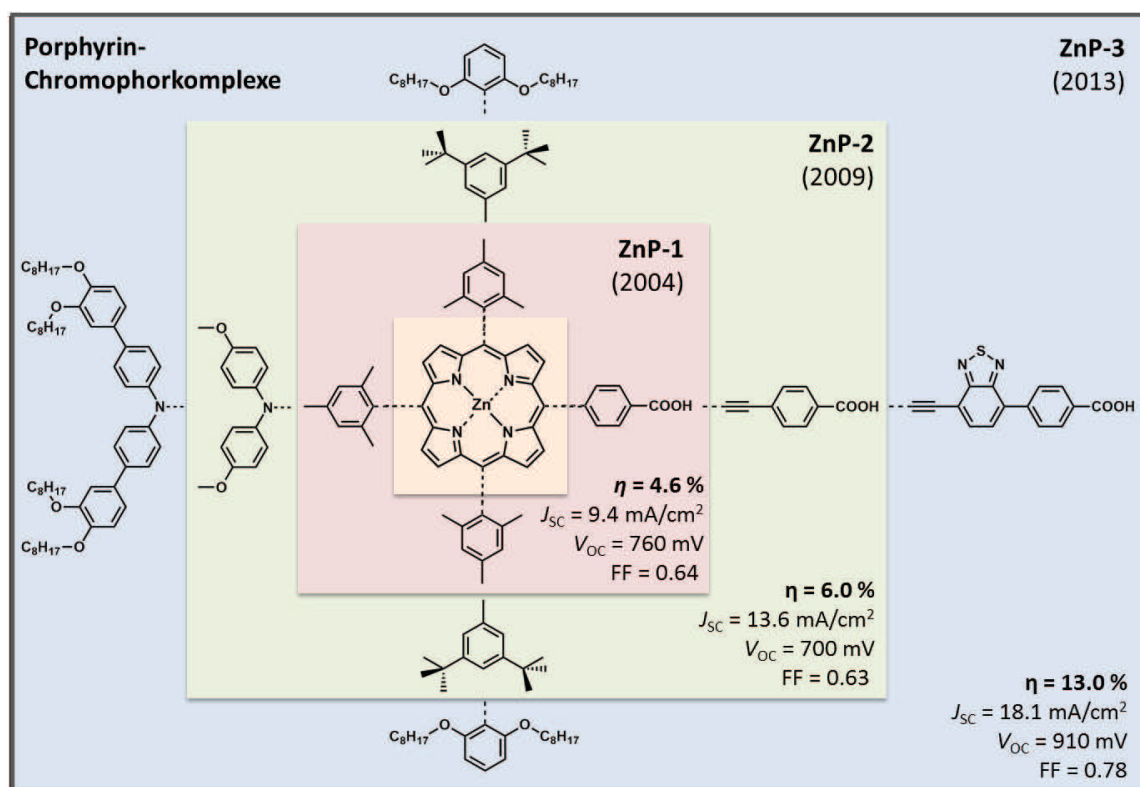


Abbildung 3.1-24: Historische Entwicklung der Porphyrin-Chromophorkomplexe (ZnP-1,²⁴³ ZnP-2,²⁴⁴ ZnP-3²⁴⁵) als potente Sensibilisatoren für DSSCs.

Diau und *Yeh* präsentierten 2009 eine modifizierte Variante, die sich in erster Hinsicht vor allem durch den Einsatz eines elektronenschiebenden Substituenten in Form des Methoxy-substituierten Diphenylamins in *meso*-Position zur Akzeptorfunktionalität von ZnP-1 unterscheidet.²⁴⁴ Dadurch wird das Konzept, der durch *Push-Pull*-Substitution erzielten Desymmetrisierung der HOMO- und LUMO-Aufenthaltswahrscheinlichkeiten organischer Farbstoffmoleküle auf metallhaltige Chromophorkomplexe erweitert. *Soret*- und *Q*-Bande erfahren dabei sowohl eine bathochrome Verschiebung als auch eine Verbreiterung. In Kombination mit einer starren Anbindung an die Titandioxydoberfläche durch die Phenylethylenbrücke sind respektable Effizienzen von 6.0 % realisierbar. Nach weiteren vier Jahren der Entwicklung und zahlreichen Strukturvorschlägen präsentierte *Grätzel* jüngst den Porphyrin-basierten, hoch-funktionalisierten *Push-Pull*-Chromophor ZnP-3 mit sensationellen Effizienzen von 13.0 %.²⁴⁵ Ein optimiertes Donordesign und das Einfügen einer zusätzlichen elektronenziehenden Benzothiadiazoleinheit vermag dem Chromophor zu einer panchromatischen Absorption zu verhelfen, welche sich durch hohe IPCE-Werte im gesamten Spektrum des sichtbaren Lichtes äußert. Zusätzlich führen die zahlreichen langkettigen Alkoxyfunktionalitäten zu einer Reduzierung der Rekombinationsprozesse, was sich durch hohe Photoströme von 18 mA cm^{-2} bemerkbar macht.

Phenothiazin-basierte Farbstoffstrukturen

Auch der Grundkörper des Phenothiazins findet sich in einer Reihe organischer, *Push-Pull*-basierter Chromophore für DSSCs wieder, wo er entweder die Rolle des Elektronendonors oder aber des verbrückenden π -Fragmentes einnimmt.²⁴⁶ Des Weiteren konnte der Heterocyclus auch dem Dipyridyl-Ligandensystem der Ruthenium(II)-Komplexe hinzugefügt werden, wo er einen positiven Einfluss auf die Lichtausbeute der Farbstoffe zeigt.²⁴⁷ Die Erkenntnisse dieser zusammengetragenen literaturbekannten Arbeiten bilden die Basis weiterer Forschungsanstrengungen zur Entwicklung und Synthese neuartiger, optimierter Chromophorstrukturen und dienen auch als Grundlage dieser wissenschaftlichen Arbeit.

Tian et al. beschrieben einen der ersten Phenothiazin-basierten Chromophore für den Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen.²²² In Form des 10-Hexyl- und 3-Cyanacrylsäure-substituierten Heterocyclus stellt es sich zwar als ein äußerst simples Derivat dar, konnte aber mit respektablen Effizienzen von 5.5 % in Verbindung mit einem flüssigen Iodidelektrolytsystem überzeugen (vgl. Abbildung 3.1-25, Mitte). Dies begründet die sich anschließende Suche performancesteigernder Möglichkeiten, wozu neben der Vergrößerung des konjugierten π -Systems durch zusätzliche Substituenten oder durch Einschub von Fragmenten auch Variationen des Verknüpfungsmusters zählen. Abbildung 3.1-25 fasst die Ergebnisse der Literaturrecherche in einer graphischen Übersicht

zusammen. Da die Angabe absoluter Effizienzwerte aufgrund unterschiedlich angewandter Messmethoden und Qualitätsstandards nur zu unzureichenden Aussagen führt, wurden diese in eine prozentuale Veränderung gegenüber dem Phenothiazinderivats nach *Tian* umgerechnet. Dies erlaubt eine übersichtlichere Darstellung der Auswirkungen struktureller Molekülveränderungen auf die Zellperformance.

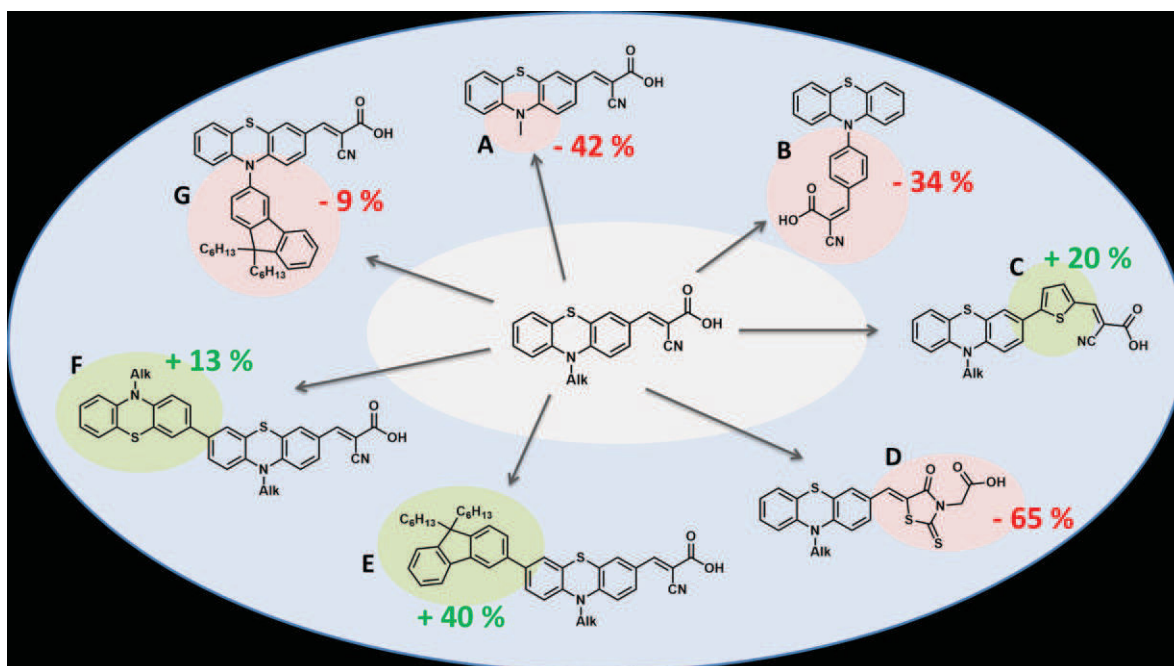


Abbildung 3.1-25: Übersicht wichtiger Erkenntnisse der Entwicklung Phenothiazin-basierter Chromophore für farbstoffsensibilisierte Solarzellen: **A:** Variation der Kettenlänge,²⁴⁸ **B:** Variation der Anbindungsstelle,²⁴⁹ **C:** Verlängerung des Push-Pull-Systems,²⁵⁰ **D:** Variation des Akzeptors,²²² **E:** Einführung eines zusätzlichen Donormotivs,^{251,253} **F:** Zusätzliches Phenothiazin-Donormotiv,²⁵² **G:** Variation der Donor-Anbindungsstelle;²⁵³ Farbcode: rot/grün: Dargestellte Strukturänderung mit prozentualer Angabe des Verlustes/Gewinns der Effizienzleistung korrespondierender Solarzellen Angaben dienen als Anhaltspunkt weiteren Optimierungspotentials.

Die Korrelation der sinkenden Rekombinationsrate freier Ladungen an der Halbleitergrenzschicht in der Solarzelle mit dem Vorliegen langer Alkylketten, konnte auch bei den Phenothiazinderivaten nachvollzogen werden.²⁴⁸ Mit Verkürzung der Kettenglieder nimmt die Rate zu, was neben einem verringerten Photostrom auch eine Erniedrigung der Gesamteffizienz zur Folge hat. Im Falle einer Methylsubstitution reduziert sich die Performance der entsprechenden Zelle gar um 42 % gegenüber dem hexylierten Ausgangsderivat (vgl. Abb. 3.1-25, **A**). Auch eine alternative Anbindung der Akzeptorkomponente Benzo-verbrückt über das Stickstoffatom in 10-Position des Phenothiazins resultiert in Leistungseinbußen der Zelle, was nicht zuletzt den ebenfalls verschlechterten Absorptionseigenschaften des Farbstoffes geschuldet ist (**B**).²⁴⁹ Eine Vergrößerung der konjugierten Merocyaninstruktur durch Einschub geeigneter Molekülfragmente führte in mehreren Beispielen hingegen zu effizienzsteigernden Chromophoren (**C**).²⁵⁰ Von Vorteil erwiesen sich hier Fragmentstrukturen in Form der heterocyclischen Ringsysteme des Furans und Thiophens mit Steigerungsraten von ca. 20 %. In der aktuellen Literatur findet sich zudem ein Phenanthrenchinon-verbrücktes Derivat.^{250d} In Kombination mit Phenothiazin als Donor werden hervorragende Effizienzen erreicht, die aufgrund einer

bathochromeren Absorption sogar jene Alkoxytriphenylamin-substituierter Chromophore übertreffen. Die Variation des Akzeptormotivs zu Rhodanin-3-essigsäure zeigt vielversprechende Absorptionseigenschaften mit einer bathochromen Verschiebung der PET-Bande um nahezu 30 nm.²²² Aufgrund der unzureichenden Kopplung über die CH₂-Gruppe der Essigsäurefunktionalität hinweg mit dem angrenzenden Halbleitermaterial kommt es hier jedoch nicht zu einer effizienten Ladungsträgergeneration und damit zu niedrigeren Gesamteffizienzen korrespondierender Zellen (**D**). Zusätzliche Elektronendichte durch eine Donorsubstitution kann die Absorptionseigenschaften optimieren und die Oxidierbarkeit des Farbstoffs erleichtern. Derartige Moleküle konnten von *Tian et al.* synthetisiert werden.²⁵¹ Die Eigenschaften der so erhaltenen Chromophore hängen dabei aber stark von der Position der Donorsubstitution ab.²⁵³ Während 3-substituierte Derivate aufgrund des ausgeprägten *Push-Pull*-Systems eine bathochrome Verschiebung ihrer Absorption erfahren und dies gleichsam zu erhöhten Effizienzen führt (**E**), zeigen die stickstoffsubstituierten Phenothiazinchromophore ein erhöhtes Maß an Rekombinationsprozessen, was einen verminderten Photostrom verursacht (**G**). Interessanterweise zeigt ein Phenothiazindimer eine erhöhte Effizienz von 13 % gegenüber dem monomeren System, aufgrund der guten elektronendonierenden Wirkung des zusätzlichen Heterocycluses, wo hingegen das Trimer einer solchen Verbindung unter niedrigeren Stromausbeuten leidet.²⁵² Änderungsverhältnisse der *Mulliken*-Indizes, welche mit Hilfe zeitabhängiger DFT-Rechnungen zugänglich sind, geben Auskunft über die Ladungsverteilung und ihre Änderungen während des Übergangs in den angeregten Zustand des Moleküls. Die Indizes zeigen, dass die positive Ladung auf dem mittleren PT-Fragment lokalisiert ist. Der dritte Heterocyclus verhindert somit eine effiziente und schnelle Rekombination des oxidierten Farbstoffs, was zu schlechteren Leistungswerten der Zelle führt. Außerdem konnte gezeigt werden, dass über eine Dimerisierung hinaus keine verbesserten Absorptions- und Redoxeigenschaften zu erwarten sind.

3.1.2.4.5 Ausblick

Die Reinheitskriterien der photoaktiven Materialien der DSSCs unterliegen im Vergleich zu den klassischen Silizium-basierten Solarmodulen aber auch zu den Plastiksolarzellen geminderten Anforderungen.^{31c} Diese resultieren aus der sofortigen Ladungstrennung des photoangeregten Excitons einer Titandioxid-basierten Zelle, wodurch es nicht zum Transport dieser kinetisch und thermodynamisch labilen Spezies kommt. Dies erleichtert die Präparation der Zellen und birgt einen nicht zu verachtenden Kostenvorteil gegenüber der direkten Konkurrenz. Außerdem konnte den farbstoffsensibilisierten Solarzellen eine besondere Sensibilität gegenüber diffusem Licht nachgewiesen werden, was das Hauptproblem alternativer Architekturen einer effizienten Stromerzeugung bei bewölkter Wetterlage oder innerhalb der Wintermonate darstellt. Dabei konnte neben

einer ausgedehnten Stabilität der Stromerzeugung bei sinkender Lichtintensität in vielen Fällen gar eine Leistungssteigerung entsprechender Zellen beobachtet werden.²⁵⁴

Die Kommerzialisierung der neuen Technologie ist längst vorangeschritten. Die schweizer Firma *Solaronix/Aubonne* hat sich seit 1993 zu einem führenden Hersteller spezialisierter Materialien für DSSCs, wie Ruthenium-Farbstoffe, Titandioxid-Pasten und Redox-Elektrolyte etabliert.²⁵⁵ Ihr Angebot stellt eine Art Baukasten für selbstkonstruierte Solarzellarchitekturen dar, welches sich in erster Linie an Entwickler richtet. Seit 2010 kann gar ein erster organischer Farbstoff auf Squarin-Basis „Sensidizer SQ2“ erworben werden.

Inmitten einer Reihe von Start-Up-Unternehmen, die zurzeit die Markteinführung farbstoff-sensibilisierter Solarzellen vorbereiten, erlangte vor allem die Firma *G24innovation/Cardiff-South Wales* öffentliche Aufmerksamkeit.²⁵⁶ Sie hat 2009 mit der Massenproduktion begonnen und versprechen Solarzellmodule mit Effizienzen von 5 - 10 %. Ihre Anwendung beschränkte sich zunächst auf Aufladegeräte für mobile Devices. 2011 führte die Zusammenarbeit mit dem schweizerischen Computerspezialisten *Logitech/Apples* zur ersten solarbetriebenen Tastatur „Solar Keyboard Folio“ für den Heimgebrauch.

Entwicklern ist es jüngst gelungen DSSC-verwandte Strukturen auf Perowskit-Basis innerhalb faser-ähnlicher Materialien zu realisieren, welche die Fertigung textilbasierter Solarzellen ermöglichen.²⁵⁷

Aus der Vision farbstoffsensibilisierter Solarzellen ist längst Wirklichkeit geworden. Doch noch sind nicht alle Probleme überwunden. Neben des Vorantriebs einer stetigen Effizienzsteigerung, muss eine Langzeitstabilität und eine großflächige Produzierbarkeit etabliert werden, um der neuen Technologie den Zugang zum Energiemarkt zu ermöglichen.

3.1.3 Synthesestrategien

3.1.3.1 Diversitätsorientierte Synthese³³

Viele naturwissenschaftliche Forschungszweige gründen auf der Organischen Synthese, da ihr Fortbestand von der kontinuierlichen Versorgung mit neuartigen Targetstrukturen abhängt. Die Bereitstellung gewünschter Zielverbindungen und entsprechender Derivate ist sowohl für die Medizin und Biologie als auch zunehmend für die moderne Materialwissenschaft von großer Bedeutung und macht die Entwicklung vielseitiger, effizienter Synthesekonzepte erforderlich.

Die Targetorientierte Synthese (TOS) resultiert aus einer retrosynthetischen Betrachtung²⁵⁸ der jeweiligen wissenschaftlichen Fragestellung und definiert die klassische Vorgehensweise der Medizinischen und Biologischen Chemie. Dabei wird meist ein Naturstoff von hohem wissenschaftlichem Interesse, schrittweise auf strukturell einfache Ausgangsmaterialien zurückgeführt, welche den Ursprung einer Totalsynthese darstellen. Diversität des Produktes wird weitgehend durch einen spezifischen, linearen Syntheseweg ausgeschlossen. Durch Variation der Edukte sind meist nur sehr begrenzte strukturelle Veränderungen des Zielmoleküls realisierbar. Der erschlossene chemische Raum beschränkt sich dadurch auf einen sehr engen, bestimmten Bereich (vgl. Abb. 3.1-26, links).

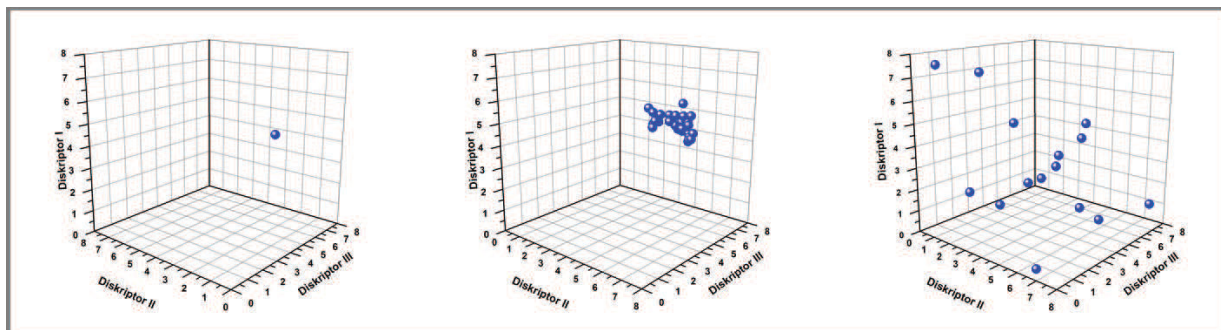


Abbildung 3.1-26: Konzeptionelle Synthesansätze: **Links:** Targetorientierte Synthese (TOS); **Mitte:** Kombinatorische Synthese; **Rechts:** Diversitätsorientierte Synthese (DOS); Die Diagramme zeigen schematisch die Diversität der unterschiedlichen Synthesekonzepte (Deskriptoren = messbare Moleküleigenschaften wie Molekulargewicht usw.).

Das gesteigerte Interesse am Studium und Verständnis vorhersagbarer Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bereitet der diversitätsorientierten Synthese (DOS) die Bühne. Sie basiert auf einer prozessoptimierten Betrachtung der Problemstellung. Mehrstufige Syntheserouten geben dabei Zugang zu einem ganzen Kollektiv von Molekülen hoher chemischer Diversität, unter Einvernahme eines großen, undefinierten Bereichs des chemischen Raums (vgl. Abb. 3.1-26, rechts). Die Entwicklung potenter DOS-Konzepte ist sehr komplex und vielfältig und wurde in zahlreichen Übersichtsartikeln diskutiert.^{33,259} Gemeinsame Reaktivitäten des Kollektivs unterschiedlicher Verbindungen bilden dabei den Schlüsselschritt eines jeden Reaktionsschrittes der Syntheseroute. Diversität und höchste Funktionalität wird dabei vorwiegend durch den Einsatz unterschiedlich

substituierter Edukte (Diversität durch Substituenten), durch enantio- und diastereoselektiv gesteuerte Reaktionen (stereochemische Diversität) sowie der Inanspruchnahme unterschiedlicher Reaktivitäten (Gerüstdiversität) realisiert. Die darstellbare Produktpalette folgt dabei oft keinem einheitlichen Strukturmotiv, was eine experimentelle Suche nach empirischen Bereichen des chemischen Raums, die den gesuchten Eigenschaften gerecht werden, ermöglicht.

Eine konzeptionelle Verknüpfung der gegensätzlichen Herangehensweisen der TOS und DOS wird mit der kombinatorischen Synthese realisiert, indem sie durch einen mehrstufigen Syntheseprozess Analoga einer vorgegebenen Molekülstruktur bereithält.²⁶⁰ Dabei wird ein definierter Bereich des chemischen Raums systematisch zugänglich gemacht (vgl. Abb. 3.1-26, Mitte). Den Ausgangspunkt einer solchen Synthesestrategie bildet meist ein orthogonal bi- oder multifunktionalisierter molekularer Grundkörper, der eine schrittweise Umsetzung mit kollektiven Verbindungsklassen gemeinsamer Reaktivität zulässt. Dies ermöglicht den Matrix-gleichen Zugang zu allen denkbaren Kombinationen der zur Verfügung stehenden Bausteine (vgl. Abb. 3.1-27).

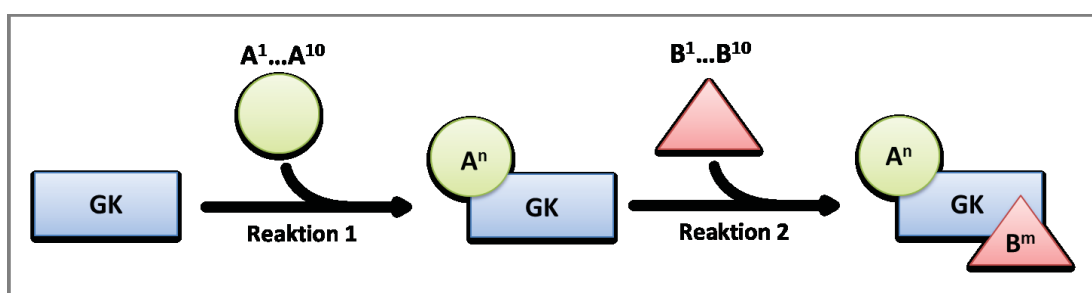


Abbildung 3.1-27: Kombinatorische Synthese. Ein orthogonal bifunktionalisierter, molekularer Grundkörper (blaues Rechteck, GK) wird in Folge mit zwei verschiedenen Verbindungsklassen gleicher Reaktivität umgesetzt (grüner Kreis, A; rotes Dreieck, B) wodurch eine Produktpalette hoher Diversität entsteht. Jede Kombination der Synthesebausteine ist dabei realisierbar: A¹-GK-B¹; A²-GK-B¹; A¹-GK-B²...

Dieses Konzept wurde auch als sogenannte Split-Pool-Synthese²⁶¹ in der systematischen Peptid-Synthese bekannt und erfährt auch in der heutigen Organischen Chemie zunehmende Beliebtheit,²⁶² da es den schnellen und effizienten Zugang zu ganzen Verbindungsklassen zulässt. Die dabei erreichbare Diversität der Produkte ermöglicht das intensive Studium der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.

3.1.3.2 Multikomponentenreaktionen

Neben der Diversität der erhaltenen Produkte ist eine schnelle und effiziente Herstellung wissenschaftlich relevanter Struktur motive von besonderer Bedeutung. Dabei wird zunehmend versucht, komplizierte Synthesesequenzen komplexer Moleküle mit der Ideologie der „Idealen Synthese“ zu vereinen, welche sich durch möglichst wenige Syntheseschritte, einer hohen Atom-ökonomie, einer einfachen und sicheren, bei zugleich ressourcensparenden und umweltverträglichen Durchführung mit hohen Produktausbeuten auszeichnet.

Multikomponentenreaktionen (MCR) genügen diesen erfordernten Ansprüchen und stehen heute im Fokus der modernen Organischen Synthesechemie.³² Sie definieren sich durch eine chemische Umsetzung von mehr als zwei Reaktanden und einer Abfolge von Elementarreaktionen im Ein-Topf-Verfahren, wobei sich das Produkt durch die strukturellen Hauptbestandteile aller Edukte charakterisiert. Dadurch wird ein zügiger Aufbau von Substanzbibliotheken aufgrund des verringerten präparativen Aufwands deutlich vereinfacht. Das Konzept der MCR basiert meist auf der *in situ*-Generierung hoch-reaktiver Zwischenstufen, die durch Zugabe geeigneter Reaktionspartner zu Folgeprodukten umgesetzt werden können. Der Verzicht der Aufarbeitung und Isolierung dieser Zwischenprodukte begründet die oftmals höheren Ausbeuten im Vergleich zur klassischen Synthese. Im Wesentlichen können drei Arten der Reaktionsabfolge unterschieden werden: Die konsekutive und sequenzielle Multikomponentenreaktion sowie der Sonderfall der Dominoreaktion.

Während bei der konsekutiven Reaktionsführung und Dominoreaktion alle Reaktionspartner von Beginn an im Reaktionsgefäß vorliegen, werden sie in der sequenziellen Durchführung sukzessive hinzugegeben. Dabei werden zwei Reaktanden zunächst zur Reaktion gebracht und erst nach Vollendung ihrer Umsetzung, durch Zugabe eines weiteren Eduktes wird der folgende Reaktionsschritt eingeleitet (vgl. Abbildung 3.1-28, oben).

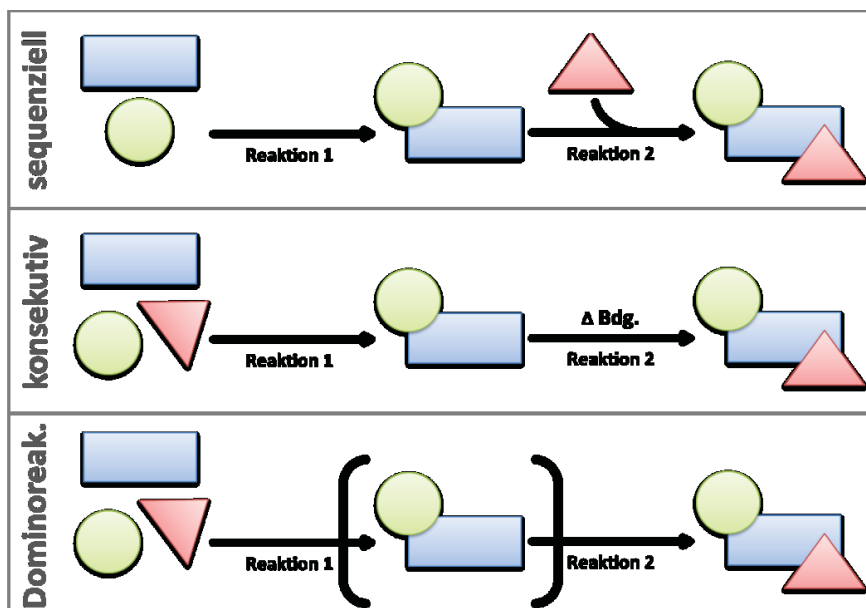


Abbildung 3.1-28: Schematische Darstellung unterschiedlicher Arten von Multikomponentenreaktionen.

Bei der konsekutiven MCR geschieht die gesteuerte Reaktionsabfolge durch Wahl der Reaktionsbedingungen, wozu vor allem Temperaturänderungen oder die Einwirkung von Licht- und Mikrowellenstrahlung zählen (vgl. Abb. 3.1-28, Mitte).

Die Dominoreaktion zählt zu der elegantesten Art Moleküle hoher Komplexität aufzubauen. Ihr Reaktionsablauf verläuft nach Vorlage der Reaktionspartner verläuft über eine sich selbst bedingende

Kaskade ihrer Einzelreaktionen. Im Gegensatz zur konsekutiven und sequenziellen MCR sind hier keine Zwischenprodukte isolier- und analysierbar (vgl. Abb.3.1-28, unten).

Zu den prominentesten Beispielen der MCR gehört die *Ugi-Reaktion*.²⁶³ Diese Vierkomponentenreaktion ist in der Lage eine Säure, ein Amin, eine Carbonyl- und Isocyanidkomponente in ein definiertes Bis-Amid-Gerüstsyste zu verwandeln. Auch im Arbeitskreis *Müller* konnten auf diesem Wege erfolgreich Multichromophorsysteme aufgebaut werden.^{53,264}

3.1.3.3 Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungen

In der synthetischen Organischen Chemie sind Methoden zur Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung von zentraler Bedeutung. Sie sind die Grundvoraussetzung zum Aufbau komplexer Kohlenstoffstrukturen, wie sie innerhalb biologisch aktiver Moleküle für medizinische Anwendungen oder auch den teils ausgedehnten funktionalen π -Systemen neuartiger Substanzen für die Materialwissenschaft zu finden sind.

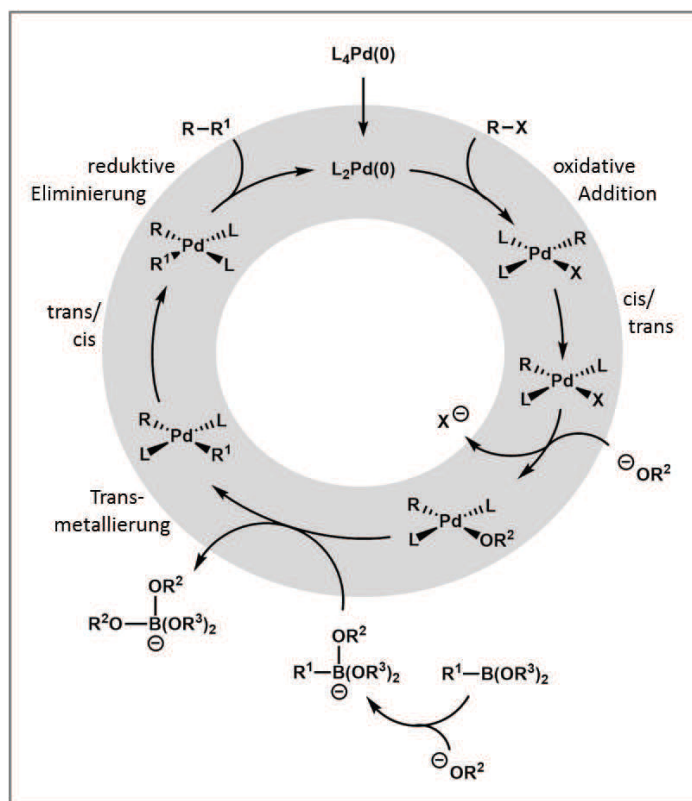
Vielfältige Methoden bieten dazu die Übergangsmetall-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen zu deren wichtigsten Vertreter die *Negishi*-,²⁶⁵ *Stille*-,²⁶⁶ *Sonogashira*-²⁶⁷ und *Suzuki*-Kupplung (vgl. Kapitel 3.1.3.3.1) zählen. Sie unterscheiden sich im Wesentlichen durch den Einsatz des verwendeten Metallorganyls, welches Metall-katalysiert (Pd, Ni) mit Organylhalogeniden oder -triflaten innerhalb eines Kupplungsmechanismus zur Reaktion gebracht wird. Aber auch analoge Aminierungsreaktionen konnten entwickelt werden und ermöglichen in Form der *Buchwald-Hartwig*-²⁶⁸ und der *Ullmann*-Kupplung²⁶⁹ Palladium- bzw. Kupfer-katalysiert die Ausbildung von Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen.

3.1.3.3.1 Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion

Die *Suzuki*-Kupplung²⁷⁰ beschreibt die Palladium-katalysierte Kreuzkupplung von Organoboronsäureverbindungen mit organischen Elektrophilen wie Halogenide und Triflate in Gegenwart einer Base. Sie hat sich seit ihrer Entdeckung im Jahre 1979 zu einer verlässlichen, leistungsstarken und universellen Methode entwickelt, da sie mit einer ausgeprägten Verträglichkeit gegenüber funktionellen Gruppen bei meist hohen Ausbeuten aufwartet. Zudem bietet sie hohe Regio- und Stereoselektivitäten und durch Verzicht auf giftige Reaktanden einen umweltschonenden Prozess. Ihrer hohen Stabilität in Wasser und der Möglichkeit der Einbettung in Ein-Topf-Synthesen verdankt die *Suzuki*-Kupplung ihren hohen industriellen Nutzen.²⁷¹

Der Reaktionsmechanismus ist gut studiert und in Schema 3.1-6 dargestellt.²⁷² Als Katalysatoren dienen meist Phosphankomplexe wie Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, da sie auch bei hohen Temperaturen stabil sind. Aber auch Liganden-freie Systeme wie $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ finden Anwendung, da sie sich durch eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit auszeichnen.

Palladium(0) bildet die aktive Spezies, die zum Teil *in situ* durch Reduktionsprozesse gebildet wird. Im Falle des Tetrakis-Katalysators kann erst durch Öffnung der Koordinationssphäre durch Abstraktion zweier Liganden der Katalysezyklus mit der oxidativen Addition der elektrophilen Organylspezies begonnen werden. Nach einer *cis/trans*-Isomerisierung der gebildeten Palladium(II)-Spezies, die einen stabileren Komplex zur Folge hat, kommt es zum Austausch des Halogenids der Ligandensphäre des Komplexes mit dem nucleophilen Bestandteil der Base. Dies hat eine Reduktion der Palladium-konzentrierten Elektronendichte des Komplexes zur Folge, da sich die neue Bindung durch eine erhöhte Polarität auszeichnet. Die Wahl der Base hängt in erster Linie vom verwendeten Lösungsmittel und den eingesetzten Edukten ab. Eine große Auswahl ist in der Literatur dokumentiert, wobei Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumphosphat und zu den gebräuchlichsten Vertretern zählen. Caesiumfluorid kann bei Löslichkeits-problemen in eher unpolaren organischen Solvenzien oder bei einer Unverträglichkeit des Substrats gegenüber basischen Bedingungen gewählt werden.²⁷³



Schema 3.1-6: Katalysezyklus der Suzuki-Kreuzkupplung: Bestehend aus der oxidativen Addition, der *cis/trans*-Isomerisierung, dem Ligandenaustausch, der Transmetallierung, der *trans/cis*-Isomerisierung und der reductive Eliminierung.

Zusätzlich zum beschriebenen Austausch kommt es zu einer Koordination der anionischen Basenkomponente an das Boratom unter Bildung eines ionischen Bororganyls. Die doppelte Interaktion der Base innerhalb des Katalysezyklus begründet ihre multimolare Zugabe zum Reaktionsansatz. Die vierfache Koordination des Bororganyls hat eine Erhöhung der Elektronegativität des Bor-bindenden Kohlenstoffs zur Folge, was den sich anschließenden Transmetallierungsprozess erst ermöglicht.²⁷⁴

Nach erneuter Isomerisierung des Komplexes, durch Übergang in eine *cis*-Konfiguration der Organylreste, kann durch reduktive Eliminierung das gewünschte Kupplungsprodukt gebildet und die aktive Katalysatorspezies regeneriert werden.

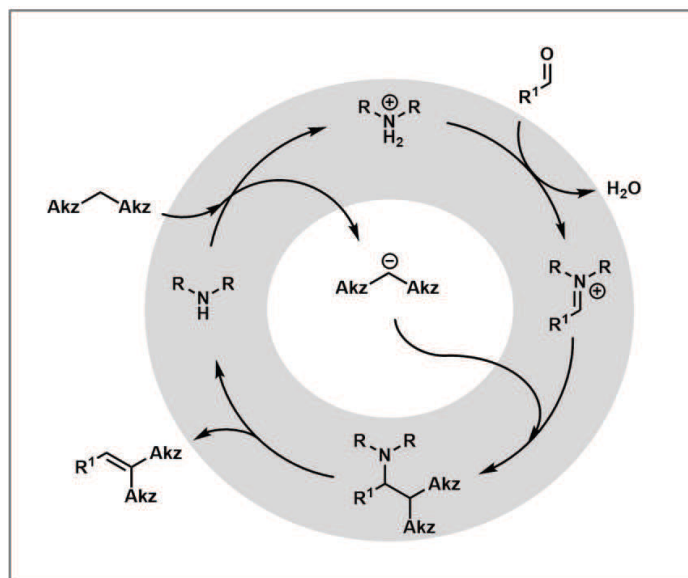
Beste Ergebnisse erzielt die *Suzuki*-Kupplung in der Bildung von Biarylsystemen, die 1981 erstmals beschrieben wurde.²⁷⁵ Erweitert auf Heteroaromaten ist sie damit ein wichtiges Werkzeug im Aufbau pharmazeutischer und materialwissenschaftlicher Substanzklassen.²⁷¹ Auch zunächst ungeeignete Edukte wie Chloride oder sterisch-anspruchsvolle Arylboronsäuren können heute dank speziell angepasster Reaktionsbedingungen, wie der Verwendung des speziellen Ligandensystems nach *Fu*²⁷⁶ und stärkerer Basen wie Bariumhydroxid,²⁷⁷ erfolgreich als Ausgangsmaterialien dienen. Die Reaktion ist dabei nicht auf arylische Systeme beschränkt, auch 1-Alkenylderivate finden auf beiden Seiten der Kupplung Anwendung, mit hohen Ausbeuten und unter Konfigurationserhalt beider Doppelbindungen. Des Weiteren sind Alkylboroderivate nach Anpassung der Reaktionsbedingungen sowie Alkynylborane unter Zuhilfenahme stabiler, nicht hydrolisierbarer anionischer 9-Methoxy-9-BBN-organylkomplexe, erfolgreich als Kupplungspartner verwendbar.²⁷³

3.1.3.4 *Knoevenagel*-Kondensation²⁷⁸

Die *Knoevenagel*-Reaktion oder auch *Knoevenagel*-Kondensation wurde 1896 von *Emil Knoevenagel* entdeckt und stellt einen Spezialfall der Aldolreaktionen dar.²⁷⁹ Sie beschreibt die Umsetzung von Aldehyden oder auch Ketonen mit CH-aciden Verbindungen wie β -Ketoestern oder Malonaten zu ungesättigten Kondensationsprodukten. Eine Base löst dabei durch Deprotonierung der aciden Spezies den Reaktionsmechanismus aus. *Knoevenagel* fand heraus, dass bei Verwendung von primären und sekundären Aminen, sowie ihrer Salze zudem ein katalytisch-wirkender Reaktionspfad über Imin- und Enamin-Zwischenstufen eröffnet wird, welcher großen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit zeigt. In Anbetracht dieser Beobachtungen lässt sich der in Schema 3.1-7 dargestellte Katalysezyklus formulieren.²⁷⁸ Das zugesetzte Amin fungiert dabei sowohl als Deprotonierungsreagenz der CH-aciden Spezies als auch zur Steigerung der Elektrophilie des Carbonylfragments durch Bildung der Iminiumion-Zwischenstufe. Ein sich anschließender Kondensationsprozess kombiniert die beiden Moleküleinheiten schließlich zum gewünschten Produkt.

Kuhn konnte das Verfahren auf die Aldolkondensation von Aldehyden erweitern²⁸⁰ und zudem zeigen, dass Carbonsäuresalze der Amine wie Piperidiniumacetat die Effizienz der Katalyse steigern.²⁸¹ Diese beeindruckenden Erkenntnisse früher Zeit inspirierten zu zahlreichen Folgearbeiten, die den Grundstein der modernen Organokatalyse legten. Neben der Metall- und Biokatalyse ist sie heute Hauptbestandteil der asymmetrischen Katalyse. Durch den Einsatz chiraler Aminspezies, vorzugsweise

in Form der Aminosäure Prolin sind asymmetrische Reaktionsverläufe der Aldol-,²⁸² Mannich-²⁸³ und Michael-Reaktion²⁸⁴ etabliert.



Schema 3.1-7: Katalysezyklus der Knoevenagel-Kondensation.

Die Knoevenagel-Kondensation stellt auch gut 120 Jahre nach ihrer Entdeckung eine wichtige Methode der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung in der Organischen Synthese dar und findet zudem in der industriellen Anwendung ihren Nutzen.

3.2 Physikalische Methoden und Aufbau von Solarzellenmessungen

3.2.1 UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie

3.2.1.1 Absorptionsspektroskopie in Transmission

In der UV/Vis-Spektroskopie wird eine Substanzprobe, meist in Lösung, mit elektromagnetischen Wellen des ultravioletten (UV, 190 - 380 nm) und des sichtbaren Lichtes (Vis, 380 - 800 nm) bestrahlt und die spezifische Absorption als Funktion der Wellenlänge registriert. Da die Energie des eingestrahlten Lichtes zur Anregung der Elektronen dient, wird sie auch als Elektronenspektroskopie bezeichnet.²⁸⁵ Theoretisch ist eine Vielzahl unterschiedlicher elektronischer Übergänge innerhalb der Molekülorbitale eines organischen Chromophors denkbar, die mit Größe und Komplexität der Struktur zudem steigt. Doch vermag hier die eingesetzte Strahlung aufgrund ihrer geringen Energie nur bestimmte Übergänge der Valenzelektronen anzuregen. Abbildung 3.2-1 zeigt die Orbitalaufspaltung eines organischen Moleküls nach der von *Hund* und *Mulliken* entwickelten Molekülorbitaltheorie, welche durch Kombination aller beteiligten Atomorbitale aus bindenden σ - und π -, den nicht bindenden n - sowie den antibindenden π^* - und σ^* -Orbitalen besteht.

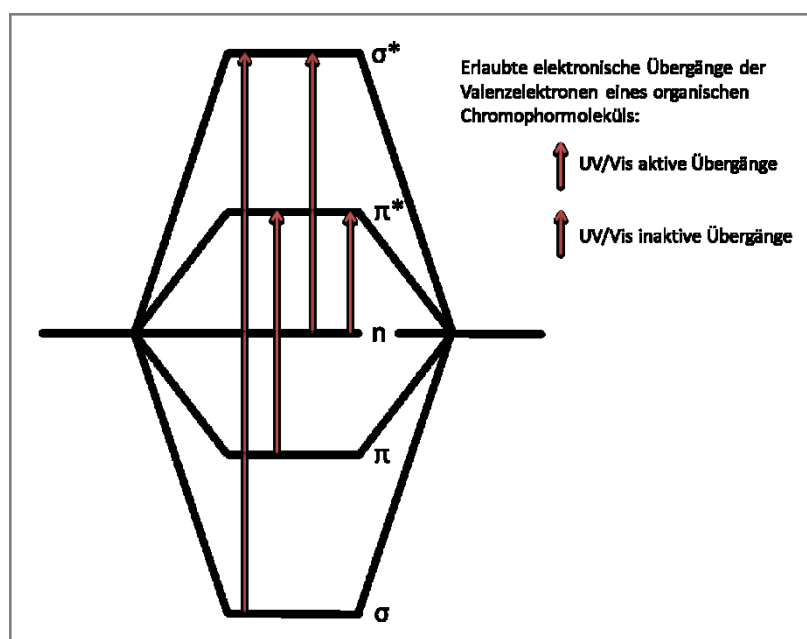


Abbildung 3.2-1: Erlaubte Übergänge der Valenzelektronen eines Farbstoffmoleküls nach der Molekülorbitaltheorie.

Typischerweise sind nicht alle Übergänge in der UV/Vis-Spektroskopie zu beobachten. Während der $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergang einer höheren Energie des sogenannten Vakuum-UVs jenseits der 200 nm bedarf und auch der $n \rightarrow \sigma^*$ -Transfer bei einem Untersuchungsbereich beginnend bei 240 nm am Rande der theoretischen Realisierungsgrenze liegt, können die anderen gezeigten, im antibindenden π^* -Orbital endenden Elektronenübergänge aufgrund des stabilisierenden konjugierten Systems der untersuchten Chromophore über einen weiten Energiebereich beobachtet werden. Die spezifischen Absorptionsbanden liegen im Bereich von 200 bis 750 nm.

Abbildung 3.2-2 zeigt den schematischen Aufbau eines Zweistrahlabsorptionsspektrometers, welches auch zur Analyse der innerhalb dieser Arbeit synthetisierten Chromophore diente. Hier kam sowohl das Gerät „Lambda 19“ von *Perkin Elmer* als auch ein „CARY 300“ von *Varian* zum Einsatz. Als Lichtquelle dienen eine Deuteriumlampe für den UV-Bereich des Spektrums sowie eine Halogen-Lampe für den sich anschließenden sichtbaren Bereich, welche innerhalb einer Messung nahtlos ihren Dienst verrichteten. Der Monochromator stellt dann den zu untersuchenden Wellenlängenbereich von 240 - 800 nm in Form monochromatischen Lichtes bereit. Dieses wird parallel durch die Lösung der zu untersuchenden Probe einer bestimmten Konzentration sowie das reine Lösungsmittel als Referenz geleitet. Der Detektor erfasst das passierte Licht (Transmission) und gibt die Änderung in Form eines UV/Vis-Absorptionsspektrum in Abhängigkeit der eingestrahlten Wellenlänge wieder.

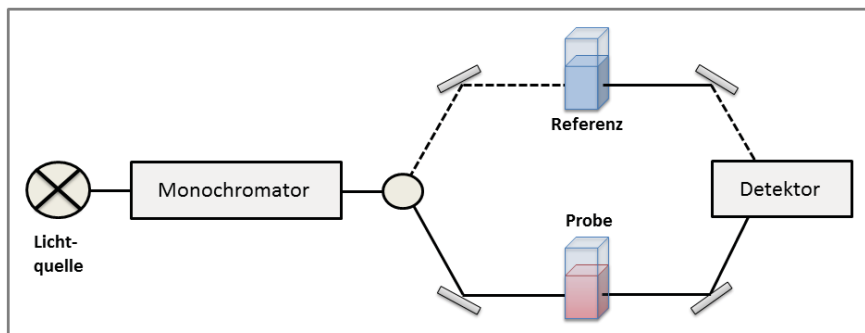


Abbildung 3.2-2: Schematischer Aufbau eines Zweistrahlabsorptionsspektrometers.

Gemäß dem *Lambert-Beer*'schen Gesetz (12) ist der Zusammenhang zwischen der Konzentration der Probe c , der Weglänge des Probenkörpers l und der Absorption A , welche wiederum logarithmisch das Verhältnis des detektierten Lichtes I und eingestrahlten Lichtes I_0 beschreibt, wie folgt gegeben:

$$-\log \frac{I}{I_0} = A = l * c * \varepsilon \quad (12)$$

Der wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient ε gibt dann das Vermögen des jeweiligen monochromatischen Lichtes an, die Probe elektronisch anzuregen.

3.2.1.2 Absorptionsspektroskopie in Reflexion

Im Vergleich zum Verhalten der Chromophore in Lösung, wurden auch ihre Absorptionseigenschaften gebunden an der Titandioxidschicht einer FTO-Quarzglasplatte untersucht. Dazu bedarf es eines modifizierten Versuchsaufbaus, da unter diesen Umständen eine Messung in Transmission nicht möglich war (vgl. Abb. 3.2-3). Hier wurde die Probenkammer so umgebaut, dass mittels einer zusätzlichen Spiegelkonstruktion, das monochromatische Licht auf die Oberfläche einer solchen Probenglasplatte, wie sie auch in der Konstruktion der Solarzellen Verwendung findet, geleitet wurde. Die nicht absorbierte und reflektierte Strahlung wurde dann mit Hilfe einer Linse gesammelt und zu einem neuen Strahl gebündelt, welcher wiederum zum Detektor geleitet und ausgewertet wurde.

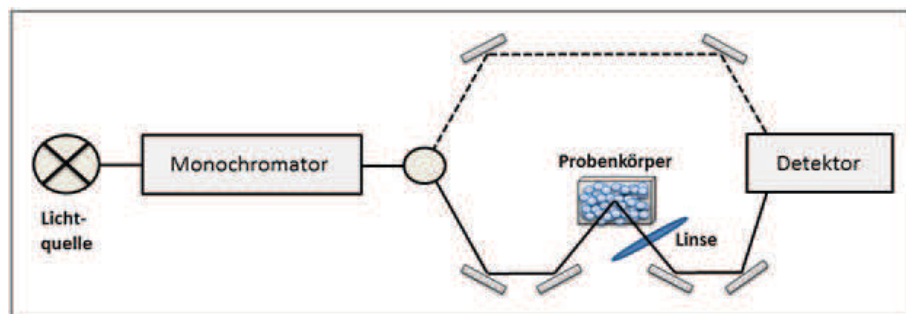


Abbildung 3.2-3: Modifizierter Aufbau des Zweistrahlenspektrometers zur Ermittlung der Absorption in Reflexion.

Im Gegensatz zur Messung in Transmission, war es hier nicht möglich eine parallele Chromophor-freie Referenz-Platte zu vermessen, so dass dies in einer erneuten Messung nachgeholt und die spezifische Absorption dieser manuell den Endergebnissen abgezogen wurde.

3.2.1.2 Fluoreszenzspektroskopie

Auch die Fluoreszenzspektroskopie wurde angewandt, da die Fluoreszenz einen alternativen und für Phenothiazinderivate zudem beliebten Desaktivierungspfad nach photonischer Anregung darstellt und sich ihre Existenz möglicherweise negativ auf den Wirkungsgrad korrespondierender Solarzellen auswirkt. Im Gegensatz zur Absorption wird die Emissionsstrahlung im Winkel von 90° gemessen, um die Anregungsstrahlung nicht mit zu erfassen. Abbildung 3.2-4 zeigt sehr vereinfacht einen solchen Aufbau.

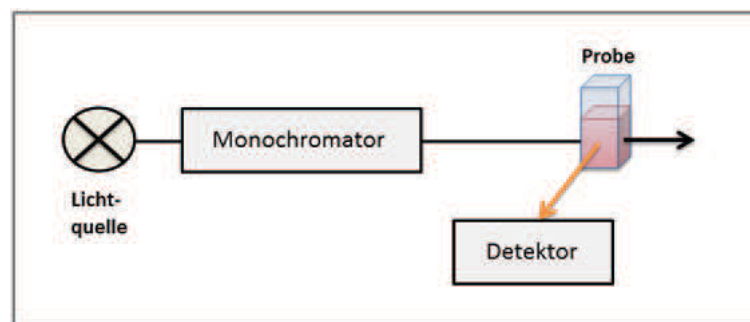


Abbildung 3.2-4: Schematischer Aufbau eines Fluoreszenz-Spektrometers.

Das zur Verfügung stehende Gerät „LS55“ der Firma *Perkin-Elmer* nutzt eine gepulste Xenon-Lampe als Lichtquelle. Als Anregungswellenlänge dient stets das längstwellige Absorptionsmaximum des untersuchten Chromophors. Neben der energetischen Lage der Emission und der sich daraus berechnenden *Stokes*-Verschiebung, wurde die Fluoreszenzquantenausbeute ϕ (Gleichung 13) für eine überschaubare Auswahl unterschiedlich substituierter Derivate bestimmt.

$$\phi = \frac{\text{emittierte Photonen}}{\text{absorbierte Photonen}} \quad (13)$$

Zur Bestimmung wurde ein relatives Verfahren mit Hilfe eines literaturbekannten Fluoreszenzfarbstoffs genutzt, welches durch Gleichung 14 die Abschätzung der Quantenausbeute (+/- 10 %) erlaubte.

$$\phi_{\text{Probe}} = \phi_{\text{Referenz}} * \left(\frac{A_{\text{Referenz}}}{A_{\text{Probe}}} \right) * \left(\frac{\eta_{\text{Probe}}^2}{\eta_{\text{Referenz}}^2} \right) * \left(\frac{F_{\text{Probe}}}{F_{\text{Referenz}}} \right) \quad (14)$$

Aufgrund der vergleichbaren und überlappenden Absorptions- und Emissionseigenschaften eignete sich der Farbstoff 4-Dicyanomethylen-2-methyl-6-[*p*-(dimethylamino)styryl]-4*H*-pyran (DCM, $\phi_{\text{Referenz}} = 0.78$) in besonderem Maße als Referenz zur Untersuchung der synthetisierten Phenothiazin-Rhodanine (vgl. Kapitel 3.3-2).²⁸⁶ Nach Bestimmung der Absorptions- und Emissionsdatensätze der Probe und der Referenz bei jeweils gleicher Konzentration, war mit Hilfe ihrer Absorptionsmaxima A , der Brechungsindizes der verwendeten Lösungsmittel η und der Integration der Emissionskurven F die gewünschte Fluoreszenzquantenausbeute der Probe bestimmbar.

3.2.2 Grundlagen der Cyclovoltammetrie²⁸⁷

Die Cyclovoltammetrie als elektrochemische Messmethode bietet den Zugang zu Informationen über die Thermodynamik von Redoxprozessen, die Kinetik von Elektronentransferreaktionen sowie möglicher Anschlussreaktionen der reaktiven Spezies. Die gewonnenen Daten ermöglichen zudem die Abschätzung der HOMO- und LUMO-Energieniveaus der eingesetzten Substanzen. Daher hat sich die Cyclovoltammetrie seit Mitte des letzten Jahrhunderts zu einem beliebten Werkzeug zur Untersuchung einfacher Redoxvorgänge in der anorganischen Chemie, sowie zum Studium von Mehrelektronenübergängen in der bio- und makromolekularen Chemie entwickelt. Aber auch in der Organischen Chemie stellt sie vor allem in der molekularen Elektronik ein unabdingbares Analyseinstrument dar.

Für gewöhnlich wird in einem cyclovoltammetrischen Experiment eine Drei-Elektrodenanordnung gewählt, welche aus Referenz-, Arbeits- und Gegenelektrode besteht (vgl. Abbildung 3.2-5).

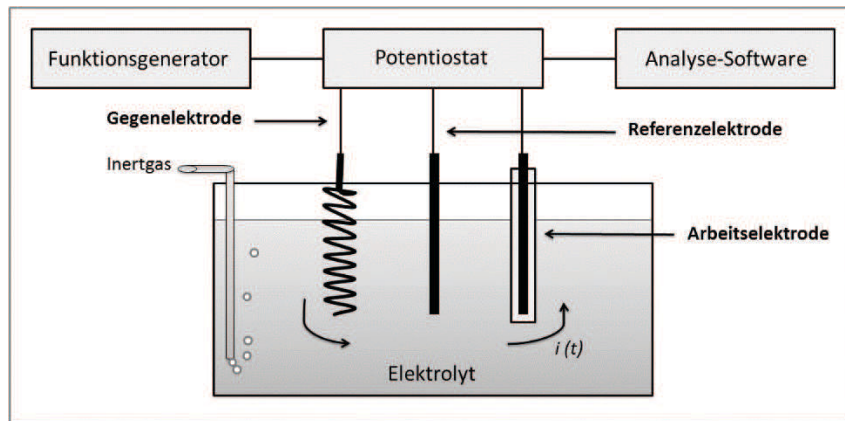


Abbildung 3.2-5: Aufbau einer cyclovoltammetrischen Messapparatur mit Drei-Elektrodenanordnung,

Diese tauchen in eine ruhende Lösung der zu untersuchenden Substanz (10^{-3} - 10^{-4} mol L $^{-1}$) ein, während zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode ein sich zeitlich linear änderndes Potential $E(t)$ angelegt wird. Dieses beginnt bei einem vorgegebenen Anfangswert E_{Start} , steigt, bis zum Erreichen des Umkehrpotentials E_{Umkehr} , konstant an und sinkt wieder auf das Startpotential herab. Diese sogenannte Dreiecksspannung (vgl. Abbildung 3.2-6) wird mehrmals durchlaufen, wobei hier die Vorschubgeschwindigkeit $v = dE/dt$ [V/s], also die Potentialänderung pro Zeiteinheit, die wichtigste Variable des Experiments darstellt und für gewöhnlich Werte zwischen 5 und 1000 mV s $^{-1}$ annimmt.

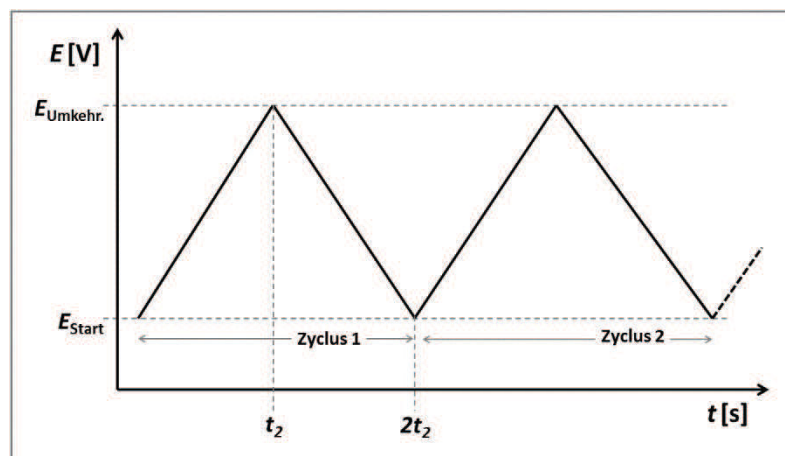


Abbildung 3.2-6: Dreiecksspannung der Cyclovoltammetrie.

Während der Potentiostat die vorgegebene Dreiecksspannung des Funktionsgenerators zwischen Arbeits- und Referenzelektrode kontinuierlich umsetzt, wird der real fließende Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode in Abhängigkeit von der angelegten Spannung erfasst und elektronisch dokumentiert.

In der ruhenden Probenlösung erfolgt der Massentransport der elektrochemisch aktiven Spezies stets durch Diffusion. Durch Zugabe eines Leitelektrolyten (0.1 mol L $^{-1}$) wird die Leitfähigkeit des Systems sichergestellt und zudem werden Migrationsströme vermieden. Hier hat sich der Einsatz von Alkalimetallsalzen oder Tetraalkylammonium-Salzen aufgrund ihrer hohen Zersetzungsspannung bei gleichzeitiger Löslichkeit in aprotischen organischen Lösungsmitteln bewährt.

Ist die zu untersuchende Substanz innerhalb der vorgegebenen Potentialgrenzen (E_{Start} und $E_{\text{Umkehr.}}$) eines oxidativen oder reduktiven Elektronentransfers fähig, so resultiert dies in einen Stromfluss und in der Detektion eines charakteristischen Cyclovoltammogramms (vgl. Abb. 3.2-7).

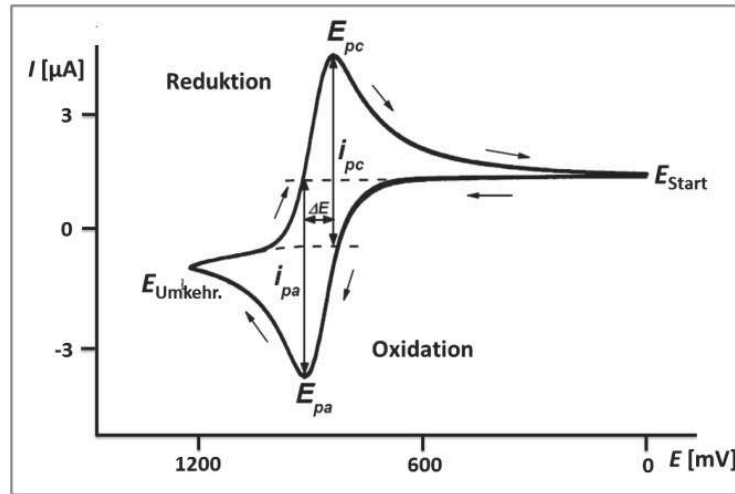


Abbildung 3.2-7: Strom-Spannungskurve eines Cyclovoltammogramms.

Die Gestalt dieser Strom-Spannungskurve hängt im einfachsten Fall, dem eines Ein-Elektronen-Übergangs ($A \rightleftharpoons e^- \rightarrow B$), vom heterogenen Ladungstransfer zwischen der redoxaktiven Spezies und der Elektrode sowie dem diffusionsbedingten Massentransport ab. Ersteres wird durch die *Butler-Volmer*-Gleichung (15) beschrieben:

$$j_A(0, t) = \frac{i}{nFA} = c_A(0, t) * k^0 e^{-\alpha \frac{nF}{RT} (E - E^0)} - c_B(0, t) * k^0 e^{(1-\alpha) \frac{nF}{RT} (E - E^0)} \quad (15)$$

k^0 = Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Durchtritts, α = Durchtrittsfaktor, E^0 = Standardpotential, A = Elektrodenfläche, j = Ladungsfluß an der Phasengrenze, F = Faraday-Konstante.

Die Stromdichte hängt demnach von den Oberflächenkonzentrationen der oxidierten und reduzierten Spezies an der Elektrodenoberfläche $c_A(0, t)$ und $c_B(0, t)$, dem Elektrodenpotential E und der Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Durchtritts k^0 ab. Die potentialabhängigen Oberflächenkonzentrationen $c_A(0, t)$ und $c_B(0, t)$ verursachen aufgrund des Konzentrationsunterschieds zur übrigen Lösung einen diffusionskontrollierten Massentransport. Die zeitliche Änderung der Konzentrationsverteilung der Diffusionsschicht der Dicke x ist durch das zweite *Ficksche* Gesetz (16) gegeben:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (16)$$

D = Diffusionskoeffizient, i = oxidierte oder reduzierte Spezies (A, B).

Das cyclovoltammetrische Experiment bietet die Möglichkeit zwischen drei Grenzfällen eines Ein-Elektronenübergangs zu differenzieren, die mittels des Erscheinungsbildes der Cyclovoltammogramme und der daraus resultierenden Kenngrößen charakterisierbar sind. Neben dem reversiblen und quasireversiblen unterscheidet man den irreversiblen Elektronenübergang (vgl. Abbildung 3.2-8).

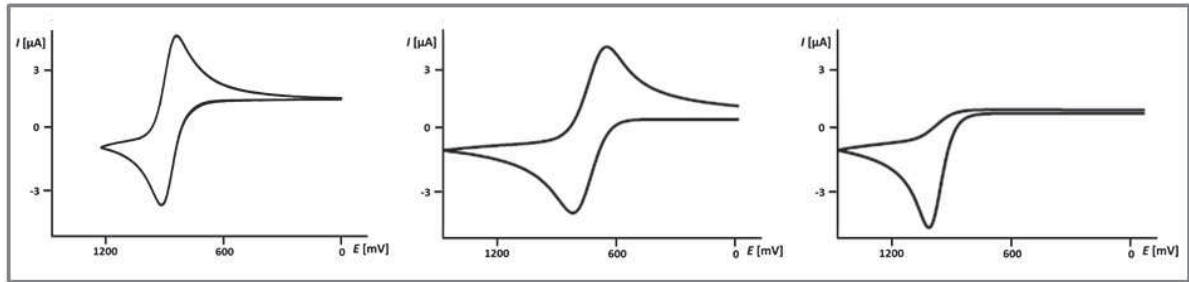


Abbildung 3.2-8: Typische Strom-Spannungskurven eines cyclovoltametrischen Experiments: **links:** reversibler; **Mitte:** quasireversibler; **rechts:** irreversibler Elektronenübergang.

Im reversiblen Fall ist die Geschwindigkeit des heterogenen Ladungstransfers so schnell, dass sich stets ein dynamisches Gleichgewicht an den Phasengrenzen ausbildet (vgl. Abb. 3.2-8, links). Dadurch vereinfacht sich die vorliegende *Butler-Volmer*-Gleichung (15) zur *Nernst*-Gleichung (17):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{c_A}{c_B}\right) \quad (17)$$

Die Konzentrationen der oxidierten und reduzierten Spezies sind nur vom Elektrodenpotential abhängig und die Vorgänge laufen unter Diffusionskontrolle ab, d.h. der Massentransport gilt als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Eine detailliertere Betrachtung des Redoxvorganges aus Abbildung 3.2-7 kann nun folgendermaßen interpretiert werden: Bei Erhöhung des angelegten Potentials wird die zunächst neutrale Spezies A oxidiert, wodurch ihre Konzentration c_A an der Elektrode langsam sinkt, während die der oxidierten Spezies c_B steigt. Dies ist im Cyclovoltammogramm durch einen Anstieg des Stromflusses auszumachen. Der dadurch resultierende anwachsende Konzentrationsgradient der Lösung bewirkt den Nachtransport der neutralen Spezies durch Diffusion. Nach Überschreitung des Standardpotentials E^0 der redoxaktiven Substanz ist der maximale Stromfluss i_{pa} bei einem Potential von E_{pa} erreicht. Die Konzentration der Spezies A an der Elektrodenoberfläche wird verschwindend klein. Die zugleich wachsende Diffusionsschicht bewirkt einen Abfall des Konzentrationsgradienten und damit zugleich einen Stromflussabfall trotz steigenden äußeren Potentials. Nach dem Umkehrpotential spielen sich auf dem Rückweg des nun linear abfallenden Potentials analoge Phänomene der Reduktion ab.

Folgende Beziehungen gelten im Fall eines reversiblen Redoxübergangs. Die messbaren Spitzenströme i_{pa} und i_{pc} sind identisch (vgl. Gleichung 18):

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1 \quad (18)$$

Zudem ist das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ mit Hilfe der Peakpotentiale E_{pa} und E_{pc} , mit einer Potentialdifferenz der beiden Spitzenströme von $\Delta E = 59 \text{ mV}$, wie folgt gegeben (vgl. Gleichung 19):

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (19)$$

Das Halbstufenpotential ist über die Diffusionskoeffizienten D_A und D_B der oxidierten und reduzierten Form der redoxaktiven Spezies mit dem thermodynamischen Redoxpotential E^0 verknüpft. Da sich diese im Allgemeinen wenig unterscheiden entspricht das Halbstufenpotential im Wesentlichen dem Redoxpotential des untersuchten Redoxpaares (vgl. Gleichung 20).

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_A}{D_B} \right)^{1/2} \approx E^0 \quad (20)$$

Im Falle des quasireversiblen Elektronentransfers (vgl. Abb. 3.2-8, Mitte) beeinflussen sowohl der heterogene Ladungstransfer als auch der diffusionsbedingte Massentransport den messbaren Stromfluss und müssen zur Interpretation der Daten herangezogen werden. Da hier die Geschwindigkeiten beider Vorgänge in der gleichen Größenordnung sind, lässt sich die *Nernst*-Gleichung näherungsweise anwenden. Im Gegensatz zum reversiblen Elektronentransfer wächst hier die Potentialdifferenz der Spitzenströme heran und nimmt Werte größer 59 mV an.

Im Falle eines irreversiblen Elektronenüberganges (vgl. Abbildung 3.2-8, rechts) ist der eigentliche Ladungstransfer an der Elektrode extrem langsam und nimmt nur in eine Richtung eine messbare Größe an. Hier kommt es nicht zur Ausbildung eines thermodynamischen Gleichgewichts und der messbare Strom ist allein durch die Geschwindigkeit des Ladungstransfers bestimmt. Dies hat zur Folge, dass unter diesen Bedingungen die *Nernst*-Gleichung ihre Gültigkeit verliert.

Darüber hinaus sind Multielektronen-Transfer-Reaktionen mittels cyclovoltammetrischen Messungen beobachtbar. Hier werden im Wesentlichen wiederum drei Fälle unterschieden (vgl. Abb. 3.2-10), welche sich in der Beziehung ihrer jeweiligen Redoxpotentiale untereinander differenzieren. Betrachtet man einen Zwei-Elektronen-Transfer mit den Standardpotentialen E^0_1 und E^0_2 , können diese im ersten Fall zu zwei separierte Ein-Elektronen-Übergängen im Cyclovoltammogramm aufspalten, welche getrennt voneinander analysiert und interpretiert werden können (vgl. Abb. 3.2-9, links). Dieser Fall tritt ein, wenn die Potentialdifferenz beider Redoxvorgänge groß ist ($\Delta E > 150$ mV). Sinkt dieser Potentialunterschied, verschmelzen beide Übergänge zu einem einzigen Signal (vgl. Abbildung 3.2-9, Mitte). Aufgrund eines Anstiegs der Stromflussspitzen auf das 2.41-fache eines Ein-Elektronen-Übergangs lassen sich diese beiden Vorgänge dennoch voneinander unterscheiden.

In seltenen Fällen zeigt der zweite Elektronentransfer einen niedrigeren Energiebedarf als der erste (vgl. Abbildung 3.1-9, rechts), was zu einem 2.82-fachen Stromfluss und zu einer geringeren Verschiebung von Peak und Gegenpeak zu $\Delta E = 29$ mV führt.

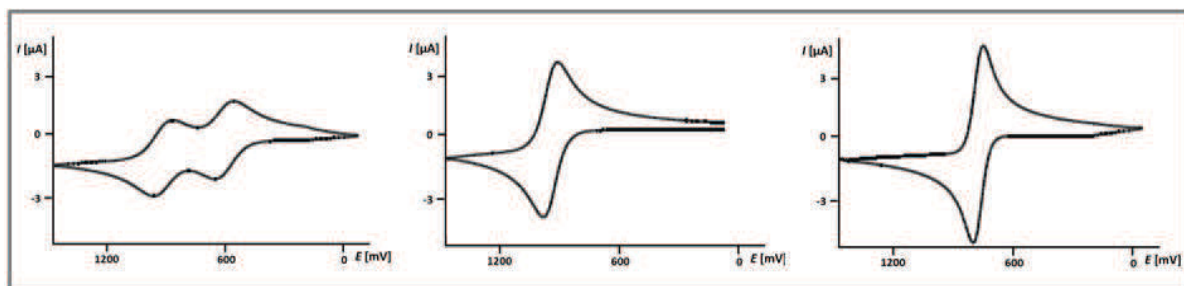


Abbildung 3.2-9: Strom-Spannungskurven von Mehrelektronenübergängen eines cyclovoltammetrischen Experiments.

Bei Multielektronen-Transfer-Reaktionen innerhalb eines engen Potentialbereichs, kann es zu Überlagerungen der resultierenden Strompeaks und damit zu schwer interpretierbaren Cyclovoltammogrammen kommen. In solchen Fällen hilft eine Dekonvolution der Graphen, was einer Auswertung der Daten nach der ersten Ableitung der Zeit entspricht. Die folgende graphische Darstellung erlaubt eine genauere Zuordnung der Spitzenströme, nicht zuletzt aufgrund der Ausrichtung zum Nulllinienniveau (vgl. Abb. 3.2-10).

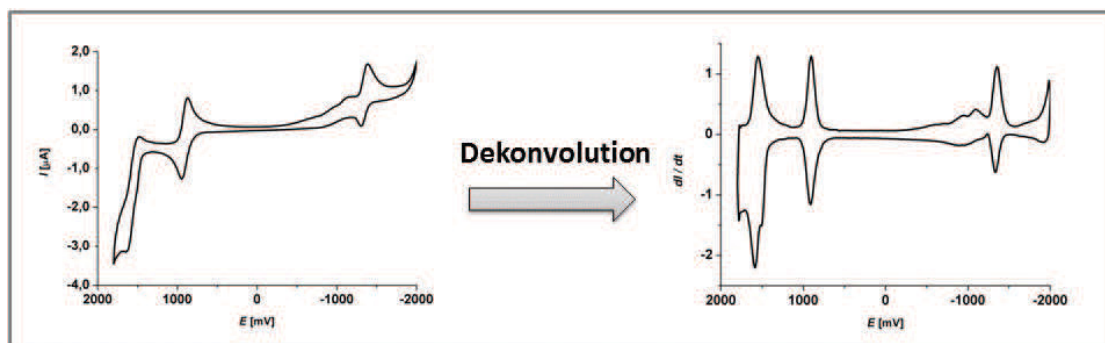


Abbildung 3.2-10: Dekonvolution der cyclovoltammetrischen Daten zur vereinfachten Interpretation der elektronischen Übergänge.

Alle experimentell bestimmten Potentiale dieser Arbeit wurden auf das Formalpotential eines bekannten Redoxsystems wie Ferrocen/Ferrocenium ($[\text{Fc}]/[\text{Fc}]^+$; $E_{0/+1}^0 = 0.450 \text{ V}$)²⁸⁸ oder Decamethylferrocen/Decamethylferrocenium ($[\text{DMFc}]/[\text{DMFc}]^+$, $E_{0/+1}^0 = -0.095 \text{ V}$)²⁸⁹ bezogen, indem zusätzliche Messreihen der redoxaktiven Substanzen in Anwesenheit einer dieser Referenzen angefertigt und nach interner Normierung interpretiert wurden.

3.2.3 Weiterführende Interpretationen der photophysikalischen Eigenschaften

Mit Hilfe der erhaltenen Daten aus den photophysikalischen Messungen, den Absorptions- und Emissionsspektren sowie den Cyclovoltammogrammen ist es möglich die HOMO- und LUMO-Orbitalenergien der Chromophore abzuschätzen. Darüber hinaus lassen sich diese Energien dann im Kontext einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle und damit in Beziehung zu ihren Redoxpartnern, dem

Titandioxid-Halbleiter sowie dem Iodid-Elektrolytsystem betrachten und somit ist es möglich erste Erwartungen zur Performance korrespondierender Zellen zu formulieren.

Das HOMO-Energieniveau ist direkt proportional zum gemessenen Oxidationspotential aus den cyclovoltammetrischen Untersuchungen. Um eine Diskussion über die Grenzen dieser Arbeit hinaus ermöglichen zu können, ist es ratsam die Oxidationspotentiale unabhängig von der eingesetzten Referenzelektrode anzugeben und sich auf die Normal-Wasserstoffelektrode (NHE) als Bezugspunkt der elektrochemischen Spannungsreihe zu beziehen. Die in der Arbeit genutzten Referenzelektroden zweiter Art basieren auf der Silber/Silberchlorid-Elektrode ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$) und kommen mit unterschiedlichen Chloridionenkonzentration zum Einsatz. Während die 3M KCl - Elektrode ein elektrochemisches Potential von 0.198 V gegenüber der Normalelektrode zeigt, weist die Elektrode basierend auf einer gesättigten NaCl-Lösung nur ein marginal geringeres Potential von 0.197 V auf. Die Standardpotentiale $E_{1/2}$ der Chromophore können demnach mit den Gleichungen (21) und (22) berechnet werden und sind dem HOMO-Energieniveau näherungsweise gleichzusetzen.

$$E_{1/2} = E_0 + 0.198 \text{ V} \quad \text{für 3M KCl/Ag/Ag}^+ \quad (21)$$

$$E_{1/2} = E_0 + 0.197 \text{ V} \quad \text{für ges. NaCl/Ag/Ag}^+ \quad (22)$$

Der elektronische Übergang nach photonischer Anregung gibt Aufschluss über den Energieunterschied des HOMO- und LUMO-Niveaus. Dieser ist bei den Donor-/Akzeptorsubstituierten Chromophoren beim längstwelligen Absorptionsmaximum und damit der Charge-Transfer-Bande zu finden und einem $S_{0,0} - S_{1,0}$ Übergang im *Jablonski-Diagramm* gleichzusetzen (vgl. Abbildung 3.2-11).

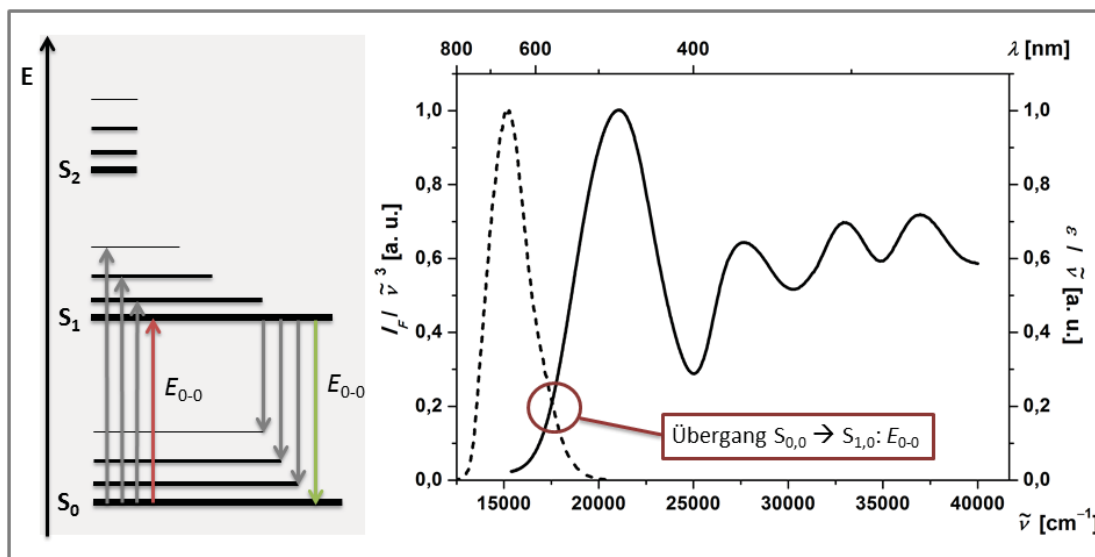


Abbildung 3.2-11: Abschätzung des Energiewertes des Null-Null-Übergangs.

Dies entspricht einer Anregung aus dem energetisch niedrigsten Schwingungsniveau des Grundzustands (S_0) in das selbige des ersten angeregten Zustands (S_1). Eine Absorptionsbande setzt sich allerdings aus einer Vielzahl von Übergängen zusammen, die allesamt aus dem Grundzustand

resultieren und in unterschiedlichen Schwingungsniveaus des ersten angeregten Zustands enden. Erst die Wahrscheinlichkeitsverteilung dieser Übergänge bestimmt die Gestalt der Absorptionsbande, die aus dieser erwähnten Feinstruktur besteht. Der niedrigstenergetische Übergang entspricht hier also dem $S_{0-0} - S_{1,0}$ -Übergang und der Energieunterschied wird mit $E_{0,0}$ angegeben. Auf der anderen Seite ist dieser Übergang auch bei der Emission zu finden. Diese setzt sich ebenfalls aus einer Feinstruktur unterschiedlicher Transfers zusammen. Denn nach der Regel von *Kasha*, startet der Übergang stets nach Relaxation vom niedrigstenergetischen Niveau des angeregten Zustands, endet jedoch in einer Vielzahl unterschiedlicher Schwingungsniveaus des Grundzustands. Somit ist hier der Null-Null-Übergang am hochenergetischen Ende der Emissionsbande zu finden. Der gesuchte Übergang und damit der Energieunterschied des Grund- und angeregten Zustands kann graphisch mit Hilfe der normierten Absorptions- und Emissionsspektren abgeschätzt werden. Der Schnittpunkt der längstwelligsten Absorptionsbande mit der Emissionsbande gibt den Null-Null-Übergang wieder, da sich hier das niedrigstenergetische Ende der Absorption und das höchstenergetische Ende der Emission treffen, hier zeigen beide Spektren gleiche Energien mit der selben Intensität.

Da dieser Wert dem Energieunterschied des HOMO- und LUMO-Levels entspricht, ergibt sich für das Oxidationspotential des angeregten Zustands $E(S^+/S^*)$ und damit für das LUMO-Energieniveau:

$$E\left(S^+/S^*\right)_{vs. NHE} = \frac{E_1}{2} - E_{0-0} \quad (23)$$

3.2.4 Farbstoffsensibilisierte Solarzellen

Die Solarzellenpräparation und die Bestimmungen der charakteristischen Kenndaten dieser, wurde zunächst in Kooperation mit *Daniel Ogermann* aus dem Arbeitskreis von *Prof. Karl Kleiner* des Instituts für Physikalische Chemie der Heinrich-Heinrich-Universität, Düsseldorf durchgeführt. In dieser Zusammenarbeit konnten die Farbstoffe der ersten Generation, welche innerhalb der Machbarkeitsstudie (vgl. Kapitel 3.3-1) sowie der darauffolgenden schrittweisen Synthese Donor-substituierter Phenothiazin-Rhodanine (vgl. Kapitel 3.3-2) dargestellt wurden, auf ihre Eignung als sensibilisierbarer Farbstoff in Solarzellen des Typs einer *Grätzel-Zelle* (DSSC) erprobt werden. Dabei wurde sowohl die wellenlängenabhängige Photon-zu-Elektron Umwandlungseffizienz der Zellen ermittelt als auch der Gesamtwirkungsgrad samt Füllfaktor, Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte bestimmt. Mit Hilfe dieses erlernten *Knowhows* konnte im Anschluss die Bestimmung der Charakteristika folgender Chromophore der Kupplungs-Kondensations-Sequenz (vgl. Kapitel 3.3-3) in Eigenregie im Arbeitskreis *Müller* optimiert durchgeführt werden.

Die Präparation einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle stellt ein Multiparameter-Problem dar. Neben der Entwicklung und der Synthese eines geeigneten organischen Farbstoffs mit Ligationsfunktion, stellt die optimale und vor allem reproduzierbare Anfertigung der Anode und Kathode sowie des Elektrolytsystems eine entscheidende Rolle in der Konstruktion hoch-aktiver, funktionierender Solarzellen dar. Es wurde eine standardisierte Solarzellenpräparation erarbeitet um den Fokus der Forschung auf die Entwicklung neuartiger sensibilisierbarer Chromophore zu legen. Auf diese Weise konnten einflussnehmende Parameter wie Schichtdicken usw. auf ein Minimum reduziert werden und die erhaltenen Charakteristika der konstruierten Zellen alleinig den Farbstoffen zugeordnet werden. Erst dadurch wurde eine vergleichende Analyse möglich. Da die entwickelte Präparation der Zellen nicht das Optimum heutiger Forschung darstellt und jede Komponente für sich einer eigenen Forschungsarbeit bedarf, fand kontinuierlich der literaturbekannte Rutheniumfarbstoff **N3** *cis*-Bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium[II] als photoaktive Spezies und Referenz Verwendung. Auf diese Weise lassen sich die in dieser Arbeit ermittelten Kenndaten verlässlich mit denen anderer Publikationen vergleichen.

3.2.4.1 Standardisierte Solarzellenpräparation

Abbildung 3.2-12 zeigt den schichtweisen Aufbau einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle, welche im groben aus der Chromophor-tragenden Anode, der Kathode und dem dazwischenliegenden redox-aktiven Elektrolytsystem besteht.

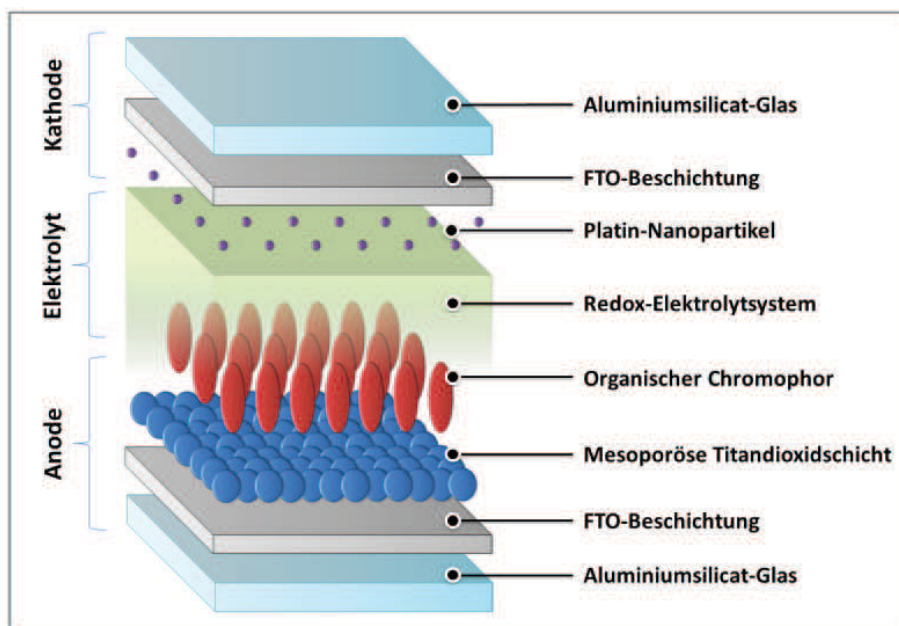


Abbildung 3.2-12: Standardisierte Solarzellenpräparation.

Anode

Als Substrat der Anode diene zunächst eine Aluminiumsilicat-Glasplatte (*Solaronix/Aubonne*, Schweiz) mit einer Größe von 2 x 5 cm. Ihre Leitfähigkeit erhält sie durch eine transparente FTO (*fluorine doped tin oxide*)-Beschichtung mit einem Widerstand von $10 \Omega \text{ cm}^{-2}$. Die Platte absorbiert UV-Licht bis zu einer Wellenlänge von 350 nm, was in den folgenden Betrachtungen und Interpretationen stets beachtet wurde.

Auf die leitende Seite der Glasplatte wurde eine mesoporöse Titandioxid-Schicht aufgebracht, was jedoch einiger präparativer Vorarbeiten bedurfte. 5 g des kommerziell erwerblichen TiO_2 -Nanopulver („P25“, *Evonik/Essen*; Anatas-Partikel) wurden dazu in 100 mL Salpetersäure (1N) suspendiert und 24 h lang bei einer Temperatur von 80 °C unter Rückfluss gerührt. Nach sorgfältigem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt das nun an seiner Oberfläche protonierte Metalloxidpulver zurück. Diese besondere Aufarbeitung unterbindet eine weitere Aggregation der Partikel während der Präparation. Das Pulver wird mit 25 mL entionisiertem Wasser, 2.55 mL (25.0 mmol) Acetylaceton und 1.17 mL (1.92 mmol) einer Lösung des nicht ionischen Tensids Octoxinol 9 („Triton® X-100“, *Thermo Fisher Scientific/Rockford, USA*) versetzt. Während Acetylaceton ebenfalls Anti-Aggregations-Eigenschaften zeigt, dient das Tensid zur Herabsetzung der Oberflächenspannung der Suspension und erleichtert somit die weitere Verarbeitung. Zur Beschichtung der Platten werden nun 0.5 mL der Suspension mit 14 mg Polyethylenoxid (PEO) versetzt und unter starkem Rühren vermischt. Die FTO-beschichtete Glasplatte wird auf ihrer aktiven Schicht jeweils ca. 4 mm entlang ihrer längeren Kante und 6 mm entlang ihrer kürzeren Kante mit einem 11 μm dicken, lösungsmittelfreien Klebeband („Magic Tape“, *Scotch 3M/Neuss*) abgeklebt. Auf die freie Oberfläche der Platte im inneren kann nun die Paste aufgebracht und mit einem Objektträger zu einer homogenen Schicht verstrichen werden. Nach zehnminütiger Trocknung bei 80 °C werden die Klebestreifen entfernt und die beschichteten Glasplatten bei 450 °C im Muffelofen für 45 min gesintert, wodurch erst die charakteristische mesoporöse Struktur des Titandioxids entsteht. Bei den hohen Temperaturen werden alle organischen Beimischungen wie PEO und das Tensid sowie alle Lösungsmittel zersetzt bzw. verdampft. Nach langsamem Abkühlen der Glasplatten werden sie vollständig in eine Lösung des zu untersuchenden Chromophors getaucht und verbleiben dort 12 h, um dem Farbstoff genügend Zeit zur Oberflächenadsorption zu gewähren. Der Rutheniumfarbstoff N3 wurde in einer 0.3 mM Ethanollösung, die Merocyanin-Chromophore in einer 0.2 mM Dichlormethanolösung eingesetzt.

Kathode

Als Kathode kam wiederum eine FTO-beschichtete Aluminiumsilicat-Glasplatte zum Einsatz. Um Überpotentiale des Redoxsystems an der Elektrode zu vermeiden, wurde die aktive Schicht zudem mit einer Schicht von Platin-Nanopartikeln beschichtet. Die dazu nötige Suspension „Platisol T“ (*Solaronix/Aubonne*, Schweiz) ist kommerziell erhältlich und besteht aus einer alkoholischen Lösung

eines Platin-Precursors. Mit einem Pinsel dünn aufgebracht und nach zehnminütigem Brennen bei 450 °C im Muffelofen bleibt eine transparente Schicht der Platinnanopartikel zurück.

Elektrolyt

Da ein Elektrolytssystem bestehend aus dem Redoxpaar Iodid/Triiodid gerade im Hinblick auf den Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen in der Literatur großen Anklang findet und hier eine Reihe hochaktiver Solarzellenkonstruktionen realisiert werden konnten, wurde auch in dieser Arbeit ausnahmslos darauf zurückgegriffen.²²² Nach einer publizierten Vorschrift von *Hagfeldt et al.* wurde der Elektrolyt aus 1.10 g (0.60 mol) Tetrabutylammoniumiodid (TBAI), 66.2 mg (0.10 mol) Lithiumiodid, 63.5 mg (0.05 mol) Iod und 366 µL (0.50 mol) 4-*tert*-Butylpyridin (TBP) in 5.00 mL Acetonitril präpariert.

Endpräparation

Die Kombination der drei beschriebenen Bestandteile führt uns schließlich zur vollendeten Solarzelle. Dazu wird die aus der Chromophorlösung entnommene Anode mehrmals mit Dichlormethan bzw. Ethanol gespült, um nicht adsorbierte Farbstoffreste zu entfernen. Nach dem Trocknen werden dann mit einer Pipette 2 - 3 Tropfen des bereitgestellten Elektrolyten auf die aktive Titandioxidschicht getropft und unverzüglich die Zelle durch Auflegen der Kathodenplatte verschlossen, um ein vorzeitiges Kristallisieren des Elektrolyten zu vermeiden. Die zweite Glasplatte wird so auf der Anode platziert, dass die aktive, Platin-beschichtete Seite zum Elektrolyten zeigt und zudem wird sie ca. 6 mm versetzt aufgelegt, um weiterhin den Zugang zu den Elektroden zu gewährleisten (vgl. Abb. 3.2-13). Um den Lichteinfall und die Größe der präparierten Solarzellen zu kontrollieren und zu normieren, wird oberhalb der Anode eine zusätzliche Blende angebracht. Diese hat eine Öffnung definierter Größe und lässt dadurch nur eine definierte Lichtmenge in die Zelle gelangen, was die Bestimmung der Kennzahlen erst ermöglicht. Ohne weitere Abdichtungsmaßnahmen kann die Zelle in die dafür vorgesehene Vorrichtung eingespannt werden und mit Klemmkontakten an den Überständen der Elektroden wird der Stromkreis geschlossen.

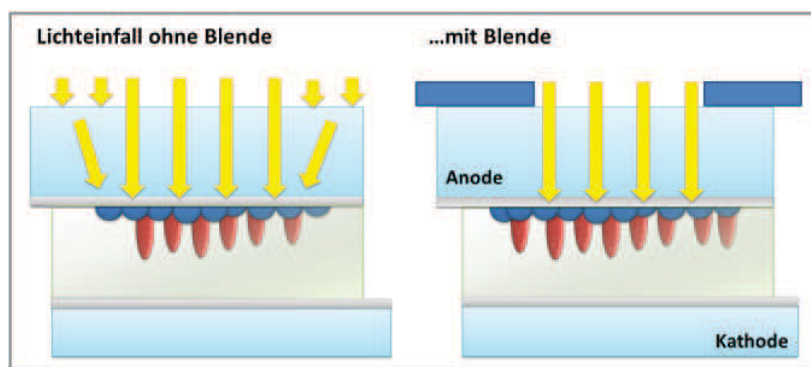


Abbildung 3.2-13: Solarzellenkonstruktion mit Blende, zur kontrollierten Belichtung.

3.2.4.2 Wellenlängenabhängige Photon-zu-Elektron Umwandlungseffizienz

Die wellenlängenabhängige Photon-zu-Elektron Umwandlungseffizienz (IPCE; vgl. Kapitel 3.1.2) wurde in einem speziellen Messaufbau bestimmt, der schematisch in Abbildung 3.2-14 wiedergegeben ist.

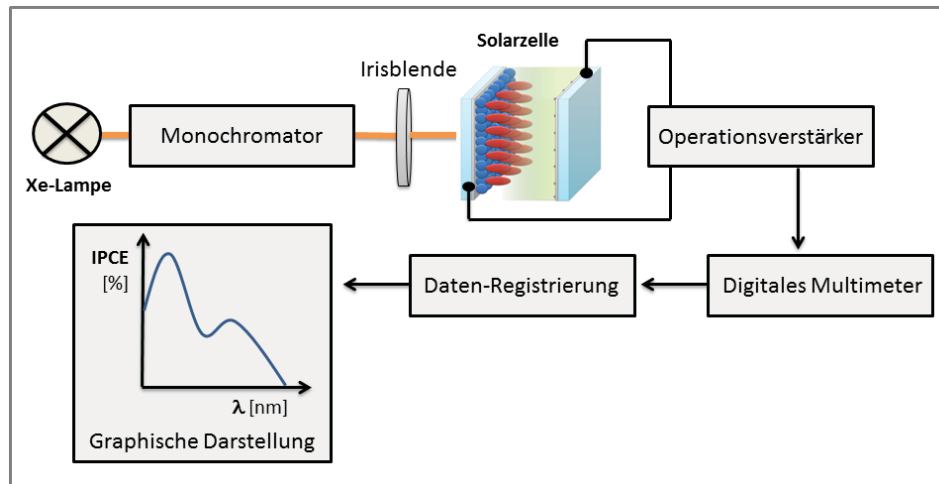


Abbildung 3.2-14: Schematischer Versuchsaufbau zur Bestimmung der wellenlängenabhängigen Photon-zu-Elektron Umwandlungseffizienz.

Eine 75 W Xenon-Lampe (*LOT-QuantumDesign GmbH/Darmstadt*) dient als Lichtquelle, deren Strahlung durch einen Gittermonochromator (*Zeiss/Oberkochen*) geleitet und in ihre Wellenlängen aufgespalten wird. Mit einer Spaltbreite von 1 mm wird der Spektralbereich von 300 bis 800 nm mit einer Geschwindigkeit von 0.33 nm s^{-1} durchlaufen und der Lichtstrahl einer definierten Wellenlänge über eine Irisblende ins Innere eines abgedunkelten Probenraums geleitet. Hier trifft der Strahl auf die Blendenöffnung der ausgerichteten Solarzelle. Die dadurch verursachten Spannungsänderungen geringster Größe werden vom Operationsverstärker erfasst und über ein digitales Multimeter zur Daten-Registrierung weitergeleitet. Nach dem *Ohmschen* Gesetz kann dann der entsprechende Stromfluss ermittelt und unter Berücksichtigung der wellenlängenabhängigen Strahlleistung der Lampe die wellenlängenabhängige IPCE der Zelle dargestellt werden.

3.2.4.3 Füllfaktor und Gesamteffizienz

Charakteristische Merkmale einer Solarzelle sind ihre Strom-/Spannungskurven, die neben der Leerlaufspannung, die Kurzschlussstromdichte bereithalten und letztendlich auch Ausgangspunkt zur Berechnung des Füllfaktors FF und der Gesamteffizienz η sind (vgl. Kapitel 3.1.2). Abbildung 3.2-15 gibt den Messaufbau zur Bestimmung dieser Kenndaten schematisch wieder.

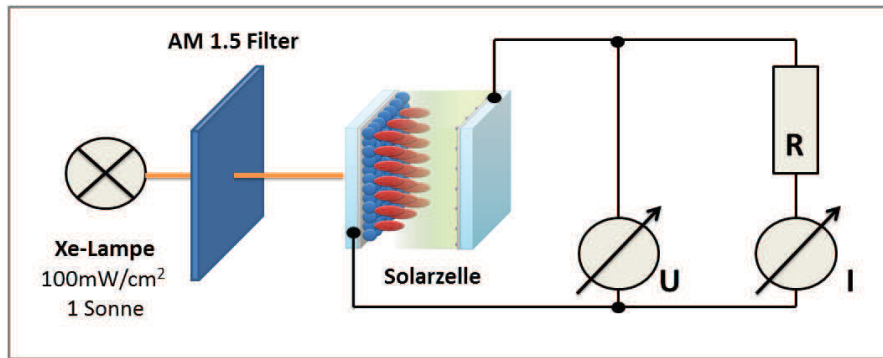


Abbildung 3.2-15: Schematischer Versuchsaufbau zur Aufnahme der Strom/Spannungskurven.

Als Lichtquelle dient eine 150 W Xenon-Lampe (*LOT-QuantumDesign GmbH/Darmstadt*) deren Strahlenspektrum mittels eines „Air-Mass 1.5 Filters“ dem Sonnenlichtspektrum angeglichen wird. Abbildung 3.2-16 zeigt in guter Übereinstimmung das hier verwendete Spektrum im Vergleich zum literaturbekannten AM 1.5 Sonnenspektrum. Gleichzeitig wird die Lampenleistung durch eine zusätzliche Blende auf 100 mW cm^{-2} (sog. 1 Sonne) gesenkt, um auch hier vergleichbare Bedingungen zu schaffen.

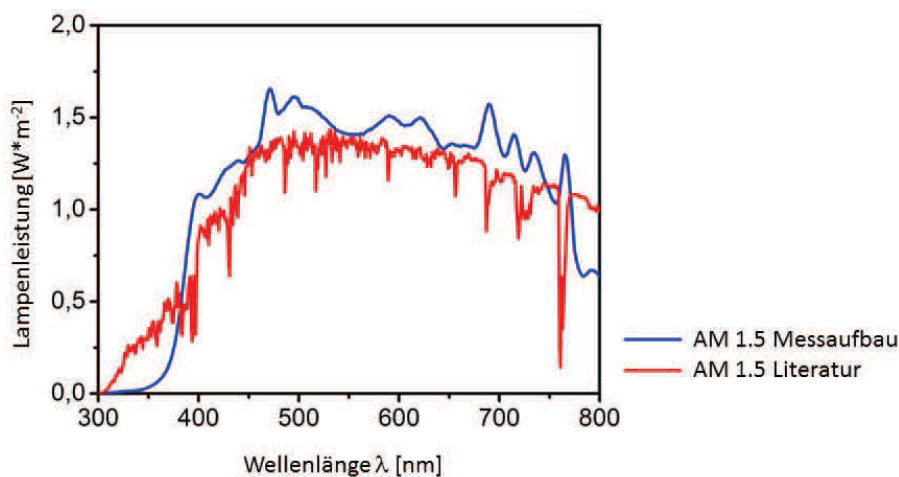


Abbildung 3.2-16: Vergleich des zur Qualifizierung der Solarzellen genutzten Lichtspektrums (blau) zum literaturbekannten AM 1.5 Sonnenspektrum (rot).

Das vordefinierte Licht strahlt nun auf die Öffnung der Solarzellenblende und der dadurch verursachte Photostrom wird in Abhängigkeit eines variablen Widerstandes bestimmt. Zusätzlich wird die dabei aufgebaute Spannung dokumentiert, um daraufhin den Zusammenhang beider Größen graphisch in einer Strom-/Spannungskurve darstellen zu können.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

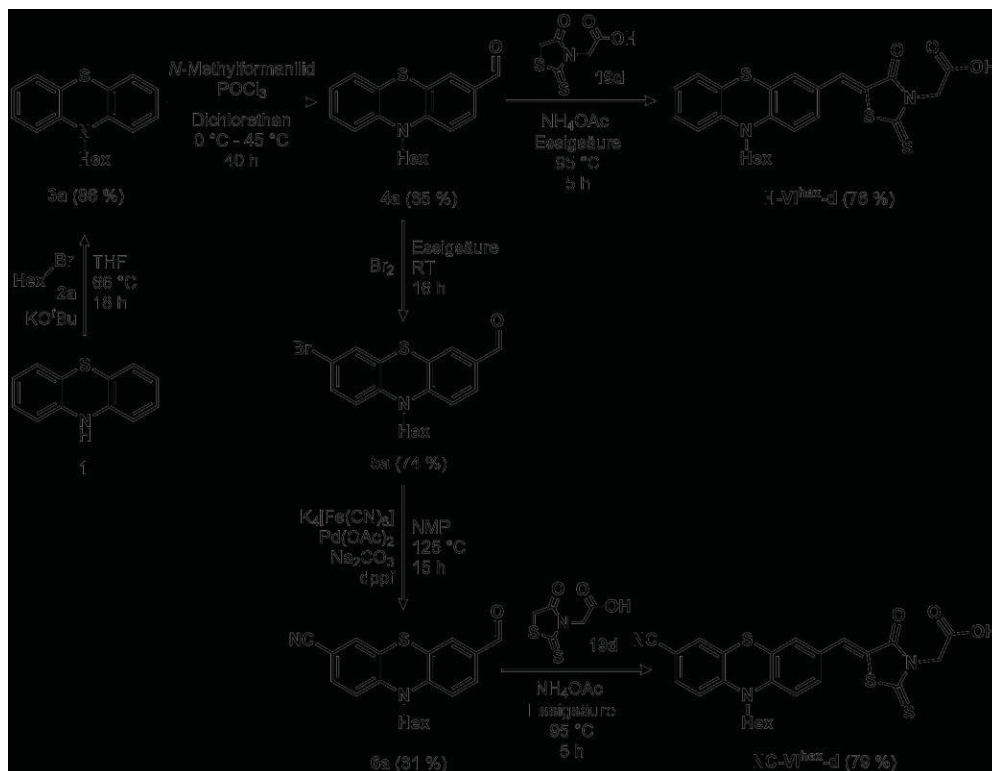
3.3.1 Löslichkeitsproblematik und Machbarkeitsstudie der DSSCs

Die von *Hauck* im Arbeitskreis *Müller* hinsichtlich ihrer fluorophoren Eigenschaften optimierten Phenothiazin-Rhodanin-Merocyanine¹ dienten als Grundlage der vorliegenden Entwicklungsstudie zur Darstellung redoxaktiver Chromophore für den Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen. Dazu wurde die Molekülstruktur der Farbstoffe um ein akzeptorseitiges Ligationsmotiv in Form einer freien Carbonsäurefunktionalität erweitert, um die Anbindung an Titandioxid und damit den Einsatz in DSSCs zu ermöglichen.

Gemäß der publizierten drei- bzw. fünfstufigen Synthesesequenz¹ konnten zwei derart modifizierte Chromophorsysteme dargestellt werden (siehe Schema 3.3-1). Ausgehend vom 10*H*-Phenothiazin (**1**) wurde zunächst eine sechsgliedrige Alkylkette mittels nucleophiler Substitution eingefügt, um eine ausreichende Löslichkeit der Chromophore zu gewährleisten. Das hexylierte Phenothiazin **3a** konnte anschließend in einer Formylierungsreaktion nach *Vilsmeier-Haack*²⁹⁰ in moderaten Ausbeuten von 65 % zum Carbaldehyd **4a** umgesetzt werden. Ein Nitril-substituiertes Derivat wurde nach Bromierung dieses Carbaldehyds über die von *Beller et al.* entwickelte Cyanierung von Arylhalogeniden hergestellt.²⁹¹ Vorteil dieses Palladium-katalysierten Verfahrens ist die Verwendung des gelben Blutlaugensalzes K₄[Fe(CN)₆] als Cyanidionenquelle anstatt der giftigen Alkali-cyanide der *Sandmeyer*-Reaktion.²⁹² Nach 15 h Reaktionszeit unter Rückfluss in *N*-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel konnte der entsprechende Nitrilcarbaldehyd **6a** mit einer Ausbeute von 61 % isoliert werden. Mit Hilfe einer anschließenden *Knoevenagel*-Kondensation durch Umsetzung der Carbaldehyde **4a** und **6a** mit der CH-aciden Akzeptorkomponente Rhodaninessigsäure (**19d**) waren schließlich die gewünschten Merocyanine **H-** und **NC-VI^{hex}-d** mit guten Ausbeuten von 76 bzw. 79 % zugänglich (Details zur systematischen Chromophorcodierung siehe Kapitel 5.1).

Die Chromophore präsentieren sich als dunkelrote Feststoffe, weisen dabei jedoch völlig unzureichende Löslichkeiten in herkömmlichen Lösungsmitteln auf, was weitere synthetische Transformationen, elektrochemische Untersuchungen sowie anschließende Solarzellenpräparationen erschwerte oder nahezu unmöglich machte. Dieses Verhalten rührt aus der Natur der bipolaren Spezies der Merocyanine her und wird durch die vorliegende, freie Carboxylfunktionalität in besonderem Maße verstärkt. Diese fungiert jedoch als Ligationsfunktion und ist damit für die

Solarzellenkonstruktion unabdingbar, so dass alternative Strategien zur Erhöhung der Löslichkeit in Betracht gezogen werden mussten.



Schema 3.3-1: Synthesesequenz zur Darstellung hexylierter Phenothiazin-Rhodanin-Merocyanine mit Ligationsmotiv H- und CN-VI^{hex}-d; in Klammern: isolierte Ausbeuten.

3.3.1.1 „Schwalbenschwanz“ zur Steigerung der Löslichkeit

Drei unterschiedliche Konzepte zur Erhöhung der Löslichkeit wurden in Erwägung gezogen und im Hinblick auf ihren Nutzen und ihrer synthetischen Realisierbarkeit einer genaueren Betrachtung unterzogen (vgl. Abb. 3.3-1).

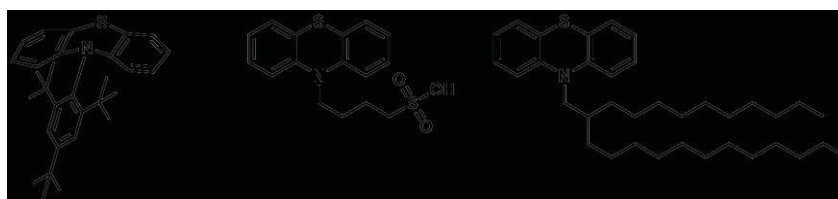


Abbildung 3.3-1: Vorgeschlagene Molekülstrukturen zur Steigerung der Löslichkeit korrespondierender Merocyanin-Chromophore.

Der dipolare Charakter der Merocyanine bedingt eine coplanare Ausrichtung des aromatischen Systems, was wiederum ihre Kristallisation begünstigt. Im Kristall bilden sie gleichmäßig dicht gepackte Strukturen mit antiparalleler Anordnung, was innerhalb der Dissertation von *Hauck* mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen und DFT-Rechnungen eines *N*-Methylrhodanin-substituierten Derivats bewiesen werden konnte.¹ Einer solchen Kristallisation könnte mit einem sterisch anspruchsvollen *N*-Arylsubstituenten am Phenothiazingrundgerüst entgegengewirkt werden. *Tert*-Butylgruppen eines

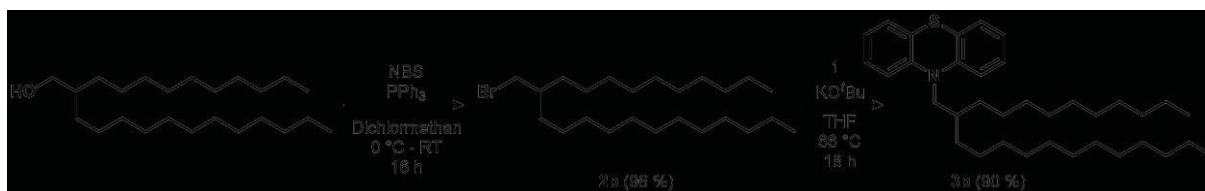
di-*ortho*-substituierten Phenylsubstituenten würden diesen aufgrund ihrer Wechselwirkung mit den *peri*-Wasserstoffatomen der 1- und 9-Benzopositionen des Phenothiazins, in eine orthogonale Lage zwingen und dadurch die Bildung gleichmäßiger Kristallstrukturen erheblich erschweren (vgl. Abb. 3.3-1, links). In Vorarbeiten zur Dissertation von *Franz* zur Untersuchung einer möglichen Korrelation der Größe des Faltwinkels θ der Phenothiazinstruktur und ihrer ersten reversiblen Oxidation, wurde von einem beschränkten synthetischen Zugang sterisch anspruchsvoller Aryl-substituierter Phenothiazinsysteme berichtet,⁵⁹ was zur Suche alternativer Lösungen des Problems veranlasste.

Sulfonsäurehaltige Substituenten sind dafür bekannt einen beachtlichen Einfluss auf die Löslichkeit in polaren, protischen sowie aprotischen Lösungsmitteln auszuüben. In der Literatur sind zahlreiche Beispiele dokumentiert, in denen sogar substituierte Polymere eine Löslichkeit in Medien wie Methanol oder Wasser aufweisen.²⁹³ Ausgehend von 1,4-Butansulton wäre zudem ein synthetischer Zugang zu Alkoxysulfon-substituierten Phenothiazinen über eine ringöffnende Substitution denkbar (vgl. Abb. 3.3-1, Mitte). Allerdings sind Sulfonsäuren ebenso wie Carbonsäuren und Phosphonsäuren exzellente Ligationsmodi zur Anbindung an Titandioxid, was ein konkurrierendes Verhalten dieser funktionellen Gruppen während der Solarzellenpräparation zur Folge hätte.²⁹⁴ Eine anschließende Veresterung der Sulfonsäuregruppe würde diesem Problem zwar begegnen, zudem aber auch die Löslichkeit in polaren Medien durch die fehlende Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen erneut einschränken.

Müllen et al. zeigten in ihren Arbeiten, dass lange und zudem verzweigte Alkylketten, die sie aufgrund der Ähnlichkeit zum tierischen Pendant „Schwalbenschwanz“ nannten, einen starken Einfluss auf die Selbstorganisation ihrer Hexa-*peri*-hexabenzocoronene-Moleküle auf Oberflächen und auf die Löslichkeit in unpolaren Medien ausüben.²⁹⁵ Als Synthesevorläufer dienten hierzu bis zu 24 Kohlenstoffatome lange und zudem verzweigte *Guerbet*-Alkohole, welche in der Oleochemie als Grundstoffe unzähliger Produkte Anwendung finden und aufgrund dessen kommerziell kostengünstig zu erwerbende Ausgangsmaterialien darstellen.²⁹⁶ Zudem ist durch Verlängerung und Verzweigung der Alkylkette der Merocyanine eine Veränderung oder Beeinflussung ihrer elektronischen und optischen Eigenschaften nicht zu erwarten. Das entsprechende Leitmotiv eines langkettigen Phenothiazinderivats ist in Abbildung 3.3-1, rechts, dargestellt und sollte als Vorläufer aller folgenden Merocyanin-Farbstoffe dienen, um eine verbesserte Löslichkeit und Handhabbarkeit zu implementieren.

2-Decyl-tetradecanol stellte nun das Ausgangsmolekül der modifizierten Synthesesequenz dar. Der langkettige und zudem verzweigte Alkohol konnte durch Einsatz von *N*-Bromsuccinimid und Triphenylphosphan mit exzellenten Ausbeuten in das entsprechend halogenierte Derivat **2b** übergeführt werden (siehe Schema 3.3-2). Problemlos schloss sich auch die Alkylierungsreaktion des Phenothiazins **1** mit 2-Decyl-tetradecylbromid (**2b**) in einer Kalium-*tert*-butanolat-vermittelten

Substitutionsreaktion an, welche mit dem alkylierten Phenothiazin **3b** in Form einer farblosen, öligen Flüssigkeit mit sehr guten Ausbeuten von 90 % endete.



Schema 3.3-2: Synthesesequenz zur Darstellung des Schwalbenschwanz-substituierten Phenothiazins **3b**.

3.3.1.1.1 Strukturaufklärung

Da nicht zuletzt aufgrund des Schwalbenschwanzes, die Komplexität der synthetisierten Moleküle im Laufe dieser Arbeit kontinuierlich zunahm, soll im Folgenden kurz eine vergleichende Strukturanalyse der alkylierten Phenothiazinderivate anhand der entsprechenden NMR-Spektren vollzogen werden. Abbildung 3.3-2 zeigt die entsprechenden ^1H -NMR-Spektren der hexylierten und Schwalbenschwanz-substituierten Phenothiazine **3a** und **3b**.

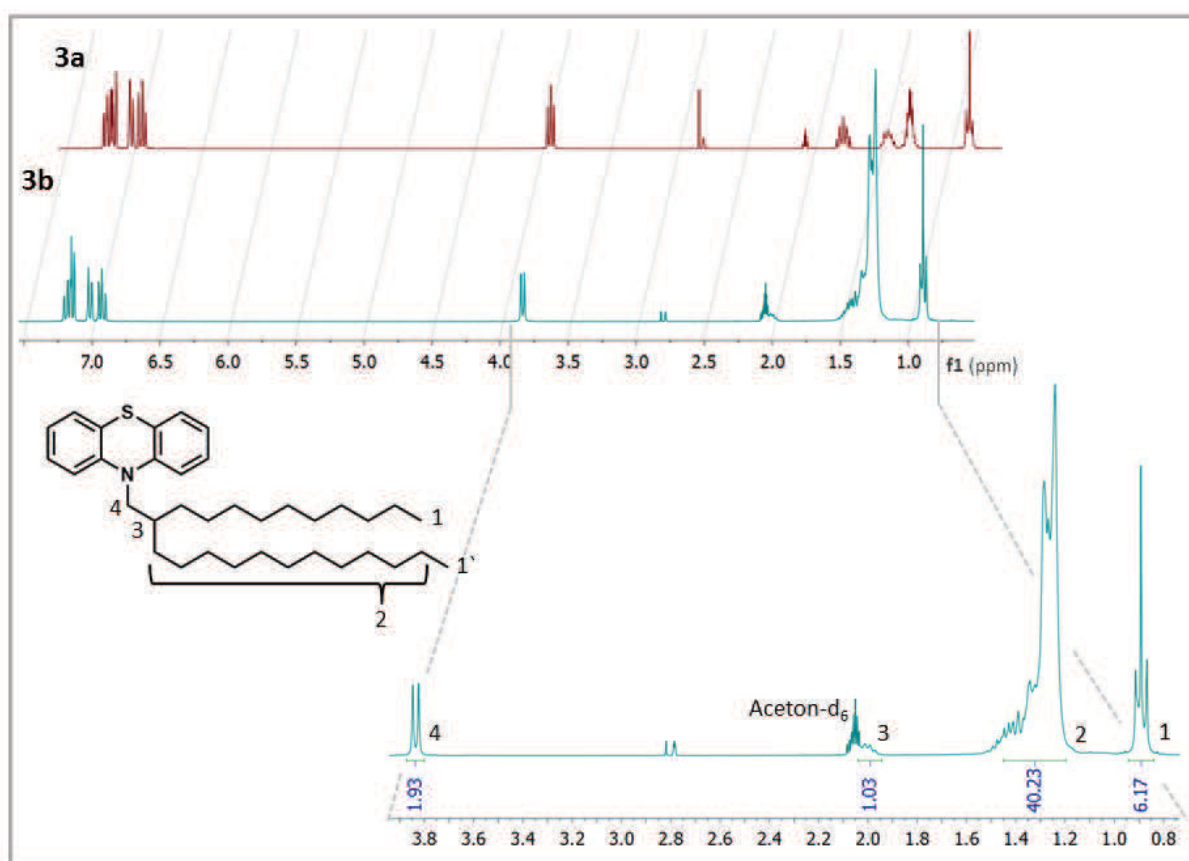


Abbildung 3.3-2: ^1H -NMR-Spektren der alkylierten Phenothiazine **3a** und **3b** (Aceton- d_6 , 300 MHz, RT); unten: Vergrößerung des aliphatischen Spektralbereichs von **3b** und Zuordnung der Peaks.

Im aromatischen Bereich der Spektren sind zwischen δ 6.8 und 7.3 in Aufspaltung und chemischer Verschiebung identische Signalmuster der heterocyclischen Ringsysteme der Verbindungen zu sehen. Aufgrund der symmetrischen Substitution zeigen die acht Protonen vier Signale doppelter Intensität und können anhand ihrer Kopplungskonstanten zueinander in Beziehung gesetzt werden. Auch die

langkettige und zudem verzweigte Alkylkette von **3b** ändert nichts an dieser Tatsache, was darauf hinweist, dass die Art der Alkylierung keinen Einfluss auf die elektronische Natur des Phenothiazins ausübt. Der aliphatische Bereich der Spektren erstreckt sich von δ 0.8 bis 4.0 und weist die charakteristischen Peaks der Seitenketten auf. Während sich die des hexylierten Pendanten **3a** aneinander reihen und damit einen Satz gut analysierbarer Signale liefern und ausnahmslos jeder Position der Kette zugeordnet werden können, überlagern 40 der insgesamt 49 Protonen des Schwalbenschwanz-substituierten Derivats **3b** zu einem Multiplett (2) zwischen δ 1.17 und 1.50. Dieses zeichnet sich jedoch durch eine Gestalt aus, die ebenso charakteristisch für alle Folgeprodukte ist. Weiter Hochfeld-verschoben zwischen δ 0.86 und 0.94 überlagern sich die zwei Triplets (1) der Methylgruppen der Ketten. Je nach Auflösung des Spektrums und Art des Moleküls, sind sie als isolierte Peaks mit einer Integration von jeweils drei Protonen zu charakterisieren oder sie überlagern zu einem einzigen Triplet doppelter Integration mit einer Kopplungskonstante zwischen 6.9 und 7.0 Hz. In seltenen Fällen ist aber auch nur ein Multiplett bei dieser chemischen Verschiebung identifizierbar. Tieffeld-verschoben bei δ 2.05 zeigt sich zudem das Signal des Protons des tertiären Kohlenstoffs der Verzweigungsposition der Kette 3 und überlagert zum Teil mit der Resonanz des verwendeten Lösungsmittels, Aceton. Die Lage des Signals wird dabei geringfügig durch das Substitutionsmuster des Phenothiazincyclus beeinflusst. So ist sowohl eine vollständige Überlagerung der angesprochenen Signale als auch die Ausbildung eines hochfeldverschobenen, hochaufgelösten Septetts möglich. Abschließend zeigen die beiden verbliebenen Protonen 4, welche sich am Stickstoff-gebundenen Kohlenstoffatom befinden, ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von δ 3.83.

Ähnliches Verhalten zeigen die aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektren (vgl. Abb. 3.3-3). Während auch hier die aromatischen Bereiche der Spektren identische Signalmuster bereithalten und damit einen Einfluss des Schwalbenschwanzes auf die elektronischen Eigenschaften des Phenothiazins ausschließen, bedarf der aliphatische Bereich einer genaueren Betrachtung. Das Hexyl-substituierte Derivat **3a** zeigt sechs vollkommen voneinander isolierte Signale der Alkylkette. Angefangen mit der Resonanz der Methylgruppe bei δ 14.3 reihen sie sich Tieffeld-verschoben bis δ 47.7 für den Stickstoff-gebundenen C-Kern auf. Ähnlich verhält sich das Schwalbenschwanz-substituierte Derivat **3b**, allerdings überlagert hier eine Vielzahl der Peaks aufgrund der Masse chemisch fast identischer Kohlenstoffkerne (1, 2, 3, 5, 6). Erschwerend kommt hinzu, dass das Lösungsmittel der Wahl, Aceton- d_6 einige dieser Signale (4) überdeckt, welche Dank 135-DEPT-Aufnahmen dennoch in Lage und Anzahl genau charakterisiert werden können (vgl. Abbildung 3.3-3, Vergrößerung: graue Markierung). Die paarweise chemische Ähnlichkeit einer Großzahl der Kohlenstoffkerne der beiden Kettenstränge des Schwalbenschwanzes zeigt sich in der nahezu identischen Lage der Resonanzen ihrer entsprechenden Kettenglieder, die vor allem zu Anfang, beginnend mit den Methylgruppen (1) bei δ 14.4 zu einem einzigen Signal doppelter Intensität überlagern. Beachtet man diese Tatsache, sind alle 24

Kohlenstoffkerne der Alkylkette zu identifizieren und charakterisieren. Die Resonanz des tertiären und damit verzweigenden Kohlenstoffkerns der Kette **7** befindet sich bei einer chemischen Verschiebung von δ 35.2, weiter Tieffeld-verschoben bei δ 52.0 die des sekundären Stickstoff-substituierten Kerns **8**.

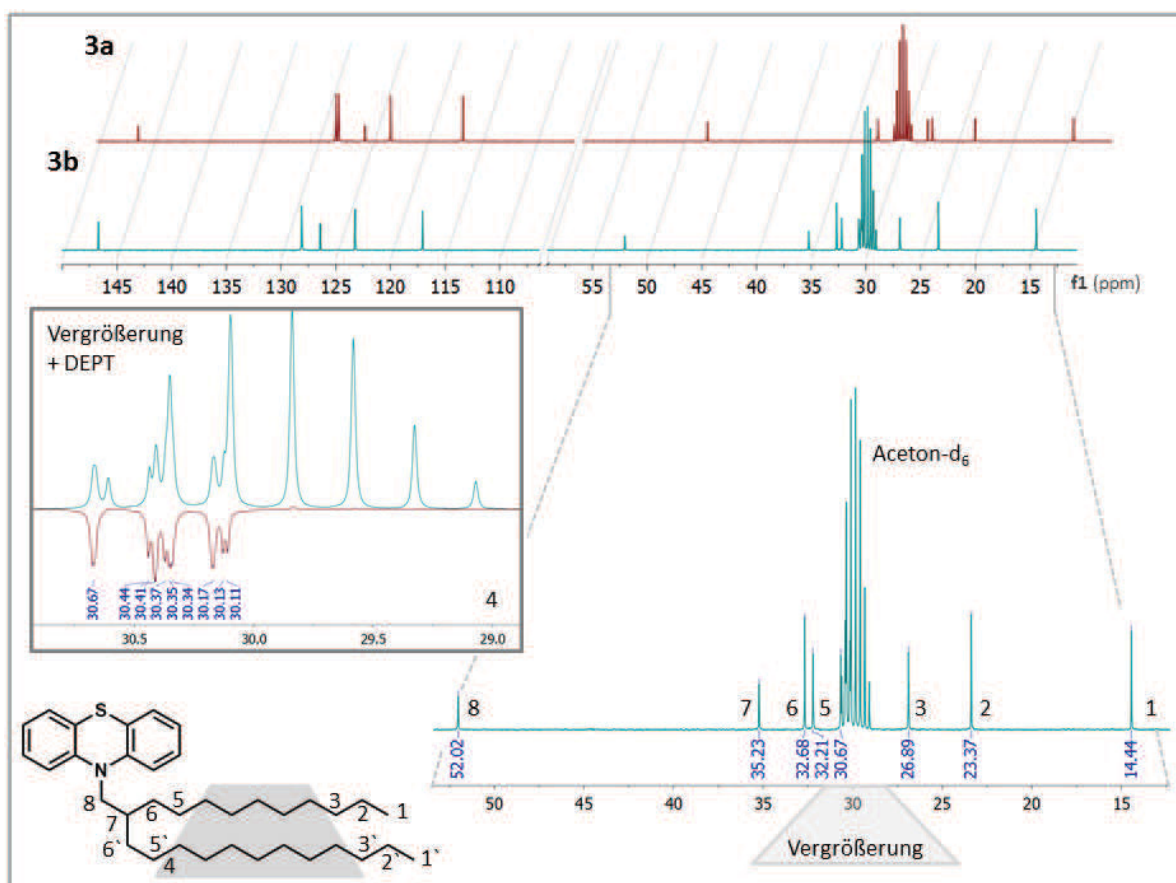


Abbildung 3.3-3: ^{13}C -NMR-Spektren der alkylierten Phenothiazine **3a** (rot) und **3b** (grün) (Aceton- d_6 , 300 MHz, RT); unten: Vergrößerung des aliphatischen Spektrenbereichs von **3b** und Zuordnung der Peaks; im grauen Kasten: Detailansicht der Überlagerung des Lösungsmittelsignals des undeutierten Anteils: ^{13}C -NMR- (grün) + $^{135}\text{DEPT}$ -Spektrum (rot).

Alle Signale der Kettenglieder zeigen sich in ihrer chemischen Verschiebung unabhängig vom Substituentenmuster des Phenothiazins und finden sich in den NMR-Spektren aller Folgederivate wieder.

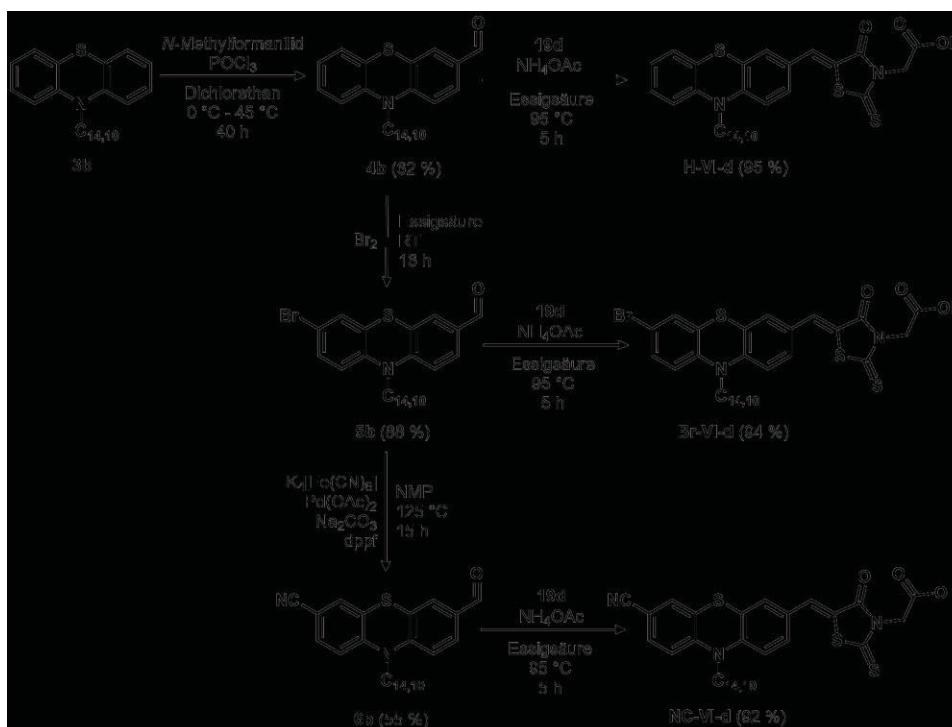
3.3.1.2 Darstellung Schwalbenschwanz-substituierter Phenothiazin-Rhodanine

Mit dem Schwalbenschwanz-alkylierten Phenothiazin **3b** in der Hand, dessen verzweigte Alkylkette im Folgenden in den Schemata und Abbildungen durch das Kürzel „ $\text{C}_{14,10}$ “ symbolisiert wird (vgl. Abbildung 3.3-4), konnte nun analog zur vorangegangenen Synthesesequenz mittels *Vilsmeier-Haack*-Formylierung in 1,2-Dichlorethan, mit *N*-Methylformanilid und Phosphoroxidtrichlorid unter Lichtausschluss der entsprechende Phenothiazin-3-carbaldehyd **4b** in moderaten Ausbeuten von 62 % erhalten werden (siehe Schema 3.3-3).

Abbildung 3.3-4: Alkylierter Schwalbenschwanz und das fortan entsprechend benutzte Kürzel: C_{14,10}.



Temperaturvariationen, verlängerte Reaktionsdauern und erhöhte Reaktandenzugaben konnten die isolierbare Ausbeute nicht steigern. Stattdessen konnte bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung stets das nicht umgesetzte Edukt zurückgewonnen und bei einer erneuten Reaktionsdurchführung zugeführt werden.



Schema 3.3-3 Synthesesequenz zur Darstellung der Schwalbenschwanz-alkylierten Phenothiazin-Merocyanine **H**-, **Br**- und **NC-VI-d**; in Klammern: isolierte Ausbeuten.

Im Anschluss wurde der Phenothiazin-3-carbaldehyd **4b** durch Umsetzung mit elementarem Brom in Essigsäure als Lösungsmittel in der 7-Position bromiert, um ihn für weitere Strukturmodifikationen zugänglich zu machen. Dies konnte in guten Ausbeuten von 88 % realisiert werden. Ein direkter Vergleich der Hexyl- und Schwalbenschwanz-substituierten 7-Brom-phenothiazin-3-carbaldehyde **5a** und **5b** zeigt einen signifikanten Einfluss der Länge der Alkylkette auf den Aggregatzustand der Substanzen und ihre Löslichkeiten. Während sich erstere als gelber Feststoff präsentiert, liegt letztere als stark gelb fluoreszierendes, zähflüssiges Öl vor. Die nun maßgeblich auf die Präsenz des Schwalbenschwanzes zurückzuführende gute Löslichkeit der Phenothiazinderivate **3b-5b** in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan erschwerte ihre Aufarbeitung jedoch erheblich. Synthetische Folge-transformationen zeigten nur noch einen geringen Einfluss auf das Wanderungsverhalten innerhalb der Kieselgelsäule der chromatographischen Aufreinigung. Die nahezu identischen Laufgeschwindigkeiten der Edukte und Produkte erforderten großvolumige Chromatographiesäulen,

unpolare Laufmittelgemische ($R_f \leq 0.15$) und langsame Durchflussgeschwindigkeiten um eine ausreichende Trennleistung zu gewährleisten.

Die anschließende *Beller*-Cyanierung lieferte auch hier mit einer moderaten Ausbeute von 55 % das Nitril-substituierte Phenothiazinderivat **6b** (siehe Schema 3.3-3).

Ausgehend von den drei synthetisierten Carbaldehyden **4b-6b** konnten die korrespondierenden Rhodanin-Merocyanine mit Hilfe der *Knoevenagel*-Kondensation in hervorragenden Ausbeuten von 92 - 95 % dargestellt werden. Da hier ebenso auf die Standardbedingungen nach *Hauck*¹ zurückgegriffen wurde, sind die um mehr als 15 % erhöhten Ausbeuten der Chromophore im Vergleich zu ihren hexylierten Derivaten (vgl. Schema 3.3-1) auf das Vorliegen des Schwalbenschwanzes zurückzuführen. Die durch Verlängerung der Alkylkette geschaffene Löslichkeitssteigerung in herkömmlichen Lösungsmitteln wie Aceton, Dichlormethan und Ethylacetat resultiert in einer erheblich verbesserten Handhabbarkeit der Substanzen.

3.3.1.2.1 Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften

Die in ihrer Löslichkeit optimierten Merocyaninfarbstoffe (**H-**, **Br-** und **NC-VI-d**) dienen nun als Pilotsubstanzen einer ersten Machbarkeitsstudie. Als Sensibilisatoren Titandioxid-basierter Solarzellen wurde ihre grundlegende Eignung erprobt. Dazu wurden ihre photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften bestimmt und, in Kooperation mit dem Arbeitskreis *Kleinermanns* des Instituts für Physikalische Chemie, Solarzellen präpariert und ihre Effizienzen gemäß Kapitel 3.2.4 ermittelt (vgl. Tabelle 3.3-1).

Tabelle 3.3-1: Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften der Phenothiazin-Merocyanine **H-**, **Br-**, **NC-VI-d** der Pilotstudie.

Chromophor	Cyclovoltammetrie ^[a]	Absorption ^[c]	DSSC ^[d]
	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[b]	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm] ($\epsilon \cdot 10^3$ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	η [%]
H-VI-d	0.90	478 (20)	0.7
Br-VI-d	0.97	473 (29)	0.6
NC-VI-d	1.12	462 (22)	0.4

^[a]Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $v = 100$ mV s⁻¹, Elektrolyt: [Bu₄N][PF₆], Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode. ^[b] $E_0 = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$ mit [Fc]/[Fc]⁺ oder [DMFc]/[DMFc]. ^[c]Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-3}$ M. ^[d]Gemessen unter Lichtbestrahlung simuliertem Sonnenlichts AM 1.5G (100 mW cm⁻²) bei Raumtemperatur, 13 μ m Titandioxid-Filmdicke, 0.78 cm² Bestrahlungsfläche.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine prinzipielle Nutzung der Phenothiazin-Merocyanine in farbstoffsensibilisierten Solarzellen möglich ist. Adsorbiert an mesoporösem Titandioxid, unter Lichtbestrahlung und reduktivem Einfluss des Iodid-Elektrolyten sind die Chromophore in der Lage einen kontinuierlichen Stromfluss zu generieren. Mit einer Gesamteffizienz zwischen 0.4 und 0.7 % liefern die neuen Farbstoffe zwar vergleichsweise niedrige Effizienzen, weisen bei genauerer Betrachtung der Experimentaldaten aber auf einen antiproportionalen Zusammenhang ihrer Eigenschaften hin. Die

maximal erreichbare Effizienz der Zelle steigt mit Verringerung der nötigen Energie der elektronischen Anregung des Chromophorsystems. Somit zeigt das unsubstituierte Phenothiazin-Merocyanin **H-VI-d** mit einem Erstoxidationspotential von 1.10 V und einem Absorptionsmaximum bei 478 nm die niedrigsten Anregungsenergien und zugleich die höchst gemessene Gesamteffizienz von 0.7 % innerhalb der überschaubaren Pilotstudie. Strukturell ist dies auf die erhöhte Elektronendichte des Phenothiazingerüsts des Farbstoffes im Vergleich zu den substituierten Derivaten zurückzuführen. Ein Bromsubstituent reduziert diese durch induktive Effekte; Nitril sogar durch zusätzliche mesomere Effekte, so dass die elektronische Anregung des Systems erschwert wird. Der eingangs erwähnte Zusammenhang zwischen dem Elektronenreichtum eines Chromophors und der Generation freier Ladungsträger (vgl. Kapitel 3.1.2) kann somit auch bei den hier synthetisierten Phenothiazin-Merocyaninen nachvollzogen werden. Für eine Optimierung der Chromophore hinsichtlich ihres Einsatzes als Sensibilisatoren in Solarzellen empfiehlt sich daher zunächst eine gezielte Erhöhung der Elektronendichte des Phenothiazin-Grundkörpers mit Hilfe eines modifizierten Substitutionsmusters.

3.3.2 Stufenweise Darstellung Donor-substituierter Phenothiazin-Merocyanine

3.3.2.1 Darstellung 7-Donor-substituierter Phenothiazin-3-carbaldehyde 7a-e

Der Bromsubstituent der bifunktionalen Phenothiazine **5a** und **5b** eröffnete die Möglichkeit einer weiterführenden Funktionalisierung der Chromophorsysteme durch Einführung elektronenschiebender Substituenten. Die konträre Positionierung der Donor/Akzeptor-funktionalitäten sollte dabei die Aufspaltung der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Grenzorbitale verstärken. Besondere Beeinflussung in Form einer Destabilisierung würde dann das HOMO-Energieniveau durch die zusätzliche Elektronendichte erfahren, was gleichsam eine Verringerung der zu überwindenden Energiedifferenz einer photonischen oder elektrochemischen elektronischen Anregung zur Folge hätte (vgl. Abbildung 3.3-5).

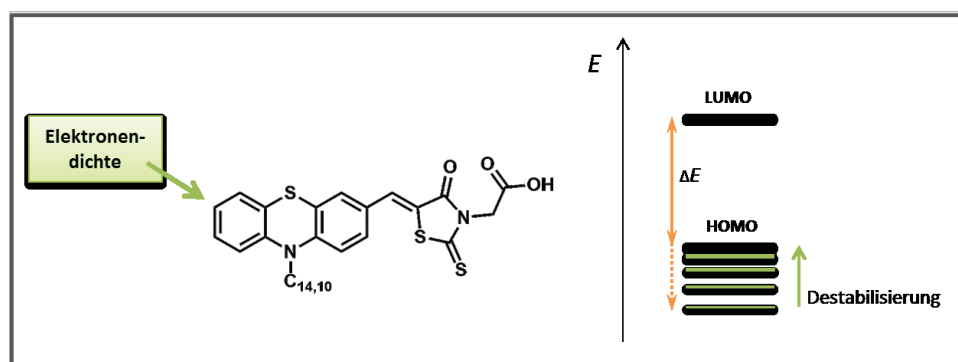
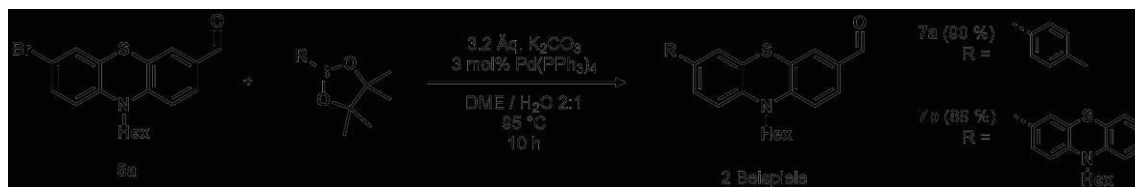


Abbildung 3.3-5: Schematische Darstellung: Zusammenhang zwischen einer erhöhten Elektronendichte und der gewünschten Destabilisierung des HOMO-Energielevels.

Dazu fanden unterschiedliche Übergangsmetall-katalysierte Kupplungsreaktionen wie die *Ullmann*- und *Buchwald-Hartwig*-Aminierung sowie die *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktion (vgl. Kapitel 3.1.3) Anwendung. Die in dieser Methodik notorisch eher schwierige Bindungsbildung elektronenreicher Substrate sollte hier unter variablen Reaktionsbedingungen studiert und in Bezug auf die Darstellung Donor-substituierter Phenothiazin-3-carbaldehyde optimiert werden. Die auf diesem Wege realisierten C-C- und C-N-Knüpfungen führten zu einer Reihe elektronenreicher Phenothiazin-carbaldehyd-Analoga **7a-e**, die im Hinblick auf ihre photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften genauer untersucht wurden.

Die Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungsbildung mittels *Suzuki*-Kupplung konnte mit Hilfe der etablierten Reaktionsbedingungen^{1,59} des Arbeitskreises mit Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) als Katalysator und Kaliumcarbonat als Base in einem wässrigen DME-Lösungsmittelgemisch in guten bis sehr guten Ausbeuten durchgeführt werden (siehe Schema 3.3-4).



Schema 3.3-4: *Suzuki*-Kreuzkupplung zur Darstellung Donor-substituierter Phenothiazin-3-carbaldehyde **7a-b**.

Hier wurde zunächst auf den hexylierten bifunktionalen 7-Brom-phenothiazin-3-carbaldehyd **5a** zurückgegriffen, da die Synthesen parallel zu den Optimierungsstudien zur Löslichkeit durchgeführt wurden. Mit den entsprechenden Organylboronsäurepinacolestern konnte das Toly-substituierte Derivat **7a** in 90 % Ausbeute und das Phenothiazin-substituierte Derivat **7b** mit einer Ausbeute von 89 % nach 10 h Reaktionszeit bei 95 °C dargestellt werden.

Die Kohlenstoff-Stickstoff Bindungsbildung hingegen erwies sich sowohl unter den Bedingungen der Palladium-katalysierten *Buchwald-Hartwig*- als auch der Kupfer-katalysierten *Ullmann*-Aminierung als problematisch. Als Donorsubstituenten sollten hier elektronenreiche Arylamine wie das primäre 2,4-Dimethoxyanilin, Diphenylamin und Bis(4-methoxyphenyl)amin als auch deren heterocyclische Derivate wie Carbazol und Phenothiazin **1** zum Einsatz kommen. Als aliphatisches Derivat wurde Pyrrolidin gewählt. Als bifunktionale Phenothiazineinheit diente hier das optimierte Schwalbenschwanz-substituierte Derivat **5b**.

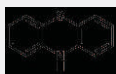
Unter den Bedingungen einer *Buchwald-Hartwig*-Aminierungsreaktion wurden die Amine Phenothiazin, Carbazol, Diphenylamin als auch Bis(4-methoxyphenyl)amin eingesetzt. Der zahlreichen Literatur zur Kupplung *N*-Arylamine und heterocyclischer Systeme²⁹⁷ zum Trotz blieben die anfänglichen synthetischen Ergebnisse ernüchternd. Da sich die Ausbeuten des gewünschten Kupplungsprodukts zunächst auf Spuren in den rohen Reaktionsansätzen beschränkten (MALDI-TOF Massenspektrometrie- und NMR-Spektroskopie-Nachweis), wurden die einzelnen Reaktionsparameter schrittweise angepasst. Neben den zugegebenen Äquivalenten der Reaktanden und der Base Natrium-*tert*-butanolat wurden der Katalysator ($\text{PdCl}_2(\text{dppf})_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{Pd}(\text{dba})_2$), die Zugabe zusätzlicher Liganden ($\text{PH}^t\text{Bu}_3\text{BF}_4$, *dppf*) sowie die Reaktionsbedingungen wie Temperatur (60 - 110 °C) und das verwendete Lösungsmittel (Toluol, 1,4-Dioxan) frei variiert. Die Ansätze wurden in einem Zeitraum von 6 bis 44 h dünnschichtchromatographisch beobachtet. Die Analyse wies jedoch stets auf einen sehr langsamen Reaktionsverlauf hin und zeigte zudem die Bildung einer Reihe farbiger Nebenprodukte, die allerdings nicht weiter charakterisiert wurden. Allein die cyclischen Amine konnten erfolgreich umgesetzt werden und lieferten mit optimierten Reaktionsbedingungen nach 26 h

Reaktionszeit und säulenchromatographischer Aufreinigung nur geringe Ausbeuten von 22 bis 28 % (siehe Schema 3.3-5 und Tabelle 3.3-2).



Schema 3.3-5: Optimierte Reaktionsbedingungen der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung zur Darstellung Donor-substituierter Phenothiazin-3-carbaldehyde **7c-d**.

Tabelle 2.3-2: Ansatz-tabelle der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung zur Darstellung Donor-substituierter Phenothiazin-3-carbaldehyde **7c** und **7d**.

Eintrag	Amin	Reaktionsdauer, -temperatur	Produkt (Ausbeute) ^[a]
1		26 h 110 °C	7c ^[b] (22 %)
2		26 h 110 °C	7d ^[b] (28 %)
3		bis 44 h 60-110 °C	– ^[b,c]
4		bis 44 h 60-110 °C	– ^[b]

^[a]Isolierte Ausbeuten. ^[b]Synthetisiert von Andrea Pankrath unter meiner Anleitung und Betreuung im Rahmen ihrer Bachelorarbeit (vorgelegt im Februar 2011, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf). ^[c]Keine Produktbildung detektierbar.

Unter den Bedingungen einer *Ullmann*-Kupplung wurden zusätzlich zu den beschriebenen Aminen, das primäre 2,4-Dimethoxyanilin sowie das aliphatische Pyrrolidin eingesetzt und mit dem 7-Brom-phenothiazin-3-carbaldehyd **5b** zur Reaktion gebracht. Dazu wurden die optimalen Bedingungen auch hier durch kontinuierliche dünnschichtchromatographische Analyse des Reaktionsfortschritts bestimmt. Dabei kamen bevorzugt polare Lösungsmittel wie DMA, NMP und DMSO zum Einsatz. Die Reaktionstemperaturen wurden zwischen 100 und 160 °C variiert sowie eine Reaktionsdauer von bis zu 44 h gewählt. Schema 3.3-6 fasst die Reaktionsbedingungen zusammen, die in der maximalen Ausbeute der gewünschten Produkte resultierten, wozu ein Katalysator-System bestehend aus 10 mol% Kupferiodid, 20 mol% L-Prolin, 2 Äq. Kaliumcarbonat als Base und DMSO als Lösungsmittel genutzt wurden.

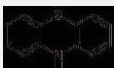
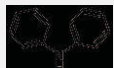
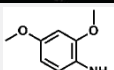


Schema 3.3-6: *Ullmann*-Aminierung zur Darstellung der Donor-substituierten Phenothiazin-3-carbaldehyde **7d-e**.

Auch hier konnte eine erfolgreiche Umsetzung nur bei cyclischen Aminen beobachtet werden. Während die Kupplungen mit Carbazol und Pyrrolidin niedrige bis moderate Ausbeuten von 11 bzw.

41 % lieferten, konnte keine Umsetzung bei den Anilinderivaten sowie bei der Kupplung zweier Phenothiazineinheiten beobachtet werden (vgl. Tabelle 3.3-3).

Tabelle 3.3-3: Ansatz-tabelle der *Ullmann*-Aminierung zur Darstellung der Donor-substituierten Phenothiazin-3-carbaldehyde **7d** und **7e**.

Eintrag	Amin	Reaktionsdauer, -temperatur	Produkt (Ausbeute) ^[a]
1		bis 44 h 100-120 °C	.. ^[b]
2		30 h 100 °C	7d (11 %) ^[c]
3		bis 44 h 100-160 °C	.. ^[d]
4		bis 44 h 100-160 °C	.. ^[c,d]
5		bis 44 h 100-125 °C	.. ^[b,c,]
6		44 h 100 °C	7e (41 %) ^[c]

^[a]Isolierte Ausbeuten. ^[b]Nur in Spuren im Reaktionsansatz durch ¹H-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie nachweisbar. ^[c]Synthetisiert von Andrea Pankrath unter meiner Anleitung und Betreuung im Rahmen ihrer Bachelorarbeit (vorgelegt im Februar 2011, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf). ^[d]Keine Produktbildung detektierbar.

Die 7-Donor-substituierten Phenothiazin-3-carbaldehyde **7a-e** präsentieren sich als gelb- bis leicht orange, viskose Öle bis Harze. Die säulenchromatographische Aufreinigung erwies sich bei den Schwalbenschwanz-substituierten Derivaten **7c-e** als äußerst schwierig, da nicht identifizierte Nebenprodukte gleiche R_f -Werte aufwiesen und nur schwer abzutrennen waren. Generell zeigten die Carbaldehyde eine gewisse Instabilität in Verbindung mit Luftsauerstoff, wobei sich grün-braun-gefärbte, schwer lösliche Oxidationsprodukte bildeten. Das Pyrrolidin-substituierte Phenothiazin **7e** wies eine so starke Tendenz zur Oxidation auf, dass es stets unter Argonatmosphäre im Tiefkühler (-21 °C) aufbewahrt werden musste und selbst dort nur wenige Tage Stabilität bewies.

3.3.2.1.1 Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften

Es wurden Absorptionsspektren und cyclovoltammetrische Messungen erstellt um den Einfluss der substituierten Donorfragmente auf die elektronischen Eigenschaften der Phenothiazin-3-carbaldehyde **7a-e** genauer zu untersuchen. Die Ergebnisse wurden dem unsubstituierten Derivat **4b** vergleichend gegenübergestellt (vgl. Tabelle 3.3-4).

Die elektrochemischen Messungen weisen allen getesteten Derivaten zwei detektierbare oxidative Elektronenübergänge innerhalb des vom Lösungsmittel vorgegebenen Messfensters nach. Dabei zeigen die ermittelten Halbstufenpotentiale nur zum Teil die erwartete Abhängigkeit ihrer energetischen Lage vom Substitutionsmuster des molekularen Systems. Ein über den Stickstoff

gekoppeltes Carbazolmotiv (**7d**) ist nicht in der Lage Einfluss auf das erste Oxidationspotential zu nehmen und weist, entgegen der Erwartungen, ein kaum verändertes Potential gegenüber dem unsubstituierten Pendanten **4b** auf. Die Phenothiazin- und Pyrrolidin-substituierten Derivate **7c** und **7e** zeigen hingegen stark herabgesetzte Potentiale von 0.73 bzw. 0.45 V, was im letzteren Fall nahezu einer Halbierung des benötigten Potentials im Vergleich zu der Ausgangsverbindung **4b** entspricht. Dies erklärt auch die erhöhte Sensibilität des Produkts **7e** gegenüber Luftsauerstoff, da ein Halbstufenpotential unterhalb von 0.5 V die Autooxidation stark begünstigt. Die Zweitoxidationen der Carbaldehyde **7c-e** zeigen ausnahmslos verringerte Potentialwerte, die dem erwarteten, substitutionsabhängigen Verhalten entsprechen. Im Falle des Pyrrolidin-substituierten Derivats **7e** ist gar eine Minderung um 0.56 V gegenüber dem unsubstituierten Pendanten **4b** möglich. Die Oxidationsprozesse aller Verbindungen zeigen reversibles Verhalten innerhalb des CV-Experiments.

Tabelle 3.3-4: Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften der Donor-substituierten Phenothiazin-3-carbaldehyde **7a-e** im direkten Vergleich zur unsubstituierten Spezies **4b**.

Phenothiazin-3-carbaldehyd	Cyclovoltammetrie ^[a]		Absorption ^[b]	
	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[c]	$E_0^{+1/+2}$ [V] ^[c]	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm] ($\epsilon \cdot 10^3$ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	
4b	0.96	1.62	276 (19), 289 (20), 383	(8)
7a	– ^[d]	–	260 (24), 289 (41), 395	(9)
7b	– ^[d]	–	289 (48), 399	(12)
7c	0.73	1.16	258 (48), 277 (44), 382	(12)
7d	0.95	1.41	282 (46), 293 (44), 328 (13), 341 (13), 386	(12)
7e	0.45	1.06	268 (12), 352 (5), 422	(5)

^[a]Aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, ν = 100 mV s⁻¹, Elektrolyt: [Bu₄N][PF₆], Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegen Elektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode. ^[b]Aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K. ^[c] $E_0 = (E_{pa} + E_{pc})/2$ mit [Fc]/[Fc]⁺ oder [DMFc]/[DMFc]. ^[d]Halbstufenpotentiale wurden nicht ermittelt.

Ein Vergleich der Absorptionsspektren der Substanzen **4b** und **7a-e** zeigt ein übereinstimmendes Verhalten. Mit Hilfe einer Donorsubstitution kann die Lage und Intensität der Absorptionsbanden beeinflusst werden. Letzteres nimmt im Allgemeinen im gesamten Absorptionsbereich zu, was sich verstärkt bei den höherenergetischen Phenothiazin-lokalisieren Übergängen mit Absorptionskoeffizienten von bis zu 48000 M⁻¹cm⁻¹ äußert. Das Absorptionsspektrum des Pyrrolidin-substituierten Derivats **7e** bildet dabei eine Ausnahme innerhalb der Reihe Donor-substituierter Carbaldehyde und zeigt auffallend kleine Absorptionsintensitäten mit Werten von nur 5000 M⁻¹cm⁻¹. Es bleibt zu vermuten, dass der stark elektronenschiebende Charakter des Substituenten die Ausbildung dipolarer Wechselwirkungen zur Folge hat, was wiederum die Absorptionsintensität herabsetzt. Auch die Lage der Banden zeigt eine substitutionsabhängige Charakteristik. Speziell die niederenergetische Anregung in Form des *Charge-Transfer*-Übergangs erfährt dabei eine bathochrome Verschiebung, dessen Ausmaß abhängig von der Natur des Donorsubstituenten ist (vgl. Tabelle 3.3-4 und Abbildung 3.3-6). Weist das unsubstituierte Derivat **4b** noch seine längstwellige Absorptionsbande bei 383 nm auf, so kann diese mit Hilfe einer Kohlenstoff-gekoppelten Phenothiazin-Einheit (**7b**) bathochrom auf 399 nm und mit einem zusätzlichen Pyrrolidin (**7e**) um eine Energieeinheit von über 2400 cm⁻¹ auf 422 nm

verschoben werden. Dabei nimmt auch die Breite der *Charge-Transfer*-Banden augenscheinlich zu. Konsistent zu den Ergebnissen der elektrochemischen Experimente, zeigt hier der Stickstoffverbrückte Carbazol-Substituent (**7d**) aber auch das Phenothiazinanalogen **7c** nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf das Absorptionsverhalten. Die Lage der *Charge-Transfer*-Banden dieser Verbindungen entspricht jener des nicht substituierten Derivats **4b** mit Maxima zwischen 382 und 386 nm. Lediglich ihre Absorptionsintensitäten konnten durch die Substitution erhöht werden.

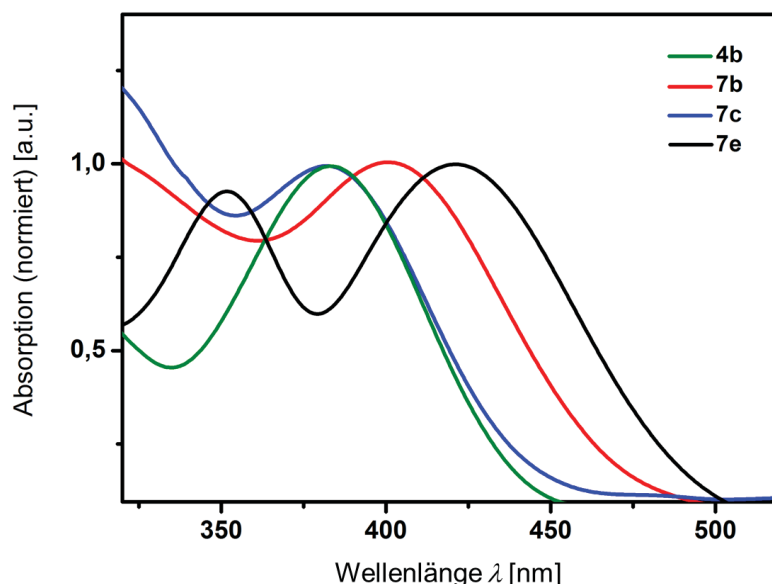


Abbildung 3.3-6: *Charge-Transfer*-Banden der Absorptionsspektren (CH_2Cl_2 , RT) der Donor-substituierten Phenothiazin-3-carbaldehyde **4b**, **7b-c** und **7e**.

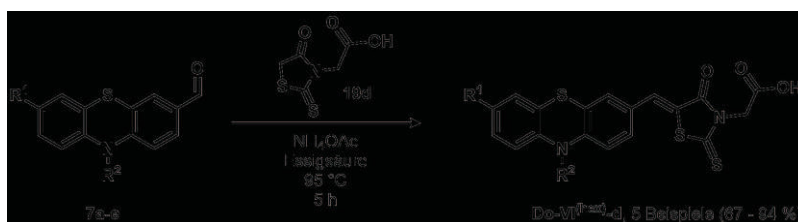
Der geringe Einfluss der Substituenten auf die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften der korrespondierenden Carbaldehyde lässt einen Mangel elektronischer Kommunikation zwischen der Donorkomponente und dem Phenothiazinkern vermuten (weiterführende Diskussion: Kapitel 3.3.2.3).

3.3.2.2 Darstellung Donor-substituierter Phenothiazin-Rhodaninessigsäure-Merocyanine

Die elektronenreichen, Donor-substituierten Carbaldehyde **7** konnten erfolgreich mit Hilfe der *Knoevenagel*-Kondensation unter den bewährten Bedingungen einer essigsäuren Aminkatalyse zu den entsprechenden Phenothiazin-Rhodaninessigsäure-Merocyaninen umgesetzt werden (siehe Schema 3.3-7 und Tabelle 3.3-5), was mit moderaten bis sehr guten Ausbeuten von 67 bis 94 % realisiert werden konnte.

Auffallend ist auch hier der Zusammenhang der maximal isolierbaren Ausbeute zum Stickstoffsubstituenten der Phenothiazinkomponente. Während die Hexyl-substituierten Derivate **2-** und

14-VI^{hex-d} moderate Ausbeuten von knapp 70 % lieferten, konnten bei den Schwalbenschwanz-substituierten Derivaten **17-**, **18-** und **19-VI-d** hervorragende Ausbeuten von bis zu 94 % erzielt werden.



Schema 3.3-7: Darstellung der Phenothiazin-Rhodaninessigsäure-Merocyanine **2-**, **14-VI^{hex-d}** und **17-**, **18-**, **19-VI-d** mittels *Knoevenagel*-Kondensation; R¹ = Aryl, *N*-Aryl; R² = Alkyl (vgl. Tabelle 3.3-5).

Tabelle 3.3-6: Ansatz-tabelle der *Knoevenagel*-Kondensation zur Darstellung der Donor-substituierten Phenothiazin-Merocyanine **2-**, **14-VI^{hex-d}** und **17-**, **18-**, **19-VI-d**.

Eintrag	R ¹	R ²	Produkt (Ausbeute) ^[a]
1		-Hex	2-VI^{hex-d} (67 %)
2		-Hex	14-VI^{hex-d} (68 %)
3		-C _{14,10}	17-VI-d^[b] (94 %)
4		-C _{14,10}	18-VI-d (91 %)
5		-C _{14,10}	19-VI-d^[b] (82 %)

^[a]Isolierte Ausbeuten. ^[b]Synthetisiert von Andrea Pankrath unter meiner Anleitung und Betreuung im Rahmen ihrer Bachelorarbeit (vorgelegt im Mai 2011, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf).

Diese Differenzen sind in erster Linie mit den unterschiedlichen Aufarbeitungsprozeduren zu erklären. Die Hexyl-substituierten Chromophore charakterisieren sich durch eine extrem schlechte Löslichkeit in nahezu allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, wodurch ihre Handhabung und ihre säulen-chromatographische Aufreinigung erschwert wurden. Eine ausreichende Reinheit der Produkte konnte erst nach zusätzlichen Umkristallisationsprozessen erzielt werden, was jedoch Ausbeuteverluste zur Folge hatte. Die modifizierten und damit Schwalbenschwanz-substituierten Chromophore **17-**, **18-** und **19-VI-d** zeichnen sich hingegen durch eine ausgezeichnete Löslichkeit und Handhabbarkeit aus, was auch die Säulenchromatographie zur alleinigen und erfolgreichen Aufarbeitungsmethode befähigt. Die im Vergleich zu seinen langkettigen Derivaten niedrigere Ausbeute des Pyrrolidin-substituierten Chromophors **19-VI-d** ist vermutlich auf die Instabilität des Eduktes **7e** zurückzuführen.

Alle Chromophore präsentieren sich als dunkelrote bis schwarze, amorphe Feststoffe, welche im Gegensatz zu ihren Vorstufen bei Raumtemperatur und in Gegenwart von Luftsauerstoff gelagert werden können und dabei auch nach Monaten keine analysierbaren Strukturänderungen aufwiesen.

3.3.2.2.1 Strukturaufklärung

Zur Strukturaufklärung der Donor-substituierten Phenothiazin-Merocyanine wurden u.a. ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- sowie 135-DEPT-Spektroskopie-Experimente durchgeführt. Die Spektren zeigen im aliphatischen Bereich die typischen Signale der Alkylketten des Schwalbenschwanzes sowie der Methylengruppe der Rhodaninessigsäurekomponente. Im aromatischen Bereich ist das typische Signalmuster 3-, 7-disubstituierter Phenothiazinderivate zu beobachten. Auch die jeweiligen Signale der unterschiedlichen Donorsubstituenten zeigen sich stets deutlich. Im Folgenden wird die Strukturaufklärung beispielhaft anhand des Pyrrolidinderivats **19-VI-d** sowie des Diphenothiazin-Chromophors **17-VI-d** erläutert.

Im ^1H -NMR-Spektrum des Chromophors **19-VI-d** (vgl. Abbildung 3.3-7) sind im hohen Feld die typischen Signale der Alkylkette des Schwalbenschwanzes zu finden. Sie stimmen in Anzahl, Gestalt und chemischer Verschiebung mit den Erwartungen überein und wurden im vorangegangenen Kapitel 3.3.1.1 detailliert diskutiert.

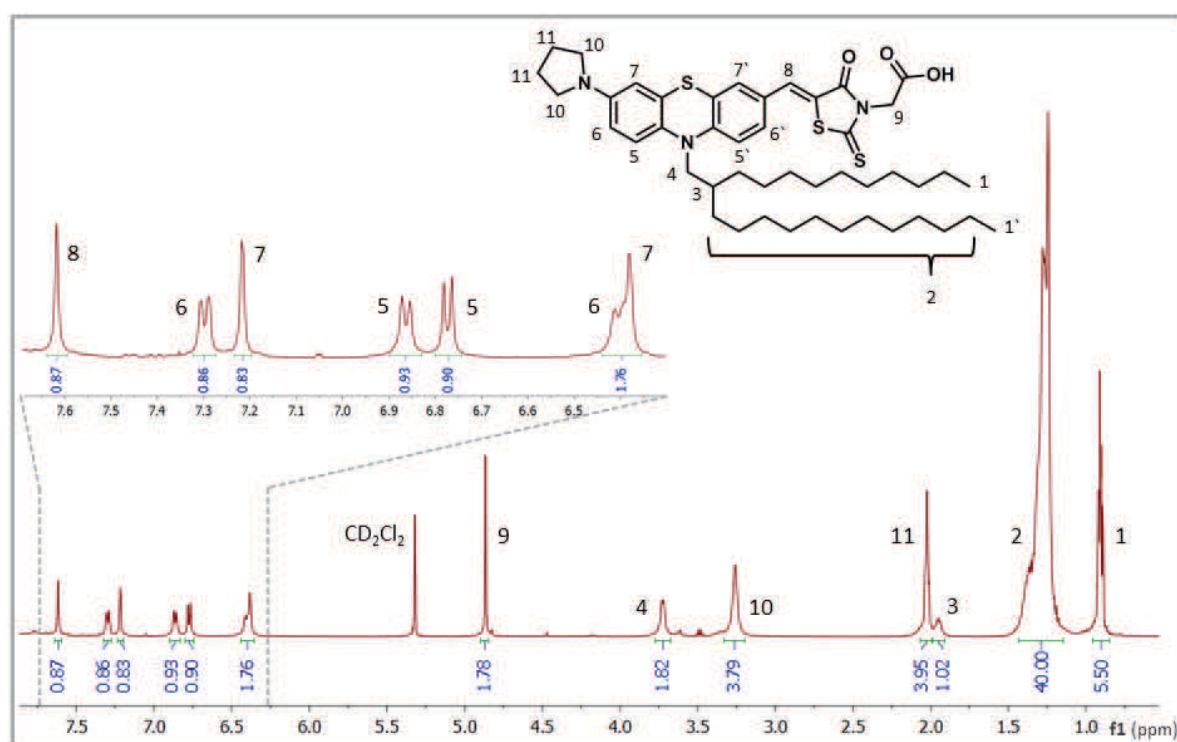


Abbildung 3.3-7: ^1H -NMR-Spektrum des Pyrrolidin-substituierten Phenothiazin-Rhodaninessigsäure-Merocyanins **19-VI-d** (CD_2Cl_2 , 300 MHz, RT); **oben:** Vergrößerung des aromatischen Bereichs; Zuordnung der Peaks.

Zu ihnen gesellen sich die Signale des Pyrrolidinsubstituenten, welche sich als zwei Multiplikts zwischen δ 2.00 und 2.05 sowie δ 3.18 und 3.37 mit einer Integration von jeweils vier Wasserstoffkernen darstellen. Letzteres Multiplikt ist den Protonen in Position 10 zuzuordnen, da sie durch die räumliche Nähe zum Stickstoff eine höhere Entschirmung erfahren. Bei δ 4.86 zeigt sich das letzte Signal des aliphatischen Bereichs. Dieses Singulett rührt von den beiden Protonen der Methylengruppe der Rhodaninessigsäurekomponente der Position 9 her. Im aromatischen Bereich des ^1H -NMR-

Spektrums (vgl. Abbildung 3.3-7, Vergrößerung) ist das charakteristische Signalmuster unsymmetrisch disubstituierter Phenothiazine zu sehen. Dieses setzt sich typischerweise aus zwei Dubletts mit 3J -Kopplungskonstante, zwei Dubletts mit 4J -Kopplungskonstante und zwei Dubletts von Dubletts zusammen, jeweils mit einer Integration von einem Proton. Mit Hilfe der Kopplungskonstanten können zwei Signalsätze mit jeweils drei Peaks in Beziehung gesetzt und einem der anellierten Benzoringe (Positionen 5, 6, 7) zugeordnet werden. Eine darüber hinausgehende exakte Zuordnung kann nur mittels zusätzlicher NOESY-Spektren erfolgen oder durch Inkrementrechnung abgeschätzt werden. Die folgende Betrachtung beschränkt sich lediglich auf die Charakterisierung der beiden Signalsätze. So sind die Protonen in Positionen 5 und 5' des Heterocycluserüsts als zwei große Dubletts bei einer Resonanz von δ 6.77 und 6.86 mit den jeweiligen Kopplungs-konstanten von 8.7 und 8.6 Hz zu erkennen. *Para*-ständig zu diesen Positionen sind zwei weitere Wasserstoffkerne 7 und 7' zu finden, welche jeweils ein kleines Dublett mit einer 4J -Kopplungskonstante von 2.4 bzw. 2.2 Hz liefern. Diese Signale sind bei chemischen Verschiebungen von δ 6.38 und 7.22 zu finden. Ersterer überlagert zwar mit einem weiteren Peak, ist jedoch ohne Zweifel zu charakterisieren. Zusätzlich präsentiert das Spektrum zwei Dubletts von Dubletts mit jeweils einer Kombination der erwähnten 3J - und 4J -Kopplungskonstanten bei δ 6.40 (3J = 8.8 Hz, 4J = 2.0 Hz) und 7.30 (3J = 8.6 Hz, 4J = 2.2 Hz) und die Signale sind damit den Positionen 6 und 6' zuzuordnen. Das Proton 8 der konjugierten Bindung zur Rhodaninkomponente zeigt ein Singulett bei einer Verschiebung von δ 7.62.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **17-VI-d** zeigt, dass bei Chromophoren mit ausgedehnten π -Systemen die Interpretation der Spektren zunehmend durch Überlagerung der Signale erschwert wird (vgl. Abb. 3.3-8, Vergrößerung).

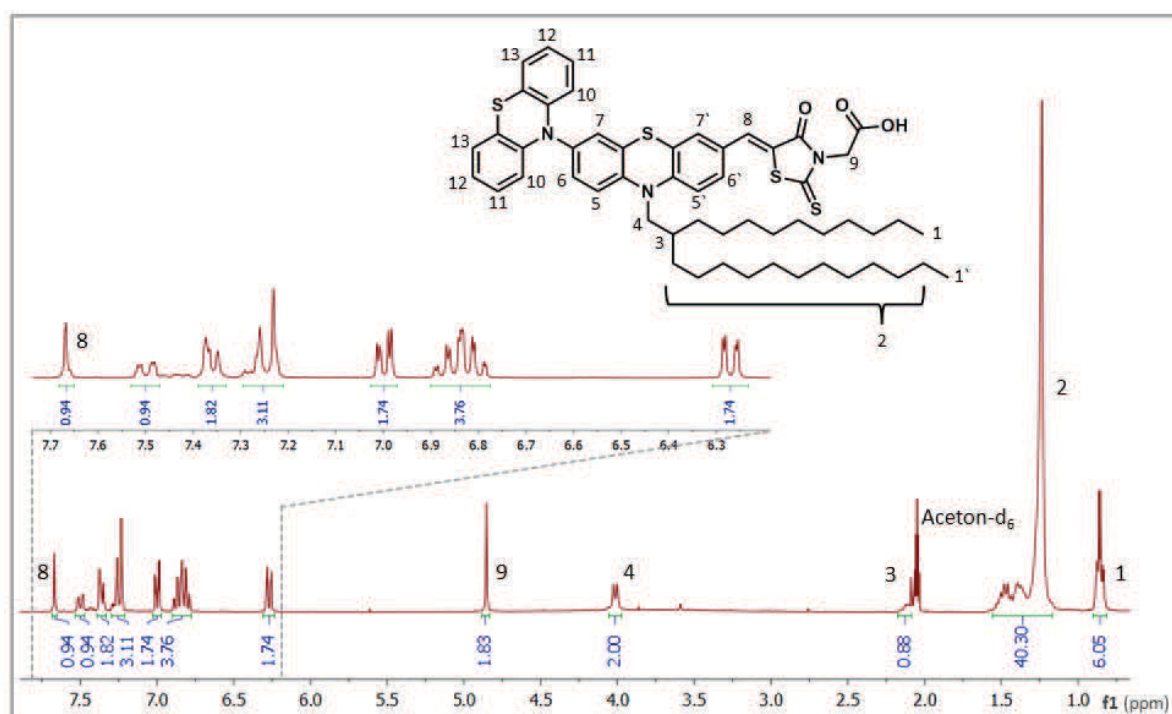


Abbildung 3.3-8: ^1H -NMR-Spektrum des Diphenothiazin-Rhodaninessigsäure-Merocyanins **17-VI-d** (Aceton- d_6 , 300 MHz, RT); **oben:** Vergrößerung des aromatischen Bereichs; Zuordnung der Peaks.

Eine detaillierte Charakterisierung und Zuordnung der Signale ist ohne NOESY- und HMBC-Experimente fortan nicht mehr möglich. Trotzdem sind markante Signale wie das Signalmuster des Schwalbenschwanzes 1 bis 4, die konjugierte Verbrückung 8 des Phenothiazin-Grundgerüsts mit der Akzeptorkomponente sowie die Methylenbrücke der Carboxyl-Ligations-funktion 9 klar zu erkennen. Ein Großteil der übrigen aromatischen Peaks überlagert zu Multipletts, deren Charakteristika wie Lage und Intensität aber den Erwartungen entsprechen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Diphenothiazin-Derivats **17-VI-d** weist im Bereich von δ 14.4 bis 193.9 44 zum Teil überlagerte Peaks auf, die einer genaueren Betrachtung bedürfen (vgl. Abb. 3.3-9).

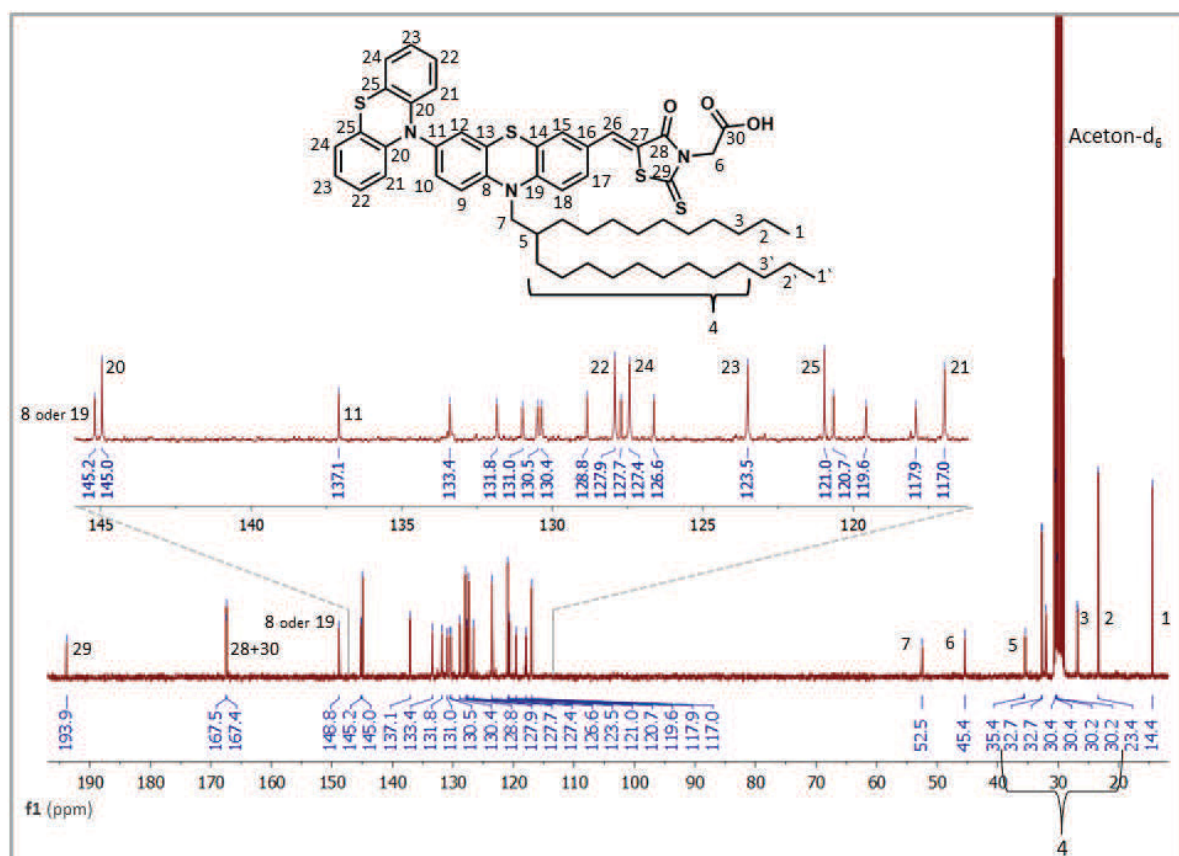


Abbildung 3.3-9: ^{13}C -NMR-Spektrum des Diphenothiazin-Rhodaninessigsäure-Merocyanins **17-VI-d** (Aceton- d_6 , 300 MHz, RT); **oben:** Vergrößerung des aromatischen Bereichs; Zuordnung der Peaks.

Der aliphatische Bereich präsentiert dabei das typische Signalmuster eines Schwalbenschwanz-substituierten PTs. Beginnend im Hochfeld mit einer Resonanz bei δ 14.4 der Methylen der Kette (1) über eine Vielzahl von Signalen doppelter Intensität der folgenden Kettengliedern (2, 3 usw.) erstreckt sich das Muster bis hin zu den charakteristischen tieffeldverschobenen Peaks des tertiären, verbrückten Kohlenstoffkern 5 bei δ 35.4 und der Stickstoff-bindenden Methylengruppe 7 bei δ 52.5. Die Resonanz der Methylengruppe der Rhodaninessigsäure 6 befindet sich zudem bei einer chemischen Verschiebung von δ 45.4. Der aromatische Bereich zwischen δ 117.0 und 148.8 weist in der Anzahl 20 unterschiedliche Signale auf, welche mit Hilfe des 135-DEPT-Spektrums zu neun quartäre und elf tertiäre Kohlenstoffkerne charakterisiert werden können. Sechs dieser Peaks (vier tertiäre, zwei quartäre) zeigen eine doppelte Intensität und können aufgrund der chemischen Äquivalenz der

anellierten Benzoringe, dem symmetrisch N-substituierten Phenothiazindonor zugeordnet werden. Mit Hilfe von Inkrementrechnungen ist es darüber hinaus möglich diese Signale den genauen Positionen 20 bis 25 zuzuordnen (vgl. Abb. 3.3-9, Vergrößerung). Die verbliebenen Signale charakterisieren sich zu sieben quartäre und sieben tertiäre Resonanzen einfacher Integration. Sie sind dem Phenothiazingrundgerüst (8 bis 19), dem verbrückenden Kohlenstoffkern 26 sowie dem sich angrenzenden quartären Kohlenstoff des Rhodanins 27 zuzuordnen. Mittels Inkrementrechnung lassen sich auch hier einige Signale genaueren Positionen zuordnen. So sind der quartäre, den Donor-phenothiazin-bindende Kern 11 bei δ 137.1 und die Resonanzen der Stickstoff-benachbarten Benzopositionen 9 und 19 bei δ 145.2 und 148.8 zu finden. Tieffeldverschoben bei δ 167.4 und 167.5 zeigen sich außerdem die Signale der Carbonylkohlenstoffkerne 28 und 30 der Rhodaninessigsäure sowie der Peak des Thiocarbonyls 29 bei δ 193.9.

3.3.2.2 Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften

Der Einfluss der nun zusätzlich eingefügten Donorkomponente der Phenothiazin-Merocyanine auf die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften wurde mit Hilfe von cyclovoltammetrischen Experimenten sowie Absorptions- und Emissionsmessungen untersucht. Außerdem fanden die Chromophore Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen, die in Zusammenarbeit mit dem Institut für Physikalische Chemie der Universität konstruiert und charakterisiert wurden.

Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammogramme der Merocyanin-Chromophore zeigen reversible Oxidationsprozesse im messbaren Lösungsmittelbereich des Dichlormethans, welches sich anodisch bis -1.8 V erstreckt (vgl. Tab. 3.3-6). Ihre Potentiale hängen stark von der elektronischen Natur des Donor-Substituenten ab (vgl. Abb. 3.3-10).

Der Theorie folgend zeigt das Nitril-substituierte und damit elektronenärmste Farbstoffderivat der Reihe **NC-VI-d** mit 1.12 V die erste Elektronenabgabe mit vergleichsweise hohen Energien. Die Zweit-oxidation zum Dikation ist gar zu solch hohen Energien verschoben, dass sie innerhalb des CV-Experiments nicht beobachtet werden konnte. Im Gegensatz dazu reduzieren Donorsubstituenten die Oxidationspotentiale der korrespondierenden Chromophore signifikant. Mit 0.69 V zeigt das Diphenothiazin-Merocyanin **14-VI^{hex}-d** ein um mehr als 0.20 V verringertes Potential im Vergleich zum unsubstituierten Derivat **H-VI-d**. Diese kathodische Verschiebung der Oxidationsvorgänge kann mit einer Pyrrolidin-Substitution der Verbindung **19-VI-d** weiter gesteigert werden, was mit einem Potentialabfall von 0.48 V auf nunmehr 0.42 V einhergeht (vgl. Abb. 3.3-10). Mit 1.04 V benötigt sogar

die Zweitoxidation des Farbstoffs weniger Energie als die Erstoxidation des Nitril-substituierten Derivats **NC-VI-d**.

Tabelle 3.3-6: Elektrochemische Eigenschaften der substituierten Phenothiazin-Merocyanine **2-**, **14-VI^{hex}-d** und **H-, Br-, NC-, 17-, 18-, 19-VI-d**.

Chromophor	Cyclovoltammetrie ^[a]		
	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[b]	$E_0^{+1/+2}$ [V] ^[b]	$E_0^{+2/+3}$ [V] ^[b]
H-VI-d	0.90	1.56	-
Br-VI-d	0.97	1.61	-
NC-VI-d	1.12	– ^[c]	-
2-VI^{hex}-d	0.79	1.44	-
14-VI^{hex}-d	0.69	0.87	1.48
17-VI-d	0.72	1.10	-
18-VI-d	0.93	1.40	-
19-VI-d	0.42	1.04	-

^[a]Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293\text{ K}$, $\nu = 100\text{ mV s}^{-1}$, Elektrolyt: [Bu₄N][PF₆], Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegen-elektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode. ^[b] $E_0 = (E_{pa} + E_{pc})/2$ mit [Fc]/[Fc]⁺ oder [DMFc]/[DMFc].

^[c]Außerhalb des Messbereichs.

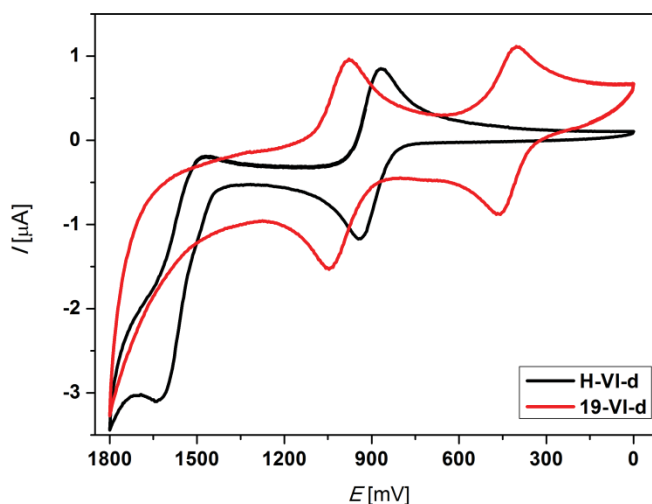


Abbildung 3.3-10: Cyclovoltammogramme des unsubstituierten Derivats **H-VI-d** (schwarze Linie) und des Pyrrolidin-Derivats **19-VI-d** (rote Linie).

Die Farbstoffe **17-** und **18-VI-d** zeigen vergleichsweise hohe erste Oxidationspotentiale von 0.72 und 0.93 V, welche sich nur marginal von denen der entsprechenden Carbaldehyd-Vorläufer unterscheiden (0.73 V bzw. 0.95 V). Dies gibt Grund zur Annahme, dass die gestörte Kommunikation der verknüpften π -Systeme aus einer mangelnden elektronischen Konjugation herrührt. Es ist wahrscheinlich dass sterische Wechselwirkungen der Grund der Ausbildung einer orthogonalen Stellung des substituierten Donors zum Phenothiazinkern sind, was die Bildung zweier separierter, im Grundzustand nicht kommunizierender π -Systeme zur Folge hat. Die Erstoxidation rührt daher aus der Oxidation des isolierten Donorfragmentes her. Dies erklärt zum einen die nahezu identischen Potentiale der Carbaldehyde und ihrer entsprechenden Rhodaninmerocyanine, zum anderen decken sich die nötigen Energien zur Elektronenentnahme auch mit Literaturwerten der isolierten, *N*-alkylierten Donorfragmente mit $E_{0,\text{Phenothiazin}}^{0/+1} = 0.70\text{ V}^{50a}$ und $E_{0,\text{Carbazol}}^{0/+1} = 0.93\text{ V}^{298}$. Schlussendlich hat dies zur Konsequenz, dass der gewünschte Effekt einer Donorsubstitution bei den genannten Beispielen ausbleibt und sich ihre photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften des elektronischen Grundzustands auf die Summe der Eigenschaften ihrer Fragmente beschränken. Die erniedrigten zweiten Oxidationspotentiale sind dabei schlichtweg auf das Vorliegen einer zweiten redoxaktiven Spezies in Gestalt des PT-Merocyanins zurückzuführen. Eine Quantifizierung dieser Annahme sollte mit Hilfe theoretischer, quantenmechanischer Berechnungen erfolgen (vgl. Ende des Kapitels 3.3.2.2).

Unter Beachtung sterischer Effekte ist es also möglich die Oxidationspotentiale der Merocyanine entscheidend zu senken, ohne dabei die Reversibilität der Redoxprozesse zu gefährden.

Absorptions- und Emissionseigenschaften

Die synthetisierten Merocyanin-Farbstoffe zeigen vier breite Banden im UV/Vis-Bereich der entsprechenden Absorptionsspektren zwischen 252 - 269, 294 - 307, 358 - 366 und 462 - 503 nm (vgl. Tabelle 3.3-7, Abb. 3.3-11). Im Fall des Chromophors **18-VI-d** erscheint eine zusätzliche Bande bei 343 nm, während **19-VI-d** nur drei Absorptionsbanden mit Maxima bei 271, 374 und 536 nm aufweist.

Tabelle 3.3-8: Photophysikalische Eigenschaften der Donor-substituierten Phenothiazin-Merocyanine **2-**, **14-VI^{hex}-d** und **17-**, **18-**, **19-VI-d**; sowie ihrer elektronenarmen Analoga der Pilotstudie **H-**, **Br-**, **NC-VI-d**.

Chromophor	Absorption		Emission ^[c]	Stokes-Shift	HOMO-LUMO-Abschätzung	
	In Transmission: ^[a] $\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm] ($\varepsilon \cdot 10^3$ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	In Reflexion: ^[b] $\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm] (Φ) ^[d]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] ^[e]	E_{0-0} [eV] ^[f]	$E(S^+/S^*)$ vs NHE [V] ^[g]
H-VI-d	252 (18), 305 (14), 366 (14), 478 (20)	472	651 (0.01)	5600	2.15	-1.05
Br-VI-d	256 (28), 297 (20), 361 (21), 473 (29)	470	643 (0.05)	5600	2.23	-1.06
NC-VI-d	265 (18), 297 (21), 363 (16), 462 (22)	460	630 (0.21)	5800	2.26	-0.95
2-VI^{hex}-d	269 (29), 303 (25), 358 (19), 471 (23)	466	655 (<0.01)	6000	2.21	-1.22
14-VI^{hex}-d	265 (36), 307 (16), 359 (24), 503 (18)	502	688 (<<0.01)	5300	2.03	-1.15
17-VI-d	258 (62), 300 (22), 359 (19), 472 (24)	467	636 (<0.01)	5500	2.21	-1.29
18-VI-d	294 (33), 343 (17), 363 (17), 478 (22)	480	657 (<0.01)	5700	2.19	-1.07
19-VI-d	271 (31), 374 (22), 536 (18)	485	659 (<<0.01)	3500	1.99	-1.37

^[a]Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-3}$ M. ^[b]Adsorbiert auf einer mesoporösen Titandioxidschicht. ^[c]Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-6}$ M. ^[d]Bestimmt mit DCM als Standard in DMSO; $\Phi_f = 0.78$. ^[e] $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\max, \text{abs}} - 1/\lambda_{\max, \text{em}}$. ^[f] E_{0-0} : Energiewert des 0-0-Übergangs wurde aus dem Schnittpunkt der normierten Absorptions- und Emissionsbande bestimmt. ^[g]Angeregter Zustand/Oxidationspotential $E(S^+/S^*) = E_{1/2}^{0/+1} - E_{0-0}$, mit $E_{1/2} = E_0 + 0.198$ V.

Wie *Hauck* zuvor an einfachen Vergleichssystemen entsprechend substituierter *N,N*-Diethyl- und *N,N*-Diphenylaniline beweisen konnte, resultiert die längstwellige Absorptionsbande der Merocyanine aus dem *Charge-Transfer*-Übergang der eigentlichen Donor-Akzeptor-Struktureinheit.¹ Die Phenothiazin-typischen Banden finden sich bei kürzeren Wellenlängen wieder. Dies erklärt auch die ausgeprägte Abhängigkeit der Lage der *Charge-Transfer*-Banden von der elektronischen Natur des Donor-Substituenten, während die Lagen der höher energetischen Übergänge dadurch mehr oder weniger unbeeinflusst bleiben.

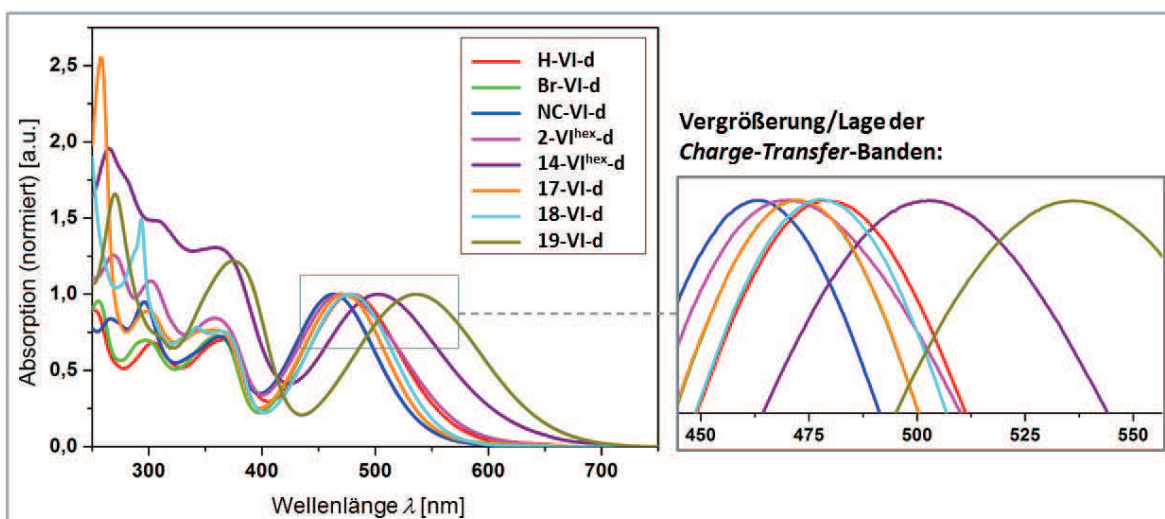


Abbildung 3.3-11: Absorptionsspektren (CH₂Cl₂, RT) der substituierten Phenothiazin-Rhodaninessigsäure-Merocyanine **Sub-VI-d** und Vergrößerung der Lage der *Charge-Transfer*-Banden (rechts).

Der Fokus der folgenden Diskussion liegt auf der Charakteristik der längstwelligsten Absorptionsmaxima der Chromophore, da diese von großer Bedeutung im Hinblick auf eine weitere Optimierung der korrespondierenden Solarzellen sind. Hierzu wurden auch die elektronenarmen Chromophore der Pilotstudie (vgl. Kapitel 3.3.1.2) für einen umfassenden Vergleich herangezogen.

Die elektronendefizitären Pendanten der synthetisierten Phenothiazin-Merocyanine der Pilotstudie (**Br-** und **NC-VI-d**) zeigen im Vergleich zum unsubstituierten Derivat **H-VI-d** eine hypsochrome Absorption gesteigerter Intensität. Mit einem Extinktionskoeffizienten von $29000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ des Brom-substituierten Chromophors **Br-VI-d** wird hier zugleich das Intensitätsmaximum aller *Charge-Transfer*-Übergänge dieser Anschauungsreihe erreicht. Die beiden Farbstoffe zeigen augenscheinlich gelb- bis orange Lösungen in Dichlormethan (vgl. Abbildung 3.3-12).

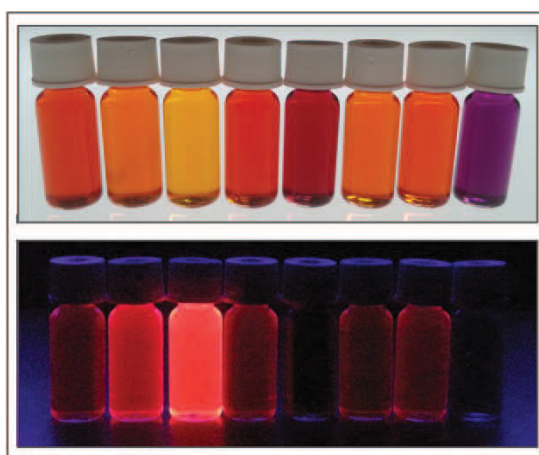


Abbildung 3.3-12: Fotografie der substituierten Phenothiazin-Rhodaninessigsäure-Merocyanine **H-**, **Br-**, **NC-**, **2-**, **14-**, **17-**, **18-**, **19-VI^{hex}-d** (v.l.n.r.) in einer Dichlormethanolösung ($c = 20^{-3} \text{ M}$). **Oben:** bei Tageslicht, **unten:** bei UV-Anregung $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$.

Elektronenschiebende Gruppen verringern hingegen die nötige Absorptionsenergie, was zu einer bathochromen Verschiebung der längstwelligsten Bande führt. Weist die orange-rote Lösung des unsubstituierten Derivats **H-VI-d** noch bei 478 nm ihr Absorptionsmaximum auf, so ist mit Hilfe eines Kohlenstoff-gebundenen Phenothiazindonors (**14-VI^{hex}-d**) oder dem aliphatischen Pyrrolidinfragment (**19-VI-d**) eine Rotverschiebung um 1040 bzw. 2264 cm^{-1} realisierbar. Die Farbstoffe präsentieren mit Absorptionsmaxima bei 503 und 536 nm dunkelrote bis violette Lösungen in Dichlormethan. Die Extinktionskoeffizienten der für diese Färbung verantwortlichen Banden ($18000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) nehmen allerdings leicht ab im Vergleich zu ihren gelb- bis orangefarbenen Pendanten. Auffallend sind hingegen die extrem gestiegenen Absorptionskoeffizienten der Chromophore **14-VI^{hex}-d** und **17-VI-d**, welche sich vor allem im höherenergetischen Bereich bemerkbar machen. Werte von bis zu $62000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ sind dabei allerdings schlichtweg auf das Vorliegen des doppelten Phenothiazinmotivs zurückzuführen. Die sterisch anspruchsvollen Donorfragmente in Form des Stickstoff-gebundenen Phenothiazins bzw. Carbazols der Verbindungen **17-** und **18-VI-d** zeigen auch hier nahezu keinen Einfluss auf die Lage der Absorptionsbanden, was auf die vermutete orthogonale Verdrillung der

Substituenten zurückgeführt werden kann. Das Erscheinen einer neuen breiten Bande bei 343 nm im Absorptionsspektrum des Chromophors **18-VI-d** unterstützt diese Argumentation, da diese einer typischen Absorptionsbande isolierter, *N*-alkylierter Carbazole entspricht.²⁹⁹

Alle synthetisierten Merocyanin-Farbstoffe zeigen Fluoreszenz im Spektralbereich von 630 bis 688 nm, was zu den vergleichsweise großen, aber für Phenothiazinfluorophore typischen *Stokes*-Shifts von 5300 bis 6000 cm^{-1} führt (vgl. Abbildung 3.3-13).

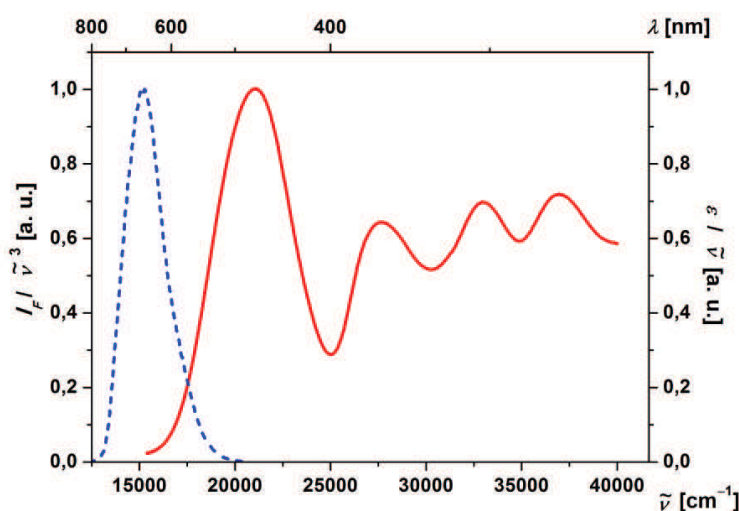


Abbildung 3.3-13: Absorption (rote Linie) und Emission (blaue, gestrichelte Linie) des Merocyanins **2-VI^{hex}-d**, aufgenommen (CH_2Cl_2 , RT, Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 471 \text{ nm}$ (a.u. = arbitrary units)).

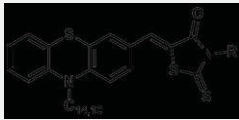
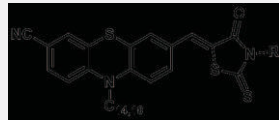
Der beachtliche Energieunterschied zwischen der photonischen Anregung und dem Desaktivierungsprozess der Chromophore durch Fluoreszenz ist auf die einhergehende ausgeprägte Strukturänderung durch Planarisierung des Ringsystems als auch der großen Dipoldifferenz beim Übergang vom elektronischen Grundzustand in den angeregten Zustand zurückzuführen. Die Überlappung der entsprechenden Absorptions- und Fluoreszenzbanden beschränkt sich dabei auf ein Minimum. Die niederenergetische, photonische Anregung des Pyrrolidin-substituierten Derivats **19-VI-d** geht mit einer bemerkenswerten Reduktion des *Stokes*-Shifts auf 3500 cm^{-1} einher, was auf einen erhöhten dipolaren Charakter des Grundzustands zurückzuführen sein könnte.

Das Substituentenmuster des Phenothiazinkerns entscheidet zudem maßgeblich über die Intensität der Fluoreszenz, welche sich mit relativen Quantenausbeuten in einem Bereich zwischen 21 % und Bruchteilen eines Prozentes, am Rande ihrer Detektierbarkeit erstreckt (vgl. Tabelle 3.3-8, Abb. 3-3.12, unten). Dabei konnten den elektronenarmen Chromophoren **NC-** und **Br-VI-d** mit einem augenscheinlich orangen Leuchten die höchsten Quantenausbeuten der Anschauungsreihe von 21 bzw. 5 % nachgewiesen werden. Der Verzicht auf einen elektronenziehenden Substituenten oder gar eine Erhöhung der Phenothiazin-lokalisierten Elektronendichte geht einher mit einer signifikanten Löschung der Fluoreszenz. Während das unsubstituierte **H-VI-d** noch eine Quantenausbeute von einem Prozent aufweist, ist bei den Donor-substituierten Derivaten lediglich ein Bruchteil dessen

detektierbar und dadurch augenscheinlich keine Fluoreszenz mehr wahrzunehmen. Hier konnten die Beobachtungen von *Hauck* bezüglich des Zusammenhangs der maximalen Fluoreszenzquantenausbeute und dem Elektronenreichtum der Phenothiazin-Merocyanine auch mit den Schwalbenschwanz-substituierten Derivaten reproduziert werden.¹ Absolut liegen die gemessenen Quantenausbeuten allerdings unterhalb der von *Hauck* publizierten Ausbeuten von bis zu 51 % für ein hexyliertes *N*-Methylrhodanin-substituiertes Phenothiazincarbonitril.^{1a} Dieser Unterschied ist vermutlich vorwiegend auf die Präsenz der zusätzlichen Carboxylsäurefunktionalität der Akzeptorkomponente zurückzuführen, da diese neue Pfade der Desaktivierung photonisch angeregter Chromophore eröffnet.

Konzentrationsabhängige spektroskopische Experimente zur Aufklärung aggregierter Strukturen in Lösung wurden von allen synthetisierten Chromophoren erstellt, zeigten aber keine derartigen Hinweise. Konzentrierte sowie bis hin zum Rande ihrer Detektierbarkeit verdünnte Lösungen lieferten stets ein identisches Absorptionsverhalten. Diese Tatsache schließt die Bildung von klassischen *H*- und *J*-Aggregaten in Dichlormethan-Lösungen aus. Die Zugabe von Additiven in Form von Säuren und Basen wies hingegen einen detektierbaren Einfluss auf die photonischen Eigenschaften der Chromophore auf, der einer genaueren Betrachtung bedarf. Da die Beobachtungen eine Protonen-vermittelte Eigenschaftsänderung nahelegten, wurden zudem Vergleichsmoleküle in Form der Phenothiazin-*N*-Methylrhodanine **H-** und **CN-VI-c** herangezogen (vgl. Tabelle 3.3-8; Synthese: vgl. Kapitel 3.3.3.5). Diese Moleküle unterscheiden sich einzig durch das Fehlen der freien Carbonsäurefunktionalität von ihren hier diskutierten Pendanten **H-** und **CN-VI-d** und eignen sich daher für ein vergleichendes Studium der spektroskopischen Befunde.

Tabelle 3.3-8: Absorptions- und Emissionsverhalten Säure- und Base-versetzter Chromophorlösungen der Verbindungen **H-VI-c** und **-d** sowie **CN-VI-c** und **-d**.

Chromophor		Additiv ^[a]	Absorption ^[b]		Emission ^[c]
			$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm]	ϵ 10 ³ [M ⁻¹ cm ⁻¹]	$\lambda_{\text{max,em}}$ [nm]
	H-VI-c R = Me	-	472	28	642
		TFA	471	26	642
		NEt ₃	472	27	642
	H-VI-d R = CH ₂ COOH	-	478	20	651
		TFA	480	18	651
		NEt ₃	471	19	641
	CN-VI-c R = Me	-	454	44	616
		TFA	453	42	616
		NEt ₃	455	42	616
	CN-VI-d R = CH ₂ COOH	-	462	22	630
		TFA	462	21	631
		NEt ₃	453	22	613

^[a]Angaben beziehen sich auf ein Additiv/Chromophor-Verhältnis von 2:1. ^[b]Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻³ M. ^[c]aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁶ M.

Trotz identischer π -Systeme weisen die Carbonsäure-funktionalisierten Derivate bathochrom verschobene *Charge-Transfer*-Banden im Absorptionsspektrum sowie ebenso verschobene Emissionsbanden auf (vgl. Tabelle 3.3-8). Im Fall des Farbstoffs **H-VI-d** entspricht diese Diskrepanz der Maxima

in Bezug auf das unfunktionalisierte Analogon **H-VI-c** 311 bzw. 215 cm^{-1} . Die schrittweise Ansäuerung der Farbstoff-Lösungen durch stetige Konzentrations-erhöhung der Trifluoressigsäure konnte keine nennenswerten Eigenschaftsänderungen hervorrufen. Lediglich die Absorptionskoeffizienten verringerten sich marginal mit der Konzentration der Säure (vgl. Abb. 3.3-14, rechts).

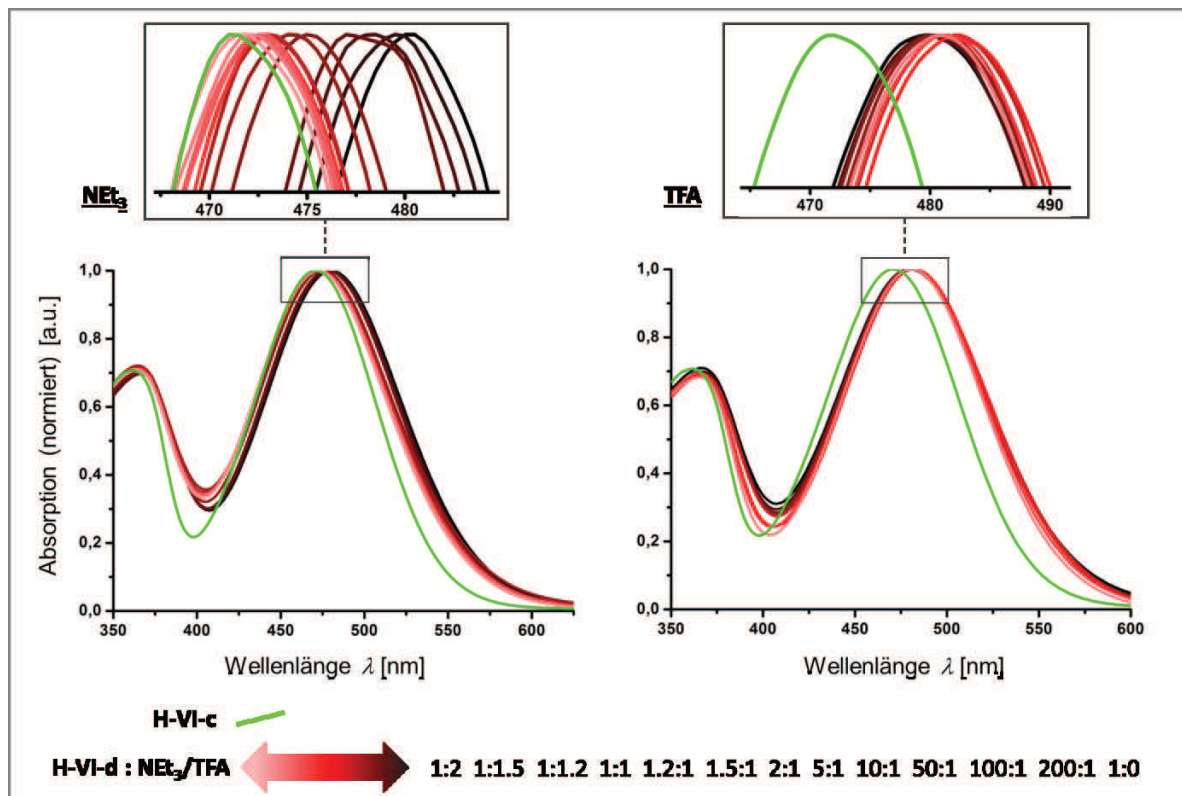


Abbildung 3.3-14: Absorptionsspektren (CH_2Cl_2 , RT) der Verbindung **H-VI-d** in Abhängigkeit zur Additiv-Konzentration (schwarz bis rote Kurven): NEt_3 (links), TFA (rechts); **H-VI-c**-Vergleichsspektrum in grün; unten: Farbcodierung der relativen Konzentrationen.

Wechselte man hingegen zu basischen Bedingungen durch Zugabe von Triethylamin konnte eine Beeinflussung der Eigenschaften der Carbonsäure-funktionalisierten Derivate beobachtet werden. Mit der schrittweisen Erhöhung des pH-Wertes der Probenlösung konnte eine kontinuierliche hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande detektiert werden (vgl. Abb. 3.3-14, links), während sich die Vergleichsmoleküle unbeeindruckt von den veränderten Gegebenheiten zeigten. Ein Base/Farbstoff-Verhältnis von 2:1 führte schließlich zu einer Angleichung der Absorptionsspektren der korrespondierenden Molekülpaare **H-VI-c/d** und **CN-VI-c/d**. Gleichzeitig blieben die Absorptionskoeffizienten stabil.

Ein analoges Verhalten konnte auch bei den Emissionsmessungen beobachtet werden. Mit Erhöhung des pH-Wertes der Lösung glichen sich dabei die Spektren in Lage und Intensität derer der Vergleichsverbindungen an (vgl. Abb. 3.3-15, links). Letzteres konnte auch in abgeschwächter Form bei den angesäuerten Proben beobachtet werden (vgl. Abb. 3.3-15, rechts). Der beschriebenen Fluoreszenzlöschung durch Anwesenheit der substituierten Carbonsäurefunktionalität kann also durch Zugabe von Protonen-übertragenden Additiven begegnet werden.

Eine weitere Erhöhung der relativen Säure- bzw. Basekonzentration auf eine zehnfache Äquivalenz und mehr zeigte zusätzlichen Einfluss auf die photonischen Eigenschaften der Substanzen. Bei hohen Konzentrationen konnten gar die Absorptions- und Emissionsbanden der nicht funktionalisierten Derivate **H-** und **CN-VI-c** angesprochen werden. Da dies allerdings nicht mit strukturellen Modifikationen oder Aggregationsphänomenen der Moleküle, sondern vielmehr mit einer einhergehenden Änderung der Lösungsmittelpolarität zu erklären ist, wurden diese Spektren nicht weiter berücksichtigt.

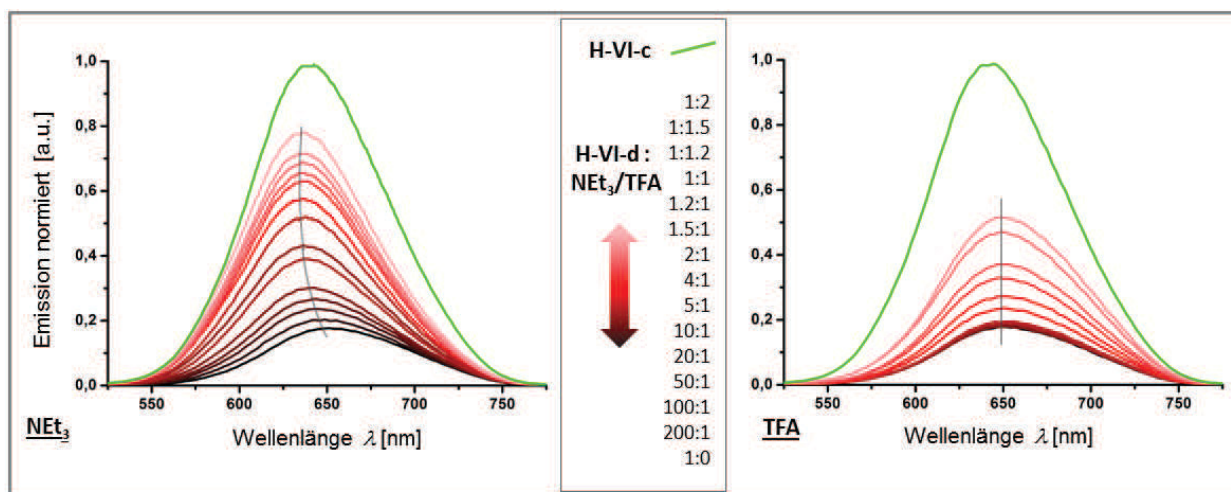


Abbildung 3.3-15: Emissionsspektren (CH_2Cl_2 , RT, $\lambda_{\text{exc}} = 672 \text{ nm}$) der basischen (links) bzw. sauren Konzentrationsreihe (rechts) der **H-VI-d** Farbstofflösung. Fluoreszenzmessungen stets bei gleichen Farbstoffkonzentrationen. Emissionsspektrum des korrespondierenden Carbonsäure-freien Derivats **H-VI-c** in grün; in der Mitte: Farbcodierung der relativen Konzentrationen.

Ebenso zeigten die übrigen Farbstoffanaloge der Syntheseriehe ein vergleichbares Verhalten (vgl. Abb. 3.3-16).

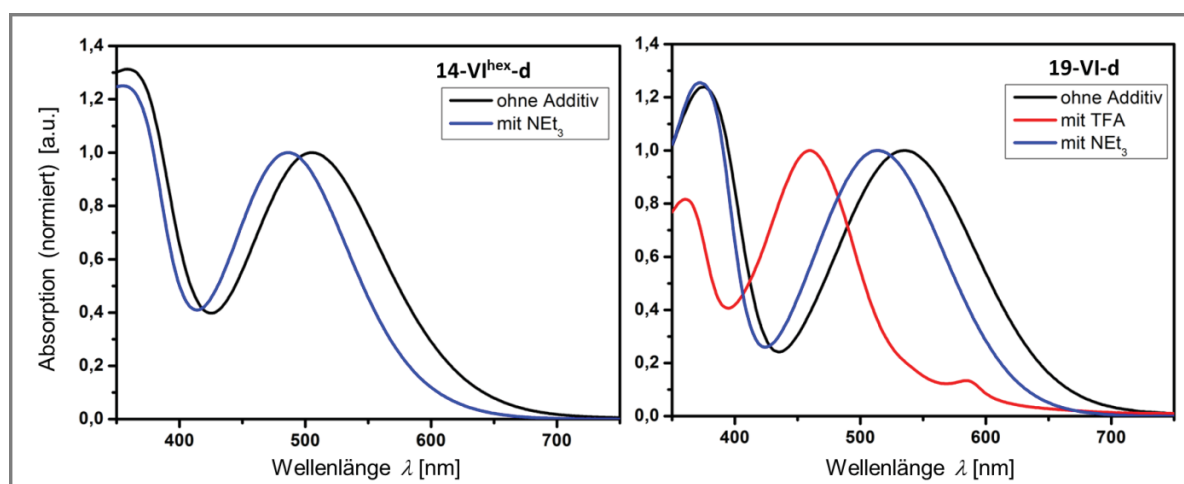


Abbildung 3.3-16: UV/Vis-Absorptionsspektren (CH_2Cl_2 , RT) mit und ohne Zusatz von Additiven; links: **14-VI^{hex}-d**: ohne Zusatz (schwarz), $\lambda_{\text{max}} = 503 \text{ nm}$; mit **NEt₃** (blau), $\lambda_{\text{max}} = 489 \text{ nm}$; rechts: **19-VI-d**: ohne Zusatz (schwarz), $\lambda_{\text{max}} = 536 \text{ nm}$; mit **TFA** (rot), $\lambda_{\text{max}} = 458 \text{ nm}$; mit **NEt₃** (blau), $\lambda_{\text{max}} = 515 \text{ nm}$; jeweils bei einem relativen Chromophor/Additiv-Verhältnis von 1:2.

Die Phenothiazin- und Pyrrolidin-substituierten Merocyanine **14-VI^{hex}-d** und **19-VI-d** konnten ebenfalls durch Zugabe von Base beeinflusst werden und zeigen hypsochrom verschobene *Charge-Transfer*-Banden im Absorptionsspektrum. Interessanterweise kam es beim letztgenannten in Anwesenheit von

TFA zu einer beachtlichen hypsochromen Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande um nahezu 3180 cm^{-1} , die von einer augenscheinlichen Farbänderung der Lösung von violett zu gelb begleitet wurde (vgl. Abb. 3.3-16, rechts). Durch zusätzliche Zugabe von Triethylamin konnte eine Reversibilität des Effektes nachgewiesen werden, welche eine zu Grunde liegende Protonierung der Spezies am Stickstoffatom des Donorparts vermuten lässt. Die dadurch bedingte Minderung der Phenothiazin-lokalisierten Elektronendichte würde die hypsochrome Verschiebung der Anregungswellenlänge erklären.

Die vorangegangene spektroskopische Studie belegt den Einfluss der freien Carbonsäurefunktionalität auf die photophysikalischen Eigenschaften der Farbstoffe in Lösung. Eine klassische konzentrationsabhängige Aggregatbildung konnte dabei ausgeschlossen werden. Dennoch scheinen die Moleküle über intermolekulare Kontakte elektronisch zu kommunizieren, wodurch ihre photonischen Eigenschaften beeinflusst werden. Die Zugabe von Säure und Base nimmt in unterschiedlichem Ausmaß Einfluss auf dieses Verhalten, indem sich die korrespondierenden Spektren denen der unsubstituierten Derivate angleichen. Es ist davon auszugehen, dass sich intermolekulare Dimere oder Oligomere über Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, welche sich durch andere Grundzustandsenergien und darüber hinaus unterschiedlichen Energien im angeregten Zustand von ihren Monomeren unterscheiden. Die 1,4-Beziehung der Carbonsäure und der amidischen Struktureinheit der Rhodaninkomponente bilden dabei eine ausgezeichnete nucleophile Struktureinheit, die von elektrophilen Komponenten angesprochen bzw. komplexiert werden könnte. Käme diese Rolle einem Proton einer Carbonsäure eines weiteren Farbstoffmoleküls zu, würde dies die Ausbildung der Molekülverbände erklären. Eine weiterreichende Interpretation der vorangegangenen Beobachtungen käme dabei zu folgendem Schluss: Die zusätzliche Anwesenheit von Säure löst zwar die Verbände auf, sorgt allerdings weiter für eine „Protonierung“ der 1,4-Dicarbonylbeziehung, was weiterhin das verschobene Absorptions- und Emissionsverhalten begründet. Base hingegen ist in der Lage sowohl die Molekülverbände, als auch die Protonierung aufzuheben, wodurch das Farbstoffmolekül zunehmend die Charakteristik seines nicht funktionalisierten Pendanten erlangt.

Als Sensibilisatoren Titandioxid-basierter Solarzellen kann der Oberflächen-gebundene Zustand der Chromophore Ausgangspunkt weiterer Eigenschafts-ändernder Interaktionen sein. Absorptionsspektren in Reflexion entsprechender Farbstoff-beschichteter Titandioxidoberflächen geben Hinweise auf intermolekulare Wechselwirkungen der adsorbierten Farbstoffmoleküle untereinander und in Bezug zum halbleitenden Metalloxid. Die *Charge-Transfer*-Banden der Merocyanine zeigen dabei im Vergleich zu den Spektren der entsprechenden Lösungen im Allgemeinen nur marginale Änderungen ihrer Maxima (vgl. Tabelle 3.3-7, Abb. 3.3-17).

Auffällig ist jedoch eine enorme Verbreiterung der längstwelligen Absorptionsbanden, welche eine symmetrische batho- sowie hypsochrome Ausdehnung erfahren (vgl. Abb. 3.3-18, links). Dies ent-

spricht dem typischen Verhalten adsorbierter Chromophore und resultiert in einer verbesserten Lichtausbeute korrespondierender Zellen. Anders verhält es sich bei dem Pyrrolidin-substituierten Derivat **19-VI-d**, welches neben der Verbreiterung, einen hypsochromen Shift um 1962 cm^{-1} seiner längstwelligsten Bande aufweist (vgl. Abb. 3.3-18, rechts).

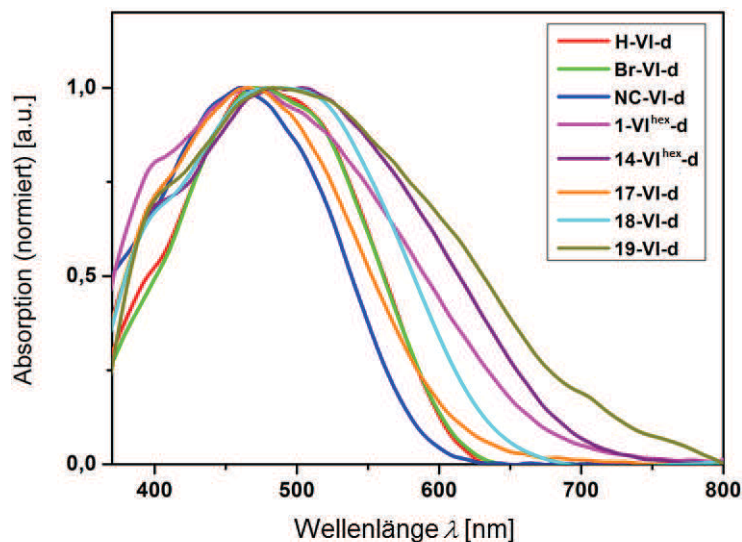


Abbildung 3.3-17: Absorptionsspektren (RT) der Farbstoff-beschichteten Titandioxidoberflächen in Reflexion.

Ein solches Verhalten kann mit der Ausbildung von Aggregatstrukturen auf der Halbleiteroberfläche erklärt werden. Bei solchen Molekülverbänden höherer Anregungsenergie handelt es sich um sogenannte *H-Aggregate*. Dabei veranlasst die dipolare Molekülstruktur eine alternierende, parallele Ausrichtung ihrer Strukturen, was in ihrer Gesamtheit zu einer Verringerung des Dipolmomentes führt und damit höherer Anregungsenergien bedarf. Zusätzlich zeichnen sich Aggregate meist durch eine erniedrigte Lichtausbeute im Vergleich zu ihren isolierten molekularen Strukturen aus und eröffnen alternative Desaktivierungspfade ihrer angeregten Zustände durch intermolekulare Wechselwirkungen wie π -Stacking.

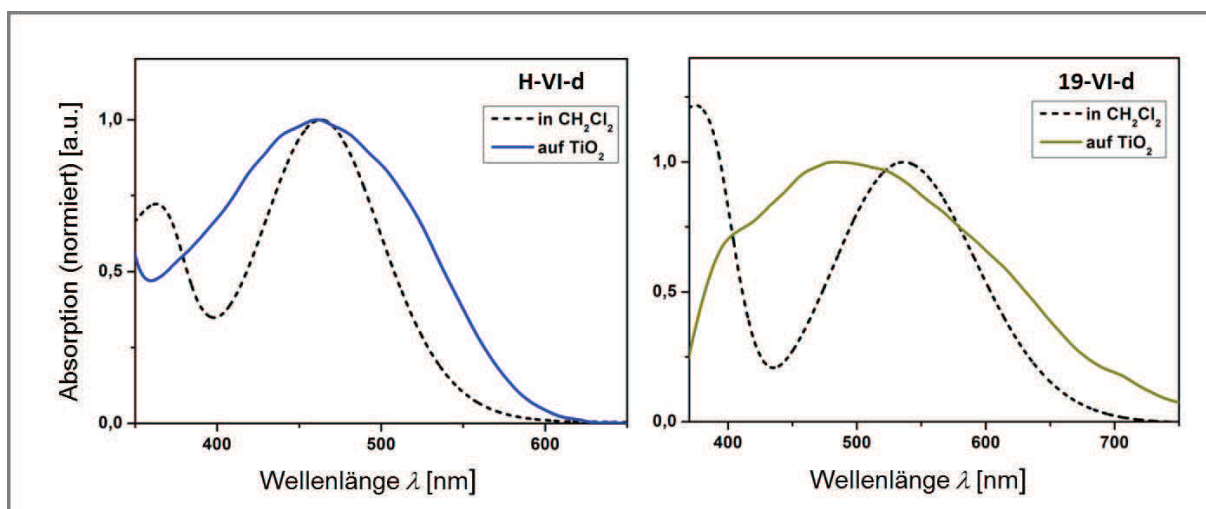


Abbildung 3.3-18: Normierte Absorptionsspektren (RT) der Farbstoff-beschichteten Titandioxidoberflächen in Reflexion (farbige, durchgezogene Linien) im Vergleich zu den Absorptionsspektren der Lösungen in Dichlormethan in Transmission (schwarze, gestrichelte Linien) der Verbindungen **H-VI-d** (links) und **19-VI-d** (rechts).

Der Grund dieses andersartigen Verhaltens in Bezug zu seinen Pendanten kann auch aus intermolekularen Wechselwirkungen mit den angrenzenden Partikeln des Halbleitermaterials herrühren, was analoge Eigenschaftsänderungen hervorrufen würde. Eine weiterreichende Interpretation dieses Phänomens ist nur durch eine morphologische Analyse der Oberflächenkoordination möglich.

Unabhängig der Ursache könnte dieses unerwünschte Verhalten des Chromophors **19-VI-d** auch in besonderem Maße die Performance korrespondierender Solarzellen negativ beeinflussen.

Abschätzung der Grenzorbinalenergien der Chromophore

Mit Hilfe der photophysikalischen Experimentaldaten kann die Lage der HOMO- und LUMO-Energieniveaus der Farbstoffe abgeschätzt werden, welche sich aus den Oxidations-potentialen der cyclovoltammetrischen Messungen und der graphischen Auswertung ihrer Photoeigenschaften ergeben (vgl. Tabelle 3.3-6, -7). Abbildung 3.3-19 zeigt die auf diese Weise erhaltenen Grenzorbinalenergien innerhalb eines schematischen Energiediagramms.

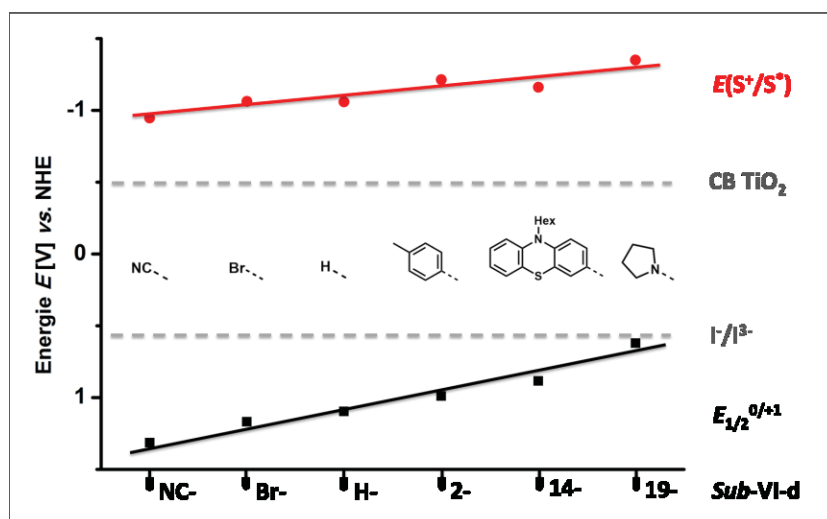


Abbildung 3.3-19: Schematisches Energielevel-Diagramm der Grenzorbinale (HOMO/LUMO) der substituierten Merocyanine **Sub-VI-d** mit sinkendem HOMO-Energieniveau (v.l.n.r.) in Bezug auf die Normalwasserstoffelektrode NHE.

Das Diagramm verdeutlicht eindrucksvoll den Einfluss der elektronischen Natur der Substituenten der Merocyanine auf die energetische Lage ihrer Grenzorbinale. Mit der Stärke ihres elektronendonierenden Charakters destabilisieren sie zunehmend ihre entsprechenden Orbitalniveaus. Dabei ist der Potentialanstieg mit 0.7 V für die HOMOs und 0.4 V für die LUMOs innerhalb der Chromophorauswahl von unterschiedlichem Ausmaß, was eine damit einhergehende Verkleinerung ihrer Bandlücken zur Folge hat. Die Donorsubstitution der Chromophore führt dementsprechend zu einer relativen Destabilisierung der HOMO-Energieniveaus, was mit erniedrigten Oxidationspotentialen und photonischen Anregungsenergien, die erwarteten Eigenschaftsänderungen bedingt.

Dabei erfüllen alle dargestellten Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore die vorgegebenen Potentialgrenzen einer typischen Iodid-basierten farbstoffsensibilisierten Solarzelle. Eine ordnungsgemäße

Funktion dieser ist nur mit einer Kombination eines HOMO-Niveaus oberhalb des Redoxpotentials des Elektrolyten ($E = 0.54 \text{ V}$) und eines LUMO-Niveaus unterhalb der Leitungsbandkante des Titandioxids ($E_{\text{CB}} = -0.50 \text{ V}$) möglich. Neben diesen hinreichenden Bedingungen, sollte der Abstand der Grenzorbitale eine möglichst kleine energetische Differenz aufweisen, um den korrespondierenden Solarzellen eine größtmögliche Lichtausbeute zu gewähren. Dieser Voraussetzung leistungsstarker Zellen werden im Besonderen die elektronenreichen Derivate der Merocyanine, allen voran **14-VI^{hex}-d** und **19-VI-d**, gerecht.

Elektronische Struktur der Chromophore

Die elektronischen Strukturen der substituierten Phenothiazin-Rhodanin-Merocyanine wurden von *Lucilla Levi*, M.Sc. mittels DFT-Rechnungen unter der Verwendung des B3LYP Funktional³⁰⁰ und *Pople's 6-311G** Basissatz³⁰¹ mit Hilfe der Software GAUSSIAN09³⁰² berechnet. Die Alkylketten des Grundkörpers wurden zu Ethylgruppen sowie die Essigsäurefunktionalität zur Methylgruppe trunkiert, um die Anzahl der Basisfunktionen zu reduzieren. Die Rechnungen zeigten, dass bei diesen Transformationen keinerlei Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften der Verbindungen zu erwarten sind. Dabei zeigen die geometrieoptimierten Strukturen der sterisch anspruchsvoll substituierten Derivate **17-** und **18-VI-d**, die aufgrund ihrer photophysikalischen und elektrochemischen Charakteristika vermutete Orthogonalität ihrer verknüpften π -Systeme (vgl. Abb. 3.3-20). Mit Winkeln von jeweils 98.1° und 98.7° liegt das zusätzlich substituierte Phenothiazinfragment der Verbindung **18-VI-d** nahezu senkrecht auf der Ebene des bindenden Benzorings des Grundkörpers. Diese Verdrillung des aromatischen Systems resultiert formal in der Ausbildung zweier nicht kommunizierender π -Systeme im elektronischen Grundzustand. Makroskopisch macht sich dies durch die beobachteten photophysikalischen Eigenschaften bemerkbar, welche sich als Summe der Charakteristika ihrer Einzelfragmente präsentieren. So zeigt das UV/Vis-Absorptionsspektrum nach der Donorsubstitution statt des erwarteten bathochromen *Shifts* der längstwelligen Absorptionsbande lediglich in ihrer Intensität verstärkte Phenothiazin-typische Übergänge innerhalb des hoch-energetischen Bereich des Lichtspektrums.

Die Elektronendichteverteilung des HOMO und des LUMO wurden ausgehend von den geometrieoptimierten Strukturen berechnet (vgl. Abb. 3.3-21). Dabei ist die Elektronendichte des HOMOs ausschließlich auf dem *N*-substituierten Phenothiazin-Motiv lokalisiert, was auch das identische Erstoxidationspotential der Verbindung mit isolierten *N*-alkylierten Phenothiazinen erklärt. Die LUMO-Aufenthaltswahrscheinlichkeiten sind hingegen hauptsächlich akzeptorseitig zu finden. Sie erstrecken sich vom Thiazinring und dem anellierten Benzoring des Phenothiazin-Grundkörpers über die verbrückende Methineinheit auf das Rhodanin-Strukturmotiv.

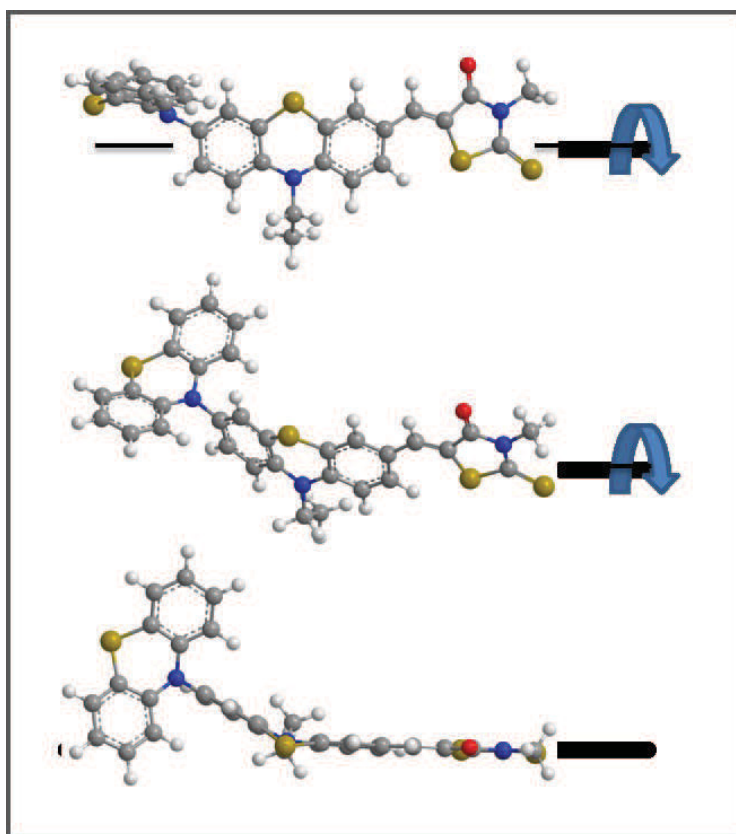


Abbildung 3.3-20: Geometrieoptimierte Struktur des Diphenothiazin-Chromophors **17-VI-d** aus unterschiedlichen Blickwinkeln (Ligationsfunktion zur Methylgruppe trunziert).

Unter Beachtung der experimentellen Befunde ist davon auszugehen, dass die längstwellige Absorptionsbande nicht durch den in Abbildung 3.3-21 dargestellten HOMO-LUMO-Übergang charakterisiert werden kann. Vielmehr bilden beide Fragmente im elektronischen Grundzustand isoliert voneinander vorliegende π -Systeme, die sich jeweils durch ein eigenes HOMO/LUMO-Paar charakterisieren. Die theoretische Berechnung des Molekülgerüsts liefert dabei lediglich das energiereichste HOMO- und das energieniedrigste LUMO-Niveau des strukturellen Verbands. Eine Kommunikation im angeregten Zustand ist dabei allerdings keineswegs ausgeschlossen und kann entsprechende Folgereaktionen begünstigen.

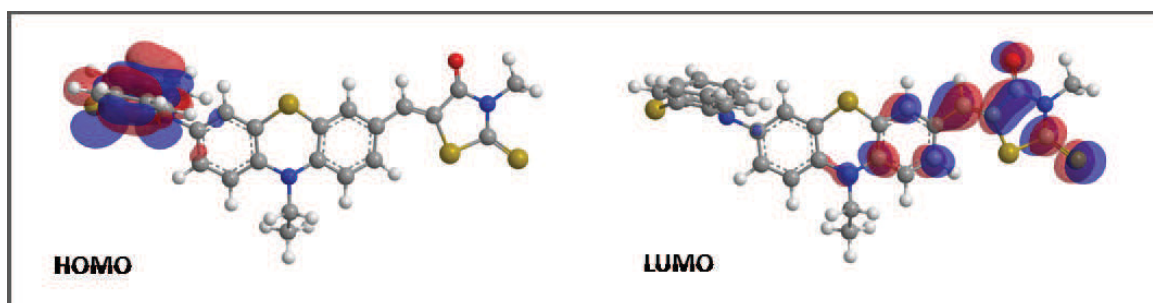


Abbildung 3.3-21: Elektronendichteverteilung der Grenzorbitale des Chromophors **17-VI-d** (Ligationsfunktion zur Methylgruppe trunziert).

Charakteristik farbstoffsensibilisierter Solarzellen

Im Folgenden wurden die synthetisierten Phenothiazin-Rhodanin-Merocyanine **Sub-VI-d** auf ihre Funktion als Sensibilisatoren Titandioxid-basierter Solarzellen hin untersucht. Korrespondierende Zell-Devices der Chromophore wurden präpariert und ihre Performance bestimmt (vgl. Tabelle 3.3-9).

Tabelle 3.3-9: Solarzell-Charakteristik^[a] der Phenothiazin-Merocyanine **2-**, **14-VI^{hex}-d** und **H-**, **Br-**, **NC-**, **17-**, **18-**, **19-VI-d**; Chromophore der Pilotstudie grau unterlegt.

Chromophor	IPCE [%]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	U_{oc} [mV]	FF	η [%]
H-VI-d	17	2.00	607	0.58	0.7
Br-VI-d	15	1.77	627	0.59	0.6
NC-VI-d	8	1.07	613	0.53	0.4
2-VI^{hex}-d	20	3.33	638	0.57	1.2
14-VI^{hex}-d	24	4.46	683	0.60	1.9
17-VI-d	37	3.87	698	0.65	1.8
18-VI-d	29	3.64	615	0.57	1.3
19-VI-d	9	1.28	575	0.58	0.5
N3	-	11.73	690	0.51	4.1

^[a]Gemessen unter Lichtbestrahlung simulierten Sonnenlichts AM 1.5G (100 mW cm⁻²) bei Raumtemperatur, 13 µm Titandioxid-Filmdicke, 0.78 cm² Bestrahlungsfläche.

Zusätzlich fand der Ruthenium(II)-polypyridyl-Farbstoff **N3** (vgl. Kapitel 3.1.2.4) Anwendung, um eine interpretationsfähige Grundlage der Experimentaldaten zu gewährleisten und die Möglichkeit einer literaturübergreifenden Diskussion zu eröffnen.

Abbildung 3.3-22 zeigt die IPCE-Spektren der korrespondierenden Solarzellen. Mit Werten von 8 (**CN-VI-d**) bis 37 % (**17-VI-d**) weisen sie jedoch nur moderate Photon-zu-Elektron-Umwandlungseffizienzen auf, die eventuell auf eine gehinderte Elektroneninjektion ins Leitungsband hindeuten.

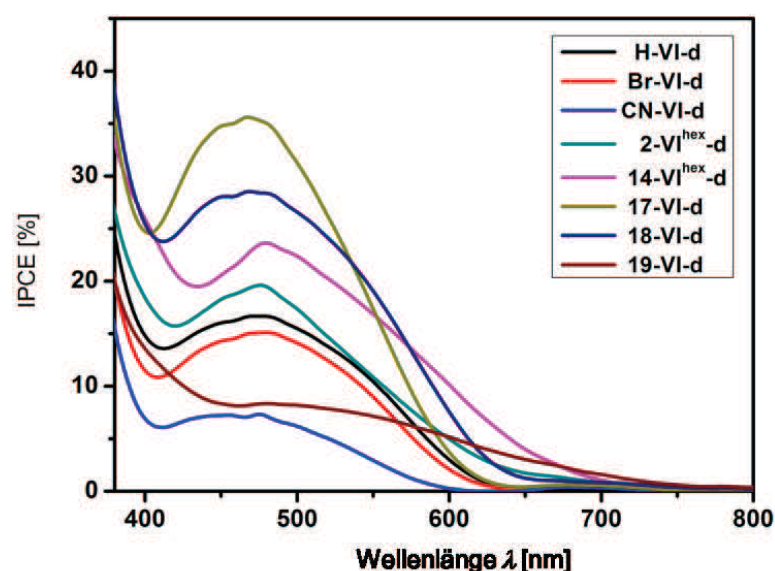


Abbildung 3.3-22: IPCE-Spektren der Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore **Sub-VI-d**.

Den photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften der Farbstofflösungen folgend, zeigen die Donor-substituierten Chromophore die höchsten Effizienzen bei zugleich bathochrom ausgedehntem Spektrenverlauf mit einer Elektronengeneration bis hin zu einer Einstrahlwellenlänge von

700 nm. Das Diphenothiazin-Merocyanin **14-VI^{hex}-d** zeigt dabei eine auffällig gering abflachende Kurve, die bei 650 nm noch eine Effizienz von 5 % aufweist. Mit 37 % zeigt hingegen das Diphenothiazin-Analogon **17-VI-d** den höchsten gemessenen IPCE-Wert der Anschauungsreihe. Die gesteigerte Effizienz rührt aus den vergleichsweise hohen Absorptionskoeffizienten von $24000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ her. Zudem ist auch eine schnelle und effektive Reduktion des Grundkörpers nach erfolgreicher Elektroneninjektion denkbar, welche durch einen intramolekularen *Charge-Transfer*-Übergang vom verdrehten Phenothiazin-Strukturmotiv einer direkten Elektrolytreduktion überlegen ist. Im Vergleich zu den Donor-substituierten Pendanten weist die IPCE-Kurve jedoch ein hypsochrom-verschobenes Maximum und einen verhältnismäßig steil abflachenden Verlauf auf. Die niedrige Effizienz unter längerwellige Lichtbestrahlung ist der fehlenden Kommunikation der π -Systeme und der dadurch verringerten Elektronendichte des Merocyanin-Systems geschuldet.

Mit weiterer Verringerung der Phenothiazin-lokalisierten Elektronendichte der Chromophore nehmen auch ihre IPC-Effizienzen ab, wobei das Nitril-substituierte Derivat **NC-VI-d** mit 8 % den niedrigsten Wert der Anschauungsreihe aufweist. Der Pyrrolidin-substituierte Farbstoff folgt der beschriebenen Konsistenz der photonischen Eigenschaften nur teilweise. Zwar wartet er mit der bathochrom aufgeweiteten Bande auf, die selbst bei 750 nm noch eine messbare Elektronengeneration aufweist, doch zeigen die Effizienzen im Allgemeinen niedrige Werte von maximal 9 %.

Alle konstruierten Solarzellen zeigen moderate Kurzschlussstromdichten J_{SC} von 1.07 bis 4.46 mA cm^{-2} , hohe Leerlaufspannungen von 575 bis 698 mV und zufriedenstellende Füll-Faktoren zwischen 0.51 und 0.65 (vgl. Abb. 3.3-23, Tabelle 3.3-9).

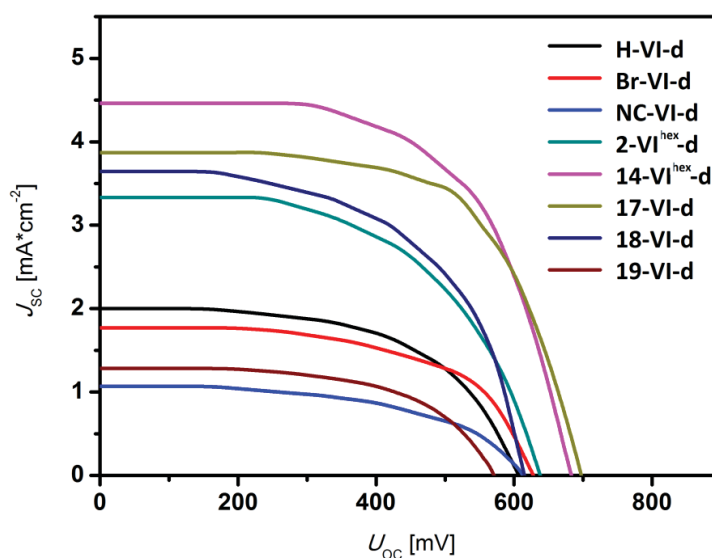


Abbildung 3.3-23: Strom-Spannungs-Kennlinien der substituierten Phenothiazin-Merocyanine Sub-VI-d.

Dabei folgt auch die Strom/Spannungs-Charakteristik dem beschriebenen Trend und korreliert mit Ausnahme des Derivats **19-VI-d** mit dem Elektronenreichtum der Chromophorspezies.

Von allen angesprochenen Kenndaten der Zellen beeinflusst, gibt letztendlich die Gesamteffizienz η die Güte der Licht/Stromumwandlung an. Die durch die Donorsubstitution verringerten photonischen Anregungsenergien resultieren in entsprechend erhöhten Effizienzen korrespondierender Solarzellen. Mit Hilfe einer zusätzlichen Phenothiazinstruktureinheit als Donormotiv der Chromophore **14-VI^{hex}-d** bzw. **17-VI-d** sind Effizienzen von 1.9 bzw. 1.8 % realisierbar, was nahezu einer Verdreifachung der Performance der unsubstituierten Ausgangsverbindung **H-VI-d** entspricht. Dabei ist das Kohlenstoff-verknüpfte Dimer **14-VI^{hex}-d** trotz beachtlich niedriger IPC-Effizienzen in der Gesamtbetrachtung überlegen, was auf die erniedrigten Oxidationspotentiale und seine bathochrom-verschobene Absorptionscharakteristik zurückgeführt werden kann.

Eine genauere Betrachtung der Ergebnisse zeigt allerdings auch, dass kein kausaler Zusammenhang zwischen optimierten photophysikalischen Eigenschaften und einer sich daraus bedingenden Effizienzsteigerung formuliert werden kann. **19-VI-d** charakterisiert sich zwar durch die niedrigsten Anregungsenergien der Vergleichsreihe, kann diese aber nicht für eine weitere Leistungssteigerung entsprechender Zellen nutzen. Mit 0.5 % zeigt der Farbstoff die niedrigsten Effizienzen der substituierten Merocyanine **Sub-VI-d**. Die Gründe eines solchen Verhaltens sind oft vielfältig, können hier aber mit Hilfe der entsprechenden Absorptionsspektren der Farbstoff-beschichteten Titandioxidoberflächen weitgehend auf intermolekulare Wechselwirkungen oder Aggregatbildung begrenzt werden.

Die Ergebnisse dieser ersten Optimierungsstudie zeigen, dass mit Hilfe einer einfachen Donorsubstitution die elektronischen Eigenschaften der Phenothiazin-Merocyanine entscheidend verbessert und damit die Gesamteffizienzen korrespondierender Solarzellen positiv beeinflusst werden können. Ein zusätzliches Phenothiazinmotiv (**14-VI^{hex}-d**) als elektronendonierendes Fragment reicht aus, um die Effizienzen nahezu zu verdreifachen. Ein Vergleich mit analogen Zellen des rutheniumhaltigen Standardfarbstoffs **N3** zeigt dabei das eigentliche Potential der Phenothiazin-basierten Solarzellen, die nach einer ersten Optimierungsstudie gar 45 % der Leistung Ruthenium-basierter Devices erzielen.

Die zeit- und arbeitsintensive Darstellung der *Push-Pull*-Chromophore, welche zudem über sensible Zwischenstufen verlief, verhinderte jedoch eine weitreichendere Strukturoptimierung, was das Interesse nach einem effektiveren alternativen Zugang schürte.

3.3.3 Kupplungs-Kondensations-Sequenz (*Coupling-Condensation Sequence CoConS*)

Im weiteren Verlauf der synthetischen Arbeiten rückte nun die Entwicklung eines modularen Aufbaus Donor-substituierter Phenothiazin-Merocyanine im Ein-Topf-Verfahren ins Zentrum des Forschungsinteresses. Im Fokus stand zunächst der bifunktionale Grundkörper in Form des 7-Bromphenothiazin-3-carbaldehyds **5b**, welcher die Basis der zu entwickelnden Synthesesequenz bilden sollte. Die orthogonale Reaktivität der vorliegenden elektrophilen Funktionalitäten sollte es ermöglichen, durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen, diese selektiv und in Folge anzusprechen und damit eine kombinatorisch diversitätsorientierte Synthese zu ermöglichen. Unter Einbezug der Erfahrungen der schrittweisen Darstellung der Donor-substituierten Phenothiazin-Rhodanine des vorangegangenen Kapitels bot sich hier eine Reaktionssequenz bestehend aus einer metall- und organokatalytischen Methode an, vergleichbar mit der im Arbeitskreis entwickelten *Kupplungs-Isomerisierungs-Stetter-Paal-Knorr-Sequenz*.³⁰³ Da sich die Aminierungsreaktionen durch mangelnde Reaktivitäten auszeichneten, versprach eine Kombination aus *Suzuki-Kreuzkupplung* und anschließender *Knoevenagel-Kondensation* im Sinne einer *Kupplungs-Kondensations-Sequenz* (*Coupling-Condensation Sequence, CoConS*) im Ein-Topf-Verfahren das größte synthetische Potential. Um den Prinzipien einer modularen, diversitätsorientierten Synthese gerecht zu werden, wurde die freie und uneingeschränkte Variation aller Eduktkomponenten angestrebt und damit die Etablierung eines allgemeinen, potenten Werkzeugs zur Darstellung funktionaler Chromophore verfolgt (vgl. Abb. 3.3-24). Weder das Strukturmotiv noch die elektronische Natur der Edukte sollte im Folgenden einer Einschränkung unterliegen. Stattdessen sollte die neuartige Sequenz beliebige bifunktionale Bromorganylcarbaldehyde **5**, CH-acide Akzeptorkomponenten **19** und borylierte π -Fragmente **18** in ihre entsprechenden kombinatorischen Produkte des Typs *Sub-GK-Akz* überführen.

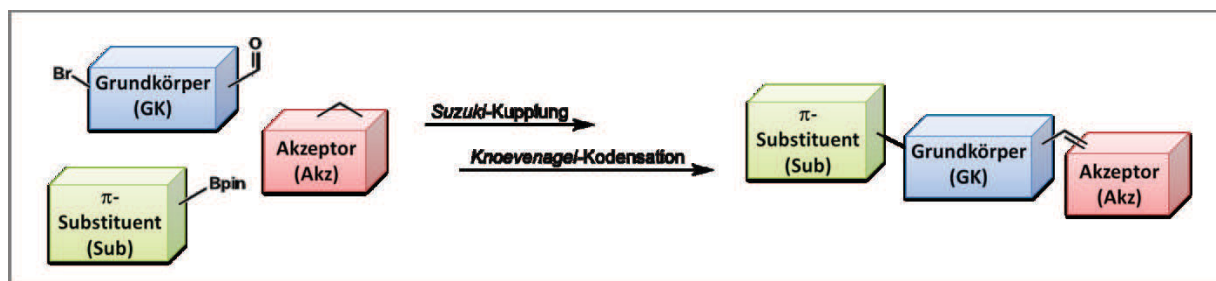


Abbildung 3.3-24: Kupplungs-Kondensations-Sequenz: Schematische Darstellung des Baukasten-Prinzips der modularen Synthese von Chromophoren des Typs *Sub-GK-Akz* durch synthetische Kombination eines Bororganyls (grün), einer CH-aciden Akzeptorkomponente (rot) sowie eines bifunktionalen Grundkörpers (blau).

Dabei können die synthetischen Arbeiten zur Realisierung des Vorhabens in drei Teilaufgaben unterteilt werden:

1. Bereitstellung dreier Substanzklassen im Multigrammmaßstab

Neben den bifunktionalen Bromarylcarbaldehydsystemen **5** (vgl. Kapitel 3.3.3.1) galt es eine Auswahl elektronenreicher Organylboronsäuren/-säureester **18** (vgl. Kapitel 3.3.3.2) sowie geeigneter CH-acider Akzeptorkomponenten **19** (vgl. Kapitel 3.3.3.3) zu definieren bzw. herzustellen. Zum einen dienten sie zur Demonstration des synthetischen Potentials und der möglichen Grenzen der zu entwickelnden Ein-Topf-Sequenz. Auf der anderen Seite wurden zahlreiche Komponenten im Hinblick auf eine stetige Optimierung der Phenothiazin-Chromophore ausgewählt, wodurch speziell elektronenreiche Organylboronsäureester und Carbonsäure-haltige Akzeptorfragmente ihren Weg in die CoCon-Sequenz fanden.

2. Entwicklung der Synthesesequenz

Beginnend mit strukturell einfachen Modellverbindungen galt es die Synthesesequenz zu entwickeln und ihre Bedingungen im Hinblick auf eine vielfältige Eduktdiversität und maximale Produktausbeute zu optimieren (vgl. Kapitel 3.3.3.4).

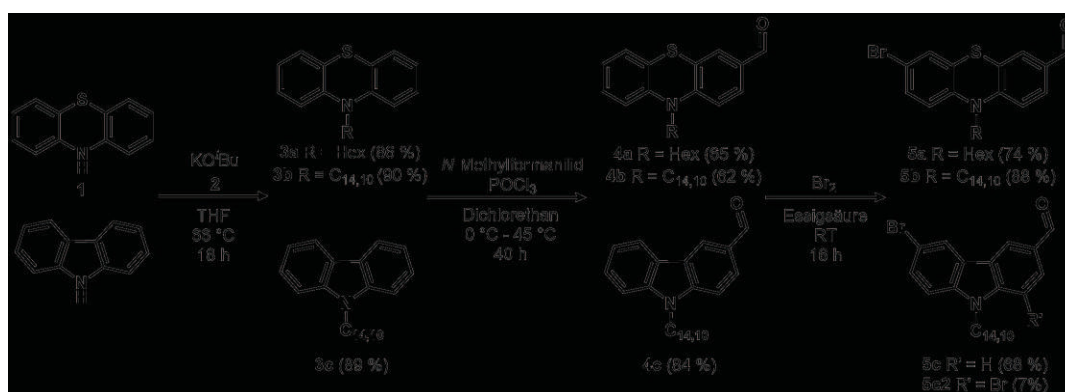
3. Synthese funktionaler π -Systeme mit Hilfe der CoConS

Im Anschluss sollte die entwickelte Sequenz zur Darstellung hoch-funktionalisierter Chromophorsysteme genutzt werden, um insbesondere strukturoptimierte Phenothiazin-Merocyanine für farbstoffsensibilisierte Solarzellen zugänglich zu machen (vgl. Kapitel 3.3.3.5).

3.3.3.1 Darstellung bifunktionaler Synthesebausteine 5a-d

Die bifunktionalen, Brom- und Aldehyd-substituierten Molekülstrukturen bildeten den Grundstein der zu entwickelnden Kupplungs-Kondensations-Sequenz. Während der Optimierungsstudien sollte zunächst auf einfache Modellsysteme wie 4-Brombenzaldehyd (**5f**) und 2-Brom-thiophen-5-carbaldehyd (**5e**) zurückgegriffen werden. Sie versprachen eine einfache, schnelle und zuverlässige Analytik der korrespondierenden Chromophore. Darüber hinaus sind diese Derivate kommerziell erwerblich und bedurften keiner langwierigen Syntheseanstrengung. Anschließend sollte die Methodik auf Carbazol- und Phenothiazin-basierte Systeme (**5c** bzw. **5b**) sowie eine elektronenreiche Alkoxy-substituierte Thiophenspezies (**5d**) ausgedehnt werden, um den Zugang zu komplexen redoxaktiven Farbstoffen zu erhalten.

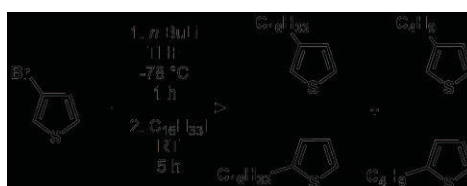
Zunächst galt es die letztgenannten bifunktionalen Bausteine im Multigramm-Maßstab zu synthetisieren. Die Darstellung der 7-Brom-phenothiazin-3-carbaldehyde wurde schon zu Beginn des Kapitels 3.3 eingehend beschrieben. Eine Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen findet sich zudem in Schema 3.3-8 wieder. Mit Hilfe dieser dreistufigen Synthesesequenz waren neben dem hexylierten PhenothiazinGrundkörper **5a**, das in seiner Löslichkeit optimierte Schwalbenschwanz-substituierte **5b**, als auch analog dazu das Carbazol-basierte bifunktionale Derivat **5c** zugänglich.



Schema 3.3-8: Syntheseweg der Phenothiazin- und Carbazol-basierten bifunktionalen Grundkörper **5a-c**, bestehend aus einer Alkylierung, der *Vilsmeier-Haack*-Formylierung und anschließender Bromierung; in Klammern: isolierte Ausbeuten.

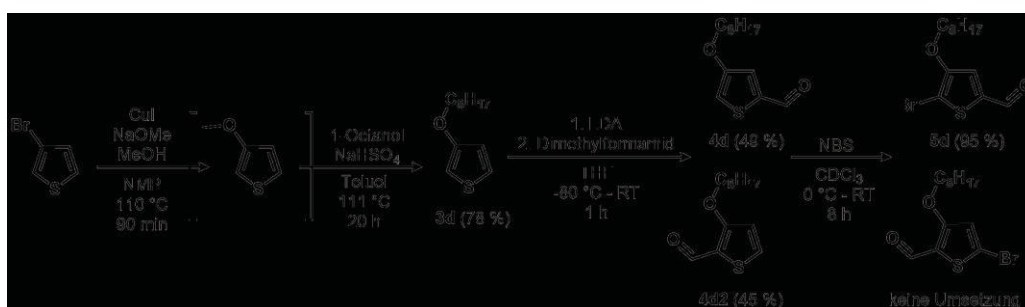
Die Darstellung des 6-Brom-carbazol-3-carbaldehyds beschränkt sich dabei ausschließlich auf die Schwalbenschwanz-substituierte Variante **5c**, da hier aufgrund der vollkommenen Planarisierung des π -Systems mit einer Zunahme der Löslichkeitsproblematik korrespondierender Chromophore gerechnet werden konnte. Ausgehend vom 9H-Carbazol konnte die Alkylierung unter den bekannten Bedingungen mit guten Ausbeuten von 89 % verwirklicht werden. Die sich anschließende *Vilsmeier-Haack*-Formylierung endete mit der Bildung von 84 % des gewünschten Produktes **4c** und lieferte damit ca. 20 % höhere Ausbeuten als die Synthese der Phenothiazinanaloge. Die folgende Bromierung mit elementarem Brom in Essigsäure lieferte nicht nur das erwartete, in 6-Position funktionalisierte Molekül **5c** sondern auch eine 1,6-dibromierte Spezies **5c2** mit 7 % Ausbeute.

Da auch bei den Thiophen-basierten Chromophoren der Kupplungs-Kondensations-Sequenz eine geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zu erwarten war, war auch hier die Einführung löslichkeitssteigernder Alkylseitenketten von großem Interesse. Dazu wurde in ersten Versuchen 3-Bromthiophen mit *n*-Butyllithium in die lithiierte Spezies übergeführt und mit einem langkettigen Iodalkan umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung des Reaktionsansatzes konnte jedoch lediglich eine Mischung aus vier Produkten isoliert, ihre einzelnen Komponenten aber nicht voneinander getrennt werden. Neben dem gewünschten Produkt konnte per GC-MS-Experimenten und NMR-Spektroskopie ein entsprechendes Butyl-substituiertes Derivat nachgewiesen werden. Dieses entstand aus der Reaktion der lithiierten Spezies mit dem intermediär gebildeten Bromalkan. Außerdem waren die in 2-Position substituierten Regioisomere der erwähnten Produkte im Reaktionsgemisch auffindbar, welche nach einer intramolekularen Umlagerung des deprotonierten Thiophens entstanden (vgl. Schema 3.3-9).



Schema 3.3-9 Die Synthese des gewünschten 3-Alkylthiophens resultiert in der Bildung vier unterschiedlich alkylierter Produkte.

Eine alternative Syntheseroute, welche mit erfolgreicher Realisierung einer langkettigen Alkoxy-Substitution die Bildung dieser hochreaktiven lithiierten Zwischenstufen meidet, fand im Folgenden Anwendung. Ein weiterer Vorteil dieser modifizierten Molekülstruktur ist die erhöhte Elektronendichte des Heterocyclus, durch den bindenden Sauerstoff der Kette. Dazu wurde das 3-Bromthiophen in einer *Ullmann*-Kupplung mit Methanolat umgesetzt. Das resultierende 3-Methoxythiophen wurde aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert und anschließend mit 1-Octanol in einer Umetherung in das gewünschte Zwischenprodukt **3d** übergeführt, was in sehr guten Ausbeuten von 78 % über beide Stufen zu verwirklichen war (Schema 3.3-10).



Schema 3.3-10: Synthesesequenz des Alkoxy-substituierten bifunktionalen Thiophen-Grundkörper **5d**, bestehend aus einer *Ullmann*-Kupplung, einer Umetherung, der folgenden Formylierung und abschließender Bromierung.

Es schloss sich die Bifunktionalisierung von **3d** an, indem zunächst eine Formylierung mit LDA und Dimethylformamid in der Kälte durchgeführt wurde. Im Gegensatz zu den in der Literatur

beschriebenen Ergebnissen strukturell ähnlicher Thiophenderivate³⁰⁴ konnte keine selektive Reaktivität beobachtet werden, so dass sowohl das 5- (**4d**) als auch das 2-formylierte (**4d2**) Produkt in einem Verhältnis von nahezu 1:1 isoliert werden konnten. Insgesamt waren jedoch mit 94 % sehr gute Gesamtausbeuten zu verzeichnen. Die darauf folgende Bromierung mit elementarem Brom in Anwesenheit von Natriumhydrogencarbonat in Dichlormethan verlief erfolglos. Mittels Dünnschichtchromatographie konnte die Bildung einer Reihe unterschiedlicher Produkte detektiert werden, die jedoch nicht isoliert und charakterisiert wurden. Vermutlich führte der intermediär gebildete Bromwasserstoff zu einer Etherspaltung des Substrates. Mit Hilfe von *N*-Bromsuccinimid als alternativer Bromquelle konnte schließlich das gewünschte Produkt **5d** in sehr guten Ausbeuten von 95 % im Fall des 5-formylierten Thiophens **4d** synthetisiert werden. Bei dem entsprechenden Regioisomer **4d2** konnte zwar auch eine erfolgreiche Umsetzung detektiert werden, allerdings erwies sich das Produkt an Luftatmosphäre als sehr oxidationssensibel, so dass es die säulenchromatographische Aufreinigung nicht als solches überstand. Auch **5d** zeichnet sich durch eine starke Oxidationstendenz aus, was sich in einer raschen Farb- und Konsistenzänderung des farblosen Öls äußerte und eine Lagerung im Tiefkühlschrank (-22 °C) und unter Schutzgasatmosphäre voraussetzte.

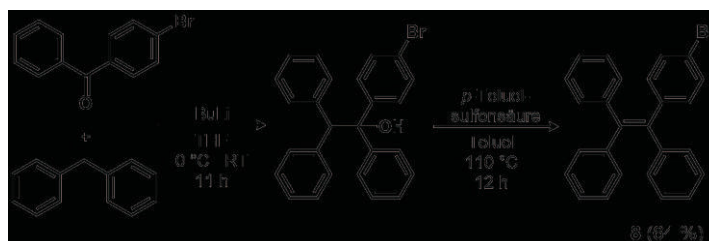
Neben den kommerziell erwerblichen 4-Brombenzaldehyd (**5f**) und 4-Brom-thiophen-2-carbaldehyd (**5e**) standen nun vier weitere bifunktionale Synthesebausteine **5a-d** der Kupplungs-Kondensations-Sequenz zur Verfügung.

3.3.3.2 Darstellung elektronenreicher Organylboronsäureester 18

Insgesamt 17 unterschiedliche Organylboronsäuren bzw. -boronsäureester (**18a-q**) fanden Verwendung in der Kupplungs-Kondensations-Sequenz. Neben den kommerziell erhältlichen Vertretern (Phenylboronsäure **18a**, *p*-Tolylboronsäure **18b**, *p*-Tolylboronsäurepinacolester **18c**, *p*-Benzonitrilboronsäurepinacolester **18d**, Thiophen-3-ylboronsäure **18f**, Pyridin-4-ylboronsäure **18k**, 1-Methyl-4-pinacolboran-1*H*-pyrazol **18l**) zählen zehn weitere, innerhalb dieser Arbeit synthetisierte Derivate dazu, deren Synthese im Einzelnen in kurzen Diskussionsabschnitten dargestellt werden soll.

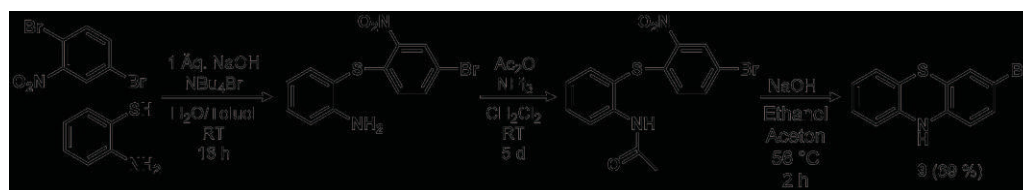
Bei zukünftigen Chromophoren sollte einer Verdrillung der Donorkomponente, wie sie für die Phenothiazin- und Carbazol-aminieren Farbstoffe **17-** und **18-VI-d** gezeigt werden konnte, im Voraus gezielt entgegengewirkt werden. Dazu sollten die Donorfragmente über Thiophen- oder Phenyllinker mit dem Grundkörper verknüpft werden, um sterische Wechselwirkungen innerhalb des Moleküls zu minimieren. Dazu bedurfte es der Synthese entsprechend elektronenreicher π -Systeme, welche vorübergehend entweder über eine Bromfunktionalität oder ein CH-aktiviertes Reaktionszentrum verfügen sollten, um sie letztendlich in die gewünschten Organylboronsäureester überführen zu können. Als solche sollten sie im Anschluss Anwendung in der Kupplungs-Kondensations-Sequenz finden.

Ein interessanter Strukturtyp, welcher Teil der neuen Chromophore werden sollte, ist das Tetraphenylethen, aufgrund seines extrem ausgedehnten π -Systems. Das entsprechende, *para*-Bromsubstituierte Derivat **8** konnte nach den literaturbekannten Bedingungen von *Zhou et al.* in einer zweistufigen Synthese ausgehend von 4-Bromphenyl(phenyl)methanon und Diphenylmethan in 64 % Ausbeute erhalten werden (vgl. Schema 3.3-11).³⁰⁵



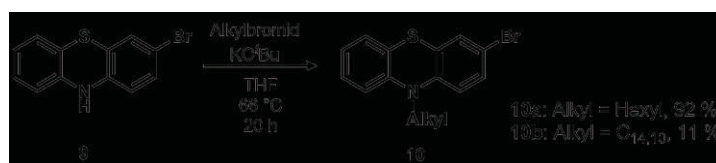
Schema 3.3-11: Zweistufige Synthese des bromierten Tetraphenylethens **8** nach *Zhou et al.*³⁰⁵

Des Weiteren sollte das Strukturmotiv des Phenothiazins aufgrund seiner ausgezeichneten redox-aktiven Eigenschaften auch als Donorfragment eine entscheidende Rolle spielen. Hierzu galt es alkylierte und zudem mono- bzw. dibromierte Spezies als Synthesezwischenstufen darzustellen, wozu unterschiedliche Synthesestrategien gewählt wurden. Da die Monobromierung alkylierter Phenothiazine mittels elementaren Broms oder NBS stets zu einem unauftrennbaren Gemisch ihrer entsprechenden mono- und disubstituierten Produkte sowie unreaktiertem Edukt führte, wurde hier auf eine alternative Syntheseroute ausgewichen. Die von *Zimmermann* optimierte Variante der *Smiles*-Umlagerung (vgl. Kapitel 3.1.1.2) ermöglicht den einfachen und selektiven Zugang zu monobromierten Phenothiazinen. Hierzu konnte mit Hilfe der Standardbedingungen nach *Zimmermann*,³⁰⁶ ausgehend von 2-Aminothiophenol und 2,5-Dibromnitrobenzol in einer dreistufigen Synthesesequenz (vgl. Schema 3.3-12) das gewünschte Produkt **9** in guten Ausbeuten von 69 % über die drei Reaktionsschritte dargestellt werden.



Schema 3.3-12: Syntheseroute zur Darstellung des mono-Brom-substituierten Phenothiazins **9** mittels *Smiles*-Umlagerung.

Eine anschließende nucleophile Substitutionsreaktion unter basischen Bedingungen in THF mit den entsprechenden Alkylbromiden **2** lieferte die gewünschten alkylierten 3-Bromphenothiazin-Derivate **10** (vgl. Schema 3.3-13).



Schema 3.3-13: Alkylierungsreaktion des mono-bromierten Phenothiazins **9**.

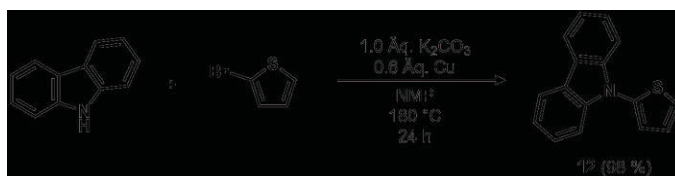
Während sich dies für die hexylierte Variante **10a** in sehr guten Ausbeuten von 92 % realisieren ließ, konnte die Schwalbenschwanz-substituierte Spezies **10b** lediglich mit einer Ausbeute von 11 % isoliert werden. Dies ist nicht mit Inkompatibilitäten der Edukte zu begründen. Vielmehr kam es hier zu ungeklärten Oxidationsprozessen während der Reaktionsdurchführung, die bei einem erneuten Versuchsansatz ausgeschlossen werden müssten.

Im Gegensatz zur einfachen Bromierung, war das disubstituierte Derivat **11** über eine Halogenierung des zuvor alkylierten Phenothiazins **3a** mit elementarem Brom unter Standardbedingungen in guten Ausbeuten von 73 % zugänglich (vgl. Schema 3.3-14).



Schema 3.3-14: Dibromierung des hexylierten Phenothiazins **3a**.

Zum Aufbau alternativer ausgedehnter, elektronenreicher Donorfragmente wurden zudem bewährte Kreuzkupplungsreaktionen wie die *Ullmann*-Aminierung und die *Suzuki*-Kupplung eingesetzt. Mit Hilfe einer *Ullmann*-Kupplung konnte Carbazol über das Stickstoffatom mit 2-Bromthiophen verknüpft werden. Um den Einsatz von teuren Liganden zu umgehen, wurden harsche Bedingungen gewählt: Elementares Kupfer-Pulver und Kaliumcarbonat in NMP als Lösungsmittel sowie 24 h Reaktionszeit bei 180 °C lieferten das gewünschte Kupplungsprodukt **12** in exzellenten Ausbeuten von 98 % (siehe Schema 3.3-15).



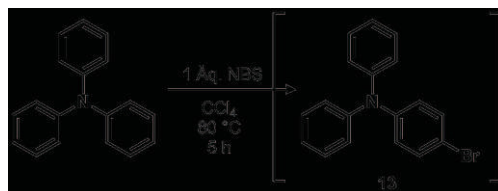
Schema 3.3-15: *Ullmann*-Kupplung von Carbazol mit 2-Bromthiophen zum entsprechenden aminierten Kupplungsprodukt **12**.

Die Reaktionsführung war sogar im Multigramm-Maßstab problemlos durchführbar. Damit war ein Donorfragment geschaffen, welches durch den Thiophenlinker einer sterisch-bedingten, intermolekularen Verdrillung der korrespondierenden Chromophorstruktur entgegenwirken sollte.

Darüber hinaus wurde eine Reihe analoger Reaktionsansätze mit Variation des Amins durchgeführt, wobei weder der Einsatz von Diphenylamin, noch von Phenothiazin **1** zum Erfolg führte. Hier waren lediglich Spuren des gewünschten Produktes mittels GC-MS-Analyse des rohen Reaktionsansatzes nachzuweisen. Die Ursache dafür lag vermutlich in den harschen Reaktionsbedingungen, welche eine Oxidation der Aminkomponenten begünstigten.

Weitere elektronenreiche und zudem redoxaktive Donormotive stellen Triphenylamin und entsprechende Derivate dar. Ein einfacher synthetischer Zugang zu ihren borylierten Analoga sollte über bromierte Zwischenstufen zu realisieren sein. Bei der Umsetzung des unsubstituierten Triphenyl-

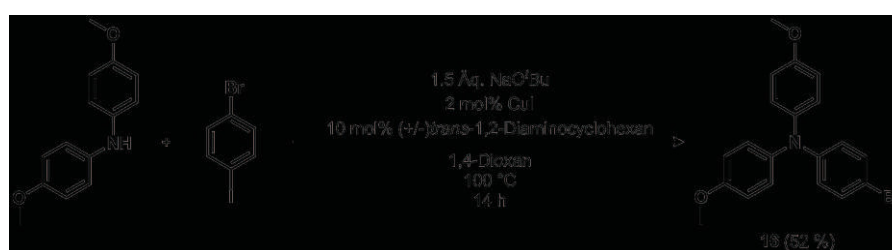
amins mit einem Äquivalent NBS in Tetrachlorkohlenstoff bei 80 °C konnte zwar zeitnah eine Umsetzung beobachtet werden, allerdings resultierte sie, entgegen einer Reihe anderslautender Literaturbeiträge,³⁰⁷ in einer unauftrennbaren Mischung aus tri-, di- und mono-bromierten Produkten sowie verbleibendem Edukt (vgl. Schema 3.3-16).



Schema 3.3-16: Bromierung des Triphenylamins; Vermeintliches Mono-bromiertes Produkt **13** in Klammern, da eine ausreichende Aufreinigung erfolglos blieb.

Die identischen Polaritäten der Produkte führten zu identische Wanderungsgeschwindigkeiten der Substanzen innerhalb der säulenchromatographischen Aufarbeitung an Kieselgel, was eine Isolation des gewünschten Produktes ausschloss. Auch Versuche zur Kristallisation des vermeintlichen Hauptproduktes aus der Reaktionslösung versagten. Alternativ wurde die Aufreinigungsproblematik auf einen späteren Zeitpunkt der Synthesesequenz verschoben.

Eine zusätzliche Steigerung der Elektronendichte des Triphenylaminmotivs konnte insbesondere durch elektronenschiebende *para*-Substituenten der Phenylringe erreicht werden, wodurch man zu einer in der Organischen Elektronik bewährten Donorspezies, dem *N,N*-Bis(4-methoxyphenyl)anilin gelangt (vgl. Kapitel 3.1.2). Das für die geplante Borylierung nötige Ausgangsmaterial in Form des 4-Brom-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)anilins (**16**) kann retrosynthetisch betrachtet, auf die Edukte Bis(4-methoxyphenyl)anilin und *p*-Bromiodbenzol zurückgeführt und die Darstellung des gewünschten Produktes mittels einer *Ullmann*-Aminierung realisiert werden.

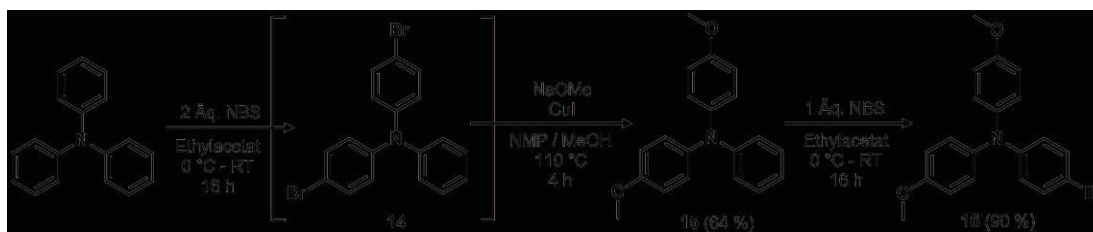


Schema 3.3-17: *Ullmann*-Kupplung des Bis(4-methoxyphenyl)anilins mit *p*-Bromiodbenzol zu **16**.

Mit Hilfe literaturbekannter Reaktionsvorschriften³⁰⁸ wurde der synthetische Zugang erprobt. Die Kombination aus Natrium-*tert*-butanolat als Base, Kupferiodid und (+/-)*trans*-1,2-Diaminocyclohexan als Katalysatorsystem in 1,4-Dioxan sowie 14 h Reaktionszeit bei Erhitzen zum Rückfluss lieferten die höchste Ausbeute der Testansätze (siehe Schema 3.3-17).

Innerhalb der Optimierungsstudien konnten auf diese Weise 52 % des gewünschten Produkts **16** synthetisiert und isoliert werden. Diese Reaktionsbedingungen waren allerdings nicht auf erhöhte Ansatzgrößen übertragbar, da hier die isolierbaren Ausbeuten stark abnahmen. So bewirkte eine

Verdopplung der Ansatzgröße von 5 auf 10 mmol nahezu eine Halbierung der prozentualen Ausbeute. Aus diesem Grund war die Entwicklung eines alternativen Zugangs dieses sehr elektronenreichen Anilinderivats von großem Interesse. Analog zur Synthese des halogenierten Triphenylamins **11** (siehe Schema 3.3-16) sollte auch hier die folgende Synthese in der selektiven *para*-Bromierung der Phenylringe ihren Ursprung finden. Aufgrund der drei vollständig äquivalenten Reaktionszentren des Amins, ist weder die Mono- noch die Dihalogenierung gezielt durchführbar. In Abhängigkeit der eingesetzten Menge NBS konnten am Ende des Reaktionsverlaufs neben verbliebenen Edukt drei Produktspezies unterschiedlichen Anteils analytisch nachgewiesen werden: das einfach-, zweifach- und dreifach-bromierte Triphenylamin. Aufgrund der zu erwartenden Aufarbeitungsproblematik wurde auch hier auf die vollständige Isolierung der gewünschten dibromierten Spezies **14** verzichtet (siehe Schema 3.3-18).



Schema 3.3-18: Alternativer Syntheseweg zur Darstellung des Donorfragments **16**, über eine Dibromierung des Triphenylamins, mit anschließender *Ullmann*-Kupplung und abschließender, erneuter Bromierung.

Das entstandene Produktgemisch wurde lediglich abfiltriert, um das entstandene Succinimid zu entfernen und zudem vom Lösungsmittel befreit. Eine anschließende Kupfer-katalysierte *Ullmann*-Kupplung mit Methanolat in einem Methanol/NMP-Lösungsmittelgemisch lieferte das gewünschte Dimethoxy-substituierte Triphenylamin **15** mit 64 % Ausbeute über beide letztgenannten Reaktionsstufen. Nach erneuter Bromierung unter Zuhilfenahme von NBS konnte das Donorfragment **16** in exzellenten Ausbeuten von 90 % isoliert werden. Die beschriebene Reaktionsabfolge war auch problemlos im Multigramm-Maßstab durchführbar.

Mit Hilfe der *Suzuki*-Kreuzkupplung konnten elektronenreiche π -Systeme zu entsprechend ausgedehnten Molekülen kombiniert werden. Hier kamen vergleichbare Bedingungen wie sie für die Kupplungs-Kondensations-Sequenz optimiert wurden und in Kapitel 3.3.6 beschrieben werden zum Einsatz (siehe Schema 3.3-19).

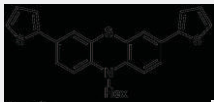
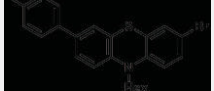


Schema 3.3-19: *Suzuki*-Kreuzkupplung zum Aufbau der Donorfragmente **17a-c**.

Lediglich die Base wurde durch das kostengünstigere Kaliumfluorid ersetzt, welches aufgrund des Gebrauchs wesentlich größerer Lösungsmittelmengen und durch Zugabe des Kronenethers [18]Krone6 eine erhöhte Aktivität im Vergleich zu den Beispielen der CoConS-Optimierungsstudien aufwies. Auf

diese Weise waren die Verbindungen **17a** und **17b** in guten bis sehr guten Ausbeuten zugänglich (vgl. Tabelle 3.3-10).

Tabelle 3.3-10: Ansatz-tabelle der *Suzuki*-Kreuzkupplung zur Darstellung der Donorfragmente **17a-c**.

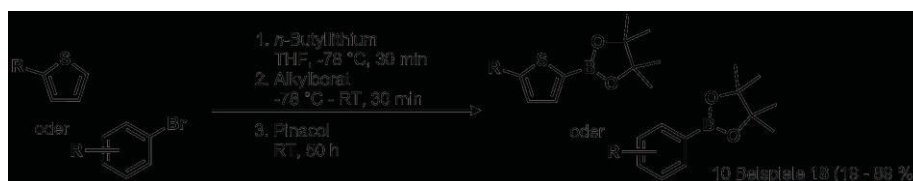
Eintrag	Aryl'-Br	Aryl-Bpin (Äq.)	Variable Reaktionsbdg.	Produkt (Ausbeute) ^[a]
1		18g (1.1)	16 h	 17a (88 %)
2	11	18g (2.2)	18 h	 17b (90 %)
3	11	18c (1.0)	14 h	 17c (o.A.) ^[b]

^[a]Isolierte Ausbeuten. ^[b]Die Ausbeute kann aufgrund des ausgebliebenen Aufreinigungserfolgs nicht angegeben werden.

Verbindung **17c** konnte nicht ausreichend durch säulenchromatographische Reinigungsmethoden aufgearbeitet werden. Das erhaltene Produktgemisch enthielt neben der gewünschten Substanz **17c** stets eine ditolyl-substituierte Spezies im Verhältnis 3:1, welche aus einer zweifachen *Suzuki*-Kupplung des Eduktes **11** resultierte. Aufgrund der fehlenden Halogenfunktionalität reagiert dieses unerwünschte Nebenprodukt allerdings nicht in der folgenden Synthesestufe, der Borylierungsreaktion, so dass auf weitere Aufarbeitungs- und Isolierungsprozesse bewusst verzichtet werden konnte.

Borylierung der vorbereiteten Donorfragmente

Um den synthetisierten Donorkomponenten den Einsatz in der geplanten Kupplungs-Kondensations-Sequenz zu ermöglichen, wurden sie in ihre entsprechenden Boronsäurepinacolester **18** überführt (siehe Schema 3.3-20).



Schema 3.3-20: Borylierung der Donorfragmente.

Die unempfindlichen Ausgangsmaterialien ließen dabei ihre Funktionalisierung über intermediär gebildete Lithiumorganyle zu. Während *n*-Butyllithium in der Lage ist die Thiophen-basierten Donorkomponenten in der 2-Position direkt zu deprotonieren, um damit das reaktionsfreudige Lithiumorganyl zu bilden, kommt es bei den Phenyl-basierten Substanzen zu einem Halogen-Lithium-Austausch. In beiden Fällen wurde das *n*-Butyllithium in der Kälte bei -78 °C der Reaktionslösung hinzugegeben. Nach Ausbildung der reaktiven Spezies wurde ein Borat in Form von Triisopropyl- oder Trimethylborat hinzugegeben, wobei sich die Organylboronsäureester formten. Die Sequenz wurde durch eine Umesterung mittels Pinacol abgeschlossen.

Auf diese Weise konnten zehn Derivate (vgl. Tabelle 3.3-11) mit moderaten bis sehr guten Ausbeuten hergestellt und charakterisiert werden. Als problematisch erwies sich lediglich die Borylierung des Dithiophenyl-substituierten Phenothiazins **17b**. Hier scheint es nicht zur selektiven Monolithierung gekommen zu sein. Neben einer Reihe sehr farbintensiver, jedoch nicht charakterisierter Nebenprodukte, konnten Spuren eines Gemisches des mono- und di-funktionalisierten Produktes detektiert werden. Eine substanzielle Synthese des gewünschten Derivates konnte allerdings nicht erreicht werden.

Tabelle 3.3-11: Ansatztablette der Borylierungsreaktionen der Donorkomponenten.

Eintrag	Edukt	variable Reaktionsbedingungen ^[a]	Produkt (Ausbeute [%]) ^[b]
1		BuLi-Zugabe ohne ΔT $B(OMe)_3$	 18e (69)
2		$B(OiPr)_3$	 18g (87)
3		$B(OiPr)_3$	 18h (89)
4		$B(OiPr)_3$	 18i (19)
5		$B(OiPr)_3$	 18j (55)
6		BuLi-Zugabe ohne ΔT $B(OMe)_3$	 18m (54)
7		BuLi-Zugabe ohne ΔT $B(OMe)_3$	 18n (85)
8		BuLi-Zugabe ohne ΔT $B(OiPr)_3$	 18o (69)
9		BuLi-Zugabe ohne ΔT $B(OMe)_3$	 18p (72)
10		BuLi-Zugabe ohne ΔT $B(OMe)_3$	 18q ^[d] (37)
11		$B(OiPr)_3$	 (0) ^[e]

^[a]Nach BuLi-Zugabe mit Temperaturerhöhung auf RT, bei Derivaten mit Brom-Lithium-Austausch wurde darauf verzichtet um die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden. ^[b]Isolierte Ausbeuten. ^[c]Das Edukt wurde in einer 3:1 Mischung der ditolyl-substituierten Spezies eingesetzt. ^[d]Neben dem gewünschten Produkt **18q** konnte das ditolyl-substituierte Phenothiazin **18q2**, welches ein Nebenprodukt der vorgegangenen Suzuki-Kupplung darstellt, isoliert und charakterisiert werden. ^[e]Das Produkt konnte nur in Spuren nachgewiesen werden.

Die dabei entstandenen Pinacolboronsäureester zeichneten sich durch eine einfache Aufarbeitung und Handhabung sowie eine ausgezeichnete Stabilität gegenüber Wasser und Luftsauerstoff aus. Bis auf Derivat **18h**, welches sich als blass-gelbes Öl präsentiert, liegen sie als farblose kristalline Feststoffe vor.

3.3.3.3 Auswahl CH-acider Akzeptorbausteine 19

Dem diversitätsorientierten Gedanken der geplanten Synthesesequenz folgend, sollte auch die Auswahl der CH-aciden Akzeptorkomponente möglichst keinerlei Einschränkungen unterliegen. In der andauernden Entwicklung optimierter Phenothiazin-Merocyanine im Hinblick auf ihren Einsatz als Sensibilisatoren entsprechender Solarzellen eröffnet die Variation des Akzeptors die Möglichkeit einer weiteren Einflussnahme auf die elektronischen Eigenschaften der Verbindungen.

Während das elektronenschiebende Fragment nachweislich maßgeblichen Einfluss auf das HOMO-Energielevel des Moleküls ausübt und dieses gleichsam mit der Donorstärke destabilisiert, sollte mit Hilfe des elektronenziehenden Fragments gezielt das LUMO-Energieniveau adressiert werden (vgl. Abbildung 3.3-25).

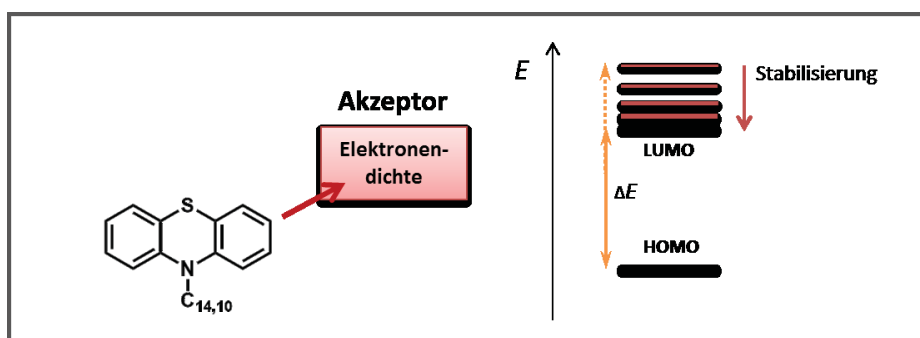


Abbildung 3.3-25: Schematische Darstellung: Zusammenhang zwischen elektronenziehenden Akzeptor-Substituenten und der gewünschten Stabilisierung des LUMO-Energieniveaus.

Elektronenziehende Fragmente stabilisieren im Allgemeinen das elektronische Niveau angeregter Zustände, indem sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichteverteilung des LUMOs zu einem Großteil auf ihrer Struktureinheit des Moleküls positioniert.

Somit galt es neben einer Auswahl an Organylboronsäuren/-estern, eine Substanzklasse geeigneter CH-acider Akzeptorkomponenten **19** für den Einsatz in der *Knoevenagel*-Kondensationsreaktion bereitzustellen. Neben einem stark elektronenziehenden Charakter sollten die Struktur motive vorzugsweise über eine zusätzliche, freie Carbonsäurefunktionalität verfügen, um die Anbindung an Titandioxid in organischen Solarzellen zu gewährleisten.

Inmitten der Molekülauswahl (vgl. Abbildung 3.3-26) finden sich bekannte Strukturelemente wie die in Solarzellenfarbstoffen bewährte Cyanessigsäure **19a** (vgl. Kapitel 3.1.2.3). Aber auch Indandion- (**19e**), Rhodanin- (**19b-d**) und Pyrazolonderivate (**19g-i**) fanden sich in den neuartigen Strukturen der Merocyanin-Chromophore wieder. Letztere Akzeptorstruktur motive wurden mit unterschiedlichsten

Substitutionsmustern eingesetzt, teils mit Ligationsmodi, um ihnen den Einsatz in farbstoff-sensibilisierten Solarzellen zu ermöglichen, teils ohne, um die synthetische Aufarbeitung sowie die strukturelle, photophysikalische und elektrochemische Analyse zu erleichtern.

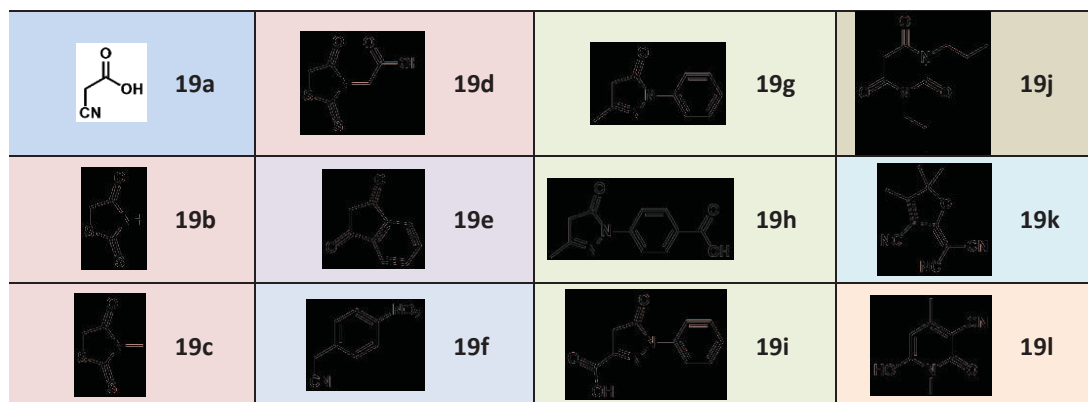
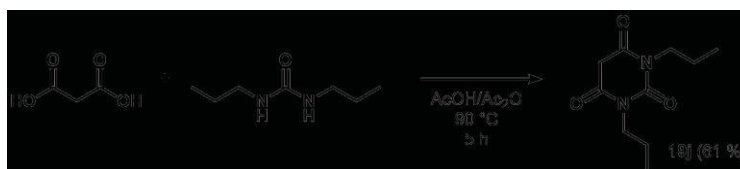


Abbildung 3.3-26: Zusammenstellung geeigneter CH-acider Akzeptorverbindungen **19** für den Einsatz in der Knoevenagel-Kondensationsreaktion.

Zu den größtenteils kommerziell erworbenen Akzeptorkomponenten gesellen sich zwei im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Derivate **19j** und **19k**. Das funktionalisierte Dihydropyridin-3-carbonitril **19l** wurde zudem freundlicherweise von der BASF/Ludwigshafen, zur Verfügung gestellt.

Das zweifach alkylierte Barbitursäure- oder auch Pyrimidin-2,4,6-trion-Derivat **19j** wurde über zwei ringschließende Kondensationsreaktionen aus Malonsäure und 1,3-Dipropylharnstoff unter Erhitzen in einem Essigsäure/Essigsäureanhydridgemisch nach der Synthesevorschrift von Xia *et al.* synthetisiert (vgl. Schema 3.3-21).³⁰⁹ Die resultierende alkylierte Barbitursäure **19j** konnte in einer Ausbeute von 61 % isoliert werden.



Schema 3.3-21: Synthese eines alkylierten Barbitursäureakzeptormotivs **19j** nach Xia *et al.*³⁰⁹

Robertson *et al.* zeigten in ihren Studien die Auswirkung einer Reihe unterschiedlicher Akzeptormotive auf das Absorptionsverhalten von Naphthyl-Derivaten, wobei das Strukturmotiv des dreifach Cyano-substituierten Furanderivats **19k** die niedrigstenergetische Anregung bewirkte.³¹⁰ Die Synthese konnte den beschriebenen Bedingungen nachvollzogen werden, indem 3-Hydroxy-3-methylbutanon mit Malonsäuredinitril und Ethanolat bei 80 °C zur Reaktion gebracht wurde (siehe Schema 3.3-22).



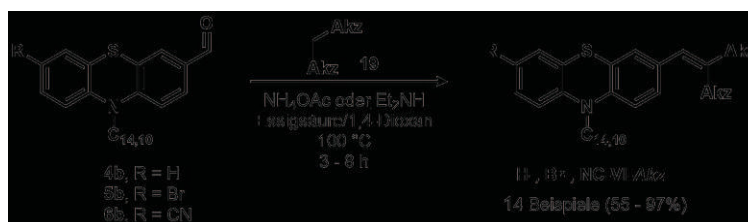
Schema 3.3-22: Synthese des 2-(3-Cyano-4,5,5-trimethylfuran-2(5H)-yliden)malonitrils **19k**.

Nach 16 h Reaktionszeit komplementierte dieser vielversprechende Synthesebaustein **19k** mit 42 % Ausbeute die Substanzklasse der CH-aciden Akzeptorbausteine.

Um die Reaktivitäten der zur Verfügung stehenden Akzeptormaterialien innerhalb einer isolierten *Knoevenagel*-Kondensationsreaktion zu studieren und etwaige Inkompatibilitäten der eingesetzten Edukte im vorhinein zu erkennen und diesen geeignet begegnen zu können, wurden die korrespondierenden Phenothiazin-Merocyanine **H-VI-Akz** dargestellt. Mit ihrer Hilfe war zudem der Einfluss der Akzeptorkomponente auf die elektronischen Eigenschaften der Chromophore studierbar.

3.3.3.3.1 Darstellung Akzeptor-substituierter Phenothiazine mittels *Knoevenagel*-Kondensation

Im Wesentlichen wurden zur Synthese der Phenothiazin-Merocyanine **H-VI-Akz** zunächst die bewährten Bedingungen der vorangegangenen Reaktionsdurchführungen zur Darstellung der Donor-substituierten Rhodaninanaloga gewählt. In einem essigsäuren Milieu wurde dazu mit Hilfe von Ammoniumacetat der Kondensationsprozess organokatalytisch vorangetrieben. Um den zu erwartenden Bedingungen der geplanten sequenziellen Durchführung entgegenzukommen, wurde 1,4-Dioxan als Cosolvenz hinzugegeben, da sich dieses als Medium der Wahl einer erfolgreichen *Suzuki*-Kupplung innerhalb der CoConS etablieren sollte. Als Carbaldehyde kamen das in 7-Position unsubstituierte, Schwalbenschwanz-alkylierte Derivat **4b** sowie in einigen wenigen Beispielen die Brom- und Cyano-substituierten Analoga **5b** und **6b** zum Einsatz (siehe Schema 3.3-23). Während eine festgelegte Reaktionstemperatur von 100 °C gewählt wurde, entschied die dünnschicht-chromatographische Analyse der Reaktionsansätze über die Dauer der Reaktionsdurchführung. Der Bildung unerwünschter Nebenprodukte sowie einer unzureichenden Produktausbeute wurde mit variierenden Reaktionsbedingungen begegnet.



Schema 3.3-23: Synthese Akzeptor-substituierter Phenothiazin-Chromophore **H**-, **Br**-, **NC-VI-Akz** mittels modifizierter *Knoevenagel*-Kondensation.

Die letztendlich zum Erfolg führenden Reaktionsbedingungen sind in Schema 3.3-23 zusammengefasst und die entsprechenden Variationen sind der Tabelle 3.3-12 zu entnehmen. Neun der insgesamt elf vorgestellten Akzeptorkomponenten konnten dabei erfolgreich innerhalb der *Knoevenagel*-Kondensationsreaktion zu ihren korrespondierenden Phenothiazin-Merocyaninen **H**-, **Br**-, **NC-VI-Akz** umgesetzt werden.

Tabelle 3.3-12: Ansatz-tabelle der modifizierten *Knoevenagel*-Kondensation zur Darstellung Akzeptor-substituierter Phenothiazin-Chromophore **H-**, **Br-**, **CN-VI-Akz**.

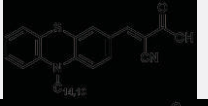
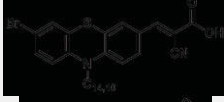
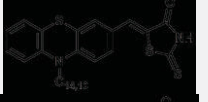
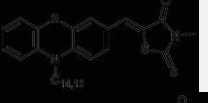
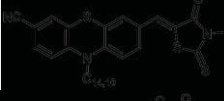
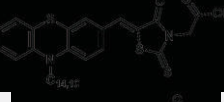
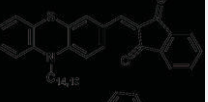
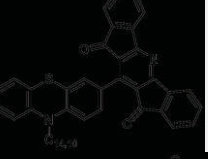
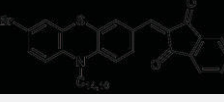
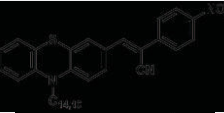
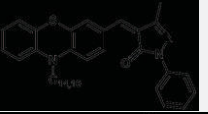
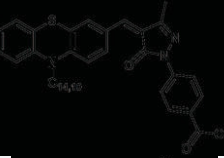
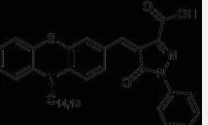
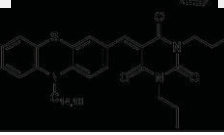
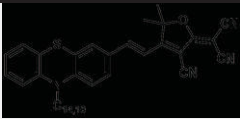
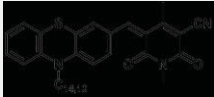
Eintrag	GK	Akz (Äq.) ^[a]	Variable Reaktionsbedingungen ^[b] Organokat., Lsm, t [h]	Produkt (Ausbeute [%]) ^[c]
1	4b	19a (1.5)	NH ₄ OAc AcOH/1,4-Dioxan 6	 H-VI-a (89)
2	5b	19a (1.5)	NH ₄ OAc AcOH/1,4-Dioxan 6	 Br-VI-a (85)
3	4b	19b	NH ₄ OAc AcOH/1,4-Dioxan 5	 H-VI-b ^[d] (86)
4	4b	19c	NH ₄ OAc AcOH/1,4-Dioxan 5	 H-VI-c ^[e] (96)
5	6b	19c	NH ₄ OAc AcOH/1,4-Dioxan 5	 NC-VI-c (92)
6	4b	19d	NH ₄ OAc AcOH/1,4-Dioxan 5	 H-VI-d (95)
7	4b	19e	NEt ₂ H AcOH/1,4-Dioxan 2	 H-VI-e (94)
8	4b	19e (2.5)	NH ₄ OAc AcOH/1,4-Dioxan 6	 H-VI-e2 (55)
9	5b	19e	NEt ₂ H AcOH/1,4-Dioxan 2	 Br-VI-e (90)
10	4b	19f	NH ₄ OAc AcOH/1,4-Dioxan 8	 H-VI-f ^[e] (97)
11	4b	19g	NEt ₂ H AcOH/1,4-Dioxan 3	 H-VI-g (86)
12	4b	19h	NEt ₂ H AcOH/1,4-Dioxan 3	 H-VI-h (93)
13	4b	19i	NEt ₂ H AcOH/1,4-Dioxan 3	 H-VI-i (84)
14	4b	19j	NEt ₂ H / NH ₄ OAc / Ac ₂ O AcOH/1,4-Dioxan bis 16	 H-VI-j ^[f] (-)

Tabelle 3.3-12: Ansatztable der modifizierten *Knoevenagel*-Kondensation zur Darstellung Akzeptor-substituierter Phenothiazin-Chromophore **H-**, **Br-**, **CN-VI-Akz**.

Eintrag	GK	Akz (Äq.) ^[a]	Variable Reaktionsbedingungen ^[b] Organokat., Lsm, t [h]	Produkt (Ausbeute [%]) ^[c]
15	4b	19k	NEt ₂ H AcOH/1,4-Dioxan 5.5	 H-VI-k (80)
16	4b	19l	NEt ₂ H / NH ₄ OAc / Ac ₂ O / T3P AcOH/1,4-Dioxan bis 16	 H-VI-l ^[g] (-)

^[a]Nur Abweichungen angegeben, Standard: 1.1-1.2 Äq. ^[b]Bei Misserfolg sind die getesteten Reaktionsvariablen aufgeführt. ^[c]Isolierte Ausbeuten. ^[d]Synthetisiert von Roxanne Tschersich unter meiner Anleitung und Betreuung im Rahmen eines Spezialisierungspraktikums. ^[e]Synthetisiert von Francesco König unter meiner Anleitung und Betreuung im Rahmen seiner Bachelorarbeit (vorgelegt im Oktober 2012, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf). ^[f]Keine Produktbildung detektierbar. ^[g]Produkt nur in Spuren im Reaktionsansatz analysierbar.

Trotz der möglichen Bildung zweier Konfigurationsisomere im Kondensationsprozess, durch Ausbildung einer *E*- und *Z*-konfigurierten Doppelbindung, konnte ausnahmslos die selektive Formierung eines Isomers beobachtet werden. Einzelheiten zum Syntheseverlauf, den Eigenschaften der Produkte und zur Isomerie der jeweiligen Derivate sind im Folgenden in kurzen Diskussionsabschnitten der einzelnen Akzeptormotive zusammengefasst.

Cyanessigsäure **19a**

Mit Hilfe der in Anlehnung an die CoCon-Sequenz modifizierten Reaktionsbedingungen der *Knoevenagel*-Kondensation konnten die korrespondierenden Merocyanine der Cyanessigsäure **H-VI-a** und **Br-VI-a** mit guten Ausbeuten von 89 bzw. 85 % dargestellt werden (vgl. Tabelle .3-12, Eintrag 1-2). Trotz einer schnellen Produktbildung konnte ein vollständiger Umsatz am Ende des Reaktionsverlaufs erst nach einer erhöhten Zugabe von 1.5 Äquivalenten der CH-aciden Komponente festgestellt werden.

Die spektroskopische Analyse dieser Cyanessigsäure-basierten Substanzen gestaltete sich ebenso wie die der anderen Carbonsäure-haltigen Merocyanin-Chromophore als äußerst schwierig und zeitaufwendig. Zwar konnte durch die Wahl des Lösungsmittels in den meisten Fällen eine Löslichkeit in ausreichendem Maße sichergestellt werden, jedoch resultierte dies nicht in der Aufnahme qualitativ hinreichender NMR-Spektren, die einer Struktur-beweisenden Interpretation genügten. In Abhängigkeit des Substituentenmusters und der daraus resultierenden dipolaren Struktur des Moleküls, war diese Problematik für die einzelnen Derivate unterschiedlich stark ausgeprägt. Während eine deutliche Verlängerung der Messzeit des NMR-Experiments bei einigen Pendanten des Problems Lösung darstellte, mussten bei anderen weiterreichende Maßnahmen ergriffen werden. Um hier eine allgemein greifende Methodik der Probenvorbereitung zu erarbeiten, die in der Aufnahme aussagekräftiger Spektren resultierte und darüber hinaus Aufschluss über die Problem verursachenden Phänomene gab, wurde eine detaillierte NMR-Studie durchgeführt.

Mit dem vergleichsweise strukturell einfacheren Merocyanin **H-VI-a** wurden ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren unter variierenden Bedingungen aufgenommen und einer genaueren Betrachtung unterzogen (vgl. Tabelle 3.3-13).

Tabelle 3.3-13: NMR-Optimierungsstudie mit Hilfe des Phenothiazin-Merocyanins **H-VI-a**.

Eintrag	Lösungsmittel	Additive	Bedingungen	Beobachtung
1	Methanol- d_4	-	-	nicht löslich
2	Acetonitril- d_3	-	-	unzureichende Löslichkeit
3	Toluol- d_8	-	-	unzureichende Signalauflösung
4	DMSO- d_6	-	-	unzureichende Signalauflösung
5	DMSO- d_6	CS_2	-	Bildung einer Emulsion
6	CDCl_3	-	-	unzureichende Signalauflösung
7	CDCl_3	CS_2	-	Bildung einer Emulsion
8	CD_2Cl_2	-	-	unzureichende Signalauflösung
9	CD_2Cl_2	CS_2	-	Bildung zweier Phasen
10	Aceton- d_6	-	-	unzureichende Signalauflösung
11	Aceton- d_6	CS_2	-	verbesserte Signalauflösung, jedoch unzureichend im ^{13}C -NMR-Spektrum
12	Aceton- d_6	CS_2	Vierfache Messdauer	verbesserte Signalauflösung, jedoch unzureichend im ^{13}C -NMR-Spektrum
13	Aceton- d_6	CS_2	5 °C	unzureichende Signalauflösung
14	Aceton- d_6	CS_2	50 °C	unzureichende Signalauflösung
15	Pyridin- d_5	-	-	Überlagerung der Signale mit den Lösungsmittel-eigenen Peaks im aromatischen Bereich
16	Aceton- d_6	CS_2 , CS_2CO_3	-	unzureichende Signalauflösung
17	Aceton- d_6	CS_2 , Na_2CO_3	-	unzureichende Signalauflösung
18	Aceton- d_6	CS_2 , KOH	-	unzureichende Signalauflösung
19	Aceton- d_6	CS_2 , NEt_3	-	gute Signalauflösung im ^1H -NMR, ausreichende Auflösung im ^{13}C -NMR
20	Aceton- d_6	CS_2 , TFA	-	gute Signalauflösung im ^1H - und ^{13}C -NMR

Als deuterierte Medien kamen zunächst Dimethylsulfoxid, Toluol, Acetonitril, Methanol sowie Dichlormethan, Chloroform und Aceton zum Einsatz. Schon bei der Probenvorbereitung waren signifikante Unterschiede im Lösungsvorgang zu beobachten. Nur die chlorierten Lösungsmittel und Aceton waren in der Lage den Chromophor in ausreichendem Maße zu lösen, wenn auch nur unter Zuhilfenahme von Ultraschall und/oder kurzfristigem Erwärmen des Probenkörpers. Bei den anderen erwähnten Lösungsmitteln kam es zur Bildung von Niederschlag oder Eintrübungen aufgrund der unzureichenden Löslichkeit. Die korrespondierenden ^1H -NMR-Spektren der vermeintlich klaren Lösungen zeichneten sich jedoch durch eine Aneinanderreihung verbreiteter Signale aus, die aufgrund des Fehlens jeglicher Feinaufspaltung eine Struktur-beweisende Interpretation ausschlossen (vgl. Abbildung 3.3-27).

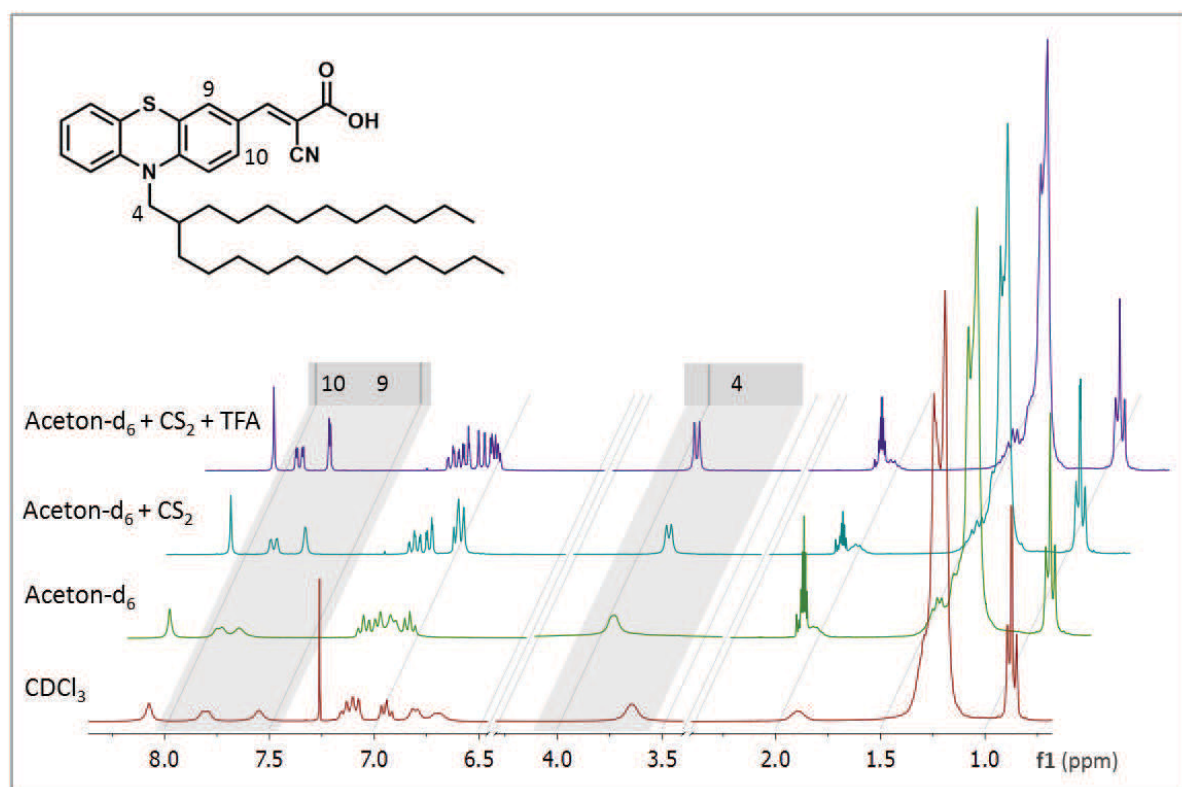


Abbildung 3.3-27: ^1H -NMR-Spektren des Phenothiazin-Merocyanins **H-VI-a** (variierende Lösungsmittel, 300 MHz, RT), graue Untermahlung zeigt charakteristische Signale, deren Auflösungsqualität stark von den Messbedingungen abhängt.

In nicht seltenen Fällen führte dies darüber hinaus zu einer völligen Überlagerung oder zum totalen „Verschwinden“ des aromatischen Signalsatzes, während der des Schwabenschwanzes stets zu identifizieren war. Unter Zuhilfenahme des vor allem für seine fettlösenden Eigenschaften bekannten Kohlenstoffdisulfids konnte die Löslichkeit der langkettigen Chromophore entscheidend verbessert werden. Darüber hinaus zeigt es hervorragende Voraussetzungen als Cosolvenz in der NMR-Spektroskopie, da es „unsichtbar“ in entsprechenden ^1H -NMR-Spektren ist und nur ein einziges Signal in ^{13}C -NMR-Spektren tieffeldverschoben bei δ 193.3 in Kombination mit Aceton- d_6 verursacht. Einschränkungen erfährt es allerdings in Kombination mit den zur Verfügung stehenden deuterierten Medien. Die Bildung einer homogenen Mischung konnte nur mit Aceton beobachtet werden. Das Arrangement mit anderen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Dimethylsulfoxid oder Chloroform resultierte stets in der Formation von Emulsionen oder der Ausbildung zweier Phasen, die auch durch Wärme und Ultraschall nicht homogenisiert werden konnten. Damit beschränkte sich das weitere Studium auf eine Lösungsmittel-Kombination aus Aceton- d_6 und Kohlenstoffdisulfid, die eingesetzt in einem Verhältnis von 4:1 in der Lage war die Qualität der korrespondierenden NMR-Spektren entscheidend zu verbessern. Die erhöhte Auflösung des Signalsatzes ließ nun auch eine Feinaufspaltung der Peaks im aromatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums erkennen und damit charakteristische Signale des heterocyclischen Ringsystems. Neben den Signalen der Wasserstoffkerne 9 und 10 des Akzeptor-tragenden anellierten Benzorings zeigte zudem auch die Stickstoff-bindende

Methylengruppe 4 des Schwalbenschwanzes ihre theoretisch zu erwartenden und nun zweifellos zu analysierenden Signalmuster (vgl. Abb. 3.3-27, graue Unterma- lung).

Ein Blick auf die entsprechenden ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindung **H-VI-a** zeigte zwar auch hier eine signifikante Steigerung der Auflösung und der Signalstärke der aromatischen Peaks im Vergleich zu den Probenansätzen ohne das besagte Cosolvenz, bei genauerer Betrachtung allerdings ohne hinreichende Quantität und Qualität eines Strukturbeweises (vgl. Abb. 3.3-28).

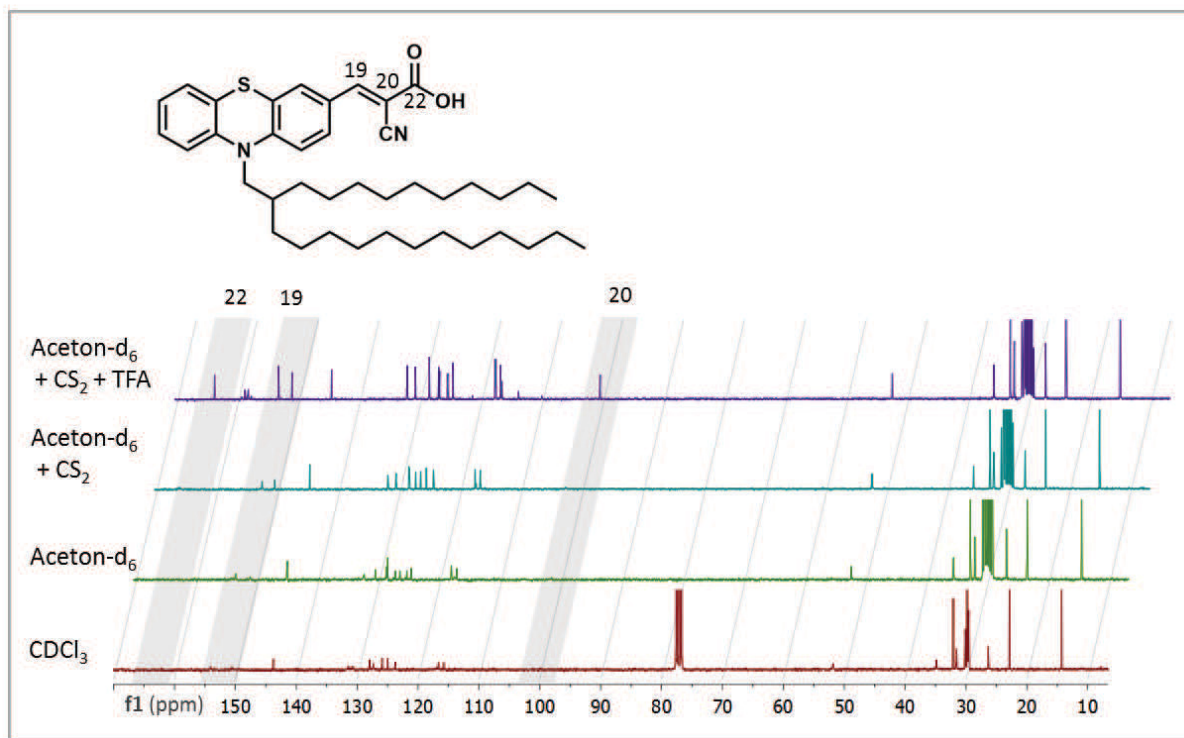


Abbildung 3.3-28: ^{13}C -NMR-Spektren des Phenothiazin-Merocyanins **H-VI-a** (variierende Lösungsmittel, 75 MHz, RT), graue Unterma- lung zeigt charakteristische Signale, deren Auflösungsqualität stark von den Messbedingungen abhängt.

Von den 16 zu erwartenden Signalen des aromatischen Bereichs des Spektrums waren nur 13 klar identifizierbar, wobei charakteristische Peaks des Akzeptormotivs wie die Carbonylgruppe 22 und der quartäre, den Nitrilsubstituenten-bindende Kohlenstoffkern 20 gänzlich fehlten. Daher wurden weitere Anstrengungen unternommen die Qualität der Spektren zu steigern. Da die entsprechenden Carbonsäure-freien Pendanten sich dieser NMR-Problematik gänzlich entzogen, war davon auszugehen, dass auch hier der Grund der unbefriedigenden Signalauf- lösung in der Formation von Molekülverbänden über Wasserstoffbrücken-bindungen zu finden war. Die dadurch resultierende Vergrößerung der effektiven Molekularmasse führt zu einem trägen Relaxationsverhalten der Moleküldimere/-oligomere innerhalb des NMR-Experiments, was wiederum verbreiterte und in ihrer Intensität verminderte Signale zur Folge hat. Aus diesem Grund wurden gezielt aggregations- hemmende Bedingungen erprobt (vgl. Tabelle 3.3-13, Eintrag 7-19). Neben erhöhten und erniedrigten Temperaturen (5 – 50 °C) während der Spektren-aufnahme kamen extrem verlängerte Reaktions- dauern und der Zusatz von Additiven wie Basen und Säuren zum Einsatz. Auch die Anwendung eines basischen, deuterierten Lösungsmittels in Form von Pyridin- d_5 wurde erprobt, aufgrund der Anzahl,

Lage und Ausdehnung der Lösungsmittel-eigenen Signalpeaks aber für ungeeignet befunden. Letztlich führte nur der Zusatz von Trifluoressigsäure oder Triethylamin zum erwünschten Erfolg (vgl. Tabelle 3.3-13, Eintrag 18-19; Abb. 3.3-27, -28). Der Einsatz dieser protonierenden bzw. deprotonierenden Reagenzien kann einer Dimerisierung durch Hinderung der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen entgegenwirken. Auf diese Weise ließ sich nicht nur die Auflösungsqualität der ^1H -NMR-Experimente weiter steigern, sondern zudem auch die Aufnahme Struktur-beweisender ^{13}C -NMR-Spektren realisieren, die auch die bis dato fehlenden Signalpeaks der Carbonyl- und Nitril-substituierten Kohlenstoffkerne 22 und 20 aufwiesen.

Mit Hilfe der optimierten Probenvorbereitung war es nun möglich hochaufgelöste NMR-Spektren der Carbonsäure-haltigen Chromophore zu erhalten und auf Basis der erhobenen Daten eine Struktur-beweisende Interpretation durchzuführen.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **H-VI-a** (vgl. Abbildung 3.3-29) zeigt neben den typischen Signalen des Schwalbenschwanzes im aliphatischen Bereich zwischen δ 0.9 und 3.9 (1-4) einen Signalsatz von acht Protonen im aromatischen Bereich.

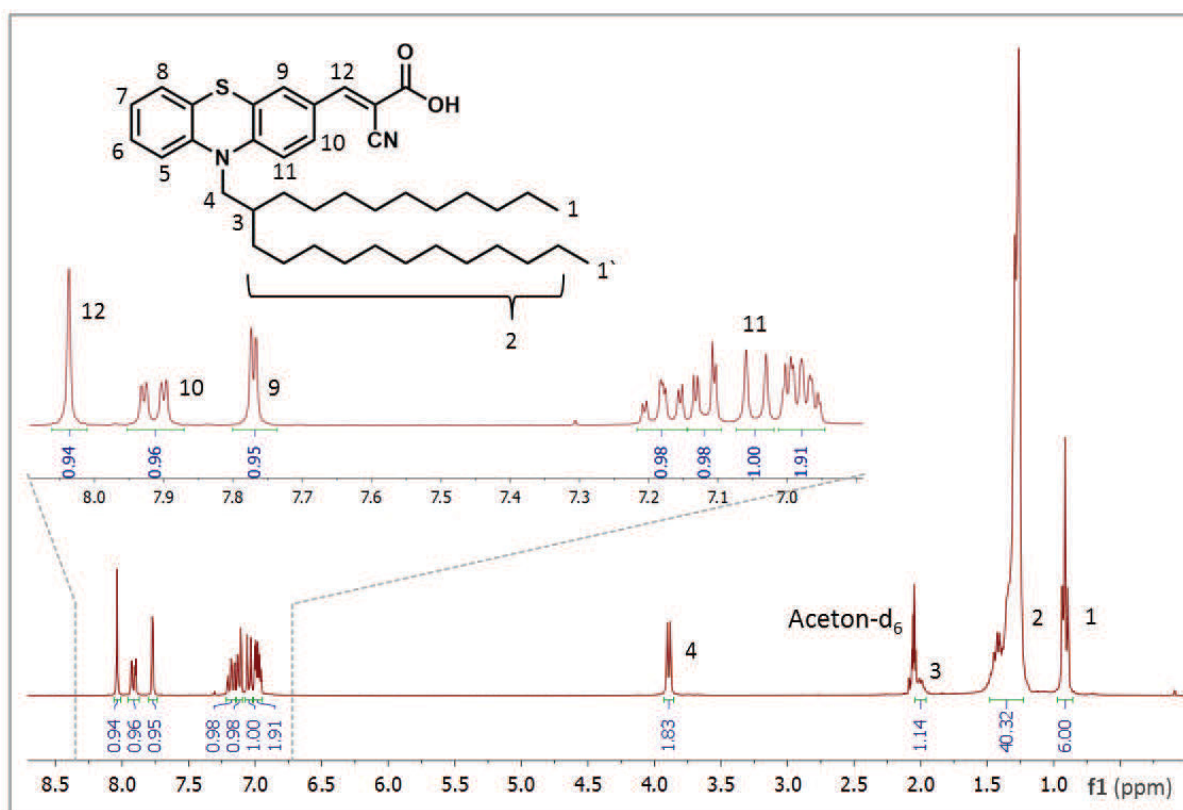


Abbildung 3.3-29: Optimiertes ^1H -NMR-Spektrum des Phenothiazin-Merocyanins **H-VI-a** (Aceton- d_6 /CS $_2$ 4:1, TFA, 300 MHz, RT) mit Vergrößerung des aromatischen Bereichs und Zuordnung der Peaks.

Unter Einbezug der Kopplungskonstanten ist es möglich diese den anellierten Benzoringen eindeutig zuzuordnen. Während der akzeptorseitige Cyclus das zu erwartende Signalmuster bestehend aus einem großen Dublett (11) und kleinen Dublett (9) sowie einem Dublett vom Dublett (10) mit entsprechender Beziehung ihrer Kopplungen untereinander präsentiert, weisen die vier Protonen des

zweiten Benzorings ein komplizierteres Signalmuster auf. Zwei dieser Signale überlagern zu einem Multiplett zwischen δ 6.95 und 7.01, während ein Dublett vom Dublett bei δ 7.12 sowie ein Dublett vom Triplet bei δ 7.18 den Positionen 5 bzw. 8 und 6 bzw. 7 zugeordnet werden können.

Mit Hilfe der Trifluoressig-sauren Bedingungen konnte auch das entsprechende strukturbeweisende ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **H-VI-a** aufgenommen werden (vgl. Abb. 3.3-30). Dieses zeigt neben den erwarteten Signalen der verzweigten Alkylkette (1-6) im aliphatischen Bereich 16 klar definierte Peaks im aromatischen Bereich, die sich wie erwartet mit Hilfe eines 135-DEPT-Spektrums zu acht tertiären und acht quartären Signalen identifizieren. Als charakteristische und der erwarteten Struktur folgende Resonanzen sind vor allem die des Carbonylkohlenstoffkerns 22 bei δ 163.6, das verbrückende tertiäre Kohlenstoffkern 19 bei δ 153.1 und die durch Inkrementrechnung identifizierten Akzeptor-eigenen quartären Kerne 20 und 21 bei δ 100.3 und 116.5 zu nennen.

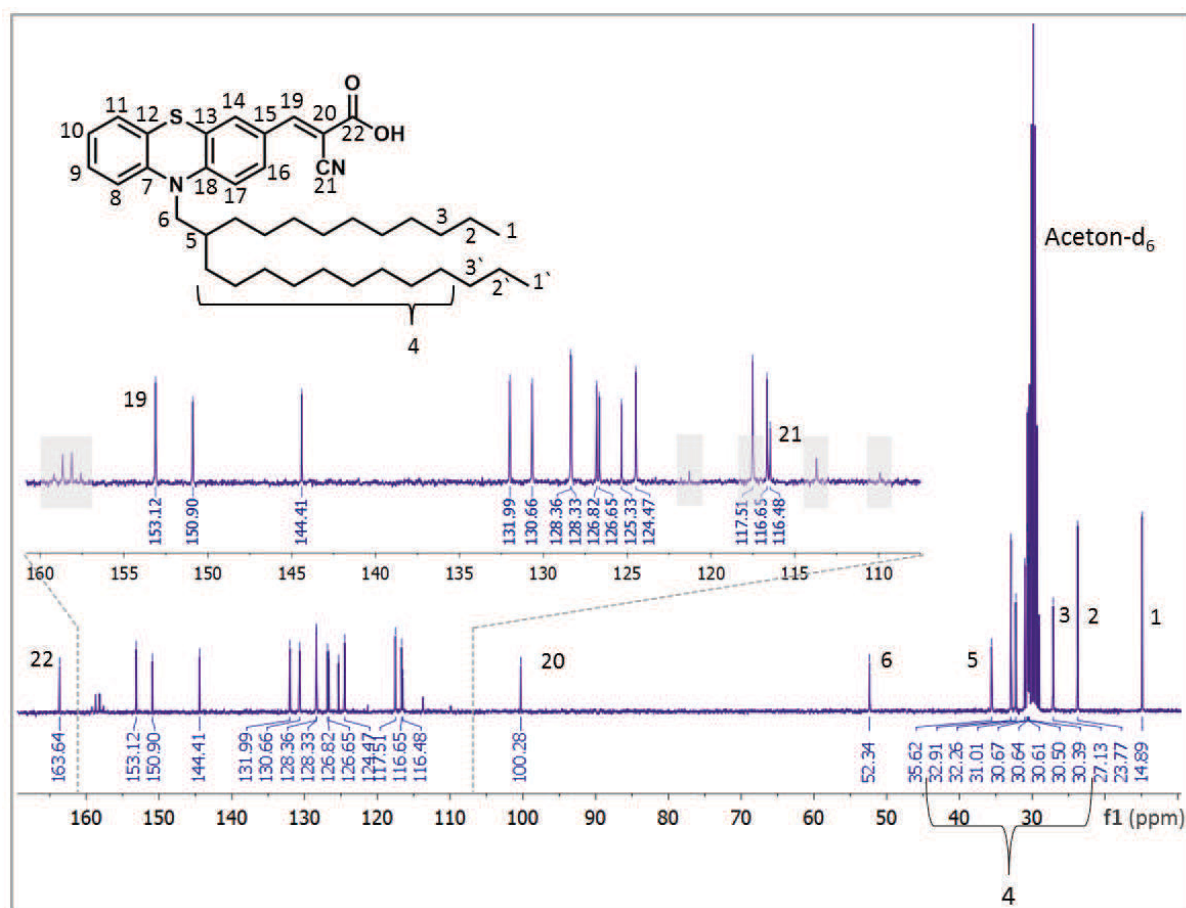


Abbildung 3.3-30: Optimiertes ^{13}C -NMR-Spektrum des Phenothiazin-Merocyanins **H-VI-a** (Aceton- d_6 /CS₂ 4:1, TFA, 75 MHz, RT), graue Untermales zeigt die Signale der TFA.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit konnte mit Hilfe dieser sauren bzw. basischen Bedingungen der Probenvorbereitung für die NMR-Spektroskopie mit einem Lösungsmittelgemisch aus Aceton- d_6 und Kohlenstoffdisulfid (4:1) eine Vielzahl Carbonsäure-funktionalisierter Moleküle analysiert und diskutiert werden. Mit wachsender Komplexität der Merocyanine und einhergehender Fokussierung der dipolaren Struktur sollte jedoch auch diese Methode an ihre Grenzen stoßen und nach Alternativen verlangen (vgl. Kapitel 3.3.3.6).

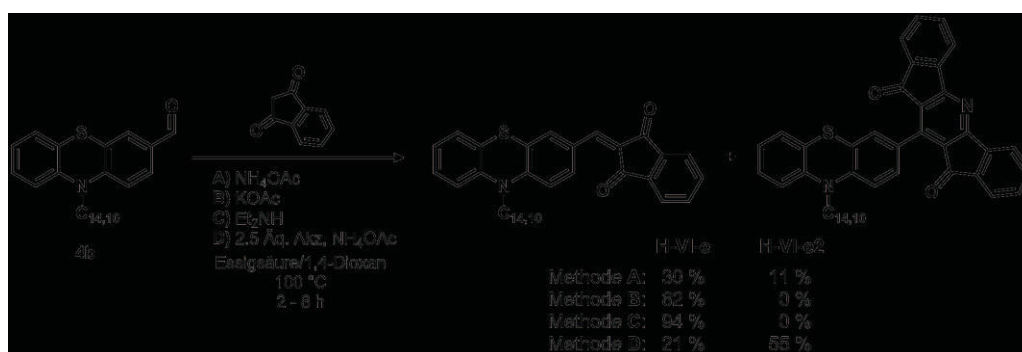
Rhodaninderivate **19b-d**

Die Rhodaninderivate **19b-d** konnten in der modifizierten *Knoevenagel*-Kondensation genutzt werden und lieferten mit guten bis exzellenten Ausbeuten von bis zu 96 % ihre korrespondierenden Merocyanine (vgl. Tabelle 3.3-12). Neben dem Phenothiazincarbaldehyd **4b** fand auch das entsprechend Nitril-substituierte Derivat **6b** Anwendung. Mit 5 h Reaktionszeit konnte zudem auch die Dauer der Umsetzung im Vergleich zur Synthese ihrer Donor-substituierten Pendanten des vorangegangenen Kapitels verkürzt werden. Die Ursache der geschmälernten Ausbeute der Verbindung **H-VI-d** ist hauptsächlich in einer erschwerten chromatographischen Aufreinigung begründet, als in einer geminderten Reaktivität des CH-aciden Eduktes. Die freie Carbonsäurefunktionalität eröffnet die Möglichkeit einer Chemisorption des Farbstoffs an der Kieselgel-basierten Festphase der Chromatographiesäule, was zu Ausbeuteverlusten führte.

Die strukturbeweisende Analyse der Rhodanin-Merocyanine wurde anhand ihrer Donor-substituierten Derivate in Kapitel 3.3.2 eingehend diskutiert. *Hauck* konnte zudem mit Hilfe von quantenmechanischen Rechnungen und NMR-Experimenten die *Z*-Konfiguration der verbrückenden Methineinheit beweisen und eine lichtinduzierte Isomerisierung demonstrieren.¹

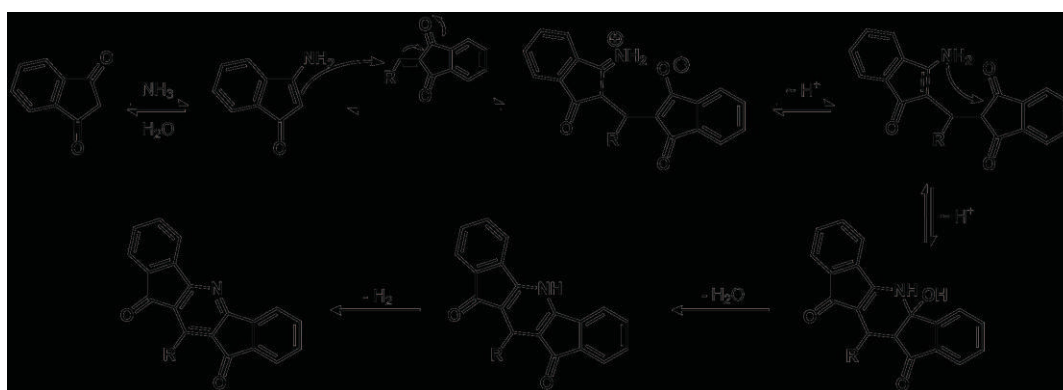
Indandion **19e**

Unter den modifizierten Reaktionsbedingungen der *Knoevenagel*-Kondensation zeigte auch der Einsatz von Indandion als CH-acide Komponente nach wenigen Minuten Reaktionszeit die Bildung einer rot-gefärbten Ansatzlösung. Schon nach zweistündigem Rühren war kein weiterer Reaktionsfortschritt dünnschichtchromatographisch detektierbar, trotz verbliebenen Eduktes. Die säulenchromatographische Aufarbeitung resultierte in der Isolierung zweier Reaktionsprodukte, welche als das gewünschte Kondensationsprodukt **H-VI-e** mit ernüchternden Ausbeuten von 30 % und einem Pyridin-haltigen Nebenprodukt **H-VI-e2** mit 11 % Ausbeute charakterisiert werden konnten (vgl. Schema 3.3-24, Methode **A**).



Schema 3.3-24: *Knoevenagel*-Kondensation des Phenothiazin-3-carbaldehyds **4b** und der CH-aciden Akzeptorkomponente Indandion **19e** unter Variation der Reaktionsbedingungen (Methoden **A-D**).

Die Bildung des Nebenproduktes **H-VI-e2** kann durch einen zweiten nucleophilen Angriff eines Indandionmoleküls, dem darauffolgenden Ringschluss und einer Reaktions-abschließenden Aromatisierung erklärt werden, vergleichbar mit der *Hantzsch*-Pyridin-Synthese.³¹¹ Dazu bildet sich im ersten Schritt aus dem Indandion **19e** und dem im Reaktionsgemisch vorliegenden Ammoniak das korrespondierende Enamin, welches nun nucleophil das *Michael*-System des eigentlichen *Knoevenagel*-Produktes **H-VI-e** angreift (siehe Schema 3.3-25). Ein intermolekularer Ringschluss gefolgt von einem Kondensationsprozess resultiert dann in der Bildung eines Dihydropyrimidins. Durch die formale Abspaltung von Wasserstoff (H_2) kommt es schließlich zur Aromatisierung, was zur Ausbildung des Pyridin-Ringgerüstes und damit zur Freisetzung des beobachteten Nebenproduktes **H-VI-e2** führt.



Schema 3.3-25: Möglicher Reaktionsmechanismus zur Bildung des Pyridin-haltigen Nebenproduktes **H-VI-e2**; R = Schwalbenschwanz-substituiertes Phenothiazin-3-yl.

Um bei folgenden Reaktionsansätzen diesen zusätzlichen Reaktionsweg auszuschließen, musste der ammoniumhaltige Organokatalysator geeignet ersetzt werden. Dazu wurden zwei Probeansätze mit Kaliumacetat und Diethylamin als katalytisch wirksame Komponenten bei sonst gleichbleibenden Reaktionsbedingungen durchgeführt (siehe Schema 3.3-24, Methode **B+C**). Bei keiner dieser Reaktionsführungen konnte die Bildung des besagten Nebenproduktes oder anderer unerwünschter Derivate beobachtet werden, was zu erheblich gesteigerten Ausbeuten des gewünschten Kondensationsproduktes **H-VI-e** führte. Im Falle des Diethylamins als Katalysator (Methode **C**) schien es zu einer schnelleren Bildung des Produktes zu kommen, da hier schon nach 2 h 94 % des gewünschten Kondensationsproduktes isoliert werden konnten, während Kaliumacetat (Methode **B**) lediglich 82 % des Merocyanins lieferte.

Erhöhte man im Gegensatz dazu die eingesetzten Mengen des Ammoniumacetats und der CH-aciden Komponente Indandion **19e** auf 2 bzw. 2.5 Äquivalente war es möglich den Ausgang der Reaktion zu Gunsten des Nebenproduktes zu verschieben. Dadurch konnte die Ausbeute der Pyridin-Spezies **H-VI-e2** auf 55 % gesteigert werden (vgl. Tabelle 3.3-12, Eintrag 8; Schema 3.3-24, Methode **D**). Weitere Optimierungsstudien könnten zu einer weiteren Steigerung beitragen, standen aber nicht im Fokus weiterer Arbeiten.

Mit Hilfe der für den Einsatz von Indandion optimierten Reaktionsbedingungen konnte auch das Bromsubstituierte Merocyaninderivat **Br-VI-e** in sehr guten Ausbeuten von 90 % erhalten werden.

4-Nitrophenylacetonitril **19f**

Im Gegensatz zum Indandion führte bei der Kondensation von 4-Nitrophenylacetonitril die Reaktionsführung mittels Ammoniumacetat als organokatalytische Spezies wieder zum Erfolg. Hier konnte die beste Ausbeute dieser Ansatzreihe mit 97 % des entsprechenden Phenothiazin-Merocyanins **H-VI-f** erzielt werden (vgl. Tabelle 3.3-12, Eintrag 10). Entgegen der Cyanessigsäure-, Rhodanin- und Indandionderivate kristallisiert **H-VI-f** auch nach mehrtägigem Trocknen im Hochvakuum nicht und liegt als dunkelrotes Harz vor. Die eingehende Strukturanalyse mit Hilfe von 2D-NMR-Spektren zeigte zu keinem Zeitpunkt eine räumliche Nähe des Phenylrings der Akzeptorkomponente zum PhenothiazinGrundkörper, wodurch eine Z-Konfiguration der neu formierten Doppelbindung als der wahrscheinlichste Zustand des Moleküls angenommen werden kann.

1-Phenyl-1*H*-pyrazol-5-on-Derivate **19g-i**

Das Phenylpyrazol-Strukturmotiv stand mit drei unterschiedlichen Substitutionsmustern zur Verfügung, von denen zwei aufgrund einer freien Carbonsäurefunktionalität den Einsatz korrespondierender Chromophore in farbstoffsensibilisierten Solarzellen zuließen. Die Darstellung der entsprechenden Phenothiazin-Merocyanine war sowohl über den Ammoniumacetat- als auch den Diethylamin-katalysierten Weg in guten bis sehr guten Ausbeuten möglich (vgl. Tabelle 3.3-12, Eintrag 11-13). Während sich der Chromophor **H-VI-g** als dunkel-rotes zähflüssiges Öl präsentiert, liegen die Carbonsäure-haltigen Substanzen **H-VI-h** und **-i** als rote amorphe Feststoffe vor. Mit Hilfe von NMR-Experimenten konnte durch eine strukturbeweisende Analyse auch die Konfiguration der verbrückenden Doppelbindung aufgeklärt werden. 2D-NMR Spektren, in Form von NOESY-Experimente zeigen eine Raumkopplung der Methylgruppe der Akzeptorkomponente 1 mit dem vinyllischen Proton der Verbrückung 2 (vgl. Abb. 3.3-31).

Nur bei einer Z-orientierten Doppelbindung geraten diese beiden Strukturgruppen in unmittelbare Nachbarschaft zueinander, wodurch eine räumliche Kopplung über den Kern-Overhauser-Effekt erst ermöglicht wird.

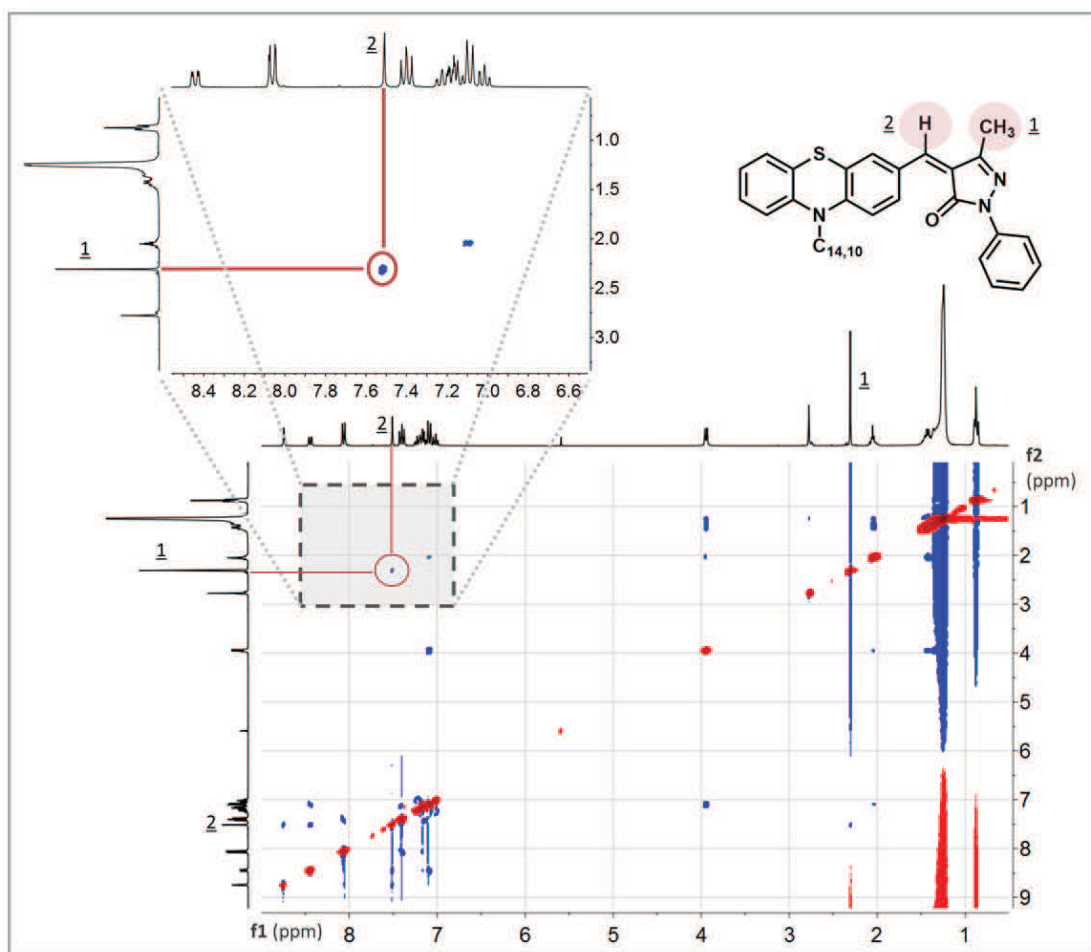


Abbildung 3.3-31: NOESY-NMR-Spektrum (unten) des Phenothiazin-Merocyanins **H-VI-g** (Aceton-d₆/CS₂ 4:1, 300 MHz, RT), graue Markierung zeigt Vergrößerung des relevanten Spektrenbereichs (oben); und Zuordnung der Peaks.

N,N-Dipropylbarbitursäure **19j**

Trotz anderslautender Literaturbeiträge war es nicht möglich das Barbitursäurederivat **19j** erfolgreich in der *Knoevenagel*-Kondensation mit einem Phenothiazin-3-carbaldehyd einzusetzen. Hier kam es stets zur Bildung einer Reihe farbiger Nebenprodukte, deren Isolierung und Charakterisierung allerdings nicht gelang. Neben einer Temperaturvariation zwischen 80 und 100 °C kamen organokatalytische Spezies wie Ammoniumacetat und Diethylamin sowie das wasserbindende Essigsäureanhydrid zum Einsatz. Die dünnschichtchromatographische Beobachtung der Reaktionsverläufe dieser Ansatzreihe konnte auch nach verlängerten Reaktionsdauern keinen erfolgreichen Kondensationsprozess vermelden (vgl. Tabelle 3.3-12, Eintrag 14).

2-(3-Cyano-5,5-trimethylfuran-2(5*H*)-yliden)malonitril **19k**

Die *Knoevenagel*-Kondensation unter Diethylaminkatalyse stellte sich als die ertragreichste Reaktionsdurchführung in Anwesenheit des Malonitrils **19k** dar. Nach 5.5 h Reaktionszeit konnten 80 % des Merocyanins **H-VI-k** erhalten werden (vgl. Tabelle 3.3-12, Eintrag 15). Die strukturbeweisende

Analyse ergab, dass die vinylische Verknüpfung der Strukturbausteine ausschließlich in einer selektiven Konfiguration gebildet wurde. Eine große Kopplungskonstante von 16.3 Hz der beiden Protonen der Doppelbindung beweist ihre anti-ständige Positionierung und damit eine *E*-Konfiguration der Verbrückung.

2-Hydroxy-1,4-dimethyl-6-oxo-1,4,5,6-tetrahydropyridin-3-carbonitril **19I**

Die Darstellung der entsprechenden Dioxypyridin-substituierten Phenothiazin-Merocyanine mit dem CH-aciden Akzeptormotiv **19I** wurde über eine Vielzahl unterschiedlicher Reaktionsbedingungen erprobt (vgl. Tabelle 3.3-12, Eintrag 16). Neben einer Temperaturvariation (60 - 100 °C), längeren Reaktionsdauern (bis 16 h) und unter Einsatz unterschiedlicher organokatalytischer Spezies wie Ammoniumacetat und Diethylamin wurden auch stöchiometrisch-wirkende, wasserentziehende Substanzen wie T3P und Essigsäureanhydrid als vermittelnde Kondensationsreaktanden erprobt. Dabei kam es stets zur Bildung einer Reihe roter bis blauer Produkte, welche die säulen-chromatographische Aufreinigung weder mit Kieselgel noch mit Aluminiumoxid als Trägermaterial überstanden. Während des Aufarbeitungs- und Isolierungsprozesses kam es stets zur Entfärbung und damit zur Zersetzung der dargestellten Produkte. Mit Hilfe von MALDI-spektrometrischen Daten konnte allerdings das gewünschte Reaktionsprodukt **H-VI-I** im rohen Reaktionsansatz neben einer Reihe weiterer Nebenprodukte nachgewiesen werden.

3.3.3.4.2 Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften

Der Einfluss der Akzeptorsubstitution der Phenothiazin-Merocyanine **H-VI-Akz** auf die elektronischen Eigenschaften wurde mit Hilfe von cyclovoltametrischen Experimenten sowie Absorptions- und Emissionsspektroskopie untersucht.

Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammogramme aller Merocyanin-Chromophore zeigen reversible Oxidationsvorgänge im Spannungsbereich des verwendeten Lösungsmittels Dichlormethan. Im Vergleich zu den elektronenreichen Phenothiazin-Rhodaninen **Sub-VI-d** sind die ermittelten Elektronenübergänge anodisch, also zu höherer Energie verschoben. Dies hat zur Folge, dass das zweite Halbstufenpotential nur in drei Beispielen innerhalb des Lösungsmittelfensters identifizierbar ist. Bei den anderen Derivaten befinden sich die entsprechenden Ausschläge der Cyclovoltammogramme nahe dem Spannungsumkehrpunkt und sind somit auch mit Hilfe einer Convolution der aufgenommenen Daten nur zu erraten und befinden sich daher oberhalb eines Potentials von 1.70 V (vgl. Tabelle. 3.3-14, Abb. 3.3-32).

Tabelle 3.3-14: Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften der Akzeptor-substituierten Phenothiazin-Chromophore **H-VI-Akz**.

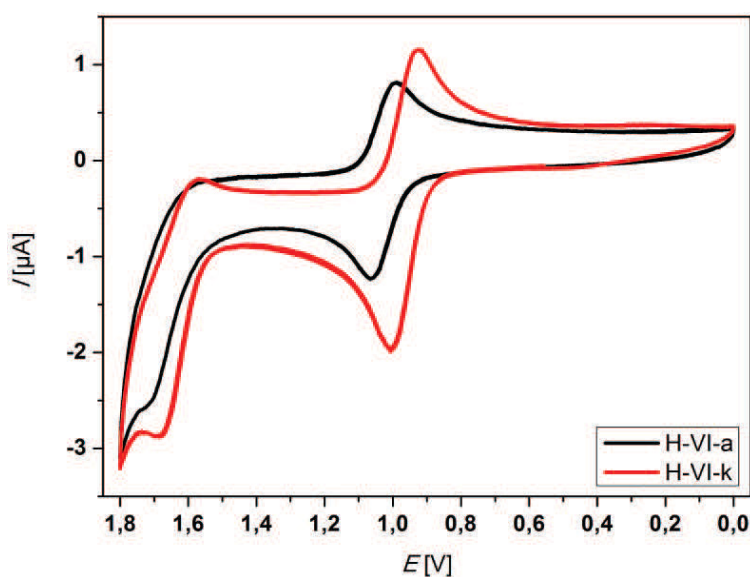
Chromophor	Cyclo- voltammetrie ^[a]		Absorption ^[d]	Emission ^[e]	Stokes Shift	HOMO-LUMO- Abschätzung	
	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[b]	$E_0^{+1/+2}$ [V] ^[b]	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm] ($\epsilon \cdot 10^3$ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] ^[g]	E_{0-0} [eV] ^[h]	$E(S^+/S^*)$ vs NHE [V] ^[i]
H-VI-a	0.95	– ^[c]	316 (16), 451 (15)	621	6100	2.31	–1.16
H-VI-b	0.92	– ^[c]	252 (25), 301 (18), 361 (21), 474 (28)	648	5700	2.20	–1.08
H-VI-c	0.89	– ^[c]	302 (20), 362 (19), 472 (28)	642	5700	2.21	–1.12
H-VI-d	0.90	1.56	252 (18), 305 (14), 366 (14), 478 (20)	651	5600	2.15	–1.05
H-VI-e	0.90	– ^[c]	254 (33), 312 (14), 332 (19), 366 (14), 503 (26)	674	5000	2.10	–1.00
H-VI-f	0.88	1.56	253 (18), 323 (29), 462 (19)	565	3900	2.41	–1.33
H-VI-g	0.89	– ^[c]	324 (21), 476 (19)	640	5400	2.28	–1.19
H-VI-h	0.90	– ^[c]	302 (27), 320 (24), 354 (10), 488 (18)	649	5100	2.17	–1.07
H-VI-k	0.89	1.56	256 (28), 392 (20), 566 (36)	– ^[f]	– ^[f]	–	–

^[a]Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $v = 100$ mV s⁻¹, Elektrolyt: [Bu₄N][PF₆], Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode.

^[b] $E_0 = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$ mit [Fc]/[Fc]⁺ oder [DMFc]/[DMFc]. ^[c]Außerhalb des Messbereichs. ^[d]Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-3}$ M.

^[e]Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-6}$ M. ^[f]Keine Fluoreszenz. ^[g] $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\max, \text{abs}} - 1/\lambda_{\max, \text{em}}$. ^[h] E_{0-0} : Energiewert des 0-0-Übergangs wurde aus dem Schnittpunkt der Absorptions- und Emissionsbande bestimmt. ^[i]Angeregter Zustand/Oxidationspotential $E(S^+/S^*) = E_{1/2}^{0/+1} - E_{0-0}$, mit $E_{1/2} = E_0 + 0.198$ V.

Eine genauere Betrachtung der ersten Oxidationspotentiale weist auf einen nur geringen Einfluss der Akzeptorkomponente auf die nötige Energie zur Entnahme eines Elektrons hin. In einem Bereich von 70 mV beugen sich alle neun untersuchten Merocyanine dem erzwungenen Elektronenentzug, wobei das Cyanessigsäure-substituierte Derivat **H-VI-a** mit 0.95 V hier mit Abstand am höchsten lag.

**Abbildung 3.3-32:** Cyclovoltammogramme der Akzeptor-substituierten Derivate **H-VI-a** (schwarze Linie) und **H-VI-k** (rote Linie).

Ohne erwähnenswerte Tendenzen zeigen die übrigen Chromophore Potentiale um 0.9 V, wobei das 4-Nitrophenylacetonitril-substituierte Phenothiazin **H-VI-f** den niedrigsten Wert der Studie von 0.88 V aufweist. Damit wird deutlich, dass im Vergleich zu einer Donorsubstitution der Akzeptor einen weitaus geringeren Einfluss auf das Oxidationsverhalten der korrespondierenden Merocyanine ausübt (vgl. Kapitel 3.3.2.2). Während mit Wahl der elektronenschiebenden Komponente ein Energiebereich von 510 mV abgedeckt werden konnte, sind die elektronenziehenden Fragmente gerade mal in der Lage ein Siebtel dieser Variabilität zu gewährleisten.

Absorptions- und Emissionseigenschaften

Die Akzeptor-substituierten Phenothiazin-Merocyanine **H-VI-Akz** weisen zwischen zwei und fünf breite Banden im UV/Vis-Bereich ihrer Absorptionsspektren auf, welche sich im Gegensatz zu ihren Donor-substituierten Pendanten nur schwer in energieähnlichen Übergängen zusammenfassen lassen (vgl. Tabelle 3.3-14; Abb. 3.3-33).

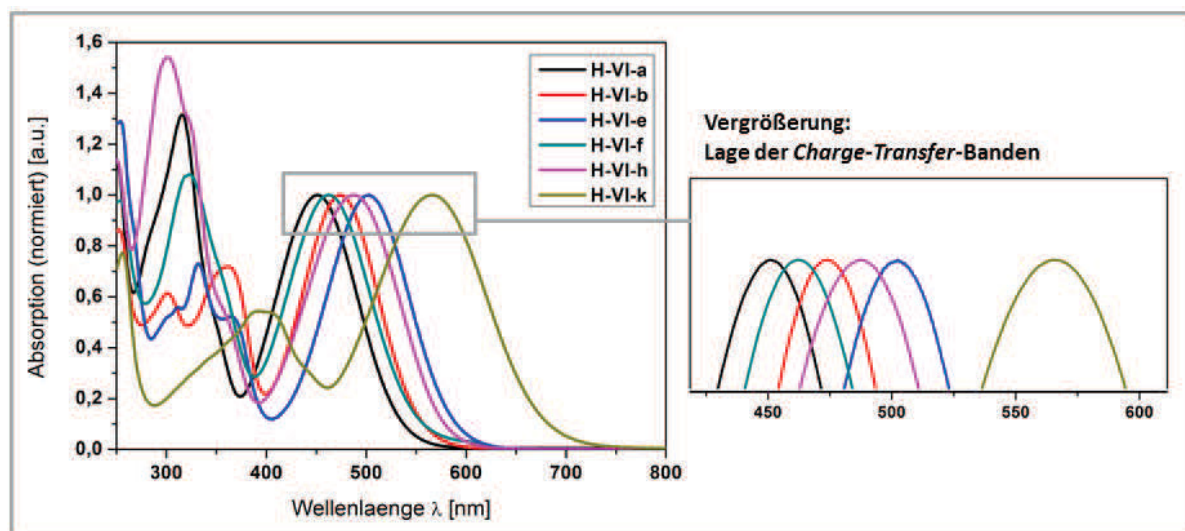


Abbildung 3.3-33: Absorptionsspektren (CH_2Cl_2 , RT) einer Auswahl Akzeptor-substituierter Phenothiazin-Merocyanine **H-VI-Akz** (links) und Vergrößerung der Lage der *Charge-Transfer*-Banden (rechts).

Derivate eines Akzeptormotivs wie Rhodanin (**H-VI-b**, **-c**, **-d**) oder Pyrazolon (**H-VI-g**, **-h**) zeigen zwar energetisch übereinstimmende Maxima der Phenothiazin-typischen Absorptionen, doch eine übergreifende Analyse versagt aufgrund der variablen Anzahl und Lage der Banden. Die Absorptionsspektren zeigen also im Ganzen eine stärkere Abhängigkeit von der elektronischen Natur des substituierten Akzeptors, als es für eine variable Donorsubstitution der Rhodanin-Derivate **Sub-VI-d** beobachtet werden konnte. Aufgrund dessen und der Fokussierung des Interesses auf das Anregungsvermögen im sichtbaren Spektralbereich soll sich die nachfolgende Diskussion ausschließlich auf die Lage und Gestalt der *Charge-Transfer*-Banden der Chromophore konzentrieren. Der erhöhte Einfluss der Akzeptorsubstitution macht sich auch in der Lage der *Charge-Transfer*-Banden bemerkbar, deren Maxima in einem Bereich von 451 bis 566 nm innerhalb dieser Vergleichsstudie variieren, was einer Energiedifferenz von 4505 cm^{-1} oder 0.56 eV entspricht. Analog zu den Ergebnissen des CV-Experiments zeigt das Cyanessigsäure-substituierte Phenothiazin **H-VI-a** die höchstenergetische Anregung bei 451 nm bei zugleich niedrigem Absorptionskoeffizienten von $15000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, was zu einer augenscheinlich gelben Färbung der Lösung in Dichlormethan führt (vgl. Abbildung 3.3-34, links). Entgegen dieser Beziehung zeigt der 4-Nitrophenylacetonitril-basierte Farbstoff **H-VI-f**, welcher sich durch das niedrigste Oxidationspotential Akzeptor-substituierter Phenothiazine auszeichnet zugleich eine vergleichsweise hypsochrome Absorption bei 460 nm. Die orangen Lösungen der Chromophore mit Rhodanin- (**H-VI-b**, **-c**, **-d**) und Pyrazolon-Akzeptormotiv (**H-VI-g**, **-h**) absorbieren zwischen 470 und

476 nm, wobei die Ligationsfunktion des Derivats **H-VI-h** einen zusätzlichen bathochromen Shift zu knapp 490 nm verursacht. Während erstere beachtliche Absorptionskoeffizienten von $28000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ aufweisen, zeigen die entsprechenden Pyrazolon-basierten Chromophore moderate Werte von rund $18000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, können zugleich aber mit einer verbreiterten Absorptionsbande aufwarten.



Abbildung 3.3-34: Fotografie, Akzeptor-substituierte Phenothiazin-Merocyanine **H-VI-a**, **-b**, **-e**, **-f**, **-h**, **-k** (v.l.n.r.) in Dichlormethan ($c = 20^{-3} \text{ M}$), bei Tageslicht.

Das niederenergetische Ende der Reihe bildet der korrespondierende Chromophor des Tricyano-substituierten Furans **H-VI-k** mit einem bathochrom verschobenen Absorptionsmaximum bei 566 nm und einem zeitgleich beachtlich gesteigerten Absorptionskoeffizienten von $36000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Dies resultiert in einer blau-violett gefärbten Lösung, der als alleiniger Farbstoff der Akzeptor-substituierten Phenothiazine keinerlei Fluoreszenz nachgewiesen werden konnte.

Abschätzung der Grenzorbitalenergien Akzeptor-substituierter Phenothiazine

Auch hier kann mit Hilfe der erhaltenen Experimentaldaten das energetische Potential der Grenzorbitale abgeschätzt werden (vgl. Tabelle 3.3-14, Abb. 3.3-35).

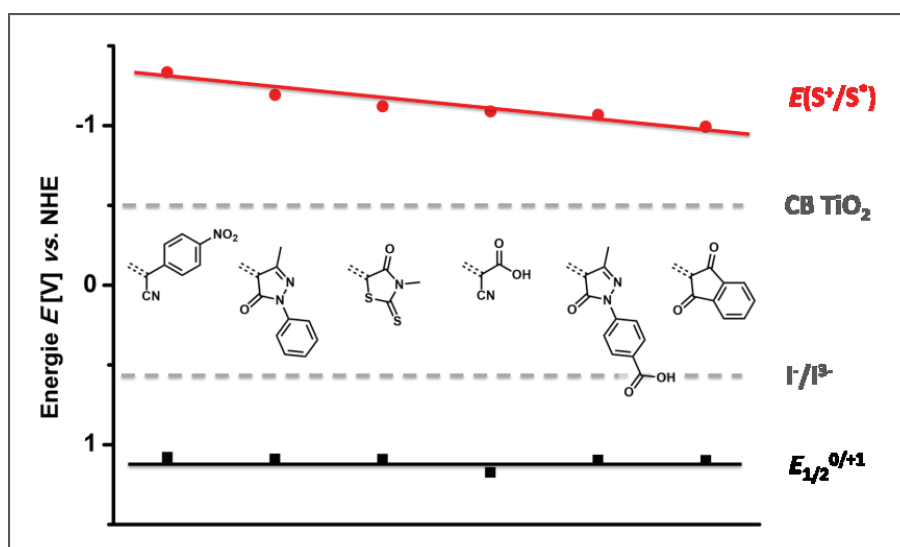


Abbildung 3.3-35: Schematisches Energielevel-Diagramm der Grenzorbitale(HOMO/LUMO) der Akzeptor-substituierten Chromophore **H-VI-Akz** mit sinkendem LUMO-Energieniveau (v.l.n.r.) in Bezug auf die Normalwasserstoffelektrode NHE.

Die aus den Oxidations-potentialen resultierenden HOMO-Energieniveaus zeigen nahezu konstante Werte innerhalb der Vergleichsreihe und präsentieren sich damit unabhängig von der vorliegenden Substitution. Im Gegenteil dazu kann mit der Wahl des Akzeptormotivs die energetische Lage des LUMO-Orbitals gezielt angesprochen werden. Mit der Ausprägung des elektronenziehenden Charakters stabilisiert sich das entsprechende Energieniveau. Gleichzeitig verringert sich die Energiedifferenz, die bei einer photonischen Anregung aufgebracht werden muss.

Die photophysikalischen Studien der vorangegangenen Kapitel zeigen die mögliche Beeinflussung der Grenzorbitale entsprechend Donor- bzw. Akzeptor-substituierter Chromophore. Starke elektronenschiebende Substituenten destabilisieren dabei das HOMO-Niveau, starke Akzeptoren stabilisieren im Gegenzug das LUMO-Niveau. Mit Hilfe einer geeigneten Kombination der Molekülfragmente sollte demnach die Energiedifferenz der Niveaus auf ein Minimum zu verringern sein, wodurch die Lichtausbeute und damit die Gesamteffizienzen korrespondierender Solarzellen zu verbessern wären (vgl. Abbildung 3.3-36).

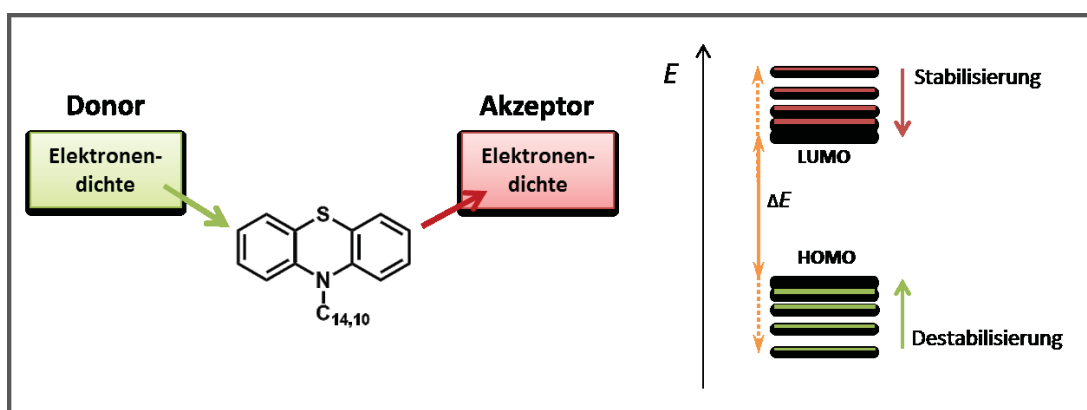


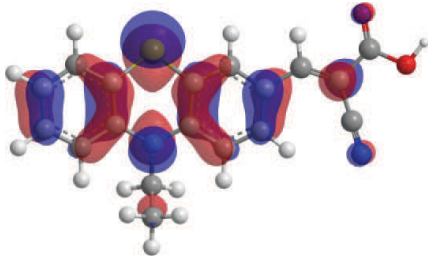
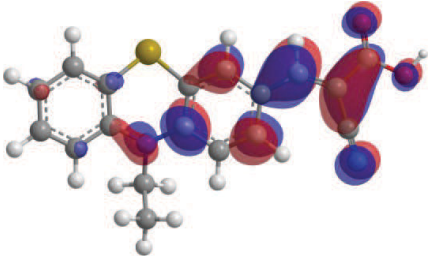
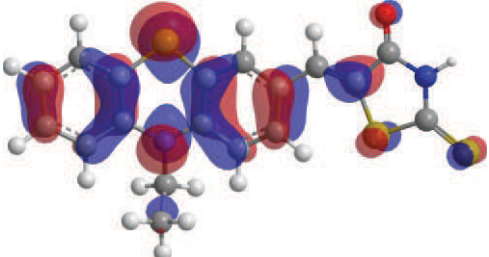
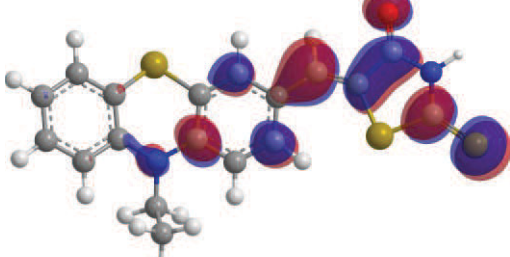
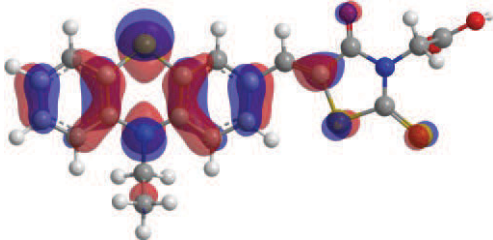
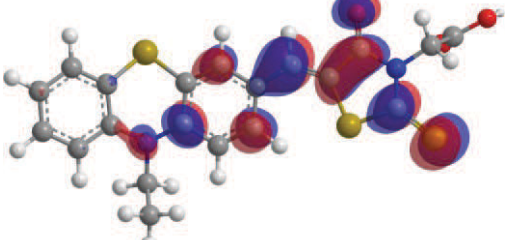
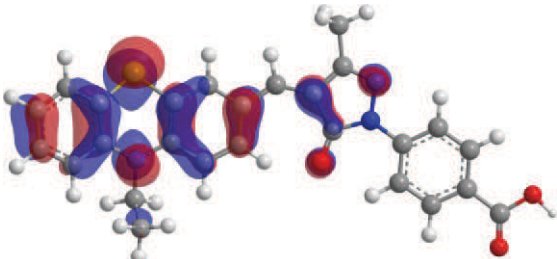
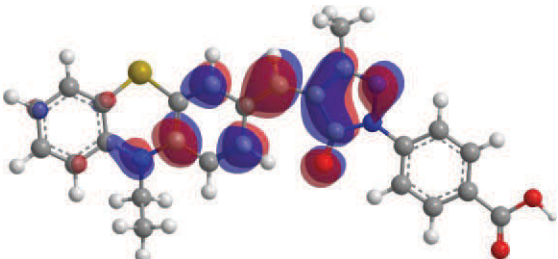
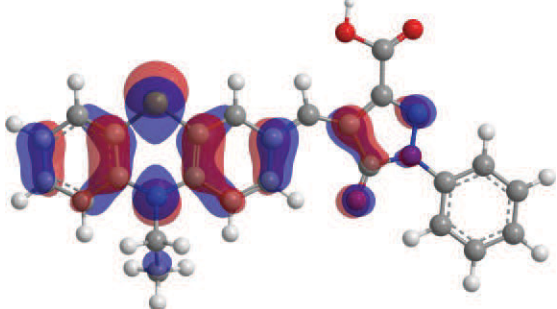
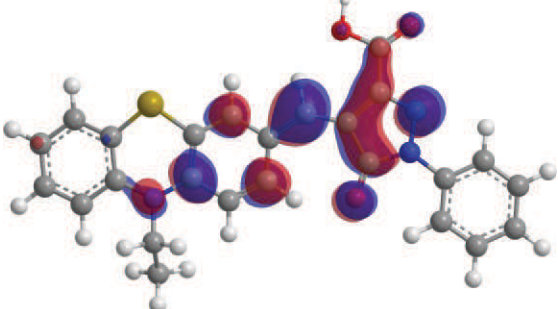
Abbildung 3.3-36: Schematische Darstellung des parallelen Einflusses elektronenziehender und -schiebender Substituenten auf die energetische Lage der Grenzorbitale des Merocyaninsystems.

Elektronische Struktur der Chromophore

Die Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeiten der Grenzorbitale der Akzeptor-substituierten Phenothiazine wurden ebenfalls durch theoretische Methoden bestimmt. Dazu wurden die geometrie-optimierten Strukturen der Verbindungen von *Lucilla Levi*, M.Sc. mittels DFT-Rechnungen unter Verwendung des B3LYP-Funktional³⁰⁰ und *Poples* 6-311G*-Basissatz³⁰¹ mit Hilfe der Software GAUSSIAN09³⁰² berechnet und die Elektronendichteverteilung der HOMOs und LUMOs bestimmt. Die Elektronendichten der HOMOs der in Tabelle 3.3-15 dargestellten Chromophore präsentieren trotz Variation des Akzeptors nahezu identische Verteilungen. Der Großteil der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit erstreckt sich dabei gleichverteilt über das tricyclische Phenothiazingerüst, wobei nur ein verhältnismäßig geringer Anteil auch auf der jeweiligen Akzeptorkomponente lokalisiert ist. Die Beobachtungen der makroskopischen Studien der photophysikalischen und elektrochemischen

Eigenschaften, die auf eine geringe Beeinflussung des HOMO-Niveaus bei Variation der Akzeptorkomponente hindeuten, können somit auch durch diese theoretische Betrachtung belegt werden.

Tabelle 3.3-15: Geometrieoptimierte Strukturen und Elektronendichteverteilung der HOMOs und LUMOs der Phenothiazin-Merocyanine **H-VI-a**, **-b**, **-d**, **-h**, **-i**.

Chromophor		
	HOMO	LUMO
H-VI-a		
H-VI-b		
H-VI-d		
H-VI-h		
H-VI-i		

Da die LUMO-Elektronendichteverteilung jedoch größtenteils auf der Akzeptorkomponente lokalisiert ist, kann hier von einer größeren strukturellen Abhängigkeit ihres energetischen Potentials und der elektronischen Verteilung ausgegangen werden. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit erstreckt sich dabei im Wesentlichen entlang des Merocyaninmotivs; angefangen beim Stickstoffatom des Thiazinrings über den substituierten, anellierten Benzoring, entlang der verbrückten Methineinheit bis hin zum eigentlichen Akzeptormotiv, wobei hier klar der Schwerpunkt der Dichteverteilung auszumachen ist.

Die Tabelle stellt eine gezielte Auswahl der dargestellten Akzeptor-substituierten Phenothiazin-Chromophore dar; jene die sich aufgrund einer entsprechenden Ligationsfunktion als Sensibilisatoren Titandioxid-basierter Solarzellen eignen. Anhand der Elektronendichteverteilung der Grenzorbitale lassen sich die relevanten Elektronenübergänge des Photon-zu-Elektron-Umwandlungsprozesses, während des Betriebs der Solarzelle, genauer betrachten und ihre Effizienzen erahnen. Dabei spielen vor allem der photoinduzierte *Charge-Transfer*-Prozess innerhalb der strukturellen Grenzen des Chromophors sowie die eigentliche Positionierung der Ladungsverteilung des angeregten Zustands in Bezug zur Anbindungsstelle zum Halbleitermaterial eine entscheidende Rolle. Ihre Charakteristik entscheidet über die Effizienz erfolgreich induzierter Elektronen ins Halbleitermaterial und die Rate der Rekombinationen. Unter der Voraussetzung eines dominierenden Anteils des HOMO-LUMO-Übergangs an der längstwelligsten Absorptionsbande, sollte sich der angeregte Zustand durch einen ausgeprägten *Charge-Transfer*-Charakter auszeichnen. Dies ist in allen dargestellten Beispielen der Fall und sollte sich bei geeigneter Donor-Substitution zudem verstärken. Die dadurch bedingte distanzierte Lokalisation der positiven Ladung nach erfolgreicher Elektroninjektion erschwert den Rekombinationsprozess mit Elektronen des Halbleitermaterials und favorisiert stattdessen die gewünschte Reaktion mit dem Elektrolytsystem.

Die elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der LUMOs präsentieren sich jedoch sehr unterschiedlich in Bezug zu den jeweiligen Anbindungsstellen der Chromophore und bedürfen einer genaueren Betrachtung. Die Anbindung des Cyanessigsäure-substituierten Derivats **H-VI-a** erfolgt über die freie Carbonsäure ihres Akzeptorfragments, die gleichzeitig Teil der eigentlichen Merocyanineinheit ist. Die Vereinigung beider Teilaufgaben auf ein Strukturmotiv begünstigt die Orbitalüberlappung des LUMOs und des Leitungsbandes des Halbleitermaterials, wodurch die Elektroneninjektion erleichtert wird. Ähnliches gilt für das Pyrazolonessigsäure-substituierte Derivat **H-VI-i**. Hier fungiert die Carbonsäure zwar nicht als Teil des eigentlichen, konjugierten Merocyanins, doch kann sie aufgrund ihrer unmittelbaren Nähe einen Großteil der elektronischen Dichteverteilung beanspruchen, was wiederum Folgeprozesse begünstigt. Das Rhodanin-Akzeptormotiv der Verbindung **H-VI-b** erfährt seine Anbindung ans Titandioxid über den Sauerstoff der mesomeren Grenzstruktur in Gestalt des entsprechenden Acetimidats. Dieses entspricht zwar nicht der berechneten Struktur des Rhodanins,

doch konnten vorangegangene Studien von *Tian et al.* vergleichbarer Strukturen eine hervorragende Kommunikation der im Elektronentransferprozess eine Rolle spielenden Orbitale beweisen.²²⁴ Anders verhält es sich bei der Essigsäure-substituierten Variante des Typs **H-VI-d**. Die Substitution dieser Ankergruppe zeigt keinen Einfluss auf die Elektronendichteverteilung der Grenzorbitale. Das LUMO verteilt weiterhin den Großteil seiner elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit über die isolierten Carbonyl- und Thiocarbonylstrukturfragmente des Akzeptormotivs. Eine erfolgreiche Elektroneninjektion ins angrenzende Halbleitermaterial ist daher mit einer distanziellen Überwindung verbunden, die den Erfolg dieses Prozesses vermutlich schmälert. Das Akzeptormotiv der Pyrazolon-Benzoesäure des Chromophors **H-VI-h** scheint gänzlich ungeeignet als gleichzeitige Verbindungsmodalität entsprechender Solarzellenarchitekturen. Der substituierte Phenylring, der das eigentliche Akzeptormotiv des Merocyanins und die Ligationsfunktion in Form der freien Carbonsäure voneinander trennt, weist keinerlei Elektronendichte im photoangeregten Zustand auf. Dies resultiert in einer großen zu überwindenden Distanz einer erfolgreichen Elektroneninjektion, die sich vermutlich negativ auf die eigentliche Rate erzeugter Ladungen ausübt und die Performance korrespondierender Solarzellen begrenzt.

Diese theoretische Studie dient einer ersten Betrachtung der elektronischen Transferprozesse innerhalb der photochemischen Zellarchitekturen. Morphologische Effekte, intermolekulare Wechselwirkungen der Chromophore untereinander und in Bezug zu den angrenzenden Medien wie der Titandioxidoberfläche oder dem Elektrolyten bleiben dabei jedoch vollkommen unbeachtet, was nicht zuletzt der Tatsache des Mangels geeigneter Methoden geschuldet ist. Die letztendlich erreichte Performance einer Solarzelle ist daher schwer abzuschätzen und bedarf in der Regel eines praktischen Anwendungsversuchs innerhalb einer entsprechenden elektrochemischen Solarzellenkonstruktion.

3.3.3.4 Optimierungstudien zur Kupplungs-Kondensations-Sequenz

Ausgehend vom strukturell einfachsten, bifunktionalen Grundkörper, 4-Brombenzaldehyd **5f** wurden die ersten synthetischen Optimierungstudien zur geplanten Kupplungs-Kondensations-Sequenz durchgeführt (vgl. Abbildung 3.3-37). Zunächst wurde das Augenmerk auf die *Suzuki*-Kupplung gelegt. Durch Variation der Reaktionsbedingungen bei gleichzeitigem Studium des fortlaufenden Reaktionsumsatzes und durch kontinuierliche dünnschichtchromatographische Beobachtungen wurde die maximal isolierbare Ausbeute auf ihr Optimum gesteigert. Dabei kam eine überschaubare Auswahl elektronisch und strukturell unterschiedlicher Organylboronsäuren bzw. -säureester (Tolylboronsäure **18b**, Methylpyrazolylpinacolboran **18l** und Thiophen-3-boronsäure **18f**) zum Einsatz, um eine mögliche Beeinflussung des Kupplungsprozesses ihrerseits zu untersuchen.

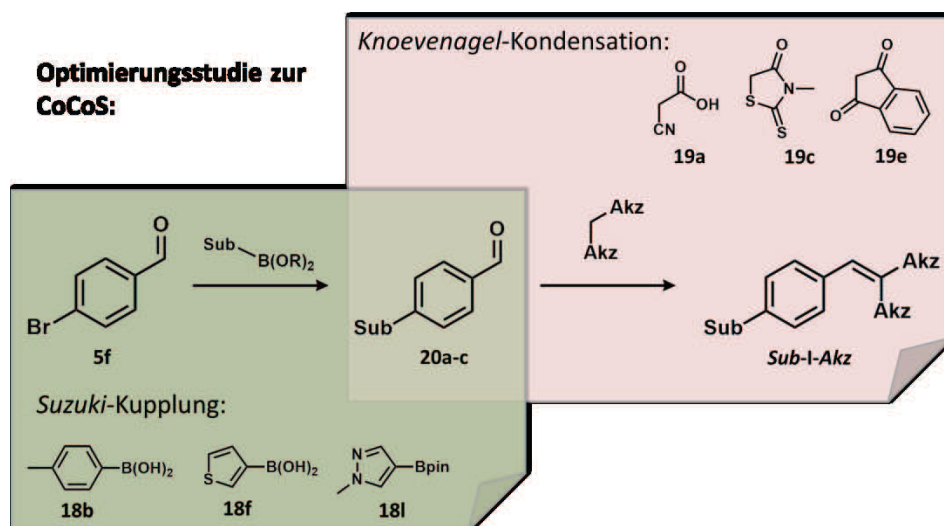
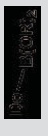
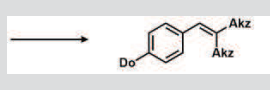
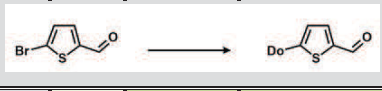
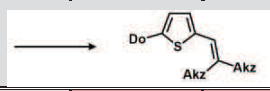


Abbildung 3.3-37: Optimierungstudie zur geplanten Kupplungs-Kondensations-Sequenz. Getrennte Betrachtung der *Suzuki*- (grün) und *Knoevenagel*-Reaktion (rot), unter Variation der Reaktionsbedingungen und der Reaktionspartner.

Vielversprechende Reaktionsansätze wurden darüber hinaus in der vollständigen Synthesesequenz erprobt, indem sich der Übergangsmetall-katalysierten Kreuzkupplung die *Knoevenagel*-Kondensation im Ein-Topf-Verfahren anschloss, auch hier unter Variation der Reaktionsbedingungen. Als CH-acide Kondensationspartner dienten die Cyanessigsäure **19a**, *N*-Methylrhodanin **19c** und Indandion **19e**, da sie sich in ihren Reaktivitäten und Eigenschaften stark unterscheiden.

Die Optimierungstudie umfasst eine Vielzahl von Reaktionsansätzen mit unterschiedlichsten Bedingungen, welche auf einen Bruchteil zusammengefasst in Tabelle 3.3-16 zu finden sind. Diese spezielle Auswahl gibt in gekürzter Form und auf das wesentliche beschränkt die Optimierung und den Entwicklungsgang der Kupplungs-Kondensations-Sequenz wieder.

Tabelle: 3.3-16: Optimierungsstudie zur Kupplungs-Kondensations-Sequenz.

Suzuki-Kupplung:						Knoevenagel-Kondensation:			
Eintrag		Base	Katalysator-system	Reaktionsbedingungen Lsm., T (°C), t [h]	Produkt 20 Ausbeute (%) ^[a]		Organo-katalysator	Reaktionsbedingungen Lsm., T (°C), t [h]	Chromophor Ausbeute (%) ^[a]
5f									
1	18b	K ₂ CO ₃	Pd(OAc) ₂ /PPh ₃	H ₂ O/DME, (100), 6	20a (92)	19c	NH ₄ OAc	AcOH, (100), 6	2-I-c (81)
2	18b	K ₂ CO ₃	Pd ₂ dba ₃ /PPh ₃	H ₂ O/DME, (100), 6	20a (84)				
3	18b	K ₂ CO ₃	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ /PPh ₃	H ₂ O/DME, (100), 6	20a (80)				
4	18b	K ₂ CO ₃	Pd(PPh ₃) ₄	H ₂ O/DME, (100), 6	20a (97)	19c	NH ₄ OAc	AcOH, (100), 6	2-I-c (88)
5						19a	NH ₄ OAc	AcOH, (100), 6	2-I-a (0)
6						19e	NH ₄ OAc	AcOH, (100), 6	2-I-e (22)
7						19c	Piperidin	(100), 6	2-I-c (68)
8	18f	K ₂ CO ₃	Pd(PPh ₃) ₄	"	20b (95)				
9	18l	K ₂ CO ₃	Pd(PPh ₃) ₄	"	20c (49)				
10	18l	K ₂ CO ₃	Pd(PPh ₃) ₄	H ₂ O/DME, (100), 16	20c (64)				
11	18b	K ₂ CO ₃	Pd(PPh ₃) ₄	Toluol, (100), 6	20a (42)				
12	18b	K ₂ CO ₃	Pd(PPh ₃) ₄	CH ₂ Cl ₂ , (35), 6	-				
13	18b	K ₂ CO ₃	Pd(PPh ₃) ₄	THF, (66), 6	20a (52)				
14	18b	K ₂ CO ₃	Pd(PPh ₃) ₄	1,4-Dioxan, (100), 6	20a (48)				
15	18b	K ₃ PO ₄	Pd(PPh ₃) ₄	1,4-Dioxan, (100), 6	20a (8)				
16	18b	Cs ₂ CO ₃	Pd(PPh ₃) ₄	1,4-Dioxan, (100), 6	20a (89)	19c	NH ₄ OAc	AcOH, (100), 6	2-I-c (85)
17						19e	NH ₄ OAc	AcOH, (100), 6	2-I-e (42)
18	18b	CsOAc	Pd(PPh ₃) ₄	1,4-Dioxan, (100), 6	20a (94)	19c	--	AcOH, (100), 6	2-I-c (79)
19	18b	NH ₄ OAc	Pd(PPh ₃) ₄	1,4-Dioxan, (100), 6	-				
20	18b	CsF	Pd(PPh ₃) ₄ 2 mol%	1,4-Dioxan, (100), 5	20a (98)	19c	NH ₄ OAc	AcOH, (100), 6	2-I-c (94)
21						19e	NH ₄ OAc	AcOH, (100), 6	2-I-c (49)
22						19e	Et ₂ NH (k)	AcOH, (100), 3	2-I-e (82)
23	18f	CsF	Pd(PPh ₃) ₄ 2 mol%	1,4-Dioxan, (100), 5	20b (95)	19c	NH ₄ OAc	AcOH, (100), 6	5-I-c (85)
24	18l	CsF	Pd(PPh ₃) ₄ 2 mol%	1,4-Dioxan, (100), 8	20c (65)	19c	NH ₄ OAc	AcOH, (100), 6	11-I-c (59)
									
25	18b	Cs ₂ CO ₃	Pd(PPh ₃) ₄ 2 mol%	1,4-Dioxan, (100), 16	n.i.	19a	NH ₄ OAc	AcOH, (100), 6	2-II-a (61)
26	18b	CsF	Pd(PPh ₃) ₄ 2 mol%	1,4-Dioxan, (100), 16	n.i.	19c	NH ₄ OAc	AcOH, (100), 5	2-II-c (76)
27	18b	CsF	Pd(PPh ₃) ₄ 2 mol%	1,4-Dioxan, (100), 16	n.i.	19e	Et ₂ NH (k)	AcOH, (100), 3	2-II-e (80)
Weiterführende Reaktionsansätze:						Erläuterungen:			
						Chronologischer Verlauf der Entwicklung. Änderungen zum Vorversuch sind fett markiert. Nur erfolgversprechende Ansätze der Suzuki-Kupplung (grün) wurden darüber hinaus innerhalb der Sequenz erprobt (vgl. Eintrag 1 vs Eintrag 2). Die sich anschließende Knoevenagel-Kondensation (rot) erfolgte z.T. unter Variation der Bedingungen (vgl. Eintrag 4-7); Dunkle Tabellenfeldmarkierung weist auf finale Reaktionsbedingungen der CoConS hin.			
28	18b	CsF	Pd(PPh ₃) ₄ 3 mol%	1,4-Dioxan, (100), 16	20d (92)				
						[a] Isolierte Ausbeuten. (k): katalytische Mengen n.i.: nicht isoliert			
29	18b	CsF	Pd(PPh ₃) ₄ 3 mol%	1,4-Dioxan, (100), 16	7a (94)				

Ausgehend von den bewährten und in Kapitel 3.3.2 vorgestellten Reaktionsbedingungen der *Suzuki*-Kreuzkupplung zum Aufbau Donor-substituierter Phenothiazincarbaldehyde konnte mit 97 % isolierter Ausbeute des diphenylischen Kupplungsproduktes **20a** eine potente Ausgangsbasis geschaffen werden (Tab. 3.3-16, Eintrag 4). Ein Wechsel des Katalysatorsystems hin zu anderen Palladiumquellen wie Palladium(II)acetat, Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) oder Palladium(II)chlorid, jeweils in Kombination mit dem Liganden Triphenylphosphan, zeigte zwar ebenfalls hohe Aktivitäten, konnte allerdings nicht die exzellenten Ausbeuten des Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0)-katalysierten Ausgangsversuchs reproduzieren, geschweige denn überbieten (Eintrag 1-3). Analoge Reaktionsansätze mit den alternativen Boronsäuren/-säureestern lieferten im Falle des Thiophenderivats **18f** vergleichbare Ausbeuten, während für die Methylpyrazolspezies **18l** ein Rückgang auf unter 50 % zu verzeichnen war. Dies könnte mit dem komplexierenden Charakter des *N*-heterocyclischen Moleküls und einer damit einhergehenden Desaktivierung des Katalysators erklärt werden. Verlängerte Reaktionszeiten, die bis zu 16 h lang gewählt wurden, konnten dem Problem ansatzweise entgegenwirken und die Ausbeute um 15 % steigern (Eintrag 8-10). Diesen wässrigen Reaktionsbedingungen folgend, konnten erste Ein-Topf-Synthesen mit zum Teil erfolgsversprechender Chromophorbildung durchgeführt werden. Mit Ammoniumacetat als Organokatalysator und Essigsäure als Cosolvenz konnte *N*-Methylrhodanin **19c** als CH-acide Akzeptorverbindung erfolgreich an das diphenylische System mit einer Gesamtausbeute von 88 % gekuppelt werden. Analoge Ansätze mit Cyanessigsäure **19a** und Indandion **19e** versagten jedoch mit 0 bzw. 22 Prozent des gewünschten Produktes. Da hier lediglich das *Suzuki*-Zwischenprodukt und im Falle des Indandions zusätzlich farbige Nebenprodukte isoliert werden konnten, lag die Problematik offensichtlich im Kondensationsschritt der Ein-Topf-Reaktion. Ein Wechsel des sauren Reaktionsmilieus, hin zu basischen Bedingungen durch Weglassen des Cosolvenzes und gleichzeitiger Katalyse durch Piperidin schmälerete sogar die erreichbare Ausbeute des Rhodanin-Produktes **2-I-c** auf nun 68 % (vgl. Eintrag 4-7). Ein Grund dafür dürften die extrem alkalischen Umstände des Reaktionsansatzes gewesen sein, da neben Piperidin auch die unverbrauchten Äquivalente der Base der *Suzuki*-Kupplung zugegen waren. Mit Abfangen dieser überschüssigen Base bewirkte die Zugabe des Cosolvenzes in Form von Essigsäure die Bildung eines Essigsäure/Acetat-Puffers, welche die *Knoevenagel*-Kondensation unter milden Bedingungen ablaufen ließ. Aus diesem Grund stellten die sauren Bedingungen im Folgenden die Methode der Wahl dar. Außerdem konnte eines der Nebenprodukte der Indandion-Reaktion als intermolekulares Kondensationsprodukt dieses Eduktes charakterisiert werden, dessen Bildung literaturbekannt in der Anwesenheit angesäuerten Wassers begünstigt ist.³¹² Daher konnte als nächstes Ziel eine wasserfreie Variante der Kupplungs-Kondensations-Sequenz formuliert werden. Mit Kaliumcarbonat als Base und Tetrakis als Katalysator wurde das Lösungsmittel variiert, wobei THF, Toluol, 1,4-Dioxan und Dichlormethan Anwendung fanden (vgl. Eintrag 11-14). Dies führte auch bei Variation des Katalysator-

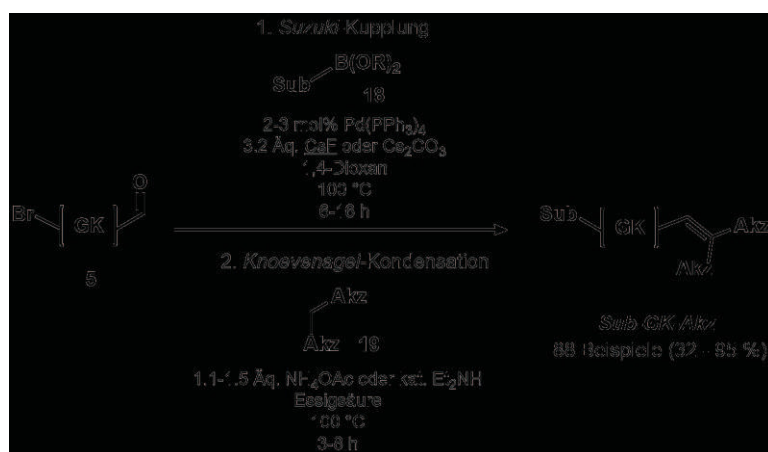
systems stets zu unbefriedigenden Ausbeuten von 30 - 50 % des *Suzuki*-Kreuzkupplungs-produktes. Der Grund dieser niedrigen Reaktivität war in der schlechten Löslichkeit der Base in den organischen Lösungsmitteln zu finden, weshalb sich das folgende Screening mit Alternativen beschäftigte. Die Optimierungsstudie zur Wahl der Base wurde parallel unter Zuhilfenahme der Lösungsmittel 1,4-Dioxan und Toluol durchgeführt. Aufgrund der nahezu identischen Ergebnisse, zudem aber der besseren Verfügbarkeit des ersteren, wurde 1,4-Dioxan fortan als Lösungsmittel der Wahl verwendet. Während der Einsatz von Kaliumphosphat lediglich zu 5 % der diphenylischen Spezies **20a** führte, eigneten sich Caesiumcarbonat, Caesiumfluorid und Caesiumacetat aufgrund ihrer durch die Größe des Metall-Gegenions, gesteigerten Löslichkeit nahezu identisch gut als Base in der wasserfreien Versuchsdurchführung (Eintrag 15-22). Da letztere als milde Base in der Lage sein sollte sowohl die *Suzuki*-Kupplung anzutreiben als auch die *Knoevenagel*-Kondensation zu unterstützen, wären optimierte Reaktionsbedingungen mit diesem Caesiumsalz atomökonomisch zu favorisieren. Es zeigte sich allerdings, dass die marginal geringeren Ausbeuten der Acetat-unterstützten Kupplung sowie die des Kondensationsprozesses aufgrund des Fehlens der Ammonium-Komponente, am Ende zu deutlichen Einbußen der Gesamtausbeuten führten. Ein Versuch die Acetatquelle zu variieren und damit eine gesteigerte Reaktivität zu erreichen misslang. Die entsprechenden Kalium- und Natriumsalze zeigen eher geringere Reaktivitäten. Ammoniumacetat hingegen versagte schon den Einsatz in der *Suzuki*-Kupplung, was mit der verminderten Basizität zu erklären ist. Caesiumcarbonat zeigte ebenfalls eine hervorragende Reaktivität, die in sehr guten Ausbeuten des *Suzuki*-Produktes resultierte. Aufgrund seiner voluminösen Natur verdickte es allerdings die Reaktionslösung so sehr, dass stets Niederschläge ohne fortlaufende Durchmischung im Reaktionsgefäß entstanden, was unter Umständen zu Ausbeuteverlusten führte. Dem konnte mit erhöhter Lösungsmittelzugabe oder einer weiteren alternativen Base, Caesiumfluorid begegnet werden. Caesiumfluorid zeigt zum einen eine hervorragende Löslichkeit in den organischen Lösungsmitteln Toluol und 1,4-Dioxan ohne dabei den Reaktionsansatz zu verdicken, zum anderen unterstützte es die Kupplungsreaktionen mit ausgezeichneten Ausbeuten bis zu 98 % für die diphenylische Spezies **20a**. Analoge Versuche mit den Thiophen-, Carbazol- und Phenothiazin-basierten bifunktionalen Grundkörpern (**5e**, **5c**, **5a**) sowie die zur Auswahl stehenden Boronsäuren/-säureestern konnten ausnahmslos mit Erfolg unter diesen nun optimierten Bedingungen durchgeführt werden (vgl. Eintrag 20-28). Die Ansatzreihen zeigten allerdings auch, dass sich bei den ausgedehnten Molekülstrukturen wie Phenothiazin oder *N*-heterocyclischen, komplexierenden Edukten eine Erhöhung der Katalysatorbeladung von 2 auf 3 mol% sowie eine verlängerte Reaktionszeit als positiv erwiesen und damit die geeignetste Reaktionsdurchführung darstellten. Zu kurz gewählte Reaktionsdauern der *Suzuki*-Kupplung führten zu einer unvollständigen Umsatzbilanz und damit zur Bildung zweier unterschiedlicher Chromophore am Ende der CoConS. Neben dem gewünschten Produkt lag in diesen Fällen zudem der entsprechende, nach

wie vor bromierte Farbstoff in der Reaktionsmischung vor, der sich nur unter hohem Zeit- und Arbeitsaufwand auftrennen ließ. Mit Hilfe dieser nun optimierten Reaktionsbedingungen, der Caesiumfluorid unterstützten, wasserfreien *Suzuki*-Kupplung und der Ammoniumacetat-katalysierten und Essigsäure/Acetat-gepufferten *Knoevenagel*-Kondensation war es nun möglich im Ein-Topf-Verfahren die korrespondierenden Chromophore der besagten Edukte zu synthetisieren (Tab. 3.3-17, Eintrag 20-27). Dabei konnten die zu Anfang der Optimierungsstudie erreichten guten Ausbeuten der Rhodanin-Farbstoffe nochmals übertroffen werden. Im Falle der Verbindung **2-I-c** konnten so respektive 94 % des gewünschten Produktes isoliert werden. Die Ausbeuten der Indandion-Chromophore konnten durch die wasserfreie Reaktionsführung zwar leicht gesteigert werden, litten jedoch nach wie vor unter der Bildung des Pyridin-haltigen Nebenproduktes (vgl. Kapitel 3.3.3.3.1). Eine entsprechende Anpassung des Organokatalysators durch Austausch des Ammoniums durch katalytische Mengen eines sekundären Amins behob das Problem und resultierte in der selektiven Bildung von 82 % des gewünschten Produktes **2-I-e** (Eintrag 22).

Die erarbeitete Reaktionsvorschrift konnte nun auch auf den Thiophen-basierten, bifunktionalen Grundkörper **5e** übertragen werden, so dass die entsprechenden Produkte mit guten Ausbeuten zwischen 61 und 80 % zu synthetisieren waren (Eintrag 25-27). Hier war auch die Cyanessigsäure **19a** als CH-acide Komponente problemlos einsetzbar und führte zum gewünschten Kondensationsprodukt **2-II-a**, während der diphenylische Pendant **2-I-a** auch nach eingehenden Optimierungsbemühungen nicht zu erhalten war oder aufgrund von Löslichkeitsdefiziten eine erfolgreiche Isolierung versagte.

3.3.3.5 Darstellung funktionaler Chromophore mittels CoCon-Sequenz

Die optimierten Bedingungen der Kupplungs-Kondensations-Sequenz im Ein-Topf-Verfahren sind in Schema 3.3-26 zusammengefasst. Mit Hilfe ihrer wurde im Folgenden eine Vielzahl unterschiedlichster Chromophorsysteme synthetisiert. Insgesamt 88 Kombinationen der zur Verfügung stehenden Edukte in Form der bifunktionalen Grundkörper **5**, der Organylboronsäuren/-säureester **18** sowie der CH-aciden Akzeptorverbindungen **19** konnten innerhalb dieser Arbeit in ihre korrespondierenden Farbstoffen überführt werden. Diese enorme Anzahl verdeutlicht eindrucksvoll das diversitätsorientierte Potential dieser neuen Synthesesequenz.



Schema 3.3-26: Optimierte Bedingungen der Kupplungs-Kondensations-Sequenz im Ein-Topf-Verfahren zur Darstellung substituierter Chromophore des Typs **Sub-GK-Akz**.

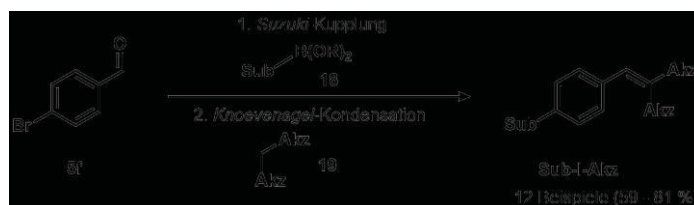
Die korrespondierenden Chromophore des Typs **Sub-GK-Akz** konnten dabei in moderaten bis hervorragenden Ausbeuten von 36 bis 95 % isoliert werden. Ausbeuteverluste waren meist mehr auf eine erschwerte Aufarbeitungsprozedur, als auf Inkompatibilitäten der eingesetzten Edukte zurückzuführen. Wie bei den Akzeptor-substituierten Phenothiazinen **H-VI-Akz** konnte auch bei den Produkten der CoConS ausnahmslos die selektive Bildung eines einzigen Isomers beobachtet werden, dessen Konfiguration, der des entsprechend unsubstituierten Derivats der *Knoevenagel*-Kondensation entspricht.

Außerdem wurden designoptimierte Derivate der Phenothiazin-Merocyanine und entsprechende Analoga für den Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit Hilfe der neuen Ein-Topf-Methodik synthetisiert.

Die folgende Diskussion der synthetischen Arbeiten zur Darstellung der Chromophore kann in sechs Teilbereiche gegliedert werden, welche sich den einzelnen zugrundeliegenden bifunktionalen Grundkörpern widmen.

Phenyl-basierte Chromophore (*Sub-I-Akz*)

Die phenyl-basierten Chromophore zählen zu den strukturell einfachsten Derivaten und wurden anfänglich zur Erprobung der Sequenz und zum Erlangen einer gewissen Kontinuität der praktischen Arbeiten synthetisiert (vgl. Schema 3.3-27). Ihr einfacher analytischer Strukturbeweis verhalf zu einer zügigen Optimierung der Reaktionssequenz.



Schema 3.3-27: CoCon-Sequenz zum Aufbau Phenyl-basierter *Push-Pull*-Chromophore des Typs *Sub-I-Akz*.

Insgesamt konnten zwölf unterschiedliche Derivate mit moderaten bis guten Ausbeuten von 59 bis 81 % synthetisiert und vollständig charakterisiert werden (vgl. Tabelle 3.3-17). Dabei unterlag die Wahl des Bororganyls keinerlei Einschränkungen. Die Bindungsbildung konnte zu den gewählten Toly-, Phenyl-, Thiophen- und Phenothiazinfragmenten erfolgreich realisiert werden. Die leicht geringere Ausbeute des Pyrazolonderivats ist auf die komplexierenden Eigenschaften des *N*-heterocyclischen Systems zurückzuführen. Eine Verlängerung der Reaktionsdauer konnte dem Problem ansatzweise begegnen und die Ausbeute leicht erhöhen. Auch die Akzeptorkomponente konnte frei variiert werden, wobei lediglich die Umsetzung mit Cyanessigsäure **19a** fehlschlug. Ein entsprechend substituiertes diphenylisches Derivat **2-I-a** konnte auch nach eingehenden Optimierungsanstrengungen nicht nachgewiesen werden, was vermutlich auf eine unzureichende Löslichkeit des Produktes zurückzuführen ist.

Tabelle 3.3-17: Ansatz-tabelle der CoConS zum Aufbau Phenyl-basierter *Push-Pull*-Chromophore des Typs *Sub-I-Akz*.

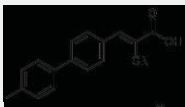
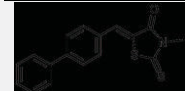
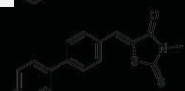
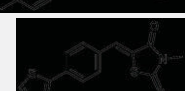
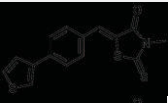
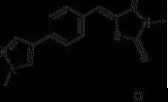
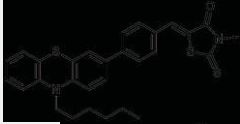
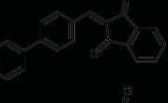
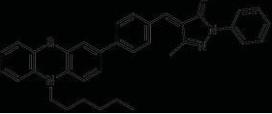
Eintrag	Donor 18	Akzeptor 19	Variable Reaktionsbdg.	Produkt (Ausbeute [%]) ^[a]
1	18b	19a	CsF / NH ₄ OAc	 2-I-a (-)
2	18b	19b	CsF / NH ₄ OAc	 2-I-b ^[b] (81)
3	18a	19c	CsF / NH ₄ OAc	 1-I-c (91)
4	18b	19c	CsF / NH ₄ OAc	 2-I-c (94)
5	18g	19c	CsF / NH ₄ OAc	 6-I-c (87)

Tabelle 3.3-17: Ansatz-tabelle der CoConS zum Aufbau Phenyl-basierter *Push-Pull*-Chromophore des Typs *Sub-I-Akz.*

Eintrag	Donor 18	Akzeptor 19	Variable Reaktionsbdg.	Produkt (Ausbeute [%]) ^[a]
6	18f	19c	CsF / NH ₄ OAc	 5-I-c (85)
7	18l	19c	CsF / NH ₄ OAc	 11-I-c (59)
8	18o	19c	CsF / NH ₄ OAc	 14-I-c (79)
9	18a	19e	CsF / NEt ₂ H	 1-I-e (82)
10	18l	19e	CsF / NEt ₂ H	 11-I-e (71)
11	18b	19f	CsF / NEt ₂ H	 2-I-f^[b] (86)
12	18b	19g	CsF / NEt ₂ H	 2-I-g (87)
13	18o	19g	CsF / NEt ₂ H	 14-I-g (76)

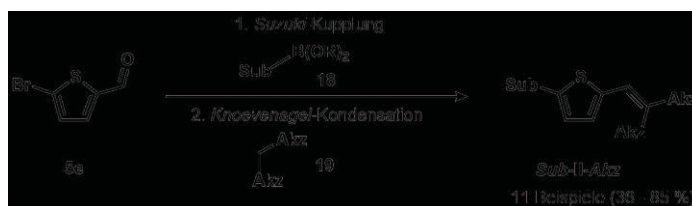
^[a]Isolierte Ausbeute. ^[b]Synthetisiert von Roxanne Tschersich, B.Sc. unter meiner Anleitung und Betreuung im Rahmen eines Spezialisierungspraktikums.

Die Produkte konnten vorwiegend als gelb bis orange, auffallend voluminöse kristalline Feststoffe erhalten werden. Im Falle der Phenothiazin-substituierten Substanzen präsentieren sie sich als orange-rote Kristallnadeln. Ihr teils ungenügender säulenchromatographischer Aufreinigungserfolg ist ihrer mangelnden Löslichkeit in den verwendeten organischen Solvenzien geschuldet und bedurfte einer zusätzlichen Umkristallisation.

Im Fokus weiteren wissenschaftlichen Interesses standen die Phenothiazinderivate **14-I-c** und **-g**. Durch Wahl des phenylischen bifunktionalen Grundkörpers konnte die konjugierte Merocyanin-Struktureinheit der korrespondierenden Chromophore entsprechend vergrößert werden, was positive Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften zur Folge haben könnte (vgl. Kapitel 3.3.3.7). Detaillierte Ergebnisse der experimentellen Eigenschaftsuntersuchungen finden sich im Kapitel 4 – *Experimenteller Teil*, innerhalb der Molekül-Charakterisierung.

Thiophen-basierte Chromophore (*Sub-II-Akz*)

Der bifunktionale Grundkörper **5e** eröffnete den synthetischen Zugang zu elf unterschiedlich substituierten Thiophen-basierten Chromophoren mit moderaten bis guten Ausbeuten von 36 bis 85 % (siehe Schema 3.3-28, Tabelle 3.3-18). Dabei konnten ohne jegliche Einschränkung die zur Verfügung stehenden Edukte miteinander kombiniert werden. Auch die zuvor als eher problematisch einzustufende Cyanessigsäure fand erfolgreich Anwendung und resultierte in der Synthese des Farbstoff **2-II-a**.



Schema 3.3-28: CoCon-Sequenz zum Aufbau Thiophen-basierter *Push-Pull*-Chromophore des Typs *Sub-II-Akz*.

Erwartungsgemäß verstärkte sich die Löslichkeitsproblematik innerhalb des Aufarbeitungs- und Isolationsprozesses im Vergleich zu den Phenyl-basierten Chromophoren und fand mit Derivat **2-II-d** ihren Höhepunkt. Dieses Rhodaninessäure-substituierte Derivat konnte aufgrund seiner völlig unzureichenden Löslichkeit keiner säulenchromatographischen Aufreinigung unterzogen werden und lediglich durch wiederholte Kristallisations- und Waschprozesse isoliert werden, was die vergleichsweise geringen Ausbeuten von 36 % erklärt. Entgegen den Ergebnissen der isolierten *Knoevenagel*-Kondensationsreaktion in Verbindung mit dem Phenothiazin-3-carbaldehyd **4b**, konnte hier auch das Barbitursäurederivat **19j** innerhalb der CoCon-Sequenz in sein entsprechendes Kondensationsprodukt übergeführt werden. Das entsprechende Produkt **2-II-j** kristallisiert in gelben, stäbchenförmigen Kristallen, die zudem erfolgreich einer kristallographischen Strukturanalyse unterzogen werden konnten (vgl. Kapitel 4. *Experimenteller Teil*).

Tabelle 3.3-18: Ansatztable der CoConS zum Aufbau Thiophen-basierter *Push-Pull*-Chromophore des Typs *Sub-II-Akz*.

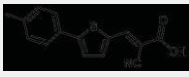
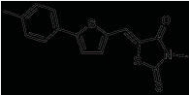
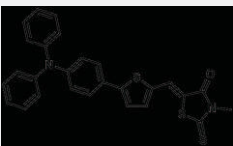
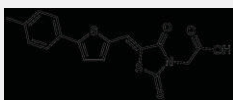
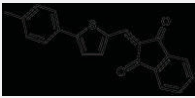
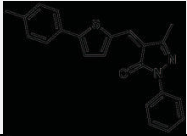
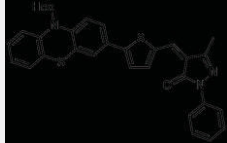
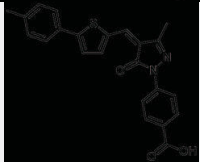
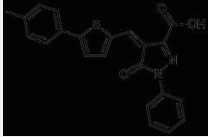
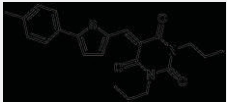
Eintrag	Donor 18	Akzeptor 19	Variable Reaktionsbdg.	Produkt (Ausbeute [%]) ^[a]
1	18b	19a	Cs ₂ CO ₃ / NH ₄ OAc	 2-II-a (61)
2	18b	19c	CsF / NH ₄ OAc	 2-II-c (76)
3	18m	19c	CsF / NH ₄ OAc	 12-II-c (60)
4	18b	19d	CsF / NH ₄ OAc	 2-II-d ^[b] (36)

Tabelle 3.3-18: Ansatz-tabelle der CoConS zum Aufbau Thiophen-basierter *Push-Pull*-Chromophore des Typs *Sub-II-Akz.*

Eintrag	Donor 18	Akzeptor 19	Variable Reaktionsbdg.	Produkt (Ausbeute [%]) ^[a]
5	18b	19e	CsF / NEt ₂ H	 2-II-e (80)
6	18b	19f	CsF / NH ₄ OAc	 2-II-f ^[c] (45)
7	18b	19g	CsF / NEt ₂ H	 2-II-g (81)
8	18o	19g	CsF / NEt ₂ H	 14-II-g (79)
9	18b	19h	CsF / NH ₄ OAc	 2-II-h ^[c,d] (68)
10	18b	19i	CsF / NH ₄ OAc	 2-II-i ^[d] (55)
11	18b	19j	CsF / NEt ₂ H	 2-II-j (85)

^[a]Isolierte Ausbeute. ^[b]Synthetisiert von Francesco König unter meiner Anleitung und Betreuung im Rahmen seiner Bachelorarbeit (vorgelegt im Oktober 2012, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf). ^[c]Synthetisiert von Roxanne Tschersich, B.Sc. unter meiner Anleitung und Betreuung im Rahmen eines Spezialisierungspraktikums. ^[d]Strukturaufklärung durch Derivatisierung, siehe Kapitel 3.3.3.6.

Im direkten Vergleich zu ihren phenylischen Analoga weisen die Thiophen-basierten Chromophore eine leicht rotverschobene Farbigkeit im Festkörper und in Lösung auf. Insgesamt präsentieren sie sich als orange bis rot-schwarze kristalline bis amorphe Feststoffe. Die teils extrem schlechte Löslichkeit der Substanzen erschwerte zudem zunehmend die NMR-spektroskopische Strukturanalyse, die bei den Derivaten **2-II-i** und **-h** vollkommen zum Erliegen kam. Auch die Zugabe der in Kapitel 3.3.3.3 diskutierten Additive zur Probenlösung resultierte stets in einer unzureichenden Qualität der entsprechenden NMR-Spektren, die jegliche Feinaufspaltung ihrer Signalsätze vermissen ließ. Ein alternativer Strukturbeweis dieser Substanzen war fortan von besonderem Interesse; solange sollten Hinweise aus Masse- und IR-Experimenten zur strukturellen Beweisführung dienen.

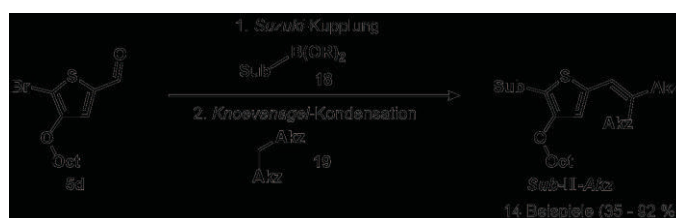
Die dargestellten Chromophore dienten wie ihre phenylischen Pendanten in erster Linie zur Demonstration der Diversität der Kupplungs-Kondensations-Sequenz, weshalb ein Großteil der Verbindungen keine weitere Aufmerksamkeit in der Diskussion ihrer elektronischen Eigenschaften erfuhr. Dennoch waren alle Verbindungen Teil der entsprechenden CV- und UV/Vis-Experimente und

wurden lückenlos charakterisiert. Die ermittelten Experimentaldaten sind am Ende ihrer analytischen Beschreibung in Kapitel 4. aufgeführt.

Mit Temperaturen teils weit über 200 °C weisen die Thiophen-basierten Chromophore die höchsten Schmelzpunkte der der CoConS-entsprungenen Verbindungen auf, was dem Fehlen jeglicher langkettiger Alkylgruppen in Verbindung mit einer ausgeprägten Planarität der π -Systeme geschuldet ist. In Verbindung mit redoxaktiven Organylboronsäuren konnten dennoch ausgedehnte Chromophorsysteme realisiert werden, welche interessante Protagonisten für die weitere Entwicklung optimierter Sensibilisatoren für DSSCs darstellen (vgl. **12-II-c**, **14-II-g**).

Alkoxy-substituierte Thiophen-basierte Chromophore (**Sub-III-Akz**)

Das Alkoxy-substituierte Derivat des bifunktionalen Thiophens **5d** wurde speziell hinsichtlich einer guten Löslichkeit und bathochromen Absorption entsprechender Chromophore entwickelt. Aus diesem Grund fanden hier bevorzugt elektronenreiche Bororganyle wie Phenothiazin- und das Methoxy-substituierte Triphenylaminderivat sowie Akzeptoren mit Ligationsmotiv Anwendung, um den Produkten den Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen zu ermöglichen. 14 unterschiedliche Derivate waren mit Hilfe der sequenziellen Synthese mit moderaten bis sehr guten Ausbeuten, trotz der besonderen Instabilität des verwendeten bifunktionalen Grundkörpers, darstellbar (siehe Schema 3.3-29 und Tabelle 3.3-19).



Schema 3.3-29: CoCon-Sequenz zum Aufbau Alkoxy-substituierter Thiophen-basierter *Push-Pull*-Chromophore des Typs **Sub-III-Akz**.

Es konnten keinerlei Einschränkungen in der Wahl und Kombination der zur Verfügung stehenden Edukte festgestellt werden. Die vergleichsweise geringeren Ausbeuten der Pyrazolon-Chromophore **13-** und **16-III-i** von 48 bzw. 35 % sind auf erschwerte Aufarbeitungsbedingungen und die Bildung einiger nicht näher charakterisierter, farbiger Nebenprodukte zurückzuführen. Die analytische Strukturaufklärung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie geriet auch hier zunehmend an ihre Grenzen. Die durch den ausgeprägten *Push-Pull*-Charakter hochpolaren Strukturen der Substanzen bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Ligationsfunktion in Form der freien Carbonsäure resultierten stets in Spektren ungenügender Qualität. Eine strukturbeweisende Interpretation der Daten war in diesen Fällen nicht mehr möglich. Die Zugabe von Additiven zur Probenlösung in Form von Säuren und Basen verursachte in einigen Fällen eine Farbänderung, die mit Protonenübertragungen oder Anschlussreaktionen erklärt werden kann, dabei jedoch keine Qualitätsverbesserung korrespondierender Spektren verursachte. So

beschränkte sich der Strukturbeweis der Chromophore zunächst auf IR-spektroskopische Experimentaldaten und die Ergebnisse hochauflösender massenspektrometrischer Untersuchungen.

Tabelle 3.3-19: Ansatztabelle der CoConS zum Aufbau Alkoxy-substituierter Thiophen-basierter *Push-Pull*-Chromophore des Typs **Sub-III-Akz**.

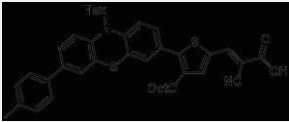
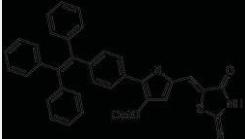
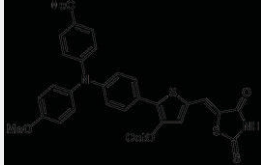
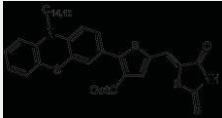
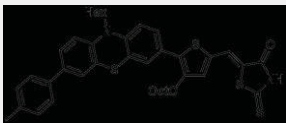
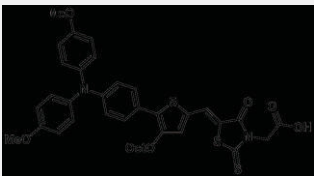
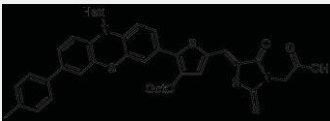
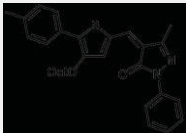
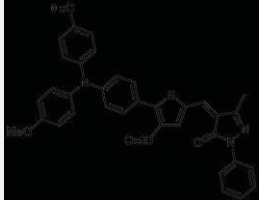
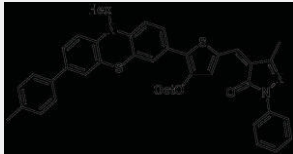
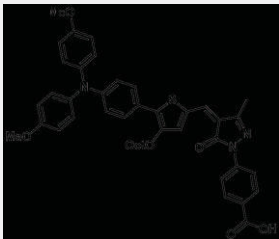
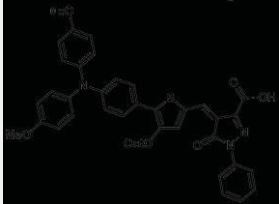
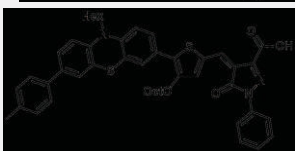
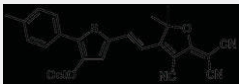
Eintrag	Donor 18	Akzeptor 19	Variable Reaktionsbdg.	Produkt (Ausbeute) ^[a]
1	18q	19a	CsF / NH ₄ OAc	 16-III-a ^[b] (69)
2	18e	19b	CsF / NH ₄ OAc	 4-III-b ^[c] (59)
3	18n	19b	CsF / NH ₄ OAc	 13-III-b ^[c] (90)
4	18p	19b	CsF / NH ₄ OAc	 15-III-b ^[c] (88)
5	18q	19b	CsF / NH ₄ OAc	 16-III-b ^[c] (80)
6	18n	19d	CsF / NH ₄ OAc	 13-III-d ^[b,c] (92)
7	18q	19d	CsF / NH ₄ OAc	 16-III-d (91) ^[b]
8	18b	19g	CsF / NH ₄ OAc	 2-III-g (69)
9	18n	19g	CsF / NEt ₂ H	 13-III-g (78)
10	18q	19g	CsF / NEt ₂ H	 16-III-g (60)

Tabelle 3.3-19: Ansatz-tabelle der CoConS zum Aufbau Alkoxy-substituierter Thiophen-basierter *Push-Pull*-Chromophore des Typs **Sub-III-Akz**.

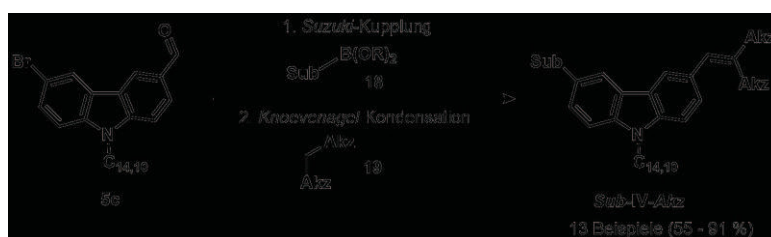
Eintrag	Donor 18	Akzeptor 19	Variable Reaktionsbdg.	Produkt (Ausbeute) ^[a]
11	18n	19h	CsF / NH ₄ OAc	 13-III-h ^[b,c] (83)
12	18n	19i	CsF / NH ₄ OAc	 13-III-i ^[b,c] (48)
13	18q	19i	CsF / NH ₄ OAc	 16-III-i ^[b] (35)
14	18b	19k	CsF / NH ₄ OAc	 2-III-k (55)

^[a]isolierte Ausbeute. ^[b]Strukturaufklärung durch Derivatisierung, siehe Kapitel 3.3.3.6. ^[c]Synthetisiert von Roxanne Tschersich, B.Sc. unter meiner Anleitung und Betreuung im Rahmen eines Spezialisierungspraktikums.

Die Verwendung der ausgedehnten Alkoxykette zeigte ihre einst angedachte Wirkung. Im Vergleich zu ihren unsubstituierten Thiophen-Pendants **Sub-II-Akz** charakterisieren sich die Derivate durch eine gute Löslichkeit in den verwendeten Solvenzien. Auch die Schmelzpunkte zeigen mit Werten um 100 °C im Allgemeinen einen erniedrigten Energiebedarf, der jedoch zudem eine starke Abhängigkeit vom übrigen Substituentenmuster aufweist. Pyrazolon-substituierte Derivate zeigen meist vergleichsweise geringe Schmelzpunkte, während die Verflüssigung Carbonsäure-substituierter Verbindungen erhöhter Temperaturen bedarf. Mit wachsender Anzahl und Länge der substituierten Alkylketten dehnen sich zudem die konkreten Schmelzpunkte der Chromophore zu großen Temperaturbereichen einer kontinuierlichen Zustandsänderung aus. Der Übergang des festen in den flüssigen Aggregatzustand wird in diesen Fällen durch eine Erweichungstemperatur und dem Zeitpunkt der vollkommenen Schmelze charakterisiert. Mit insgesamt 33 Kettengliedern zeigt der Chromophor **15-III-b** hier die ausgeprägteste Substitution. Im Gegensatz zu seinen übrigen Pendants der Alkoxythiophen-Farbstoffe liegt er nicht als rot bis violett-schwarzer amorpher Feststoff vor, sondern präsentiert sich als rot-schwarzes, teigartiges Harz. Auffällige Charakteristik aller Alkoxy-substituierter Thiophen-derivate sind ihre extrem farbintensiven Lösungen (vgl. Kapitel 3.3.3.7).

Carbazol-basierte Chromophore (**Sub-IV-Akz**)

Das bifunktionalisierte Carbazolderivat **5c** diente insgesamt 13 Chromophoren als Synthesevorläufer (siehe Schema 3.3-30, Tabelle 3.3-20).



Schema 3.3-30: CoCon-Sequenz zum Aufbau Carbazol-basierter *Push-Pull*-Chromophore des Typs **Sub-IV-Akz**.

Während der Synthesearbeiten konnten keinerlei Einschränkungen in der Kombination der Edukte festgestellt werden. Die korrespondierenden Farbstoffderivate waren mit moderaten bis sehr guten Ausbeuten von bis zu 91 % isolierbar. Im Vergleich zu ihren direkten Phenothiazin-basierten Verwandten **Sub-VI-Akz** zeigten sie eine deutlich verringerte Löslichkeit in den üblichen organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan und Aceton, was nicht zuletzt dem vollkommen planaren π -System geschuldet ist. Die dadurch erschwerte Aufarbeitung der Produkte ging mit Ausbeuteverlusten einher. Die Auflösung der NMR-Spektren litt zudem unter der mangelnden Konzentration der Probelösungen, was den Derivaten **2-IV-d** und **-i** keinen Strukturbeweis gewährte.

Tabelle 3.3-20: Ansatz-tabelle der CoConS zum Aufbau Carbazol-basierter *Push-Pull*-Chromophore des Typs **Sub-IV-Akz**.

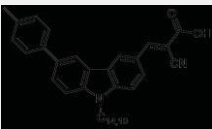
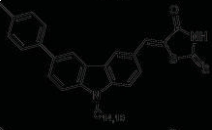
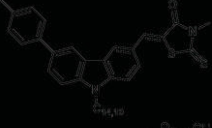
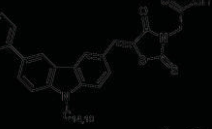
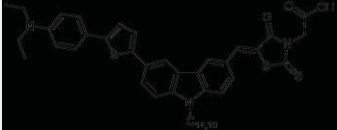
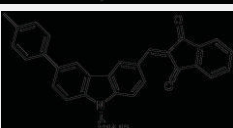
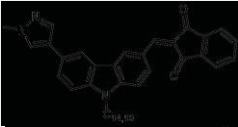
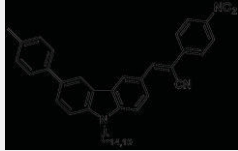
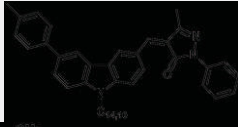
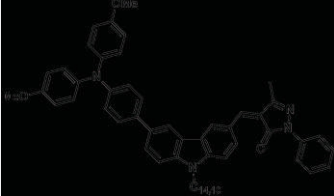
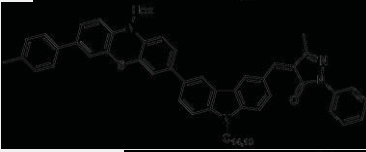
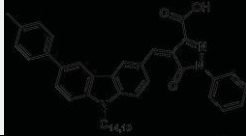
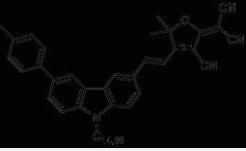
Eintrag	Donor 18	Akzeptor 19	Variable Reaktionsbdg.	Produkt (Ausbeute [%]) ^[a]
1	18b	19a	CsF / NH ₄ OAc	 2-IV-a (88)
2	18b	19b	CsF / NH ₄ OAc	 2-IV-b (86)
3	18b	19c	CsF / NH ₄ OAc	 2-IV-c ^[b] (90)
4	18b	19d	CsF / NH ₄ OAc	 2-IV-d ^[b,c] (83)
5	18i	19d	CsF / NH ₄ OAc	 8-IV-d (76)
6	18b	19e	Cs ₂ CO ₃ / NEt ₂ H	 2-IV-e (59)

Tabelle 3.3-20: Ansatztabelle der CoConS zum Aufbau Carbazol-basierter *Push-Pull*-Chromophore des Typs *Sub-IV-Akz*.

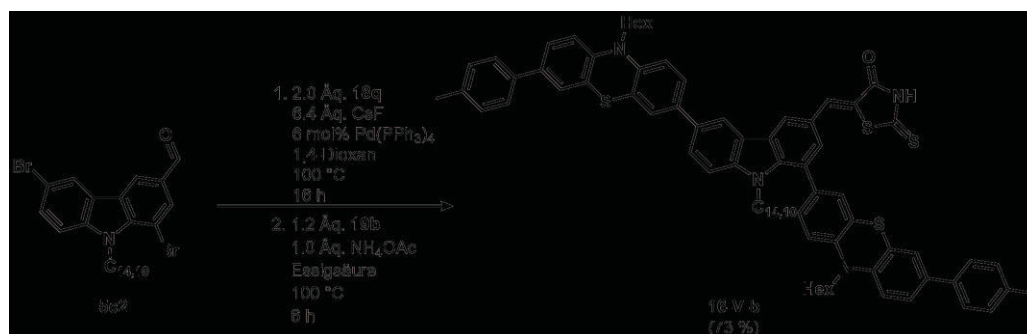
Eintrag	Donor 18	Akzeptor 19	Variable Reaktionsbdg.	Produkt (Ausbeute [%]) ^[a]
7	18l	19e	Cs ₂ CO ₃ / NEt ₂ H	 11-IV-e (60)
8	18b	19f	CsF / NEt ₂ H	 2-IV-f (73)
9	18b	19g	CsF / NEt ₂ H	 2-IV-g (79)
10	18n	19g	Cs ₂ CO ₃ / NEt ₂ H	 13-IV-g (57)
11	18q	19g	Cs ₂ CO ₃ / NEt ₂ H	 16-IV-g (61)
12	18b	19i	CsF / NH ₄ OAc	 2-IV-i ^[c] (55)
13	18b	19k	CsF / NH ₄ OAc	 2-IV-k (91)

^[a]Isolierte Ausbeute. ^[b]Synthetisiert von Roxanne Tschersich, B.Sc. unter meiner Anleitung und Betreuung im Rahmen eines Spezialisierungspraktikums. ^[c]Strukturaufklärung durch Derivatisierung, siehe Kapitel 3.3.3.6.

Die Chromophore präsentieren sich als gelb-orange bis rot-violette, amorphe Feststoffe. Ihre Schmelz- und Erweichungspunkte sind durch den Einsatz der langen und zudem verzweigten Alkylkette des Schwalbenschwanzes weitgehend herabgesenkt und belaufen sich meist auf 60 bis 110 °C. In Verbindung mit ausgedehnten π -Donoren wie Triphenylamin und Phenothiazin und dem Pyrazolonakzeptor der Substanzen **13-** und **16-IV-g** sinkt die Erweichungstemperatur gar auf knapp 40 °C, während **2-VI-i** als Harz vorliegt. Aufgrund der langen Alkylfunktionalität konnte auch nach intensiven Bemühungen keine geordnete Kristallisation beobachtet werden.

Auch das dihalogenierte Nebenprodukt **5c2** der Carbazolbromierung der Vorstufensynthese konnte erfolgreich Einzug in die Kupplungs-Kondensations-Sequenz nehmen (siehe Schema 3.3-31). Das trifunktionale Ausgangsmaterial eröffnete dabei die Möglichkeit zur gleichzeitigen Anbindung zweier Donorfragmente. Entsprechend angepasste Reaktionsbedingungen durch Verdoppelung der

Reaktionsäquivalente der *Suzuki*-Kupplung führten zur Darstellung des entsprechenden di-substituierten Carbazol-Merocyanins mit guten Ausbeuten von 73 %.

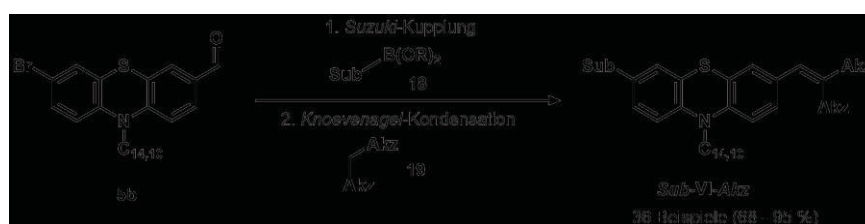


Schema 3.3-31: Einsatz des trifunktionalen Grundkörpers **5c2** in einer entsprechend modifizierten CoCon-Sequenz zur Darstellung des korrespondierenden zweifach Donor-substituierten Carbazol-Merocyanins **16-V-b**.

Trotz des strukturell extrem ausgedehnten Moleküls mit einer Molekularmasse von 1390 g mol^{-1} war eine vollständige strukturbeweisende Analyse mittels NMR- und IR-Spektroskopie, MALDI-Spektrometrie sowie H/C/N/S-Elementaranalyse möglich. Das Produkt präsentiert sich als oranger amorpher Feststoff.

Phenothiazin-basierte Chromophore (**Sub-VI-Akz**)

Mit 36 erfolgreich synthetisierten Phenothiazin-basierten Chromophoren lag der Fokus der Farbstoffsynthese auf dem Strukturtyp dieses redoxaktiven Heterocycluses (siehe Schema 3.3-32, Tabelle 3.3-21). Der bifunktionale Grundkörper **5b** führte mit 68 bis 95 % im Allgemeinen zu den besten isolierten Ausbeuten der CoConS.



Schema 3.3-32: CoCon-Sequenz zum Aufbau Phenothiazin-basierter *Push-Pull*-Chromophore des Typs **Sub-VI-Akz**.

Die im direkten Vergleich zu den Carbazolderivaten erhöhten Ausbeuten sind im Wesentlichen auf das überlegene Löslichkeit der Phenothiazin-Farbstoffe in den verwendeten Lösungsmitteln zurückzuführen und begründen die enorm vereinfachte Handhabung der Substanzen innerhalb des Aufarbeitungs- und Isolationsprozesses.

Die kristallisationshemmenden Eigenschaften des Schwalbenschwanzes werden hier mit vergleichbaren Fähigkeiten des gewinkelten Strukturmotivs des Heterocycluses vereint, wodurch eine geordnete kompakte Anordnung im Festkörper erschwert wird. Neben den elektronenreichen Organylboronsäuren/-säureestern kamen ebenso elektronendefizitäre Analoga wie das *para*-Nitril-substituierte Phenylderivat **18d** oder die Pyridinspezies **18j** zum Einsatz und konnten ebenso in ihre

entsprechend substituierten Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore überführt werden. Mit 95 % Ausbeute des Chromophors **18d** wurde hier sogar die höchste Ausbeute der Syntheseriehe erreicht, was die Diversität der Synthesesequenz eindrucksvoll beweist. Eine besondere Einschränkung in der Kombination der zur Auswahl stehenden Edukte konnte nicht festgestellt werden. Die Kondensation von Indandion **19e** führte unter einer Ammonium-katalysierten Reaktionsführung der CoConS zum entsprechenden Pyridin-haltigen Produkt **2-VI-e2**, dessen Bildung auch hier durch den Einsatz alternativer Katalysatorspezies erfolgreich umgangen werden konnte.

Tabelle 3.3-21: Ansatztabelle der CoConS zum Aufbau Phenothiazin-basierter *Push-Pull*-Chromophore des Typs *Sub-VI-Akz.*

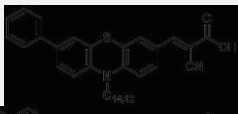
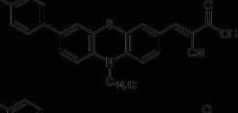
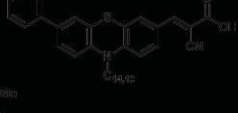
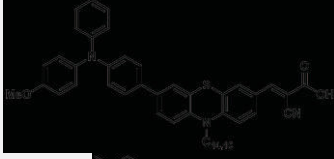
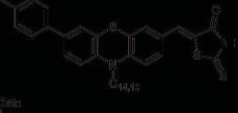
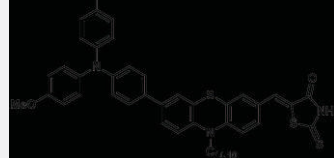
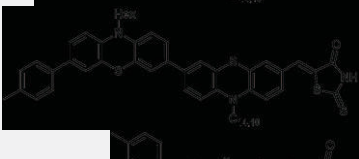
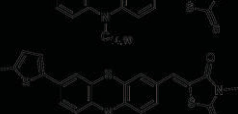
Eintrag	Donor 18	Akzeptor 19	Variable Reaktionsbdg.	Produkt (Ausbeute [%]) ^[a]
1	18a	19a	CsF / NH ₄ OAc	 1-VI-a ^[b] (86)
2	18b	19a	CsF / NH ₄ OAc	 2-VI-a (93)
3	18d	19a	CsF / NH ₄ OAc	 3-VI-a (95)
4	18n	19a	CsF / NH ₄ OAc	 13-VI-a (81)
5	18b	19b	CsF / NH ₄ OAc	 2-VI-b ^[c] (87)
6	18n	19b	CsF / NH ₄ OAc	 13-VI-b ^[c] (79)
7	18q	19b	CsF / NH ₄ OAc	 16-VI-b ^[c] (89)
8	18b	19c	CsF / NH ₄ OAc	 2-VI-c ^[c] (88)
9	18d	19c	CsF / NH ₄ OAc	 3-VI-c (95)
10	18h	19c	CsF / NH ₄ OAc	 7-VI-c (85)
11	18i	19c	CsF / NH ₄ OAc	 8-VI-c ^[c] (67)

Tabelle 3.3-21: Ansatz-tabelle der CoConS zum Aufbau Phenothiazin-basierter *Push-Pull*-Chromophore des Typs **Sub-VI-Akz.**

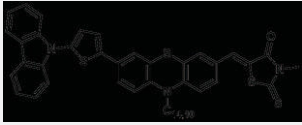
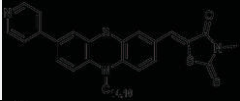
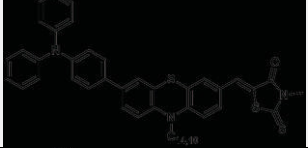
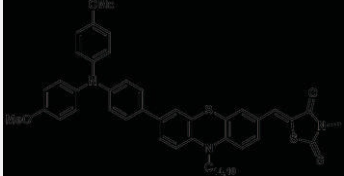
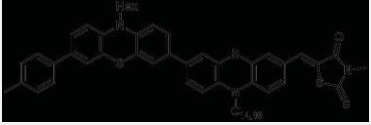
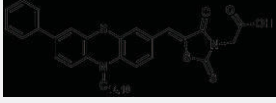
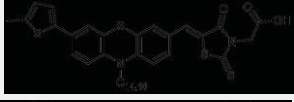
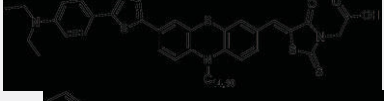
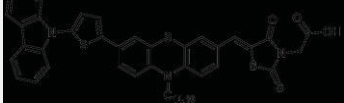
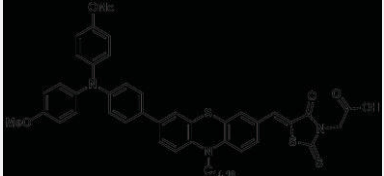
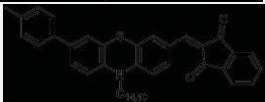
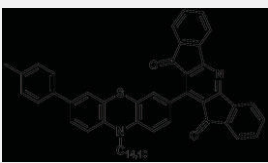
Eintrag	Donor 18	Akzeptor 19	Variable Reaktionsbdg.	Produkt (Ausbeute [%]) ^[a]
12	18j	19c	CsF / NH ₄ OAc	 9-VI-c^[c] (74)
13	18k	19c	CsF / NH ₄ OAc	 10-VI-c (78)
14	18l	19c	CsF / NH ₄ OAc	 11-VI-c (80)
15	18m	19c	CsF / NH ₄ OAc	 12-VI-c (84)
16	18n	19c	CsF / NH ₄ OAc	 13-VI-c (83)
17	18q	19c	CsF / NH ₄ OAc	 16-VI-c^[c] (80)
18	18a	19d	CsF / NH ₄ OAc	 1-VI-d^[b] (89)
19	18h	19d	CsF / NH ₄ OAc	 7-VI-d (86)
20	18i	19d	CsF / NH ₄ OAc	 8-VI-d (79)
21	18j	19d	CsF / NH ₄ OAc	 9-VI-d (82)
22	18q	19d	CsF / NH ₄ OAc	 13-VI-d (83)
23	18b	19e	CsF / NEt ₂ H	 2-VI-e^[b] (79)
24	18b	19e	CsF / NH ₄ OAc	 2-VI-e2 (32) + 2-VI-e (9)

Tabelle 3.3-21: Ansatz-tabelle der CoConS zum Aufbau Phenothiazin-basierter *Push-Pull*-Chromophore des Typs **Sub-VI-Akz.**

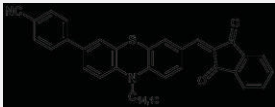
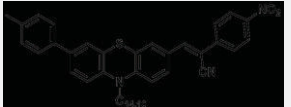
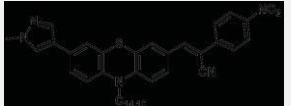
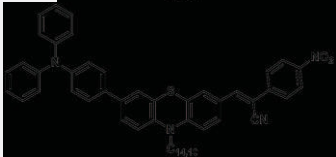
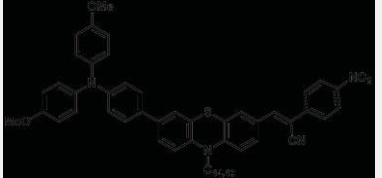
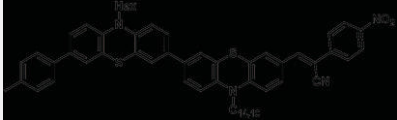
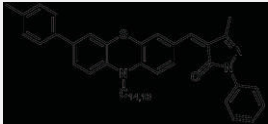
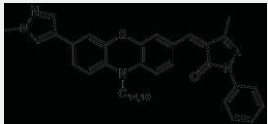
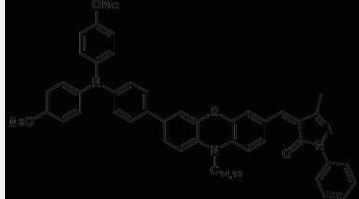
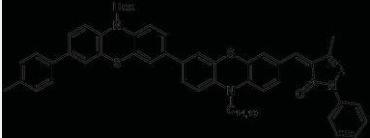
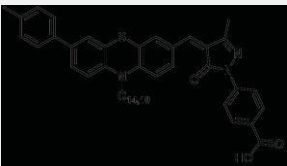
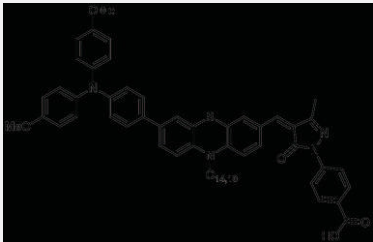
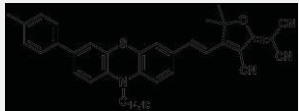
Eintrag	Donor 18	Akzeptor 19	Variable Reaktionsbdg.	Produkt (Ausbeute [%]) ^[a]
25	18d	19e	CsF / NEt ₂ H	 3-VI-e (81)
26	18b	19f	CsF / NH ₄ OAc	 2-VI-f^[b] (87)
27	18l	19f	CsF / NH ₄ OAc	 11-VI-f (71)
28	18m	19f	CsF / NH ₄ OAc	 12-VI-f (82)
29	18n	19f	CsF / NH ₄ OAc	 13-VI-f (81)
30	18q	19f	CsF / NH ₄ OAc	 16-VI-f (79)
31	18b	19g	CsF / NEt ₂ H	 2-VI-g (77)
32	18l	19g	CsF / NEt ₂ H	 11-VI-g (69)
33	18n	19g	CsF / NEt ₂ H	 13-VI-g (72)
34	18q	19g	Cs ₂ CO ₃ / NEt ₂ H	 16-VI-g (68)
35	18b	19h	CsF / NH ₄ OAc	 2-VI-h^[c] (75)

Tabelle 3.3-21: Ansatz-tabelle der CoConS zum Aufbau Phenothiazin-basierter *Push-Pull*-Chromophore des Typs **Sub-VI-Akz.**

Eintrag	Donor 18	Akzeptor 19	Variable Reaktionsbdg.	Produkt (Ausbeute [%]) ^[a]
36	18n	19h	CsF / NH ₄ OAc	 13-VI-h (77)
37	18b	19k	CsF / NH ₄ OAc	 2-VI-k (81)

^[a]Isolierte Ausbeute. ^[b]Synthetisiert von Francesco König unter meiner Anleitung und Betreuung im Rahmen seiner Bachelorarbeit (vorgelegt im Oktober 2012, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf). ^[c]Synthetisiert von Roxanne Tschersich, B.Sc. unter meiner Anleitung und Betreuung im Rahmen eines Spezialisierungs-praktikums.

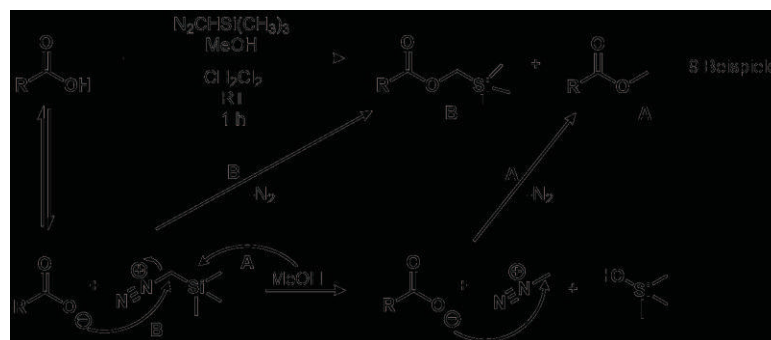
Die kristallisationshemmenden Eigenschaften der Phenothiazin-Merocyanine machen sich auch in ihren bei Raumtemperatur vorliegenden Aggregatzuständen bemerkbar. Ein Großteil der Produkte liegt auch nach Tagen im Hochvakuum als dunkel-rotes, zähflüssiges Öl oder Harz vor. Nur wenige Derivate, vorzugsweise Carbonsäure-substituierte Verbindungen liegen als amorphe Feststoffe vor. Wie bei den Carbazol- und Alkoxythiophen-basierten Analoga ist ihre Verflüssigung oftmals nur in ausgedehnten Temperaturbereichen anzugeben. Trotz ihrer teils hohen Elektronendichte konnte keine Oxidationsempfindlichkeit der Produkte gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit festgestellt werden.

3.3.3.6 Derivatisierung Carbonsäure-haltiger Chromophore

Insgesamt zehn der 88 synthetisierten Farbstoffmoleküle der zuvor beschriebenen Kupplungs-Kondensations-Sequenz entzogen sich ihrer strukturbeweisenden NMR-spektroskopischen Analyse. Mit Hilfe des Cosolvenz Kohlenstoffdisulfid und der Additive Trifluoressigsäure und Triethylamin konnte zwar in den meisten Fällen eine ausreichende Löslichkeit zur Probenvorbereitung gewährleistet werden, doch zeigten die entsprechenden NMR-Spektren extrem verbreiterte und überlagerte Signale. Zum Teil fehlten charakteristische Peaks in den Abbildungen der Experimentaldaten. Die betroffenen Verbindungen weisen ausnahmslos ein polares *Push-Pull*-System ihrer π -Systeme bei gleichzeitiger Carbonsäurefunktionalisierung auf. Daher lag der Verdacht nahe, dass die Additive in diesen Fällen entweder nicht in der Lage waren die Molekülverbände effektiv aufzulösen oder aber sie stellten den Auslöser anschließender Folgereaktionen innerhalb der bereiteten Probelösungen dar. Beide Ereignisse würden die Problematik der mangelnden Qualität der korrespondierenden NMR-Spektren erklären. Dadurch war die Strukturanalyse dieser Chromophore zunächst auf Auswertungen von Infrarot-spektroskopischen und MALDI-spektrometrischen Experimentaldaten beschränkt. Um den Molekülen dennoch eine vollständige Strukturaufklärung zukommen zu lassen, wurden die

Carbonsäure-haltigen Chromophore durch eine anschließende Veresterung in die entsprechenden Methylester überführt. Falls die Theorie der durch Wasserstoffbrückenbindungen bedingten Formation von Molekül-verbänden einen realitätsnahen Bezug aufweist, sollte im Fall einer Veresterung der Carbonsäure die beschriebene Problematik zum Erliegen kommen.

Eine einfache und milde Möglichkeit stellt dabei die Derivatisierung mit Hilfe von Trimethylsilyldiazomethan dar (siehe Schema 3.3-33).³¹³ Das Reagenz ist eine weniger reaktive Alternative zum explosiven Diazomethan und verspricht dennoch eine schnelle und selektive Reaktionsabfolge.



Schema 3.3-33: Derivatisierung der Carbonsäure-haltigen Chromophore mit Hilfe von Trimethylsilyldiazomethan zu den entsprechenden Methylestern (A) und den unerwünschten Nebenprodukten in Form der entsprechenden Trimethylsilylmethylestern (B).

In Anwesenheit von Methanol kommt es zu dem im Schema abgebildeten Reaktionsmechanismus und damit zur Bildung des korrespondierenden Methylesters. Im wünschenswerten Fall einer vollkommen selektiven Bildung dieses Produktes nach Route A fallen lediglich leicht flüchtige Nebenprodukte an, die im Vakuum der Reaktionsmischung entzogen werden können. Im Fall der Chromophore kam es trotz der stetigen Präsenz von Methanol jedoch auch zur Bildung des Nebenproduktes nach Route B. Der Trimethylsilylmethylester konnte nur durch säulenchromatographische Aufarbeitungsmethoden vom eigentlichen Hauptprodukt abgetrennt werden. Daher waren in den meisten Fällen zwei Produkte zu isolieren und charakterisieren. In einigen Beispielen war der Anteil des silylierten Produktes allerdings so gering, dass dieser nicht zur strukturbeweisenden Analytik ausreichte. Insgesamt fanden zehn Carbonsäure-funktionalisierte Chromophore Anwendung in der Derivatisierungsmethodik (vgl. Tabelle 3.3-22).

Tabelle 3.3-22: Derivatisierung der Carbonsäure-haltigen Chromophore zu den entsprechenden Methyl- bzw. Trimethylsilylmethylestern.

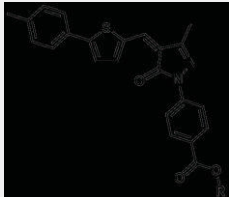
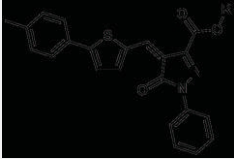
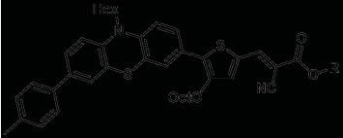
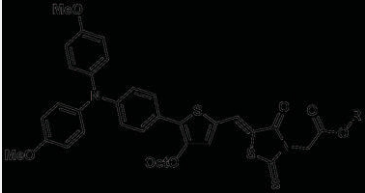
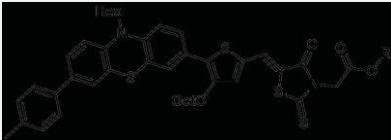
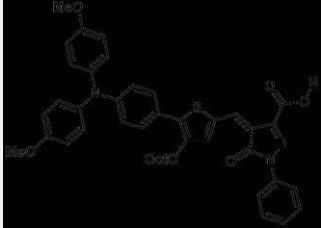
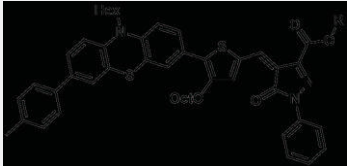
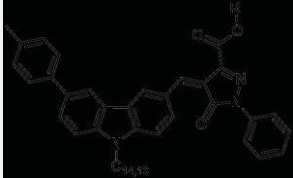
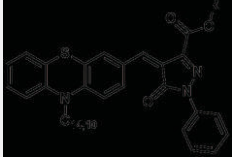
Eintrag	Chromophor	Produkt (Ausbeute [%]) ^[a]
1	2-II-h	 2-II-ha, R = CH₃ (56) 2-II-hb, R = CH₂Si(CH₃)₃ (19)

Tabelle 3.3-22: Derivatisierung der Carbonsäure-haltigen Chromophore zu den entsprechenden Methyl- bzw. Trimethylsilylmethylestern.

Eintrag	Chromophor	Produkt (Ausbeute [%]) ^[a]
2	2-II-i	 2-II-ia, R = CH ₃ (28)
3	16-III-a	 16-III-aa, R = CH ₃ (64) 16-III-ab, R = CH ₂ Si(CH ₃) ₃ (20)
4	13-III-a	 13-III-da, R = CH ₃ (61) 13-III-db, R = CH ₂ Si(CH ₃) ₃ (17)
5	16-III-d	 16-III-da, R = CH ₃ (59)
6	13-III-i	 13-III-ia, R = CH ₃ (33)
7	16-III-i	 16-III-ia, R = CH ₃ (30)
8	2-IV-d	 2-IV-da, R = CH ₃ (66) 2-IV-db, R = CH ₂ Si(CH ₃) ₃ (28)
9	2-IV-i	 2-IV-ia, R = CH ₃ (24)
10	H-VI-i	 _[b]

^[a]Isolierte Ausbeute. ^[b]Keine Produktbildung detektierbar. ^[c] Synthetisiert von Andrea Pankrath unter meiner Anleitung und Betreuung im Rahmen ihrer Bachelorarbeit

Neun von ihnen konnten in die erwarteten Produkte übergeführt werden. Das Phenothiazin-Pyrazolon-Derivat **H-VI-i** versagte stets die Reaktionsdurchführung und lieferte eine Vielzahl von farbigen Produkten, die nicht isoliert und charakterisiert werden konnten.

Die durch die Derivatisierung erhaltenen Ester lieferten auch ohne Zugabe von Additiven interpretierbare NMR-spektroskopische Daten. Die strukturbeweisende Analyse der erhaltenen Spektren ließ damit auch Rückschlüsse auf die eingesetzten Edukte zu, welche ausnahmslos den erwarteten Strukturen entsprachen.

Anhand des Alkoxy-substituierten Thiophen-Chromophors **16-III-a** soll im Folgenden die strukturbeweisende Interpretation des Säure/Methylester-Paares nachvollzogen werden. Dazu ist in Abbildung 3.3-38 eine Gegenüberstellung der entsprechenden ^1H -NMR-Spektren dargestellt.

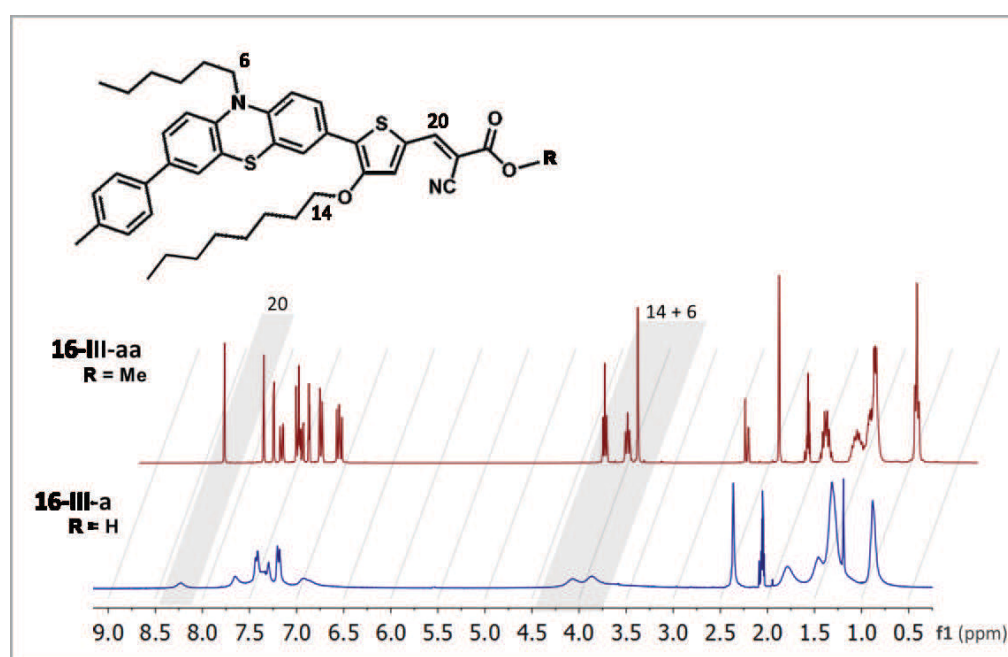


Abbildung 3.3-38: ^1H -NMR-Spektren des Alkoxythiophen-Merocyanins **16-III-a** (unten) und des Derivatisierungsprodukts **16-III-aa** (oben) (Aceton- d_6 , 300 MHz, RT); graue Untermaulung zeigt charakteristische Signale, die erst nach Derivatisierung eine interpretierbare Gestalt annehmen.

Während das Spektrum der freien Säure das beschriebene Signalmuster mangelnder Qualität aufweist (Abb. 3.3-38, unten), kann mit der Einführung eines Methylrestes und damit der Veresterung der funktionellen Gruppe der Problematik ausgewichen werden. Auch dies unterstützt die zu Anfang aufgestellte These der Formation der Wasserstoffbrückenbindung-induzierten Molekülverbände. Während die Struktur der Säure **16-III-a** mit dem zur Verfügung stehenden Signalmuster ihres Spektrums nur im Ansatz in Korrelation gebracht werden kann, zeigt das Spektrum des entsprechenden Methylesters **16-III-aa** schon auf den ersten Blick charakteristische, strukturbeweisende Signale aller vereinten Molekülfragmente (vgl. Abb. 3.3-38, Zuordnung der Peaks).

Das ^1H -NMR-Spektrum des veresterten Chromophors **16-III-aa** ist detailliert in Abbildung 3.3-39 dargestellt. Im aliphatischen Bereich des Spektrums reihen sich die Signale der Wasserstoffkerne der Alkylketten 1-14 zwischen δ 0.85 und 4.21 auf. Aufgrund ihrer chemischen Äquivalenz überlagern sie

zum Teil zu Multipletts höherer Integration. Charakteristische Peaks liefern allerdings ihre bindenden Kettenenden. Die Heteroatom-gebundenen Methylengruppen 6 und 14 zeigen jeweils ein aufgelöstes Triplet bei δ 3.92 und 4.21 mit Kopplungskonstanten von 7.1 bzw. 6.3 Hz. Außerdem lassen sich die Methylgruppen des Tolylfragments 15 und des Methylesters 16 als scharfe Singulets bei δ 2.36 und 3.86 identifizieren. Die Peaks des aromatischen Bereichs erstrecken sich von δ 7.02 bis 8.25. Neben dem typischen Signalmuster 3,7-unsymmetrisch substituierter Phenothiazine (19-21), welches aus einem doppelten Satz eines Dubletts mit großer (δ 7.02, 7.04) und eines mit kleiner (δ 7.35, 7.73) Kopplungskonstante sowie einem Dublett vom Dublett (δ 7.43, 7.64), jeweils mit einer Integration von einem Proton besteht, können zwei Signale nahezu identischer Gestalt mit doppelter Integration bei einer chemischen Verschiebung von δ 7.20 bis 7.25 und δ 7.45 bis 7.50 gefunden werden. Auf den ersten Blick ähneln sie jeweils einem Dublett, bei genauerer Betrachtung fällt aber eine Kopplung höherer Ordnung auf, was sie jeweils zu den Peaks der chemisch-äquivalenten Wasserstoffkerne 17 und 18 des Tolylfragmentes charakterisiert. Weiter tieffeldverschoben finden sich die Peaks des Thiophengrundkörpers 22 sowie das Proton der verbrückenden Methineinheit 23 bei δ 7.83 und 8.25 jeweils als Singulett.

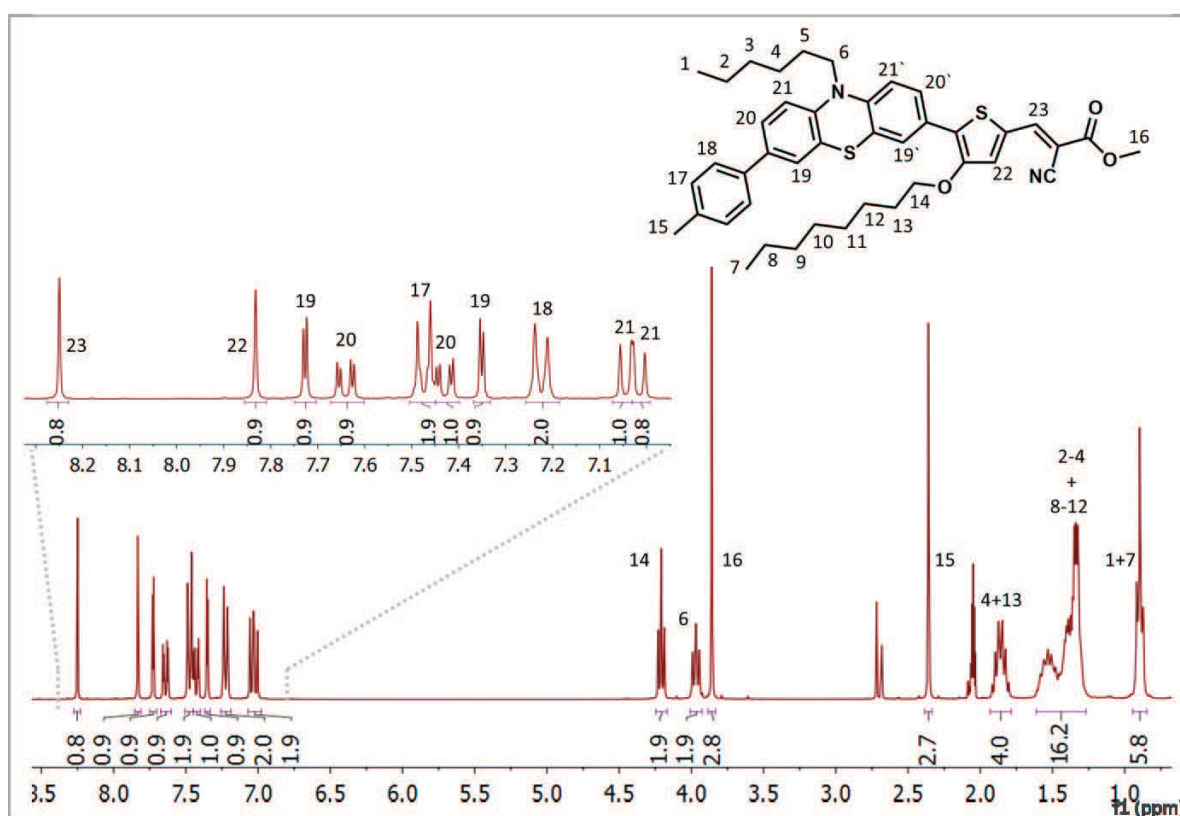


Abbildung 3.3-39: ¹H-NMR-Spektrum des Alkoxythiophen-Merocyanins **16-III-aa** (Aceton-d₆, 300 MHz, RT); Vergrößerung des aromatischen Signalbereichs und Zuordnung der Peaks.

Abbildung 3.3-40 zeigt das entsprechende ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **16-III-aa**. Auch dieses weist in Anzahl und Charakteristik die erwarteten Signale der Chromophorstruktur auf. Der aliphatische Bereich erstreckt sich dabei zwischen δ 14.5 und 72.7, wobei sich im Hochfeld die Signale

der Kettenglieder aufreihen und zum Teil überlagern. Dennoch können sie ausnahmslos identifiziert werden. Zwischen diesen Signalen befindet sich auch jenes der Methylgruppe des Tolylfragments 15 bei δ 21.2. Im Tieffeld des Bereichs sind die Methylgruppe des Esters bei δ 53.3 und die Peaks der bindenden Kohlenstoffkerne der Seitenketten bei Verschiebungen von δ 48.2 und 72.7 zu finden. Letzterer kann der Alkoxykette zugeordnet werden, da der Kern aufgrund der Bindung zum Sauerstoff eine höhere Entschirmung erfährt. Der aromatische Bereich erstreckt sich zwischen δ 97.2 und 163.8 und weist 24 Signale auf, die mit Hilfe des korrespondierenden 135 -DEPT-Spektrums zu 10 tertiären und 14 quartären Kohlenstoffkernen charakterisiert werden können, was den Erwartungen entspricht. Der quartäre, Nitril-substituierte Kohlenstoffkern 21 zeigt das am stärksten Hochfeld-verschobene Signal bei δ 97.2. Mit doppelter Intensität finden sich die Peaks der jeweils chemisch äquivalenten tertiären Kohlenstoffe des Tolylfragments 18 und 17 bei δ 127.0 und 130.6. Tieffeldverschoben zeigt sich bei δ 154.7 der Alkoxy-substituierte, quartäre Kohlenstoffkern 19 sowie bei δ 146.5 der verbrückende Methinkern des Akzeptors. Schlussendlich vervollständigt der Carbonylkohlenstoffkern des Esters 22 mit einem Peak bei δ 163.8 die strukturbeweisende Analyse.

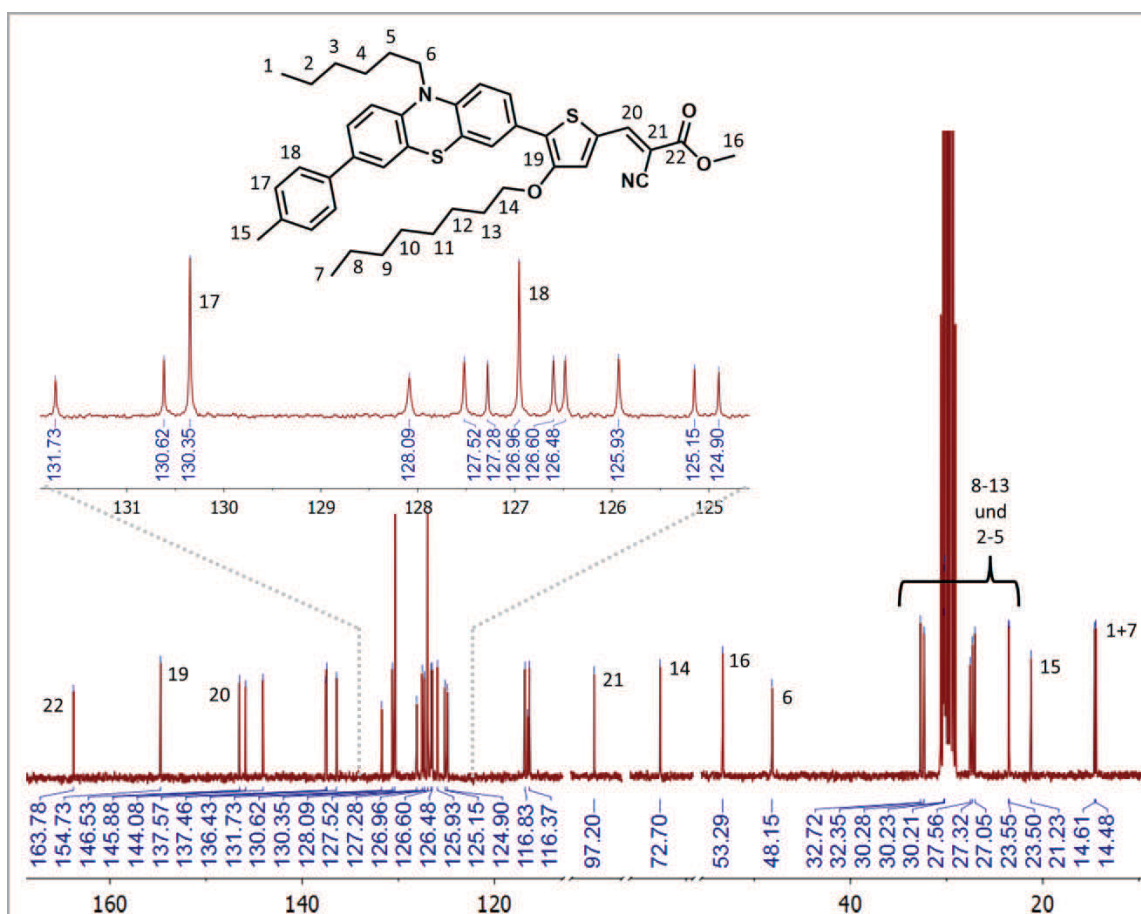


Abbildung 3.3-40: ^{13}C -NMR-Spektrum des Alkoxythiophen-Merocyanins **16-III-aa** (Aceton-d_6 , 300 MHz, RT); Vergrößerung des aromatischen Signalbereichs und Zuordnung der Peaks.

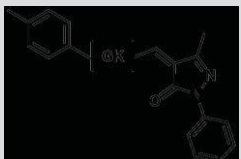
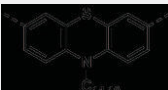
3.3.3.7 Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften

Die elektronischen Eigenschaften nahezu aller dargestellten Chromophore wurden mit Hilfe von UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenz-spektroskopischen sowie cyclovoltammetrischen Experimenten bestimmt. Die Ergebnisse finden sich im Einzelnen in Kapitel 4. – *Experimenteller Teil*, und sind der Beschreibung der Molekülanalytik und -charakteristik hinzugefügt.

3.3.3.7.1 Variation des bifunktionalen Grundkörpers

Die kombinatorische Synthese eröffnete den Zugang zu einer breiten strukturellen Diversität der Chromophorstrukturen. Eine vergleichende Interpretation ihrer Eigenschaften ist daher nur beschränkt möglich. Durch die Variation der Donor- bzw. Akzeptorkomponente der Moleküle bei gleichzeitiger Konstanz ihrer übrigen Gestalt konnte eine große Beeinflussung ihrer Grenzorbitale nachgewiesen werden, welche maßgeblich ihre elektronische und photophysikalische Charakteristik bestimmt. Analog zu diesen Anschauungsreihen konnte im Folgenden durch Variation des bifunktionalen Grundkörpers eine Gegenüberstellung entsprechend Toly- und Pyrazolon-substituierter Chromophore des Typs **2-GK-g** erstellt werden (vgl. Tabelle 3.3-23).

Tabelle 3.3-23: Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften der Toly- und Pyrazolon-substituierten Chromophore unter Variation des Grundkörpers **2-GK-g**.

Chromophor	Absorption ^[a]	Emission ^[b]	Cyclovoltammetrie ^[e]		
	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm] ($\epsilon \cdot 10^3$ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{\text{max,em}}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] ^[c]	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[f]	$E_0^{+1/+2}$ [V] ^[f]
	250 (25), 367 (35)	412	3000	– ^[g]	–
	259 (25), 307 (5), 421 (37)	481	3000	1.42 (ir)	–
	259 (21), 337 (9), 462 (31)	– ^[d]	– ^[d]	1.25	–
	256 (44), 280 (40), 342 (22), 428 (29)	526	4400	1.25	–
	260 (49), 311 (35), 487 (25)	638	4900	0.85	1.50

^[a]Aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, c = 10⁻³ M. ^[b]Aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, c = 10⁻⁶ M. ^[c] $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\text{max,abs}} - 1/\lambda_{\text{max,em}}$. ^[d]Keine Fluoreszenz. ^[e]Aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, v = 100 mV s⁻¹, Elektrolyt: [Bu₄N][PF₆], Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode. ^[f] $E_0 = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$ mit [Fc]/[Fc]⁺ oder [DMFc]/[DMFc]⁺. ^[g]Außerhalb des Messbereichs. (ir) = irreversibel.

Die Interpretierbarkeit der Experimentaldaten steht allerdings jener der Akzeptor- und Donor-substituierten Verbindungsreihen nach, da hier durch Austausch des Grundkörpers ein strukturell und elektronisch völlig neues Moleküldesign geschaffen wurde. Dennoch lassen sich Eigenschaften und Charakteristika der Chromophore erschließen, welche wiederum typisch für einen Großteil ihrer Verbindungsklasse sind.

Cyclovoltammetrie

Erwartungsgemäß zeigen die Halbstufenpotentiale der cyclovoltammetrischen Untersuchungen eine starke Abhängigkeit von der Art des zentralen Grundkörpers der Chromophore. Die maximale Energie von 1.8 V des Experiments reichte nicht aus, um die Phenyl-basierten Chromophore **Sub-I-Akz** zu oxidieren (vgl. Tabelle 3.3-23). Lediglich die Phenothiazin-substituierten Derivate zeigten die typischen Elektronenbewegungen des tricyclischen Heterocyclus. Den Cyclovoltammogrammen der Thiophen-basierten Moleküle sind hingegen spannungsabhängige Stromflussänderungen zu entnehmen. Der entsprechende Kurvenverlauf des Tollyl- und Pyrazolon substituierten Chromophors **2-II-g** weist dabei, wie der Großteil seiner Pendanten, eine irreversible Oxidation auf (vgl. Abb. 3.3-41).

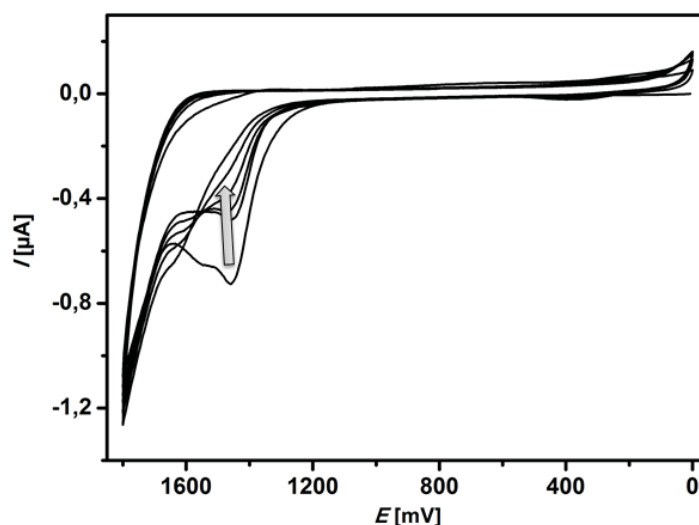


Abbildung 3.3-41: Cyclovoltammogramm (CH_2Cl_2 , RT) des Thiophen-basierten Derivats **2-II-g**; roter Pfeil zeigt die Veränderung des Stromflusspeaks mit Anzahl durchlaufenden Spannungscyklen an.

Das rasche Abflachen des Oxidationspeaks bei 1.42 V mit der Anzahl der durchlaufenen Spannungscyklen deutet zudem auf Folgeprozesse der reaktiven Radikalkationen hin. Durch Di-, Oligo- oder Polymerbildung entsteht ein isolierender Film auf der Elektrodenoberfläche, der einen kontinuierlichen Stromfluss erschwert und ihn letztendlich zum Erliegen bringt. Ein solches Redoxverhalten erwies sich bei Fehlen elektronenreicher Substituenten als typisch für die Molekülklasse 2,5-disubstituierter Thiophene **Sub-II-Akz**. Lag jedoch ein dreifach substituiertes Thiophen-Strukturmotiv vor, wie es die Basis aller Alkoxythiophen-Chromophore **Sub-III-Akz** bildet, kann nicht nur eine beachtliche kathodische Verschiebung der Oxidationsprozesse, sondern auch eine Reversibilität der Elektronenbewegungen beobachtet werden. Die Alkoxykette ist Grund einer Potentialerniedrigung von ca. 0.15 V im Vergleich identisch Donor-/Akzeptor-substituierter Chromophore. Zudem können hier Folgeprozesse auch nach wiederholt durchlaufenen Spannungscyklen innerhalb des Experiments ausgeschlossen werden.

Das Carbazolderivat **2-IV-g** zeigt mit 1.25 V gleichwertige Halbstufenpotentiale, die sich ebenfalls durch eine uneingeschränkte Reversibilität auszeichnen.

Der Pendant **2-VI-g** wird den allgemein anerkannten Redoxeigenschaften der Phenothiazine gerecht. Mit lediglich 0.85 V und damit einer zusätzlichen Potentialerniedrigung von 0.4 V vermag diese Thiazin-basierte Verbindung des geringsten Potentials zur Oxidation der Anschauungsreihe und weist zudem als einziges der beschriebenen Analoga einen zweiten reversiblen Redoxvorgang innerhalb des Lösungsmittelfensters auf.

Absorptions- und Emissionseigenschaften

Die Lösungen der Chromophore **2-GK-g** zeigen augenscheinlich gelblich, über orange bis rote Lösungen in Dichlormethan (vgl. Abb. 3.3-42). Im Allgemeinen nehmen die nötigen Anregungsenergien innerhalb der Anschauungsreihe vom Phenyl- bis zum Phenothiazin-basierten Farbstoff ab und stimmen damit mit den Ergebnissen der cyclovoltammetrischen Untersuchungen überein. Allerdings geht dies mit einer Verringerung der Absorptionskoeffizienten einher.



Abbildung 3.3-42: Fotografie der Chromophore mit variierendem Grundkörper **2-I-**, **-II-**, **-III-**, **-IV-**, **-VI-g** (v.l.n.r.) in Lösung ($c = 20^{-3}$ M); bei Tageslicht.

Lediglich der Alkoxy-substituierte Thiophen-Chromophor **2-III-g** weist eine auffallend bathochrom verschobene Absorptionsbande auf. Zeigte die Verbindung innerhalb der elektrochemischen Experimente noch identische Oxidationspotentiale wie die Carbazol-Verbindung **2-IV-g**, so weist sie innerhalb der Absorptionsexperimente eine um 1720 cm^{-1} verringerte photonische Anregungsenergie auf. Diese Energiedifferenz kann auf eine besondere Stabilisierung des LUMO-Niveaus zurückgeführt werden. Neben der beachtlichen Erniedrigung der elektronischen Anregungsenergien, ist der elektronenreiche Alkoxy substituent auch Grund einer effektiven Fluoreszenzlöschung des entsprechenden Chromophors. Mit Ausnahme des Derivats **2-III-g** zeigen alle Chromophore der Anschauungsreihe mehr oder weniger ausgeprägte Emissionseigenschaften.

3.3.3.7.2 Spacer-modifiziertes Chromophordesign

Die kombinatorische Kupplungs-Kondensations-Sequenz ermöglichte in Verbindung mit den zur Verfügung stehenden Molekülfragmenten eine Modifizierung des allgemeinen Chromophordesigns der Phenothiazin-basierten Merocyanine **Sub-VI-Akz**. Durch Wahl eines Phenothiazinboronsäureesters **18o-q** und unter Variation des Grundkörpers konnte eine Reihe neuartiger Chromophore

synthetisiert und studiert werden, die sich durch ein vergrößertes konjugiertes Merocyaningerüst auszeichnen (vgl. Abb. 3.3-43).

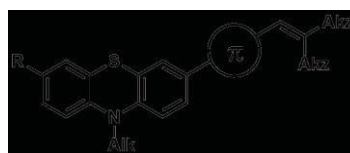
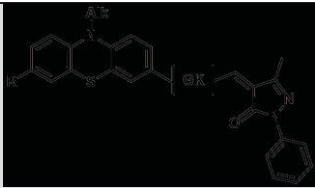


Abbildung 3.3-43: Modifizierte, π -Spacer erweiterte Phenothiazin-Merocyanine; R = -H oder -Tol.

Die Verlängerung des zu Grunde liegenden *Push-Pull*-Systems könnte bei uneingeschränkter Kommunikation seiner Fragmente eine weitere Erniedrigung der Anregungsenergien herbeiführen und damit die Eigenschaften der Chromophore hinsichtlich ihres Einsatzes als Sensibilisatoren entsprechender Solarzellen positiv beeinflussen. Eine derartige Anschauungsreihe konnte anhand des Pyrazolon-Akzeptors dargestellt werden. Die photophysikalische und elektrochemische Charakteristik ist in Tabelle 3.3-24 den Eigenschaften des klassischen und damit *Spacer*-losen Derivats **H-VI-g** gegenübergestellt.

Tabelle 3.3-24: Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften der modifizierten, π -Spacer erweiterten Phenothiazin-Merocyanine.

 Chromophor GK:		Absorption ^[a]	Emission ^[b]		Cyclovoltammetrie ^[e]	
		$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm] ($\epsilon \cdot 10^3$ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{\text{max,em}}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] ^[c]	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[f]	$E_0^{+1/+2}$ [V] ^[f]
---	H-VI-g R = H	324 (21), 476 (19)	640	5400	0.89	-
	14-I-g R = H	259 (35), 334 (20), 442 (15)	561	4800	0.73	1.41
	14-II-g R = H	256 (40), 304 (13), 379 (17), 490 (28)	604	3900	0.74	1.41
	16-III-g R = Tol	258 (51), 319 (20), 417 (11), 533 (30)	— ^[d]	— ^[d]	0.67	1.31

^[a]Aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, c = 10⁻³ M. ^[b]Aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, c = 10⁻⁶ M. ^[c] $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\text{max,abs}} - 1/\lambda_{\text{max,em}}$. ^[d]Keine Fluoreszenz. ^[e]Aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, v = 100 mV s⁻¹, Elektrolyt: [Bu₄N][PF₆], Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode. ^[f] $E_0 = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$ mit [Fc]/[Fc]⁺ oder [DMFc]/[DMFc].

Cyclovoltammetrie

Die Erweiterung der konjugierten Merocyanineinheit macht sich in den entsprechenden cyclovoltammetrischen Experimenten bemerkbar und resultiert in einer Abnahme des Energiebedarfs für die Oxidation. Mit Halbstufenpotentialen von 0.73 und 0.74 V zeigen die Phenyl- und Thiophen-verbrückten Chromophore **14-I-g** und **14-II-g** eine Potentialabnahme von ca. 0.15 V gegenüber der klassischen Ausgangsverbindung **H-VI-g**. Diese kathodische Verschiebung der Elektronenübergänge ermöglicht auch die Zweitoxidation zum Dikation innerhalb der detektierbaren Energiegrenzen des CV-Experiments. Eine weitere energetische Absenkung des Oxidationsprozesses kommt durch die

zusätzliche Elektronendichte des Alkoxy-Substituenten der Verbindung **16-III-g** zustande. Mit Halbstufenpotentialen von 0.67 und 1.31 V zeigt der Chromophor die niedrigsten Potentiale ohne dabei jedoch die Reversibilität der Prozesse zu gefährden.

Absorptions- und Emissionseigenschaften

Schon die Probenvorbereitung der spektroskopischen Untersuchungsreihe zeigt eine beeindruckende Farbvariation der entsprechenden Dichlormethanolösungen, die sich von gelb über rot bis violett erstreckt (vgl. Abb. 3.3-44).



Abbildung 3.3-44: Photographie der modifizierten Chromophore **H-VI-g**, **14-I-g**, **14-II-g**, **16-III-g** (v.l.n.r.) in Lösung ($c = 20^{-3}$ M); bei Tageslicht.

Dabei weist der Chromophor mit phenylischer Spacereinheit **14-I-g** mit einem Absorptionsmaximum bei 442 nm und einer augenscheinlich gelben Lösung die höchstenergetische Absorption der Farbstoffreihe auf (vgl. Abb. 3.3-45). Das entsprechende Absorptionsspektrum zeigt sich damit um 1616 cm^{-1} hypsochrom verschoben im Vergleich zum klassischen Chromophor **H-VI-g**, was auf eine verringerte elektronische Kommunikation der Donor- und Akzeptorenden der Merocyaninstruktur hindeutet.

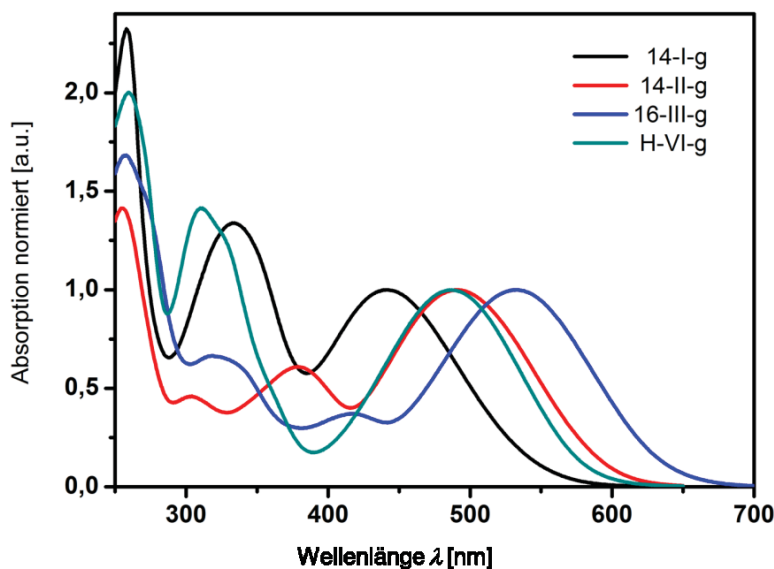


Abbildung 3.3-45: Absorptionsspektren (CH_2Cl_2 , RT) modifizierter Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore **14-I-g**, **14-II-g**, **16-III-g** im Vergleich zum klassischen Strukturdesign **H-VI-g**.

Der formale Einschub eines Thiophenfragments innerhalb des konjugierten *Push-Pull*-Systems bewirkt hingegen eine Vielzahl der erwünschten Eigenschaftsänderungen. Neben einer bathochromen Verschiebung der *Charge-Transfer*-Bande auf nunmehr 490 nm ist eine beachtliche Intensitäts-

steigerung mit einem Absorptionskoeffizienten von nunmehr $28000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei gleichzeitiger Bandenverbreiterung zu detektieren. Die angesprochenen Kenndaten können durch die Alkoxysubstitution des Spacerelements der Verbindung **16-III-g** weiter gesteigert werden und resultieren in einer beachtlichen bathochrom-verschobenen Absorption des Chromophors. Mit einem Maximum bei 533 nm, Koeffizienten von $30000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und einer Absorptionsausdehnung bis nahezu 675 nm zeigt der Alkoxythiophen-basierte Chromophor ideale Voraussetzungen als Sensibilisator korrespondierender Solarzellen.

3.3.3.7.3 Strukturoptimierte Chromophore für DSSCs

Neben der Methodenentwicklung in Form der Kupplung-Kondensations-Sequenz und dem parallelen, systematischen Studium der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Chromophorsysteme stand die gezielte Darstellung Struktur-optimierter Sensibilisatoren für den Einsatz in Titandioxid-basierten Solarzellen im Fokus dieser Arbeit. Den Synthesearbeiten entsprangen dabei 16 neuartige Chromophore, deren Strukturen sich im Wesentlichen den Ergebnissen der vorangegangenen Forschungsarbeiten ableiten (vgl. Tabelle 3.3-25). Ihrer Bestimmung als Sensibilisatoren folgend, besitzen die Derivate ein akzeptorseitiges Ligationsmotiv, welches sämtlichen Chromophoren den erfolgreichen Einsatz in entsprechenden Solarzellen ermöglichte. Die enorm differenzierte Güte der Photon-zu-Elektron-Umwandlung der elektrochemischen Devices bedarf der folgenden Diskussion und Interpretation der Experimentaldaten. Dabei sollten sich die Eigenschaften der neuen Molekülstrukturen sowohl mit denen des literaturbekannten Ruthenium-Komplexes **N3** (Eintrag 19) als auch der Ursprungsverbindung der Farbstoffentwicklung **H-VI-d** (Eintrag 1) sowie des bis dato effizientesten Sensibilisators der ersten Optimierungsstudie **14-VI^{hex}-d** (Eintrag 2) messen.

Zunächst dem klassischen Strukturmotiv der Phenothiazin-Rhodanin-Merocyanine **Sub-VI-d** folgend, wurde versucht durch Modifikation der Donoranbindung, der beschriebenen intermolekularen sterischen Verdrillung zu begegnen. Dazu wurde das π -System der Chromophore um einen Thiophen- bzw. Phenyllinker erweitert, welcher nun die eigentliche Verbindung zwischen dem Donor und dem PT-Grundkörper realisiert. Analog zum Toly-substituierten Derivat **2-VI-d** der vorangegangenen Optimierungsstudie wurde auch ein Methylthiophen-substituierter Chromophor **7-VI-d** geschaffen, um die Eigenschaften der modifizierten Anbindung detailliert untersuchen zu können. Mit Gesamteffizienzen von 1.4 und 1.5 % zeigen die korrespondierenden Solarzellen der Verbindungen **2-** und **7-VI-d** den Erwartungen entsprechend nahezu identische Leistungen (vgl. Eintrag 3). Die im Vergleich zur unsubstituierten Spezies **H-VI-d** verdoppelte Effizienz ist dabei vorwiegend auf die bathochrom verschobene und intensivierte Lichtabsorption zurückzuführen.

Tabelle 3.3-25: Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften, sowie Zellcharakteristik der strukturoptimierten Chromophore des allgemeinen Typs **Sub-GK-Akz**.

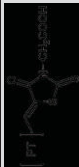
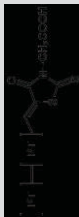
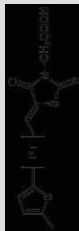
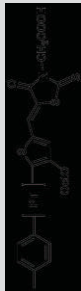
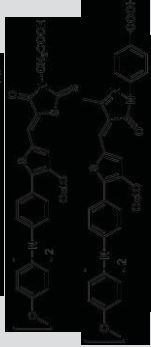
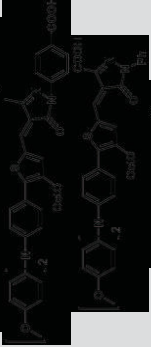
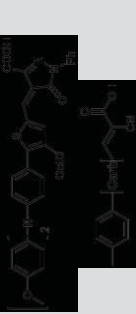
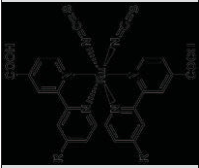
Eintrag	Chromophor	Cyclovoltammetrie ^[a]			Absorption ^[d]		Emission ^[e]		HOMO-LUMO		Solarzellen-Charakteristik ^[f]				
		$E_{0/+1}^{0/+1}$ [V] ^[b]	$E_{0/+2}^{0/+1/+2}$ [V] ^[b]	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm]	$\epsilon \cdot 10^3$ [m ⁻¹ cm ⁻¹]	$\lambda_{\text{max,em}}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] ^[g]	E_{0-0} [eV] ^[h]	$E(S^+/S^*)$ vs NHE [V] ^[i]	IPCE [%]	j_{sc} [mA/cm ²]	U_{oc} [mV]	FF	η [%]	
1		H-VI-d	0.90	1.56	478	20	651	5600	2.15	-1.05	17	2.00	607	0.58	0.7
2		14-VI ^{hex} -d	0.69	0.87	503	18	688	5300	2.03	-1.15	24	4.46	683	0.60	1.9
3		7-VI-d	0.82	1.37	493	24	663	5200	2.13	-1.11	21	4.62	619	0.51	1.5
4		8-VI-d	0.60	0.82	499	24	┐ ^[f]	-	-	-	10	2.08	389	0.44	0.4
5		9-VI-d	0.86	1.12	487	28	646	5100	2.17	-1.11	16	2.95	633	0.58	1.1
6		13-VI-d	0.65	0.91	498	22	643	4500	2.16	-1.31	25	4.51	736	0.61	2.0
7		16-VI-b	0.66	0.94	492	31	641	4700	2.20	-1.34	11	3.21	572	0.78	1.4
8		2-VI-a	0.90	1.54	452	12	618	5900	2.27	-1.18	89	7.19	777	0.55	3.1
9		13-VI-a	0.65	0.96	467	15	620	5300	2.26	-1.42	93	6.93	785	0.56	3.9
10		13-VI-h	0.65	0.92	511	20	┐ ^[f]	-	-	-	4	1.73	625	0.53	0.6
11		16-III-d	0.65	1.20	546	20	┐ ^[f]	-	-	-	5	1.26	637	0.56	0.5

Tabelle 3.3-25: Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften, sowie Zellcharakteristik der strukturoptimierten Chromophore des allgemeinen Typs **Sub-GK-Akz**.

Eintrag	Chromophor	Cyclovoltammetrie ^[a]			Absorption ^[d]		Emission ^[e]		HOMO-LUMO		Solarzellen-Charakteristik ^[j]			
	Struktur	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[b]	$E_0^{+1/+2}$ [V] ^[b]	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm]	ϵ 10^3 [M ⁻¹ cm ⁻¹]	$\lambda_{\text{max,em}}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] ^[g]	E_{0-0} [eV] ^[h]	$E(S^+/S^*)$ vs NHE [V] ^[i]	IPCE [%]	j_{sc} [mA/cm ²]	U_{oc} [mV]	FF	η [%]
12		0.68	1.27	498	20	588	3100	2.22	-1.34	45	4.19	738	0.56	1.7
13		0.69	1.24	590	26	— ^[f]	—	—	—	12	3.41	645	0.54	1.2
14		0.66	1.17	557	23	— ^[f]	—	—	—	7	1.67	618	0.57	0.6
15		0.67	1.23	573	43	— ^[f]	—	—	—	7	1.41	604	0.58	0.5
16		0.70	1.26	616	23	— ^[f]	—	—	—	9	2.72	636	0.56	1.0
17		1.28	— ^[c]	410	50	523	5300	2.66	-1.18	83	3.64	712	0.57	1.5
18		1.26	— ^[c]	457	37	540	3400	2.50	-1.05	13	1.74	574	0.48	0.5
19		—	—	—	—	—	—	—	—	—	11.44	745	0.49	4.2

^[a]Aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, ν = 100 mV s⁻¹, Elektrolyt: [Bu₄N][PF₆], Pt-Arbeits Elektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode. ^[b] $E_0 = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$ mit [Fc]/[Fc]⁺ oder [DMFc]/[DMFc]⁺. ^[c]Außerhalb des Messbereichs. ^[d]Aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, c = 10⁻⁵ M. ^[e]Aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, c = 10⁻⁵ M. ^[f]Keine Fluoreszenz. ^[g] $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\text{max,abs}} - 1/\lambda_{\text{max,em}}$. ^[h] E_{0-0} : Energiewert des 0-0-Übergangs wurde aus dem Schnittpunkt der Absorptions- und Emissionsbande bestimmt. ^[i]Angeregter Zustand/Oxidationspotential $E(S^+/S^*) = E_{1/2}^{0/+1} - E_{0-0}$, mit $E_{1/2} = E_0 + 0.198$ V. ^[j]Gemessen unter Lichtbestrahlung simulierten Sonnenlichts AM 1.5G (100 mW cm⁻²) bei Raumtemperatur, 13 µm Titandioxid-Filmdicke, 0.78 cm² Bestrahlungsfläche. Der Farbcode gibt die Veränderung zur Leistung der Diphenothiazin-Merocyanin(**14-VI**^{hex},**d**)-Solarzellenarchitektur an: rot: verschlechterte, gelb: konstante, grün: verbesserte Kenndaten.

Wird jedoch das Thiophen zusätzlich als Linker eines weiteren elektronenreichen π -Fragments eingesetzt, kommt es zu einem signifikanten Einbruch der Photostromerzeugung (vgl. Eintrag 4-5). Mit einer guten Leerlaufspannung von mehr als 0.6 V bei zugleich jedoch drastisch verringerter Kurzschlussstromdichte von 3 mA cm^{-2} des Carbazol-substituierten Derivats **9-VI-d**, scheint es hier zu einer Hinderung erfolgreicher Elektroneninjektionen zu kommen. Solarzellen des *para*-Diethylanilin basierten Chromophors **8-VI-d** litten zudem unter einer erhöhten Rekombinationsrate, was der zusätzlich erniedrigten Leerlaufspannung zu entnehmen ist. Intermolekulare Desaktivierungsmechanismen könnten der Grund dieses drastischen Leistungsverlustes sein und erinnern hier stark an das Pyrrolidin-substituierte Derivat **19-VI-d** der ersten Optimierungsstudie. Beide Verbindungen zeichnen sich durch einen aliphatisch substituierten Aminrest ihrer Donorkomponente aus, welcher der Grund für die bevorzugte Ausbildung von dipolaren Aggregatstrukturen sein könnte. Eventuell kommt es hier allerdings neben der gewünschten Carbonsäureanbindung zum Titandioxid auch zu einer Amin-seitigen Koordination an das Halbleitermaterial mit Hilfe des freien Elektronenpaares, was erhöhte Desaktivierungspfade und alternative Elektronenübergänge erklären würde. Mit den zur Verfügung stehenden Experimentaldaten ist zu diesem Zeitpunkt allerdings nur eine spekulative Diskussion möglich. Eine beweisführende Interpretation bedarf weiterer experimenteller Untersuchungen, welche Hinweise zur morphologischen Anordnung der Oberflächen-gebundenen Moleküle liefern. In beiden Fällen der Thiophen-verlinkten Donoranbindung kam es jedoch nicht zu dem gewünschten Effekt einer leistungsgesteigerten Solarzellenperformance.

Ein Beispiel einer phenylischen Verlinkung stellt Chromophor **13-VI-d** dar, der mit 2.0 % Gesamteffizienz der korrespondierenden Solarzellenarchitekturen mit einem neuen Leistungsrekord dieser Entwicklungsstudie aufwartet (vgl. Eintrag 6). Im direkten Vergleich zum Diphenothiazin-Analogen **14-VI^{hex}-d** konnten dabei alle leistungsrelevanten Kenndaten der Zellcharakteristik verbessert werden. Neben einer IPCE von 25 %, einer Kurzschlussstromdichte von 4.51 mA cm^{-2} und einem Füllfaktor von 0.61 konnte vor allem die Leerlaufspannung erhöht werden. Mit 736 mV weist der *para*-Methoxy-triphenylamin substituierte Chromophor damit sogar **N3**-basierten Solarzellen ebenbürtige Spannungen auf. Mit welchen photophysikalischen oder elektrochemischen Eigenschaften dieser Leistungsschub im Einzelnen zu erklären ist, lässt sich nur spekulativ beantworten, so weist der Chromophor ein nur minimal herabgesenktes Oxidationspotential bei zugleich gar hypsochrom verschobener Absorptionscharakteristik auf. Zum einen fällt aber der leicht erhöhte Absorptionskoeffizient der *Charge-Transfer*-Bande auf, der für eine erhöhte Lichtausbeute sorgt, zum anderen könnte auch die sternenförmige und in ihrer Struktur nicht starr gebundene Formation des Triphenylamindonors für eine effizientere Abschirmung der n- und p-halbleitenden Materialien sowie für eine verringerte intermolekulare Interaktion der Chromophormoleküle sorgen (vgl. Kapitel 3.1.2.4).

Berechnungen der Elektronendichteverteilung der Grenzorbitale mit Hilfe geometrieoptimierter Strukturen unter Zuhilfenahme von theoretischen DFT-Experimentenⁱⁱ zeigen eindrucksvoll die isolierten elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Grenzorbitale des Chromophors **13-VI-d** (vgl. Abb. 3.3-46).

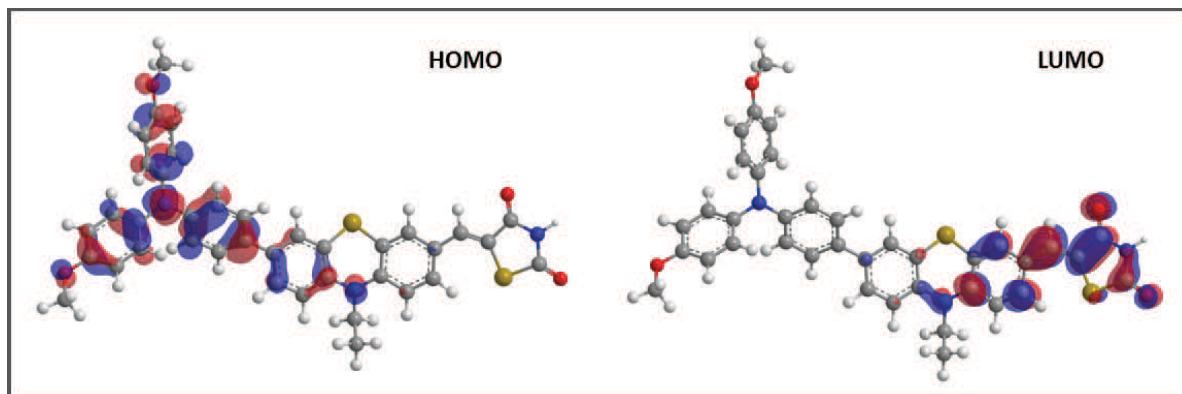


Abbildung 3.3-46: Elektronendichteverteilung der Grenzorbitale des Chromophors **13-VI-d** (Ligationsfunktion trunziert).

Im Vergleich zu den Phenothiazin-Merocyaninen des Typs **H-VI-Akz** konnte die Trennung der Elektronendichteverteilung intensiviert werden, die sich nun nahezu durch keinerlei Überlappung charakterisiert. Die Lichtabsorption des Farbstoffs, welche sich durch den Übergang dieser HOMO-LUMO-Zustände auszeichnen sollte, induziert dabei einen Ladungstransfer, der sich über die ganze Struktur des Moleküls erstreckt. Die formal negative Ladung des Akzeptormotivs im angeregten Zustand erleichtert die Elektroneninjektion ins Leitungsband, während die Donor-seitige Lokalisation der positiven Ladung die Regeneration des oxidierten Farbstoffs durch das angrenzende Elektrolyt-system erleichtert. Damit erfüllt das konträre Donor-/Akzeptor-Substitutionsmuster der Phenothiazine die einst angedachte Modifikation ihrer elektronischen Zustände.

Neben der Donor-Variation fanden auch alternative Akzeptorfragmente Anwendung in der Kupplungs-Kondensations-Sequenz und lieferten modifizierte Chromophorstrukturen, die Einzug in Solarzellarchitekturen fanden. Den Forschungsergebnissen von *Tian et al.* folgend konnte ein Derivat eines Rhodanin-Merocyanins ohne Essigsäurefunktionalität Anwendung finden,²²⁴ welches durch Verringerung der Distanz der im Elektronentransferprozess eine Rolle spielenden Orbitale die Rate erfolgreicher Injektionen erhöhen sollte (vgl. Kapitel 3.1.2.4.4; Eintrag 7). Die Anbindung an das Halbleitermaterial sollte in diesem Fall über den Sauerstoff der mesomeren Grenzstruktur des entsprechenden Acetimidats der Akzeptorkomponente sichergestellt werden. Allerdings konnte schon während der Zellfertigung eine geminderte Haftung des Chromophors **16-VI-b** festgestellt werden, die sich durch ein kontinuierliches „Ausbluten“ der Farbbeschichtung äußerte. Die dadurch bedingte

ⁱⁱ DFT-Rechnungen unter der Verwendung des B3LYP Funktionals³⁰⁰ und *Poples* 6-311G* Basissatz³⁰¹ mit Hilfe der Software GAUSSIAN09.³⁰²

mangelnde Oberflächenbedeckung des Halbleitermaterials begründet die eher ernüchternden Zelleffizienzen von 1.4 %.

Das Akzeptormotiv der Cyanessigsäure findet sich in zahlreichen literaturbekannten *Push-Pull*-basierten Chromophorstrukturen für Solarzellen wieder und konnte auch innerhalb der hier synthetisierten Donor-substituierten Phenothiazin-Merocyanine seinen Platz finden. Die photo-physikalischen und elektrochemischen Untersuchungen der zur Verfügung stehenden Toly- und Methoxytriphenylamin-substituierten Derivate **2-** und **13-VI-a** warteten jedoch mit moderaten Ergebnissen auf (vgl. Eintrag 8-9). Mit hypsochrom verschobenen Absorptionsmaxima ihrer *Charge-Transfer*-Banden bei 452 und 467 nm und zugleich verringerten Intensitäten mit Koeffizienten von lediglich 12000 und 15000 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ weisen sie zunächst nur eine bedingte Eignung zur effizienten Photostromerzeugung auf. Auch ihre cyclovoltammetrischen Ergebnisse charakterisieren sich durch einen erhöhten Potentialbedarf der reversiblen Elektronentnahme. Dieser Charakteristik zum Trotz überzeugen die Chromophore innerhalb der IPCE-Experimente mit Effizienzen von 89 bzw. 93 % und liefern damit nahezu die vierfache Photon-zu-Elektron-Umwandlungseffizienz vergleichbarer Phenothiazin-Rhodanine (vgl. Abb. 3.3-47).

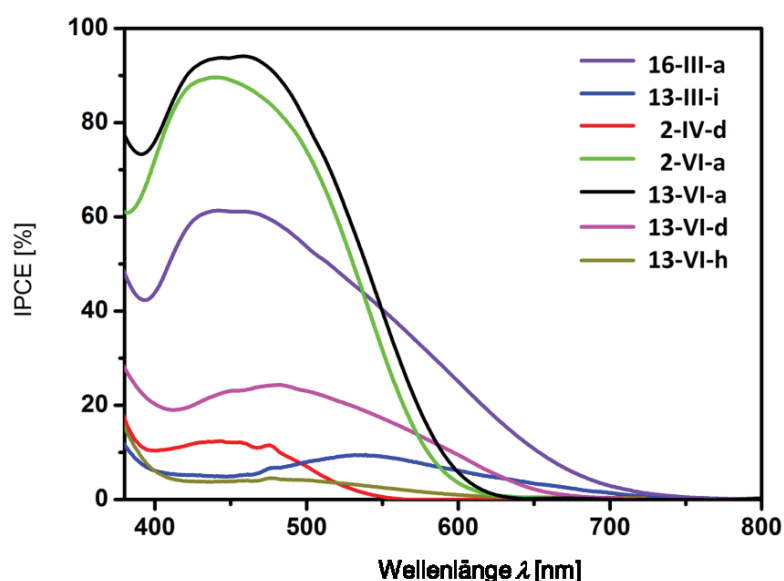


Abbildung 3.3-47: IPCE-Spektren einer Auswahl strukturoptimierter Chromophorsysteme des allgemeinen Typs *Sub-GK-Akz*.

Die enorm effektive Ladungsträgerinjektion der photonisch angeregten Spezies ist auf die Elektronendichteverteilung des LUMO-Zustands zurückzuführen (vgl. Tabelle 3.3-15). Diese ist zu einem erheblichen Anteil auf dem eigentlichen Ligationsmotiv lokalisiert, wodurch eine effektive Überlappung der bei der Injektion eine Rolle spielenden Orbitale gewährleistet wird. Die zu überwindende Distanz einer Elektroninjektion vom LUMO des Chromophors ins Leitungsband (3d- und t_{2g} -Orbitale) des Titandioxids beschränkt sich dabei auf ein Minimum, was den Elektronentransfer zum bevorzugten Desaktivierungspfad befähigt. Die erhöhten photonischen Anregungsenergien machen

sich jedoch in der Lage und der Gestalt der IPCE-Kurven bemerkbar. Neben hypsochrom verschobenen Maxima weisen die Kurven einen stark abfallenden Verlauf zu energiearmen Wellenlängen hin auf. Eine effektive Photostromerzeugung ist demnach nur bis 625 nm realisierbar, wobei die nieder-energetische Strahlung ungenutzt bleibt.

Auch die Strom-Spannungs-Charakteristik der Chromophore kann mit neuen Leistungsrekorden ihrer Kenndaten innerhalb dieser Optimierungsstudie aufwarten (vgl. Abb. 3.3-48). Mit einer Kurzschlussstromdichte von 7.19 mA cm^{-2} , einer Leerlaufspannung von 777 mV und einem Füllfaktor von 0.55 sind Gesamteffizienzen jenseits 3 % für das TolyI-substituierte Derivat **2-VI-a** realisierbar. Der Methoxy-trimethylamin-substituierte Chromophor **13-VI-a** kann gar mit einer Spannung von 785 mV aufwarten, die in Verbindung mit einem leicht gesteigerten Füllfaktor eine Gesamteffizienz von 3.9 % begründet. Damit können, trotz der Notwendigkeit hoher photonischer Anregungsenergien, respektable 93 % der Leistung einer vergleichbaren Ruthenium-basierten DSSCs mit Hilfe einer Phenothiazin-Merocyanin-basierten Solarzellarchitektur realisiert werden.

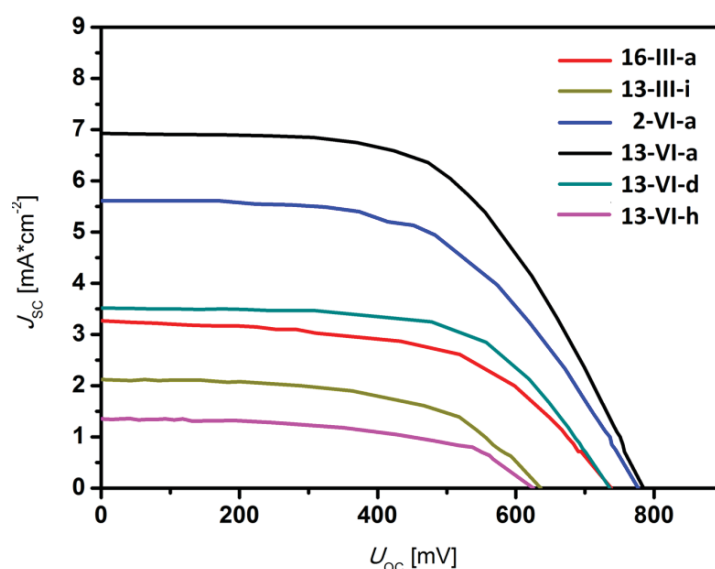


Abbildung 3.3-48: Strom-Spannungs-Kennlinien einer Auswahl strukturoptimierter Chromophore des allgemeinen Typs *Sub-GK-Akz*.

Ein analoges Chromophordesign mit Pyrazolon-Akzeptormotiv stellt Verbindung **13-VI-h** dar (vgl. Tabelle 3.3-25, Eintrag 10). Die optimierten, energieerniedrigten photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften verhelfen diesem Chromophor allerdings nicht zu einer entsprechend leistungsgesteigerten Zellperformance. Mit 0.6 % zeigen korrespondierende Zellen des Merocyanins nur sehr geringe Effizienzen, was in erster Linie auf die geringe Kurzschlussstromdichte von lediglich 1.73 mA cm^{-2} zurückzuführen ist. Die theoretischen Berechnungen der Elektronendichteverteilung geometrieoptimierter Strukturen der Akzeptor-substituierten Phenothiazine ließen dieses Ergebnis erahnen (vgl. Kapitel 3.3.3.4.2). Das Ligationsmotiv und damit die Anbindungsstelle zum halbleitenden Material findet sich in *para*-Position des substituierten Phenylrings des Pyrazolon-Akzeptors und distanziert vom eigentlichen Merocyaninsystem wieder. Die elektronische Verteilung des LUMOs weist

dieser Struktureinheit keinerlei Aufenthaltswahrscheinlichkeit zu, was einen effizienten Elektronentransfer ins Leitungsband des Halbleiters unwahrscheinlich macht und damit einen effektiven Photostrom verhindert.

Des Weiteren sollte sich das Konzept der um eine Spacereinheit erweiterten Merocyaninstruktur auch innerhalb korrespondierender Solarzellenarchitekturen beweisen. Entsprechende Phenothiazin-Merocyanine der Rhodaninessigsäure, der Cyanessigsäure und der Pyrazolonessigsäure wurden dazu um das elektronenreiche Alkoxy-substituierte Thiophenfragment erweitert und führten damit zu den Chromophoren **16-III-d**, **-a** und **-i** (vgl. Eintrag 11-13). Sie charakterisieren sich hinsichtlich ihrer Bestimmung als Sensibilisatoren Titandioxid-basierter Solarzellen durch hervorragende photo-physikalische und elektrochemische Eigenschaften. Die erniedrigten Anregungsenergien äußern sich in bathochrom verschobenen und verbreiterten *Charge-Transfer*-Banden ihrer UV/Vis-Spektren mit Maxima bei 546, 498 und 590 nm. Letztere Bande kann gar ein messbares Absorptionsvermögen bis in den niederenergetischen Bereich oberhalb von 800 nm aufweisen (vgl. Abbildung 3.3-49).

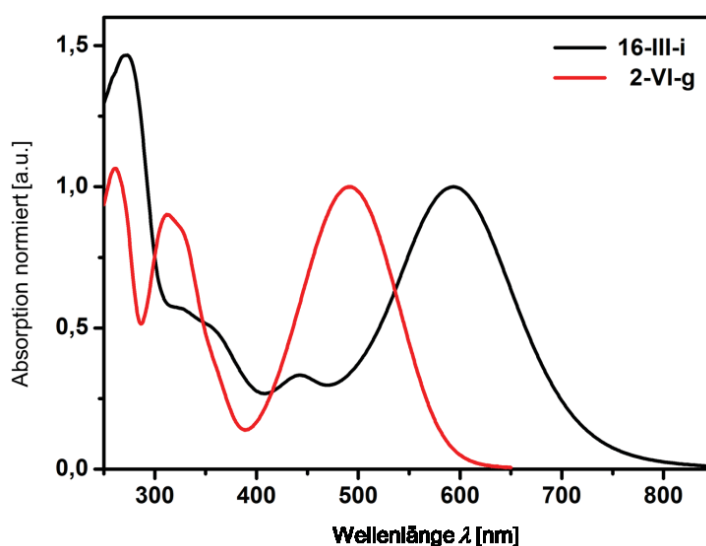


Abbildung 3.3-49: Absorptionsspektren der korrespondierenden Phenothiazin-Pyrazolon-Merocyanine mit (schwarz) und ohne (rot) Alkoxy-substituierten Thiophen-Spacer. **2-VI-g** verfügt zudem über kein Ligationsmotiv.

Auch die Oxidationspotentiale zeigen mit Halbstufenpotentialen zwischen 0.65 und 0.70 V ideale Voraussetzungen für den benötigten Funktionsumfang der Solarzellenkonstruktion. Mit Gesamteffizienzen von 0.5 bzw. 1.7 % für die Rhodanin- und Cyanessigsäure-substituierten Spezies **16-III-d** und **-a** weisen die Chromophore jedoch nur Bruchteile der Effizienz ihrer entsprechend Spacer-losen Pendanten auf. Der Leistungsverlust ist vorwiegend auf die verringerten Kurzschlussstromdichten zurückzuführen, was mit einer gehinderten Elektroneninjektion erklärt werden kann. Auch hier zeigt die Cyanessigsäure ihre Überlegenheit als geeignetes Akzeptormotiv mit einer um 100 mV höheren Leerlaufspannung von 738 mV, einer moderaten Kurzschlussstromdichte von 4.19 mA cm^{-2} und vergleichsweise guten IPC-Effizienzen von bis zu 45 %. Innerhalb der Experimente der wellenlängen-

abhängigen Photostromerzeugung machen sich auch die optimierten photophysikalischen Eigenschaften der ausgedehnten Merocyaninstruktur bemerkbar. Im Vergleich zu seinem direkten Verwandten **2-VI-a** zeigt der Thiophen-haltige Chromophor **16-III-a** zwar erniedrigte Maximal-effizienzen, kann aber über einen ausgedehnten Spektralbereich bis in den niederenergetischen Bereich oberhalb von 700 nm eine Photostromerzeugung aufweisen (vgl. Abb. 3.3-47). Das Pyrazol-substituierte Derivat **16-III-i** ist mit einer Gesamteffizienz von 1.2 % entsprechender Solarzellen seinem Rhodaninessigsäure-basierten Pendanten überlegen, was mit dem alternativen Substituentenmuster des Akzeptormotivs erklärt werden kann. Das Ligationsmotiv befindet sich hier nicht am angrenzenden Phenylring, sondern ist am eigentlichen Heterocyclus substituiert. Dadurch ist es in der Lage einen beachtlichen Anteil der Elektronendichte des LUMOs zu tragen und auf diesem Wege eine effektive und kontinuierliche Elektroneninjektion voranzutreiben.

Die bedingungslose Kombination der zur Verfügung stehenden Molekülbausteine innerhalb der CoCon-Sequenz ermöglichte auch die Darstellung Phenothiazin-freier Merocyanin-Chromophore (vgl. Eintrag 14 - 18), welche ebenfalls auf ihre Eignung als Sensibilisatoren Farbstoff-basierter Solarzellen hin untersucht wurden. Neben den drei Methoxytriphenylamin-basierten Chromophoren **13-III-d**, **-h** und **-i** mit Alkoxy-substituiertem Thiophen-Spacer und variierendem Akzeptormotiv in Form der Rhodaninessigsäure, der Pyrazolonbenzoesäure und der Pyrazolonessigsäure, kamen die zwei Carbazol-Derivate **2-IV-a** und **-d** zum Einsatz. Erstere zeichnen sich durch hervorragende photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften aus, die sich durch niedrige Anregungsenergien charakterisieren. Der Chromophor **13-III-i** zeigt dabei die am weitesten bathochrom verschobene *Charge-Transfer*-Bande aller dargestellten Derivate mit einem Maximum bei 616 nm und guten Absorptionskoeffizienten von $23000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Letztendlich können diese Eigenschaften aber nicht für eine erhöhte Photon-zu-Elektron-Umwandlung genutzt werden. Mit IPC-Effizienzen zwischen 7 und 9 % und Gesamteffizienzen zwischen 0.5 und 1.0 % warten die Chromophore mit ihren Phenothiazin-basierten Pendanten vergleichbare Leistungen auf. Das Konzept der strukturellen Ausweitung des Merocyaninmotivs konnte daher nicht über ihre optimierten photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften hinaus, die Performance entsprechender Solarzellenarchitekturen verbessern.

Die Cyanessigsäure und Rhodaninessigsäure substituierten Chromophore **2-IV-a** und **-d** basieren auf dem Carbazolgrundkörper als redoxaktivem Strukturmotiv. Das Fehlen des Schwefelatoms seiner direkten Phenothiazin-basierten Verwandten **2-VI-a** und **-d** begründet die enorm gesteigerten Anregungsenergien. Mit Halbstufenpotentialen von 1.28 und 1.26 V benötigen die Carbazol-Chromophore sogar einen höheren energetischen Aufwand der Elektronenentnahme als für die Zweit-oxidation der vergleichbaren Phenothiazin-Strukturen gebraucht wird. Die Stabilisierung der HOMO-Energieniveaus (vgl. Abb. 3.3-50) dieser Chromophore begründet zudem die erhöhten photonischen

Anregungsenergien, welche sich durch hypsochrom verschobene Charge-Transfer-Banden charakterisieren. Mit 1.5 und 0.5 % Gesamteffizienz korrespondierender Solarzellenarchitekturen weisen sie ihren Phenothiazin-Pendanten klar unterlegene Leistungen auf.

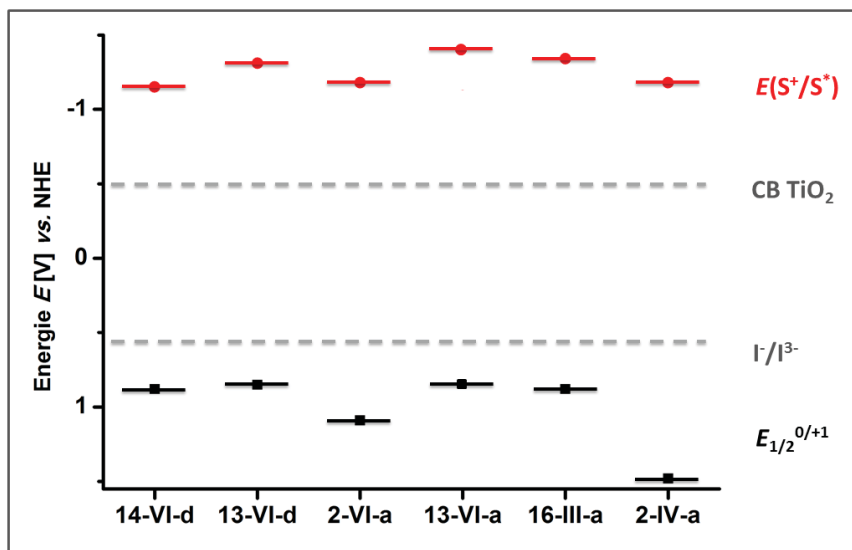
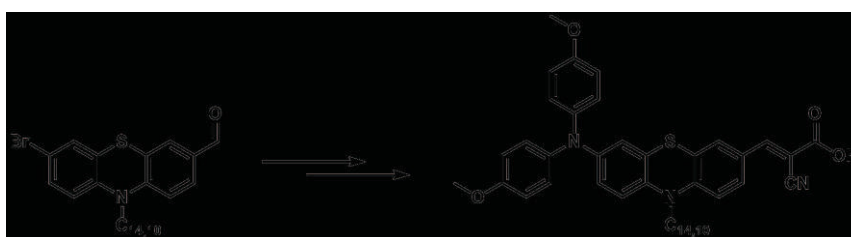


Abbildung 3.3-50: Schematisches Energielevel-Diagramm der Grenzorbitale (HOMO/LUMO) strukturoptimierter Chromophore des allgemeinen Typs **Sub-GK-Akz** in Bezug auf die Normalwasserstoffelektrode NHE.

3.4 Ausblick

Aus dieser Arbeit geht die Etablierung einer potenten zweistufigen Synthesesequenz zur Darstellung funktionaler *Push-Pull*-Chromophore hervor. Mit Ausbeuten von bis zu 95 % der rund 90 Verbindungsbeispiele werden die Effizienz der neuen Methode und ihr diversitätsorientiertes Potential eindrucksvoll bewiesen. Die ausschließliche Wahl der *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktion beschränkt die Donoranbindung dabei jedoch auf ein Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsmotiv. Gleichwohl wären alternative Knüpfungsmodalitäten im Sinne des diversitätsorientierten Gedankens und im Hinblick auf die andauernden Optimierungsbemühungen der elektronischen Eigenschaften korrespondierender Chromophore von großem Interesse. Aminierungsreaktionen waren zwar Teil der ersten praktischen Arbeiten, unterlagen in ihrer Anwendbarkeit allerdings zunächst der *Suzuki*-Reaktion. Es bedarf weiterer Anstrengungen einen effektiven synthetischen Zugang Stickstoff-verknüpfter Chromophore zu erlangen und innerhalb einer modifizierten Kupplungs-Kondensations-Sequenz zu etablieren (siehe Schema 3.4-1). Unter Beachtung sterischer Wechselwirkungen und bei Verzicht auf aliphatische Aminkomponenten könnten entsprechende Phenothiazin-Analoga mit optimierter elektronischer Charakteristik aufwarten und die Performance farbstoffsensibilisierter Solarzellen weiter steigern.



Schema 3.4-1: Modifizierte Kupplungs-Kondensations-Sequenz bestehend aus einer Übergangsmetall-katalysierten Aminierung und anschließender *Knoevenagel*-Kondensation.

Zudem wäre es lohnenswert die Möglichkeit einer verkürzten Reaktionsabfolge der klassischen Kupplungs-Kondensations-Sequenz zu erproben. Die orthogonale Reaktivität des bifunktionalen Grundkörpers sollte dabei in der Lage sein über eine sequenzielle Reaktionsführung hinaus, bei gleichzeitiger Vorlage aller Reaktanden eine parallele Bindungsbildung zu unterstützen. Nach intensiven Optimierungsstudien würde eine derartige Ein-Topf-Methodik durch eine beachtliche Verringerung der Reaktionsdauer eine weitaus effizientere Darstellung der *Push-Pull*-Chromophore ermöglichen.

Außerdem bedarf es einer weiteren Strukturoptimierung der Chromophore hinsichtlich ihres Einsatzes als Sensibilisatoren Titandioxid-basierter Solarzellen. Das Augenmerk der zukünftigen Entwicklung sollte auf die Optimierung der Elektronendichteverteilung der Grenzorbitale gelegt werden. Dabei ist sowohl ein großer *Charge-Transfer*-Charakter des photochemischen Übergangs als auch eine ausgeprägte elektronische Kopplung des angeregten Zustands mit der angrenzenden

Halbleiteroberfläche von Bedeutung. Ersteres garantiert zum einen eine bathochrome Absorption des Lichtes, verhindert andererseits aber auch effiziente Rekombinationsmechanismen, indem die positive Ladung der oxidierten Chromophorspezies den maximalen Abstand zum Elektronen-angereicherten Titandioxid einnimmt. Die Untersuchungsbefunde dieser Arbeit belegen jedoch auch eindrucksvoll, dass die Positionierung der Anbindungsstelle zum Halbleitermaterial das eigentliche Ausmaß erfolgreich induzierter Elektronen und damit die Performance der Solarzelle in besonderem Maße bestimmt. Die Auswahl geeigneter Akzeptoren ist auf wenige Struktur motive beschränkt. Die Dominanz Cyanessigsäure-substituierter Chromophorsysteme als Sensibilisatoren leistungsstarker Solardevices konnte trotz Einschränkungen ihrer photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften auch bei den PT-basierten Strukturen beobachtet werden. Daher spielt die Entwicklung neuartiger Akzeptormotive eine Schlüsselrolle in der stetigen Optimierung farbstoffsensibilisierter Solarzellenarchitekturen.

Die Verdrillung sterisch anspruchsvoller Donorfragmente aminierter Merocyanine der ersten Optimierungsstudie dieser Arbeit brachte zwar nicht den gewünschten elektronischen Einfluss auf die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften hervor, resultierte jedoch in vergleichsweise guten Effizienzen entsprechender Solarzellen. Dies konnte mit einer elektronischen Kommunikation der Molekülfragmente im angeregten Zustand und einer dadurch effizient gestalteten Regeneration des oxidierten Merocyaninsystems erklärt werden. Diese bemerkenswerten Beobachtungen blieben innerhalb dieser Arbeit jedoch nahezu unberücksichtigt, liefern in ihrer Konsequenz aber ein modifiziertes Chromophordesign, welches die Möglichkeit einer effizienteren Ladungsträgergeneration ermöglicht. Bi- oder multichromophore Strukturen, wie sie in Abbildung 3.4-1 dargestellt sind, sollten die positiven Eigenschaften der Donor-substituierten Merocyanine mit denen der verdrillten Verbindungen vereinen.

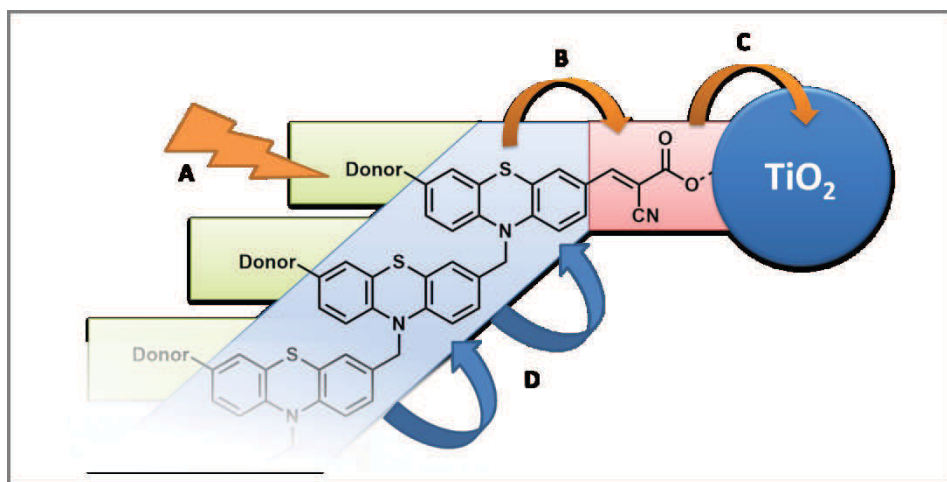


Abbildung 3.4-1: Alternatives Chromophordesign. Bi- oder multichromophore Strukturen ermöglichen die Ausbildung von Oxidationspotential-gesteuerten Redoxkaskaden innerhalb des ausgedehnten Molekülsystems, die eine schnellere und effizientere Reduktion des oxidierten Merocyanins innerhalb des Solarzellenbetriebs garantieren. Zudem wäre eine panchromatische Absorptionscharakteristik durch das additive Verhalten der Struktureinheiten möglich.

Die nicht konjugierte Verknüpfung der Chromophore verhindert dabei eine elektronische Kommunikation im Grundzustand. Die photophysikalischen Eigenschaften sollten sich dabei als Summe derer ihrer Einzelfragmente präsentieren und damit eine panchromatische Absorptionscharakteristik ermöglichen. Im angeregten oder oxidierten Zustand könnte es jedoch zu einer Kommunikation innerhalb einer Solarzellenarchitektur und damit zu einer Reduktion des akzeptor-verknüpften Phenothiazins durch das niedrigere Oxidationspotential des über den Stickstoff substituierten zweiten Phenothiazin-Chromophors kommen. Dadurch könnte eine schnellere Ladungsträgergeneration in farbstoffsensibilisierten Solarzellen erreicht werden. Die alternative Anbindung über den Stickstoff des Thiazinrings im Vergleich zu den verdrillten Verbindungen dieser Arbeit ermöglicht gleichzeitig die elektronische Modifikation des Merocyanins durch Donorsubstituenten in 7-Position des Heterocycluses. Die Variation des Donors erlaubt dabei die Variation der Redoxpotentiale der einzelnen Chromophorsysteme der Verbindung und eröffnet die Möglichkeit einer photoinduzierten Redoxkaskade durch aufeinanderfolgende Elektrontransferprozesse.

4. Experimenteller Teil

4.1 Angaben zu allgemeinen Versuchsbedingungen und Analytik

Sämtliche Reaktionen wurden, falls nicht anders angegeben, in ausgeheizten Schlenk- oder Mehrhalskolben unter Schutzgasatmosphäre und Verwendung der Septen- und Kanülentechnik durchgeführt. Als Schutzgase kamen Stickstoff und Argon zur Anwendung. Reaktionsansätze bei tiefen Temperaturen wurden mit Eiswasser- oder Isopropanol/Trockeneisbädern gekühlt. Bei höheren Temperaturen kamen beheizte Silikonbäder zum Einsatz, dessen Temperatur der jeweils angegebenen Reaktionstemperatur entsprach. Die Synthesen der Chromophore (nach **GM5**, **GM6**) erfolgten in total verschlossenen Schlenkkolben (Volumen ca. 15 mL), welche mittels spezieller Metall-Heizblöcke auf die erforderlichen Temperaturen erwärmt wurden. Die verwendeten absoluten Lösungsmittel wie Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan, 1,4-Dioxan und Tetrahydrofuran wurden mit einer „MB-SPS-800“ Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma *M. Braun Inertgas-Systeme GmbH/Garching* getrocknet. Toluol wurde gemäß literaturbekannter Trocknungsmethoden mit elementarem Natrium und Benzophenon als Indikator getrocknet, destilliert und unter Stickstoffatmosphäre über Molsieb in einem Schlenkkolben aufbewahrt. Der Reaktionsverlauf wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt. Dazu dienten kieselgelbeschichtete und mit Fluoreszenz-Indikator versetzte Aluminiumfertigfolien (60, F₂₅₄) der Firma *Merck KGaA/Darmstadt*. Die Detektion geschah mittels UV-Licht der Wellenlängen 254 und 366 nm, sowie durch Anfärben mit Hilfe einer 10 %igen Molybdatophosphorsäurelösung in Ethanol. Bei der Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (mesh 70 – 230, Korngröße 0.04 – 0.063 mm) der Firma *Macherey und Nagel/Düren* und Celite® 545 als Auftragsmittel der Firma *Carl Roth GmbH/Karlsruhe* verwendet. Die säulenchromatographische Trennung wurde mit der Flash-Technik durchgeführt, wobei das Laufmittel mit einem Druck von 2 bar über die Säule geleitet wurde. Als Laufmittel dienten reine, destillierte Lösungsmittel wie *n*-Hexan und Dichlormethan oder unterschiedliche Lösungsmittelgemische durch Zusätze von Diethylether, Aceton, Toluol, Ethylacetat, Methanol und Essigsäure. Die jeweils angewandten Lösungsmittelgemische und deren Verhältnisse sind entsprechend angegeben. Sämtliche ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden mit Hilfe der Geräte „Avance AV III 300“, „DRX 500“ und „AV III 600“ des Herstellers *Bruker/Karlsruhe* aufgenommen. Als Lösungs-

mittel kamen Aceton-d₆, Chloroform-d₁, Dichlormethan-d₂, Dimethylsulfoxid-d₆, Pyridin-d₅ und Tetrahydrofuran-d₈ zum Einsatz, wobei jeweils die Signale des nicht deuterierten Lösungsmittelanteils als interner Standard verwendet wurden (Aceton-d₆: ¹H-NMR: δ 2.05, ¹³C-NMR: δ 29.92, 206.68; Chloroform-d₁: ¹H-NMR: δ 1.56, 7.26, ¹³C-NMR: δ 77.16; Dichlormethan-d₂: ¹H-NMR: δ 5.32, ¹³C-NMR: δ 54.00; DMSO-d₆: ¹H-NMR: δ 2.50, ¹³C-NMR: δ 39.51; Pyridin-d₅: ¹H-NMR: δ 7.22, 7.58, 8.74, ¹³C-NMR: δ 123.9, 135.9, 150.4; THF-d₈: ¹H-NMR: δ 1.73, 3.58, ¹³C-NMR: δ 25.37, 67.57). Zur Verbesserung der Löslichkeit und Hinderung der Aggregationsbereitschaft der Chromophore kamen Additive wie Kohlenstoffdisulfid, Triethylamin und Trifluoressigsäure zum Einsatz. Die Spinmultiplizitäten wurden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), quin (Quintett), quart (Quartett), hep (Heptett), dd (Dublett vom Dublett), dt (Dublett vom Triplet), tt (Triplet vom Triplet), dquart (Dublett vom Quartett), ddd (Dublett vom Dublett vom Dublett) und m (Multiplet) abgekürzt. Die Zuordnung der quartären (C_{quart.}), sowie der primären (CH₃), sekundären (CH₂) und tertiären Kohlenstoffkerne (CH) erfolgte mittels DEPT-135-Spektren. Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden in der Massenspektrometrischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf durchgeführt. Dabei kamen unterschiedliche Verfahren zum Einsatz. Elektron-Ionisation-Massespektren wurden mit Hilfe des Triple-Quadrupol-Massenspektrometers „TSQ 7000“ der Firma *Finnigan MAT*, Gaschromatographische-Massespektren mit Hilfe des Gerätes „GCMS-QP2010“ des Herstellers *Shimadzu* und Matrix-unterstützte Laserdesorption/Ionisations-Flugzeit-Massespektren mit Hilfe des Gerätes „Ultraflex I“ des Herstellers *Bruker DALTONICS* erstellt. Für hochaufgelöste Massenspektren kam das Gerät „UHR-QTOF maXis 4G“ der Firma *Bruker DALTONICS* zum Einsatz. Die IR-Spektren wurden mit Hilfe der Geräte *Bruker* „Vector 22 FT-IR“ und *Shimadzu* „IRAffinity-1“ aufgenommen. Die Intensitäten der IR-Banden sind mit w (schwach), m (mittel) und s (stark) angegeben. Die UV/Vis-Spektren wurden auf einem „Lambda 19“ Spektrophotometer der Firma *Perkin Elmer* aufgenommen. Die Fluoreszenzeigenschaften wurden mit Hilfe eines *Perkin Elmer* „LS55“ untersucht, indem 10⁻⁶ molare Lösungen der Substanzen in Dichlormethan vermessen wurden. Die Quantenausbeute konnte durch vergleichende Integration der Emissionsspektren mit dem Standard DCM²⁸⁶ erhalten werden. Die Spektrenauswertung 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 diente ein Glas-ummantelter Platindraht (Elektrodenfläche: 0.0314159 cm²), als Referenzelektrode eine Ag/AgCl-Elektrode und als Gegenelektrode eine Platindrahtspirale. Als Elektrolyt wurde eine 0.1 molare Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat-Lösung (nach zweitägiger Trocknung im Hochvakuum bei 50 °C) in trockenem Dichlormethan verwendet. 3.0 mL dieser Leitsalzlösung sowie die zu vermessene Probe wurden im ausgeheizten Messgefäß vorgelegt und 3 min lang mit Argon entgast. Sämtliche Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Als Potentiostat/Galvanostat diente das Gerät „263A“ des Herstellers *E&G Princeton Applied Research*.

und wurde mit der Software „PowerSuite Revision 2.12.1“ desselben Herstellers bedient. Als interne Standards kamen Ferrocen und Decamethylferrocen zum Einsatz, deren Redoxpotentiale zum Ferrocenium-Ion gleich 0.450 bzw. -0.095 V gesetzt wurden.^{288,289} Weitere Interpretation der Spektren durch Dekonvolution geschah mittels der Software „CodeCon“, ebenfalls ein Produkt der *E&G Princeton Applied Research*. Die erhaltenen Potentiale E_0 wurden auf die Normalwasserstoff-Elektrode (NHE) bezogen: $E_{1/2}$: E_0 vs NHE (E_0 (3M KCl/Ag/Ag⁺) = 198 mV vs NHE und E_0 (ges. NaCl/Ag/Ag⁺) = 197 mV vs NHE). Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Pharmazeutischen Instituts der Universität Düsseldorf durchgeführt, wobei mit Hilfe des Gerätes *Perkin-Elmer „Series II Analyser 2400“* der Gehalt der Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff bzw. mit dem Gerät „Vario Cube“ der Firma *Analysensysteme GmbH* der Gehalt der Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel bestimmt wurde. Schmelzpunkte der Vorstufen (unkorrigiert) wurden mit dem Gerät „Melting Point B-540“ der Firma *Büchi* bestimmt. Die Schmelzpunkte der Chromophore wurden mit einem Thermovar der Firma *Reichert-Jung/Depew* nach der Methode zur *Identifizierung organischer Substanzen* nach *L. Kofler* ermittelt.³¹⁴

4.1.1 Gewerblich erworbene Vorstufen/Feinchemikalien

Die verwendeten, nicht selbst hergestellten Chemikalien wurden von den Firmen *abcr GmbH & Co. KG/Karlsruhe*, *Acros Organics/Geel*, *Alfa Aesar GmbH & Co. KG/Karlsruhe*, *Chempur Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH/Karlsruhe*, *Fluorochem/Hadfield*, *Frontier Scientific/Logan, UT*, *Lancaster Synthesis/Frankfurt a.M.*, *Sigma-Aldrich Chemie GmbH/St. Louis* und *TCI Deutschland GmbH/Eschborn* erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Nachfolgend eine Aufzählung aller Ausgangssubstanzen, ihrer verwendeten Reinheit und Bezugshersteller (dem Alphabet folgend):

4-Brombenzaldehyd **5f** (99 %, *Acros Organics*), 1-Bromhexan **2a** (>99 %, *Acros Organics*), 2-Bromthiophen (98 %, *Acros Organics*), 3-Bromthiophen (*N/A*, *Fluorochem*), 2-Bromthiophen-5-carbaldehyd **5e** (97 %, *Acros Organics*), 9*H*-Carbazol (>95 %, *Sigma-Aldrich*), 2-Cyanoessigsäure **19a** (>98 %, *TCI*), 2-Decyl-tetradecanol (97 %, *Sigma-Aldrich*), 1,3-Indandion **19e** (98 %, *abcr*), 4-(3-Methyl-5-oxo-4,5-dihydro-1*H*-pyrazol-1-yl)benzoesäure **19h** (>98 %, *Sigma-Aldrich*), 3-Methyl-1-phenyl-1*H*-pyrazol-5(4*H*)-on **19g** (99 %, *Acros Organics*), *N*-Methylrhodanin **19c** (96 %, *Sigma-Aldrich*), 1-Methyl-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1*H*-pyrazol **18l** (>97 %, *Acros Organics*), 2-Methylthiophen (98 %, *Acros Organics*), 2-(4-Nitrophenyl)acetonitril **19f** (98 %, *Acros Organics*), 1-Octanol (>98 %, *TCI*), 5-Oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1*H*-pyrazol-3-essigsäure **19i** (>98 %, *TCI*), 10*H*-Phenothiazin **1** (99 %, *Acros Organics*), Phenylboronsäure **18a** (>97 %, *Frontier Scientific*), Pyrrolidin (>99 %, *Acros*

Organics), Rhodanin **19b** (>98 %, *Alfa Aesar*), Rhodanin-*N*-essigsäure **19d** (98 %, *Acros Organics*), 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzonitril **18d** (97 %, *abcr*), 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(*p*-tolyl)-1,3,2-dioxaborolan **18c** (98 %, *abcr*), Thiophen (>98 %, *TCl*), *p*-Tolylboronsäure **18b** (97 %, *Acros Organics*), Triphenylamin (98 %, *Alfa Aesar*), Pyridin-4-ylboronsäure **18k** (*N/A*, *ChemPur*), Thiophen-3-ylboronsäure **18f** (98 %, *Lancaster*).

Das Molekül 2-Hydroxy-1,4-dimethyl-6-oxo-1,6-dihydropyridin-3-carbonitril **19l** wurde freundlicherweise von der *BASF*/Ludwigshafen zur Verfügung gestellt!

4.2 Synthetische Arbeiten

4.2.1 Darstellung literaturbekannter Vorstufen

3-Brom-10*H*-phenothiazin **9**,³¹⁵ 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin **10a**,³¹⁶ 7-Formyl-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbonitril **6a**,¹ 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin **3a**,³¹⁶ 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd **4a**,¹ 3,7-Dibrom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin **11**,¹ 7-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd **5a**,¹ 2-(3-Cyano-4,5,5-trimethylfuran-2(5*H*)-yliden)malonitril **19k**,³¹⁷ 1,3-Dipropylpyrimidin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion **19j**,³¹⁸ (2-(4-Bromphenyl)ethen-1,1,2-triyl)tribenzen **8**.³¹⁹

4.2.2 Darstellung der Synthesestufen bifunktionalen Grundkörper

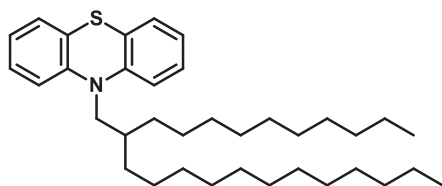
2-Decyl-tetradecylbromid



2b
C₂₄H₄₉Br
[417.55]

46.5 g (0.131 mol) 2-Decyl-tetradecanol und 54.55 g (0.21 mol, 1.6 Äq.) Triphenylphosphan wurden vorgelegt und unter Rühren bei Raumtemperatur in 100 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Dann wurde die Reaktionsapparatur lichtdicht verpackt, mittels eines Eisbades auf 0 °C gekühlt und innerhalb von 90 min 36.55 g (0.21 mol, 1.6 Äq.) *N*-Bromsuccinimid in kleinen Portionen hinzugegeben. Nach weiteren 30 min Rühren bei 0 °C wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 18 h lang bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine braune Suspension ausbildete. Das Lösemittel wurde unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen. Mit Hilfe eines Seesand-stabilisierten Silica-Pads wurde das Reaktionsgemisch abgenutscht und so oft mit *n*-Hexan gewaschen, bis kein Produkt mehr im Filtrat per Dünnschichtchromatographie nachzuweisen war. Das Rohprodukt wurde auf Celite® aufgezogen und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt. Nach eintägiger Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **2b** mit 97 % Ausbeute (53.0 g, 0.127 mol) in Form eines farblosen Öls erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan) = 0.86. **¹H-NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂): δ 0.88 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 6 H), 1.20 – 1.41 (m, 40 H), 1.56 – 1.64 (m, 1 H), 3.47 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2 H). **¹³C-NMR** (125 MHz, CD₂Cl₂): δ 14.5 (2 CH₃), 23.3 (2 CH₂), 27.1 (2 CH₂), 29.96 (CH₂), 29.97 (CH₂), 30.19 (2 CH₂), 30.24 (3 CH₂), 30.26 (CH₂), 30.27 (CH₂), 30.29 (CH₂), 30.4 (2 CH₂), 32.53 (CH₂), 32.54 (CH₂), 33.1 (2 CH₂), 40.1 (CH), 40.5 (CH₂). **MS (EI)** m/z (%): 337 (9, [M-Br]⁺, 141 (17, [C₁₀H₂₁]⁺), 127 (25, [C₉H₁₉]⁺), 113 (32, [C₈H₁₇]⁺), 99 (47, [C₇H₁₅]⁺), 85 (86, [C₆H₁₃]⁺), 71 (100, [C₅H₁₁]⁺), 57 (100, [C₄H₉]⁺), 43 (40, [C₃H₇]⁺). **IR (Film)**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2924 (s), 2854 (s), 1465 (m), 1377 (w), 1016 (w), 721 (w), 654 (w), 623 (w). **EA** ber. für C₂₄H₄₉Br [417.6]: C 69.04; H 11.83, gef.: C 69.06; H 11.83.

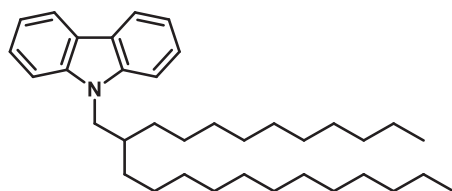
10-(2-Decyltetradecyl)-10H-phenothiazin

3b
 $C_{36}H_{57}NS$
 [535.91]

9.00 g (45.2 mmol) Phenothiazin **1** und 5.73 g (51.1 mmol, 1.3 Äq.) Kalium-*tert*-butanolat wurden unter Argonatmosphäre vorgelegt, in 100 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst und 70 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Zu der dunkel-braunen Reaktionslösung wurden im Schutzgasgegenstrom 31.9 g (76.4 mmol, 1.7 Äq.) 2-Decyl-tetradecylbromid (**2b**) hinzugetropft. Es wurde auf 66 °C erhitzt und 18 h lang unter Rückfluss gerührt, wobei sich die Reaktionslösung von gelb über orange nach violett färbte. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Hilfe eines Seesand-stabilisierten Silica-Pads abgenutscht und so oft mit THF gewaschen bis kein Produkt mehr im anfallenden Filtrat per Dünnschichtchromatographie nachzuweisen war. Das Rohprodukt wurde auf Celite® aufgezogen und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt. Das Produkt **3b** konnte in Form eines farblosen Öls in 90 % Ausbeute (21.8 g, 40.7 mmol) erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan) = 0.67. **¹H-NMR** (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.89 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 6 H), 1.17 – 1.43 (m, 40 H), 1.91 – 2.00 (m, 1 H), 3.73 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 2 H), 6.88 – 6.94 (m, 4 H), 7.11 – 7.18 (m, 4 H). **¹³C-NMR** (125 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.5 (2 CH_3), 23.3 (2 CH_2), 26.8 (2 CH_2), 29.93 (CH_2), 29.95 (CH_2), 30.0 (2 CH_2), 30.18 (2 CH_2), 30.20 (CH_2), 30.24 (2 CH_2), 30.27 (CH_2), 30.5 (2 CH_2), 32.1 (2 CH_2), 32.5 (2 CH_2), 35.0 (CH), 52.0 (CH_2), 116.5 (2 CH), 122.8 (2 CH), 126.3 (2 $C_{quart.}$), 127.7 (2 CH), 127.9 (2 CH), 146.4 (2 $C_{quart.}$). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{36}H_{57}NS$ m/z : ber.: 535.42; gef.: 535.3 ($[M]^+$). **IR (Film)**: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2925 (m), 2852 (m), 2345 (w), 1923 (w), 1594 (m), 1572 (m), 1485 (m), 1459 (s), 1339 (m), 1285 (m), 1250 (s), 1128 (w), 1106 (w), 1039 (m), 926 (w), 848 (w), 748 (s), 726 (m), 625 (w). **EA** ber. für $C_{36}H_{57}NS$ [535.9]: C 80.68; H 10.72; N 2.61, gef.: C 81.02; H 11.02; N 2.67. **UV/VIS** (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [$M^{-1}cm^{-1}$]) [nm] = 258 (3), 311 (6). $E_{1/2}^{0/+1}$, $E_{1/2}^{+1/+2}$ vs NHE [mV]: 978, 1842.

9-(2-Decyltetradecyl)-9H-carbazol

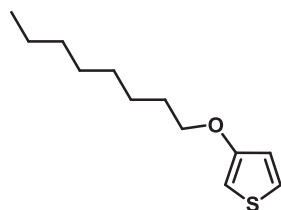


3c
 $C_{36}H_{57}N$
 [503.84]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 8.00 g (47.8 mmol) Carbazol und 5.52 g (57.4 mmol, 1.2 Äq.) Natrium-*tert*-butoxid vorgelegt und in 100 mL trockenem THF gelöst. Es wurde 1 h lang bei 35 °C gerührt bevor der milchig weißen Reaktionsmischung 23.39 g (57.41 mmol, 1.2 Äq.) 2-Decyltetradecylbromid (**2b**) hinzugegeben wurden. Dann wurde 20 h lang bei 66 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das gelbe Reaktionsgemisch in Dichlormethan aufgenommen, dreimal mit jeweils 80 mL Wasser und einmal mit 100 mL gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden mit 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreien Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Es schloss sich eine säulenchromatographische Aufarbeitung an Kieselgel an, wobei *n*-Hexan als alleiniges Laufmittel diente. Es konnte ein farbloses Öl mit einer Ausbeute von 89 % (21.56 g, 42.79 mmol) als Produkt **3c** isoliert werden.

R_f (*n*-Hexan) = 0.49. **¹H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): δ 0.96 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 6 H), 1.18 – 1.53 (m, 40 H), 2.14 – 2.25 (m, 1 H), 4.12 (d, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H), 7.25 – 7.32 (m, 2 H), 7.42 – 7.55 (m, 4 H), 8.16 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ 14.3 (2 CH_3), 22.9 (2 CH_2), 26.8 (2 CH_2), 29.49 (CH_2), 29.54 (CH_2), 29.7 (2 CH_2), 29.75 (3 CH_2), 29.81 (CH_2), 29.82 (2 CH_2), 30.1 (2 CH_2), 32.08 (2 CH_2), 32.10 (2 CH_2), 38.1 (CH), 47.9 (CH_2), 109.1 (2 CH), 118.8 (2 CH), 120.4 (2 CH), 122.9 (2 $C_{quart.}$), 125.6 (2 CH), 141.1 (2 $C_{quart.}$). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{36}H_{57}N$ m/z : ber.: 503.45; gef.: 503.4 ($[M]^+$). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3053 (w), 2953 (w), 2922 (s), 2851 (m), 1628 (w), 1599 (w), 1483 (m), 1462 (m), 1452 (m), 1377 (w), 1344 (w), 1325 (m), 1229 (w), 1207 (w), 1152 (w), 1121 (w), 1063 (w), 1024 (w), 1003 (w), 922 (w), 837 (w), 746 (s), 719 (s), 637 (w). **EA** ber. für $C_{36}H_{57}N$ [503.8]: C 85.82; H 11.40; N 2.78, gef.: C 86.06; H 11.30; N 2.94. **UV/VIS** (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [$M^{-1}cm^{-1}$]) [nm] = 265 (23), 295 (15), 333 (4), 347 (4).

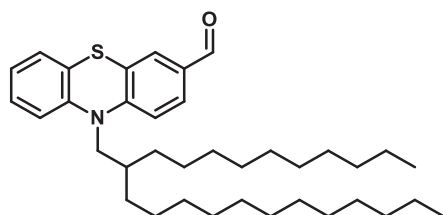
3-(Octyloxy)thiophen

**3d**C₁₂H₂₀OS

[212.35]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 8.10 g (0.15 mol, 1.50 Äq.) Natriummethanolat und 7.6 mL Methanol in 20 mL NMP gelöst. Nach Zugabe von 9.4 mL (0.10 mol) 3-Bromthiophen und 1.90 g (0.01 mol, 10 mol%) Kupferiodid wurde das Reaktionsgemisch auf 110 °C erhitzt und 90 min lang gerührt. Der Ansatz wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, in 200 mL einer gesättigten wässrigen Kochsalzlösung aufgenommen und viermal mit 50 mL Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und über ein mit Seesand-stabilisiertes Silica-Pad abgenutscht. Das Filtrat wurde eingeeengt und im Vakuum bei 80 mbar fraktionell destilliert, wobei bei einer Übergangstemperatur von ~80 °C eine klare Flüssigkeit isoliert werden konnte. Diese wurde mit 33.0 mL (0.21 mol, 2.00 Äq.) 1-Octanol und 0.6 g (5.0 mmol, 5 mol%) Natriumhydrogensulfat in 40 mL trockenem Toluol gelöst und 20 h lang unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Reaktionsansatz in 80 mL Dichlormethan aufgenommen, dreimal mit jeweils 200 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und einmal mit 200 mL gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Es schloss sich eine säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel an (*n*-Hexan), wobei das Produkt **3d** mit einer Ausbeute von 78 % (16.55 g, 78.10 mmol) als farblose Flüssigkeit isoliert werden konnte.

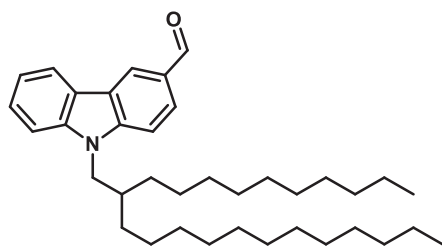
R_f (*n*-Hexan) = 0.59. **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ 0.89 (t, 3J = 6.7 Hz, 3 H), 1.23 – 1.52 (m, 10 H), 1.71 – 1.84 (m, 2 H), 3.95 (t, 3J = 6.5 Hz, 2 H), 6.23 (dd, 4J = 3.1 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1 H), 6.76 (dd, 3J = 5.2 Hz, 4J = 1.6 Hz, 1 H), 7.17 (dd, 3J = 5.3 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ 14.2 (CH₃), 22.8 (CH₂), 26.2 (CH₂), 29.38 (CH₂), 29.42 (CH₂), 29.5 (CH₂), 32.0 (CH₂), 70.4 (CH₂), 97.1 (CH), 119.7 (CH), 124.6 (CH), 158.2 (C_{quart.}). **MS (EI)** m/z (%): 212 (86, [M]⁺), 113 (7, [C₅H₅OS]⁺), 100 (100, [C₄H₄OS]⁺), 99 (5, [C₇H₁₅]⁺), 85 (10, [C₈H₁₃]⁺), 71 (35, [C₅H₁₁]⁺), 57 (53, [C₄H₉]⁺), 43 (74, [C₃H₇]⁺). **EA** ber. für C₁₂H₂₀OS [212.4]: C 67.87; H 9.49, gef.: C 67.69; H 9.47.

10-(2-Decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd

4b
 $C_{37}H_{57}NOS$
 [563.92]

7.63 g (14.2 mmol) 10-(2-Decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin (**3b**) und 1.9 mL (15.7 mmol, 1.10 Äq.) *N*-Methylformanilid wurden unter Argonatmosphäre vorgelegt und unter Rühren in 14 mL trockenem 1,2-Dichlorethan gelöst. Dann wurde mittels eines Eisbades auf 0 °C gekühlt und innerhalb von 4 h wurden 1.61 mL (17.8 mmol, 1.25 Äq.) Phosphoroxidtrichlorid, gelöst in 8.4 mL 1,2-Dichlorethan, hinzutropft. Daraufhin wurde auf 85 °C erhitzt, die Reaktionsapparatur lichtdicht verpackt und 48 h lang unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlung wurde die dunkel-rote Reaktionslösung mit 90 mL einer 40 %igen Natriumacetatlösung versetzt und 3 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Es entstand dabei eine grün-braune zweiphasige Reaktionslösung, welche separiert wurde. Die dabei anfallende wässrige Phase wurde dreimal mit jeweils 30 mL Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Zurück blieb ein braunes Öl, welches auf Celite® aufgezogen und säulenchromatographisch an Kieselgel aufgearbeitet wurde. Als Laufmittel diente ein Gemisch aus *n*-Hexan und Diethylether, welches in einem Gradienten von 30:1 bis 20:1 eingesetzt wurde. Man erhielt das Produkt **4b** in Form eines gelben Öls mit einer Ausbeute von 58 % (4.67 g, 8.28 mmol).

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 14:1) = 0.40. **¹H-NMR** (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.89 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6 H), 1.16 – 1.44 (m, 40 H), 1.93 – 2.01 (m, 1 H), 3.80 (d, $^3J = 7.1$ Hz, 2 H), 6.93 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 0.7$ Hz, 1 H), 6.96 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1 H), 6.98 (dt, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 1 H), 7.15 (dd, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1 H), 7.19 (dt, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1 H), 7.59 (d, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H), 7.65 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H), 9.79 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (125 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.5 (2 CH_3), 23.3 (2 CH_2), 26.7 (2 CH_2), 29.93 (CH_2), 29.95 (CH_2), 30.0 (2 CH_2), 30.16 (2 CH_2), 30.19 (CH_2), 30.23 (2 CH_2), 30.27 (CH_2), 30.5 (2 CH_2), 32.0 (2 CH_2), 32.50 (CH_2), 32.51 (CH_2), 35.2 (CH), 52.4 (CH_2), 116.2 (CH), 117.3 (CH), 124.1 (CH), 125.5 ($C_{quart.}$), 126.7 ($C_{quart.}$), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.8 (CH), 130.4 (CH), 131.8 ($C_{quart.}$), 144.7 ($C_{quart.}$), 152.0 ($C_{quart.}$), 190.4 (CH). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{37}H_{57}NOS$ m/z : ber.: 563.42; gef.: 563.31 ($[M]^+$). **IR (Film)**: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2924 (s), 2854 (s), 2721 (w), 2170 (w), 1695 (s), 1587 (m), 1574 (m), 1557 (m), 1494 (m), 1463 (s), 1416 (m), 1376 (m), 1344 (m), 1309 (w), 1288 (w), 1198 (m), 1149 (w), 1102 (m), 898 (w), 816 (w), 747 (m), 690 (w). **EA** ber. für $C_{37}H_{57}NOS$ [563.9]: C 78.80; H 10.19; N 2.48, gef.: C 78.60; H 10.37; N 2.49. **UV/VIS** (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ 10^3 [$M^{-1}cm^{-1}$]) [nm] = 276 (19), 289 (20), 383 (8). $E_{1/2}^{0/+1}$, $E_{1/2}^{+1/+2}$ vs NHE [mV]: 1160, 1819.

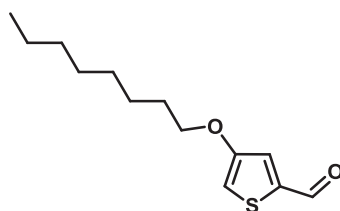
9-(2-Decyltetradecyl)-9*H*-carbazol-3-carbaldehyd**4c**C₃₇H₅₇NO

[531.85]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 6.22 g (46.0 mmol, 1.15 Äq.) *N*-Methylformanilid in 15 mL trockenem 1,2-Dichlorethan vorgelegt und der Reaktionsansatz wurde mittels eines Eisbades auf 0 °C gekühlt. Danach wurden langsam 6.93 g (45.2 mmol, 1.13 Äq.) Phosphoroxidtrichlorid hinzuge tropft. Bei langsamer Erwärmung auf 40 °C färbte sich die Reaktionslösung dunkel-rot. Es wurden 20.15 g (40.00 mmol) 9-(2-Decyltetradecyl)-9*H*-carbazol (**3c**) hinzugefügt und der Ansatz 40 h lang bei 45 °C gerührt. Durch Abkühlen auf Raumtemperatur und anschließender Zugabe von 120 mL einer 40 prozentigen wässrigen NH₄OAc-Lösung wurde die Reaktion beendet. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das orange Reaktionsgemisch in ca. 80 mL Dichlormethan aufgenommen, extrahiert und mit 80 mL gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden dreimal mit jeweils 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint, mit wasserfreien Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Es schloss sich eine säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel an (*n*-Hexan/Ethylacetat 45:1), wodurch ein leicht gelbliches Öl mit einer Ausbeute von 84 % (17.96 g, 33.76 mmol) als Produkt **4c** isoliert werden konnte.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 45:1) = 0.36. **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ 0.88 (t, ³*J* = 6.8 Hz, 6 H), 1.14 – 1.44 (m, 40 H), 2.05 – 2.19 (m, 1 H), 4.19 (d, ³*J* = 7.4 Hz, 2 H), 7.29 – 7.36 (m, 1 H), 7.41 – 7.47 (m, 2 H), 7.53 (ddd, ³*J* = 8.1 Hz, ³*J* = 6.9 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1 H), 8.00 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 8.16 (dd, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1 H), 8.61 (d, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H), 10.10 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ 14.3 (2 CH₃), 22.83 (CH₂), 22.84 (CH₂), 26.7 (2 CH₂), 29.45 (CH₂), 29.50 (CH₂), 29.6 (2 CH₂), 29.70 (2 CH₂), 29.72 (CH₂), 29.77 (CH₂), 29.79 (CH₂), 29.80 (CH₂), 30.0 (2 CH₂), 32.01 (CH₂), 32.05 (2 CH₂), 32.07 (CH₂), 38.1 (CH), 48.2 (CH₂), 109.4 (CH), 109.8 (CH), 120.4 (CH), 120.8 (CH), 123.09 (C_{quart.}), 123.14 (C_{quart.}), 124.1 (CH), 126.8 (CH), 127.2 (CH), 128.6 (C_{quart.}), 141.8 (C_{quart.}), 144.7 (C_{quart.}), 191.9 (CH). **MS (MALDI-TOF)** f. C₃₇H₅₇NO *m/z*: ber.: 531.44; gef.: 531.4 ([M]⁺). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3053 (w), 2922 (s), 2851 (m), 2722 (w), 1688 (s), 1626 (m), 1593 (s), 1568 (w), 1495 (m), 1466 (m), 1439 (m), 1385 (m), 1339 (m), 1327 (m), 1300 (w), 1281 (w), 1231 (m), 1211 (m), 1175 (m), 1134 (m), 1061 (w), 1022 (w), 927 (w), 903 (w), 887 (w), 806 (m), 766 (m), 746 (s), 727 (s), 663 (w), 613 (w). **EA** ber. für C₃₇H₅₇NO [531.9]: C 83.56; H 10.80; N 2.63, gef.: C 83.67; H 10.94; N 2.83.

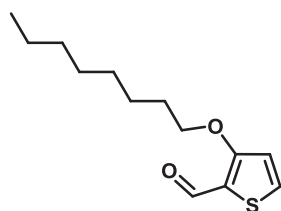
2-Formyl-4-octoxythiophen



4d
 $C_{13}H_{20}O_2S$
 [240.36]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 25 mL Diisopropylamin und 20 mL THF vorgelegt. Der Ansatz wurde mittels eines Aceton-Trockeneisbades auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und es wurden langsam 31.0 mL (46.6 mmol, 1.13 Äq.) einer 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan hinzugeetropt. Danach wurde das Kältebad entfernt und der Reaktionsansatz für 10 min auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt, um ihn gleich darauf wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abzukühlen. Dann wurden langsam 8.80 g (41.4 mmol) 3-Octoxythiophen (**3d**) hinzugeetropt, 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und folgend 10.34 g (117.7 mmol, 2.84 Äq.) Dimethylformamid rasch hinzugegeben. Es wurde erneut 1 h in der Kälte gerührt, bevor mit Entfernung des Kältebades langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Dann wurden 100 mL einer 5 gew% wässrigen Kaliumhydroxid-Lösung hinzugegeben und 1 h lang gerührt. Der Reaktionsansatz wurde daraufhin dreimal mit jeweils 60 mL Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint, mit 60 mL einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das gelb-orange Rohprodukt in Form eines Öls, wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgearbeitet (*n*-Hexan/Ethylacetat 50:1), wodurch das Produkt **4d** mit einer Ausbeute von 49 % (4.90 g, 20.4 mmol) als gelbliches Öl isoliert werden konnte.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) = 0.66. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $^3J = 6.6\text{ Hz}$, 3 H), 1.19 – 1.50 (m, 10 H), 1.70 – 1.83 (m, 2 H), 3.96 (t, $^3J = 6.5\text{ Hz}$, 2 H), 6.72 (t, $^4J = 1.5\text{ Hz}$, 1 H), 7.39 (d, $^4J = 1.8\text{ Hz}$, 1 H), 9.80 (d, $^4J = 1.2\text{ Hz}$, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 14.2 (CH_3), 22.8 (CH_2), 26.1 (CH_2), 29.2 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.4 (CH_2), 31.9 (CH_2), 70.9 (CH_2), 108.4 (CH), 126.8 (CH), 141.3 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 158.3 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 182.9 (CH). **MS (EI)** m/z (%): 240 (33, $[\text{M}]^+$), 128 (100, $[\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{S}]^+$), 71 (14, $[\text{C}_5\text{H}_{11}]^+$), 57 (21, $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$), 43 (27, $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3103 (w), 2924 (m), 2855 (w), 2787 (w), 1672 (s), 1551 (m), 1443 (s), 1408 (w), 1393 (w), 1356 (m), 1231 (m), 1184 (m), 1150 (w), 1022 (m), 999 (w), 955 (w), 878 (w), 835 (w), 723 (m), 665 (s), 617 (m). **EA** ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$ [240.4]: C 64.96; H 8.39, gef.: C 65.06; H 8.52.

2-Formyl-3-octoxythiophen**4d2**

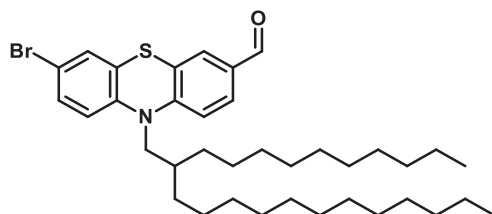
$C_{13}H_{20}O_2S$
[240.36]

Die Synthesevorschrift der Formylierung des 3-Octoxythiophens (**3d**) lieferte zusätzlich zu dem beschriebenen Produkt **4d** das Regioisomer **4d2**, das nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel mit einer Ausbeute von 45 % (4.52 g, 18.8 mmol) als gelbliches Öl isoliert werden konnte.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) = 0.51. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $CDCl_3$): δ 0.87 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 3 H), 1.19 – 1.50 (m, 10 H), 1.73 – 1.86 (m, 2 H), 4.13 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2 H), 6.82 (d, $^3J = 5.4$ Hz, 1 H), 7.60 (dd, $^3J = 5.5$ Hz, $^5J = 1.2$ Hz, 1 H), 9.99 (m, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $CDCl_3$): δ 14.2 (CH_3), 22.7 (CH_2), 25.9 (CH_2), 29.27 (CH_2), 29.32 (CH_2), 29.33 (CH_2), 31.9 (CH_2), 72.1 (CH_2), 116.5 (CH), 121.4 ($C_{\text{quart.}}$), 135.1 (CH), 164.8 ($C_{\text{quart.}}$), 181.4 (CH). **MS (GC-MS)** m/z (%): 240 (8, $[M]^+$), 141 (10, $[C_6H_5O_2S]^+$), 128 (100, $[C_5H_3O_2S]^+$), 71 (21, $[C_5H_{11}]^+$), 57 (39, $[C_4H_9]^+$). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3107 (w), 3090 (w), 2924 (m), 2855 (w), 2359 (w), 1645 (s), 1535 (s), 1458 (w), 1433 (s), 1410 (w), 1389 (m), 1352 (m), 1273 (m), 1196 (m), 1109 (w), 1063 (s), 947 (w), 887 (w), 841 (w), 737 (m), 704 (w), 685 (m), 665 (m). **EA** ber. für $C_{13}H_{20}O_2S$ [240.4]: C 64.96; H 8.39, gef.: C 65.19; H 8.53.

4.2.3 Darstellung bifunktionaler Grundkörper

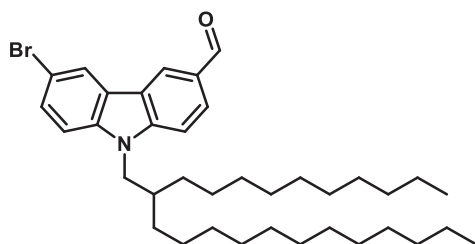
7-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd



5b
C₃₇H₅₆BrNOS
[642.82]

8.70 g (15.43 mmol) 10-(2-Decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (**4b**) wurden vorgelegt und in 30 mL Essigsäure unter Rühren gelöst. Mittels einer Spritze wurden 0.80 mL (15.4 mmol, 1.0 Äq.) Brom, gelöst in 2.0 mL Essigsäure, zügig hinzugegeben, wodurch sich die gelbe Reaktionslösung rasch braun färbte. Es wurde 10 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden ca. 450 mL einer gesättigten Natriumcarbonatlösung hinzugeben, welche eine Grünfärbung der Lösung bewirkte und es wurden weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die zweiphasige Reaktionslösung wurde dann dreimal mit jeweils 60 mL Diethylether extrahiert, die organischen Phasen vereint, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt, ein braunes Öl, wurde dann auf Celite® aufgezogen und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Diethylether 30:1) aufgearbeitet. Es konnte ein gelbes zähflüssiges Öl mit einer Ausbeute von 88 % (8.69 g, 13.5 mmol) als Produkt **5b** erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 10:1) = 0.40. **¹H-NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂): δ 0.88 (t, ³J = 7.0 Hz, 6 H), 1.20 – 1.44 (m, 40 H), 1.89 – 1.98 (m, 1 H), 3.75 (d, ³J = 7.2 Hz, 2 H), 6.78 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H), 6.96 (d, ³J = 8.4 Hz, 1 H), 7.26 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.28 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 1 H), 7.59 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H), 7.66 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H), 9.79 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (125 MHz, CD₂Cl₂): δ 14.5 (2 CH₃), 23.3 (2 CH₂), 26.7 (2 CH₂), 29.93 (CH₂), 29.95 (CH₂), 30.0 (2 CH₂), 30.15 (2 CH₂), 30.19 (CH₂), 30.23 (2 CH₂), 30.27 (CH₂), 30.4 (2 CH₂), 31.9 (2 CH₂), 32.5 (2 CH₂), 35.1 (CH), 52.6 (CH₂), 116.1 (C_{quart.}), 116.4 (CH), 118.5 (CH), 126.0 (C_{quart.}), 127.8 (C_{quart.}), 128.9 (CH), 130.3 (CH), 130.6 (CH), 130.8 (CH), 132.1 (C_{quart.}), 144.0 (C_{quart.}), 151.6 (C_{quart.}), 190.3 (CH). **MS (MALDI-TOF)** f. C₃₇H₅₆⁷⁹BrNOS *m/z*: ber.: 641.33; gef.: 641.30 ([M]⁺). **IR (Film)**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3368 (w), 2925 (s), 2853 (s), 2725 (m), 1695 (s), 1595 (s), 1557 (m), 1456 (s), 1416 (m), 1393 (m), 1337 (m), 1306 (m), 1271 (m), 1198 (s), 1156 (m), 1104 (m), 868 (w), 814 (m), 741 (m), 656 (w), 636 (w), 554 (w). **EA** ber. für C₃₇H₅₆BrNOS [642.8]: C 69.13; H 8.78; N 2.18, gef.: C 69.52; H 9.08; N 2.06. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 247 (19), 276 (24), 292 (16), 329 (5), 383 (7). **E_{1/2}^{0/+1}**, **E_{1/2}^{+1/+2}** vs NHE [mV]: 1227, 1845.

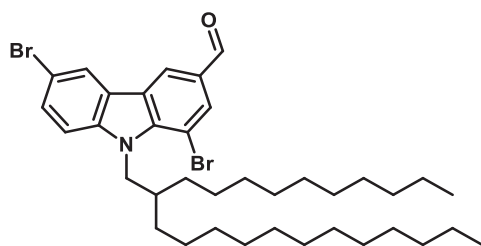
6-Brom-9-(2-decyltetradecyl)-9H-carbazol-3-carbaldehyd

5c
 $C_{37}H_{56}BrNO$
 [610.75]

11.52 g (21.66 mmol) 9-(2-Decyltetradecyl)-9H-carbazol-3-carbaldehyd (**4c**) wurden in einem Einhalskolben vorgelegt und in 20 mL Essigsäure gelöst. Dann wurden 3.46 g (21.6 mmol, 1.0 Äq.) Brom, gelöst in 8 mL Essigsäure rasch hinzugegeben und die entstandene braune Reaktionslösung 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Durch Zugabe von 200 mL einer gesättigten wässrigen Na_2CO_3 -Lösung wurde die Reaktion beendet und es wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch in ca. 80 mL Dichlormethan aufgenommen, extrahiert und die organische Phase zweimal mit jeweils 40 mL dest. Wasser und 30 mL einer gesättigten Kochsalzlösung extrahiert. Die anfallenden wässrigen Phasen wurden wiederum dreimal mit ca. 40 mL Dichlormethan gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereint, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1) konnte das Produkt **5c** als gelbes Öl mit einer Ausbeute von 68 % (13.07 g, 21.40 mmol) isoliert werden.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) = 0.26. 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 0.86 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6 H), 1.09 – 1.39 (m, 40 H), 1.98 – 2.11 (m, 1 H), 4.13 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H), 7.27 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1 H), 7.42 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1 H), 7.57 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H), 7.99 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 1 H), 8.22 (d, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H), 8.50 (d, $^4J = 1.4$ Hz, 1 H), 10.06 (s, 1 H). ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 14.3 (2 CH_3), 22.9 (2 CH_2), 26.7 (2 CH_2), 29.5 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.7 (2 CH_2), 29.76 (CH_2), 29.78 (2 CH_2), 29.83 (CH_2), 29.85 (CH_2), 29.86 (CH_2), 30.0 (2 CH_2), 32.1 (2 CH_2), 32.11 (CH_2), 32.13 (CH_2), 38.1 (CH), 48.4 (CH_2), 109.8 (CH), 111.3 (CH), 113.4 ($C_{quart.}$), 122.1 ($C_{quart.}$), 123.6 (CH), 124.5 (CH), 124.8 ($C_{quart.}$), 127.6 (CH), 129.0 ($C_{quart.}$), 129.6 (CH), 140.4 ($C_{quart.}$), 144.8 ($C_{quart.}$), 191.7 (CH). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{37}H_{56}^{79}BrNO$ m/z : ber.: 609.35; gef.: 609.4 ($[M]^+$). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2922 (s), 2851 (s), 2727 (w), 1694 (s), 1624 (m), 1591 (s), 1572 (w), 1479 (m), 1447 (m), 1379 (w), 1346 (w), 1331 (w), 1281 (m), 1229 (m), 1209 (m), 1165 (m), 1146 (m), 1130 (m), 1063 (w), 1053 (w), 1020 (w), 914 (w), 889 (w), 870 (w), 799 (s), 777 (m), 766 (w), 721 (m), 654 (m), 623 (m). **EA** ber. für $C_{37}H_{56}BrNO$ [610.8]: C 72.76; H 9.24; N 2.29, gef.: C 72.69; H 9.26; N 2.18. **UV/VIS** (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [$M^{-1}cm^{-1}$]) [nm] = 281 (28), 295 (36), 326 (14). **Fluoreszenz** (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 401, 5700. $E_{1/2}^{0/+1}$ vs NHE [mV]: 1743.

6,8-Dibrom-9-(2-decyltetradecyl)-9H-carbazol-3-carbaldehyd

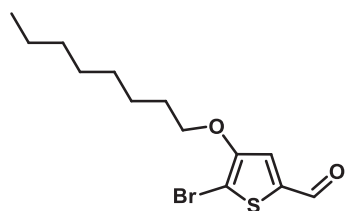
**5c2**

C₃₇H₅₅Br₂NO
[689.65]

Die Synthesevorschrift der Bromierung des 9-(2-Decyltetradecyl)-9H-carbazol-3-carbaldehyds (**4c**) lieferte zusätzlich zum beschriebenen Produkt **5c** eine dibromierte Spezies **5c2**, die nach säulen-chromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1) mit einer Ausbeute von 7 % (1.51 g, 2.18 mmol) als gelbes Öl isoliert werden konnte.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) = 0.45. **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ 0.88 (t, ³J = 6.7 Hz, 6 H), 1.04 – 1.39 (m, 40 H), 2.09 – 2.21 (m, 1 H), 4.65 (d, ³J = 7.2 Hz, 2 H), 7.33 (d, ³J = 8.8 Hz, 1 H), 7.61 (dd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H), 8.16 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H), 8.23 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H), 8.47 (d, ⁴J = 1.6 Hz, 1 H), 10.01 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ 14.3 (2 CH₃), 22.83 (CH₂), 22.84 (CH₂), 26.54 (2 CH₂), 29.46 (CH₂), 29.51 (CH₂), 29.6 (2 CH₂), 29.69 (2 CH₂), 29.73 (CH₂), 29.77 (CH₂), 29.80 (CH₂), 29.81 (CH₂), 30.0 (2 CH₂), 31.4 (2 CH₂), 32.06 (CH₂), 32.08 (CH₂), 39.2 (CH), 48.9 (CH₂), 103.8 (C_{quart.}), 112.3 (CH), 114.1 (C_{quart.}), 122.6 (CH), 123.6 (CH), 124.2 (C_{quart.}), 125.2 (C_{quart.}), 129.8 (C_{quart.}), 130.1 (CH), 132.9 (CH), 140.6 (C_{quart.}), 141.3 (C_{quart.}), 190.2 (CH). **MS (MALDI-TOF)** f. C₃₇H₅₅⁷⁹Br₂NO *m/z*: ber.: 687.27; gef.: 687.3 ([M]⁺). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920 (s), 2851 (m), 2722 (w), 1722 (w), 1694 (s), 1620 (m), 1589 (m), 1545 (w), 1481 (m), 1464 (m), 1449 (s), 1393 (w), 1375 (w), 1325 (m), 1275 (m), 1225 (m), 1192 (m), 1161 (s), 1141 (w), 1113 (w), 1067 (w), 1043 (m), 918 (m), 868 (m), 797 (m), 748 (m), 727 (m), 677 (w), 652 (m), 631 (w). **EA** ber. für C₃₇H₅₅Br₂NO [689.7]: C 64.44; H 8.04; N 2.03, gef.: C 64.72; H 8.06; N 1.94.

2-Brom-3-(octyloxy)thiophen-5-carbaldehyd



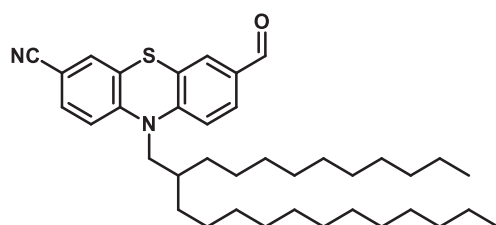
5d
 $C_{13}H_{19}BrO_2S$
 [319.26]

In einem Reaktorkolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 4.90 g (20.4 mmol) 2-Formyl-4-octoxythiophen (**4d**) in 50 mL trockenem Chloroform vorgelegt. Dann wurde der Kolben lichtdicht verpackt, mittels eines Eisbades auf 0 °C gekühlt und 3.62 g (20.4 mmol, 1 Äq.) *N*-Bromsuccinimid in der Dunkelheit rasch hinzugegeben. Durch Entfernen des Eisbades wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 8 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das gelbe Reaktionsgemisch in 100 mL *n*-Hexan aufgenommen, Chloroform am Rotationsverdampfer entfernt und der entstandene weiße Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Hexan/Ethylacetat 15:1), wobei sich ein gelbliches Öl mit einer Ausbeute von 95 % (6.18 g, 19.3 mmol) als Produkt **5d** isolieren ließ.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) = 0.30. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton- d_6): δ 0.87 (t, 3J = 6.8 Hz, 3 H), 1.24 – 1.43 (m, 8 H), 1.43 – 1.57 (m, 2 H), 1.72 – 1.86 (m, 2 H), 4.20 (t, 3J = 6.5 Hz, 2 H), 7.81 (s, 1 H), 9.79 (s, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton- d_6): δ 14.4 (CH_3), 23.4 (CH_2), 26.6 (CH_2), 30.0 (CH_2), 30.05 (CH_2), 30.07 (CH_2), 32.6 (CH_2), 73.1 (CH_2), 103.9 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 126.2 (CH), 141.7 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 156.7 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 182.9 (CH). **MS (EI)** m/z (%): 318 (13, $[\text{M}]^+$), 206 (100, $[\text{C}_5\text{H}_2^{79}\text{BrO}_2\text{S}]^+$), 71 (17, $[\text{C}_5\text{H}_{11}]^+$), 57 (26, $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$), 43 (32, $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3051 (w), 2955 (w), 2918 (w), 2853 (w), 2359 (w), 1717 (w), 1701 (w), 1659 (s), 1605 (w), 1553 (s), 1501 (w), 1466 (w), 1435 (m), 1393 (w), 1373 (m), 1358 (m), 1344 (m), 1275 (w), 1242 (m), 1167 (m), 1090 (s), 1016 (w), 943 (w), 833 (w), 766 (m), 737 (m), 721 (w), 692 (w), 671 (m), 656 (m), 635 (w). **EA** ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{BrO}_2\text{S}$ [319.3]: C 48.91; H 6.00, gef.: C 48.91; H 6.06. **UV/VIS** (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) [nm] = 271 (11), 337 (9). **Fluoreszenz** (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 412, 5400. $E_{1/2}^{0/+1}$ vs NHE [mV]: >1998.

4.2.4 Darstellung 7-Donor-/akzeptorsubstituierter Phenothiazin-3-carbaldehyde

10-(2-Decyltetradecyl)-7-formyl-10H-phenothiazin-3-carbonitril



6b
C₃₈H₅₆N₂OS
[588.93]

In einem trockenen Schlenkrohr wurden 0.33 g (3.11 mmol, 1.0 Äq.) Natriumcarbonat, 0.29 g (0.79 mmol, 0.25 mol%) Kaliumhexacyanoferrat(II) (zu einem feinen Pulver gemörsert und 20 h unter Vakuum bei 80 °C getrocknet), 7.00 mg (0.03 mmol, 1.00 mol%) Palladium(II)acetat, 35.0 mg (0.06 mmol, 2.00 mol%) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen und 2.00 g (3.11 mmol) 7-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-carbaldehyd (**5b**) unter Argonatmosphäre vorgelegt und in 3 mL *N*-Methylpyrrolidinon unter Rühren gelöst. Danach wurde das gelbe Reaktionsgemisch auf 125 °C erwärmt und 14 h lang unter Rückfluss gerührt. Dabei erfuhr die Lösung einen Farbwechsel über rot nach schwarz. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch in 30 mL gesättigter Natriumsulfitlösung aufgenommen und viermal mit jeweils 30 mL Dichlormethan extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das rot-schwarze Rohprodukt wurde säulen-chromatographisch an Kieselgel (Laufmittelgradient: *n*-Hexan/Ethylacetat 30:1 – 10:1) aufgearbeitet. Als Produkt **6b** konnte auf diese Weise ein gelbes Öl mit einer Ausbeute von 55 % (1.04 g, 1.71 mmol) isoliert werden.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) = 0.38. **¹H-NMR** (500 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.88 (t, 3J = 6.9 Hz, 6 H), 1.16 – 1.49 (m, 40 H), 1.96 – 2.03 (m, 1 H), 4.02 (d, 3J = 7.3 Hz, 2 H), 7.26 (d, 3J = 8.6 Hz, 1 H), 7.28 (d, 3J = 8.5 Hz, 1 H), 7.54 (d, 4J = 1.9 Hz, 1 H), 7.62 (dd, 3J = 8.5 Hz, 4J = 1.9 Hz, 1 H), 7.67 (d, 4J = 1.9 Hz, 1 H), 7.79 (dd, 3J = 8.4 Hz, 4J = 1.9 Hz, 1 H), 9.88 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (125 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.5 (2 CH₃), 23.4 (2 CH₂), 26.7 (2 CH₂), 30.2 (3 CH₂), 30.35 (CH₂), 30.36 (CH₂), 30.39 (CH₂), 30.41 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.6 (2 CH₂), 31.9 (2 CH₂), 32.7 (2 CH₂), 35.5 (CH), 52.7 (CH₂), 107.5 (C_{quart.}), 118.1 (CH), 118.4 (CH), 118.9 (C_{quart.}), 125.8 (C_{quart.}), 126.8 (C_{quart.}), 129.2 (CH), 131.0 (CH), 131.5 (CH), 133.1 (CH), 133.6 (C_{quart.}), 149.5 (C_{quart.}), 150.6 (C_{quart.}), 190.6 (CH). **MS (MALDI-TOF)** f. C₃₈H₅₆N₂OS m/z : ber.: 588.41; gef.: 588.36 ([M]⁺). **IR (Film)**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2926 (m), 2854 (m), 2723 (w), 2226 (m), 1896 (w), 1694 (m), 1602 (m), 1578 (m), 1464 (s), 1375 (w), 1341 (w), 1283 (w), 1197 (s), 1100 (m), 884 (w), 820 (m), 723 (m), 592 (w), 526 (w). **EA** ber. für C₃₈H₅₆N₂OS [588.9]: C 77.50; H 9.58; N 4.76, gef.: C 77.21; H 9.64; N 4.72. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 248 (11), 258 (11), 283 (37), 299 (14), 384 (7). $E_{1/2}^{0/+1}$ vs NHE [mV]: 1377.

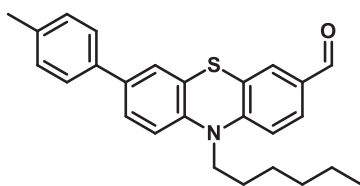
4.2.4.1 Generelle Methode der wässrigen *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktion (GM1) zur Darstellung 7-Donor-substituierter Phenothiazin-3-carbaldehyde

In einem Reaktorkolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 1.0 Äq. des jeweiligen Pinacolboronsäureesters und 7.2 Äq. Kaliumcarbonat vorgelegt, in einem Lösemittelgemisch aus 1,2-Dimethoxyethan und dest. Wasser (2:1; 3 mL/mmol) unter Rühren gelöst und 20 min lang mit Stickstoff entgast (experimentelle Details siehe Tabelle 4.1). Dann wurden 1.1 Äq. des Organylbromids 7-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (**5a**) und 3 mol% Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) hinzugefügt und 10 h lang bei 95 °C unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit Dichlormethan versetzt und dreimal mit jeweils 10 mL einer gesättigten Natriumsulfit- und Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrigen Phasen wiederum wurden mit Dichlormethan extrahiert; die organischen Phasen vereint, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wurde auf Celite® aufgezogen und säulenchromatographisch an Kieselgel aufgearbeitet.

Tabelle 4.1: Experimentelle Details der *Suzuki*-Kupplung zur Darstellung der 7-donorsubstituierten Phenothiazin-3-carbaldehyde (**7**) (GM1).

Ansatz	Pinacolboron-säureester [g] (mmol)	5a [g] (mmol)	K ₂ CO ₃ [g] (mmol)	Pd(PPh ₃) ₄ [mg] (mol%)	Produkt [g] (%) ^[a]
1	18c 0.31 (1.40)	0.60 (1.54)	1.39 (10.1)	49 (3)	7a 0.51 (90)
2	18o 0.51 (1.25)	0.54 (1.38)	1.24 (9.00)	43 (3)	7b 0.66 (89)

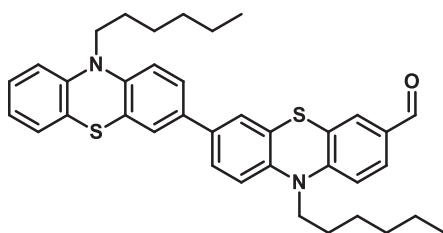
^[a]Isolierte Ausbeute.

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

7a
 $C_{26}H_{27}NOS$
 [401.56]

Die Synthese erfolgte analog **GM1** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.1). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 50:1) und anschließender mehrtägiger Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **7a** in Ausbeuten von 90 % (0.51 g, 1.27 mmol) in Form eines gelben Harzes gewonnen werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.55. **1H -NMR** (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.88 – 0.94 (m, 3 H), 1.30 – 1.36 (m, 4 H), 1.41 – 1.48 (m, 2 H), 1.76 – 1.83 (m, 2 H), 2.38 (s, 3 H), 3.85 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 2 H), 6.88 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H), 6.90 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H), 7.23 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2 H), 7.32 (d, $^4J = 2.0$ Hz, 1 H), 7.38 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 1 H), 7.42 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H), 7.54 (d, $^4J = 1.6$ Hz, 1 H), 7.60 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 1 H), 9.76 (s, 1 H). **^{13}C -NMR** (125 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.4 (CH_3), 21.4 (CH_3), 23.2 (CH_2), 27.0 (CH_2), 27.1 (CH_2), 31.9 (CH_2), 48.5 (CH_2), 115.2 (CH), 116.4 (CH), 124.4 ($C_{quart.}$), 124.8 ($C_{quart.}$), 125.8 (CH), 126.3 (CH), 126.7 (2 CH), 128.4 (CH), 130.1 (2 CH), 130.7 (CH), 131.6 ($C_{quart.}$), 136.8 ($C_{quart.}$), 137.0 ($C_{quart.}$), 137.6 ($C_{quart.}$), 142.8 ($C_{quart.}$), 150.8 ($C_{quart.}$), 190.2 (CH). **ESI-HRMS** ber. für $C_{26}H_{27}NOSNa$: 424.1706; gef.: 424.1703 ($[M]^+$). **IR (Film)**: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2925 (m), 2854 (m), 2346 (w), 1686 (s), 1579 (s), 1467 (s), 1244 (m), 1197 (m), 883 (w), 804 (m), 737 (w). **UV/VIS** (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [$M^{-1}cm^{-1}$]) [nm] = 260 (24), 289 (41), 395 (9).

10,10'-Dihexyl-10*H*,10'*H*-3,3'-bisphenothiazin-7-carbaldehyd

7b
 $C_{37}H_{40}N_2OS_2$
 [592.86]

Die Synthese erfolgte analog **GM1** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.1). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 50:1) und anschließender eintägiger Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **7b** in Ausbeuten von 89 % (0.66 g, 1.11 mmol) in Form eines gelben Harzes gewonnen werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1) = 0.50. **1H -NMR** (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.88 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 3 H), 0.89 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3 H), 1.28 – 1.38 (m, 8 H), 1.39 – 1.50 (m, 4 H), 1.74 – 1.86 (m, 4 H), 3.85 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H), 3.90 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 2 H), 6.87 – 6.95 (m, 5 H), 7.12 (dd, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 1 H), 7.14 – 7.19 (m, 1 H), 7.29 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 2 H), 7.33 (dd, $^3J = 5.7$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, 1 H), 7.34 (dd, $^3J = 5.6$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 1 H), 7.56 (d, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H), 7.63 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H), 9.77 (s, 1 H). **^{13}C -NMR** (125 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.30 (CH_3), 14.32 (CH_3), 23.15 (CH_2), 23.17 (CH_2), 27.0 (CH_2), 27.1 (CH_2), 27.2 (CH_2), 27.3 (CH_2), 31.9 (CH_2), 32.0 (CH_2), 48.0 (CH_2), 48.6 (CH_2), 115.3 (CH), 116.0 (CH), 116.1 (CH), 116.7 (CH), 122.9 (CH), 124.5 ($C_{quart.}$), 124.7 ($C_{quart.}$), 124.9 ($C_{quart.}$), 125.4 (CH), 125.5 (CH), 125.7 (CH), 125.9 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.5 (CH), 130.7 (CH), 131.7 ($C_{quart.}$), 134.1 ($C_{quart.}$), 135.8 ($C_{quart.}$), 142.8 ($C_{quart.}$), 142.9 ($C_{quart.}$), 145.1 ($C_{quart.}$), 145.6 ($C_{quart.}$), 150.9 ($C_{quart.}$), 190.3 (CH). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{37}H_{40}N_2OS_2$ m/z : ber.: 592.26; gef.: 592.2 ($[M]^+$). **IR (KBr)**: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2924 (m), 2825 (m), 1686 (s), 1602 (m), 1578 (m), 1459 (s), 1414 (m), 1376 (m), 1333 (m), 1242 (s), 1196 (s), 873 (w), 806 (m), 745 (m). **EA** ber. für $C_{37}H_{40}N_2OS_2$ [592.9]: C 74.96; H 6.80; N 4.73, gef.: C 74.94; H 7.08; N 4.65. **UV/VIS** (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [$M^{-1}cm^{-1}$]) [nm] = 289 (48), 399 (12).

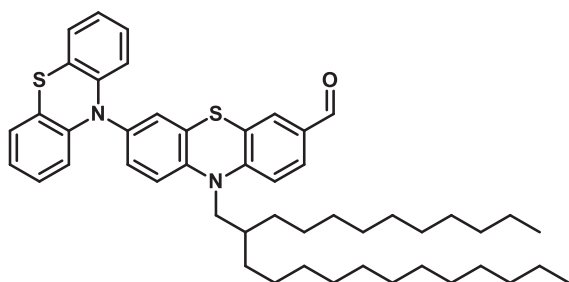
4.2.4.1 Generelle Methode der *Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplungsreaktion (GM2)* zur Darstellung 7-donorsubstituierter Phenothiazin-3-carbaldehyde

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gefluteten Reaktorkolben wurden 1.00 Äq. des Organylbromids **5b**, 1.15 Äq. des sekundären Amins, 1.40 Äq. Natrium-*tert*-butoxid, 10 mol% Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat und 5 mol% Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) vorgelegt und in 1.2 mL mmol⁻¹ 1,4-Dioxan gelöst (experimentelle Details siehe Tabelle 4.2). Dann wurde die Reaktionslösung auf 110 °C erhitzt und 26 h lang unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung in ca. 3 mL/mmol Dichlormethan aufgenommen und jeweils zweimal mit 3 mL/mmol dest. Wasser und 3 mL/mmol gesättigter Natriumsulfitlösung gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden dreimal mit jeweils 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde am Rotationsverdampfer eingeengt, auf Celite® aufgezogen und es folgte eine säulenchromatographische Aufarbeitung an Kieselgel.

Tabelle 4.2: Experimentelle Details der *Suzuki*-Kupplung zur Darstellung der 7-donorsubstituierten Phenothiazin-3-carbaldehyde **7 (GM2)**.

Ansatz	5b [g] (mmol)	Amin [g] (mmol)	NaOC(CH ₃) ₃ [g] (mmol)	[(^t Bu) ₃ PH]BF ₄ [mg] (mmol)	Pd(dba) ₂ [mg] (mmol)	Produkt [g] (%) ^[a]
1	2.00 (3.11)	1 0.71 (3.60)	0.42 (4.35)	90 (0.31)	90 (0.15)	7c 0.52 (22)
2	1.72 (2.68)	Carbazol 0.52 (3.08)	0.36 (3.75)	80 (0.27)	80 (0.14)	7d 0.55 (28)

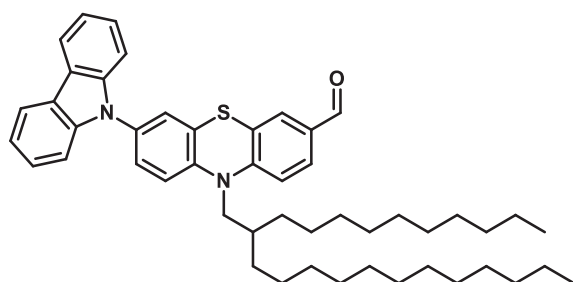
^[a]Isolierte Ausbeute.

10-(2-Decyltetradecyl)-10H-(3,10'-biphenothiazin)-7-carbaldehyd

7c
 $C_{49}H_{64}N_2OS_2$
 [761.18]

Die Synthese erfolgte analog **GM2** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.2). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Diethylether 20:1) und anschließender eintägiger Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **7c** in Ausbeuten von 22 % (0.52 g, 0.69 mmol) in Form eines gelben zähflüssigen Öls gewonnen werden.

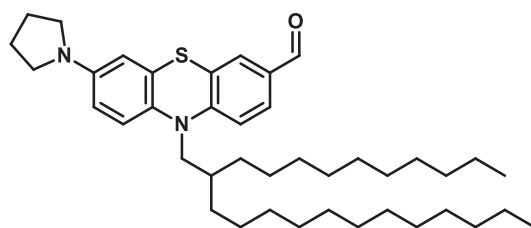
R_f (*n*-Hexan/Diethylether 10:1): 0.28. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.86 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3 H), 0.87 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3 H), 1.15 – 1.53 (m, 40 H), 2.07 – 2.15 (m, 1 H), 4.04 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H), 6.25 – 6.30 (m, 2 H), 6.72 – 6.92 (m, 4 H), 6.99 – 7.04 (m, 2 H), 7.23 – 7.30 (m, 3 H), 7.38 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H), 7.67 (d, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H), 7.79 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H), 9.84 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.4 (2 CH₃), 23.4 (2 CH₂), 26.78 (CH₂), 26.81 (CH₂), 29.1 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.8 (CH₂), 30.1 (CH₂), 30.16 (CH₂), 30.18 (CH₂), 30.35 (2 CH₂), 30.41 (CH₂), 30.6 (CH₂), 32.02 (CH₂), 32.04 (2 CH₂), 32.7 (2 CH₂), 35.4 (CH), 52.6 (CH₂), 117.0 (2 CH), 117.4 (CH), 119.7 (CH), 121.0 (2 C_{quart.}), 123.5 (2 CH), 126.2 (C_{quart.}), 127.5 (CH), 127.95 (2 CH), 128.00 (C_{quart.}), 129.1 (CH), 130.3 (CH), 130.8 (CH), 131.0 (CH), 132.9 (C_{quart.}), 137.2 (C_{quart.}), 145.0 (2 C_{quart.}), 145.2 (C_{quart.}), 151.7 (C_{quart.}), 190.5 (CH). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{49}H_{64}N_2OS_2$ *m/z*: ber.: 760.45; gef.: 760.4 ([M]⁺). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920 (s), 2851 (m), 2722 (w), 1690 (s), 1591 (m), 1574 (w), 1497 (w), 1460 (s), 1443 (s), 1402 (w), 1373 (w), 1337 (w), 1306 (m), 1267 (m), 1236 (m), 1198 (m), 1153 (w), 1128 (w), 1098 (w), 1082 (w), 1043 (w), 995 (w), 957 (w), 922 (w), 897 (w), 881 (w), 820 (m), 741 (s), 717 (m), 703 (w), 687 (w), 635 (m), 617 (w). **EA** ber. für $C_{49}H_{64}N_2OS_2$ [761.2]: C 77.32; H 8.47; N 3.68, gef.: C 77.01; H 8.56; N 3.51. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 258 (48), 277 (44), 382 (12). $E_{1/2}^{0/+1}$, $E_{1/2}^{+1/+2}$ vs NHE [mV]: 928, 1358.

7-(9*H*-Carbazol-9-yl)-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-carbaldehyd
**7d**C₄₉H₆₄N₂OS

[729.11]

Die Synthese erfolgte analog **GM2** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.2). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Diethylether 50:1) und anschließender eintägiger Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **7d** in Ausbeuten von 28 % (0.55 g, 0.75 mmol) in Form eines gelben zähflüssigen Öls gewonnen werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 5:1) = 0.46. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.79 – 0.90 (m, 6 H), 1.15 – 1.50 (m, 40 H), 2.07 – 2.13 (m, 1 H), 3.98 (d, ³*J* = 7.1 Hz, 2 H), 7.18 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 1 H), 7.23 – 7.45 (m, 9 H), 7.66 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.72 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H), 8.19 (d, ³*J* = 7.7 Hz, 2 H), 9.83 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.5 (2 CH₃), 23.4 (2 CH₂), 26.8 (CH₂), 26.9 (CH₂), 30.1 (CH₂), 30.2 (CH₂), 30.26 (CH₂), 30.31 (CH₂), 30.4 (2 CH₂), 30.46 (2 CH₂), 30.50 (2 CH₂), 30.60 (CH₂), 30.62 (CH₂), 32.06 (CH₂), 32.08 (CH₂), 32.70 (CH₂), 32.72 (CH₂), 35.4 (CH), 52.6 (CH₂), 110.6 (2 CH), 117.3 (CH), 119.0 (CH), 120.9 (2 CH), 121.2 (2 CH), 124.2 (2 C_{quart.}), 126.1 (C_{quart.}), 126.6 (CH), 127.0 (2 CH), 127.3 (CH), 127.5 (C_{quart.}), 129.0 (CH), 130.8 (CH), 132.8 (C_{quart.}), 133.9 (C_{quart.}), 141.8 (2 C_{quart.}), 144.5 (C_{quart.}), 151.8 (C_{quart.}), 190.5 (CH). **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₉H₆₄N₂OS *m/z*: ber.: 728.47; gef.: 728.4 ([M]⁺). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3055 (w), 2922 (s), 2851 (m), 2722 (w), 1690 (s), 1599 (m), 1580 (m), 1557 (w), 1503 (m), 1464 (s), 1452 (s), 1412 (m), 1373 (m), 1333 (m), 1312 (m), 1273 (m), 1228 (s), 1198 (s), 1148 (m), 1119 (w), 1098 (w), 1026 (w), 1016 (w), 1003 (w), 970 (w), 918 (m), 897 (m), 881 (m), 818 (m), 748 (s), 723 (s), 685 (m), 642 (m), 615 (m). **EA** ber. für C₄₉H₆₄N₂OS [729.1]: C 80.72; H 8.85; N 3.84, gef.: C 80.49; H 8.94; N 3.83. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 282 (46), 293 (44), 328 (13), 341 (13), 386 (12). **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2}** vs NHE [mV]: 1148, 1608.

10-[(2-Decyltetradecyl)-7-pyrrolidin-1-yl]-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd

7e
 $C_{41}H_{64}N_2OS$
 [633.02]

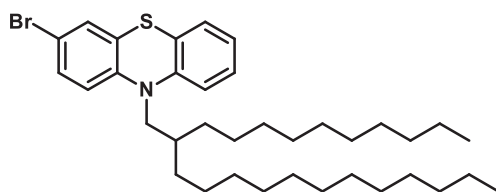
In einem Reaktorkolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 1.53 g (2.38 mmol) 7-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (**5b**), 0.60 mL (7.14 mmol, 3.0 Äq.) Pyrrolidin, 0.66 g (4.76 mmol, 2.0 Äq.) Kaliumcarbonat, 0.03 g (0.24 mmol, 10 mol%) Kupferiodid und 0.09 g (0.48 mmol, 20 mol%) L-Prolin vorgelegt und in 3 mL trockenem DMSO gelöst. Die entstandene grün-braune Lösung wurde auf 100 °C erhitzt und 44 h lang gerührt, wobei sich die Lösung orange färbte. Zwischenzeitlich, nach 20 h Erhitzen wurden unter Stickstoffgegenstrom weitere 0.3 mL (3.57 mmol, 1.5 Äq.) Pyrrolidin, 0.33 g (2.38 mmol, 1.0 Äq.) Kaliumcarbonat, 0.02 g (0.16 mmol, 7 mol%) Kupferiodid und 0.03 g (0.16 mmol, 7 mol%) L-Prolin hinzugegeben. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung in Dichlormethan aufgenommen und fünfmal mit jeweils 50 mL dest. Wasser gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden wiederum dreimal mit je 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Es folgte eine säulenchromatographische Aufarbeitung an Kieselgel (Laufmittelgradient: *n*-Hexan/Diethylether 20:1 - 10:1), wodurch das Produkt **7e** in Form eines orangeroten Öls mit einer Ausbeute von 41 % (0.61 g, 0.97 mmol) isoliert werden konnte. Aufgrund der besonderen Instabilität an Atmosphäre, merklich durch die Bildung eines dunkel-grünen Öls, sollte das Produkt unter Schutzgasatmosphäre in der Kälte gelagert werden.

R_f (*n*-Hexan/Diethylether 5:1) = 0.37. 1H -NMR (300 MHz, Aceton- d_6): δ 0.85 – 0.91 (m, 6 H), 1.19 – 1.46 (m, 40 H), 1.93 – 2.02 (m, 5 H), 3.21 (t, 3J = 6.5 Hz, 4 H), 3.85 (d, 3J = 7.2 Hz, 2 H), 6.36 (d, 4J = 2.7 Hz, 1 H), 6.41 (dd, 3J = 8.8 Hz, 4J = 2.7 Hz, 1 H), 6.92 (d, 3J = 8.8 Hz, 1 H), 7.06 (d, 3J = 8.5 Hz, 1 H), 7.57 (d, 4J = 1.9 Hz, 1 H), 7.66 (dd, 3J = 8.4 Hz, 4J = 1.9 Hz, 1 H), 9.76 (s, 1 H). ^{13}C -NMR (75 MHz, Aceton- d_6): δ 14.4 (2 CH₃), 23.4 (2 CH₂), 26.0 (2 CH₂), 26.8 (2 CH₂), 30.12 (2 CH₂), 30.14 (2 CH₂), 30.35 (2 CH₂), 30.37 (CH₂), 30.41 (2 CH₂), 30.5 (CH₂), 30.6 (2 CH₂), 32.0 (2 CH₂), 32.7 (2 CH₂), 35.5 (CH), 48.4 (2 CH₂), 52.3 (CH₂), 110.9 (CH), 111.5 (CH), 115.9 (CH), 118.7 (CH), 126.0 (C_{quart.}), 126.5 (C_{quart.}), 128.6 (CH), 130.7 (CH), 131.4 (C_{quart.}), 133.2 (C_{quart.}), 146.1 (C_{quart.}), 153.2 (C_{quart.}), 190.1 (CH). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{41}H_{64}N_2OS$ m/z : ber.: 632.47; gef.: 632.3 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920 (s), 2851 (s), 2718 (w), 1686 (s), 1607 (m), 1584

(m), 1551 (w), 1508 (s), 1474 (s), 1460 (s), 1422 (m), 1368 (m), 1342 (m), 1309 (m), 1298 (m), 1275 (m), 1244 (s), 1196 (s), 1167 (m), 1146 (m), 1103 (m), 1055 (w), 987 (m), 918 (w), 897 (w), 880 (w), 812 (m), 793 (m), 745 (m), 721 (m), 709 (m), 685 (w), 648 (w), 625 (w). **EA** ber. für $C_{41}H_{64}N_2OS$ [633.0]: C 77.79; H 10.19; N 4.43, gef.: C 77.96; H 10.44; N 4.21. **UV/VIS** (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\epsilon \cdot 10^3 [M^{-1}cm^{-1}]$) [nm] = 268 (12), 352 (5), 422 (5). $E_{1/2}^{0/+1}$, $E_{1/2}^{+1/+2}$ vs NHE [mV]: 648, 1259.

4.2.5 Synthese borylierter Donorfragmente

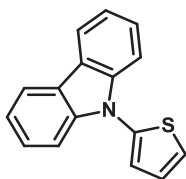
3-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin



10b
C₃₆H₅₆BrNS
[614.81]

10.00 g (35.95 mmol) 3-Brom-10*H*-phenothiazin (**7**) und 5.24 g (46.7 mmol, 1.3 Äq.) Kalium-*tert*-butanolat wurden unter Argonatmosphäre vorgelegt, in 60 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst und 60 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Zu der braunen Reaktionslösung wurden im Schutzgasgegenstrom 25.52 g (61.11 mmol, 1.7 Äq.) 2-Decyl-tetradecylbromid (**2b**) hinzuge tropft. Es wurde auf 66 °C erhitzt und 18 h lang unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Hilfe eines Seesand-stabilisierten Silica-Pads abgenutscht und so oft mit THF gewaschen, bis kein Produkt mehr im anfallenden Filtrat per Dünnschichtchromatographie nachzuweisen war. Das Rohprodukt wurde auf Celite® aufgezogen und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt. Das Produkt **10b** konnte in Form eines farblosen Öls in 11 % Ausbeute (2.43 g, 3.95 mmol) erhalten werden.

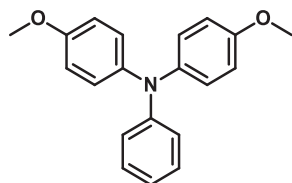
R_f (*n*-Hexan) = 0.64. ¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.81 – 0.96 (m, 6 H), 1.14 – 1.49 (m, 40 H), 1.91 – 2.03 (m, 1 H), 3.83 (d, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 6.93 – 7.00 (m, 2 H), 7.05 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H), 7.15 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H), 7.18 – 7.25 (m, 1 H), 7.28 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 1 H), 7.32 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 1 H). ¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.41 (CH₃), 14.42 (CH₃), 23.4 (2 CH₂), 26.80 (CH₂), 26.81 (CH₂), 30.11 (CH₂), 30.12 (2 CH₂), 30.13 (CH₂), 30.31 (CH₂), 30.32 (CH₂), 30.36 (CH₂), 30.40 (2 CH₂), 30.43 (CH₂), 30.61 (CH₂), 30.62 (CH₂), 32.1 (2 CH₂), 32.7 (2 CH₂), 35.2 (CH), 52.1 (CH₂), 114.8 (C_{quart.}), 117.4 (CH), 118.6 (CH), 123.7 (CH), 125.5 (C_{quart.}), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 128.9 (C_{quart.}), 130.1 (CH), 130.9 (CH), 146.1 (C_{quart.}), 146.3 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₃₆H₅₆⁷⁹BrNS *m/z*: ber.: 613.33; gef.: 613.3 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953 (w), 2920 (s), 2851 (m), 1591 (w), 1483 (w), 1454 (s), 1391 (w), 1377 (w), 1333 (w), 1269 (w), 1250 (m), 1215 (w), 1161 (w), 1132 (w), 1107 (w), 1082 (w), 1040 (w), 928 (w), 868 (w), 804 (m), 785 (w), 748 (m), 721 (w), 702 (w), 625 (w), 606 (w). **EA** ber. für C₃₆H₅₆BrNS [614.8]: C 70.33; H 9.18; N 2.28, gef.: C 70.71; H 9.26; N 2.27.

9-(Thiophen-2-yl)-9H-carbazol

12
 $C_{16}H_{11}NS$
 [249.33]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden in einem Reaktorkolben 9.70 mL (0.10 mol, 2.0 Äq.) 2-Bromthiophen 8.33 g (0.05 mol) Carbazol, 13.80 g (0.10 mol, 2.0 Äq.) Kaliumcarbonat und 3.91 g (0.06 mol, 1.2 Äq.) Kupferpulver in 30 mL NMP gelöst und 24 h lang bei 180 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch abfiltriert, der Rückstand mehrmals mit Dichlormethan gewaschen und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Das zurückbleibende Reaktionsgemisch wurde in *n*-Hexan aufgenommen und dreimal mit jeweils 100 mL dest. Wasser und schließlich mit 150 mL gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrigen Fraktionen wurden einmal mit 100 mL *n*-Hexan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Es schloss sich eine säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel an (*n*-Hexan/Ethylacetat 50:1), wodurch das Produkt **12** mit einer Ausbeute von 98 % (12.22 g, 0.049 mol) in Form eines weißen Feststoffs isoliert werden konnte.

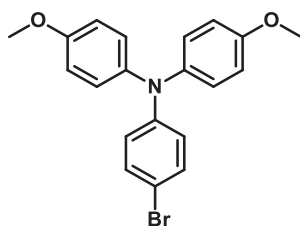
R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) = 0.55. 1H -NMR (300 MHz, Aceton- d_6): δ 7.24 – 7.35 (m, 4 H), 7.40 – 7.49 (m, 4 H), 7.60 (dd, $^3J = 5.6$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 1 H), 8.18 (dt, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 2 H). ^{13}C -NMR (75 MHz, Aceton- d_6): δ 110.8 (2 CH), 121.1 (2 CH), 121.6 (2 CH), 124.3 (2 $C_{quart.}$), 125.6 (CH), 126.0 (CH), 127.3 (2 CH), 127.4 (CH), 139.2 ($C_{quart.}$), 142.8 (2 $C_{quart.}$). MS (EI) m/z (%): 249 (100, $[M]^+$), 204 (21, $[C_{15}H_{10}N]^+$), 191 (2, $[C_{14}H_9N]^+$), 166 (2, $[C_{12}H_8N]^+$). IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3100 (w), 3059 (w), 3046 (w), 3022 (w), 1931 (w), 1892 (w), 1778 (w), 1622 (w), 1595 (w), 1545 (m), 1477 (w), 1449 (s), 1369 (w), 1323 (w), 1310 (m), 1229 (m), 1219 (m), 1159 (m), 1146 (w), 1117 (w), 1080 (w), 1038 (w), 1003 (w), 966 (w), 930 (w), 889 (w), 841 (w), 829 (w), 745 (s), 721 (m), 692 (s), 640 (m), 615 (w). EA ber. für $C_{16}H_{11}NS$ [249.3]: C 77.07; H 4.45; N 5.62, gef.: C 77.02; H 4.36; N 5.64.

4-Methoxy-*N*-(4-methoxyphenyl)-*N*-phenylanilin

15
 $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_2$
 [305.37]

In einem ausgeheizten, sekurierten und mit Stickstoff gefluteten Zweihalskolben wurden 16.0 g (65.2 mmol) Triphenylamin vorgelegt und unter Rühren in 330 mL Ethylacetat gelöst. Die Reaktionsapparatur wurde lichtdicht verpackt und mittels eines Eisbades wurde auf 0 °C gekühlt, bevor 23.22 g (130.4 mmol, 2.0 Äq.) *N*-Bromsuccinimid in einer Portion rasch hinzugegeben wurden. Nach 20 min Rühren in der Kälte wurden nach Entfernen des Bades und Erwärmung auf Raumtemperatur weitere 16 h lang gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch viermal mit jeweils 300 mL dest. Wasser gewaschen. Die wässrigen Phasen wiederum wurden mit 100 mL Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint, mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Die zurückbleibenden farblosen bis leicht gräulichen Kristalle wurden in einem Dreihalskolben unter Schutzgasatmosphäre in 20 mL NMP gelöst. Dann wurden 11.00 g (202.0 mmol, 3.1 Äq.) Natriummethanolat, 20 mL Methanol und 2.55 g (13.4 mmol, 20 mol%) Kupfer(I)iodid im Stickstoffgegenstrom hinzugegeben und 4 h lang bei 110 °C im Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das braune Reaktionsgemisch abgenutscht. Der Rückstand wurde mit ca. 150 mL Ethylacetat gewaschen. Das Filtrat wurde dreimal mit jeweils 300 mL dest. Wasser und einmal mit 200 mL einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen; die wässrigen Phasen wiederum mit 100 mL Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Es folgte eine säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (Laufmittel: *n*-Hexan/Aceton 80:1), wodurch das Produkt **15** in Form farbloser Kristalle mit einer Ausbeute von 64 % (12.71 g, 41.59 mmol) isoliert werden konnte.

Smp.: 106 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) = 0.20. **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ 3.77 (s, 6 H), 6.76 – 6.85 (m, 5 H), 6.92 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.02 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 4 H), 7.14 (t, ³*J* = 7.9 Hz, 2 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ 55.6 (2 CH₃), 114.8 (4 CH), 120.7 (CH), 121.1 (2 CH), 126.5 (4 CH), 129.0 (2 CH), 114.4 (2 C_{quart.}), 148.9 (C_{quart.}), 155.8 (2 C_{quart.}). **MS (EI)** *m/z* (%): 305 (100, [M]⁺), 290 (80, [C₁₉H₁₆NO₂]⁺), 275 (2, [C₁₈H₁₃NO₂]⁺), 198 (3, [C₁₃H₁₂NO]⁺), 77 (2, [C₆H₅]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3034 (w), 3011 (w), 2930 (w), 2912 (w), 2835 (w), 1591 (w), 1503 (s), 1485 (s), 1458 (m), 1441 (m), 1422 (w), 1319 (m), 1288 (m), 1267 (w), 1240 (s), 1179 (m), 1169 (m), 1153 (w), 1107 (m), 1084 (w), 1032 (s), 991 (w), 959 (w), 912 (w), 893 (w), 831 (s), 814 (m), 783 (w), 758 (s), 729 (m), 716 (w), 700 (m), 667 (w). **EA** ber. für C₂₀H₁₉NO₂ [305.4]: C 78.66; H 6.27; N 4.59, gef.: C 78.45; H 6.33; N 4.53.

4-Brom-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)anilin**16**C₂₀H₁₈NO₂Br

[384.27]

1. Via Ullmann-Kupplung

Unter Schutzgasatmosphäre wurden 1.15 g (5.00 mmol) Bis(4-methoxyphenyl)anilin, 1.77 g (6.25 mmol, 1.25 Äq.) *p*-Bromiodbenzol, 0.72 g (7.50 mmol, 1.50 Äq.) Natrium-*tert*-butanolat, 9.5 mg (2.0 mol%) CuI und 57.1 mg (10 mol%) (+/-)-*trans*-1,2-Diaminocyclohexan in einem Schlenkkolben vorgelegt und in 10 mL 1,4-Dioxan gelöst. Dann wurde die braune Reaktionslösung 14 h lang unter Rühren auf 100 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch in 20 mL Dichlormethan aufgenommen und zweimal mit jeweils 30 mL dest. Wasser und 20 mL einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden wiederum mit 10 mL Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen vereint, mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das braune Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt, wobei das gewünschte Produkt **16** mit einer Ausbeute von 52 % (0.998 g, 2.60 mmol) in Form farbloser Kristalle gewonnen werden konnte.

2. Via Bromierung des 4-Methoxy-*N*-(4-methoxyphenyl)-*N*-phenylanilins (15**)**

In einem ausgeheizten, sekurierten und mit Stickstoff gefluteten Zweihalskolben wurden 11.60 g (38.00 mmol) 4-Methoxy-*N*-(4-methoxyphenyl)-*N*-phenylanilin (**15**) vorgelegt und unter Rühren in 200 mL Ethylacetat gelöst. Die Reaktionsapparatur wurde lichtdicht verpackt und mittels eines Eisbades auf 0 °C gekühlt, bevor 6.77 g (38.0 mmol, 1.0 Äq.) *N*-Bromsuccinimid in einer Portion rasch hinzugegeben wurden. Nach 20 min Rühren in der Kälte, wurde durch Entfernen des Eisbades langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 16 h lang gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch viermal mit jeweils 200 mL dest. Wasser gewaschen. Die wässrigen Phasen wiederum wurden mit 100 mL Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint, mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Es schloss sich eine säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel an (*n*-Hexan *n*-Hexan/Aceton 60:1), wodurch das Produkt **16** mit einer Ausbeute von 90 % (13.21 g, 34.39 mmol) in Form eines weißen Feststoffs isoliert werden konnte.

Smp.: 98 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) = 0.31. **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ 3.79 (s, 6 H), 6.75 – 6.85 (m, 6 H), 6.99 – 7.05 (m, 4 H), 7.20 – 7.25 (m, 2 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ 55.6 (2 CH₃), 112.5 (C_{quart.}), 114.9 (4 CH), 122.1 (2 CH), 126.7 (4 CH), 131.9 (2 CH), 140.7 (2 C_{quart.}), 148.1 (C_{quart.}), 156.2 (2 C_{quart.}). **MS (EI)** *m/z* (%): 383 (100, [M]⁺), 368 (65, [C₁₉H₁₅⁷⁹BrNO₂]⁺), 304 (4, [C₂₀H₁₈NO₂]⁺), 198 (6, [C₁₂H₈NO₂]⁺), 92 (2, [C₆H₄O₂]⁺), 76 (2, [C₆H₄]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3319 (w), 2955 (w), 2932 (w), 2833 (w), 2218 (w), 1605 (w), 1585 (w), 1557 (w), 1504 (s), 1483 (s), 1464 (m), 1437 (m), 1402 (w), 1368 (w), 1315 (w), 1285 (m), 1271 (m), 1238 (s), 1177 (m), 1161 (m), 1117 (w), 1101 (m), 1072 (m), 1030 (s), 1005 (m), 918 (w), 883 (w), 822 (s), 800 (m), 779 (m), 729 (w), 696 (m). **EA** ber. für C₂₀H₁₈NO₂Br [384.3]: C 62.51; H 4.72; N 3.65, gef.: C 62.30; H 4.95; N 3.60.

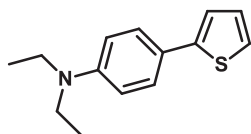
4.2.5.1 Generelle Methode der *Suzuki*-Kreuzkupplung zum Aufbau der Donorfragmente (GM3)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.0 Äq. des jeweiligen Bromids, 1.1 - 2.0 Äq. des 2-Thiophenboronsäurepinacolesters **18g**, 3.2 Äq. Kaliumfluorid und 2.5 - 3.0 mol% Tetrakis-(triphenylphosphan)-palladium(0) in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 1.5 mL mmol⁻¹ 1,4-Dioxan unter Rühren gelöst (experimentelle Details siehe Tabelle 4.3). Die gelbliche Suspension wurde dann 16 - 18 h lang bei 100 °C unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Ansatz in 2 mL mmol⁻¹ Dichlormethan aufgenommen, zweimal mit jeweils 4 mL mmol⁻¹ dest. Wasser und 3 mL mmol⁻¹ einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden wiederum mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Eine säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel lieferte die gewünschten Produkte **17a** und **17b**.

Tabelle 4.3: Experimentelle Details zur *Suzuki*-Kreuzkupplung zum Aufbau der Donorfragmente **17** (GM3).

Ansatz	Bromid [g] (mmol)	18g [g] (mmol)	KF [g] (mmol)	Pd(PPh ₃) ₄ [g] (mmol)	Reaktionszeit [h]	Produkt [g] (%) ^[a]
1	4-Brom- <i>N,N</i> -diethylanilin 5.76 (25.3)	5.84 (27.8)	4.69 (80.8)	0.731 (0.63)	16	17a 5.13 (88)
2	11 9.20 (20.9)	9.64 (45.9)	3.87 (66.7)	0.603 (0.52)	18	17b 8.40 (90)

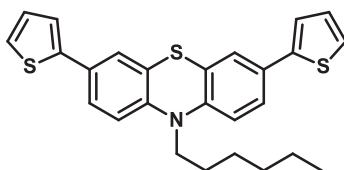
^[a]Isolierte Ausbeute.

***N,N*-Diethyl-4-(thiophen-2-yl)anilin**

17a
 $C_{14}H_{17}NS$
 [231.36]

Die Synthese erfolgte analog **GM3** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.3). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 50:1) konnte das Produkt **17a** in Ausbeuten von 88 % (5.13 g, 22.2 mmol) in Form blassgelber Kristalle gewonnen werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.63. 1H -NMR (300 MHz, Aceton- d_6): δ 1.15 (t, 3J = 7.0 Hz, 6 H), 3.41 (quart, 3J = 7.0 Hz, 4 H), 6.68 – 6.75 (m, 2 H), 7.02 (dd, 3J = 5.1 Hz, 3J = 3.6 Hz, 1 H), 7.19 (dd, 3J = 3.6 Hz, 4J = 1.1 Hz, 1 H), 7.23 (dd, 3J = 5.1 Hz, 4J = 1.1 Hz, 1 H), 7.43 – 7.49 (m, 2 H). ^{13}C -NMR (75 MHz, Aceton- d_6): δ 12.9 (2 CH_3), 44.9 (2 CH_2), 112.7 (2 CH), 121.2 (CH), 122.5 ($C_{quart.}$), 123.1 (CH), 127.6 (2 CH), 128.7 (CH), 146.2 ($C_{quart.}$), 148.2 ($C_{quart.}$). **MS (GC-MS)** m/z (%): 231 (50, $[M]^+$), 216 (100, $[C_{13}H_{14}NS]^+$), 187 (21, $[C_{11}H_{10}NS]^+$), 173 (2, $[C_{12}H_{15}N]^+$), 160 (10, $[C_{10}H_7S]^+$). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2970 (w), 2928 (w), 2887 (w), 1605 (m), 1537 (m), 1505 (s), 1466 (w), 1433 (m), 1402 (m), 1375 (m), 1346 (m), 1323 (w), 1267 (s), 1256 (m), 1194 (s), 1157 (m), 1096 (m), 1070 (m), 1051 (w), 1003 (m), 955 (w), 924 (w), 845 (m), 808 (s), 793 (m), 735 (w), 681 (s), 631 (w). **EA** ber. für $C_{14}H_{17}NS$ [231.4]: C 72.68; H 7.41; N 6.05, gef.: C 72.71; H 7.29; N 6.16.

10-Hexyl-3,7-di(thiophen-2-yl)-10H-phenothiazin

17b
 $C_{26}H_{25}NS_3$
 [447.68]

Die Synthese erfolgte analog **GM3** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.3). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 80:1) konnte das Produkt **17b** in Ausbeuten von 90 % (8.40 g, 18.8 mmol) in Form gelber Kristalle gewonnen werden.

Smp.: 63 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) = 0.39. **¹H-NMR** (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.85 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.21 – 1.34 (m, 4 H), 1.40 – 1.50 (m, 2 H), 1.73 – 1.83 (m, 2 H), 3.92 (d, ³*J* = 6.3 Hz, 2 H), 7.01 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.08 (t, ³*J* = 4.3 Hz, 2 H), 7.36 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 2 H), 7.37 (d, ³*J* = 4.9 Hz, 2 H), 7.41 (d, ⁴*J* = 2.5 Hz, 2 H), 7.45 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 2.0 Hz, 2 H). **¹³C-NMR** (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.4 (CH₂), 32.2 (CH₂), 48.0 (CH₂), 116.8 (2 CH), 123.5 (2 CH), 124.9 (2 CH), 125.2 (2 CH), 125.4 (2 C_{quart.}), 125.8 (2 CH), 129.0 (2 CH), 129.9 (2 C_{quart.}), 143.8 (2 C_{quart.}), 145.0 (2 C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{26}H_{25}NS_3$ *m/z*: ber.: 447.11; gef.: 447.2 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3103 (w), 2955 (w), 2918 (w), 2849 (w), 1605 (w), 1587 (w), 1474 (s), 1427 (m), 1402 (m), 1368 (m), 1296 (w), 1260 (m), 1244 (m), 1209 (w), 1184 (w), 1175 (w), 1142 (w), 1109 (w), 1078 (w), 1045 (w), 880 (m), 849 (m), 799 (s), 748 (m), 731 (w), 694 (s), 660 (m). **EA** ber. für $C_{26}H_{25}NS_3$ [447.7]: C 69.76; H 5.63; N 3.13; S 21.49, gef.: C 69.50; H 5.71; N 3.03; S 21.63.

4.2.5.2 Generelle Methode der Borylierung der Donorkomponenten (GM4)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden in einem Schlenkkolben 1.0 Äq. der Donorkomponente in 1.5 mL/mmol trockenem THF gelöst und mittels eines Isopropanol-Trockeneisbades auf -78 °C gekühlt (experimentelle Details siehe Tabelle 4.4). Dann wurde langsam 1.0 Äq. *n*-Butyllithium einer 1.6 M Lösung in *n*-Hexan hinzuge tropft und durch Entfernen des Kältebades langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei die Reaktionslösungen starke Färbungen von rot bis violett annahmen. Bei den bromierten Edukten wurde auf die Erwärmung verzichtet. Nach weiteren 30 min Rühren bei den jeweiligen Temperaturen wurde wieder auf -78 °C gekühlt und mittels einer Spritze 1.0 Äq. Tri-*i*-propylborat oder Trimethylborat hinzuge tropft, wobei die Reaktionslösungen eine orange bis rote Farbe annahmen. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 30 min lang gerührt. Es folgte die portionsweise Zugabe von 1.2 Äq. Pinakol und anschließendes Rühren für 40 h bei Raumtemperatur. Danach wurde 1.0 Äq. Essigsäure hinzugegeben und weitere 30 min lang gerührt, wobei die Reaktionsansätze kurzzeitig verdickten. Die nun klaren und nur noch schwach farblichen Reaktionslösungen wurden in ca. 1 mL mmol⁻¹ Dichlormethan aufgenommen und zweimal mit jeweils 2 mL mmol⁻¹ dest. Wasser und einmal mit 1 mL/mmol gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrigen Phasen wiederum wurden mit Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen vereint, mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingedunstet. Es schloss sich eine säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel an, wodurch die gewünschten Organylpinakolboronsäureester **18** isoliert werden konnten.

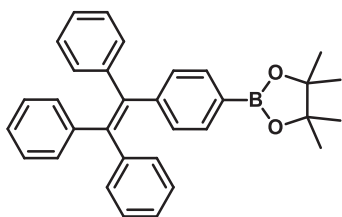
Tabelle 4.4: Experimentelle Details zur Borylierung der Donorkomponenten **18** (GM4).

Ansatz	Donorfragment [g] (mmol)	<i>n</i> -Butyllithium 1.6 M Lsg in <i>n</i> -Hexan [mL] (mmol)	Borat [mL] (mmol)	Pinakol [g] (mmol)	Produkt [g] (%) ^[a]
1	8 1.44 (3.5)	2.2 (3.5)	B(OMe) ₃ 0.4 (3.5)	0.50 (4.20)	18e 1.10 (69)
2	Thiophen 16.83 (200.0)	125.0 (200.0)	B(O <i>i</i> Pr) ₃ 46.1 (200)	28.36 (240.0)	18g 36.59 (87)
3	2-Methylthiophen 5.88 (60.0)	37.5 (60.0)	B(O <i>i</i> Pr) ₃ 13.8 (60.0)	8.50 (72.0)	18h 11.97 (89)
4	17a 5.13 (22.2)	13.9 (22.2)	B(O <i>i</i> Pr) ₃ 5.1 (22.2)	3.14 (26.6)	18i 1.51 (19)
5	12 11.1 (44.6)	27.9 (44.6)	B(O <i>i</i> Pr) ₃ 10.3 (44.6)	6.32 (53.5)	18j 10.11 (55)
6 ^[b]	Triphenylamin 12.3 (50.0)	31.3 (50.0)	B(OMe) ₃ 6.8 (50.0)	7.08 (60.0)	18m 10.02 (54)

Tabelle 4.4: Experimentelle Details zur Borylierung der Donorkomponenten **18 (GM4)**.

Ansatz	Donorfragment [g] (mmol)	<i>n</i> -Butyllithium	Borat [mL] (mmol)	Pinakol [g] (mmol)	Produkt [g] (%) ^[a]
		1.6 M Lsg in <i>n</i> -Hexan [mL] (mmol)			
7 ^[c]	16 13.0 (33.8)	21.2 (33.8)	B(OMe) ₃ 7.8 (33.8)	4.80 (40.6)	18n 12.37 (85)
8 ^[c]	10b 1.35 (2.20)	1.4 (2.2)	B(OMe) ₃ 0.5 (2.2)	0.31 (2.6)	18p 1.05 (72)
9 ^{[c],[d]}	11 3.70 (27.2)	17.0 (27.2)	6.3 (27.2)	3.86 (32.7)	18q 4.98 (37)
					18q2 1.77 (14)

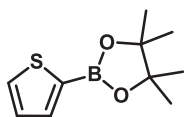
^[a]Isolierte Ausbeute. ^[b]Bromierung und Borylierung ohne Aufarbeitung und Analyse der Zwischenstufe (Details siehe Synthesebeschreibung) ^[c]Nach Zugabe des *n*-Butyllithiums wurde nicht auf Raumtemperatur erwärmt. Es wurde 30 min lang in der Kälte gerührt. ^[d]*Suzuki*-Kupplung und Borylierung ohne Aufarbeitung und Analyse der Zwischenstufe (Details siehe Synthesebeschreibung).

4,4,5,5-Tetramethyl-2-[4-(1,2,2-triphenylvinyl)phenyl]-1,3,2-dioxaborolan**18e**C₃₂H₃₁BO₂

[458.40]

Die Synthese erfolgte analog **GM4** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.4). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 40:1) konnte das Produkt **18e** in Ausbeuten von 69 % (1.10 g, 2.40 mmol) in Form eines farblosen Feststoffes gewonnen werden.

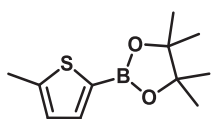
Smp.: 135 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.63. **¹H-NMR** (600 MHz, Aceton-d₆): δ 1.30 (s, 12 H), 7.02 – 7.07 (m, 8 H), 7.10 – 7.15 (m, 9 H), 7.47 – 7.55 (m, 2 H). **¹³C-NMR** (125 MHz, Aceton-d₆): δ 25.2 (4 CH₃), 84.4 (2 C_{quart.}), 127.38 (CH), 127.39 (CH), 127.5 (CH), 128.55 (2 CH), 128.57 (2 CH), 128.61 (2 CH), 131.3 (2 CH), 131.88 (2 CH), 131.89 (2 CH), 131.92 (2 CH), 134.9 (2 CH), 141.8 (C_{quart.}), 142.4 (C_{quart.}), 144.41 (C_{quart.}), 144.44 (C_{quart.}), 144.5 (C_{quart.}), 147.7 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₃₂H₃₁BO₂ *m/z*: ber.: 458.40; gef.: 458.3 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2976 (w), 1607 (w), 1508 (w), 1491 (w), 1443 (w), 1397 (m), 1358 (s), 1319 (m), 1271 (w), 1258 (w), 1213 (w), 1144 (m), 1086 (m), 1074 (w), 1020 (w), 962 (w), 910 (w), 858 (w), 826 (w), 761 (w), 752 (m), 745 (m), 698 (s), 673 (w), 658 (s), 638 (w), 627 (w). **EA** ber. für C₃₂H₃₁BO₂ [458.4]: C 83.84; H 6.82, gef.: C 83.91; H 6.98.

4,4,5,5-Tetramethyl-2-(thiophen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan

18g
 $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BO}_2\text{S}$
 [210.10]

Die Synthese erfolgte analog **GM4** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.4). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 40:1) konnte das Produkt **18g** in Ausbeuten von 87 % (36.59 g, 174.2 mmol) in Form eines farblosen Feststoffes gewonnen werden.

Smp.: 65 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) = 0.24. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 1.33 (s, 12 H), 7.22 (dd, ³*J* = 4.7 Hz, ³*J* = 3.5 Hz, 1 H), 7.60 (dd, ³*J* = 3.4 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, 1 H), 7.79 (dd, ³*J* = 4.7 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 25.1 (4 CH₃), 84.8 (2 C_{quart.}), 129.1 (CH), 133.4 (CH), 138.0 (CH). **MS (GC-MS)** *m/z* (%): 210 (31, [M]⁺), 195 (27, [C₉H₁₂BO₂S]⁺), 111 (100, [C₄H₄BOS]⁺), 85 (35, [C₆H₁₃]⁺), 58 (32, [C₃H₆O]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2976 (w), 1549 (w), 1520 (m), 1477 (w), 1450 (m), 1425 (m), 1362 (s), 1325 (m), 1302 (s), 1269 (m), 1229 (m), 1209 (m), 1161 (m), 1138 (s), 1111 (w), 1078 (w), 1055 (m), 1016 (m), 1001 (w), 957 (w), 914 (w), 851 (m), 826 (w), 777 (w), 748 (s), 721 (s), 687 (s), 665 (s), 640 (m).

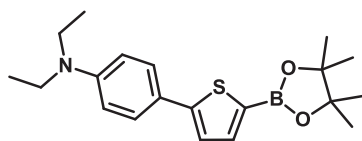
4,4,5,5-Tetramethyl-2-(5-methylthiophen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan**18h**C₁₁H₁₇BO₂S

[224.13]

Die Synthese erfolgte analog **GM4** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.4). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 60:1) konnte das Produkt **18h** in Ausbeuten von 89 % (11.97 g, 53.41 mmol) in Form eines hellgelben Öls gewonnen werden.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1) = 0.50. **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ 1.33 (s, 12 H), 2.54 (d, ⁴*J* = 0.7 Hz, 3 H), 6.84 (dq, ³*J* = 3.2 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, 1 H), 7.45 (d, ³*J* = 3.4 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ 15.5 (CH₃), 24.9 (4 CH₃), 84.0 (2 C_{quart.}), 127.1 (CH), 137.8 (CH), 147.6 (C_{quart.}). **MS (GC-MS)** *m/z* (%): 224 (82, [M]⁺), 209 (30, [C₁₀H₁₄BO₂S]⁺), 181 (9, [C₈H₁₁BO₂S]⁺), 166 (18, [C₈H₁₁BOS]⁺), 138 (100, [C₁₁H₁₇BO₂S]⁺), 124 (95, [C₄H₂BO₂S]⁺), 97 (14, [C₅H₅S]⁺), 85 (15, [C₆H₁₂]⁺), 41 (9, [C₃H₆]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2978 (w), 2926 (w), 1537 (w), 1472 (m), 1350 (s), 1323 (m), 1292 (m), 1271 (w), 1209 (w), 1165 (w), 1142 (s), 1111 (w), 1061 (s), 1018 (w), 999 (w), 966 (w), 955 (w), 853 (m), 804 (w), 777 (w), 687 (w), 664 (s). **EA** ber. für C₁₁H₁₇BO₂S [224.1]: C 58.95; H 7.65, gef.: C 58.75; H 7.56.

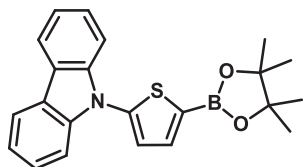
***N,N*-Diethyl-4-[5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)thiophen-2-yl]anilin**



18i
 $C_{20}H_{28}BNO_2S$
 [357.32]

Die Synthese erfolgte analog **GM4** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.4). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1) konnte das Produkt **18i** in Ausbeuten von 19 % (1.51 g, 4.23 mmol) in Form eines farblosen Feststoffes gewonnen werden.

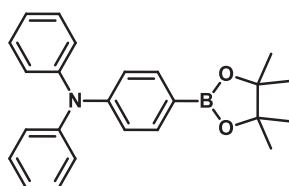
Smp.: 48 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.48. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ 1.19 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 6 H), 1.36 (s, 12 H), 3.38 (quart, ³*J* = 7.1 Hz, 4 H), 6.67 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.21 (d, ³*J* = 3.6 Hz, 1 H), 7.51 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.56 (d, ³*J* = 3.5 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ 12.8 (2 CH₃), 24.9 (4 CH₃), 44.5 (2 CH₂), 84.0 (2 C_{quart.}), 111.8 (2 CH), 121.7 (C_{quart.}), 122.1 (CH), 127.5 (2 CH), 138.4 (CH), 147.7 (C_{quart.}), 152.8 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₂₀H₂₈BNO₂S *m/z*: ber.: 357.19; gef.: 357.0 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2975 (w), 2932 (w), 2892 (w), 1607 (m), 1535 (m), 1449 (s), 1377 (m), 1352 (s), 1323 (s), 1310 (m), 1296 (w), 1269 (m), 1196 (m), 1138 (s), 1111 (w), 1070 (s), 1013 (m), 961 (w), 853 (m), 806 (s), 685 (m), 664 (s). **EA** ber. für C₂₀H₂₈BNO₂S [357.3]: C 67.23; H 7.90; N 3.92, gef.: C 67.44; H 7.93; N 3.97.

9-[5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)thiophen-2-yl]-9*H*-carbazol

18j
 $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{BNO}_2\text{S}$
 [375.29]

Die Synthese erfolgte analog **GM4** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.4). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1) konnte das Produkt **18j** in Ausbeuten von 55 % (10.11 g, 26.94 mmol) in Form eines farblosen Feststoffes gewonnen werden.

Smp.: 92 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) = 0.50. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 1.38 (s, 12 H), 7.33 (dt, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 2 H), 7.43 (d, ³*J* = 3.7 Hz, 1 H), 7.44 – 7.57 (m, 4 H), 7.74 (d, ³*J* = 3.7 Hz, 1 H), 8.20 (ddd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, ⁵*J* = 0.7 Hz, 2 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 25.1 (4 CH₃), 85.2 (2 C_{quart.}), 111.0 (2 CH), 121.2 (2 CH), 121.8 (2 CH), 124.5 (2 C_{quart.}), 126.6 (CH), 127.4 (2 CH), 137.7 (CH), 142.3 (2 C_{quart.}), 145.7 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{BNO}_2\text{S}$ *m/z*: ber.: 375.15; gef.: 375.2 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3067 (w), 2980 (w), 2928 (w), 2359 (w), 2315 (w), 1597 (w), 1545 (w), 1464 (s), 1445 (m), 1371 (m), 1348 (m), 1337 (m), 1323 (m), 1312 (m), 1263 (m), 1225 (m), 1200 (w), 1161 (m), 1140 (s), 1111 (w), 1057 (s), 1013 (w), 997 (w), 959 (w), 851 (m), 816 (m), 775 (w), 752 (s), 743 (m), 723 (m), 687 (w), 665 (s), 646 (m), 635 (w). **EA** ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{BNO}_2\text{S}$ [375.3]: C 70.41; H 5.91; N 3.73, gef.: C 70.47; H 6.01; N 3.81.

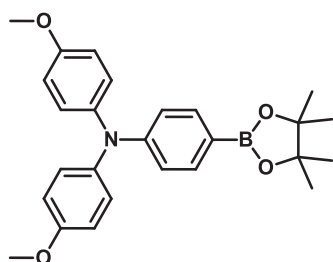
***N,N*-Diphenyl-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)anilin**

18m
 $C_{24}H_{26}BNO_2$
 [371.28]

In einem ausgeheizten, sekurierten und mit Stickstoff gefluteten Zweihalskolben wurden 12.27 g (50.00 mmol) Triphenylamin vorgelegt und unter Rühren in 100 mL Ethylacetat gelöst. Die Reaktionsapparatur wurde lichtdicht verpackt und mittels eines Eisbades auf 0 °C gekühlt, bevor 8.90 g (50.00 mmol, 1.0 Äq.) *N*-Bromsuccinimid in einer Portion in der Dunkelheit rasch hinzugegeben wurden. Nach 20 min Rühren in der Kälte, wurde durch Entfernen des Eisbades langsam auf Raumtemperatur erwärmt und es wurden weitere 16 h lang gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch viermal mit jeweils 200 mL dest. Wasser gewaschen. Die wässrigen Phasen wiederum wurden mit 100 mL Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint, mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der zurückbleibende farblose Feststoff wurde ohne weitere Aufarbeitung als Edukt in der Borylierungsreaktion nach **GM4** eingesetzt (experimentelle Details siehe Tabelle 4.4). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hexan - *n*-Hexan/Aceton 60:1) konnte das Produkt **18m** in Ausbeuten von 54 % (10.02 g, 26.99 mmol) in Form eines farblosen Feststoffes gewonnen werden.

Smp.: 91 – 92 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) = 0.31. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 1.32 (s, 12 H), 6.97 (dt, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.0 Hz, 2 H), 7.05 – 7.13 (m, 6 H), 7.27 – 7.36 (m, 4 H), 7.63 (dt, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.0 Hz, 2 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 25.2 (4 CH₃), 84.2 (2 C_{quart.}), 122.1 (2 CH), 124.5 (2 CH), 125.9 (4 CH), 130.3 (4 CH), 136.7 (2 CH), 148.2 (2 C_{quart.}), 151.5 (C_{quart.}). **MS (GC-MS)** *m/z* (%): 371 (100, [M]⁺), 271 (31, [C₁₈H₁₄BNO]⁺), 244 (11, [C₁₈H₁₄N]⁺), 168 (13, [C₁₂H₁₀N]⁺), 85 (50, [C₆H₁₃]⁺), 77 (42, [C₆H₅]⁺), 58 (27, [C₃H₆O]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3038 (w), 2976 (w), 2928 (w), 2870 (w), 1586 (m), 1487 (m), 1456 (w), 1398 (m), 1358 (s), 1317 (s), 1287 (s), 1269 (s), 1213 (w), 1144 (s), 1028 (w), 1016 (m), 999 (w), 961 (m), 924 (w), 887 (w), 858 (m), 839 (w), 754 (s), 744 (m), 697 (m), 692 (s), 675 (m), 658 (s), 637 (m), 613 (w). **EA** ber. für C₂₄H₂₆BNO₂ [371.3]: C 77.64; H 7.06; N 3.77, gef.: C 77.36; H 7.01; N 3.60.

4-Methoxy-*N*-(4-methoxyphenyl)-*N*-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]anilin



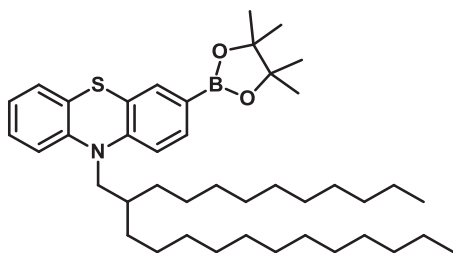
18n

C₂₆H₃₀BNO₄
[431.33]

Die Synthese erfolgte analog **GM4** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.4). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hexan - *n*-Hexan/Aceton 40:1) konnte das Produkt **18n** in Ausbeuten von 85 % (12.37 g, 28.67 mmol) in Form eines farblosen Feststoffes isoliert werden.

Smp.: 123 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) = 0.23. **¹H-NMR** (600 MHz, Aceton-d₆): δ 1.30 (s, 12 H), 3.79 (s, 6 H), 6.77 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2 H), 6.90 – 6.94 (m, 4 H), 7.05 – 7.09 (m, 4 H), 7.53 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2 H). **¹³C-NMR** (150 MHz, Aceton-d₆): δ 25.2 (4 CH₃), 55.7 (2 CH₃), 84.0 (2 C_{quart.}), 115.7 (4 CH), 118.5 (2 CH), 128.3 (4 CH), 136.5 (2 CH), 141.0 (2 C_{quart.}), 152.5 (C_{quart.}), 157.6 (2 C_{quart.}). **MS (EI)** *m/z* (%): 431 (100, [M]⁺), 416 (41, [C₂₆H₃₀BNO₄]⁺), 373 (2, [C₂₃H₂₄BNO₃]⁺), 358 (4, [C₂₂H₂₁BNO₃]⁺), 305 (39, [C₂₀H₁₈NO₂H]⁺), 290 (35, [C₁₉H₁₅NO₂H]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2992 (w), 2974 (w), 2903 (w), 2835 (w), 1597 (m), 1505 (s), 1464 (w), 1443 (w), 1420 (w), 1395 (m), 1360 (s), 1319 (s), 1292 (m), 1271 (m), 1242 (s), 1186 (m), 1159 (m), 1140 (s), 1090 (m), 1030 (m), 961 (w), 856 (m), 831 (m), 824 (m), 812 (w), 735 (m), 677 (w), 660 (m). **EA** ber. für C₂₆H₃₀BNO₄ [431.3]: C 72.40; H 7.01; N 3.25, gef.: C 72.61; H 7.09; N 3.14.

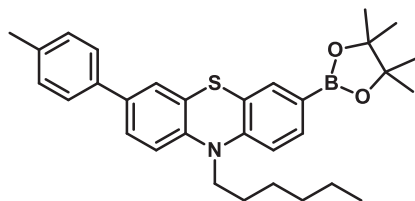
10-(2-Decyltetradecyl)-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazin



18p
 $C_{42}H_{68}BNO_2S$
 [661.87]

Die Synthese erfolgte analog **GM4** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.4). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 60:1) konnte das Produkt **18p** in Ausbeuten von 72 % (1.05 g, 1.59 mmol) in Form eines farblosen zähflüssigen Öls gewonnen werden.

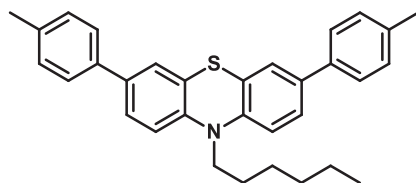
R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.69. **1H -NMR** (300 MHz, Aceton- d_6): δ 0.85 – 0.92 (m, 6 H), 1.16 – 1.54 (m, 52 H), 1.94 – 2.04 (m, 1 H), 3.87 (d, $^3J = 7.1$ Hz, 2 H), 6.95 (dt, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1 H), 7.03 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H), 7.04 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 1 H), 7.12 – 7.23 (m, 2 H), 7.48 (d, $^4J = 1.4$ Hz, 1 H), 7.56 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1 H). **^{13}C -NMR** (75 MHz, Aceton- d_6): δ 14.4 (2 CH_3), 23.4 (2 CH_2), 25.2 (4 CH_3), 26.8 (2 CH_2), 30.09 (CH_2), 30.11 (3 CH_2), 30.31 (CH_2), 30.32 (CH_2), 30.35 (CH_2), 30.38 (CH_2), 30.40 (2 CH_2), 30.62 (CH_2), 30.63 (CH_2), 32.1 (2 CH_2), 32.7 (2 CH_2), 35.3 (CH), 52.1 (CH_2), 84.4 (2 $C_{quart.}$), 116.5 (CH), 117.3 (CH), 123.6 (CH), 125.5 ($C_{quart.}$), 126.3 ($C_{quart.}$), 128.15 (CH), 128.19 (CH), 134.3 (CH), 135.0 (CH), 146.2 ($C_{quart.}$), 149.4 ($C_{quart.}$). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{42}H_{68}BNO_2S$ m/z : ber.: 661.51; gef.: 661.4 ($[M]^+$). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2974 (w), 2955 (w), 2922 (m), 2853 (m), 1599 (w), 1576 (w), 1464 (m), 1445 (w), 1404 (w), 1359 (m), 1352 (s), 1316 (m), 1292 (w), 1263 (m), 1250 (m), 1213 (w), 1144 (s), 1109 (m), 1040 (w), 964 (w), 905 (w), 860 (w), 820 (w), 747 (m), 729 (w), 706 (w), 689 (w), 673 (m). **EA** ber. für $C_{42}H_{68}BNO_2S$ [661.9]: C 76.22; H 10.36; N 2.12; S 4.84, gef.: C 76.21; H 10.06; N 2.10; S 5.03.

10-Hexyl-3(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-(*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin
**18q**C₃₁H₃₈BNO₂S

[499.51]

Unter Schutzgasatmosphäre wurden 11.95 g (27.22 mmol) 3,7-Dibrom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**11**), 3.70 g (27.2 mmol, 1.0 Äq.) *p*-Tolylboronsäure, 5.06 g (87.1 mmol, 3.2 Äq.) Kaliumfluorid und 0.79 g (0.68 mmol, 2.5 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 40 mL 1,4-Dioxan unter Rühren gelöst. Die gelbe Suspension wurde 14 h lang auf 100 °C im Rückfluss gerührt, bevor sie nach Abkühlen auf Raumtemperatur zweimal mit jeweils 60 mL dest. Wasser und einem mit 50 mL gesättigter Kochsalzlösung gewaschen wurde. Die wässrigen Phasen wurden wiederum mit 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint, mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der braune ölige Rückstand wurde in *n*-Hexan aufgenommen und über ein Seesand-stabilisiertes Silicapad abgenutscht. Der Rückstand wurde mehrmals mit einem Lösemittelgemisch aus *n*-Hexan und Aceton im Verhältnis 50:1 gewaschen, bis kein Produkt mehr im anfallenden Filtrat mittels DC nachzuweisen war. Das Filtrat wurde vollständig vom Lösemittel befreit und das zurückbleibende gelbe zähflüssige Öl wurde ohne weitere Aufarbeitung als Edukt in der Borylierungsreaktion nach **GM4** eingesetzt (experimentelle Details siehe Tabelle 4.4). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1) konnte das Produkt **18q** in Ausbeuten von 37 % (4.98 g, 9.97 mmol) in Form eines farblosen Feststoffes gewonnen werden.

Smp.: 142 – 143 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) = 0.29. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ 0.89 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H), 1.28 – 1.35 (m, 16 H), 1.40 – 1.48 (m, 2 H), 1.82 (quin, ³J = 7.6 Hz, 2 H), 2.28 (s, 3 H), 3.87 (t, ³J = 7.3 Hz, 2 H), 6.84 (d, ³J = 8.1 Hz, 1 H), 6.88 (d, ³J = 9.0 Hz, 1 H), 7.22 (d, ³J = 7.9 Hz, 2 H), 7.31 – 7.35 (m, 2 H), 7.42 (d, ³J = 8.1 Hz, 2 H), 7.56 – 7.60 (m, 2 H). **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ 14.1 (CH₃), 21.2 (CH₃), 22.7 (CH₂), 25.0 (4 CH₃), 26.8 (CH₂), 26.9 (CH₂), 31.6 (CH₂), 47.7 (CH₂), 83.8 (2 C_{quart.}), 114.7 (CH), 115.6 (CH), 123.7 (C_{quart.}), 125.2 (C_{quart.}), 125.65 (CH), 125.73 (CH), 126.5 (2 CH), 129.6 (2 CH), 133.9 (CH), 134.3 (CH), 135.7 (C_{quart.}), 136.8 (C_{quart.}), 137.2 (C_{quart.}), 143.8 (C_{quart.}), 147.8 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₃₁H₃₈BNO₂S *m/z*: ber.: 499.27; gef.: 499.3 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3021 (w), 2980 (w), 2916 (w), 2853 (w), 2359 (w), 1603 (w), 1584 (w), 1476 (m), 1466 (w), 1391 (m), 1375 (m), 1358 (s), 1339 (m), 1319 (s), 1302 (w), 1261 (m), 1250 (m), 1225 (w), 1211 (w), 1198 (w), 1169 (w), 1148 (s), 1132 (w), 964 (w), 905 (w), 880 (w), 855 (w), 824 (w), 804 (s), 745 (w), 718 (w), 675 (s), 613 (w). **EA** ber. für C₃₁H₃₈BNO₂S [499.5]: C 74.54; H 7.67; N 2.80, gef.: C 74.33; H 7.88; N 2.65.

10-Hexyl-3,7-di-*p*-tolyl-10*H*-phenothiazin

18q2
 $C_{32}H_{33}NS$
 [463.68]

Die Synthesesequenz der Suzuki-Kupplung mit anschließender Borylierung des 3,7-Dibrom-10-hexyl-10*H*-phenothiazins (**11**) lieferte zusätzlich zum beschriebenen Produkt **18q** die zweifach Toly-substituierte Spezies **18q2**, die nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1) mit einer Ausbeute von 14 % (1.77 g, 3.82 mmol) blassgelber Feststoff isoliert werden konnte.

Smp.: 128 – 129 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) = 0.45. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 0.92 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 3 H), 1.27 – 1.34 (m, 4 H), 1.34 – 1.59 (m, 2 H), 1.86 (quin, ³*J* = 7.6 Hz, 2 H), 2.36 (s, 6 H), 3.97 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H), 7.02 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.19 – 7.25 (m, 4 H), 7.36 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 2 H), 7.41 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 2 H), 7.44 – 7.49 (m, 4 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 14.6 (CH₃), 21.2 (2 CH₃), 23.6 (CH₂), 27.4 (CH₂), 27.7 (CH₂), 32.4 (CH₂), 48.0 (CH₂), 116.6 (2 CH), 125.6 (2 C_{quart.}), 126.0 (2 CH), 126.5 (2 CH), 127.0 (4 CH), 130.3 (4 CH), 136.0 (2 C_{quart.}), 137.3 (2 C_{quart.}), 137.7 (2 C_{quart.}), 144.8 (2 C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₃₂H₃₃NS *m/z*: ber.: 463.23; gef.: 463.2 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2951 (w), 2920 (w), 2855 (w), 1485 (w), 1464 (m), 1389 (w), 1331 (w), 1250 (m), 1233 (m), 1191 (w), 1109 (w), 1040 (w), 887 (w), 804 (s), 760 (w). **EA** ber. für C₃₂H₃₃NS [463.7]: C 82.89; H 7.17; N 3.02; S 6.92, gef.: C 82.77; H 6.95; N 2.94; S 6.95.

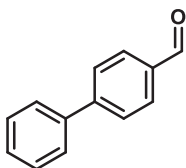
4.2.6 Generelle und optimierte Methode der *Suzuki*-Kupplung zur Darstellung Donor-substituierter Grundkörper-Carbaldehyde (GM5)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden in einem Schlenkrohr 1.0 Äq. des Organylbromids **5**, 1.1 Äq. des Organylboronsäure/-esters **16**, 3.2 Äq. Caesiumfluorid und 2 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) vorgelegt und in 3.0 mL mmol⁻¹ 1,4-Dioxan unter Rühren gelöst (experimentelle Details siehe Tabelle 4.5). Die trübe Suspension wurde dann 5 h lang bei 100 °C unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Ansatz in 25 mL mmol⁻¹ Dichlormethan aufgenommen, zweimal mit jeweils 20 mL mmol⁻¹ dest. Wasser und 20 mL mmol⁻¹ einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Eine säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel lieferte die gewünschten Produkte als farblose bis blass-gelbe Feststoffe.

Tabelle 4.5: Experimentelle Details zur *Suzuki*-Kupplung zur Darstellung der donorsubstituierten Benzaldehyde **20a-d** und **7a** (GM5).

Ansatz	Organylbromid [mg] (mmol)	Boronsäure/ -ester [mg] (Äq.)	CsF [mg] (Äq.)	Pd(PPh ₃) ₄ [mg] (mol%)	Reaktions- zeit [h]	Produkt [mg] (%) ^[a]
1	5f 185 (1.00)	18a 134 (1.1)	486 (3.2)	23 (2)	5	20a 178 (98)
2	5f 185 (1.00)	18l 229 (1.1)	486 (3.2)	23 (2)	8	20b 121 (65)
3	5f 184 (1.00)	18f 141 (1.1)	486 (3.2)	23 (2)	5	20c 179 (95)
4	5c 2455 (4.02)	18b 539 (1.1)	1954 (3.2)	138 (3)	16	20d 2291 (92)
5	5a 512 (1.31)	18b 196 (1.1)	636 (3.2)	45 (3)	16	7a 496 (94)

^[a]Isolierte Ausbeute.

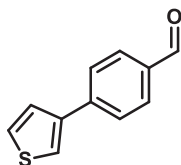
Biphenyl-4-carbaldehyd

20a
 $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$
 [182.07]

Die Synthese erfolgte analog **GM5** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.5). Mittels säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1) konnte das Produkt **20a** als farbloser Feststoff in 98 % Ausbeute (178 mg, 0.978 mmol) isoliert werden.

Smp.: 106 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) = 0.28. **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl_3): δ 7.39 – 7.52 (m, 3 H), 7.61 – 7.67 (m, 2 H), 7.75 – 7.78 (m, 2 H), 7.93 – 7.99 (m, 2 H), 10.06 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl_3): δ 127.5 (2 CH), 127.8 (2 CH), 128.6 (CH), 129.1 (2 CH), 130.4 (2 CH), 135.3 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 139.8 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 147.3 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 192.1 (CH). **MS (EI)** m/z (%): 182 (100, $[\text{M}]^+$), 153 (32, $[\text{C}_{12}\text{H}_9]^+$), 127 (4, $[\text{C}_{10}\text{H}_7]^+$), 76 (29, $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2957 (w), 2928 (w), 2835 (w), 2743 (w), 1724 (s), 1695 (m), 1601 (m), 1562 (w), 1450 (w), 1381 (w), 1288 (m), 1271 (m), 1215 (m), 1171 (m), 1121 (m), 1072 (m), 925 (w), 833 (s), 802 (m), 762 (s), 729 (s), 718 (m), 700 (s), 646 (m).

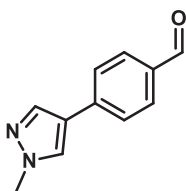
4-(Thiophen-3-yl)benzaldehyd



20b
 $C_{11}H_8OS$
 [188.25]

Die Synthese erfolgte analog **GM5** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.5). Mittels säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1) konnte das Produkt **20b** als farbloser Feststoff in 95 % Ausbeute (179 mg, 0.951 mmol) isoliert werden.

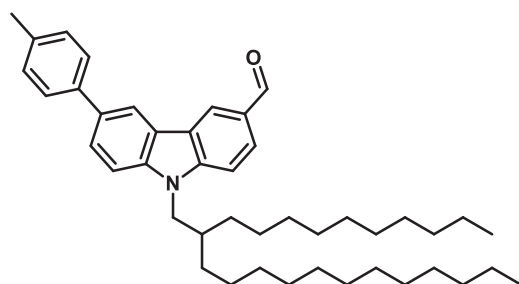
Smp.: 99 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) = 0.47. **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ 7.38 – 7.46 (m, 2 H), 7.59 (dd, ⁴*J* = 2.4 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.74 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.90 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2 H), 10.00 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ 122.7 (CH), 126.3 (CH), 127.0 (2 CH), 127.1 (CH), 130.6 (2 CH), 135.2 (C_{quart.}), 141.1 (C_{quart.}), 141.7 (C_{quart.}), 191.9 (CH). **MS (EI)** *m/z* (%): 188 (100, [M]⁺), 159 (13, [C₁₀H₇S]⁺), 115 (39, [C₉H₇]⁺), 89 (5, [C₇H₅]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3100 (w), 2833 (w), 2752 (w), 1684 (m), 1599 (m), 1566 (w), 1528 (w), 1427 (w), 1391 (w), 1356 (w), 1306 (w), 1288 (w), 1206 (w), 1167 (m), 1111 (w), 1076 (w), 1036 (w), 1009 (w), 868 (w), 833 (m), 783 (s), 719 (m), 700 (w), 679 (w), 640 (w), 617 (w). **EA** ber. für C₁₁H₈OS [188.3]: C 70.18; H 4.28, gef.: C 70.16; H 4.42.

4-(1-Methyl-1*H*-pyrazol-4-yl)benzaldehyd

20c
 $C_{11}H_{10}N_2O$
 [186.21]

Die Synthese erfolgte analog **GM5** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.5). Mittels säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol 50:1) konnte das Produkt **20c** als farbloser Feststoff in 65 % Ausbeute (121 mg, 0.650 mmol) isoliert werden.

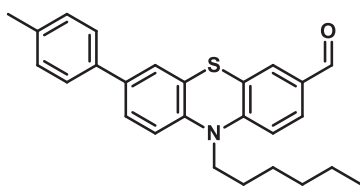
Smp.: 79 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) = 0.28. **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ 3.96 (s, 3 H), 7.60 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2 H), 7.71 (d, ⁴*J* = 0.8 Hz, 1 H), 7.84 (d, ⁴*J* = 0.8 Hz, 1 H), 7.84 – 7.88 (m, 2 H), 9.96 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ 39.4 (CH₃), 122.1 (C_{quart.}), 125.7 (2 CH), 127.9 (CH), 130.7 (2 CH), 134.5 (C_{quart.}), 137.3 (CH), 139.0 (C_{quart.}), 191.7 (CH). **MS (EI)** *m/z* (%): 186 (100, [M]⁺), 157 (6, [C₁₀H₉N]⁺), 130 (7, [C₉H₆O]⁺), 116 (11, [C₉H₆]⁺), 89 (8, [C₇H₅]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3339 (w), 3113 (w), 2945 (w), 2859 (w), 2766 (w), 1686 (m), 1605 (m), 1560 (m), 1504 (w), 1481 (w), 1435 (w), 1375 (w), 1354 (w), 1302 (w), 1206 (m), 1196 (m), 1168 (m), 1107 (w), 1069 (w), 955 (m), 829 (s), 806 (s), 718 (w), 669 (m), 662 (m), 629 (w). **EA** ber. für C₁₁H₁₀N₂O [186.2]: C 70.95; H 5.41; N 15.04, gef.: C 71.07; H 5.65; N 15.08.

9-(2-Decyltetradecyl)-6-(*p*-tolyl)-9*H*-carbazol-3-carbaldehyd

20d
 $C_{44}H_{63}NO$
 [621.98]

Die Synthese erfolgte analog **GM5** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.5). Mittels säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 40:1) konnte das Produkt **20d** als blassgelbes Öl in 92 % Ausbeute (2.291 g, 3.683 mmol) isoliert werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.45. **1H -NMR** (600 MHz, Aceton- d_6): δ 0.85 – 0.89 (m, 6 H), 1.11 – 1.47 (m, 40 H), 2.17 – 2.22 (m, 1 H), 2.38 (s, 3 H), 4.34 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 2 H), 7.30 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H), 7.64 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H), 7.67 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1 H), 7.68 – 7.70 (m, 2 H), 7.81 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1 H), 8.01 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 1 H), 8.57 (d, $^4J = 1.8$ Hz, 1 H), 8.79 (d, $^4J = 1.7$ Hz, 1 H), 10.10 (s, 1 H). **^{13}C -NMR** (150 MHz, Aceton- d_6): δ 14.4 (2 CH₃), 21.1 (CH₃), 23.4 (2 CH₂), 27.15 (CH₂), 27.16 (CH₂), 30.07 (CH₂), 30.10 (CH₂), 30.12 (CH₂), 30.14 (CH₂), 30.28 (CH₂), 30.30 (CH₂), 30.34 (CH₂), 30.37 (CH₂), 30.39 (CH₂), 30.41 (CH₂), 30.5 (CH₂), 30.6 (CH₂), 32.45 (CH₂), 32.47 (CH₂), 32.65 (CH₂), 32.66 (CH₂), 38.5 (CH), 48.5 (CH₂), 110.7 (CH), 111.22 (CH), 119.5 (CH), 124.0 (C_{quart.}), 124.4 (C_{quart.}), 124.8 (CH), 126.5 (CH), 127.4 (CH), 127.7 (2 CH), 129.9 (C_{quart.}), 130.4 (2 CH), 134.2 (C_{quart.}), 137.0 (C_{quart.}), 139.4 (C_{quart.}), 141.9 (C_{quart.}), 145.6 (C_{quart.}), 191.7 (CH). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{44}H_{63}NO$ m/z : ber.: 621.49; gef.: 622.4 ([MH]⁺). **IR (Film)**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2922 (s), 2851 (m), 2727 (w), 1688 (m), 1628 (w), 1595 (m), 1570 (w), 1483 (m), 1464 (m), 1383 (w), 1350 (w), 1335 (w), 1312 (w), 1292 (w), 1260 (w), 1227 (m), 1215 (w), 1163 (w), 1152 (m), 1128 (m), 1115 (w), 1065 (w), 1011 (w), 883 (w), 824 (w), 799 (s), 775 (w), 720 (w), 677 (w), 665 (w), 627 (w). **EA** ber. für $C_{44}H_{63}NO$ [622.0]: C 84.97; H 10.21; N 2.25, gef.: C 85.16; H 10.10; N 2.08.

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

7a
 $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{NO}$
[401.56]

Die Synthese erfolgte analog **GM5** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.5). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 10:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **7a** als gelbes Harz in Ausbeuten von 94 % (496 mg, 1.24 mmol) gewonnen werden.

- Analytik vgl. Kapitel 4.6.1.

4.2.7 Darstellung der Merocyanin-Chromophore

4.2.7.1 Generelle Methode zur Synthese der Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore des Typs *Sub-VI-Akz* mittels *Knoevenagel-Kondensation* (GM6)

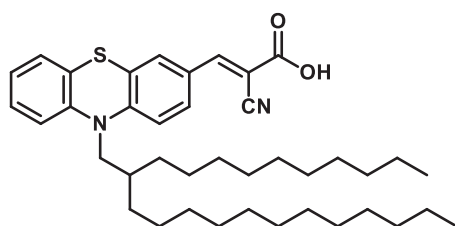
1.0 Äq. des jeweiligen Aldehyds, 1.0 - 1.5 Äq. der CH-aciden Akzeptorkomponente **19** und äquimolare bis katalytische Zusätze des Organokatalysators Ammoniumacetat bzw. Diethylamin wurden in Essigsäure bzw. einem 1,4-Dioxan/Essigsäure-Gemisch gelöst und 3 - 8 h lang bei 95 °C gerührt (experimentelle Details siehe Tabelle 4.6). Dabei war ein Farbumschlag der zunächst gelben zu roten bis violetten Lösungen zu beobachten. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, in 25 mL mmol⁻¹ Dichlormethan aufgenommen und so oft portionsweise mit destilliertem Wasser und gesättigter Natriumsulfit-Lösung gewaschen, bis kein Essigsäuregeruch mehr auszumachen war. Die wässrigen Phasen wurden mit Dichlormethan extrahiert und die organischen Phasen vereint, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die schwarz-roten bis violetten Rohprodukte wurden säulenchromatographisch an Kieselgel aufgearbeitet. Die Art der Akzeptorsubstitution bestimmte die weitere Vorgehensweise der Aufarbeitung und Isolation der Produkte. Farbstoffe mit freier Carbonsäurefunktionalität wurden auf Kieselgel absorbiert und säulenchromatographisch aufgearbeitet. Als Laufmittel diente dabei zunächst Dichlormethan um Eduktreste und Nebenprodukte von der Säule zu waschen. Durch Zugabe von Methanol und/oder Essigsäure zum Laufmittel konnte dann das Produkt isoliert werden. Bei hexyl-substituierten Derivaten war zudem eine Umkristallisation möglich bzw. für die entgeltige Reinigung notwendig. Carbonsäurefreie Chromophore wurden auf Celite aufgetragen und säulenchromatographisch gereinigt. Als Laufmittel dienten hier Lösemittelgemische aus *n*-Hexan und Aceton, Toluol oder Ethylacetat, die gegebenenfalls im Gradienten eingesetzt wurden. Nach eintägigem Trocknen im Hochvakuum konnten die gewünschten Phenothiazin-Merocyanine erhalten werden.

Tabelle 4.6: Experimentelle Details der *Knoevenagel*-Kondensation zur Synthese der Phenothiazin-Merocyanin-Chromophore **Sub-VI-Akz** (**GM6**).

Ansatz	Aldehyd [mg] (mmol)	Akzeptor [mg] (Äq.)	Organo- katalysator [mg] (Äq.)	AcOH/ 1,4-Dioxan [mL]	Reaktions- zeit [h]	Chromophor [mg] (%)
1	4b 310 (0.550)	19a 71 (1.5)	NH ₄ OAc 43 (1.0)	1.0/3.0	6	H-VI-a 300 (89)
2	5b 324 (0.504)	19a 64 (1.5)	NH ₄ OAc 38 (1.0)	1.0/3.0	6	Br-VI-a 304 (85)
3	4b 301 (0.534)	19b 85 (1.2)	NH ₄ OAc 41 (1.0)	1.0/3.0	5	H-VI-b 309 (86)
4	4b 141 (0.250)	19c 44 (1.2)	NH ₄ OAc 20 (1.0)	1.0/2.0	5	H-VI-c 166 (96)
5	17 188 (0.320)	19c 57 (1.2)	NH ₄ OAc 25 (1.0)	1.0/2.0	5	NC-VI-c 211 (92)
6	4b 1130 (2.004)	19d 422 (1.1)	NH ₄ OAc 154 (1.0)	4.0/0.0	5	H-VI-d 1402 (95)
7	5b 1240 (1.929)	19d 404 (1.1)	NH ₄ OAc 148 (1.0)	4.0/0.0	5	Br-VI-d 1473 (94)
8	17 1060 (1.800)	19d 379 (1.1)	NH ₄ OAc 139 (1.0)	4.0/0.0	5	NC-VI-d 1261 (92)
9	20a 246 (0.613)	19d 128 (1.1)	NH ₄ OAc 47 (1.0)	1.5/0.0	5	2-VI^{hex}-d 235 (67)
10	20b 376 (0.634)	19d 133 (1.1)	NH ₄ OAc 49 (1.0)	1.5/0.0	5	14-VI^{hex}-d 330 (68)
11	20c 540 (0.709)	19d 149 (1.1)	NH ₄ OAc 55 (1.0)	1.5/0.0	5	17-VI-d 623 (94)
12	20d 511 (0.707)	19d 147 (1.1)	NH ₄ OAc 54 (1.0)	1.5/0.0	5	18-VI-d 575 (91)
13	20e 490 (0.774)	19d 163 (1.1)	NH ₄ OAc 60 (1.0)	2.0/0.0	5	19-VI-d 512 (82)
14	4b 260 (0.461)	19e 81 (1.2)	HNEt ₂ 1 Tropfen	1.5/3.0	3	H-VI-e 300 (94)
15	4b 218 (0.387)	19e 142 (2.5)	NH ₄ OAc 30 (1.0)	1.5/3.0	3	H-VI-e2 174 (55)
16	5b 314 (0.488)	19e 86 (1.2)	HNEt ₂ 1 Tropfen	1.5/3.0	3	Br-VI-e 337 (90)
17	4b 247 (0.438)	19f 88 (1.2)	NH ₄ OAc 34 (1.0)	1.5/3.0	8	H-VI-f 302 (97)
18	4b 563 (0.998)	19g 210 (1.2))	HNEt ₂ 1 Tropfen	2.0/4.0	3	H-VI-g 621 (86)
19	4b 278 (0.493)	19h 129 (1.2)	HNEt ₂ 1 Tropfen	1.5/3.0	3	H-VI-h 350 (93)
20	4b 262 (0.465)	19i 114 (1.2)	HNEt ₂ 1 Tropfen	1.5/3.0	3	H-VI-i 293 (84)
21	4b 294 (0.521)	19k 125 (1.2)	HNEt ₂ 1 Tropfen	1.5/3.0	5.5	H-VI-k 311 (80)

[a] Isolierte Ausbeute.

2-Cyano-3-[10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl]acrylsäure

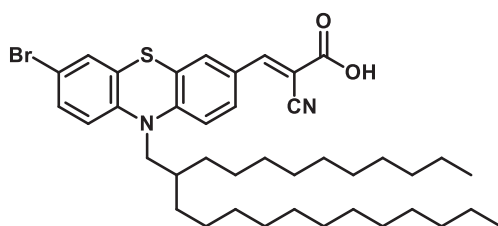


H-VI-a
 $C_{40}H_{58}N_2O_2S$
 [630.97]

Die Synthese erfolgte analog **GM6** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.6). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 30:1) und anschließender eintägiger Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **H-VI-a** mit 89 % Ausbeute (300 mg, 0.475 mmol) in Form eines dunkel-roten Harzes erhalten werden.

R_f (Dichlormethan/Methanol 15:1) = 0.28. 1H -NMR (300 MHz, Aceton- d_6 /CS $_2$ 4:1 + 1 Tropfen TFA): δ 0.91 (t, 3J = 6.5 Hz, 6 H), 1.19 – 1.52 (m, 40 H), 1.93 – 2.04 (m, 1 H), 3.89 (d, 3J = 7.1 Hz, 2 H), 6.95 – 7.01 (m, 2 H), 7.05 (d, 3J = 8.7 Hz, 1 H), 7.12 (dd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 1.6 Hz, 1 H), 7.18 (dt, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.6 Hz, 1 H), 7.77 (d, 4J = 2.1 Hz, 1 H), 7.91 (dd, 3J = 8.7 Hz, 4J = 2.2 Hz, 1 H), 8.04 (s, 1 H). ^{13}C -NMR (75 MHz, Aceton- d_6 /CS $_2$ 4:1 + 1 Tropfen TFA): δ 14.9 (2 CH $_3$), 23.8 (2 CH $_2$), 27.1 (2 CH $_2$), 30.37 (CH $_2$), 30.38 (CH $_2$), 30.5 (CH $_2$), 30.6 (3 CH $_2$), 30.67 (2 CH $_2$), 30.70 (CH $_2$), 31.0 (2 CH $_2$), 32.3 (2 CH $_2$), 32.9 (2 CH $_2$), 35.6 (CH), 52.3 (CH $_2$), 100.3 (C $_{quart.}$), 116.5 (C $_{quart.}$), 116.7 (CH), 117.5 (CH), 124.5 (CH), 125.3 (C $_{quart.}$), 126.7 (C $_{quart.}$), 126.8 (C $_{quart.}$), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 130.7 (CH), 132.0 (CH), 144.4 (C $_{quart.}$), 150.9 (C $_{quart.}$), 153.1 (CH), 163.6 (C $_{quart.}$). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{40}H_{58}N_2O_2S$ m/z : ber.: 630.42; gef.: 630.4 ([M] $^+$). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 2955 (w), 2920 (s), 2224 (w), 1851 (m), 1688 (w), 1614 (w), 1582 (w), 1557 (m), 1539 (w), 1493 (w), 1460 (s), 1404 (m), 1377 (w), 1342 (m), 1317 (w), 1281 (m), 1252 (m), 1200 (s), 1173 (s), 1134 (w), 1103 (w), 1059 (w), 1038 (w), 1028 (w), 937 (w), 883 (w), 829 (w), 816 (w), 791 (w), 743 (m), 718 (w), 685 (w), 621 (w). **EA** ber. für $C_{40}H_{58}N_2O_2S$ [631.0]: C 76.14; H 9.27; N 4.44; S 5.08, gef.: C 75.85; H 9.06; N 4.46; S 4.78. **UV/VIS** (CH $_2$ Cl $_2$) λ_{max} (ϵ 10 3 [M $^{-1}$ cm $^{-1}$]) [nm] = 316 (16), 451 (12). **Fluoreszenz** (CH $_2$ Cl $_2$) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$]: 621, 6100. $E_{1/2}^{0/+1}$ vs NHE [mV]: 1143.

3-[7-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl]-2-cyanacrylsäure

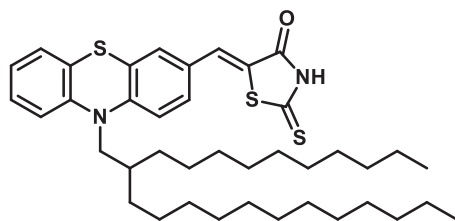


Br-VI-a
 $C_{40}H_{57}BrN_2O_2S$
 [709.86]

Die Synthese erfolgte analog **GM6** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.6). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 30:1) und anschließender eintägiger Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **Br-VI-a** mit 85 % Ausbeute (304 mg, 0.426 mmol) in Form eines roten amorphen Feststoffs erhalten werden.

Smp.: Erweichung ab 75 °C, Schmelze ab 93 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 10:1) = 0.32. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1 + 1 Tropfen TFA): δ 0.90 (t, ³J = 6.7 Hz, 6 H), 1.18 – 1.53 (m, 40 H), 1.97 – 2.02 (m, 1 H), 3.92 (d, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 6.99 (d, ³J = 8.7 Hz, 1 H), 7.15 (d, ³J = 8.7 Hz, 1 H), 7.29 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.33 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 1 H), 7.85 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.97 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 8.10 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1 + 1 Tropfen TFA): δ 14.7 (2 CH₃), 23.7 (2 CH₂), 27.0 (2 CH₂), 30.35 (2 CH₂), 30.44 (2 CH₂), 30.60 (3 CH₂), 30.64 (2 CH₂), 30.7 (CH₂), 30.9 (2 CH₂), 32.2 (2 CH₂), 32.9 (2 CH₂), 35.6 (CH), 52.5 (CH₂), 100.8 (C_{quart.}), 116.61 (C_{quart.}), 116.63 (C_{quart.}), 117.2 (CH), 119.1 (CH), 125.9 (C_{quart.}), 127.3 (C_{quart.}), 127.8 (C_{quart.}), 130.5 (CH), 130.7 (CH), 131.2 (CH), 132.4 (CH), 144.0 (C_{quart.}), 150.6 (C_{quart.}), 153.2 (CH), 163.7 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₀H₅₇⁷⁹BrN₂O₂S *m/z*: ber.: 708.33; gef.: 708.3 ([M]⁺). **ESI-HRMS** ber. für C₄₀H₅₇⁷⁹BrN₂O₂S: 708.33241; gef.: 709.3388 ([MH]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3688 (w), 3674 (w), 2988 (m), 2970 (m), 2920 (s), 2900 (m), 2855 (m), 1616 (w), 1587 (w), 1560 (w), 1489 (w), 1456 (m), 1404 (m), 1391 (m), 1379 (m), 1339 (m), 1304 (w), 1250 (m), 1231 (m), 1211 (m), 1171 (w), 1076 (s), 1064 (s), 1057 (s), 880 (w), 870 (w), 806 (w), 789 (w), 721 (w), 692 (w). **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 253 (18), 293 (16), 315 (17), 441 (13). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 597, 5900. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1219.

(Z)-5-[[10-(2-Decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-yl]methylen]-2-thioxothiazolidin-4-on



H-VI-b

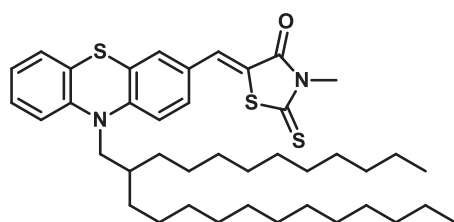
$C_{40}H_{58}N_2OS_3$

[679.10]

Die Synthese erfolgte analog **GM6** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.6). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 15:1) und anschließender eintägiger Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **H-VI-b** mit 86 % Ausbeute (309 mg, 0.455 mmol) in Form eines rot-schwarzen Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.16. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton- d_6 /CS $_2$ 4:1): δ 0.91 (t, 3J = 6.6 Hz, 6 H), 1.20 – 1.51 (m, 40 H), 1.97 – 2.04 (m, 1 H), 3.91 (d, 3J = 7.2 Hz, 2 H), 6.96 – 7.06 (m, 2 H), 7.11 (d, 3J = 8.6 Hz, 1 H), 7.15 (dd, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.6 Hz, 1 H), 7.21 (ddd, 3J = 8.4 Hz, 3J = 7.2 Hz, 4J = 1.6 Hz, 1 H), 7.31 (d, 4J = 2.1 Hz, 1 H), 7.41 (dd, 3J = 8.5 Hz, 4J = 2.2 Hz, 1 H), 7.48 (s, 1 H), 12.04 (s (breit), 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton- d_6 /CS $_2$ 4:1): δ 14.7 (2 CH $_3$), 23.6 (2 CH $_2$), 27.1 (2 CH $_2$), 30.3 (2 CH $_2$), 30.4 (2 CH $_2$), 30.58 (3 CH $_2$), 30.63 (2 CH $_2$), 30.7 (CH $_2$), 30.9 (2 CH $_2$), 32.5 (2 CH $_2$), 32.9 (2 CH $_2$), 35.6 (CH), 52.3 (CH $_2$), 117.3 (CH), 117.6 (CH), 123.8 (C $_{\text{quart.}}$), 124.3 (CH), 125.3 (C $_{\text{quart.}}$), 127.3 (C $_{\text{quart.}}$), 128.3 (CH), 128.5 (CH), 128.5 (C $_{\text{quart.}}$), 130.1 (CH), 131.3 (CH), 131.7 (CH), 145.1 (C $_{\text{quart.}}$), 148.8 (C $_{\text{quart.}}$), 169.2 (C $_{\text{quart.}}$), 194.7 (C $_{\text{quart.}}$). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{40}H_{58}N_2OS_3$ m/z : ber.: 678.37; gef.: 678.4 ($[M]^+$). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 3146 (w), 3059 (w), 2953 (w), 2920 (m), 2851 (m), 1684 (m), 1584 (m), 1564 (m), 1541 (w), 1491 (m), 1458 (s), 1442 (m), 1402 (m), 1377 (w), 1337 (m), 1277 (m), 1250 (m), 1233 (m), 1182 (s), 1134 (w), 1103 (w), 1067 (w), 1045 (w), 1018 (w), 947 (w), 907 (w), 858 (w), 810 (w), 747 (m), 723 (w), 714 (w), 669 (m), 638 (w), 611 (w). **EA** ber. für $C_{40}H_{58}N_2OS_3$ [679.1]: C 70.75; H 8.61; N 4.13; S 14.17, gef.: C 70.77; H 8.53; N 4.03; S 14.29. **UV/VIS** (CH $_2$ Cl $_2$) λ_{max} (ϵ 10 3 [M $^{-1}$ cm $^{-1}$]) [nm] = 252 (25), 301 (18), 361 (21), 474 (28). **Fluoreszenz** (CH $_2$ Cl $_2$) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$]: 648, 5700. $E_{1/2}^{0/+1}$ vs NHE [mV]: 1116.

(Z)-5-[[10-(2-Decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl]methylen}-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on



H-VI-c

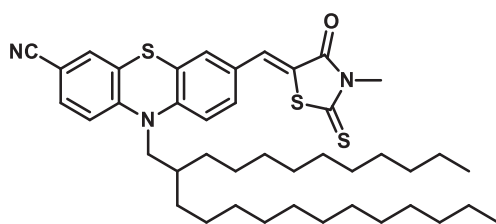
C₄₁H₆₀N₂OS₃

[693.12]

Die Synthese erfolgte analog **GM6** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.6). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan - *n*-Hexan/Ethylacetat 40:1) und anschließender eintägiger Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **H-VI-c** mit 96 % Ausbeute (166 mg, 0.240 mmol) in Form eines orangen amorphen Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 123 – 128 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) = 0.49. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.87 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 3 H), 0.88 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 3 H), 1.18 – 1.47 (m, 40 H), 1.94 – 2.05 (m, 1 H), 3.45 (s, 3 H), 3.91 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2 H), 7.01 (dt, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1 H), 7.07 – 7.28 (m, 4 H), 7.31 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.42 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.61 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.4 (2 CH₃), 23.4 (2 CH₂), 26.7 (CH₂), 26.8 (CH₂), 30.11 (CH₂), 30.14 (2 CH₂), 30.3 (CH₂), 30.35 (CH₂), 30.39 (CH₂), 30.42 (2 CH₂), 30.43 (CH₂), 30.5 (CH₂), 30.59 (CH₂), 30.62 (CH₂), 31.5 (CH₃), 31.98 (CH₂), 32.00 (CH₂), 32.7 (2 CH₂), 35.4 (CH), 52.2 (CH₂), 117.5 (CH), 117.8 (CH), 121.0 (C_{quart.}), 124.4 (CH), 125.2 (C_{quart.}), 127.1 (C_{quart.}), 128.3 (CH), 128.5 (C_{quart.}), 128.6 (CH), 130.2 (CH), 131.5 (CH), 132.6 (CH), 145.2 (C_{quart.}), 149.1 (C_{quart.}), 168.0 (C_{quart.}), 194.1 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₁H₆₀N₂OS₃ *m/z*: ber.: 692.39; gef.: 692.4 ([M]⁺). **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3395 (w), 3055 (w), 2951 (w), 2916 (m), 2849 (m), 1707 (s), 1587 (m), 1570 (m), 1495 (m), 1458 (s), 1442 (w), 1425 (m), 1402 (m), 1348 (w), 1335 (w), 1285 (s), 1250 (m), 1223 (m), 1169 (w), 1123 (s), 1103 (s), 1037 (w), 991 (w), 959 (w), 937 (w), 895 (w), 853 (w), 804 (w), 772 (w), 752 (m), 741 (m), 719 (w), 677 (w), 651 (w), 611 (w). **EA** ber. für C₄₁H₆₀N₂OS₃ [693.1]: C 71.05; H 8.73; N 4.04; S 13.88, gef.: C 70.91; H 8.72; N 4.01; S 13.73. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 302 (20), 362 (19), 472 (28). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 642, 5700. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1091.

(Z)-10-(2-Decyltetradecyl)-7-[(3-methyl-4-oxo-2-thioxothiazolidin-5-yliden)methyl]-10H-phenothiazin-3-carbonitril

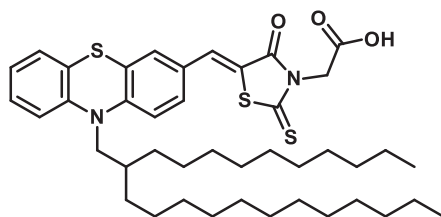


NC-VI-c
 $C_{42}H_{59}N_3OS_3$
 [718.13]

Die Synthese erfolgte analog **GM6** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.6). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 30:1) und anschließender eintägiger Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **NC-VI-c** mit 92 % Ausbeute (211 mg, 0.294 mmol) in Form eines orange-roten Harzes isoliert werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.36. **¹H-NMR** (500 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.865 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 3 H), 0.870 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 3 H), 1.16 – 1.48 (m, 40 H), 1.96 – 2.05 (m, 1 H), 3.46 (s, 3 H), 3.98 (d, ³*J* = 7.1 Hz, 2H), 7.23 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 7.24 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 7.36 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.48 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.52 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.61 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1 H), 7.63 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (125 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.5 (2 CH₃), 23.4 (2 CH₂), 26.70 (CH₂), 26.74 (CH₂), 30.16 (CH₂), 30.18 (CH₂), 30.21 (2 CH₂), 30.39 (CH₂), 30.41 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.50 (CH₂), 30.53 (CH₂), 30.6 (CH₂), 30.7 (CH₂), 31.6 (CH₃), 31.88 (CH₂), 31.90 (CH₂), 32.8 (2 CH₂), 35.5 (CH), 52.5 (CH₂), 107.3 (C_{quart.}), 118.2 (CH), 188.6 (CH), 119.0 (C_{quart.}), 122.3 (C_{quart.}), 126.2 (C_{quart.}), 126.5 (C_{quart.}), 129.9 (C_{quart.}), 130.5 (CH), 131.5 (CH), 131.7 (CH), 132.2 (CH), 133.1 (CH), 147.4 (C_{quart.}), 149.5 (C_{quart.}), 168.1 (C_{quart.}), 194.2 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{42}H_{59}N_3OS_3$ *m/z*: ber.: 717.38; gef.: 717.4 ([M]⁺). **IR (KBr)**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2923 (m), 2852 (m), 2228 (m), 1709 (m), 1686 (m), 1655 (m), 1638 (m), 1561 (m), 1509 (w), 1460 (s), 1400 (m), 1343 (m), 1288 (s), 1101 (m). **EA** ber. für $C_{42}H_{59}N_3OS_3$ [718.1]: C 70.24; H 8.28; N 5.85, gef.: C 70.23; H 8.55; N 5.66. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 295 (45), 361 (31), 454 (44). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm] (Φ_f), **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 616 (0.36), 5800. ***E*_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1308.

(Z)-2-{5-[(10-{2-Decyltetradecyl}-10*H*-phenothiazin-3-yl)methyl]-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl}essigsäure



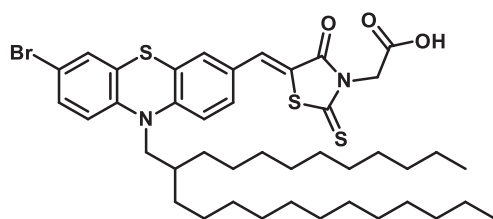
H-VI-d

C₄₂H₆₀N₂O₃S₃
[737.13]

Die Synthese erfolgte analog **GM6** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.6). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 15:1 + 1 % Essigsäure) und anschließender eintägiger Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **H-VI-d** in 95 % Ausbeute (1402 mg, 1.902 mmol) in Form eines roten amorphen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: 73 – 79 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 7:1) = 0.63. **¹H-NMR** (500 MHz, DMSO-d₆/CS₂ 1:1): δ 0.89 (m, 6 H), 1.17 – 1.44 (m, 40 H), 1.86 – 1.95 (m, 1 H), 3.83 (d, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 4.69 (s, 2 H), 6.98 (dt, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1 H), 7.02 (d, ³J = 8.0 Hz, 1 H), 7.10 (d, ³J = 8.7 Hz, 1 H), 7.13 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H), 7.19 (dt, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H), 7.37 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.46 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.74 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (125 MHz, DMSO-d₆/CS₂ 1:1): δ 14.0 (2 CH₃), 22.4 (2 CH₂), 25.7 (2 CH₂), 28.99 (CH₂), 29.00 (CH₂), 29.05 (CH₂), 29.06 (CH₂), 29.21 (CH₂), 29.23 (CH₂), 29.26 (CH₂), 29.29 (2 CH₂), 29.31 (CH₂), 29.57 (CH₂), 29.58 (CH₂), 30.8 (2 CH₂), 31.6 (2 CH₂), 34.2 (CH), 44.9 (CH₂), 51.0 (CH₂), 116.4 (CH), 116.7 (CH), 118.8 (C_{quart.}), 123.3 (CH), 123.6 (C_{quart.}), 125.4 (C_{quart.}), 127.1 (C_{quart.}), 127.2 (CH), 127.5 (CH), 129.3 (CH), 130.7 (CH), 132.8 (CH), 143.5 (C_{quart.}), 147.8 (C_{quart.}), 166.1 (C_{quart.}), 167.0 (C_{quart.}), 192.1 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₂H₆₀N₂O₃S₃ *m/z*: ber.: 736.38; gef.: 736.34 ([M]⁺). **ESI-HRMS** ber. für C₄₂H₆₀N₂O₃S₃: 736.37661; gef.: 736.37764 ([M]⁺). **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2923 (s), 2825 (s), 1707 (m), 1585 (s), 1561 (m), 1492 (m), 1459 (s), 1403 (m), 1329 (s), 1270 (m), 1196 (s), 1108 (m), 1056 (m), 806 (w), 752 (w), 581 (w). **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 252 (18), 305 (14), 366 (14), 478 (20). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm] (Φ_f), **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 651 (0.01), 5600. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2}** vs NHE [mV]: 1096, 1761.

(Z)-2-{5-[(7-Brom-10-{2-decyltetradecyl}-10*H*-phenothiazin-3-yl)-methylen]-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl}essigsäure

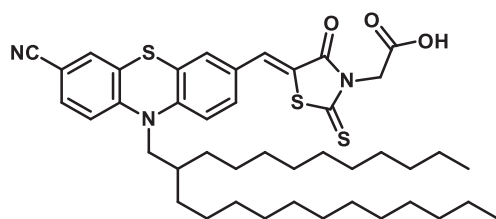
**Br-VI-d**C₄₂H₅₉BrN₂O₃S₃

[816.03]

Die Synthese erfolgte analog **GM6** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.6). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 15:1 + 1 % Essigsäure) und anschließender eintägiger Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **Br-VI-d** in 94 % Ausbeute (1473 mg, 1.805 mmol) in Form eines schwarz-roten amorphen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: 97 – 102 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 7:1) = 0.48. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 3 H), 0.88 (t, ³J = 6.9 Hz, 3 H), 1.13 – 1.48 (m, 40 H), 1.91 – 2.02 (m, 1 H), 3.89 (d, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 4.87 (s, 2 H), 7.02 (d, ³J = 8.7 Hz, 1 H), 7.18 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H), 7.30 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.34 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.37 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.47 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.66 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.4 (2 CH₃), 23.4 (2 CH₂), 26.7 (2 CH₂), 30.1 (4 CH₂), 30.32 (CH₂), 30.34 (CH₂), 30.38 (CH₂), 30.42 (2 CH₂), 30.45 (CH₂), 30.59 (CH₂), 30.60 (CH₂), 31.93 (2 CH₂), 32.68 (2 CH₂), 35.4 (CH), 45.4 (CH₂), 52.4 (CH₂), 116.0 (C_{quart.}), 117.8 (CH), 119.3 (CH), 120.7 (C_{quart.}), 126.3 (C_{quart.}), 127.7 (C_{quart.}), 128.7 (C_{quart.}), 130.4 (CH), 130.5 (CH), 131.3 (CH), 131.8 (CH), 133.4 (CH), 144.5 (C_{quart.}), 148.8 (C_{quart.}), 167.4 (C_{quart.}), 167.4 (C_{quart.}), 193.8 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₂H₅₉⁷⁹BrN₂O₃S₃ *m/z*: ber.: 814.29; gef.: 814.3 ([M]⁺). **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2923 (s), 2852 (s), 1702 (m), 1589 (s), 1492 (m), 1460 (s), 1403 (m), 1329 (s), 1251 (m), 1196 (s), 1111 (m), 1056 (m), 744 (m), 628 (w), 538 (w). **EA** ber. für C₄₂H₅₉BrN₂O₃S₃ [816.0]: C 61.82; H 7.29; N 3.43, gef.: C 61.94; H 7.45; N 3.38. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 256 (28), 297 (20), 361 (21), 473 (29). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm] (Φ_f), **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 643 (0.05), 5600. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2}** vs NHE [mV]: 1168, 1812.

(Z)-2-{5-[(7-Cyano-10-{2-decyltetradecyl}-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen]-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl}essigsäure



NC-VI-d

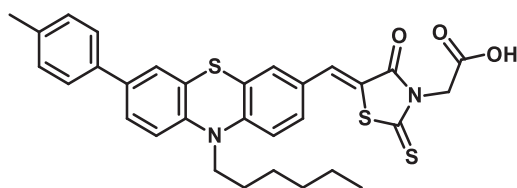
$C_{43}H_{59}N_3O_3S_3$

[762.14]

Die Synthese erfolgte analog **GM6** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.6). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 15:1 + 1 % Essigsäure) und anschließender eintägiger Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **NC-VI-d** in 92 % Ausbeute (1261 mg, 1.655 mmol) in Form eines roten Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: 92 – 97 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 7:1) = 0.37. **¹H-NMR** (500 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 0.79 – 0.93 (m, 6 H), 1.12 – 1.41 (m, 40 H), 1.80 – 1.88 (m, 1 H), 3.87 (d, ³*J* = 6.7 Hz, 2 H), 4.61 (s, 2 H), 7.18 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 1 H), 7.20 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 1 H), 7.39 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H), 7.48 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.56 (d, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.61 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.72 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 15.0 (2 CH₃), 23.8 (2 CH₂), 27.00 (CH₂), 27.03 (CH₂), 30.39 (CH₂), 30.40 (CH₂), 30.5 (2 CH₂), 30.65 (3 CH₂), 30.69 (2 CH₂), 30.72 (CH₂), 31.0 (2 CH₂), 32.1 (2 CH₂), 32.9 (2 CH₂), 35.6 (CH), 39.9 (CH₂), 52.4 (CH₂), 107.4 (C_{quart.}), 117.3 (CH), 117.7 (CH), 118.4 (C_{quart.}), 122.1 (C_{quart.}), 125.9 (C_{quart.}), 126.4 (C_{quart.}), 129.3 (CH), 129.7 (C_{quart.}), 130.2 (CH), 131.0 (CH), 131.3 (CH), 132.3 (CH), 146.6 (C_{quart.}), 148.7 (C_{quart.}), 167.0 (C_{quart.}), 167.2 (C_{quart.}), 192.2 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{43}H_{59}N_3O_3S_3$ *m/z*: ber.: 761.37; gef.: 761.3 ([M]⁺). **ESI-HRMS** ber. für $C_{43}H_{59}N_3O_3S_3$: 761.37185; gef.: 761.36752 ([M]⁺). **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2924 (s), 2852 (s), 2224 (m), 1707 (m), 1594 (m), 1572 (s), 1499 (w), 1461 (s), 1401 (m), 1329 (m), 1353 (m), 1196 (s), 1112 (m), 1055 (m), 885 (w), 817 (w), 719 (w), 581 (w). **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 265 (18), 297 (21), 363 (16), 462 (22). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm] (Φ_f), **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 630 (0.21), 5800. ***E*_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1314.

(Z)-2-{5-[(10-Hexyl-7-*p*-tolyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen]-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl}essigsäure



2-VI^{hex}-d

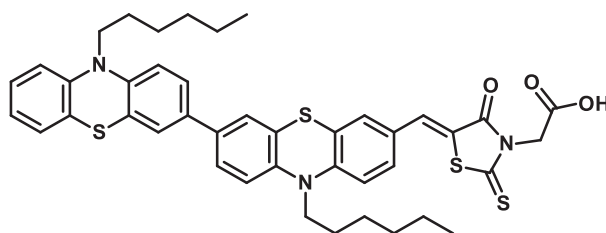
C₃₁H₃₀N₂O₃S₃

[574.78]

Die Synthese erfolgte analog **GM6** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.6). Der säulenchromatographischen Aufarbeitung an Kieselgel (Laufmittel: Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 7:1) schloss sich eine Umkristallisation in Dichlormethan/*n*-Hexan an. Man erhielt **2-VI^{hex}-d** mit einer Ausbeute von 67 % (235 mg, 0.409 mmol) in Form violett-schwarzer Kristalle.

Smp.: 125 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 7:1) = 0.32. **¹H-NMR** (500 MHz, THF-*d*₈): δ 0.88 (t, ³*J* = 6.8 Hz, 3 H), 1.25 – 1.40 (m, 4 H), 1.43 – 1.50 (m, 2 H), 1.82 (quin, ³*J* = 7.4 Hz, 2 H), 2.34 (s, 3 H), 3.96 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 2 H), 4.79 (s, 2 H), 7.03 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.06 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 7.19 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.32 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.37 (d, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H), 7.38 – 7.44 (m, 2 H), 7.46 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.65 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (125 MHz, THF-*d*₈): δ 14.5 (CH₃), 21.3 (CH₃), 23.7 (CH₂), 27.5 (CH₂), 27.8 (CH₂), 32.6 (CH₂), 45.4 (CH₂), 48.5 (CH₂), 116.6 (CH), 117.2 (CH), 120.8 (C_{quart.}), 124.9 (C_{quart.}), 126.0 (C_{quart.}), 126.3 (CH), 126.7 (CH), 127.1 (2 CH), 128.8 (C_{quart.}), 130.4 (3 CH), 131.5 (CH), 133.1 (CH), 137.4 (C_{quart.}), 137.7 (C_{quart.}), 137.8 (C_{quart.}), 143.6 (C_{quart.}), 148.5 (C_{quart.}), 167.6 (C_{quart.}), 167.7 (C_{quart.}), 193.9 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₃₁H₃₀N₂O₃S₃ *m/z*: ber.: 574.14; gef.: 574.1 ([M]⁺). **ESI-HRMS** ber. für C₃₁H₃₀N₂O₃S₃: 574.14185; gef.: 574.13156 ([M]⁺). **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2924 (m), 1707 (m), 1655 (w), 1637 (w), 1572 (s), 1473 (s), 1404 (m), 1364 (m), 1323 (s), 1193 (s), 1107 (m), 1051 (m), 804 (m). **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 269 (29), 303 (25), 358 (19), 471 (23). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm] (Φ_f), **Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 655 (<0.01), 6000. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2}** vs NHE [mV]: 990, 1641.

(Z)-2-[5-[(10,10'-Dihexyl-10*H*,10'*H*-3,3'-biphenothiazin-7-yl)methylen]-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl]essigsäure

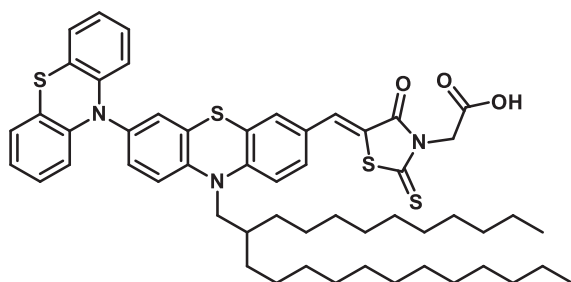


14-VI^{hex-d}
 $C_{42}H_{43}N_3O_3S_4$
 [766.07]

Die Synthese erfolgte analog **GM6** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.6). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 7:1) und anschließender Umkristallisation in Dichlormethan/*n*-Hexan konnte das Produkt **14-VI^{hex-d}** in 68 % Ausbeute (330 mg, 0.431 mmol) in Form violett-schwarzer Kristalle erhalten werden.

Smp.: 198 – 201 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 7:1) = 0.48. **¹H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 0.83 – 1.00 (m, 6 H), 1.26 – 1.39 (m, 6 H), 1.39 – 1.55 (m, 6 H), 1.76 (quin, ³*J* = 7.2 Hz, 4 H), 3.88 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H), 3.91 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 2 H), 4.55 (s, 2H), 6.88 – 6.97 (m, 3 H), 6.99 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 7.05 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 1 H), 7.08 (dd, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1 H), 7.13 – 7.19 (m, 1 H), 7.25 – 7.31 (m, 3 H), 7.35 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.37 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H), 7.43 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.65 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (125 MHz, DMSO-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 13.9 (2 CH₃), 22.3 (2 CH₂), 25.9 (CH₂), 26.0 (CH₂), 26.2 (CH₂), 26.3 (CH₂), 31.0 (CH₂), 31.1 (CH₂), 45.4 (CH₂), 46.6 (CH₂), 47.0 (CH₂), 115.6 (CH), 115.8 (2 CH), 116.4 (CH), 118.7 (C_{quart.}), 122.4 (CH), 122.8 (C_{quart.}), 123.3 (C_{quart.}), 123.6 (C_{quart.}), 124.2 (C_{quart.}), 124.28 (C_{quart.}), 124.30 (CH), 124.34 (CH), 125.1 (CH), 125.3 (CH), 126.9 (C_{quart.}), 127.0 (CH), 127.5 (CH), 129.2 (CH), 131.0 (CH), 132.8 (CH), 134.2 (C_{quart.}), 141.6 (C_{quart.}), 143.8 (C_{quart.}), 144.4 (C_{quart.}), 146.7 (C_{quart.}), 166.3 (C_{quart.}), 167.3 (C_{quart.}), 192.4 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₂H₄₃N₃O₃S₄ *m/z*: ber.: 765.22; gef.: 765.22 ([M]⁺). **ESI-HRMS** ber. für C₄₂H₄₃N₃O₃S₄: 765.21873; gef.: 765.21937 ([M]⁺). **IR (KBr)**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2923 (m), 2852 (m), 2346 (w), 1719 (m), 1561 (s), 1459 (s), 1400 (m), 1328 (m), 1246 (m), 1192 (s), 1105 (m), 802 (m), 745 (m). **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 265 (36), 307 (16), 359 (24), 503 (18). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm] (Φ_f), **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 688 (<0.01), 5300. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2} vs NHE** [mV]: 884, 1071.

(Z)-2-{5-[[10-(2-Decyltetradecyl)-10H-(3,10'biphenothiazin)-7-yl]-methylen]-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl}essigsäure

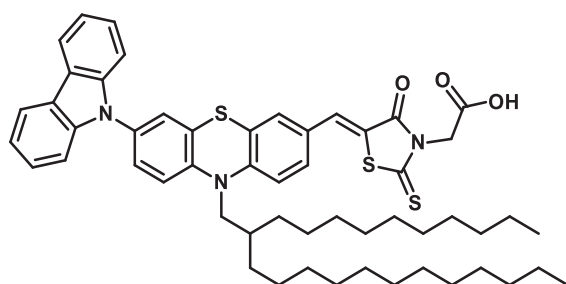


17-VI-d
 $C_{54}H_{67}N_3O_3S_4$
 [934.39]

Die Synthese erfolgte analog **GM6** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.6). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 15:1 + 1 % Essigsäure) konnte das Produkt **17-VI-d** in 94 % Ausbeute (623 mg, 0.667 mmol) in Form eines roten Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: 83 – 88 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 7:1): 0.39. **¹H-NMR** (500 MHz, Aceton-d₆): δ 0.83 – 0.89 (m, 6 H), 1.17 – 1.43 (m, 40 H), 2.06 – 2.13 (m, 1 H), 4.01 (d, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 4.85 (s, 2 H), 6.27 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H), 6.78 – 6.89 (m, 4 H), 7.00 (dd, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 2 H), 7.22 – 7.28 (m, 3 H), 7.34 – 7.39 (m, 2 H), 7.50 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.66 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (125 MHz, Aceton-d₆): δ 14.4 (2 CH₃), 23.4 (2 CH₂), 26.78 (CH₂), 26.81 (CH₂), 30.1 (2 CH₂), 30.17 (CH₂), 30.20 (CH₂), 30.35 (CH₂), 30.37 (CH₂), 30.40 (CH₂), 30.41 (CH₂), 30.44 (2 CH₂), 30.60 (CH₂), 30.63 (CH₂), 32.01 (CH₂), 32.03 (CH₂), 32.66 (CH₂), 32.67 (CH₂), 35.4 (CH), 45.4 (CH₂), 52.5 (CH₂), 117.0 (2 CH), 117.9 (CH), 119.6 (CH), 120.6 (C_{quart.}), 120.9 (2 C_{quart.}), 123.5 (2 CH), 126.6 (C_{quart.}), 127.4 (2 CH), 127.7 (C_{quart.}), 127.9 (2 CH), 128.8 (C_{quart.}), 130.4 (CH), 130.5 (CH), 131.0 (CH), 131.8 (CH), 133.4 (CH), 137.1 (C_{quart.}), 145.0 (2 C_{quart.}), 145.2 (C_{quart.}), 148.8 (C_{quart.}), 167.4 (C_{quart.}), 167.5 (C_{quart.}), 193.9 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{54}H_{67}N_3O_3S_4$ *m/z*: ber.: 933.41; gef.: 933.3 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920 (s), 2851 (s), 1712 (s), 1587 (m), 1572 (s), 1460 (s), 1442 (s), 1400 (s), 1366 (m), 1323 (s), 1312 (s), 1302 (s), 1267 (s), 1236 (s), 1194 (s), 1111 (s), 1055 (s), 1045 (m), 983 (m), 957 (m), 922 (m), 908 (m), 864 (w), 816 (m), 741 (s), 718 (m), 634 (m). **EA** ber. für $C_{54}H_{67}N_3O_3S_4$ [934.4]: C 69.41; H 7.23; N 4.50, gef.: C 69.39; H 7.27; N 4.47. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 258 (62), 300 (22), 359 (19), 472 (24). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm] (Φ_f), **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 636 (<0.01), 5500. **E_{1/2}^{0/+1}**, **E_{1/2}^{+1/+2}** vs NHE [mV]: 918, 1293.

(Z)-2-{5-[(7-{9*H*-Carbazol-9-yl}-10-{2-decyltetradecyl}-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen]-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl}essigsäure



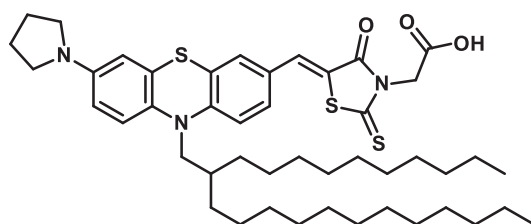
18-VI-d

C₅₄H₆₇N₃O₃S₃
[902.32]

Die Synthese erfolgte analog **GM6** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.6). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 15:1 + 1 % Essigsäure) konnte das Produkt **18-VI-d** in 91 % Ausbeute (575 mg, 0.637 mmol) in Form eines roten Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 79 – 85 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 7:1) = 0.61. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.80 – 0.88 (m, 6 H), 1.14 – 1.51 (m, 40 H), 2.07 – 2.09 (m, 1 H), 3.92 (d, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 4.85 (s, 2 H), 7.09 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H), 7.21 – 7.42 (m, 11 H), 7.60 (s, 1 H), 8.17 (d, ³J = 7.7 Hz, 2 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.4 (2 CH₃), 23.3 (2 CH₂), 26.76 (CH₂), 26.80 (CH₂), 30.10 (CH₂), 30.11 (CH₂), 30.17 (CH₂), 30.20 (CH₂), 30.37 (CH₂), 30.39 (CH₂), 30.40 (2 CH₂), 30.44 (2 CH₂), 30.61 (CH₂), 30.63 (CH₂), 32.01 (CH₂), 32.03 (CH₂), 32.6 (CH₂), 32.7 (CH₂), 35.4 (CH), 45.4 (CH₂), 52.4 (CH₂), 110.5 (2 CH), 117.7 (CH), 118.8 (CH), 120.5 (C_{quart.}), 120.9 (2 CH), 121.1 (2 CH), 124.2 (2 C_{quart.}), 126.5 (C_{quart.}), 126.6 (CH), 126.9 (2 CH), 127.0 (C_{quart.}), 127.1 (CH), 128.7 (C_{quart.}), 130.5 (CH), 131.7 (CH), 133.4 (CH), 133.7 (C_{quart.}), 141.7 (2 C_{quart.}), 144.4 (C_{quart.}), 148.8 (C_{quart.}), 167.4 (2 C_{quart.}), 193.9 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₇H₆₈N₂O₃S₃ *m/z*: ber.: 901.43; gef.: 901.4 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2988 (w), 2920 (m), 2851 (w), 1711 (w), 1593 (w), 1572 (w), 1471 (m), 1450 (m), 1400 (w), 1364 (w), 1323 (m), 1271 (w), 1248 (m), 1229 (m), 1194 (s), 1169 (m), 1111 (m), 1057 (m), 957 (w), 912 (w), 814 (w), 802 (w), 747 (s), 723 (m), 692 (w), 646 (w), 606 (w). **EA** ber. für C₅₄H₆₇N₃O₃S₃ [902.3]: C 71.88; H 7.48; N 4.66, gef.: C 71.72; H 7.63; N 4.65. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 294 (33), 343 (17), 363 (27), 478 (22). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm] (Φ_f), **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 657 (<0.01), 5700. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2}** vs NHE [mV]: 1124, 1598.

(Z)-2-{5-[(10-{2-Decyltetradecyl}-7-{pyrrolidin-1-yl})-10H-phenothiazin-3-yl)methylen]-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl}essigsäure

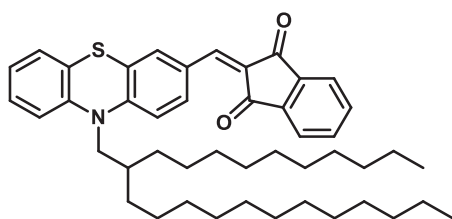


19-VI-d
 $C_{46}H_{67}N_3O_3S_3$
 [806.24]

Die Synthese erfolgte analog **GM6** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.6). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 15:1 + 1 % Essigsäure) konnte das Produkt **19-VI-d** in 82 % Ausbeute (512 mg, 0.635 mmol) in Form eines violetten, amorphen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: 78 – 83 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 7:1) = 0.64. **¹H-NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂/CS₂ 4:1): δ 0.90 (t, ³J = 6.9 Hz, 3 H), 0.91 (t, ³J = 6.9 Hz, 3 H), 1.16 – 1.43 (m, 40 H), 1.92 – 1.99 (m, 1 H), 2.02 (t, ³J = 6.4 Hz, 4 H), 3.26 (s (breit), 4 H), 3.72 (d, ³J = 5.6 Hz, 2 H), 4.86 (s, 2 H), 6.38 (d, ³J = 2.4 Hz, 1 H), 6.40 (dd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H), 6.77 (d, ³J = 8.7 Hz, 1 H), 6.86 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H), 7.22 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 1 H), 7.30 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.62 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (125 MHz, CD₂Cl₂/CS₂ 4:1): δ 14.7 (2 CH₂), 23.5 (2 CH₂), 26.1 (2 CH₂), 26.99 (CH₂), 27.01 (CH₂), 30.17 (CH₂), 30.18 (CH₂), 30.3 (2 CH₂), 30.4 (2 CH₂), 30.47 (2 CH₂), 30.50 (2 CH₂), 30.8 (2 CH₂), 32.2 (2 CH₂), 32.7 (2 CH₂), 35.6 (CH), 45.0 (CH₂), 48.8 (2 CH₂), 52.3 (CH₂), 111.4 (CH), 111.5 (CH), 115.9 (CH), 118.0 (CH), 118.8 (C_{quart.}), 126.2 (C_{quart.}), 126.5 (C_{quart.}), 126.8 (C_{quart.}), 130.1 (CH), 131.6 (CH), 133.4 (C_{quart.}), 134.1 (CH), 145.4 (C_{quart.}), 167.3 (C_{quart.}), 167.4 (C_{quart.}), 171.3 (C_{quart.}), 192.9 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₆H₆₇N₃O₃S₃ m/z: ber.: 805.43; gef.: 805.3 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920 (s), 2851 (s), 1708 (m), 1595 (m), 1572 (s), 1508 (m), 1474 (s), 1458 (s), 1402 (m), 1363 (m), 1321 (s), 1298 (m), 1277 (m), 1251 (s), 1225 (s), 1190 (s), 1105 (s), 1053 (s), 986 (m), 957 (m), 903 (m), 874 (m), 795 (m), 743 (m), 722 (m), 690 (m), 661 (m), 619 (m). **EA** ber. für C₄₆H₆₇N₃O₃S₃ [806.2]: C 68.53; H 8.38; N 5.21, gef.: C 68.35; H 8.30; N 5.12. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 271 (31), 374 (22), 536 (18). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm] (Φ_f), **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 659 (<0.01), 3500. $E_{1/2}^{0/+1}$, $E_{1/2}^{+1/+2}$ vs NHE [mV]: 621, 1242.

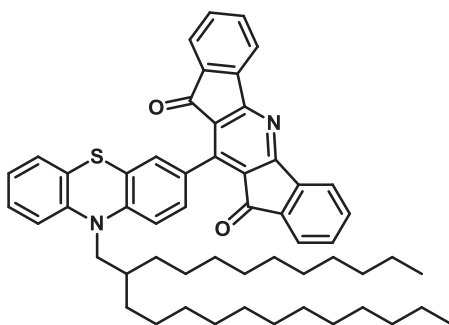
2-[[10-(2-Decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl]methylen]-1*H*-inden-1,3[2*H*]-dion



H-VI-e
C₄₆H₆₁NO₂S
[692.05]

Die Synthese erfolgte analog **GM6** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.6). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan - *n*-Hexan/Aceton 40:1) und eintägiger Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **H-VI-e** in 94 % Ausbeute (300 mg, 0.433 mmol) in Form eines roten, amorphen Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 65 – 69 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.29. **¹H-NMR** (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 0.86 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 3 H), 0.87 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 3 H), 1.12 – 1.46 (m, 40 H), 1.99 (hep, ³*J* = 6.5 Hz, 1 H), 3.83 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2 H), 6.91 – 7.04 (m, 3 H), 7.14 – 7.24 (m, 2 H), 7.69 (s, 1 H), 7.75 – 7.81 (m, 2 H), 7.89 – 7.99 (m, 2 H), 8.30 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 8.45 (d, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 14.5 (2 CH₃), 23.3 (2 CH₂), 26.7 (2 CH₂), 29.95 (CH₂), 29.96 (CH₂), 30.0 (2 CH₂), 30.19 (2 CH₂), 30.20 (CH₂), 30.25 (2 CH₂), 30.29 (CH₂), 30.5 (2 CH₂), 31.9 (2 CH₂), 32.5 (2 CH₂), 35.4 (CH), 52.4 (CH₂), 116.1 (CH), 117.3 (CH), 123.3 (CH), 123.4 (CH), 124.2 (CH), 125.5 (C_{quart.}), 125.8 (C_{quart.}), 127.1 (C_{quart.}), 128.0 (CH), 128.2 (CH), 128.5 (C_{quart.}), 133.6 (CH), 135.4 (CH), 135.6 (CH), 135.9 (CH), 140.6 (C_{quart.}), 143.0 (C_{quart.}), 144.4 (C_{quart.}), 145.7 (CH), 151.4 (C_{quart.}), 189.9 (C_{quart.}), 190.9 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₆H₆₁NO₂S *m/z*: ber.: 691.44; gef.: 691.5 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3055 (w), 2951 (w), 2920 (m), 2849 (m), 1719 (w), 1676 (s), 1609 (w), 1584 (m), 1560 (s), 1535 (m), 1491 (m), 1456 (s), 1422 (w), 1375 (w), 1344 (m), 1328 (m), 1310 (w), 1285 (m), 1250 (w), 1202 (s), 1171 (w), 1155 (m), 1105 (w), 1084 (w), 1040 (w), 1017 (w), 995 (m), 966 (w), 945 (w), 924 (w), 878 (w), 845 (w), 827 (w), 783 (w), 739 (s), 720 (m), 706 (w), 671 (w). **EA** ber. für C₄₆H₆₁NO₂S [692.1]: C 79.83; H 8.88; N 2.02; S 4.63, gef.: C 79.61; H 8.68; N 2.01; S 4.34. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 254 (33), 312 (14), 332 (19), 366 (14), 503 (26). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 674, 5000. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1098.

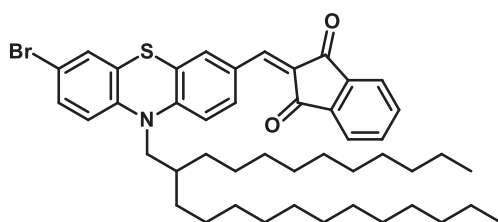
11-[10-(2-Decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl]diindeno[1,2-*b*:2',1'-*e*]pyridin-10,12-dion

H-VI-ea
 $C_{55}H_{64}N_2O_2S$
 [817.17]

Die Synthese erfolgte analog **GM6** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.6). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan - *n*-Hexan/Aceton 40:1) und eintägiger Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **H-VI-ea** in 55 % Ausbeute (174 mg, 0.213 mmol) in Form eines rot-braunen Harzes isoliert werden.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) = 0.26. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.87 (t, $^3J = 6.3$ Hz, 6 H), 1.14 – 1.61 (m, 40 H), 2.08 (hep, $^3J = 6.0$ Hz, 1 H), 3.85 (d, $^3J = 7.1$ Hz, 2 H), 6.94 – 7.00 (m, 2 H), 7.02 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1 H), 7.17 – 7.25 (m, 2 H), 7.35 (d, $^4J = 2.0$ Hz, 1 H), 7.38 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 1 H), 7.49 (dt, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 2 H), 7.60 – 7.68 (m, 4 H), 7.98 (d, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.5 (2 CH_3), 23.3 (2 CH_2), 26.91 (CH_2), 26.93 (CH_2), 30.0 (2 CH_2), 30.1 (3 CH_2), 30.2 (2 CH_2), 30.27 (CH_2), 30.29 (CH_2), 30.31 (CH_2), 30.6 (2 CH_2), 32.3 (2 CH_2), 32.5 (2 CH_2), 35.2 (CH), 52.2 (CH_2), 114.9 (CH), 117.0 (CH), 122.1 (2 CH), 123.3 (CH), 124.1 (2 CH), 124.37 ($C_{\text{quart.}}$), 124.41 ($C_{\text{quart.}}$), 124.6 (2 $C_{\text{quart.}}$), 126.0 ($C_{\text{quart.}}$), 127.8 (CH), 128.1 (CH), 129.7 (CH), 130.2 (CH), 132.6 (2 CH), 135.5 (2 CH), 136.1 (2 $C_{\text{quart.}}$), 142.1 (2 $C_{\text{quart.}}$), 145.6 (CH), 147.2 (CH), 148.2 ($C_{\text{quart.}}$), 171.7 (2 $C_{\text{quart.}}$), 190.1 (2 $C_{\text{quart.}}$). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{55}H_{64}N_2O_2S$ m/z : ber.: 816.47; gef.: 816.5 ($[M]^+$). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2953 (w), 2920 (m), 2851 (w), 1717 (m), 1599 (w), 1574 (w), 1557 (w), 1533 (m), 1503 (w), 1489 (w), 1456 (m), 1443 (w), 1404 (w), 1379 (w), 1339 (w), 1314 (w), 1262 (m), 1250 (w), 1215 (w), 1184 (w), 1173 (w), 1152 (w), 1103 (w), 1020 (w), 997 (w), 878 (w), 864 (w), 818 (w), 750 (s), 723 (w), 660 (w), 627 (w). **EA** ber. für $C_{55}H_{64}N_2O_2S$ [817.2]: C 80.84; H 7.89; N 3.43; S 3.92, gef.: C 80.57; H 7.77; N 3.29; S 3.90. **UV/VIS** (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [$M^{-1}cm^{-1}$]) [nm] = 262 (62), 305 (47), 366 (6), 384 (8), 433 (7). **Fluoreszenz** (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 538, 4500. $E_{1/2}^{0/+1}$ vs NHE [mV]: 1004.

2-[[7-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl]methylen]-1*H*-inden-1,3[2*H*]-dion

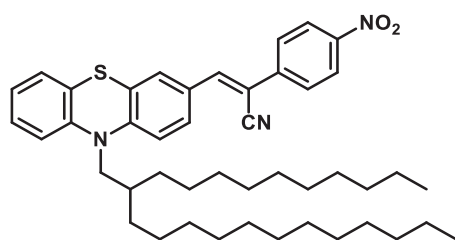


Br-VI-e
 $C_{46}H_{60}BrNO_2S$
 [770.94]

Die Synthese erfolgte analog **GM6** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.6). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan - *n*-Hexan/Aceton 40:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **Br-VI-e** in 90 % Ausbeute (337 mg, 0.437 mmol) in Form eines dunkel-roten, amorphen Feststoffs isoliert werden.

Smp.: 52 – 58 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.23. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.84 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 3 H), 0.85 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 3 H), 1.16 – 1.44 (m, 40 H), 1.94 – 2.06 (m, 1 H), 3.94 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2 H), 7.04 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 1 H), 7.15 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 1 H), 7.33 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.37 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.3 Hz, 1 H), 7.67 (s, 1 H), 7.86 – 8.00 (m, 4 H), 8.35 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 8.62 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.4 (2 CH₃), 23.35 (CH₂), 23.37 (CH₂), 26.6 (CH₂), 26.7 (CH₂), 30.09 (CH₂), 30.13 (3 CH₂), 30.3 (CH₂), 30.35 (CH₂), 30.38 (CH₂), 30.42 (2 CH₂), 30.5 (CH₂), 30.56 (CH₂), 30.59 (CH₂), 31.8 (CH₂), 31.9 (CH₂), 32.67 (CH₂), 32.68 (CH₂), 35.5 (CH), 52.4 (CH₂), 116.3 (C_{quart.}), 117.0 (CH), 119.5 (CH), 123.5 (CH), 123.7 (CH), 125.0 (C_{quart.}), 127.9 (2 C_{quart.}), 129.2 (C_{quart.}), 130.4 (CH), 131.2 (CH), 133.6 (CH), 136.1 (CH), 136.2 (CH), 136.6 (CH), 140.8 (C_{quart.}), 143.3 (C_{quart.}), 144.1 (C_{quart.}), 145.3 (CH), 150.9 (C_{quart.}), 189.8 (C_{quart.}), 190.3 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{46}H_{60}^{79}BrNO_2S$ *m/z*: ber.: 769.35; gef.: 769.3 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3649 (w), 2980 (m), 2970 (m), 2920 (m), 2851 (m), 1717 (w), 1674 (s), 1607 (w), 1578 (s), 1557 (s), 1493 (m), 1458 (s), 1416 (s), 1395 (m), 1377 (w), 1329 (m), 1317 (m), 1260 (m), 1250 (m), 1200 (s), 1169 (m), 1153 (s), 1105 (m), 1090 (m), 1020 (m), 999 (m), 955 (w), 908 (w), 872 (w), 824 (m), 800 (m), 733 (s), 638 (w). **EA** ber. für $C_{46}H_{60}BrNO_2S$ [770.9]: C 71.66; H 7.84; N 1.82; S 4.16, gef.: C 71.56; H 7.79; N 1.77; S 3.92.

(Z)-3-(10-(2-Decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-2-(4-nitrophenyl)acrylnitril

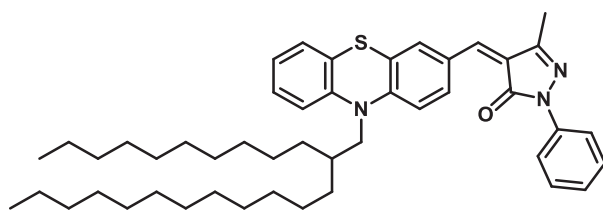


H-VI-f
 $C_{45}H_{61}N_3O_2S$
 [708.05]

Die Synthese erfolgte analog **GM6** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.6). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan - *n*-Hexan/Aceton 30:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **H-VI-f** in 97 % Ausbeute (302 mg, 0.426 mmol) in Form eines dunkel-roten Harzes gewonnen werden.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) = 0.37. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton- d_6): δ 0.86 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 6 H), 1.13 – 1.53 (m, 40 H), 1.96 – 2.04 (m, 1 H), 3.94 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H), 6.97 – 7.28 (m, 5 H), 7.85 (s, 1 H), 7.92 – 8.03 (m, 4 H), 8.33 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton- d_6): δ 14.4 (2 CH_3), 23.3 (2 CH_2), 26.7 (CH_2), 26.8 (CH_2), 30.1 (4 CH_2), 30.3 (2 CH_2), 30.36 (CH_2), 30.41 (2 CH_2), 30.5 (CH_2), 30.60 (CH_2), 30.63 (CH_2), 31.96 (CH_2), 31.99 (CH_2), 32.7 (2 CH_2), 35.4 (CH), 52.2 (CH_2), 106.5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 117.1 (CH), 117.8 (CH), 118.5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 124.3 (CH), 125.1 (2 CH), 125.2 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 126.5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 127.4 (2 CH), 128.3 (CH), 128.59 (CH), 128.61 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 129.5 (CH), 130.8 (CH), 142.0 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 145.1 (CH), 145.2 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 148.4 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 149.7 ($\text{C}_{\text{quart.}}$). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{45}H_{61}N_3O_2S$ m/z : ber.: 707.45; gef.: 707.4 ($[\text{M}]^+$). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2957 (w), 2920 (s), 2851 (m), 2212 (w), 1587 (m), 1566 (s), 1514 (s), 1468 (s), 1456 (s), 1443 (m), 1422 (m), 1402 (s), 1375 (w), 1339 (s), 1285 (w), 1252 (m), 1211 (m), 1194 (w), 1175 (m), 1132 (w), 1109 (m), 1042 (w), 1003 (w), 934 (w), 878 (w), 847 (s), 810 (m), 746 (s), 721 (m), 687 (m), 625 (w). **EA** ber. für $C_{45}H_{61}N_3O_2S$ [708.1]: C 76.33; H 8.68; N 5.93; S 4.53, gef.: C 76.36; H 8.70; N 5.83; S 4.41. **UV/VIS** (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ 10^3 [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) [nm] = 253 (18), 323 (20), 462 (19). **Fluoreszenz** (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 565, 3900. $E_{1/2}^{0/+1}$, $E_{1/2}^{+1/+2}$ vs NHE [mV]: 1079, 1762.

(Z)-4-[[10-(2-Decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl]methylen}-5-methyl-2-phenyl-2,4-dihydro-3*H*-pyrazol-3-on

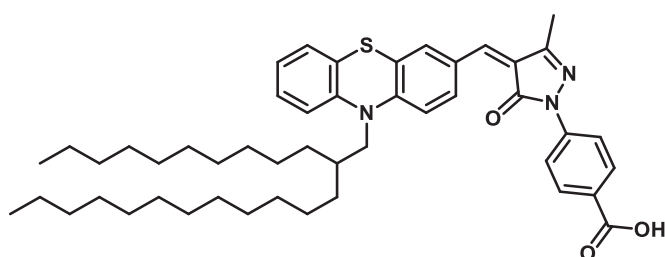


H-VI-g
C₄₇H₆₅N₃OS
[720.10]

Die Synthese erfolgte analog **GM5** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.6). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan - *n*-Hexan/Aceton 20:1) und eintägiger Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **H-VI-g** in 86 % Ausbeute (621 mg, 0.862 mmol) in Form eines dunkelroten zähflüssigen Öls isoliert werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.18. **¹H-NMR** (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 0.88 (m, 6 H), 1.16 – 1.46 (m, 40 H), 2.00 (hep, ³*J* = 6.4 Hz, 1 H), 2.30 (s, 3 H), 3.82 (d, ³*J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.92 – 6.98 (m, 2 H), 7.00 (dd, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1 H), 7.13 – 7.21 (m, 3 H), 7.23 (s, 1 H), 7.37 – 7.45 (m, 2 H), 7.96 – 8.03 (m, 2 H), 8.38 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 8.51 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 13.7 (CH₃), 14.5 (2 CH₃), 23.3 (2 CH₂), 26.7 (2 CH₂), 29.95 (CH₂), 29.96 (CH₂), 30.03 (2 CH₂), 30.19 (2 CH₂), 30.21 (CH₂), 30.25 (2 CH₂), 30.29 (CH₂), 30.5 (2 CH₂), 32.0 (2 CH₂), 32.5 (2 CH₂), 35.4 (CH), 52.4 (CH₂), 116.0 (CH), 117.3 (CH), 119.3 (2 CH), 124.2 (CH), 124.9 (CH), 125.3 (C_{quart.}), 125.5 (C_{quart.}), 125.7 (C_{quart.}), 128.0 (CH), 128.2 (CH), 128.4 (C_{quart.}), 129.2 (2 CH), 133.3 (CH), 135.2 (CH), 139.4 (C_{quart.}), 144.4 (C_{quart.}), 145.8 (CH), 151.0 (C_{quart.}), 151.5 (C_{quart.}), 162.9 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₇H₆₅N₃OS *m/z*: ber.: 719.48; gef.: 720.5 ([MH]⁺). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3059 (w), 2920 (s), 2851 (m), 1721 (w), 1676 (s), 1614 (w), 1586 (m), 1559 (s), 1537 (m), 1495 (m), 1456 (s), 1445 (m), 1418 (w), 1373 (w), 1343 (m), 1317 (s), 1285 (m), 1250 (m), 1215 (s), 1202 (s), 1169 (m), 1138 (m), 1105 (w), 1084 (m), 1061 (w), 1038 (w), 1017 (w), 995 (m), 966 (w), 924 (w), 903 (w), 878 (w), 847 (w), 824 (w), 783 (w), 739 (s), 720 (m), 691 (m), 664 (m), 637 (w), 621 (w). **EA** ber. für C₄₇H₆₅N₃OS [720.1]: C 78.39; H 9.10; N 5.84; S 4.45, gef.: C 78.63; H 9.29; N 5.82; S 4.52. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 324 (21), 476 (19). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 640, 5400. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1089.

(Z)-4-{4-[(10-{2-Decyltetradecyl}-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen]-3-methyl-5-oxo-4,5-dihydro-1*H*-pyrazol-1-yl}benzoesäure

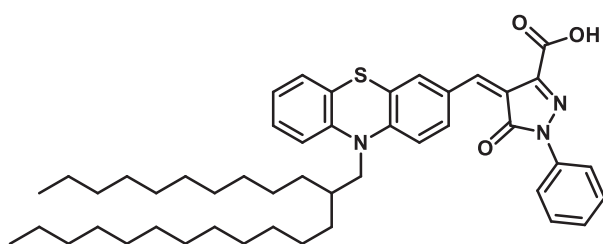


H-VI-h
 $C_{48}H_{65}N_3O_3S$
 [764.11]

Die Synthese erfolgte analog **GM6** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.6). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 30:1) und eintägiger Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **H-VI-h** in 93 % Ausbeute (350 mg, 0.458 mmol) in Form eines dunkel-roten bis schwarzen Feststoffes isoliert werden.

Smp.: Erweichung ab 98 °C, Schmelze ab 111 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 10:1) = 0.50. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 0.88 – 0.93 (m, 6 H), 1.17 – 1.56 (m, 40 H), 2.00 – 2.05 (m, 1 H), 2.36 (s, 3 H), 3.95 (d, ³*J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.98 – 7.12 (m, 3 H), 7.17 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H), 7.21 (ddd, ³*J* = 8.5 Hz, ³*J* = 7.2 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.53 (s, 1 H), 8.03 – 8.09 (m, 2 H), 8.16 – 8.23 (m, 2 H), 8.48 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 8.65 (d, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 13.7 (CH₃), 14.7 (2 CH₃), 23.7 (2 CH₂), 27.1 (2 CH₂), 30.3 (2 CH₂), 30.4 (2 CH₂), 30.59 (3 CH₂), 30.63 (CH₂), 30.64 (CH₂), 30.7 (CH₂), 30.9 (2 CH₂), 32.2 (2 CH₂), 32.9 (2 CH₂), 35.7 (CH), 52.4 (CH₂), 116.4 (CH), 117.8 (CH), 117.9 (2 CH), 124.6 (CH), 124.8 (C_{quart.}), 125.5 (C_{quart.}), 125.7 (C_{quart.}), 126.4 (C_{quart.}), 128.4 (CH), 128.4 (CH), 128.9 (C_{quart.}), 131.3 (2 CH), 133.8 (CH), 136.2 (CH), 143.4 (C_{quart.}), 144.5 (C_{quart.}), 147.0 (CH), 151.3 (C_{quart.}), 152.6 (C_{quart.}), 163.2 (C_{quart.}), 167.0 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₈H₆₅N₃O₃S *m/z*: ber.: 763.48; gef.: 764.5 ([MH]⁺). **ESI-HRMS** ber. für C₄₈H₆₅N₃O₃S: 763.47466; gef.: 763.4743 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953 (w), 2922 (m), 2851 (m), 2668 (w), 2540 (w), 1730 (w), 1684 (s), 1601 (m), 1589 (m), 1556 (m), 1537 (m), 1514 (w), 1491 (w), 1460 (s), 1441 (w), 1418 (m), 1377 (w), 1344 (w), 1312 (s), 1285 (s), 1254 (m), 1219 (s), 1171 (s), 1136 (m), 1123 (m), 1103 (w), 1074 (w), 1030 (w), 997 (m), 945 (w), 925 (w), 885 (w), 858 (m), 810 (w), 770 (m), 765 (m), 745 (s), 720 (w), 694 (w). **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 302 (27), 320 (24), 354 (10), 488 (18). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 649, 5100. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1097.

(Z)-4-{[10-(2-Decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl]methylen}-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1*H*-pyrazol-3-carboxylsäure

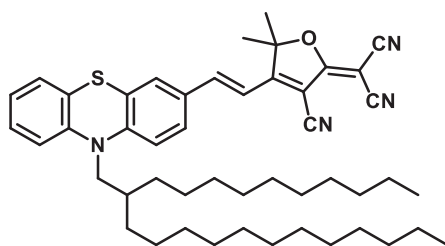


H-VI-i
 $C_{47}H_{63}N_3O_3S$
 [750.09]

Die Synthese erfolgte analog **GM6** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.6). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 10:1) und eintägiger Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **H-VI-i** in 84 % Ausbeute (293 mg, 0.391 mmol) in Form eines violett-schwarzen, amorphen Feststoffs erhalten werden.

R_f (Dichlormethan/Methanol 14:1) = 0.25. **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{47}H_{63}N_3O_3S$ m/z : ber.: 749.46; gef.: 750.5 ($[MH]^+$).

(*E*)-2-{3-Cyano-4-[2-(10-{2-decyltetradecyl}-10*H*-phenothiazin-3-yl)vinyl]-5,5-dimethylfuran-2[5*H*]-ylidene}malonitril



H-VI-k
 $C_{48}H_{64}N_4OS$
 [745.11]

Die Synthese erfolgte analog **GM6** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.6). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 10:1) und eintägiger Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **H-VI-k** in 80 % Ausbeute (311 mg, 0.417 mmol) in Form eines violett-schwarzen, amorphen Feststoffs erhalten werden.

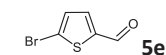
Smp.: Erweichung ab 107 °C, Schmelze ab 137 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 4:1) = 0.17. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 0.91 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 6 H), 1.18 – 1.53 (m, 40 H), 1.87 (s, 6 H), 1.96 – 2.04 (m, 1 H), 3.93 (d, ³*J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.98 – 7.24 (m, 6 H), 7.65 (s, 1 H), 7.69 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 1 H), 7.90 (d, ³*J* = 16.3 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 14.9 (2 CH₃), 23.8 (2 CH₂), 26.4 (2 CH₃), 27.3 (2 CH₂), 30.5 (2 CH₂), 30.6 (2 CH₂), 30.75 (3 CH₂), 30.79 (3 CH₂), 31.1 (2 CH₂), 32.4 (2 CH₂), 33.0 (2 CH₂), 35.3 (CH), 52.6 (CH₂), 98.9 (C_{quart.}), 99.1 (2 C_{quart.}), 111.5 (C_{quart.}), 112.2 (C_{quart.}), 119.9 (C_{quart.}), 113.8 (CH), 117.3 (CH), 117.9 (CH), 124.7 (CH), 125.4 (C_{quart.}), 127.1 (C_{quart.}), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (C_{quart.}), 130.1 (C_{quart.}), 131.0 (CH), 144.8 (C_{quart.}), 147.3 (CH), 150.8 (C_{quart.}), 175.4 (C_{quart.}), 177.1 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{48}H_{64}N_4OS$ *m/z*: ber.: 744.48; gef.: 744.5 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953 (w), 2922 (s), 2851 (m), 2226 (w), 1615 (w), 1570 (s), 1566 (s), 1545 (s), 1524 (s), 1491 (m), 1460 (s), 1445 (m), 1416 (w), 1397 (w), 1379 (m), 1341 (m), 1315 (m), 1294 (s), 1273 (m), 1248 (s), 1215 (s), 1179 (m), 1157 (m), 1134 (w), 1103 (m), 1057 (w), 1042 (w), 1022 (w), 1013 (w), 970 (m), 936 (w), 899 (w), 858 (w), 826 (w), 750 (s), 721 (w), 710 (w), 685 (w), 656 (w). **EA** ber. für $C_{48}H_{64}N_4OS$ [745.1]: C 77.37; H 8.66; N 7.52; S 4.30, gef.: C 77.20; H 8.48; N 7.52; S 4.17. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 256 (28), 392 (20), 566 (36). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): Keine Fluoreszenz detektierbar. $E_{1/2}^{0/+1}$, $E_{1/2}^{+1/+2}$ vs NHE [mV]: 1091, 1756.

4.2.7.2 Generelle Methode zur Synthese von Chromophoren des Typs *Sub-GK-Akz* mit Hilfe der Kupplungs-Kondensations-Sequenz (GM7)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden in einem Schlenkkolben 1.0 Äq. des Bromorganylaldehyds **5**, 1.10 - 1.20 Äq. der jeweiligen Boronsäure bzw. des Boronsäurepinacolesters **18**, 3.2 Äq. der Base Caesiumfluorid bzw. Caesiumcarbonat und 2 - 3 mol% des Katalysators *Tetrakis*(triphenylphosphin)-palladium(0) vorgelegt und in 4 mL mmol⁻¹ trockenem 1,4-Dioxan gelöst. Es wurde auf 100 °C erhitzt und 8 - 16 h lang unter Rückfluss gerührt (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Dann wurde die leicht bräunliche Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt, 2 mL mmol⁻¹ Essigsäure, 1.1 - 1.2 Äq. der CH-aciden Akzeptorkomponente **19** und eine katalytische bis äquimolare Menge des Organokatalysators Diethylamin bzw. Ammoniumacetat hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde erneut auf 95 °C erwärmt und unter Rückfluss gerührt, wobei stark orange, rot bis dunkl-violett gefärbte Lösungen entstanden. Nach weiteren 3 - 8 h Reaktionszeit wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, das Reaktionsgemisch in 30 mL mmol⁻¹ Dichlormethan aufgenommen und solange mit dest. Wasser gewaschen, bis kein Essigsäuregeruch mehr wahrzunehmen war. Die wässrigen Phasen wurden wiederum mit Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen vereint, mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Die Art der Akzeptorkomponente bestimmte auch hier die weitere Vorgehensweise der Aufarbeitung und Isolierung der Produkte. Farbstoffe mit freier Carbonsäurefunktionalität wurden auf ca. 5 g mmol⁻¹ Kieselgel adsorbiert und säulenchromatographisch aufgearbeitet. Als Laufmittel diente zunächst Dichlormethan um Eduktreste und Nebenprodukte von der Chromatographiesäule zu waschen. Durch Zugabe von Methanol zum Laufmittel konnte dann das gewünschte Produkt isoliert werden. Carbonsäurefreie Chromophore wurden auf Celite® aufgetragen und säulenchromatographisch gereinigt. Als Laufmittel dienten hier Lösemittelgemische aus *n*-Hexan und Aceton, Toluol oder Ethylacetat, die gegebenenfalls im Gradienten eingesetzt wurden. Die Säulenchromatographie erwies sich bei schwerlöslichen Derivaten als äußerst problematisch, da es nicht selten zu einer Kristallisation des Produktes auf der Säule kam und damit zu erheblichen Ausbeute- und Reinheitsverlusten. Hier wurde auf alternative Reinigungsmethoden ausgewichen oder sie fanden zusätzlich zur Säulenchromatographie Anwendung.

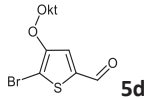
Tabelle 4.7: Experimentelle Details zur Kupplungs-Kondensations-Sequenz zur Synthese der Chromophore des Typs *Sub-GK-Akz* (GM7).

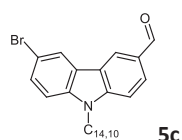
Ansatz	Brom-aldehyd [mg] (mmol)	Boronsäure /-ester [mg] (Äq.)	Base [mg] (Äq.)	Pd(PPh ₃) ₄ [mg] (mol%)	T [h]	Akzeptor [mg] (Äq.)	Organo- kat. [mg] (Äq.)	T [h]	Chromophor [mg] (%) ^[a]
 5f									
1	185 (1.00)	18b 150 (1.1)	CsF 486 (3.2)	24 (2)	6	19b 160 (1.2)	NH ₄ OAc 78 (1.0)	5	2-I-b 254 (81)
2	185 (1.00)	18a 134 (1.1)	CsF 487 (3.2)	24 (2)	6	19c 162 (1.1)	NH ₄ OAc 77 (1.0)	6	1-I-c 282 (91)
3	185 (1.00)	18b 150 (1.1)	CsF 486 (3.2)	24 (2)	6	19c 162 (1.1)	NH ₄ OAc 77 (1.0)	6	2-I-c 305 (94)
4	185 (1.00)	18g 231 (1.1)	CsF 486 (3.2)	24 (2)	6	19c 162 (1.1)	NH ₄ OAc 78 (1.0)	6	6-I-c 276 (87)
5	185 (1.00)	18f 141 (1.1)	CsF 486 (3.2)	24 (2)	6	19c 162 (1.1)	NH ₄ OAc 78 (1.0)	6	5-I-c 269 (85)
6	185 (1.00)	18l 229 (1.1)	CsF 486 (3.2)	24 (2)	16	19c 162 (1.1)	NH ₄ OAc 78 (1.0)	6	11-I-c 186 (59)
7	93 (0.50)	18o 256 (1.2)	CsF 242 (3.2)	15 (2.5)	16	19c 81 (1.1)	NH ₄ OAc 39 (1.0)	6	14-I-c 201 (79)
8	185 (1.00)	18a 134 (1.1)	CsF 486 (3.2)	24 (2)	6	19e 161 (1.1)	Et ₂ NH 1 Tropfen	3	1-I-e 254 (82)
9	185 (1.00)	18l 229 (1.1)	CsF 486 (3.2)	24 (2)	16	19e 161 (1.1)	Et ₂ NH 1 Tropfen	3	11-I-e 223 (71)
10	185 (1.00)	18b 150 (1.1)	CsF 486 (3.2)	24 (2)	6	19f 178 (1.1)	Et ₂ NH 1 Tropfen	6	2-I-f 293 (86)
11	185 (1.00)	18b 150 (1.1)	CsF 486 (3.2)	24 (2)	6	19g 192 (1.1)	Et ₂ NH 1 Tropfen	4	2-I-g 306 (87)
12	93 (0.50)	18q 256 (1.2)	CsF 242 (3.2)	18 (3)	16	19g 96 (1.1)	Et ₂ NH 1 Tropfen	4	14-I-g 207 (76)



13	191 (1.00)	18b 150 (1.1)	Cs ₂ CO ₃ 1043 (3.2)	24 (2)	6	19a 126 (1.5)	NH ₄ OAc 78 (1.0)	6	2-II-a 163 (61)
14	191 (1.00)	18b 150 (1.1)	CsF 486 (3.2)	24 (2)	6	19c 162 (1.1)	NH ₄ OAc 78 (1.0)	5	2-II-c 251 (76)
15	115 (0.602)	18m 267 (1.2)	CsF 291 (3.2)	21 (3)	8	19c 98 (1.1)	NH ₄ OAc 46 (1.0)	5	12-II-c 174 (60)
16	900 (4.71)	18b 705 (1.1)	CsF 1497 (3.2)	136 (2.5)	30	19d 991 (1.1)	NH ₄ OAc 363 (1.0)	5	2-II-d 1700 (36)
17	190 (1.00)	18b 150 (1.1)	CsF 486 (3.2)	24 (2)	8	19e 161 (1.1)	Et ₂ NH 1 Tropfen	3	2-II-e 264 (80)
18	115 (0.602)	18b 90 (1.1)	CsF 292 (3.2)	21 (3)	8	19f 178 (1.1)	NH ₄ OAc 46 (1.0)	6	2-II-f 94 (45)
19	190 (1.00)	18b 150 (1.1)	CsF 486 (3.2)	24 (2)	8	19g 192 (1.1)	Et ₂ NH 1 Tropfen	4	2-II-g 290 (81)
20	95 (0.50)	18o 256 (1.2)	CsF 242 (3.2)	15 (2.5)	16	19g 96 (1.1)	Et ₂ NH 1 Tropfen	4	14-II-g 218 (79)
21	105 (0.550)	18b 82 (1.1)	CsF 268 (3.2)	17 (2.5)	16	19h 132 (1.1)	NH ₄ OAc 42 (1.0)	6	2-II-h 151 (68)
22	114 (0.600)	18b 90 (1.1)	CsF 292 (3.2)	21 (3)	16	19i 147 (1.1)	NH ₄ OAc 46 (1.0)	5	2-II-i 128 (55)
23	190 (1.00)	18b 150 (1.1)	CsF 486 (3.2)	24 (2)	6	19j 254 (1.2)	Et ₂ NH 1 Tropfen	8	2-II-j 337 (85)

Tabelle 4.7: Experimentelle Details zur Kupplungs-Kondensations-Sequenz (GM7).

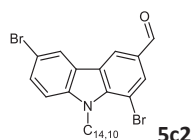
Ansatz	Brom- aldehyd [mg] (mmol)	Boronsäure /-ester [mg] (Äq.)	Base [mg] (Äq.)	Pd(PPh ₃) ₄ [mg] (mol%)	T [h]	Akzeptor [mg] (Äq.)	Organo- kat. [mg] (Äq.)	T [h]	Chromophor [mg] (%)
 5d									
24	200 (0.626)	18q 375 (1.2)	CsF 304 (3.2)	22 (3)	16	19a 81 (1.5)	NH ₄ OAc 49 (1.0)	6	16-III-a 292 (69)
25	160 (0.501)	18e 276 (1.2)	CsF 243 (3.2)	17 (3)	16	19b 80 (1.2)	NH ₄ OAc 39 (1.0)	5	4-III-b 204 (59)
26	192 (0.601)	18n 311 (1.2)	CsF 292 (3.2)	21 (3)	16	19b 96 (1.2)	NH ₄ OAc 46 (1.0)	5	13-III-b 355 (90)
27	192 (0.601)	18p 478 (1.2)	CsF 292 (3.2)	21 (3)	16	19b 96 (1.2)	NH ₄ OAc 46 (1.0)	5	15-III-b 470 (88)
28	192 (0.601)	18q 360 (1.2)	CsF 292 (3.2)	21 (3)	16	19b 96 (1.2)	NH ₄ OAc 46 (1.0)	5	16-III-b 350 (80)
29	191 (0.598)	18n 310 (1.2)	CsF 292 (3.2)	21 (3)	16	19d 137 (1.2)	NH ₄ OAc 46 (1.0)	6	13-III-d 395 (92)
30	190 (0.595)	18q 355 (1.2)	CsF 289 (3.2)	21 (3)	16	19d 137 (1.2)	NH ₄ OAc 46 (1.0)	6	16-III-d 426 (91)
31	256 (0.800)	18b 131 (1.2)	CsF 389 (3.2)	28 (3)	16	19g 167 (1.2)	Et ₂ NH 1 Tropfen	4	2-III-g 268 (69)
32	320 (1.00)	18n 519 (1.2)	CsF 486 (3.2)	35 (3)	16	19g 209 (1.2)	Et ₂ NH 1 Tropfen	4	13-III-g 545 (78)
33	300 (0.940)	18q 563 (1.2)	CsF 457 (3.2)	33 (3)	16	19g 197 (1.2)	Et ₂ NH 1 Tropfen	4	16-III-g 431 (60)
34	192 (0.601)	18n 311 (1.2)	CsF 292 (3.2)	21 (3)	16	19h 157 (1.2)	NH ₄ OAc 46 (1.0)	4	13-III-h 371 (83)
35	192 (0.601)	18n 311 (1.2)	CsF 292 (3.2)	21 (3)	16	19i 147 (1.2)	NH ₄ OAc 46 (1.0)	5	13-III-i 210 (48)
36	192 (0.601)	18q 360 (1.2)	CsF 292 (3.2)	21 (3)	16	19i 147 (1.2)	NH ₄ OAc 46 (1.0)	5	16-III-i 165 (35)
37	192 (0.601)	18b 98 (1.2)	CsF 292 (3.2)	21 (3)	16	19k 156 (1.3)	NH ₄ OAc 46 (1.0)	5	2-III-k 169 (55)



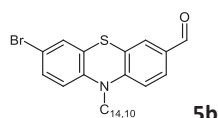
38	308 (0.504)	18b 83 (1.2)	CsF 245 (3.2)	17 (3)	16	19a 65 (1.5)	NH ₄ OAc 39 (1.0)	7	2-IV-a 305 (88)
39	325 (0.532)	18b 87 (1.2)	CsF 259 (3.2)	18 (3)	16	19b 78 (1.1)	NH ₄ OAc 41 (1.0)	5	2-IV-b 337 (86)
40	300 (0.492)	18b 81 (1.2)	CsF 239 (3.2)	17 (3)	16	19c 80 (1.1)	NH ₄ OAc 38 (1.0)	6	2-IV-c 332 (90)
41	366 (0.599)	18b 98 (1.2)	CsF 291 (3.2)	21 (3)	16	19d 138 (1.2)	NH ₄ OAc 46 (1.0)	6	2-IV-d 395 (83)
42	416 (0.681)	18i 292 (1.2)	CsF 330 (3.2)	24 (3)	16	19d 143 (1.1)	NH ₄ OAc 53 (1.0)	6	8-IV-d 486 (76)
43	302 (0.495)	18b 81 (1.2)	Cs ₂ CO ₃ 516 (1.60)	17 (3)	16	19e 87 (1.2)	Et ₂ NH 1 Tropfen	4	2-IV-e 293 (59)
44	300 (0.492)	18l 123 (1.2)	Cs ₂ CO ₃ 512 (1.57)	17 (3)	16	19e 86 (1.2)	Et ₂ NH 1 Tropfen	4	11-IV-e 292 (60)
45	330 (0.540)	18b 88 (1.2)	CsF 262 (3.2)	19 (3)	16	19f 101 (1.15)	Et ₂ NH 1 Tropfen	8	2-IV-f 287 (73)
46	318 (0.521)	18b 85 (1.2)	CsF 253 (3.2)	18 (3)	16	19g 109 (1.2)	Et ₂ NH 1 Tropfen	5	2-IV-g 320 (79)
47	315 (0.516)	18n 267 (1.2)	Cs ₂ CO ₃ 538 (3.2)	18 (3)	16	19g 108 (1.2)	Et ₂ NH 1 Tropfen	5	13-IV-g 289 (57)
48	315 (0.516)	18q 309 (1.2)	Cs ₂ CO ₃ 538 (3.2)	18 (3)	16	19g 109 (1.2)	Et ₂ NH 1 Tropfen	5	16-IV-g 334 (61)

Tabelle 4.7: Experimentelle Details zur Kupplungs-Kondensations-Sequenz (GM7).

Ansatz	Brom-aldehyd [mg] (mmol)	Boronsäure /-ester [mg] (Äq.)	Base [mg] (Äq.)	Pd(PPh ₃) ₄ [mg] (mol%)	T [h]	Akzeptor [mg] (Äq.)	Organo- kat. [mg] (Äq.)	T [h]	Chromophor [mg] (%)
49	366 (0.599)	18b 98 (1.2)	CsF 292 (3.2)	21 (3)	16	19i 147 (1.2)	NH ₄ OAc 46 (1.0)	6	2-IV-i 266 (55)
50	330 (0.540)	18b 88 (1.2)	CsF 262 (3.2)	19 (3)	16	19k 140 (1.3)	NH ₄ OAc 42 (1.0)	6	2-IV-k 395 (91)



51	345 (0.500)	18b 600 (2.4)	CsF 486 (6.4)	35 (6)	16	19b 80 (1.2)	NH ₄ OAc 39 (1.0)	5	16-V-b 511 (73)
----	-------------	-------------------------	------------------	--------	----	------------------------	---------------------------------	---	---------------------------

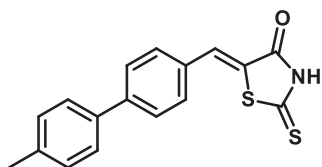


52	354 (0.551)	18a 81 (1.2)	CsF 268 (3.2)	19 (3)	14	19a 71 (1.5)	NH ₄ OAc 42 (1.0)	8	1-VI-a 332 (86)
53	482 (0.750)	18b 122 (1.2)	CsF 365 (3.2)	26 (3)	14	19a 96 (1.5)	NH ₄ OAc 58 (1.0)	8	2-VI-a 503 (93)
54	312 (0.485)	18d 133 (1.2)	CsF 236 (3.2)	17 (3)	16	19a 62 (1.5)	NH ₄ OAc 37 (1.0)	8	3-VI-a 336 (95)
55	339 (0.527)	18n 272 (1.2)	CsF 256 (3.2)	18 (3)	16	19a 68 (1.5)	NH ₄ OAc 40 (1.0)	8	13-VI-a 397 (81)
56	324 (0.504)	18b 82 (1.2)	CsF 245 (3.2)	18 (3)	16	19b 81 (1.2)	NH ₄ OAc 39 (1.0)	6	2-IV-b 335 (87)
57	332 (0.516)	18n 267 (1.2)	CsF 251 (3.2)	18 (3)	16	19b 83 (1.2)	NH ₄ OAc 40 (1.0)	6	13-VI-b 400 (79)
58	356 (0.554)	18q 332 (1.2)	CsF 269 (3.2)	19 (3)	16	19b 89 (1.2)	NH ₄ OAc 43 (1.0)	6	16-VI-b 520 (89)
59	340 (0.530)	18b 87 (1.2)	CsF 258 (3.2)	18 (3)	14	19c 94 (1.2)	NH ₄ OAc 41 (1.0)	6	2-VI-c 365 (88)
60	321 (0.499)	18d 137 (1.2)	CsF 241 (3.2)	17 (2)	16	19c 88 (1.2)	NH ₄ OAc 39 (1.0)	6	3-VI-c 375 (95)
61	310 (0.482)	18h 130 (1.2)	CsF 234 (3.2)	17 (3)	14	19c 85 (1.2)	NH ₄ OAc 37 (1.0)	6	7-VI-c 322 (85)
62	371 (0.577)	18i 247 (1.2)	CsF 281 (3.2)	20 (3)	16	19c 102 (1.2)	NH ₄ OAc 45 (1.0)	6	8-VI-c 355 (67)
63	363 (0.565)	18j 255 (1.2)	CsF 275 (3.2)	20 (3)	16	19c 100 (1.2)	NH ₄ OAc 44 (1.0)	6	9-VI-c 391 (74)
64	330 (0.513)	18k 76 (1.2)	CsF 250 (3.2)	18 (3)	16	19c 91 (1.2)	NH ₄ OAc 40 (1.0)	6	10-VI-c 308 (78)
65	345 (0.537)	18l 134 (1.2)	CsF 261 (3.2)	19 (3)	16	19c 95 (1.2)	NH ₄ OAc 41 (1.0)	6	11-VI-c 333 (80)
66	315 (0.490)	18m 218 (1.2)	CsF 238 (3.2)	17 (3)	16	19c 87 (1.2)	NH ₄ OAc 38 (1.0)	6	12-VI-c 383 (84)
67	322 (0.501)	18n 259 (1.2)	CsF 244 (3.2)	17 (3)	16	19c 89 (1.2)	NH ₄ OAc 39 (1.0)	6	13-VI-c 417 (83)
68	338 (0.526)	18q 315 (1.2)	CsF 256 (3.2)	18 (3)	16	19c 93 (1.2)	NH ₄ OAc 41 (1.0)	6	16-VI-c 446 (80)
69	321 (0.499)	18a 73 (1.2)	CsF 243 (3.2)	17 (3)	14	19d 105 (1.1)	NH ₄ OAc 39 (1.0)	7	1-VI-d 360 (89)
70	332 (0.516)	18h 139 (1.2)	CsF 250 (3.2)	18 (3)	14	19d 118 (1.2)	NH ₄ OAc 41 (1.0)	7	7-VI-d 373 (86)
71	436 (0.678)	18i 305 (1.2)	CsF 330 (3.2)	24 (3)	16	19d 156 (1.2)	NH ₄ OAc 52 (1.0)	7	8-VI-d 519 (79)
72	504 (0.784)	18j 353 (1.2)	CsF 381 (3.2)	27 (3)	16	19d 173 (1.2)	NH ₄ OAc 60 (1.0)	7	9-VI-d 630 (82)

Tabelle 4.7: Experimentelle Details zur Kupplungs-Kondensations-Sequenz (GM7).

Ansatz	Brom- aldehyd [mg] (mmol)	Boronsäure /-ester [mg] (Äq.)	Base [mg] (Äq.)	Pd(PPh ₃) ₄ [mg] (mol%)	T [h]	Akzeptor [mg] (Äq.)	Organo- kat. [mg] (Äq.)	T [h]	Chromophor [mg] (%)
73	332 (0.516)	18n 267 (1.2)	CsF 251 (3.2)	18 (3)	16	19d 118 (1.2)	NH ₄ OAc 40 (1.0)	7	13-VI-d 445 (83)
74	327 (0.509)	18b 83 (1.2)	CsF 248 (3.2)	18 (3)	16	19e 89 (1.2)	Et ₂ NH 1 Tropfen	4	2-VI-e 314 (79)
75	324 (0.504)	18b 82 (1.2)	CsF 245 (3.2)	18 (3)	16	19e 188 (2.1)	NH ₄ OAc 47 (1.2)	8	2-VI-e2 134 (32)
76	310 (0.482)	18d 133 (1.2)	CsF 236 (3.2)	17 (3)	16	19e 85 (1.2)	Et ₂ NH 1 Tropfen	4	3-VI-e 309 (81)
77	452 (0.703)	18b 115 (1.2)	CsF 342 (3.2)	24 (3)	14	19f 137 (1.2)	NH ₄ OAc 54 (1.0)	8	2-VI-f 490 (87)
78	331 (0.515)	18l 129 (1.2)	CsF 250 (3.2)	18 (3)	16	19f 100 (1.2)	NH ₄ OAc 40 (1.0)	8	11-VI-f 288 (71)
79	326 (0.507)	18m 226 (1.2)	CsF 247 (3.2)	18 (3)	16	19f 99 (1.2)	NH ₄ OAc 39 (1.0)	8	12-VI-f 394 (82)
80	323 (0.502)	18n 260 (1.2)	CsF 244 (3.2)	17 (3)	16	19f 98 (1.2)	NH ₄ OAc 39 (1.0)	8	13-VI-f 411 (81)
81	330 (0.513)	18q 308 (1.2)	CsF 250 (3.2)	18 (3)	16	19f 100 (1.2)	NH ₄ OAc 40 (1.0)	8	16-VI-f 436 (79)
82	335 (0.521)	18b 85 (1.2)	CsF 253 (3.2)	18 (3)	14	19g 109 (1.2)	Et ₂ NH 1 Tropfen	4	2-VI-g 325 (77)
83	331 (0.515)	18l 129 (1.2)	CsF 250 (3.2)	17 (3)	16	19g 108 (1.2)	Et ₂ NH 1 Tropfen	4	11-VI-g 288 (69)
84	330 (0.513)	18n 266 (1.2)	CsF 249 (3.2)	18 (3)	16	19g 107 (1.2)	Et ₂ NH 1 Tropfen	4	13-VI-g 376 (72)
85	320 (0.498)	18q 299 (1.2)	Cs ₂ CO ₃ 500 (3.2)	17 (3)	16	19g 104 (1.2)	Et ₂ NH 1 Tropfen	4	16-VI-g 371 (68)
86	406 (0.632)	18b 104 (1.2)	CsF 307 (3.2)	22 (3)	16	19h 166 (1.2)	NH ₄ OAc 49 (1.0)	5	2-VI-h 404 (75)
87	324 (0.504)	18n 261 (1.2)	CsF 245 (3.2)	18 (3)	16	19h 132 (1.2)	NH ₄ OAc 39 (1.0)	5	13-VI-h 413 (77)
88	340 (0.529)	18b 86 (1.2)	CsF 257 (3.2)	18 (3)	14	19k 127 (1.2)	NH ₄ OAc 41 (1.0)	6	2-VI-k 358 (81)

5-[[4'-Methyl-(1,1'-biphenyl)-4-yl]methylen]-2-thioxothiazolidin-4-on

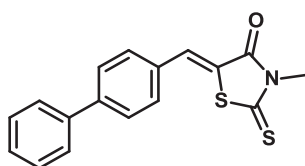


2-I-b
 $C_{17}H_{13}NOS_2$
 [311.42]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 15:1) und anschließender Umkristallisation in Ethanol konnte das Produkt **2-I-b** mit einer Ausbeute von 81 % (254 mg, 0.816 mmol) in Form gelber Kristalle gewonnen werden.

Smp.: 243 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 1:1) = 0.72. **¹H-NMR** (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 2.35 (s, 3 H), 7.25 – 7.36 (m, 2 H), 7.62 – 7.70 (m, 5 H), 7.81 – 7.86 (m, 2 H), 13.84 (s (breit), 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 20.8 (CH₃), 125.0 (C_{quart.}), 126.7 (2 CH), 127.2 (2 CH), 129.7 (2 CH), 131.2 (2 CH), 131.3 (CH), 131.7 (C_{quart.}), 135.8 (C_{quart.}), 137.9 (C_{quart.}), 142.0 (C_{quart.}), 169.4 (C_{quart.}), 195.5 (C_{quart.}). **MS (EI)** *m/z* (%): 311 (42, [M]⁺), 224 (100, [C₁₅H₁₂S]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3098 (w), 1709 (w), 1589 (m), 1574 (w), 1500 (w), 1433 (w), 1418 (w), 1402 (w), 1344 (w), 1290 (w), 1283 (w), 1236 (w), 1167 (m), 1153 (m), 1123 (w), 1099 (w), 1059 (m), 1034 (w), 1002 (m), 980 (w), 968 (w), 932 (w), 912 (m), 851 (w), 797 (s), 745 (m), 729 (m), 721 (m), 708 (w), 677 (s), 644 (m), 627 (m). **EA** ber. für C₁₇H₁₃NOS₂ [311.4]: C 65.56; H 4.21; N 4.50; S 20.59, gef.: C 65.30; H 4.33; N 4.46; S 20.30. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 293 (14), 398 (44). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 470, 3900. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: >1998.

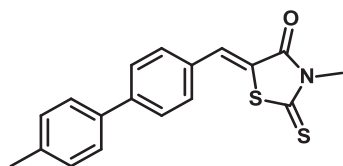
5-(Biphenyl-4-ylmethylen)-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on



1-l-c
 $C_{17}H_{13}NOS_2$
 [311.42]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Dichlormethan 6:1) konnte das Produkt **1-l-c** mit einer Ausbeute von 91 % (282 mg, 0.906 mmol) in Form gelber Kristalle isoliert werden.

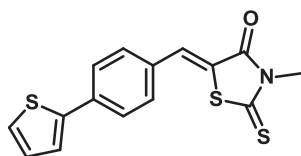
Smp.: 135 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Dichlormethan 1:1) = 0.58. **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ 3.48 (s, 3 H), 7.34 – 7.74 (m, 10 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ 31.4 (CH₃), 123.0 (C_{quart.}), 127.2 (2 CH), 128.0 (2 CH), 128.4 (CH), 129.2 (2 CH), 131.4 (2 CH), 132.3 (C_{quart.}), 132.8 (CH), 139.6 (C_{quart.}), 143.5 (C_{quart.}), 167.9 (C_{quart.}), 193.5 (C_{quart.}). **MS (EI)** *m/z* (%): 311 (43, [M]⁺), 235 (2, [C₁₆H₁₃NO]⁺), 210 (100, [C₁₄H₁₀S]⁺), 165 (21, [C₁₈H₉]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3013 (w), 2876 (w), 1869 (w), 1709 (m), 1670 (w), 1589 (w), 1553 (w), 1520 (w), 1422 (m), 1352 (w), 1292 (s), 1261 (m), 1126 (s), 1098 (m), 1072 (m), 1018 (m), 993 (m), 922 (m), 829 (m), 797 (m), 762 (s), 737 (m), 716 (m), 696 (m), 679 (s), 623 (m). **EA** ber. für C₁₇H₁₃NOS₂ [311.4]: C 65.56; H 4.21; N 4.50, gef.: C 65.56; H 4.00; N 4.51. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ ($\epsilon \cdot 10^3$ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 293 (18), 396 (42). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 451, 3100. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: >1998.

3-Methyl-5-[[4'-Methyl-(1,1'-biphenyl)-4-yl]methylen]-2-thioxothiazolidin-4-on

2-I-c
 $C_{18}H_{15}NOS_2$
 [325.45]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Dichlormethan 6:1) konnte das Produkt **2-I-c** mit einer Ausbeute von 94 % (305 mg, 0.937 mmol) in Form gelber Kristalle dargestellt werden.

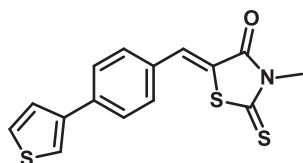
Smp.: 192 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.24. **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ 2.41 (s, 3 H), 3.53 (s, 3 H), 7.26 – 7.31 (m, 2 H), 7.51 – 7.59 (m, 4 H), 7.67 – 7.73 (m, 2 H), 7.77 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ 21.3 (CH₃), 31.4 (CH₃), 122.7 (C_{quart.}), 127.1 (2 CH), 127.8 (2 CH), 129.9 (2 CH), 131.4 (2 CH), 132.0 (C_{quart.}), 133.0 (CH), 136.8 (C_{quart.}), 138.5 (C_{quart.}), 143.6 (C_{quart.}), 168.0 (C_{quart.}), 193.6 (C_{quart.}). **MS (EI)** *m/z* (%): 325 (56, [M]⁺), 224 (100, [C₁₅H₁₂S]⁺), 152 (3, [C₁₂H₈]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3028 (w), 2941 (w), 2916 (w), 2860 (w), 1703 (s), 1608 (w), 1591 (m), 1574 (w), 1553 (w), 1495 (w), 1447 (w), 1420 (m), 1400 (w), 1354 (w), 1287 (s), 1236 (m), 1196 (w), 1186 (w), 1123 (s), 1098 (s), 1036 (w), 1020 (w), 989 (m), 953 (m), 922 (w), 901 (w), 831 (w), 802 (s), 739 (w), 719 (m), 687 (m), 665 (m), 644 (w), 621 (w). **EA** ber. für C₁₈H₁₅NOS₂ [325.5]: C 66.43; H 4.65; N 4.30, gef.: C 66.42; H 4.79; N 4.12. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 296 (14), 399 (39). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 458, 3200. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: >1998.

3-Methyl-5-[4-(thiophen-2-yl)benzyliden]-2-thioxothiazolidin-4-on

6-I-c
 $C_{15}H_{11}NOS_3$
 [317.45]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Dichlormethan 3:2) und anschließender Umkristallisation aus einer *n*-Hexan/Dichlormethan-Lösung konnte das Produkt **6-I-c** mit einer Ausbeute von 87 % (276 mg, 0.869 mmol) in Form gelber Kristallplättchen gewonnen werden.

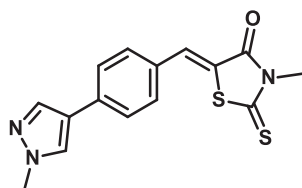
Smp.: 194 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Dichlormethan 1:1) = 0.45. **¹H-NMR** (600 MHz, CD₂Cl₂/CS₂ 4:1): δ 3.53 (s, 3 H), 7.14 (dd, ³*J* = 5.0 Hz, ³*J* = 3.7 Hz, 1 H), 7.38 (dd, ³*J* = 5.2 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1 H), 7.44 (dd, ³*J* = 3.7 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1 H), 7.54 – 7.56 (m, 2 H), 7.71 (s, 1 H), 7.72 – 7.75 (m, 2 H). **¹³C-NMR** (150 MHz, CD₂Cl₂/CS₂ 4:1): δ 31.7 (CH₃), 123.6 (C_{quart.}), 125.2 (CH), 127.0 (2 CH), 127.2 (CH), 129.2 (CH), 132.0 (2 CH), 132.5 (CH), 132.9 (C_{quart.}), 137.1 (C_{quart.}), 143.6 (C_{quart.}), 167.6 (C_{quart.}), 192.8 (C_{quart.}). **MS (EI)** *m/z* (%): 317 (62, [M]⁺), 216 (100, [C₁₂H₈S]⁺), 184 (6, [C₁₂H₈S]⁺), 171 (18, [C₁₁H₇S]⁺), 158 (3, [C₅H₄NOS₂]⁺), 134 (14, [C₈H₆S]⁺), 108 (9, [C₆H₄S]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3094 (w), 3071 (w), 3013 (w), 2361 (w), 2322 (w), 1705 (s), 1668 (w), 1607 (w), 1587 (m), 1527 (w), 1499 (w), 1456 (w), 1437 (w), 1424 (m), 1356 (w), 1281 (m), 1265 (m), 1217 (m), 1192 (m), 1119 (m), 1098 (m), 1080 (m), 1057 (m), 1028 (w), 1015 (w), 991 (m), 962 (w), 951 (m), 909 (m), 824 (s), 808 (s), 739 (m), 706 (s), 689 (s), 660 (m), 621 (m). **EA** ber. für C₁₅H₁₁NOS₃ [317.5]: C 56.75; H 3.49; N 4.41, gef.: C 56.79; H 3.28; N 4.32. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 264 (12), 306 (15), 411 (44). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 490, 3900. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1846 (irreversible).

3-Methyl-5-(4-(thiophen-3-yl)benzyliden)-2-thioxothiazolidin-4-on

5-I-c
 $C_{15}H_{11}NOS_3$
 [317.45]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Dichlormethan 3:2) und anschließender Umkristallisation aus einer *n*-Hexan/Dichlormethan-Lösung konnte das Produkt **5-I-c** mit einer Ausbeute von 85 % (269 mg, 0.847 mmol) in Form gelb-organger Kristalle isoliert werden.

Smp.: 205 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Dichlormethan 1:1) = 0.45. **¹H-NMR** (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.50 (s, 3 H), 7.45 – 7.48 (m, 2 H), 7.54 – 7.59 (m, 2 H), 7.63 (dd, ⁴*J* = 2.6 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H), 7.73 – 7.75 (m, 3 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 31.7 (CH₃), 122.6 (CH), 123.2 (C_{quart.}), 126.5 (CH), 127.4 (CH), 127.6 (2 CH), 131.9 (2 CH), 132.6 (C_{quart.}), 133.1 (CH), 138.4 (C_{quart.}), 141.4 (C_{quart.}), 168.3 (C_{quart.}), 194.2 (C_{quart.}). **MS (EI) *m/z* (%)**: 317 (51, [M]⁺), 301 (11, [C₁₄H₈NOS₃]⁺), 216 (100, [C₁₂H₈S₂]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3401 (w), 3094 (w), 3007 (w), 2938 (w), 2359 (w), 1838 (w), 1734 (w), 1707 (m), 1678 (m), 1587 (w), 1557 (w), 1530 (w), 1497 (w), 1452 (w), 1422 (m), 1352 (w), 1290 (s), 1229 (w), 1198 (w), 1125 (m), 1099 (m), 1088 (m), 1014 (w), 993 (w), 922 (w), 864 (w), 842 (m), 781 (s), 718 (s), 681 (m), 646 (w), 621 (w). **EA** ber. für C₁₅H₁₁NOS₃ [317.5]: C 56.75; H 3.49; N 4.41, gef.: C 56.95; H 3.34; N 4.37. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 296 (15), 402 (38). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 463, 3300. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: >1998.

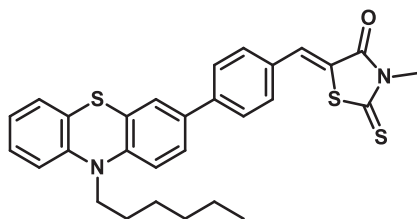
3-Methyl-5-[4-(1-methyl-1H-pyrazol-4-yl)benzyliden]-2-thioxothiazolidin-4-on**11-l-c**C₁₅H₁₃N₃OS₂

[315.41]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 40:1) und anschließender Umkristallisation aus einer *n*-Hexan/Dichlormethan-Lösung konnte das Produkt **11-l-c** mit einer Ausbeute von 59 % (186 mg, 0.590 mmol) in Form gelber, voluminöser Kristalle isoliert werden.

Smp.: 228 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 30:1) = 0.58. **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ 3.46 (s, 3 H), 3.91 (s, 3 H), 7.64 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H), 7.77 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H), 7.83 (s, 1 H), 7.99 (s, 1 H), 8.30 (s, 1H). **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ 31.2 (CH₃), 38.8 (CH₃), 120.9 (C_{quart.}), 121.1 (C_{quart.}), 125.6 (2 CH), 128.9 (CH), 130.4 (C_{quart.}), 131.6 (2 CH), 132.7 (CH), 135.4 (C_{quart.}), 136.7 (CH), 167.1 (C_{quart.}), 193.4 (C_{quart.}). **MS (EI)** *m/z* (%): 315 (66, [M]⁺), 214 (100, [C₁₂H₁₀N₂S]⁺), 43 (54, [CH₃N₂]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2922 (w), 2398 (w), 1701 (m), 1586 (m), 1547 (m), 1423 (w), 1356 (w), 1290 (s), 1194 (m), 1123 (m), 1098 (m), 1055 (m), 983 (m), 949 (m), 901 (m), 881 (m), 824 (s), 812 (s), 741 (m), 719 (m), 658 (m), 619 (m). **EA** ber. für C₁₅H₁₃N₃OS₂ [315.4]: C 57.12; H 4.15; N 13.32, gef.: C 57.08; H 4.40; N 13.15. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 298 (13), 408 (25). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 485, 3900. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1695 (irreversible).

5-[4-(10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)benzyliden]-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on

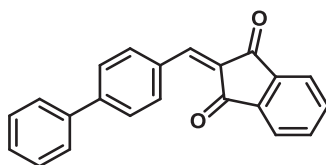


14-I-c
 $C_{29}H_{28}N_2OS_3$
 [516.74]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **14-I-c** mit einer Ausbeute von 79 % (201 mg, 0.389 mmol) in Form orange-roter Kristallnadeln isoliert werden.

Smp.: 130 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.42. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 0.86 – 0.97 (m, 3 H), 1.29 – 1.39 (m, 4 H), 1.45 – 1.57 (m, 2 H), 1.85 (quin, ³*J* = 7.6 Hz, 2 H), 3.49 (s, 3 H), 3.95 (d, ³*J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.88 – 6.98 (m, 2 H), 7.02 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.10 (dd, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.17 (ddd, ³*J* = 8.2 Hz, ³*J* = 7.2 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.43 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.52 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.61 – 7.67 (m, 2 H), 7.72 – 7.79 (m, 3 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 14.7 (CH₃), 23.7 (CH₂), 27.5 (CH₂), 27.7 (CH₂), 31.6 (CH₃), 32.5 (CH₂), 48.1 (CH₂), 116.4 (CH), 116.6 (CH), 123.3 (C_{quart.}), 123.4 (CH), 124.8 (C_{quart.}), 126.1 (CH), 126.2 (C_{quart.}), 126.8 (CH), 127.7 (2 CH), 128.0 (CH), 128.2 (CH), 132.2 (2 CH), 132.7 (C_{quart.}), 133.0 (CH), 134.1 (C_{quart.}), 142.6 (C_{quart.}), 145.3 (C_{quart.}), 146.1 (C_{quart.}), 167.7 (C_{quart.}), 193.6 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₂₉H₂₈N₂OS₃ *m/z*: ber.: 516.14; gef.: 516.2 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3063 (w), 2957 (w), 2924 (w), 2853 (w), 2361 (w), 2345 (w), 1713 (s), 1587 (m), 1572 (M), 1545 (w), 1493 (w), 1464 (s), 1441 (m), 1425 (m), 1395 (w), 1358 (m), 1290 (s), 1277 (s), 1248 (s), 1223 (w), 1194 (m), 1180 (w), 1128 (m), 1123 (s), 1101 (m), 1047 (w), 1038 (w), 991 (w), 955 (w), 907 (w), 878 (w), 872 (w), 813 (w), 808 (s), 721 (s), 718 (m), 716 (m), 667 (w). **EA** ber. für C₂₉H₂₈N₂OS₃ [516.7]: C 67.41; H 5.46; N 5.42; S 18.62, gef.: C 67.17; H 5.42; N 5.28; S 18.33. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 261 (30), 302 (20), 384 (24), 438 (26). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 555, 4800. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2}** vs NHE [mV]: 953, 1659.

2-(Biphenyl-4-ylmethyl)-1*H*-inden-1,3[2*H*]-dion

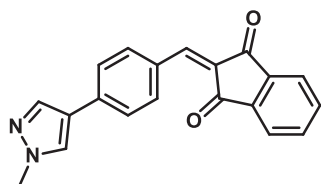


1-l-e
C₂₂H₁₄O₂
[310.35]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Dichlormethan 15:1) und anschließender Umkristallisation aus einer *n*-Hexan/Dichlormethan-Lösung konnte das Produkt **1-l-e** mit einer Ausbeute von 82 % (254 mg, 0.818 mmol) in Form eines gelben, voluminösen Feststoffs isoliert werden.

Smp.: 144 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Dichlormethan 1:1) = 0.26. **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ 7.27 – 7.42 (m, 3 H), 7.54 – 7.60 (m, 2 H), 7.61 – 7.67 (m, 2 H), 7.67 – 7.74 (m, 2 H), 7.82 (s, 1 H), 7.87 – 7.95 (m, 2 H), 8.42 – 8.48 (m, 2 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ 123.4 (CH), 123.5 (CH), 127.4 (2 CH), 127.5 (2 CH), 128.5 (CH), 129.0 (C_{quart.}), 129.1 (2 CH), 132.3 (C_{quart.}), 135.0 (2 CH), 135.3 (CH), 135.5 (CH), 139.9 (C_{quart.}), 140.2 (C_{quart.}), 142.7 (C_{quart.}), 145.9 (C_{quart.}), 146.5 (CH), 189.3 (C_{quart.}), 190.5 (C_{quart.}). **MS (EI)** *m/z* (%): 310 (37, [M]⁺), 282 (3, [C₂₁H₁₄O]⁺), 233 (21, [C₁₆H₁₀O₂]⁺), 200 (100). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3389 (w), 3055 (w), 3032 (w), 1724 (m), 1682 (s), 1616 (m), 1578 (s), 1551 (m), 1487 (w), 1450 (w), 1418 (w), 1383 (w), 1352 (m), 1335 (w), 1323 (w), 1287 (w), 1252 (w), 1219 (w), 1198 (m), 1152 (m), 1082 (m), 989 (m), 968 (w), 841 (m), 812 (w), 760 (s), 737 (s), 721 (m), 691 (m), 681 (m), 646 (w). **EA** ber. für C₂₂H₁₄O₂ [310.4]: C 85.14; H 4.55, gef.: C 84.93; H 4.62. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 255 (22), 266 (21), 381 (40). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$, **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 462, 4600. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: >1998.

2-[4-(1-Methyl-1H-pyrazol-4-yl)benzyliden]-1H-inden-1,3[2H]-dion

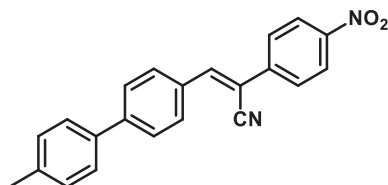


11-I-e
 $C_{20}H_{14}N_2O_2$
 [314.34]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 40:1) und anschließender Umkristallisation aus einer *n*-Hexan/Dichlormethan-Lösung konnte das Produkt **11-I-e** mit einer Ausbeute von 71 % (223 mg, 0.708 mmol) in Form eines gelb-orangen voluminösen Feststoffs isoliert werden.

Smp.: 209 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 15:1) = 0.65. **¹H-NMR** (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.94 (s, 3 H), 7.62 – 7.67 (m, 2 H), 7.79 (s, 1 H), 7.80 – 7.87 (m, 4 H), 7.94 – 8.03 (m, 2 H), 8.48 – 8.54 (m, 2 H). **¹³C-NMR** (150 MHz, CD₂Cl₂): δ 39.7 (CH₃), 122.6 (C_{quart.}), 123.5 (CH), 123.6 (CH), 125.7 (2 CH), 128.4 (CH), 128.9 (C_{quart.}), 131.8 (C_{quart.}), 135.65 (CH), 135.73 (2 CH), 135.8 (CH), 137.5 (CH), 138.4 (C_{quart.}), 140.6 (C_{quart.}), 143.1 (C_{quart.}), 146.5 (CH), 189.7 (C_{quart.}), 190.7 (C_{quart.}). **MS (EI)** *m/z* (%): 314 (97, [M]⁺), 313 (100, [M-H]⁺), 286 (6, [C₁₉H₁₄N₂O]⁺), 233 (3, [C₁₆H₉O₂]⁺), 157 (5, [C₁₀H₉N₂]⁺), 129 (2, [C₉H₅O]⁺), 104 (3, [C₇H₄O]⁺), 76 (4, [C₆H₄]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3107 (w), 3084 (w), 1717 (w), 1672 (s), 1626 (w), 1593 (w), 1578 (m), 1556 (s), 1541 (s), 1510 (m), 1469 (w), 1439 (m), 1415 (w), 1379 (m), 1354 (m), 1339 (m), 1321 (m), 1310 (w), 1285 (w), 1256 (w), 1213 (w), 1190 (s), 1159 (m), 1088 (m), 1074 (m), 1059 (w), 993 (m), 982 (w), 949 (s), 833 (m), 810 (m), 743 (s), 733 (w). **EA** ber. für C₂₀H₁₄N₂O₂ [314.3]: C 76.42; H 4.49; N 8.91, gef.: C 76.24; H 4.45; N 8.83. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 258 (22), 265 (21), 403 (38). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 486, 4200. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1545 (irreversible).

3-(4'-Methyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-(4-nitrophenyl)acrylnitril

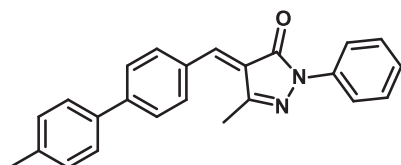
**2-I-f**C₂₂H₁₆N₂O₂

[340.37]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 20:1) konnte das Produkt **2-I-f** mit einer Ausbeute von 86 % (293 mg, 0.861 mmol) in Form gelber, voluminöser Kristalle isoliert werden.

Smp.: 158 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.19. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 2.40 (s, 3 H), 7.31 (d, ³J = 7.9 Hz, 2 H), 7.61 – 7.68 (m, 2 H), 7.80 – 7.87 (m, 2 H), 8.03 – 8.10 (m, 2 H), 8.11 – 8.17 (m, 2 H), 8.18 (s, 1 H), 8.30 – 8.42 (m, 2 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 21.3 (CH₃), 109.4 (C_{quart.}), 118.0 (C_{quart.}), 125.1 (2 CH), 127.7 (2 CH), 127.8 (2 CH), 128.0 (2 CH), 130.6 (2 CH), 131.4 (2 CH), 133.0 (C_{quart.}), 137.5 (C_{quart.}), 139.0 (C_{quart.}), 141.7 (C_{quart.}), 144.6 (C_{quart.}), 146.2 (CH), 148.7 (C_{quart.}). **MS (EI)** *m/z* (%): 340 (100, [M]⁺), 294 (4, [C₂₂H₁₆N]⁺), 279 (10, [C₂₁H₁₃N]⁺), 91 (2, [C₇H₇]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3030 (w), 2968 (w), 2920 (w), 2214 (w), 1911 (w), 1584 (m), 1506 (m), 1497 (m), 1447 (w), 1418 (w), 1387 (w), 1328 (s), 1283 (w), 1227 (w), 1196 (m), 1182 (m), 1109 (m), 1034 (w), 1002 (w), 955 (w), 912 (m), 855 (s), 806 (s), 797 (m), 775 (w), 750 (m), 733 (m), 692 (m), 673 (w). **EA** ber. für C₂₂H₁₆N₂O₂ [340.4]: C 77.63; H 4.74; N 8.23, gef.: C 77.66; H 4.73; N 8.13. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 294 (15), 364 (23). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 513, 8000. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: >1998.

3-Methyl-4-{{[4'-methyl-(1,1'-biphenyl)-4-yl]methylen}-1-phenyl-1*H*-pyrazol-5[4*H*]-on

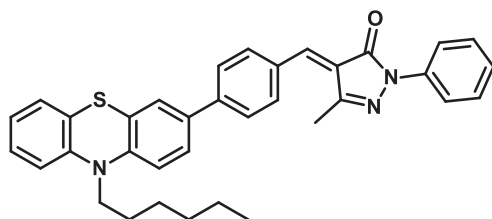


2-I-g
C₂₄H₂₀N₂O
[352.43]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 20:1) konnte das Produkt **2-I-g** mit einer Ausbeute von 87 % (306 mg, 0.868 mmol) in Form eines orange-roten Feststoffs isoliert werden.

Smp.: 105 – 109 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.18. **¹H-NMR** (600 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 2.38 (s, 3 H), 2.41 (s, 3 H), 7.16 (dt, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1 H), 7.31 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 2 H), 7.40 (t, ³*J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.65 (d, ³*J* = 7.7 Hz, 2 H), 7.69 (s, 1 H), 7.79 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2 H), 8.04 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2 H), 8.73 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2 H). **¹³C-NMR** (150 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 13.6 (CH₃), 21.4 (CH₃), 119.1 (2 CH), 125.0 (CH), 127.4 (2 CH), 127.8 (2 CH), 129.4 (2 CH), 130.6 (2 CH), 133.1 (C_{quart.}), 135.1 (C_{quart.}), 135.6 (2 CH), 137.5 (C_{quart.}), 139.1 (C_{quart.}), 139.7 (C_{quart.}), 145.9 (C_{quart.}), 147.3 (CH), 151.8 (C_{quart.}), 162.5 (C_{quart.}). **MS (EI)** *m/z* (%): 352 (100, [M]⁺), 261 (13, [C₁₇H₁₃N₂O]⁺), 185 (45, [C₁₁H₉N₂O]⁺), 91 (6, [C₇H₇]⁺), 77 (8, [C₆H₅]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3030 (w), 2914 (w), 1680 (m), 1614 (w), 1591 (m), 1560 (w), 1547 (m), 1493 (m), 1410 (w), 1366 (w), 1314 (s), 1196 (m), 1148 (m), 1136 (m), 1111 (w), 1099 (w), 1034 (w), 995 (m), 922 (w), 855 (m), 806 (s), 768 (m), 747 (s), 689 (m), 665 (m), 646 (w). **EA** ber. für C₂₄H₂₀N₂O [352.4]: C 81.79; H 5.72; N 7.95, gef.: C 81.68; H 5.81; N 7.85. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 250 (25), 367 (35). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 412, 3000. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1568 (irreversible).

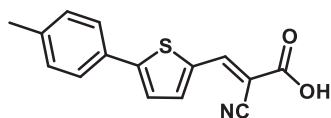
4-[4-(10-Hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)benzyliden]-3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazol-5[4H]-on



14-I-g
C₃₅H₃₃N₃OS
[543.72]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 30:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **14-I-g** mit einer Ausbeute von 76 % (207 mg, 0.381 mmol) in Form eines kristallinen, schwarz-roten Feststoffs isoliert werden.

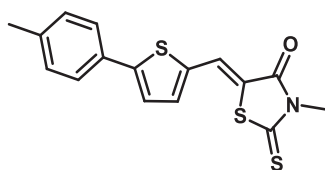
Smp.: 58 – 61 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.29. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.86 – 0.94 (m, 3 H), 1.28 – 1.41 (m, 4 H), 1.43 – 1.56 (m, 2 H), 1.84 (quin, ³J = 7.6 Hz, 2 H), 2.37 (s, 3 H), 3.96 (d, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 6.94 (dt, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H), 6.99 (d, ³J = 7.7 Hz, 1 H), 7.06 (d, ³J = 8.5 Hz, 1 H), 7.11 (d, ⁴J = 1.6 Hz, 1 H), 7.12 – 7.22 (m, 2 H), 7.36 – 7.45 (m, 2 H), 7.51 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.59 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.67 (s, 1 H), 7.73 – 7.80 (m, 2 H), 8.01 – 8.08 (m, 2 H), 8.68 – 8.75 (m, 2 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 13.6 (CH₃), 14.5 (CH₃), 23.5 (CH₂), 27.4 (CH₂), 27.6 (CH₂), 32.4 (CH₂), 48.1 (CH₂), 116.6 (CH), 116.7 (CH), 119.1 (2 CH), 123.5 (CH), 124.9 (C_{quart.}), 125.0 (CH), 126.1 (C_{quart.}), 126.3 (CH), 126.8 (2 CH), 127.1 (CH), 127.6 (C_{quart.}), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 129.4 (2 CH), 133.0 (C_{quart.}), 134.3 (C_{quart.}), 135.7 (2 CH), 139.8 (C_{quart.}), 144.7 (C_{quart.}), 145.4 (C_{quart.}), 146.4 (C_{quart.}), 147.3 (CH), 151.9 (C_{quart.}), 162.6 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₃₅H₃₃N₃OS *m/z*: ber.: 543.72; gef.: 543.2 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953 (w), 2924 (w), 2855 (w), 1680 (w), 1616 (w), 1586 (m), 1574 (m), 1559 (m), 1541 (w), 1497 (m), 1460 (s), 1443 (m), 1427 (w), 1395 (w), 1362 (m), 1316 (s), 1289 (m), 1250 (m), 1225 (w), 1192 (m), 1142 (m), 1119 (m), 1111 (w), 1040 (w), 995 (m), 963 (w), 922 (w), 899 (w), 883 (w), 851 (w), 808 (m), 753 (m), 748 (s), 691 (m), 667 (m), 640 (w). **EA** ber. für C₃₅H₃₃N₃OS [543.7]: C 77.31; H 6.12; N 7.73; S 5.90, gef.: C 77.38; H 6.05; N 7.68; S 5.75. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 259 (35), 334 (20), 442 (15). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 561, 4800. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2}** vs NHE [mV]: 928, 1606.

2-Cyano-3-[5-(*p*-tolyl)thiophen-2-yl]acrylsäure

2-II-a
 $C_{15}H_{11}NO_2S$
 [269.32]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 10:1) und anschließender Umkristallisation in Ethanol konnte das Produkt **2-II-a** mit einer Ausbeute von 61 % (163 mg, 0.605 mmol) in Form gelber Kristalle erhalten werden.

Smp.: 242 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 10:1) = 0.10. **¹H-NMR** (300 MHz, DMSO-*d*₆/CS₂ 8:1): δ 2.37 (s, 3 H), 7.30 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.65 – 7.70 (m, 3 H), 7.96 (dd, ³*J* = 4.0 Hz, ⁴*J* = 0.6 Hz, 1 H), 8.43 (d, ⁴*J* = 0.6 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (DMSO-*d*₆/CS₂ 8:1): δ 20.9 (CH₃), 99.3 (C_{quart.}), 116.6 (C_{quart.}), 124.4 (CH), 126.0 (2 CH), 129.7 (C_{quart.}), 129.9 (2 CH), 134.4 (C_{quart.}), 139.3 (C_{quart.}), 140.6 (CH), 145.8 (CH), 152.5 (C_{quart.}), 163.4 (C_{quart.}). **MS (EI)** *m/z* (%): 269 (100, [M]⁺), 252 (3, [C₁₅H₁₀NOS]⁺), 225 (15, [C₁₄H₁₁NS]⁺), 224 (11, [C₁₄H₁₀NS]⁺), 209 (5, [C₁₃H₇NS]⁺), 198 (7, [C₁₃H₁₀S]⁺). **ESI-HRMS** ber. für C₁₅H₁₁NO₂S: 269.05105; gef.: 270.0579 ([MH]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2988 (w), 2970 (w), 2911 (w), 1901 (w), 2205 (w), 1749 (w), 1684 (w), 1600 (w), 1582 (m), 1570 (m), 1499 (w), 1443 (w), 1420 (m), 1381 (w), 1339 (w), 1287 (w), 1258 (w), 1225 (m), 1188 (w), 1123 (w), 1067 (m), 1017 (w), 939 (w), 824 (w), 791 (s), 774 (m), 760 (w), 735 (m), 714 (w), 660 (w). **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 265 (5), 302 (2), 406 (15). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 506, 4900. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1691 (irreversible).

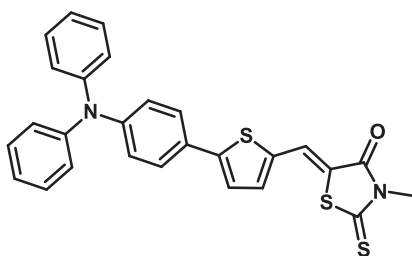
3-Methyl-2-thioxo-5-[[5-(*p*-tolyl)thiophen-2-yl]methylen]thiazolidin-4-on

2-II-c
 $C_{16}H_{13}NOS_3$
 [331.48]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 15:1) konnte das Produkt **2-II-c** mit einer Ausbeute von 76 % (251 mg, 0.757 mmol) in Form eines orange-braunen, kristallinen Feststoffs isoliert werden.

Smp.: 212 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 7:1) = 0.38. **¹H-NMR** (300 MHz, DMSO-*d*₆/CS₂ 8:1): δ 2.38 (s, 3 H), 3.43 (s, 3 H), 7.24 – 7.31 (m, 2 H), 7.63 – 7.69 (m, 3 H), 7.74 (dd, ³*J* = 4.0 Hz, ⁴*J* = 0.7 Hz, 1 H), 8.07 (d, ⁴*J* = 0.7 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, DMSO-*d*₆/CS₂ 8:1): δ 20.9 (CH₃), 31.1 (CH₃), 119.4 (C_{quart.}), 125.1 (CH), 125.7 (2 CH), 125.9 (CH), 129.7 (2 CH), 129.8 (C_{quart.}), 136.1 (C_{quart.}), 137.4 (CH), 138.8 (C_{quart.}), 152.0 (C_{quart.}), 166.4 (C_{quart.}), 191.7 (C_{quart.}). **MS (EI)** *m/z* (%): 331 (59, [M]⁺), 230 (100, [C₁₃H₁₀S]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3007 (w), 2914 (w), 1694 (s), 1578 (s), 1435 (m), 1421 (m), 1350 (m), 1289 (s), 1265 (s), 1175 (m), 1120 (m), 1117 (m), 1053 (m), 991 (m), 951 (m), 936 (w), 905 (w), 882 (w), 819 (w), 810 (w), 785 (s), 731 (m), 706 (w), 631 (m). **EA** ber. für C₁₆H₁₃NOS₃ [331.5]: C 57.97; H 3.95; N 4.23; S 29.02, gef.: C 57.73; H 3.89; N 4.26; S 28.75. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 289 (12), 313 (18), 451 (48). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 514, 2700. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1593 (irreversible).

5-[[5-(4-{Diphenylamino}phenyl)thiophen-2-yl]methylen]-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on

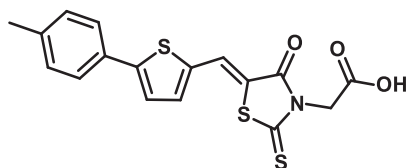


12-II-c
 $C_{27}H_{20}N_2OS_3$
 [484.66]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 20:1) konnte das Produkt **12-II-c** mit einer Ausbeute von 60 % (174 mg, 0.359 mmol) in Form eines roten, amorphen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: 150 - 154 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.39. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 3.46 (s, 3 H), 7.03 – 7.08 (m, 2 H), 7.09 – 7.15 (m, 6 H), 7.28 – 7.35 (m, 4 H), 7.44 (d, ³*J* = 4.0 Hz, 1 H), 7.56 (dd, ³*J* = 4.0 Hz, ⁴*J* = 0.7 Hz, 1 H), 7.58 – 7.62 (m, 2 H), 7.87 (d, ⁴*J* = 0.6 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 31.6 (CH₃), 120.5 (C_{quart.}), 123.1 (2 CH), 124.7 (2 CH), 124.8 (CH), 125.8 (4 CH), 126.1 (CH), 127.1 (C_{quart.}), 127.7 (2 CH), 130.3 (4 CH), 136.9 (C_{quart.}), 137.2 (CH), 147.6 (2 C_{quart.}), 149.4 (C_{quart.}), 153.3 (C_{quart.}), 167.2 (C_{quart.}), 192.5 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₂₇H₂₀N₂OS₃ *m/z*: ber.: 484.07; gef.: 484.1 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3063 (w), 3030 (w), 3011 (w), 1697 (s), 1578 (s), 1526 (w), 1485 (m), 1431 (m), 1420 (m), 1389 (w), 1348 (m), 1329 (m), 1289 (s), 1283 (s), 1269 (s), 1196 (w), 1173 (m), 1126 (m), 1076 (w), 1051 (m), 1030 (w), 989 (w), 951 (w), 883 (w), 826 (w), 806 (w), 783 (m), 747 (s), 729 (m), 694 (s), 631 (m), 621 (w). **EA** ber. für C₂₇H₂₀N₂OS₃ [484.7]: C 66.91; H 4.16; N 5.78; S 19.85, gef.: C 66.69; H 4.26; N 5.61; S 19.87. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 305 (27), 352 (15), 499 (42). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 632, 4200. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1133 (Folgereaktionen).

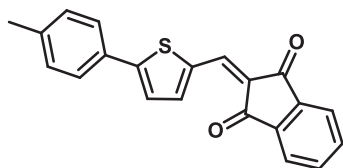
2-{4-Oxo-2-thioxo-5-[(5-{*p*-tolyl}thiophen-2-yl)methylen]thiazolidin-3-yl}essigsäure

**2-II-d**C₁₇H₁₃NO₃S₃

[375.49]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 7:1) und anschließender Umkristallisation aus einer *n*-Hexan/Dichlormethan-Lösung konnte das Produkt **2-II-d** mit einer Ausbeute von 36 % (1700 mg, 4.527 mmol) in Form eines orangen voluminösen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: 292 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 7:1) = 0.23. **¹H-NMR** (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 2.34 (s, 3 H), 4.66 (s, 2 H), 7.28 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.69 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.71 (d, ³*J* = 4.0 Hz, 1 H), 7.79 (d, ³*J* = 4.0 Hz, 1 H), 8.11 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (150 MHz, DMSO-*d*₆): δ 20.9 (CH₃), 45.7 (CH₂), 118.6 (C_{quart.}), 125.3 (CH), 125.8 (2 CH), 126.7 (CH), 129.7 (C_{quart.}), 129.9 (2 CH), 135.9 (C_{quart.}), 138.0 (CH), 139.2 (C_{quart.}), 152.3 (C_{quart.}), 166.1 (C_{quart.}), 167.2 (C_{quart.}), 191.9 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₁₇H₁₃NO₃S₃ *m/z*: ber.: 375.01; gef.: 374.8 ([M]⁺). **ESI-HRMS** ber. für C₁₇H₁₃NO₃S₃: 375.00576; gef.: 376.01271 ([MH]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3370 (w), 3018 (w), 1701 (m), 1680 (m), 1603 (m), 1578 (s), 1437 (m), 1396 (m), 1366 (m), 1323 (s), 1248 (m), 1233 (m), 1202 (s), 1184 (m), 1119 (m), 1067 (m), 1047 (m), 1018 (w), 957 (m), 945 (m), 926 (w), 903 (w), 881 (w), 806 (m), 795 (m), 745 (m), 691 (m), 658 (m), 642 (m), 637 (m). **UV/VIS** (CH₂Cl₂): keine ausreichende Löslichkeit. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: >1998.

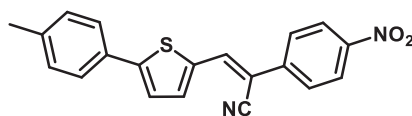
2-[[5-(*p*-Tolyl)thiophen-2-yl]methylen]-1*H*-inden-1,3[2*H*]-dion

2-II-e
 $C_{21}H_{14}O_2S$
 [330.40]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 15:1) konnte das Produkt **2-II-e** mit einer Ausbeute von 80 % (264 mg, 0.799 mmol) in Form eines orangen, voluminösen Feststoffs isoliert werden.

Smp.: 154 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 4:1) = 0.20. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 2.43 (s, 3 H), 7.28 – 7.34 (m, 2 H), 7.58 (d, ³*J* = 4.1 Hz, 1 H), 7.69 – 7.75 (m, 2 H), 7.85 – 7.97 (m, 5 H), 8.17 (dd, ³*J* = 4.1 Hz, ⁴*J* = 0.6 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 21.7 (CH₃), 123.37 (CH), 123.43 (CH), 124.8 (C_{quart.}), 125.4 (CH), 127.2 (2 CH), 130.8 (2 CH), 131.5 (C_{quart.}), 135.6 (CH), 135.8 (CH), 136.1 (CH), 137.2 (C_{quart.}), 140.4 (C_{quart.}), 141.2 (C_{quart.}), 142.8 (C_{quart.}), 144.5 (CH), 157.7 (C_{quart.}), 189.3 (C_{quart.}), 189.6 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₂₁H₁₄O₂S *m/z*: ber.: 330.07; gef.: 330.7 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1719 (w), 1678 (s), 1628 (w), 1600 (m), 1580 (s), 1524 (w), 1493 (w), 1437 (m), 1416 (w), 1379 (m), 1356 (w), 1341 (w), 1325 (w), 1233 (w), 1211 (m), 1198 (w), 1179 (w), 1159 (w), 1126 (w), 1098 (m), 1076 (w), 1026 (w), 993 (w), 947 (w), 824 (w), 799 (s), 783 (w), 733 (s), 642 (w). **EA** ber. für C₂₁H₁₄O₂S [330.4]: C 76.34; H 4.27, gef.: C 76.07; H 4.38. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 267 (23), 278 (14), 304 (8), 450 (43). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 513, 2700. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1758.

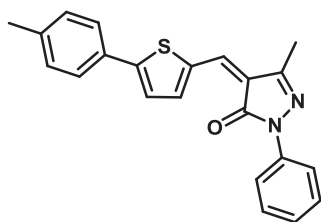
2-(4-Nitrophenyl)-3-[5-(*p*-tolyl)thiophen-2-yl]acrylnitril

**2-II-f**C₂₀H₁₄N₂O₂S

[346.40]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 15:1) und anschließender Umkristallisation aus einer *n*-Hexan/Dichlormethan-Lösung konnte das Produkt **2-II-f** mit einer Ausbeute von 45 % (94 mg, 0.27 mmol) in Form eines gelb-goldenen, amorphen und voluminösen Feststoffs isoliert werden.

Smp.: 245 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.13. **¹H-NMR** (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 2.37 (s, 3 H), 7.30 (d, ³*J* = 7.7 Hz, 2 H), 7.63 – 7.73 (m, 3 H), 7.86 (d, ³*J* = 3.9 Hz, 1 H), 8.00 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2 H), 8.34 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2 H), 8.56 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 20.9 (CH₃), 103.2 (C_{quart.}), 117.5 (C_{quart.}), 124.3 (CH), 124.35 (2 CH), 124.39 (C_{quart.}), 125.9 (2 CH), 126.3 (2 CH), 129.86 (C_{quart.}), 129.91 (2 CH), 135.9 (C_{quart.}), 138.4 (CH), 138.9 (CH), 139.0 (C_{quart.}), 140.0 (C_{quart.}), 146.8 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₂₀H₁₄N₂O₂S *m/z*: ber.: 346.07; gef.: 346.3 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3674 (w), 2988 (m), 2972 (m), 2901 (m), 1600 (w), 1572 (w), 1512 (m), 1502 (m), 1493 (m), 1443 (m), 1410 (m), 1373 (w), 1339 (m), 1269 (w), 1236 (m), 1165 (w), 1111 (m), 1067 (s), 1057 (m), 1044 (m), 1013 (w), 902 (m), 820 (w), 801 (s), 748 (m), 687 (m). **EA** ber. für C₂₀H₁₄N₂O₂S [346.4]: C 69.35; H 4.07; N 8.09; S 9.26, gef.: C 69.13; H 4.02; N 8.04; S 9.46. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ ($\epsilon \cdot 10^3$ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 257 (43), 387 (54). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 525, 6800. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1709.

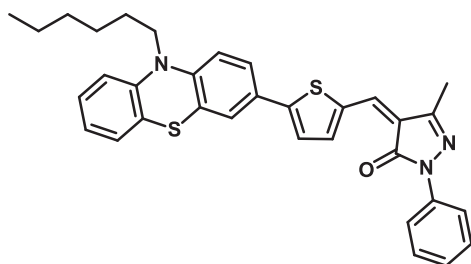
3-Methyl-1-phenyl-4-[[5-(*p*-tolyl)thiophen-2-yl]methylen]-1*H*-pyrazol-5[4*H*]-on

2-II-g
 $C_{22}H_{18}N_2OS$
 [358.46]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 10:1) konnte das Produkt **2-II-g** mit einer Ausbeute von 81 % (290 mg, 0.809 mmol) in Form eines roten Feststoffs isoliert werden.

Smp.: 133 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 4:1) = 0.27. **¹H-NMR** (600 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂): δ 2.35 (s, 3 H), 2.41 (s, 3 H), 7.41 (tt, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1 H), 7.27–7.31 (m, 2 H), 7.37–7.42 (m, 2 H), 7.56 (d, ³*J* = 4.0 Hz, 1 H), 7.68–7.72 (m, 2 H), 7.86 (s, 1 H), 8.05–8.08 (m, 2 H), 8.11 (d, ³*J* = 4.0 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (150 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂): δ 13.3 (CH₃), 21.6 (CH₃), 118.7 (2 CH), 122.1 (C_{quart.}), 124.7 (CH), 124.9 (CH), 127.1 (2 CH), 129.3 (2 CH), 130.7 (2 CH), 131.6 (C_{quart.}), 136.7 (C_{quart.}), 137.2 (CH), 139.9 (C_{quart.}), 140.3 (C_{quart.}), 143.7 (CH), 150.7 (C_{quart.}), 157.4 (C_{quart.}), 162.9 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₂₂H₁₈N₂OS *m/z*: ber.: 358.11; gef.: 359.1 ([MH]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2980 (w), 2972 (w), 2918 (w), 2851 (w), 1678 (s), 1653 (w), 1593 (m), 1557 (m), 1500 (m), 1489 (m), 1431 (m), 1410 (m), 1375 (m), 1360 (m), 1335 (w), 1314 (m), 1304 (m), 1255 (w), 1213 (m), 1142 (m), 1096 (w), 1078 (m), 1024 (m), 1001 (m), 957 (w), 926 (m), 912 (w), 891 (w), 804 (s), 797 (s), 762 (m), 756 (s), 729 (w), 689 (s), 673 (m), 658 (m), 619 (w). **EA** ber. für C₂₂H₁₈N₂OS [358.5]: C 73.71; H 5.06; N 7.82; S 8.95, gef.: C 73.63; H 5.09; N 7.86; S 8.98. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 259 (25), 307 (5), 421 (37). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 481, 3000. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1613 (irreversible + Folgereaktionen).

4-[[5-(10-Hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)thiophen-2-yl]methylen}-3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazol-5[4H]-on

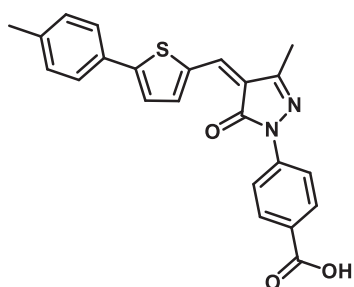


14-II-g
 $C_{33}H_{31}N_3OS_2$
 [549.75]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 30:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **14-II-g** mit einer Ausbeute von 79 % (218 mg, 0.397 mmol) in Form eines braun-schwarzen, amorphen Feststoffs isoliert werden.

Smp.: 61 °C. R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.23. **1H -NMR** (300 MHz, Aceton- d_6 /CS $_2$ 4:1): δ 0.86 – 0.94 (m, 3 H), 1.28 – 1.42 (m, 4 H), 1.43 – 1.57 (m, 2 H), 1.84 (quin, 3J = 7.6 Hz, 2 H), 2.33 (s, 3 H), 3.96 (t, 3J = 7.1 Hz, 2 H), 6.95 (dt, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1 H), 6.98 – 7.05 (m, 2 H), 7.12 (dd, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.5 Hz, 2 H), 7.15 – 7.22 (m, 1 H), 7.36 – 7.44 (m, 2 H), 7.52 (d, 4J = 1.3 Hz, 1 H), 7.53 (d, 3J = 0.7 Hz, 1 H), 7.61 (dd, 3J = 8.5 Hz, 4J = 2.2 Hz, 1 H), 7.85 (d, 3J = 0.6 Hz, 1 H), 8.05 – 8.10 (m, 3 H). **^{13}C -NMR** (75 MHz, Aceton- d_6 /CS $_2$ 4:1): δ 13.3 (CH $_3$), 14.5 (CH $_3$), 23.5 (CH $_2$), 27.3 (CH $_2$), 27.6 (CH $_2$), 32.4 (CH $_2$), 48.2 (CH $_2$), 116.7 (2 CH), 118.7 (2 CH), 121.8 (C $_{quart.}$), 123.7 (CH), 124.49 (C $_{quart.}$), 124.54 (CH), 124.7 (CH), 125.4 (CH), 126.2 (C $_{quart.}$), 126.6 (CH), 128.1 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (C $_{quart.}$), 129.4 (2 CH), 136.4 (C $_{quart.}$), 137.2 (CH), 140.0 (C $_{quart.}$), 144.0 (CH), 145.1 (C $_{quart.}$), 147.0 (C $_{quart.}$), 150.8 (C $_{quart.}$), 156.6 (C $_{quart.}$), 163.0 (C $_{quart.}$). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{33}H_{31}N_3OS_2$ m/z : ber.: 549.19; gef.: 550.2 ([MH] $^+$). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 2953 (w), 2924 (w), 2853 (w), 1674 (m), 1591 (s), 1574 (m), 1557 (w), 1497 (m), 1466 (m), 1425 (s), 1404 (m), 1364 (m), 1333 (m), 1312 (s), 1271 (m), 1252 (m), 1219 (m), 1196 (w), 1140 (m), 1109 (w), 1074 (m), 1057 (w), 1024 (w), 999 (m), 918 (w), 905 (w), 892 (w), 876 (w), 797 (m), 748 (s), 691 (m), 665 (w), 662 (w). **EA** ber. für $C_{33}H_{31}N_3OS_2$ [549.8]: C 72.10; H 5.68; N 7.64; S 11.67, gef.: C 72.24; H 5.82; N 7.52; S 11.53. **UV/VIS** (CH $_2$ Cl $_2$) λ_{max} (ϵ 10 3 [M $^{-1}$ cm $^{-1}$]) [nm] = 256 (40), 304 (13), 379 (17), 490 (28). **Fluoreszenz** (CH $_2$ Cl $_2$) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$]: 604, 3900. $E_{1/2}^{0/+1}$, $E_{1/2}^{+1/+2}$ vs NHE [mV]: 934, 1606.

4-{3-Methyl-5-oxo-4-[(5-{*p*-tolyl}thiophen-2-yl)methylen]-4,5-dihydro-1*H*-pyrazol-1-yl}benzoesäure



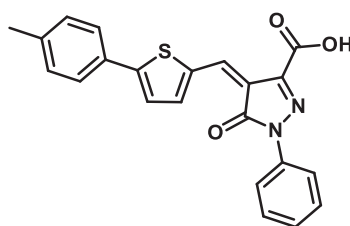
2-II-h
 $C_{23}H_{18}N_2O_3S$
 [402.46]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 10:1) konnte das Produkt **2-II-h** mit einer Ausbeute von 68 % (151 mg, 0.375 mmol) in Form eines roten, amorphen Feststoffs isoliert werden.

Smp.: 280 – 283 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 10:1) = 0.33. **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{23}H_{18}N_2O_3S$ *m/z*: ber.: 402.10; gef.: 402.6 ($[M]^+$). **ESI-HRMS** ber. für $C_{23}H_{18}N_2O_3S$: 402.10381; gef.: 403.1110 ($[MH]^+$). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2918 (w), 2803 (w), 2666 (w), 2540 (w), 1686 (s), 1601 (s), 1557 (w), 1516 (m), 1429 (s), 1418 (m), 1377 (w), 1362 (m), 1335 (m), 1289 (s), 1215 (m), 1188 (w), 1173 (m), 1142 (w), 1123 (m), 1074 (w), 1026 (m), 993 (m), 918 (w), 853 (m), 791 (s), 768 (s), 692 (w). **UV/VIS** (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [$M^{-1}cm^{-1}$]) [nm] = 282 (20), 298 (15), 425 (24). **Fluoreszenz** (CH_2Cl_2): Keine Fluoreszenz detektierbar. $E_{1/2}^{0/+1}$ vs NHE [mV]: >1998.

Endgültige Strukturaufklärung durch Derivatisierung - siehe Kapitel 4.9.3.

5-Oxo-1-phenyl-4-((5-(*p*-tolyl)thiophen-2-yl)methylen)-4,5-dihydro-1*H*-pyrazol-3-ameisensäure

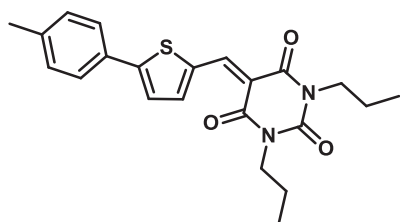
**2-II-i**C₂₂H₁₆N₂O₃S

[388.44]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 10:1) konnte das Produkt **2-II-i** mit einer Ausbeute von 55 % (128 mg, 0.330 mmol) in Form eines roten, amorphen Feststoffs isoliert werden.

Smp.: 279 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 10:1) = 0.07. **MS (MALDI-TOF)** f. C₂₂H₁₆N₂O₃S *m/z*: ber.: 388.09; gef.: 389.2 ([MH]⁺). **ESI-HRMS** ber. für C₂₂H₁₆N₂O₃S: 388.08816; gef.: 389.0953 ([MH]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3683 (w), 2988 (w), 2972 (w), 2901 (w), 1694 (w), 1622 (m), 1587 (s), 1504 (w), 1499 (m), 1451 (m), 1425 (m), 1375 (w), 1341 (m), 1314 (w), 1292 (m), 1262 (w), 1219 (m), 1198 (m), 1186 (w), 1123 (m), 1101 (w), 1072 (m), 1057 (w), 1005 (m), 943 (w), 818 (m), 799 (s), 781 (w), 756 (s), 745 (m), 710 (w), 681 (m), 658 (w), 635 (w). **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: >1998.

Endgültige Strukturaufklärung durch Derivatisierung - siehe Kapitel 4.9.3.

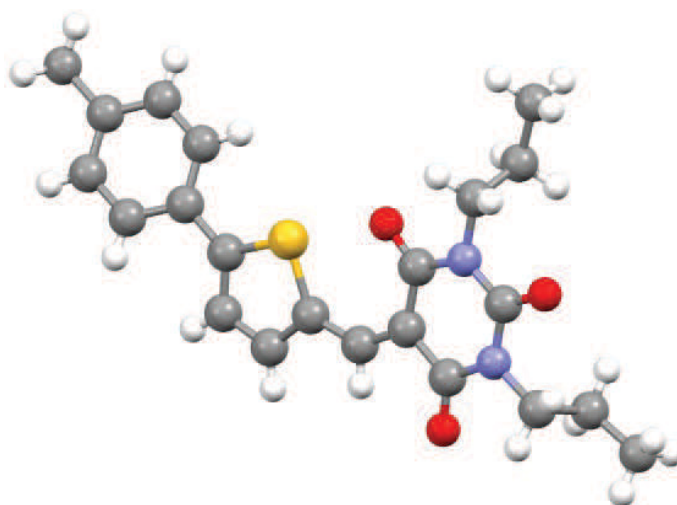
1,3-Dipropyl-5-[[5-(*p*-tolyl)thiophen-2-yl]methylen]pyrimidin-2,4,6[1*H*,3*H*,5*H*]-trion

2-II-j
 $C_{22}H_{24}N_2O_3S$
 [396.50]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 25:1) konnte das Produkt **2-II-j** mit einer Ausbeute von 85 % (337 mg, 0.850 mmol) in Form gelber Kristallnadeln isoliert werden.

Smp.: 155 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.32. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 0.95 (t, ³*J* = 7.5 Hz, 3 H), 0.99 (t, ³*J* = 7.5 Hz, 3 H), 1.58 – 1.77 (m, 4 H), 2.42 (s, 3 H), 3.84 – 3.95 (m, 4 H), 7.30 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.60 (d, ³*J* = 4.1 Hz, 1 H), 7.68 – 7.76 (m, 2 H), 7.99 (d, ³*J* = 4.1 Hz, 1 H), 8.55 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 11.8 (CH₃), 11.9 (CH₃), 21.7 (CH₃), 22.17 (CH₂), 22.21 (CH₂), 43.4 (CH₂), 44.0 (CH₂), 110.9 (C_{quart.}), 125.0 (CH), 127.2 (2 CH), 130.8 (2 CH), 131.5 (C_{quart.}), 136.8 (C_{quart.}), 140.7 (C_{quart.}), 147.5 (CH), 148.1 (CH), 151.3 (C_{quart.}), 160.3 (C_{quart.}), 162.1 (C_{quart.}), 162.5 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₂₂H₂₄N₂O₃S *m/z*: ber.: 396.15; gef.: 397.0 ([MH]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2973 (w), 2970 (m), 2901 (w), 1649 (s), 1551 (m), 1520 (w), 1490 (w), 1452 (w), 1441 (w), 1398 (s), 1368 (m), 1340 (w), 1310 (m), 1255 (w), 1238 (m), 1201 (w), 1153 (m), 1107 (m), 1074 (s), 1057 (m), 1005 (w), 893 (w), 800 (m), 790 (m), 660 (w), 600 (w). **EA** ber. für C₂₂H₂₄N₂O₃S [396.5]: C 66.64; H 6.10; N 7.07; S 8.09, gef.: C 66.57; H 5.92; N 7.15; S 7.99. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 275 (13), 301 (4), 434 (41). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 502, 3100. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: >1998.

Röntgenstrukturdaten

*Kristalldaten* $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ $M_r = 396.49$ Monoclinic, $P2_1/c$ $a = 11.959(6) \text{ \AA}$ $b = 4.945(3) \text{ \AA}$ $c = 34.673(17) \text{ \AA}$ $\beta = 93.079(8)^\circ$ $V = 2047.7(18) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$ $F(000) = 840$ $D_x = 1.286 \text{ Mg m}^{-3}$ Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $\mu = 0.18 \text{ mm}^{-1}$ $T = 296 \text{ K}$ $0.20 \times 0.10 \times 0.05 \text{ mm}$ *Datensammlung*

Radiation source: fine-focus sealed tube

Graphite monochromator

7169 measured reflections

2496 independent reflections

2134 reflections with $I > 2\sigma(I)$ $R_{\text{int}} = 0.027$ $\theta_{\text{max}} = 24.5^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 1.2^\circ$ $h = -13 - 11$ $k = -5 - 5$ $l = -40 - 39$ *Verfeinerung*ⁱⁱⁱRefinement on F^2

Least-squares matrix: full

 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.052$ $wR(F^2) = 0.137$ $S = 1.18$

2496 reflections

256 parameters

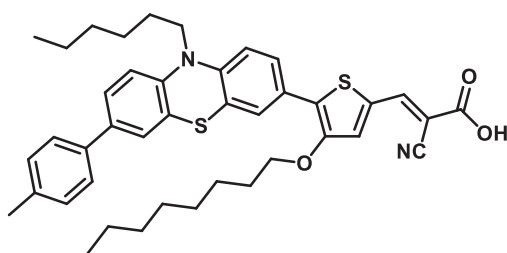
0 restraints

H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement

 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.18 \text{ e \AA}^{-3}$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.21 \text{ e \AA}^{-3}$

ⁱⁱⁱ Refinement of F^2 against all reflections. The weighted R -factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R -factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R -factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R -factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R -factors based on all data will be even larger.

2-Cyano-3-{5-[10-hexyl-7-(*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl]-3-(octyloxy)thiophen-2-yl}acrylsäure

**16-III-a**C₄₁H₄₆N₂O₃S₂

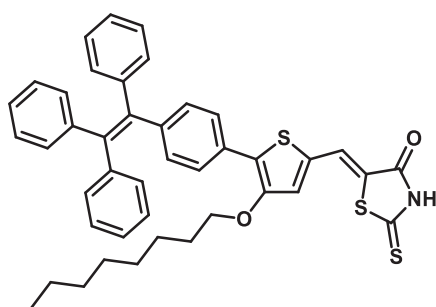
[678.95]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 20:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **16-III-a** mit einer Ausbeute von 69 % (292 mg, 0.430 mmol) in Form eines schwarzen, amorphen Feststoffs isoliert werden.

Smp.: Erweichung ab 120 °C, Schmelze ab 198 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 10:1) = 0.10. **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₁H₄₆N₂O₃S₂ *m/z*: ber.: 678.25; gef.: 678.2 ([M]⁺). **ESI-HRMS** ber. für C₄₁H₄₆N₂O₃S₂: 678.29498; gef.: 678.2938 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2922 (m), 2851 (w), 1595 (m), 1574 (m), 1557 (m), 1495 (m), 1460 (s), 1438 (m), 1429 (m), 1418 (m), 1346 (s), 1287 (w), 1250 (m), 1209 (w), 1165 (w), 1130 (w), 1103 (w), 1030 (w), 1013 (w), 912 (w), 880 (w), 814 (w), 748 (s), 721 (w), 691 (m), 650 (w). **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 271 (30), 314 (18), 419 (11), 498 (20). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 588, 3100. **E_{1/2}^{0/+1}**, **E_{1/2}^{+1/+2}** vs NHE [mV]: 874, 1471.

Endgültige Strukturaufklärung durch Derivatisierung - siehe Kapitel 4.9.3.

5-[[3-(Octyloxy)-5-(4-{1,2,2-triphenylvinyl}phenyl)thiophen-2-yl]methylen]-2-thioxothiazolidin-4-on

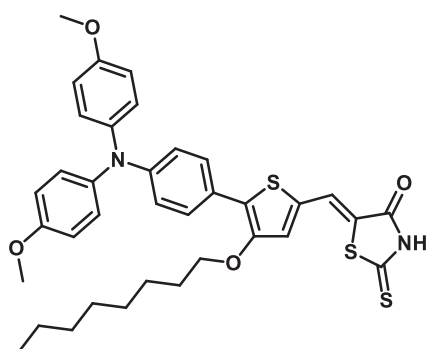
**4-III-b**

C₄₂H₃₉NO₂S₃
[685.96]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 10:1) und anschließender Fällung aus einer *n*-Hexan/Dichlormethan-Lösung und Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **4-III-b** mit einer Ausbeute von 59 % (204 mg, 0.297 mmol) in Form orange-roter Kristallplättchen isoliert werden.

Smp.: 154 – 157 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) = 0.24. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.87 – 0.95 (m, 3 H), 1.25 – 1.56 (m, 10 H), 1.82 (quin, ³J = 6.5 Hz, 2 H), 4.20 (t, ³J = 6.4 Hz, 2 H), 7.01 – 7.17 (m, 17 H), 7.49 (s, 1 H), 7.62 – 7.67 (m, 2 H), 7.68 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 14.7 (CH₃), 23.6 (CH₂), 26.9 (CH₂), 30.1 (2 CH₂), 30.3 (CH₂), 32.7 (CH₂), 72.7 (CH₂), 123.7 (C_{quart.}), 124.9 (CH), 124.9 (CH), 126.9 (2 CH), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 128.5 (2 CH), 128.6 (2 CH), 128.7 (2 CH), 129.5 (C_{quart.}), 131.6 (C_{quart.}), 131.96 (2 CH), 131.98 (2 CH), 132.1 (2 CH), 132.4 (2 CH), 133.7 (C_{quart.}), 141.2 (C_{quart.}), 142.3 (C_{quart.}), 144.0 (C_{quart.}), 144.2 (C_{quart.}), 144.4 (2 C_{quart.}), 155.7 (C_{quart.}), 168.9 (C_{quart.}), 194.1 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₂H₃₉NO₂S₃ *m/z*: ber.: 685.21; gef.: 685.2 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3138 (w), 3005 (w), 2922 (w), 2847 (w), 1686 (m), 1649 (w), 1572 (s), 1545 (m), 1530 (m), 1491 (w), 1431 (m), 1406 (m), 1379 (w), 1296 (m), 1263 (m), 1213 (s), 1167 (m), 1153 (m), 1126 (w), 1078 (m), 1063 (m), 1014 (w), 977 (w), 965 (w), 941 (w), 891 (w), 850 (w), 826 (m), 751 (m), 696 (s), 665 (s), 652 (m), 619 (w). **EA** ber. für C₄₂H₃₉NO₂S₃ [686.0]: C 73.54; H 5.73; N 2.04; S 14.02, gef.: C 73.62; H 5.89; N 1.92; S 13.98. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 289 (22), 314 (22), 349 (25), 500 (50). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 594, 3200. **E_{1/2}^{0/+1}**, **E_{1/2}^{+1/+2}** vs NHE [mV]: 1384, 1573.

5-[[5-(4-{Bis[4-methoxyphenyl]amino}phenyl)-3-(octyloxy)thiophen-2-yl)methylen]-2-thioxothiazolidin-4-on

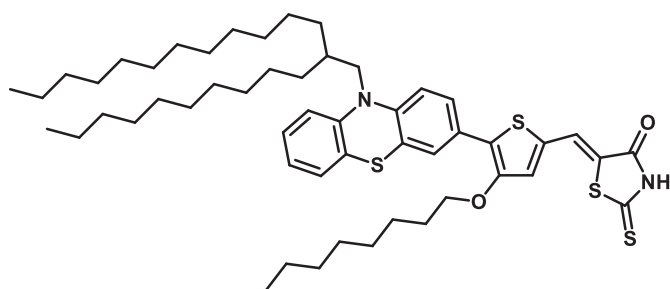
**13-III-b**C₃₆H₃₈N₂O₄S₃

[658.89]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 15:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **13-III-b** mit einer Ausbeute von 90 % (355 mg, 0.539 mmol) in Form eines rot-schwarzen, amorphen Feststoffs isoliert werden.

Smp.: 92 – 94 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 1:1) = 0.74. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.84 – 0.97 (m, 3 H), 1.22 – 1.47 (m, 8 H), 1.51 (quin, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 1.84 (quin, ³J = 6.5 Hz, 2 H), 3.80 (s, 6 H), 4.19 (t, ³J = 6.4 Hz, 2 H), 6.83 – 6.93 (m, 6 H), 7.04 – 7.12 (m, 4 H), 7.44 (s, 1 H), 7.65 (s, 1 H), 7.66 – 7.71 (m, 2 H), 12.06 (s (breit), 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 14.7 (CH₃), 23.6 (CH₂), 27.0 (CH₂), 30.2 (2 CH₂), 30.4 (CH₂), 32.7 (CH₂), 55.7 (2 CH₃), 72.6 (CH₂), 115.6 (4 CH), 119.9 (2 CH), 122.4 (C_{quart.}), 124.8 (C_{quart.}), 125.08 (CH), 125.11 (CH), 127.9 (4 CH), 128.6 (2 CH), 131.2 (C_{quart.}), 132.0 (C_{quart.}), 140.7 (2 C_{quart.}), 149.3 (C_{quart.}), 154.6 (C_{quart.}), 157.4 (2 C_{quart.}), 168.8 (C_{quart.}), 194.0 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₃₆H₃₈N₂O₄S₃ *m/z*: ber.: 658.20; gef.: 658.1 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3671 (w), 2988 (w), 2955 (w), 2922 (w), 2901 (w), 2853 (w), 1697 (w), 1574 (m), 1533 (w), 1501 (s), 1462 (w), 1433 (m), 1416 (m), 1412 (m), 1400 (m), 1381 (m), 1319 (w), 1289 (m), 1263 (m), 1238 (s), 1207 (s), 1196 (s), 1161 (s), 1126 (m), 1105 (m), 1076 (m), 1057 (m), 1036 (s), 1013 (m), 974 (w), 947 (w), 891 (w), 822 (s), 779 (m), 764 (w), 729 (w), 710 (m), 675 (m), 648 (m), 617 (w). **EA** ber. für C₃₆H₃₈N₂O₄S₃ [658.9]: C 65.62; H 5.81; N 4.25; S 14.60, gef.: C 65.63; H 5.91; N 4.11; S 14.30. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 305 (27), 351 (23), 550 (40). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): Keine Fluoreszenz detektierbar. *E*_{1/2}^{0/+1}, *E*_{1/2}^{+1/+2} vs NHE [mV]: 865, 1380.

5-[[5-(10-{2-Decyltetradecyl}-10*H*-phenothiazin-3-yl)-3-(octyloxy)thiophen-2-yl]methylen]-2-thioxothiazolidin-4-on

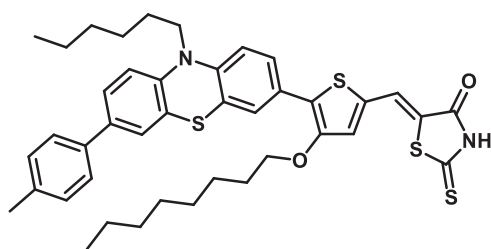
**15-III-b**C₅₂H₇₆N₂O₂S₄

[889.43]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **15-III-b** mit einer Ausbeute von 88 % (470 mg, 0.528 mmol) in Form eines rot-schwarzen Harzes isoliert werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.14. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.87 – 0.98 (m, 9 H), 1.20 – 1.65 (m, 50 H), 1.81 – 1.97 (m, 2 H), 1.97 – 2.05 (m, 1 H), 3.85 (d, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H), 4.23 (t, ³*J* = 6.3 Hz, 2 H), 6.91 – 7.02 (m, 3 H), 7.13 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H), 7.12 – 7.24 (m, 1 H), 7.47 (s, 1 H), 7.64 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.67 (s, 1 H), 7.70 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 12.10 (s (breit), 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 14.76 (2 CH₃), 14.78 (CH₃), 23.7 (2 CH₂), 27.1 (CH₂), 27.16 (CH₂), 27.18 (CH₂), 30.29 (CH₂), 30.32 (CH₂), 30.4 (2 CH₂), 30.45 (CH₂), 30.48 (2 CH₂), 30.6 (3 CH₂), 30.65 (2 CH₂), 30.66 (CH₂), 30.69 (CH₂), 31.0 (2 CH₂), 32.4 (2 CH₂), 32.8 (CH₂), 32.9 (2 CH₂), 35.5 (CH), 52.2 (CH₂), 72.7 (CH₂), 116.9 (CH), 117.1 (CH), 123.2 (C_{quart.}), 123.6 (CH), 124.9 (2 CH), 125.8 (C_{quart.}), 126.3 (CH), 126.77 (C_{quart.}), 126.81 (CH), 127.8 (C_{quart.}), 128.2 (2 CH), 129.4 (C_{quart.}), 132.9 (C_{quart.}), 145.9 (C_{quart.}), 146.0 (C_{quart.}), 155.0 (C_{quart.}), 168.8 (C_{quart.}), 193.9 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₅₂H₇₆N₂O₂S₄ *m/z*: ber.: 888.48; gef.: 888.5 ([M]⁺). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3150 (w), 3090 (w), 3071 (w), 2953 (w), 2920 (m), 2851 (m), 1699 (m), 1581 (m), 1572 (m), 1533 (w), 1495 (w), 1464 (m), 1427 (s), 1395 (w), 1377 (w), 1331 (w), 1294 (m), 1277 (m), 1250 (m), 1213 (s), 1165 (m), 1132 (w), 1107 (w), 1084 (w), 1063 (w), 1037 (w), 1003 (w), 949 (w), 926 (w), 889 (w), 870 (w), 816 (w), 791 (w), 768 (w), 745 (m), 729 (w), 673 (m), 656 (w), 611 (w). **EA** ber. für C₅₂H₇₆N₂O₂S₄ [889.4]: C 70.22; H 8.61; N 3.15; S 14.42, gef.: C 70.05; H 8.38; N 3.09; S 14.33. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 262 (21), 313 (19), 347 (17), 419 (11), 523 (33). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): Keine Fluoreszenz detektierbar. *E*_{1/2}^{0/+1}, *E*_{1/2}^{+1/+2} vs NHE [mV]: 933, 1464.

5-[[5-(10-Hexyl-7-{*p*-tolyl}-10*H*-phenothiazin-3-yl)-3-(octyloxy)thiophen-2-yl]methylen}-2-thioxothiazolidin-4-on

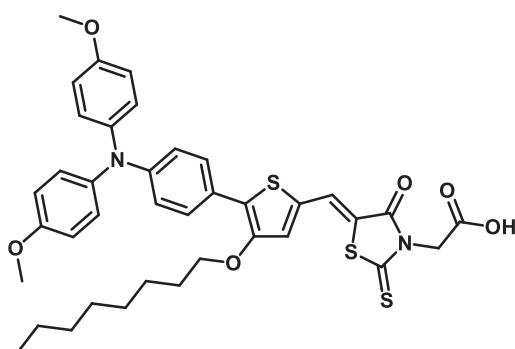
**16-III-b**C₄₁H₄₆N₂O₂S₄

[727.08]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 15:1), anschließender Fällung in einer *n*-Hexan/Aceton-Lösung und Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **16-III-b** mit einer Ausbeute von 80 % (350 mg, 0.481 mmol) in Form eines schwarzen, amorphen Feststoffs isoliert werden.

Smp.: 121 – 123 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 1:1) = 0.77. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.85 – 0.95 (m, 6 H), 1.27 – 1.57 (m, 16 H), 1.70 – 1.88 (m, 4 H), 2.36 (s, 3 H), 3.88 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H), 4.13 (t, ³*J* = 6.3 Hz, 2 H), 6.90 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1 H), 6.96 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 7.19 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.26 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.37 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.39 – 7.44 (m, 2 H), 7.50 – 7.58 (m, 3 H), 7.71 (s, 1 H), 13.63 (s (breit), 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 14.7 (CH₃), 14.8 (CH₃), 21.5 (CH₃), 23.29 (CH₂), 23.31 (CH₂), 26.7 (CH₂), 27.0 (CH₂), 27.1 (CH₂), 29.8 (CH₂), 29.9 (CH₂), 30.0 (CH₂), 32.0 (CH₂), 32.3 (CH₂), 47.6 (CH₂), 72.1 (CH₂), 115.8 (CH), 116.3 (CH), 122.9 (C_{quart.}), 124.2 (C_{quart.}), 124.4 (C_{quart.}), 124.7 (CH), 125.3 (CH), 125.4 (CH), 125.4 (CH), 126.1 (CH), 126.4 (CH), 126.5 (2 CH), 127.1 (C_{quart.}), 128.4 (C_{quart.}), 130.0 (2 CH), 132.5 (C_{quart.}), 135.4 (C_{quart.}), 136.75 (C_{quart.}), 136.81 (C_{quart.}), 143.4 (C_{quart.}), 144.3 (C_{quart.}), 154.4 (C_{quart.}), 169.4 (C_{quart.}), 194.2 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₁H₄₆N₂O₂S₄ *m/z*: ber.: 726.24; gef.: 726.2 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3078 (w), 2951 (w), 2868 (w), 2835 (w), 1692 (m), 1570 (m), 1532 (m), 1474 (m), 1422 (m), 1389 (m), 1364 (m), 1298 (w), 1265 (w), 1245 (w), 1206 (s), 1163 (m), 1100 (w), 1078 (m), 1061 (m), 1005 (m), 982 (w), 947 (w), 885 (w), 820 (w), 795 (m), 745 (w), 675 (s), 648 (m). **EA** ber. für C₄₁H₄₆N₂O₂S₄ [727.1]: C 67.73; H 6.38; N 3.85; S 17.64, gef.: C 67.44; H 6.28; N 3.86; S 17.53. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 274 (37), 310 (26), 345 (20), 420 (12), 527 (37). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): Keine Fluoreszenz detektierbar. *E*_{1/2}^{0/+1}, *E*_{1/2}^{+1/+2} vs NHE [mV]: 855, 1399.

2-{5-[(5-{4-[Bis(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}-3-(octyloxy)thiophen-2-yl)methylen]-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl}essigsäure

**13-III-d**

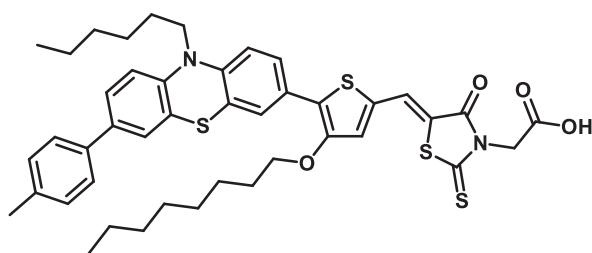
$C_{38}H_{40}N_2O_6S_3$
[716.93]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 15:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **13-III-d** mit einer Ausbeute von 92 % (395 mg, 0.551 mmol) in Form eines rot-schwarzen, amorphen Feststoffs isoliert werden.

Smp.: Erweichung ab 205 °C, Schmelze ab 300 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 10:1) = 0.14. **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{38}H_{40}N_2O_6S_3$ *m/z*: ber.: 716.20; gef.: 716.2 ($[M]^+$). **ESI-HRMS** ber. für $C_{38}H_{40}N_2O_6S_3$: 716.20485; gef.: 716.2046 ($[M]^+$). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2926 (w), 2853 (w), 2833 (w), 1697 (w), 1602 (w), 1572 (m), 1532 (w), 1503 (s), 1464 (w), 1445 (w), 1400 (m), 1364 (m), 1317 (m), 1289 (m), 1265 (m), 1238 (s), 1194 (s), 1179 (s), 1107 (m), 1078 (m), 1053 (m), 1034 (m), 974 (w), 949 (w), 914 (w), 887 (w), 874 (w), 824 (m), 781 (w), 741 (w), 723 (w), 710 (w), 644 (m), 614 (w). **UV/VIS** (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [$M^{-1}cm^{-1}$]) [nm] = 308 (17), 353 (17), 557 (23). **Fluoreszenz** (CH_2Cl_2): Keine Fluoreszenz detektierbar. $E_{1/2}^{0/+1}$, $E_{1/2}^{+1/+2}$ vs NHE [mV]: 855, 1363.

Endgültige Strukturaufklärung durch Derivatisierung - siehe Kapitel 4.9.3.

2-{5-[(5-{10-Hexyl-7-[*p*-tolyl]-10*H*-phenothiazin-3-yl)-3-(octyloxy)thiophen-2-yl)methylen]-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl}essigsäure



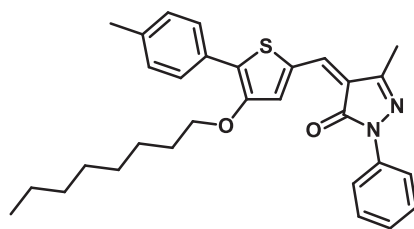
16-III-d
 $C_{43}H_{48}N_2O_4S_4$
 [785.11]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 20:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **16-III-d** mit einer Ausbeute von 91 % (426 mg, 0.543 mmol) in Form eines grau-schwarzen, amorphen und voluminösen Feststoffs isoliert werden.

Smp.: Erweichung ab 140 °C, Schmelze ab 275 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 10:1) = 0.38. **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{43}H_{48}N_2O_4S_4$ *m/z*: ber.: 784.25; gef.: 784.2 ($[M]^+$). **ESI-HRMS** ber. für $C_{43}H_{48}N_2O_4S_4$: 784.24969; gef.: 784.2495 ($[M]^+$). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2951 (w), 2924 (w), 2853 (w), 1690 (w), 1572 (m), 1533 (w), 1499 (w), 1468 (m), 1414 (m), 1391 (m), 1360 (m), 1321 (s), 1290 (m), 1277 (m), 1262 (m), 1248 (m), 1198 (s), 1111 (m), 1082 (m), 1053 (m), 1007 (w), 947 (w), 883 (w), 799 (m), 747 (w), 721 (w), 692 (w), 646 (w). **UV/VIS** (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [$M^{-1}cm^{-1}$]) [nm] = 273 (26), 430 (11), 546 (20). **Fluoreszenz** (CH_2Cl_2): Keine Fluoreszenz detektierbar. $E_{1/2}^{0/+1}$, $E_{1/2}^{+1/+2}$ vs NHE [mV]: 848, 1400.

Endgültige Strukturaufklärung durch Derivatisierung - siehe Kapitel 4.9.3.

3-Methyl-4-{{[3-(octyloxy)-5-(*p*-tolyl)thiophen-2-yl]methylen}-1-phenyl-1*H*-pyrazol-5[4*H*]-on



2-III-g

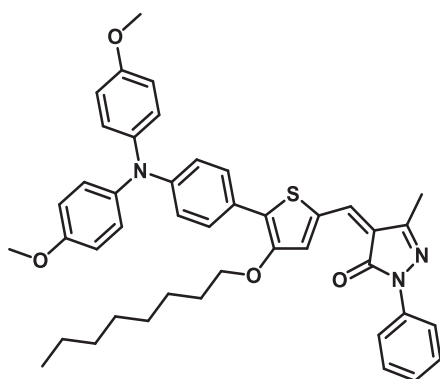
C₃₀H₃₄N₂O₂S

[486.67]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **2-III-g** mit einer Ausbeute von 69 % (268 mg, 0.551 mmol) in Form eines rot-braunen, amorphen Feststoffs isoliert werden.

Smp.: 102 – 104 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.19. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.87 – 0.98 (m, 3 H), 1.30 – 1.47 (m, 8 H), 1.55 (quin, ³*J* = 7.1 Hz, 2 H), 1.87 (quin, ³*J* = 6.4 Hz, 2 H), 2.33 (s, 3 H), 2.40 (s, 3 H), 4.21 (t, ³*J* = 6.4 Hz, 2 H), 7.13 (t, ³*J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.24 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.34 – 7.42 (m, 2 H), 7.64 (s, 1 H), 7.78 – 7.85 (m, 2 H), 8.03 – 8.09 (m, 2 H), 8.28 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 13.3 (CH₃), 14.7 (CH₃), 21.7 (CH₃), 23.7 (CH₂), 27.0 (CH₂), 30.2 (CH₂), 30.3 (CH₂), 30.4 (CH₂), 32.8 (CH₂), 72.4 (CH₂), 118.8 (2 CH), 122.6 (C_{quart.}), 124.7 (CH), 128.3 (2 CH), 129.3 (2 CH), 129.5 (CH), 130.2 (2 CH), 130.8 (C_{quart.}), 132.6 (C_{quart.}), 135.3 (C_{quart.}), 136.5 (CH), 139.0 (C_{quart.}), 139.9 (C_{quart.}), 150.5 (C_{quart.}), 155.2 (C_{quart.}), 162.9 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₃₀H₃₄N₂O₂S *m/z*: ber.: 486.23; gef.: 487.0 ([MH]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2988 (w), 2953 (w), 2924 (w), 2855 (w), 1672 (m), 1595 (m), 1559 (w), 1535 (w), 1497 (m), 1429 (w), 1412 (m), 1383 (w), 1366 (w), 1306 (s), 1271 (w), 1242 (m), 1213 (w), 1188 (w), 1142 (m), 1130 (w), 1109 (w), 1080 (m), 1061 (w), 1026 (w), 1001 (w), 978 (w), 943 (w), 909 (w), 889 (w), 810 (m), 791 (w), 766 (w), 748 (s), 716 (w), 689 (m), 662 (m). **EA** ber. für C₃₀H₃₄N₂O₂S [486.7]: C 74.04; H 7.04; N 5.76; S 6.59, gef.: C 74.17; H 7.11; N 6.01; S 6.25. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 259 (21), 337 (9), 462 (31). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): Keine Fluoreszenz detektierbar. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1449.

4-[[5-(4-{Bis[4-methoxyphenyl]amino}phenyl)-3-(octyloxy)thiophen-2-yl)methylen]-3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazol-5[4H]-on

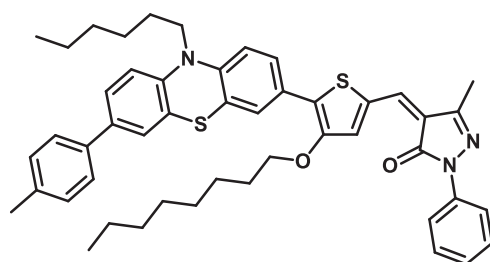


13-III-g
 $C_{43}H_{45}N_3O_4S$
 [699.90]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 30:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **13-III-g** mit einer Ausbeute von 78 % (545 mg, 0.779 mmol) in Form eines violett-schwarzen, amorphen Feststoffs isoliert werden.

Smp.: Erweichung ab 60 °C, Schmelze ab 90 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.15. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 0.83 – 0.94 (m, 3 H), 1.24 – 1.46 (m, 8 H), 1.51 (quin, ³*J* = 7.2 Hz, 2 H), 1.84 (quin, ³*J* = 6.5 Hz, 2 H), 2.30 (s, 3 H), 3.80 (s, 6 H), 4.19 (t, ³*J* = 6.4 Hz, 2 H), 6.83 – 6.95 (m, 6 H), 7.07 – 7.16 (m, 5 H), 7.33 – 7.42 (m, 2 H), 7.60 – 7.63 (s, 1 H), 7.72 – 7.80 (m, 2 H), 8.03 – 8.09 (m, 2 H), 8.24 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 13.3 (CH₃), 14.6 (CH₃), 23.5 (CH₂), 27.0 (CH₂), 30.1 (CH₂), 30.2 (CH₂), 30.3 (CH₂), 32.7 (CH₂), 55.8 (2 CH₃), 72.4 (CH₂), 115.7 (4 CH), 118.8 (2 CH), 119.5 (2 CH), 121.5 (C_{quart.}), 124.6 (CH), 124.9 (C_{quart.}), 128.2 (4 CH), 129.2 (2 CH), 129.3 (2 CH), 129.7 (CH), 131.5 (C_{quart.}), 136.5 (CH), 136.7 (C_{quart.}), 140.1 (C_{quart.}), 140.6 (2 C_{quart.}), 149.9 (C_{quart.}), 150.6 (C_{quart.}), 154.8 (C_{quart.}), 157.6 (2 C_{quart.}), 163.1 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₃H₄₅N₃O₄S *m/z*: ber.: 699.31; gef.: 699.3 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2924 (w), 2833 (w), 1670 (w), 1580 (m), 1557 (w), 1530 (w), 1499 (s), 1464 (w), 1433 (w), 1406 (m), 1364 (m), 1317 (m), 1302 (m), 1275 (m), 1238 (s), 1194 (m), 1179 (m), 1165 (w), 1123 (m), 1109 (w), 1078 (w), 1029 (m), 1026 (m), 997 (w), 976 (w), 951 (w), 909 (w), 880 (w), 826 (m), 793 (w), 779 (w), 752 (m), 721 (w), 704 (w), 691 (m), 660 (m), 633 (w). **EA** ber. für C₄₃H₄₅N₃O₄S [699.9]: C 73.79; H 6.48; N 6.00; S 4.58, gef.: C 74.03; H 6.66; N 6.03; S 4.70. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 256 (28), 310 (21), 401 (6), 556 (41). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): Keine Fluoreszenz detektierbar. *E*_{1/2}^{0/+1}, *E*_{1/2}^{+1/+2} vs NHE [mV]: 872, 1425.

4-[[5-(10-Hexyl-7-{*p*-tolyl}-10*H*-phenothiazin-3-yl)-3-(octyloxy)thiophen-2-yl]methylen]-3-methyl-1-phenyl-1*H*-pyrazol-5[4*H*]-on

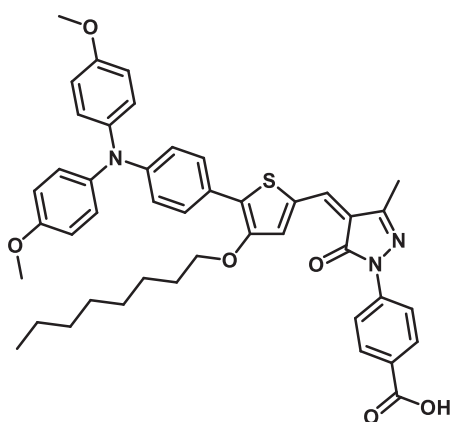
**16-III-g**

C₄₈H₅₃N₃O₂S₂
[768.08]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 30:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **16-III-g** mit einer Ausbeute von 60 % (431 mg, 0.561 mmol) in Form eines violett-schwarzen, amorphen Feststoffs isoliert werden.

Smp.: Erweichung ab 60 °C, Schmelze ab 95 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.23. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.87 – 0.97 (m, 6 H), 1.30 – 1.60 (m, 16 H), 1.79 – 1.97 (m, 4 H), 2.30 (s, 3 H), 2.37 (s, 3 H), 3.96 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 2 H), 4.21 (t, ³*J* = 6.3 Hz, 2 H), 7.00 (t, ³*J* = 8.9 Hz, 2 H), 7.09 – 7.18 (m, 1 H), 7.22 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.32 – 7.50 (m, 6 H), 7.63 (s, 1 H), 7.70 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.76 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 8.04 – 8.11 (m, 2 H), 8.21 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 13.3 (CH₃), 14.6 (CH₃), 14.7 (CH₃), 21.4 (CH₃), 23.6 (CH₂), 23.7 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.4 (CH₂), 27.6 (CH₂), 30.30 (CH₂), 30.34 (CH₂), 30.40 (CH₂), 30.44 (CH₂), 32.8 (CH₂), 48.2 (CH₂), 72.5 (CH₂), 116.2 (CH), 116.7 (CH), 188.8 (2 CH), 122.2 (C_{quart.}), 124.7 (CH), 124.97 (CH), 125.04 (C_{quart.}), 126.0 (C_{quart.}), 126.6 (2 CH), 127.0 (2 CH), 127.5 (CH), 127.9 (C_{quart.}), 129.3 (2 CH), 129.6 (CH), 130.3 (2 CH), 132.2 (C_{quart.}), 134.5 (C_{quart.}), 136.35 (C_{quart.}), 136.40 (CH), 137.4 (C_{quart.}), 137.6 (C_{quart.}), 140.0 (C_{quart.}), 144.0 (C_{quart.}), 145.6 (C_{quart.}), 150.6 (C_{quart.}), 155.1 (C_{quart.}), 163.0 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₈H₅₃N₃O₂S₂ *m/z*: ber.: 767.36; gef.: 767.3 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3026 (w), 2951 (w), 2922 (w), 2853 (w), 1672 (w), 1593 (m), 1578 (m), 1557 (w), 1532 (w), 1497 (m), 1472 (m), 1416 (s), 1396 (m), 1362 (s), 1319 (m), 1306 (s), 1277 (s), 1262 (m), 1238 (m), 1173 (w), 1136 (m), 1121 (m), 1111 (m), 1086 (w), 1026 (w), 997 (s), 949 (w), 907 (w), 880 (w), 802 (s), 754 (m), 752 (m), 712 (w), 691 (m), 660 (m). **EA** ber. für C₄₈H₅₃N₃O₂S₂ [768.1]: C 75.06; H 6.96; N 5.47; S 8.35, gef.: C 74.99; H 6.83; N 5.65; S 8.08. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 258 (51), 319 (20), 417 (11), 533 (30). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): Keine Fluoreszenz detektierbar. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2}** vs NHE [mV]: 864, 1508.

4-{4-[(5-{4-[Bis(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}-3-(octyloxy)thiophen-2-yl)methylen]-3-methyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-yl}benzoesäure

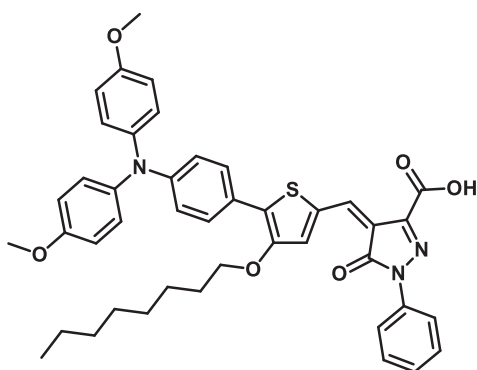


13-III-h
 $C_{44}H_{45}N_3O_6S$
 [743.91]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 30:1), anschließender Fällung in einer *n*-Hexan/Aceton-Lösung und Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **13-III-h** mit einer Ausbeute von 83 % (371 mg, 0.499 mmol) in Form eines violett-schwarzen, amorphen Feststoffs isoliert werden.

Smp.: 216 – 219 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 10:1) = 0.47. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 0.85 – 0.95 (m, 3 H), 1.24 – 1.48 (m, 8 H), 1.55 (quin, ³*J* = 7.1 Hz, 2 H), 1.89 (quin, ³*J* = 6.5 Hz, 2 H), 2.35 (s, 3 H), 3.81 (s, 6 H), 4.22 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 2 H), 6.83 – 6.95 (m, 6 H), 7.06 – 7.16 (m, 4 H), 7.67 (s, 1 H), 7.73 – 7.82 (m, 2 H), 8.00 – 8.08 (m, 2 H), 8.17 – 8.24 (m, 2 H), 8.28 (s (breit), 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 13.4 (CH₃), 14.7 (CH₃), 23.6 (CH₂), 27.0 (CH₂), 30.20 (CH₂), 30.23 (CH₂), 30.3 (CH₂), 32.7 (CH₂), 55.7 (2 CH₃), 72.4 (CH₂), 115.7 (4 CH), 117.7 (2 CH), 119.5 (2 CH), 120.8 (C_{quart.}), 124.8 (C_{quart.}), 126.2 (C_{quart.}), 128.1 (4 CH), 129.3 (2 CH), 129.8 (CH), 131.3 (2 CH), 131.4 (C_{quart.}), 136.9 (C_{quart.}), 137.6 (C_{quart.}), 140.5 (2 C_{quart.}), 143.5 (C_{quart.}), 149.9 (C_{quart.}), 151.6 (C_{quart.}), 155.0 (C_{quart.}), 157.6 (2 C_{quart.}), 163.5 (C_{quart.}), 166.9 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₄H₄₅N₃O₆S *m/z*: ber.: 743.30; gef.: 743.3 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2994 (w), 2922 (w), 2851 (w), 2361 (w), 1674 (m), 1597 (m), 1582 (m), 1560 (w), 1535 (w), 1503 (s), 1462 (w), 1428 (m), 1412 (m), 1383 (w), 1362 (w), 1302 (m), 1275 (s), 1236 (s), 1194 (m), 1171 (m), 1134 (m), 1119 (m), 1084 (m), 1071 (w), 1036 (m), 1001 (m), 978 (w), 943 (w), 910 (w), 862 (w), 828 (m), 804 (w), 775 (m), 762 (w), 733 (w), 706 (m), 696 (w). **EA** ber. für C₄₄H₄₅N₃O₆S [743.9]: C 71.04; H 6.10; N 5.65; S 4.31, gef.: C 71.03; H 6.15; N 5.59; S 4.44. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 301 (39), 408 (7), 573 (43). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): Keine Fluoreszenz detektierbar. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2}** vs NHE [mV]: 865, 1425.

4-[[5-(4-{Bis[4-methoxyphenyl]amino}phenyl)-3-(octyloxy)thiophen-2-yl)methylen]-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-3-ameisensäure



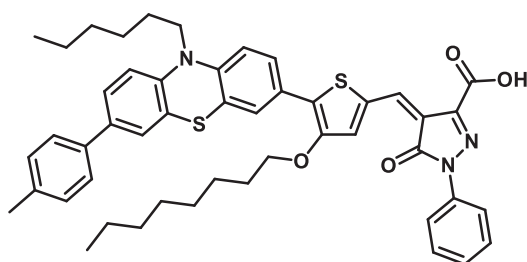
13-III-i
 $C_{43}H_{43}N_3O_6S$
 [729.88]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 15:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **13-III-i** mit einer Ausbeute von 48 % (210 mg, 0.288 mmol) in Form eines violett-schwarzen, amorphen Feststoffs isoliert werden.

Smp.: Erweichung ab 103 °C, Schmelze ab 122 °C. R_f (Dichlormethan/Methanol 10:1) = 0.13. **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{43}H_{43}N_3O_6S$ m/z : ber.: 729.29; gef.: 729.3 ($[M]^+$). **ESI-HRMS** ber. für $C_{43}H_{43}N_3O_6S$: 729.28726; gef.: 729.2862 ($[M]^+$). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2988 (w), 2970 (w), 2926 (w), 2901 (w), 2870 (w), 1682 (w), 1595 (w), 1570 (w), 1532 (w), 1503 (s), 1456 (w), 1437 (w), 1404 (m), 1375 (m), 1364 (m), 1319 (m), 1273 (m), 1238 (s), 1194 (m), 1177 (m), 1165 (m), 1105 (m), 1078 (m), 1057 (m), 1036 (m), 1007 (m), 978 (w), 947 (w), 909 (w), 883 (w), 826 (m), 802 (w), 781 (w), 756 (w), 721 (w), 692 (m), 658 (w), 633 (w), 619 (w). **UV/VIS** (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [$M^{-1}cm^{-1}$]) [nm] = 291 (19), 352 (15), 616 (23). **Fluoreszenz** (CH_2Cl_2): Keine Fluoreszenz detektierbar. $E_{1/2}^{0/+1}$, $E_{1/2}^{+1/+2}$ vs NHE [mV]: 897, 1458.

Endgültige Strukturaufklärung durch Derivatisierung - siehe Kapitel 4.9.3.

4-[[5-(10-Hexyl-7-*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl]-4-(octyloxy)thiophen-2-yl]methylen}-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1*H*-pyrazol-3-ameisensäure



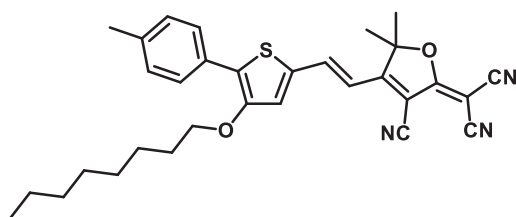
16-III-i
 $C_{48}H_{51}N_3O_4S_2$
 [798.07]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 20:1), anschließender Fällung in einer *n*-Hexan/Aceton-Lösung und Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **16-III-i** mit einer Ausbeute von 35 % (165 mg, 0.207 mmol) in Form eines violett-schwarzen, amorphen Feststoffs isoliert werden.

Smp.: Erweichung ab 120 °C, Schmelze ab 175 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 10:1) = 0.23. **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{48}H_{51}N_3O_4S_2$ *m/z*: ber.: 797.33; gef.: 797.3 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2922 (w), 2852 (w), 1684 (w), 1565 (m), 1560 (m), 1528 (w), 1499 (m), 1465 (m), 1458 (m), 1397 (m), 1356 (s), 1273 (s), 1262 (s), 1237 (s), 1169 (m), 1109 (m), 1069 (w), 1005 (m), 939 (w), 909 (w), 883 (w), 802 (s), 754 (m), 702 (m), 689 (m), 658 (w), 617 (w). **ESI-HRMS** ber. für $C_{48}H_{51}N_3O_4S_2$: 797.33210; gef.: 797.3318 ([M]⁺). **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 269 (39), 439 (9), 590 (26). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): Keine Fluoreszenz detektierbar. **E_{1/2}^{0/+1}**, **E_{1/2}^{+1/+2}** vs NHE [mV]: 888, 1436.

Endgültige Strukturaufklärung durch Derivatisierung - siehe Kapitel 4.9.3.

(E)-2-{3-Cyano-5,5-dimethyl-4-[2-(3-{octyloxy}-5-{p-tolyl})thiophen-2-yl]vinyl)furan-2[5H]-yliden}malonitril



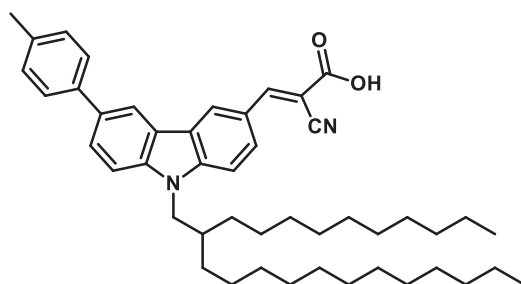
2-III-k

C₃₁H₃₃N₃O₂S
[511.23]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **2-III-k** mit einer Ausbeute von 55 % (169 mg, 0.331 mmol) in Form eines schwarzen, amorphen Feststoffs isoliert werden.

Smp.: 164 – 167 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 3:1) = 0.34. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.91 (t, ³J = 6.7 Hz, 3 H), 1.25 – 1.45 (m, 8 H), 1.52 (quin, ³J = 7.5 Hz, 2 H), 1.87 (m, 8 H), 2.38 (s, 3 H), 4.20 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H), 6.94 (d, ³J = 15.7 Hz, 1 H), 7.24 (d, ³J = 7.6 Hz, 2 H), 7.70 – 7.80 (m, 3 H), 8.05 (d, ³J = 15.8 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 14.6 (CH₃), 21.5 (CH₃), 23.5 (CH₂), 26.2 (2 CH₃), 26.9 (CH₂), 30.1 (2 CH₂), 30.2 (CH₂), 32.7 (CH₂), 72.7 (CH₂), 98.8 (C_{quart.}), 98.8 (2 C_{quart.}), 111.4 (C_{quart.}), 112.2 (C_{quart.}), 112.9 (C_{quart.}), 113.5 (CH), 125.0 (CH), 128.0 (2 CH), 130.3 (2 CH), 130.5 (C_{quart.}), 130.7 (C_{quart.}), 135.6 (C_{quart.}), 139.1 (C_{quart.}), 140.2 (CH), 155.7 (C_{quart.}), 174.5 (C_{quart.}), 176.9 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₃₁H₃₃N₃O₂S *m/z*: ber.: 511.23; gef.: 511.2 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3672 (w), 2987 (w), 2922 (w), 2866 (w), 2228 (m), 1599 (w), 1565 (s), 1559 (s), 1545 (s), 1522 (w), 1470 (w), 1439 (m), 1410 (w), 1395 (w), 1360 (s), 1306 (w), 1275 (m), 1256 (s), 1213 (w), 1188 (w), 1171 (m), 1105 (m), 1078 (m), 976 (w), 955 (m), 941 (w), 858 (w), 841 (w), 817 (m), 750 (w), 714 (w), 652 (w), 625 (w). **EA** ber. für C₃₁H₃₃N₃O₂S [511.2]: C 72.77; H 6.50; N 8.21; S 6.27, gef.: C 72.60; H 6.55; N 7.99; S 6.38. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 270 (13), 324 (21), 550 (26). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 650, 2800. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1455.

2-Cyano-3-[9-(2-decyltetradecyl)-6-(*p*-tolyl)-9*H*-carbazol-3-yl]acrylsäure

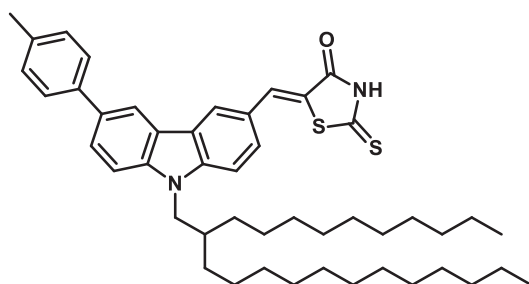


2-IV-a
 $C_{47}H_{64}N_2O$
 [689.02]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 20:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **2-IV-a** mit einer Ausbeute von 88 % (305 mg, 0.443 mmol) in Form eines gelb-orangen, amorphen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: 62 – 68 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 10:1) = 0.21. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 0.89 (t, 3J = 6.7 Hz, 3 H), 0.90 (t, 3J = 6.7 Hz, 3 H), 1.09 – 1.51 (m, 40 H), 2.07 – 2.16 (m, 1 H), 2.40 (s, 3 H), 4.18 (s (breit), 2 H), 7.26 (d, 3J = 7.8 Hz, 2 H), 7.37 – 7.56 (m, 2 H), 7.61 (d, 3J = 7.8 Hz, 2 H), 7.72 (d, 3J = 8.4 Hz, 1 H), 8.25 (d, 3J = 7.2 Hz, 1 H), 8.31 (s (breit), 1 H), 8.46 (s, 1 H), 8.73 (s (breit), 1 H). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{47}H_{64}N_2O$ *m/z*: ber.: 688.50; gef.: 688.5 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3684 (w), 3668 (w), 2957 (m), 2922 (s), 2853 (m), 2212 (w), 1582 (m), 1568 (m), 1520 (w), 1479 (m), 1459 (m), 1454 (m), 1435 (w), 1377 (m), 1346 (m), 1314 (w), 1296 (w), 1258 (m), 1227 (m), 1177 (w), 1159 (m), 1142 (m), 1069 (m), 1062 (s), 1057 (m), 1028 (m), 1013 (w), 885 (w), 822 (w), 797 (s), 721 (w), 673 (w), 617 (w). **EA** ber. für $C_{47}H_{64}N_2O$ [689.0]: C 81.93; H 9.36; N 4.07, gef.: C 81.76; H 9.08; N 3.93. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 259 (59), 282 (77), 336 (40), 410 (50). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 523, 5300. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1476.

5-[[9-(2-Decyltetradecyl)-6-(*p*-tolyl)-9*H*-carbazol-3-yl]methylen]-2-thioxothiazolidin-4-on



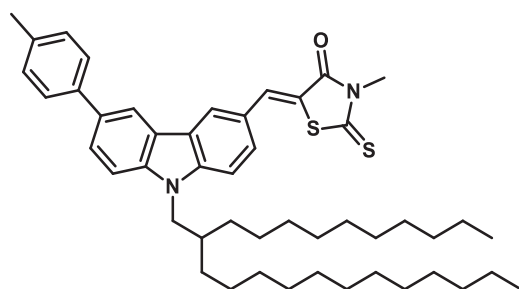
2-IV-b

C₄₇H₆₄N₂OS₂
[737.15]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 30:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **2-IV-b** mit einer Ausbeute von 86 % (337 mg, 0.457 mmol) in Form eines gelb-organen, amorphen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: 110 – 115 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) = 0.51. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.90 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 3 H), 0.94 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 3 H), 1.21 – 1.47 (m, 40 H), 2.19 (hep, ³*J* = 6.9 Hz, 1 H), 2.42 (s, 3 H), 4.32 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 2 H), 7.25 – 7.31 (m, 2 H), 7.55 – 7.69 (m, 5 H), 7.77 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.79 (s, 1 H), 8.39 (d, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 8.46 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H), 12.08 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 14.7 (2 CH₃), 21.4 (CH₃), 23.6 (2 CH₂), 27.5 (2 CH₂), 30.31 (CH₂), 30.33 (CH₂), 30.5 (2 CH₂), 30.59 (3 CH₂), 30.61 (2 CH₂), 30.64 (CH₂), 30.87 (CH₂), 30.88 (CH₂), 32.7 (2 CH₂), 32.9 (2 CH₂), 38.8 (CH), 48.6 (CH₂), 111.0 (CH), 111.2 (CH), 119.7 (CH), 122.4 (C_{quart.}), 124.0 (C_{quart.}), 124.7 (C_{quart.}), 124.8 (CH), 125.2 (C_{quart.}), 126.7 (CH), 127.8 (2 CH), 129.5 (CH), 130.3 (2 CH), 134.2 (C_{quart.}), 134.4 (CH), 136.8 (C_{quart.}), 139.4 (C_{quart.}), 141.6 (C_{quart.}), 143.2 (C_{quart.}), 169.3 (C_{quart.}), 195.2 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₇H₆₄N₂OS₂ *m/z*: ber.: 736.45; gef.: 736.5 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3686 (w), 3669 (w), 3138 (w), 2988 (w), 2957 (m), 2918 (s), 2851 (m), 1694 (s), 1576 (s), 1559 (m), 1485 (m), 1451 (m), 1445 (m), 1393 (w), 1344 (w), 1310 (w), 1285 (w), 1258 (w), 1238 (m), 1209 (s), 1171 (m), 1159 (m), 1140 (m), 1098 (w), 1067 (m), 1020 (w), 899 (w), 862 (w), 824 (w), 795 (m), 721 (w), 677 (m), 646 (w). **EA** ber. für C₄₇H₆₄N₂OS₂ [737.2]: C 76.58; H 8.75; N 3.80; S 8.70, gef.: C 76.43; H 8.61; N 3.70, S 8.63. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 253 (34), 262 (35), 286 (35), 356 (13), 453 (39). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 530, 3200. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1444.

5-{{[9-(2-Decyltetradecyl)-6-(*p*-tolyl)-9*H*-carbazol-3-yl]methylen}-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on

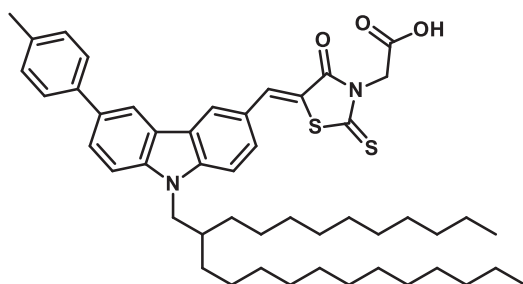


2-IV-c
C₄₈H₆₆N₂OS₂
[751.18]

Die Darstellung erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 40:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **2-IV-c** mit einer Ausbeute von 90 % (332 mg, 0.442 mmol) in Form eines zähflüssigen, orange-roten Öls isoliert werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.43. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.86 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 3 H), 0.87 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 3 H), 1.14 – 1.45 (m, 40 H), 2.09 – 2.21 (m, 1 H), 2.40 (s, 3 H), 3.44 (s, 3 H), 4.21 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 2 H), 7.26 – 7.33 (m, 2 H), 7.52 – 7.60 (m, 3 H), 7.64 – 7.70 (m, 2 H), 7.77 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.83 (s, 1 H), 8.32 (d, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1 H), 8.46 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 14.5 (2 CH₃), 21.2 (CH₃), 23.5 (2 CH₂), 27.26 (CH₂), 27.29 (CH₂), 30.18 (CH₂), 30.20 (CH₂), 30.23 (CH₂), 30.3 (CH₂), 30.39 (CH₂), 30.42 (CH₂), 30.44 (CH₂), 30.47 (CH₂), 30.49 (CH₃), 30.51 (CH₂), 30.65 (CH₂), 30.69 (CH₂), 31.5 (CH₂), 32.55 (CH₂), 32.58 (CH₂), 32.7 (2 CH₂), 38.6 (CH), 48.5 (CH₂), 111.1 (CH), 111.2 (CH), 119.4 (C_{quart.}), 119.5 (CH), 124.0 (C_{quart.}), 124.7 (C_{quart.}), 125.0 (CH), 125.2 (C_{quart.}), 126.6 (CH), 127.7 (2 CH), 129.6 (CH), 130.4 (2 CH), 134.1 (C_{quart.}), 135.3 (CH), 137.0 (C_{quart.}), 139.4 (C_{quart.}), 141.7 (C_{quart.}), 143.3 (C_{quart.}), 168.1 (C_{quart.}), 194.4 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₈H₆₆N₂OS₂ *m/z*: ber.: 750.46; gef.: 750.5 ([M]⁺). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920 (m), 2851 (w), 1705 (m), 1578 (m), 1479 (m), 1464 (w), 1424 (w), 1389 (w), 1350 (w), 1287 (s), 1260 (m), 1233 (w), 1207 (w), 1157 (w), 1125 (s), 1099 (s), 1065 (w), 990 (w), 955 (w), 899 (w), 887 (w), 824 (w), 799 (s), 729 (m), 718 (w), 687 (w), 631 (w). **EA** ber. für C₄₈H₆₆N₂OS₂ [751.2]: C 76.75; H 8.86; N 3.73; S 8.54, gef.: C 76.53; H 8.79; N 3.69, S 8.69. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 253 (41), 262 (40), 298 (41), 354 (15), 453 (44). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 526, 3100. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1439.

2-{5-[(9-{2-Decyltetradecyl}-6-{*p*-tolyl}-9*H*-carbazol-3-yl)methylen]-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl}essigsäure



2-IV-d

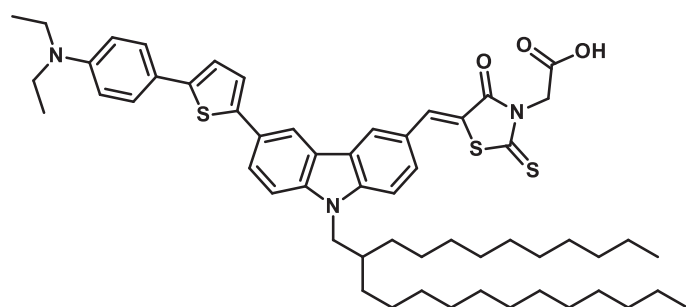
C₄₉H₆₆N₂O₃S₂
[795.19]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 20:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **2-IV-d** mit einer Ausbeute von 83 % (395 mg, 0.497 mmol) in Form eines orangen, amorphen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: 65 – 70 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 10:1) = 0.17. **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₉H₆₆N₂O₃S₂ *m/z*: ber.: 794.45; gef.: 794.4 ([M]⁺). **ESI-HRMS** ber. für C₄₉H₆₆N₂O₃S₂: 794.45149; gef.: 793.4428 ([M-H]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3404 (w), 2920 (m), 2851 (m), 2201 (w), 1722 (m), 1705 (m), 1647 (w), 1580 (s), 1560 (m), 1518 (w), 1481 (m), 1478 (m), 1458 (m), 1431 (w), 1397 (m), 1368 (m), 1341 (m), 1319 (s), 1314 (m), 1285 (m), 1242 (m), 1200 (s), 1180 (s), 1159 (m), 1144 (w), 1107 (s), 1055 (m), 1026 (w), 1009 (w), 986 (w), 955 (w), 907 (w), 868 (w), 858 (w), 826 (w), 804 (s), 787 (m), 760 (w), 741 (m), 720 (m), 706 (m), 689 (m), 635 (w). **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 253 (34), 262 (34), 287 (36), 359 (12), 457 (37). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 540, 3400. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1454.

Endgültige Strukturaufklärung durch Derivatisierung - siehe Kapitel 4.9.3.

2-{5-[(9-{2-Decyltetradecyl}-6-{5-[4-(diethylamino)phenyl]thiophen-2-yl}-9H-carbazol-3-yl)methylen]-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl}essigsäure

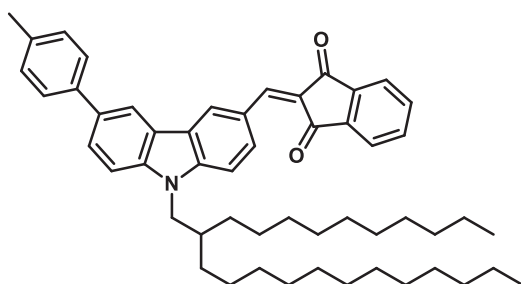


8-IV-d
 $C_{56}H_{75}N_3O_3S_3$
 [934.41]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 15:1) konnte das Produkt **8-IV-d** mit einer Ausbeute von 76 % (486 mg, 0.520 mmol) in Form eines dunkel-roten Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: Erweichung ab 75 °C, Schmelze ab 101 °C. R_f (Dichlormethan/Methanol 7:1) = 0.52. **1H -NMR** (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.85 (t, 3J = 6.8 Hz, 3 H), 0.86 (t, 3J = 6.8 Hz, 3 H), 1.04 – 1.39 (m, 46 H), 1.95 – 2.04 (m, 1 H), 3.43 (quart, 3J = 7.0 Hz, 4 H), 3.93 (d, 3J = 6.6 Hz, 2 H), 4.82 (s, 2 H), 6.98 (d, 3J = 8.7 Hz, 2 H), 7.08 – 7.19 (m, 3 H), 7.29 (d, 3J = 8.6 Hz, 1 H), 7.45 – 7.58 (m, 4 H), 7.81 (s, 1 H), 8.00 (d, 3J = 1.7 Hz, 1 H), 8.08 (d, 3J = 1.7 Hz, 1 H). **^{13}C -NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 12.1 (2 CH_3), 14.5 (2 CH_3), 23.3 (2 CH_2), 27.1 (2 CH_2), 29.9 (CH_2), 30.0 (CH_2), 30.1 (2 CH_2), 30.2 (2 CH_2), 30.25 (2 CH_2), 30.28 (CH_2), 30.5 (2 CH_2), 32.4 (2 CH_2), 32.5 (2 CH_2), 38.5 (CH), 46.4 (CH_2), 48.3 (2 CH_2), 48.5 (CH_2), 110.4 (CH), 110.6 (CH), 116.8 (2 CH), 117.5 (CH), 119.0 ($C_{quart.}$), 123.3 (CH), 123.4 ($C_{quart.}$), 123.6 (CH), 124.0 ($C_{quart.}$), 124.4 (CH), 124.7 (CH), 124.9 ($C_{quart.}$), 127.1 (2 CH), 127.2 ($C_{quart.}$), 127.5 ($C_{quart.}$), 129.7 (CH), 135.7 (CH), 141.2 ($C_{quart.}$), 142.8 ($C_{quart.}$), 143.0 ($C_{quart.}$), 143.4 ($C_{quart.}$), 143.7 ($C_{quart.}$), 167.9 ($C_{quart.}$), 170.1 ($C_{quart.}$), 194.0 ($C_{quart.}$). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{56}H_{75}N_3O_3S_3$ m/z : ber.: 933.50; gef.: 933.6 ($[M]^+$). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2920 (m), 2851 (w), 1709 (w), 1606 (w), 1580 (m), 1543 (w), 1518 (w), 1483 (m), 1464 (m), 1391 (w), 1354 (w), 1323 (s), 1306 (m), 1265 (m), 1194 (s), 1157 (m), 1144 (m), 1105 (s), 1078 (w), 1051 (m), 1018 (w), 978 (w), 955 (w), 872 (w), 835 (w), 791 (s), 746 (w), 723 (w), 696 (w), 631 (w), 609 (w). **EA** ber. für $C_{56}H_{75}N_3O_3S_3$ [934.4]: C 71.98; H 8.09; N 4.50, gef.: C 71.73; H 8.11; N 4.28. **UV/VIS** (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ 10^3 [$M^{-1}cm^{-1}$]) [nm] = 293 (26), 326 (25), 373 (45), 455 (31). **Fluoreszenz** (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 560, 4100. $E_{1/2}^{0/+1}$, $E_{1/2}^{+1/+2}$ vs NHE [mV]: 771, 1121.

2-[[9-(2-Decyltetradecyl)-6-(*p*-tolyl)-9*H*-carbazol-3-yl]methylen]-1*H*-inden-1,3[2*H*]-dion

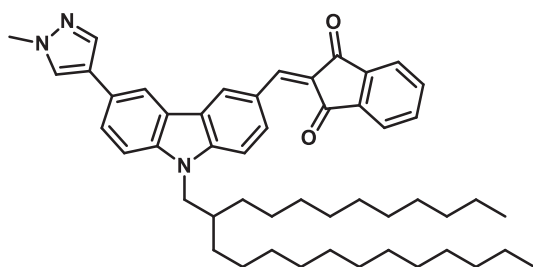


2-IV-e
C₅₃H₆₇NO₂
[750.12]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 30:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **2-IV-e** mit einer Ausbeute von 57 % (220 mg, 0.281 mmol) in Form eines orange-roten, amorphen Feststoffs isoliert werden.

Smp.: 65 – 67 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.31. **¹H-NMR** (600 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.87 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 3 H), 0.88 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 3 H), 1.18 – 1.49 (m, 40 H), 2.21 (hep, ³*J* = 6.6 Hz, 1 H), 2.42 (s, 3 H), 4.32 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 2 H), 7.31 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 2 H), 7.60 (t, ³*J* = 9.1 Hz, 2 H), 7.65 – 7.69 (m, 2 H), 7.77 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.86 – 7.94 (m, 3 H), 7.86 – 7.94 (m, 2 H), 8.46 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H), 8.80 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H), 9.53 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (150 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 14.6 (2 CH₃), 21.4 (CH₃), 23.6 (2 CH₂), 27.4 (CH₂), 27.5 (CH₂), 30.27 (CH₂), 30.29 (CH₂), 30.40 (CH₂), 30.41 (CH₂), 30.51 (CH₂), 30.53 (2 CH₂), 30.58 (2 CH₂), 30.60 (CH₂), 30.81 (CH₂), 30.84 (CH₂), 32.65 (CH₂), 32.67 (CH₂), 32.8 (2 CH₂), 38.7 (CH), 48.6 (CH₂), 110.6 (CH), 111.2 (CH), 119.6 (CH), 123.4 (CH), 123.6 (CH), 124.4 (C_{quart.}), 124.6 (C_{quart.}), 126.0 (C_{quart.}), 126.5 (C_{quart.}), 126.6 (CH), 127.8 (2 CH), 129.6 (CH), 130.4 (2 CH), 133.9 (CH), 134.7 (C_{quart.}), 135.6 (CH), 135.8 (CH), 137.0 (C_{quart.}), 139.4 (C_{quart.}), 140.7 (C_{quart.}), 141.7 (C_{quart.}), 143.3 (C_{quart.}), 145.2 (C_{quart.}), 148.5 (CH), 189.7 (C_{quart.}), 190.5 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₅₃H₆₇NO₂ *m/z*: ber.: 749.52; gef.: 750.5 ([MH]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953 (w), 2920 (m), 2851 (m), 1719 (w), 1678 (s), 1595 (w), 1566 (m), 1551 (s), 1487 (m), 1462 (m), 1435 (w), 1383 (m), 1333 (m), 1302 (m), 1256 (w), 1209 (m), 1180 (m), 1152 (m), 1092 (w), 1067 (w), 1016 (w), 993 (m), 963 (w), 926 (w), 887 (w), 824 (w), 806 (m), 793 (m), 785 (w), 760 (w), 729 (s), 677 (w), 650 (w), 602 (w). **EA** ber. für C₅₃H₆₇NO₂ [782.2]: C 84.86; H 9.00; N 1.87, gef.: C 85.03; H 8.88; N 1.84. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 253 (55), 285 (46), 347 (21), 464 (52). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 561, 3700. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1464.

2-[[9-(2-Decyltetradecyl)-6-(1-methyl-1H-pyrazol-4-yl)-9H-carbazol-3-yl]methylen]-1H-inden-1,3[2H]-dion

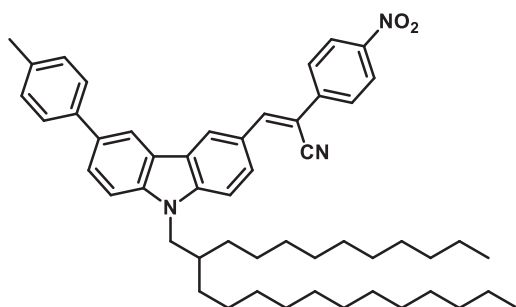


11-IV-e
 $C_{50}H_{65}N_3O_2$
 [740.07]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 15:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **11-IV-e** mit einer Ausbeute von 59 % (216 mg, 0.292 mmol) in Form eines roten, amorphen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: 121 – 125 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.05. **¹H-NMR** (600 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 0.88 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 3 H), 0.89 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 3 H), 1.16 – 1.49 (m, 40 H), 2.18 (hep, ³*J* = 6.8 Hz, 1 H), 3.96 (s, 3 H), 4.28 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 2 H), 7.49 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 1 H), 7.56 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 1 H), 7.67 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 1 H), 7.82 (s, 1 H), 7.85 – 8.01 (m, 6 H), 8.35 (s, 1 H), 8.77 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 9.44 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (150 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 14.7 (2 CH₃), 23.6 (2 CH₂), 27.5 (2 CH₂), 30.29 (CH₂), 30.30 (CH₂), 30.4 (2 CH₂), 30.55 (2 CH₂), 30.59 (2 CH₂), 30.62 (CH₂), 30.85 (CH₂), 30.86 (CH₂), 32.7 (2 CH₂), 32.8 (2 CH₂), 38.7 (CH), 39.2 (CH₃), 48.6 (CH₂), 110.4 (CH), 111.2 (CH), 118.0 (CH), 123.3 (CH), 123.5 (CH), 124.2 (C_{quart.}), 124.3 (C_{quart.}), 124.5 (C_{quart.}), 125.4 (CH), 125.8 (C_{quart.}), 126.3 (C_{quart.}), 126.9 (C_{quart.}), 127.5 (CH), 129.6 (CH), 133.9 (CH), 135.6 (CH), 135.7 (CH), 136.8 (CH), 140.7 (C_{quart.}), 141.0 (C_{quart.}), 143.2 (C_{quart.}), 145.0 (C_{quart.}), 148.5 (CH), 189.6 (C_{quart.}), 190.4 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₅₀H₆₅N₃O₂ *m/z*: ber.: 739.51; gef.: 740.5 ([MH]⁺). **ESI-HRMS** ber. für C₅₀H₆₅N₃O₂: 739.50768; gef.: 740.51514 ([MH]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3065 (w), 2951 (w), 2918 (m), 2851 (w), 1717 (w), 1678 (s), 1622 (w), 1595 (w), 1566 (m), 1549 (s), 1491 (m), 1468 (w), 1435 (w), 1383 (m), 1343 (m), 1325 (m), 1294 (w), 1210 (w), 1190 (m), 1175 (w), 1150 (m), 1142 (m), 1092 (w), 1072 (w), 1049 (w), 1018 (w), 993 (m), 970 (w), 963 (w), 924 (w), 845 (w), 808 (m), 791 (m), 760 (w), 733 (s), 721 (m), 708 (w), 685 (w), 648 (w), 665 (w). **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 281 (34), 303 (21), 352 (19), 467 (43). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 583, 4300. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1335.

3-[9-(2-Decyltetradecyl)-6-(*p*-tolyl)-9*H*-carbazol-3-yl]-2-(4-nitrophenyl)acrylnitril

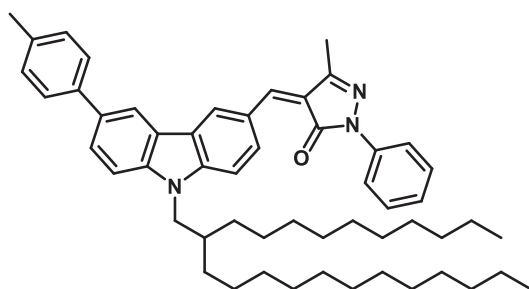


2-IV-f
C₅₂H₆₇N₃O₂
[766.11]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 30:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **2-IV-f** mit einer Ausbeute von 69 % (287 mg, 0.375 mmol) in Form eines orangen, amorphen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: 87 – 96 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.26. **¹H-NMR** (600 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.89 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H), 0.90 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H), 1.22 – 1.49 (m, 40 H), 2.21 (hep, ³J = 6.9 Hz, 1 H), 2.42 (s, 3 H), 4.33 (d, ³J = 7.5 Hz, 2 H), 7.28 (d, ³J = 7.8 Hz, 2 H), 7.59 (d, ³J = 8.5 Hz, 1 H), 7.60 – 7.64 (m, 3 H), 7.76 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H), 8.00 – 8.04 (m, 2 H), 8.21 (s, 1 H), 8.29 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H), 8.30 – 8.33 (m, 2 H), 8.34 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H), 8.84 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (150 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 14.7 (2 CH₃), 21.4 (CH₃), 23.6 (2 CH₂), 27.50 (CH₂), 27.51 (CH₂), 30.31 (CH₂), 30.33 (CH₂), 30.5 (2 CH₂), 30.58 (3 CH₂), 30.61 (CH₂), 30.62 (CH₂), 30.7 (CH₂), 30.91 (CH₂), 39.92 (CH₂), 32.7 (2 CH₂), 32.9 (2 CH₂), 38.8 (CH), 48.6 (CH₂), 105.3 (C_{quart.}), 110.8 (CH), 111.0 (CH), 118.8 (C_{quart.}), 119.4 (CH), 124.1 (C_{quart.}), 124.2 (C_{quart.}), 124.7 (CH), 125.0 (2 CH), 125.4 (C_{quart.}), 126.7 (CH), 127.1 (2 CH), 127.8 (2 CH), 128.3 (CH), 130.4 (2 CH), 134.3 (C_{quart.}), 136.9 (C_{quart.}), 139.4 (C_{quart.}), 141.6 (C_{quart.}), 142.4 (C_{quart.}), 143.8 (C_{quart.}), 147.3 (CH), 148.0 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₅₂H₆₇N₃O₂ *m/z*: ber.: 765.52; gef.: 765.5 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2980 (w), 2953 (w), 2920 (m), 2851 (w), 2210 (w), 1680 (w), 1632 (w), 1599 (w), 1576 (m), 1560 (m), 1514 (m), 1493 (m), 1478 (m), 1458 (w), 1437 (w), 1393 (m), 1377 (w), 1337 (s), 1263 (w), 1227 (m), 1196 (w), 1163 (m), 1148 (m), 1109 (m), 1067 (w), 997 (w), 932 (w), 891 (w), 845 (m), 822 (w), 810 (m), 795 (s), 750 (m), 720 (w), 689 (m), 635 (w), 617 (w). **EA** ber. für C₅₂H₆₇N₃O₂ [766.1]: C 81.52; H 8.81; N 5.48, gef.: C 81.46; H 8.66; N 5.43. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 260 (37), 284 (40), 344 (19), 431 (31). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 558, 5200. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1439.

4-[[9-(2-Decyltetradecyl)-6-(*p*-tolyl)-9*H*-carbazol-3-yl]methylen]-3-methyl-1-phenyl-1*H*-pyrazol-5[4*H*]-on

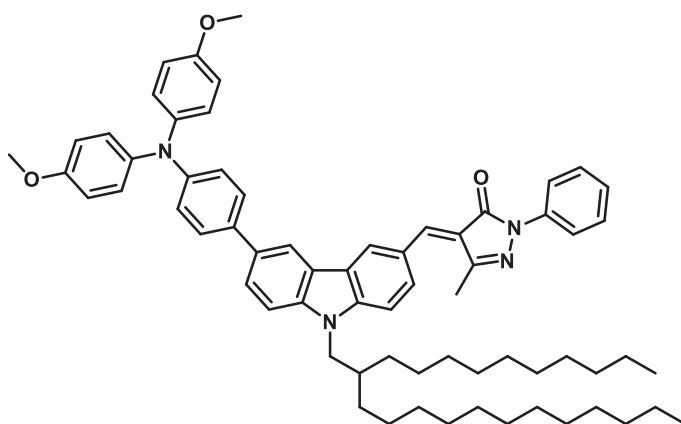


2-IV-g
C₅₄H₇₁N₃O
[778.16]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 40:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **2-IV-g** mit einer Ausbeute von 81 % (329 mg, 0.423 mmol) in Form eines orange-roten, amorphen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: 95 – 99 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.41. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.89 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 3 H), 0.90 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.20 – 1.50 (m, 40 H), 2.14 – 2.27 (m, 1 H), 2.37 (s, 3 H), 2.43 (s, 3 H), 4.30 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 2 H), 7.15 (tt, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1 H), 7.30 (d, ³*J* = 8.0, 2 H), 7.37 – 7.45 (m, 2 H), 7.55 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 1 H), 7.56 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 1 H), 7.62 – 7.67 (m, 2 H), 7.73 – 7.78 (m, 2 H), 8.09 – 8.17 (m, 2 H), 8.39 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H), 8.87 (dd, ³*J* = 8.8 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H), 9.63 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 13.7 (CH₃), 14.7 (2 CH₃), 21.4 (CH₃), 23.6 (2 CH₂), 27.48 (2 CH₂), 30.30 (CH₂), 30.01 (CH₂), 30.5 (2 CH₂), 30.6 (3 CH₂), 30.61 (2 CH₂), 30.63 (CH₂), 30.87 (CH₂), 30.88 (CH₂), 32.68 (2 CH₂), 32.84 (2 CH₂), 38.8 (CH), 48.6 (CH₂), 110.3 (CH), 111.1 (CH), 119.1 (2 CH), 119.5 (CH), 124.2 (C_{quart.}), 124.4 (C_{quart.}), 124.6 (C_{quart.}), 124.7 (CH), 126.1 (C_{quart.}), 126.6 (CH), 127.8 (2 CH), 129.2 (CH), 129.3 (2 CH), 130.4 (2 CH), 133.8 (CH), 134.6 (C_{quart.}), 136.9 (C_{quart.}), 139.4 (C_{quart.}), 140.1 (C_{quart.}), 141.6 (C_{quart.}), 144.9 (C_{quart.}), 149.0 (CH), 151.7 (C_{quart.}), 163.0 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₅₄H₇₁N₃O *m/z*: ber.: 777.56; gef.: 778.6 ([MH]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2951 (w), 2920 (m), 2851 (m), 1678 (m), 1582 (s), 1557 (m), 1499 (m), 1479 (s), 1464 (m), 1456 (m), 1389 (w), 1358 (w), 1314 (m), 1309 (m), 1261 (w), 1229 (m), 1134 (s), 997 (m), 926 (w), 870 (w), 808 (m), 795 (s), 764 (m), 747 (m), 721 (w), 689 (m), 669 (s). **EA** ber. für C₅₄H₇₁N₃O [778.2]: C 83.35; H 9.20; N 5.40, gef.: C 83.12; H 9.09; N 5.17. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 256 (44), 280 (40), 342 (22), 428 (29). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): Keine Fluoreszenz detektierbar. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1446.

4-[[6-(4-{Bis[4-methoxyphenyl]amino}phenyl)-9-(2-decyltetradecyl)-9H-carbazol-3-yl]methylen]-3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazol-5[4H]-on

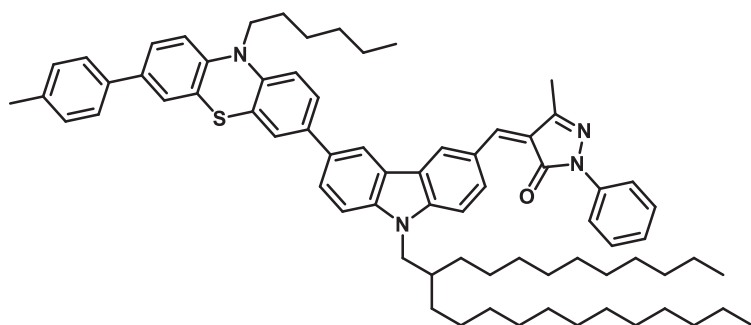


13-IV-g
C₆₇H₈₂N₄O₃
[991.39]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 25:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **13-IV-g** mit einer Ausbeute von 57 % (289 mg, 0.292 mmol) in Form eines dunkel-roten, amorphen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: Erweichung ab 40 °C, Schmelze ab 65 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.22. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.83 (t, ³J = 6.8 Hz, 3 H), 0.84 (t, ³J = 6.8 Hz, 3 H), 1.09 – 1.36 (m, 40 H), 2.07 – 2.12 (m, 1 H), 2.28 (s, 3 H), 3.79 (s, 6 H), 4.13 (d, ³J = 6.2 Hz, 2 H), 6.87 – 7.00 (m, 6 H), 7.03 – 7.10 (m, 4 H), 7.15 (t, ³J = 7.5 Hz, 1 H), 7.36 – 7.51 (m, 4 H), 7.52 – 7.59 (m, 2 H), 7.22 – 7.63 (m, 2 H), 8.09 – 8.16 (m, 2 H), 8.28 – 8.35 (m, 1 H), 8.82 (d, ³J = 8.7 Hz, 1 H), 9.48 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 13.5 (CH₃), 14.4 (2 CH₃), 23.4 (2 CH₂), 27.16 (CH₂), 27.18 (CH₂), 30.12 (2 CH₂), 30.14 (CH₂), 30.2 (CH₂), 30.3 (CH₂), 30.35 (CH₂), 30.37 (CH₂), 30.41 (2 CH₂), 30.44 (CH₂), 30.5 (CH₂), 30.6 (CH₂), 32.49 (CH₂), 32.51 (CH₂), 32.7 (2 CH₂), 38.5 (CH), 48.5 (CH₂), 55.7 (2 CH₃), 110.3 (CH), 111.2 (CH), 115.6 (4 CH), 118.8 (CH), 119.1 (2 CH), 121.5 (2 CH), 124.1 (C_{quart.}), 124.2 (C_{quart.}), 124.5 (C_{quart.}), 124.8 (CH), 126.0 (C_{quart.}), 126.1 (CH), 127.5 (4 CH), 128.3 (2 CH), 129.2 (CH), 129.4 (2 CH), 133.6 (CH), 134.2 (C_{quart.}), 134.3 (C_{quart.}), 140.3 (C_{quart.}), 141.4 (C_{quart.}), 141.7 (2 C_{quart.}), 144.9 (C_{quart.}), 148.7 (C_{quart.}), 149.4 (CH), 152.1 (C_{quart.}), 157.1 (2 C_{quart.}), 163.3 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₆₇H₈₂N₄O₃ *m/z*: ber.: 990.64; gef.: 990.7 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2922 (m), 2851 (w), 1678 (w), 1582 (m), 1551 (m), 1505 (s), 1478 (m), 1462 (m), 1441 (w), 1418 (w), 1387 (w), 1379 (w), 1360 (w), 1317 (m), 1277 (w), 1238 (s), 1179 (w), 1159 (w), 1132 (m), 1105 (w), 1065 (w), 1036 (m), 995 (m), 934 (w), 903 (w), 872 (w), 828 (m), 802 (m), 768 (w), 752 (m), 725 (w), 706 (w), 691 (m), 669 (m), 646 (w), 631 (w). **EA** ber. für C₆₇H₈₂N₄O₃ [991.4]: C 81.17; H 8.34; N 5.65, gef.: C 81.08; H 8.23; N 5.57. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 252 (42), 307 (39), 329 (40), 425 (23). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): Keine Fluoreszenz detektierbar. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2}** vs NHE [mV]: 819, 1378.

4-[[9-(2-Decyltetradecyl)-6-(10-hexyl-7-{*p*-tolyl}-10*H*-phenothiazin-3-yl)-9*H*-carbazol-3-yl]methylen]-3-methyl-1-phenyl-1*H*-pyrazol-5[4*H*]-on

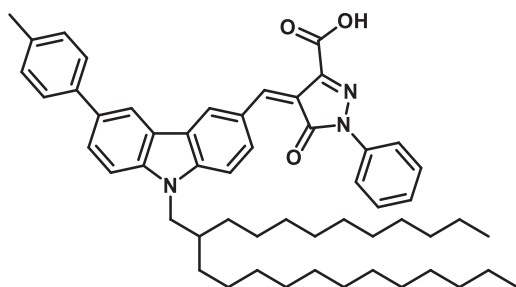


16-IV-g
C₇₂H₉₀N₄OS
[1059.58]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 30:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **16-IV-g** mit einer Ausbeute von 61 % (334 mg, 0.315 mol) in Form eines roten, amorphen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: Erweichung ab 47 °C, Schmelze ab 60 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.38. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.86 – 0.96 (m, 9 H), 1.18 – 1.59 (m, 46 H), 1.89 (quin, ³*J* = 6.6 Hz, 2 H), 2.12 – 2.23 (m, 1 H), 2.37 (s, 6 H), 3.98 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 2 H), 4.27 (d, ³*J* = 7.4 Hz, 2 H), 7.01 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 1 H), 7.05 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 1 H), 7.11 – 7.18 (m, 1 H), 7.22 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.36 – 7.57 (m, 10 H), 7.72 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.73 (s, 1 H), 8.09 – 8.17 (m, 2 H), 8.36 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H), 8.88 (dd, ³*J* = 8.8 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H), 9.59 (d, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 13.7 (CH₃), 14.68 (CH₃), 14.73 (2 CH₃), 21.4 (CH₃), 23.6 (2 CH₂), 23.7 (CH₂), 27.49 (2 CH₂), 27.52 (CH₂), 27.7 (CH₂), 30.3 (2 CH₂), 30.5 (2 CH₂), 30.57 (3 CH₂), 30.61 (2 CH₂), 30.64 (CH₂), 30.9 (2 CH₂), 32.5 (CH₂), 32.7 (2 CH₂), 32.9 (2 CH₂), 38.8 (CH), 48.1 (CH₂), 48.6 (CH₂), 110.3 (CH), 111.1 (CH), 116.5 (CH), 116.6 (CH), 119.1 (3 CH), 124.2 (C_{quart.}), 124.5 (C_{quart.}), 124.6 (C_{quart.}), 124.7 (CH), 125.55 (C_{quart.}), 125.62 (C_{quart.}), 126.0 (CH), 126.1 (C_{quart.}), 126.2 (CH), 126.3 (CH), 126.4 (CH), 126.8 (CH), 127.0 (2 CH), 129.3 (3 CH), 130.3 (2 CH), 133.4 (C_{quart.}), 133.8 (CH), 136.0 (C_{quart.}), 136.6 (C_{quart.}), 137.2 (C_{quart.}), 137.7 (C_{quart.}), 140.1 (C_{quart.}), 141.6 (C_{quart.}), 144.5 (C_{quart.}), 144.8 (C_{quart.}), 144.9 (C_{quart.}), 149.0 (CH), 151.7 (C_{quart.}), 163.0 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₇₂H₉₀N₄OS *m/z*: ber.: 1058.68; gef.: 1058.7 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2951 (w), 2920 (m), 2851 (w), 2359 (w), 2332 (w), 1676 (w), 1578 (m), 1551 (m), 1495 (w), 1461 (m), 1458 (m), 1389 (w), 1377 (w), 1356 (w), 1317 (m), 1298 (w), 1275 (w), 1256 (m), 1229 (m), 1215 (w), 1190 (w), 1130 (s), 1067 (w), 1018 (w), 995 (m), 932 (w), 901 (w), 874 (w), 802 (s), 785 (w), 768 (m), 752 (m), 720 (w), 704 (w), 691 (m), 669 (w), 646 (w), 615 (w). **EA** ber. für C₇₂H₉₀N₄OS [1060]: C 81.61; H 8.56; N 5.29, gef.: C 81.55; H 8.53; N 5.21. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 286 (69), 341 (28), 424 (26). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): Keine Fluoreszenz detektierbar. *E*_{1/2}^{0/+1}, *E*_{1/2}^{+1/+2} vs NHE [mV]: 811, 1394.

4-{{9-(2-Decyltetradecyl)-6-(*p*-tolyl)-9*H*-carbazol-3-yl)methylen}-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1*H*-pyrazol-3-ameisensäure



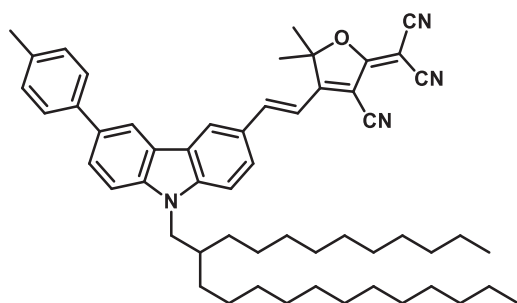
2-IV-i
 $C_{54}H_{69}N_3O_3$
 [808.14]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 20:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **2-IV-i** mit einer Ausbeute von 55 % (266 mg, 0.329 mmol) in Form eines dunkel-roten Harzes gewonnen werden.

R_f (Dichlormethan/Methanol 10:1) = 0.40. **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{54}H_{69}N_3O_3$ m/z : ber.: 807.53; gef.: 808.5 ($[MH]^+$). **ESI-HRMS** ber. für $C_{54}H_{69}N_3O_3$: 807.53389; gef.: 808.5397 ($[MH]^+$). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2942 (w), 2922 (s), 2851 (m), 1688 (w), 1628 (w), 1595 (m), 1568 (w), 1553 (w), 1483 (s), 1464 (m), 1456 (m), 1435 (w), 1387 (w), 1348 (m), 1314 (m), 1294 (m), 1258 (m), 1227 (m), 1211 (m), 1188 (w), 1159 (w), 1128 (m), 1098 (w), 1069 (w), 1026 (w), 1011 (w), 993 (w), 961 (w), 937 (w), 885 (w), 874 (w), 822 (w), 799 (s), 756 (m), 721 (m), 692 (m), 664 (w), 646 (w), 627 (w). **UV/VIS** (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\epsilon \cdot 10^3$ [$M^{-1}cm^{-1}$]) [nm] = 255 (48), 283 (41), 343 (13), 489 (8). **Fluoreszenz** (CH_2Cl_2): Keine Fluoreszenz detektierbar.

Endgültige Strukturaufklärung durch Derivatisierung - siehe Kapitel 4.9.3.

(*E*)-2-{3-Cyano-4-[2-(9-{2-decyltetradecyl}-6-*p*-tolyl)-9*H*-carbazol-3-yl)vinyl]-5,5-dimethylfuran-2[5*H*]-yliden}malonitril

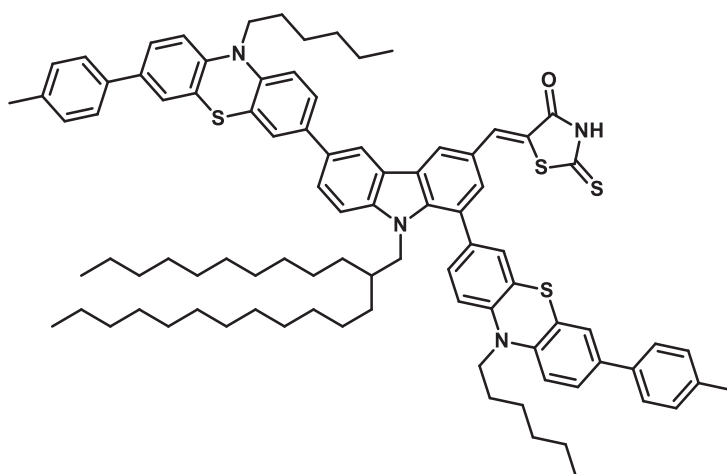


2-IV-k
C₅₅H₇₀N₄O
[803.17]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 30:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **2-IV-k** mit einer Ausbeute von 82 % (355 mg, 0.442 mmol) in Form eines rot-schwarzen, amorphen Feststoffs isoliert werden.

Smp.: 156 – 161 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.23. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.82 – 0.93 (m, 6 H), 1.16 – 1.49 (m, 40 H), 1.93 (s, 6 H), 2.14 – 2.26 (m, 1 H), 2.40 (s, 3 H), 4.34 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 2 H), 7.27 – 7.36 (m, 3 H), 7.61 – 7.68 (m, 4 H), 7.80 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H), 8.01 (dd, ³*J* = 8.8 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H), 8.23 (d, ³*J* = 16.3 Hz, 1 H), 8.45 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H), 8.84 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 14.5 (2 CH₃), 21.2 (CH₃), 23.4 (2 CH₂), 26.3 (2 CH₃), 27.3 (2 CH₂), 30.15 (CH₂), 30.18 (CH₂), 30.3 (2 CH₂), 30.39 (2 CH₂), 30.4 (CH₂), 30.46 (2 CH₂), 30.49 (CH₂), 30.7 (2 CH₂), 32.6 (2 CH₂), 32.71 (CH₂), 32.73 (CH₂), 38.6 (CH), 48.6 (CH₂), 97.8 (C_{quart.}), 99.1 (2 C_{quart.}), 111.36 (CH), 111.38 (CH), 111.8 (C_{quart.}), 112.5 (C_{quart.}), 112.8 (CH), 113.2 (C_{quart.}), 119.6 (CH), 124.3 (C_{quart.}), 124.4 (CH), 124.8 (C_{quart.}), 126.7 (CH), 126.8 (C_{quart.}), 127.7 (2 CH), 128.4 (CH), 130.4 (2 CH), 134.4 (C_{quart.}), 137.1 (C_{quart.}), 139.3 (C_{quart.}), 141.7 (C_{quart.}), 144.9 (C_{quart.}), 150.4 (CH), 176.1 (C_{quart.}), 177.5 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₅₅H₇₀N₄O *m/z*: ber.: 802.56; gef.: 802.5 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2922 (m), 2851 (w), 2228 (w), 1565 (m), 1559 (s), 1557 (s), 1528 (s), 1476 (m), 1462 (m), 1433 (w), 1381 (m), 1343 (w), 1283 (s), 1262 (w), 1227 (m), 1209 (w), 1192 (w), 1155 (w), 1138 (m), 1107 (m), 1063 (w), 1024 (w), 1011 (w), 974 (w), 939 (w), 899 (w), 885 (w), 858 (w), 835 (w), 799 (s), 737 (w), 719 (w), 706 (w), 660 (w), 610 (w). **EA** ber. für C₅₅H₇₀N₄O [803.2]: C 82.25; H 8.78; N 6.98, gef.: C 82.09; H 8.52; N 6.85. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 254 (40), 290 (32), 366 (13), 530 (45). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 628, 2900. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1440.

5-[[9-(2-Decyltetradecyl)-1,6-bis(10-hexyl-7-*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)-9*H*-carbazol-3-yl]methylen]-2-thioxothiazolidin-4-on

**16-V-b**C₉₀H₁₀₈N₄OS₄

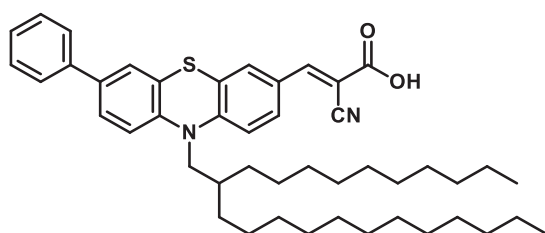
[1390.11]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 25:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **16-V-b** mit einer Ausbeute von 73 % (511 mg, 0.368 mmol) in Form eines roten, amorphen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: 78 – 84 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) = 0.39. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 0.80 – 1.74 (m, 65 H), 1.83 – 2.01 (m, 4 H), 2.38 (s, 6 H), 3.94 – 4.07 (m, 4 H), 4.11 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 2 H), 6.96 – 7.16 (m, 4 H), 7.22 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 4 H), 7.29 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.31 – 7.50 (m, 10 H), 7.52 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.57 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 2 H), 7.74 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.81 (s, 1 H), 8.42 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H), 8.49 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H), 12.07 (s (breit), 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 14.71 (CH₃), 14.74 (CH₃), 14.8 (CH₃), 21.4 (2 CH₃), 23.69 (2 CH₂), 23.72 (CH₂), 27.5 (CH₂), 27.6 (CH₂), 27.7 (CH₂), 27.8 (2 CH₂), 30.3 (2 CH₂), 30.4 (3 CH₂), 30.62 (2 CH₂), 30.64 (5 CH₂), 30.71 (3 CH₂), 30.73 (CH₂), 32.5 (CH₂), 32.6 (CH₂), 32.9 (2 CH₂), 38.8 (CH), 48.1 (CH₂), 48.4 (CH₂), 48.8 (CH₂), 111.8 (C_{quart.}), 115.6 (CH), 116.45 (CH), 116.50 (CH), 116.6 (CH), 119.0 (CH), 123.1 (C_{quart.}), 123.4 (CH), 124.0 (C_{quart.}), 125.06 (C_{quart.}), 125.13 (C_{quart.}), 125.4 (C_{quart.}), 125.6 (C_{quart.}), 125.7 (C_{quart.}), 126.0 (2 CH), 126.30 (CH), 126.33 (CH), 126.4 (CH), 126.5 (CH), 126.7 (C_{quart.}), 126.8 (CH), 126.9 (2 CH), 127.0 (2 CH), 127.1 (C_{quart.}), 129.2 (CH), 129.9 (CH), 130.3 (4 CH), 131.7 (CH), 132.4 (CH), 133.2 (C_{quart.}), 133.8 (CH), 133.9 (C_{quart.}), 136.0 (C_{quart.}), 136.2 (C_{quart.}), 136.4 (C_{quart.}), 137.2 (C_{quart.}), 137.3 (C_{quart.}), 137.6 (C_{quart.}), 137.7 (C_{quart.}), 139.9 (C_{quart.}), 142.9 (C_{quart.}), 144.4 (C_{quart.}), 144.5 (C_{quart.}), 144.8 (C_{quart.}), 145.5 (C_{quart.}), 169.2 (C_{quart.}), 195.0 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₉₀H₁₀₈N₄OS₄ *m/z*: ber.: 1388.74; gef.: 1388.7 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3020 (w), 2953 (w), 2920 (m), 2851 (m), 1712 (w), 1684 (w), 1576 (m), 1461 (s), 1456 (s), 1408 (w), 1389 (w), 1377 (w), 1358 (w), 1335 (m), 1289 (m), 1277 (m), 1252 (m), 1211 (m), 1202 (m), 1163 (s), 1109 (w), 1067 (w),

1017 (w), 949 (w), 912 (w), 878 (w), 802 (s), 770 (w), 745 (m), 723 (w), 667 (m), 652 (w). **EA** ber. für $C_{90}H_{108}N_4OS_4$ [1390]: C 77.76; H 7.83; N 4.03; S: 9.23, gef.: C 77.50; H 7.70; N 3.80; S: 9.16. **UV/VIS** (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\epsilon \cdot 10^3 [M^{-1}cm^{-1}]$) [nm] = 286 (100), 461 (33). **Fluoreszenz** (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu} [cm^{-1}]$: 640, 6100. $E_{1/2}^{0/+1}$, $E_{1/2}^{+1/+2}$, $E_{1/2}^{+2/+3}$ vs NHE [mV]: 824, 924, 1433.

2-Cyano-3-[10-(2-decyltetradecyl)-7-phenyl-10*H*-phenothiazin-3-yl]acrylsäure



1-VI-a

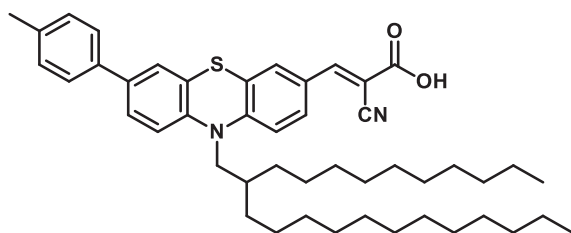
C₄₆H₆₂N₂O₂S

[707.06]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 30:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **1-VI-a** mit einer Ausbeute von 86 % (332 mg, 0.470 mmol) in Form eines dunkel-roten Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 90 - 99 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 14:1) = 0.34. **¹H-NMR** (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.90 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H), 0.91 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H), 1.20 – 1.41 (m, 40 H), 1.97 (hep, ³J = 6.2 Hz, 1 H), 3.78 (d, ³J = 7.2 Hz, 2 H), 6.88 (d, ³J = 8.2 Hz, 1 H), 6.93 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H), 7.28 (t, ³J = 7.3 Hz, 1 H), 7.33 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.35 – 7.39 (m, 3 H), 7.51 (d, ³J = 7.6 Hz, 2 H), 7.61 (s, 1 H), 7.83 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H), 8.03 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (150 MHz, Aceton-d₆): δ 14.9 (2 CH₃), 23.73 (CH₂), 23.74 (CH₂), 27.07 (CH₂), 27.10 (CH₂), 30.32 (CH₂), 30.33 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.47 (CH₂), 30.58 (CH₂), 30.60 (CH₂), 30.61 (2 CH₂), 30.64 (CH₂), 30.65 (CH₂), 30.97 (CH₂), 30.98 (CH₂), 32.17 (CH₂), 32.19 (CH₂), 32.84 (CH₂), 32.85 (CH₂), 35.5 (CH), 52.1 (CH₂), 98.5 (C_{quart.}), 116.3 (CH), 117.4 (CH), 125.9 (C_{quart.}), 126.0 (C_{quart.}), 126.47 (CH), 126.50 (CH), 127.0 (2 CH), 127.2 (C_{quart.}), 127.8 (CH), 129.5 (2 CH), 130.4 (CH), 131.5 (CH), 136.9 (C_{quart.}), 140.1 (C_{quart.}), 143.6 (C_{quart.}), 145.9 (C_{quart.}), 149.7 (C_{quart.}), 152.0 (CH), 166.6 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₆H₆₂N₂O₂S *m/z*: ber.: 706.45; gef.: 706.5 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3059 (w), 3030 (w), 2953 (w), 2922 (s), 2853 (m), 2220 (w), 1688 (w), 1668 (w), 1599 (m), 1574 (m), 1557 (m), 1539 (w), 1487 (w), 1462 (s), 1406 (m), 1377 (m), 1339 (m), 1306 (w), 1277 (m), 1250 (m), 1207 (s), 1172 (m), 1101 (w), 1076 (w), 1036 (w), 1022 (w), 999 (w), 943 (w), 912 (w), 883 (m), 816 (m), 789 (m), 760 (s), 737 (m), 720 (m), 696 (s), 646 (w), 629 (w).

2-Cyano-3-[10-(2-decyltetradecyl)-7-(*p*-tolyl)-10H-phenothiazin-3-yl]acrylsäure

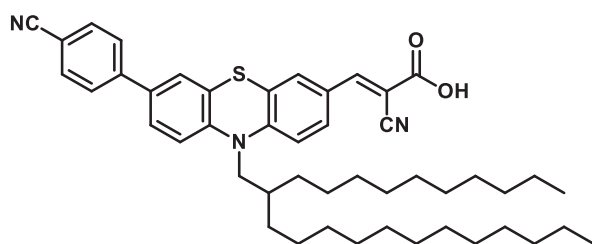


2-VI-a
 $C_{47}H_{64}N_2O_2S$
 [721.09]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 20:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **2-VI-a** mit einer Ausbeute von 93 % (503 mg, 0.698 mmol) in Form eines dunkel-roten Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: Erweichung ab 138 °C, Schmelze ab 168 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 7:1) = 0.65. **¹H-NMR** (300 MHz, DMSO-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 0.93 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 3 H), 0.94 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 3 H), 1.24 – 1.40 (m, 40 H), 1.92 – 2.01 (m, 1 H), 2.42 (s, 3 H), 3.77 (d, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H), 6.89 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 1 H), 6.91 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 7.18 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.28 – 7.35 (m, 2 H), 7.39 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.67 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.83 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 8.06 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, DMSO-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 14.01 (CH₃), 14.02 (CH₃), 20.73 (CH₃), 22.65 (CH₂), 22.67 (CH₂), 25.9 (CH₂), 26.0 (CH₂), 29.16 (CH₂), 29.18 (CH₂), 29.31 (CH₂), 29.33 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.46 (2 CH₂), 29.47 (2 CH₂), 29.49 (CH₂), 29.8 (CH₂), 29.9 (CH₂), 31.01 (CH₂), 31.02 (CH₂), 31.68 (CH₂), 31.70 (CH₂), 34.3 (CH), 50.9 (CH₂), 99.2 (C_{quart.}), 115.1 (CH), 116.0 (CH), 117.4 (C_{quart.}), 124.4 (C_{quart.}), 124.8 (C_{quart.}), 125.0 (CH), 125.1 (CH), 125.8 (2 CH), 126.7 (C_{quart.}), 128.6 (CH), 129.0 (2 CH), 130.0 (CH), 135.4 (C_{quart.}), 135.8 (C_{quart.}), 136.0 (C_{quart.}), 142.2 (C_{quart.}), 147.8 (C_{quart.}), 149.1 (CH), 165.9 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₇H₆₄N₂O₂S *m/z*: ber.: 720.47; gef.: 720.5 ([M]⁺). **ESI-HRMS** ber. für C₄₇H₆₄N₂O₂S: 720.46885; gef.: 720.4690 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3024 (w), 2920 (m), 2851 (m), 2523 (w), 2222 (w), 1688 (m), 1591 (w), 1566 (m), 1537 (w), 1495 (w), 1462 (s), 1406 (m), 1391 (w), 1344 (m), 1294 (m), 1275 (m), 1254 (m), 1204 (s), 1171 (s), 1107 (w), 1016 (w), 953 (w), 941 (w), 883 (w), 806 (s), 721 (w), 696 (w), 685 (w), 617 (w). **EA** ber. für C₄₇H₆₄N₂O₂S [721.1]: C 78.28; H 8.95; N 3.88, gef.: C 78.38; H 9.07; N 3.80. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 268 (21), 303 (25), 452 (12). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 618, 5900. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2} vs NHE** [mV]: 1093, 1733.

2-Cyano-3-[7-(4-cyanophenyl)-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-yl]acrylsäure

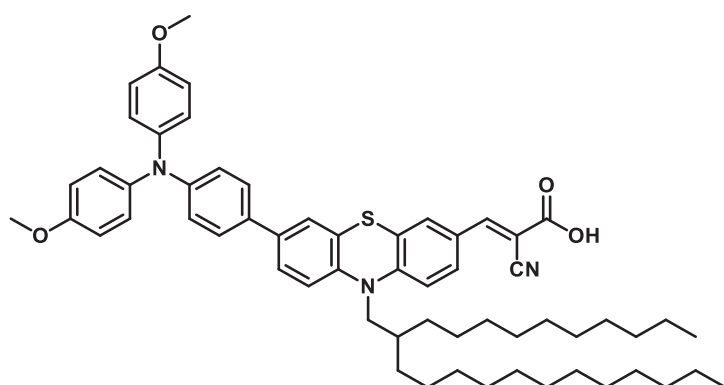


3-VI-a
C₄₇H₆₁N₃O₂S
[732.07]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 20:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **3-VI-a** mit einer Ausbeute von 94 % (334 mg, 0.456 mmol) in Form eines dunkel-roten, amorphen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: 74 – 78 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 10:1) = 0.24. **¹H-NMR** (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.85 (t, ³J = 7.3 Hz, 3 H), 0.87 (t, ³J = 7.3 Hz, 3 H), 1.09 – 1.37 (m, 36 H), 1.37 – 1.49 (m, 4 H), 2.00 – 2.04 (m, 1 H), 3.97 (d, ³J = 7.2 Hz, 2 H), 7.19 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H), 7.51 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.62 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.81 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H), 7.85 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H), 7.89 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.99 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 8.16 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (150 MHz, Aceton-d₆): δ 14.4 (2 CH₃), 23.4 (2 CH₂), 26.68 (CH₂), 26.70 (CH₂), 30.09 (CH₂), 30.11 (2 CH₂), 30.31 (CH₂), 30.34 (CH₂), 30.36 (CH₂), 30.40 (3 CH₂), 30.44 (CH₂), 30.57 (CH₂), 30.59 (CH₂), 31.85 (CH₂), 31.86 (CH₂), 32.7 (2 CH₂), 35.5 (CH), 52.3 (CH₂), 100.7 (C_{quart.}), 111.5 (C_{quart.}), 117.0 (C_{quart.}), 117.3 (CH), 118.4 (CH), 119.4 (C_{quart.}), 125.9 (C_{quart.}), 126.0 (C_{quart.}), 126.7 (CH), 127.2 (C_{quart.}), 127.4 (CH), 127.9 (2 CH), 130.6 (CH), 132.5 (CH), 133.5 (2 CH), 135.1 (C_{quart.}), 144.5 (C_{quart.}), 145.2 (C_{quart.}), 150.6 (C_{quart.}), 153.6 (CH), 164.0 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₇H₆₁N₃O₂S *m/z*: ber.: 731.45; gef.: 731.4 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920 (m), 2851 (w), 2224 (w), 1686 (w), 1597 (w), 1593 (w), 1566 (m), 1541 (w), 1493 (w), 1462 (s), 1406 (m), 1343 (w), 1296 (w), 1277 (m), 1254 (m), 1202 (s), 1173 (s), 1107 (w), 1059 (w), 1045 (w), 1017 (w), 945 (w), 883 (w), 843 (w), 814 (m), 718 (w), 696 (w), 685 (w). **EA** ber. für C₄₇H₆₁N₃O₂S [732.1]: C 77.11; H 8.40; N 5.74; S 4.38, gef.: C 76.87; H 8.15; N 5.58; S 4.59. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 265 (23), 314 (38), 462 (21). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 629, 5800. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1181.

3-{7-[4-(Bis{4-methoxyphenyl}amino)phenyl]-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-yl}-2-cyanacrylsäure

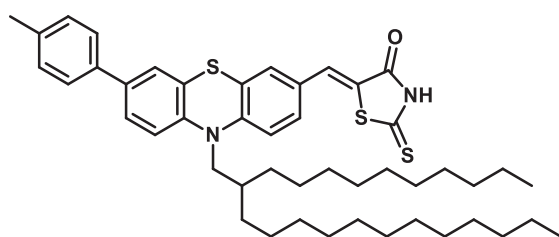


13-VI-a
C₆₀H₇₅N₃O₄S
[934.34]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 20:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **13-VI-a** mit einer Ausbeute von 81 % (397 mg, 0.425 mmol) in Form eines dunkel-roten, amorphen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: 112 – 119 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 10:1) = 0.40. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1 + 1 Tropfen TFA): δ 0.87 (t, ³J = 6.6 Hz, 3 H), 0.88 (t, ³J = 6.6 Hz, 3 H), 1.19 – 1.51 (m, 40 H), 2.02 – 2.05 (m, 1 H), 3.78 (s, 6 H), 3.96 (d, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 6.86 – 6.93 (m, 6 H), 7.01 – 7.09 (m, 4 H), 7.10 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H), 7.16 (d, ³J = 8.7 Hz, 1 H), 7.37 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.41 – 7.47 (m, 3 H), 7.89 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.97 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 8.14 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1 + 1 Tropfen TFA): δ 14.5 (2 CH₃), 23.5 (2 CH₂), 26.9 (2 CH₂), 30.20 (2 CH₂), 30.23 (CH₂), 30.3 (CH₂), 30.42 (CH₂), 30.44 (CH₂), 30.46 (CH₂), 30.49 (2 CH₂), 30.53 (CH₂), 30.7 (2 CH₂), 32.0 (2 CH₂), 32.7 (2 CH₂), 35.6 (CH), 52.3 (CH₂), 55.7 (2 CH₃), 100.1 (C_{quart.}), 115.6 (4 CH), 116.95 (CH), 117.00 (C_{quart.}), 118.18 (CH), 121.0 (2 CH), 125.6 (C_{quart.}), 125.7 (CH), 126.20 (C_{quart.}), 126.22 (CH), 126.8 (C_{quart.}), 127.6 (4 CH), 127.7 (2 CH), 130.6 (CH), 131.8 (C_{quart.}), 132.5 (CH), 137.3 (C_{quart.}), 141.4 (2 C_{quart.}), 143.0 (C_{quart.}), 149.1 (C_{quart.}), 151.2 (C_{quart.}), 153.7 (CH), 157.2 (2 C_{quart.}), 164.0 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₆₀H₇₅N₃O₄S *m/z*: ber.: 933.55; gef.: 933.6 ([M]⁺). **ESI-HRMS** ber. für C₆₀H₇₅N₃O₄S: 933.54783; gef.: 933.5472 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2922 (m), 2851 (w), 2216 (w), 1599 (w), 1574 (w), 1503 (s), 1460 (s), 1404 (w), 1387 (w), 1339 (w), 1319 (m), 1285 (m), 1238 (s), 1207 (s), 1179 (m), 1103 (w), 1026 (m), 941 (w), 910 (w), 883 (w), 826 (m), 812 (m), 718 (w), 694 (w). **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 322 (40), 467 (15). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 620, 5300. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2}** vs NHE [mV]: 843, 1153.

(Z)-5-[[10-(2-Decyltetradecyl)-7-(*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl]methylen]-2-thioxothiazolidin-4-on



2-VI-b

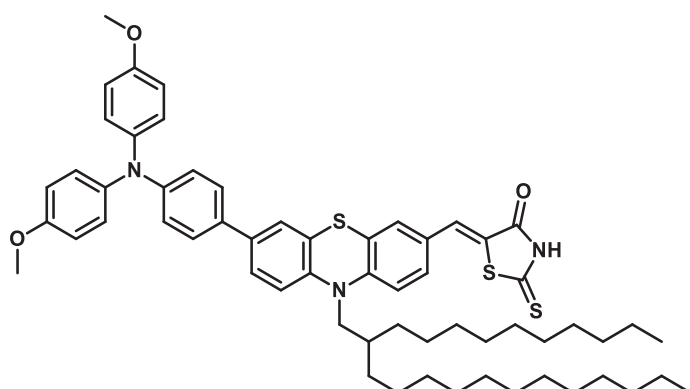
C₄₇H₆₄N₂OS₃

[769.22]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan - *n*-Hexan/Aceton 15:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **2-VI-b** mit einer Ausbeute von 87 % (337 mg, 0.438 mmol) in Form eines rot-schwarzen Harzes gewonnen werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.18. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.905 (t, ³*J* = 6.8 Hz, 3 H), 0.914 (t, ³*J* = 6.8 Hz, 3 H), 1.20 – 1.55 (m, 40 H), 2.05 – 2.09 (m, 1 H), 2.38 (s, 3 H), 3.93 (d, ³*J* = 7.1 Hz, 2 H), 7.07 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 7.12 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 1 H), 7.22 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.32 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.38 (d, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1 H), 7.38 – 7.49 (m, 5 H), 12.03 (s (breit), 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 14.8 (2 CH₃), 21.4 (CH₃), 23.7 (2 CH₂), 27.13 (2 CH₂), 30.4 (2 CH₂), 30.5 (2 CH₂), 30.6 (4 CH₂), 30.70 (2 CH₂), 31.0 (2 CH₂), 32.3 (2 CH₂), 32.9 (2 CH₂), 35.7 (CH), 52.3 (CH₂), 117.2 (CH), 117.7 (CH), 123.8 (C_{quart.}), 125.8 (C_{quart.}), 126.3 (CH), 126.7 (CH), 126.9 (C_{quart.}), 127.1 (2 CH), 128.5 (C_{quart.}), 130.1 (CH), 130.3 (2 CH), 131.3 (CH), 131.7 (CH), 137.1 (C_{quart.}), 137.4 (C_{quart.}), 137.5 (C_{quart.}), 143.9 (C_{quart.}), 148.6 (C_{quart.}), 169.1 (C_{quart.}), 194.6 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₇H₆₄N₂OS₃ *m/z*: ber.: 768.42; gef.: 768.4 ([M]⁺). **ESI-HRMS** ber. für C₄₇H₆₄N₂OS₃: 768.41808; gef.: 768.4183 ([M]⁺). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3066 (w), 3026 (w), 2922 (m), 2851 (m), 1686 (m), 1595 (w), 1570 (m), 1499 (w), 1458 (s), 1437 (w), 1404 (m), 1389 (w), 1375 (w), 1341 (w), 1319 (w), 1289 (w), 1279 (w), 1258 (w), 1234 (m), 1217 (w), 1192 (s), 1179 (s), 1126 (w), 1107 (w), 1063 (w), 1018 (w), 997 (w), 922 (w), 883 (w), 856 (w), 806 (m), 770 (w), 741 (w), 718 (w), 700 (w), 660 (w). **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 271 (30), 303 (24), 358 (21), 483 (25). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 658, 5500. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2} vs NHE [mV]**: 1053, 1682.

(Z)-5-{{7-(4-{Bis[4-methoxyphenyl]amino}phenyl)-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-yl)methylen}-2-thioxothiazolidin-4-on

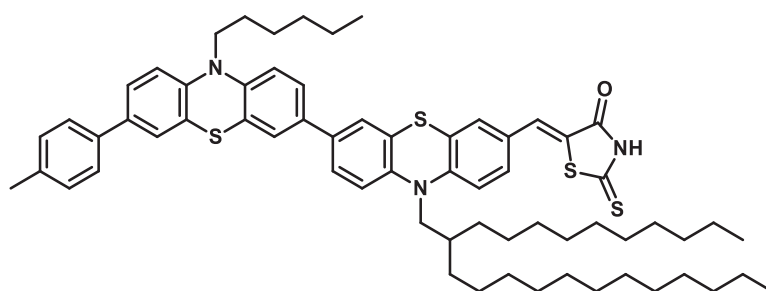
**13-VI-b**C₆₀H₇₅N₃O₃S₃

[982.45]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan - *n*-Hexan/Aceton 30:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **13-VI-b** mit einer Ausbeute von 79 % (400 mg, 0.408 mmol) in Form eines schwarzen, amorphen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: Erweichung ab 58 °C, Schmelze ab 71 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) = 0.26. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.90 (t, ³J = 6.4 Hz, 6 H), 1.15 – 1.54 (m, 40 H), 1.99 – 2.04 (m, 1 H), 3.79 (s, 6 H), 3.90 (d, ³J = 6.7 Hz, 2 H), 6.81 – 6.96 (m, 6 H), 6.98 – 7.15 (m, 6 H), 7.27 – 7.43 (m, 6 H), 7.46 (s, 1 H), 12.00 (s (breit), 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 14.8 (2 CH₃), 23.7 (2 CH₂), 27.1 (2 CH₂), 30.39 (CH₂), 30.41 (CH₂), 30.49 (CH₂), 30.51 (CH₂), 30.7 (6 CH₂), 31.0 (2 CH₂), 32.25 (CH₂), 32.28 (CH₂), 32.9 (2 CH₂), 35.7 (CH), 52.3 (CH₂), 55.7 (2 CH₃), 115.5 (4 CH), 117.1 (CH), 117.7 (CH), 121.2 (2 CH), 123.7 (C_{quart.}), 125.8 (C_{quart.}), 125.8 (CH), 126.1 (CH), 126.9 (C_{quart.}), 127.4 (4 CH), 127.6 (2 CH), 128.4 (C_{quart.}), 130.1 (CH), 131.3 (CH), 131.7 (CH), 132.0 (C_{quart.}), 136.9 (C_{quart.}), 141.3 (2 C_{quart.}), 143.3 (C_{quart.}), 148.6 (C_{quart.}), 148.8 (C_{quart.}), 156.9 (2 C_{quart.}), 169.1 (C_{quart.}), 194.5 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₆₀H₇₅N₃O₃S₃ *m/z*: ber.: 981.50; gef.: 981.5 ([M]⁺). **ESI-HRMS** ber. für C₆₀H₇₅N₃O₃S₃: 981.49706; gef.: 981.4968 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2988 (w), 2970 (w), 2920 (m), 2851 (w), 1715 (w), 1697 (w), 1593 (w), 1572 (m), 1502 (m), 1460 (s), 1439 (m), 1404 (m), 1319 (w), 1275 (m), 1238 (s), 1175 (s), 1169 (s), 1105 (m), 1052 (m), 1038 (m), 903 (w), 872 (w), 824 (m), 808 (m), 781 (w), 718 (w), 692 (w), 669 (m), 645 (w), 631 (w). **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 307 (31), 345 (39), 493 (21). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 634, 4500. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2}** vs NHE [mV]: 855, 1803.

(Z)-5-{[10-(2-Decyltetradecyl)-10'-hexyl-7'-(*p*-tolyl)-10*H*,10'*H*-(3,3'-biphenothiazin)-7-yl]methylen}-2-thioxothiazolidin-4-on

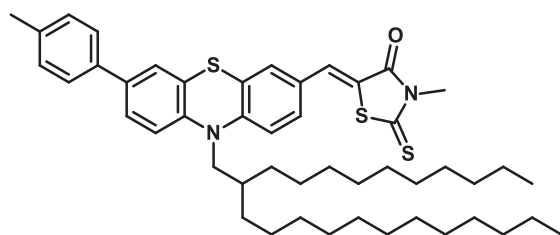


16-VI-b
C₆₅H₈₃N₃OS₄
[1050.63]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan - *n*-Hexan/Aceton 30:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **16-VI-b** mit einer Ausbeute von 89 % (520 mg, 0.493 mmol) in Form eines schwarzen, amorphen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: 57 – 63 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 1:1) = 0.76. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.86 – 0.95 (m, 9 H), 1.21 – 1.58 (m, 46 H), 1.87 (quin, ³*J* = 7.5 Hz, 2 H), 1.99 – 2.04 (m, 1 H), 2.37 (s, 3 H), 3.92 (d, ³*J* = 7.1 Hz, 2 H), 3.96 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.98 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H), 7.01 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H), 7.06 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.11 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 1 H), 7.18 – 7.24 (m, 2 H), 7.30 – 7.47 (m, 10 H), 7.48 (s, 1 H), 12.11 (s (breit), 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 14.7 (CH₃), 14.8 (2 CH₃), 21.4 (CH₃), 23.66 (CH₂), 23.67 (2 CH₂), 27.1 (2 CH₂), 27.5 (CH₂), 27.7 (CH₂), 30.4 (2 CH₂), 30.5 (2 CH₂), 30.63 (CH₂), 30.64 (CH₂), 30.66 (3 CH₂), 30.69 (CH₂), 31.0 (2 CH₂), 32.3 (2 CH₂), 32.5 (CH₂), 32.9 (2 CH₂), 35.7 (CH), 48.1 (CH₂), 52.3 (CH₂), 116.5 (2 CH), 117.2 (CH), 117.8 (CH), 123.8 (C_{quart.}), 125.4 (C_{quart.}), 125.7 (CH), 125.7 (C_{quart.}), 125.9 (C_{quart.} + CH), 126.9 (CH), 126.1 (CH), 126.3 (CH), 126.5 (CH), 126.9 (C_{quart.}), 127.0 (2 CH), 128.5 (C_{quart.}), 130.1 (CH), 130.3 (2 CH), 131.4 (CH), 131.7 (CH), 134.5 (C_{quart.}), 136.0 (C_{quart.}), 136.1 (C_{quart.}), 137.2 (C_{quart.}), 137.7 (C_{quart.}), 143.8 (C_{quart.}), 144.6 (C_{quart.}), 144.9 (C_{quart.}), 148.6 (C_{quart.}), 169.1 (C_{quart.}), 194.6 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₆₅H₈₃N₃OS₄ *m/z*: ber.: 1049.54; gef.: 1049.6 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2951 (w), 2920 (m), 2851 (w), 1690 (w), 1591 (w), 1570 (m), 1543 (w), 1458 (s), 1402 (m), 1375 (w), 1335 (w), 1275 (w), 1250 (m), 1231 (m), 1182 (s), 1169 (s), 1105 (w), 1065 (w), 1038 (w), 1017 (w), 939 (w), 903 (w), 874 (w), 802 (m), 724 (w), 721 (w), 667 (m), 638 (w). **EA** ber. für C₆₅H₈₃N₃OS₄ [1051]: C 74.31; H 7.96; N 4.00; S 12.21, gef.: C 74.08; H 7.92; N 3.93; S 12.29. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 284 (69), 359 (40), 492 (31). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 641, 4700. **E_{1/2}^{0/+1}**, **E_{1/2}^{+1/+2}**, **E_{1/2}^{+2/+3}** vs NHE [mV]: 860, 1140, 1471.

(Z)-5-{{[10-(2-Decyltetradecyl)-7-(*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl]methylen}-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on

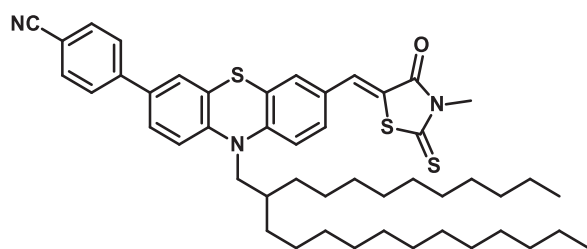


2-VI-c
C₄₈H₆₆N₂OS₃
[783.25]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan - *n*-Hexan/Aceton 40:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **2-VI-c** mit einer Ausbeute von 88 % (365 mg, 0.466 mmol) in Form eines rot-schwarzen Harzes gewonnen werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.63. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.91 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 3 H), 0.92 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 3 H), 1.21 – 1.52 (m, 40 H), 1.99 – 2.04 (m, 1 H), 2.38 (s, 3 H), 3.47 (s, 3 H), 3.92 (d, ³*J* = 7.1 Hz, 2 H), 7.06 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.10 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 7.19 – 7.25 (m, 2 H), 7.33 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.37 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.40 – 7.48 (m, 4 H), 7.61 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 14.8 (2 CH₃), 21.5 (CH₃), 23.7 (2 CH₂), 27.12 (CH₂), 27.14 (CH₂), 30.4 (2 CH₂), 30.5 (2 CH₂), 30.6 (3 CH₂), 30.65 (CH₂), 30.68 (CH₂), 30.70 (CH₂), 30.99 (2 CH₂), 31.5 (CH₃), 32.3 (2 CH₂), 32.9 (2 CH₂), 35.7 (CH), 52.3 (CH₂), 117.2 (CH), 117.7 (CH), 121.1 (C_{quart.}), 125.8 (C_{quart.}), 126.3 (CH), 126.7 (CH), 126.9 (C_{quart.}), 127.0 (2 CH), 128.5 (C_{quart.}), 130.2 (CH), 130.3 (2 CH), 131.5 (CH), 132.6 (CH), 137.2 (C_{quart.}), 137.4 (C_{quart.}), 137.5 (C_{quart.}), 143.8 (C_{quart.}), 148.7 (C_{quart.}), 167.6 (C_{quart.}), 193.3 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₈H₆₆N₂OS₃ *m/z*: ber.: 782.43; gef.: 782.4 ([M]⁺). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3023 (w), 2920 (m), 2851 (m), 1709 (m), 1595 (w), 1574 (m), 1543 (w), 1495 (w), 1460 (s), 1424 (m), 1402 (m), 1348 (m), 1285 (s), 1250 (m), 1221 (m), 1167 (w), 1126 (s), 1099 (s), 1057 (w), 1017 (w), 990 (w), 959 (w), 901 (w), 885 (w), 804 (s), 781 (w), 762 (w), 725 (w), 721 (w), 692 (w), 673 (w), 652 (w), 613 (w). **EA** ber. für C₄₈H₆₆N₂OS₃ [783.3]: C 73.61; H 8.49; N 3.58; S 12.28, gef.: C 73.65; H 8.41; N 3.51; S 12.34. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 271 (34), 302 (27), 361 (20), 482 (24). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 655, 5500. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2} vs NHE** [mV]: 1053, 1682.

(Z)-5-{[10-(2-Decyltetradecyl)-7-(*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl]methylen}-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on



3-VI-c

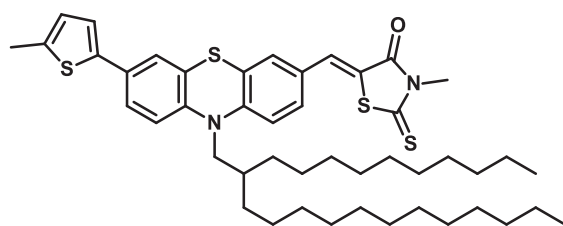
C₄₈H₆₃N₃OS₃

[794.23]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan - *n*-Hexan/Aceton 40:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **3-VI-c** mit einer Ausbeute von 95 % (375 mg, 0.474 mmol) in Form eines dunkel-roten Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: 120 – 126 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.51. **¹H-NMR** (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 0.86 (t, ³J = 6.7 Hz, 3 H), 0.88 (t, ³J = 6.7 Hz, 3 H), 1.17 – 1.44 (m, 40 H), 1.94 – 2.04 (m, 1 H), 3.49 (s, 3 H), 3.82 (d, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 6.98 (d, ³J = 8.4 Hz, 1 H), 7.01 (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H), 7.28 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.35 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.41 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.45 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.61 (s, 1 H), 7.63 – 7.74 (m, 4 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 14.5 (2 CH₃), 23.3 (2 CH₂), 26.7 (2 CH₂), 29.9 (2 CH₂), 30.0 (2 CH₂), 30.18 (2 CH₂), 30.20 (CH₂), 30.24 (2 CH₂), 30.3 (CH₂), 30.45 (2 CH₂), 31.7 (CH₃), 31.9 (2 CH₂), 32.5 (2 CH₂), 35.3 (CH), 52.4 (CH₂), 111.2 (C_{quart.}), 117.0 (CH), 117.5 (CH), 119.4 (C_{quart.}), 121.1 (C_{quart.}), 126.1 (C_{quart.}), 126.5 (CH), 126.6 (C_{quart.}), 126.9 (CH), 127.4 (2 CH), 128.5 (C_{quart.}), 129.9 (CH), 131.4 (CH), 132.5 (CH), 133.2 (2 CH), 134.7 (C_{quart.}), 144.5 (C_{quart.}), 145.3 (C_{quart.}), 148.2 (C_{quart.}), 168.2 (C_{quart.}), 193.9 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₈H₆₃N₃OS₃ *m/z*: ber.: 793.41; gef.: 793.4 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920 (m), 2850 (w), 2225 (w), 1705 (m), 1565 (m), 1475 (m), 1398 (m), 1356 (w), 1279 (s), 1223 (m), 1126 (m), 1100 (s), 835 (m), 795 (m), 713 (w). **EA** ber. für C₄₈H₆₃N₃OS₃ [794.2]: C 72.59; H 8.00; N 5.29, gef.: C 72.38; H 7.78; N 5.27. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 280 (27), 307 (28), 358 (26), 473 (28). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 641, 5500.

(Z)-5-{{[10-(2-Decyltetradecyl)-7-(5-methylthiophen-2-yl)-10*H*-phenothiazin-3-yl]methylen}-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on

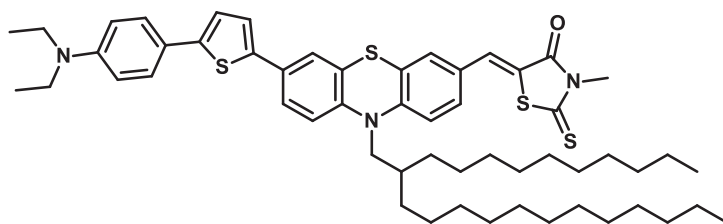


7-VI-c
 $C_{46}H_{64}N_2OS_4$
 [789.27]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan - *n*-Hexan/Aceton 30:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **7-VI-c** mit einer Ausbeute von 85 % (322 mg, 0.408 mmol) in Form eines roten Harzes gewonnen werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.47. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton- d_6 /CS $_2$ 4:1): δ 0.91 (t, 3J = 6.7 Hz, 3 H), 0.92 (t, 3J = 6.7 Hz, 3 H), 1.20 – 1.50 (m, 40 H), 1.99 – 2.04 (m, 1 H), 2.51 (s, 3 H), 3.47 (s, 3 H), 3.91 (d, 3J = 7.2 Hz, 2 H), 6.73 (dd, 3J = 3.6 Hz, 5J = 1.2 Hz, 1 H), 7.01 (d, 3J = 8.5 Hz, 1 H), 7.08 (d, 3J = 3.5 Hz, 1 H), 7.11 (d, 3J = 8.6 Hz, 1 H), 7.31 – 7.35 (m, 2 H), 7.37 (dd, 3J = 8.4 Hz, 4J = 2.2 Hz, 1 H), 7.44 (dd, 3J = 8.6 Hz, 4J = 2.2 Hz, 1 H), 7.62 (s, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton- d_6 /CS $_2$ 4:1): δ 14.8 (2 CH $_3$), 15.7 (CH $_3$), 23.7 (2 CH $_2$), 27.10 (CH $_2$), 27.12 (CH $_2$), 30.4 (2 CH $_2$), 30.46 (CH $_2$), 30.48 (CH $_2$), 30.6 (3 CH $_2$), 30.66 (CH $_2$), 30.68 (CH $_2$), 30.70 (CH $_2$), 30.97 (CH $_2$), 30.99 (CH $_2$), 31.5 (CH $_3$), 32.3 (2 CH $_2$), 32.9 (2 CH $_2$), 35.7 (CH), 52.4 (CH $_2$), 117.3 (CH), 117.8 (CH), 121.2 (C $_{\text{quart.}}$), 123.5 (CH), 124.8 (CH), 125.4 (CH), 125.9 (C $_{\text{quart.}}$), 126.7 (C $_{\text{quart.}}$), 127.4 (CH), 128.6 (C $_{\text{quart.}}$), 130.2 (CH), 131.2 (C $_{\text{quart.}}$), 131.6 (CH), 132.5 (CH), 139.7 (C $_{\text{quart.}}$), 141.3 (C $_{\text{quart.}}$), 143.7 (C $_{\text{quart.}}$), 148.6 (C $_{\text{quart.}}$), 167.7 (C $_{\text{quart.}}$), 193.2 (C $_{\text{quart.}}$). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{46}H_{64}N_2OS_4$ m/z : ber.: 788.39; gef.: 788.3 ([M] $^+$). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 2920 (m), 2851 (m), 1709 (m), 1591 (w), 1574 (m), 1505 (w), 1481 (m), 1458 (s), 1424 (m), 1402 (m), 1375 (w), 1348 (m), 1287 (s), 1265 (m), 1246 (m), 1221 (m), 1177 (w), 1165 (w), 1125 (s), 1101 (s), 1057 (w), 1040 (w), 991 (w), 959 (w), 937 (w), 897 (w), 864 (w), 814 (m), 795 (m), 758 (w), 729 (w), 720 (w), 691 (w), 662 (w), 646 (w), 606 (w). **EA** ber. für $C_{46}H_{64}N_2OS_4$ [789.3]: C 70.00; H 8.17; N 3.55; S 16.25, gef.: C 70.06; H 8.12; N 3.26; S 15.96. **UV/VIS** (CH $_2$ Cl $_2$) λ_{max} (ϵ 10 3 [M $^{-1}$ cm $^{-1}$]) [nm] = 303 (29), 360 (23), 483 (23). **Fluoreszenz** (CH $_2$ Cl $_2$) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$]: 640, 5100. $E_{1/2}^{0/+1}$, $E_{1/2}^{+1/+2}$ vs NHE [mV]: 1034, 1568.

(Z)-5-{{10-(2-Decyltetradecyl)-7-(5-{4-[diethylamino]phenyl}thiophen-2-yl)-10H-phenothiazin-3-yl}methylen}-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on



8-VI-c

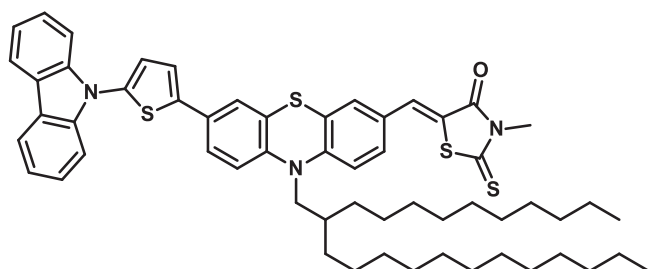
C₅₅H₇₅N₃OS₄

[922.46]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 30:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **8-VI-c** mit einer Ausbeute von 67 % (355 mg, 0.387 mmol) in Form eines rot-schwarzen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: 128 – 131 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.43. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.91 (t, ³J = 6.3 Hz, 6 H), 1.21 (t, ³J = 7.0 Hz, 6 H), 1.23 – 1.55 (m, 40 H), 1.98 – 2.04 (m, 1 H), 3.44 (quart, ³J = 7.0 Hz, 4 H), 3.47 (s, 3 H), 3.91 (d, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 6.68 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H), 7.02 (d, ³J = 8.4 Hz, 1 H), 7.08 – 7.14 (m, 2 H), 7.23 (d, ³J = 3.8 Hz, 1 H), 7.32 – 7.47 (m, 6 H), 7.62 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 13.2 (2 CH₃), 14.8 (2 CH₃), 23.7 (2 CH₂), 27.10 (CH₂), 27.12 (CH₂), 30.4 (2 CH₂), 30.5 (2 CH₂), 30.6 (3 CH₂), 30.67 (2 CH₂), 30.71 (CH₂), 30.97 (2 CH₂), 31.5 (CH₃), 32.3 (2 CH₂), 32.9 (2 CH₂), 35.7 (CH), 45.1 (2 CH₂), 52.4 (CH₂), 112.6 (2 CH), 117.3 (CH), 117.8 (CH), 121.1 (C_{quart.}), 122.15 (CH), 122.19 (C_{quart.}), 124.5 (CH), 124.7 (CH), 125.3 (CH), 125.9 (C_{quart.}), 126.7 (C_{quart.}), 127.5 (2 CH), 128.6 (C_{quart.}), 130.3 (CH), 131.2 (C_{quart.}), 131.6 (CH), 132.57 (CH), 139.9 (C_{quart.}), 143.6 (C_{quart.}), 145.4 (C_{quart.}), 148.1 (C_{quart.}), 148.6 (C_{quart.}), 167.7 (C_{quart.}), 193.3 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₅₅H₇₅N₃OS₄ *m/z*: ber.: 921.48; gef.: 921.5 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2955 (w), 2918 (m), 2849 (w), 1707 (m), 1607 (w), 1589 (w), 1574 (m), 1555 (w), 1541 (w), 1518 (w), 1466 (s), 1425 (w), 1404 (m), 1375 (w), 1352 (m), 1339 (m), 1294 (m), 1287 (s), 1265 (m), 1250 (m), 1221 (m), 1198 (m), 1175 (w), 1155 (w), 1121 (m), 1109 (m), 1078 (m), 1039 (w), 1018 (w), 990 (w), 959 (w), 937 (w), 895 (w), 872 (w), 812 (w), 791 (m), 756 (w), 725 (w), 714 (w), 608 (w). **EA** ber. für C₅₅H₇₅N₃OS₄ [922.5]: C 71.61; H 8.19; N 4.56; S 13.90, gef.: C 71.82; H 8.13; N 4.47; S 13.60. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 305 (23), 371 (49), 492 (28). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): Keine Fluoreszenz detektierbar. *E*_{1/2}^{0/+1}, *E*_{1/2}^{+1/+2} vs NHE [mV]: 788, 1013.

(Z)-5-{{[7-(5-{9*H*-Carbazol-9-yl}thiophen-2-yl)-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl]methylen}-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on

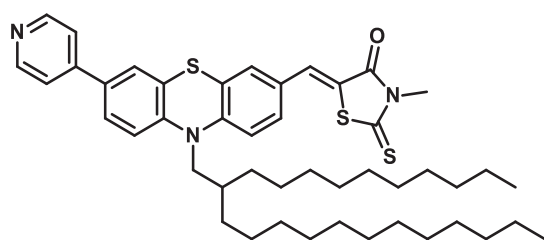


9-VI-c
C₅₇H₆₉N₃OS₄
[940.44]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 30:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **9-VI-c** mit einer Ausbeute von 74 % (391 mg, 0.418 mmol) in Form eines orangen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: 95 – 98 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.43. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 0.86 – 0.94 (m, 6 H), 1.21 – 1.52 (m, 40 H), 2.06 – 2.09 (m, 1 H), 3.47 (s, 3 H), 3.94 (d, ³*J* = 7.1 Hz, 2 H), 7.09 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 1 H), 7.14 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 7.26 (d, ³*J* = 4.0 Hz, 1 H), 7.27 – 7.33 (m, 2 H), 7.35 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.42 – 7.56 (m, 8 H), 7.62 (s, 1 H), 8.13 (dt, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 0.9 Hz, 2 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 14.76 (CH₃), 14.77 (CH₃), 23.7 (2 CH₂), 27.1 (2 CH₂), 30.4 (2 CH₂), 30.5 (2 CH₂), 30.6 (3 CH₂), 30.65 (CH₂), 30.67 (CH₂), 30.69 (CH₂), 31.0 (2 CH₂), 31.5 (CH₃), 32.3 (2 CH₂), 32.9 (2 CH₂), 35.7 (CH), 52.4 (CH₂), 111.0 (2 CH), 117.4 (CH), 117.9 (CH), 121.1 (2 CH), 121.3 (C_{quart.}), 121.7 (2 CH), 122.6 (CH), 124.4 (2 C_{quart.}), 125.2 (CH), 125.9 (CH), 126.3 (C_{quart.}), 126.6 (C_{quart.}), 126.8 (CH), 127.2 (2 CH), 128.8 (C_{quart.}), 130.29 (C_{quart.}), 130.31 (C_{quart.}), 131.6 (CH), 132.5 (CH), 137.9 (C_{quart.}), 142.0 (C_{quart.}), 142.4 (2 C_{quart.}), 144.6 (C_{quart.}), 148.4 (C_{quart.}), 167.7 (C_{quart.}), 193.4 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₅₇H₆₉N₃OS₄ *m/z*: ber.: 939.43; gef.: 939.5 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3059 (w), 2953 (w), 2920 (m), 2851 (m), 1705 (m), 1595 (w), 1578 (m), 1557 (w), 1508 (w), 1481 (m), 1451 (m), 1443 (m), 1425 (w), 1404 (m), 1375 (w), 1335 (m), 1319 (m), 1281 (s), 1256 (m), 1223 (m), 1173 (w), 1161 (w), 1125 (m), 1105 (s), 1044 (w), 1018 (w), 990 (w), 959 (w), 926 (w), 891 (w), 870 (w), 851 (w), 804 (w), 797 (m), 748 (s), 740 (m), 719 (m), 714 (m), 692 (w), 667 (w), 652 (w), 637 (w), 617 (w). **EA** ber. für C₅₇H₆₉N₃OS₄ [940.4]: C 72.80; H 7.40; N 4.47, gef.: C 72.87; H 7.39; N 4.34 **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 292 (38), 335 (34), 359 (32), 481 (28). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 651, 5400. *E*_{1/2}^{0/+1}, *E*_{1/2}^{+1/+2} vs NHE [mV]: 1060, 1331.

(Z)-5-{[10-(2-Decyltetradecyl)-7-(pyridin-4-yl)-10*H*-phenothiazin-3-yl]methylen}-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on



10-VI-c

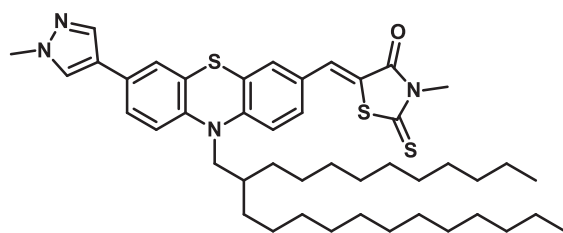
C₄₆H₆₃N₃OS₃

[770.21]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **10-VI-c** mit einer Ausbeute von 78 % (308 mg, 0.400 mmol) in Form eines rot-schwarzen Harzes gewonnen werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:2) = 0.46. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.89 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 3 H), 0.91 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 3 H), 1.22 – 1.51 (m, 40 H), 2.02 – 2.08 (m, 1 H), 3.47 (s, 3 H), 3.96 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2 H), 7.16 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2 H), 7.36 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.46 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.55 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.55 – 7.58 (m, 2 H), 7.61 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.1, 1 H), 7.63 (s, 1 H), 8.55 – 8.61 (m, 2 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 14.7 (2 CH₃), 23.6 (2 CH₂), 27.06 (CH₂), 27.07 (CH₂), 30.3 (2 CH₂), 30.4 (2 CH₂), 30.59 (3 CH₂), 30.62 (CH₂), 30.63 (CH₂), 30.7 (CH₂), 30.93 (2 CH₂), 31.6 (CH), 32.2 (2 CH₂), 32.9 (2 CH₂), 35.7 (CH), 52.4 (CH₂), 117.6 (CH), 118.0 (CH), 121.3 (2 CH), 121.4 (C_{quart.}), 126.2 (C_{quart.}), 126.5 (CH), 126.7 (C_{quart.}), 127.1 (CH), 129.0 (C_{quart.}), 130.3 (CH), 131.6 (CH), 132.4 (CH), 133.9 (C_{quart.}), 145.9 (C_{quart.}), 146.8 (C_{quart.}), 148.3 (C_{quart.}), 151.1 (2 CH), 167.7 (C_{quart.}), 193.5 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₆H₆₃N₃OS₃ *m/z*: ber.: 769.41; gef.: 770.5 ([MH]⁺). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920 (m), 2851 (w), 1715 (w), 1591 (w), 1568 (w), 1462 (m), 1422 (w), 1404 (w), 1348 (w), 1281 (s), 1252 (w), 1221 (w), 1192 (w), 1153 (w), 1125 (s), 1101 (s), 1057 (w), 991 (w), 959 (w), 899 (w), 870 (w), 804 (m), 731 (w), 720 (w), 692 (w), 673 (w), 610 (w). **EA** ber. für C₄₆H₆₃N₃OS₃ [770.2]: C 71.73; H 8.24; N 5.46; S 12.49 gef.: C 71.58; H 8.05; N 5.32; S 12.59. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ ($\epsilon \cdot 10^3$ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 277 (24), 304 (29), 358 (23), 472 (29). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 636, 5500. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1168.

(Z)-5-{{[10-(2-Decyltetradecyl)-7-(1-methyl-1H-pyrazol-4-yl)-10H-phenothiazin-3-yl]methylen}-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on

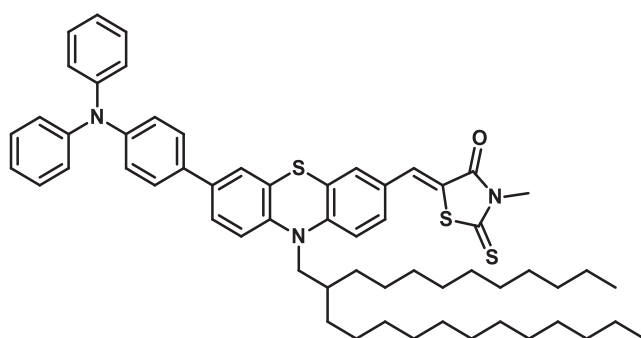


11-VI-c
 $C_{45}H_{64}N_4OS_3$
 [773.21]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan - *n*-Hexan/Aceton 15:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **11-VI-c** mit einer Ausbeute von 80 % (333 mg, 0.431 mmol) in Form eines dunkel-roten, zähflüssigen Öls gewonnen werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1) = 0.25. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton- d_6 /CS $_2$ 4:1): δ 0.90 (t, 3J = 6.7 Hz, 3 H), 0.91 (t, 3J = 6.7 Hz, 3 H), 1.23 – 1.49 (m, 40 H), 1.98 – 2.04 (m, 1 H), 3.47 (s, 3 H), 3.88 – 3.95 (m, 5 H), 6.99 (d, 3J = 8.4 Hz, 1 H), 7.08 (d, 3J = 8.6 Hz, 1 H), 7.29 (d, 4J = 2.1 Hz, 1 H), 7.31 (d, 4J = 2.2 Hz, 1 H), 7.34 (dd, 3J = 8.4 Hz, 4J = 2.1 Hz, 1 H), 7.42 (dd, 3J = 8.6 Hz, 4J = 2.2 Hz, 1 H), 7.61 (s, 1 H), 7.65 (s, 1 H), 7.82 (s, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton- d_6 /CS $_2$ 4:1): δ 14.7 (2 CH $_3$), 23.7 (2 CH $_2$), 27.1 (2 CH $_2$), 30.3 (2 CH $_2$), 30.4 (2 CH $_2$), 30.60 (3 CH $_2$), 30.63 (CH $_2$), 30.64 (CH $_2$), 30.7 (CH $_2$), 31.0 (2 CH $_2$), 31.5 (CH $_3$), 32.2 (2 CH $_2$), 32.9 (2 CH $_2$), 35.7 (CH), 39.2 (CH $_3$), 52.3 (CH $_2$), 117.1 (CH), 117.8 (CH), 120.9 (C $_{\text{quart.}}$), 122.4 (C $_{\text{quart.}}$), 124.9 (CH), 125.3 (CH), 125.7 (C $_{\text{quart.}}$), 126.9 (C $_{\text{quart.}}$), 127.4 (CH), 128.4 (C $_{\text{quart.}}$), 129.7 (C $_{\text{quart.}}$), 130.2 (CH), 131.5 (CH), 132.7 (CH), 136.5 (CH), 142.7 (C $_{\text{quart.}}$), 148.9 (C $_{\text{quart.}}$), 167.7 (C $_{\text{quart.}}$), 193.1 (C $_{\text{quart.}}$). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{45}H_{64}N_4OS_3$ m/z : ber.: 772.42; gef.: 772.4 ([M] $^+$). **ESI-HRMS** ber. für $C_{45}H_{64}N_4OS_3$: 772.42422; gef.: 772.42365 ([M] $^+$). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 2920 (m), 2851 (m), 1707 (m), 1600 (w), 1578 (m), 1561 (w), 1499 (w), 1474 (m), 1464 (m), 1424 (m), 1404 (m), 1350 (m), 1285 (s), 1254 (m), 1219 (m), 1169 (w), 1126 (s), 1099 (s), 1078 (w), 1057 (w), 1042 (w), 986 (w), 974 (m), 959 (w), 901 (w), 876 (w), 847 (w), 812 (m), 762 (w), 729 (w), 720 (w), 704 (w), 692 (w), 662 (w), 629 (w). **UV/VIS** (CH $_2$ Cl $_2$) λ_{max} (ϵ 10 3 [M $^{-1}$ cm $^{-1}$]) [nm] = 267 (32), 297 (25), 363 (21), 484 (25). **Fluoreszenz** (CH $_2$ Cl $_2$) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$]: 660, 5500. $E_{1/2}^{0/+1}$ vs NHE [mV]: 1012.

(Z)-5-{[10-(2-Decyltetradecyl)-7-(4-{diphenylamino}phenyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl]methylen}-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on

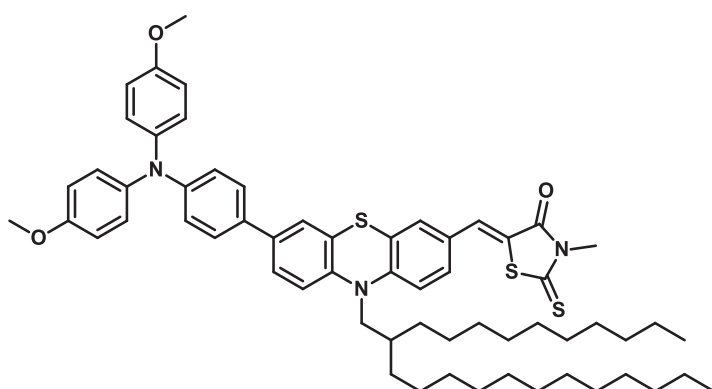


12-VI-c
C₅₉H₇₃N₃OS₃
[936.43]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan - *n*-Hexan/Aceton 30:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **12-VI-c** mit einer Ausbeute von 84 % (383 mg, 0.411 mmol) in Form eines dunkel-roten Harzes gewonnen werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 5:1) = 0.51. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.86 – 0.92 (m, 6 H), 1.23 – 1.51 (m, 40 H), 2.06 – 2.09 (m, 1 H), 3.47 (s, 3 H), 3.94 (d, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H), 7.01 – 7.16 (m, 10 H), 7.25 – 7.36 (m, 5 H), 7.40 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.46 (dt, ³*J* = 8.3 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 2 H), 7.49 – 7.55 (m, 2 H), 7.63 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 14.6 (2 CH₃), 23.4 (2 CH₂), 26.97 (CH₂), 26.99 (CH₂), 30.27 (2 CH₂), 30.33 (CH₂), 30.4 (CH₂), 30.52 (CH₂), 30.54 (2 CH₂), 30.57 (2 CH₂), 30.61 (CH₂), 30.82 (CH₂), 30.84 (CH₂), 31.5 (CH₃), 32.2 (2 CH₂), 32.8 (2 CH₂), 35.6 (CH), 52.3 (CH₂), 117.4 (CH), 118.0 (CH), 121.1 (C_{quart.}), 124.0 (2 CH), 124.5 (2 CH), 125.2 (4 CH), 125.8 (C_{quart.}), 126.0 (CH), 126.5 (CH), 126.9 (C_{quart.}), 128.0 (2 CH), 128.6 (C_{quart.}), 130.2 (4 CH), 130.3 (CH), 131.6 (CH), 132.7 (CH), 134.3 (C_{quart.}), 136.7 (C_{quart.}), 143.8 (C_{quart.}), 147.9 (C_{quart.}), 148.4 (2 C_{quart.}), 148.8 (C_{quart.}), 167.9 (C_{quart.}), 193.8 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₅₉H₇₃N₃OS₃ *m/z*: ber.: 935.49; gef.: 935.5 ([M]⁺).

(Z)-5-[[7-(4-{Bis[4-methoxyphenyl]amino}phenyl)-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-yl]methylene]-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on

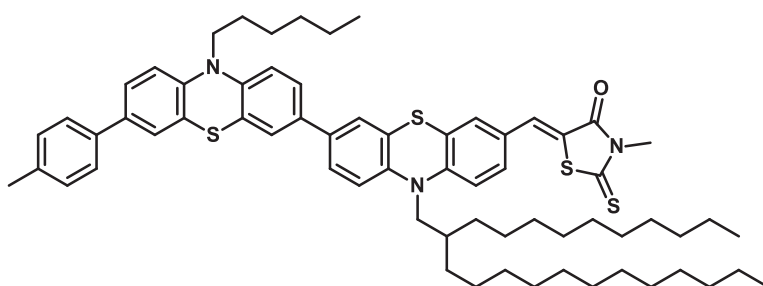


13-VI-c
 $C_{61}H_{77}N_3O_3S_3$
 [996.48]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan - *n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **13-VI-c** mit einer Ausbeute von 83 % (417 mg, 0.418 mmol) in Form eines dunkel-roten Harzes gewonnen werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.14. 1H -NMR (300 MHz, Aceton- d_6): δ 0.85 (t, 3J = 6.7 Hz, 3 H), 0.86 (t, 3J = 6.7 Hz, 3 H), 1.15 – 1.44 (m, 40 H), 1.95 – 2.04 (m, 1 H), 3.44 (s, 3 H), 3.78 (s, 6 H), 3.86 (d, 3J = 7.1 Hz, 2 H), 6.85 – 6.93 (m, 6 H), 7.00 – 7.09 (m, 6 H), 7.25 (d, 4J = 2.1 Hz, 1 H), 7.35 (d, 4J = 2.1 Hz, 1 H), 7.38 (dd, 3J = 8.7 Hz, 4J = 2.2 Hz, 1 H), 7.40 – 7.46 (m, 3 H), 7.58 (s, 1 H). ^{13}C -NMR (75 MHz, Aceton- d_6): δ 14.5 (2 CH₃), 23.4 (2 CH₂), 26.7 (CH₂), 26.8 (CH₂), 30.2 (4 CH₂), 30.37 (CH₂), 30.40 (CH₂), 30.42 (CH₂), 30.45 (2 CH₂), 30.49 (CH₂), 31.5 (CH₃), 30.60 (CH₂), 30.64 (CH₂), 31.96 (CH₂), 31.98 (CH₂), 32.7 (2 CH₂), 35.4 (CH), 52.2 (CH₂), 55.7 (2 CH₃), 115.6 (4 CH + C_{quart.}), 117.4 (CH), 118.0 (CH), 120.9 (C_{quart.}), 121.0 (2 CH), 125.57 (C_{quart.}), 125.61 (2 CH), 126.1 (CH), 126.7 (C_{quart.}), 127.6 (5 CH + C_{quart.}), 128.4 (C_{quart.}), 130.3 (CH), 131.5 (CH), 132.7 (CH), 136.9 (C_{quart.}), 141.5 (2 C_{quart.}), 143.4 (C_{quart.}), 148.8 (C_{quart.}), 157.2 (2 C_{quart.}), 168.0 (C_{quart.}), 194.0 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{61}H_{77}N_3O_3S_3$ m/z : ber.: 995.51; gef.: 995.5 ([M]⁺). **ESI-HRMS** ber. für $C_{61}H_{77}N_3O_3S_3$: 995.51271; gef.: 995.51226 ([M]⁺). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920 (m), 2851 (w), 1732 (w), 1709 (w), 1595 (w), 1574 (m), 1503 (s), 1460 (s), 1439 (w), 1423 (w), 1404 (w), 1346 (w), 1317 (w), 1285 (s), 1238 (s), 1196 (w), 1179 (w), 1165 (w), 1126 (m), 1099 (m), 1036 (m), 990 (w), 959 (w), 901 (w), 883 (w), 826 (m), 812 (m), 766 (w), 718 (w), 694 (w), 660 (w), 638 (w). **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 303 (38), 345 (41), 489 (22). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 629, 4600. $E_{1/2}^{0/+1}$, $E_{1/2}^{+1/+2}$ vs NHE [mV]: 856, 1120.

(Z)-5-{[10-(2-Decyltetradecyl)-10'-hexyl-7'-(*p*-tolyl)-10*H*,10'*H*-(3,3'-biphenothiazin)-7-yl]methylen}-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on

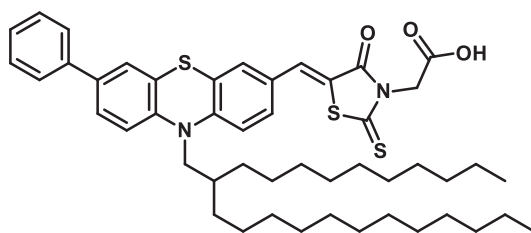


16-VI-c
C₆₆H₈₅N₃OS₄
[1064.66]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 30:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **16-VI-c** mit einer Ausbeute von 80 % (446 mg, 0.418 mmol) in Form eines schwarzen Harzes gewonnen werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.45. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.85 – 0.97 (m, 9 H), 1.19 – 1.60 (m, 46 H), 1.87 (quin, ³*J* = 7.7 Hz, 2 H), 1.99 – 2.04 (m, 1 H), 2.37 (s, 3 H), 3.47 (s, 3 H), 3.92 (d, ³*J* = 7.4 Hz, 2 H), 3.96 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.98 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.01 (d, ³*J* = 2.0 Hz, 1 H), 7.06 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.11 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 7.21 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.30 – 7.48 (m, 10 H), 7.61 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 14.7 (CH₃), 14.8 (2 CH₃), 21.4 (CH₃), 23.65 (CH₂), 23.67 (2 CH₂), 27.1 (2 CH₂), 27.5 (CH₂), 27.7 (CH₂), 30.4 (2 CH₂), 30.5 (2 CH₂), 30.6 (4 CH₂), 30.67 (CH₂), 30.69 (CH₂), 31.0 (2 CH₂), 31.5 (CH₃), 32.3 (2 CH₂), 32.5 (CH₂), 32.9 (2 CH₂), 35.7 (CH), 48.1 (CH₂), 52.4 (CH₂), 116.49 (CH), 116.51 (CH), 117.2 (CH), 117.8 (CH), 121.1 (C_{quart.}), 125.4 (C_{quart.}), 125.65 (CH), 125.66 (C_{quart.}), 125.8 (C_{quart.}), 125.9 (CH), 126.0 (CH), 126.1 (CH), 126.3 (CH), 126.5 (CH), 126.9 (C_{quart.}), 127.0 (2 CH), 128.6 (C_{quart.}), 130.2 (CH), 130.3 (2 CH), 131.6 (CH), 132.6 (CH), 134.5 (C_{quart.}), 136.0 (C_{quart.}), 136.1 (C_{quart.}), 137.2 (C_{quart.}), 137.7 (C_{quart.}), 143.8 (C_{quart.}), 144.6 (C_{quart.}), 144.9 (C_{quart.}), 148.7 (C_{quart.}), 167.7 (C_{quart.}), 193.3 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₆₆H₈₅N₃OS₄ *m/z*: ber.: 1063.56; gef.: 1063.5 ([M]⁺). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953 (w), 2920 (m), 2851 (m), 1711 (m), 1595 (w), 1574 (m), 1456 (s), 1418 (w), 1404 (w), 1377 (w), 1339 (m), 1287 (m), 1252 (m), 1221 (m), 1198 (w), 1126 (m), 1099 (m), 1063 (w), 1040 (w), 990 (w), 959 (w), 901 (w), 874 (w), 804 (m), 721 (w). **EA** ber. für C₆₆H₈₅N₃OS₄ [1065]: C 74.46; H 8.05; N 3.95; S 12.05 gef.: C 74.55; H 8.04; N 3.83; S 12.03. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 280 (60), 358 (33), 486 (26). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 658, 5400. **E_{1/2}^{0/+1}**, **E_{1/2}^{+1/+2}** vs NHE [mV]: 853, 1118.

(Z)-2-{5-[(10-{2-Decyltetradecyl}-7-phenyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen]-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl}essigsäure

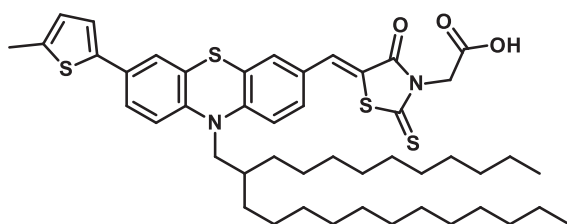


1-VI-d
 $C_{48}H_{64}N_2O_3S_3$
 [813.23]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 15:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **1-VI-d** mit einer Ausbeute von 89 % (360 mg, 0.443 mmol) in Form eines dunkel-roten Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: 109 – 116 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 14:1) = 0.18. **¹H-NMR** (600 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 0.90 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 3 H), 0.92 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 3 H), 1.14 – 1.48 (m, 40 H), 1.96 – 2.03 (m, 1 H), 3.94 (m, 2 H), 4.73 (s, 2 H), 6.98 – 7.04 (m, 2 H), 7.26 – 7.32 (m, 2 H), 7.35 – 7.43 (m, 5 H), 7.52 – 7.59 (m, 3 H). **¹³C-NMR** (150 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 14.9 (2 CH₃), 23.7 (2 CH₂), 27.2 (2 CH₂), 30.4 (2 CH₂), 30.5 (2 CH₂), 30.7 (4 CH₂), 30.7 (2 CH₂), 31.0 (2 CH₂), 32.3 (2 CH₂), 32.9 (2 CH₂), 35.6 (CH), 46.1 (CH₂), 52.3 (CH₂), 117.0 (CH), 117.6 (CH), 120.9 (C_{quart.}), 125.8 (C_{quart.}), 126.5 (CH), 126.7 (C_{quart.}), 126.9 (CH), 127.1 (2 CH), 127.9 (CH), 128.6 (C_{quart.}), 129.6 (2 CH), 130.2 (CH), 131.5 (CH), 132.7 (CH), 137.0 (C_{quart.}), 140.2 (C_{quart.}), 144.0 (C_{quart.}), 148.4 (C_{quart.}), 167.2 (2 C_{quart.}), 192.7 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{48}H_{64}N_2O_3S_3$ *m/z*: ber.: 812.41; gef.: 812.4 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3674 (w), 3657 (w), 3647 (w), 2980 (s), 2970 (m), 2918 (m), 2851 (m), 2363 (w), 1709 (m), 1684 (w), 1591 (w), 1570 (m), 1541 (w), 1489 (w), 1458 (s), 1395 (m), 1381 (m), 1369 (m), 1323 (s), 1296 (m), 1252 (m), 1227 (m), 1190 (s), 1171 (m), 1113 (m), 1072 (m), 1055 (m), 1022 (w), 955 (m), 932 (w), 910 (w), 882 (w), 816 (m), 802 (m), 760 (m), 745 (w), 720 (w), 694 (m), 656 (w), 631 (w).

(Z)-2-{5-[(10-{2-Decyltetradecyl}-7-{5-methylthiophen-2-yl})-10H-phenothiazin-3-yl)methylen]-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl}essigsäure



7-VI-d

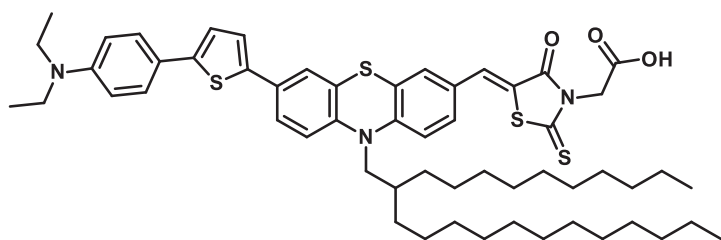
$C_{47}H_{64}N_2O_3S_4$

[833.28]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 15:1) und eintägiger Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **7-VI-d** mit einer Ausbeute von 86 % (373 mg, 0.448 mmol) in Form eines dunkel-rot bis schwarzen, teigartigen Harzes gewonnen werden.

R_f (Dichlormethan/Methanol 7:1) = 0.62. 1H -NMR (600 MHz, Aceton- d_6): δ 0.85 (t, 3J = 7.1 Hz, 3 H), 0.87 (t, 3J = 7.1 Hz, 3 H), 1.11 – 1.40 (m, 40 H), 1.99 (hep, 3J = 6.4 Hz, 1 H), 2.47 (s, 3 H), 3.82 (d, 3J = 7.1 Hz, 2 H), 4.86 (s, 2 H), 6.74 (d, 4J = 3.3 Hz, 1 H), 6.97 (d, 3J = 8.6 Hz, 1 H), 7.03 (d, 3J = 8.8 Hz, 1 H), 7.12 (d, 4J = 3.7 Hz, 1 H), 7.25 – 7.32 (m, 1 H), 7.19 – 7.22 (m, 1 H), 7.34 – 7.39 (m, 2 H), 7.59 (s, 1 H). ^{13}C -NMR (150 MHz, Aceton- d_6): δ 14.5 (2 CH₃), 15.5 (CH₃), 23.4 (2 CH₂), 26.78 (CH₂), 26.79 (CH₂), 30.16 (3 CH₂), 30.18 (CH₂), 30.39 (CH₂), 30.41 (2 CH₂), 30.45 (2 CH₂), 30.49 (CH₂), 30.6 (CH₂), 30.7 (CH₂), 32.0 (2 CH₂), 32.7 (2 CH₂), 35.4 (CH), 45.3 (CH₂), 52.2 (CH₂), 117.32 (CH), 118.0 (CH), 120.1 (C_{quart.}), 123.5 (CH), 124.6 (CH), 125.3 (CH), 125.7 (C_{quart.}), 126.3 (C_{quart.}), 127.4 (CH), 128.3 (C_{quart.}), 130.3 (CH), 131.1 (C_{quart.}), 131.7 (CH), 133.5 (CH), 139.7 (C_{quart.}), 141.2 (C_{quart.}), 143.6 (C_{quart.}), 148.8 (C_{quart.}), 167.35 (C_{quart.}), 167.38 (C_{quart.}), 193.7 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{47}H_{64}N_2O_3S_4$ m/z : ber.: 832.38; gef.: 832.4 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920 (m), 2851 (m), 1711 (m), 1593 (w), 1570 (m), 1541 (w), 1506 (w), 1481 (m), 1458 (s), 1400 (m), 1323 (s), 1300 (m), 1265 (m), 1244 (m), 1229 (m), 1194 (s), 1109 (m), 1055 (m), 986 (w), 957 (w), 909 (w), 872 (w), 793 (m), 760 (w), 743 (w), 733 (w), 718 (w), 644 (w), 621 (w). **EA** ber. für $C_{47}H_{64}N_2O_3S_4$ [833.3]: C 67.74; H 7.74; N 3.36, gef.: C 67.50; H 7.91; N 3.13. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 294 (26), 310 (26), 362 (24), 493 (24). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 663, 5200. $E_{1/2}^{0/+1}$, $E_{1/2}^{+1/+2}$ vs NHE [mV]: 1017, 1564.

(Z)-2-{5-[(10-{2-Decyltetradecyl}-7-{5-[4-(diethylamino)phenyl]thiophen-2-yl})-10H-phenothiazin-3-yl)methylen]-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl}essigsäure

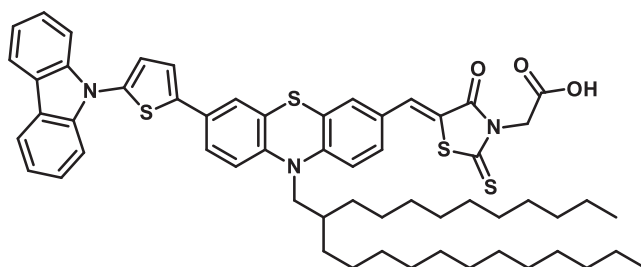


8-VI-d
 $C_{56}H_{75}N_3O_3S_4$
 [966.47]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 15:1), anschließender Fällung in einer *n*-Hexan/Dichlormethan-Lösung und Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **8-VI-d** mit einer Ausbeute von 79 % (519 mg, 0.537 mmol) in Form eines dunkelrot bis schwarzen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: Erweichung ab 82 °C, Schmelze ab 103 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 7:1) = 0.56. **¹H-NMR** (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 0.85 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H), 0.86 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H), 1.14 (t, ³J = 7.1 Hz, 6 H), 1.16 – 1.42 (m, 40 H), 1.96 (hep, ³J = 6.3 Hz, 1 H), 3.41 (quart, ³J = 7.2 Hz, 4 H), 3.74 (d, ³J = 6.0 Hz, 2 H), 4.82 (s, 2 H), 6.86 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H), 6.90 (d, ³J = 8.8 Hz, 1 H), 6.94 (d, ³J = 8.0 Hz, 2 H), 7.08 – 7.12 (m, 2 H), 7.22 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.31 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.34 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.39 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.51 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H), 7.60 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (150 MHz, CD₂Cl₂): δ 12.1 (2 CH₃), 14.5 (2 CH₃), 23.3 (2 CH₂), 26.7 (2 CH₂), 30.0 (2 CH₂), 30.1 (2 CH₂), 30.22 (2 CH₂), 30.23 (CH₂), 30.28 (2 CH₂), 30.31 (CH₂), 30.5 (2 CH₂), 31.9 (2 CH₂), 32.5 (2 CH₂), 35.4 (CH), 46.3 (CH₂), 48.2 (2 CH₂), 52.3 (CH₂), 116.5 (2 CH), 116.8 (CH), 117.3 (CH), 120.5 (C_{quart.}), 123.3 (CH), 124.1 (CH), 124.6 (CH), 125.1 (CH), 125.8 (C_{quart.}), 126.5 (C_{quart.}), 127.0 (C_{quart.}), 127.2 (2 CH), 128.1 (C_{quart.}), 130.0 (CH), 130.4 (C_{quart.}), 131.4 (CH), 133.0 (CH), 141.4 (C_{quart.}), 143.6 (C_{quart.}), 143.7 (C_{quart.}), 144.0 (C_{quart.}), 148.5 (C_{quart.}), 167.8 (C_{quart.}), 170.0 (C_{quart.}), 193.5 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₅₆H₇₅N₃O₃S₄ *m/z*: ber.: 965.47; gef.: 965.5 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953 (w), 2920 (m), 2851 (w), 2359 (w), 1707 (w), 1605 (w), 1593 (w), 1574 (m), 1541 (w), 1474 (s), 1456 (m), 1400 (m), 1321 (s), 1300 (m), 1265 (m), 1252 (m), 1223 (m), 1192 (s), 1153 (m), 1105 (m), 1078 (w), 1053 (m), 1017 (w), 980 (w), 957 (w), 903 (w), 868 (w), 793 (s), 745 (w), 719 (w), 660 (w). **EA** ber. für C₅₆H₇₅N₃O₃S₄ [966.5]: C 69.59; H 7.82; N 4.35, gef.: C 69.47; H 8.02; N 4.12. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 373 (44), 499 (24). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): Keine Fluoreszenz detektierbar. *E*_{1/2}^{0/+1}, *E*_{1/2}^{+1/+2} vs NHE [mV]: 797, 1022.

(Z)-2-{5-[(7-{5-[9H-Carbazol-9-yl]thiophen-2-yl}-10-{2-decyltetradecyl}-10H-phenothiazin-3-yl)methylen]-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl}essigsäure



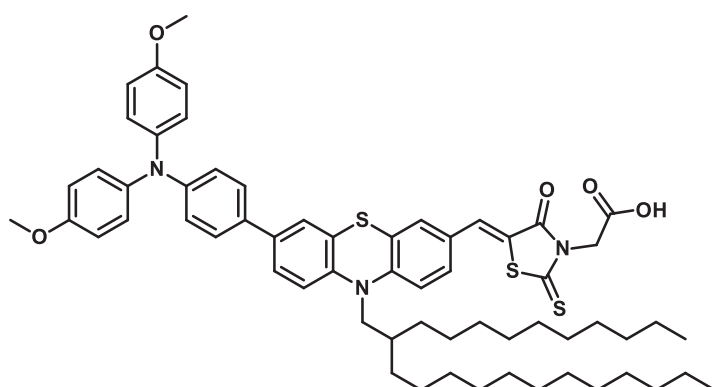
9-VI-d

C₅₈H₆₉N₃O₃S₄
[984.45]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 15:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **9-VI-d** mit einer Ausbeute von 82 % (630 mg, 0.640 mmol) in Form eines dunkel-rot bis schwarzen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: 74 – 78 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 7:1) = 0.60. **¹H-NMR** (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.83 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H), 0.84 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H), 1.17 – 1.44 (m, 40 H), 2.00 (hep, ³J = 6.3 Hz, 1 H), 3.85 (d, ³J = 7.2 Hz, 2 H), 4.86 (s, 2 H), 7.02 – 7.07 (m, 2 H), 7.22 – 7.24 (m, 2 H), 7.28 – 7.32 (m, 2 H), 7.33 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.41 – 7.47 (m, 4 H), 7.47 – 7.53 (m, 3 H), 7.56 (s, 1 H), 8.16 (d, ³J = 7.7 Hz, 2 H). **¹³C-NMR** (150 MHz, Aceton-d₆): δ 14.5 (2 CH₃), 23.39 (CH₂), 23.41 (CH₂), 26.8 (2 CH₂), 30.16 (2 CH₂), 30.18 (2 CH₂), 30.39 (CH₂), 30.40 (CH₂), 30.42 (CH₂), 30.45 (2 CH₂), 30.50 (CH₂), 30.66 (CH₂), 30.67 (CH₂), 32.0 (2 CH₂), 32.70 (CH₂), 32.71 (CH₂), 35.5 (CH), 45.4 (CH₂), 52.3 (CH₂), 111.1 (2 CH), 117.6 (CH), 118.2 (CH), 120.4 (C_{quart.}), 121.2 (2 CH), 121.7 (2 CH), 122.7 (CH), 124.4 (2 C_{quart.}), 125.0 (CH), 125.8 (CH), 126.1 (C_{quart.}), 126.3 (C_{quart.}), 127.0 (CH), 127.3 (2 CH), 128.5 (C_{quart.}), 130.3 (C_{quart.}), 130.4 (CH), 131.7 (CH), 133.5 (CH), 137.8 (C_{quart.}), 141.9 (C_{quart.}), 142.5 (2 C_{quart.}), 144.7 (C_{quart.}), 148.7 (C_{quart.}), 167.4 (2 C_{quart.}), 193.8 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₅₈H₆₉N₃O₃S₄ *m/z*: ber.: 983.42; gef.: 983.5 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2951 (w), 2920 (m), 2850 (w), 1713 (w), 1593 (w), 1572 (m), 1506 (w), 1479 (m), 1445 (m), 1402 (m), 1364 (w), 1321 (s), 1300 (m), 1273 (w), 1250 (m), 1227 (m), 1194 (s), 1111 (m), 1055 (m), 1028 (w), 986 (w), 957 (w), 903 (w), 870 (w), 799 (m), 747 (s), 721 (m), 654 (w), 617 (w). **EA** ber. für C₅₈H₆₉N₃O₃S₄ [984.5]: C 70.76; H 7.06; N 4.27, gef.: C 70.52; H 6.85; N 4.16. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 292 (37), 336 (33), 487 (28). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 646, 5100. **E_{1/2}^{0/+1}**, **E_{1/2}^{+1/+2}** vs NHE [mV]: 1055, 1318.

(Z)-2-{5-[(7-{4-[Bis(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}-10-{2-decyltetradecyl}-10H-phenothiazin-3-yl)methylen]-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl}essigsäure

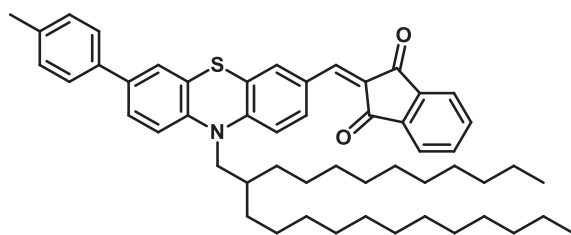


13-VI-d
 $C_{62}H_{77}N_3O_5S_3$
 [1040.49]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 20:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **13-VI-d** mit einer Ausbeute von 83 % (445 mg, 0.426 mmol) in Form eines schwarzen, amorphen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: Erweichung ab 69 °C, Schmelze ab 82 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 10:1) = 0.30. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1 + 1 Tropfen TFA): δ 0.90 (t, ³J = 6.8 Hz, 3 H), 0.91 (t, ³J = 6.8 Hz, 3 H), 1.23 – 1.49 (m, 40 H), 1.96 – 2.03 (m, 1 H), 3.79 (s, 6 H), 3.93 (d, ³J = 6.8 Hz, 2 H), 4.82 (s, 2 H), 6.80 – 7.43 (m, 17 H), 7.46 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.66 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (150 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1 + 1 Tropfen NEt₃): δ 14.8 (2 CH₃), 23.7 (2 CH₂), 27.2 (2 CH₂), 30.4 (2 CH₂), 30.5 (2 CH₂), 30.6 (4 CH₂), 30.7 (2 CH₂), 31.0 (2 CH₂), 32.3 (2 CH₂), 32.9 (2 CH₂), 35.7 (CH), 48.1 (CH₂), 52.3 (CH₂), 55.7 (2 CH₃), 115.5 (4 CH), 117.0 (CH), 117.6 (CH), 121.3 (2 CH), 121.8 (C_{quart.}), 125.8 (CH + C_{quart.}), 126.1 (CH), 126.7 (C_{quart.}), 127.3 (4 CH), 127.6 (2 CH), 128.8 (C_{quart.}), 130.1 (CH), 131.3 (CH), 131.5 (CH), 132.0 (C_{quart.}), 136.8 (C_{quart.}), 141.3 (2 C_{quart.}), 143.4 (C_{quart.}), 148.2 (C_{quart.}), 148.8 (C_{quart.}), 156.9 (2 C_{quart.}), 167.6 (2 C_{quart.}), 193.0 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₆₂H₇₇N₃O₅S₃ *m/z*: ber.: 1039.50; gef.: 1040.5 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2922 (w), 2851 (w), 1720 (w), 1711 (w), 1699 (w), 1682 (w), 1595 (w), 1574 (m), 1557 (w), 1539 (w), 1504 (s), 1460 (m), 1454 (m), 1441 (w), 1402 (w), 1366 (w), 1319 (m), 1287 (w), 1238 (s), 1196 (s), 1163 (m), 1105 (m), 1055 (w), 1036 (m), 989 (w), 980 (w), 959 (w), 910 (w), 872 (w), 826 (m), 812 (m), 772 (w), 725 (w), 694 (w), 665 (w). **EA** ber. für C₆₂H₇₇N₃O₅S₃ [1041]: C 71.57; H 7.46; N 4.04; S 9.25, gef.: C 71.28; H 7.32; N 3.97; S 8.95. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ ($\epsilon \cdot 10^3$ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 308 (33), 346 (38), 498 (22). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 643, 4500. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2}** vs NHE [mV]: 847, 1106.

2-[[10-(2-Decyltetradecyl)-7-(*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl]methylen]-1*H*-inden-1,3[2*H*]-dion

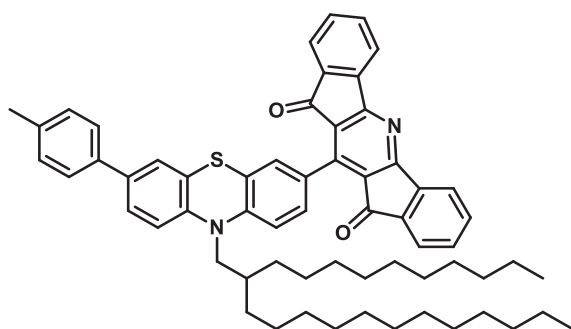


2-VI-e
C₅₃H₆₇NO₂S
[782.49]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 25:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **2-VI-e** mit einer Ausbeute von 79 % (314 mg, 0.401 mmol) in Form eines dunkel-roten Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) = 0.28. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.82 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 3 H), 0.84 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 3 H), 1.13 – 1.46 (m, 40 H), 1.98 – 2.04 (m, 1 H), 2.34 (s, 3 H), 3.93 (d, ³*J* = 7.1 Hz, 2 H), 7.09 (t, ³*J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.23 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.40 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.47 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.51 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.66 (s, 1 H), 7.83 – 7.98 (m, 4 H), 8.33 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 8.59 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 14.4 (2 CH₃), 21.3 (CH₃), 23.4 (2 CH₂), 26.7 (CH₂), 26.8 (CH₂), 30.12 (CH₂), 30.14 (2 CH₂), 30.36 (CH₂), 30.39 (CH₂), 30.40 (2 CH₂), 30.43 (2 CH₂), 30.5 (CH₂), 30.58 (CH₂), 30.63 (CH₂), 31.87 (CH₂), 31.91 (CH₂), 32.66 (CH₂), 32.67 (CH₂), 35.5 (CH), 52.3 (CH₂), 116.7 (CH), 118.2 (CH), 123.5 (CH), 123.6 (CH), 125.3 (C_{quart.}), 125.8 (C_{quart.}), 126.1 (CH), 126.6 (CH), 127.0 (2 CH), 127.5 (C_{quart.}), 128.9 (C_{quart.}), 130.4 (2 CH), 133.6 (CH), 135.9 (CH), 136.1 (CH), 136.6 (CH), 137.3 (C_{quart.}), 137.4 (C_{quart.}), 137.7 (C_{quart.}), 140.8 (C_{quart.}), 143.2 (C_{quart.}), 143.5 (C_{quart.}), 145.5 (CH), 151.2 (C_{quart.}), 189.8 (C_{quart.}), 190.4 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₅₃H₆₇NO₂S *m/z*: ber.: 781.49; gef.: 781.5 ([M]⁺). **ESI-HRMS** ber. für C₅₃H₆₇NO₂S: 781.48925; gef.: 781.48968 ([M]⁺). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3061 (w), 2955 (w), 2920 (m), 2851 (m), 1724 (w), 1678 (m), 1597 (w), 1562 (m), 1537 (m), 1497 (w), 1460 (s), 1412 (m), 1377 (w), 1331 (m), 1317 (m), 1277 (w), 1258 (m), 1198 (s), 1173 (m), 1153 (m), 1018 (m), 997 (m), 961 (w), 922 (w), 909 (w), 882 (w), 804 (s), 735 (s), 694 (w), 675 (w), 602 (w). **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 268 (46), 309 (23), 338 (25), 512 (27). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 685, 4900. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2}** vs NHE [mV]: 1045, 1687.

11-[10-(2-Decyltetradecyl)-7-(*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl]diindeno[1,2-*b*:2',1'-*e*]pyridin-10,12-dion

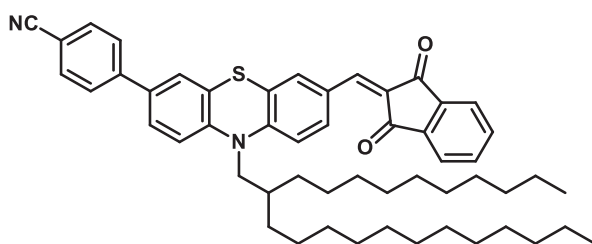


2-VI-e2
 $C_{62}H_{70}N_2O_2S$
 [907.30]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 30:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **2-VI-e2** mit einer Ausbeute von 32 % (143 mg, 0.158 mmol) in Form eines rot-braunen Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) = 0.20. 1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.75 – 0.96 (m, 6 H), 1.09 – 1.58 (m, 40 H), 2.09 (hep, $^3J = 6.1$ Hz, 1 H), 2.38 (s, 3 H), 3.86 (d, $^3J = 7.1$ Hz, 2 H), 6.99 (dd, $^3J = 8.8$ Hz, $^4J = 2.9$ Hz, 2 H), 7.23 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H), 7.39 – 7.55 (m, 6 H), 7.58 – 7.70 (m, 3 H), 7.73 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 1 H), 7.87 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 1 H), 7.91 (dd, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 3.3$ Hz, 2 H), 8.81 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 1 H). ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.5 (2 CH_3), 21.4 (CH_3), 23.3 (2 CH_2), 26.86 (CH_2), 26.89 (CH_2), 30.0 (2 CH_2), 30.1 (2 CH_2), 30.27 (4 CH_2), 30.30 (CH_2), 30.32 (CH_2), 30.62 (CH_2), 30.63 (CH_2), 32.15 (CH_2), 32.16 (CH_2), 32.5 (2 CH_2), 35.4 (CH), 52.3 (CH_2), 115.2 (CH), 117.1 (CH), 121.0 ($C_{quart.}$), 122.4 (CH), 124.1 ($C_{quart.}$), 124.25 (CH), 124.30 (CH), 124.6 ($C_{quart.}$), 126.1 (2 CH), 126.3 ($C_{quart.}$), 126.7 (2 CH), 128.3 (CH), 130.0 (2 CH), 130.1 (CH), 130.9 (CH), 131.1 ($C_{quart.}$), 132.7 (CH), 133.0 (CH), 135.4 ($C_{quart.}$), 135.5 (CH), 135.7 (CH), 136.3 ($C_{quart.}$), 137.1 ($C_{quart.}$), 137.4 ($C_{quart.}$), 137.5 ($C_{quart.}$), 140.0 ($C_{quart.}$), 143.3 ($C_{quart.}$), 144.4 ($C_{quart.}$), 148.7 ($C_{quart.}$), 152.2 ($C_{quart.}$), 160.0 ($C_{quart.}$), 168.8 ($C_{quart.}$), 191.1 ($C_{quart.}$), 191.3 ($C_{quart.}$). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{62}H_{70}N_2O_2S$ m/z : ber.: 906.52; gef.: 906.5 ($[M]^+$). **ESI-HRMS** ber. für $C_{62}H_{70}N_2O_2S$: 906.51580; gef.: 906.51602 ($[M]^+$). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3030 (w), 2922 (m), 2851 (m), 2220 (w), 1686 (w), 1597 (w), 1572 (m), 1541 (w), 1460 (s), 1402 (m), 1395 (m), 1377 (m), 1339 (m), 1308 (m), 1277 (m), 1252 (m), 1207 (s), 1173 (m), 1105 (w), 1076 (w), 1022 (w), 999 (w), 957 (w), 939 (w), 883 (m), 816 (m), 789 (w), 760 (s), 741 (w), 720 (m), 696 (s), 629 (w), 611 (m).

4-{10-(2-Decyltetradecyl)-7-[(1,3-dioxo-1*H*-inden-2[3*H*]-yliden)methyl]-10*H*-phenothiazin-3-yl}benzonitril



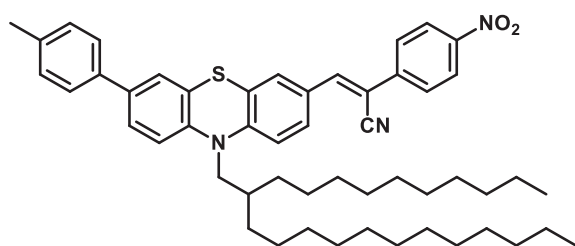
3-VI-e

C₅₃H₆₄N₂O₂S
[793.15]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **3-VI-e** mit einer Ausbeute von 81 % (309 mg, 0.390 mmol) in Form eines dunkel-roten Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.18. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.87 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 3 H), 0.88 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.20 – 1.53 (m, 40 H), 2.07 – 2.13 (m, 1 H), 4.01 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2 H), 7.16 (t, ³*J* = 8.9 Hz, 2 H), 7.52 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.58 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.68 (s, 1 H), 7.75 – 8.00 (m, 8 H), 8.38 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 8.62 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 14.7 (2 CH₃), 23.6 (2 CH₂), 27.0 (CH₂), 27.1 (CH₂), 30.3 (2 CH₂), 30.4 (2 CH₂), 30.6 (4 CH₂), 30.6 (CH₂), 30.7 (CH₂), 30.9 (2 CH₂), 32.2 (2 CH₂), 32.8 (2 CH₂), 35.8 (CH), 52.5 (CH₂), 111.6 (C_{quart.}), 116.8 (CH), 118.2 (CH), 119.1 (C_{quart.}), 123.5 (CH), 123.7 (CH), 125.4 (C_{quart.}), 126.5 (C_{quart.}), 126.8 (CH), 127.3 (CH), 127.7 (C_{quart.}), 127.9 (2 CH), 129.2 (C_{quart.}), 133.4 (2 CH), 133.8 (CH), 135.1 (C_{quart.}), 135.9 (CH), 136.0 (CH), 136.5 (CH), 140.8 (C_{quart.}), 143.2 (C_{quart.}), 144.5 (C_{quart.}), 145.1 (C_{quart.}), 145.3 (CH), 150.7 (C_{quart.}), 189.5 (C_{quart.}), 190.0 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₅₃H₆₄N₂O₂S *m/z*: ber.: 792.47; gef.: 792.5 ([M]⁺). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3065 (w), 2920 (m), 2851 (w), 2224 (w), 1722 (w), 1678 (m), 1597 (m), 1560 (s), 1537 (m), 1493 (w), 1460 (s), 1412 (m), 1375 (w), 1337 (m), 1279 (m), 1250 (m), 1198 (s), 1175 (m), 1153 (m), 1107 (w), 1084 (m), 1045 (w), 1018 (w), 997 (m), 961 (w), 922 (w), 909 (w), 883 (w), 841 (w), 812 (m), 785 (w), 735 (m), 694 (w), 675 (w). **EA** ber. für C₅₃H₆₄N₂O₂S [793.2]: C 80.26; H 8.13; N 3.53; S 4.04, gef.: C 80.27; H 7.91; N 3.50; S 4.02. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 268 (35), 331 (29), 362 (21), 504 (28). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 668, 4900. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1130.

(Z)-3-[10-(2-Decyltetradecyl)-7-(*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl]-2-(4-nitrophenyl)acrylnitril

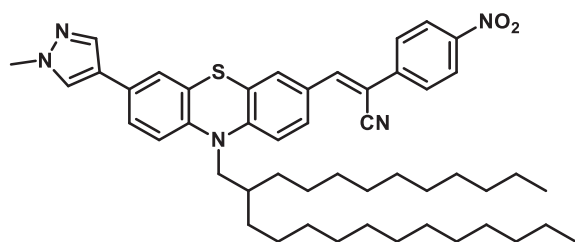


2-VI-f
C₅₂H₆₇N₃O₂S
[798.17]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan - *n*-Hexan/Ethylacetat 30:1) und eintägigem Trocknen im Hochvakuum konnte das Produkt **2-VI-f** mit einer Ausbeute von 87 % (490 mg, 0.614 mmol) in Form eines rot-schwarzen Harzes gewonnen werden.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) = 0.22. **¹H-NMR** (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.84 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 3 H), 0.85 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 3 H), 1.16 – 1.48 (m, 40 H), 1.99 – 2.05 (m, 1 H), 2.35 (s, 3 H), 3.94 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2 H), 7.09 – 7.17 (m, 2 H), 7.24 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.41 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.49 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.51 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.84 (s, 1 H), 7.95 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.97 – 8.00 (m, 3 H), 8.32 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2 H). **¹³C-NMR** (150 MHz, Aceton-d₆): δ 14.4 (2 CH₃), 21.1 (CH₃), 23.4 (2 CH₂), 26.7 (CH₂), 26.8 (CH₂), 30.1 (3 CH₂), 30.2 (CH₂), 30.35 (CH₂), 30.37 (CH₂), 30.39 (CH₂), 30.42 (CH₂), 30.43 (CH₂), 30.5 (CH₂), 30.60 (CH₂), 30.64 (CH₂), 31.9 (CH₂), 32.0 (CH₂), 32.66 (CH₂), 32.67 (CH₂), 35.5 (CH), 52.2 (CH₂), 106.49 (C_{quart.}), 117.1 (CH), 118.0 (CH), 118.5 (C_{quart.}), 125.1 (2 CH), 125.7 (C_{quart.}), 126.09 (C_{quart.}), 126.13 (CH), 126.7 (CH), 127.0 (2 CH), 127.4 (2 CH), 128.6 (C_{quart.}), 129.5 (CH), 130.4 (2 CH), 130.9 (CH), 137.1 (C_{quart.}), 137.4 (C_{quart.}), 137.7 (C_{quart.}), 142.0 (C_{quart.}), 144.0 (C_{quart.}), 145.1 (CH), 148.4 (C_{quart.}), 149.5 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₅₂H₆₇N₃O₂S *m/z*: ber.: 797.50; gef.: 797.5 ([M]⁺). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3024 (w), 2920 (m), 2851 (m), 2212 (w), 1603 (w), 1570 (m), 1520 (m), 1497 (w), 1462 (s), 1418 (w), 1402 (m), 1377 (w), 1337 (s), 1277 (m), 1206 (m), 1175 (m), 1047 (w), 1036 (w), 1003 (w), 918 (w), 881 (w), 872 (w), 851 (m), 806 (s), 781 (w), 752 (m), 719 (w), 688 (w), 663 (w), 623 (w). **EA** ber. für C₅₂H₆₇N₃O₂S [798.2]: C 78.25; H 8.46; N 5.26, gef.: C 77.96; H 8.23; N 5.18. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 271 (29), 319 (27), 472 (21). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 580, 4000. **E_{1/2}^{0/+1}**, **E_{1/2}^{+1/+2}** vs NHE [mV]: 1030, 1691.

(Z)-3-[10-(2-Decyltetradecyl)-7-(1-methyl-1H-pyrazol-4-yl)-10H-phenothiazin-3-yl]-2-(4-nitrophenyl)acrylnitril

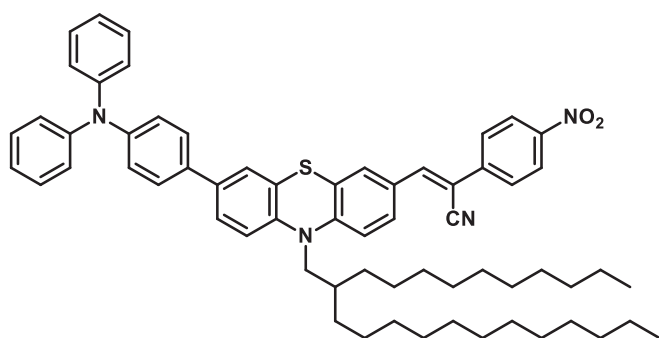


11-VI-f
C₄₉H₆₅N₅O₂S
[788.14]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan - *n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **11-VI-f** mit einer Ausbeute von 71 % (288 mg, 0.365 mmol) in Form eines rot-braunen, amorphen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: 103 – 108 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) = 0.13. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 3 H), 0.88 (t, ³J = 6.7 Hz, 3 H), 1.16 – 1.53 (m, 40 H), 1.98 – 2.03 (m, 1 H), 3.89 (s, 3 H), 3.92 (d, ³J = 7.5 Hz, 2 H), 7.03 (d, ³J = 8.4 Hz, 1 H), 7.12 (d, ³J = 8.7 Hz, 1 H), 7.33 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H), 7.38 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H), 7.71 (s, 1 H), 7.85 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.88 (s, 1 H), 7.92 – 8.02 (m, 4 H), 8.31 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H). **¹³C-NMR** (150 MHz, Aceton-d₆): δ 14.6 (2 CH₃), 23.5 (2 CH₂), 26.95 (CH₂), 26.96 (CH₂), 30.2 (2 CH₂), 30.3 (2 CH₂), 30.49 (3 CH₂), 30.52 (CH₂), 30.54 (CH₂), 30.6 (CH₂), 30.8 (2 CH₂), 32.1 (2 CH₂), 32.8 (2 CH₂), 35.6 (CH), 39.2 (CH₃), 52.2 (CH₂), 106.3 (C_{quart.}), 116.8 (CH), 117.9 (CH), 118.4 (C_{quart.}), 122.4 (C_{quart.}), 124.9 (CH), 125.0 (2 CH), 125.3 (CH), 125.7 (C_{quart.}), 126.1 (C_{quart.}), 127.3 (2 CH), 127.6 (CH), 128.4 (C_{quart.}), 129.6 (CH), 129.7 (C_{quart.}), 130.8 (CH), 136.6 (CH), 142.0 (C_{quart.}), 142.8 (C_{quart.}), 145.0 (CH), 148.2 (C_{quart.}), 149.6 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₉H₆₅N₅O₂S *m/z*: ber.: 787.49; gef.: 787.5 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920 (m), 2851 (w), 2209 (w), 1603 (w), 1576 (m), 1560 (w), 1541 (w), 1516 (m), 1505 (m), 1475 (m), 1462 (m), 1402 (w), 1371 (w), 1335 (s), 1312 (m), 1254 (m), 1238 (m), 1209 (m), 1177 (w), 1109 (w), 1080 (w), 1038 (w), 1007 (w), 976 (w), 928 (w), 880 (w), 851 (m), 816 (m), 802 (m), 781 (w), 752 (w), 721 (w), 689 (w), 664 (w). **EA** ber. für C₄₉H₆₅N₅O₂S [788.1]: C 74.67; H 8.31; N 8.89, gef.: C 74.55; H 8.22; N 8.74. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 270 (29), 332 (25), 474 (21). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): Keine Fluoreszenz detektierbar. *E*_{1/2}^{0/+1}, *E*_{1/2}^{+1/+2} vs NHE [mV]: 1003, 1592.

(Z)-3-{10-(2-Decyltetradecyl)-7-[4-(diphenylamino)phenyl]-10H-phenothiazin-3-yl}-2-(4-nitrophenyl)acrylnitril

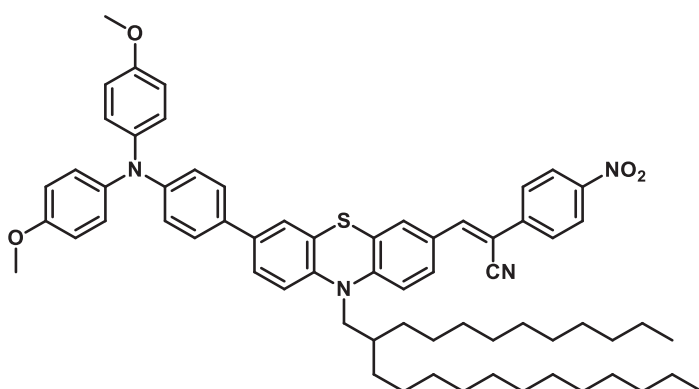


12-VI-f
C₆₃H₇₄N₄O₂S
[951.35]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan - *n*-Hexan/Aceton 15:1) und anschließendem Trocknen im Hochvakuum konnte das Produkt **12-VI-f** mit einer Ausbeute von 82 % (394 mg, 0.414 mmol) in Form eines schwarzen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: 38 – 42 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.23. **¹H-NMR** (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.83 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H), 0.84 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H), 1.14 – 1.50 (m, 40 H), 1.99 – 2.04 (m, 1 H), 3.91 (d, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 7.02 – 7.10 (m, 9 H), 7.12 (d, ³J = 8.7 Hz, 1 H), 7.26 – 7.31 (m, 4 H), 7.38 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.47 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.50 – 7.54 (m, 2 H), 7.82 (d, ³J = 7.2 Hz, 1 H), 7.94 (dd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.95 – 7.99 (m, 3 H), 8.29 – 8.33 (m, 2 H). **¹³C-NMR** (150 MHz, Aceton-d₆): δ 14.41 (CH₃), 14.42 (CH₃), 23.34 (CH₂), 23.35 (CH₂), 26.7 (CH₂), 26.8 (CH₂), 30.12 (2 CH₂), 30.13 (CH₂), 30.2 (CH₂), 30.35 (CH₂), 30.37 (CH₂), 30.38 (CH₂), 30.41 (CH₂), 30.43 (CH₂), 30.5 (CH₂), 30.60 (CH₂), 30.63 (CH₂), 31.9 (CH₂), 32.0 (CH₂), 32.65 (CH₂), 32.66 (CH₂), 35.5 (CH), 52.2 (CH₂), 106.4 (C_{quart.}), 177.0 (CH), 118.0 (CH), 118.5 (C_{quart.}), 124.0 (2 CH), 124.5 (2 CH), 125.1 (2 CH), 125.2 (4 CH), 125.7 (C_{quart.}), 125.8 (CH), 126.0 (C_{quart.}), 126.4 (CH), 127.3 (2 CH), 127.9 (2 CH), 128.6 (C_{quart.}), 129.5 (CH), 130.3 (4 CH), 130.9 (CH), 134.2 (C_{quart.}), 136.5 (C_{quart.}), 142.0 (C_{quart.}), 143.8 (C_{quart.}), 145.1 (CH), 148.0 (C_{quart.}), 148.3 (2 C_{quart.}), 148.5 (C_{quart.}), 149.5 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₆₃H₇₄N₄O₂S *m/z*: ber.: 950.55; gef.: 950.6 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953 (w), 2922 (m), 2851 (w), 1591 (w), 1572 (m), 1518 (m), 1493 (m), 1462 (s), 1402 (w), 1337 (s), 1316 (m), 1277 (m), 1271 (m), 1252 (m), 1206 (m), 1175 (w), 1155 (w), 1109 (w), 1074 (w), 1028 (w), 1001 (w), 914 (w), 880 (m), 851 (m), 812 (m), 752 (m), 723 (w), 694 (s), 667 (w). **EA** ber. für C₆₃H₇₄N₄O₂S [951.4]: C 79.54; H 7.84; N 5.89, gef.: C 79.81; H 7.84; N 5.83. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 331 (51), 478 (22). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): Keine Fluoreszenz detektierbar. *E*_{1/2}^{0/+1}, *E*_{1/2}^{+1/+2} vs NHE [mV]: 981, 1205.

(Z)-3-{7-[4-(Bis{4-methoxyphenyl}amino)phenyl]-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-yl]-2-(4-nitrophenyl)acrylnitril



13-VI-f

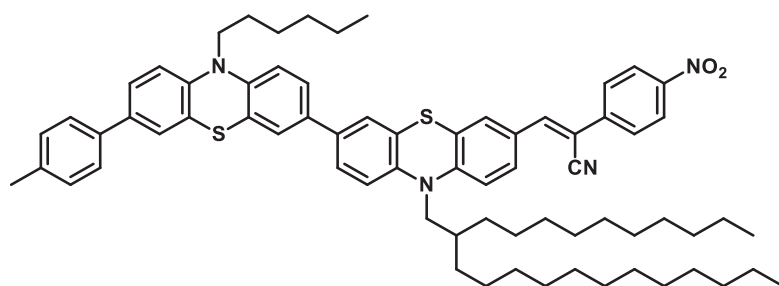
C₆₅H₇₈N₄O₄S

[1011.40]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan - *n*-Hexan/Ethylacetat 25:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **13-VI-f** mit einer Ausbeute von 81 % (412 mg, 0.406 mmol) in Form eines dunkel-roten, amorphen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: Erweichung ab 43 °C, Schmelze ab 54 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) = 0.49. **¹H-NMR** (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.83 (t, ³J = 6.8 Hz, 3 H), 0.84 (t, ³J = 6.8 Hz, 3 H), 1.13 – 1.49 (m, 40 H), 1.98 – 2.05 (m, 1 H), 3.77 (s, 6 H), 3.88 (d, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 6.87 – 6.91 (m, 6 H), 7.02 – 7.09 (m, 6 H), 7.34 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.39 – 7.47 (m, 3 H), 7.80 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.90 – 8.00 (m, 4 H), 8.28 – 8.34 (m, 2 H). **¹³C-NMR** (150 MHz, Aceton-d₆): δ 14.43 (CH₃), 14.44 (CH₃), 23.4 (2 CH₂), 26.75 (CH₂), 26.79 (CH₂), 30.13 (3 CH₂), 30.2 (CH₂), 30.37 (CH₂), 30.39 (CH₂), 30.40 (CH₂), 30.43 (CH₂), 30.44 (CH₂), 30.5 (CH₂), 30.6 (CH₂), 30.7 (CH₂), 31.9 (CH₂), 32.0 (CH₂), 32.7 (2 CH₂), 35.5 (CH), 52.2 (CH₂), 55.7 (2 CH₃), 106.4 (C_{quart.}), 115.6 (4 CH), 117.0 (CH), 118.0 (CH), 118.5 (C_{quart.}), 121.0 (2 CH), 125.0 (2 CH), 125.6 (CH + C_{quart.}), 126.0 (C_{quart.}), 126.1 (CH), 127.3 (2 CH), 127.6 (6 CH), 128.5 (C_{quart.}), 129.5 (CH), 130.8 (CH), 131.8 (C_{quart.}), 136.9 (C_{quart.}), 141.5 (2 C_{quart.}), 142.0 (C_{quart.}), 143.4 (C_{quart.}), 145.0 (CH), 148.3 (C_{quart.}), 149.1 (C_{quart.}), 149.5 (C_{quart.}), 157.2 (2 C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₆₅H₇₈N₄O₄S *m/z*: ber.: 1010.57; gef.: 1010.6 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2922 (m), 2851 (w), 2212 (w), 1601 (w), 1572 (m), 1505 (s), 1462 (s), 1439 (m), 1402 (w), 1339 (s), 1319 (m), 1285 (m), 1236 (s), 1206 (m), 1179 (m), 1109 (m), 1036 (m), 1009 (w), 955 (w), 912 (w), 880 (w), 851 (m), 820 (m), 814 (m), 781 (w), 752 (w), 729 (w), 692 (w), 637 (w), 623 (w). **EA** ber. für C₆₅H₇₈N₄O₄S [1011]: C 77.19; H 7.77; N 5.54; S 3.17, gef.: C 77.07; H 7.67; N 5.50; S 2.99. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 333 (61), 480 (25). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): Keine Fluoreszenz detektierbar. *E*_{1/2}^{0/+1}, *E*_{1/2}^{+1/+2} vs NHE [mV]: 858, 1112.

(Z)-3-[10-(2-Decyltetradecyl)-10'-hexyl-7'-(p-tolyl)-10H,10'H-(3,3'-biphenothiazin)-7-yl]-2-(4-nitrophenyl)acrylnitril

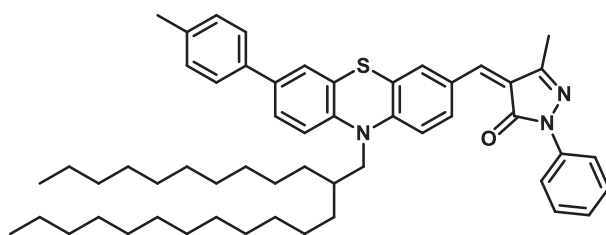


16-VI-f
 $C_{70}H_{86}N_4O_2S_2$
 [1079.59]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan - *n*-Hexan/Aceton 30:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **16-VI-f** mit einer Ausbeute von 79 % (436 mg, 0.404 mmol) in Form eines dunkel-roten, amorphen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: 62 – 64 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.24. **¹H-NMR** (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.79 – 0.87 (m, 9 H), 1.13 – 1.47 (m, 46 H), 1.79 (quin, ³*J* = 7.8 Hz, 2 H), 1.99 – 2.04 (m, 1 H), 2.33 (s, 3 H), 3.86 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2 H), 3.89 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.95 – 7.01 (m, 2 H), 7.04 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 7.06 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 7.20 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.31 – 7.35 (m, 3 H), 7.36 – 7.43 (m, 3 H), 7.45 – 7.47 (m, 2 H), 7.77 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.87 – 7.96 (m, 4 H), 8.24 – 8.30 (m, 2 H). **¹³C-NMR** (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.35 (CH₃), 14.44 (CH₃), 14.45 (CH₃), 21.1 (CH₃), 23.35 (CH₂), 23.37 (CH₂), 23.38 (CH₂), 26.76 (CH₂), 26.81 (CH₂), 27.3 (CH₂), 27.5 (CH₂), 30.15 (CH₂), 30.16 (CH₂), 30.17 (CH₂), 30.20 (CH₂), 30.39 (CH₂), 30.41 (CH₂), 30.42 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.47 (CH₂), 30.51 (CH₂), 30.6 (CH₂), 30.7 (CH₂), 31.9 (CH₂), 32.0 (CH₂), 32.3 (CH₂), 32.68 (CH₂), 32.69 (CH₂), 35.5 (CH), 48.0 (CH₂), 52.2 (CH₂), 106.4 (C_{quart.}), 116.6 (CH), 116.7 (CH), 117.0 (CH), 118.0 (CH), 118.5 (C_{quart.}), 125.0 (2 CH), 125.3 (C_{quart.}), 125.4 (C_{quart.}), 125.6 (CH), 125.69 (C_{quart.}), 125.72 (CH), 125.8 (CH), 126.0 (C_{quart.}), 126.15 (CH), 126.22 (CH), 126.5 (CH), 126.9 (2 CH), 127.3 (2 CH), 128.5 (C_{quart.}), 129.6 (CH), 130.3 (2 CH), 130.8 (CH), 131.2 (CH), 134.4 (C_{quart.}), 135.9 (C_{quart.}), 136.0 (C_{quart.}), 137.4 (C_{quart.}), 137.7 (C_{quart.}), 142.0 (C_{quart.}), 143.9 (C_{quart.}), 144.8 (C_{quart.}), 145.0 (C_{quart.}), 148.3 (C_{quart.}), 149.4 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{70}H_{86}N_4O_2S_2$ *m/z*: ber.: 1078.62; gef.: 1078.6 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2980 (m), 2970 (w), 2959 (w), 2920 (m), 2851 (w), 1576 (m), 1562 (w), 1516 (m), 1505 (w), 1476 (m), 1462 (m), 1402 (w), 1373 (m), 1335 (s), 1312 (m), 1254 (m), 1238 (m), 1209 (m), 1163 (w), 1150 (w), 1109 (m), 1080 (w), 1007 (w), 990 (w), 974 (w), 930 (w), 893 (w), 879 (w), 851 (m), 815 (m), 801 (m), 750 (m), 720 (m), 687 (m), 665 (m), 635 (m). **EA** ber. für $C_{70}H_{86}N_4O_2S_2$ [1080]: C 77.88; H 8.03; N 5.19, gef.: C 77.62; H 8.05; N 5.02. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 256 (49), 307 (20), 334 (27), 496 (35). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 657, 4900. $E_{1/2}^{0/+1}$ vs NHE [mV]: 1172.

(Z)-4-[(10-(2-Decyltetradecyl)-7-(*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen]-3-methyl-1-phenyl-1*H*-pyrazol-5[4*H*]-on

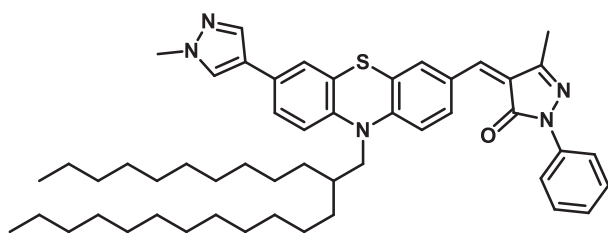


2-VI-g
C₅₄H₇₁N₃OS
[810.23]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan - *n*-Hexan/Ethylacetat 30:1) und anschließendem Trocknen im Hochvakuum konnte das Produkt **2-VI-g** mit einer Ausbeute von 77 % (325 mg, 0.401 mmol) in Form eines dunkel-roten Harzes gewonnen werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.22. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.90 (t, ³J = 6.7 Hz, 3 H), 0.91 (t, ³J = 6.7 Hz, 3 H), 1.23 – 1.52 (m, 40 H), 2.06 – 2.12 (m, 1 H), 2.43 (s, 3 H), 2.39 (s, 3 H), 3.97 (d, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 7.08 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.5 Hz, 2 H), 7.12 – 7.17 (m, 1 H), 7.23 (d, ³J = 7.9 Hz, 2 H), 7.34 – 7.49 (m, 7 H), 8.00 – 8.10 (m, 2 H), 8.50 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 8.67 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 13.6 (CH₃), 14.8 (2 CH₃), 21.5 (CH₃), 23.7 (2 CH₂), 27.1 (2 CH₂), 30.4 (2 CH₂), 30.5 (2 CH₂), 30.6 (4 CH₂), 30.67 (CH₂), 30.69 (CH₂), 31.0 (2 CH₂), 32.2 (2 CH₂), 32.9 (2 CH₂), 35.8 (CH), 52.4 (CH₂), 116.3 (CH), 117.9 (CH), 119.0 (2 CH), 124.8 (CH), 125.4 (C_{quart.}), 125.5 (C_{quart.}), 126.1 (C_{quart.}), 126.3 (CH), 126.6 (CH), 127.1 (2 CH), 129.0 (C_{quart.}), 129.2 (2 CH), 130.3 (2 CH), 133.7 (CH), 135.9 (CH), 137.3 (C_{quart.}), 137.4 (C_{quart.}), 137.5 (C_{quart.}), 139.9 (C_{quart.}), 143.4 (C_{quart.}), 146.1 (CH), 150.8 (C_{quart.}), 151.5 (C_{quart.}), 162.7 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₅₄H₇₁N₃OS *m/z*: ber.: 809.53; gef.: 810.5 ([MH]⁺). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3061 (w), 2920 (m), 2851 (m), 1678 (w), 1614 (w), 1597 (m), 1574 (m), 1557 (m), 1537 (w), 1497 (m), 1460 (s), 1418 (m), 1389 (w), 1356 (w), 1341 (w), 1317 (s), 1279 (w), 1250 (m), 1215 (s), 1190 (w), 1138 (m), 1109 (w), 1022 (w), 955 (m), 930 (w), 903 (w), 882 (w), 806 (m), 785 (w), 768 (m), 752 (m), 725 (w), 691 (m), 662 (w). **EA** ber. für C₅₄H₇₁N₃OS [810.2]: C 80.05; H 8.83; N 5.19; S 3.96, gef.: C 80.29; H 8.82; N 5.27; S 3.95. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 260 (49), 311 (35), 487 (25). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 638, 4900. **E_{1/2}^{0/+1}**, **E_{1/2}^{+1/+2}** vs NHE [mV]: 1047, 1697.

(Z)-4-{{[10-(2-Decyltetradecyl)-7-(1-methyl-1H-pyrazol-4-yl)-10H-phenothiazin-3-yl]methylen}-3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazol-5[4H]-on

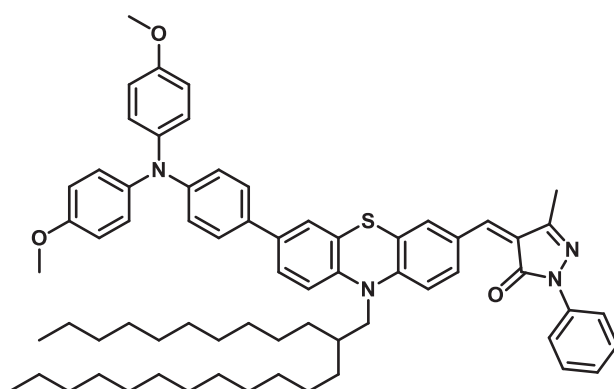


11-VI-g
C₅₁H₆₉N₅OS
[800.19]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan - *n*-Hexan/Aceton 15:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **11-VI-g** mit einer Ausbeute von 69 % (288 mg, 0.360 mmol) in Form eines dunkel-roten zähflüssigen Öls gewonnen werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.10. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.89 (t, ³J = 6.7 Hz, 3 H), 0.90 (t, ³J = 6.7 Hz, 3 H), 1.23 – 1.49 (m, 40 H), 2.06 – 2.10 (m, 1 H), 2.34 (s, 3 H), 3.89 (s, 3 H), 3.94 (d, ³J = 7.2 Hz, 2 H), 7.01 (d, ³J = 8.4 Hz, 1 H), 7.07 (d, ³J = 8.8 Hz, 1 H), 7.09 – 7.18 (m, 1 H), 7.28 – 7.43 (m, 4 H), 7.48 (s, 1 H), 7.66 (s, 1 H), 7.83 (s, 1 H), 8.03 (d, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H), 8.06 (d, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H), 8.48 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 8.68 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 13.8 (CH₃), 14.9 (2 CH₃), 23.8 (2 CH₂), 27.3 (2 CH₂), 30.5 (2 CH₂), 30.6 (2 CH₂), 30.77 (4 CH₂), 30.82 (CH₂), 30.83 (CH₂), 31.1 (2 CH₂), 32.4 (2 CH₂), 33.0 (2 CH₂), 35.9 (CH), 39.3 (CH₃), 52.5 (CH₂), 116.2 (CH), 117.9 (CH), 119.0 (2 CH), 122.4 (C_{quart.}), 124.8 (CH), 124.9 (CH), 125.2 (CH), 125.27 (C_{quart.}), 125.31 (C_{quart.}), 126.0 (C_{quart.}), 127.5 (CH), 128.9 (C_{quart.}), 129.3 (2 CH), 129.9 (C_{quart.}), 133.7 (CH), 136.0 (CH), 136.5 (CH), 139.9 (C_{quart.}), 142.3 (C_{quart.}), 146.2 (CH), 151.0 (C_{quart.}), 151.5 (C_{quart.}), 162.8 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₅₁H₆₉N₅OS *m/z*: ber.: 799.52; gef.: 800.5 ([MH]⁺). **ESI-HRMS** ber. für C₅₁H₆₉N₅OS: 799.52228; gef.: 799.52225 ([M]⁺). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2922 (s), 2851 (m), 1678 (w), 1597 (w), 1578 (m), 1555 (m), 1537 (w), 1499 (m), 1474 (s), 1464 (s), 1416 (m), 1358 (m), 1317 (s), 1254 (m), 1215 (s), 1138 (s), 1105 (w), 1078 (w), 1065 (w), 1022 (w), 955 (m), 974 (m), 932 (w), 903 (w), 878 (w), 845 (w), 816 (m), 793 (w), 768 (m), 752 (m), 723 (w), 714 (w), 691 (m), 664 (m), 652 (w), 640 (w). **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 261 (45), 312 (27), 489 (21). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 614, 4200. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2}** vs NHE [mV]: 1004, 1613.

(Z)-4-{[7-(4-(Bis{4-methoxyphenyl}amino)phenyl)-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-yl]methylene}-3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazol-5[4H]-on

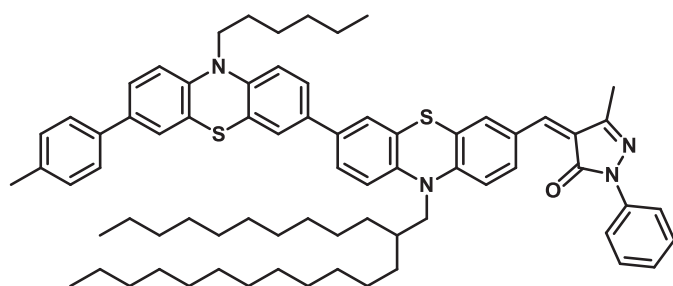


13-VI-g
 $C_{67}H_{82}N_4O_3S$
 [1023.46]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan - *n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **13-VI-g** mit einer Ausbeute von 72 % (376 mg, 0.367 mmol) in Form eines dunkel-roten Harzes gewonnen werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.20. 1H -NMR (300 MHz, Aceton- d_6 /CS $_2$ 4:1): δ 0.82 – 0.94 (m, 6 H), 1.23 – 1.51 (m, 40 H), 2.07 – 2.12 (m, 1 H), 2.32 (s, 3 H), 3.75 (s, 6 H), 3.96 (d, 3J = 7.2 Hz, 2 H), 6.85 – 6.95 (m, 6 H), 7.02 – 7.18 (m, 7 H), 7.34 – 7.46 (m, 6 H), 7.50 (s, 1 H), 8.03 – 8.08 (m, 2 H), 8.47 (dd, 3J = 8.8 Hz, 4J = 2.1 Hz, 1 H), 8.73 (d, 4J = 2.0 Hz, 1 H). ^{13}C -NMR (75 MHz, Aceton- d_6 /CS $_2$ 4:1): δ 13.6 (CH $_3$), 14.6 (2 CH $_3$), 23.6 (2 CH $_2$), 27.00 (CH $_2$), 27.01 (CH $_2$), 30.3 (2 CH $_2$), 30.36 (CH $_2$), 30.37 (CH $_2$), 30.55 (3 CH $_2$), 30.57 (CH $_2$), 30.59 (CH $_2$), 30.62 (CH $_2$), 30.9 (2 CH $_2$), 32.1 (2 CH $_2$), 32.8 (2 CH $_2$), 35.7 (CH), 52.4 (CH $_2$), 55.7 (2 CH $_3$), 115.6 (4 CH), 116.4 (CH), 118.1 (CH), 119.0 (2 CH), 121.2 (2 CH), 124.8 (CH), 125.3 (C $_{quart.}$), 125.4 (C $_{quart.}$), 125.7 (CH), 126.0 (C $_{quart.}$), 126.1 (CH), 127.5 (4 CH), 127.7 (2 CH), 129.0 (C $_{quart.}$), 129.3 (2 CH), 131.9 (C $_{quart.}$), 133.7 (CH), 136.1 (CH), 137.2 (C $_{quart.}$), 140.0 (C $_{quart.}$), 141.4 (2 C $_{quart.}$), 143.0 (C $_{quart.}$), 146.4 (CH), 149.0 (C $_{quart.}$), 151.0 (C $_{quart.}$), 151.7 (C $_{quart.}$), 157.1 (2 C $_{quart.}$), 162.9 (C $_{quart.}$). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{67}H_{82}N_4O_3S$ m/z : ber.: 1022.61; gef.: 1022.6 ([M] $^+$). **ESI-HRMS** ber. für $C_{67}H_{82}N_4O_3S$: 1022.61076; gef.: 1022.61107 ([M] $^+$). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 3059 (w), 2922 (m), 2851 (w), 2359 (w), 1676 (w), 1613 (w), 1595 (w), 1572 (w), 1559 (w), 1501 (s), 1458 (s), 1441 (w), 1420 (w), 1395 (w), 1317 (m), 1285 (w), 1238 (s), 1215 (s), 1177 (m), 1163 (m), 1138 (m), 1105 (w), 1036 (m), 995 (w), 930 (w), 878 (w), 826 (m), 814 (m), 779 (w), 768 (w), 752 (w), 721 (w), 664 (w), 635 (w). **UV/VIS** (CH $_2$ Cl $_2$) λ_{max} (ϵ 10 3 [M $^{-1}$ cm $^{-1}$]) [nm] = 254 (37), 329 (47), 501 (20). **Fluoreszenz** (CH $_2$ Cl $_2$): Keine Fluoreszenz detektierbar. $E_{1/2}^{0/+1}$, $E_{1/2}^{+1/+2}$, $E_{1/2}^{+2/+3}$, $E_{1/2}^{+3/+4}$ vs NHE [mV]: 846, 1110, 1669, 1786.

(Z)-4-{{[10-(2-Decyltetradecyl)-10'-hexyl-7'-(p-tolyl)-10*H*,10'*H*-(3,3'-biphenothiazin)-7-yl]methylen}-3-methyl-1-phenyl-1*H*-pyrazol-5[4*H*]-on

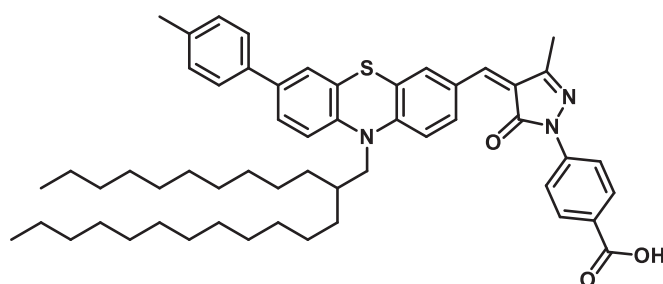


16-VI-g
C₇₂H₉₀N₄OS₂
[1091.64]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan - *n*-Hexan/Aceton 30:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **16-VI-g** mit einer Ausbeute von 68 % (371 mg, 0.337 mmol) in Form eines dunkel-roten, amorphen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: 55 – 59 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.27. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.84 – 0.96 (m, 9 H), 1.19 – 1.56 (m, 46 H), 1.85 (quin, ³*J* = 7.5 Hz, 2 H), 2.06 – 2.11 (m, 1 H), 2.33 (s, 3 H), 2.36 (s, 3 H), 3.90 – 3.99 (m, 4 H), 7.00 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.4 Hz, 2 H), 7.05 (s, 1 H), 7.08 (d, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1 H), 7.10 – 7.18 (m, 1 H), 7.21 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.31 – 7.51 (m, 11 H), 8.04 – 8.10 (m, 2 H), 8.48 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1 H), 8.70 (d, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 13.6 (CH₃), 14.6 (CH₃), 14.7 (2 CH₃), 21.3 (CH₃), 23.6 (3 CH₂), 27.0 (2 CH₂), 27.4 (CH₂), 27.7 (CH₂), 30.3 (2 CH₂), 30.4 (2 CH₂), 30.59 (4 CH₂), 30.63 (CH₂), 30.7 (CH₂), 30.9 (2 CH₂), 32.2 (2 CH₂), 32.4 (CH₂), 32.8 (2 CH₂), 35.7 (CH), 48.1 (CH₂), 52.4 (CH₂), 116.4 (CH), 116.5 (CH), 116.6 (CH), 118.0 (CH), 119.0 (2 CH), 124.8 (CH), 125.3 (C_{quart.}), 125.4 (2 C_{quart.}), 125.6 (CH + C_{quart.}), 125.8 (CH), 125.9 (CH), 126.1 (C_{quart.}), 126.2 (2 CH), 126.5 (CH), 127.0 (2 CH), 129.1 (C_{quart.}), 129.3 (2 CH), 130.3 (2 CH), 133.7 (CH), 134.5 (C_{quart.}), 136.0 (CH + C_{quart.}), 136.2 (C_{quart.}), 137.3 (C_{quart.}), 137.7 (C_{quart.}), 139.9 (C_{quart.}), 143.4 (C_{quart.}), 144.7 (C_{quart.}), 145.0 (C_{quart.}), 146.3 (CH), 150.8 (C_{quart.}), 151.7 (C_{quart.}), 162.9 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₇₂H₉₀N₄OS₂ *m/z*: ber.: 1090.66; gef.: 1090.7 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3688 (w), 2953 (w), 2920 (m), 2851 (w), 1678 (w), 1614 (w), 1595 (w), 1574 (w), 1559 (w), 1533 (w), 1497 (w), 1458 (s), 1416 (w), 1375 (w), 1356 (w), 1337 (w), 1317 (m), 1275 (w), 1250 (m), 1215 (w), 1138 (m), 1105 (w), 1057 (w), 1028 (w), 995 (w), 930 (w), 901 (w), 874 (w), 804 (m), 783 (w), 768 (w), 752 (w), 723 (w), 691 (w), 662 (w). **EA** ber. für C₇₂H₉₀N₄OS₂ [1092]: C 79.22; H 8.31; N 5.13; S 5.87, gef.: C 79.22; H 8.14; N 5.08; S 5.59. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 260 (61), 278 (67), 307 (44), 321 (43), 494 (24). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): Keine Fluoreszenz detektierbar. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2}, E_{1/2}^{+2/+3}, E_{1/2}^{+3/+4}** vs NHE [mV]: 846, 1110, 1661, 1810.

(Z)-4-{4-[(10-{2-Decyltetradecyl}-7-{*p*-tolyl}-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylen]-3-methyl-5-oxo-4,5-dihydro-1*H*-pyrazol-1-yl}benzoessäure



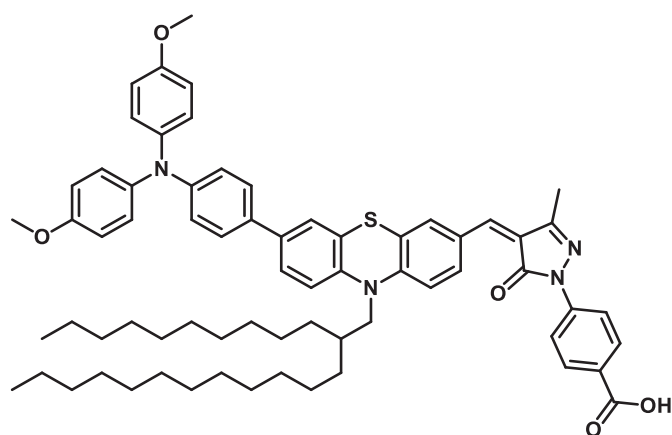
2-VI-h

C₅₅H₇₁N₃O₃S
[854.24]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 25:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **2-VI-h** mit einer Ausbeute von 75 % (404 mg, 0.473 mmol) in Form eines dunkel-roten, amorphen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: 119 – 123 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 10:1) = 0.46. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.89 (t, ³J = 6.7 Hz, 3 H), 0.90 (t, ³J = 6.7 Hz, 3 H), 1.19 – 1.53 (m, 40 H), 2.05 – 2.07 (m, 1 H), 2.36 (s, 3 H), 2.38 (s, 3 H), 3.98 (d, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 7.10 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H), 7.23 (d, ³J = 7.9 Hz, 2 H), 7.40 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.42 – 7.51 (m, 3 H), 7.54 (s, 1 H), 8.03 – 8.09 (m, 2 H), 8.17 – 8.23 (m, 2 H), 8.49 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 8.67 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 13.7 (CH₃), 14.7 (2 CH₃), 21.4 (CH₃), 23.6 (2 CH₂), 27.1 (2 CH₂), 30.3 (2 CH₂), 30.4 (2 CH₂), 30.6 (4 CH₂), 30.65 (CH₂), 30.67 (CH₂), 30.9 (2 CH₂), 32.2 (2 CH₂), 32.9 (2 CH₂), 35.8 (CH), 52.4 (CH₂), 116.4 (CH), 117.9 (2 CH), 118.0 (CH), 124.8 (C_{quart.}), 125.4 (C_{quart.}), 126.0 (C_{quart.}), 126.3 (CH), 126.4 (C_{quart.}), 126.6 (CH), 127.1 (2 CH), 128.9 (C_{quart.}), 130.4 (2 CH), 131.3 (2 CH), 133.8 (CH), 136.2 (CH), 137.4 (C_{quart.}), 137.5 (C_{quart.}), 137.6 (C_{quart.}), 143.4 (C_{quart.}), 143.4 (C_{quart.}), 147.0 (CH), 151.1 (C_{quart.}), 152.7 (C_{quart.}), 163.2 (C_{quart.}), 167.0 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₅₅H₇₁N₃O₃S *m/z*: ber.: 853.52; gef.: 854.5 ([MH]⁺). **ESI-HRMS** ber. für C₅₅H₇₁N₃O₃S: 853.52161; gef.: 854.5296 ([MH]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953 (w), 2920 (m), 2851 (w), 1684 (m), 1601 (m), 1569 (w), 1559 (m), 1512 (w), 1460 (s), 1416 (m), 1354 (w), 1317 (m), 1307 (m), 1285 (m), 1260 (m), 1215 (s), 1171 (m), 1138 (m), 1121 (m), 1105 (m), 1086 (w), 1026 (w), 1019 (w), 995 (m), 932 (w), 878 (w), 856 (w), 804 (s), 783 (m), 770 (s), 723 (w), 694 (w), 669 (w), 637 (w). **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 274 (79), 304 (79), 499 (44). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 666, 5000. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2} vs NHE [mV]:** 1043, 1678.

(Z)-4-{4-[(7-{4-[Bis(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}-10-{2-decyltetradecyl}-10H-phenothiazin-3-yl)methylen]-3-methyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-yl}benzoesäure

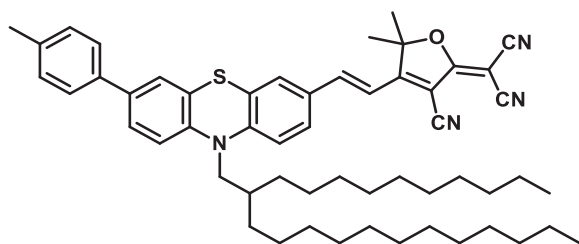


13-VI-h
C₆₈H₈₂N₄O₅S
[1067.47]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan - Dichlormethan/Methanol 30:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **13-VI-h** mit einer Ausbeute von 77 % (413 mg, 0.385 mmol) in Form eines schwarzen, amorphen Feststoffs gewonnen werden.

Smp.: Erweichung ab 76 °C, Schmelze ab 97 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 10:1) = 0.58. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1 + 1 Tropfen TFA): δ 0.86 – 0.93 (m, 6 H), 1.21 – 1.53 (m, 40 H), 1.98 – 2.04 (m, 1 H), 2.36 (s, 3 H), 3.79 (s, 6 H), 3.97 (d, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 6.83 – 6.90 (m, 4 H), 6.90 – 6.95 (m, 2 H), 7.01 – 7.12 (m, 6 H), 7.36 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.37 – 7.43 (m, 3 H), 7.53 (s, 1 H), 8.02 – 8.09 (m, 2 H), 8.17 – 8.24 (m, 2 H), 8.48 (dd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 8.66 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1 + 1 Tropfen TFA): δ 13.7 (CH₃), 14.7 (2 CH₃), 23.7 (2 CH₂), 27.1 (2 CH₂), 30.4 (2 CH₂), 30.5 (2 CH₂), 30.6 (3 CH₂), 30.68 (2 CH₂), 30.70 (CH₂), 30.98 (2 CH₂), 32.2 (2 CH₂), 32.9 (2 CH₂), 35.8 (CH), 52.4 (CH₂), 55.7 (2 CH₃), 115.6 (4 CH), 116.3 (CH), 117.93 (2 CH), 118.02 (CH), 121.2 (2 CH), 124.7 (C_{quart.}), 125.4 (C_{quart.}), 125.8 (CH), 126.0 (C_{quart.}), 126.1 (CH), 126.3 (C_{quart.}), 127.4 (4 CH), 127.7 (2 CH), 128.9 (C_{quart.}), 131.3 (2 CH), 131.9 (C_{quart.}), 133.8 (CH), 136.2 (CH), 137.3 (C_{quart.}), 141.3 (2 C_{quart.}), 142.8 (C_{quart.}), 143.4 (C_{quart.}), 146.9 (CH), 149.0 (C_{quart.}), 151.2 (C_{quart.}), 152.7 (C_{quart.}), 157.0 (2 C_{quart.}), 163.2 (C_{quart.}), 166.9 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₆₈H₈₂N₄O₅S *m/z*: ber.: 1066.60; gef.: 1066.6 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2988 (w), 2922 (m), 2851 (w), 1684 (w), 1601 (m), 1571 (w), 1557 (w), 1505 (m), 1460 (m), 1416 (w), 1395 (w), 1375 (w), 1356 (w), 1317 (m), 1283 (m), 1238 (s), 1217 (s), 1171 (m), 1138 (m), 1121 (m), 1105 (m), 1084 (w), 1036 (m), 1015 (w), 995 (m), 930 (w), 882 (w), 856 (w), 826 (m), 812 (m), 772 (m), 721 (w), 694 (w), 637 (w). **EA** ber. für C₆₈H₈₂N₄O₅S [1068]: C 76.51; H 7.74; N 5.25; S 3.00, gef.: C 76.31; H 7.71; N 5.04; S 2.87. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 304 (49), 329 (51), 511 (20). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): Keine Fluoreszenz detektierbar. $E_{1/2}^{0/+1}$, $E_{1/2}^{+1/+2}$ vs NHE [mV]: 851, 1116.

(E)-2-{3-Cyano-4-[2-(10-{2-decyltetradecyl}-7-{*p*-tolyl}-10*H*-phenothiazin-3-yl)vinyl]-5,5-dimethylfuran-2[5*H*]-yliden}malonitril



2-VI-k

C₅₅H₇₀N₄OS
[835.24]

Die Synthese erfolgte analog **GM7** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan - *n*-Hexan/Aceton 30:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **2-VI-k** mit einer Ausbeute von 81 % (358 mg, 0.429 mmol) in Form eines dunkel-roten bis schwarzen Harzes gewonnen werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1) = 0.24. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.90 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 3 H), 0.91 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 3 H), 1.21 – 1.52 (m, 40 H), 1.87 (s, 6 H), 2.01 – 2.07 (m, 1 H), 2.38 (s, 3 H), 3.96 (d, ³*J* = 7.1 Hz, 2 H), 7.10 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.15 (d, ³*J* = 16.3 Hz, 1 H), 7.20 – 7.26 (m, 2 H), 7.37 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.42 – 7.49 (m, 3 H), 7.66 – 7.73 (m, 2 H), 7.91 (d, ³*J* = 16.3 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 14.7 (2 CH₃), 21.4 (CH₃), 23.6 (2 CH₂), 26.2 (2 CH₃), 27.1 (2 CH₂), 30.30 (CH₂), 30.31 (CH₂), 30.4 (2 CH₂), 30.58 (3 CH₂), 30.60 (CH₂), 30.62 (CH₂), 30.64 (CH₂), 31.0 (2 CH₂), 32.2 (2 CH₂), 32.8 (2 CH₂), 35.8 (CH), 52.5 (CH₂), 98.7 (C_{quart.}), 98.9 (2 C_{quart.}), 111.3 (C_{quart.}), 112.0 (C_{quart.}), 112.8 (C_{quart.}), 113.7 (CH), 117.1 (CH), 118.0 (CH), 125.7 (C_{quart.}), 126.2 (CH), 126.6 (C_{quart.}), 126.7 (CH), 127.0 (2 CH), 128.7 (CH), 129.9 (C_{quart.}), 130.4 (2 CH), 130.9 (CH), 137.3 (2 C_{quart.}), 137.6 (C_{quart.}), 143.5 (C_{quart.}), 147.1 (CH), 150.5 (C_{quart.}), 175.2 (C_{quart.}), 177.0 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₅₅H₇₀N₄OS *m/z*: ber.: 834.53; gef.: 834.6 ([M]⁺). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2955 (w), 2922 (m), 2853 (w), 2220 (w), 2210 (w), 1601 (w), 1568 (m), 1516 (s), 1495 (m), 1454 (s), 1420 (w), 1381 (w), 1339 (s), 1302 (s), 1279 (m), 1248 (m), 1209 (s), 1184 (m), 1155 (m), 1107 (m), 1057 (w), 1015 (w), 964 (m), 930 (w), 897 (w), 806 (m), 714 (w), 658 (w), 617 (w). **EA** ber. für C₅₅H₇₀N₄OS [835.2]: C 79.09; H 8.45; N 6.71; S 3.84, gef.: C 79.00; H 8.41; N 6.63; S 3.89. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 267 (34), 320 (13), 392 (20), 410 (19), 580 (34). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): Keine Fluoreszenz detektierbar. *E*_{1/2}^{0/+1}, *E*_{1/2}^{+1/+2} vs NHE [mV]: 1048, 1694.

4.2.7.3 Generelle Methode der Veresterung Carbonsäure-funktionalisierter Chromophorsysteme (GM8)

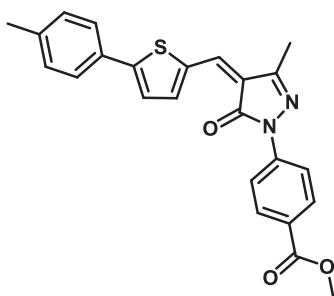
In einem Schlenkkolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 25 mL mmol⁻¹ Dichlormethan und 1 mL mmol⁻¹ Methanol vorgelegt und mit Hilfe eines Eisbades auf 0 °C gekühlt. Mit einer Spritze wurden dann langsam 1.05 Äq. Trimethylsilyldiazomethan (2.0 M in *n*-Hexan) hinzuge tropft, 5 min lang in der Kälte gerührt und folgend 1.00 Äq. des Carbonsäure-funktionalisierten Chromophors rasch hinzugegeben (experimentelle Details siehe Tabelle 4.8). Das Eisbad wurde augenblicklich entfernt und die farbige Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h lang gerührt. Durch Zugabe von 1 mL mmol⁻¹ Essigsäure zur Reaktionslösung wurde die Reaktion gestoppt. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der rot bis violette Rückstand auf Celite® aufgezogen und säulenchromatographisch an Kieselgel aufgearbeitet.

Tabelle 4.8: Experimentelle Details der Generellen Methode der Veresterung der Carbonsäure-funktionalisierten Chromophore (GM8).

Ansatz	Chromophor [mg] (mmol)	Trimethylsilyl- diazomethan [mg] (Äq.)	Dichlormethan/ Methanol [mL]	Produkt [mg] (%) ^[a]
1	2-II-h 100 (0.249)	30 (1.05)	6.0/0.3	2-II-ha 58 (56) 2-II-hb 23 (19)
2	2-II-i 91 (0.233)	28 (1.05)	5.8/0.2	2-II-ia 27 (28) 2-II-ib ^[b]
3	16-III-a 143 (0.210)	25 (1.05)	5.0/0.2	16-III-aa 94 (64) 16-III-ab 37 (20)
4	13-III-a 144 (0.200)	24 (1.05)	5.0/0.2	13-III-da 90 (61) 13-III-db 28 (17)
5	16-III-d 300 (0.382)	46 (1.05)	9.0/0.4	16-III-da 181 (59) 16-III-db ^[b]
6	13-III-i 150 (0.206)	25 (1.05)	5.0/0.2	13-III-ia 51 (33) 13-III-ib ^[b]
7	16-III-i 142 (0.178)	21 (1.05)	4.5/0.2	16-III-ia 44 (30) 16-III-ib ^[b]
8	2-IV-d 159 (0.200)	24 (1.05)	5.0/0.2	2-IV-da 107 (66) 2-IV-db 49 (28)
9	2-IV-i 161 (0.198)	24 (1.05)	5.0/0.2	2-IV-ia 39 (24) 2-IV-ib ^[b]

^[a]Isolierte Ausbeute. ^[b]Nur in Spuren isolierbar.

Methyl-4-{3-methyl-5-oxo-4-[(5-{*p*-tolyl}thiophen-2-yl)methylen]-4,5-dihydro-1*H*-pyrazol-1-yl}benzoat



2-II-ha

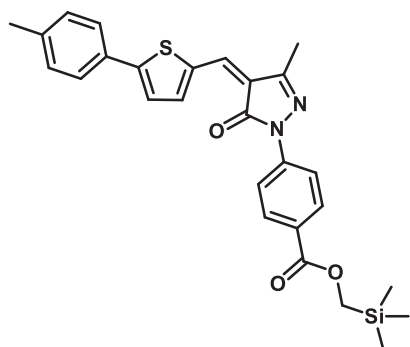
C₂₄H₂₀N₂O₃S

[416.49]

Die Synthese erfolgte analog **GM8** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.8). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 20:1) konnte das Produkt **2-II-ha** mit einer Ausbeute von 56 % (58 mg, 0.140 mmol) in Form eines orangen Feststoffs isoliert werden.

Smp.: 219 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.15. **¹H-NMR** (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 2.35 (s, 3 H), 2.37 (s, 3 H), 3.85 (s, 3 H), 7.28 – 7.34 (m, 2 H), 7.71 – 7.77 (m, 3 H), 7.99 – 8.05 (m, 2 H), 8.11 – 8.16 (m, 3 H), 8.17 (d, ³*J* = 4.1 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 12.9 (CH₃), 20.9 (CH₃), 51.8 (CH₃), 116.8 (2 CH), 119.6 (C_{quart.}), 124.6 (C_{quart.}), 124.7 (CH), 126.2 (2 CH), 129.9 (2 CH), 130.0 (2 CH), 130.2 (C_{quart.}), 135.2 (C_{quart.}), 138.5 (CH), 139.5 (C_{quart.}), 142.1 (C_{quart.}), 144.7 (CH), 151.7 (C_{quart.}), 156.8 (C_{quart.}), 162.3 (C_{quart.}), 165.6 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₂₄H₂₀N₂O₃S *m/z*: ber.: 416.12; gef.: 417.2 ([MH]⁺). **ESI-HRMS** ber. für C₂₄H₂₀N₂O₃S: 416.11946; gef.: 417.1266 ([MH]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2957 (w), 2926 (w), 2872 (w), 2859 (w), 1711 (m), 1684 (w), 1591 (m), 1578 (m), 1510 (m), 1433 (m), 1412 (w), 1381 (m), 1360 (w), 1325 (m), 1307 (w), 1267 (s), 1211 (w), 1192 (w), 1173 (m), 1125 (m), 1105 (m), 1072 (m), 1057 (m), 1038 (w), 1017 (w), 1003 (m), 959 (w), 932 (w), 882 (w), 853 (w), 797 (s), 764 (m), 743 (w), 692 (m), 660 (w), 637 (w), 606 (w). **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 281 (28), 425 (33). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): Keine Fluoreszenz detektierbar. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: >1998.

(Trimethylsilyl)methyl-4-{3-methyl-5-oxo-4-[(5-{*p*-tolyl}thiophen-2-yl)methylen]-4,5-dihydro-1*H*-pyrazol-1-yl}benzoat



2-II-hb

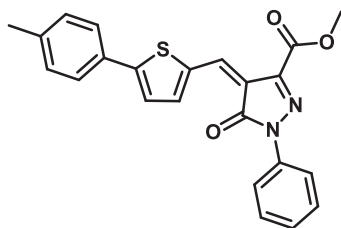
C₂₇H₂₈N₂O₃SSi

[488.67]

Die Synthesevorschrift der Veresterung des Carbonsäurederivats **2-II-h** nach **GM8** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.8) lieferte zusätzlich zum beschriebenen Produkt **2-II-ha** die trimethylsilyl-substituierte Spezies **2-II-hb**, die nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 20:1) mit einer Ausbeute von 19 % (23 mg, 0.047 mmol) als orangen Feststoffs isoliert werden konnte.

Smp.: 148 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) = 0.26. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.20 (s, 9 H), 2.39 (s, 3 H), 2.42 (s, 3 H), 4.01 (s, 2 H), 7.29 – 7.35 (m, 2 H), 7.61 (d, ³*J* = 4.1 Hz, 1 H), 7.70 – 7.76 (m, 2 H), 7.96 (s, 1 H), 8.01 – 8.08 (m, 2 H), 8.11 – 8.24 (m, 3 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ -2.7 (3 CH₃), 13.4 (CH₃), 21.6 (CH₃), 58.3 (CH₂), 117.8 (2 CH), 121.5 (C_{quart.}), 125.1 (CH), 126.5 (C_{quart.}), 127.2 (2 CH), 130.8 (2 CH), 131.0 (2 CH), 131.5 (C_{quart.}), 136.7 (C_{quart.}), 138.0 (CH), 140.5 (C_{quart.}), 143.3 (C_{quart.}), 144.3 (CH), 152.0 (C_{quart.}), 158.1 (C_{quart.}), 163.4 (C_{quart.}), 166.8 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₂₇H₂₈N₂O₃SSi *m/z*: ber.: 488.16; gef.: 489.2 ([MH]⁺). **ESI-HRMS** ber. für C₂₇H₂₈N₂O₃SSi: 488.15899; gef.: 489.1657 ([MH]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2955 (w), 2918 (w), 2849 (w), 1717 (m), 1680 (w), 1595 (m), 1564 (w), 1510 (m), 1429 (m), 1373 (w), 1360 (w), 1312 (m), 1298 (m), 1269 (m), 1244 (m), 1190 (w), 1173 (m), 1134 (w), 1107 (m), 1086 (w), 1053 (m), 1026 (m), 1015 (m), 999 (m), 959 (w), 922 (w), 853 (m), 841 (m), 799 (s), 762 (s), 694 (m), 677 (w), 660 (w), 635 (w). **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: >1998.

Methyl-5-oxo-1-phenyl-4-{{5-(*p*-tolyl)thiophen-2-yl}methylen}-4,5-dihydro-1*H*-pyrazol-3-carboxylat



2-II-ia

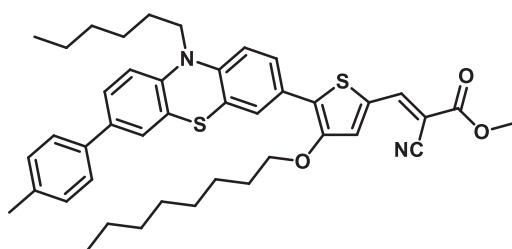
C₂₃H₁₈N₂O₃S

[402.47]

Die Synthese erfolgte analog **GM8** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.8). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 20:1) konnte das Produkt **2-II-ia** mit einer Ausbeute von 28 % (27 mg, 0.066 mmol) in Form eines roten Feststoffs isoliert werden.

Smp.: 164 – 168 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) = 0.29. **¹H-NMR** (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 2.37 (s, 3 H), 3.94 (s, 3 H), 7.28 – 7.37 (m, 3 H), 7.47 – 7.55 (m, 2 H), 7.76 – 7.82 (m, 2 H), 7.86 (d, ³*J* = 4.1 Hz, 1 H), 7.89 – 7.96 (m, 2 H), 8.32 (d, ³*J* = 4.2 Hz, 1 H), 8.78 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 21.0 (CH₃), 52.4 (CH₃), 116.3 (C_{quart.}), 119.6 (2 CH), 125.5 (CH), 126.0 (CH), 126.4 (2 CH), 129.1 (2 CH), 129.9 (C_{quart.}), 130.1 (2 CH), 135.4 (C_{quart.}), 137.6 (C_{quart.}), 139.7 (C_{quart.}), 140.2 (C_{quart.}), 141.4 (CH), 147.1 (CH), 158.9 (C_{quart.}), 161.0 (C_{quart.}), 161.9 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₂₃H₁₈N₂O₃S *m/z*: ber.: 402.10; gef.: 403.1 ([MH]⁺). **ESI-HRMS** ber. für C₂₃H₁₈N₂O₃S: 402.10381; gef.: 403.1109 ([MH]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2955 (w), 2913 (w), 2359 (w), 1715 (m), 1686 (m), 1589 (m), 1503 (w), 1497 (m), 1456 (m), 1431 (m), 1412 (w), 1383 (w), 1319 (w), 1273 (w), 1244 (w), 1211 (w), 1196 (m), 1175 (m), 1126 (w), 1109 (m), 1096 (m), 1074 (m), 1067 (w), 1020 (m), 939 (m), 812 (m), 793 (m), 748 (s), 685 (m), 679 (m), 658 (w). **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 256 (17), 285 (15), 322 (5), 436 (30), 468 (24). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): Keine Fluoreszenz detektierbar. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: >1998.

Methyl-2-cyano-3-{5-[10-hexyl-7-(*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl]-3-(octyloxy)thiophen-2-yl}acrylat

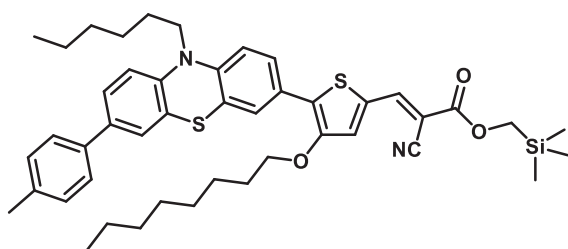
**16-III-aa**C₄₂H₄₈N₂O₃S₂

[692.97]

Die Synthese erfolgte analog **GM8** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.8). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 30:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **16-III-aa** mit einer Ausbeute von 64 % (94 mg, 0.135 mmol) in Form eines dunkel-roten, amorphen Feststoffs isoliert werden.

Smp.: 87 – 91 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) = 0.47. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.85 – 0.94 (m, 6 H), 1.26 – 1.46 (m, 12 H), 1.46 – 1.62 (m, 4 H), 1.79 – 1.93 (m, 4 H), 2.36 (s, 3 H), 3.86 (s, 3 H), 3.92 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 2 H), 4.21 (t, ³*J* = 6.3 Hz, 2 H), 7.02 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.04 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 1 H), 7.20 – 7.25 (m, 2 H), 7.35 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.43 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.45 – 7.50 (m, 2 H), 7.64 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.73 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.83 (s, 1 H), 8.25 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 14.5 (CH₃), 14.6 (CH₃), 21.2 (CH₃), 23.5 (CH₂), 23.6 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.3 (CH₂), 27.6 (CH₂), 30.22 (CH₂), 30.23 (CH₂), 30.3 (CH₂), 32.4 (CH₂), 32.7 (CH₂), 48.2 (CH₂), 53.3 (CH₃), 72.7 (CH₂), 97.2 (C_{quart.}), 116.4 (CH), 116.6 (C_{quart.}), 116.8 (CH), 124.9 (C_{quart.}), 125.2 (C_{quart.}), 125.9 (CH), 126.5 (CH), 126.6 (CH), 127.0 (2 CH), 127.3 (C_{quart.}), 127.5 (CH), 128.1 (CH), 130.4 (2 CH), 130.6 (C_{quart.}), 131.7 (C_{quart.}), 136.4 (C_{quart.}), 137.5 (C_{quart.}), 137.6 (C_{quart.}), 144.1 (C_{quart.}), 145.9 (C_{quart.}), 146.5 (CH), 154.7 (C_{quart.}), 163.8 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₂H₄₈N₂O₃S₂ *m/z*: ber.: 692.31; gef.: 692.4 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3092 (w), 3024 (w), 2953 (w), 2924 (w), 2853 (w), 2214 (w), 1717 (m), 1591 (m), 1578 (m), 1532 (w), 1476 (m), 1422 (s), 1389 (m), 1358 (m), 1246 (s), 1173 (s), 1136 (w), 1113 (w), 1090 (m), 1040 (w), 1009 (w), 959 (w), 912 (w), 889 (w), 883 (w), 849 (w), 797 (m), 758 (m), 720 (w), 694 (w), 667 (w), 652 (w), 621 (w). **EA** ber. für C₄₂H₄₈N₂O₃S₂ [693.0]: C 72.80; H 6.98; N 4.04; S 9.25, gef.: C 72.97; H 6.98; N 3.98; S 9.30. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 271 (35), 313 (21), 406 (12), 503 (28). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 587, 2900. **E_{1/2}^{0/+1}**, **E_{1/2}^{+1/+2}** vs NHE [mV]: 884, 1482.

(Trimethylsilyl)methyl-2-cyano-3-{5-[10-hexyl-7-(*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl]-3-(octyloxy)thiophen-2-yl}acrylat



16-III-ab

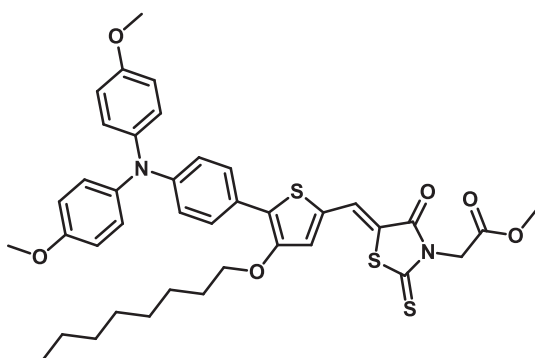
C₄₅H₅₆N₂O₃S₂Si

[765.15]

Die Synthesevorschrift der Veresterung des Carbonsäurederivats **16-III-a** nach **GM8** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.8) lieferte zusätzlich zum beschriebenen Produkt **16-III-aa** die trimethylsilyl-substituierte Spezies **16-III-ab**, die nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 30:1) mit einer Ausbeute von 20 % (37 mg, 0.049 mmol) als dunkel-roten, amorphen Feststoffs isoliert werden konnte.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) = 0.68. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.15 (s, 9 H), 0.83 – 0.92 (m, 6 H), 1.27 – 1.62 (m, 16 H), 1.79 – 1.93 (m, 4 H), 2.35 (s, 3 H), 4.01 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H), 4.02 (s, 2 H), 4.23 (t, ³*J* = 6.2 Hz, 2 H), 7.06 – 7.13 (m, 2 H), 7.20 – 7.28 (m, 2 H), 7.39 (d, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1 H), 7.44 – 7.54 (m, 3 H), 7.67 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.76 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.88 (s, 1 H), 8.28 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton): δ -3.1 (3 CH₃), 14.3 (CH₃), 14.5 (CH₃), 21.1 (CH₃), 23.3 (CH₂), 23.4 (CH₂), 27.0 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.5 (CH₂), 30.1 (2 CH₂), 30.2 (CH₂), 32.2 (CH₂), 32.6 (CH₂), 48.1 (CH₂), 60.1 (CH₂), 72.7 (CH₂), 97.8 (C_{quart.}), 116.6 (CH), 116.7 (C_{quart.}), 117.0 (CH), 124.9 (C_{quart.}), 125.2 (C_{quart.}), 125.9 (CH), 126.4 (CH), 126.7 (CH), 127.0 (2 CH), 127.3 (C_{quart.}), 127.5 (CH), 128.4 (CH), 130.4 (2 CH), 130.8 (C_{quart.}), 131.3 (C_{quart.}), 136.5 (C_{quart.}), 137.57 (C_{quart.}), 137.60 (C_{quart.}), 144.3 (C_{quart.}), 146.0 (C_{quart.}), 146.3 (CH), 154.7 (C_{quart.}), 164.1 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₅H₅₆N₂O₃S₂Si *m/z*: ber.: 764.35; gef.: 764.4 ([M]⁺).

Methyl-2-{5-[(5-{4-[bis(4-methoxyphenyl)amino]phenyl)-3-{octyloxy}thiophen-2-yl)methylen]-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl}acetat

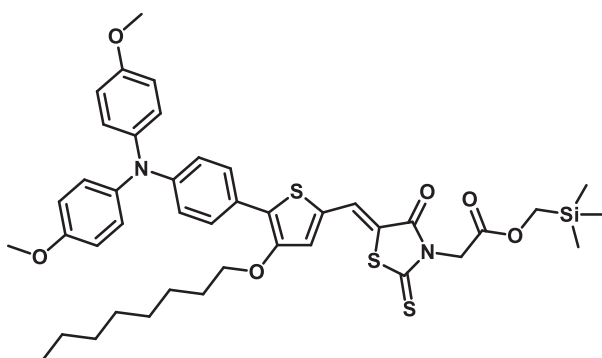
**13-III-da**C₃₉H₄₂N₂O₆S₃

[730.96]

Die Synthese erfolgte analog **GM8** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.8). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 15:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **13-III-da** mit einer Ausbeute von 61 % (90 mg, 0.123 mmol) in Form eines schwarzen, amorphen Feststoffs isoliert werden.

Smp.: 151 – 152 °C. **R_f** (*n*-Hexan /Aceton 1:1) = 0.72. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 0.86 – 0.94 (m, 3 H), 1.27 – 1.47 (m, 8 H), 1.53 (quin, ³*J* = 6.7 Hz, 2 H), 1.86 (quin, ³*J* = 6.6 Hz, 2 H), 3.74 (s, 3 H), 3.81 (s, 6 H), 4.20 (t, ³*J* = 6.4 Hz, 2 H), 4.81 (s, 2 H), 6.88 – 6.94 (m, 6 H), 7.06 – 7.13 (m, 4 H), 7.51 (s, 1 H), 7.69 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 2 H), 7.83 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆/CS₂ 4:1): δ 14.7 (CH₃), 23.6 (CH₂), 27.0 (CH₂), 30.2 (2 CH₂), 30.4 (CH₂), 32.7 (CH₂), 45.4 (CH₂), 52.9 (CH₃), 55.7 (2 CH₃), 72.6 (CH₂), 115.7 (4 CH), 118.7 (C_{quart.}), 119.7 (2 CH), 124.7 (C_{quart.}), 125.7 (CH), 126.9 (CH), 128.0 (4 CH), 128.7 (2 CH), 131.9 (C_{quart.}), 132.3 (C_{quart.}), 140.6 (2 C_{quart.}), 149.5 (C_{quart.}), 154.8 (C_{quart.}), 157.4 (2 C_{quart.}), 166.75 (C_{quart.}), 166.79 (C_{quart.}), 192.4 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₃₉H₄₂N₂O₆S₃ *m/z*: ber.: 730.22; gef.: 730.2 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3009 (w), 2949 (w), 2920 (w), 2851 (w), 2832 (w), 1742 (m), 1686 (m), 1574 (m), 1532 (w), 1505 (s), 1464 (w), 1433 (w), 1402 (m), 1364 (m), 1329 (m), 1267 (m), 1240 (s), 1196 (s), 1177 (m), 1163 (m), 1115 (m), 1080 (m), 1957 (m), 1034 (m), 1011 (m), 976 (w), 947 (w), 916 (w), 885 (w), 822 (m), 806 (w), 779 (w), 735 (m), 729 (w), 710 (w), 691 (w), 650 (m). **EA** ber. für C₃₉H₄₂N₂O₆S₃ [731.0]: C 64.08; H 5.79; N 3.83; S 13.16, gef.: C 63.99; H 5.84; N 3.72; S 12.97. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 306 (24), 351 (19), 555 (38). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): Keine Fluoreszenz detektierbar. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2}** vs NHE [mV]: 856, 1394.

(Trimethylsilyl)methyl-2-{5-[(5-{4-[bis(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}-3-{octyloxy}thiophen-2-yl)methylen]-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl}acetat



13-III-db

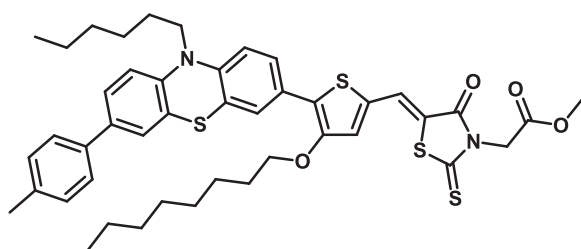
$C_{42}H_{50}N_2O_6S_3Si$

[803.14]

Die Synthesevorschrift der Veresterung des Carbonsäurederivats **13-III-d** nach **GM8** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.8) lieferte zusätzlich zum beschriebenen Produkt **13-III-da** die trimethylsilylsubstituierte Spezies **13-III-db**, die nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 15:1) mit einer Ausbeute von 17 % (28 mg, 0.035 mmol) in Form eines schwarzen Harzes isoliert werden konnte.

R_f (*n*-Hexan /Aceton 1:1) = 0.64. 1H -NMR (300 MHz, Aceton- d_6 /CS $_2$ 4:1): δ 0.11 (s, 9 H), 0.87 – 0.94 (m, 3 H), 1.26 – 1.59 (m, 10 H), 1.86 (quin, 3J = 6.6 Hz, 2 H), 3.80 (s, 6 H), 3.87 (s, 2 H), 4.20 (t, 3J = 6.4 Hz, 2 H), 4.80 (s, 2 H), 6.84 – 6.92 (m, 6 H), 7.08 (d, 3J = 8.7 Hz, 4 H), 7.49 (s, 1 H), 7.68 (d, 3J = 8.3 Hz, 2 H), 7.82 (s, 1 H). ^{13}C -NMR (75 MHz, Aceton- d_6 /CS $_2$ 4:1): δ -2.8 (3 CH $_3$), 14.8 (CH $_3$), 23.6 (CH $_2$), 27.0 (CH $_2$), 30.2 (2 CH $_2$), 30.4 (CH $_2$), 32.7 (CH $_2$), 45.5 (CH $_2$), 55.7 (2 CH $_3$), 59.6 (CH $_2$), 72.6 (CH $_2$), 115.6 (4 CH), 118.7 (C $_{quart.}$), 119.8 (2 CH), 124.7 (C $_{quart.}$), 125.6 (CH), 126.7 (CH), 127.9 (4 CH), 128.7 (2 CH), 131.9 (C $_{quart.}$), 132.2 (C $_{quart.}$), 140.6 (2 C $_{quart.}$), 149.4 (C $_{quart.}$), 154.7 (C $_{quart.}$), 157.4 (2 C $_{quart.}$), 166.67 (C $_{quart.}$), 166.73 (C $_{quart.}$), 192.2 (C $_{quart.}$). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{42}H_{50}N_2O_6S_3Si$ m/z : ber.: 802.26; gef.: 802.3 ([M] $^+$).

Methyl-2-{5-[(5-{10-hexyl-7-[*p*-tolyl]-10*H*-phenothiazin-3-yl)-3-{octyloxy}thiophen-2-yl)methylen]-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl}acetat

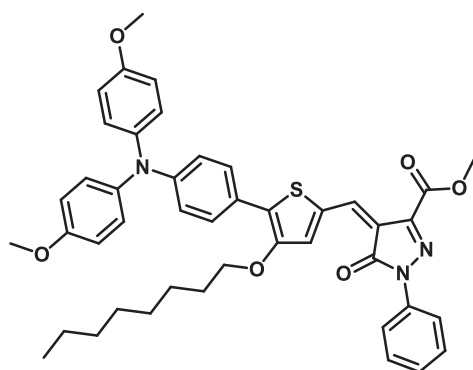


16-III-da
 $C_{44}H_{50}N_2O_4S_4$
 [799.14]

Die Synthese erfolgte analog **GM8** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.8). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 15:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **16-III-da** mit einer Ausbeute von 59 % (181 mg, 0.227 mmol) in Form eines schwarzen, amorphen Feststoffs isoliert werden.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) = 0.47. **1H -NMR** (300 MHz, Aceton- d_6 /CS $_2$ 4:1): δ 0.91 (t, 3J = 6.8 Hz, 6 H), 1.29 – 1.63 (m, 16 H), 1.80 – 1.94 (m, 4 H), 2.37 (s, 3 H), 3.75 (s, 3 H), 3.97 (t, 3J = 7.1 Hz, 2 H), 4.23 (t, 3J = 6.3 Hz, 2 H), 4.83 (s, 2 H), 5.57 (s, 1 H), 6.99 (d, 3J = 8.7 Hz, 1 H), 7.04 (d, 3J = 8.5 Hz, 1 H), 7.20 – 7.25 (m, 2 H), 7.43 (dd, 3J = 8.5 Hz, 4J = 2.2 Hz, 1 H), 7.45 – 7.50 (m, 2 H), 7.53 (s, 1 H), 7.65 (dd, 3J = 8.6 Hz, 4J = 2.2 Hz, 1 H), 7.71 (d, 4J = 2.2 Hz, 1 H), 7.85 (d, 5J = 0.6 Hz, 1 H). **^{13}C -NMR** (75 MHz, Aceton- d_6 /CS $_2$ 4:1): δ 14.5 (CH $_3$), 14.7 (CH $_3$), 21.3 (CH $_3$), 23.56 (CH $_2$), 23.60 (CH $_2$), 27.1 (CH $_2$), 27.4 (CH $_2$), 27.6 (CH $_2$), 30.26 (CH $_2$), 30.29 (CH $_2$), 30.4 (CH $_2$), 32.4 (CH $_2$), 32.8 (CH $_2$), 45.5 (CH $_2$), 48.2 (CH $_2$), 52.9 (CH $_3$), 72.8 (CH $_2$), 116.3 (CH), 116.8 (CH), 119.4 (C $_{quart.}$), 125.0 (C $_{quart.}$), 125.2 (C $_{quart.}$), 125.7 (CH), 125.9 (CH), 126.1 (CH), 126.6 (CH), 126.8 (CH), 127.0 (2 CH), 127.1 (CH), 127.6 (C $_{quart.}$), 130.3 (C $_{quart.}$), 130.4 (2 CH), 132.7 (C $_{quart.}$), 136.3 (C $_{quart.}$), 137.4 (C $_{quart.}$), 137.6 (C $_{quart.}$), 144.2 (C $_{quart.}$), 145.4 (C $_{quart.}$), 155.2 (C $_{quart.}$), 166.9 (C $_{quart.}$), 167.0 (C $_{quart.}$), 192.6 (C $_{quart.}$). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{44}H_{50}N_2O_4S_4$ m/z : ber.: 798.27; gef.: 798.3 ([M] $^+$). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 2951 (w), 2924 (w), 2853 (w), 1744 (m), 1687 (m), 1682 (m), 1574 (s), 1557 (w), 1532 (w), 1470 (w), 1414 (m), 1399 (m), 1362 (w), 1331 (m), 1271 (m), 1250 (m), 1198 (s), 1177 (m), 1157 (w), 1117 (m), 1082 (w), 1057 (m), 1005 (m), 976 (w), 947 (w), 920 (w), 887 (w), 836 (w), 829 (w), 802 (m), 737 (m), 648 (w). **EA** ber. für $C_{44}H_{50}N_2O_4S_4$ [799.1]: C 66.13; H 6.31; N 3.51; S 16.05, gef.: C 66.20; H 6.21; N 3.35; S 16.24. **UV/VIS** (CH $_2$ Cl $_2$) λ_{max} (ϵ 10 3 [M $^{-1}$ cm $^{-1}$]) [nm] = 274 (27), 312 (19), 347 (14), 421 (10), 532 (25). **Fluoreszenz** (CH $_2$ Cl $_2$): Keine Fluoreszenz detektierbar. $E_{1/2}^{0/+1}$, $E_{1/2}^{+1/+2}$ vs NHE [mV]: 854, 1405.

Methyl-4-{[5-(4-{bis[4-methoxyphenyl]amino}phenyl)-3-(octyloxy)thiophen-2-yl]methylen}-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-3-carboxylat

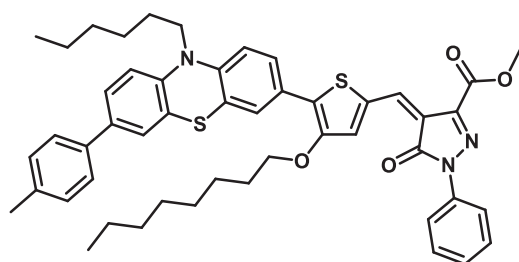


13-III-ia
 $C_{44}H_{45}N_3O_6S$
 [743.91]

Die Synthese erfolgte analog **GM8** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.8). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 15:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **13-III-ia** mit einer Ausbeute von 33 % (51 mg, 0.069 mmol) in Form eines schwarzen, amorphen Feststoffs isoliert werden.

Smp.: Erweichung ab 130 °C, Schmelze ab 162 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) = 0.27. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 0.86 – 0.93 (m, 3 H), 1.26 – 1.48 (m, 8 H), 1.56 (quin, ³*J* = 6.7 Hz, 2 H), 1.90 (quin, ³*J* = 6.5 Hz, 2 H), 3.82 (s, 6 H), 3.94 (s, 3 H), 4.27 (t, ³*J* = 6.4 Hz, 2 H), 6.84 – 6.90 (m, 2 H), 6.90 – 6.97 (m, 4 H), 7.09 – 7.18 (m, 4 H), 7.18 – 7.32 (m, 1 H), 7.40 – 7.50 (m, 2 H), 7.80 – 7.86 (m, 2 H), 8.02 – 8.10 (m, 2 H), 8.26 (s, 1 H), 8.61 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 14.7 (CH₃), 23.6 (CH₂), 27.0 (CH₂), 30.16 (CH₂), 30.18 (CH₂), 30.3 (CH₂), 32.7 (CH₂), 52.3 (2 CH₃), 55.8 (2 CH₃), 72.6 (CH₂), 115.6 (CH), 115.7 (4 CH), 117.2 (C_{quart.}), 119.1 (2 CH), 120.1 (2 CH), 124.5 (C_{quart.}), 126.2 (CH), 128.4 (4 CH), 129.6 (4 CH), 131.9 (C_{quart.}), 139.5 (C_{quart.}), 140.0 (C_{quart.}), 140.3 (2 C_{quart.}), 140.4 (CH), 140.6 (C_{quart.}), 150.5 (C_{quart.}), 155.6 (C_{quart.}), 157.8 (2 C_{quart.}), 162.4 (C_{quart.}), 163.0 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{44}H_{45}N_3O_6S$ *m/z*: ber.: 743.30; gef.: 744.3 ([MH]⁺). **ESI-HRMS** ber. für $C_{44}H_{45}N_3O_6S$: 743.30291; gef.: 744.3101 ([MH]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953 (w), 2924 (w), 2853 (w), 1713 (w), 1678 (w), 1597 (w), 1578 (m), 1530 (w), 1503 (s), 1452 (w), 1410 (m), 1379 (w), 1362 (w), 1319 (m), 1275 (m), 1262 (m), 1238 (s), 1215 (m), 1194 (m), 1163 (s), 1106 (m), 1103 (m), 1088 (m), 1069 (m), 1026 (s), 980 (w), 947 (m), 932 (m), 876 (w), 828 (m), 806 (m), 799 (m), 754 (m), 743 (m), 714 (m), 702 (m), 687 (m), 658 (w). **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 285 (21), 350 (13), 420 (6), 608 (35). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): Keine Fluoreszenz detektierbar. ***E*_{1/2}^{0/+1}, *E*_{1/2}^{+1/+2} vs NHE [mV]:** 889, 1473.

Methyl-4-[[5-(10-hexyl-7-{*p*-tolyl}-10*H*-phenothiazin-3-yl)-4-(octyloxy)thiophen-2-yl]methylen]-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1*H*-pyrazol-3-carboxylat

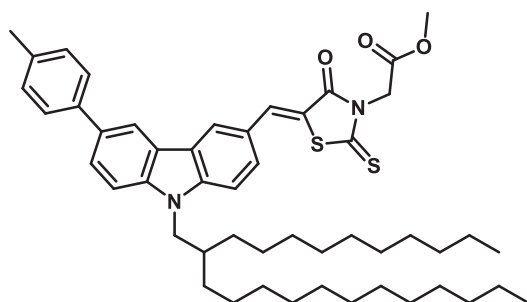
**16-III-ia**C₄₉H₅₃N₃O₄S₂

[812.09]

Die Synthese erfolgte analog **GM8** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.8). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 20:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **16-III-ia** mit einer Ausbeute von 30 % (44 mg, 0.054 mmol) in Form eines schwarzen, amorphen Feststoffs isoliert werden.

Smp.: Erweichung ab 62 °C, Schmelze ab 82 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.28. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.80 – 0.88 (m, 6 H), 1.21 – 1.45 (m, 16 H), 1.60 – 1.80 (m, 4 H), 2.33 (s, 3 H), 3.74 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2 H), 3.78 (s, 3 H), 3.96 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 2 H), 6.74 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 6.90 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 2.4 Hz, 1 H), 7.14 – 7.24 (m, 3 H), 7.29 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.33 – 7.61 (m, 7 H), 7.78 (s (breit) 1 H), 7.93 – 8.02 (m, 2 H), 8.29 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.4 (CH₃), 14.5 (CH₃), 21.1 (CH₃), 23.4 (CH₂), 23.5 (CH₂), 27.0 (CH₂), 27.2 (2 CH₂), 30.2 (CH₂), 30.25 (CH₂), 30.31 (CH₂), 32.2 (CH₂), 32.7 (CH₂), 48.2 (CH₂), 52.3 (CH₃), 72.4 (CH₂), 115.8 (CH), 116.6 (CH), 117.5 (C_{quart.}), 119.9 (2 CH), 124.0 (C_{quart.}), 124.3 (C_{quart.}), 125.6 (CH), 126.0 (CH), 126.4 (CH), 126.4 (CH), 126.9 (2 CH), 127.6 (C_{quart.}), 127.8 (CH), 129.5 (2 CH), 130.3 (2 CH), 130.7 (CH), 132.3 (C_{quart.}), 136.1 (C_{quart.}), 137.5 (C_{quart.}), 137.5 (C_{quart.}), 137.6 (C_{quart.}), 139.5 (C_{quart.}), 139.8 (C_{quart.}), 140.2 (CH), 143.5 (C_{quart.}), 145.3 (C_{quart.}), 155.6 (C_{quart.}), 162.2 (C_{quart.}), 162.9 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₄₉H₅₃N₃O₄S₂ *m/z*: ber.: 811.35; gef.: 812.3 ([MH]⁺). **ESI-HRMS** ber. für C₄₉H₅₃N₃O₄S₂: 811.34775; gef.: 812.3543 ([MH]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2963 (w), 2907 (w), 1713 (w), 1682 (w), 1568 (w), 1499 (w), 1474 (w), 1451 (w), 1412 (w), 1398 (w), 1360 (w), 1317 (w), 1258 (m), 1211 (w), 1082 (m), 1013 (s), 941 (w), 864 (w), 789 (s), 704 (w), 689 (w), 660 (w). **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 271 (41), 322 (15), 434 (9), 580 (32). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): Keine Fluoreszenz detektierbar. **E_{1/2}^{0/+1}, E_{1/2}^{+1/+2} vs NHE [mV]:** 887, 1468.

Methyl-2-{5-[(9-{2-decyltetradecyl}-6-{*p*-tolyl}-9*H*-carbazol-3-yl)methylen]-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl}acetat

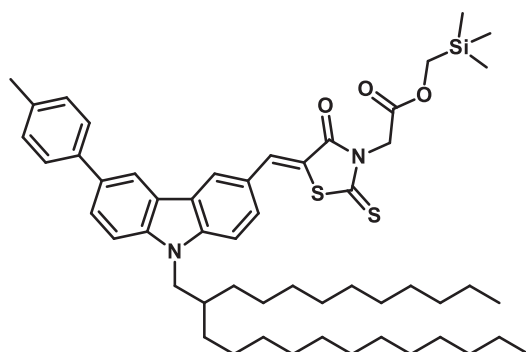


2-IV-da
 $C_{50}H_{68}N_2O_3S_2$
 [809.22]

Die Synthese erfolgte analog **GM8** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.8). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 40:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **2-IV-da** mit einer Ausbeute von 66 % (107 mg, 0.133 mmol) in Form eines orangen, amorphen Feststoffs isoliert werden.

Smp.: 69 – 73 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.32. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 0.87 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 3 H), 0.88 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.16 – 1.42 (m, 40 H), 2.11 – 2.24 (m, 1 H), 2.40 (s, 3 H), 3.76 (s, 3 H), 4.28 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 2 H), 4.86 (s, 2 H), 7.30 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.59 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.62 – 7.70 (m, 4 H), 7.79 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.92 (s, 1 H), 8.39 (d, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1 H), 8.49 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 14.5 (2 CH₃), 21.2 (CH₃), 23.5 (2 CH₂), 27.3 (2 CH₂), 30.18 (CH₂), 30.20 (CH₂), 30.27 (CH₂), 30.28 (CH₂), 30.40 (CH₂), 30.42 (CH₂), 30.45 (CH₂), 30.49 (2 CH₂), 30.51 (CH₂), 30.69 (CH₂), 30.71 (CH₂), 32.6 (2 CH₂), 32.8 (2 CH₂), 38.6 (CH), 45.4 (CH₂), 48.6 (CH₂), 52.9 (CH₃), 111.2 (CH), 111.4 (CH), 118.6 (C_{quart.}), 119.6 (CH), 124.0 (C_{quart.}), 124.8 (C_{quart.}), 125.0 (C_{quart.}), 125.2 (CH), 126.7 (CH), 127.7 (2 CH), 129.8 (CH), 130.4 (2 CH), 134.2 (C_{quart.}), 136.4 (CH), 137.0 (C_{quart.}), 139.4 (C_{quart.}), 141.8 (C_{quart.}), 143.5 (C_{quart.}), 167.2 (C_{quart.}), 167.4 (C_{quart.}), 194.1 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₅₀H₆₈N₂O₃S₂ *m/z*: ber.: 808.47; gef.: 808.5 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2929 (m), 2851 (w), 1755 (m), 1707 (w), 1582 (m), 1476 (m), 1464 (m), 1437 (w), 1400 (w), 1368 (w), 1327 (m), 1314 (m), 1292 (w), 1260 (w), 1209 (m), 1198 (s), 1180 (s), 1157 (m), 1109 (m), 1049 (w), 1009 (w), 959 (w), 951 (w), 903 (w), 828 (w), 806 (s), 791 (w), 737 (w), 720 (w), 689 (w), 631 (w). **EA** ber. für C₅₀H₆₈N₂O₃S₂ [809.2]: C 74.21; H 8.47; N 3.46; S 7.92, gef.: C 73.93; H 8.40; N 3.43, S 7.76. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 253 (37), 262 (37), 287 (39), 359 (13), 457 (41). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 532, 3100. **E_{1/2}^{0/+1}** vs NHE [mV]: 1452.

(Trimethylsilyl)methyl-2-{5-[(9-{2-decyltetradecyl}-6-{*p*-tolyl}-9*H*-carbazol-3-yl)methylene]-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl}acetat

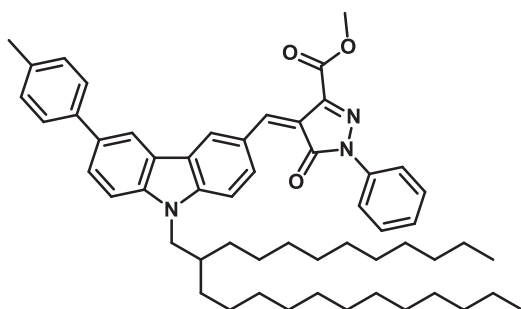


2-IV-db
 $C_{53}H_{76}N_2O_3S_2Si$
 [881.40]

Die Synthesevorschrift der Veresterung des Carbonsäurederivats **2-V-d** nach **GM8** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.8) lieferte zusätzlich zum beschriebenen Produkt **2-IV-da** die trimethylsilyl-substituierte Spezies **2-V-db**, die nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 40:1) mit einer Ausbeute von 28 % (49 mg, 0.056 mmol) in Form eines schwarzen Harzes isoliert werden konnte.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.56. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ 0.10 (s, 9 H), 0.89 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 3 H), 0.90 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 3 H), 1.21 – 1.50 (m, 40 H), 2.13 – 2.30 (m, 1 H), 2.41 (s, 3 H), 3.90 (s, 2 H), 4.32 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 2 H), 4.86 (s, 2 H), 7.27 – 7.33 (m, 2 H), 7.58 – 7.72 (m, 5 H), 7.79 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1 H), 7.96 (s, 1 H), 8.43 (d, $^4J = 1.5$ Hz, 1 H), 8.49 (d, $^4J = 1.8$ Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 4:1): δ -2.9 (3 CH₃), 14.6 (2 CH₃), 21.3 (CH₃), 23.6 (2 CH₂), 27.4 (2 CH₂), 30.26 (CH₂), 30.28 (CH₂), 30.4 (2 CH₂), 30.50 (CH₂), 30.51 (CH₂), 30.52 (CH₂), 30.56 (2 CH₂), 30.59 (CH₂), 30.82 (CH₂), 30.83 (CH₂), 32.6 (2 CH₂), 32.8 (2 CH₂), 38.7 (CH), 45.5 (CH₂), 48.6 (CH₂), 59.7 (CH₂), 111.1 (CH), 111.4 (CH), 118.8 (C_{quart.}), 119.7 (CH), 124.0 (C_{quart.}), 124.8 (C_{quart.}), 125.1 (C_{quart.}), 125.23 (CH), 126.8 (CH), 127.8 (2 CH), 129.8 (CH), 130.4 (2 CH), 134.3 (C_{quart.}), 136.3 (CH), 137.0 (C_{quart.}), 139.4 (C_{quart.}), 141.7 (C_{quart.}), 143.5 (C_{quart.}), 167.0 (C_{quart.}), 167.4 (C_{quart.}), 193.9 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. $C_{53}H_{76}N_2O_3S_2Si$ *m/z*: ber.: 880.51; gef.: 880.5 ([M]⁺). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2955 (w), 2922 (w), 2853 (w), 1757 (w), 1708 (m), 1578 (m), 1564 (w), 1489 (w), 1476 (w), 1466 (w), 1402 (w), 1391 (w), 1370 (w), 1321 (m), 1314 (m), 1283 (w), 1250 (w), 1184 (s), 1159 (m), 1109 (m), 1065 (w), 1047 (m), 1004 (w), 951 (w), 918 (w), 895 (w), 855 (m), 841 (m), 808 (m), 789 (w), 737 (w), 720 (w), 694 (w), 625 (w), 603 (w). **EA** ber. für $C_{53}H_{76}N_2O_3S_2Si$ [881.4]: C 72.22; H 8.69; N 3.18; S 7.28, gef.: C 72.27; H 8.61; N 3.07, S 7.08. **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 253 (37), 262 (36), 287 (39), 358 (13), 456 (41). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm], **Stokes Shift** $\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 530, 3100.

Methyl-4-[[9-(2-decyltetradecyl)-6-(*p*-tolyl)-9*H*-carbazol-3-yl]methylen]-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1*H*-pyrazol-3-carboxylat



2-IV-ia
C₅₅H₇₁N₃O₃
[822.17]

Die Synthese erfolgte analog **GM8** (experimentelle Details siehe Tabelle 4.8). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 30:1) und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte das Produkt **2-IV-ia** mit einer Ausbeute von 24 % (39 mg, 0.047 mmol) in Form eines rot-schwarzen Harzes isoliert werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1) = 0.36. **¹H-NMR** (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 0.85 (t, ³*J* = 6.8 Hz, 3 H), 0.87 (t, ³*J* = 6.8 Hz, 3 H), 1.16 – 1.48 (m, 40 H), 2.11 – 2.17 (m, 1 H), 2.43 (s, 3 H), 4.00 (s, 3 H), 4.21 (d, ³*J* = 7.4 Hz, 2 H), 7.25 – 7.36 (m, 3 H), 7.42 – 7.53 (m, 4 H), 7.61 – 7.68 (m, 2 H), 7.77 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.96 – 8.05 (m, 2 H), 8.39 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H), 8.81 (dd, ³*J* = 8.8 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H), 8.90 (d, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H), 9.55 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 14.5 (2 CH₃), 21.4 (CH₃), 23.3 (2 CH₂), 23.1 (2 CH₂), 29.91 (CH₂), 29.94 (CH₂), 30.1 (2 CH₂), 30.16 (2 CH₂), 30.18 (CH₂), 30.23 (2 CH₂), 30.3 (CH₂), 30.4 (2 CH₂), 32.4 (2 CH₂), 32.5 (2 CH₂), 38.6 (CH), 48.8 (CH₂), 52.9 (CH₃), 110.1 (CH), 110.8 (CH), 119.4 (CH), 120.3 (C_{quart.}), 120.9 (2 CH), 124.2 (C_{quart.}), 124.3 (C_{quart.}), 125.9 (C_{quart.}), 126.4 (CH), 126.6 (CH), 127.6 (2 CH), 129.4 (2 CH), 130.0 (CH), 130.1 (2 CH), 134.3 (CH), 134.7 (C_{quart.}), 137.3 (C_{quart.}), 138.9 (C_{quart.}), 139.0 (C_{quart.}), 140.9 (C_{quart.}), 141.5 (C_{quart.}), 145.6 (C_{quart.}), 154.5 (CH), 162.5 (C_{quart.}), 163.1 (C_{quart.}). **MS (MALDI-TOF)** f. C₅₅H₇₁N₃O₃ *m/z*: ber.: 821.55; gef.: 822.6 ([MH]⁺). **ESI-HRMS** ber. für C₅₅H₇₁N₃O₃: 821.54954; gef.: 844.5388 ([NaM]⁺). **IR**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3063 (w), 2953 (w), 2922 (m), 2851 (m), 1721 (w), 1678 (w), 1634 (w), 1599 (w), 1570 (m), 1555 (m), 1499 (m), 1478 (s), 1447 (m), 1408 (w), 1397 (w), 1350 (w), 1335 (w), 1314 (m), 1300 (w), 1260 (m), 1234 (w), 1206 (w), 1177 (m), 1157 (m), 1144 (m), 1125 (m), 1107 (s), 1067 (w), 1015 (m), 941 (m), 920 (m), 903 (w), 880 (w), 868 (w), 797 (s), 754 (m), 733 (w), 720 (m), 687 (m), 662 (w), 642 (w), 633 (w). **UV/VIS** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε 10³ [M⁻¹cm⁻¹]) [nm] = 254 (85), 282 (72), 348 (30), 478 (49). **Fluoreszenz** (CH₂Cl₂): Keine Fluoreszenz detektierbar. *E*_{1/2}^{0/+1} vs NHE [mV]: 1488.

5. Molekülverzeichnis

Synthesestufen der orthogonal bifunktionalen Grundkörper:

	1*		2a*
	2b		<u>3a</u>
	3b		3c
	3d		<u>4a</u>
	4b		4c
	4d		4d2

Orthogonal bifunktionale Grundkörper (GK):

	<u>5a</u>		5b
	5c		5c2

	5d		5e*
	5f*		

7-Donor-/Akzeptor-substituierte Phenothiazine-3-carbaldehyde:

	<u>6a</u>		6b
	7a		7b
	7c		7d
	7e		

Synthesestufen der Donorfragmente:

	<u>8</u>		<u>9</u>
	<u>10a</u>		10b
	<u>11</u>		12

	(13)		(14)
	15		16
	17a		17b
	(17c)		

Borylierte Donor-/Akzeptorbausteine (18):			
	18a*		18b*
	18c*		18d*
	18e		18f*
	18g		18h
	18i		18j
	18k*		18l*

	18m		18n
	<u>18o</u>		18p
	18q		18q2

C-H-acide Akzeptorbausteine:

	19a*		19b*
	19c*		19d*
	19e*		19f*
	19g*		19h*
	19i*		<u>19j</u>
	<u>19k</u>		19l*

Substituierte Carbaldehyde, synthetisiert im Zuge der *Suzuki*-Optimierungsstudie:

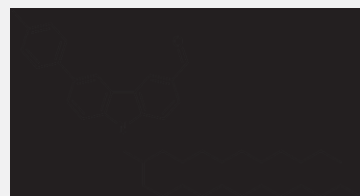
20a



20b



20c



20d



7a

5.1 Systematische Namenscodierung der synthetisierten Chromophore

Bei der Benennung der Endverbindungen, die nach den generellen Methoden 6 bis 8 dargestellt wurden, wurde bewusst auf eine fortlaufende Nummerierung verzichtet. Stattdessen fand eine systematische Codierung der *Push-Pull*-Chromophore Einzug, welche eine rasche Strukturidentifikation ermöglicht. Dem Baukastenprinzip der Synthese folgend, setzt sich auch der Benennungscode aus drei Fragmenten zusammen. Während der Substituent (**Sub**) durch eine arabische Zahl beschrieben wird, symbolisiert eine römische Zahl den Grundkörper (**GK**) und ein Buchstabe den Akzeptorteil (**Akz**) (vgl. Abbildung 5.1-1 und -2). Durch

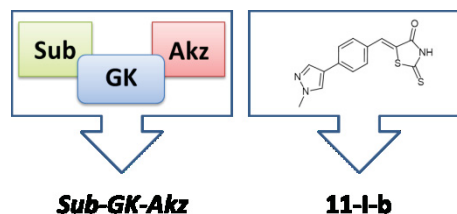


Abbildung 5.1-10: Namenscodierung der Chromophore mit Beispiel.

Bindestriche getrennt aneinandergereiht ergibt sich dann ein Code, der jeden Chromophor eindeutig beschreibt. Abbildung 5.1-2 fasst die Molekülfragmente mit ihren zugeordneten Bezeichnungen zusammen, mit deren Hilfe nun jede Kombination aus Substituent, Grundkörper und Akzeptor beschrieben werden kann. Im Fall des bifunktionalen Phenothiazin-Grundkörpers fand neben der Schwalbenwanz-substituierten Spezies auch das entsprechend hexylierte Derivat Anwendung. Hier wird dem Benennungscode ein entsprechender Hinweis in Form eines „hex“ hochgestellt der römischen Zahl hinzugefügt.

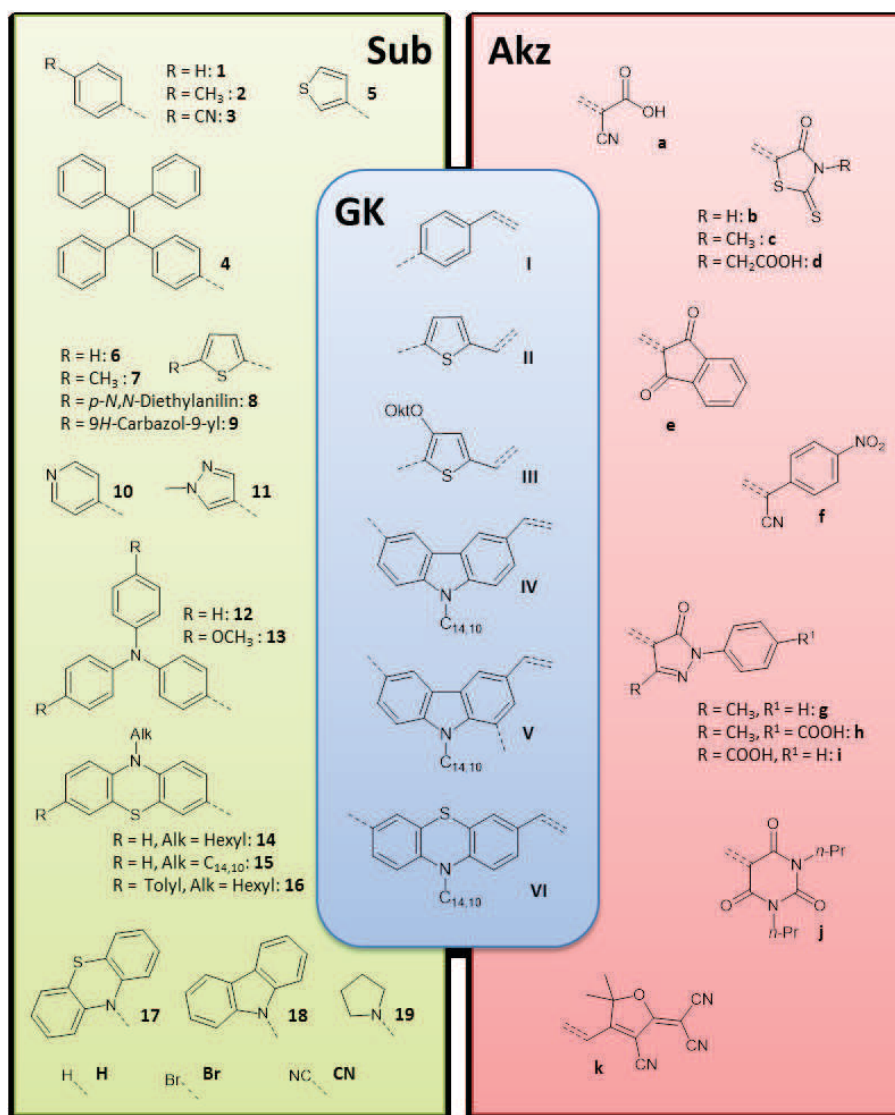
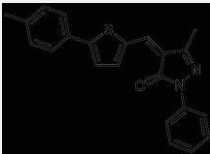
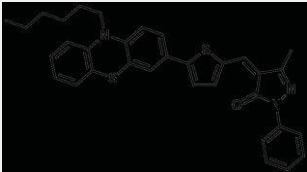


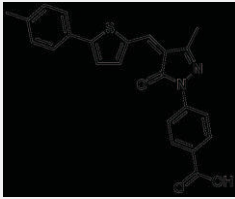
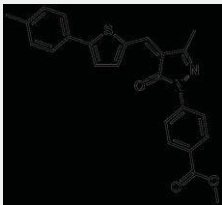
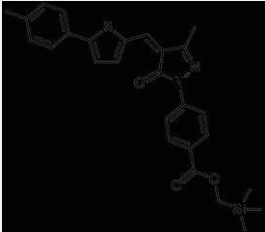
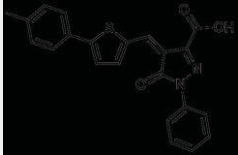
Abbildung 5.1-11: Molekülfragment-Codezeichen-Zuordnung.

**Synthetisierte Chromophore nach GM 6-8
auf Basis des Phenyl-Grundkörpers *Sub-I-Akz*:**

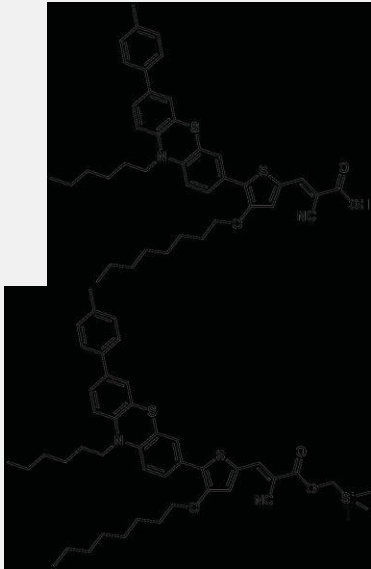
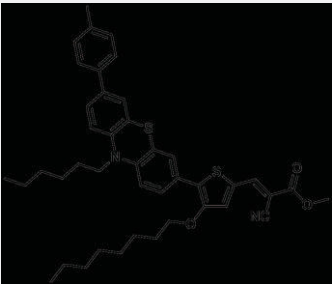
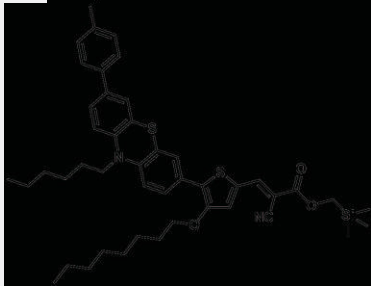
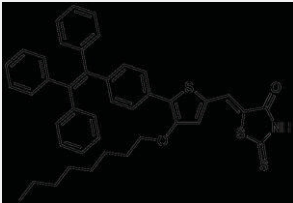
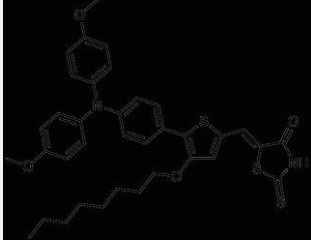
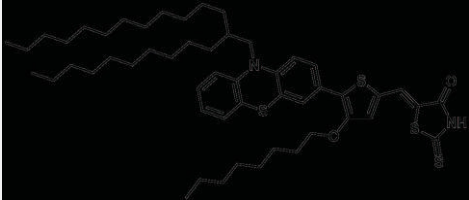
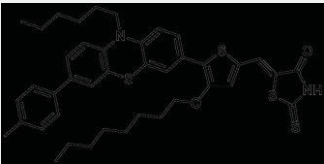
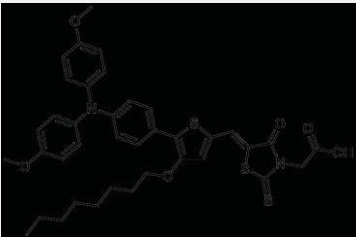
	2-I-b		1-I-c
	2-I-c		5-I-c
	6-I-c		11-I-c
	14-I-c		1-I-e
	11-I-e		2-I-f
	2-I-g		14-I-g

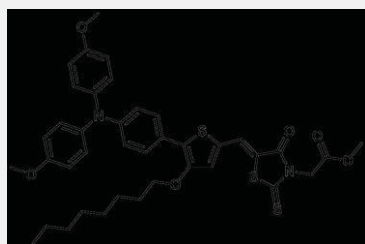
auf Basis des Thiophen-Grundkörpers *Sub-II-Akz*:

	2-II-a		2-II-c
	12-II-c		2-II-d
	2-II-e		2-II-f
	2-II-g		14-II-g

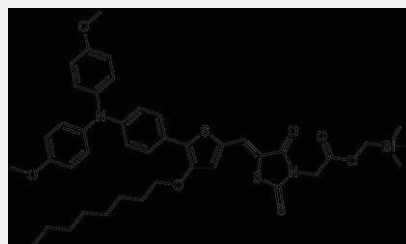
	2-II-h		2-II-ha
	2-II-hb		2-II-i
	2-II-ia		2-II-j

auf Basis des Octoxy-substituierten Thiophen-Grundkörpers *Sub-III-GK*:

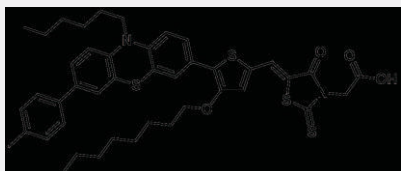
	16-III-a		16-III-aa
	16-III-ab		4-III-b
	13-III-b		15-III-b
	16-III-b		13-III-d



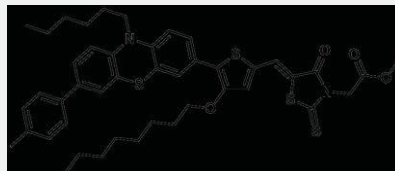
13-III-da



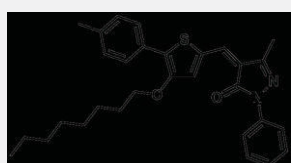
13-III-db



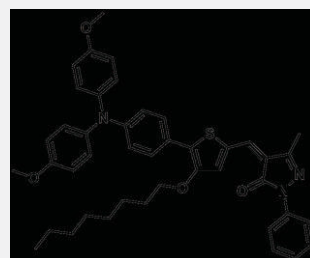
16-III-d



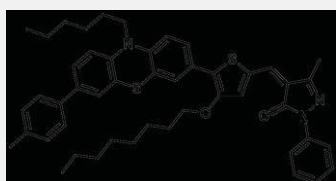
16-III-da



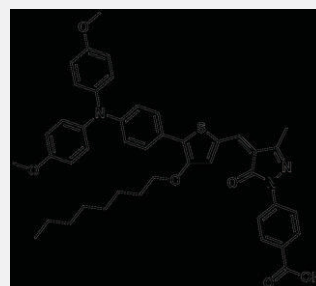
2-III-g



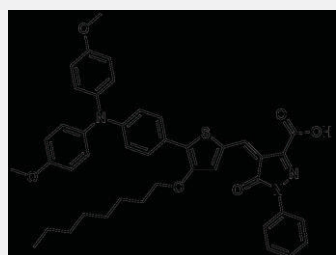
13-III-g



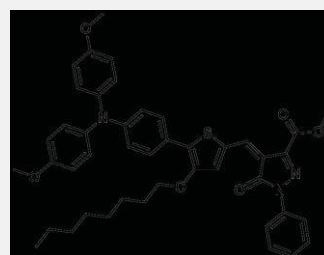
16-III-g



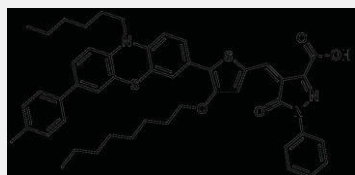
13-III-h



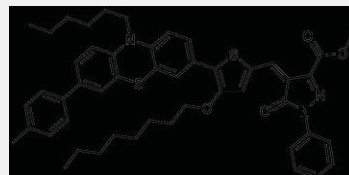
13-III-i



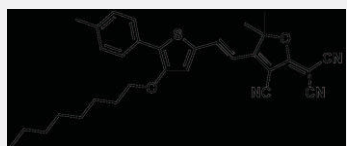
13-III-ia



16-III-i



16-III-ia



2-III-k

auf Basis des Carbazol-Grundkörpers *Sub-IV/V-Akz*:



2-IV-a



2-IV-b



2-IV-c



2-IV-d



2-IV-da



2-IV-db



8-IV-d



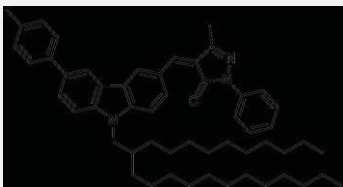
2-IV-e



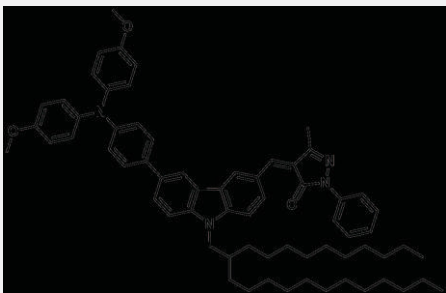
11-IV-e



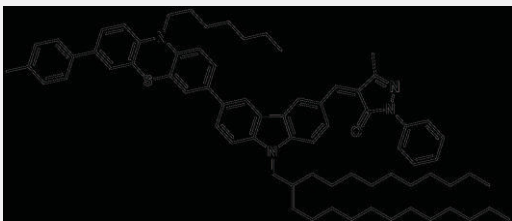
2-IV-f



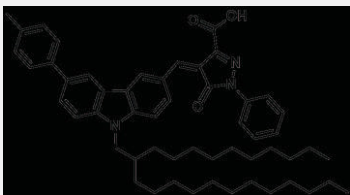
2-IV-g



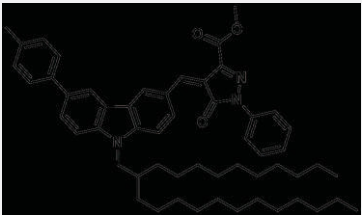
13-IV-g

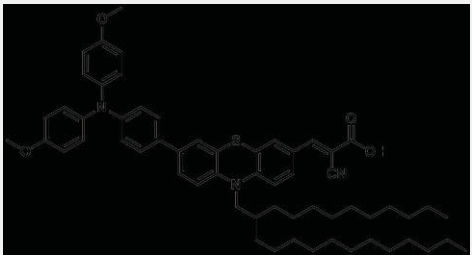


16-IV-g

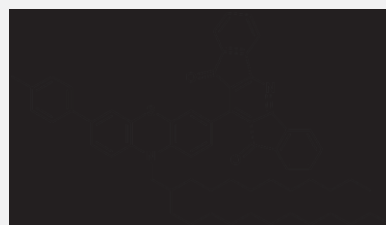


2-IV-i

	2-IV-ia		2-IV-k
	16-V-b		

- auf Basis des Phenothiazin-Grundkörpers <i>Sub-VI-Akz</i> :			
	H-VI-a		Br-VI-a
	1-VI-a		2-VI-a
	3-VI-a		13-VI-a
	H-VI-b		2-VI-b
	13-VI-b		16-VI-b

	H-VI-c		NC-VI-c
	2-VI-c		3-VI-c
	7-VI-c		8-VI-c
	9-VI-c		10-VI-c
	11-VI-c		12-VI-c
	13-VI-c		16-VI-c
	<u>H-VI^{hex}-d</u>		H-VI-d
	Br-VI-d		<u>NC-VI^{hex}-d</u>
	NC-VI-d		1-VI-d

**2-VI^{hex}-d****7-VI-d****8-VI-d****9-VI-d****13-VI-d****14-VI_{hex}-d****17-VI-d****18-VI-d****19-VI-d****H-VI-e****H-VI-e2****Br-VI-e****2-VI-e****2-VI-e2****3-VI-e****H-VI-f**



2-VI-f



11-VI-f



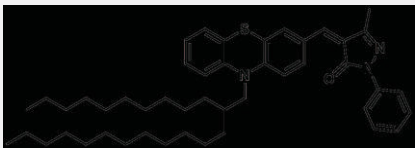
12-VI-f



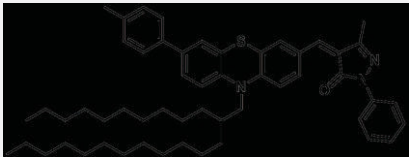
13-VI-f



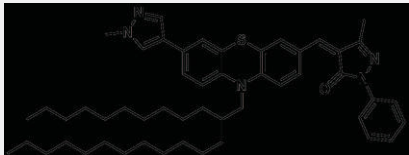
16-VI-f



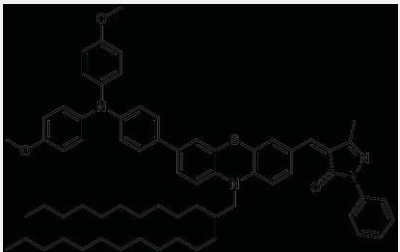
H-VI-g



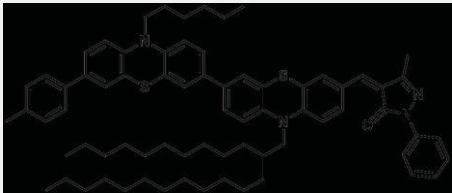
2-VI-g



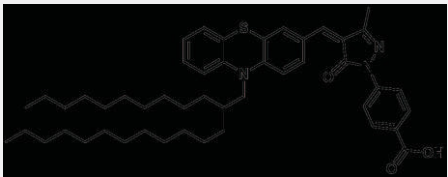
11-VI-g



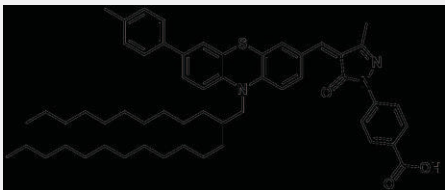
13-VI-g



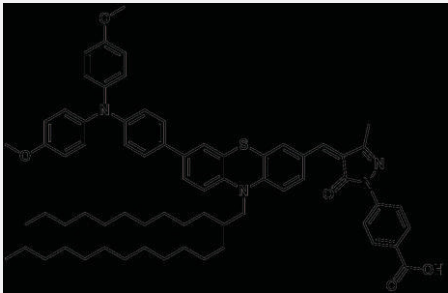
16-VI-g



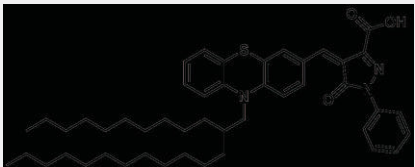
H-VI-h



2-VI-h



13-VI-h



H-VI-i

	H-VI-k		2-VI-k
---	---------------	--	---------------

* kommerziell erworbene Ausgangssubstanzen; vgl. Kapitel 5.2.

– Darstellung erfolgte analog literaturbekannter Synthesevorschriften; vgl. Kapitel 5.3.

() Synthesestufe nicht isoliert und charakterisiert; vgl. Kapitel 4.

6. Literaturverzeichnis

- ¹ (a) M. Hauck, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **2010**. (b) M. Hauck, M. Stolte, J. Schönhaber, H.-G. Kuball, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9984-9998.
- ² *Weltklimabericht* 2013/2014 des IPCC: www.climatechange2013.org (09.05.2014).
- ³ Das Kyoto-Protokoll - Deutscher Wortlaut: <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpger.pdf> (02.05.2014).
- ⁴ UNFCCC: „Changes in GHG emissions from 1990 to 2004 for Annex I Parties“: http://unfccc.int/files/essential_background/background_publications_htmlpdf/application/pdf/ghg_table_06.pdf (09.05.2014).
- ⁵ W. J. Potscanage, A. Sharma, B. Kippelen, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1758-1767.
- ⁶ W. Hoffmann, *Phys. J.* **2014**, *13*, 21-27.
- ⁷ M. Held, R. Ilg, *Progr. Photovolt: Res. Appl.* **2011**, *19*, 614-626.
- ⁸ EPIA: Datenblatt „The Energy Pay Back Time“: www.epia.org (23.04.2014).
- ⁹ Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e.V., Energiebilanzen 12/2013; www.bdew.de (15.04.2014).
- ¹⁰ M. Winzker, *Elektronik für Entscheider*, 1. Aufl., Vieweg und Teubner Verlag/Wiesbaden **2007**.
- ¹¹ E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 6. Aufl., Ealter de Gruyter/Berlin **2004**.
- ¹² H. A. Aulich, F.-W. Schulze, J. G. Grabmaier, *Chem. Ing. Tech.* **1984**, *56*, 667-673.
- ¹³ H.-G. Wagemann, H. Eschrisch, *Photovoltaik*, 2. überarb. Aufl., Vieweg und Teubner Verlag/Wiesbaden **2010**.
- ¹⁴ R. Das, P. Harrop, *Printed, Organic & Flexible Electronics: Forecasts, Players & Opportunities 2013-2023*, in IDTechEx: <http://www.idtechex.com/research/reports/printed-organic-and-flexible-electronics-forecasts-players-and-opportunities-2013-2023-000350.asp> (19.05.2014).
- ¹⁵ Nvidia Corporation; Produktblatt zu Kepler GK110: <http://www.nvidia.com/content/PDF/kepler/NVIDIA-Kepler-GK110-Architecture-Whitepaper.pdf> (17.04.2014).
- ¹⁶ G. E. Moore, *Electronics* **1965**, *38*, 114-117.
- ¹⁷ (a) P. M. Voyles, D. A. Muller, J. L. Grazul, P. H. Citrin, H.-J. L. Gossmann, *Nature* **2002**, *416*, 826-829. (b) P. A. Packan, *Science* **1999**, *285*, 2079-2081.
- ¹⁸ H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. C. S. Chem. Comm.* **1977**, 578-580.
- ¹⁹ (a) M. C. Petty, M. R. Bryce, D. Bloor, *An Introduction to Molecular Electronics* **1995**, Oxford University Press/New York. (b) Für einen Sonderband zu Molekularelektronikmaterialien und deren Anwendungen, siehe verschiedene Autoren in *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, Heft 3. (c) R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4556-4579; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4378-4400. (d) J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 791-804. (e) S. L. Bernasek, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9875-9877; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9737-9738.
- ²⁰ H. Klauk, *Organic Electronics*, 1. Aufl., Wiley-VCH/Weinheim **2006**.
- ²¹ O. Nuyken, E. Bacher, T. Braig, R. Fäber, F. Mielke, M. Rojahn, V. Wiederhorn, K. Meerholz, D. Müller, *Des. Monomers Polym.* **2002**, *5*, 195-200.
- ²² M. Bremer, P. Kirsch, M. Klasen-Memmer, K. Tarumi, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9048-9065; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8880-8896.
- ²³ Organic Electronics Association: <http://www.oe-a.org/roadmap> (17.04.2014).
- ²⁴ J. Barber, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 185-196.
- ²⁵ K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2010**, *21*, 298-310.
- ²⁶ (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.
- ²⁷ (a) A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253-278. (b) 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.
- ²⁸ J. Töpler, J. Lehmann, *Wasserstoff und Brennstoffzelle*, Springer Vieweg/Berlin **2013**.

- ²⁹ Für eine aktuelle Übersicht zu metallfreien organischen Farbstoffen für farbstoffsensibilisierte Solarzellen, siehe z.B. A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2510-2536; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474-2499.
- ³⁰ (a) B. Wegewijs, J. W. Verhoeven, *Adv. Chem. Phys.* **1999**, *106*, 221-264. (b) G. J. Kavarnos, *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer*, Wiley-VCH/Weinheim **1993**. (c) M. A. Fox, M. Chanan, *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier Science Publishers/Amsterdam **1988**. (d) M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 121-134. (e) I. Willner, J. Rosengaus, Y. Eichen, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 55. (f) M. D. Todd, K. V. Mikkelsen, J. T. Hupp, M. A. Ratner, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 97-105.
- ³¹ (a) G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1819-1826. (b) B. C. O'Regan, J. R. Durrant, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1799-1808. (c) M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788-1798.
- ³² siehe z.B.: J. Zhu, H. Bienaymé, *Multicomponent Reactions*, Wiley-VCH/Weinheim **2005**. Für Übersichten, siehe z.B.: (a) H. Bienaymé, C. Hulme, G. Odon, P. Schmitt, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3321-3329. (b) A. Dömling, I. Ugi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3300-3344; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3168-3210. (c) I. Ugi, A. Dömling, B. Werner, *J. Heterocycl. Chem.* **2000**, *37*, 647-658. (d) L. Weber, K. Illgen, M. Almstetter, *Synlett* **1999**, 366-374. (e) R. W. Armstrong, A. P. Combs, P. A. Tempest, S. D. Brown, T. A. Keating, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 123-131. (f) I. Ugi, A. Dömling, W. Hörl, *Endeavour* **1994**, *18*, 115-122. (g) G. H. Posner, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 831-844.
- ³³ Für Übersichten über diversitätsorientierte Synthesen, siehe z.B.: (a) S. L. Schreiber, M. D. Burke, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 48-60; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 46-58. (b) M. D. Burke, E. M. Berger, S. L. Schreiber, *Science* **2003**, *302*, 613-618. (c) P. Arya, D. T. H. Chou, M.-G. Baek, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 351-358; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 339-346. (d) B. Cox, J. C. Denyer, A. Binnie, M. C. Donnelly, B. Evans, D. V. S. Green, J. A. Lewis, T. H. Mander, A. T. Merritt, M. J. Valler, S. P. Watson, *Progr. Med. Chem.* **2000**, *37*, 83-133. (e) S. L. Schreiber, *Science* **2000**, *287*, 1964-1969.
- ³⁴ T. J. J. Müller, U. H. F. Bunz, *Functional Organic Materials. Syntheses, Strategies, and Applications*, Wiley-VCH/Weinheim **2007**.
- ³⁵ T. J. J. Müller, D. M. D'Souza, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 609-620.
- ³⁶ (a) M. Sainsbury, *Rodd's Chem. Carbon Compd.*, 2. Aufl., Elsevier/Amsterdam **1998**. (b) M. Sainsbury, *In Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Pergamon Press/Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt **1984**.
- ³⁷ R. McIntyre, H. Gerischer, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 963-969.
- ³⁸ (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.
- ³⁹ (a) H. Oka, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1927-1934. (b) T. Okamoto, M. Kuratsu, M. Kozaki, K. Hirotsu, A. Ichimura, T. Matsushita, K. Okada, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3493-3496. (b) D. Sun, S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1388-1401. (c) J. K. Kochi, R. Rathore, P. Le Maguères, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6826-6836.
- ⁴⁰ (a) R. Duesing, G. Tapolsky, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5378-5379. (b) W. E. Jr. Jones, P. Chen, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 387-388. (c) A. M. Brun, A. Harriman, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8657-8663. (d) H. D. Burrows, T. J. Kemp, M. J. Welburn, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1973**, 969-974. (e) J.-P. Collin, S. Guillerez, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 776-778. (f) J. Daub, R. Engl, J. Kurzawa, S. E. Miller, S. Schneider, A. Stockmann, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5655-5665. (g) K. G. Thomas, V. Biju, P. V. Kamat, M. V. George, D. M. Guldi, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 1299-1307.
- ⁴¹ (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. Engl.* **1995**, *34*, 2664-2666. (d) H. Spreitzer, M. Scholz, G. Gescheidt, J. Daub, *Liebigs Ann.* **1996**, 2069-2077. (e) H. Spreitzer, J. Daub, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1150-1158.
- ⁴² Siehe z.B.: (a) Ntera Limited, Ire., Eur. Pat. Appl. 2004, 13 EP 1443090 A1 20040804. (b) Mitsubishi Electric Corp., Japan, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 1985, JP 60115681 A2 19850622.
- ⁴³ Für Emitter aus konjugierten, alternierenden Donor-Acceptor-Polymeren, siehe (a) X. Kong, A. P. Kulkarni, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8992-8999. (b) R. Y. Lai, X. Kong, S. A. Jenekhe, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12631-12639. (c) S. A. Jenekhe, L. Lu, M. M. Alam, *Macromolecules* **2001**, *34*, 7315-7324.
- ⁴⁴ (a) K. Memminger, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2797-2800. (b) A. W. Franz, L. N. Popa, T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 3300-3303. (c) A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Synthesis* **2008**, 1121-1125. (d) M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2602-2614. (e) M. Sailer, F. Rominger, T. J. J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 299-308. (f) C. S. Krämer, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *18*, 3534-3548. (g) C. S. Krämer, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3723-3726. (h) T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6563-6566.
- ⁴⁵ (a) A. W. Franz, L. N. Popa, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 469-475. (b) A. W. Franz, F. Rominger, T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1795-1802. (c) 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. (d) M. Sailer, M. Nonnenmacher, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2*, 423-435.
- ⁴⁶ 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.
- ⁴⁷ (a) 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. (b) Z. Zhou, A. W. Franz, M. Hartmann, A. Seifert, T. J. J. Müller, W. R. Thiel, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4986-4992.
- ⁴⁸ (a) A. W. Franz, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2008**. (b) S. Bay, *Diplomarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2009**.
- ⁴⁹ M. Sailer, M. Nonnenmacher, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2*, 423-435.
- ⁵⁰ (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.
- ⁵¹ (a) M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9798-9799. (b) T. Da Rosa, M. Prato, F. Novello, M. Maggini, E. Banfi, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9070-9072.
- ⁵² T. Meyer, *Diplomarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2010**.
- ⁵³ S. Bay, T. Villnow, G. Ryseck, V. Rai-Constapel, P. Gilch, T. J. J. Müller, *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 137-141.
- ⁵⁴ M. Sailer, M. Nonnenmacher, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2*, 423-435.
- ⁵⁵ F. Mietzsch, *Angew. Chem.* **1954**, *66*, 363-371.
- ⁵⁶ J. D. Bell, J. F. Blount, O. V. Briscoe, H. C. Freeman, *Chem. Commun.* **1968**, 1656-1657.
- ⁵⁷ (a) S. S. C. Chu, D. van d. Helm, *Acta Cryst.* **1975**, *B31*, 1179-1183. (b) S. S. C. Chu, D. van d. Helm, *Acta Cryst.* **1977**, *B33*, 873-876. (c) S. S. C. Chu, D. van d. Helm, *Acta Cryst.* **1974**, *B30*, 2489-2490.
- ⁵⁸ (a) M. V. Jonavic, E. R. Biehl, P. d. Meester, *J. Heterocyclic Chem.* **1984**, *21*, 1589. (b) S. S. C. Chu, H. T. Yang, D. van d. Helm, *Acta Cryst.* **1976**, *B32*, 2567-2570. (c) C. L. Klein, J. M. Conrad III, S. A. Morris, *Acta Cryst.* **1985**, *C41*, 1202-1204.
- ⁵⁹ A. Franz, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **2008**.
- ⁶⁰ C. P. Brock, P. J. DeLaLuz, M. Golinski, M. A. Lloyd, T. C. Vanaman, D. S. Watt, *Acta Cryst.* **1996**, *B52*, 713-719.
- ⁶¹ (a) R. G. Wood, C. H. McCale, G. Williams, *Philosoph. Mag.* **1941**, *31*, 71-80. (b) S. P. Massie, *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 797-833.
- ⁶² G. Cauquis, A. Deronzier, J.-L. Lepage, D. Serve, *Bull. Soc. Chim. France* **1976**, 295-302.
- ⁶³ R. Hester, K. P. J. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **1981**, 852-858.
- ⁶⁴ D. Pan, D. L. Phillips, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4737-4743.
- ⁶⁵ (a) H. H. Mantsch, J. Dehler, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 3173-3178. (b) J. E. Bloor, B. R. Gilson, R. J. Haas, C. L. Zirkle, *J. Med. Chem.* **1970**, *13*, 922-925.
- ⁶⁶ L. Yang, J.-K. Feng, A.-M. Ren, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5987-5996.
- ⁶⁷ A. Bernthsen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, *16*, 2896-2904.
- ⁶⁸ S. P. Massie, P. K. Kadaba, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 347-348.
- ⁶⁹ D. Villemin, X. Vlieghe, *Sulfur Lett.* **1998**, *21*, 191-198.
- ⁷⁰ S. V. Filip, I. A. Silberg, E. Surducun, M. Vlassa, V. Surducun, *Synth. Comm.* **1998**, *28*, 337-345.
- ⁷¹ (a) B. F. Hrutford, F. Sowinski, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2021-2022. (b) J. F. Brunnert, R. E. Zahler, *Chem. Rev.* **1951**, *49*, 273-411. (c) F. Galbraith, S. Smiles, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1234-1238. (d) E. A. Nodiff, M. Hausmann, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2453-2455.
- ⁷² J. J. Lie, *Name Reactions*, 3. Erweiterte Aufl., Springer/Berlin **2006**.
- ⁷³ D. Ma, Q. Geng, H. Zhang, Y. Jiang, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1313-1316; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1291-1294.
- ⁷⁴ 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.
- ⁷⁵ O. Krätz, *7000 Jahre Chemie*, Nikol Verlagsgesellschaft/Hamburg **1999**.
- ⁷⁶ M. J. Ohlow, B. Moosmann, *Drug Discovery Today* **2011**, *16*, 119-131.
- ⁷⁷ P. Guttman, P. Ehrlich, *Berl. Klin. Wochenschr.* **1891**, *28*, 953-956.
- ⁷⁸ (a) F. L. Campbell, W. N. Sullivan, L. E. Smith, H. L. Haller, *J. Econ. Entomol.* **1934**, *27*, 1176-1185. (b) N. F. Howard, L. W. Brannon, H. C. Mason, *J. Econ. Entomol.* **1935**, *28*, 444-448.
- ⁷⁹ F. Deeds, A. B. Stockton, J. O. Thomas, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **1939**, *65*, 353-371.
- ⁸⁰ (a) P. Harwood, *J. Parasitol.* **1938**, *24*, 16-17. (b) W. E. Swales, *Can. J. Comp. Med. Vet. Sci.* **1939**, *3*, 188-194.
- ⁸¹ (a) H. Ottmann, *Arch. Toxicol.* **1952**, *14*, 192-195. (b) G. Malorny, *Arch. Toxicol.* **1954**, *15*, 32-34.
- ⁸² M. H. Adelman, *J. Am. Med. Assoc.* **1959**, *169*, 5-7.
- ⁸³ (a) S. Courvoisier, J. Fournel, R. Ducrot, *Arch. Int. Pharmacodyn. Ther.* **1953**, *92*, 305-361 (b) J. F. Casey, *Am. J. Psychiatry* **1960**, *117*, 97-105.
- ⁸⁴ J. Elkes, C. Elkes, *Br. Med. J.* **1954**, *2*, 560-565.

- ⁸⁵ (a) F. J. Ayd, *JAMA* **1961**, *175*, 1054-1060. (b) S. H. Snyder, S. P. Banerjee, H. I. Yamamura, D. Greenberg, *Science* **1974**, *184*, 1243-1253. (c) B. Le Foll, A. Gallo, Y. Le Strat, L. Lu, P. Gorwood, *Behav. Pharmacol.* **2009**, *20*, 1-17.
- ⁸⁶ Weltgesundheitsorganisation (WHO; World Health Organisation), Liste der essentiellen Medikamente 2009: <http://www.who.int/medicines/publications/essentialmedicines/en/> (17.05.2014).
- ⁸⁷ J. E. Kristiansen, L. Amaral, *J. Antimicrob. Chemother.* **1997**, *40*, 319-327.
- ⁸⁸ H. Sies, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1061-1075; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 1058-1071.
- ⁸⁹ (a) M. J. Yu, J. R. McCowan, K. J. Thrasher, P. T. Keith, C. A. Luttman, P. P. K. Ho, R. D. Townner, B. Bertsch, J. S. Horng, *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 716-724. (b) G. C. Gonzalez-Munoz, M. P. Arce, B. Lopez, C. Pérez, M. Villarroja, M. G. López, A. G. Garcia, S. Conde, M. I. Rodriguez-Franco, *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 6152-6158.
- ⁹⁰ C. Buhrmester, L. Moshurchak, R. L. Wang, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A288-A294.
- ⁹¹ S. Agrawal, M. Pastore, G. Marotta, M. A. Reddy, M. Chandrasekharam, F. De Angelis, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 9613-9622.
- ⁹² A. P. Kulkarni, P.-T. Wu, T. W. Kwon, S. A. Jenekhe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19584-19594.
- ⁹³ (a) D.-H. Hwang, S.-K. Kim, M.-J. Park, J. H. Lee, B.-W. Koo, I.-N. Kong, S.-H. Kim, T. Zyung, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1298-1303. (b) N. S. Cho, J.-H. Park, S.-K. Lee, J. Lee, H.-K. Shim, *Macromolecules* **2006**, *39*, 177-183.
- ⁹⁴ K. Lehovec, *Phys. Rev.* **1948**, *74*, 463-471.
- ⁹⁵ D. M. Chapin, C. S. Fuller, P. L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **1954**, *25*, 676-677.
- ⁹⁶ G. P. Smestad, F. C. Krebs, C. M. Lampert, C. G. Granqvist, K. L. Chopra, X. Mathew, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 371-373.
- ⁹⁷ W. J. Potscavage, A. Sharma, B. Kippelen, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1758-1767.
- ⁹⁸ (a) M. Löffler-Mang, *Optische Sensorik*, 1. Aufl., Vieweg + Teubner Verlag/Wiesbaden **2012**. (b) H.-G. Wagemann, H. Eschrich, *Photovoltaik*, 2. Aufl., Vieweg + Teubner Verlag/Wiesbaden **2010**.
- ⁹⁹ B. A. Gregg, M. C. Hanna, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 3605-3614.
- ¹⁰⁰ U. Rindelhardt, *Photovoltaische Stromversorgung*, Teubner Verlag/Wiesbaden **2001**.
- ¹⁰¹ Details und Download des Spektrums: <http://www.greenrhinoenergy.com/solar/radiation/spectra.php> (15.06.2014); <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/> (15.06.2014); <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/ASTMG173/ASTMG173.html> (15.06.2014).
- ¹⁰² NREL, Liste publizierter Effizienzen: <http://www.nrel.gov/ncpv/> (27.06.2014)
- ¹⁰³ Effizienzen kommerziell erhältlicher Solarzellenmodule (a) <http://www.solaranlagen-portal.com/solarmodule/systeme/vergleich> (12.05.2014). (b) <http://www.renewable-energy-concepts.com/german/sonnenenergie/solaranlage-solartechnik/arten-solarzellen.html> (12.05.2014).
- ¹⁰⁴ K. Mertens, *Photovoltaik – Lehrbuch zu Grundlage, Technologie und Praxis*, 2. Bearbeitete Aufl. Carl-Hanser/Leipzig **2013**.
- ¹⁰⁵ C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183-185.
- ¹⁰⁶ N. Yeh, P. Yeh, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2013**, *21*, 421-431.
- ¹⁰⁷ (a) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **1995**, *270*, 1789-1791. (b) G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1323-1338. (c) B. C. Thompson, J. M. J. Frechet, *Angew. Chem* **2007**, *120*, 62-82; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *47*, 58-77.
- ¹⁰⁸ P. Heremans, D. Cheyng, B. P. Rand, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1740-1747.
- ¹⁰⁹ H. Ogata, R. Higashi, N. Kobayashi, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2003**, *7*, 551-557.
- ¹¹⁰ J.-L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil, V. Coropceanu, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1691-1699.
- ¹¹¹ (a) J. Frenkel, *Phys. Rev.* **1931**, *37*, 17. (b) C. Deibel, V. Dyakonov, *Rep. Prog. Phys.* **2010**, *73*, 096401.
- ¹¹² X.-Y. Zhu, Q. Yang, M. Muntwiler, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1779-1787.
- ¹¹³ (a) D. E. Markov, E. Amsterdam, P. W. M. Blom, A. B. Sieval, J. C. Hummelen, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5266-5274. (b) D. E. Markov, C. Tanase, P. W. M. Blom, J. Wildeman, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 045217.
- ¹¹⁴ M. Granstrom, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, R. H. Friend, *Nature* **1998**, *395*, 257-260.
- ¹¹⁵ J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature* **1995**, *376*, 498-500.
- ¹¹⁶ J. Peet, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1700-1708.
- ¹¹⁷ Beispiele: (a) T. Sekitani, T. Someya, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2228-2246. (b) R. P. Oritz, H. Yan, A. Facchetti, T. J. Marks, *Materials* **2010**, *3*, 1533-1558. (c) M. A. M. Leenen, T. Meyer, F. Cucinotta, H. Thiem, R. Anselmann, L. De Cola, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1973-1978.
- ¹¹⁸ K. G. Jespersen, F. L. Zhang, A. Gadisa, V. Sundstrom, A. Yartsev, O. Inganas, *Org. Electron.* **2006**, *7*, 235-242.
- ¹¹⁹ N. R. Armstrong, P. A. Veneman, E. Ratcliff, D. Placencia, M. Brumbach, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1748-1757.
- ¹²⁰ (a) M. O. Reese, A. J. Morfa, M. S. White, N. Kopidakis, S. E. Shaheen, G. Rumbles, D. S. Ginley, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 746-752. (b) R. Steim, S. A. Choulis, P. Schilinsky, C. J. Brabec, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 3-1 – 3-3.

- ¹²¹ (a) P. B. Paramonov, S. A. Paniagua, P. J. Hotchkiss, S. C. Jones, N. R. Armstrong, S. R. Marder, J.-L. Bredas, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5131-5133. (b) P. J. Hotchkiss, P. B. Paramonov, S. A. Paniagua, S. C. Jones, N. R. Armstrong, J.-L. Brédas, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1-6. (c) A. Sharma, B. Kippelen, P. J. Hotchkiss, S. R. Marder, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 163308.
- ¹²² L. S. C. Pingree, B. A. MacLeod, D. S. Ginger, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7922-7927.
- ¹²³ C. F. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, P. Denk, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1288-1290.
- ¹²⁴ H. Gommans, B. Verreet, B. P. Rand, R. Muller, J. Poortmans, P. Heremans, J. Genoe, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3686-3691.
- ¹²⁵ M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2012**, *20*, 606-614.
- ¹²⁶ (a) H. Sirringhaus, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 641-642. (b) A. Pron, P. Rannou, *Polym. Sci.* **2002**, *27*, 135-190.
- ¹²⁷ (a) H. E. Katz, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4748-4756. (b) S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4138-4167; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070-4098.
- ¹²⁸ M. Riede, T. Müller, W. Tress, R. Schüppel, K. Leo, *Nanotechnology* **2008**, *19*, ID 424001.
- ¹²⁹ (a) H. Zhou, L. Yang, W. You, *Macromolecules* **2012**, *45*, 607-632. (b) P.-L. T Boudreault, A. Najari, M. Leclerc, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 456-469. (c) J. Chen, Y. Cao, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1709-1718.
- ¹³⁰ N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, *Science* **1992**, *258*, 1474-1476.
- ¹³¹ A. F. Eftaiha, J.-P. Sun, I. Hill, G. C. Welch, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 1201-1213.
- ¹³² A. Facchetti, *Materials Today* **2013**, *16*, 123-132.
- ¹³³ M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3597-3602.
- ¹³⁴ R. J. Kline, M. D. McGehee, *Polym. Rev.* **2006**, *46*, 27-45.
- ¹³⁵ (a) G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 864-868. (b) M. Reyes-Reyes, K. Kim, D. L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, ID 083506. (c) M. Reyes-Reyes, K. Kim, J. Dewald, R. López-Sandoval, A. Avadhanula, S. Curran, D. L. Carroll *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5749-5752.
- ¹³⁶ E. Bundgaard, F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 954-985.
- ¹³⁷ (a) M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. van Hal, R. A. J. Janssen, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3493-3497; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3371-3375. (b) S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 841-843. (c) H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 45-61.
- ¹³⁸ (a) S. R. Forrest, *MRS Bull.* **2005**, *30*, 28-32. (b) N. R. Armstrong, W. Wang, D. Alloway, D. Placencia, E. Ratcliff, M. Brumbach, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 717-731. (c) A. Mishra, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2060-2109; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020-2067. (d) H. Zhou, L. Yang, S. Stoneking, W. You, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 1377-1383.
- ¹³⁹ (a) M. C. Scharber, D. Mühlbacher, K. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, J. Heeger; C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789-794. (b) S. R. Cowan, A. Roy, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, ID 245207.
- ¹⁴⁰ (a) H. Zhou, L. Yang, W. You, *Macromolecules* **2012**, *45*, 607-632. (b) A. Facchetti, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 733-758. (c) T. Wang, A. J. Pearson, D. G. Lidzey, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 7266-7293.
- ¹⁴¹ (a) N. Blouin, A. Michaud, M. Leclerc, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2295-2300. (b) N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. Neagu-Plesu, M. Belletete, G. Durocher, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 732-742. (c) T.-Y. Chu, S. Alem, P. G. Verly, S. Wakim, J. Lu, Y. Tao, S. Beaupré, M. Leclerc, F. Bélanger, D. Désilets, S. Rodman, D. Waller, R. Gaudiana, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, ID 063304. (d) H. S. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A. J. Heeger, *Nat. Photon* **2009**, *3*, 297-302.
- ¹⁴² G. Kim, H. R. Yeom, S. Cho, J. H. Seo, J. Y. Kim, C. Yang, *Macromolecules* **2012**, *45*, 1847-1857.
- ¹⁴³ M. M. Wienk, M. Turbiez, J. Gilot, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2556-2560.
- ¹⁴⁴ W. Mammo, S. Admassie, A. Gadisa, F. Thang, O. Inganäs, M. R. Andersson, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 1010-1018.
- ¹⁴⁵ A. Gadisa, W. Mammo, L. M. Andersson, S. Admassie, F. Thang, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3836-3842.
- ¹⁴⁶ (a) Y. M. Sun, G. C. Welch, W. L. Leong, C. J. Takacs, C. Bazan, A. J. Heeger, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 44-48. (b) G. C. Welch, L. A. Perez, C. V. Hoven, Y. Zhang, X.-D. Dang, A. Sharenko, M. F. Toney, E. J. Kramer, T.-Q. Nguyen, *J. Mater. Chem.* **2011**, *33*, 12700-12709.
- ¹⁴⁷ S. Fabiano, Z. Chen, S. Vahedi, A. Facchetti, B. Pignataro, M. A. Loi, *J. Mater. Chem.* **2011**, *16*, 5891-5896.
- ¹⁴⁸ K. N. Winzenberg, P. Kemppinen, F. H. Scholes, G. E. Collis, Y. Shu, T. B. Singh, A. Bilic, C. M. Forsyth, S. E. Watkins, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6307-6309.
- ¹⁴⁹ Mitsubishi-Chemicals: Newsarchiv: [http://www.mitsubishichem-hd.co.jp/english/innovation/achievement/\(10.03.2013\).](http://www.mitsubishichem-hd.co.jp/english/innovation/achievement/(10.03.2013).)
- ¹⁵⁰ Heliaterk, Pressemitteilung: http://www.heliaterk.com/wp-content/uploads/2013/01/130116_PM_Heliaterk-erzielt-Weltrekord-effizienz-fuer-OPV.pdf (28.03.2014).
- ¹⁵¹ (a) J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T. Q. Nguyen, M. Dante, A. J. Heeger, *Science* **2007**, *317*, 222-225.

-
- ¹⁵² T. Ameri, P. Khoram, J. Min, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4245-4266.
- ¹⁵³ B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737-740.
- ¹⁵⁴ M. Grätzel, *Nature* **2001**, *414*, 338-344.
- ¹⁵⁵ J. M. Kroon, N. J. Bakker, H. J. P. Smit, P. Liska, K. R. Thampi, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, A. Hinsch, S. Hore, U. Wurfel, R. Sastrawan, J. R. Durrant, E. Palomares, H. Pettersson, T. Gruszecki, J. Walter, K. Skupien, G. E. Tulloch, *Prog. Photovoltaics* **2007**, *15*, 1-18.
- ¹⁵⁶ C. Sima, C. Grigoriu, S. Antohe, *Thin Solid Films* **2010**, *519*, 595-597.
- ¹⁵⁷ K.-H. Park, T.-Y. Kim, J.-H. Kim, H. J. Kim, C. K. Hong, J.-W. Lee, *J. Electroanal. Chem* **2013**, *708*, 39-45.
- ¹⁵⁸ J. Macaira, L. Andrade, A. Mendes, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2013**, *27*, 334-349.
- ¹⁵⁹ K. Shankar, J. Bandara, M. Paulose, H. Wietasch, O. K. Varghese, G. K. Mor, T. J. LaTempa, M. Thelakkat, C. A. Grimes, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1654-1659.
- ¹⁶⁰ E. Galoppini, J. Rochford, H. Chen, G. Saraf, Y. Lu, A. Hagfeldt, G. Boschloo, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16159-16161.
- ¹⁶¹ B. O'Regan, J. R. Durrant, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1799-1808.
- ¹⁶² P. Wang, C. Klein, J. E. Moser, R. Humphrey-Baker, N.-L. Cevey-Ha, R. Charvet, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17553-17559.
- ¹⁶³ M. Grätzel, F. P. Rotzinger, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *118*, 474-477.
- ¹⁶⁴ J. Gong, J. Liang, K. Sumathy, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2012**, *16*, 5848-5860.
- ¹⁶⁵ S. A. Haque, E. Palomares, B. M. Cho, A. N. M. Green, N. Hirata, D. R. Klug, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3456-3462.
- ¹⁶⁶ J. N. Clifford, E. Palomares, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6561-6567.
- ¹⁶⁷ R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press/Boca Raton/Florida (USA) **1979**.
- ¹⁶⁸ R. Kawano, M. Watanabe, *Chem. Commun.* **2003**, 330-331.
- ¹⁶⁹ M. Zistler, P. Wachter, P. Wasserscheid, D. Gerhard, A. Hinsch, R. Sastrawan, H. J. Gores, *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 161-169.
- ¹⁷⁰ N. Papageorgiou, W. F. Maier, M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 876-884.
- ¹⁷¹ P. Laurence, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1839-1847.
- ¹⁷² S. Yanagida, Y. Yu, K. Manseki, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1827-1838.
- ¹⁷³ B. O'Regan, K. Walley, M. Juozapavicius, A. Anderson, F. Matar, T. H. Ghaddar, S. M. Zakeeruddin, C. Klein, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 3541-3548.
- ¹⁷⁴ (a) S. Y. Huang, G. Schlichthörl, A. J. Nozik, M. Grätzel, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2576-2582. (b) G. Boschloo, L. Häggman, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13144-13150.
- ¹⁷⁵ Y. Liu, A. Hagfeldt, X.-R. Xiao, S.-E. Lindquist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1998**, *55*, 267-281.
- ¹⁷⁶ E. Olsen, G. Hagen, S.-E. Lindquist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *63*, 267-273.
- ¹⁷⁷ N. Robertson, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2398-2405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2338-2345.
- ¹⁷⁸ B. A. Gregg, F. Picot, S. Ferrere, C. L. Fields, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1422-1429.
- ¹⁷⁹ G. Oskam, B. V. Bergeron, G. J. Meyer, P. C. Searson, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6867-6873.
- ¹⁸⁰ K. Tennakone, G. R. R. Kumara, I. R. M. Kottegoda, K. G. U. Wijayantha, V. P. S. Perrera, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1998**, *31*, 1492-1496.
- ¹⁸¹ H. Nusbaumer, J.-E. Moser, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10461-10464.
- ¹⁸² M. Brugnati, S. Cazzanti, L. Marchini, R. Argazzi, C. A. Bignozzi, *Int. J. Photoenergy* **2007**, *2*, ID80756.
- ¹⁸³ M. Wang, N. Chamberland, L. Breau, J. E. Moser, R. H. Baker, B. Marsan, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 385-389.
- ¹⁸⁴ S. M. Feldt, E. A. Gibson, E. Gabrielsson, L. Sun, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16714-16724.
- ¹⁸⁵ J. E. Kroeze, N. Hirata, S. Koops, K. Nazeeruddin, L. Schmidt-Mende, M. Grätzel, J. T. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16376-16383.
- ¹⁸⁶ A. Yella, H. W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diao, C. Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* **2011**, *334*, 629-634.
- ¹⁸⁷ P. M. Sirimanne, T. Jeranko, P. Bogdanoff, S. Fiechter, H. Tributsch, *Semicond. Sci. Technol.* **2003**, *18*, 708-712.
- ¹⁸⁸ H. J. Snaith, S. M. Zakeeruddin, Q. Wang, P. Pchy, M. Grätzel, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2000-2003.
- ¹⁸⁹ Z. J. Wang, S. C. Qu, X. B. Zeng, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *255*, 1916-1920.
- ¹⁹⁰ N. Fukuri, N. Masaki, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25251-25258.
- ¹⁹¹ Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, L. Han, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, L638.
- ¹⁹² (a) M.K. Nazeeruddin, A. Kay, L. Rodicio, R. Humpbry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382-6390. (b) M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *164*, 3-14.

- ¹⁹³ (a) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382-6390. (b) M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, C. Le, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613-1624.
- ¹⁹⁴ (a) M. Yanagida, A. Islam, Y. Tachibana, G. Fujihashi, R. Katoh, H. Sugihara, H. Arakawa, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 963-965. (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) T. Renouard, R.-A. Fallahpour, Md. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, S. I. Gorelsky, A. B. P. Lever, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 367-378.
- ¹⁹⁵ A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49-68.
- ¹⁹⁶ S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Pèchy, P. Quagliotto, C. Barolo, G. Viscard, M. Grätzel, *Langmuir* **2002**, *18*, 952-954.
- ¹⁹⁷ P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, M. Grätzel, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 402-407.
- ¹⁹⁸ M. G. Lobello, K.-L. Wu, M. A. Reddy, G. Marotta, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, Y. Vhin, M. Chandrasekharam, G. Vitillaro, F. De Angelis, *Dalton Trans* **2014**, *43*, 2726-2732.
- ¹⁹⁹ F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zang, M. Wang, X. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10720-10728.
- ²⁰⁰ Y. Cao, Y. Bai, Q. Yu, Y. Cheng, S. Liu, D. Shi, F. Gao, P. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6290-6297.
- ²⁰¹ J.-G. Chen, C.-Y. Chen, S.-J. Wu, J.-Y. Li, C.-G. Wu, K.-C. Ho, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 1723-1727.
- ²⁰² H. Tian, F. Meng, *Organic Photovoltaics: Mechanism, Materials and Devices*, CRC/London **2005**.
- ²⁰³ H. Imahori, T. Umeyama, S. Ito, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1809-1818.
- ²⁰⁴ S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Vurchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 242-247.
- ²⁰⁵ M. Xu, R. Li, N. Pootrakulcote, D. Shi, J. Guo, Z. Yi, S.-M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19770-19776.
- ²⁰⁶ W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2. Aufl., Wiley/Weinheim **2001**.
- ²⁰⁷ S. Haid, M. Marszalek, A. Mishra, M. Wielopolski, J. Teuscher, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Bäuerle, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1291-1302.
- ²⁰⁸ L. Cai, T. Moehl, S.-J. Moon, J.-D. Decoppet, R. Humphry-Baker, Z. Xue, L. Bin, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 106-109.
- ²⁰⁹ S. A. Haque, E. Palomares, B. M. Cho, A. N. M. Green, N. Hirata, D. R. Klug, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3456-3462.
- ²¹⁰ G. Benko, J. Kallioinen, J. E. I. Korppi-Tommola, A. P. Yartsev, V. Sundström, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 489-493.
- ²¹¹ J. N. Clifford, E. Palomares, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, J. Nelson, X. Li, N. J. Long, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5225-5233.
- ²¹² N. Hirata, J.-J. Lagref, E. J. Palomares, J. R. Durrant, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, D. Di Censo, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 595-602.
- ²¹³ H. Zollinger, *Color chemistry: Syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*, 3. Aufl., Helvetica Chimica Acta/Zürich; Wiley-VCH/Weinheim **2003**.
- ²¹⁴ J. Nelson, J. J. Kiatkowski, J. Kirkpatrick, J. M. Frost, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1768-1778.
- ²¹⁵ (a) J. Bujdak, N. Iyi, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4608-4615. (b) K. R. Mulhern, A. Orchard, D. F. Watson, M. R. Detty, *Langmuir* **2012**, *28*, 7071-7082.
- ²¹⁶ F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3436-3473; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376-3410.
- ²¹⁷ M. Pastore, F. de Angelis, *ACS nano* **2010**, *4*, 556-562.
- ²¹⁸ D. Liu, R. W. Fessenden, G. L. Hug, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2583-2590.
- ²¹⁹ (a) J. Shi, Z. Chai, C. Zhong, W. Wu, J. Hua, Y. Dong, J. Quin, Q. Li, Z. Li, *Dyes Pigments* **2012**, *95*, 244-251. (b) M. K. Gannon, T. C. Fitzgibbons, M. R. Detty, D. F. Watson, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13057-13061.
- ²²⁰ Z. Wan, C. Jia, Y. Duan, L. Zhou, Y. Lin, Y. Shi, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 25140-25147.
- ²²¹ (a) A. Kay, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6272-6277. (b) R. Chen, X. Yang, H. Tian, X. Wang, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4007-4015.
- ²²² H. Tian, X. Yang, R. Chen, Y. Pan, L. Li, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Commun.* **2007**, 3741-3743.
- ²²³ T. Horiuchi, H. Miura, S. Uchida, *Chem. Commun.* **2003**, 3036-3037.
- ²²⁴ J. Mao, N. He, Z. Ning, Q. Zhang, F. Guo, L. Chen, W. Wu, J. Hua, H. Tian, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10011-10014, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *39*, 10011-10014.
- ²²⁵ C. Teng, X. Yang, S. Li, M. Cheng, A. Hagfeldt, L. Wu, L. Sun, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13127-13138.
- ²²⁶ K. C. D. Robson, K. Hu, G. J. Meyer, C. P. Berlinguette, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1961-1971.

- ²²⁷ R. Li, J. Liu, N. Cai, M. Zhang, P. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 4461-4464.
- ²²⁸ A. Yella, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. A. Astani, J. Teuscher, L. E. Polander, S. Mathew, J.-E. Moser, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. Grätzel, K. Nazeeruddin, J. Frey, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2733-2739.
- ²²⁹ 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.
- ²³⁰ H. Im, S. Kim, C. Park, S.-H. Jang, C.-J. Kim, K. Kim, N.-G. Park, C. Kim, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1335-1337.
- ²³¹ Z.-S. Wang, Y. Cui, Y. Dam-oh, C. Kasada, A. Shinpo, K. Hara, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7224-7230.
- ²³² S.-L. Li, K.-J. Jiang, K.-F. Shao, L.-M. Yang, *Chem. Commun.* **2006**, 2792-2794.
- ²³³ X. Ma, J. Hua, W. Wu, Y. Jin, F. Meng, W. Zhan, H. Tian, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 345-350.
- ²³⁴ 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*, 327-340.
- ²³⁵ 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.
- ²³⁶ S. Ito, H. Miura, S. Uchida, M. Takata, K. Sumioka, P. Liska, P. Comte, P. Pechy, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2008**, 5194-5196.
- ²³⁷ J.-H. Yum, T. W. Holcombe, Y. Kim, K. Rakstys, T. Moehl, J. Teuscher, J. H. Delcamp, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2446, 1-8.
- ²³⁸ (a) D.P. Hagberg, J.-H. Yum, H. Lee, F. De Angelis, T. Marinado, K. M. Karlsson, R. Humphry-Baker, L. Sun, A. Hagfeldt, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6259-6266. (b) K. R. J. Thomas, Y.-C. Hsu, J. T. Lin, K.-M. Lee, K.-C. Ho, C.-H. Lai, Y.-M. Cheng, P.-T. Chou, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1830-1840.
- ²³⁹ T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12218-12219.
- ²⁴⁰ D. W. Chang, H. J. Lee, J. H. Kim, S. Y. Park, S.-M. Park, L. M. Dai, J.-B. Baek, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3880-3883.
- ²⁴¹ Y. Z. Wu, X. Zhang, W. Q. Li, Z.-S. Wang, H. Tian, W. H. Zhu, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 149-156.
- ²⁴² F. Odobel, E. Blart, M. Lagrée, M. Villieras, H. Boujtita, N. El Murr, S. Caramori, C. A. Bignozzi, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 502-510.
- ²⁴³ D. F. Watson, A. Marton, A. M. Stux, G. J. Meyer, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11680-11688.
- ²⁴⁴ C.-W. Lee, H.-P. Lu, C.-M. Lan, Y.-L. Huang, Y.-R. Liang, W.-N. Yen, Y.-C. Liu, Y.-S. Lin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1403-1412.
- ²⁴⁵ S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Vurchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 242-247.
- ²⁴⁶ (a) M. Xu, D. Zhou, N. Cai, J. Liu, R. Li, P. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4735-4742. (b) Z. Wan, C. Jia, Y. Duan, L. Zhou, J. Zhang, Y. Lin, Y. Shi, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 4507-4514. (c) G. Marotta, M. A. Reddy, S. P. Singh, A. Islam, L. Han, F. De Angelis, M. Pastore, M. Chandrasekharam, *Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 9635-9647. (d) Z. Wan, C. Jia, Y. Duan, J. Zhang, Y. Lin, Y. Shi, *Dyes and Pigm.* **2012**, *94*, 150-155. (e) Z. Q. Wan, C. Jia, J. Zhang, Y. Duan, Y. Lin, Y. Shi, *J. Power Sources* **2012**, *199*, 426-431. (f) C. Chen, J.-Y. Liao, Z. Chi, B. Xu, X. Zhang, D.-B. Kuang, Y. Zhang, S. Liu, J. Xu, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 8994-9005.
- ²⁴⁷ M. Chandrasekharam, G. Rajkumar, C. S. Rao, T. Suresh, P. Y. Reddy, *Synth. Met.* **2011**, *161*, 1469-1476.
- ²⁴⁸ Y. Hua, S. Chang, D. Huang, X. Zhou, X. Zhu, J. Zhao, T. Chen, W.-Y. Wong, W.-K. Wong, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2146-2153.
- ²⁴⁹ A. S. Hart, C. Bikram, N. K. Subbaiyan, P. A. Karr, F. D'Souza, *Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 5813-5820.
- ²⁵⁰ (a) S. H. Kim, H. W. Kim, C. Sakong, J. Namgoong, S. W. Park, M. J. Ko, C. H. Lee, W. I. Lee, J. P. Kim, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5784-5787. (b) M.-H. Tsao, T. Y. Wu, H. P. Wang, I.-W. Sun, S.-G. Su, Y.-C. Lin, C.-W. Chang, *Mater. Lett.* **2011**, *65*, 583-586. (c) M. Marszalek, S. Nagane, A. Ichake, R. Humphry-Baker, V. Paul, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 7921-7927. (d) J. Zhao, X. Yang, M. Cheng, S. Li, L. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 12936-12941.
- ²⁵¹ W. Wu, J. Yang, J. Hua, J. Tang, L. Zhang, Y. Long, H. Tian, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1772-1779.
- ²⁵² Y. J. Chang, P.-T. Chou, Y.-Z. Lin, M. Watanabe, C.-J. Yang, T.-M. Chin, T. J. Chow, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 21704-21712.
- ²⁵³ (a) C.-J. Yang, Y. J. Chang, M. Watanabe, Y.-S. Hon, T. J. Chow, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4040-4049. (b) Y. Hua, S. Chang, H. Wang, D. Huang, J. Zhao, T. Chen, W.-Y. Wong, W.-K. Wong, X. Zhu, *J. Power Sources* **2013**, *243*, 253-259.
- ²⁵⁴ T. Toyoda, T. Sano, J. Nakajima, S. Doi, S. Fukumoro, A. Ito, *J. Photochem. Photobiol.* **2004**, *164*, 203-207.
- ²⁵⁵ <http://www.solaronix.com> (24.07.2014).
- ²⁵⁶ <http://gcell.com> (24.07.2014).
- ²⁵⁷ L. Qiu, J. Deng, X. Lu, Z. Yang, H. Peng, *Angew. Chem.* **2014**, not yet published; DOI: 10.1002/ange.201404973.
- ²⁵⁸ (a) E. J. Corey, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 469-479; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 455-465. (b) K. C. Nicolaou, D. Vourloumis, N. Winssinger, P. S. Baran, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 46-126; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 44-124.

- ²⁵⁹ H. E. Pelish, N. J. Westwood, Y. Feng, T. Kirchhausen, M. D. Shair, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6740-6741.
- ²⁶⁰ F. Balkenhohl, C. v. d. Bussche-Hünnefeld, A. Lansky, C. Zechel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2436-2488; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2288-2337.
- ²⁶¹ (a) R. A. Houghten, C. Pinilla, S. E. Blondelle, J. R. Appel, C. T. Dooley, J. H. Cuervo, *Nature* **1991**, *354*, 84-86. (b) K. S. Lam, S. E. Salmon, E. M. Hersh, V. J. Hruby, W. M. Kazmierski, R. J. Knapp, *Nature* **1991**, *354*, 82-84.
- ²⁶² (a) D. S. Tan, M. A. Foley, M. D. Shair, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8565-8566. (b) P. H. H. Hermkens, H. C. J. Ottenheijm, D. Rees, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4527-4554. (c) K. Kumar, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3272-3290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *121*, 3272-3290. (d) W. R. J. D. Galloway, M. Diáz-Gavilán, A. Isidro-Llobet, D. R. Spring, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1216-1218; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1194-1196.
- ²⁶³ I. Ugi, R. Meyr, U. Fetzer, C. Steinbrückner, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 386-388.
- ²⁶⁴ J. Spitzley, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2013**.
- ²⁶⁵ A. O. King, N. Okukado, E.-i. Negishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 683-684.
- ²⁶⁶ (a) D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636-3638. (b) K. J. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504-519, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 508-523.
- ²⁶⁷ (a) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *18*, 4467-4470. (b) R. Chinchilla, C. Najera, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *50*, 5084-5121.
- ²⁶⁸ (a) F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969-5970. (b) A. S. Guram, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7901-7902. (c) J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 852-860.
- ²⁶⁹ (a) F. Ullmann, J. Bielecki, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 2174-2185. (b) T. D. Nelson, R. D. Crouch, *Org. React.* **2004**, *63*, 265-556.
- ²⁷⁰ (a) N. Miyaoura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, *19*, 866-867. (b) N. Miyaoura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437-3440.
- ²⁷¹ M. Beller, C. Bolm, *Transition Metals of Organic Synthesis: Building Blocks and Fine Chemicals*, 2. Aufl., Wiley/VCH/Weinheim **2004**.
- ²⁷² F. Diederich, P. J. Stang, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH/Weinheim **1998**.
- ²⁷³ A. Suzuki, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6855-6869; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6722-6737.
- ²⁷⁴ O. Gropen, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 521-527.
- ²⁷⁵ N. Miyaoura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513-519.
- ²⁷⁶ A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4020-4028.
- ²⁷⁷ T. Watanabe, N. Miyaoura, A. Suzuki, *Synlett* **1992**, 207-210.
- ²⁷⁸ (a) B. List, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1774-1779; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1730-1734. (b) L. F. Tietze, U. Beifuss, *Comprehensive Organic Synthesis*, Pergamon/Oxford **1991**.
- ²⁷⁹ E. Knoevenagel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 2596-2619.
- ²⁸⁰ R. Kuhn, M. Hoffer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, *63*, 2164.
- ²⁸¹ R. Kuhn, W. Badstübner, C. Grundmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1936**, *69*, 98-107.
- ²⁸² B. List, R. A. Lerner, C. F. Barbas, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2395-2396.
- ²⁸³ B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9336-9337.
- ²⁸⁴ B. List, P. Pojarliev, H. J. Martin, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2423-2425.
- ²⁸⁵ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Überarbeitete Aufl., Thieme/Stuttgart **2011**.
- ²⁸⁶ (a) P. R. Hammond, *Opt. Commun.* **1979**, *29*, 331-333. (b) J. Bourson, B. Valeur, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3871-3876.
- ²⁸⁷ (a) J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-916. (b) J. Heinze, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1327-1349; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1268-1288. (c) B. Speiser, *Chem. Unserer Zeit* **1981**, *1*, 21-26; 62-67. (d) C. S. Krämer, Dissertation Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg **2003**.
- ²⁸⁸ P. Zanello, A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes*, 317-430, Wiley VHC/Weinheim **1995**.
- ²⁸⁹ C. Dostert, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **2013**.
- ²⁹⁰ A. Vilsmeier, A. Haack, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, *60*, 119-122.
- ²⁹¹ T. Schareina, A. Zapf, M. Beller, *Chem Commun.* **2004**, 1388-1389.
- ²⁹² T. Sandmeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 1633-1635.
- ²⁹³ (a) B. Dumat, G. Bordeaux, A. I. Aranda, F. Mahuteau-Betzer, Y. El Harfouch, G. Metgé, F. Charra, C. Fiorini-Debuisschert, M.-P. Teulade-Fichou, *Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 6054-6061. (b) W. Shi, S. Fan, F. Huang, W. Yang, R. Liu, Y. Cao, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2387-2394. (c) S. Haraguchi, Y. Tsuchiya, T. Shiraki, K. Sada, S. Shinkai, *Chem. Commun.* **2009**, 6086-6088.
- ²⁹⁴ Y. Ooyama, Y. Oda, T. Mizumo, Y. Harima, J. Ohshita, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *21*, 4533-4538.
- ²⁹⁵ M. Kastler, W. Pisula, D. Wasserfallen, T. Pakula, K. Müllen, *J. A. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4286-4296.

- ²⁹⁶ (a) Cognis: Produkt-Broschüre: http://www.der-hedinger.de/uploads/tx_t3nav/files/de_CognisKit_Brochure.pdf (03.06.2014). (b) T. Matsumura, S. Sakaguchi, Y. Obora, Y. Ishii, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8306-8308.
- ²⁹⁷ (a) A. M. Ramos, S. C. J. Meskers, P. A. van Hal, J. Knol, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 9269-9283. (b) J. Wu, M. Baumgarten, M. G. Debije, J. M. Warman, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5445-5449; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5331-5335. (c) K. Ogawa, K. R. Radke, S. D. Rothstein, S. C. Rasmussen, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 9067-9070. (d) R. Kisselev, M. Thelakkat, *Chem. Commun.* **2002**, 1530-1531. (e) M. Watanabe, T. Yamamoto, M. Nishiyama, *Chem. Commun.* **2000**, 133-134.
- ²⁹⁸ P. Du; W.-H. Zhu; Y.-Q. Xie; F. Zhao; C.-F. Ku; Y. Cao; C.-P. Chang; H. Tian, *Macromolecules* **2004**, *37*, 4387-4398.
- ²⁹⁹ E. Asker; J. Masnovi, *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spec.* **2009**, *71*, 1973-1978.
- ³⁰⁰ (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652. (b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372. (c) R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press/Oxford **1989**.
- ³⁰¹ R. Ditchfield, R. W. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724-728.
- ³⁰² Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, 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, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- ³⁰³ R. U. Braun, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3297-3300.
- ³⁰⁴ M. J. Zöllner, U. Jahn, E. Becker, W. Kowalsky, H.-H. Johannes, *Chem. Commun.* **2009**, 565-567.
- ³⁰⁵ X. Zhou, H. Li, Z. Chi, X. Zhang, J. Zhang, B. Xu, Y. Zhang, S. Liu, J. Xu, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 685-693.
- ³⁰⁶ T. Zimmermann, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München **2002**.
- ³⁰⁷ (a) H.-Y. Wang, G. Chen, X.-P. Xu, H. Chen, S.-J. Ji, *Dyes Pigm.* **2011**, *88*, 358-365. (b) H.-Y. Wang, J.-J. Shi, C. Wang, X.-X. Wan, H. Wu, *Dyes Pigm.* **2012**, *95*, 268-274. (c) E. Bacher, M. Mayerl, P. Rudati, N. Reckefuss, C. David, K. Meerholz, O. Nuyken, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1640-1647.
- ³⁰⁸ A. Pron, G. Zhou, H. Norouzi-Arasi, M. Baumgarten, K. Müllen, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3550-3553.
- ³⁰⁹ G. Xia, R. Benmohamed, J. Kim, A. I. Arvanites, R. J. Ferrante, D. R. Kirsch, R. B. Silverman, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 2409-2421.
- ³¹⁰ M. Planells, N. Robertson, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *7*, 4947-4953.
- ³¹¹ A. Streitwieser, C. H. Heathcock, E. M. Kosower, *Organische Chemie*, 2. überarb. u. erg. Aufl., Wiley-VCH Verlag/Weinheim **1994**.
- ³¹² E. V. Dehmlow, T. Kelle, *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 2021-2031.
- ³¹³ E. Kühnel, D. D. P. Laffan, G. C. Lloyd-Jones, T. Martinez del Campo, I. R. Shepperson, J. L. Slaughter, *Angew. Chem.* **2007**, *37*, 7205-7208; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7075-7078.
- ³¹⁴ L. Kofler, *Sci. Pharm.* **1966**, *2*, 147-166.
- ³¹⁵ J. Cymermann-Craig, W. P. Rogers, G. P. Warwick, *Austr. J. Chem.* **1955**, *8*, 252-257.
- ³¹⁶ M. Sailer, A. Franz, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2602-2614.
- ³¹⁷ D. Villemin, L. Liao, *Synth. Commun.* **2001**, *31*, 1771-1780.
- ³¹⁸ G. Xia, R. B. Silverman, R. Benmohamed, A. C. Arvanites, D. R. Kirsch, J. Kim, R. J. Ferrante, R. I. Morimoto, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 2409-2421.
- ³¹⁹ J. Huang, X. Yang, J. Wang, C. Zhong, L. Wang, J. Qin, Z. Li, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2478-2484.